

JERZY J. KUNICKI-GOLDFINGER

SZKŁO

W EUROPIE ŚRODKOWEJ
OD PÓŹNEGO ŚREDNIOWIECZA
DO XVIII WIEKU.
SKŁAD CHEMICZNY - UWARUNKOWANIA
I INTERPRETACJA

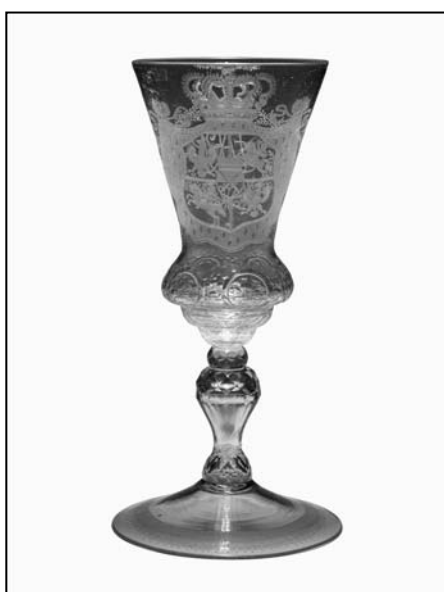


INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

WARSZAWA 2020

Jerzy J. Kunicki-Goldfinger

**SZKŁO
W EUROPIE ŚRODKOWEJ
OD PÓŹNEGO ŚREDNIOWIECZA
DO XVIII WIEKU.
SKŁAD CHEMICZNY – UWARUNKOWANIA
I INTERPRETACJA**



Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Warszawa 2020

Autor

Dr Jerzy J. Kunicki-Goldfinger

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Laboratorium Badań Materiałowych

Recenzent

Dr hab. Barbara Wagner

Interdyscyplinarne Laboratorium Badań Archeometrycznych, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Komisja redakcyjna

Jerzy Ostyk-Narbutt (przewodniczący), Krystyna Cieśla, Ewa Godlewska-Para (sekretarz), Marcin Kruszewski, Jacek Palige, Bożena Sartowska, Zbigniew Samczyński, Grażyna Zakrzewska-Koltuniewicz

Redakcja techniczna

Ewa Godlewska-Para

Projekt okładki

Sylwester Wojtas

ISBN 978-83-946412-2-1

© Copyright Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2020

Na okładce: Kielich toastowy z herbami Korony, Litwy i elektorsko-saskim Wettinów oraz monogramem FARP, Naliboki, lata 40. XVIII w., szkło bezbarwne, szlifowane, grawerowane (częściowo polerowane), Zamek Królewski w Warszawie – Muzeum, nr inw. ZKW/173/a, fot. Andrzej Ring, Lech Sandzewicz



Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel.: 22 504 12 05, fax: 22 811 15 32
e-mail: sekdyrn@ichtj.waw.pl
www.ichtj.waw.pl

Pragnę podziękować osobom, które zachęciły mnie do opracowania tej monografii, udostępniły potrzebne materiały lub z którymi mogłem przedyskutować omawiane w niej zagadnienia. Są to (w kolejności alfabetycznej): prof. Ian C. Freestone, Michel Hulst, dr Joachim Kierzek, Stephen P. Koob, dr Grażyna Nawrońska, mgr inż. Ewa Pańczyk, dr Anna Szkurłat, dr inż. Lech Waliś oraz nieżyjący już dr Piotr Dzierżanowski.

Za udostępnienie fragmentów kazań Mathesiusa w tłumaczeniu inż. Lutosława Lichoty dziękuję dr Marii Musze, a za transliterację i konsultację językową tych kazań – Rainerowi Richterowi.

Jestem też wdzięczny innym osobom, z którymi miałem przyjemność współpracować, w tym wielu kustoszom szkła w muzeach zarówno polskich, jak i zagranicznych. Szczególne podziękowanie chcę wyrazić Anne Giertz za udostępnienie mi zbiorów magazynowych w Kunstgewerbemuseum, Schloss Pillnitz w Dreźnie.

Prof. dr. hab. inż. Andrzejowi G. Chmielewskiemu, dyrektorowi Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) w Warszawie, dziękuję za umożliwienie mi opublikowania książki przez Instytut.

Pragnę serdecznie podziękować mojej żonie Agnieszce Kunickiej-Goldfinger, Annie Kunickiej-Goldfinger oraz Ewie Godlewskiej-Para za cenne uwagi i pomoc w redakcji poszczególnych części książki.

Rozpoczęcie pracy nad omawianymi zagadnieniami było możliwe między innymi dzięki środkom finansowym przyznanych przez The Corning Museum of Glass, Corning, NY – Rakow Grant for Glass Research (2010) oraz Narodowe Centrum Nauki – grant nr N N105 360640 (2011-2014).

Szkło w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku. Skład chemiczny – uwarunkowania i interpretacja

Książka ta jest próbą przedstawienia głównych zmian występujących w składzie chemicznym szkła w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku i wskazania ich potencjalnych przyczyn.

Zmiany technologiczne, przede wszystkim dobór i sposoby przygotowania surowców oraz ewolucja zestawu szklarskiego, są rozpatrywane jako zasadnicze źródła zróżnicowań składu. W książce obszernie omówiono źródła pisane zawierające informacje o stosowanych surowcach i zestawach szklarskich. Surowce scharakteryzowano pod względem chemicznym, źródeł pochodzenia, technologii wytwarzania i roli, jaką pełnią w procesach wytwarzania szkła. Wybrane składniki szkła omówiono, wskazując ich możliwe pochodzenie i charakterystyczne zakresy zawartości. Analiza składu chemicznego szkła oraz omówienie wybranych metod analitycznych stanowią odrębną część książki. Osobno omówiono podstawy typologii szkła, stosowane terminy i znaczniki używane przez różnych badaczy.

W dalszej części monografii przedstawiono zmiany składu szkła na przestrzeni wieków, ich przyczyny i uwarunkowania. W porządku chronologicznym omówiono późnośredniowieczne i wczesnonowożytne szkło, a następnie skupiono się na innowacjach z końca XVII wieku i dalszych osiągnięciach technologicznych XVIII wieku, ze szczególnym uwzględnieniem kryształowego i kredowego szkła barokowych kielichów.

Podsumowując stan badań na temat szkła środkowoeuropejskiego omawianego okresu, podkreślono najważniejsze luki w nim występujące i wskazano dalsze możliwe kierunki prowadzenia badań materiałowych prezentowanych zabytków.

Glass in Central Europe from the late medieval period to the 18th century. Chemical composition: its determinants and interpretation

The goal of this work is to show the main chronological and geographical variations in the chemical composition of Central European glass, and the possible causes.

These causes are identified primarily in the technologies used, especially the raw materials, the methods of their preparation and the nature of the manufacturing batches.

The book begins with a characterization of the raw materials and a presentation of those written sources that contain information about their types, origins and methods of preparation. The raw materials are characterized in terms of their chemistry, sources, manufacturing technology, methods of purification and their role in glass melting processes. The next section covers glass analysis as well as the chemical categorization of glass, the terminology, and the most im-

portant markers used by scholars. These typological considerations are accompanied by a characterization of the most important chemical components of glass, together with an indication of their possible sources and characteristic ranges.

The second part of the book outlines the evolution of glass composition through the centuries, with an explanation of the various local differences that can be observed. Following a discussion of late medieval and early post-medieval glass, the focus moves to late 17th-century innovations and on to further developments of the 18th century, with special emphasis on the crystal and white glasses used in the production of Baroque goblets.

The main gaps in our understanding of Central European glass from the period as well as further possible directions of research are also briefly outlined.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	9
2. PRZEGLĄD LITERATURY	14
3. SKŁAD CHEMICZNY SZKŁA HISTORYCZNEGO – UWARUNKOWANIA I INTERPRETACJA	18
3.1. Szkło historyczne – krótkie wprowadzenie	18
3.2. Surowce szklarskie i historyczne źródła wiedzy o ich stosowaniu	20
3.2.1. Historyczne surowce szklarskie	24
3.2.2. Zestaw szklarski	44
3.3. Interpretacja wyników analizy składu chemicznego szkieł historycznych	47
3.3.1. Uwagi wstępne	47
3.3.2. Analiza składu chemicznego szkła	49
3.3.3. Uwagi o typologii szkła	55
4. EWOLUCJA SKŁADU CHEMICZNEGO SZKŁA W EUROPIE ŚRODKOWEJ OD PÓŹNEGO ŚREDNIOWIECZA DO XVIII WIEKU	68
4.1. Późne średniowiecze i wczesna epoka nowożytna	68
4.2. Druga połowa XVII wieku i XVIII wiek	88
4.3. Uwagi końcowe	120
5. PODSUMOWANIE	124
6. BIBLIOGRAFIA	126

1. WSTĘP

Szkło jest wytwarzane przez człowieka od kilku tysięcy lat. Najstarsze znaleziska archeologiczne pochodzą z epoki brązu z terenów Egiptu i Bliskiego Wschodu, trudno jednak jednoznacznie stwierdzić, który z tych regionów stanowił kolebkę wytwórczości szkła [1]. Jest ono jednym z tych materiałów, których odkrycie wywarło znaczący wpływ na rozwój cywilizacji, szczególnie zachodniej [2, 3]. Technologia jego wytwarzania zmieniała się, a ewolucja ta przebiegała różnie, zależnie od okresu i regionu [4-12]. Zachodzące zmiany znajdowały odzwierciedlenie między innymi w chemicznym składzie szkła, który obecnie możemy coraz dokładniej badać. Interpretacja wyników analiz składu umożliwia identyfikację surowców użytych do produkcji szkła, a w wielu przypadkach stanowi podstawę do określenia czasu i miejsca wytworzenia badanego obiektu historycznego. Ma to fundamentalne znaczenie dla licznych opracowań z dziedziny nauk archeologicznych, historycznych, społecznych, ekonomicznych oraz z zakresu historii technologii.

Niezależnie od tego, czy szklany wyrób jest dziełem sztuki, czy też uchodzi wyłącznie za przedmiot o charakterze użytkowym, jest on ważnym elementem materialnego dziedzictwa kulturowego i stanowi przedmiot zainteresowań zarówno archeologów, historyków sztuki, historyków nauki i techniki, jak i reprezentantów co najmniej kilku innych dziedzin. W większości przypadków badania tych obiektów ograniczają się do analizy funkcji, formy, dekoracji i pewnych właściwości fizycznych, najczęściej optycznych, takich jak barwa czy przejrzystość. Ich skład chemiczny długo nie wzbudzał szerszego zainteresowania. Nazwanie jakiegoś materiału wyłącznie *szkłem* jest ważne, ale często nie wystarcza do dalszej szczegółowej interpretacji. W historii szklarstwa mamy do czynienia ze szklami wytworzonymi przy użyciu różnych surowców i w różnych procesach technologicznych, różniącymi się składem, a zatem i właściwościami chemicznymi. Niektóre typy szkła, a więc często także wyroby z niego wykonane, były tanie i stosunkowo łatwo dostępne, inne były drogie i wytwarzane jedynie w nielicznych ośrodkach produkcyjnych. Wyroby szklane stanowiły przedmiot intensywnego handlu, ale też pojedyncze ich egzemplarze powstawały na specjalne zamówienia. Podobna sytuacja występuje w przypadku terminu *metal*. Prawie każdy odróżni metal od innych materiałów. Niektórzy odróżniają poszczególne metale od siebie, ale ocena zawartości na przykład złota w danym stopie jest już praktycznie niemożliwa bez wykonania specjalistycznych badań. Wartość przedmiotów wykonanych z takiego stopu zależała, tak jak i dzisiaj, w dużym stopniu od zawartości tego metalu. Wybór materiału do wyrobu jakiegoś dzieła często decydował o jego wartości i znaczeniu. Dotyczyło to także szkła. Prawidłowa identyfikacja i charakterystyka materiału pozwala obecnie lepiej sytuować dany obiekt w historycznej sferze społecznej, gospodarczej i kulturowej.

Historia sztuki nie dysponuje odpowiednimi metodami ani narzędziami do takich badań. W konsekwencji doszło do pewnego rozdzielenia zainteresowań badaczy szkła, widocznego bardzo wyraźnie w literaturze przedmiotu; z jednej strony są prace o charakterze historyczno-artystycznym, z drugiej – oparte na badaniach materiałowych. Ich wyniki nie zawsze prowadzą do tych samych wniosków. Jeszcze do niedawna badania technologiczne dzieł sztuki traktowano jako nieistotne i nie wnoszące nic znaczącego do rozważań historyków sztuki. Stopniowo tendencja ta się zmienia, co znajduje wyraz w coraz większej liczbie prac o charakterze interdyscyplinarnym, w których te dwa osobne światy okazują się komplementarne.

Przykładem ilustrującym różnice interpretacyjne wynikające z tych dwóch postaw badawczych mogą być prace dotyczące grupy naczyń szklanych datowanych na XII wiek lub początek XIII wieku, znanych jako szkła lub kubki św. Jadwigi (niem. *Hedwigsgläser*, ang. *Hedwig beakers*). Whitehouse [13, s. 48-52] zebrał różne dotychczasowe koncepcje historyków dotyczące miejsca ewentualnego ich wykonania: świat islamski, Nowogródek, Bizancjum, Europa Środkowa, południowe Włochy, łaciński Wschód i Sycylia. Wyniki analizy chemicznej tych szkieł wykazały ich wyraźne podobieństwo do zabytków kultury islamskiej [10, 14-18], co nie wyklucza oczywiście, że mogły być jedynie wykonane z użyciem stłuczki szkła islamskiego [10, s. 439-441].

Badania materiałowe były i są częściej stosowane w archeologii. Pierwsze analizy chemiczne obiektu archeologicznego dotyczyły szkła i zostały przeprowadzone pod koniec XVIII wieku, a więc w okresie, gdy archeologia wyłaniała się jako samodzielna dziedzina. Wykorzystanie badań fizykochemicznych (ale również badań z zakresu biologii czy nauk o Ziemi) przyczyniło się do kształtowania archeometrii, obecnie często uznawanej za osobną dziedzinę wiedzy¹.

Dostępność wielu metod analitycznych stosowanych do badań składu chemicznego różnych materiałów sprawia, że analiza chemiczna znajduje coraz więcej zwolenników także wśród badaczy szkła historycznego. Gdy opracowywany obiekt lub jego zachowany fragment nie ma żadnych charakterystycznych cech typologicznych, stylistycznych czy ikonograficznych, analiza chemiczna pozostaje jednym z podstawowych narzędzi badawczych. Nawet bogato dekorowane barokowe kielichy zdobione inskrypcjami, herbami i innymi elementami, które z pozoru powinny stanowić wystarczającą przesłankę do określenia ich pochodzenia – mogą być i często są zagadką dla historyków. Analiza chemiczna staje się wówczas niezbędnym narzędziem warsztatu badawczego.

Celem tej monografii jest próba pokazania głównych zmian występujących w składzie chemicznym szkła w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku i wskazanie ich potencjalnych przyczyn. Nie obejmuje ona

¹ Termin *archeometria* (ang. *archaeometry*; obecnie często stosowany zamiennie z terminem *archaeological science*) wprowadził brytyjski archeolog Christopher Hawkes pod koniec lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku [19].

całej różnorodności wyodrębnionych przez badaczy grup i podgrup, niemniej jednak te podstawowe, z reguły też najlepiej rozpoznane, są scharakteryzowane dokładniej. Autor tej książki stara się wskazać jedynie pewne generalne zmiany w historii technologii szkła na przestrzeni kilku wieków, przede wszystkim te, które wiązały się z wykorzystywaniem różnych surowców szklarskich. Skład chemiczny szkła zależy bowiem głównie od tego, jakie surowce zastosowano, jak były one przygotowywane i w jakiej proporcji mieszano je ze sobą.

Książka ta nie stanowi opracowania o charakterze źródłowym ani kompendium wyników analiz, kieruje jednak do literatury przedmiotu, w której można znaleźć szczegółowe wyniki. Obecnie wydaje się wręcz niemożliwe zebranie w jednej publikacji wszystkich dostępnych wyników, co było wykonalne i praktykowane jeszcze pół wieku temu.

Monografia ta ma zatem być raczej zwięzłym wprowadzeniem do tematu, skupiającym się na wybranych i istotnych procesach, faktach i hipotezach. Skierowana jest do zróżnicowanych odbiorców reprezentujących zarówno nauki ścisłe, jak i humanistykę i sztukę, dla których wspólną płaszczyzną badań jest szkło historyczne. W każdym z tych obszarów używa się odmiennej, często bardzo specyficznej terminologii. Ponadto te same pojęcia rozumiane są często w odmienny sposób przez specjalistów z różnych dziedzin. Na przykład pojęcie *badania materiałowe* oznacza co innego dla archeologa, konserwatora i chemika. Terminologia i język tej publikacji również odzwierciedlają, co oczywiste, te zróżnicowania. Dodatkową trudność stanowił fakt, że w wielu przypadkach zwyczajowo stosowana terminologia, szczególnie w naukach humanistycznych i sztuce, nie zawsze jest jednoznacznie zdefiniowana. Niektóre terminy obcojęzyczne nie posiadają polskich odpowiedników i nie są tłumaczone, szczególnie gdy funkcjonują w międzynarodowej literaturze przedmiotu. Dotyczy to zarówno pojęć związanych ze szkłem i przedmiotami z niego wykonanymi, jak i z metodami analitycznymi.

Termin *Europa Środkowa* stosowany jest jako określenie obszaru geograficznego w znaczeniu bardzo ogólnym, w żadnym stopniu nie związanym ze współczesną konotacją polityczną ani kategoryzacjami dziewiętnasto- i dwudziestowiecznej historiografii. Terytorium to pokrywa się mniej więcej z terenami Europy Łacińskiej, sięgającymi poza historyczne granice Zachodniego Cesarstwa Rzymskiego. Wiele jego obszarów granicznych włączono w zakres tej publikacji ze względu na ich ważną rolę w transferze technologii.

Termin *szkło środkowoeuropejskie* ma różne znaczenia i odnosi się do materiału pochodzącego z terytoriów, których granice zostały dość arbitralnie określone, zależnie od omawianej epoki. Takie jego zastosowanie znajduje jednak uzasadnienie w występowaniu pewnych charakterystycznych cech w składzie chemicznym, które wyraźnie odróżniają omawiane szkło od wytwarzanego w tym samym czasie w innych częściach kontynentu.

Ramy chronologiczne także trudno określić z zadowalającą precyzją. Termin *późne średniowiecze* jest wieloznaczny. Arbitralnie za dolną granicę chro-

nologiczną przyjęto koniec XIV wieku. W tym czasie dochodzi do znaczących modyfikacji w składzie chemicznym szkieł wytwarzanych na omawianym obszarze. Dodatkowo za takim ustaleniem dolnej granicy chronologicznej przemawia stan badań. W szeregu ważnych monograficznych rozpraw o szkle średniowiecznym ich autorzy rzadko przekraczają cezurę XIV wieku, koncentrując się raczej na okresie wcześniejszym. Górną granicę rozważań, także umownie, wyznaczają późne lata XVIII wieku, choć w praktyce doprecyzowują ją początki rozwoju przemysłu szklarskiego – w różnych częściach Europy w różnym czasie [20]². Druga połowa XVIII wieku to czas współzawodnictwa czy nawet wyścigu w opracowywaniu przemysłowej metody produkcji sody (węglanu sodu) – surowca, którego użycie stopniowo zdominowało dużą część szklarstwa europejskiego, znacząco zmniejszając koszty produkcji i polepszając jej efektywność. Metodę tę opracował w 1787 roku i opatentował w 1791 roku Nicolas Leblanc (1742-1806) [24-27; 28, s. 647]. Naturalną konsekwencją tego wynalazku było w XIX wieku stopniowe zmniejszanie wykorzystywania do produkcji szkła popiołów roślinnych jako źródła alkaliów [20]. Można przyjąć, że właśnie ten okres symbolicznie rozpoczyna nową epokę szklarstwa w Europie. Niewiele wcześniej, w 1778 roku pod auspicjami Académie royale des sciences ukazała się praca Fontanieu *L'art de faire les cristaux colorés imitans les pierres précieuses* (Paris: Imprimerie de Monsieur), która zawierała jeszcze szereg alchemicznych receptur wytwarzania sztucznych kamieni i która, jak zauważa Beretta, prawdopodobnie była ostatnim ważnym traktatem alchemicznym poświęconym między innymi zagadnieniom związanym z wytwarzaniem szkła [29, s. 164]. Jej wydanie to symboliczny koniec epoki poprzedzającej industrializację w szklarstwie – kiedy nowoczesna nauka na dobre wyparła relikty praktyk alchemicznych.

Skład szkła może odzwierciedlać czas i miejsce jego powstania, ale może być też charakterystyczny dla określonego typu wyrobu, jak i wyrobu – można by dziś powiedzieć – z innej półki cenowej lub przeznaczonego dla określonego kręgu odbiorców. W tym ostatnim przypadku, szczególnie w czasach nowożytnych, asortyment obiektów szklanych zamawianych/kupowanych i dostarczanych do ośrodków miejskich oraz na dwory królewskie i możnowładcze zaczął się bardzo różnicować i to zarówno pod względem form i dekoracji obiektów, jak i składu chemicznego szkła, z którego były wykonywane. Często te dwie grupy wyrobów powstawały w różnych ośrodkach.

² Różnice w poziomie technologicznym szklarstwa w Europie pokazuje na przykład porównanie traktatu Józefa Torzewskiego wydanego w Berdyczowie na Ukrainie w 1785 roku [21] i prac Bosc d'Antica (francuskiego szklarza, między innymi doradcy naukowego w Saint-Gobain) pochodzących z mniej więcej tego samego okresu 1758-1780 [22]. Poziom szklarstwa w początkowym okresie jego uprzemysłowienia na terenie Niemiec i Austrii ukazują między innymi prace Scholza i Kirna [23].

Do interpretacji składu chemicznego wykorzystano w tej książce głównie wyniki analiz szkła naczyniowego, okiennego i różnego typu pojemników (takich jak słoje czy butelki) oraz rozmaitych odpadów produkcyjnych z poszczególnych hut. Wyniki analiz takich wyrobów dominują ilościowo w literaturze przedmiotu i mogą stanowić podstawę bardziej ogólnych wniosków. Szkło wytwarzane do produkcji szczególnego typu przedmiotów, takich jak lampy, żyrandole, lustra, klepsydry, biżuteria, imitacje kamieni, soczewki, w tym szkła do okularów, a także szkło wykorzystywane w medycynie, w pracowniach alchemicznych i naukowych, emalie szklane, mozaiki, pigmenty czy wypełniacze szklane w malarstwie, analizowane jest zdecydowanie rzadziej i bywa uwzględniane tylko sporadycznie.

Publikacja obejmuje przede wszystkim interpretację wyników analiz składu chemicznego szkła niebarwionego i niemączonego poprzez dodawanie specjalnych składników powodujących powstawanie barwy, efektu nieprzejrzystości lub ograniczonej przejrzystości. Z reguły szkła takie były przynajmniej w niewielkim stopniu zabarwione – dotyczy to przede wszystkim szkieł średniowiecznych, ale też i gorszych gatunkowo szkieł nowożytnych. Surowce stosowane w omawianym czasie zawierały prawie zawsze wiele zanieczyszczeń, które wprowadzone do szkła (główną rolę odgrywają w tym procesie związki żelaza i manganu) przyczyniały się do zabarwienia go w sposób mniej lub bardziej intensywny i czasem przypadkowy (m.in. [30-33]). Szkła barwione poprzez dodanie w tym celu specjalnego surowca uwzględniane są sporadycznie i jedynie wówczas, gdy przy omawianiu określonego zagadnienia brakuje wystarczającego materiału porównawczego do szkła niebarwionego.

Układ książki obejmuje trzy zasadnicze części. Po wstępie (rozdz. 1) następuje przegląd literatury (rozdz. 2) obejmujący wyłącznie podstawowe opracowania, w których referowany jest skład chemiczny szkła omawianego okresu i obszaru. Natomiast spośród setek rozmaitych prac przyczynkowych opublikowanych w różnych językach, często w trudno dostępnych już dziś źródłach, uwzględniono tylko wybrane, które wnoszą coś istotnego do omawianego zagadnienia lub mogą posłużyć jako reprezentatywne przykłady. Wykorzystano zarówno źródła zawierające wyniki analiz materiału archeologicznego, jak i dotyczące obiektów pochodzących z kolekcji historycznych.

Rozdział 3 poświęcono generalnym zagadnieniom z zakresu chemii i historii technologii szkła, których znajomość wydaje się niezbędna do interpretacji jego składu chemicznego. Szczególny nacisk położono na omówienie historycznych surowców oraz na źródła wiedzy o ich stosowaniu. Tę część książki zamykają uwagi o analizie chemicznej i podstawach typologii szkła.

Ogólny zarys zmian składu chemicznego szkła w Europie Środkowej przedstawiono w rozdziale 4. Osobno omówiono szkło z okresu późnego średniowiecza i z wczesnej epoki nowożytnej (rozdz. 4.1) oraz z drugiej połowy XVII wieku i XVIII wieku (rozdz. 4.2). Ten podział na dwa chronologiczne etapy wiąże się z pojawieniem się w drugiej połowie XVII wieku nowych ele-

mentów w składzie chemicznym szkła, świadczących o wprowadzeniu ważnych zmian surowcowych. Nie oznacza to, że zarzucono wytwarzanie szkieł w tradycyjny, wypracowany wcześniej sposób. Technologia szkła w okresie baroku charakteryzuje się dużą różnorodnością; dawne procesy technologiczne są kontynuowane, a równocześnie w bardziej zaawansowanych ośrodkach wprowadza się daleko idące zmiany.

Niektóre kwestie dyskutowane w książce powracają wielokrotnie i mogą sprawiać wrażenie powtórzeń. Są one jednak omawiane w odmiennych kontekstach.

Cytowane dane literaturowe dotyczące zawartości tlenków poszczególnych pierwiastków zaprezentowano, na ile to było możliwe i uzasadnione, w sposób ujednolicony w ramach poszczególnych tabel lub ich kolumn i rzędów. Starano się ujednolicić podawaną liczbę miejsc znaczących lub liczbę miejsc dziesiętnych (w literaturze przedmiotu przyjmowane są obie metody prezentacji wyników) oraz sposób prezentowania tlenków, odpowiednio przeliczając ich zawartości. Publikowane od czasu do czasu w literaturze wartości 0,0 zastąpiono symbolem <. Jednakże nie zawsze informacje publikowane są czytelne, dlatego w niektórych tabelach ujednolicenie takie nie było w pełni możliwe.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

Do pierwszych ważnych prób omówienia składu chemicznego szkła średniowiecznego i nowożytnego z Europy Środkowej należą prace Geilmanna [34], zajmującego się szkłem wytworzonym w okresie od X do XVIII wieku, i prace Bezborodova [7], który uwzględniając wyniki Geilmanna skupił się na szkłe starożytnym i średniowiecznym, w tym środkowoeuropejskim wytworzonym do około 1500 roku. Do czasu ukazania się tych opracowań, a więc do początków drugiej połowy XX wieku, zainteresowanie badaczy szkła omawianym okresem i regionem było niewielkie. Świadczą o tym dwie najważniejsze prace o charakterze przeglądowym, jedna autorstwa Turnera [5], a druga – Caley [35], które ukazały się na początku drugiej połowy XX wieku. W pierwszej uwzględniono te szkła w bardzo ograniczonym zakresie, w drugiej – całkowicie je pominięto.

W kolejnych dziesięcioleciach zwiększała się liczba publikacji w międzynarodowych czasopismach, w których referowano też skład chemiczny szkieł środkowoeuropejskich³. W porównaniu do liczby prac i wyników analiz szkieł

³ Zob. np. statystyczne opracowanie publikacji dotyczących archeologicznego i historycznego szkła, które ukazały się w latach 1987-2008 w wybranych czasopismach naukowych [36].

z innych okresów i terytoriów, zainteresowanie omawianym szkłem jest jednak nadal niewielkie. Zajmuje ono marginalne miejsce w ważniejszych, pisanych z punktu widzenia historii technologii szklarskiej i badań materiałowych, monografiach, które ukazały się w ostatnich latach. Trzy woluminy wydane przez The Corning Museum of Glass (Corning, NY) zawierają pewną liczbę wyników analiz szkieł środkowoeuropejskich, przy czym w większości są to szkła witrażowe [9, 10]. Henderson [11] praktycznie pomija ten temat.

Brak jest syntetycznej pracy omawiającej skład chemiczny szkła przedmiotowego obszaru i okresu. Wszakże mniej więcej od przełomu lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku opublikowano przynajmniej kilkanaście prac, które, choć dotyczą bardziej zawężonego okresu i obszaru zainteresowań autorów, warto tu wymienienia. Niewątpliwie jedną z najważniejszych jest monografia Wedepohla [37]. Autor, omawiając szkła, dochodzi do XIV, a czasami nawet do XVI wieku, jednak koncentruje się głównie na materiale średniowiecznym z terenów Niemiec. Wedepohl, samodzielnie lub ze współpracownikami, opublikował także szereg innych ważnych prac [38-53], z których dwie ostatnie [52, 53] zasługują na szczególną uwagę między innymi ze względu na zawartą w nich uaktualnioną typologię i chronologię, którą wcześniej autor zaproponował w odniesieniu do średniowiecznych szkieł środkowoeuropejskich.

Wśród prac innych badaczy ważną pozycję zajmują publikacje przedstawiające wyniki analiz szkieł z hut Schwarzwald z okresu od XII do XIX wieku [54] oraz szkieł z około 1500 roku z hut regionu Eichsfeld w Turynii [55], a także dwie opublikowane prace doktorskie, jedna autorstwa Bronk [56]⁴, a druga – Müller [57]. Pierwsza z nich dotyczy szkła od XVI do XIX wieku pochodzącego głównie z Brandenburgii i Holsztynu oraz szkła używanego do produkcji naczyń w stylu weneckim (fr. *à la façon de Venise*), natomiast druga traktuje o szkło od XIII do XVII wieku z wybranych obszarów Niemiec, Austrii, Węgier, Czech i Holandii.

Skład chemiczny szkła z Bratysławy na Słowacji z lat 1200-1550 omówiono w dwóch artykułach autorstwa zespołu czeskich badaczy [58, 59]. Renesansowe i barokowe szkło z Brna, Kromierzyża, Mikulova, Ołomuńca i wielu innych miejscowości na terenie Czech oraz z Bratysławy, Wiednia i Dolnej Austrii scharakteryzowano także pod względem chemicznym i technologicznym w monografii poświęconej szkłu z terenu środkowego Dunaju [60].

Na szczególną uwagę zasługują prace Cílovej⁵ [61-63], w tym jej nieopublikowany doktorat [64]. Badaczka poddała analizom dużą grupę szkieł czeskich i przeprowadziła badania porównawcze szkieł czeskich i niemieckich. Wraz z Woitschem zaproponowała nową interpretację technologiczną szkieł czeskich [65-69]. Odnośnie do szkieł czeskich, na uwagę zasługują też prace

⁴ Obecnie publikuje pod nazwiskiem Stege.

⁵ Obecnie publikuje pod nazwiskiem Zlámálová Cílová.

Smrčeka [70-72], a porównanie jego wniosków z wnioskami Cílovej i Woitscha stanowi ciekawy przykład poważnych rozbieżności w interpretacji składu chemicznego szkła. Warto jednak wyjaśnić, że podczas gdy Smrček starał się jedynie interpretować skład chemiczny szkielek, wiążąc go z określonymi użytymi do ich produkcji surowcami, to Cílová i Woitsch przeprowadzili cały szereg eksperymentów, wytapiając szkła modelowe z użyciem różnych i w różny sposób przygotowanych surowców, co pozwoliło im uniknąć wielu błędów interpretacyjnych.

Śród innych, bardziej przyczynkowych prac warto wyróżnić przynajmniej trzy grupy artykułów dotyczących omawianego okresu lub wąskiego przedziału czasu i bardzo ograniczonego obszaru, w których zawarte są wyniki analiz i próby ich interpretacji technologicznych.

Pierwszą grupę stanowią opracowania dotyczące szkielek archeologicznych znalezionych bezpośrednio w miejscach eksploracji hut lub na obszarach występowania ich większych skupisk. Należą do niej między innymi wspomniane powyżej prace Mause i Jenische [54] oraz Hartmanna [55], a także Cílovej [64], Cílovej i Černej [73], Langa [74, 75], Mester [76], Mester i Szabó [77], Schüsslera i Langa [78], Bronk i Schulze [79], Zlámalovej Cílovej i Gelnera [63]. Do tej grupy można też zaliczyć niewielką liczbę prac dotyczących zbiorów historycznych, a w szczególności obiektów o względnie pewnej proveniencji, w tym prace Hasse i wsp. [80], Kunickiego-Goldfingera i wsp. [81, 82], Mádl i Kunickiego-Goldfingera [83], Richtera i Neelmeijera [84] czy Straussa [85]). Wyniki analiz szkielek omawianych w tych pracach stanowią doskonałe źródło porównawcze dla dalszych prac nad technologią, atrybucją i datowaniem szkła.

Do drugiej i najliczniejszej grupy należą opracowania, w których omówiono wyniki analiz materiału archeologicznego z reguły niewiązanego z określoną hutą. W większości przypadków dotyczą one szkła używanego w danym regionie i w określonym czasie lub do pewnego czasu, choć niekoniecznie tam produkowanego. Śród prac dotyczących szkielek z terenów niemieckich można wymienić opracowania takich autorów, jak Bronk i Schulze [86], Frosch i Ruthenberg [87], Müller i wsp. [88] czy Schüssler i Wilde [89]. Próbę syntetycznego ujęcia historii szkła z terenów Węgier od czasów prahistorycznych do XVIII wieku podjął na przykład w swojej pracy Fórizs [90], jednak jest ona bardzo ogólna. Bardziej szczegółowe informacje znalazły się w innych opracowaniach takich autorów, jak Fórizs i Nagy [91], Gratuze i wsp. [92], Holl [93], Kocsonya i wsp. [94], Kunicki-Goldfinger i wsp. [95], Mester [76], Mester i Szabó [77, 96, 97], Müller [57], Müller i Stege [98], Szabó i Mester [99]. Śród prac poświęconych szkłom z poszczególnych regionów Austrii należy wymienić przede wszystkim prace Tarcsay opublikowane samodzielnie [100], w tym jej pracę doktorską poświęconą szesnasto- i siedemnastowiecznym szkłom z Dolnej Austrii [101] oraz jej publikacje przygotowane z zespołami współpracowników [60, 102], a także wzmiankowaną już monografię Müller

[57] i kilka starszych prac z lat dziewięćdziesiątych XX wieku, np. Schreiner i Sautera [103, 104]. Szkłom z różnych obszarów Czech i Moraw poświęcono wiele opracowań (m.in. Černa [105], Daňková [106], Gedeon i Hulínský [107], Havrda i wsp. [108], Hetteš [109], Musil i wsp. [110], Šebesta [111], Sedláčková [112, 113], Sedláčková i Rohanová [114, 115], Sedláčková i wsp. [60], Zlámalová Cílová [61], Zlámalová Cílová i wsp. [62], Žegklitz [116]), podobnie jak szkłom z terenów Rzeczypospolitej (np. Andrzejewska [117], Biszkont [118], Borkiewicz [119], Ciepiela⁶ [120-128], Ciepiela-Kubalska i Stawiarska [129], Girdwoyń [130], Gołębiowski [131, 132], Kalinowski i wsp. [133], Kasztovszki i Kunicki-Goldfinger [134], Kociszewski [135], Kunicki-Goldfinger i wsp. [136, 137], Mucha [138], Rubnikowicz [139], Siemianowska i Sadowski [140], Stawiarska [141] czy Tabaczyńska [142]).

Trzecia grupa obejmuje opracowania dotyczące obiektów szklanych o nie zawsze pewnej atrybucji, pochodzących z kolekcji historycznych. Należy tu wymienić prace Kunickiego-Goldfingera i Kierzka [143], Kunickiego-Goldfingera i wsp. [137, 144-149] oraz Rydlovej i wsp. [150]. Trzeba też wspomnieć o pracach Horna [151] oraz Horna i Kerssenbrock-Krosigka [152], którzy co prawda zajmowali się barokowym szkłem rubinowym, a więc barwionym intencjonalnie, jednak w swoich publikacjach zamieścili też wiele wyników analiz szkieł barokowych. Skład chemiczny szkieł naczyń dwuściennych (niem. *Zwischengoldgläser*) zaprezentowali Brill i wsp. [153].

W badaniach szkła ze środkowej Europy przydatnym materiałem porównawczym są też prace dotyczące szkieł z różnych regionów sąsiednich. Opublikowano na przykład wyniki analiz niewielkiej grupy szkieł z terenu Finlandii oraz z estońskiej wyspy Hiiuma (Kuisma-Kursula i wsp. [154], Kuisma-Kursula i Räisänen [155]). Opracowania składu chemicznego szkieł ze Słowenii koncentrują się przede wszystkim na XV i XVI wieku (Kos i Šmit [156], Šmit i wsp. [157-160]). Na szczególną uwagę zasługuje opracowanie składu chemicznego dużego zbioru szkła pochodzącego z Muzeum Narodowego w Lublaniu autorstwa Šmita [161]. Także szkło wytwarzane i używane na terenie Niderlandów stanowi cenny materiał porównawczy, szczególnie do badań nad szkłem naczyń w stylu weneckim. Przegląd ważniejszych publikacji poświęconych wyłącznie temu ostatniemu tematowi zamieszczono w dalszej części książki.

Ciekawy, choć bardzo niewielki pod względem ilościowym, materiał porównawczy stanowią też wyniki analiz szkła wykorzystywanego do produkcji innych, rzadziej poddawanych badaniom obiektów, takich jak szklane dodatki do farb i mediów w malarstwie (np. [162, 163]), ozdoby żyrandolowe (np. [164]) czy szklane imitacje kamieni szlachetnych (np. [165]).

Wreszcie warto zwrócić uwagę na fakt, że w pracach *stricte* historyczno-artystycznych poświęconych szkłu, w tym w katalogach zbiorów i wystaw,

⁶ Publikująca później pod nazwiskiem Ciepiela-Kubalska.

bardzo rzadko wykorzystuje się wyniki analiz chemicznych, choć są od tej reguły wyjątki (np. [166-168]). Zdarza się też czasem, że w pracach historyczno-artystycznych znajdują się wyniki innego typu badań, jak na przykład barwy fluorescencji szkła w ultrafiolecie [169] czy gęstości szkła [170], które to właściwości także bezpośrednio wiążą się ze składem chemicznym szkła.

Powyższy przegląd literatury nie wyczerpuje całości opublikowanego materiału, nie uwzględnia też artykułów, które ukazały się w ostatnim czasie, jednak z pewnością jest reprezentatywny i obejmuje publikacje istotne z punktu widzenia prowadzonego dyskursu.

Wiele wyników analiz opublikowanych w starszych opracowaniach ma obecnie ograniczoną wartość interpretacyjną i dlatego zostały tu pominięte. To zagadnienie i przyczyny takiego stanu rzeczy dokładniej omówiono przy okazji prezentowania metod stosowanych do badania szkła (rozdz. 3.3.2).

3. SKŁAD CHEMICZNY SZKŁA HISTORYCZNEGO – UWARUNKOWANIA I INTERPRETACJA

3.1. SZKŁO HISTORYCZNE – KRÓTKIE WPROWADZENIE

W starożytności szkło oraz niektóre mineralne pigmenty uznawano za metal, tak jak złoto, srebro czy miedź. Grecy uznawali metale za produkty „mineralnej ekstrakcji”, które były topliwe lub rozpuszczalne, a oczywiste różnice występujące między nimi tłumaczyli oddziaływaniem ognia i procesów metalurgicznych [29, s. 23-24]. W późniejszych czasach szkło zaczęto sytuować wśród skał i prawdopodobnie najstarszym zachowanym (lub przynajmniej jednym z najstarszych) przekazem o takiej jego klasyfikacji jest traktat *Kitaāb sirr al-asrār* z początków X wieku, jeden z najbardziej znanych traktatów autorstwa perskiego lekarza, alchemika i filozofa Abu Bakr Muhammed’a ibn-Zakarīyya’ al-Rāzī’ego (znanego też jako Rhazes lub Al-Razi) [171; 172, s. 46-47]⁷. Poglądy na to, czym jest szkło, zmieniały się wielokrotnie wraz ze zmianami w sposobie postrzegania i rozumienia otaczającego świata [29, 174, 175]. Współcześnie termin *szkło* także jest różnie definiowany. Dla celów dalszych rozważań nad szkłem historycznym odnosić się on będzie do materiału w stanie szklistym, łączącym w sobie mechaniczną sztywność ciał krystalicznych i nieuporządkowaną strukturę cieczy [176]. To sztywne amorficzne ciało, które

⁷ Tytuł traktatu w języku niemieckim brzmi *Geheimnis der Geheimnisse*, a w języku angielskim – *Book of Secrets* lub *Book of the Secrets of Secrets*. Traktat ten przetłumaczony na łacinę nosił tytuł *Liber secretorum* i stał się jednym z najważniejszych dzieł w łacińskiej alchemii [173, s. 39].

charakteryzuje się między innymi odwracalnymi zmianami lepkości pod wpływem temperatury.

Historyczne szkło powstawało w wyniku procesu topienia tak zwanego zestawu szklarskiego, czyli odpowiednio przygotowanych i odważonych we właściwych proporcjach surowców, a następnie studzenia ciekłej masy w taki sposób, aby nie dopuścić do jej krystalizacji. Pojęcie szkła nie wiąże się z jakąś określoną substancją chemiczną, jednak historyczne szkła są w większości szklami krzemianowymi [177], których teoretyczny model zaproponował Zachariasen [178], a następnie rozwinął Warren [179]. Współcześnie możliwe jest uzyskanie szkła zawierającego wyłącznie SiO_2 . Jest to szkło krzemionkowe o temperaturze topienia wynoszącej około 1730°C , w czasach historycznych nieosiągalnej przez człowieka. Aby otrzymać szkło w osiągalnej wówczas temperaturze⁸, potrzebna była dodatkowa substancja pełniąca funkcję topnika. Najczęściej funkcję tę pełniły surowce alkaliczne. Konieczność stosowania dodatkowych surowców sprawia, że do zbudowanej z tetraedrów SiO_4 struktury szkła wprowadzane są jony modyfikujące. Ich źródłem są między innymi tlenki metali alkalicznych (często oznaczanych w literaturze jako R_2O), na przykład Na_2O czy K_2O , oraz tlenki metali ziem alkalicznych (oznaczanych jako RO), na przykład CaO i MgO . Wzajemne proporcje tych trzech podstawowych grup składników (SiO_2 , RO i R_2O) determinują dużą część właściwości fizycznych i chemicznych szkła. Tlenki metali ziem alkalicznych pełnią funkcję stabilizatora szkła; ich odpowiednia zawartość zapewnia jego chemiczną trwałość [187, 188]. W większości szkieł historycznych podstawową funkcję stabilizatora pełnił tlenek wapnia.

Szkło historyczne zawiera także wiele innych składników, wprowadzanych jako oddzielne surowce lub stanowiących ich zanieczyszczenia, pełniących różne funkcje w strukturze szkła i w różny sposób wpływających na jego fizyczne i chemiczne właściwości.

⁸ W niektórych piecach szklarskich opalanych drewnem prawdopodobnie możliwe było uzyskanie temperatury nawet około 1350°C [180, 181]. Z reguły temperatura ta była jednak niższa. Według Turnera [6] nie przekraczała 1200°C . Ze względu na stosunkowo niskie temperatury uzyskiwane w ówczesnych piecach pierwszym etapem procesu technologicznego było tak zwane frytowanie polegające na wstępnym spiekaniu surowców. Przypuszcza się, że mogło ono zachodzić pomiędzy 750 a 900°C [6, 182, 183]. Pozwalało to między innymi na zmniejszenie objętości zestawu szklarskiego i zwiększenie jego jednorodności, sprowokowanie chemicznych reakcji między surowcami, eliminację części powstających produktów gazowych oraz wypalenie węgla [182]. Więcej o frytowaniu zob. [184]. Prawdopodobnie dopiero w XVII wieku, kiedy ulepszono konstrukcje pieców i uzyskano wyższe temperatury oraz wprowadzono do zestawu szklarskiego saletrę (azotan potasu) i arszenik (tlenek arsenu), frytowanie stało się zbędne [185, s. 9]. Opis sposobu wykonywania frytowania w Europie Środkowej znajduje się między innymi w kazaniach Mathesiusa [186, k. 276].

3.2. SUROWCE SZKLARSKIE I HISTORYCZNE ŹRÓDŁA WIEDZY O ICH STOSOWANIU

Informacje źródłowe, które oprócz wyników prac archeologicznych z terenów hut szklarskich i wyników badań obiektów historycznych stanowią podstawę wiedzy o starych technologiach szklarskich, a przede wszystkim o stosowanych surowcach i recepturach szklarskich, są nader skąpe. Za najstarsze takie średniowieczne łacińskie źródła w Europie uważa się *Compositiones ad tingenda musiva* [189], manuskrypt datowany na przełom VIII i IX wieku i zawierający kilka recept na szkło barwne [190], oraz *Mappae clavicula* [191], zbiór manuskryptów, często datowany na XII wiek, jednak rodowód najstarszych z nich sięga VIII wieku. Poszczególne części zbioru oparte są na greckim traktacie alchemicznym z IV wieku i zawierają wiele późniejszych uzupełnień; znano je w Europie Północnej co najmniej od początku IX wieku [192]. Kolejnym ważnym średniowiecznym źródłem jest *De coloribus et artibus Romanorum* Herakliusza [193]. Znane są tylko dwa egzemplarze tego manuskryptu i oba znaleziono połączone w całość z nieco późniejszym traktatem mnicha Teofila. Wiele zawartych w nim informacji zaczerpniętych jest z *Naturalis historia* Pliniusza Starszego⁹ i z *Mappae clavicula*. Kolejnym, zapewne najważniejszym źródłem dotyczącym wytwórczości szkła w średniowieczu jest manuskrypt *Diversarum artium schedula* mnicha Teofila [195], datowany najczęściej na wczesne lata / pierwszą połowę XII wieku, za miejsce powstania którego uchodzi benedyktyńskie opactwo w Helmarshausen, w północno-zachodniej części Niemiec. Pochodzenie manuskryptu dyskutowane jest między innymi przez White'a [196]. Jego druga, prawdopodobnie niezachowana w całości, księga poświęcona jest szkłu. Mnich Teofil podaje między innymi informacje dotyczące surowców i zestawów szklarskich, które są tematem ożywionej dyskusji w literaturze przedmiotu (m.in. [182, 197, 198]). Mniej więcej na przełomie XII i XIII wieku rodzi się duże zainteresowanie źródłami arabskimi, z których wiele przetłumaczono na łacinę lub przynajmniej wykorzystano w źródłach łacińskich [190]. Piśmiennictwo arabskie (choć nie tylko), wciąż w niewielkim stopniu poznane, odegrało istotną rolę w rozwoju szklarstwa europejskiego¹⁰. Spośród wielu znaczących tekstów należy wymienić przede wszystkim traktat *Kitāb al-Durra al-maknūna* autorstwa Jābira ibn Ḥayyāna (w tłumaczeniach łacińskich znanego też jako Geber), który powstał na terenie

⁹ Więcej o zawartych w manuskrypcie Pliniusza informacjach o szklarstwie i ich interpretacji zob. np. [194].

¹⁰ Krótkiego przeglądu arabskiej literatury z okresu do XIII wieku dotyczącej produkcji szkła (przede wszystkim barwnego) dokonał Al-Hassan [190]. Zwrócił on uwagę między innymi na inny traktat z tego okresu – *Kitāb al-Jamāhir* autorstwa Al-Bīrūnī, w którym omówiono także wytwarzanie szkła bezbarwnego.

dzisiejszej Syrii w VIII wieku [190], czy wspomniany już alchemiczny perski traktat Al-Raziego z X wieku [171].

Z okresu późnego średniowiecza nie ma żadnych ważnych źródeł dotyczących szklarstwa w Europie Północnej. Interpretacja technologiczna składu chemicznego szkła wytwarzanego w okresie od późnego XII do wczesnego XVI wieku jest wyjątkowo trudna i ma charakter wysoce spekulatywny. Tych około czterystu lat rozwoju technologii szklarskiej w Europie Północnej prawie nie znamy – wiedzę o szkłe z tego okresu czerpiemy przede wszystkim z interpretacji wyników analiz historycznych szkieł, prac archeologicznych oraz domysłów wysnuwanych na podstawie możliwej analogii do szklarstwa Europy Południowej i treści zachowanych tam manuskryptów dotyczących szklarstwa.

XVI wiek przyniósł pierwsze drukowane dzieła traktujące o szkłe.

W 1540 roku w Wenecji ukazał się traktat o rudach i metalurgii *Pirotechnia* Vannoccio Biringuccia (1480-1539) [199], w którym jeden rozdział poświęcono wytwarzaniu szkła i jeden – wyłącznie wytwarzaniu imitacji kamieni szlachetnych. *Pirotechnia* jest pierwszym znanym drukowanym dziełem traktującym, przynajmniej po części, o szkłe (szklarstwie). Choć autor podróżował co najmniej dwukrotnie do Niemiec, to jego dzieło odzwierciedla przede wszystkim włoską tradycję szklarską; przez wiele lat pracował we Florencji i na Murano [200, 201]. Oddziaływanie traktatu było o wiele większe niż ręcznie przepisywanych średniowiecznych manuskryptów. Był on wielokrotnie wzniawiany, a znano i czytano go także na północy kontynentu.

W 1556 roku w Bazylei, rok po śmierci autora, ukazała się *De re metallica libri XII* Georgiusa Agricoli (1494-1555) [202]. Jeszcze w XVI wieku dzieło zostało przetłumaczone na włoski i niemiecki. Także w przypadku tego traktatu tylko jedna, dwunasta księga częściowo dotyczy szkła. Jest to jednak pierwsza tego typu praca wydana drukiem, która traktuje o szklarstwie Europy Środkowej (np. [203, 204]). Autor, z pochodzenia Niemiec, o prawdziwym nazwisku Georg Bauer, przez kilka lat przebywał we Włoszech, między innymi w Wenecji. Lapidarne informacje dotyczące zestawów szklarskich odzwierciedlają prawdopodobnie zarówno tradycję środkowoeuropejską, jak i włoską.

W 1562 roku w Norymberdze Johann Mathesius (1504-1565) opublikował w formie kazań dla górników z Joachimowa (czes. Jáchymov, niem. Joachimsthal) w Czechach traktat pod tytułem *Sarepta oder Bergpostill sampt der Joachimsthalischen kurtzen Chroniken* [186]. Jego piętnaste, spisane na 67 stronach¹¹ i poświęcone szklarstwu kazanie jest zatytułowane *Die fünfftzehende Predig / Vom Glaßmachen / und wo des in der [Heiligen] Schrifft gedacht / und wie wir uns unsers leybes gebrechligkeyt / vnd künfftiger coerper herzigkeyt*

¹¹ Mathesius, przynajmniej w wydaniu z 1562 roku, nie numerował stron, a jedynie karty. W odwołaniach do tego tekstu w tej książce podawane są numery kart, a nie stron.

drauß erinnern können. Autor przez dużą część życia związany był z Czechami, gdzie też zmarł. Informacje zawarte w tym kazaniu odzwierciedlają przede wszystkim technologię szklarstwa w ówczesnych Czechach. Mathesius i Agricola znali się i koncept swojej pracy, nad którą pracował przez dziesięć lat, Mathesius zapewne konsultował też z Agricolą [205]. Niemniej niektóre podane przez niego informacje o szklarstwie różnią się od zawartych w pracy Acrigoli.

Pierwszą drukowaną pracą w całości poświęconą szklarstwu była *L'arte vetraria* Antonio Neriego (1576-1614). Książka wydana została w 1612 roku we Florencji [206]. W XVII wieku publikowano ją we Włoszech jeszcze trzykrotnie. Neri odnosi się do doświadczeń szklarstwa włoskiego, ale jak sam pisze, pracował też we Flandrii, między innymi w Antwerpii. Nieprzypadkowo pierwsza praca w pełni poświęcona produkcji szkła powstała nie w ówczesnym, jak się dość powszechnie dziś uważa, głównym centrum produkcji szkła w Europie, a więc w Wenecji. Toskania, podobnie jak Liguria (tu wymienić trzeba przede wszystkim Altare), a także Umbria – jeśli uwzględnić rozwój sztuki emalierskiej – były włoskimi regionami, które nie ustępowały Wenecji w rozwoju szklarstwa [200, 207, 208]. Jednakże, podczas gdy wewnętrzne regulacje uniemożliwiały upowszechnianie (a więc i publikowanie) „sekreów” szklarstwa weneckiego, w innych regionach Włoch obostrzeń takich nie było. Jak pisze Beretta „[...] one important reason why the book by Antonio Neri (1576-1614) was published in Florence and not elsewhere stems from the tenacious efforts made by the grand dukes of Tuscany, in particular Cosimo I (1519-1574) and his son Francesco I (1541-1587), to establish glassworks for the production of crystal glass in Tuscany” [200, s. 1049]¹². Uważa się, że jedynie skromną część opublikowanych receptur opracował Neri. Większość pochodziła prawdopodobnie z recepturarzy weneckich zgromadzonych przez Antonio d'Medici w jego bibliotece, a także z Antwerpii, gdzie Neri zapewne zetknął się ze szklarzami z Murano. Książka *L'arte vetraria* nie należy do technicznych podręczników szklarskich i raczej nie była skierowana do szklarzy wytwarzających wyroby codziennego użytku (takich receptur jest tam zaledwie kilka), lecz do „mecenatów” i zatrudnianych przez nich „artystów” [200]. Praca Neriego jest dziełem wyraźnie alchemicznym, ale równocześnie pod wieloma względami bardzo nowatorskim, charakterystycznym dla wczesnego okresu rozwoju nauki, kiedy na przykład pracowano już nad wytworzeniem odpowiedniego szkła do teleskopowych soczewek.

¹² “[...] jedna z ważnych przyczyn, dla których książka Antonio Neriego (1576-1614) została opublikowana we Florencji, a nie gdzie indziej, wynika z wytrwałych starań wielkich książąt Toskanii, w szczególności Kosmy I (1519-1574) i jego syna Franciszka I (1541-1587), aby założyć hutę do produkcji szkła kryształowego w Toskanii” (tłum. autora).

Znaczenia pracy Neriego nie można przecenić; stała się ona podstawą wielu tłumaczeń, uzupełnień czy kolejnych rozpraw o szklarstwie, które ukazały się w różnych krajach. W 1662 roku Christopher Merrett (1614-1695) wydał w Londynie *The Art of Glass*, własne angielskie tłumaczenie dzieła Neriego, dodając komentarze i uzupełnienia [209]. Merrett pracował nad nim od 1649 roku, czyli kilkanaście lat [210, s. 393]. Praca ta jest jednym z podstawowych źródeł dotyczących angielskiego szklarstwa tego okresu¹³. Łacińskie tłumaczenie dzieła Merretta (tłum. Andreas Frisius) ukazało się w Amsterdamie w 1668 roku i było wznawiane jeszcze trzykrotnie w XVII wieku. W 1678 roku wyszło drukiem niemieckie tłumaczenie dzieła Merretta (tłum. F. Geissler). W 1679 roku w Amsterdamie i Gdańsku (oraz we Frankfurcie i Lipsku; nie jest jasne, które wydanie było wcześniejsze) Johannes Kunckel (1630/38-1703) wydał *Ars vitraria experimentalis* – niemieckie tłumaczenie łacińskiej edycji dzieła Merretta (właściwie Merretta-Neriego), z dodanymi komentarzami i uzupełnieniami [212, 213]. Drugie, bardzo już zmienione wydanie *Ars vitraria experimentalis* ukazało się w 1689 roku (Frankfurt i Lipsk) i stanowi jedno z najważniejszych źródeł dotyczących szklarstwa środkowoeuropejskiego końca XVII wieku [214].

W XVIII wieku dokonano kolejnych przekładów i wznowień przywoływanych prac. Powstało też kilka nowych źródeł niemieckojęzycznych¹⁴.

W 1679 roku Jakub K. Haur (1632-1709) zamieścił w „*Ekonomice ziemiańskiej*” [215] kilka krótkich informacji o szklarstwie, które są zapewne najstarszymi zachowanymi w języku polskim [216]. W 1785 roku w Berdyczowie Józef Torzewski (daty urodzenia i śmierci nieznane) wydał *Rozmowę o sztukach robienia szkła* [21], która jest pierwszym podręcznikiem szklarskim w języku polskim, reprezentatywnym, jak można sądzić, dla poziomu technologicznego szklarstwa na terenach Rzeczypospolitej pod koniec XVIII wieku [219-224].

Oprócz dzieł drukowanych, z omawianego okresu pochodzi też kilka ważnych manuskryptów, których oddziaływanie było bardziej lokalne, choć z punktu widzenia współczesnych badań nad szkłem stanowią one bezcenne źródło informacji. Do najważniejszych należy manuskrypt z recepturami szklarskimi pochodzący z regionu Gór Izerskich w północnych Czechach z pierwszej połowy XVIII wieku [225]. Zawarte w nim receptury powstały w latach 1707-1738.

¹³ Co ciekawe, jak twierdzi Boas, nie ma żadnych dowodów na to, że praca ta była czytana przez zwykłych szklarzy [211, s. 61].

¹⁴ Wybrane niemieckie prace o charakterze leksykonów wydane w XVIII wieku prezentuje Lichota [217, 218]. Pominęto w tym wykazie także źródła francuskie, zarówno siedemnasto-, jak i osiemnastowieczne (np. *L'art de la verrerie* Haudicquera de Blancourta z 1697 roku czy artykuły *Glacerie* i *Verrerie* w *Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers* Diderota z początków drugiej połowy XVIII wieku).

Wracając do tradycji włoskiej, która miała istotny wpływ także na wiele ośrodków szklarstwa środkowoeuropejskiego co najmniej do XVII wieku, warto w tym miejscu wymienić przynajmniej kilka źródeł [185, 226]. Do najważniejszych, zawierających receptury szklarskie, należą: trzy rękopisy zwane *Tuscan Trattatelli* (I, II, III) z XIV-XV wieku, manuskrypt z Montpellier z 1536 roku, anonimowa księga z recepturami z połowy XVI wieku [226], recepturarze Giovanniego Darduina z 1644 roku [227] i Gaspara Brunoro z 1645 roku [228]¹⁵. Ten ostatni zajmuje specjalne miejsce wśród wspomnianych źródeł, jako że powstał w Gdańsku i zawiera receptury typowe dla szklarstwa weneckiego, stanowiąc niejako dowód importu włoskiej wiedzy technologicznej do Europy Środkowej. Brunoro należał do grona szklarzy znających tajniki szklarstwa weneckiego, którzy wyemigrowali i przyczynili się do rozwoju szklarstwa w stylu weneckim w północnej Europie [232]. Brunoro, zanim dotarł do Gdańska, przebywał między innymi w Namur i Londynie, a źródła potwierdzają jego obecność kilka lat później w Kopenhadze, a następnie w Liège.

Fragmentaryczne z reguły informacje o stosowanych surowcach i recepturach szklarskich można też znaleźć w rozmaitych materiałach archiwalnych związanych z poszczególnymi hutami lub z handlem surowcami. Są to w niewielkim stopniu materiały publikowane. Omówienie ich wykracza poza ramy niniejszej książki.

3.2.1. Historyczne surowce szklarskie

Badania źródeł pisanych, badania archeologiczne ośrodków produkcji szkła i badania materiałowe szkła pozwalają na wyszczególnienie i charakterystykę całego szeregu surowców stosowanych w historii szklarstwa [m.in. 5, 6, 9, 11, 27, 65, 69, 224, 233-245]. Najistotniejsze z surowców stosowanych od późnego średniowiecza do XVIII wieku pokrótce scharakteryzowano poniżej.

Surowce wprowadzające krzemionkę (SiO_2)

Wszystkie szkła omawianego okresu bez wyjątku zawierają SiO_2 . Surowce wprowadzające krzemionkę zawsze musiały być składnikiem zestawu szklarskiego – były jego stałym elementem, bez względu na technologię, czas i region powstania szkła. Źródło krzemionki stanowiły przede wszystkim rozmaite piaski lub bogaty w krzemionkę (bądź inne mniej rozpowszechnione jej odmiany, jak trydymit i krystobalit) specjalnie rozdrobniony i przygotowany kamień, na przykład kwarc, krzemień czy rogowiec, ale mógł nim też być skaień. Bez względu na pierwotną formę – na przykład rzecznych otoczków, rzeczno czy kopalnego piasku – skład mineralogiczny gotowego surowca wkladanego do zestawu szklarskiego był zróżnicowany. Kwarc zawiera najmniej zanieczyszczeń, ale też był najdroższy i nie wszędzie łatwo dostępny. Ziarna

¹⁵ Na temat zawartych w nich informacji dotyczących surowców szklarskich, metod ich przygotowywania i receptur szklarskich zob. Moretti [229-231].

skaleniawprowadzały do szkła krzemionkę, ale też glin, sól, potas, a czasem wapń oraz wiele innych dodatkowych składników występujących w niewielkich ilościach (w literaturze przedmiotu nazywanych często składnikami akcesorycznymi). Piasek, oprócz licznych składników akcesorycznych, mógł zawierać znaczące ilości wapnia. Zastosowanie piasku rzeczno starannie oczyszczonego z ziemi i kamieni opisał już mnich Teofil [195, s. 36]. Piasek taki jest w naturalny sposób frakcjonowany i czystszy niż piasek kopalny. Biringuccio [199, s. 127] wspomina o „błyszczących” białych otoczakach, które są czyste, dają się kruszyć i w pewnym stopniu przypominają szkło. Nadmienia też, że w razie ich braku można użyć białego piasku kopalnego o określonej szorstkości. Agricola [202, s. 521] pisze o topliwych i przezroczystych kamieniach, z których najlepsze są „kryształy”; następnie wymienia dwa kamienie późniejszego rodzaju. Dodaje jednak, że jeśli szklarze znajdą rzeczny piasek, to tylko oszczędzi im pracy – nie trzeba będzie palić i rozkruszać kamieni. Mathesius pisze o piasku, białym kwarcu i krzemieniu [186, k. 276]. W źródłach pisanych niemal zawsze występuje wzmianka, że surowiec ten należy specjalnie selekcjonować i musi być najwyższej czystości. Jednak jedynymi dostępnymi wówczas metodami selekcji były ocena wzrokowa i ocena twardości oraz ewentualnie sprawdzenie, czy kamienie pocierane o siebie nawzajem lub o metal (żelazo?) iskrzą [246; 247, s. 102]. Nie istniała możliwość całkowitego wyeliminowania wszystkich ziaren niepożądanych minerałów. Piaski powszechnie zawierają na przykład różne związki żelaza, których obecność często uniemożliwia otrzymanie szkła bezbarwnego¹⁶. W dalszej części książki surowce wprowadzające do szkła SiO₂ będą także nazywane surowcami krzemiawanymi.

Uproszczony skład chemiczny kilku wybranych surowców wprowadzających do szkła krzemionkę przedstawiono w tabeli 1. W pierwszych dwóch pozycjach zamieszczono maksymalne lub minimalne dopuszczalne zawartości poszczególnych tlenków w szklarskich piaskach kwarcowych, zgodnie z polskimi normami branżowymi. Pozycje 3-6 pokazują skład chemiczny wybranych piasków stosowanych do produkcji szkieł w hutach leśnych Turynгии i Dolnej Saksonii. Na końcu znalazł się skład chemiczny surowca używanego w Wene-

¹⁶ W tym kontekście interesująca wzmianka o produkcji naczyniowych szkieł zielonych znajduje się w kazaniu Mathesiusa [186, k. 277]. Wbrew obecnie częstemu przekonaniu, że zielony (zielonkawy) kolor wielu naczyń jest naturalną konsekwencją zanieczyszczenia piasku związkami żelaza, autor wyraźnie pisze, że ten efekt barwny uzyskiwano poprzez dodanie zendry. Bez wątplenia zabarwienie szkła można uzyskać stosując oba sposoby i w wielu przypadkach bardzo trudno obecnie odróżnić szkło, którego zielony kolor powstał w wyniku zastosowania do jego produkcji zanieczyszczonego piasku, od szkła, którego kolor został osiągnięty poprzez intencjonalne dodanie związków żelaza. (Pominięto w tym miejscu inne możliwe sposoby barwienia szkła na kolor zielony).

Tabela 1. Skład chemiczny wybranych surowców wprowadzających do szkła krzemionkę; poz. 1 i 2 – polskie normy branżowe, poz. 3-7 – dane literaturowe [% wag.], b.d. – brak danych. < – poniżej granicy wykrywalności.

Poz.	Surowiec	Źródło danych	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
			[% wag.]								
1	Piasek (klasa specjalna)	[248]	min. 99,5	max. 0,02	max. 0,15	max. 0,006	b.d.	b.d.	max. 0,1	nie określa się	
2	Piasek (klasa 5)	[248]	min. 97,5	max. 0,10	max. 0,80	max. 0,080	b.d.	b.d.	max. 0,3		
3	Piasek – Deuna (Turyngia)	[55, tabela 3A]	82,4	0,25	8,3	1,8	0,03	0,64	0,6	1,45	3,6
4	Piasek – Steinrode (Turyngia)	[55, tabela 3A]	84,5	0,08	8,4	0,3	<	0,14	0,1	1,57	3,9
5	Piasek – Limlingerode (Turyngia)	[55, tabela 3A]	83,6	0,34	8,4	0,7	0,04	0,39	0,3	2,55	2,0
6	Piasek – Sandberg (Dolna Saksonia)	[55, tabela 3A]	97,3	0,47	1,6	0,2	<	0,05	<	0,02	<
7	<i>Quarziti del Ticino</i>	[249, tabela 1]	98,3	b.d.	0,8	0,2	b.d.	0,12	0,2	0,22	0,1

cji, charakteryzujący się dużą zawartością SiO_2 i relatywnie niewielką ilością zanieczyszczeń w porównaniu z wymienionymi piaskami niemieckimi. Do wytopu najlepszego jakościowo szkła w Wenecji używano wyłącznie skruszonych i zmielonych kwarcowych otoczków¹⁷ o bardzo dużej czystości (według McCraya zawartość SiO_2 przewyższała nawet 99% [247, s. 101, przyp. 13]), pochodzących z dna rzek Ticino (w pobliżu Mediolanu) lub Adige (w pobliżu Werony). Najlepszej jakości surowiec (najmniej zanieczyszczony) uzyskiwano z kamieni z Ticino (*quarziti del Ticino*), a najstarsze weneckie dokumenty wspominające o jego użyciu pochodzą z 1332 roku [237; 247, s. 56, 101-102].

Surowce alkaliczne pochodzenia roślinnego

Surowce te spełniały funkcję podstawowego topnika w większości zestawów stosowanych w omawianym w tej książce okresie. Wyróżnia się trzy podstawowe typy popiołów roślinnych stosowanych jako surowce alkaliczne w szklarstwie – z roślin halofitowych, roślin śródlądowych (głównie leśnych) i morskich wodorostów. Pierwszy typ popiołów otrzymywano z roślin halofitowych, rosnących na podłożach zasolonych, głównie w rejonach pustynnych i półpustynnych, ale również na obszarach przybrzeżnych Morza Śródziemnego, od Hiszpanii po Bliski Wschód. Stosowanie popiołów tego typu ma rodowód starożytny. Do ich produkcji wykorzystywano głównie rośliny z rodziny komosowatych (*Chenopodiaceae Vent.*). Oprócz najlepiej znanych *Salicorni* i *Salsoli* używano zapewne też roślin z rodzaju *Anabasis*, *Arthrocnemum* i *Halopeplis* [11, s. 23]. Większość z nich sprowadzano do Europy z Bliskiego Wschodu, głównie z terenów dzisiejszej Syrii. Z reguły była to mieszanka popiołów z różnych roślin [235, 237]. Stosowano też tak zwaną *barillę*¹⁸. Popioły tej grupy były w powszechnym użyciu w szklarstwie przedalpejskim, między innymi we Włoszech¹⁹. Zasięg ich stosowania znacznie się powiększył wraz z migracją szklarzy z po-

¹⁷ Kamienie albo rozgrzewano do rozżarzenia i wrzucano do zimnej wody, w której się rozpadały, albo kruszono mechanicznie [237].

¹⁸ Termin *barilla* jest zangielszczoną formą hiszpańskiego wyrazu *barrilla*, którego używano w Hiszpanii jako zbiorczej, zwyczajowej nazwy różnych roślin słonolubnych, takich jak *Salsola* czy *Salicornia*, różnych gatunków wodorostów i innych roślin morskich, a także uzyskiwanych z nich popiołów. Termin ten rozpowszechnił się niemal w całej Europie jako nazwa handlowa. W odniesieniu do popiołów uzyskiwanych ze spalania wodorostów (zob. s. 31) w Europie używano też francuskiego terminu *varech* (lub innych jego form, jak *varec* czy *vareque*), przede wszystkim w Bretanii, skąd termin ten pochodzi, oraz angielskiego *kelp*. Nazwy te stanowiły rodzaj identyfikatora regionu, z którego pochodził popiół i określają trzy główne europejskie ośrodki produkcji i handlu tego typu popiołami. Stosowano je zarówno do popiołów, jak i produktów ich ługowania (na temat procesu ługowania zob. s. 35-38).

¹⁹ Niemniej w wielu ośrodkach włoskich (poza Wenecją) do produkcji popiołu używano też roślin śródlądowych [237], a więc wykorzystywano popioły bogate w związki potasu.

Tabela 2. Uproszczony skład chemiczny popiołów otrzymanych z różnych roślin w przeliczeniu na tlenki [% wag.] – dane literaturowe. b.d. – brak danych. < – poniżej granicy wykrywalności.

Typ	Poz.	Roślina	Region	Źródło danych	[% wag.]											
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/K ₂ O
Popiół z roślin halofitowych	1	<i>Salsola soda</i>	Izrael	[235]	< 1,0	b.d.	b.d.	b.d.	1,6	3,3	44,0	6,0	b.d.	3,2	7,3	0,6
	2	<i>Salsola kali</i>	Izrael	[235]	< 1,0	b.d.	b.d.	b.d.	9,0	14,4	14,3	15,5	b.d.	1,4	0,9	0,9
	3	<i>Salsola kali</i>	b.d.	[249]	6,8	1,2	1,2	0,02	11,0	16,0	17,0	9,0	2,4	0,3	1,9	1,8
	4	<i>soda di Catania</i>	b.d.	[249]	7,0	1,3	1,3	0,04	2,5	9,0	23,0	5,7	0,6	8,0	4,0	1,6
	5	<i>Salicornia</i>	b.d.	[249]	6,0	1,7	0,8	0,02	5,4	5,0	35,0	4,0	0,6	37,0	8,8	1,3
	6	<i>Salicornia*</i>	b.d.	[157]	1,9	2,1	1,4	0,1	b.d.	16,1	25,3	2,3	b.d.	0,04	11,2	7,2
	7	<i>Salicornia*</i>	b.d.	[157]	<	3,7	1,4	0,2	28,1	9,2	19,1	3,1	b.d.	29,4	6,3	3,0
	8	<i>barilla</i>	b.d.	[242]	3,5	0,7	0,7	0,03	1,3	4,7	38,4	11,0	0,4	24,0	3,5	0,4
Popiół z roślin śródładowych, głównie leśnych	9	buk	Anglia	[250]	14,6	0,8	0,7	6,4	6,9	31,1	0,4	18,8	12,9	b.d.	0,02	1,7
	10	buk	Anglia	[251]	18,3	0,9	0,9	6,2	7,0	31,1	0,6	20,0	15,3	b.d.	0,03	1,6
	11	buk	Schwarzwald	[54]	3,4	0,8	1,9	6,1	11,3	31,5	0,2	36,9	6,8	b.d.	0,01	0,9
	12	buk	Dolna Saksonia	[55]	0,9	0,1	0,5	2,8	11,8	45,5	0,1	20,0	9,8	b.d.	0,01	2,3
	13	buk	Dolna Saksonia	[55]	1,5	0,2	0,4	2,8	11,6	44,3	0,2	20,7	10,0	b.d.	0,01	2,1
	14	buk	Gerterode, Turyngia	[55]	3,8	0,4	0,4	5,4	11,0	39,0	0,6	21,4	10,4	b.d.	0,03	1,8
	15	buk	b.d.	[242]	6,0	1,1	1,3	3,4	8,7	31,8	1,5	15,4	5,9	0,5	0,1	2,1
	16	buk	b.d.	[182]	18,0	0,9	0,9	5,1	6,9	31,1	0,1	20,0	15,3	b.d.	0,01	1,6

Tabela 2. c.d.

Typ	Poz.	Roślina	Region	Źródło danych	[% wag.]												
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	Na ₂ O/K ₂ O	CaO/K ₂ O	
Popiół z roślin śródłądowych, głównie leśnych	popiół drzewny	17	buk/pień	Niemcy/ Altenberg	[34]	5,2	1,1	2,3	7,6	4,8	40,7	0,8	18,3	10,4	0,1	0,04	2,2
		18	buk/liście	Turyngia	[55]	46,0	3,5	2,3	0,6	2,1	38,0	1,0	2,8	3,4	b.d.	0,4	13,8
		19	dąb	Anglia	[250]	6,9	1,9	2,4	0,4	4,4	65,4	0,7	14,5	2,9	b.d.	0,1	4,5
		20	dąb	Anglia	[251]	7,0	1,9	2,5	0,4	4,2	63,4	0,5	14,6	2,9	b.d.	0,03	4,3
		21	dąb	Dolna Saksonia	[55]	3,9	0,3	0,8	3,5	5,4	43,1	0,5	29,6	11,4	b.d.	0,02	1,5
		22	dąb/liście	Gerterode, Turyngia	[55]	20,8	1,3	1,0	0,4	5,7	62,0	1,6	3,5	3,6	b.d.	0,5	17,7
		23	świerk	Dolna Saksonia	[55]	1,5	0,4	1,4	16,5	8,2	47,0	0,1	11,9	1,9	b.d.	0,01	4,0
Popiół z paproci	24	paproć (orlica)	Anglia	[250]	21,1	0,4	0,4	0,7	5,4	10,5	0,3	42,5	9,3	b.d.	0,01	0,2	
	25	paproć (orlica)	Anglia	[251]	15,7	0,5	3,6	0,1	4,9	9,0	2,2	37,3	7,6	b.d.	0,1	0,2	
	26	paproć	Włochy	[235]	8,0	1,4	0,8	0,5	8,1	17,9	0,4	25,5	4,0	b.d.	0,02	0,7	
	27	paproć	Anglia	[201]	15,2	0,5	3,6	0,5	4,9	9,0	2,2	37,3	7,6	b.d.	0,1	0,2	
	28	<i>vareque</i>	Francja	[235]	3,5	b.d.	b.d.	b.d.	6,8	9,2	19,8	17,5	b.d.	15,5	1,1	0,5	
Popiół z wodorostów	29	<i>varec</i>	b.d.	[249]	3,7	0,6	0,4	0,1	6,7	9,0	20,0	17,5	1,0	15,5	1,1	0,5	
	30	krasnorosty morskie	b.d.	[242]	2,3	0,4	0,4	0,1	4,3	7,0	23,0	21,7	1,7	30,0	1,1	0,3	

* *Salicornia* zbierana w dwóch różnych porach roku.

łudnia na północ Europy. Skład chemiczny przykładowych popiołów z tej grupy zamieszczono w tabeli 2 (poz. 1-8)²⁰.

Drugi typ popiołów uzyskiwano poprzez spopielanie roślin śródłądowych, głównie leśnych. Weszły one do szerszego użycia najprawdopodobniej pod koniec VIII wieku. Wedepohl i wsp. [256] uznają szkła z Paderborn pochodzące z okresu przed 778 rokiem za najstarsze spośród wytworzonych z zestawu szklarskiego zawierającego popiół tej grupy i których datowanie jest pewne²¹. W literaturze przedmiotu wymienia się jako surowiec do otrzymywania popiołów tego typu wiele gatunków roślin, między innymi buk (*Fagus sylvatica*), dąb (*Quercus sp.*), świerk (*Picea sp.*), jesion (*Fraxinus sp.*), sosnę (*Pinus sp.*), klon (*Acer sp.*), wierzbę (*Salix sp.*). Używano też paproci (np. powszechnie występującej orlicy – *Pteridium aquilinum*) [259, 260] i zapewne wielu innych gatunków roślin, w tym traw oraz zbóż [55, 261]. Skład chemiczny wybranych popiołów tego typu zamieszczono w tabeli 2. Wśród popiołów tej grupy można wyróżnić co najmniej dwie podgrupy: popiół otrzymywany ze spalania drzew i ze spalania paproci. Podstawowa różnica między popiołami drzewnymi (poz. 9-23) a popiołami z paproci (poz. 24-27) dotyczy zawartości poszczególnych alkaliów i stosunku, w jakim do siebie pozostają.

Zawartość Na_2O w popiołach z roślin halofitowych (poz. 1-8) mieści się dla referowanych przykładów między 14,3 i 44,0%, podczas gdy w popiołach drzewnych i uzyskanych z paproci nie przekracza 2,2% (biorąc pod uwagę tylko popiół drzewny, ta wartość nie przekracza 1,6%). Odwrotna sytuacja występuje w przypadku zawartości K_2O . Jeśli chodzi o rośliny słonolubne, wartość ta sięga 15,5% dla *Salsoli kali*, ale już tylko 4,0% w przypadku *Salicorni*. Popiół drzewny z pni zawiera powyżej 14% K_2O . Wartość ta sięga nawet około 30% w przypadku dębu (poz. 21) i prawie 37% dla buku (poz. 11). Przeciętna zawartość K_2O w popiele z paproci jest jeszcze wyższa i dla podanych przykładów waha się w granicach 25,5-42,5%. Popioły z paproci wyróżniają się ponadto dużo niższą zawartością CaO (z reguły poniżej 10%), podczas gdy popiół drzewny charakteryzuje się wysoką jego zawartością (> 30%), przy

²⁰ Więcej wyników analiz popiołów roślinnych wszystkich omawianych tu grup zawartych jest między innymi w pracach Ashtora i Cevidalliego [235], Brilla [9], Brilla i Stapleton [10], Černej i wsp. [252], Cílovej i Woitscha [66, 67, 69], Geilmanna [34], Hartmanna [55], Jackson i wsp. [201, 250], Jackson i Smedleya [251, 253], Mause i Jenischa [54], Sandersona i Huntera [234], Smedleya i wsp. [182], Smrčka [72, 239], Sterna i Gerber [254, 255], Tite'a i wsp. [244], Turnera [6], Verity [249].

²¹ Znane są jednak przykłady pojedynczych znalezisk szkieł pochodzących z wcześniejszego okresu w Europie, do produkcji których wykorzystano najprawdopodobniej popiół drzewny. Należą do nich: pojedyncze znalezisko w Skandynawii zawierające 7,4% K_2O i 20,1% CaO , datowane na okres przed 200 rokiem [257], oraz znaleziska z epoki brązu z terenów Niemiec [258]. Do wytworzenia tych ostatnich zastosowano prawdopodobnie produkt ługowania popiołu drzewnego.

czym jest ona wyższa w przypadku dębu i świerku niż buku. Jedną z ważniejszych cech charakteryzujących popiół drzewny oraz uzyskany ze spopielenia paproci jest relatywnie wysoka zawartość P_2O_5 (dla podanych przykładów sięga nawet około 15% – poz. 10 i 16), stanowiąca jeden z najważniejszych markerów tej grupy popiołów.

Popiół z wodorostów morskich stanowi trzecią grupę (tabela 2, poz. 28-30). Charakteryzuje się wysoką i porównywalną zawartością Na_2O i K_2O ; stosunek Na_2O/K_2O dla tych popiołów jest bliski jedności. Chociaż podobne wartości dla obu tlenków alkalicznych mogą występować także w przypadku innych popiołów (np. tabela 2, poz. 2), to zdarza się to względnie rzadko [244]. Dodatkowym i równie ważnym wyróżnikiem popiołów tej grupy jest podwyższona zawartość strontu i relatywnie wysoka wartość stosunku $^{87}Sr/^{86}Sr$, bliska wartości charakterystycznej dla wody morskiej i morskich muszli (~0,7092) [262]. Użycie wodorostów do produkcji popiołu w czasach nowożytnych, przynajmniej od końca XVII wieku, potwierdzają źródła [24, 25, 263].

Różni autorzy przypisują rozmałą wagę roli, jaką odgrywają w charakterystyce popiołów poszczególne składniki i ich proporcje. Wartości Na_2O/K_2O i CaO/K_2O dobrze charakteryzują wyróżnione grupy i podgrupy. Podejmowane były także próby rozróżnienia poszczególnych gatunków roślin użytych do produkcji popiołów między innymi na podstawie wartości CaO/MgO czy K_2O/MgO [6, 264]. Dokładniejsze badania nad składem chemicznym popiołów jednoznacznie wskazują jednak, że zależy on od wielu różnych czynników i dla jednego określonego gatunku rośliny skład chemiczny otrzymanego z niej popiołu może być bardzo zróżnicowany [182]. Gatunek rośliny jest oczywiście najważniejszym parametrem warunkującym ten skład [5, 265], jednak zdarza się, że skład chemiczny popiołów z różnych gatunków drzew rosnących po sąsiedzku może być bardzo zbliżony, a nawet nierozróżnialny [55]. Do innych, nie mniej ważnych czynników należą różnice regionalne związane z klimatem oraz chemiczną i geologiczną charakterystyką gleby [6, 234]. Duży wpływ na skład chemiczny popiołu ma też wiek rośliny i pora roku oraz okresowe warunki klimatyczne w czasie zbioru roślin. Na przykład skład popiołu z paproci orlica wykazuje dużą zmienność zależnie od pory roku, w której nastąpił zbiór [253]. Najwyższą zawartością K_2O i P_2O_5 charakteryzują się popioły z tej paproci zebranej w połowie czerwca. Wówczas mają one też najniższą zawartość SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 i MnO . Jak zauważają autorzy badań, na ten okres zbiorów paproci wskazują Herakliusz i Neri. Merrett natomiast pisze o okresie zbiorów pomiędzy lipcem i wrześniem. Czas zbiorów był więc stosunkowo krótki. Wyniki analiz popiołu z paproci orlicy zebranej w trzech różnych lokalizacjach na terenie Anglii i w różnym czasie w ciągu roku pokazują, jak duże mogą być różnice w jego składzie chemicznym. I tak zawartość K_2O wynosiła 16-33%, SiO_2 – 1-36%, CaO – 1-17%, P_2O_5 – 2-12%, MgO – 1-4% (pojedynczy wynik 11%), a dla Fe_2O_3 zwykle wartość ta pozostawała na poziomie dziesiątych części procenta, ale czasem sięgała aż 17%. Na skład chemiczny popiołu ma

także wpływ wilgotność spopielanego surowca i temperatura spopielenia. Na przykład zawartości K, S, B, Na i Cu zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury spopielenia, podczas gdy zawartości Mg, P, Mn, Al, Fe, Si i Ca wydają się od niej niezależne [265]. Wreszcie, choć z pewnością nie jest to ostatni istotny czynnik, skład chemiczny popiołu zależy w dużym stopniu też od tego, jaka część rośliny jest spopielenia. Dotyczy to głównie drzew, w przypadku których spopieleny może być pień, konary, gałęzie, liście, kora itd. W popiołach z liści drzew (tabela 2, poz. 18 i 22) występuje wyższa zawartość SiO_2 i dużo niższa K_2O , w porównaniu z popiołem uzyskanym z pni roślin tego samego gatunku (tabela 2, poz. 17 i 18). Wartość stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ jest dla tych popiołów kilkakrotnie wyższa niż w przypadku popiołów z pni drzew. Popiół z kory w porównaniu do tego wytworzonego z pnia zawiera nieco więcej CaO i dużo mniej P_2O_5 i MgO , ale największa różnica dotyczy zawartości K_2O . Na przykład w popiele z kory dębu może być ona nawet dziesięciokrotnie niższa niż w popiele z pnia tego drzewa [265].

Skład chemiczny popiołu przedstawiany w postaci tlenkowej nie w pełni odzwierciedla zawartości poszczególnych składników wprowadzanych z nim do szkła. Dzieje się tak między innymi dlatego, że popioły składają się z różnych soli, takich jak węglany, siarczany, chlorki czy fosforany, które charakteryzują się różną rozpuszczalnością w szkle. Na przykład chlorki rozpuszczają się w bardzo ograniczonym stopniu. Podobnie jest w przypadku siarczanów, chyba że towarzyszą im inne składniki o właściwościach redukujących, jak choćby węgiel [6, 183]. Udział chlorków i siarczanów sodu i potasu w popiołach jest różny dla poszczególnych typów i gatunków roślin, z których są one uzyskiwane.

Obecnie, jeśli zna się skład chemiczny danego popiołu (i pozostałych surowców w zestawie), można określić prawdopodobny skład chemiczny szkła, do którego wytopu zastosowano ten popiół. Odwrotny proces wnioskowania możliwy jest w bardzo ograniczonym zakresie. Można co najwyżej określić grupę roślin (np. wodorosty, paprocie, rośliny halofitowe, drzewa, czasem nawet część drzewa), jednak taką konkluzję musi zawsze poprzedzać założenie, że użyty został jeden rodzaj popiołu. Popioły z różnych gatunków roślin śródziemnych (podobnie jak w przypadku roślin halofitowych) były często ze sobą mieszane. Proceder ten znany był już Herakliuszowi, który pisał o stosowaniu mieszaniny popiołów z paproci i rośliny zwanej *faina*²² [193, s. 212-213]. Mnich Teofil opisał natomiast użycie popiołu z drewna bukowego, zaznaczając, że mają to być polana (kłody), a więc drewno z pnia. W świetle źródeł pisanych oczywiste jest stosowanie w średniowieczu popiołów otrzymywanych z różnych roślin, a także ich mieszanin. Biringuccio [199, s. 127] pisał o porostach i paprociach, natomiast Agricola [202, s. 521] – że najlepszym surowcem jest

²² Roślina niezidentyfikowana, opisana przez Herakliusza jako małe drzewo rosnące w lasach.

„soda popiołowa”, „sól kuchenna” i „ług” z popiołu otrzymanego z przelotu (*Anthyllis L.*) lub innych solnych roślin i zaznaczył, że dopiero gdy nie są one dostępne, można stosować popiół otrzymany z drzew, przy czym na pierwszym miejscu wymienił popiół z dębu i ponownie podkreślił, że jedynie w przypadku gdy nie jest on dostępny, można zastąpić go popiołem z buku lub świerku. Zwrócił też uwagę, że przy użyciu tych popiołów drzewnych uzyskuje się szkło gorszej jakości. Mathesius wymienił popioły w następującej kolejności: dębowy, klonowy, bukowy, jodłowy i sosnowy, a także popiół z paproci [186, k. 276]. Jakub Haur w 1679 roku [215, 216] wymienił na pierwszym miejscu popiół z buku, a następnie – jako gorszego rodzaju – popioły z jodły, świerku i dębu.

Dość często spotykane w literaturze przedmiotu założenie, że w środkowej Europie w omawianym okresie powszechnie stosowano popiół z buku, jest trudne do obrony zarówno w świetle źródeł pisanych, jak i wyników badań palinologicznych. Uwzględniając jedynie wymienione już źródła pisane, buk rzeczywiście został wskazany jako najlepszy surowiec do otrzymywania popiołu w traktacie mnicha Teofila, który powstał zapewne w północno-zachodnich Niemczech. Kilka wieków później podobnego zdania był Haur, który spisał swoje obserwacje po powrocie z podróży, między innymi do Niderlandów i Niemiec. Zatem obie te informacje dotyczą mniej więcej tego samego regionu. Natomiast Agricola i Mathesius, związani przynajmniej częściowo ze szklarstwem czeskim, podają na pierwszym miejscu dąb. Wyraźne różnice w składzie chemicznym szkieł pochodzących z tych dwóch regionów (Nadrenia i Czechy), które zostaną omówione w dalszej części monografii, najprawdopodobniej odzwierciedlają nie tylko zróżnicowanie stosowanego zestawu szklarskiego, ale także popiołów. Coraz więcej wyników badań wskazuje, że w różnych regionach (i okresach) popiół był wytwarzany z różnych gatunków roślin i wcale nie tak rzadko był mieszany – wówczas jednym z jego komponentów mógł być, ale nie musiał, popiół z buku [198]. Popiół z buku – zawierający względnie duże ilości manganu – między innymi pozwalał na produkcję szkieł w różnych kolorach/odcieniach bez dodawania specjalnych substancji barwiących, o czym wspominał też mnich Teofil [195]. Popiół z buku nie jest natomiast najlepszym surowcem do wyrobu szkieł, które z założenia nie miały być barwione.

W średniowieczu, podobnie jak obecnie, rozmieszczenie różnych gatunków drzew i innych roślin nie było równomierne, co musiało mieć znaczący wpływ na ich dobór do produkcji popiołów. Zwrócił na to uwagę już Newton [266], choć zdaje się, że późniejsza literatura tego nie uwzględniała. Jak pokazują wyniki badań rodzajów i ilości pyłków w warstwach archeologicznych z okresu średniowiecza [267], buk rzeczywiście był gatunkiem rozpowszechnionym w Europie Północnej (czasem jego pyłki stanowią ponad 50% wszystkich identyfikowanych), za to rzadziej występował na południe od Alp (~5% wszystkich identyfikowanych pyłków) i dlatego popiół bukowy nie cieszył się popularnością na południu kontynentu. Buk też rzadziej występował na przykład w Anglii. W pewnych regionach Anglii, jak i w zachodniej oraz pół-

nocno-wschodniej Francji dość rozpowszechnionym gatunkiem w średniowieczu był dąb. W środkowej i wschodniej części kontynentu oraz na Półwyspie Iberyjskim w większej obfitości występowała sosna. W pracy Huntleya i Birksa [267] znalazły się mapy rozmieszczenia ponad 40 gatunków roślin występujących na początku drugiego tysiąclecia. Mają one oczywiście różną dokładność, co wynika ze specyficznej metodologii ich tworzenia, i trzeba je interpretować z pewną ostrożnością. Jednak mimo upływu ponad trzydziestu lat od wydania, publikacja ta pozostaje do dziś jedyną tego rodzaju, która obejmuje cały kontynent. W Polsce ukazała się praca o podobnym charakterze [268], która obejmuje swoim zakresem współczesne granice kraju i w której prezentowane są między innymi mapy rozmieszczenia poszczególnych gatunków roślin występujących 1000 i 500 lat przed przeprowadzeniem badań (z dokładnością ± 100 lat). Wynika z nich na przykład, że buk 1000 lat temu występował w dużej obfitości w południowej części kraju, w mniejszym zagęszczeniu wzdłuż granicy zachodniej oraz na Pomorzu Zachodnim, a centralny rejon Polski z Wielkopolską, Mazurami i ziemią białostocką był pod tym względem ubogi. 500 lat później obszary występowania buku zmniejszyły się jeszcze bardziej. Obecnie buk występuje jeszcze rzadziej, a na wschód od obecnej granicy Polski – bardzo rzadko [269]. Wynika z tego na przykład, że choć wschodnie tereny Rzeczypospolitej oraz Rosja były poważnym eksporterem popiołów i w późniejszym czasie potaży, to surowce te niekoniecznie (jeśli w ogóle) wytwarzano z buku. Innym dowodem potwierdzającym dość powszechne stosowanie w szklarstwie popiołów z innych drzew niż buk może być wzmianka Merretta, który oprócz Nowej Anglii wymienia Polskę i Rosję jako głównych dostawców „pot-ashes”, zaznaczając, że w przeważającej części są one jedlane i sosnowe [209, s. 322].

W średniowieczu czyszczenie popiołu mogło polegać wyłącznie na jego wizualnej kontroli, przesiewaniu oraz usuwaniu kamieni i innych większych niepożądanych elementów. Nie wiadomo też, czy w jakiś sposób usuwano z niego węgiel [182]. Zawartość węgla drzewnego w popiołach szacuje się na 8-20% [254]. Do zestawu szklarskiego wraz z popiołem wprowadzano więc cały szereg zanieczyszczeń. Popioły roślinne pozostawały w użyciu przez cały omawiany w tej książce okres.

Z czasem nauczono się je przetwarzać i uzyskiwać produkty czystsze i bardziej alkaliczne, a tym samym wydajniejsze w procesie wytwarzania szkła. Otrzymywano surowce, które nazywa się odpowiednio sodą i potażem, w zależności od rodzaju spopielonych roślin. Soda była produktem przetwarzania roślin halofitowych; produktem przetwarzania innych rodzajów roślin był potaż. Dla odróżnienia szkła wytwarzanych przy użyciu sody otrzymywanej z popiołów od szkła wyrabianych we wcześniejszych okresach przy użyciu sody mineralnej lub w późniejszych – przy użyciu sody otrzymywanej metodą Leblanca czasem napotyka się w literaturze przedmiotu termin *soda popiołowa*. Do wytwarzania szkła w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku nie wykorzystywano innej sody poza popiołową, a przynajmniej

obecnie nie dysponujemy żadnymi przesłankami pozwalającymi twierdzić przeciwnie. Dlatego w dalszej części książki pojęcie *soda* będzie równoważne terminowi *soda popiołowa*. Nie jest jasne, kiedy i gdzie w Europie po raz pierwszy zaczęto przetwarzać w opisany niżej sposób popioły roślinne. Polegał on na płukaniu popiołów wodą. W wyniku ekstrakcji składników rozpuszczalnych w wodzie uzyskiwano roztwór ługu, przede wszystkim sodowego (NaOH) i/lub potasowego (KOH). W literaturze przedmiotu proces ten nosi różne nazwy, na przykład filtrowanie, ługowanie czy po prostu płukanie. Najstarsza pisana wzmianka o procesie ługowania (wł. *liscivazione*) związana z wytwórczością szklarską, zachowana w rękopisie II *Tuscan Trattatello*, datowana jest przez Luigi Zecchina na drugą połowę XV wieku [270, s. 219]. Z datowaniem tym dyskutują Moretti i Toninato [185, s. 5-6], wskazując, że rękopisy II i III *Tuscan Trattatelli* (XIV-XV wiek) nie są zgodnie datowane przez wszystkich badaczy i że traktat może być starszy. Zwracają też uwagę, że datowanie rękopisu II *Tuscan Trattatello* przez Zecchina opiera się przede wszystkim na dacie „wynalezienia” *cristallo* przez Angelo Baroviera około 1450 roku²³. Także Jacoby [237] uważa, że datowanie Zecchina nie jest należycie udokumentowane, a wynalezienie *cristallo* było raczej procesem ewolucyjnym niż jednorazowym odkryciem. Verità [183, 249] całkowicie wyklucza możliwość wcześniejszego stosowania w szklarstwie procesu ługowania, podczas gdy Jacoby [237] sugeruje wcześniejszą datę jego wprowadzenia. Niektóre wyniki badań emalii szklanych także wskazują, że proces ługowania popiołów był prawdopodobnie znany i stosowany w emalierstwie (przynajmniej w kilku wyspecjalizowanych hutach na południu Francji) już we wczesnym XIV wieku [271]. Wyniki badań Cílovej i Woitscha [69] nad szkłem czeskim też sugerują możliwość wcześniejszego wykorzystywania produktów ługowania popiołów. Również Rohanová [272, s. 233] uważa, że potaż był używany w szklarstwie czeskim od XIV wieku, a być może nawet od późnego XIII wieku. Znane są także (nieliczne) znaleziska z epoki brązu z terenów Niemiec (była już o nich mowa w przyp. 21), do wytworzenia których zastosowano prawdopodobnie produkt ługowania popiołu drzewnego. Zagadnienie, kiedy i gdzie produkt ługowania popiołów został po raz pierwszy użyty do produkcji szkła, pozostaje wciąż nierozwiązane. Natomiast sam proces ługowania popiołów dobrze znano już dużo wcześniej, o czym świadczą rozmaite źródła, w których opisano procedury na przykład wytwarzania mydła (środków czyszczących). Opisy takie znajdują się między innymi we wspomnianych już manuskryptach *Mappae clavicula* [191, np. s. 70].

Historyczny proces ługowania popiołów i produkcji potaży nie jest wystarczająco dobrze rozpoznany. Nasza wiedza opiera się na próbach interpretacji szczątkowych informacji zawartych w niektórych źródłach pisanych, na czysto hipotetycznych lub rzadziej eksperymentalnych próbach jego rekonstrukcji

²³ Termin *cristallo* odnosi się do najlepszej jakości szkła wytwarzanego w Murano. Zob. dyskusję na s. 82-85.

oraz na analizie tekstów alchemicznych traktujących o procesach czyszczenia różnych substancji [273]. Proces ługowania popiołów i produkcji potaży był skomplikowany i wiele wskazuje na to, że przebiegał w różny sposób w różnych okresach i regionach. Jedną z hipotetycznych jego rekonstrukcji przeprowadzili w ostatnich latach czescy badacze Cílová i Woitsch [66-69, 274], a także Brain i Brain, wykorzystując w tym celu źródła archiwalne dotyczące szklarstwa angielskiego [273]. Pierwszym, podstawowym etapem było ługowanie popiołów wodą. Cílová i Woitsch twierdzą, że efektywne ługowanie mogło odbywać się przy użyciu zimnej wody, jednak nie podają, jakie składniki brali pod uwagę, oceniając efektywność procesu. Zdaniem czeskich badaczy w wyniku ługowania następowało rozdzielanie rozpuszczalnych w wodzie soli (głównie węglanów i siarczanów pierwiastków metali alkalicznych, takich jak Na i K) od nierozpuszczonych w wodzie pozostałości²⁴. Proces kontrolowano poprzez obserwację zmian barwy ekstraktu. Uzyskany roztwór o silnym odczynie alkalicznym gotowano aż do zupełnego odparowania i krystalizacji soli. Otrzymywano potaż, którego głównymi składnikami były rozpuszczalne w wodzie sole metali alkalicznych (w przypadku popiołów drzewnych – głównie sole potasu). Potaż ten mógł być, i od drugiej połowy XVII wieku często był, dodatkowo wyprażany. W wyniku tego procesu, zwanego też kalcynacją, następował dalszy rozkład niektórych składników z wydzieleniem substancji lotnych. Wszystkie etapy czasem wielokrotnie powtarzano, dzięki czemu powstawał coraz lepszej jakości produkt²⁵. Procesy ługowania mogły być prowadzone według różnych schematów, a finalny produkt zależał od zastosowanej procedury i warunków, w jakich była stosowana [273]. Ługowanie popiołów nie zawsze było jednakowo efektywne, jakkolwiek zawartości takich składników, jak Ca, P, Mg, Fe, Si, Al czy Mn, znacząco zmniejszały się w otrzymanym ekstrakcie w stosunku do ich zawartości w wyjściowym popiele. Przykładowe porównanie składu chemicznego popiołu z buku, świerku, paproci i *Salicorni* oraz otrzy-

²⁴ W niewielkim stopniu pewne znaczenie może mieć temperatura, w jakiej ten proces prowadzono. Na przykład rozpuszczalność węglanu potasu (K_2CO_3) w wodzie jest względnie duża (ok. 111 g/100 ml w temperaturze 20°C) i zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, natomiast rozpuszczalność węglanu wapnia ($CaCO_3$) w wodzie (przy swobodnym dostępie powietrza do roztworu) jest bardzo mała (ok. 6×10^{-4} g/100 ml w temperaturze 20°C) i wraz ze wzrostem temperatury (do około 100°C) jeszcze znacząco się zmniejsza [275]. Opisany w *Mappae clavicula* proces ługowania popiołów przeprowadzano przy użyciu gorącej wody [191, s. 70].

²⁵ Opracowanie metody kalcynacji przypisywane jest czasem Johannowi Rudolphowi Glauberowi i datowane na lata 1651-1653, kiedy pracował on w Kitzingen niedaleko Würzburga – zob. np. [48, s. 184]. Być może jest to najstarszy opis kalcynacji potaży, chociaż proces kalcynacji znany był już wcześniej w szklarstwie weneckim [185]. O stosowaniu dwóch głównych typów potaży, kalcynowanego i niekalcynowanego, pisał jeszcze pod koniec XVIII wieku we Francji Bosc d'Antic [22, np. s. 68].

Tabela 3. Skład chemiczny popiołów, potaży (sody) i nierozpuszczonej pozostałości po ługowaniu popiołu w przeliczeniu na tlenki [% wag.] – dane literaturowe. CO₂ nie oznaczano. b.d. – brak danych. < – poniżej granicy wykrywalności.

Roślina	Buk (pień)			Świerk (pień)		Paproć (orlica)		Salicornia	
Źródło danych	[69, tabela 2, próbka 1]		nierozpuszczona pozostałość po popiele	[69, tabela 2, próbka 1]		[69, tabela 2]		[157, tabela 2]	
Produkt przetworzenia rośliny	popiół	potaż		popiół	potaż	popiół	potaż	popiół	soda
[% wag.]									
SiO ₂	4,4	1,7	13,4	7,8	3,5	15,4	1,9	b.d.	b.d.
TiO ₂	0,1	<	0,3	0,3	0,1	0,2	b.d.	0,1	b.d.
Al ₂ O ₃	0,9	0,4	2,8	2,5	0,7	1,5	<	3,7	3,6
Fe ₂ O ₃	0,7	0,2	1,3	1,6	0,4	1,4	<	1,4	b.d.
MnO	9,8	0,7	11,8	13,3	0,8	0,4	b.d.	0,2	b.d.
MgO	9,0	0,8	13,5	7,9	0,6	5,6	0,1	28,1	b.d.
CaO	39,4	3,3	49,3	50,5	3,9	9,0	0,4	9,2	0,1
Na ₂ O	0,1	0,2	0,1	0,1	1,0	0,1	0,2	19,1	34,4
K ₂ O	29,0	88,8	1,7	11,6	83,0	46,9	82,6	3,1	5,0
P ₂ O ₅	3,3	0,2	4,7	2,4	0,3	10,7	3,1	b.d.	b.d.
SO ₃	2,1	3,3	b.d.	1,0	5,1	4,0	6,2	11,1	15,4
Cl	<	0,1	b.d.	<	0,3	4,1	5,2	29,4	40,8
BaO	0,8	0,1	0,9	0,6	b.d.	0,3	b.d.	b.d.	b.d.
ZnO	0,02	b.d.	0,03	0,09	b.d.	0,08	b.d.	0,03	b.d.
CuO	0,03	b.d.	0,04	0,04	b.d.	0,02	b.d.	b.d.	b.d.
Rb ₂ O	0,07	0,22	b.d.	0,03	0,28	0,19	0,23	0,004	0,008
SrO	0,13	b.d.	0,15	0,20	0,05	0,03	b.d.	0,12	< 0,05

many z nich potaży (w przypadku *Salicorni* – sody) przedstawiono w tabeli 3²⁶.

W tabeli 3 skład chemiczny dla uproszczenia przedstawiono w postaci tlenkowej. Niemniej w przypadku potaży większość jego składników występuje w postaci węglanów. Zawartość Cl pozostaje z reguły poniżej 1%. Jedynie w przypadku potażu z paproci jest wyższa, odzwierciedlając zwiększoną zawartość tego składnika w wyjściowym popiele. W przypadku sody udział węglanów w składzie chemicznym jest znacząco niższy, natomiast zawartość Cl przekracza 40%. Głównym składnikiem potaży otrzymanych ze spopielenia roślin śródlądowych jest, w przeliczeniu na tlenki, K_2O (> 80%). Z potażami przedostawały się do szkła bardzo niewielkie ilości takich składników, jak P_2O_5 , CaO i MgO, które stanowią istotne znaczniki pomocnicze w identyfikacji zastosowanych surowców alkalicznych podczas interpretacji wyników analizy chemicznej szkła. Okazuje się, że efektywność otrzymywania sody z popiołu z *Salicorni* wcale nie jest taka duża (wzrost zawartości Na_2O z 19,1% do 34,4%). Jak można było przypuszczać, we wszystkich zamieszczonych w tabeli przykładach (dla potaży i sody) znacząco zmniejsza się też względna zawartość SrO , a zwiększa Rb_2O , które także stanowią ważne markery pomagające w identyfikacji surowca alkalicznego. Porównanie składu chemicznego popiołu bukowego, potażu i nierozpuszczonej pozostałości po tym popiele pokazuje, że w wyniku procesu ługowania do ekstraktu przedostaje się jedynie niewielka ilość niepożądanych składników. Jednym z ważniejszych parametrów warunkujących ten proces jest pH roztworu ługu. Ten parametr ma na przykład duży wpływ na rozpuszczalność tlenków żelaza, na co zwrócili uwagę Brain i Brain [273]. Zauważyli oni, że chociaż w omawianym czasie nie znano pojęcia pH, to w pewnym zakresie potrafiono regulować stopień alkaliczności roztworu na przykład poprzez dodanie wapna, co znajduje, przynajmniej w Anglii, potwierdzenie w źródłach pisanych. CaO, identyfikowane obecnie w szklach angielskich drugiej połowy XVII wieku, z dużym prawdopodobieństwem pochodzi właśnie od tych dodatków regulujących alkaliczność roztworu ługu; zachowane receptury na te szkła nie wymieniają bowiem żadnego surowca wapiennego [273].

Wydajność procesu spopielenia drewna i paproci zależy od wielu czynników, przede wszystkim rodzaju i wilgotności rośliny, i jest różnie relacjonowana w literaturze. Niektórzy szacują ją w granicach 1-2% wag. [7, 8, 181, 182, 251], inni podają 0,1-0,5% [254]. Biorąc pod uwagę masę drewna użytego do spopielenia, wydajność całego procesu otrzymywania potażu utrzymywała się na poziomie setnych części procenta. W wyniku procesu kalcynowania masa potażu zmniejsza się już tylko w niewielkim stopniu. Aby otrzymać 1-5 kg popiołu, potrzeba było około jednej tony drewna, co oznaczało konieczność wycięcia ogromnych połaci lasów [254, 255]. Na podstawie kontraktów zawieranych pomiędzy właścicielami lasów i hut, przyjmuje się, że roczna

²⁶ Skład chemiczny produktów ługowania popiołów podają np. Stern i Gerber [254].

produkcja huty leśnej wynosiła od 10 do 15 ton szkła i trzeba było wyrąbać około 15 km² lasu, aby taka huta mogła działać (produkcja popiołu, drewno na opał, różne straty) [43]. Dewastacja lasów związana z pozyskiwaniem drewna musiała być więc ogromna, a szklarstwo nie było przecież jedynym odbiorcą drewna i popiołów. Zarówno te czynniki, jak i częsty niedobór lasów (na przykład wokół powstających katedr czy większych ośrodków miejskich) powodowały, że popioły stanowiły przedmiot wzmożonego handlu już w średniowieczu i wiele hut je sprowadzało [37, 45]. Oczywiście trzeba odróżnić małe huty produkujące na rynek lokalny od tych związanych z wielkimi przedsięwzięciami budowlanymi, huty leśne od zlokalizowanych wokół większych ośrodków miejskich, huty produkujące wyłącznie szkło okienne/witrażowe od hut wytwarzających proste naczynia codziennego użytku. Niemniej nawet w średniowieczu huty nie zawsze korzystały wyłącznie z zasobów okolicznych lasów. Już we wczesnym średniowieczu popioły na tereny niemieckie sprowadzano z Polski oraz innych miejsc położonych jeszcze bardziej na wschód. Ten proces kontynuowano w czasach nowożytnych, a przedmiotem handlu był nie tylko popiół, ale też potaż i soda. Popioły i potaże były przedmiotem wzmożonego handlu w całej Europie. Jeżeli soda była produktem importowanym w Europie Centralnej, a potaż był tu wytwarzany na szeroką skalę, to ta część kontynentu stanowiła główne źródło zaopatrzenia w potaż dla krajów Europy Zachodniej, a później też dla Ameryki [24, 209, 235, 276-283]. W XVIII wieku ważnym importerem potażu stały się także czeskie huty. Wydaje się, że jednym z istotnych czynników, który na to wpłynął, było ustanowienie w Czechach w 1754 roku nowych regulacji leśnych zakazujących między innymi spalania drewna leśnego na popiół [284]. Jak podaje Smrček [242], jedna czeska huta zużywała w tym czasie od 7 do 10 ton potażu rocznie.

W XVII wieku, a szczególnie w XVIII, pod różnymi nazwami, najczęściej związanymi z regionem produkcji i zastosowanym surowcem, występowała duża różnorodność potaży [274]. Nie zawsze można się zorientować, co w historycznych recepturach i zestawach szklarskich kryje się pod terminem *potaż*. Sprzedawane potaże były mieszane, jak i mieszane były surowce stosowane do ich produkcji; były też fałszowane na przykład przez dodawanie wapna [239]. W tym czasie wśród surowców używanych do produkcji potażu wymienia się też kamień winny.

Sól kamienna (chlorek sodu – NaCl)

W XVI-wiecznym traktacie Agricoli [202, s. 521] znajdujemy wzmiankę o używaniu „mineralnej soli kuchennej” i jest to prawdopodobnie najstarsza pisemna wzmianka o jej stosowaniu w szklarstwie. Na podstawie informacji przekazanej przez Mathesiusa [186, k. 276] można wnioskować, że sól ta była rutynowo dodawana do zestawu szklarskiego na początku drugiej połowy XVI wieku, przynajmniej w regionach, do których odwołuje się on w swoich kazaniach. Mathesius zauważył także, że najlepsze efekty osiągnęto dodając polską sól kamienną. Proceder dodawania NaCl do niektórych zestawów do wytopu

szkła przy zastosowaniu popiołu drzewnego potwierdziły wyniki badań [285]. Do dość powszechnego stosowania NaCl do produkcji szkła w Czechach i na Morawach przychyła się Smrček [71], a Rohanová [272, s. 234] twierdzi, że w XVII wieku na Morawach sól ta była dodawana niemal rutynowo. Nie wiadomo jednak, jak częsta była to praktyka i kiedy oraz gdzie ją wprowadzono. Nie można też z całą pewnością stwierdzić, że zawsze stosowano sól kamienną, a nie na przykład wykryształizowaną sól pochodzącą z zasolonych wód (np. na terenach nadmorskich). Otrzymywanie soli w taki sposób opisał między innymi Agricola [202, s. 487-502]. Wydaje się, że NaCl zaczęto dodawać do zestawu szklarskiego, gdy używany popiół drzewny zawierał za mało potasu (a więc charakteryzował się niewystarczającą alkalicznością, aby spełniać funkcję efektywnego topnika), na przykład gdy stosowano popiół z konarów, liści czy kory zamiast popiołu z pni drzew.

Saletra (azotan potasu – KNO_3)

Najstarsza pisemna wzmianka o użyciu saletry w szklarstwie europejskim pochodzi prawdopodobnie z manuskryptu III *Tuscan Trattatello*, datowanego na третią ćwierć XV wieku [286]. W literaturze alchemicznej, związanej z wytwarzaniem szkieł barwnych, wymieniana jest dużo wcześniej. Perski traktat Al-Raziego z X wieku jest tego przykładem [171]. Jednakże wśród surowców szklarskich do wytopu szkieł bezbarwnych w Europie pojawia się zapewne po raz pierwszy w drugiej połowie XVII wieku w Czechach. Saletra należała do jednych z najdroższych surowców szklarskich. Sprowadzano ją w postaci mineralnej z Azji, głównie z Chin i Indii. Jakkolwiek dużą jej część, jeśli nie większość, pozyskiwano w Europie, co najmniej od średniowiecza, wykorzystując naturalne gleby i inne podłoża bogate w związki azotowe lub też w sposób sztuczny wzbogacane w te związki (np. poprzez dodanie uryny). Wydaje się, że w XVI wieku saletrę uzyskiwano tą metodą już na szeroką skalę – niemniej jednak w tym czasie była ona jeszcze głównie wykorzystywana do produkcji prochu strzelniczego [287, s. 89 i 179]. Zagadnienia dotyczące metod pozyskiwania i sposobów wykorzystywania saletry omówiono dokładniej w rozdziale 4.2.

Saletra pełniła funkcję surowca alkalicznego. Stosowano ją samodzielnie lub w połączeniu z innymi surowcami o podobnym charakterze, na przykład z potażem. Ponadto wprowadzana do zestawu szklarskiego razem z arsenikiem (As_2O_3) stanowiła z nim bardzo wydajny układ utleniający i klarujący masę szklaną w szerokim zakresie temperatury [288; 289, s. 471-472].

Kamień winny

Kolejnym surowcem wprowadzającym do szkła alkalia był kamień winny. Był to osad pozostały w beczkach po leżakowaniu wina. Składał się głównie z winianu potasu ($KC_4H_5O_6$). Po wysuszeniu, wykorzystywano go jako dodatkowy składnik podnoszący alkaliczność szkła, a także jako pomocniczy składnik o właściwościach redukcyjnych. W środkowoeuropejskich recepturach na bezbarwne szkło występuje dość powszechnie od drugiej połowy XVII wieku.

Jednakże już w 1562 roku Mathesius wymienia kamień winny jako jeden ze składników zestawu szklarskiego w Czechach [186, k. 276]. W szklarstwie włoskim wykorzystywany był jeszcze wcześniej; pierwsze wzmianki pochodzą z około 1450 roku [290]. Kamień winny mógł być też kalcynowany. Verità zwraca uwagę, że kamień winny niekalcynowany stosowano jako czynnik redukcyjny, podczas gdy kalcynowany – jako surowiec alkaliczny do produkcji szkła luksusowego, wykorzystywanego między innymi do wytwarzania imitacji kamieni szlachetnych [290]. Moretti natomiast pisze, że kamień winny przygotowywano tak jak popioły roślinne, ale nie wyprażano „do końca”, aby zachować jego właściwości redukcyjne. Zawartość K_2O w kamieniu winnym wynosi około 25%, podczas gdy jego kalcynowany produkt zawiera prawie 70% tego tlenku [185, 291].

Surowce wapienne

Czas wprowadzenia osobnych surowców wapiennych w szklarstwie europejskim jest przedmiotem ożywionej dyskusji, podobnie jak zagadnienie dotyczące tego, co było źródłem CaO w niektórych szklach, do produkcji których nie stosowano takich surowców (np. [37, 55, 185, 249, 273, 290, 292, 293]).

Wśród surowców wapiennych znajdują się zarówno rozmaite skały wapienne, których głównym składnikiem jest węglan wapnia ($CaCO_3$), jak i dolomit, złożony przede wszystkim z węglanu wapnia i magnezu ($CaMg(CO_3)_2$), a także przetworzone już materiały, jak wapno palone (CaO), otrzymywane w wyniku prażenia skał wapiennych, czy wapno gaszone ($Ca(OH)_2$), będące produktem reakcji wapna palonego z wodą (gaszenia wapna palonego). Nie zawsze wiadomo, czy i w jakiej postaci dodawano ten surowiec [239]. Na przykład w Czechach w XVIII wieku wapień, najczęściej w postaci kredy, był powszechnie stosowany i dopiero w pierwszej połowie XIX wieku powoli zaczęło wypierać go wapno palone [224].

Niektórzy badacze dopuszczają możliwość stosowania osobnego surowca wapiennego w zestawie szklarskim już na przełomie XV i XVI wieku (np. [52, 55, 242]). Użycie kredy w zestawie szklarskim do produkcji bezbarwnego szkła naczyniowego poświadczane jest dopiero od drugiej połowy XVII wieku [294]. W źródłach weneckich brak jest wzmianek o surowcu wapiennym do produkcji szkła bezbarwnego aż do czasu wprowadzenia tam nowych receptur, co było związane z rozprzestrzenianiem się północnoeuropejskich technologii epoki baroku. Pochodzenie CaO w szklach typu *cristallo*, wytwarzanych przy użyciu sody popiołowej, stanowi do tej pory nierozwiązane zagadnienie. Istnieje wiele różnych hipotez próbujących wytłumaczyć to zjawisko [185, 249]. Verità [290, 293] uważa, że najbardziej prawdopodobnym źródłem CaO w tych szklach weneckich jest fryta (lub stłuczka) *vitrum blanchum* (szkła tańszego i nieco gorszej jakości; zob. dyskusję na s. 60 i 82-85), która mogła być mieszana z frytą *cristallo*. Brain i Brain wskazali ostatnio na możliwe zupełnie inne i dotychczas nierozważane w literaturze przedmiotu źródło CaO w szklach wytwarzanych przy użyciu produktów ługowania popiołów ([273], uwagi na s. 38).

Surowce odbarwiające

Najpowszechniej stosowanym surowcem odbarwiającym masę szklaną w omawianym okresie był braunsztyn (tlenek manganu – MnO_2)²⁷. Znany jest w szklarstwie od starożytności, a najstarsza wzmianka o jego dodawaniu do zestawu szklarskiego pochodzi od Pliniusza [295]. Od II wieku „mangan” stopniowo wypierał stosowany wcześniej w tym samym celu „antymon”. Na Bliskim Wschodzie obu składników używano jako odbarwiaczy aż do XIV wieku. Później braunsztyn stosowano prawie powszechnie jako podstawowy surowiec odbarwiający szkło. Niemniej jednak zdarzało się, że nawet niektóre szkła nowożytne odbarwiano za pomocą związków antymonu.

W szklarstwie weneckim braunsztyn znany jako *lapis manganensis* stosowany był już przed 1290 rokiem [237]. Agricola pisze o dodatkach braunsztynu (*lapis magnes*) zarówno do zestawów szklarskich, w skład których wchodziła soda, jak i do zestawów, których składnikiem był popiół drzewny [202, s. 521]. Natomiast współczesny mu Mathesius użycie braunsztynu wspomina jedynie w kontekście produkcji szkieł barwnych [186, k. 276]. Verità [290] wskazuje na praktykę (potwierdzoną w źródłach weneckich) dodawania braunsztynu już bezpośrednio do topionego szkła, a nie jako wyjściowego składnika zestawu szklarskiego – zawartość braunsztynu była wówczas regulowana doraźnie w zależności od potrzeb. Braunsztyn sprowadzano między innymi z Niemiec, Francji, Katalonii i Piemontu. Nie można wykluczyć, że przynajmniej pod koniec XVII wieku stosowano jako surowiec odbarwiający także arszenik.

Surowce odbarwiające eliminują lub neutralizują barwy wywołane obecnością w szkłe jonów Fe^{2+} . Odbarwiacze chemiczne utleniają te jony, natomiast odbarwiacze fizyczne wywołują barwy dopełniające do tych pochodzących od Fe^{2+} .

Arszenik (tlenek arsenu – As_2O_3)

W technologii szkła bezbarwnego w Europie Środkowej arszenik pojawia się po raz pierwszy w drugiej połowie XVII wieku w niektórych czeskich hutach [294, 296]. Jeśli chodzi o szklarskie źródła europejskie, najstarsza znana receptura, w której występuje arszenik, znajduje się w manuskrypcie z Montpellier z 1536 roku; dotyczy jednak szkła zielonego. W tym czasie był on też stosowany do wytwarzania niektórych emalii szklanych, co zostanie omówione w dalszej części książki. W literaturze alchemicznej dotyczącej wytwarzania szkieł barwnych znany jest od co najmniej X wieku (np. [171]).

Arszenik jest surowcem klarującym masę szklaną, szczególnie efektywnym w powiązaniu z saletrą [289, s. 471-472]. Wykorzystuje się go też czasem jako surowiec odbarwiający masę, do neutralizacji niebieskawo-zielonego odcienia

²⁷ W literaturze związanej z archeometrią i historią szkła terminu *braunsztyn* używa się zamiennie z terminem *piroluzyt* do określenia surowca mineralnego składającego się z MnO_2 . Braunsztyn jest rudą manganu, podczas gdy minerał piroluzyt jest jej głównym składnikiem.

powodowanego obecnością jonów Fe^{2+} . Być może tę jego właściwość wykorzystywano już w technologii szkła bezbarwnego od drugiej połowy XVII wieku [87]. Niemniej jednak w większości szkieł z tego okresu zawierających As występuje też Mn.

Boraks (uwodniony boran sodu – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks to uwodniony boran sodu, przedstawiany najczęściej wzorami $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Stanowi on więc oprócz boru także źródło niewielkiej ilości sodu. Od wczesnego średniowiecza stosowany był między innymi przez złotników. Sprowadzano go do Europy z Azji, głównie z Tybetu lub Kaszmiru, w postaci minerału. Jego wprowadzenie do produkcji szkła bezbarwnego sięga, podobnie jak w przypadku arszeniku i saletry, drugiej połowy XVII wieku. W środkowej Europie praktykowano stosowanie boraksu do wytwarzania szkła bezbarwnego w niektórych czeskich hutach [294, 296], jakkolwiek w produkcji niektórych szkieł barwnych znany był dużo wcześniej, o czym świadczą traktaty alchemiczne (np. [171]). Boraks przed użyciem prawdopodobnie kalcynowano [291].

Związki boru (głównie boraks i kwas borowy – H_3BO_3) jako surowce szklarskie do powszechnego stosowania w technologii szkła sodowego zaczęto doceniać dopiero pod koniec XIX wieku, głównie dzięki pracom Ernsta Abbégo i Otto Schotta. Wówczas zauważono, że dodanie tlenku boru znacząco zmniejsza wartość współczynnika rozszerzalności termicznej szkła. Nawet gdy jego zawartość w niewielkim stopniu przekracza 1%, proces topienia takiego szkła jest szybszy, szybciej następuje proces klarowania masy i obniża się temperatura topienia zestawu szklarskiego, wpływając na znaczną redukcję zużycia opału [289, s. 194; 297]. Ponadto dodanie tlenku boru wpływa na zwiększenie połysku powierzchni szkła [289, s. 203], co może tłumaczyć występowanie jego dodatku w różnych recepturach na szkło kryształowe w okresie baroku. B_2O_3 jest tlenkiem szklotwórczym. Jego lotność w procesie topienia zestawu może dochodzić do około 15%.

Surowce ołowiowe

Osobną grupę surowców tworzą związki ołowiu stosowane w szklarstwie od starożytności. W średniowieczu o szklach ołowiowych pisali Herakliusz [193] i mnich Teofil [195]. Szkło ołowiowe zawierające czasem nawet ponad 80% PbO wytwarzano w Europie Środkowej co najmniej do początku XIV wieku²⁸. Szkło to nie było bezbarwne; albo dodatkowo je barwiono, albo było silnie żółte²⁹. To zjawisko wykorzystywano na przykład w produkcji niektórych

²⁸ Syntetyczne omówienie szkła ołowiowego w Europie Środkowej do przełomu XIII i XIV wieku zob. [298].

²⁹ PbO nie jest składnikiem barwiącym szkło, ale szkło wysokoołowiowe zawsze ma żółtawy odcień. Na temat składu chemicznego wysokoołowiowych szkieł i surowców stosowanych do ich produkcji oraz ich pochodzenia w Europie Środkowej zob. m.in. [298-301].

witrażowych szkieł zielonych – znajdujemy w nich czasem nawet do 50% PbO (np. [88]). Ani Biringuccio, ani Agricola nie wspominają o wykorzystywaniu związków ołowiu do wytwarzania szkła, jednak włoskie manuskrypty już w XV wieku wymieniają związki ołowiu jako surowiec szklarski [185, 302]. Neri w jednej ze swoich receptur (receptura numer XIII) podał przepis na niebarwione szkło ołowiowe do wytwarzania naczyń dmuchanych. Takie szkło miało jednak „złocisto-żółtawy” odcień [302, s. 18]. Surowce ołowiowe zostały użyte po raz pierwszy w technologii bezbarwnego szkła naczyniowego zapewne dopiero w XVII wieku. W 1674 roku George Ravenscroft otrzymał patent na wytwarzanie szkieł kryształowych w Anglii i jemu właśnie powszechnie przypisuje się wynalezienie tak zwanego kryształu ołowiowego. Ołów w bezbarwnym szkłe angielskim pojawił się jednak przynajmniej kilka lat wcześniej³⁰. W drugiej połowie XVII wieku surowce ołowiowe wykorzystywano do wytwarzania bezbarwnego szkła naczyniowego także w Europie Środkowej, a w XVIII wieku stosowano je coraz powszechniej i we względnie większych ilościach. Wyjątkiem są tu Czechy, gdzie surowców ołowiowych używano bardzo rzadko. Występują one na przykład w spisie surowcowym huty w Gratzen (Nové Hradky) założonej w 1673 roku [294, 296], a ponadto ich użycie poświadczają niektóre wyniki analiz szkieł z drugiej połowy XVII wieku i z okresu około 1700 roku (zob. dyskusja w rozdz. 4.2 dotycząca wczesnych szkieł kryształowych). Natomiast w XVIII wieku spotykamy je zaledwie w kilku czeskich recepturach [225].

Stłuczka szklana

Oprócz wspomnianych już surowców, zwykle w skład zestawu szklarskiego wchodziła jeszcze stłuczka szklana. Jednak w średniowieczu nie ma o niej żadnych pisemnych informacji, także w źródłach włoskich. Ponieważ z technologicznego punktu widzenia użycie stłuczki wydaje się niezbędne, przypuszcza się, że jej stosowanie stanowiło tak powszechną i oczywistą praktykę, że nie trzeba było o tym wspominać [185]. Chociaż o jej użyciu pisał w XVI wieku Mathesius [186, k. 276], to rzadko pojawiały się o niej wzmianki nawet w recepturach i książkach o technologii szklarskiej z XVII i XVIII wieku [22, s. 82-83; 222; 224]. Stłuczka mogła stanowić nawet 30-50% wag. zestawu szklarskiego [217, 218] i mogła być stłuczką „własną” lub „obcą”.

3.2.2. Zestaw szklarski

W omawianym okresie zestaw szklarski musiał zawierać co najmniej dwa składniki; jeden z nich wprowadzał krzemionkę, a drugi pełnił funkcję topnika. Opisy takich dwuskładnikowych zestawów znajdują się w XII-wiecznych traktatach Herakliusza [193, vol. I, s. 166-257] i mnicha Teofila [195]. Z czasem

³⁰ Na temat początków angielskiego szkła ołowiowego zob. m.in. [232, 291, 303-305], a szkła ołowiowego w Wenecji zob. [306].

zestawy ulegały modyfikacjom, wprowadzano do nich nowe surowce, zmieniały się proporcje, w jakich były one mieszane.

Mnich Teofil pisał o zestawie składającym się z 1 części piasku i 2 części popiołu bukowego. Niewątpliwie proporcja ta musiała zostać określona doświadczalnie jako optymalna, a w ustaleniu jej uwzględniono nie tylko temperaturę wytopu, ale też inne czynniki. Okazuje się, że stosowanie takiego zestawu stanowiło pewien kompromis między oszczędnością w zużyciu drewna opałowego i tego zużytego do spopielenia a temperaturą wytopu [182, 251]. Proporcja ta rzeczywiście okazuje się optymalna, gdy z piaskiem mieszany jest popiół z buku czy paproci, mimo że zwiększenie ilości tych popiołów w zestawie pozwala na dalsze obniżenie temperatury wytopu. W przypadku popiołów z innych drzew/roślin te optymalne proporcje nie muszą być takie same, co jest konsekwencją różnic występujących w ich składzie chemicznym. Na przykład dla popiołu z dębu ta proporcja może osiągać wartość 2,5 części popiołu do 1 części piasku, jednakże dalsze zwiększanie ilości tego popiołu w zestawie spowodowałoby już konieczność podwyższenia temperatury wytopu, co tłumaczy się między innymi relatywnie wysoką zawartością CaO w popiele z tego drzewa [182, 251].

Nie wiadomo, jakie zestawy szklarskie stosowano w Europie Środkowej w okresie od XII do XVI wieku, gdy powstawały pierwsze opisujące je drukowane traktaty (zob. s. 18). Na podstawie interpretacji technologicznej wyników analiz szkła stawiane są różne hipotezy dotyczące stosowanych surowców i proporcji, w jakich je mieszano. Wedepohl [39] uważa, że ta proporcja piasek:popiół mogła się wahać od 1:1 do 2:1. Hartmann [55], a także Smrček [72] sugerują, że od pewnego momentu stosowano osobny surowiec wapienny. Hartmann, badając niektóre niemieckie szkła z około 1500 roku, doszedł do wniosku, że osobny surowiec wapienny mógł stanowić około 20% masy zestawu używanego do ich produkcji. Część badaczy wskazuje na możliwość stosowania już w późnym średniowieczu oprócz popiołu także potażu jako dodatkowego surowca alkalicznego [54, 69, 254].

W powstałych w XVI wieku źródłach znajdujemy już opisy zestawów szklarskich zawierających oprócz piasków i popiołów także sole otrzymywane w wyniku ich ługowania oraz sól kamienną, braunsztyt i kamień winny. Porównanie tych zestawów wskazuje, że wówczas zdawano już sobie sprawę, także w północnej części kontynentu, z różnic w efektywności różnych topników mieszanych z piaskiem. Stosując sole uzyskane w wyniku ługowania popiołów i odparowywania tak otrzymanego ekstraktu, do zestawu można było włożyć więcej piasku niż w przypadku użycia nieprzetworzonego popiołu. Nastąpiło więc wyraźne rozróżnienie zestawów zawierających jako źródło alkaliów tylko popiół i zestawów zawierających produkty jego ługowania. W tych drugich udział surowca krzemianowego jest z reguły dużo wyższy i w szklach z nich uzyskanych identyfikuje się dziś często więcej SiO_2 .

W drugiej połowie XVII wieku wprowadzono w szklarstwie środkowo-europejskim zupełnie nowe surowce, takie jak saletra, arszenik czy boraks. Najprostsze zestawy szklarskie wciąż składały się z 3-4 komponentów, ale były i takie, w skład których wchodziło ich dużo więcej. Liczba różnorodnych zestawów szklarskich od tego czasu gwałtownie rosła. Ich przykłady opisuje Kunckel w dwóch traktatach wydanych w odstępie zaledwie 10 lat [212-214]. XVII i XVIII wiek są to stulecia charakteryzujące się olbrzymią różnorodnością zestawów szklarskich. Tylko w Czechach od XVII do pierwszej połowy XIX wieku spotykamy aż 11 typów zestawów szklarskich, a każdy typ obejmował wiele różnych receptur [72].

Omawiając w wielkim skrócie zagadnienie zestawów szklarskich, trzeba uwzględnić pojawianie się w nich od czasu do czasu surowców ołowiowych, które mogły być też wykorzystywane jako topniki, a w pewnych okresach nawet jako jedyne topniki.

Tabela 4. Hipotetyczny skład chemiczny szkła [% wag.] obliczony dla proporcji: popiół bukowy – 2 części i piasek – 1 część, zgodnie z recepturą podaną przez mnicha Teofila. Źródło: [182, tabela II, s. 151].

Tlenek	Hipotetyczny skład chemiczny szkła, gdy proporcje zestawu szklarskiego obliczone są na podstawie części objętościowych	Hipotetyczny skład chemiczny szkła, gdy proporcje zestawu szklarskiego obliczone są na podstawie części wagowych
	[% wag.]	
SiO ₂	88,531	42,100
TiO ₂	0,009	0,046
Al ₂ O ₃	0,124	0,644
MgO	0,965	4,873
CaO	4,316	21,788
Na ₂ O	0,165	0,833
K ₂ O	2,775	14,008
P ₂ O ₅	2,120	10,703
Fe ₂ O ₃	0,130	0,658
MnO ₂	0,861	4,346

W źródłach pisanych, szczególnie tych średniowiecznych, nie ma informacji, czy podane ilości surowców wkładanych do zestawu były odmierzane wagowo czy objętościowo. W tabeli 4 przedstawiono hipotetyczne składy chemiczne szkła wytworzonego z zestawu, którego komponenty mieszano by odpowiednio w proporcjach objętościowych i wagowych [182, 307]. Szkło zawierające ponad 80% krzemionki nie mogłoby zostać wytopione w omawianym

okresie historycznym ze względu na względnie niskie temperatury uzyskiwane wówczas w piecach. Surowce wprowadzane do zestawów szklarskich musiały więc być odmierzane w częściach wagowych.

Ponadto, ponieważ wiele surowców wykazywało właściwości higroskopijne, sposób ich przygotowania, przechowywania, a także warunki klimatyczne i wiele innych czynników wpływało na zawartość poszczególnych składników w szkłe. Innymi słowy, stosując taki sam zestaw, można było otrzymać szkła, w których poszczególne składniki pozostawały w nieco innych proporcjach względem siebie.

3.3. INTERPRETACJA WYNIKÓW ANALIZY SKŁADU CHEMICZNEGO SZKIEŁ HISTORYCZNYCH

3.3.1. Uwagi wstępne

Skład chemiczny szkła zależy przede wszystkim od składu chemicznego zastosowanych do jego produkcji surowców oraz wzajemnych proporcji, w jakich zostały one użyte. Surowce szklarskie, nawet w czasach nam współczesnych, rzadko są substancjami chemicznie czystymi. Zawierają z reguły pewne składniki niepożądane z punktu widzenia technologii szkła, które stanowią zanieczyszczenia. Przykładem mogą być związki żelaza występujące w piaskach szklarskich.

Surowce stosowane w czasach historycznych zawierały większą różnorodność i często dużo większe ilości zanieczyszczeń. Śledząc zmiany składu chemicznego szkła, jakie obserwujemy od czasów średniowiecza do XVIII wieku, zauważamy wyraźny postęp w metodach selekcji, przygotowywania, a także przetwarzania tych surowców, choć są to zmiany raczej skokowe niż ewolucyjne i bardzo nierównomiernie występujące na mapie Europy. Ich wpływ na jakość szkła i jego skład chemiczny widoczny jest szczególnie w późnym średniowieczu i czasach wczesnonowożytnych, kiedy to coraz powszechniejsze stawało się różnicowanie wytwarzanego szkła pod względem jakości (a w konsekwencji także i ceny). Do produkcji szkielej najlepszej jakości stosowano ściśle określone wyselekcjonowane surowce, często pochodzące z określonego źródła, a ich dalsze oczyszczenie, przygotowanie czy przetworzenie odgrywało coraz większą rolę w procesie wytwórczym szkła.

Abstrahując od problemu zanieczyszczeń, wiele surowców stosowanych w omawianym okresie z reguły było substancjami wieloskładnikowymi. Przykładem jest choćby popiół roślinny używany w charakterze topnika. Jego rolą było przede wszystkim obniżenie temperatury topienia zestawu szklarskiego, ale nie tylko.

Surowce (i poszczególne związki wchodzące w ich skład) charakteryzują się różną rozpuszczalnością i lotnością, ulegają rozkładowi i reagują ze sobą nawzajem, tworząc nowe związki. W tych zjawiskach i procesach ważną rolę

odgrywa temperatura i jej zmiany w czasie w procesie topienia zestawu. Duże znaczenie miał też etap frytowania. Inne czynniki wpływające na skład chemiczny szkła (choć w mniejszym stopniu na jego skład pierwiastkowy) są to między innymi dostęp tlenu w trakcie wytopu (regulowany na przykład poprzez użycie otwartych lub zakrytych donic, mieszanie masy szklanej itp.) czy stosowanie dodatkowych surowców pomocniczych, jak choćby tych o właściwościach redukcyjnych (np. węgla)³¹, wpływających także na zmianę rozpuszczalności niektórych składników szkła. Takich czynników jest wiele. W przypadku szkła historycznych nie udaje się czasem nawet ich określić. Warunki procesu wytwarzania szkła w czasach historycznych są w większości przypadków nieznane albo wiadomo o nich bardzo niewiele. Przedmiotem naszego bezpośredniego poznania może być jedynie skład chemiczny szkła, jakim go dziś znajdujemy. Wieloskładnikowość surowców, wszystkie możliwe ich zanieczyszczenia, odmienności w składzie odzwierciedlające różnice w procesach produkcyjnych stanowią dzisiaj informacje o kapitalnym znaczeniu dla badacza szkła. Wiedza ta pozwala mu nie tylko na przypisanie danego szkła do określonego typu, ale też na próbę określenia z czego, jak, gdzie i kiedy zostało wytworzone. Wyczerpująca odpowiedź na te pytania możliwa jest w większości przypadków jedynie w powiązaniu z wiedzą teoretyczną (m.in. archeologiczną, historyczną, technologiczną). Takie interdyscyplinarne zintegrowane podejście stanowi dziś z reguły najlepszą drogę w badaniach nad szkłem historycznym.

Istotne miejsce w tych rozważaniach zajmuje właściwa interpretacja źródeł piśmienniczych zawierających wiele terminów, których znaczeń nie zawsze jesteśmy w stanie poprawnie odczytać. Badania nad takimi źródłami stanowią w praktyce oddzielną dziedzinę nauki. Jednym z ciekawszych przykładów jest próba interpretacji tekstów dotyczących szklarstwa, zapisanych pismem klinowym, pochodzących ze starożytnej Mezopotamii [308]. Niemniej jednak interpretacja źródeł średniowiecznych i nowożytnych, w tym źródeł o charakterze alchemicznym, nie jest przedsięwzięciem łatwym i wciąż pozostawia duży margines niepewności. Nie tylko nie zawsze znamy znaczenia określonych historycznych terminów, ale mamy też do czynienia z tymi samymi terminami stosowanymi przez stulecia, choć w innym znaczeniu (np. [309])³².

Przed rozpatrzeniem zagadnień dotyczących interpretacji składu chemicznego szkła i prób ich typologii na podstawie znajomości tego składu, w skrócie zostanie przedstawiona problematyka analizy szkła. Jakakolwiek interpretacja

³¹ Nie wiadomo kiedy zaczęto stosować w szklarstwie specjalne dodatki o właściwościach redukcyjnych. Zapewne znane były już w starożytności. Na przykład żółtko jaj, wyciągi z rogów czy węglan amonu wymieniane są już w X wieku, między innymi przy okazji omawiania metod wytwarzania imitacji kamieni szlachetnych [171].

³² O zagadnieniu tym w odniesieniu do szklarstwa pisał już w 1785 roku Torzewski [21, s. 106].

bez wątpienia traci sens, jeśli rozpatrywane wyniki analizy nie są wiarygodne, porównywalne i prawidłowo przedstawione.

3.3.2. Analiza składu chemicznego szkła

Pierwszą znaną analizę chemiczną szkieł zabytkowych przeprowadził Martin Heinrich Klaproth (1743-1817). Wykonał on analizy trzech próbek mozaikowego szkła rzymskiego z willi Tyberiusza na Capri, których wyniki ogłosił w 1798 roku [310]. W owym czasie znano niewiele ponad dwadzieścia pięć pierwiastków. Przez kolejne dziesięciolecia ich liczba rosła, równocześnie zmieniały się i doskonaliły metody analityczne. Wiele wyników opublikowanych w dziewiętnastym stuleciu, ale też niektóre pochodzące z pierwszej połowy XX wieku, budzi dziś rozmaite zastrzeżenia lub wymaga przynajmniej komentarza. Zastrzeżenia te z reguły nie wiążą się z zarzutem nierzetelności autorów analiz; dotyczą one raczej ówczesnych ograniczonych – w porównaniu z dzisiejszymi – możliwości analitycznych oraz stanu wiedzy. Wystarczy wspomnieć, że gdy Klaproth przeprowadzał swoje analizy, nie znano sodu i potasu³³, nie mógł więc badać ich zawartości. Wiele wyników analiz wykonanych mniej więcej do połowy XX wieku zostało zebranych i omówionych między innymi przez Turnera [5, 311], Caleyę [35] i Bezborodova [7, 8]. Badacze ci zwrócili uwagę na występujące nieścisłości wyników. Wskazali na przykład na uzyskiwane zaniżone zawartości CaO i zawyżone w przypadku Al_2O_3 [35, s. 54; 311].

Lata sześćdziesiąte i siedemdziesiąte ubiegłego wieku przyniosły dość nagły wzrost zainteresowania składem chemicznym szkieł historycznych. Wiązało się to między innymi z rozwojem badań nad metodami utylizacji odpadów radioaktywnych, a dokładniej nad metodami ich zeszkliviania. Przy okazji stworzono wówczas pierwsze duże programy badań nad szkłem historycznym dotyczące między innymi średniowiecznych witraży. Mniej więcej w tym czasie do analiz szkieł historycznych zaczęto też powszechniej stosować nowe metody fizykochemiczne. Stosunkowo wyczerpujący przegląd współcześnie wykorzystywanych metod analiz szkieł historycznych oraz ich zastosowań zawarty jest w pracy *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, wydanej pod redakcją Janssensa [312].

³³ Przed 1750 rokiem znano jedynie 15 pierwiastków, do 1800 roku – 26, a przed 1900 rokiem rozpoznawano już 73 pierwiastki [20]. W czasach Klaprotha nie znano jeszcze sodu i potasu, pomimo że już w 1702 roku Georg E. Stahl (1659-1734) zaobserwował różnicę występującą między kryształami sody i potażu, co teoretycznie pozwalało na definitywne rozróżnianie dwóch podstawowych surowców alkalicznych stosowanych w szklarstwie tego okresu. Ta obserwacja nie była jednak związana z rozróżnianiem pierwiastków Na i K, które zostały odkryte przez Humphry Davy'ego (1778-1829) dopiero w 1807 roku.

Poniżej omówiono jedynie wybrane zagadnienia związane ze stosowaniem kilku metod analizy pierwiastkowej, których wyniki stanowią większość wśród opublikowanych w literaturze przedmiotu w ostatnich dziesięcioleciach.

Gdy przeglądamy wyniki analiz, uwagę zwraca wyraźna dysproporcja w stosowaniu różnych metod w różnych okresach, a nawet w różnych krajach. Jeśli w połowie XX wieku dominowała analiza spektralna (spektralna analiza emisyjna, analiza spektrograficzna, analiza widmowa; ang. *optical emission spectroscopy*), to pod koniec tego stulecia większość opublikowanych analiz wykonano przy wykorzystaniu mikroanalizy rentgenowskiej z użyciem sondy elektronowej (ang. *electron probe microanalysis*), metody wciąż powszechnie stosowanej. Natomiast wśród względnie nowych metod fizykochemicznych współcześnie coraz częściej wykorzystywana jest spektrometria mas z jonizacją próbek w plazmie indukcyjnie wzbudzonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS, ang. *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*).

Od lat trzydziestych XX wieku wśród metod stosowanych w analizie szkieł historycznych ważne, jeśli nie najważniejsze miejsce zajmuje wspomniana analiza spektralna w połączeniu z fotometrią płomieniową (ang. *flame photometry*), wykorzystywana jako metoda komplementarna do oznaczania zawartości alkaliów. Analiza spektralna po raz pierwszy została wykorzystana do badania starożytnych i średniowiecznych szkieł w drugiej połowie lat trzydziestych, a wyniki opublikowali w swoich artykułach tacy badacze, jak C.G. Seligman, H.C. Beck, M. Farnsworth czy P.D. Ritchie. Pozostała ona w użyciu w wielu krajach – w tym także w Polsce – jako rutynowa metoda do badania szkieł historycznych prawie do końca wieku (m.in. [9, 130, 313-316]). Ze względu na dużą liczbę opublikowanych w literaturze przedmiotu wyników analiz przeprowadzonych tą metodą ważne wydaje się zwrócenie uwagi na przynajmniej kilka zagadnień.

Opublikowane zawartości SiO_2 obliczano jako różnicę pomiędzy 100% a sumą wszystkich innych oznaczonych składników, z uwzględnieniem tak zwanej straty prażenia. Zawartość krzemionki, chloru i siarki nie była oznaczana, a zawartość fosforu nie była oznaczana rutynowo. Brill [9, vol. 2, s. 6] zwraca uwagę na fakt, że błąd przy zastosowaniu tej procedury liczenia zawartości SiO_2 był niewielki, natomiast poważną wadą tej metody analitycznej był brak informacji o zawartości Cl i S. W przypadku analiz Brilla, które w większości dotyczyły szkieł starożytnych wytwarzanych bez używania popiołów drzewnych, pominięcie fosforu nie wpływało znacząco na obliczenia zawartości SiO_2 . W przypadku średniowiecznych szkieł witrażowych, przeważnie wytwarzanych przy użyciu takiego popiołu, Brill dodatkowo oznaczał zawartość fosforu i uwzględniał ją przy obliczaniu zawartości SiO_2 . Zupełnie inaczej przedstawia się sytuacja w krajach Europy Wschodniej i Środkowej, gdzie zawartość fosforu nie była oznaczana (może poza pojedynczymi przypadkami), niezależnie od typu badanego szkła. W przypadku potasowych szkieł popiołowych, przy rzeczywistej zawartości SiO_2 w szkłe w niewielkim stopniu prze-

kraczącej 40%, błąd wyników końcowych tych obliczeń może być znaczący. Jeśli zawartość chloru rzadko przekracza w szkłe 1%, a siarki – dziesiąte części procenta, to zawartość P_2O_5 w szklach wytwarzanych przy użyciu takiego popiołu może być kilkuprocentowa. Jednak podstawową wadą tych analiz nie jest niedokładność w obliczeniach zawartości krzemionki, ale brak jakiejkolwiek informacji o zawartości fosforu – podstawowego znacznika dla identyfikacji potasowych szkieł popiołowych. Wydaje się, że autorzy wielu badań, w których nie oznaczano zawartości fosforu, nie zdawali sobie sprawy z jego obecności w szkłe historycznym i jej znaczenia. Dopiero w późniejszych publikacjach z końca XX wieku pojawiają się informacje o sumarycznej zawartości SiO_2 i P_2O_5 , zamiast poprzednio podawanej zawartości SiO_2 . Brak wyników oznaczania zawartości fosforu dziwi tym bardziej, że już na początku lat pięćdziesiątych Geilmann i Jenemann [317] opublikowali wyniki swoich badań nad środkowoeuropejskim szkłem średniowiecznym i stwierdzili w nim kilkuprocentową zawartość P_2O_5 . Przeprowadzenie analizy spektralnej wymagało pobrania względnie dużej próbki, a uzyskany wynik dotyczył średniej zawartości poszczególnych składników w całej próbce. Możliwości pobrania jej z obiektu historycznego były (i wciąż są) obciążone wieloma restrykcyjnymi ograniczeniami. Próbka taka często była niejednorodna, na przykład w jej skład mogły wchodzić niewidoczne nieuzbrojonym okiem warstwy skorodowane (powstałe w wyniku procesów korozyjnych szkła). Ich obecność w próbce odzwierciedla między innymi wartość tak zwanej straty prażenia. Czasami wartość ta uwzględniana była w końcowych obliczeniach zawartości poszczególnych składników szkła, ale często nie była w ogóle podawana lub brana pod uwagę. Publikowany uśredniony skład chemiczny próbki nie odpowiadał w takim przypadku składowi chemicznemu materiału, z którego wykonano badany obiekt.

Przynajmniej od lat sześćdziesiątych XX wieku zaczęto do analizy składu pierwiastkowego zabytkowego szkła wykorzystywać spektrometrię promieniowania rentgenowskiego [318, 319]. W klasycznej wersji rentgenowska analiza fluorescencyjna (XRF, ang. *X-ray fluorescence*) opiera się na pomiarze natężenia linii charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego niektórych pierwiastków wchodzących w skład próbki, wzbudzonego promieniowaniem rentgenowskim lub gamma. Do wzbudzania charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego pierwiastków wykorzystuje się też bombardowanie elektronami i cząstkami naładowanymi. Wiązkę wzbudzającą można skupiać, dzięki czemu analizę można przeprowadzać w mikroobszarach. Wykorzystywanych jest wiele różnych układów pomiarowych, zarówno ze względu na stosowane źródło promieniowania wzbudzającego, metodę analizy widma, wielkość obszaru analizowanego, jak i inne parametry. Wiele prac dotyczy stosowania tych metod jako powierzchniowych, nieniszczących. W ostatnich latach rozpowszechniło się stosowanie przenośnych, a nawet podręcznych układów pomiarowych wyposażonych w zminiaturyzowane lampy rentgenowskie, przy-

datnych także do badań *in situ* [320]. Metoda XRF z powodzeniem wykorzystywana jest do nieniszczących badań powierzchniowych (np. [81, 82, 321, 322]). Ważne miejsce zajmuje mikroanaliza rentgenowska z wykorzystaniem sondy elektronowej – od dziesięcioleci powszechnie stosowana metoda analizy szkieł historycznych (np. [9, vol. 2, s. 5; 323-328]). W literaturze przedmiotu najczęściej występuje ona pod takimi akronimami, jak SEM-EDS (ang. *scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry*), SEM-WDS (ang. *scanning electron microscopy-wavelength dispersive spectrometry*), EPMA (ang. *electron probe microanalysis*). Powszechność tej metody wynika między innymi z jej nieniszczącego charakteru, możliwości analizy mikroobszarów oraz – w większości przypadków – z możliwości użycia spektrometru wstecznie rozproszonych elektronów (BSE, ang. *back scattered electrons*).

Obecnie coraz powszechniej stosowaną metodą analizy szkieł historycznych jest LA-ICP-MS. Metoda ta jest komplementarna względem mikroanalizy rentgenowskiej lub jest stosowana samodzielnie (np. [329-334]). Pozwala na oznaczanie zawartości dużej liczby pierwiastków, w tym pierwiastków lekkich, takich jak bor, możliwość analizy którego za pomocą innych stosowanych metod jest bardzo ograniczona. Metoda ta, w porównaniu z innymi powszechnie stosowanymi metodami analitycznymi, charakteryzuje się dużo niższymi granicami wykrywalności dla większości pierwiastków, dzięki czemu stosuje się ją także do analizy pierwiastków śladowych. Pozwala też na uzyskanie informacji na temat obecności poszczególnych izotopów trwałych.

Z punktu widzenia badań szkieł historycznych podstawowe różnice występujące między poszczególnymi metodami analitycznymi dotyczą przede wszystkim analizowanych pierwiastków, granic ich wykrywalności oraz wielkości i sposobu przygotowania próbki (lub powierzchni analizowanego obiektu).

Ponad pół wieku temu Brill [319] omówił dwa podstawowe podejścia w badaniach szkieł historycznych. Do dziś nie straciły one na znaczeniu i można je obecnie spróbować opisać w następujący sposób. Pierwsze z nich polega na dokładnej i wszechstronnej analizie pojedynczego obiektu lub grupy obiektów blisko ze sobą powiązanych, o których nasza wiedza jest często bardzo ograniczona. Z reguły wykorzystuje się w tym celu wiele różnych metod badawczych. Drugie podejście wiąże się z analizą dużej liczby obiektów, wśród których znajdują się także te o dobrze rozpoznanej technologii i proveniencji. W tym przypadku w pierwszym etapie badań często wykorzystuje się metody przesiewowe, a samo badanie polega na identyfikacji określonych znaczników. Pozwala to na zaliczenie badanego obiektu do określonej grupy lub wykluczenie jego przynależności do niej.

Dobór metody badawczej zdeteterminowany jest celem i zakresem badań. Niemniej jednak na jej wybór ma też między innymi wpływ rodzaj obiektu szklanego (np. szkło okienne, naczynie, biżuteria, obiekt archeologiczny lub pochodzący z kolekcji historycznej), jego wartość, wielkość, grubość, możli-

wość transportu do laboratorium, możliwość pobrania próbki, możliwość ingerencji w jego powierzchnię (często o charakterze niszczącym lub przynajmniej mikroniszczącym). Ważnymi czynnikami są też koszty badań, dostęp do aparatury badawczej, doświadczenie zespołu badawczego, dostęp do materiałów odniesienia itd. Często podstawowym problemem jest konieczność przyjęcia rozsądnego kompromisu między tymi wszystkimi czynnikami a pożądaną informacją.

Żadna z metod badawczych nie jest uniwersalna. Z jednej strony techniki analityczne użyteczne do rozwiązania jednego problemu niekoniecznie są użyteczne do rozwiązania innych. Z drugiej strony ten sam problem często można rozwiązać przy użyciu różnych technik. W każdej sytuacji dokładna znajomość technik i ich możliwości badawczych stanowi podstawę wyboru metody właściwej dla danego przypadku [312, 335].

Dla uwiarygodnienia wyników bardzo ważne jest stosowanie odpowiednich materiałów odniesienia (ang. *secondary reference materials*), na co zwrócił uwagę już na początku lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku między innymi Turner [311]. Obecnie najczęściej używanymi są materiały przygotowane przez The Corning Glass Works i The Corning Museum of Glass w USA, pod kierunkiem dr. R. Brilla – *Corning Reference Glasses A, B, C i D* (zob. [9, vol. 2, Appendix A; 319; 336-339]). Ponadto dostępnych jest kilka innych bardzo użytecznych szklanych materiałów odniesienia opracowanych między innymi w Stazione Sperimentale del Vetro S.c.p.A. Wenezja we Włoszech, Sklářský ústav Hradec Králové s.r.o. w Czechach, Society of Glass Technology czy Pilkington Glass w Wielkiej Brytanii (m.in. European Science Foundation Glass Reference Materials – zob. [340]). Corning EPMA Standard Glasses (Department of Material Sciences, Smithsonian Institution, Washington DC, USA) zostały specjalnie opracowane jako materiał odniesienia do mikroanalizy szkieł [341]. Dość powszechnie stosuje się też niektóre szkła opracowane przez National Institute of Standards & Technology w USA. Poszczególne materiały odniesienia różnią się składem chemicznym, formą, jednorodnością i wieloma innymi parametrami.

Coraz większa liczba opublikowanych wyników analiz szkieł historycznych wykonywanych różnymi metodami, za pomocą których otrzymywane są wyniki odnoszące się do różnych pierwiastków analizowanych z różną dokładnością i przy różnych granicach ich wykrywalności, sprawia, że praca nad takim zespołem danych jest wyjątkowo trudna. Nie zawsze też wyniki uzyskane przy użyciu różnych metod analitycznych są w pełni porównywalne. Dość częstą praktyką jest publikowanie wyników normalizowanych do 100%. W niektórych przypadkach wyniki normalizowane są właśnie w celach porównawczych, w innych – normalizacja wynika z zastosowanego programu obliczeniowego i/lub charakterystyki metody analitycznej. Normalizacja oczywiście ułatwia porównywanie wyników analiz większej liczby szkieł, jednak niesie ze sobą pewną dozę niepewności związaną na przykład z pytaniami, jaka była rzeczy-

wista suma zawartości oznaczonych składników przed jej przeprowadzeniem albo czy na pewno analizowano wszystkie składniki szkła. To dość ważne pytania, szczególnie w przypadku badania szkła nowożytnego, w składzie którego możemy się czasem spodziewać występowania bardzo lekkich pierwiastków, takich jak bor. Zawartość B_2O_3 w tych szklach może sięgać kilku procent, a wiele powszechnie stosowanych metod nie pozwala na analizę tego składnika.

Wyniki analiz prezentuje się i publikuje z reguły w formie tabel. Jednak zbyt rozbudowane tabele (zbyt dużo zmiennych i/lub przypadków) są trudne w odbiorze i mało czytelne. Wyniki prezentuje się więc też w formie graficznej, na przykład w postaci dwuwymiarowych (rzadziej trójwymiarowych) wykresów rozrzutu, gdzie zmienne zależne układają się wzdłuż pewnej regularnej krzywej, natomiast zmienne niezależne tworzą „chmurę” punktów. To pozwala na określenie zmiennych zależnych. Ich identyfikacja jest niezwykle istotna w analizie technologicznej szkła, a także w badaniach nad jego pochodzeniem. Innym sposobem przedstawiania na płaszczyźnie zależności między trzema zmiennymi jest prezentacja wykresów trójkątnych (trójkąt równoboczny). Badane trzy zmienne przekształca się w taki sposób, aby suma ich wartości przyjmowała stałą wartość dla każdego punktu. W przypadku większej liczby zmiennych czasami stosuje się też metodę poligonalną [342, 343]. Obecnie do opracowywania wyników analiz korzysta się powszechnie ze statystycznych programów komputerowych (np. STATISTICA, SPSS, STATGRAPHICS), obejmujących między innymi statystykę opisową i obliczenia wartości średnich, miar dyspersji lub zmienności oraz badanie zależności między zmiennymi. Programy takie mają też duże możliwości prezentacji graficznej wyników, w tym wyników statystycznych analiz wielowymiarowych. Spośród metod wielowymiarowych analiz statystycznych najczęściej wykorzystuje się analizę skupień, analizę głównych składowych oraz analizę dyskryminacyjną (np. [344-347]).

Analiza pierwiastkowa stanowi niewątpliwie jedno z podstawowych narzędzi w badaniu szkieł historycznych. Szczególnie analiza pierwiastków śladowych zyskuje w ostatnich latach na znaczeniu. Obejmuje ona wiele pierwiastków z grupy SRE (ang. *sediment related elements*), pierwiastki ziem rzadkich (REE, ang. *rare earth elements*), a także inne, na przykład zawarte w składnikach barwiących szkło. Do tych analiz najpowszechniej stosowana jest obecnie metoda LA-ICP-MS. Dotychczas opublikowano tylko wyniki jednego projektu, w którym wykorzystano analizę zawartości dużej grupy pierwiastków śladowych w szklach środkowoeuropejskich, częściowo pochodzących z omawianego w tej książce okresu [53, 348].

Oprócz analizy pierwiastkowej coraz większą rolę odgrywają oznaczenia zawartości izotopów trwałych: strontu, neodymu, ołowiu i tlenu [349-351]. Wykorzystuje się je między innymi do badań nad pochodzeniem wybranych surowców szklarskich. W badaniach szkieł środkowoeuropejskich, jak dotąd, wykorzystywano tylko analizy izotopów ołowiu i to jedynie w odniesieniu do

szkieł pochodzących z okresu poprzedzającego omawiany w tej książce (np. [300, 301]). Niemniej jednak z powodzeniem zastosowano badania izotopowe (strontu i neodymu) do charakterystyki szkła z późnego średniowiecza i wczesnej epoki nowożytnej z hut leśnych znajdujących się w dwóch głównych, jak się uważa, regionach ówczesnej angielskiej produkcji szkła [352, 353], co pozwala przypuszczać, że podobne badania mogą być w przyszłości pomocne w charakterystyce szkła środkowoeuropejskich.

3.3.3. Uwagi o typologii szkła

W niniejszej książce wykorzystywane są pewne elementy typologiczne. Nie podejmuje się w niej prób klasyfikacji składu chemicznego szkła. Pojęcie *klasyfikacja* definiowane jest w języku polskim jako „systematyczny podział przedmiotów lub zjawisk na klasy, działy, poddziały itp. dokonywany według określonej zasady; zaklasyfikowanie danego przedmiotu lub zjawiska do odpowiedniego działu, grupy itp.” [354, s. 707; 355, t. I, s. 869]. W *Słowniku Języka Polskiego* pod redakcją Szymczaka [355, t. I, s. 869] podane jest też drugie znaczenie tego terminu: „podział logiczny zakresu pojęcia (nazwy) polegający na wymienieniu pojęć podrzędnych względem niego, tak aby suma ich zakresów równała się zakresowi dzielonemu oraz aby owe zakresy wykluczały się wzajemnie”. Upraszczając, klasyfikacja jest formą systematyki hierarchicznej i zakłada nie tylko pełną rozłączność zakresów wyodrębnionych na jednym poziomie klas, ale jest też wyczerpująca. Wydaje się właściwsze mówienie o typologii szkła jako „naucze o typach, porównawczym badaniu typów (w zakresie różnych nauk)” [356, s. 401; 355, t. III, s. 523] oraz „metodologii: szeregowaniu i logicznym porządkowaniu elementów danego zbioru (przedmiotów, zjawisk itp.) według zasady porównywania ich cech z cechami elementów uznanych jako typy w obrębie określonego zbioru” [355, t. III, s. 523]. Typologia nie musi być wyczerpująca, a wyodrębnione typy nie muszą być rozłączne.

Przypisanie danego szkła do określonego zbioru, a więc stwierdzenie, że reprezentuje dany zdefiniowany typ, przeprowadza się przede wszystkim na podstawie identyfikacji określonych znaczników (markerów). Znacznikami tymi mogą być na przykład poszczególne składniki szkła lub wzajemne proporcje, w jakich występują. Najczęściej takim znacznikiem jest zawartość jakiegoś składnika poniżej lub powyżej określonej wartości granicznej (progowej), lub mieszcząca się w określonym przedziale wartości. Taka metoda prowadzi do wyodrębnienia tak zwanych typów chemicznych szkła.

Oprócz typów chemicznych często wyodrębnia się też typy technologiczne, które wiąże się z konkretnymi surowcami użytymi do produkcji szkła, a czasem z zastosowanymi zestawami (czy recepturami). Także te typy wyodrębnia się na podstawie obecności określonych znaczników, którymi mogą być specyficzne składniki wprowadzane do szkła jedynie ze ściśle określonym surowcem, jak na przykład P_2O_5 , którego źródłem jest popiół roślinny. W prak-

tyce często stosuje się oba typy jednocześnie, czyli tworzy się typy posiadające elementy typologii chemicznej i technologicznej. Przykładem może być termin *potasowe szkło popiołowe*. Istnieje silne przekonanie, że wyodrębnione, dobrze zdefiniowane typy są charakterystyczne dla pewnych technologii szklarskich, okresów, regionów czy nawet centrów produkcyjnych. Chociaż nie jest to z pewnością regułą, w wielu przypadkach określenie prawdopodobnego miejsca i czasu powstania szkła, a także zestawu surowców użytego do jego produkcji wydaje się rzeczywiście możliwe na podstawie interpretacji jego składu chemicznego.

W literaturze przedmiotu można natrafić na różne próby uporządkowania szkieł historycznych, a pierwsze znaczące prace zaczęły ukazywać się co najmniej od połowy XX wieku [5, 6, 34, 357]. Jednakże dopiero praca Sayre'a i Smitha [358], którzy wyodrębnili pięć głównych typów szkieł na podstawie zawartości magnezu, potasu, manganu, antymonu i ołowiu, uważana jest za fundamentalną dla późniejszych opracowań tego typu. Mimo że zawarte w niej wnioski niebawem poddano szczegółowej analizie i krytyce (np. [359]), stanowi ona do dziś ważny punkt odniesienia.

W tego typu analizach większość badaczy bierze pod uwagę jedynie wybraną grupę składników, którą tworzy się zwykle w sposób dość arbitralny. Na przykład Bezborodov [7, s. 153] uwzględnił składniki nazwane przez niego głównymi. Za takie składniki uznał te, których zawartości w szkłe przewyższają 3%. Nie ma jednoznacznej definicji głównego składnika szkła. Na przykład w chemii analitycznej często za taki składnik uchodzi ten, którego zawartość przewyższa wartość progową 1%³⁴. W literaturze przedmiotu oprócz pojęcia *składniki główne* występuje pojęcie *składniki szklotwórcze*. W technologii szkła tlenkami szklotwórczymi są na przykład SiO_2 , B_2O_3 czy P_2O_5 [362, s. 147-159]. Jednak wielu badaczy szkła historycznego uznaje za składniki szklotwórcze zupełnie inny zespół związków; na przykład dla Szczapowej [363, s. 18] takimi składnikami są Si, Na, K, Ca, Mg i Al. Podobne podejście reprezentuje duża część polskich badaczy (np. [364, 365]). Wreszcie oprócz pojęć *składniki główne* i *składniki szklotwórcze* można też spotkać pojęcia *składniki podstawowe*, *składniki recepturalne* itp., a żadne z nich nie jest jednoznacznie zdefiniowane.

Występowanie poszczególnych składników w określonych przedziałach zawartości, powyżej lub poniżej wartości progowych pozwoliło wielu badaczom na stworzenie rozmaitych systemów interpretacyjnych (np. [7, 9, 135, 363, 364, 366-371]). Na przykład Szczapowa stworzyła bardzo szczegółowy system i wyodrębniła w jego ramach aż 68 typów szkła tworzących 5 podsta-

³⁴ Zawartości składników głównych przewyższają wartość progową 1%, składników ubocznych (domieszek) zawierają się w przedziale 1-0,01%, natomiast składników śladowych są mniejsze niż ~0,01% (100 mg/kg). Na temat definicji składnika śladowego zob. [360; 361, s. 1551].

wowych klas [371, s. 31-32]. Podobne podejście, choć w wielu punktach zmodyfikowane, reprezentuje też duża część polskich autorów. Ku nieco innemu sposobowi interpretacji składu chemicznego szkła skłania się większość badaczy z zachodniej Europy, którzy nie zagłębiając się w zagadnienia klasyfikacyjne, skupiają się na kilku wybranych składnikach (lub markerach), według nich charakterystycznych dla wyodrębnianych grup szkieł z określonego czasu i terytorium. Na przykład Barrera i Velde [372, 373], których praca także stała się punktem odniesienia wielu dalszych porównań w literaturze przedmiotu, stworzyli swoją typologię przede wszystkim na podstawie granicznych zawartości Na_2O (6%) i $\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}$ (22%). Różne wartości progowe, pozwalające na przypisanie szkieł do wcześniej zdefiniowanych grup, prezentowane są w literaturze przedmiotu w wielu odmiennych kontekstach. Tylko dla szkieł środkowoeuropejskich z omawianego w tej książce okresu można podać kilka przykładów. Bronk zaproponowała rozdzielenie potasowych szkieł popiołowych od potażowych na podstawie wartości stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ [56]. Podobne próby rozdzielenia tych dwóch grup szkieł przeprowadzili też Maus i Jenisch [54] oraz Stern i Gerber [255].

Porównując różne systemy i przyjmując pewne zawartości lub wartości progowe wybranych składników, można zauważyć następującą prawidłowość. Dla wąskiego przedziału czasowego i ograniczonego regionu wytwórczości reprezentującego podobny poziom technologii szkła wartości te mogą być czasem jednoznacznie określone. Jednakże, po pierwsze, nie wydaje się możliwe generalizowanie tych liczb i wykorzystywanie ich do charakterystyki innych zbiorów szkieł niż ten stanowiący podstawę danej charakterystyki. Po drugie, jest to możliwe tylko wówczas, gdy przyjmie się założenie (dotyczy to szczególnie wieloskładnikowych zestawów późnośredniowiecznych i nowożytnych), że poszczególne składniki wprowadzano do szkła za pośrednictwem różnych surowców, a surowców wprowadzających te same składniki, jak na przykład potaż i popiół, nie mieszano ze sobą. Ponadto niektóre surowce mogły być czasami dodawane bezpośrednio do roztopionego szkła zależnie od potrzeb, a więc ilość użytego surowca nie pozostawała w stałym stosunku do innych komponentów wsadu. Na przykład braunsztyn mógł nie być stałym składnikiem zestawu szklarskiego przygotowywanego we wcześniej ustalonych proporcjach, tylko mógł być dodawany do już roztopionego szkła w ilości zależnej od potrzeb [290]. Wreszcie, ustalając dowolne rygorystyczne wartości progowe, trzeba brać pod uwagę niepewności oznaczeń ilościowych, mające wiele, często nieznanych przyczyn (np. [347]).

Nieco inne podejście do tego zagadnienia reprezentuje Brill [9, vol. II, s. 8-10]. Wyodrębnił on grupę siedmiu składników użytecznych według niego w początkowych stadiach interpretacyjnych (niezależnie od ich zawartości w szkłe), których zawartości zsumował i znormalizował. Nazywał to składem zredukowanym (ang. *reduced composition*), który stanowił podstawę jego dalszych analiz przynależności poszczególnych szkieł do określonych grup.

Jeszcze inne podejście reprezentują Verità i Wedepohl. Verità wyszedł z założenia, że jeżeli w Wenecji stosowano trzy główne typy zestawów (receptur), to powinno to mieć odzwierciedlenie w różnicach w składzie chemicznym wytworzonego z ich użyciem szkła [249]. Przy tym wszystkie analizowane weneckie szkła należały do tego samego typu chemicznego i na podstawie identyfikowalnych znaczników nie było możliwości wyodrębnienia podtypów chemicznych. Verità nie znalazł takich markerów, które pozwoliłyby na jednoznaczny charakterystykę tych trzech typów szkła – *vetro comune*, *vitrum blanchum* i *cristallo*. To zagadnienie będzie dyskutowane w dalszej części książki przy okazji omawiania szkieł naczyń w stylu weneckim (s. 82-85). W tym miejscu należy jednak zauważyć, że dla każdej z wydzielonych przez niego grup szkieł (*vetro comune*, *vitrum blanchum* i *cristallo*) podaje on charakterystyczne zakresy zawartości oraz średnie wartości składników szkła dla poddanego badaniom zbioru szkieł. W 2013 roku na podstawie analiz większego zbioru szkieł Verità opublikował uaktualnione średnie wartości i zakresy zawartości [292]. Tym samym pokazał w praktyce, jak wartości średnie i graniczne zależą od wielkości i reprezentatywności badanego zbioru. Podane przez niego średnie zawartości poszczególnych składników dobrze charakteryzują każdą z tych wyodrębnionych grup, jednak typowe zakresy ich zawartości w większości przypadków zachodzą na siebie (nie są rozdzielne). Różnice w składzie chemicznym grup szkieł *vetro comune* i *vitrum blanchum* okazują się nie tak duże. Pierwsza z nich zawiera jednak przeciętnie dużo więcej zanieczyszczeń (takich jak Fe, Al, Mn, Pb, Sn). *Cristallo* reprezentuje szkło o najmniejszej ilości zanieczyszczeń, a *vitrum blanchum* stanowi jakość pośrednią. W praktyce na podstawie składu chemicznego nie zawsze można odróżnić *vetro comune* od *vitrum blanchum* oraz *vitrum blanchum* od *cristallo*. Najlepszym markerem wyróżniającym *cristallo* okazuje się niska zawartość CaO, ale i w tym przypadku pojawiają się pewne interpretacyjne kontrowersje. W żadnej ze swoich prac Verità nie wskazuje na istnienie progowych zawartości poszczególnych składników, które byłyby charakterystyczne dla tych grup szkieł (m.in. [249, 290, 292, 293]).

Podobne podejście do omawianego zagadnienia ma Wedepohl, który przez lata analizował szkła o stosunkowo pewnej proveniencji, w tym szkła średniowieczne i wczesnonowożytne z centralnej Europy. W kolejnych pracach prezentuje i charakteryzuje wyróżniane typy, przy czym zarówno ich liczba, jak i typowe zakresy zawartości ulegają weryfikacji wraz z kolejnymi przeprowadzanymi i uwzględnianymi analizami. W jednej z ostatnich prac [52] opublikował typologię szkła średniowiecznego od około 1000 roku do około 1500 roku, którą przyjęto dość powszechnie za punkt odniesienia przede wszystkim dla prac nad szkłem niemieckim. Typy te nie są jednak rozdzielne ani pod względem czasu występowania, ani pod względem charakterystycznych zakresów zawartości poszczególnych składników, chociaż Wedepohl zwraca uwagę

na oczywiste różnice w wartościach średnich charakterystycznych dla poszczególnych wyróżnionych typów.

Typologia szkła oparta na jego składzie chemicznym jest otwarta i ewoluuje wraz z rozwojem badań nad szkłem i rozwojem metod analitycznych. Poszczególne wyróżnione typy są często redefiniowane, tworzone są nowe typy i podtypy. Wyróżnione grupy mogą być wiązane nie tylko z okresami, hutami, regionami czy zestawami szklarskimi, ale też próbuje się rozróżniać poszczególne serie wytopów przeprowadzanych przy użyciu takiego samego wsadu surowcowego [374, 375].

Aby trafnie zinterpretować skład chemiczny szkieł późnośredniowiecznych i nowożytnych oraz scharakteryzować je na podstawie tego składu, w skrócie przedstawione zostaną najpierw jego wybrane składniki – bez próby ich określenia jako składnik główny, szkiełotwórczy, recepturalny, podstawowy czy inny. Ten sam składnik może pełnić różną funkcję w zależności od jego zawartości w szkłe i składu chemicznego tak zwanej *matrycy*³⁵. Współcześnie analizuje się zawartości kilkudziesięciu różnych pierwiastków i każdy może być dla określonej grupy szkieł (szkieł określonego typu) istotnym charakterystycznym składnikiem. Praktycznie nie ma możliwości omówienia ich wszystkich i nie wydaje się to potrzebne. Wyszczególnione poniżej składniki stanowią grupę najczęściej wykorzystywaną (w całości lub częściowo) w dostępnych w literaturze przedmiotu analizach interpretacyjnych składu chemicznego szkła. Kolejność omawianych składników nie jest tutaj istotna.

SiO_2 jest głównym składnikiem wprowadzanym do szkła z surowcami krzemianowymi, takimi jak piaski, kwarc, krzemień. Niewielkie ilości krzemionki mogły być też wprowadzane do szkła razem ze złej jakości surowcem wapiennym. Od XIV do XVIII wieku średnia zawartość SiO_2 w szklach rośnie niezależnie od regionu. W niemieckim szkłe potasowym popiołowym, od XIV do początku XVI wieku, następuje wzrost zawartości od około 49% do około 58% (wartości średnie). Szkło czeskie tego typu zawiera średnio około 10% więcej SiO_2 w stosunku do szkła niemieckiego. W XVIII wieku zawartość tego składnika może przekraczać 70%, przede wszystkim w szklach kryształowych.

K_2O jest podstawowym tlenkiem alkalicznym w szklach potasowych, typowych dla Europy Środkowej. Jego zawartość w tych szklach sięga kilkunastu procent, a w szklach wysokoalkalicznych może przekraczać nawet 20%. W szklach o mieszanych alkaliach (ang. *mixed alkali*) zawartość K_2O nie przekracza kilku procent i jest porównywalna z zawartością Na_2O . Wprowadzano go do szkła z popiołami z roślin śródłądowych, przede wszystkim z popiołem drzewnym i/lub z popiołem z paproci, wodorostów i potażami, a w mniejszych ilościach z popiołami z roślin halofitowych i uzyskiwaną z nich sodą. Źródłem K_2O w szkłe jest też kamień winny oraz saletra – surowce, o których najwcze-

³⁵ Pod pojęciem *matrycy* będzie rozumiany w tej publikacji skład chemiczny szkła z pominięciem rozpatrywanego składnika.

śniejsze wzmianki pisane na terenie Europy Środkowej pochodzą odpowiednio z połowy XVI wieku i drugiej połowy XVII wieku. Źródłem niewielkich zawartości K_2O mogą być też ziarna skaleni.

Na_2O jest podstawowym tlenkiem alkalicznym w szklach sodowych, typowych dla południa Europy oraz terenów gdzie importowano zawierające go surowce. Wprowadzano go do szkła przede wszystkim z popiołami z roślin halofitowych i produktami ich ekstrakcji (sodą), z popiołami z wodorostów oraz, w mniejszych ilościach, z popiołami drzewnymi i z paproci. Jego zawartość może sięgać kilkunastu procent, a nawet około dwudziestu. W szklach o mieszanych alkaliach zawartość Na_2O nie przekracza kilku procent i jest porównywalna z zawartością K_2O . Innym źródłem tego składnika może być $NaCl$, stosowany w szklarstwie środkowoeuropejskim co najmniej od XVI wieku, oraz boraks, wchodzący w skład niektórych zestawów na szkła kryształowe od drugiej połowy XVII wieku.

CaO jest najważniejszym składnikiem stabilizującym w szklach historycznych. Do szkła wprowadzano go z popiołami roślinnymi, z niektórymi wapienistymi piaskami lub jako osobny surowiec wapienny. Jego zawartości w szkle są bardzo zróżnicowane w zależności od typu szkła i mogą przekraczać nawet 20%. Osobny surowiec wprowadzający do szkła CaO został najprawdopodobniej użyty nie wcześniej niż w XV wieku, chociaż brak jest potwierdzających to przekazów. Na wprowadzenie do zestawu osobnego surowca wapiennego na przełomie XV i XVI wieku wskazują niektóre interpretacje wyników analiz potasowego szkła popiołowego. W szklach naczyń wykonanych w stylu weneckim, wytapianych według receptur typowych dla *cristallo*, zawartość tego tlenku jest porównywalna z jego zawartością w weneckim *cristallo* (około 3-7%). Natomiast w szklach wytapianych według receptur na *vitrum blanchum* często przekracza zawartości charakterystyczne dla oryginalnego weneckiego *vitrum blanchum*. Przeciętna zawartość CaO w szklach potażowych i kredowych (zob. omówienie tych szkieł w rozdz. 4), bez względu na region gdzie powstały, wynosi około 10%.

MnO jest składnikiem wprowadzanym do szkła w postaci braunsztynu (surowiec stosowany do odbarwiania szkła) oraz z popiołami roślinnymi. W przypadku tych ostatnich jedna z najwyższych zawartości MnO występuje w popiele bukowym. W szklach popiołowych jego kilkuprocentowa zawartość nie jest elementem diagnostycznym, gdyż trudno stwierdzić, czy został wprowadzony jako składnik popiołu, czy w postaci braunsztynu. W niebarwionych szklach potażowych (i wytapianych przy użyciu sody) oraz w szklach wytapianych przy użyciu saletry jego jedynym źródłem może być braunsztyn.

Sporadycznie w szklach omawianego okresu i regionu występuje też antymon (Sb). Związki antymonu, podobnie jak związki manganu, stosowano w technologii szkła niebarwionego jako środki odbarwiające masę szklaną. Jednak antymon spotykany jest w bezbarwnych szklach naczyniowych oma-

wianego w tej książce okresu jedynie sporadycznie. Brak jest też informacji w dostępnych źródłach pisanych o jego użyciu w tym celu.

Cl jest akcesorycznym składnikiem popiołów roślinnych, przy czym w popiołach z roślin halofitowych jego zawartości są wyższe (np. popiół z *Salicorni* może zawierać nawet 37% chloru [249]). Wysoka zawartość Cl występuje też w popiele z wodorostów, w którym może ona sięgać nawet około 30% [242]. Wprowadzano go do szkła także w postaci NaCl. Bez względu na ilość dodanego do zestawu NaCl zawartość Cl w szkłe nie przekroczy określonej wartości granicznej, podczas gdy zawartość sodu będzie rosła wraz ze zwiększaniem ilości dodawanej soli. W wyniku dodania 2% NaCl (1,26% Cl) do zestawu, przy temperaturze wytopu dochodzącej do 1400°C, w szkłe pozostaje około 0,26% Cl (część chloru ulatnia się w czasie procesu topienia). Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w szkłe jego zawartość rzadko przekracza 1-1,4%. W podwyższonej temperaturze 1,42% chloru (w szkłe sodowo-wapniowo-krzemowym) jest zawartością odpowiadającą stężeniu roztworu nasyconego [376]. W tym zjawisku ograniczonej rozpuszczalności chloru ważną rolę odgrywa Ca. Absorpcja chloru przez gorącą masę szklaną jest tym mniejsza, im większa jest zawartość CaO w szkłe. Zaobserwowano ujemną korelację pomiędzy zawartościami Ca i Cl w szkłe. Wybrane zagadnienia związane z rozpuszczalnością chloru w szkłe omówiono w szeregu prac [377-380]. Według niektórych badaczy zawartość 0,3% Cl można traktować jako wartość dyskryminującą przy rozróżnianiu szkieł popiołowych wytwarzanych z dodatkiem lub bez dodatku NaCl [285].

Prawdopodobnie najwyższa opublikowana zawartość arszeniku (As_2O_3) w szkłe wynosi około 8% i dotyczy szkła z około 1700 roku, o nieustalonym pochodzeniu, zdobionego w Turyngii [87]. Arsen jest typowym składnikiem kryształowych i kredowych szkieł z końca XVII i XVIII wieku, wprowadzanym do nich w postaci arszeniku. Wcześniej nie był on intencjonalnie wprowadzany do szkieł niebarwionych i niemąconych. Arsen bywa natomiast składnikiem niektórych włoskich szkieł barwnych i mąconych (np. niektórych szkieł czerwonych oraz typu *girasole*) [185, 381-383], a także występuje w wielu recepturach alchemicznych dotyczących między innymi wytwarzania barwnych imitacji kamieni półszlachetnych (np. [190]). Arsen spotykamy też w emaliach szklanych z okresu poprzedzającego zastosowanie arszeniku do produkcji szkła bezbarwnego.

W omawianym w tej książce okresie bor wprowadzano do szkła w postaci boraksu, który był typowym składnikiem niektórych zestawów na szkło kryształowe (zawartość B_2O_3 może dochodzić w tych szklach nawet do kilku procent). Jednak boraks (lub inne związki boru) występuje już dużo wcześniej w wielu recepturach alchemicznych dotyczących wytwarzania barwnych imitacji kamieni (np. [190]). Z reguły w szklach, do których nie dodawano boraksu ani innych związków boru, zawartość B_2O_3 nie przekracza 0,1%. Najczęściej jest ona rzędu setnych części procenta [9, 334]. Znanych jest bardzo niewiele

szkieł, w których zawartość tego tlenku jest większa. Przykładem mogą być szkła z Afrodyzji (gr. Aphrodisiás) w Anatolii (obecna Turcja) z okresu od V do VII wieku, w których ta zawartość jest bliska 1% [319]. W tym przypadku pochodzenie tego składnika jest przedmiotem dyskusji (np. [384]). Oczywiście nie są to jedyne przykłady, choć wśród szkieł europejskich omawianego okresu szkła takie nie są dotąd znane. W szklach topionych przy użyciu popiołów drzewnych zawartość B_2O_3 jest wyraźnie skorelowana z innymi składnikami tych popiołów, takimi jak P, Mg i Ca [334]. Można więc przypuszczać, że przedostaje się on do szkła przede wszystkim jako składnik popiołów. Jakkolwiek może się też przedostać do szkła z piaskiem zawierającym na przykład turmalin.

PbO wprowadzano do szkła w postaci osobnego surowca ołowiowego. Do wytwarzania bezbarwnego szkła środkowoeuropejskiego stosowano go co najmniej od końca XVII wieku. Był przede wszystkim składnikiem niektórych zestawów na szkło kredowe i kryształowe, ale PbO obecne jest też w niektórych szklach prostych. W szkłe popiołowym omawianego w tej książce okresu występuje sporadycznie. Wyjątkiem mogą być szkła witrażowe, w których zawartość PbO jest bardzo zróżnicowana w zależności od czasu i miejsca ich wytworzenia oraz barwy szkła. Technologia otrzymywania niektórych barw szkła witrażowego opierała się na stosowaniu surowców ołowiowych. Jednakże w tak zwanych szklach „białych” (czyli niebarwionych, pełniących w witrażu funkcję przezroczystego tła) zawartość PbO rzadko przekracza 1%.

Na obecność fosforu w szklach historycznych zwrócili uwagę po raz pierwszy Geilmann i Jenemann w 1953 roku [317]. Składnik ten zawsze występuje w szklach topionych z użyciem popiołów roślinnych. Popioły z roślin halofitowych (sodowych) mogą zawierać do około 3% P_2O_5 , podczas gdy popioły drzewne – nawet kilkanaście procent. Według Sterna i Gerber [255] średnia zawartość P_2O_5 w szklach, do produkcji których użyto „surowego” popiołu, wynosi około 7%, a zawartości mieszczą się w przedziale 1,3-10,4%. Natomiast szkła wytworzone z użyciem potażu zawierają średnio mniej niż 1% tego tlenku, a jego zawartości najczęściej nie przekraczają 0,3%. Oczywiście te wartości i przedziały będą się różniły w zależności od tego jakie, gdzie i kiedy szkło jest brane pod uwagę, chociaż ta dysproporcja w zawartości P_2O_5 pomiędzy szkłem popiołowym i potażowym jest często zauważalna (np. [54, 56]) – z wyjątkiem sytuacji, w której zmieszano popiół i potaż. Możliwość mieszania popiołów z potażem zaburza oczywiście modelową interpretację technologiczną. W szklach potażowych zawartość P_2O_5 jest z reguły na poziomie składników ubocznych (domieszek) lub śladowych, a w przypadku szkieł topionych wyłącznie z użyciem saletry często znajduje się poniżej granicy jego wykrywalności. Stanowi on najważniejszy znacznik pozwalający na odróżnienie szkieł popiołowych (ewentualnie popiołowo-potażowych) od potażowych i tych wytapianych z użyciem saletry. Tylko popiół może być jego źródłem w szkle niemąconym i niebarwionym.

MgO wprowadzano do szkła przede wszystkim z popiołami roślinnymi. Jego źródłem mogą być też surowce wapniste o charakterze dolomitycznym oraz jakościowo gorsze surowce krzemianowe, takie jak piaski zawierające składniki dolomityczne. Jego zawartość w szkłe może sięgać kilku procent i oprócz P_2O_5 jest on drugim ważnym wskaźnikiem rozróżniającym szkła potasowe popiołowe i potażowe. W tych pierwszych zawartość MgO z reguły przekracza 2%, podczas gdy w szklach potażowych spada zazwyczaj poniżej 1% (np. [54]). W szklach wyrabianych z użyciem dobrego jakościowo kalcynowanego potażu (czy sody) lub saletry, jeśli nie ma innych jego źródeł (np. dolomit jako surowiec wapnisty), zawartość MgO znajduje się, podobnie jak w przypadku P_2O_5 , na poziomie składników ubocznych (domieszek) lub śladowych. Analogicznie jak w przypadku P_2O_5 , przy ocenie zawartości MgO trzeba brać pod uwagę stosowanie w jednym zestawie zarówno popiołu, jak i potażu.

Al_2O_3 wprowadzano do szkła jako zanieczyszczenie surowca krzemianowego, głównie jako składnik ziaren skalenia. Jego zawartość w szkłe może sięgać kilku procent. Niektórzy przyjmują zawartość około 1% jako wyznacznik odróżniający szkła, do wytopu których wykorzystano kwarc lub inny surowiec krzemianowy o względnie wysokiej czystości od szkieł wytapianych z zastosowaniem piasku gorszej jakości [385]. Jednak znane są też dwie grupy szkieł (przede wszystkim z XVII i XVIII wieku), w których zawartość Al_2O_3 występuje na poziomie kilku, a nawet kilkunastu procent (np. [79; 272, s. 249]). Pierwszą grupę stanowią szkła o zawartości od kilku do około 5% Al_2O_3 , drugą – te o zawartości około 10%. Do ich produkcji wykorzystywany musiał być surowiec bogaty w znaczne ilości skalenia. Być może o takich szklach pisał w XVII wieku Merrett [209, s. 303], gdy wspominał o zielonych szklach wymagających względnie dużo wyższej temperatury wytopu niż pozostałe szkła przez niego opisywane. Wśród referowanych w literaturze przedmiotu wyników analiz takich szkieł wydają się dominować ilościowo zielone butelki i innego rodzaju pojemniki (dalsza dyskusja i literatura przedmiotu zob. np. [386]).

Tlenki żelaza w szkłe najczęściej referowane są jako Fe_2O_3 lub FeO . W rzeczywistości analiza pierwiastkowa nie daje podstaw do stwierdzenia, na jakim stopniu utlenienia Fe występuje w szkłe³⁶. Ponieważ większość składników szkieł historycznych przedstawia się w postaci tlenkowej, w przypadku pierwiastków przejściowych, jeśli nie wykonano dodatkowych badań, rodzaj referowanego tlenku jest często przyjmowany arbitralnie. Głównym źródłem tlenków żelaza w szkłe jest surowiec krzemianowy.

BaO w szkłe środkowoeuropejskim niebarwionym jest charakterystycznym zanieczyszczeniem pochodzącym przede wszystkim z piasków. Jego zawartości w szkłe rzadko przekraczają 0,5% (np. [136]).

³⁶ Uwaga ta dotyczy wszystkich pierwiastków przejściowych, a więc też Mn, As, Sb, Cu itp.

Wśród innych składników często wykorzystywanych do charakterystyki szkła należy wymienić cyrkon oraz pierwiastki ziem rzadkich. Oznaczenie ich zawartości daje większe możliwości szczegółowego opisanie chemicznego składu surowca krzemianowego. W celach porównawczych zawartości ziem rzadkich najczęściej normalizuje się do chondrytów (np. [387]).

Istotną rolę w interpretacji składu chemicznego szkła odgrywają też stront i rubid, które w szczególnych okolicznościach mogą stanowić dodatkowy marker przy odróżnianiu szkieł popiołowych od szkieł, do produkcji których zastosowano produkt ługowania popiołów – potaż lub sodę [157]. Oba pierwiastki są składnikami popiołów roślinnych, chociaż ich zawartości są różne w zależności od rodzaju popiołu i innych omówionych już potencjalnych czynników. Zawartość Sr w potażu/sodzie, podobnie jak Ca i Mg, jest znikoma. Pozostaje on w nierozpuszczonej pozostałości po ekstrakcji popiołu. Natomiast zawartość Rb w produkcie ekstrakcji popiołów jest większa niż w surowym popiele, podobnie jak zawartość Na i K (tabela 3). Według niektórych badaczy zawartość Sr większa niż około 500 mg/kg może wskazywać na zastosowanie popiołu jako surowca alkalicznego. Jeśli jest go mniej (< 500 mg/kg) i równocześnie w szkłe znajduje się odpowiednio więcej Rb, można przypuszczać, że do jego produkcji użyto produktu ługowania popiołów [156, 157]. Przy założeniu, że jedynym źródłem Sr w szkłe jest popiół, obserwacja ta wydaje się bardzo interesująca. Niemniej jednak, jeśli do produkcji szkła użyto surowca wapiennego, taka interpretacja może być niewłaściwa, a ważnym źródłem Sr w szkłe może być właśnie ten surowiec (np. [82, 158]).

Poza oznaczeniem zawartości poszczególnych składników przy wyodrębnianiu grup szkieł ważną rolę odgrywa identyfikacja tak zwanych zmiennych zależnych. Mogą nimi być składniki szkła, których zawartości są ze sobą powiązane (skorelowane), np. Na i Cl w szklach, do produkcji których używano NaCl (przynajmniej pewnym zakresie ich zawartości), czy Zr, którego obecność z reguły jest ściśle powiązana z występowaniem hafnu (Hf). Oczywiście takich przykładów można podać bardzo wiele. Związki takie mogą mieć charakter korelacji dodatnich lub ujemnych, gdy ze wzrostem zawartości jednego składnika obserwujemy proporcjonalne zmniejszanie się zawartości drugiego. Zmienne zależne można określić jedynie przez zbadanie jakiegoś zbioru wyników. Dlatego interpretacje pojedynczego wyniku i zespołu wyników różnią się od strony metodologicznej i kierują się trochę innymi zasadami.

Każdy marker (charakterystyczny zakres, wartość progowa, obecność zmiennych zależnych itp.) musi mieć znaczenie diagnostyczne. Znaczenie to może być istotne z punktu widzenia opracowywania pewnego określonego zbioru albo może mieć charakter definitywny, to znaczy, że niezależnie od badanego szkła jego identyfikacja jednoznacznie charakteryzuje to szkło. Przykładem może być kilkuprocentowa zawartość P_2O_5 w szkłe bezbarwnym. Niezależnie kiedy, gdzie i kto wytopił to szkło, wiemy, że mamy do czynienia ze szkłem popiołowym. Innym przykładem jest kilkuprocentowa zawartość B_2O_3 lub

As₂O₃ w bezbarwnym szkłe. Wiemy wtedy na pewno, że to szkło nie zostało wytworzone wcześniej niż w drugiej połowie XVII wieku.

W dyskutowanym w tej książce okresie w Europie Środkowej wszystkie szkła są krzemianowe. Dzielą się na dwie podstawowe grupy: szkła potasowo-wapniowo-krzemowe (K₂O-CaO-SiO₂) i sodowo-wapniowo-krzemowe (Na₂O-CaO-SiO₂). W uproszczeniu często są one nazywane odpowiednio szklami potasowymi lub sodowymi. Jednakże wiele szkieł zajmuje miejsca pośrednie, zarówno pod względem dominującego ilościowo tlenku alkalicznego, jak i zawartości CaO, która w niektórych szklach barokowych pozostaje na poziomie składników śladowych. Jeśli zawartość Na₂O i K₂O w szkłe jest porównywalna, to określa się je czasem jako szkła o mieszanych alkaliach. Bardzo rzadko szkło zawiera tylko jeden tlenek alkaliczny. W przypadku różnych szkieł z różnych okresów i terenów oraz reprezentujących różne technologie praktycznie nie można podać charakterystycznych zakresów zawartości alkaliów, jednak zauważalne jest pewne kontinuum w zmianach tych zawartości. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest dość intuicyjny sposób opisywania/omawiania poszczególnych wyróżnionych typów szkła. Brak jest ogólnie przyjętych przez większość badaczy wartości progowych, które pozwalałyby na jednoznaczne przypisanie danego szkła do określonej grupy. Dotyczy to nie tylko alkaliów, ale większości składników zidentyfikowanych w omawianych szklach. Wyróżniane są między innymi szkła o wysokiej zawartości CaO i niskiej alkaliów oraz o niskiej zawartości CaO i wysokiej alkaliów, najczęściej oznaczane przy użyciu angielskich akronimów HLLA (*high-lime low-alkali*) i LLHA (*low-lime high-alkali*). Pojęcia *niska zawartość* i *wysoka zawartość* są umowne i dotyczą z reguły bardzo ograniczonego zespołu szkieł, który pod względem zawartości określonego składnika daje się rozdzielić na dwie lub więcej jednoznacznie definiowalnych podgrup. W zależności od charakterystyki badanego zbioru wyróżnianie typów następuje na najbardziej odpowiedniej dla niego zasadzie, nierzadko – metodą prób i błędów.

Dość często w literaturze przedmiotu rozróżnia się szkła w zależności od zawartości PbO, ale i w tym przypadku wartości progowe, jeśli w ogóle są proponowane, dotyczą wyłącznie jakiegoś wcześniej zdefiniowanego i ograniczonego zbioru szkieł, który stanowi przedmiot danej pracy; dla charakterystyki tego zbioru te wartości mają znaczenie diagnostyczne. I tak na przykład można podać zakresy zawartości PbO charakterystyczne dla tak zwanego angielskiego kryształu ołowiowego. Jednak nie dotyczą one już angielskich szkieł zawierających ołów z wcześniejszych okresów ani podobnego typu szkieł wytwarzanych w późniejszym okresie, czy też w innych krajach. Jeśli PbO nie jest składnikiem diagnostycznym przy wyróżnianiu określonych typów szkła, to w typologii szkieł takiego zespołu znajomość jego zawartości ma znaczenie drugorzędne. Przykładem mogą być szkła białe i kryształowe, wytwarzane w Europie Środkowej w drugiej połowie XVII wieku i w XVIII wieku, rozróżnialne na podstawie obecności określonych markerów, które zostaną omówio-

ne w dalszej części monografii. Do produkcji szkiele obydwu typów czasami stosowano także surowiec ołowiowy. Dokładne zakresy zawartości PbO nie są jednak charakterystyczne dla tych typów, zachodzą na siebie, chociaż wartości średnie są różne. Zawartość PbO nie jest więc w tym przypadku (dla tej grupy barokowych szkiele) wartością diagnostyczną, ale może być markerem pomocniczym. Zagadnienie to zostanie omówione dokładniej w dalszej części książki.

Praktycznie nie istnieje jednolita typologia szkiele późnośredniowiecznych i nowożytnych. Szkła te opisywane są przez różnych autorów na podstawie różnych kryteriów. Z pewnością wynika to ze wspomnianego braku źródeł dotyczących późnego średniowiecza i epoki wczesnonowożytnej, z wielkiej różnorodności spotykanych zestawów szklarskich oraz z bardzo ograniczonego stanu badań, szczególnie nad szkłem o ściśle określonej proveniencji. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest też brak spójnej terminologii, co dotyczy nie tylko języka polskiego. Ze względu na powszechność stosowania języka angielskiego w nauce większość autorów, nawet jeśli publikuje we własnych językach narodowych, używa także lub wyłącznie terminów angielskich. Oprócz terminów angielskojęzycznych często przyjmuje się też terminologię uprawomocnioną historycznie. Przykładem mogą być nazwy: *cristallo*, *vitrum blanchum* i *vetro comune*, które zaczerpnięto ze źródeł historycznych dotyczących szkiele wytapianych według konkretnych receptur, a obecnie rozróżnianych prawie wyłącznie na podstawie analizy ich składu chemicznego.

Podstawą typologii szkiele wytworzonych w omawianym w tej książce okresie i regionie jest powiązanie typu chemicznego i technologicznego, wyróżnionego na podstawie obecności określonych markerów technologicznych. Określenie wyłącznie typu chemicznego w wielu przypadkach nie wystarcza. Zilustrować to można na przykładzie szkła, w którym zawartości K_2O i Na_2O wynoszą po około 4%, a zawartość CaO przekracza 20%. Podstawowym problemem w interpretacji takiego składu jest określenie potencjalnych źródeł jego składników, co jest o wiele ważniejsze niż określenie, czy zawartość tlenków alkalicznych jest o kilka procent większa lub mniejsza. CaO mógł zostać wprowadzony do szkła z osobnym surowcem wapiennym albo był składnikiem popiołów. K_2O i Na_2O wprowadzono do szkła z popiołem albo/i z innym surowcem. Możliwych odpowiedzi jest dość dużo i aby znaleźć właściwą, trzeba posiłkować się w interpretacji takiego składu dodatkowymi znacznikami (np. zawartościami Cl, SrO, Rb_2O , P_2O_5 i/lub MgO), identyfikacją określonych zmiennych zależnych (np. Cl i Na) czy wreszcie wartością stosunku $^{87}Sr/^{86}Sr$, choć często trzeba szukać jeszcze innych pomocniczych markerów.

Szkła kategoryzuje się często na podstawie zakładanego zestawu surowcowego. Na przykład szklami popiołowymi nazywa się te, do których produkcji zastosowano popiół jako podstawowy topnik. Jeśli użyto potażu, szkła takie

nazywa się potażowymi. Gdy zaś zakładamy, że użyto popiołu i potażu bądź saletry i potażu jednocześnie, tworzenie kolejnych nazw podgrup traci sens.

W literaturze przedmiotu często można zetknąć się z nieprecyzyjnym, żargonowym nazewnictwem, będącym w użyciu także w czasach historycznych. Można przywołać tu takie terminy, jak *szkło kryształowe*, *szkło białe* czy *szkło kredowe*. Były one niejednokrotnie stosowane niewłaściwie, jak twierdzi Lichota [222], żeby sprzedać szkło gorszej jakości za wyższą cenę. W niniejszej publikacji terminy te będą jednak dotyczyły nie nazw handlowych sprzedawanego szkła, ale zestawów szklarskich (lub zestawów hipotetycznie zrekonstruowanych), które czasami znamy na podstawie zachowanych źródeł pisanych i które czasami jesteśmy w stanie wyróżnić na podstawie analizy składu chemicznego szkła.

W badaniach nad składem chemicznym szkieł historycznych zauważalna jest ogólna zasada – im gorsze jakościowo szkło, tym większa przypadkowość jego składu chemicznego. Jak zauważyli Sanderson i Hunter [234], wykorzystując surowce stosowane w historii szklarstwa, można wytworzyć szkła różniące się zawartością poszczególnych składników, co dotyczy przede wszystkim tak zwanych szkieł popiołowych. Nawet jeśli szklarze utrzymywaliby powtarzalny produkcyjny rygor technologiczny, to w odróżnieniu od szkieł wytapianych z użyciem na przykład sody mineralnej czy saletry ich skład chemiczny byłby i tak bardziej zróżnicowany i przypadkowy. Gdy oprócz prostych szkieł popiołowych powszechnego użytku zaczęto wytwarzać szkło wyraźnie wyróżniające się jakościowo, sytuacja zaczęła się powoli zmieniać. Im lepsze jakościowo szkło, tym mniej zawiera zanieczyszczeń, a jego skład chemiczny w większym stopniu odzwierciedla zastosowany zestaw szklarski i konkretne surowce. Dzięki utrzymywaniu większego rygoru technologicznego przy produkcji tych lepszych jakościowo szkieł ich skład chemiczny jest bardziej powtarzalny i cechuje się mniejszymi odchyleniami – jest mniej przypadkowych odstępstw i anomalii. W przypadku badania szkieł nowożytnych, a szczególnie szkieł okresu baroku, konieczne jest najpierw określenie typu technologicznego szkła (szkło np. proste, białe/kredowe lub kryształowe). O wiele łatwiej można przeprowadzić typologię szkieł kryształowych, przypisując poszczególne wyróżnione ich podtypy czasem konkretnym hutom, a czasem nawet jakimś etapom ich działalności. W przypadku szkieł białych jest to proces o wiele trudniejszy, lecz niekiedy bywa możliwy, natomiast dla szkieł prostych jest to wciąż bardzo trudne.

Interpretacja składu chemicznego szkieł historycznych zawsze obarczona będzie pewnym błędem ponieważ w większości przypadków jej podstawą jest analiza porównawcza, czyli im więcej szkieł historycznych zostanie poddanych analizie, tym większa będzie pewność interpretacji jej wyników. Jednak prawdopodobnie nigdy nie dostarczy ona jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej technologii oraz miejsca i czasu powstania danego szkła. Pod tym względem

różni się ona tylko nieznacznie od analizy formalnej (historycznej i artystycznej).

W dalszej części książki będzie stosowana następująca zasada – jeśli nie istnieją ważne przesłanki uprawniające do zakwalifikowania danego szkła do określonego typu, to szkło takie lub grupa takich szkieł zostanie omówiona jedynie w sposób opisowy. Nie jest możliwe zaproponowanie żadnej „uniwersalnej” typologii omawianych szkieł. Wyróżnione typy zostaną omówione w ramach kolejnych diskutowanych zagadnień zgodnie z kontekstem. Tam też zostaną przedstawione i scharakteryzowane odpowiednie dla nich znaczniki.

4. EWOLUCJA SKŁADU CHEMICZNEGO SZKŁA W EUROPIE ŚRODKOWEJ OD PÓŹNEGO ŚREDNIOWIECZA DO XVIII WIEKU

4.1. PÓŹNE ŚREDNIOWIECZE I WCZESNA EPOKA NOWOŻYTNA

W literaturze przedmiotu można znaleźć jedynie niewielką liczbę wyników analiz szkieł względnie dobrze datowanych i o znanym pochodzeniu. Są to przede wszystkim wyniki badań różnego typu odpadów produkcyjnych i fragmentów przedmiotów szklanych znalezionych w trakcie prac archeologicznych prowadzonych na terenach hut. Przykładami mogą być wyniki badań szkła z hut regionu Eichsfeld w Turynii [55] i Schwarzwald w Badonii-Wirtembergii [54], huty w Laudengrund (Spessart, północna Bawaria) [48], hut w górach Taunus w Hesji [51], węgierskich hut w Diósjenő i Wyszegradzie [57, 76, 77, 95, 99], czeskich hut w Moldawie niedaleko Cieplic [64, 69] i w Nadėje w Górach Łużyckich [63] czy też z kilku ośrodków w Austrii [101]. Stanowią one podstawowy materiał porównawczy. Niemniej jednak liczba tych wyników wciąż nie wystarcza, aby w pełni scharakteryzować zmiany składu chemicznego szkieł z omawianego okresu w Europie Środkowej. Ponadto liczba poddanych badaniom chemicznym szkieł z poszczególnych regionów i okresów jest bardzo zróżnicowana i wciąż jest więcej białych plam niż obszarów względnie dobrze przebadanych. Aby przystąpić do nawet bardzo ogólnej analizy zmian składu, konieczne trzeba posiłkować się wynikami badań obiektów, których datowanie i/lub pochodzenie określone jest na podstawie różnych innych przesłanek, takich jak na przykład analiza formy.

W omawianym okresie w Europie Środkowej występują, jak już wspomniano, dwie najważniejsze i liczebnie największe grupy szkieł: potasowo-wapniowo-krzemowe i sodowo-wapniowo-krzemowe. Oczywiście występuje też cała gama innych, których skład chemiczny należałoby lokować gdzieś pomiędzy nimi. Jakkolwiek właśnie wytwórczość szkieł przynależnych do tych dwóch

grup dobrze ilustruje zróżnicowanie technologii szkła, jakie charakteryzowało poszczególne obszary Europy Środkowej omawianego okresu.

Biorąc pod uwagę rozmieszczenie ośrodków produkcji szkła obu typów na mapie środkowej Europy, wydaje się, że szkła potasowo-wapniowo-krzemowe dominowały na terenach dzisiejszych Czech, Polski, Węgier oraz w środkowych i północnych regionach niemieckich. Szkła sodowo-wapniowo-krzemowe wytwarzano natomiast głównie na terenach Austrii, Bawarii i Badenii-Wirtembergii, gdzie szkła potasowe powstawały na mniejszą skalę. Z czasem proporcja ta ulegała zmianie i pod koniec XVII wieku szkła potasowe stanowiły podstawowy typ na terenach prawie całej Europy Środkowej. W Badenii-Wirtembergii szkło sodowe dominowało jeszcze w XIV i XV wieku [54, 57, 74, 78, 388]. W Austrii szkło sodowe było typem dominującym do XIV wieku. Później proporcja ta uległa zmianie, jednak szkło sodowe wytwarzano tam aż do XVII wieku. Udział szkieł potasowych w całej Austrii wyraźnie rósł od XV wieku, a już w XVII wieku stanowiły one typ dominujący [57, 100-102]. Oczywiście nie można wykluczyć istnienia pojedynczych ośrodków wytwarzających szkło sodowe także w innych regionach Europy Środkowej. Ponadto w niektórych ośrodkach produkcyjnych szkło obu typów powstawało równocześnie. Przykładem mogą być XV-wieczne huty z regionu Nassachtal w Badenii-Wirtembergii, gdzie szkło sodowe i potasowe służyło do wyrobu innego typu przedmiotów [75]. Szkło sodowe wykorzystywano do produkcji wysokiej jakości szkła okiennego, podczas gdy gorszej jakości przeszklenia i naczynia dmuchane wykonywano ze szkła potasowego.

W omawianym w tej książce okresie szkła potasowo-wapniowo-krzemowe mogą być szklami popiołowymi, potażowymi lub o charakterze mieszanym (popiołowo-potażowym). Podstawowym źródłem K_2O w tych szklach był popiół, a później mogły nim być także potaż i kamień winny. Jednak nie ma żadnych przesłanek, aby uznać, że jedynym źródłem K_2O był kamień winny. Mathesius, u którego znajdujemy najstarszą środkowoeuropejską wzmiankę o użyciu kamienia winnego, napisał również, że był on stosowany razem z popiołem [186, k. 276]. Głównym źródłem CaO w szklach popiołowych był popiół, jednakże wielu badaczy dopuszcza możliwość stosowania osobnego surowca wapiennego do wytwarzania szkieł popiołowych już na przełomie XV i XVI wieku [52, 55, 242]. Natomiast w przypadku szkieł potażowych CaO musiało być zawsze wprowadzane z osobnym surowcem wapiennym.

Do produkcji potasowych szkieł popiołowych używano popiołu drzewnego lub uzyskiwanego z innych roślin śródładowych akumulujących związki potasu, na przykład z paproci. Jednakże jednym z podstawowych wyróżników tej gupy szkieł są podwyższone zawartości P_2O_5 i MgO , a nie jak mogłoby się wydawać zawartości K_2O , Na_2O i CaO . Zawartości tych ostatnich mogą być bardzo zróżnicowane, choć zawsze są one obecne w szklach tej grupy.

Skład chemiczny potasowych szkieł popiołowych jest względnie podobny w całej Europie Środkowej. Pewne różnice są jednak zauważalne. Wedepohl

Tabela 5. Średnie zawartości analizowanych składników charakterystyczne dla wyróżnionych grup niemieckich szkieł popiołowych z lat 1000-1600 oraz czeskich szkieł z Nadęje z XIV wieku i z XV-wiecznej huty w Moldawie [% wag.] – dane literaturowe. n – liczba szkieł. sd – odchylenie standardowe.

Rodzaj szkła	Niemieckie szkło						Czeskie szkło					
	wood ash glass	early wood ash lime glass	wood ash lime glass	mixed alkali glass								
Datowanie	1000-1400	1300-1400	1400-1600	ok. 1500 r.	XIV w.				XV w.			
Pochodzenie	Lorsch, Brunshausen, Hoexter, Corvey	Laudengrund (Spessart)	Hoexter	Taunus	Naděje				Moldava			
Źródło danych	[52]				[63]				[69]			
	średnia (n=17)	sd	średnia (n=5)	sd	średnia (n=7)	sd	średnia (n=9)	sd	średnia (n=50)	sd		
[% wag.]												
SiO ₂	48,9	5,3	48,7	1,4	51,3	4,5	57,1	1,9	61,3	1,3	58,2	4,1
TiO ₂	0,13	0,06	0,13	0,02	0,20	0,08	0,33	0,08	0,1	0,01	0,3	0,2
Al ₂ O ₃	1,64	0,70	2,84	0,36	2,36	0,78	1,83	0,23	1,2	0,3	1,1	0,5
Fe ₂ O ₃	0,54	0,30	0,89	0,09	0,80	0,33	0,96	0,20	0,4	0,2	0,4	0,3
MnO	1,24	0,48	0,75	0,15	1,10	0,40	1,19	0,12	0,7	0,01	1,2	0,6
MgO	4,07	0,76	4,59	0,16	4,28	0,74	3,37	0,26	2,5	0,2	3,0	0,9
CaO	19,7	3,5	24,2	1,6	25,1	3,5	25,7	1,5	16,5	0,7	16,0	2,5
Na ₂ O	0,34	0,18	0,27	0,25	2,20	0,77	2,50	0,24	0,3	0,1	0,6	0,3
K ₂ O	19,4	3,8	12,6	0,6	7,44	2,41	2,93	0,37	14,8	1,3	17,6	2,6
P ₂ O ₅	2,19	1,29	5,13	0,86	4,58	1,15	3,21	0,24	1,0	0,1	1,2	0,3
S	0,11	0,06	0,04	0,01	0,05	0,02	0,02	0,004	0,1	0,01	0,1	0,2
Cl	0,05	0,10	0,08	0,07	0,29	0,13	0,89	0,29	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO/K ₂ O	1,0		1,9		3,4		8,8		1,1		0,9	

i Simon [52] wyróżnili na terenie Niemiec cztery główne podgrupy tych szkieł (tabela 5)³⁷.

Jednym z podstawowych czynników, na podstawie których dokonali podziału, był stosunek $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ ³⁸. Zauważyli, że jego wartość rośnie z czasem. Dla szkieł z okresu od około 1000 roku do około 1400 roku wynosi ona średnio 1,0, dla szkieł z lat 1300-1400 wynosi już około 1,9, a dla tych z lat 1400-1600 osiąga wartości rzędu 3,4. Tak wyróżnione grupy szkieł nazwano odpowiednio: *wood ash glass* (niem. *Holzasche-Glas*), *early wood ash lime glass* i *wood ash lime glass* (niem. *Holzasche-Kalk-Glas*)³⁹. Badacze uważają, że większość popiołów do produkcji szkła w Niemczech uzyskiwano ze spopielenia buku, który powszechnie tam występował. Popiół z buku zawiera bardzo dużo K_2O i CaO (tabela 2). Jednak zawartość K_2O w korze buku jest dużo niższa niż w samym drewnie. Według badaczy rosnąca wartość $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ związana jest z większym udziałem kory w spopielanym drewnie. W wyniku przetrzebienia lasów spopielało coraz więcej gałęzi zamiast grubego drewna ciosanego (belek), a tym samym zwiększał się udział kory w surowcu przeznaczonym do spopielenia. Zmieniała się więc charakterystyka chemiczna stosowanych popiołów, przy zachowaniu tej samej receptury⁴⁰. Ten proces musiał zacząć się już w XIV wieku, kiedy występują oba typy szkieł: *wood ash glass* i *early wood ash lime glass*. W XV wieku w uwzględnionych przez Wedepohla regionach Niemiec praktycznie obecny jest tylko *wood ash lime glass*. Wedepohl wyróżnił jeszcze czwarty typ *mixed alkali glass*, o niskiej i porównywalnej zawartości Na_2O i K_2O , charakterystyczny dla okresu około 1500 roku⁴¹. Przy określaniu orientacyjnego okresu powstania szkła na terenie Niemiec jednym z bardzo ważnych pomocniczych znaczników jest wartość stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$. Tendencja zmniejszania się zawartości K_2O w szklach niemieckich widoczna jest oczywiście w skali stuleci. Ewolucja tych szkieł od typu *wood ash* do *wood ash lime* przebiegała powoli w ciągu prawie całego XIV wieku. Niemniej jednak wyniki badań

³⁷ Ta typologia jest rozwinięciem i uściśleniem poprzedniej, dokonanej przez Wedepohla [44], w której grupa *early wood ash lime glass* nie była wyróżniona oraz nieco inaczej były określone granice chronologiczne dla poszczególnych grup.

³⁸ Na znaczenie stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ w charakterystyce szkieł średniowiecznych zwrócili już wcześniej uwagę inni badacze, zob. np. [88].

³⁹ W literaturze przedmiotu nie występują odpowiedniki tych terminów w języku polskim, które byłyby powszechnie przyjęte.

⁴⁰ Hipoteza ta wciąż wymaga weryfikacji, bowiem zmiana stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ zauważalna jest w wielu krajach europejskich mniej więcej w tym samym czasie, także na tych obszarach, gdzie buk nie występował tak powszechnie jak w Niemczech.

⁴¹ Szkła tego typu charakteryzują się względnie niską wartością stosunku CaO/Sr – około 180. Przypuszczalnie związane jest to z użyciem trawertynu jako dodatkowego surowca wapiennego. Wedepohl nie wyklucza dodatków osobnego surowca wprowadzającego Ca (na przykład trawertynu), ale tylko w końcowym okresie wytwarzania szkieł popiołowych [51, 52].

wielu innych potasowych szkieł popiołowych, niestety najczęściej o nieznanym pochodzeniu, wskazują, że ta proporcja $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ może wynosić w przypadku niektórych późniejszych szkieł nawet około 5 [82]. Tu warto zaznaczyć, że terminy *wood ash* i *wood ash lime* w praktyce stosowane są prawie wyłącznie przez niemieckich badaczy, którzy wprowadzili je do angielskojęzycznej literatury przedmiotu. Jakkolwiek nie zostały one jak dotąd szeroko zaakceptowane i w literaturze międzynarodowej do opisu tych grup częściej stosuje się omówione już akronimy LLHA i HLLA.

To rozróżnienie typologiczne ma charakter bardziej chronologiczny niż geograficzny, chociaż jest oczywiste, że różne zmiany technologiczne następowały w różnych regionach Europy nierównomiernie. Zastosowanie popiołu o wyższej zawartości CaO i mniejszej alkaliów, a w późniejszym okresie dodatkowego surowca wapiennego, wymagało też wyższej temperatury topienia, a więc także pewnego zaawansowania technologicznego [52, 285]. Stanowi to dodatkowy argument za tym, że zmiana ze szkieł LLHA na HLLA związana była nie tylko z użyciem do produkcji popiołu z różnych części drzew.

Mniej więcej od XIV wieku w potasowych szkiełach popiołowych zaobserwowano coraz wyższą zawartość chloru. Wydaje się, że to zjawisko wiązało się z malejącą zawartością K_2O w stosowanym popiele, a więc z coraz niższą jego alkaliznością (tabela 5). W szkiełach z lat 1000-1400 średnia zawartość Cl wynosi 0,05%, natomiast K_2O – 19,4%. W szkiełach z lat 1300-1400 są to odpowiednio wartości 0,08% i 12,6%, a w szkiełach z lat 1400-1600 wartości te kształtują się na poziomie 0,3% i 7,4%. W szkiełach typu *mixed alkali* zawartość chloru sięga dla uwzględnionych przez badaczy obiektów średnio 0,9%. Wyższa zawartość Cl , przede wszystkim w szkiełach typu *wood ash lime*, spowodowana jest najprawdopodobniej dodatkami NaCl do zestawu szklarskiego, rekompensującymi niższą alkalizność stosowanego popiołu [285]. Wzrostowi zawartości Cl towarzyszy wzrost zawartości Na_2O , co potwierdza hipotezę o stosowaniu NaCl . Te popiołowe szkła wytwarzano przy użyciu zestawu co najmniej dwuskładnikowego (piasek, popiół) lub trójskładnikowego (piasek, popiół, NaCl).

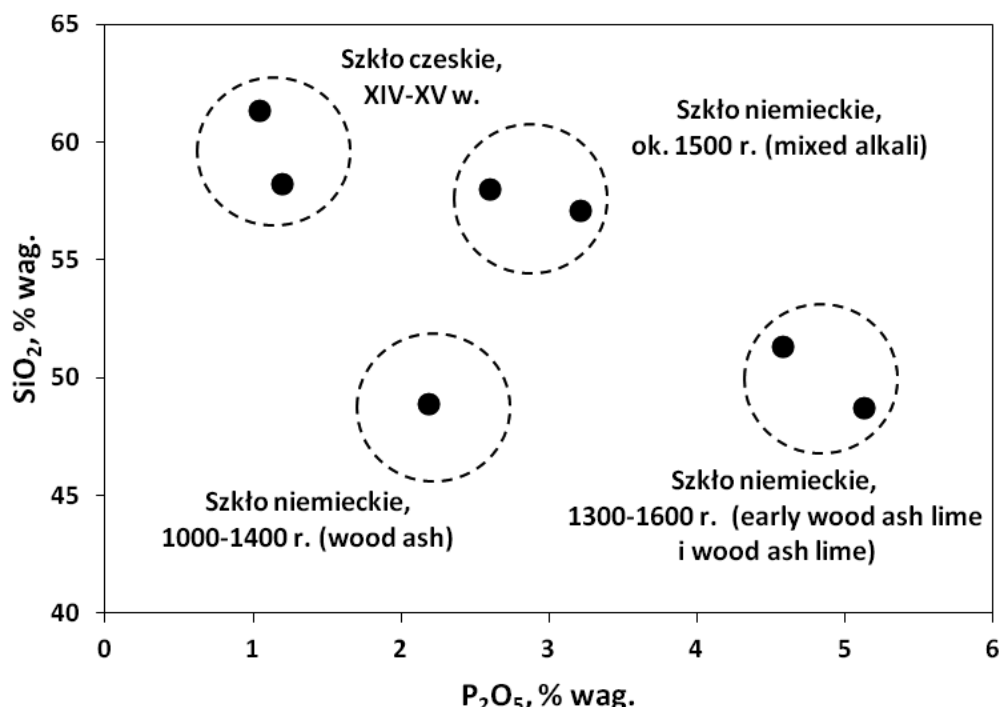
Różnice występujące w składzie chemicznym szkieł tego samego typu wytwarzanych przy użyciu takiej samej lub podobnej receptury w różnych regionach wynikają raczej ze stosowania surowców – zarówno piasku, jak i popiołu – z odmiennych źródeł i o innej charakterystyce chemicznej. Pewne próby rozróżnienia pochodzenia szkieł na tej podstawie podjęli Wedepohl, Simon i Kronz [53]. Dowiedli oni, że rozróżnienie szkieł popiołowych z poszczególnych hut nie jest wykluczone, nawet jeśli we wszystkich stosowano popiół bukowy, a drzewa, z których go pozyskiwano, rosły na terenach o innej charakterystyce geochemicznej. Zjawisko zróżnicowanej akumulacji przez rośliny takich pierwiastków, jak P, B, Mn, Cd, Ba, Sr czy Rb, okazało się pomocne w identyfikacji regionu. Podobne podejście, wykorzystujące dodatkowo anali-

zy izotopów Sr i Nd, zastosowano do badania popiołowych szkieł angielskich [352, 353]. Takie badania szkieł popiołowych są jednak wciąż odosobnione.

Badania składu chemicznego szkieł z około 1500 roku z hut z regionu Eichsfeld w Turynii, które przeprowadził jeszcze w latach dziewięćdziesiątych poprzedniego wieku Hartmann [55], wskazują na zastosowanie do ich wyrobu receptury trójskładnikowej: piasku kwarcowego (60%), popiołu (20%) i wapienia (20%), ewentualnie dodatku braunsztynu (czego nie można stwierdzić, jeśli użyto popiołu bukowego). Hartmann poddał analizom szkła pochodzące z hut w Limlingerode, Gerterode Hüttplatz, Gerterode i Wingerode oraz cały szereg surowców, które potencjalnie mogły zostać użyte do ich produkcji: piaski, wapienie oraz popioły z różnych gatunków drzew i innych roślin rosnących w okolicy tych hut. Wszystkie przebadane szkła miały niemal ten sam skład chemiczny, niezależnie od huty, z której pochodziły, a także rodzaju przedmiotu, z którego pobrano próbki (naczynia, szkło okienne zwykłe, szkło witrażowe, odpady produkcyjne). Średnia zawartość SiO_2 w szklach wynosiła 58%, CaO – 21%, MgO – 4%, P_2O_5 – 2,6%, Na_2O – 3,6%, a stosunek $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ był równy 0,9. Były to więc typowe szkła *mixed alkali*, które Wedepohl ze współpracownikami wyróżnili jako osobną grupę.

W porównaniu z opisanymi przez Wedepohla potasowymi szklami niemieckimi pewne istotne różnice wykazują szkła czeskie (m.in. [63, 64, 69, 70, 272]. Szkła z hut w Naděje [63] i w Moldavie [64, 69] stanowią dobry materiał porównawczy dla czeskich szkieł z XIV i XV wieku. Charakteryzują się większą zawartością SiO_2 i K_2O oraz mniejszą CaO , P_2O_5 , MgO i Al_2O_3 . Średnią zawartość poszczególnych składników w czeskich szklach z XIV i XV wieku przedstawiono w ostatnich kolumnach tabeli 5. Wartość stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ wynosi w ich przypadku około 1, czyli jest porównywalna z wartościami charakterystycznymi dla niemieckich szkieł typu *wood ash* z lat 1000-1400. O ile w XIV wieku, szczególnie zaś w XV i XVI, w szklach niemieckich zawartość K_2O drastycznie maleje, a CaO rośnie, to w przypadku Czech skład chemiczny szkieł XV-wiecznych tylko w niewielkim stopniu odbiega od XIV-wiecznych. Jeśli już doszukiwać się jakichś tendencji, to jest ona raczej odwrotna – niewielki wzrost zawartości K_2O . Szkła czeskie charakteryzują się także wyższą o około 10% zawartością krzemionki, co jednoznacznie wskazuje na różnice recepturalne między szklami niemieckimi a czeskimi. Na rys. 1 schematycznie pokazano różnice w zawartości SiO_2 i P_2O_5 występujące między poszczególnymi typami szkieł niemieckich a szklami czeskimi.

Produkcję XV-wiecznych czeskich szkieł wiązano do niedawna ze stosowaniem trójskładnikowego zestawu, którego jednym ze składników jest surowiec wapienny [242]. Na podstawie wyników szeregu nowych badań i analiz chemicznych (obejmujących także wytop szkieł eksperymentalnych według różnych receptur i rekonstrukcję procesu czyszczenia popiołów) postawiono hipotezę, że do produkcji szkieł z Moldawy wykorzystywano zestaw trójskładnikowy: piasek, popiół i potaż; wykluczono też użycie surowca wapiennego



Rys. 1. Schematyczny wykres rozrzutu ilustrujący różnice w średnich zawartościach SiO_2 i P_2O_5 w potasowych szklach czeskich i niemieckich z uwzględnieniem zróżnicowania szkieł niemieckich na trzy główne typy. Szkło czeskie z XIV wieku ($n=6$) [63] i XV wieku ($n=50$) [69]. Szkło niemieckie typu *mixed alkali* z około 1500 roku ($n=9$) [52] i ($n=59$) [55]; szkło niemieckie typu *wood ash* z lat 1000-1400 ($n=17$) [52]; szkło niemieckie typu *early wood ash lime* z lat 1300-1400 ($n=5$) [52]; szkło niemieckie typu *wood ash lime* z lat 1400-1600 ($n=7$) [52]. Wartości n podane w nawiasach dotyczą liczby szkieł branych pod uwagę do obliczenia średnich zawartości.

[65-69]⁴². Tak niską wartość stosunku CaO/K_2O można było uzyskać jedynie dla zaproponowanego trójskładnikowego zestawu surowców lub dwuskładnikowego, z użyciem paproci jako źródła popiołu. Powszechne stosowanie wyłącznie popiołu z paproci można było jednak wykluczyć. Na stosowanie już w okresie późnego średniowiecza potaży oraz mieszanin potaży i popiołów, także w innych regionach Europy Środkowej, zwracają uwagę również inni badacze (np. [54, 255]). Wartość stosunku CaO/K_2O w przypadku szkieł czeskich zwiększa się z czasem w dużo mniejszym stopniu niż w przypadku szkieł niemieckich. W XIV i XV wieku wynosi ona około 1, w drugiej połowie XVI wieku w niewielkim stopniu przekracza 1 (do 1,5) [64, 69]. Co do stosowania $NaCl$, to w XV-wiecznych szklach z Moldawy jest tylko około 0,1% chloru

⁴² Jeszcze w 1785 roku Torzewski w *Rozmowach o sztukach robienia szkła* podaje informacje o zestawie szklarskim składającym się tylko z popiołu, potaży i piasku [21, s. 102]. Zatem zestaw ten był w użyciu także przez wiele kolejnych stuleci.

i ani zawartość Na_2O , ani chloru nie sugeruje jeszcze stosowania NaCl jako surowca szklarskiego w ówczesnych Czechach. Pierwsze pisemne wzmianki o stosowaniu NaCl pochodzą z połowy XVI wieku i wiele opublikowanych wyników analiz wskazuje na powszechność tej praktyki w XVI wieku w Czechach [272], jednakże określenie dokładniejszej daty jej wprowadzenia nie jest obecnie możliwe. Wyraźne różnice, jakie występują pomiędzy potasowymi szklami czeskimi i niemieckimi wskazują, że szkła HLLA, jeśli występowały na terenie Czech w XV wieku, to nie tak powszechnie jak w niektórych krajach niemieckich. Różnice te można wytłumaczyć pewnymi odmiennościami w stosowanych zestawach szklarskich (recepturach), ale wydaje się też, że nie bez znaczenia było wykorzystywanie popiołu otrzymywanego z innych roślin. W regionach, z których pochodzą szkła badane przez Wedepohla, stosowano, jak przypuszcza badacz, głównie popiół bukowy, podczas gdy na ziemiach czeskich częściej wykorzystywano popiół dębowy (zob. s. 33 i wyniki analiz popiołów zamieszczone w tabeli 2).

Wiedza na temat szklarstwa z terenów Węgier jest bardzo ograniczona. Opublikowano wyniki badań pozostałości poprodukcyjnych z dwóch hut, w Diósjenő, z XIV-XV wieku, i w Wyszegradzie, z XV-XVI wieku. W pierwszej wytwarzano prawdopodobnie wyłącznie potasowe szkło popiołowe, podczas gdy w Wyszegradzie zidentyfikowano obydwa typy szkła [57, 76, 77, 95, 97, 99]. Niektóre wyniki analiz szkieł z terenów Węgier z przełomu XIV i XV wieku (choć niekoniecznie tam wytworzonych) wskazują, że szkło okienne (np. z Budy) jest bardziej zbliżone do potasowych szkieł niemieckich tego okresu, podczas gdy szkło naczyniowe (np. szkła z Wyszegradu) – do szkła czeskiego. Jednym z podstawowych odróżniających je parametrów jest zawartość SiO_2 , która jest znacząco większa w szkłe naczyniowym. Nie wiadomo jednak, czy te różnice w składzie chemicznym związane są ze zróżnicowaniem technologicznym szkieł wytwarzanych na Węgrzech, czy też z różnymi kierunkami importu gotowych wyrobów.

Nie są dostępne niestety wiarygodne dane dotyczące składu chemicznego szkieł z terenu Polski tego okresu, które byłyby powiązane z konkretnym ośrodkiem produkcyjnym. Opublikowane wyniki dotyczą w przeważającej mierze szkieł o nieznanym pochodzeniu, a większość z nich stanowią szkła XVI-wieczne lub z czasów późniejszych.

Mniej więcej od XVI wieku szkła potażowe (zwane też czasami prostymi, ordynaryjnymi lub zwykłymi) stają się w Europie Środkowej coraz bardziej powszechne. W tabeli 6 przedstawiono przykładowe wyniki analiz takich szkieł.

O ile nie zawsze można definitywnie stwierdzić, czy do produkcji niektórych szkieł popiołowych oprócz popiołu używano też potażu jako dodatkowego surowca alkalicznego, to w przypadku szkieł, których wyniki analiz zamieszczono w tabeli 6, jest oczywiste, że do ich produkcji nie użyto popiołu tylko potaż i osobny surowiec wapienny. Podstawowymi wskaźnikami do identyfikacji tych szkieł w celu odróżnienia ich od szkieł popiołowych są bardzo

Tabela 6. Przykładowe uproszczone wyniki analiz szkla potażowego [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności.

Kolekcja*	MNW	MNK	MNK	MNK	MOT	MOT	NMM	NMM	AHM	AHM	AHM
Nr inw.	SZS89	MNK-IV-Sz-2129/3	MNK-IV-Sz-1641	MNK-IV-Sz-1134	II.963	II.1469	W32/452/95/4	W27/1260/90	EM/XXV/1730	EM/XXV/2017	EM/XXIII/5262
Źródło danych	[82, tabela 5, nr 9]	[82, tabela 5, nr 69]	[82, tabela 5, nr 84]	[82, tabela 5, nr 85]	[82, tabela 5, nr 104]	[82, tabela 5, nr 117]	[82, tabela 5, nr 163]	[82, tabela 5, nr 169]	[136, tabela 1, nr 182]	[136, tabela 1, nr 186]	[82, tabela 5, nr 188]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[% wag.]											
K ₂ O	18,8	18,8	14,1	21,1	17,5	17,0	17,8	20,5	17,6	16,5	19,0
Na ₂ O	0,9	0,9	1,5	0,7	0,3	0,8	1,1	1,0	0,7	0,4	0,8
CaO	9,0	11,0	7,7	9,9	10,1	10,0	11,7	7,8	10,9	9,1	10,7
MgO	<	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<	0,1	0,1
SiO ₂	69,6	67,0	72,6	66,2	69,1	70,2	66,1	68,0	68,8	71,1	66,9
Al ₂ O ₃	0,5	0,5	1,9	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,6
PbO	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
As ₂ O ₃	<	<	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	<	0,02	0,01	<

małe zawartości P_2O_5 i MgO . Dość charakterystyczna jest też wahająca się w granicach około 8-12% zawartość CaO oraz dość niska, w porównaniu do szkieł popiołowych, wartość stosunku CaO/K_2O – dla przykładów z tabeli 6 mieści się ona w przedziale 0,4-0,7. Znaczna część szkieł, których wyniki zamieszczono w tej tabeli (kolumny 4-8, 10 i 11), musiała powstać nie wcześniej niż w drugiej połowie XVII wieku, a najprawdopodobniej nie wcześniej niż pod koniec XVII wieku lub jeszcze później. Świadczą o tym niewielkie zawartości As_2O_3 (na poziomie setnych części procenta), którego źródłem w tych szklach musiała być stłuczka szkła białego (kredowego) lub kryształowego. Szklą te omówiono dokładniej w następnym rozdziale.

Na początku omawianego w tym rozdziale okresu szkło sodowo-wapniowo-krzemowe jest wyłącznie szkłem popiołowym. Od wprowadzenia do zestawu sody (popiołowej), podobnie jak w przypadku szkieł potasowych, spotykamy dwa główne jego podtypy – popiołowe i sodowe (z sody popiołowej). Oczywiście nie można też wykluczyć występowania szkieł o charakterze mieszanym, czyli popiołowo-sodowych.

Wyniki analiz szkieł sodowych wytwarzanych w Europie Środkowej są o wiele skromniej reprezentowane w literaturze przedmiotu. Odzwierciedla to w pewnym zakresie proporcje, w jakich szkła obu grup produkowano na tym terenie. Szklą sodowe wytapiano tylko na niektórych obszarach Europy Środkowej, najczęściej z użyciem importowanych popiołów lub sody. Sprowadzano również gotowe wyroby wykonane z takiego szkła. Często bardzo trudno jest stwierdzić, czy dany obiekt wytworzono w tej części kontynentu, czy został sprowadzony z bardziej odległych miejsc. Opublikowane wyniki analiz w większości przypadków dotyczą szkieł archeologicznych o nieznanym pochodzeniu, chociaż jest też trochę wyników dotyczących szkieł z określonych hut, na przykład w Austrii [100, 101] czy w Badeni-Wirtembergii [54]. W porównaniu z potasowymi szklami popiołowymi szkła tej grupy charakteryzują się między innymi dużo niższą zawartością P_2O_5 i wyższą chloru. Podstawową różnicę pomiędzy szklami obu grup stanowią jednak zawartości Na_2O i K_2O . Zawartość Na_2O w szklach sodowych może sięgać kilkunastu procent przy równoczesnej zawartości K_2O rzadko przekraczającej 3-4%. Zróżnicowanie składu chemicznego szkieł sodowych wydaje się też dużo mniejsze niż szkieł potasowych, przynajmniej w świetle opublikowanych wyników. W badaniu tego typu szkieł najbardziej przydatne są więc metody, za pomocą których określa się zawartości pierwiastków wprowadzonych do szkła w postaci akcesorycznych składników różnych surowców. Najwięcej takich badań przeprowadzono nad naczyniami wykonanymi w stylu weneckim. Podobnie jak w przypadku szkieł potasowych, wczesne szkła sodowe wytapiano z użyciem surowego popiołu. Dopiero w XVI-wiecznych szklach z hut środkowoeuropejskich zaobserwować można pewne zmiany w ich składzie chemicznym, świadczące o zastosowaniu sody popiołowej jako topnika alkalicznego. Wskazuje na to wyższa zawartość Na_2O oraz nieco niższa K_2O , MgO i CaO . Zawartość MgO , z tymi samymi

zastrzeżeniami jak w przypadku szkieł potasowych, może służyć w określonych sytuacjach jako znacznik przy rozróżnianiu szkieł popiołowych i sodowych. Jednakże w przypadku szkieł sodowych zawartość MgO prawie zawsze przekracza 1%. Ewentualna wartość graniczna pomiędzy szklami popiołowymi i wytapianymi z użyciem sody popiołowej jest dużo większa niż w przypadku szkieł potasowych i trudna do uchwycenia. Wśród zestawów używanych w tym okresie do produkcji większość powiela receptury charakterystyczne dla szklarstwa włoskiego: *vetro comune* i *vitrum blanchum*, a później, ale o wiele rzadziej, także *cristallo*.

Przykładowe, ale zarazem dość typowe, opublikowane wyniki analiz tych sodowych szkieł zaprezentowano w tabeli 7. Różnice pomiędzy składami chemicznymi szkieł produkowanych w dwóch hutach niemieckich są bardzo

Tabela 7. Skład chemiczny sodowych szkieł popiołowych z hut w Badenii-Wirtembergii i z huty w Hall, w Tyrolu oraz szkieł o nieznanym pochodzeniu użytkowanych w Wyszegradzie i we Wrocławiu [% wag.] – dane literaturowe. b.d. – brak danych. n – liczba szkieł.

Pochodzenie	Badenia-Wirtembergia		Austria	Węgry	Polska
Datowanie	Schönbuch 2. poł. XV w.	Nassachtal XV/XVI w.	Hall 1534-1569	Wyszegrad XIV/XV w.	Wrocław 2. poł. XIII w.-XIV w.
Źródło danych	[57, tabela 6.1]	[57, tabela 6.1]	[102]	[57, tabela 8.2]	[118]
Średnia	n=10	n=6	n=6	n=12	n=14
1	2	3	4	5	6
[% wag.]					
Na ₂ O	9,1	11,2	14,2	9,9	12,03
MgO	3,0	3,2	2,6	3,1	3,26
Al ₂ O ₃	1,7	1,0	0,9	1,0	0,80
SiO ₂	68,3	67,3	67,1	68,6	71,38
P ₂ O ₅	0,3	0,2	0,6	0,1	b.d.
Cl	~1	~1,7	b.d.	b.d.	b.d.
K ₂ O	2,5	2,6	2,4	2,5	3,03
CaO	12,1	12,4	9,6	11,6	10,23
TiO ₂	0,10	0,06	0,06	0,08	b.d.
MnO	0,97	0,90	0,71	0,49	0,62
Fe ₂ O ₃	0,71	0,59	0,52	0,39	0,50

małe. Mogą one wynikać zarówno z nieco innej charakterystyki chemicznej użytych piasków (zawartości Al_2O_3 , TiO_2 i Fe_2O_3 w szklach z Nassachtal są trochę mniejsze), jak i z niewielkiej różnicy recepturowej (niewiele późniejsze szkła z Nassachtal zawierają średnio o 1% mniej SiO_2 i o około 2% więcej Na_2O). Niemniej jednak oczywiste jest, że na podstawie analizy składników wyszczególnionych w tabeli 7 rozróżnienie szkieł z obu hut jest praktycznie niemożliwe. W przypadku szkieł z Hall zawartość Na_2O jest już wyraźnie większa, a zawartość CaO – mniejsza w stosunku do szkieł z Badonii-Wirtembergii. Jednakże zarówno zawartość SiO_2 , jak i zawartości Al_2O_3 , TiO_2 i Fe_2O_3 w szklach z Hall są prawie takie same jak w przypadku niewiele wcześniejszych tyrolskich szkieł z Nassachtal. Podstawowe różnice między nimi dotyczą więc typu, źródła i/lub jakości stosowanego surowca alkalicznego oraz piasku, a nie formuły recepturowej. Skład chemiczny szkieł z Wyszegradu jest zbliżony do składu szkieł austriackich i niemieckich zaprezentowanych w tabeli 7, ale równocześnie możliwe jest wskazanie różnic występujących pomiędzy nimi. Przeglądając literaturę przedmiotu, łatwo zorientować się, że składy takie są dość typowe dla bardzo wielu szkieł znalezionych na terenie całej Europy. Bez dokładnych analiz składników ubocznych i śladowych oraz wykorzystania obszernego materiału porównawczego próby rozróżniania ich pochodzenia są często zdane na niepowodzenie, podobnie jak w przypadku potasowych szkieł popiołowych i potażowych. Szkła z Wrocławia najbardziej wyróżniają się spośród prezentowanych w tabeli 7, przede wszystkim nieco wyższą zawartością SiO_2 i K_2O . Niemniej jednak wyniki te także nie pozwalają w chwili obecnej na określenie pochodzenia tych szkieł⁴³.

Omawiając skład chemiczny, warto przyrzeć się masom szklanym wykorzystywanym do produkcji prawdopodobnie najpowszechniej stosowanych w omawianym okresie dwóch grup obiektów, a mianowicie naczyń typu *Nuppenbecher* i naczyń wykonywanych w stylu weneckim. Skład chemiczny szkła

⁴³ Prezentowane w tabeli 7 wyniki uzyskano przy użyciu różnych metod analitycznych. Przed ich porównaniem warto przyrzeć się im krytycznie. Pomijając różną dokładność, z jaką są prezentowane, charakterystyczny jest brak oznaczenia zawartości chloru w trzech na pięć przypadków; w dwóch pozostałych zawartość tego składnika podana jest jedynie w przybliżeniu. Jednakże wartość przedstawiona w trzeciej kolumnie (około 1,7%) jest wyjątkowo duża i może podważać wiarygodność analizy (zob. dyskusję na s. 61). Z sytuacją, kiedy z pewną rezerwą musimy odnosić się do opublikowanych danych, mamy do czynienia dosyć często i dotyczy to różnych składników szkła i różnych zastosowanych do ich analizy metod. W tym konkretnym przypadku było to μXRF [57], ale wiele równie błędnych (najczęściej niedoszacowanych) wyników daje na przykład analiza sodu wykonana przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej [325]. Te różne wyniki wybrano i pokazano w tabeli, aby podkreślić niezbędną ich każdorazowej krytycznej oceny w procesie interpretacji składu chemicznego szkła.

używanego do produkcji naczyń typu *Nuppenbecher* nie został do tej pory opracowany, a liczba opublikowanych jego analiz jest niewielka i dotyczą one przede wszystkim fragmentów o nieznanym pochodzeniu. Dość powszechnie uważa się, że ten typ naczyń wytwarzano przede wszystkim z użyciem szkła potasowego popiołowego, a później – również potażowego. Natomiast szkła naczyń wykonanych w stylu weneckim od wielu lat przyciągają uwagę badaczy, którzy starają się odróżnić oryginalne szkła weneckie od wytwarzanych w innych ośrodkach szklarskich. Jedne i drugie, w powszechnym mniemaniu, wytwarzano ze szkła sodowego.

Naczynia typu *Nuppenbecher*, znane już w okresie rzymskim, stanowią przykład jednego z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów naczyń w omawianym w tej książce okresie. Ich formy ewoluowały i poszczególne ich odmiany, charakterystyczne dla określonych okresów, mają osobne nazwy, jak na przykład *Krautstrunk*, *Berkemeyer*, *Roemer* [170, 389]. Skład chemiczny szkieł użytych do wytworzenia tej grupy naczyń w większości przypadków rzeczywiście jest typowy dla niemieckich potasowych szkieł popiołowych, a w późniejszym okresie – również potażowych. Można więc wyróżnić wśród tych szkieł scharakteryzowane już typy: *wood ash*, *early wood ash*, *wood ash lime* i *mixed alkali*. W omawianym okresie – poza pewnymi wyjątkami, do których należą niektóre szkła barwne – skład chemiczny szkieł popiołowych był stosunkowo podobny bez względu na rodzaj wyrobu, jak na przykład naczynia czy szkło okienne. Ewentualne lokalne zróżnicowania tego składu zależały od opisanych już czynników, trudnych dziś do identyfikacji. Szkło stosowane do wyrobu tych naczyń dość często nazywane jest szkłem leśnym, czyli wytworzonym w hutach leśnych i z reguły ma ono silne zabarwienie zielonkawe lub niebieskawe spowodowane względnie wysoką zawartością żelaza i brakiem lub względnie małą zawartością składników odbarwiających masę szklaną. Jednak wśród naczyń tego rodzaju występują też egzemplarze wykonane ze szkła sodowego. Takie naczynia są charakterystyczne przede wszystkim dla wspomnianych południowych regionów Europy Środkowej. Są one z reguły bezbarwne lub mają bardzo nieznaczne przebarwienie (np. [390]). W tym przypadku występujący w szkłe mangan dodawano w postaci braunsztynu. Wiele tego typu obiektów sprowadzano też z Wenecji lub innych ośrodków śródziemnomorskich. Jednakże nawet na północy kontynentu, na przykład w Holandii, wytwarzano pod koniec XVI wieku niektóre odmiany *Roemerów* ze szkła sodowego [391]. Często bezkrytycznie przyjmowana teza, że szkło zielonkawe/zielone, czasem też niebieskawe tych naczyń jest szkłem potasowym, a szkło bezbarwne (lub tylko w niewielkim stopniu wykazujące jakiś odcień) – sodowym, nie zawsze jest słuszna. Wiele naczyń omawianego typu wykonanych ze szkła sodowego ma także kolor zielony [166]. Wytapiane były z tego samego zestawu surowcowego co szkła bezbarwne, a jedyną różnicę

stanowił brak dodatku braunsztynu⁴⁴. Przykład składu chemicznego takiego szkła o silnym zabarwieniu zielonym użytego do produkcji naczynia typu *Krautstrunk* jest następujący: Na₂O – 11,74%, MgO – 3,76%, Al₂O₃ – 2,06%, SiO₂ – 66,3%, SO₃ – 0,05%, Cl – 0,66%, K₂O – 2,81%, CaO – 11,31%, MnO – 0,27%, Fe₂O₃ – 0,83% [166, s. 69, nr kat. 126; 161, s. 205]. Naczynia tego rodzaju były dość powszechnie produkowane między innymi w hutach w Ljublanie na Słowenii w XV i XVI wieku.

Drugą grupę naczyń popularnych w Europie Środkowej, przede wszystkim w okresie między XVI a XVIII wiekiem, tworzą te wykonane w stylu weneckim (np. [392]). Wyroby weneckie sprowadzano prawie do wszystkich krajów europejskich. Zarówno formy naczyń weneckich, jak i jakość szkła bardzo ceniono. Produkcja szkieł w stylu weneckim związana była z migracją szklarzy z Murano, ale wiele nowych badań szkieł naczyń w stylu weneckim i opracowywanych systematycznie materiałów archiwalnych rzuca całkiem nowe światło na taką narrację. Coraz częściej uważa się, że przeważająca liczba szklarzy wytwarzających na północy Europy takie naczynia pochodziła z innych południowych ośrodków produkcji szkła i że bardzo ważną rolę odegrało Altare w Ligurii (np. [208, 273, 393-395]). Wiadomo na przykład, na podstawie zachowanych kontraktów, że już pod koniec XV wieku tamtejsi szklarze wytwarzali i sprzedawali na obce rynki naczynia wykonane w stylu weneckim, a w odróżnieniu od szklarzy z Murano nie obowiązywały ich żadne regulacje, które zabraniałyby im emigrować. Ponadto, jeśli na Murano obcy szklarze (z północy Europy) zdarzali się raczej sporadycznie, do Altare mogli przybywać praktycznie bez ograniczeń, aby uczyć się tam rzemiosła szklarskiego [208, 396].

Od połowy XV wieku w Wenecji wytwarzano trzy podstawowe typy szkła. Oprócz prostego *vetro comune* i lepszej jakości *vitrum blanchum* na rynek wprowadzono najlepszej jakości *cristallo*. Wynalezienie *cristallo* przypisuje się Angelo Barovierowi, chociaż wielu badaczy twierdzi, że nie jest to dostatecznie udokumentowane (zob. s. 35 oraz [185, 237]). Długi proces, który umożliwił powstanie *cristallo*, rozpoczął się prawdopodobnie już w latach osiemdziesiątych XIII wieku [237]. Pierwszym etapem było wprowadzenie do produkcji szkła lewantyńskich popiołów jako wyłącznego źródła alkaliów. Braunsztyn wprowadzono do technologii szkła w Wenecji także przed 1290 rokiem. W połowie XIV wieku znano proces usuwania nadmiaru alkaliów z powierzchni roztopionej masy szklanej. W tym samym okresie lub najpóźniej w drugiej połowie tego wieku zaczęto używać otoczków z rzeki Ticino. Już wówczas stosowano też kamień winny. Pierwsza pisemna wzmianka o *cristallino* pochodzi z około 1405 roku. Termin ten, według Luigi Zecchina, odnosił

⁴⁴ W tym miejscu warto przypomnieć, że Mn do popiołowych szkieł potasowych w większości przypadków wprowadzano jako składnik popiołu, a do popiołowych szkieł sodowych – w postaci braunsztynu (zob. charakterystykę odpowiednich popiołów w tabeli 2).

Tabela 8. Skład chemiczny weneckich szkieł typu *cristallo*, *vitrum blanchum* i *vetro comune* [% wag.] – dane literaturowe. b.d. – brak danych. n – liczba szkieł. Źródło danych: [292]; SO₃ – [249].

	<i>Cristallo</i>		<i>Vitrum blanchum</i>		<i>Vetro comune</i>	
	średnia (n=15)	min.-max.	średnia (n=32)	min.-max.	średnia (n=58)	min.-max.
	[% wag.]					
K ₂ O	2,93	2,45-3,65	2,97	1,45-7,50	2,91	1,95-5,50
Na ₂ O	17,2	14,7-19,2	13,6	11,0-17,3	12,8	10,5-15,8
CaO	4,88	3,90-6,30	9,76	8,05-12,30	10,49	6,70-12,50
MgO	1,81	1,10-2,35	3,35	1,15-5,00	3,57	2,50-4,50
SiO ₂	70,5	68,5-73,0	66,9	63,8-71,0	65,4	62,5-69,5
Al ₂ O ₃	0,68	0,48-0,90	1,03	0,66-1,95	1,65	0,88-2,62
Fe ₂ O ₃	0,24	0,15-0,32	0,37	0,22-0,57	0,75	0,35-1,08
MnO	0,32	0,15-0,68	0,47	0,21-0,95	1,04	0,10-2,75
P ₂ O ₅	0,15	0,09-0,25	0,31	0,50-0,86	0,30	0,22-0,55
SO ₃	0,31	0,23-0,42	0,27	0,15-0,43	b.d.	
Cl	1,00	0,75-1,20	0,86	0,60-1,25	0,72	0,45-1,00
TiO ₂	0,03	0,02-0,05	0,05	0,02-0,09	0,08	0,03-0,28
PbO	b.d.				0,13	b.d.
SnO ₂	b.d.				0,12	b.d.

się do grupy wydmuchiwanych w formach naczyń szklanych o ściśle określonym kształcie. W latach 1450-1455 zaczęto stosować go już nie do określenia pewnego typu naczyń, ale szkła, jako materiału najwyższej jakości, przypominającego swoim wyglądem kryształ górski. Jednak według Jacoby'ego [237] zmiana znaczenia tego terminu jest mało prawdopodobna. Uważa on, że tylko pewien szczególny typ naczyń był już około 1405 roku wykonywany ze szkła *cristallino*, które wyróżniało się bardzo dobrą jakością. Z tego powodu zaczęto określać tym terminem także naczynia z niego wykonane [237]. Zagadnienie to – początków *cristallo* – jest wciąż przedmiotem szerokiej debaty badaczy szkła. Skład chemiczny trzech typów weneckiego szkła, który powszechnie przyjęto za podstawę do dalszych porównań, opublikował po raz pierwszy w 1985 roku Marco Verità [249], a następnie skorygował nieznacznie na podstawie większej liczby analiz w 2013 roku [292] (tabela 8). *Vetro comune* i *vitrum blanchum* różnią się w niewielkim stopniu przede wszystkim zawartością Fe₂O₃,

Al_2O_3 i MnO , a więc jakością zastosowanego piasku i ilością dodawanego do zestawu braunsztynu. Na podstawie zakresów zawartości składników analizowanych przez Veritę szkła obu grup są praktycznie nierozróżnialne. Rozróżnienie możliwe jest czasami na podstawie oceny optycznej jakości szkła. *Vetro comune* ma lekkie zabarwienie spowodowane głównie większą ilością zanieczyszczeń wprowadzanych do szkła z piaskiem. *Vitrum blanchum* jest prawie zupełnie bezbarwne. *Cristallo* z kolei charakteryzuje się najwyższą zawartością Na_2O i SiO_2 oraz najniższą CaO , a ponieważ powstawało z najlepiej oczyszczonych produktów ługowania popiołów, to znaczy z sody i najwyższej jakości surowca krzemianowego, zawartości wprowadzanych z nimi zanieczyszczeń są niewielkie. Bardzo często oceniane „na oko” *cristallo* i *vitrum blanchum* mogą być jednak (i z reguły są) nierozróżnialne.

Wyprodukowane na północy Europy naczynia w stylu weneckim są w większości przypadków także szklami sodowymi, do wyrobu których wykorzystano różnego pochodzenia importowaną sodę popiołową lub/i popioły z roślin halofitowych oraz najczęściej lokalny surowiec krzemianowy. Opublikowane wyniki analiz tych szkieł wskazują, że istnieje wielka różnorodność ich składów chemicznych (np. [56, 57, 101, 159, 161, 168, 397-407])⁴⁵. W większości przypadków żadnego z tych składów nie udało się powiązać z określonym ośrodkiem produkcyjnym. Jakość surowca krzemianowego używanego do produkcji tych szkieł często była bardzo dobra, chociaż z reguły surowiec był lokalny i jego geochemiczna charakterystyka odbiegała od typowej dla surowców stosowanych w Murano czy w innych włoskich ośrodkach. Inną często występującą charakterystyczną cechą tych szkieł jest wyższa zawartość K_2O w porównaniu do szkieł weneckich. To zjawisko wiąże się z odmienną charakterystyką chemiczną surowca alkalicznego. Z XVII-wiecznych źródeł angielskich wiadomo, że szkła takie wytwarzano, przynajmniej na Wyspach, z wykorzystaniem zarówno sody, jak i potażu. Źródłem zwiększonej zawartości potasu w tych szklach, podobnie jak wapnia, może więc być potaż [273]. Ale wyższa zawartość K_2O może się też wiązać ze stosowaniem *barilli* jako źródła alkaliów [244, 395]. W tabeli 9 pokazano przykład składu chemicznego dwóch grup szkieł hiszpańskich z kolekcji Veste Coburg w Bawarii, wyodrębnionych przez Ulitzkę [397]. Skład chemiczny szkieł tych grup można łatwo rozróżnić, między innymi na podstawie zawartości K_2O , P_2O_5 czy MgO , a więc składników wprowadzanych do szkła z surowcem/surowcami alkalicznymi. Niemniej jednak zawartości CaO i SiO_2 w obu grupach są podobne i zbliżone do tych charakterystycznych dla *vitrum blanchum* lub *vetro comune*. W kolumnach 6-9 przedstawiono uśredniony skład chemiczny dwóch podstawowych typów szkła wytwarzanego w latach 1657-1679 w hucie *De Twee Rozen*, działającej wówczas przy Rozengracht w Amsterdamie, w której produkowano duże ilości naczyń w stylu

⁴⁵ Literatura europejska i amerykańska dotycząca tego zagadnienia jest olbrzymia. Podane przykłady wybrano jako reprezentatywne.

Tabela 9. Uproszczony skład chemiczny XVI-wiecznych szkieł hiszpańskich z kolekcji Veste Coburg w Bawarii oraz szkieł z huty *De Twee Rozen* w Amsterdamie z okresu jej działania przy Rozengracht w latach 1657-1679 [% wag.] – dane literaturowe. b.d. – brak danych. n – liczba szkieł. sd – odchylenie standardowe.

Pochodzenie	Szkło hiszpańskie				Huta <i>De Twee Rozen</i> , Amsterdam, Rozengracht, 1657-1679			
	grupa I		grupa II		typ I		typ II	
Źródło danych	[397]				[401]			
	średnia (n=12)	sd	średnia (n=5)	sd	średnia (n=8)	sd	średnia (n=16)	sd
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	[% wag.]							
K ₂ O	6,9	1,1	3,5	0,5	4,6	0,3	4,3	0,6
Na ₂ O	10,3	1,1	11,7	1,1	12,9	1,7	15,1	1,2
CaO	9,9	1,2	9,9	1,7	10,1	1,7	5,8	0,7
MgO	1,1	0,1	3,4	0,4	2,5	0,4	1,6	0,3
SiO ₂	67,3	1,4	67,4	1,6	64,8	0,6	69,0	1,1
Al ₂ O ₃	1,1	0,3	1,7	0,5	1,6	0,2	1,4	0,3
Fe ₂ O ₃	0,6	0,1	0,7	0,2	0,5	0,1	0,4	0,1
MnO	1,4	0,4	0,6	0,3	0,8	0,2	0,9	0,2
P ₂ O ₅	1,1	0,1	0,6	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1
SO ₃	b.d.		b.d.		0,3	0,1	0,3	0,1
Cl	b.d.		b.d.		0,8	0,0	0,9	0,1

weneckim, eksportowanych następnie do wielu krajów europejskich. W kolumnach 6 i 7 podano skład naśladowujący weneckie *vitrum blanchum*, a w kolumnach 8 i 9 – weneckie *cristallo*. Jest to też pierwsza huta wytwarzająca tego typu naczynia, której produkcję można w jednoznaczny sposób podzielić na tę gorszej i lepszej jakości, chociaż jakość szkła obydwu grup jest wizualnie bardzo dobra, a skład chemiczny szkła naśladowującego *cristallo* reprezentuje wyjątkowo wysokiej jakości produkt „północny” [401]. Oczywiście i w tym przypadku zauważalne są różnice w stosunku do składu oryginalnych szkieł weneckich. Wyższe zawartości K₂O, Al₂O₃ czy Fe₂O₃ jednoznacznie wskazują, że nie jest to produkt oryginalny – zarówno surowiec krzemianowy, jak i alkaliczny pochodziły z innego źródła. Okazało się też, że te dwie odmienne receptury (*vitrum blanchum* i *cristallo*) stosowano jedynie w latach 1657-1679,

w okresie drugiej lokalizacji huty. Wszystkie wcześniejsze szkła (z okresu pierwszej lokalizacji huty) oraz produkty innych hut z Amsterdamu, które poddano analizom, potwierdzają stosowanie jedynie receptury *vitrum blanchum*. Na tej podstawie w pewnych określonych przypadkach wyniki analiz szkieł pochodzących z tej huty pozwalają dość dokładnie datować pojedyncze obiekty.

Generalnie, z powodu braku wystarczającego materiału porównawczego, większość badaczy skupia się na rozróżnianiu oryginalnych szkieł weneckich i szkieł wytwarzanych na północy Europy lub w innych ośrodkach włoskich. W ten sposób wyodrębniane są kolejne grupy szkieł o podobnym składzie chemicznym, ale dotychczasowa wiedza nie pozwala na ich powiązanie z określonymi ośrodkami produkcyjnymi. Do rozróżniania oryginalnych weneckich szkieł używa się bardzo różnych metod. Jedną z nich jest oznaczanie zawarto-

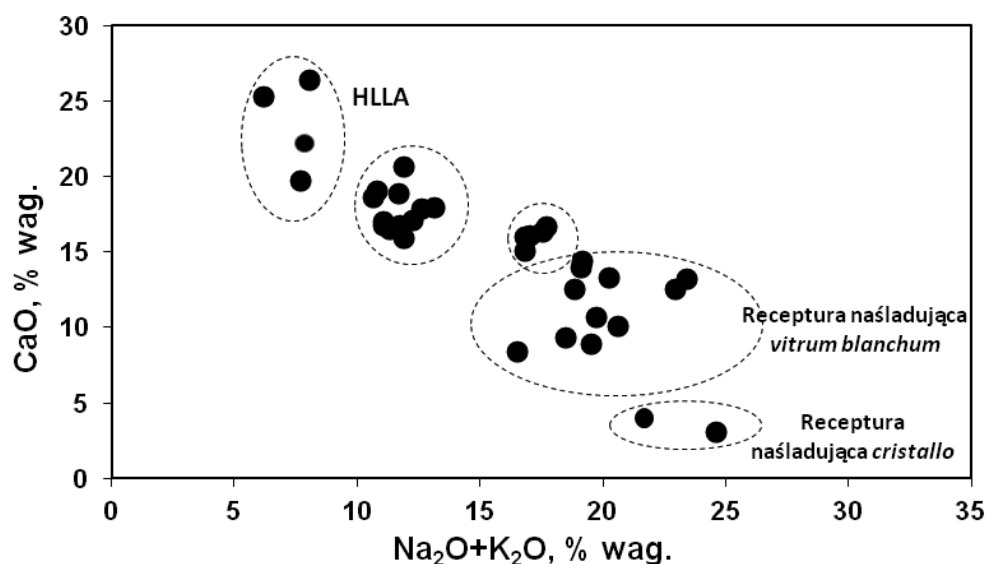
Tabela 10. Skład chemiczny wybranych potasowych szkieł naczyń w stylu weneckim z kolekcji Muzeum Archeologiczno-Historycznego w Elblągu, pochodzących z wykopalisk archeologicznych na terenie Starego Miasta w Elblągu [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności. Źródło danych: [136].

Nr inv.	EM/XXV/2866	EM/XXII/476	EM/XV/4833	EM/XXV/1813	EM/5301	EM/XXIII/5176	EM/XXII/9986	EM/XXII/250
1	2	3	4	5	6	7	8	9
K ₂ O [% wag.]	18,5	9,9	13,5	8,3	15,2	20,7	17,9	15,4
Na ₂ O [% wag.]	0,6	0,2	1,4	2,5	1,5	4,0	3,1	0,5
CaO [% wag.]	13,1	16,7	15,4	16,7	13,5	8,3	13,2	8,8
MgO [% wag.]	2,6	2,4	2,3	2,5	2,3	1,4	2,0	0,1
SiO ₂ [% wag.]	61,8	61,7	63,3	65,0	63,3	61,8	60,8	73,9
Al ₂ O ₃ [% wag.]	0,70	1,24	1,26	1,80	1,22	0,57	0,88	0,19
Fe ₂ O ₃ [% wag.]	0,15	0,28	0,25	0,34	0,22	0,26	0,33	0,14
MnO [% wag.]	0,76	0,97	0,68	0,74	0,58	0,37	0,30	0,29
P ₂ O ₅ [% wag.]	1,0	2,6	1,4	1,6	1,5	0,9	1,3	<
SO ₃ [% wag.]	<	0,4	<	<	<	<	0,4	<
Cl [% wag.]	0,1	<	0,3	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1
PbO [% wag.]	<	<	<	<	0,06	<	<	<
Ba [mg/kg]	1117	4675	96	148	4384	71	93	21

ści głównych składników szkła. Jeśli jednak te zawartości w badanym szkłe są porównywalne do tych referowanych przez Veritę, to badania zawartości pierwiastków akcesorycznych wprowadzanych do szkła z surowcem krzemianowym pozwalają na dokładniejszą interpretację. Charakterystycznymi znacznikami okazują się, co wydaje się oczywiste, zakresy zawartości pierwiastków ziem rzadkich [159, 405]. Pewnym wyznacznikiem jakości szkła jest też zawartość Fe i Mn. Obecność Fe związana jest przede wszystkim z jakością użytego surowca krzemianowego. Ponieważ, jak zauważa Verità [290], braunsztynu dodawano często doraźnie, w zależności od potrzeb, w celu uzyskania jak najbardziej bezbarwnego szkła, to w dobrym jakościowo szkłe niskiej zawartości Fe_2O_3 odpowiada też odpowiednio niższa zawartość MnO [402].

Reasumując, dotychczasowe badania pozwalają w niektórych przypadkach założyć, że dane szkło może być oryginalnym wyrobem z Murano. W przypadku badań szkieł wytapianych poza Wenecją na ogół można potwierdzić, że nie są one wytworami weneckimi, jednakże należy wówczas założyć, że skład chemiczny szkła weneckiego nie ulegał zmianom i wyniki analiz Verity w pełni odzwierciedlają tę produkcję. O tym, że produkcja wenecka nie była jednolita i zdarzały się okresy importu różnego typu surowców, nie zawsze najlepszych, wiemy z zachowanych archiwaliów (np. [237]). Badania tych szkieł pozostają więc wciąż w fazie początkowej.

Jednakże wśród naczyń w stylu weneckim identyfikuje się też specjalną grupę, którą tworzą obiekty wykonane z potasowych szkieł popiołowych lub potażowych. Szkła te zawierają od około 10% do około 20% K_2O , a w skład



Rys. 2. Wykres rozrzutu dla zmiennych $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ i CaO z wyodrębnionymi przykładowymi grupami szkieł naczyń w stylu weneckim. Na wykresie znalazły się zarówno szkła sodowe, jak i potasowe. Źródło danych: [82, 134, 136 oraz własne analizy].

szkieł o charakterze popiołowym wchodzi także znaczne ilości P_2O_5 i MgO . Wyniki analiz przykładowych szkieł tego typu pochodzących ze Starego Miasta w Elblągu zamieszczono w tabeli 10. W większości są to szkła popiołowe, jednakże w kolumnie 9 przykładowo przedstawiono skład szkła potażowego (zawartość P_2O_5 – poniżej granicy wykrywalności, zawartość MgO – 0,1%). Jakość używanych surowców do ich produkcji nie zawsze była dobra. Można przypuszczać, że odbiorcom tych naczyń bardziej zależało na posiadaniu przedmiotów o odpowiednich formach przypominających formy weneckie niż na posiadaniu naczyń wykonanych z wysokiej jakości szkła. Niewątpliwie dużą rolę odgrywać mogła również cena. Szkła wykorzystywane do produkcji naczyń w stylu weneckim charakteryzują się bardzo zróżnicowaną jakością. Na rys. 2 przedstawiono kilka przykładowych ich grup wyodrębnionych na podstawie zawartości CaO i sumy alkaliów. W lewym górnym rogu umieszczono nawet grupę szkieł popiołowych typu HLLA. Wśród potasowych szkieł popiołowych wykorzystywanych do produkcji omawianych naczyń charakterystyczną grupę tworzą te o względnie wysokiej zawartości Ba (np. kolumna 2, 3 i 6 w tabeli 10). Tak wysoka zawartość Ba bardzo rzadko występuje w europejskim szkłe i może być ważnym znacznikiem szkieł wytwarzanych w określonych regionach, w których wykorzystywano raczej zły jakości piasek, ale o bardzo charakterystycznym składzie chemicznym.

4.2. DRUGA POŁOWA XVII WIEKU I XVIII WIEK

W XVII wieku, a szczególnie w drugiej jego połowie, wprowadzono w szklarstwie cały szereg nowych osiągnięć technologicznych, które wpłynęły w znaczący sposób na polepszenie jakości wytwarzanego szkła. Wydaje się, że były to zmiany bezprecedensowe, zważywszy na kilkaset wcześniejszych lat. Powstały nowe konstrukcje pieców pozwalających na osiąganie wyższych temperatur wytopu oraz lepszą kontrolę tego procesu, ulepszono metody oczyszczania i uszlachetniania surowców, a także wprowadzono nowe surowce, przez co zasadniczo zmienił się i wzbogacił o nowe składniki zestaw szklarski. Zaczęto używać zakrytych tygli. Utrzymywanie ścisłego rygoru technologicznego w procesie wytwórczym szkła, szczególnie szkła najwyższej jakości, nabrało nowego znaczenia – proces stał się bardziej powtarzalny i przewidywalny. Udoskonalono organizację pracy, powstały nowe pomocnicze urządzenia. Szklarstwo włoskie z wolna traciło na znaczeniu na rzecz szybko rozwijających się nowych, innowacyjnych technologicznie ośrodków produkcji szkła powstających na północy Europy, szczególnie w Niderlandach, na pograniczu niderlandzko-francuskim, w Anglii, Czechach czy Niemczech. Jeśli przynajmniej do połowy XVII wieku dynamika rozwoju szklarstwa ukierunkowana była z południa na północ i z grubsza pokrywała się z kierunkami migracji szklarzy, głównie włoskich, to pod koniec XVII wieku nowe surowce wprowadzane na

północy zaczęły pojawiać się także w szklarstwie włoskim, modyfikując stosowane tam wcześniej tradycyjne zestawy. Te wszystkie nowości i ulepszenia wpłynęły na skład chemiczny szkła, który uległ w tym okresie znaczącym zmianom. Jeśli do tej pory do produkcji najlepszego jakościowo szkła stosowano technologię opartą na surowcach sodowych pochodzenia roślinnego, teraz najlepsze jakościowo szkło wytwarzano z wykorzystaniem technologii szkła potasowego i ołowiowego. Szybko malejące zasoby drewna używanego zarówno na opał (jako paliwo), jak i jako surowiec do produkcji popiołów, pomijając intensywne wykorzystywanie drewna w innych dziedzinach życia, doprowadziło w wielu rejonach Europy niemal do wyczerpania zasobów. Między innymi dlatego oszczędność drewna była jednym z priorytetów reformatörów połowy XVII wieku, a wprowadzenie węgla jako paliwa stanowiło tylko jeden ze środków zaradczych [210, s. 396; 277]⁴⁶. W XVII wieku nastąpiło wzmożenie handlu surowcami, przede wszystkim popiołami i potażami, a Europa Środkowa i Wschodnia stały się jednym z głównych ich eksporterów. W niektórych krajach dobrej jakości potaż osiągał dużo wyższe ceny niż *barilla* [273]. Powolny proces zastępowania potażu i sody popiołowej sodą uzyskiwaną metodą Leblanca rozpoczął się dopiero pod koniec XVIII wieku, a w praktyce stosowanie jej upowszechniło się dopiero w następnym stuleciu. W międzyczasie, między innymi z braku łatwego dostępu do tanich źródeł alkaliów, w wielu nadmorskich rejonach kontynentu wytwarzano popiół i potaż także z wodorostów. Najstarsze wzmianki o tym procesie pochodzą zapewne ze Szkocji z końca XVII wieku [24, s. 74; 25; 263].

Mniej więcej do połowy XVII wieku skład chemiczny szkła potasowego nie ulegał większym zmianom jakościowym. Różnice związane były raczej z proporcjami, w jakich występowały w szkłe poszczególne jego składniki, ale ich zestaw był mniej więcej taki sam. I tak na przykład ulegał zmianom stosunek $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$, ale oba tlenki zawsze w tym szkłe występowały. Także wprowadzone w pewnym momencie surowce, takie jak NaCl czy kamień winny, nie spowodowały istotnej zmiany jakościowej tego składu, a jedynie zmodyfikowały proporcje, w jakich poszczególne składniki szkła pozostawały w nim względem siebie. W drugiej połowie XVII wieku pojawiły się natomiast surowce, z których przynajmniej dwa – arszenik i boraks – są źródłem nowych składników w szkłe. Zawartości As i B wskazują na intencjonalne zastosowanie arszeniku i boraksu jako osobnych surowców szklarskich. Choć pierwiastki te występowały w szkłe już wcześniej, to ich zawartości nie przekraczały wówczas wartości charakterystycznych dla składników śladowych.

XVII wiek uchodzi za okres intensywnych eksperymentów i wprowadzania różnych innowacji w wielu dziedzinach życia, także w tych, które obecnie nazywamy nauką i technologią. Zmiany zachodzące w szklarstwie nie były więc

⁴⁶ Węgiel stosowano w niektórych innych niż szklarstwo gałęziach wytwórczości dużo wcześniej między innymi we Francji, Niderlandach i Szkocji [277].

odosobnione ani z pewnością najważniejsze i podobnie jak zmiany w innych obszarach działalności człowieka wiązały się z wielkimi przemianami społecznymi, politycznymi i ekonomicznymi w ówczesnej Europie. Wojna trzydziestoletnia, zakończona w 1648 roku, także odegrała niebagatelną rolę w tych procesach. Przyczyniła się między innymi do wielkich migracji ludzi, w tym osób związanych z wytwórczością szkła.

Obraz nauki i technologii ówczesnego świata byłby niepełny bez alchemii. To ona odgrywała niebagatelną rolę w rozwoju naukowo-technologicznym (mówiąc dzisiejszym językiem) i wiele ważnych innowacji miało źródło właśnie w korpusie wiedzy alchemicznej. Dotyczy to także wielu aspektów wytwarzania i wykorzystywania szkła [29, 173, 294, 408, 409]. Nowe surowce wprowadzone do produkcji szkła bezbarwnego w drugiej połowie XVII wieku, takie jak arszenik, boraks, saletra czy związki ołowiu, były znane dużo wcześniej między innymi właśnie w pracowniach alchemicznych.

Przynajmniej od schyłku XI wieku chrześcijaństwo zaczęło intensywnie przejmować i adoptować arkana alchemii arabskiej (*al-kīmiyā*). W XVI wieku łacińska alchemia rozwijała się już prawie niezależnie od arabskiej i stulecie to wraz z następnym uchodzi za jej złoty okres. Cele alchemii były wielorakie i miała ona wiele odmian. Na przykład jatročemia, rozwinięta głównie dzięki pracom szwajcarskiego lekarza Paracelsusa (Theophrastusa von Hohenheim), dotyczyła między innymi przygotowywania lekarstw. Zmiany materiałowe i rozmaite wykorzystywanie materiałów były tematami wiodącymi prawie wszystkich prac alchemicznych o charakterze praktycznym. Transmutacja metali w złoto (*chrysopoeia*) była z pewnością co najmniej od średniowiecza jednym z głównych celów alchemii. Jednakże w hierarchii przedmiotów wartościowych, ustalonej jeszcze przez Pliniusza Starszego w *Naturalis Historia*, pierwsze miejsce zajmowały gemmy, nie złoto. Umiejętność ich wytwarzania była też bardziej ceniona niż umiejętność pozyskiwania złota [29, s. 96]. Czterema głównymi motywami (celami) alchemii były – oczywiście w pewnym uproszczeniu – wytwarzanie złota, wydłużanie życia, zamiana kamieni w gemmy i czynienie szkła plastycznym [410]. Tak więc zagadnienia powiązane ze szkłem/szklarstwem stanowiły ważny jej element, przynajmniej w dwóch obszarach – wytwarzania sztucznych kamieni, które niebawem objęło też techniki emalierskie, oraz modyfikacji właściwości szkła. Już w *Testamentum*, które powstało w kręgu Lullistów w 1332 roku, spotykamy stwierdzenie, że kamień filozoficzny może uczynić szkło materiałem plastycznym, a idea ta sięga zapewne jeszcze czasów rzymskich [172, s. 72].

XVII wiek był też okresem początków kształtowania się współczesnej nauki. Olbrzymie znaczenie w tym procesie miały powstające wówczas towarzystwa naukowe. Za pierwszą organizację utworzoną wyłącznie w celu prowadzenia eksperymentów naukowych (w dzisiejszej terminologii) uważa się Accademię del Cimento założoną we Florencji przez Leopolda de Medici w 1657 roku. Chociaż przetrwała ona jedynie dziesięć lat, to utrzymywała sze-

rokie kontakty przede wszystkim z angielskim i francuskim środowiskiem naukowym i odegrała niebagatelną rolę [411]. Accademia pozostawała pod wpływem Galileusza i jego eksperymentalnych dokonań. Jej wielkie znaczenie w historii nauk fizycznych związane jest w istocie z jedną, wydaną we Florencji, publikacją *Saggi di naturali esperienze fatte nell'Accademia del Cimento*. *Saggi* była, oprócz *New Experiments Physico-Mechanicall* Roberta Boyla (1627-1691) wydanej w 1660 roku w Oxfordzie, jedną z pierwszych eksperymentalnych prac tego rodzaju w Europie [411, s. 65]. W *Saggi* znajdujemy między innymi pewne odniesienia do szkła tego okresu. Pojawiają się w niej terminy *cristallo* i *vetro*, przy czym pierwszy odnosi się do szkła „ołowiowego” używanego do wytwarzania dobrej jakości naczyń i instrumentów badawczych, takich jak na przykład termometry [411, s. 93]. Jedno z ciekawszych opisanych tam doświadczeń jest zamieszczone pod pozycją CCLXIII i dotyczy zagadnienia przenikalności szkła dla zapachów i wilgoci [411, s. 248-249]. Wśród innych opisów, pośrednio także ważnych z punktu widzenia technologii szkła, są obserwacje dotyczące zjawiska wzrostu ciężaru właściwego popiołów oraz soli zmieszanych z wodą [411, s. 359]. Z czasem w Europie powstawały kolejne towarzystwa naukowe: w 1660 roku The Royal Society w Londynie i w 1666 roku Académie royale des sciences w Paryżu. The Royal Society, powstałe między innymi z przekształcenia Gresham College, zrzeszało uczonych konkurujących, ale i do pewnego stopnia współpracujących z drugą pokrewną brytyjską nieformalną grupą, którą łączyła osoba Samuela Hartliba (ok. 1600-1662), w literaturze przedmiotu często określaną jako Hartlib Circle. Hartlib odgrywał w Anglii podobną rolę jak Marin Mersenne we Francji [211, s. 6]. To, co dziś nazywa się chemią, stanowiło jeden z głównych obszarów zainteresowań tych kręgów. Co ciekawe, jednym z członków założycieli The Royal Society był Christopher Merrett, autor *The Art of Glass* (zob. s. 23).

W odróżnieniu od wieków poprzednich, w XVII wieku duża część osób, które nazwalibyśmy dziś uczonymi, nie piastowała już uniwersyteckich stanowisk. Ich życie i praca w dużej mierze zależały od pozyskania odpowiedniego patrona/fundatora, a nieodłączny element ich życia stanowiły podróże. Wielu z tych uczonych związanych było ze wspomnianymi stowarzyszeniami lub innymi grupami o podobnym charakterze, które zakładano także w innych krajach. Podróże pozwalały zdobywać odpowiednie doświadczenie, często dokładnie opisywano różne obserwacje, które później szczegółowo dyskutowano. Doskonałym przykładem tak działającej grupy jest właśnie londyński Hartlib Circle, w którego obszarze zainteresowań leżała zarówno Europa Zachodnia, jak i Środkowa. Owe podróże, zapisywanie i gromadzenie spostrzeżeń przypominały dzisiejszy wywiad gospodarczy czy naukowy. Coraz ważniejszym narzędziem wymiany informacji stawała się korespondencja. Jej przepływ dotyczył wszakże wąskiego grona osób (uczonych), zwanego czasami *res publica literaria*. Jej początki sięgają XV-wiecznych Włoch, ale już w wieku następnym objęła zasięgiem prawie cały świat Zachodu [412; 413; 414, s. 76]. Jednym

z przedstawicieli tego środowiska, bezpośrednio związanym także z problematyką szklarstwa i różnych pokrewnych zagadnień, był Johann Rudolf Glauber (1604-1670), autor między innymi *Furni novi philosophici*, opublikowanej po niemiecku w 1648 roku, a w 1651 roku przetłumaczonej na łacinę i angielski [211, s. 54; 415]. W pracy tej opisał własne nowe konstrukcje pieców, między innymi z ulepszonym systemem wentylacji, w których można było uzyskiwać dużo wyższe temperatury niż w piecach stosowanych do tej pory. Była to na owe czasy praca bardzo nowatorska, a zaproponowane w niej zmiany w konstrukcjach pieców przyczyniły się znacząco do rozwoju technologicznego w Europie. Do obszernej spuścizny Glaubera należy też traktat o otrzymywaniu kamienia winnego, którego tłumaczenie zostało szeroko rozpowszechnione, między innymi dzięki Hartlibowi [416]. Glauber odegrał ważną rolę w różnych dziedzinach i wiele jego teorii wywarło znaczący wpływ na późniejszych badaczy. Jednak nawet dla współczesnych był bardzo trudnym autorem, między innymi ze względu na pewną tajemniczość wynikającą prawdopodobnie z jeszcze bardzo silnej tradycji alchemicznej, w której wyrósł. Przykładem jest brak dokładnego opisu jego soli (Glaubera), a właściwie tajemniczość tego opisu. Zostało to źle przyjęte przez środowisko współczesnych Glauberowi „chemików”, którzy zgodnie z nowym podejściem opartym na teoriach Francisa Bacona (1651-1626) uważali, że każdy autor powinien wszystko ogłaszać i dzielić się odkryciami w sposób umożliwiający dyskusję danego zagadnienia. W pracach alchemicznych tajemniczość opisów i stosowanej terminologii była dość powszechna, a w niektórych przypadkach nawet ich autorzy nie zostali ujawnieni. Za przykład może posłużyć spuścizna Michała Sędziwoja (1566-1636), pod wpływem którego pozostawał właśnie Glauber [211, np. s. 54 i 182; 287; 417; 418]. W późniejszych latach inną ważną postacią *res publica literaria*, związaną także ze szklarstwem, był Johannes Kunckel, autor między innymi *Ars vitraria experimentalis* (zob. s. 23). W historii szklarstwa odegrał znaczącą rolę, przede wszystkim w opracowaniu technologii różnych szkieł barwnych, w tym czerwonego szkła barwionego złotem [419]. Innym przedstawicielem tego środowiska był Johann Joachim Becher (1635-1682) [420, 421]. Pisząc o naczyniach w stylu weneckim, zwrócił on uwagę, że wykorzystanie do ich produkcji dobrej jakości materiału (szkła) ma o wiele większe znaczenie dla ich wartości niż ich forma [420, s. 209]. Stwierdzenie to wydaje się dziś bardzo ważne, także z punktu widzenia omawianej tematyki.

W XVII wieku szkło wykorzystywano już nie tylko w tradycyjnym szklarstwie do wyrobu naczyń, szyb i różnego typu innych przedmiotów codziennego użytku czy obiektów ekskluzywnych. Materiał ten służył także powszechnie do produkcji urządzeń alchemicznych i naukowych – nie tylko prostych szklanych alembików, ale również coraz lepszej jakości soczewek. Wreszcie, co stanowi pewnego rodzaju *novum*, samo szkło jako materiał stało się zapewne po raz pierwszy przedmiotem obserwacji i badań. Dobrym i jednym z naj-

starszych przykładów wykorzystania szkła jako materiału badawczego może być eksperyment przeprowadzony przez Johanna Baptistę van Helmonta (1580-1644), którego wyniki podważały między innymi arystotelesowską teorię o mieszaninach. Wyniki te opublikowano już po jego śmierci w 1648 roku. Van Helmont opisał to doświadczenie w następujący sposób: „si vitri pollinem, pluri alcali colliquaverit, ac humido loco exposuerit; reperiet mox totum vitrum, resolvi in aquam: cui si affundatur Chrysulca, addito, quantum saturando alcali sufficit, inveniet statim in fundo, arenam sidere, eodem pondere, quae prius, faciundo vitro aptabatur”⁴⁷.

W XVII wieku nie było jeszcze jednolitej terminologii, zarówno w świecie alchemicznym, jak i w nowo wyodrębniającej się chemii. Na przykład węglan potasu, jak go dziś określamy – związek wówczas niemal powszechnie stosowany w różnych dziedzinach – znany był pod wieloma nazwami. Prawdopodobnie dopiero Robert Boyle i Johannes Kunckel doszli do wniosku, że wszystkie one dotyczą tej samej substancji [211, s. 134]. W XVII wieku większość znanych substancji rozróżniano jeszcze na podstawie ich pochodzenia. Na przykład dla Boyle’a alkalia dzieliły się na te pochodzenia zwierzęcego (sole amonowe) i roślinnego (węglany) [211, s. 135-136]. Ani Boyle, ani Kunckel, ani nikt z im współczesnych nie rozróżniał jeszcze soli, które dziś nazywamy węglanem potasu i węglanem sodu. Dopiero w 1702 roku Georg E. Stahl zaobserwował różnicę występującą pomiędzy kryształami sody i potażu. Ale zapewne dopiero Henri Louis Duhamel de Monceau (1700-1782) w 1736 roku jako pierwszy wyróżnił sodę i potaż na podstawie pochodzenia roślin, z których otrzymuje się popiół (odpowiednio morskie/nadmorskie i lądowe)⁴⁸. Do tego czasu terminy te stosowano zwyczajowo, oprócz innych odnoszących się do substancji o podobnych właściwościach, jak *barilla* czy *vareque* (tabela 2 i przyp. 18). Ponieważ sodę sprowadzano z określonego regionu, gdzie pozyskiwano ją z określonych roślin (zob. dyskusję na s. 27), to w większości przypadków składała się ona z węglanu sodu (ale niekoniecznie wyłącznie z tej soli). Natomiast pozostałe terminy odnosiły się często do materiału o bardzo zróżnicowanym składzie chemicznym. Niewątpliwie to co nazywano potażem zawierało zawsze (lub prawie zawsze) węglan potasu, ale z reguły towarzyszyły mu też inne sole (zob. dyskusja na s. 39).

Wydaje się, że eksperymentowanie z różnymi topnikami mieszanymi z piaskiem (lub innym surowcem krzemianowym) odegrało ważną rolę w oma-

⁴⁷ „Jeżeli ktoś stopi drobny proszek szklany z dużą ilością alkaliów i pozostawi w wilgotnym miejscu, zauważy, że całe szkło rozpuści się w wodzie. Jeśli chrysulca (kwas azotowy?) zostanie wylana na to w ilości wystarczającej, aby nasycić alkalia, zauważy, że piasek osiędzie na dnie (naczynia) i będzie on ważył tyle samo, ile ważył, gdy użyto go do zrobienia szkła” (tłumaczenie autora na podstawie wersji angielskiej [173, s. 77]).

⁴⁸ Zob. przyp. 33.

wianym technologicznym przełomie, jaki miał miejsce w XVII wieku, także w Europie Środkowej.

Generalnie przyjmuje się, że tradycje alchemiczne oraz produkcja naczyń szklanych mają różne źródła. Według Morettiego i Toninato [185, s. 27] w zachowanych recepturach alchemicznych dotyczących wytwarzania imitacji kamieni szlachetnych opisano zastosowanie związków ołowiu, minerałów zawierających arsen, kalcynowanego kamienia winnego i innych substancji, które w tym samym czasie nie były jeszcze stosowane w technologii szkła dmuchanego. Wydaje się jednak, że w XVII wieku te dwie dziedziny zaczęły się mieszać i nawzajem przenikać. Wszystkie nowo wprowadzone w technologii szkła bezbarwnego surowce, takie jak arsenik, boraks, związki ołowiu czy saletra, wykorzystywano wcześniej na przykład do wytwarzania imitacji kamieni szlachetnych czy w emalierstwie. Informacje o tych surowcach znaleźć można już w alchemicznych źródłach perskich i arabskich. W źródłach tych znajdują się też czasem informacje o procesach, których wprowadzenie często wiążemy dopiero z czasami nowożytnymi. Barwienie masy szkła rubinowego przy użyciu złota czy zastosowanie As_2O_3 jako czynnika mączącego w szkłe borowo-ołowiowo-krzemowym są tego przykładem [171, 190]. O ile surowce ołowiowe znano i stosowano dość powszechnie od stuleci w technologii dmuchanego szkła barwnego, to boraks, arsenik i saletra stanowią w technologii szkła dmuchanego zupełną nowość. Arsenik wykorzystywano do produkcji niektórych emalii szklanych już w XVI wieku (np. [422-425]). Chociaż w wielu przypadkach występowanie arsenu może być związane z rudami kobaltu stosowanymi do barwienia tych mas, to jego zawartości w niektórych emaliach z pierwszej połowy XVII wieku wskazują, że musiał być dodawany intencjonalnie jako osobny składnik [424]. Już w XVI wieku w emalierstwie wykorzystywano też saletrę⁴⁹. Włączenie jej (a być może równocześnie saletry i arseniku) do zestawu było jedną z najważniejszych zmian, jakie zaszły w technologii szkła bezbarwnego zapewne od czasów wprowadzenia popiołów drzewnych. W początkowym eksperymentalnym okresie (druga połowa XVII wieku) próbowano wykorzystywać ją jako jedyne źródło alkaliów – jedyny topnik zestawu szklarskiego, nie uzupełniając go żadnym innym surowcem, który wprowadzałby do szkła przynajmniej niewielkie ilości CaO , co w znaczący sposób wpływało na obniżenie chemicznej trwałości tak wytwarzanych szkieł. Saletra była znana i wytwarzana w Europie już w średniowieczu. Wykorzystywano ją głównie do produkcji prochu strzelniczego, a później także w pracach metalurgicznych. W XVI wieku jej produkcja była, jak na owe czasy, prawie przemysłowa. Do produkcji wykorzystywano naturalne ziemie bogate w związki azotowe lub sztucznie wzbogacane w takie związki oraz różne organiczne „odpady”, jak uryna, odchody ptaków itp., które mieszano mię-

⁴⁹ Na temat saletry zob. s. 40.

dzy innymi z popiołami. Metody takie opisano w co najmniej trzech XVI-wiecznych traktatach: *Pirotechnia* Vannoccia Biringuccia z 1540 roku, *De re metallica libri XII* Georgiusa Agricoli z 1556 roku i *Beschreibung allerfürnemisten Mineralischen Ertzt* Lazarusa Erckera z 1574 roku [426]. Upraszczając, metody te polegały na zamianie amoniaku w azotan w wyniku wzmożonego wzrostu bakterii utleniających [426]. W XVII wieku dość powszechnie mieszano w tym celu potaż i wapno z różnymi organicznymi odpadami. Torzewski w książce *Rozmowa o sztukach robienia szkła* napisał „[...] saletre zaś naszą którą wyciągamy z gnoiow [...]” [21, s. 106], potwierdzając tym samym, że jeszcze pod koniec XVIII wieku na terenie Rzeczypospolitej stosowano saletrę uzyskiwaną w opisany wyżej sposób. Metody te były jednak mało wydajne, uciążliwe, pochłaniały duże ilości paliwa (drewna, a potem też węgla) przez co były względnie drogie, a jakość produktu finalnego nie zawsze najlepsza. Zapewne także i z tego powodu saletra stała się przedmiotem importu; na przykład do Anglii sprowadzano ją z Indii od 1639 roku, wykorzystując kontakty handlowe East India Company [210, s. 378]. Niemniej i import tego produktu nie nadążał za rosnącym zapotrzebowaniem. Poszukiwano różnych nowych wydajniejszych i tańszych metod produkcji. Na przykład Benjamin Worsley w Anglii już w 1646 roku starał się o monopol na wytwarzanie saletry z wykorzystaniem takich materiałów, jak torf, jedlina czy paprocie [210, s. 379; 211, s. 23]. Równocześnie pracowano nad różnymi nowymi jej zastosowaniami. Próbowano wykorzystać ją jako nawóz w rolnictwie, do przeciwdziałania różnym chorobom roślin, konserwacji ryb czy też polepszenia jakości wełny [210, s. 380].

W technologii szklarskiej XVII wiek przyniósł też wyraźne rozgraniczenie obszarów specjalizujących się w produkcji określonych typów przedmiotów. Zaczęły być wyraźnie zauważalne różnice w zestawach używanych do produkcji naczyń, butelek, szkła okiennego, szkła do wytwarzania luster, biżuterii itp. Szkło, a zwłaszcza szkło służące do produkcji produktów luksusowych, uległo jeszcze większemu zróżnicowaniu niż w poprzednich stuleciach, szczególnie pod kątem odbiorcy wykonanych z niego przedmiotów. Z jednej strony odbiorcą było przede wszystkim bogate mieszczaństwo, z drugiej – dwór królewski, książęcy, arystokratyczny lub przynajmniej aspirujący do bycia takim. To zróżnicowanie dotyczyło nie tylko form obiektów szklanych zamawianych/nabywanych przez obie grupy, ale też mas szklanych używanych do produkcji tych wyrobów.

Źródła tej swoistej rewolucji w szklarstwie nie są jednak do końca jasne, jak i nie wiadomo z całą pewnością, gdzie i kiedy ona się zaczęła. Należy przypuszczać, że był to raczej proces długotrwały i niekoniecznie związany z jednym ośrodkiem. Niemniej współpraca Johna Baptisty da Costa, Jeana Guillaumea Reiniera i Johna Odacia Formici w Nijmegen w Holandii w 1665 roku stanowi zapewne najstarsze znane nam świadectwo jej wczesnych przejawów. Przypuszcza się, że Nijmegen było ośrodkiem, z którego te nowe rozwiązania tech-

nologiczne rozprzestrzeniły się niemal w całej Europie [427]. Szklarze z pogranicza francusko-niderlandzkiego zapewne też mieli ogromny wpływ na rozpowszechnienie nowych technologii w Europie Środkowej. Jednym z głównych innowatorów w Czechach, dokąd najprawdopodobniej transfer ten odbył się najwcześniej, był Louis le Vasseur d'Ossimont (1629-1689). Przybył on w 1673 roku do specjalnie dla niego utworzonej huty w Gratzen (Nové Hrady), w posiadłościach hrabiów Buquoy, w południowych Czechach. Huta ta jest zapewne najstarszą znaną nam w Europie Środkowej, w której wytwarzano szkło zgodnie z nowymi trendami technologicznymi, chociaż nie można wykluczyć, że były też inne starsze ośrodki eksperymentujące z nowym szkłem. W Gratzen (Nové Hrady) produkowano przynajmniej dwa nowe rodzaje naczyńowego szkła bezbarwnego – białe i kryształowe. W spisach surowców używanych w hucie występują: piasek (lub inne rodzaje surowca wprowadzającego do szkła krzemionkę), saletra, boraks, arszenik, kamień winny, kreda, potaż, minia, braunsztyn [294, 296].

Do produkcji nowego typu szkła kryształowego stosowano: piasek, saletrę, boraks, arszenik, kamień winny i ewentualnie, jak pisze Drahotová [294, 296], trochę kredy, minii i braunsztynu, natomiast nie używano potażu. Idea produkcji szkła kryształowego z nowych surowców musiała opierać się na technologii włoskiego *cristallo* i przywędrowała do Czech z Niderlandów, które były w owym czasie jednym z najważniejszych centrów produkcji naczyń w stylu weneckim. Prawdopodobnie zamiast sody zastosowano saletrę, nie zmieniając proporcji podstawowych surowców w zestawie. W konsekwencji najstarsze szkła kryształowe z drugiej połowy XVII wieku zawierają bardzo niewielką domieszkę CaO. W założonej w 1675 roku hucie w Eiland, na granicy z Saksonią, także rozpoczęto produkcję szkła kryształowego. Niedługo potem podobne szkła opisał Kunckel. W tabeli 11 zebranych jest jedenaście, dostępnych w literaturze przedmiotu, wyników analiz potasowych szkieł kryształowych z drugiej połowy XVII wieku i z około 1700 roku, wytopionych zgodnie z nową technologią opartą między innymi na nowym zestawie surowcowym. Dostępny materiał porównawczy jest skąpy, niemniej pozwala na wyciągnięcie wstępnych wniosków. W kolumnie 2 widnieje skład chemiczny szkła przypisywanego hucie w Gratzen (Nové Hrady), datowanego na lata 1675-1680, pochodzącego z kolekcji Muzeum Sztuki Dekoracyjnej w Pradze [57, s. 282]. W kolumnie 3 podano wynik analizy szkła z kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie, którego miejscem pochodzenia wskazanym w karcie inwentarzowej jest Wenecja. Wynik ten dotyczy szkła, z którego wykonana jest przez wydmuchiwanie w formie szklanica na trzech nóżkach przedstawiająca scenę mitologiczną, taka sama jak przechowywane między innymi w kolekcjach w Dreźnie, Monachium, Bremie, Londynie czy Corning, których miejsce powstania było bardzo różnie wskazywane w literaturze przedmio-

tu⁵⁰. Najnowsze badania tej grupy obiektów sugerują, że powstały w Gratzen (Nové Hrady) około 1680 roku [296]. Szklanica krakowska jest jedynym obiektem należącym do tej grupy, którego skład chemiczny został opublikowany [82, tabela 7] i w świetle materiału porównawczego zawartego w tabeli 11 atrybucja przeprowadzona przez Drahotovą wydaje się bardzo prawdopodobna. W kolumnach 4 i 5 podano wyniki analiz przypisywanych hucie w Eiland szkieł z około 1675 roku [83]. Te cztery wczesne kryształowe szkła czeskie są do siebie bardzo podobne; charakteryzują się między innymi niewielką zawartością Na_2O i CaO (< 1%). Niemniej, jeśli skład chemiczny obu szkieł z Eiland jest niemal identyczny, to szkła z Gratzen (Nové Hrady) różnią się w niewielkim stopniu od siebie i od szkieł z Eiland. Różnica ta dotyczy głównie zawartości Al_2O_3 i PbO . W przypadku pierwszego szkła (kolumna 2) zawartość Al_2O_3 sugeruje użycie raczej piasku gorszej jakości, chociaż zawartość Fe_2O_3 jest w tym szkłe bardzo mała. W drugim przypadku (kolumna 3) oczywiste jest intencjonalne użycie surowca ołowiowego. W kolumnach 6-9 znajdują się informacje o szklach zapewne także czeskich i także z drugiej połowy XVII wieku lub z około 1700 roku, ale zawierających więcej Na_2O i B_2O_3 . W kolumnie 10 zamieszczono jedyny opublikowany wynik analizy szkła kryształowego przypisywanego Kunckelowi i datowanego na lata około 1678-1685. Jest to też jedyne w tej tabeli szkło barwne, a mianowicie szkło czerwone barwione złotem [84]. W porównaniu z obiektami czeskimi szkło to zawiera znacząco więcej CaO (około 2%), a zawartości Fe_2O_3 i MnO są o rząd wielkości większe. Może to sugerować zastosowanie osobnego surowca wapiennego (kreda?) oraz większy udział w zestawie braunsztynu związany z gorszą jakością surowca wprowadzającego krzemionkę. Charakterystyczna jest też duża zawartość As_2O_3 (4,6%). Jest to jednak jak dotąd jedyne szkło kryształowe, które można wiązać z Kunckelem i którego skład chemiczny jest znany, więc wynik ten tymczasem nie może być przedmiotem żadnych uogólnień. W kolumnie 11 pokazano wynik analizy szkła o nieznanym pochodzeniu, którego dekoracja łączona jest z Casprem Creutzburgiem, działającym w Gotha, w Turynii w latach 1689-1710 [87]. Ten uproszczony wynik może być obarczony dużym błędem, jak piszą sami autorzy, jednakże jest na tyle intrygujący, że został uwzględniony w tabeli 11. Referowane zawartości SiO_2 , K_2O i CaO są bardzo zbliżone do odpowiednich zawartości występujących w szkłe przypisywanym Kunckelowi, chociaż zawartość As_2O_3 jest około dwukrotnie większa (około 8%).

⁵⁰ Scena przedstawiona na szklanicy jest różnie opisywana, na przykład Hugh Tait w *The Golden Age of Venetian Glass* omawia ją jako „possibly a Triumph of Neptune” [428, s. 109]. Niektóre z tych szklanicy opisywane są jako wykonane ze szkła bezbarwnego, inne – z opalizującego lub mlecznego; niektóre z nich mają zachowane nakrywy wykonane w tej samej technice co szklanice. Według Taita szklanice pochodzą z XVII wieku i prawdopodobnie reprezentują naczynia w stylu weneckim wykonane w Niemczech.

Tabela 11. Skład chemiczny środkowoeuropejskich potasowych szkieł kryształowych z drugiej połowy XVII wieku i z około 1700 roku wytworzonych przy użyciu nowych, wprowadzonych wówczas zestawów surowcowych [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności. b.d. – brak danych.

Pochodzenie	Gratzen (Nové Hradý) (?), Czechy	Gratzen (Nové Hradý) (?), Czechy	Gratzen (Nové Hradý) (?), Czechy	Eiland (?), Czechy	Eiland (?), Czechy	Czechy	Nieznane	Czechy (?)	Czechy (?)	Drewitz lub Hakenburgia (?)	Nieznane*	Altünden (?)
Datowanie	1675-1680	ok. 1680	ok. 1675	ok. 1675	ok. 1675	2. poł. XVII w.	?	ok. 1700	ok. 1700	ok. 1678-1685	ok. 1700	ok. 1710
Kolekcja**	MSD	MNK	MMP	MSD	MNW	MNW	MNW	MOT	MOT	Waldenburg	Veste Coburg	MNWr
Nr inw.	9635	MNK-IV-Sz-461	137.969	UPM 4 462	II.244	II.244	187642/b	II.842	II.1011	NAT 0017 L	b.d.	II.811
Źródło danych	[57, tabela 14.9, nr P20]	[82, tabela 7, nr 61]	[83, tabela 1, nr 1]	[83, tabela 1, nr 2]	[82, tabela 7, nr 126]	[82, tabela 7, nr 149]	[82, tabela 7, nr 111]	[82, tabela 7, nr 112]	[84, tabela 2]	[87]	[147, tabela 1, nr 1]	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
[% wag.]												
K ₂ O	16,6	17,8	18,6	17,1	15,8	17,6	18,4	18,8	19,4	~21		16,4
Na ₂ O	<	0,7	0,9	0,6	2,7	2,2	1,4	1,2	0,6	b.d.		0,2
CaO	0,2	0,3	0,6	0,5	0,5	0,2	0,2	0,2	2,0	~3		0,4
MgO	<	<	<	<	<	<	<	<	<	b.d.		<

Tabela 11. c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[% wag.]											
SiO ₂	78,8	75,9	77,4	73,1	72,4	73,8	74,5	74,1	69,5	~68	72,9
Al ₂ O ₃	1,5	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	b.d.	0,1
Fe ₂ O ₃	0,04	0,08	0,12	0,07	0,04	0,10	0,02	<	0,71	b.d.	0,07
MnO	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	<	0,02	0,01	0,20	b.d.	0,05
P ₂ O ₅	<	<	<	<	<	<	<	<	~0,01	b.d.	<
SO ₃	b.d.	<	<	<	<	<	<	<	b.d.	b.d.	<
Cl	~0,1	0,1	<	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	b.d.	b.d.	<
B ₂ O ₃	b.d.	1,4	1,9	1,1	7,0	3,9	2,7	2,8	1,6	b.d.	<
As ₂ O ₃	1,64	0,91	0,87	0,78	1,44	1,90	1,03	1,01	4,60	~8	1,26
PbO	<	1,7	<	<	0,1	<	0,8	1,2	0,5	b.d.	9,5
TiO ₂	<	0,01	0,01	<	0,01	0,01	0,01	0,01	<	b.d.	0,1
BaO	<	0,01	0,01	<	<	<	<	0,01	<	b.d.	<
CaO/K ₂ O	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,1	~0,1	0,02
As ₂ O ₃ /CaO	9,6	3	1,5	1,6	2,9	9,5	5,2	5,1	2,3	~2,7	3,2

* Podobne obiekty z kolekcji Veste Coburg są przypisywane Casparowi Creutzburgowi, który był czynnym dworskim rytownikiem w Gotha, w Turynii w latach 1689-1710.

** MSD – Muzeum Sztuki Dekoracyjnej w Pradze (Uměleckoprůmyslové museum v Praze); MNK – Muzeum Narodowe w Krakowie; MMP – Muzeum Miasta Pragi (Muzeum hlavního města Prahy); MNWr – Muzeum Narodowe we Wrocławiu; MNW – Muzeum Narodowe w Warszawie; MOT – Muzeum Okręgowe w Tarnowie; Waldenburg – Muzeum w Waldenburgu, Saksonia (Museum – Naturalienkabinett Waldenburg); Veste Coburg – Kunstsammlungen der Veste Coburg, Coburg, Bawaria. Wszystkie szkła są bezbarwne z wyjątkiem szkła w kolumnie 10, które jest szkłem rubinowym.

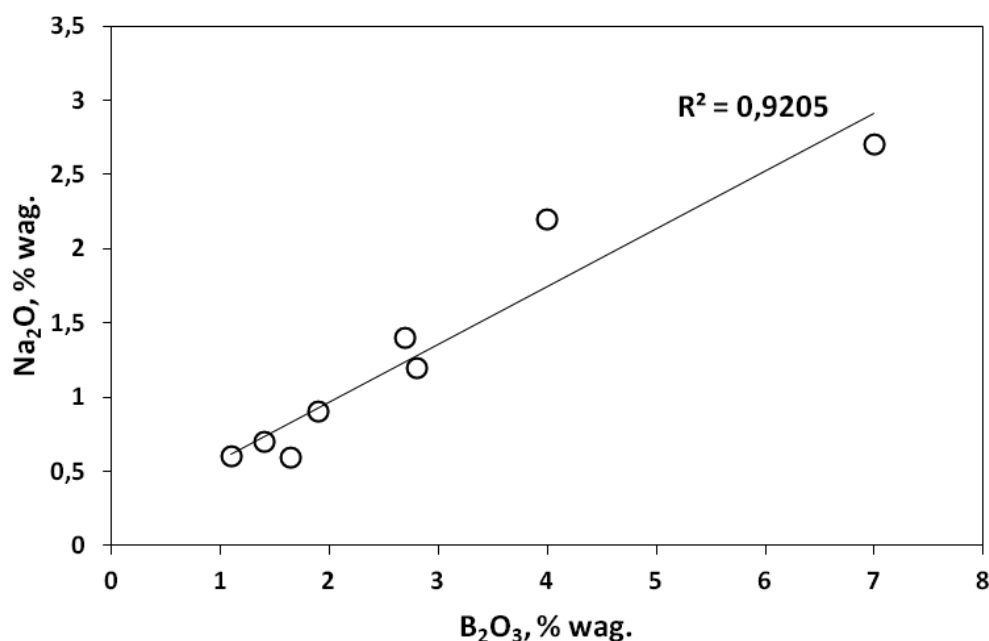
Oczywiste są różnice między składem chemicznym tych ośmiu szkieł czeskich (kolumny 2-9) i dwóch niemieckich (kolumny 10 i 11) tego okresu. Szklą te różnią się przede wszystkim zawartością CaO. W szklach czeskich nie przekracza ona 0,6% dla referowanych przykładów, podczas gdy dwa omawiane szklą niemieckie zawierają około 2-3% tego tlenku. Ta różnica wydaje się mieć znaczenie fundamentalne, gdyż sugeruje stosowanie zupełnie innego zestawu szklarskiego. W zestawie czeskim surowiec wapienny nie występował lub jego udział był minimalny, podczas gdy w zestawach niemieckich jego udział musiał być znaczący. Ponadto oba szklą niemieckie zawierają nieco więcej K_2O – 19,4% i około 21%, podczas gdy w szklach czeskich zawartość tego tlenku mieści się w przedziale 15,8-18,8%. W szklach niemieckich jest mniej SiO_2 – około 68% i 69,5%, podczas gdy w czeskich zawartość krzemionki mieści się w zakresie 72,4-78,8%. Te różnice między szklami czeskimi i niemieckimi, widoczne w zawartościach SiO_2 , K_2O i CaO, niewątpliwie odzwierciedlają zastosowanie różnych zestawów szklarskich nie tylko w znaczeniu jakościowym (obecność lub brak surowca wapiennego w zestawie), ale też ilościowym – surowce wprowadzające krzemionkę i alkalia mieszano w nieco innych proporcjach⁵¹. Inną cechą tych dwóch szkieł niemieckich w porównaniu ze szklami czeskimi jest dużo wyższa zawartość As_2O_3 .

W kolumnie 12 tabeli 11 znajduje się wynik analizy szkła z około 1710 roku, więc z okresu trochę późniejszego, przypisywanego hucie w Altmünden na podstawie badań historyczno-artystycznych. Szkło to zawiera już kilkakrotnie więcej PbO , co będzie dość charakterystyczną cechą omawianych w dalszej części niektórych szkieł XVIII-wiecznych, i pod tym względem odróżnia się od pozostałych zamieszczonych w tej tabeli. Niemniej referowane wartości stosunków CaO/K_2O i As_2O_3/CaO są charakterystyczne właśnie dla grupy wczesnych szkieł kryształowych. Te wartości, wynikające ze znikomej zawartości CaO (0,4%), świadczą o braku osobnego surowca wapiennego w zestawie, z którego te szklą wytopiono, odróżniają je od szkieł kryształowych z XVIII wieku, a także od dwóch omawianych szkieł niemieckich z końca XVII wieku. Pod tym względem szkło z Altmünden bardziej przypomina szklą czeskie z drugiej połowy XVII wieku i z około 1700 roku. Ten pojedynczy wynik nie może jednak stanowić przesłanki dla dalszych wniosków.

Zarówno niemieckie, jak i czeskie szklą kryształowe z drugiej połowy XVII wieku i z około 1700 roku mają także pewne wspólne cechy, które odróżniają je od późniejszych szkieł kryształowych, charakterystycznych dla XVIII wieku. Dlatego są one tutaj wyodrębnione jako osobna grupa, która będzie nazywana zespołem wczesnych szkieł kryształowych. Jedną z ich cech jest bardzo niska wartość stosunku CaO/K_2O – rzędu 0,01-0,1 i względnie wysoka stosunku As_2O_3/CaO – 1,6-9,6. Prawie wszystkie wczesne szklą kryształowe zawie-

⁵¹ Pod tym względem różnica między szklami czeskimi i niemieckimi była już widoczna w okresie późnośredniowiecznym (zob. tabela 5).

rają też ponad 1% B_2O_3 (składnik ten nie był analizowany w przypadku szkieł z kolumn 2 i 11, a jego zawartość w szkłe z kolumny 12 znajduje się poniżej granicy wykrywalności dla zastosowanej metody analitycznej – $< 1\%$). Należy zatem bliższej przyjrzeć się niewielkim zawartościom Na_2O , jakie występują w tych szklach (0,2-2,7%; w przypadku szkieł z kolumn 2 i 11 składnik ten nie był analizowany lub jego zawartość znajdowała się poniżej granicy wykrywalności). Na pierwszy rzut oka mogą one sugerować zastosowanie dodatkowego surowca alkalicznego zawierającego związki sodu. Jednak źródłem Na_2O w tych szklach jest boraks, a zawartości Na_2O i B_2O_3 są ze sobą ściśle powiązane ($R^2 = 0,92$) – rys. 3. Warto pamiętać, że tlenek boru charakteryzuje się dużą lotnością w procesie topienia szkła i że prezentowane wyniki zostały uzyskane przez różnych badaczy za pomocą różnych metod analitycznych.



Rys. 3. Wykres rozrzutu zmiennych Na_2O i B_2O_3 dla ośmiu wczesnych szkieł krysztalowych z drugiej połowy XVII wieku i z około 1700 roku, ilustrujący wysoką dodatnią korelację zachodzącą pomiędzy nimi ($R^2 = 0,9205$).

Te zestawy szklarskie i taki skład chemiczny szkła stanowią zupełne *novum* w historii środkowoeuropejskiego szklarstwa i nie znajdują analogii w innych regionach kontynentu. Ponieważ pierwsza znana nam huta wytwarzała takie szkło nie wcześniej niż w 1673 roku, to na podstawie obecnego stanu wiedzy wydaje się, że ten „eksperymentalny” okres produkcji wczesnych szkieł krysztalowych trwał około 25-30 lat w Czechach i zapewne nieco dłużej w krajach niemieckich, o czym może świadczyć, tymczasem odosobniony, przykład szkła z Altmünden. Te zmiany następowały z pewnością w różnych ośrodkach w różnym czasie i były raczej krótkotrwałe. Niemniej właśnie na początku XVIII

wieku pojawiły się w kilku hutach jeszcze inne kompozycje szkła kryształowego, które nie były kolejnymi efemerycznymi wariacjami, ale stały się podstawą produkcji środkowoeuropejskiego szkła kryształowego w XVIII wieku. Te nowe składy chemiczne, odzwierciedlające nowe zestawy szklarskie wprowadzone do technologii szkła kryształowego, stały się charakterystyczne przede wszystkim dla szkieł wykorzystywanych do produkcji obiektów reprezentacyjnych, w tym pucharów, kielichów i różnych naczyń stołowych, których formy i dekoracje ukształtowane zostały już według nowej estetyki okresu baroku. W tabelach 12-14 zamieszczono dostępne w literaturze przedmiotu wyniki analiz składu chemicznego 22 takich szkieł z następujących ośrodków produkcyjnych: Drezno w Saksonii, Zechlin w Brandenburgii i Naliboki w Wielkim Księstwie Litewskim na terenie Rzeczypospolitej Obojga Narodów (obecnie terytorium Białorusi) [80, 81, 82, 144, 149, 429]⁵². Dziewięć szkieł uwzględnionych w tabeli 12 pochodzi z Drezna, prawdopodobnie z dwóch okresów produkcyjnych, o czym może świadczyć ich datowanie (odpowiednio lata 1710-1720 i po 1715 roku), i reprezentuje dwa różne typy szkła kryształowego. Oznaczono je w tabeli jako typ 1 i typ 2. Fakt wytwarzania dwóch rodzajów szkła kryształowego w tej hucie znajduje potwierdzenie w relacji szklarza Davida Heinricha Zahna z 1735 roku [430, s. 47]. W tabeli 13 zamieszczono wyniki analiz pięciu szkieł kryształowych z huty w Zechlinie, a w tabeli 14 – ośmiu szkieł z huty w Nalibokach. Większość wyników uzyskano przy użyciu mikroanalizy rentgenowskiej z dyspersją fali (np. [82]). Dzięki temu zakres analizowanych pierwiastków był dużo większy niż w przypadku o wiele starszych analiz, których wyniki opublikowała Haase ze współpracownikami [80]. Te ostatnie nie obejmują swoim zakresem między innymi fosforu i boru. Obecność fosforu w tych szklach jest mało prawdopodobna, więc brak jego analizy nie ma wielkiego znaczenia. Natomiast B_2O_3 stanowi dla takich szkieł ważny marker, co widać na przykładzie szkieł z huty w Zechlinie, które jako jedyne spośród zamieszczonych w tabelach 12-14 zawierają około 1% tego tlenku. Znajomość zawartości B_2O_3 w szkłe drezdeńskim jest szczególnie istotna w świetle archiwaliów. Zachowały się spisy zakupów i dostaw materiałów do huty, w których wymieniany jest boraks [80], choć oczywiście nie możemy mieć pewności co do celu, w jakim go wówczas sprowadzano.

Wyniki analiz poszczególnych szkieł w obrębie każdej z tych czterech wyodrębnionych grup (szkło z Drezna typu 1 i 2 oraz szkła z hut w Zechlinie i Nalibokach) są do siebie bardzo zbliżone, co świadczy, że przy ich produkcji utrzymywano dość ścisły reżim technologiczny. To pozwala na scharakteryzowanie tych grup na podstawie wartości średnich. W tabeli 15 pokazano je dla każdego wyodrębnionego typu szkła kryształowego. W trzech ostatnich kolum-

⁵² Do chwili obecnej rozpoznano jeszcze kilka innych obiektów, które zapewne reprezentują technologie szkła kryształowego [82], jednak są to obiekty o nieokreślonym pochodzeniu i z tego powodu nie zostały tu uwzględnione.

Tabela 12. Skład chemiczny środkowoeuropejskich potasowych szkieł kryształowych z XVIII wieku wytworzonych w Dreźnie, w Saksonii [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności. b.d. – brak danych.

Pochodzenie	Drezno, Saksonia									
Typ szkieleł	1					2				
Datowanie	1710-1715	1710-1720	1710-1720	1710-1720	1720-1730	~1740 r.*	1715-1730	1738 r.	XVIII w.	lata 30. i 40. XVIII w.
Źródło danych	[80, rys. 7, nr 5]	[80, rys. 7, nr 6]	[80, rys. 7, nr 7]	[80, rys. 7, nr 7]	[80, rys. 7, nr 2]	[147, tabela 1, nr 2]	[80, rys. 7, nr 1]	[82, tabela 7, nr 63]	[82, tabela 7, nr 114]	[82, tabela 7, nr 118]
Kolekcja**	SKD	SKD	SKD	SKD	SKD	MNW	SKD	MNK	MOT	MOT
Nr inw.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	23.222	b.d.	MNK-IV-Sz-1259	II.881/5	II.907
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
[% wag.]										
K ₂ O	19,1	21,0	20,4	16,6	15,4	16,8	16,9	15,5	14,4	
Na ₂ O	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	0,4	0,2	0,5	0,5	
CaO	2,5	3,5	2,9	5,3	5,1	5,9	6	6	5,5	
MgO	0,1	0,1	0,1	0,1	<	0,1	<	<	<	
SiO ₂	72,7	68,9	72,6	66,9	66,4	66,2	65,7	66,7	67,8	
Al ₂ O ₃	0,5	0,5	0,3	0,7	<	0,8	0,2	0,2	0,3	
Fe ₂ O ₃	0,12	0,06	0,14	0,14	0,08	0,10	0,12	0,12	0,08	
MnO	0,05	0,08	0,06	0,07	0,03	0,08	0,06	0,06	0,04	
P ₂ O ₅	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	<	b.d.	<	<	<	

Tabela 12. c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[% wag.]									
SO ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.		b.d.			
Cl	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0,4	b.d.	0,1	0,4	0,4
B ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	<	b.d.	<	<	<
As ₂ O ₃	1,58	1,56	1,13	2,40	2,41	2,60	1,68	1,79	1,59
PbO	2,9	3,4	2,2	7,2	8,9	7,4	7,7	7,3	7,4
TiO ₂	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	<	b.d.	0,02	0,01	0,04
BaO	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	<	b.d.	<	<	<
CaO/K ₂ O	0,1	0,2	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
As ₂ O ₃ /CaO	0,6	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3

* Atrybucja zweryfikowana także badaniami wykonanymi przy użyciu EDXRF (zob. [81, 82]).

** SKD – Museum für Kunsthandwerk (Staatliche Kunstsammlungen Dresden), MNW – Muzeum Narodowe w Warszawie, MNK – Muzeum Narodowe w Krakowie, MOT – Muzeum Okręgowe w Tarnowie.

Tabela 13. Skład chemiczny środkowoeuropejskich potasowych szkieł kryształowych z XVIII wieku wyworzonych w Zechlinie, w Brandenburgii [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności. b.d. – brak danych.

Pochodzenie	Zechlin, Brandenburgia				
Datowanie	1738-1747*	~1740 r.*	~1740 r.*	1763 r.	poł. XVIII w.
Źródło danych	[147, tabela 1, nr 6]	[147, tabela 1, nr 4]**	[147, tabela 1, nr 5]***	[82, tabela 7, nr 144]	[82, tabela 7, nr 146]
Kolekcja****	MP Wil	MP Wil	MNWr	MNWr	MNWr
Nr inw.	Wil 49	Wil 47/a	II.1530	II.1635	II.1852
	[% wag.]				
K ₂ O	15,1	14,7	16,1	15,6	15,4
Na ₂ O	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4
CaO	2,2	2,1	3,1	2,0	2,5
MgO	<	<	<	<	<
SiO ₂	76,8	76,8	75,2	76,4	75,1
Al ₂ O ₃	<	<	0,2	0,1	0,3
Fe ₂ O ₃	0,03	<	0,04	0,11	0,04
MnO	0,05	0,06	0,05	0,06	0,07
P ₂ O ₅	<	<	<	<	<
SO ₃	<	<	<	<	<
Cl	<	<	<	<	0,1
B ₂ O ₃	<	0,8	<	1,1	0,7
As ₂ O ₃	1,67	2,27	1,99	1,23	1,56
PbO	2,3	2,7	2,6	1,8	3,1
TiO ₂	0,07	0,09	0,12	0,10	0,10
BaO	<	<	<	0,01	<
CaO/K ₂ O	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
As ₂ O ₃ /CaO	0,8	1,1	0,7	0,6	0,6

* Atrybucja zweryfikowana także badaniami wykonanymi przy użyciu EDXRF (zob. [81, 82]).

** Opublikowane wyniki analiz dotyczące tego obiektu opatrzone są mylnym numerem inwentarza 74/a, powinno być 47/a.

*** Opublikowane wyniki analiz dotyczące tego obiektu opatrzone są mylnym numerem inwentarza 1473, powinno być II.1530.

**** MP Wil – Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, Warszawa; MNWr – Muzeum Narodowe we Wrocławiu.

Tabela 14. Skład chemiczny środków europejskich potasowych szkieł kryształowych z XVIII wieku wytworzonych w Nalibokach [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności. b.d. – brak danych.

[illegible]

Tabela 14. c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
[% wag.]								
Cl	<	<	<	0,1	<	<	<	<
B ₂ O ₃	<	<	<	<	<	<	<	<
As ₂ O ₃	1,84	1,81	1,67	1,56	1,45	1,08	1,39	1,46
PbO	2,1	2,0	1,9	2,5	2,3	1,4	2,7	2,8
TiO ₂	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09	0,06	0,04
BaO	0,02	<	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02
CaO/K ₂ O	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
As ₂ O ₃ /CaO	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3

* Atrybucja zweryfikowana także badaniami wykonanymi przy użyciu EDXRF (zob. [81, 82]).

** MNW – Muzeum Narodowe w Warszawie; MP Wil – Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, Warszawa; MNWr – Muzeum Narodowe we Wrocławiu; FKC – Fundacja Książąt Czartoryskich przy Muzeum Narodowym w Krakowie (obecnie Muzeum Narodowe w Krakowie); MOT – Muzeum Okręgowe w Tarnowie.

Tabela 15. Uśredniony skład chemiczny kryształowych szkieł wyworzonych w Dreźnie, Zechlinie i Nalibokach oraz średnie, minimalne i maksymalne wartości składu chemicznego wszystkich zidentyfikowanych do tej pory potasowych szkieł kryształowych z XVIII wieku z tych ośrodków [% wag.] – dane na podstawie tabel 12-14. < – poniżej granicy wykrywalności. b.d. – brak danych. n – liczba szkieł. Puste pola oznaczają, że wartości średnie nie zostały obliczone ze względu na zbyt małą liczbę wyników.

Pochodzenie	Drezno typ 1	Drezno typ 2	Zechlin	Naliboki	Drezno, Naliboki i Zechlin		
Datowanie	po 1710 r.	po 1720 r.	po 1738 r.	po 1730 r.	XVIII w.		
	średnia (n=3)	średnia (n=6)	średnia (n=5)	średnia (n=8)	średnia (n=22)	min.	max.
	[% wag.]						
K ₂ O	20,1	15,9	15,4	20,0	17,8	14,4	21,0
Na ₂ O	0,2	0,4	0,5	0,1	0,3	<	0,6
CaO	3,0	5,6	2,4	4,9	4,3	2	6
MgO	0,1	0,1	<	0,1		<	0,1
SiO ₂	71,4	66,6	76,1	69,1	70,3	65,7	76,8
Al ₂ O ₃	0,4	0,4	0,2	0,9	0,6	<	1,1
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<	0,2
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,1
P ₂ O ₅	<	<	<	<		<	<
SO ₃	b.d.	<	<	0,4		<	0,4
Cl	b.d.	0,3	0,1	0,1		<	0,4
B ₂ O ₃	b.d.	<	0,9	<		<	1,1
As ₂ O ₃	1,4	2,1	1,7	1,5	1,7	1,1	2,6
PbO	2,8	7,7	2,5	2,2	3,9	1,4	8,9
TiO ₂	b.d.	0,0	0,1	0,1		<	0,1
BaO	b.d.	<	<	0,02		<	0,04
CaO/K ₂ O	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4
As ₂ O ₃ /CaO	0,5	0,4	0,7	0,3	0,5	0,2	1,1

nach zamieszczono średnie, minimalne i maksymalne zawartości analizowanych składników dla wszystkich 22 osiemnastowiecznych szkieł kryształowych. W porównaniu do wczesnych szkieł kryształowych te XVIII-wieczne zawie-

rają o około 3% mniej SiO_2 (odpowiednio 73,4% i 70,3%), trochę mniej As_2O_3 (odpowiednio 2,2% i 1,7%), zbliżoną ilość tlenków alkalicznych oraz nieco więcej CaO i PbO . Pod względem zawartości CaO (średnio 4,3%) wykazują podobieństwo raczej do wczesnych kryształowych szkieł niemieckich (tabela 11, kolumny 10 i 11) niż odpowiadających im szkieł czeskich, w których zawartość CaO nie przekracza około 0,5%. Wskazywać to może na pewną ciągłość technologiczną na omawianych ziemiach niemieckich i w hutach pozostających pod wpływem niemieckich technologii. W zestawach do produkcji XVIII-wiecznych szkieł kryształowych zawsze występował surowiec wapienny (kreda), co znajduje potwierdzenie w wielu źródłach pisanych. Wartości stosunków $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ i $\text{As}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ dobrze wyróżniają te dwie grupy szkieł kryształowych. Pod względem zawartości PbO szkła XVIII-wieczne także wyraźnie się odróżniają od wczesnych szkieł kryształowych, które zawierają dużo mniej tego składnika (średnio odpowiednio 3,9% i 0,5%). W tym miejscu staje się jasne, że wzmiankowane wcześniej szkło z Altmünden z około 1710 roku (tabela 11, kolumna 12 – 9,5% PbO) stanowi obiekt pośredni pomiędzy wczesnym, biorąc pod uwagę znikomy udział surowca wapiennego w zestawie, i XVIII-wiecznym szkłem kryształowym, bez wyjątku zawierającym znaczne ilości PbO , co pokazują opublikowane wyniki. Zagadnienie to zostanie mówione w dalszej części monografii.

Średnie składy chemiczne dwóch typów szkieł kryształowych z Drezna różnią się znacząco zawartościami K_2O , SiO_2 , CaO , As_2O_3 i PbO , zatem do ich produkcji musiały zostać wykorzystane zestawy składające się z podobnych (lub takich samych) surowców, ale zmieszanych w innych proporcjach. Szkło kryształowe z huty w Zechlinie (tabela 13) wyróżnia się zawartością B_2O_3 (około 1%). Boraks musiał więc być w tym przypadku dodatkowym elementem zestawu. Szkło to zawiera też znacząco więcej SiO_2 (76,1%), więc jest bardzo odmienne od szkieł drezdeńskich. Skład chemiczny szkieleł kryształowych z Naliboków jest natomiast bardzo podobny do składu szkieł typu 1 z Drezna. Wymaga to komentarza. Z jednej strony może się to wiązać na przykład ze szklarzem Konstantym Franciszkiem Fremelem, sprowadzonym przez Annę Radziwiłłową do huty w Nalibokach, a znanym z wcześniejszej działalności w kilku hutach saskich [431, s. 116; 432, s. 24]. Mógł on pełnić funkcję osoby wdrażającej przynajmniej jakieś elementy tamtejszych technologii, na przykład skład zestawu surowcowego. Jednak wówczas, pomimo że zawartości głównych składników szkieł z Drezna (typ 1) i Naliboków są zbliżone, szkła te powinny różnić się charakterystycznymi dla nich składnikami akcesorycznymi wprowadzonymi do szkła na przykład z lokalnie pozyskanymi surowcami krzemianowymi, kredą itp. Niestety, jak dotąd nie mamy wyników tego rodzaju badań szkieł drezdeńskich typu 1. Z drugiej strony można też zadać pytanie, czy te drezdeńskie szkła typu 1 (obecnie są tylko trzy takie zidentyfikowane obiekty i są to „luźne” przykrywy do kielichów) mają właściwie określoną proveniencję, wiadomo bowiem, że niektóre szkła saskie były i są nadal czasami mylone

przez historyków sztuki z nalibockimi i odwrotnie⁵³. Pytanie to jest o tyle uzasadnione, że w hucie drezdeńskiej oprócz szkła kryształowego wytapiano też inny gatunek szkła zwany białym, który będzie dokładniej omówiony w dalszej części rozdziału. Dotychczas opublikowane wyniki analiz szkieł z huty w Zechlinie wskazują natomiast, że wytapiano tam tylko jeden rodzaj szkła – szkło kryształowe. We wspomnianej już relacji szklarza Davida Heinricha Zahna z 1735 roku znajduje się informacja o szkłe kryształowym z huty w Zechlinie i o dwóch typach szkła kryształowego z Drezna. Zahn mógł mieć w tym drugim przypadku na myśli szkło białe i kryształowe, z których wytwarzano bardzo podobne naczynia nazywane w tym czasie – podobnie jak dzisiaj – niekiedy naczyniami kryształowymi, często ze względu na jakość i bogactwo ich dekoracji, a niekoniecznie rodzaj użytego do ich wyrobu szkła (zob. dyskusja dotycząca terminologii w rozdz. 4.3). Oczywiście nie wiadomo, co miał na myśli Zahn, więc bez dalszych dokładnych badań i analiz tych szkieł zagadnienie to pozostaje nierozwiązane.

Możliwość rozróżniania szkieł pochodzących z tych trzech ośrodków (Drezno, Zechlin i Naliboki) poprzez identyfikację i porównywanie zawartości wspomnianych składników akcesorycznych w szkłe była tematem wielu prac [81, 82, 144-146, 148, 149]. Jednakże badania te, jak już wspomniano, nie objęły swoim zakresem omawianych przez Haase obiektów z kolekcji Museum für Kunsthandwerk w Dreźnie, spośród których wyodrębniono (tabela 12) te trzy szkła kryształowe typu 1 [80]. Biorąc więc pod uwagę jedynie szkła kryształowe typu 2 z Drezna oraz z hut w Zechlinie i Nalibokach, można stwierdzić, że są one jednoznacznie rozróżnialne na podstawie zawartości niektórych składników ubocznych i śladowych, takich jak na przykład Zr, Y i Fe, wprowadzonych do szkła z surowcami, przede wszystkim krzemianowym i wapiennym. Ponieważ w analizach takich trzeba często uwzględnić cały szereg zmiennych, pomocnym i wręcz nieodzownym narzędziem są różne metody wielowymiarowej analizy statystycznej, które w tym przypadku pozwoliły na uzyskanie jednoznacznych odpowiedzi dotyczących pochodzenia badanych szkieł [433]. Niemniej badania te nie pozwoliły na określenie bezwzględnych zawartości ubocznych i śladowych składników charakterystycznych dla szkieł z poszczególnych ośrodków szklarskich lub regionów eksploatacji stosowanych do produkcji tych szkieł surowców.

Podsumowując zagadnienia związane z XVIII-wiecznymi środkowoeuropejskimi szklami kryształowymi, trzeba zwrócić uwagę, że wśród wyodręb-

⁵³ Te trzy „luźne” przykrywy, których skład chemiczny został opublikowany, nie posiadały numerów inwentarza. Próba identyfikacji tych obiektów na podstawie opublikowanych fotografii [80], podczas przeglądu zbiorów w Kunstgewerbemuseum, Schloss Pillnitz w Dreźnie w maju 2019 roku, nie powiodła się. Poszukiwane obiekty zostały najprawdopodobniej przekazane do innego muzeum wiele lat temu, a brak numerów inwentarza uniemożliwia obecnie zidentyfikowanie tego muzeum.

nionych i scharakteryzowanych powyżej brak przykładów czeskich. Ciągłość tradycji wczesnego szkła kryształowego w Czechach z różnych przyczyn uległa, jak się okazuje, dość nagłemu przerwaniu około przełomu wieków. Jedną z głównych przyczyn miała na pewno charakter ekonomiczny. Szklarze czescy doprowadzili do perfekcji jakość wytwarzanego przez nich szkła kredowego, które zaczęło z powodzeniem konkurować na rynku europejskim, a potem amerykańskim z droższym szkłem kryształowym wytwarzanym jeszcze wciąż poza Czechami [294, 296].

Potasowe szkło kryształowe było najdroższym i najlepszym jakościowo szkłem w Europie Środkowej, a w związku z tym nie było materiałem powszechnie dostępnym. Jego produkcja nie była znaczna w porównaniu do produkcji tańszych szkieł. Znajduje to dziś odbicie w charakterystyce kolekcji muzealnych. Do produkcji wspomnianych już barokowych kielichów i innych naczyń stołowych wykorzystywano trzy główne rodzaje szkła: proste (występujące pod różnymi nazwami, opisywane między innymi jako ordynaryjne czy potażowe), białe (zwane też kredowym) i najlepszej jakości – kryształowe. Szkło białe, uwzględniając wyroby o wysokiej wartości artystycznej (czy rzemieślniczej), dominowało ilościowo, było akceptowalne jakościowo i tańsze w produkcji. Podział na trzy podstawowe typy znajduje uzasadnienie w XVIII-wiecznej terminologii (zob. dyskusja w rozdz. 4.3). Ten trójpodział sięga bez wątpienia jeszcze tradycji szklarstwa weneckiego, w którym, jak już wspomniano, stosowano co najmniej od połowy XV wieku także trzy podstawowe grupy zestawów szklarskich, a szkła nazywano odpowiednio *vetro comune*, *vitrum blanchum* i *cristallo*. Natomiast podstawowa różnica między dwiema tradycjami technologicznymi, włoską i środkowoeuropejską, dotyczyła rodzaju stosowanego surowca/surowców alkalicznych, co oczywiście w bezpośredni sposób rzutowało na skład chemiczny szkieł.

W hucie w Gratzen (Nové Hradý) równolegle ze szklami kryształowymi zaczęto wytwarzać szkło białe zwane też kredowym, nieco gorszej jakości i według Drahotovej [294] wyrabiane z zestawu zawierającego piasek, potaż, kredę, ewentualnie dodatek niewielkiej ilości arsenu, minii i braunsztynu. Szkło białe wytwarzano następnie – z uwzględnieniem różnych modyfikacji zestawu – w niemal całej Europie Środkowej przez cały XVIII wiek⁵⁴. Niemniej niezależnie od tych modyfikacji, a także miejsca i okresu wytopu szkła, skład chemiczny szkła białego/kredowego jest dość podobny. W tabeli 16 zamieszczono średni skład chemiczny tego szkła oraz zakresy zawartości poszczególnych składników obliczone na podstawie analiz 111 obiektów z różnych ośrodków produkcyjnych środkowej Europy z końca XVII wieku i XVIII wieku.

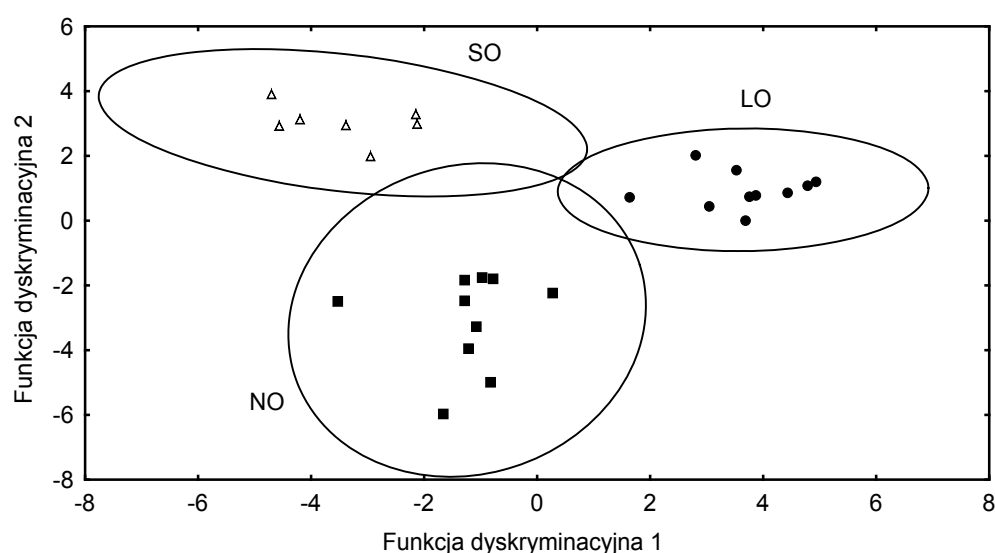
⁵⁴ Opracowanie receptury szkła kredowego przypisuje się czasem Michaelowi Müllerowi (w 1671 roku). Ponieważ nie udało się jak dotąd zidentyfikować i poddać analizie żadnego szkła, które mogłoby zostać mu przypisane, dlatego nie ma możliwości zweryfikowania składu chemicznego tych szkieł.

Tabela 16. Skład chemiczny środkowoeuropejskich szkieł białych (kredowych) z drugiej połowy XVII wieku i XVIII wieku [% wag.] – dane literaturowe. < – poniżej granicy wykrywalności. n – liczba szkieł. Źródło danych: [82].

	Średnia (n=111)	Min.	Max.
	[% wag.]		
K ₂ O	15,5	11,8	20,7
Na ₂ O	0,5	<	1,9
CaO	9,5	7,2	14,8
MgO	0,2	<	0,8
SiO ₂	71,6	64,9	79,1
Al ₂ O ₃	0,4	0,1	1,8
Fe ₂ O ₃	0,1	0,03	0,3
MnO	0,2	<	0,5
P ₂ O ₅	<	<	0,5 (n=1)
SO ₃	0,4 (n=31)	<	0,5
Cl	0,1 (n=68)	<	0,3
B ₂ O ₃	<	<	<
As ₂ O ₃	0,8	0,1	2,5
PbO	0,1	<	1,5
TiO ₂	0,1	<	0,2
BaO	0,02	<	0,1
CaO/K ₂ O	0,6	0,4	1,1
As ₂ O ₃ /CaO	0,1	0,01	0,2

Oczywiście dalsze powiększanie grupy badanych obiektów może doprowadzić do pewnych korekt referowanych tu wartości i należy mieć nadzieję, że w przyszłości ulegną one doprecyzowaniu, jednakże wszystko wskazuje na to, że nie ulegną diametralnym zmianom. Wyniki analiz XVII-wiecznego szkła z huty w Eiland [83], XVIII-wiecznych szkieł z Drezna i Glücksburgu [80, rys. 7, próbki 3 i 4] czy wielu innych o nierozpoznanym pochodzeniu, których skład zaprezentowano w opracowaniu szkła regionu środkowego Dunaju [60], potwierdzają charakterystykę chemiczną szkieł białych przedstawioną w tabeli 16. Zawierają one średnio około 9,5% CaO, 71,6% SiO₂, 15,5% K₂O i 0,8% As₂O₃. Wartość stosunku CaO/K₂O dla tych szkieł wynosi średnio 0,6, zatem jest wyższa niż dla wczesnych i XVIII-wiecznych szkieł kryształowych (zob.

tabele 11-15), a stosunek $\text{As}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ równa się 0,1, czyli jest dużo niższy niż dla wspomnianych obu grup szkieł kryształowych. W miarę podobny, niezależnie od miejsca wytworzenia, skład chemiczny tych szkieł białych powoduje, że trudno rozróżnić na jego podstawie obiekty z poszczególnych centrów produkcyjnych. Niemniej, podobnie jak w przypadku szkieł kryształowych, możliwe wydaje się, przynajmniej w odniesieniu do niektórych ośrodków, rozróżnienie ich na podstawie zawartości składników akcesorycznych. Takie przykładowe rozróżnienie 27 szkieł białych z hut w Dreźnie, Nalibokach i Lubaczowie przeprowadzone za pomocą analizy dyskryminacyjnej na podstawie zawartości Sr, Fe, Rb i Zr pokazano na rys. 4. Interesująca w tym kontekście wydaje się też próba wyodrębnienia szkieł białych wytwarzanych w hucie w Lubaczowie [82]. Jest to jedyna XVIII-wieczna huta środkowoeuropejska wytwarzająca szkło białe, której produkcja została względnie dobrze scharakteryzowana. Daje to nadzieję na rozpoznawanie kolejnych obiektów, które



Rys. 4. Wykres wartości funkcji dyskryminacyjnych 27 osiemnastowiecznych szkieł białych z hut w Nalibokach (NO), Dreźnie (SO) i Lubaczowie (LO). Zmienne w modelu: Sr, Fe, Rb i Zr. Źródło: [433].

można by jej w przyszłości z dużym prawdopodobieństwem przypisać. Jedną z głównych cech tych szkieł jest wyższa zawartość Sr w stosunku do zawartości tego pierwiastka w szklach z innych regionów. Wynika to z wykorzystywania w hucie złóż kredy z regionu wyjątkowo bogatego w ten pierwiastek (Wyżyna Lubelska). Można jednak przypuszczać, że identyfikacja szkieł, w których zawartość Sr jest wysoka, możliwa jest także w przypadku innych regionów Europy o zbliżonej charakterystyce geochemicznej, a także wśród produktów innych hut korzystających z tego samego złoża lubelskiego. Dlatego zawartość Sr nie może być jedynym wskaźnikiem pochodzenia tych szkieł.

Najpowszechniej spotykanym składem chemicznym szkła do wyrobu naczyń jest prawdopodobnie skład charakterystyczny dla szkła potażowego. Do wyrobu tego szkła stosowano surowiec krzemianowy nie najlepszej jakości, często zanieczyszczony składnikami, takimi jak Al_2O_3 , Fe_2O_3 czy BaO , pozyskiwany z reguły z lokalnych, łatwo dostępnych złóż. Jako surowiec alkaliczny stosowano potaż (od którego pochodzi nazwa tej grupy), a w skład zestawu wchodził jeszcze, często też nie najlepszej jakości, surowiec wapienny i ewentualnie braunsztyn. Zestaw ten nie zawierał surowców stosowanych do produkcji szkła lepszej jakości, jak na przykład saletra, arszenik czy boraks. Szkło, z którego zostały wykonane XVIII-wieczne kufle ze Starego Miasta w Warszawie, jest dobrym przykładem takiego materiału [127]. Wykorzystywano go głównie do produkcji tanich naczyń i innego typu obiektów codziennego użytku. Do wytwarzania szkła powszechnego użytku jako źródło alkaliów stosowano też nieprzerwanie popiół drzewny (lub inny dostępny) lub mieszaninę popiołu i potażu. Dlatego pojęcia *szkło proste* i *szkło ordynaryjne* mają szersze znaczenie, podczas gdy termin *szkło potażowe* odnosi się wyłącznie do szkła, w których nie identyfikujemy zawartości P_2O_5 wskazującej na wykorzystanie w zestawie popiołu (tabela 6). Szkła popiołowe, podobnie jak popiołowo-potażowe, pojawiały się z czasem coraz rzadziej, a rynek szkła – także tych tanich – w XVIII wieku zdominowany został przez szkło potażowe. Niemniej jednak produkcja szkła popiołowego, jak już wspomniano, nie zanikła. Przykładem mogą być szkła z XVIII-wiecznej huty w Średniej Hucie w województwie bydgoskim [139]. Wartość stosunku CaO do tlenków alkalicznych jest w nich typowa dla szkła HLLA, które wytwarzano co najmniej od wczesnych czasów nowożytnych (np. [55]). Niestety, jest to także dość typowy przykład opublikowanych analiz, w których nie uwzględniono obecności P_2O_5 , co bardzo utrudnia interpretację technologiczną takich wyników. Gdy nieznana jest zawartość P_2O_5 , trzeba założyć, że źródłem MgO (2-3%) w tym szkłe jest użyty popiół albo że surowiec wapienny (lub krzemianowy) zawierał w jakiejś części frakcję dolomityczną. Oba założenia mają charakter nieco spekulacyjny.

Co najmniej od drugiej połowy XVII wieku zauważalne jest wyraźne zróżnicowanie składu chemicznego szkła, z którego wykonywano różnego rodzaju przedmioty (naczynia, szkło okienne, pojemniki itd.). Na przykład szkło butelkowe (z reguły zielone, zielonkawe lub brązowe, jednakże niebarwione intencjonalnie poprzez dodanie jakiegoś specjalnego surowca barwiącego) zawiera bardzo często duże ilości Al_2O_3 . Wyróżnia się – jak już wspomniano (zob. s. 63) – dwie podstawowe grupy tych szkła. Szkła pierwszej grupy zawierają kilka procent Al_2O_3 , choć zawartość tego tlenku nie przekracza z reguły około 5%. W drugiej, mniej licznej grupie (biorąc pod uwagę opublikowane wyniki) zawartość Al_2O_3 wynosi w przybliżeniu 10%. Wiele takich szkła omawiają między innymi Bronk i Schulze [79] oraz Rohanová [272, s. 249], niemniej w literaturze przedmiotu dostępnych jest więcej rozproszonych pojedynczych wyników ich analiz. Innym przykładem takiego zróżnicowania

może być pewna grupa szkieł okiennych, do wyrobu których wykorzystano popiół (lub popiół i potaż) pozyskany ze spopielenia wodorostów morskich. Skład chemiczny tych szkieł jest bardzo charakterystyczny (zob. dyskusja na s. 31). Zawartości Na_2O i K_2O są mniej więcej takie same i względnie niskie w porównaniu z innymi typami szkła, natomiast zawartość Sr jest w nich podwyższona [245, 262]. Szkła tego typu zostały zidentyfikowane na przykład pośród szyb pochodzących z latryn Starego Miasta w Elblągu [137]. Zawierają one około 6% Na_2O , 4% K_2O , 2% P_2O_5 , 1% Cl, 16% CaO, 5% MgO, 60% SiO_2 i około 0,3% SrO.

Jak już wspomniano wcześniej, w drugiej połowie XVII wieku w zestawie na szkło bezbarwne pojawiają się też surowce ołowiowe, co potwierdzają materiały archiwalne (np. [294, 296]) i opublikowane analizy szkieł. Widać to zarówno w obu grupach szkieł kryształowych (tabele 11-15), jak i wśród szkieł białych (tabela 16), a czasem też wśród szkieł prostych/ordynaryjnych (tu nie prezentowanych). Niemniej w przypadku szkieł prostych nigdy nie wiadomo, czy PbO w szkłe pochodzi z wprowadzonego do zestawu jakiegoś surowca ołowiowego, czy też, co bardzo prawdopodobne, z wykorzystanej nieselekcjonowanej stłuczki, często o przypadkowym pochodzeniu. Należy także uwzględnić możliwość zastosowania do wytworzenia szkieł białych źle wyselekcjonowanej stłuczki, szczególnie gdy zawartość PbO w tych szklach pozostaje na poziomie składnika ubocznego lub śladowego, a brak jest materiałów archiwalnych poświadczających użycie takiego surowca w konkretnym przypadku. W wielu wczesnych szklach kryształowych zidentyfikowano nawet około 1% PbO, zarówno wśród czeskich, jak i niemieckich wyrobów, ale nie we wszystkich (tabela 11). W szklach z pierwszej połowy XVIII wieku te wartości mogą być już dużo większe i w przypadku szkieł kryształowych sięgać nawet kilkunastu procent, a w przypadku szkieł białych – około 2% [147, 149]. Przy czym w przypadku XVIII-wiecznych szkieł kryształowych składnik ten jest obecny we wszystkich znanych autorowi szklach, których skład chemiczny został opublikowany, i jak do tej pory najniższa jego zidentyfikowana zawartość wynosi około 0,4%, podczas gdy w większości szkieł białych jest na poziomie składników śladowych, który nie wskazuje na zastosowanie omawianego surowca. Natomiast najwyższa referowana zawartość PbO w szklach białych sięga około 2% [149]. Oczywiście wartości te w miarę publikowania analiz kolejnych szkieł mogą ulec zmianie. W związku z tym nie można podać granicznej zawartości PbO, która pozwalałaby na rozróżnienie szkieł kryształowych i białych. Chociaż w przypadku wyższych zawartości można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że jest to szkło kryształowe. PbO nie stanowi więc podstawowego znacznika typologicznego dla szkła środkowoeuropejskiego, ale może być markerem pomocniczym. Na przykład, identyfikując XVIII-wieczne szkło kryształowe, na podstawie dotychczasowego stanu badań należy spodziewać się obecności PbO, natomiast przy identyfikowaniu szkła białego z huty w Lubaczowie jego obecność może stanowić czynnik podważający taką proveniencję.

Praktyka wykorzystywania surowca ołowiowego nie była powszechna i wiązała się raczej z określonymi ośrodkami produkcyjnymi. Jak już wspomniano, w czeskich hutach surowiec ten stosowano raczej sporadycznie, głównie pod koniec XVII wieku [294, 296], choć znane są wyjątki stosowania także w czasach późniejszych [72, 225, 242]. Natomiast w niektórych hutach niemieckich, a także na terenie Rzeczypospolitej szkła zawierające PbO wytwarzano w XVIII wieku [80, 147, 149, 429, 434]. Oczywiście różni badacze doszukują się tu wpływów technologii angielskich [80, 429, 434], których nie można wykluczyć na przykład w przypadku pewnych szkieł z huty w Lauenstein [85]. Niemniej w przypadku obiektów wcześniejszych – reprezentujących tak zwany zespół wczesnych szkieł kryształowych – wpływ technologii angielskiej nie jest procesem oczywistym. Technologię wytwarzania wczesnych szkieł kryształowych na przykład w hucie w Grätzen (Nové Hrády) wiąże się, jak już wspomniano, z wpływami niderlandzkimi. Skądinąd wprowadzenie związków ołowiu do technologii szklarskiej w Anglii łączy się także z niderlandzkim pośrednictwem [273, 303, 427, 435], co dodatkowo wzmacnia tezę dotyczącą pierwotnego źródła, z którego technologie wykorzystujące surowce ołowiowe w produkcji szkła niebarwionego się rozprzestrzeniły. Oczywiście należy postawić pytanie, skąd wzięła się w Niderlandach, ale odpowiedź na nie wykracza poza zakres niniejszej pracy.

Na koniec pozostaje jeszcze wspomnieć o szkle sodowym. W XVII wieku jego produkcja pomalu zanikała na rzecz coraz bardziej rozpowszechniającego się szkła potasowego. Na początku XVIII wieku sodowe szkło było już wytwarzane sporadycznie. Regiony, gdzie jeszcze powstawało, pokrywają się mniej więcej z omówionymi już wcześniej i są to przede wszystkim Austria i Bawaria (zob. s. 73). Technologia tych szkieł nie uległa zmianie pod wpływem omówionych nowych, zauważalnych w wytwórczości szkieł potasowych trendów. Przykładem jest zamieszczony w tabeli 17 (szkło 1) skład chemiczny bezbarwnego szkła, typowego dla pewnej grupy wyrobów norymberskich, z którego wykonano trzon kielicha z zieloną czaszą, pochodzącego z czwartej ćwierci XVII wieku [436, s. 65, poz. 24]. Skład ten jest wciąż bardzo zbliżony do składu chemicznego charakterystycznego dla weneckiego *cristallo* (tabela 8).

Innym interesującym przykładem jest szkło, z którego wykonano zapewne właśnie w drugiej połowie XVII wieku naczynie w stylu weneckim. Jego fragment wydobyto z jednej z latryn na Starym Mieście w Elblągu. Jest to szkło potasowe popiołowe lub popiołowo-potażowe o bardzo małej zawartości CaO (3,1%). Zaskakuje wynik porównania sodowego szkła norymberskiego wytapianego według receptury na *cristallo* z pochodzącym mniej więcej z tego samego czasu szkłem potasowym z Elbląga (tabela 17, szkło 2). Wydaje się prawdopodobne, choć niemożliwe obecnie do udowodnienia, że w obu przypadkach zastosowano podobną recepturę na szkło typu *cristallo*, jednakże w przypadku zestawu wykorzystanego do wytworzenia szkła elbląskiego

Tabela 17. Skład chemiczny dwóch środkowoeuropejskich szkieł z drugiej połowy XVII wieku wytworzonych z zestawów tradycyjnych według receptur naśladowujących weneckie *cristallo*. Szkło 1 reprezentuje technologię wykorzystującą typowe dla południa Europy surowce alkaliczne, takie jak soda popiołowa, a szkło 2 – typowe dla środkowej Europy surowce alkaliczne, takie jak popiół drzewny czy uzyskany z niego potaż [% wag.] – dane literaturowe i analiza własna. < – poniżej granicy wykrywalności. „-” – wartości zbliżone do zera.

	Szkło 1	Szkło 2
Pochodzenie	Norymberga	nieznane
Datowanie	4. ćw. XVII w.	2. poł. XVII w.
Kolekcja*	MNP	AHM
Nr inw.	Rz 1366	EM/XXXI/1900
Źródło danych	analiza własna – SEM-EDS	[136]
	[% wag.]	
K ₂ O	2,9	18,5
Na ₂ O	18,9	4,7
CaO	3,0	3,1
MgO	1,3	1,1
SiO ₂	71,1	69,0
Al ₂ O ₃	0,5	0,8
Fe ₂ O ₃	0,2	0,3
MnO	0,5	0,9
P ₂ O ₅	<	0,7
SO ₃	0,5	<
Cl	0,7	0,3
B ₂ O ₃	<	<
As ₂ O ₃	<	<
PbO	<	<
TiO ₂	<	0,1
BaO	<	0,1
CaO/(K ₂ O+Na ₂ O)	0,1	0,1
As ₂ O ₃ /CaO	„-”	„-”

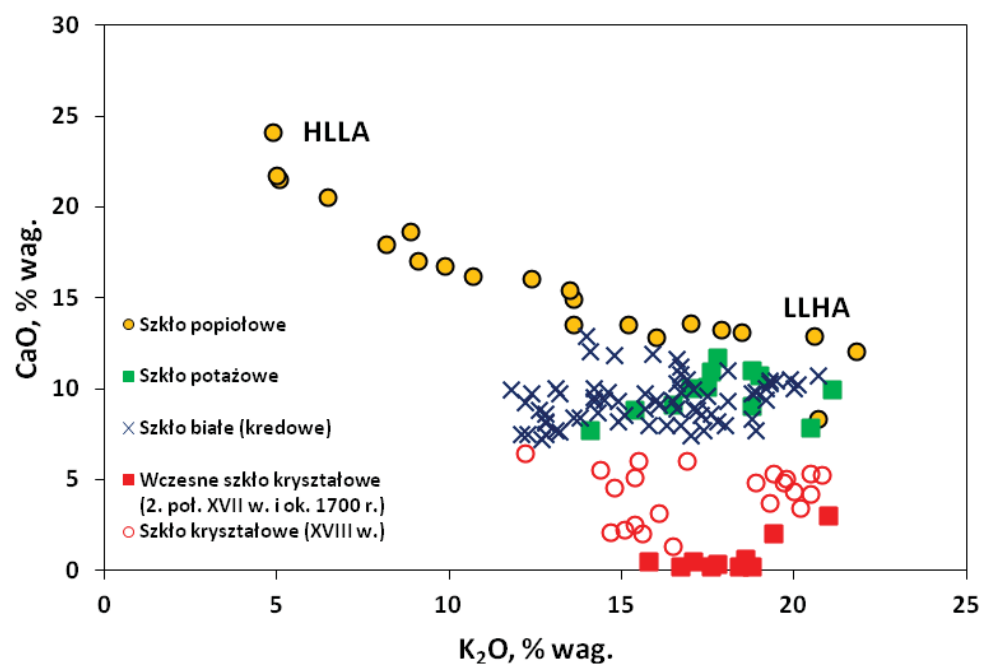
* MNP – Muzeum Narodowe w Poznaniu, AHM – Muzeum Archeologiczno-Historyczne w Elblągu.

Tabela 18. Uproszczony skład chemiczny reprezentatywny dla pięciu podstawowych typów szkieł potasowych charakterystycznych dla Europy Środkowej. Przedstawiono wartości średnie, minimalne i maksymalne dla wybranych składników [% wag.]. < – poniżej granicy wykrywalności. X – wartości średniej nie obliczano, jeśli dla większości szkieł zawartości znajdowały się poniżej granicy wykrywalności. „-” – wartości zbliżone do zera. n – liczba szkieł.

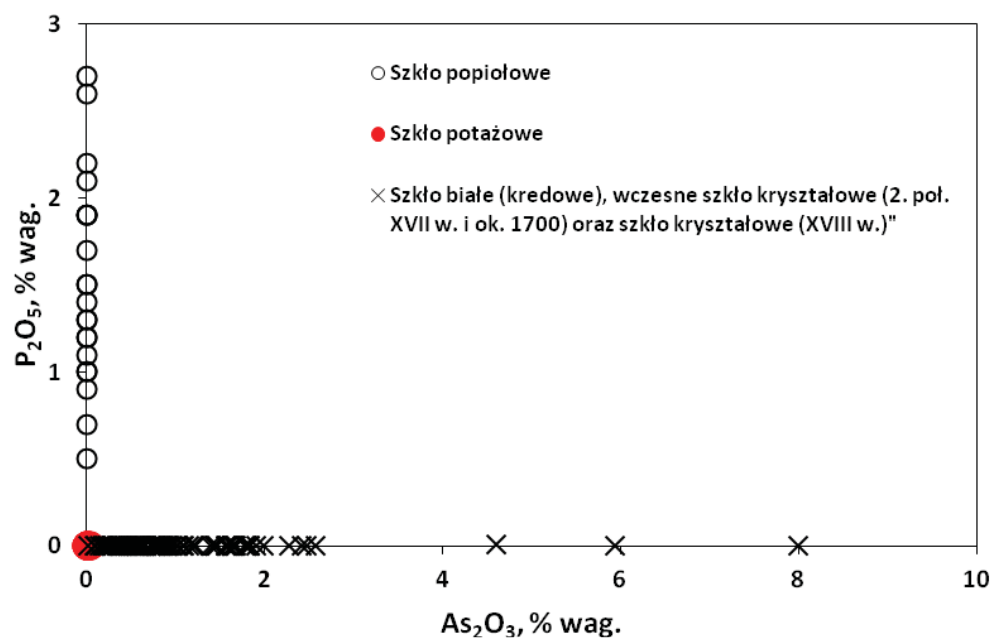
Typ szkła	Źródło danych		K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	PbO	As ₂ O ₃	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	CaO/K ₂ O	As ₂ O ₃ /CaO
			[% wag.]										
Szkło popiołowe	[82, tabela 4]*	średnia (n=21)	12,8	1,1	15,9	2,4	62,9	x	<	1,5	<	1,7	„-”
		min.-max.	4,9-21,8	0,1-4,0	8,3-24,1	1,4-3,4	54,1-66,9	<0,1	<	0,5-2,7	<	0,4-4,9	
Szkło potażowe	[ta praca, tabela 6]	średnia (n=12)	17,8	0,8	9,7	X	69,1	<	<	<	<	0,5	„-”
		min.-max.	14,1-21,1	0,3-1,5	7,7-11,7	<0,1	66,1-73,9					0,4-0,7	
Szkło białe/kredowe	[ta praca, tabela 12]	średnia (n=111)	15,5	X	9,5	X	71,6	x	0,8	<	<	0,6	0,1
		min.-max.	11,8-20,7	<-1,9	7,2-14,8	<0,8	64,9-79,1	<-1,5	0,1-2,5	<	<	0,4-1,1	0,01-0,2
Wczesne szkło kryształowe	[ta praca, tabela 11]**	średnia (n=10)	18,1	1,1	0,8	X	73,4	0,5	2,2	<	2,8	0,04	4,2
		min.-max.	15,8-21,0	<-2,7	0,2-3,0	<	68,0-78,8	<-1,7	0,8-8,0	<-0,01	1,1-7,0	0,01-0,1	1,5-9,5
Szkło kryształowe	[ta praca, tabela 15]	średnia (n=22)	17,8	0,3	4,3	X	70,3	3,9	1,7	<	X	0,2	0,5
		min.-max.	14,4-21,0	<-0,6	2,0-6,0	<0,1	65,7-76,8	1,4-8,9	1,08-2,6	<	<-1,1	0,1-0,4	0,2-1,1

* Nie uwzględniono szkła nr 176.

** Nie uwzględniono szkła z Altmünden.



Rys. 5. Wykres rozrzutu dla zmiennych K_2O i CaO dla pięciu podstawowych typów środkowoeuropejskiego szkła potasowego wytwarzanego od późnego średniowiecza do XVIII wieku (n=135).



Rys. 6. Wykres rozrzutu dla zmiennych As_2O_3 i P_2O_5 dla pięciu podstawowych typów środkowoeuropejskiego szkła potasowego wytwarzanego od późnego średniowiecza do XVIII wieku (n=135).

w miejsce sody popiołowej (lub mieszaniny popiołu i sody) zastosowano jedynie popiół potasowy i potaż. Jak dotąd jest to odosobniony przykład szkła potasowego, do wytworzenia którego użyto zestawu podstawowych surowców zmieszanych w proporcjach typowych dla *cristallo*, co można uznać za rodzaj modyfikacji w technologii szkła sodowego.

4.3. UWAGI KOŃCOWE

Kończąc omawianie zagadnień związanych ze zróżnicowaniem i ewolucją składu chemicznego szkła w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku, trzeba podkreślić, że dostępny materiał jest bardzo skąpy i niejednorodny, biorąc pod uwagę jego reprezentatywność dla szkieł z poszczególnych okresów i regionów. Nie pozwala też na całościowe ujęcie tematu. Na podstawie opublikowanych wyników szczególnie trudno scharakteryzować tę ewolucję i lokalne zróżnicowania szkieł sodowych wytapianych według technologii stosowanych na południu kontynentu. W omawianym okresie produkcja takich szkieł była coraz mniejsza i odbywała się w coraz mniej licznych ośrodkach szklarskich. Także technologia wytwarzania szkieł potasowych nie może być zadowalająco scharakteryzowana ze względu na brak wystarczającej ilości materiału porównawczego. Jednak w jej przypadku pokazać można pewne generalne zmiany, jakie zaobserwowano na przestrzeni wieków. W tabeli 18 zamieszczono uproszczone i uśrednione składy chemiczne charakterystyczne dla pięciu głównych wyróżnionych grup szkła potasowego – popiołowego, potażowego, białego, wczesnego kryształowego i XVIII-wiecznego kryształowego. Nie uwzględniono występowania typów pośrednich, które także się zdarzają. Przedstawiono tylko te składniki, których zawartości wskazują na przynależność danego szkła do wyodrębnionej grupy. Aby przekaz, szczególnie przekaz graficzny, był bardziej czytelny, ograniczona została także liczba szkieł w poszczególnych grupach (rys. 5 i 6). Szkła popiołowe, niezależnie od rodzaju popiołu użytego do ich wytworzenia – popiół drzewny, popiół pozyskany z paproci lub innych roślin lądowych akumulujących związki potasu, popiół otrzymany ze spopielenia wodorostów – charakteryzują się przede wszystkim podwyższoną zawartością P_2O_5 , która w szklach innych wyróżnionych grup pozostaje z reguły na poziomie składników śladowych. Drugim znacznikiem tej grupy jest podwyższona zawartość MgO , przy czym pełni on funkcję jedynie markera pomocniczego, ze względu na możliwość jego wprowadzania do szkła nie tylko z popiołem, ale także z innymi surowcami (zob. np. zakresy zawartości MgO w szkłe białym w tabeli 18). Zawartość SiO_2 rzadko przekracza w szklach popiołowych 65%. Szkła tej grupy nie zawierają ponadto składników, takich jak As_2O_3 i B_2O_3 (lub zawartości te występują poniżej granicy wykrywalności), które pojawiły się w technologii szkła niebarwionego w drugiej połowie XVII wieku. Dlatego wartość stosunku As_2O_3/CaO jest dla szkieł

popiołowych bliska zeru. Natomiast wartość stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ waha się w granicach 0,4-4,9. Taki rozrzut wartości stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ odzwierciedla obserwowane duże zróżnicowania zawartości K_2O i CaO w szkłe popiołowym. Dla grupy uwzględnionej w tabeli 18 wynoszą one odpowiednio 4,9-21,8% i 8,3-24,1%. Szkła o wysokiej zawartości CaO i niskiej K_2O (HLLA) oraz te o niskiej zawartości CaO i wysokiej K_2O (LLHA) wyróżniono na rys. 5 – zajmują one skrajne pozycje wzdłuż linii ilustrującej rozmieszczenie szkieł popiołowych. Pomiedzy nimi znajduje się wiele szkieł reprezentujących typy pośrednie. Jednoznaczne rozdzielanie szkieł typu HLLA i LLHA wydaje się w tym przypadku niemożliwe.

Kolejną grupą wyróżnioną w tabeli 18 są szkła potażowe, które charakteryzują się między innymi brakiem lub bardzo niewielkimi zawartościami P_2O_5 i MgO , a także As_2O_3 i B_2O_3 . Zakres spotykanych zawartości zarówno K_2O , jak i CaO jest mniejszy w przypadku tych szkieł i wynosi dla referowanych przykładów odpowiednio 14,1-21,1% i 7,7-11,7%. Jest to konsekwencją wprowadzenia potażu jako głównego źródła alkaliów zamiast popiołu, a także osobnego surowca wapiennego. Zawartość SiO_2 jest w tych szklach wyższa o co najmniej kilka procent w porównaniu ze szklami popiołowymi. Na rys. 5 znajdują się one nieco poniżej grupy LLHA. Kolejne trzy wyróżnione typy szkieł – białe, wczesne kryształowe i kryształowe – wytwarzano z użyciem surowców wprowadzonych do produkcji szkła bezbarwnego w drugiej połowie XVII wieku i wszystkie bez wyjątku zawierają As_2O_3 . Nie zawierają już oczywiście ani P_2O_5 , ani MgO lub zawartości te znajdują się poniżej granic wykrywalności, a zawartość SiO_2 waha się w granicach od około 65% do prawie 80%. Szkła białe w porównaniu do potażowych wyróżniają się przede wszystkim zawartością arsenu, który w szklach potażowych nie występuje. Zależność zawartości P_2O_5 i As_2O_3 we wszystkich pięciu wyróżnionych typach szkieł pokazano w pewnym uproszczeniu na rys. 6. Wyraźnie na nim widać, że tylko szkła popiołowe (rozmieszczone na osi Y) zawierają P_2O_5 , a nie zawierają As_2O_3 . Wszystkie szkła białe i obu grup kryształowych (rozmieszczone na osi X) zawierają As_2O_3 , a nie zawierają P_2O_5 . Natomiast szkła potażowe nie zawierają żadnego z tych składników i znajdują się na wykresie w punkcie przecięcia osi X i Y. Wracając do tabeli 18, kolejne grupy to szkła kryształowe – wczesne i XVIII-wieczne. Tylko szkła kryształowe zawierają B_2O_3 , przy czym we wczesnych składnik ten występuje prawdopodobnie zawsze. Szkła kryształowe zawierają definitywnie mniej CaO , przy czym we wczesnych szklach jego zawartość nie przekracza 3%, a średnia zawartość wynosi nawet poniżej 1%, natomiast w szklach XVIII-wiecznych zawartość CaO znajduje się w przedziale 2-6%. Nawiasem mówiąc, w przypadku obu grup szkieł kryształowych właśnie niska zawartość CaO wraz z równoczesną wysoką zawartością alkaliów odpowiadają z reguły za niewielką trwałość chemiczną tych szkieł. Porównując wartości stosunku $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ w kolejnych grupach, wyraźnie widać, że szkła

Wyodrębnione typy i ich chronologia wiążą się ze stosowaniem lub wprowadzaniem do użycia w technologii szkła bezbarwnego określonych surowców. Tę zależność schematycznie i w dużym uproszczeniu pokazano na rys. 7.

1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750
Popioły roślin śródglądowych [K, Ca, P, Mg, Mn]							
Potaż zmieszany z popiołem; potaż jako jedyne źródło alkaliów zapewne nie wcześniej niż w XVI lub nawet XVII wieku [K]							
Braunsztyn [Mn]							
?		Surowiec wapienny [Ca]					
		? NaCl (1556) [Na, Cl]					
		? Kamień winny (1562) [K]					
		Saletra (1673) [K]					
						Arszenik (1673) [As]	
						Boraks (1673) [B, Na]	
						Surowce ołowiowe (1673) [Pb]	

Na przełomie XVIII i XIX wieku występowała już bardzo duża różnorodność składów chemicznych szkła, często wytwarzanego także z użyciem nowo wprowadzanych surowców, takich jak siarczan czy soda otrzymywana metodą Leblanca (np. [117, 138]). Te zestawy zdominowały rynek szklarski w XIX wieku, zmieniając go w zasadniczy sposób.

Pod koniec omawianej epoki, w 1780 roku, Bosc d'Antic [22, s. 65-66] napisał, że w celu uzyskania dobrej jakości szkła rodzaj użytego topnika nie odgrywa dużej roli, natomiast podstawowe znaczenie ma między innymi sposób jego przygotowania oraz zastosowanie odpowiednich proporcji surowców w zestawie szklarskim. Choć jest to uwaga szklarza francuskiego, można przyjąć, że nie inaczej zagadnienie to było traktowane w zaawansowanych technologicznie ośrodkach szklarskich Europy Środkowej.

Reasumując, warto ustosunkować się do kilku zagadnień natury terminologicznej. Jak wspomniano we wstępie, wiele stosowanych w książce terminów nie zostało jednoznacznie zdefiniowanych. Są wśród nich także terminy umow-

ne, zwyczajowe i pozornie takie same, ale stosowane przez różnych badaczy czy historyków w innym znaczeniu. Jednym z najbardziej kontrowersyjnych jest pojęcie *szkło kryształowe*. Podczas gdy historycy sztuki odnoszą je głównie do obiektów posiadających pewne cechy dekoracyjne, a nie do materiału, z którego zostały wykonane, badacze szkła opisują tym terminem określony materiał, którego skład chemiczny odzwierciedla skład surowcowy stosowany do wytworzenia szkła kryształowego.

Dość powszechnie stosowaną w badaniach nad szkłem terminologię historyczno-artystyczną warto skonfrontować z terminologią podaną w źródłach piśmienniczych z epoki. Pierwszy przykład pochodzi z książki Józefa Torzewskiego *Rozmowa o sztukach robienia szkła* wydanej w Berdyczowie w 1785 roku [21]. Autor napisał między innymi w ten sposób: „Tu unas w Kraiu bardzo wiele iest Hut takich, w których robią szkło z potaszow, iedni go nazywają białym szkłem, drudzy mniey znaiący się kryształowym [...]” (s. 108). Zauważył więc, że tylko ci „mniey znaiący się” nazywają szkło białe kryształowym. W innych ustępach napisał: „Kryształowe szkło potrzebuie i saletry [...]” (s. 137) oraz „Do kryształu wchodzi ieszcze i Borax [...]” (s. 138). Warto zauważyć, że dość jednoznacznie wyróżnił zestaw na szkło kryształowe i odniósł termin *szkło kryształowe* do określonego zestawu surowcowego. Oczywiście Torzewski nie jest w pełni wiarygodnym źródłem terminologii stosowanej w całej Europie Środkowej. Inny przykład, tym razem z obszaru niemieckojęzycznego, potwierdza jednak te różnice występujące pomiędzy szkłem białym/kredowym a kryształowym. Niemiecki historyk Robert Schmidt opisał jak w 1735 roku szklarz, wspomniany już, David Heinrich Zahn, starając się o pracę w hucie w Zechlinie, przedstawił co jest w stanie wykonać: ‘1. einen extra feinen Christall, „so wie er ohne weit Wien verfertigt wird“; einen englischen Christall; zwei Sorten Christall, wie er in Dresden gemacht wird; den Potsdamischen Christall nach der Güte, wie Krieger ihn macht, aber um ein Drittel billiger. 2. Verschiedene Sorten Kreide-Hohlglas, nach böhmischer Güte und Preis. 3. „Von oben erwehnten beyden Sortens Glas können allerhandt Modelle von Krohnen Leuchter, Schirandolen, Confectaufsetze, allerhandt Tischservice, Kostbahr, ins Mittel und Schlecht, gross und klein, billigen Preises gebauet werden“. 4. Dreierlei Sorten Kutschentafeln nach böhmischer Art. 5. Zwei Sorten „Kisten-Glas zu denen Fenstern“. 6. Viele Arten Farbenglas’ [430, s. 47]. Tak więc Zahn w pierwszej grupie wymienił szkło kryształowe z Wiednia, szkło kryształowe angielskie, dwie odmiany szkła kryształowego z Drezna i takoweż, choć tańsze szkło z Poczdamu; zaś w drugiej grupie – różne rodzaje szkła kredowego czeskiego. Napisał też, że z wyżej wymienionych dwóch rodzajów szkła [uwaga autora – czytaj: kryształowego i kredowego] wykona praktycznie każdy obiekt do serwisu stołowego. Potwierdził tym samym, że dowolne naczynie czy inny obiekt można wykonać z każdej z tych mas szklanych, w zależności od zapotrzebowania i wydatkowanych na ten cel pieniędzy. Zatem w 1735 roku mamy do czynienia z dokładnym rozróżnieniem szkieł kryształowych i kredo-

wych, z podaniem, gdzie te pierwsze wykonywano. Ponadto cytowany fragment dowodzi, że ówczesne szkło czeskie nie było uznawane za szkło kryształowe. Tak zwany *czeski kryształ* jest pojęciem raczej komercyjnym, który pojawił się później. Według Drahotovej pod koniec XVII wieku czeskie szkło kredowe dorównywało jakością szkłu kryształowemu. Stosowane w produkcji szkła kryształowego surowce były bardzo drogie i ich produkcja przestała być opłacalna [296, s. 92; 294]. Nie jest jednak jasne, od kiedy zaczęto powszechnie nazywać czeskie szkło kredowe szkłem kryształowym. Konsekwencją tego są różne nieporozumienia terminologiczne. W monografii renesansowego i barokowego szkła regionu środkowego Dunaju, wydanej w 2016 roku pod redakcją czeskich badaczy [60], szkło kryształowe zostało zdefiniowane w następujący sposób: „Glass manufactured in the Baroque period (with As_2O_3) is referred to as crystal glass, which is an established term” (s. 223). Autorzy uważają więc, że każde szkło okresu baroku, które zawiera arsen, jest szkłem kryształowym, a równocześnie podkreślają, że „Crystal (chalk) glass with an admixture of boron or lead was not represented among our samples” (s. 235). Jest to zrozumiałe, gdyż, jak wykazano powyżej, w XVIII wieku w technologii czeskiej do produkcji szkła bezbarwnego nie wykorzystywano boraksu, a związki ołowiu – tylko sporadycznie. W jeszcze innym miejscu autorzy napisali „It is nearly impossible to visually distinguish between chalk and crystal glass” (s. 235), tym samym przyznają, że *chalk* i *crystal glass* to inne szkła, ale trudno je rozróżnić wyłącznie na podstawie wyglądu przedmiotów z nich wykonanych. Z jednej strony mamy do czynienia z terminologią zwyczajową, często o charakterze komercyjnym, z drugiej – z terminologią technologiczną.

Trzeba przyznać, że wiele XVIII-wiecznych szkieł wytopionych z zestawu na szkła białe nie odbiega jakością optyczną od wytworzonych z użyciem zestawu na szkła kryształowe. Niemniej zastosowanie odpowiedniego instrumentarium badawczego i metodologicznego pozwala obecnie na identyfikację szkieł kryształowych na podstawie składu chemicznego.

5. PODSUMOWANIE

W pracy zebrano i opracowano dostępne wyniki analiz składu chemicznego szkła z terenu Europy Środkowej z okresu od późnego średniowiecza do XVIII wieku. Wykorzystano historyczną i aktualną literaturę przedmiotu z zakresu historii technologii szklarskiej dotyczącą podstawowych zagadnień związanych z zestawami i surowcami szklarskimi. Krytyczne i porównawcze opracowanie wyników oraz źródeł pozwoliło na zbudowanie obrazu zmian w składzie pierwiastkowym szkła w określonym przedziale czasowym i terytorialnym oraz na wskazanie możliwości wykorzystania znajomości składu szkła do dopre-

cyzowania, a czasem określenia pochodzenia i datowania badanego obiektu. Omówiono cały szereg zagadnień związanych z uwarunkowaniami tego składu i możliwymi jego interpretacjami.

Zebrane w pracy wyniki pozwalają na stwierdzenie, że możliwości interpretacyjne składu chemicznego zależą z jednej strony od technologii wytwarzania szkła, a z drugiej – od przyjętej metodologii postępowania badawczego. Interpretacja wyników badań materiałowych jest obarczona zdecydowanie mniejszym błędem w przypadku badania obiektów reprezentujących wyższy poziom rozwoju technologii, gdy możliwa była większa powtarzalność procesów wytwórczych. Im „prostsze” szkło, tym bardziej trzeba brać pod uwagę większą przypadkowość jego składu chemicznego i należy stosować bardziej wyrafinowaną metodykę badawczą, aby określić jego pochodzenie. Na podstawie zebranych wyników uprawnione jest twierdzenie, że w składzie szkieł XVII-wiecznych i XVIII-wiecznych występuje o wiele więcej niż w szklach wcześniejszych elementów charakterystycznych – „znaczników”, które umożliwiają przypisanie ich do miejsca i czasu. Na przykład na podstawie analizy składu chemicznego szkła można w wielu przypadkach określić z dużą dozą pewności pochodzenie barokowych kielichów, a czym lepsze gatunkowo szkło, z którego je wykonano, tym pewniejszy wynik interpretacji ich składu chemicznego. Skład chemiczny szkła kryształowego wytwarzanego w różnych hutach zawiera wiele znaczników, na podstawie których można określić pochodzenie obiektu. Przy obecnym stanie badań przypisanie szkieł kredowych (białych) możliwe jest tylko do kilku ośrodków szklarskich, a w przypadku szkieł prostych, wciąż jest to bardzo trudne i rezultaty są niepewne. Analizy większej grupy składników śladowych i izotopów trwałych, przede wszystkim takich pierwiastków, jak Sr i Nd, mogą okazać się pomocne do bardziej precyzyjnego określenia pochodzenia szkieł, szczególnie prezentujących relatywnie niższy poziom zaawansowania technologicznego. Podstawą badań nad szkłem jest zawsze przede wszystkim ustalenie jego typu technologicznego, czyli określenie, jakie surowce (lub ich typy) mogły zostać użyte do przygotowania zestawu.

Przeprowadzona ocena dostępnego materiału badawczego i źródłowego pozwala na wskazanie, które zagadnienia z zakresu historii szklarstwa są stosunkowo najlepiej opracowane, a które wymagają dalszych intensywnych badań. Dotychczas najpełniej przebadano średniowieczne szklarstwo niemieckie i czeskie oraz XVIII-wieczne szkło polskie i niemieckie. Pozostałe regiony i okresy w rozwoju szklarstwa środkowoeuropejskiego są w mniejszym stopniu rozpoznane. Niezbędne są bardziej zaawansowane badania nad pozostałościami poprodukcyjnymi z historycznych hut oraz obiektami, których produkcję można w jednoznaczny sposób zlokalizować. Szeregu oczekiwanych wyników dostarczyć mogą również badania nad dużymi zespołami szkieł podobnego typu lub pochodzących z jednego regionu czy huty. Duża liczba wyników uzyskanych z analizy obiektów zbliżonych według przyjętego kryterium pozwoli na ich statystyczne opracowanie i znaczne zobiektywizowanie wyników.

Książka stanowi pierwsze tego typu studium w polskiej literaturze przedmiotu i jest jednocześnie próbą powiązania ważnych procesów rozwoju technologii szkła średniowiecznego i nowożytnego. Do tej pory zainteresowania większości badaczy szkła środkowoeuropejskiego koncentrowały się na okresie średniowiecza lub na epoce nowożytnej, nie uwzględniały zaś naturalnego kontinuum tradycji technologicznych.

Zebrany materiał pozwala na ocenę dorobku szklarstwa środkowoeuropejskiego, który miał istotny wpływ na szklarstwo całego kontynentu. To przede wszystkim wczesne zastosowanie potażu i kredy, opracowanie technologii wytwórstwa szkła kredowego i specyficznych receptur wytwarzania szkła kryształowego czy upowszechnienie stosowania arsenu, boraksu i saletry. Warto też podkreślić, że ewolucja technologii szkła środkowoeuropejskiego, jak każda inna, polegała na uzyskiwaniu materiału o coraz lepszych właściwościach i/lub coraz piękniejszego, spełniającego oczekiwania twórców, rzemieślników, a przede wszystkim odbiorców. Rola tych ostatnich jest niezwykle istotna, szczególnie gdy zobaczymy, jak bardzo różnił się rodzaj szkła luksusowego i asortyment obiektów z niego wykonanych w zamówieniach ówczesnej klasy średniej (bogatego mieszczaństwa i szlachty) od tego co wytwarzano dla dworów królewskich i możnowładczych. Historia środkowoeuropejskiego szkła kryształowego wiąże się przede wszystkim z patronatem tych drugich.

Problematyka interpretacji wyników badań składu chemicznego historycznych szkielek w niewielkim stopniu różni się od krytycznej oceny źródeł pisanych, którą zajmują się historycy. W obydwu przypadkach zdarza się, że interpretacja opiera się na wyrywkowych, niepełnych danych. Konkluzje często wynikają z ekstrapolacji wyników, szczególnie w tych obszarach, w których brak jest danych źródłowych czy analitycznych. Nowe odkrycia i nowe dane zarówno w zakresie badań źródłowych, jak i materiałowych pozwalają na ciągłą re-interpretację i uaktualnianie wiedzy o szkle. Jest to proces polegający na ciągłej weryfikacji zarówno oceny wartości obiektu, miejsca i czasu, w którym go sytuujemy, jak i spojrzenia na rolę i rozwój szklarstwa w historii.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Shortland, A., Kirk, S., Eremin, K., Degryse, P., & Walton, M. (2018). The analysis of Late Bronze Age glass from Nuzi and the question of the origin of glass-making. *Archaeometry*, 60 (4), 764-783.
- [2]. Macfarlane, A., & Martin, G. (2003). *The Glass Bathyscaphe. How Glass Changed the World*. London: Profile Books Ltd.

- [3]. Beretta, M. (red.). (2004). *When Glass Matters. Studies in the History of Science and Art from Graeco-Roman Antiquity to Early Modern Era*. Firenze: Leo S. Olschki.
- [4]. Turner, W. E. S. (1956). Studies in ancient glasses and glassmaking processes. Part III. The chronology of the glassmaking constituents. *Journal of the Society of Glass Technology*, 40, 39T-52T.
- [5]. Turner, W. E. S. (1956). Studies in ancient glasses and glassmaking processes. Part IV. The chemical composition of ancient glasses. *Journal of the Society of Glass Technology*, 40, 162T-186T.
- [6]. Turner, W. E. S. (1956). Studies in ancient glasses and glassmaking processes. Part V. Raw materials and melting processes. *Journal of the Society of Glass Technology*, 40, 277T-300T.
- [7]. Bezborodov, M. A. (1969). *Chimija i tehnologija drevnich i srednevekovych stekol*. Minsk: Izdatel'stvo „Nauka i Technika“.
- [8]. Bezborodov, M. A. (1975). *Chemie und Technologie der antiken und mittelalterlichen Gläser*. Mainz: Verlag Philipp von Zabern.
- [9]. Brill, R. H. (1999). *Chemical Analyses of Early Glasses. Volume 1 – Catalogue of Samples. Volume 2 – Tables of Analyses*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [10]. Brill, R. H., & Stapleton, C. P. (2012). *Chemical Analyses of Early Glasses. Volume 3 – The Years 2000-2011, Reports, and Essays*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [11]. Henderson, J. (2013). *Ancient Glass. An Interdisciplinary Exploration*. Cambridge – New York – Melbourne – Madrid – Cape Town – Singapore – São Paulo – Delhi – Mexico City: Cambridge University Press.
- [12]. Gan, F., Li, Q., & Henderson, J. (red.). (2016). *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze*. World Scientific Publishing. Series on Archaeology and History of Science in China, vol. 2.
- [13]. Whitehouse, D. (2010). *Medieval Glass for Popes, Princes, and Peasants*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [14]. Wedepohl, K. H. (2005). *Die Gruppe der Hedwigsbecher*. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen. II. Mathematisch-Physikalische Klasse, nr. 1.
- [15]. Wedepohl, K. H. (2007). Ein Hedwigsbecher-Fragment aus der Burg Bommersheim, Oberursel, Hochtaunuskreis (Hessen). *Germania*, 85, 109-117.
- [16]. Wedepohl, K. H. (2009). Überlegungen zur Herkunft der Hedwigsbecher. *Germania*, 87, 265-269.
- [17]. Wedepohl, K. H., Merta, D., Pešek, M., & Sedláčková, H. (2007). A Hedwig beaker fragment from Brno (Czech Republic). *Journal of Glass Studies*, 49, 266-268.
- [18]. Wedepohl, K. H., & Kronz, A. (2009). The chemical composition of a fragment from the Hedwig beaker excavated at the Royal Palace at Buda (Budapest). *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 60, 441-443.
- [19]. Pollard, A. M. (2008). Archaeometry 50th anniversary issue editorial. *Archaeometry*, 50 (2), 191-193.

- [20]. Cable, M. (2001). The advance of glass technology in the nineteenth century. W *Proceedings of the 19th International Congress on Glass, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001. Volume I – Invited papers* (s. 121-130). Sheffield: The Society of Glass Technology.
- [21]. Torzewski, J. (2002). *Rozmowa o sztukach robienia szkła*. Jelenia Góra: Muzeum Karkonoskie w Jeleniej Górze.
- [22]. Bosc D'Antic, P. (2003). *Bosc D'Antic on Glassmaking. Including Essays on Faience and the Assaying of Ores. Published 1758-80*. Sheffield: The Society of Glass Technology.
- [23]. *Early Nineteenth Century Glass Technology in Austria and Germany. The Works of Professor B. Scholz and Factory Superintendent Kirn, 1820-37*. (2004). Sheffield: The Society of Glass Technology.
- [24]. Clow, A., & Clow, N. L. (1952). *The Chemical Revolution. A Contribution to Social Technology*. London: The Batchworth Press.
- [25]. Clow, A., & Clow, N. L. (1958). The chemical industry: interaction with the industrial revolution. W Ch. Singer, E. J. Holmyard, A. R. Hall & T. Williams (red.), *A History of Technology. Volume IV – The Industrial Revolution c 1750 to c 1850* (s. 230-257). Oxford: The Clarendon Press.
- [26]. Gillispie, C. C. (1957). The discovery of the Leblanc process. *Isis*, 48 (2), 152-170.
- [27]. Chopinet, M. H. (2004). Evolution des alcalins dans les mélanges vitrifiables depuis le 18e siècle. *Verre*, 9 (6), 38-45.
- [28]. Wolf, A. (1968). *A History of Science, Technology, and Philosophy in the 18th Century. Volume II* (2nd ed.). Gloucester, MA: Peter Smith.
- [29]. Beretta, M. (2009). *The Alchemy of Glass. Counterfeit, Imitation, and Transmutation in Ancient Glassmaking*. Sagamore Beach, MA: Watson Publishing International LLC / Science History Publications.
- [30]. Newton, R. G. (1978). Colouring agents used by medieval glassmakers. *Glass Technology*, 19 (3), 59-60.
- [31]. Sellner, C., Oel, H. J., & Camara, B. (1979). Untersuchung alter Gläser (Waldglas) auf Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelzatmosfera mit der Elektronenspektroskopie und der Elektronenspinresonanz (ESR). *Glastechnische Berichte*, 52 (12), 255-264.
- [32]. Green, L. R., & Hart, F. A. (1987). Colour and chemical composition in ancient glass: an examination of some Roman and Wealden glass by means of ultra-violet-visible-infra-red spectrometry and electron microprobe analysis. *Journal of Archaeological Science*, 14 (3), 271-282.
- [33]. Schofield, P. F., Cressey, G., Wren Howard, P., & Henderson, C. M. B. (1995). Origin of colour in iron and manganese containing glasses investigated by synchrotron radiation. *Glass Technology*, 36 (3), 89-94.
- [34]. Geilmann, W. (1955). Beiträge zur Kenntnis alter Gläser III. Die chemische Zusammensetzung einiger alter Gläser, insbesondere deutscher Gläser des 10. bis 18. Jahrhunderts. *Glass Science and Technology – Glastechnische Berichte*, 28 (4), 146-156.
- [35]. Caley, E. R. (1962). *Analyses of Ancient Glasses 1790-1957. A Comprehensive and Critical Survey*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass.

- [36]. Palomar, T., García-Heras, M., & Villegas, M. A. (2009). Archaeological and historical glasses: A bibliometric study. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 48 (4), 187-194.
- [37]. Wedepohl, K. H. (2003). *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller).
- [38]. Wedepohl, K. H. (1993). *Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser*. Mainz: Akademie der Wissenschaften und der Literatur/Stuttgart: Franz Steiner Verlag. Akademie der Wissenschaften und der Literatur. Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse, nr. 3.
- [39]. Wedepohl, K. H. (1997). Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany. *Glastechnische Berichte – Glass Science and Technology*, 70 (8), 246-255.
- [40]. Wedepohl, K. H. (1998). Die Herstellung mittelalterlicher Gläser nach chemischen Befunden aus mitteleuropäischen Grabungsmaterialien. W *Das 19. und 20. Friedrichsfelder Kolloquium. Vorträge zur Sicherung und Wiederherstellung historischer Glasmalerei* (s. 11-16). Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW.
- [41]. Wedepohl, K. H. (1998). Die Zusammensetzung und Herstellung antiker und mittelalterlicher Gläser. W *Arbeitsblätter für Restauratoren* (z. 1, s. 87-94). Mainz: Verlag des Römisch-Germanischen Zentralmuseums.
- [42]. Wedepohl, K. H. (1998). *Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe*. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. II. Mathematisch-Physikalische Klasse, nr. 1.
- [43]. Wedepohl, K. H. (2000). The change in composition of medieval glass types occurring in excavated fragments from Germany. W *Annales du 14e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre. Italia/Venezia – Milano 1998* (s. 253-257). Lochem: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [44]. Wedepohl, K. H. (2008). Mittelalterliches Holzasche-Glas. W H. Flachenecker, G. Himmelsbach & P. Steppuhn (red.), *Glashüttenlandschaft Europa* (s. 179-184). Regensburg: Schnell und Steiner.
- [45]. Wedepohl, K. H. (2010). Glassmaking in Europe between A.D. 500 and 1500. W D. Whitehouse (red.), *Medieval Glass for Popes, Princes, and Peasants* (s. 63-69). Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [46]. Wedepohl, K. H. (2012). Beispiele von Soda-Kalk-Glas, Soda-Asche-Glas und Holzasche-Glas. W L. Clemens & P. Steppuhn (red.), *Glasproduktion. Archäologie und Geschichte. Beiträge zum 4. Internationalen Symposium zur Erforschung mittelalterlicher und Frühneuzeitlicher Glashütten Europas* (s. 123-129). Trier: Kliomedia.
- [47]. Stephan, H.-G., Wedepohl, K. H., & Hartmann, G. (1992). Die Gläser der hochmittelalterlichen Waldglashütte Steimcke Berichte über die Grabungsergebnisse. Teil 2 – Chemische und formenkundliche Analysen der Gläser. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 20, 89-123.

- [48]. Schmid, B., Krueger, I., & Wedepohl, K. H. (1996). Da Fundmaterial zweier mittelalterlicher Latrinen aus Mainz, Tritonplatz. *Mainzer Archäologische Zeitschrift*, 3, 127-231.
- [49]. König, A. von, Stephan, H.-G., Wedepohl, K. H., & Hartmann, G. (2002). Mittelalterliche Gläser aus Höxter (ca. 800 bis 1530). *Archäologie, Chemie und Geschichte. Neue Ausgrabungen und Forschungen in Niedersachsen*, 23, 325-373.
- [50]. Wedepohl, K. H., & Kronz, A. (2008). Eine stoffliche Untersuchung von Gläsern aus Luthers Elternhaus in Mansfeld und seinem Wohnhaus in Wittenberg. *Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle*, 1, 323-327.
- [51]. Wedepohl, K. H., & Kronz, A. (2009). Die Glaszusammensetzung dreier spätmittelalterlicher Hütten auf dem Taunuskamm unweit Glashütten. *Berichte der Kommission für Archäologische Landesforschung in Hessen*, 9, 131-147.
- [52]. 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.
- [53]. Wedepohl, K. H., Simon, K., & Kronz, A. (2011). Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in Late Antiquity and the Middle Ages. *Archaeometry*, 53 (1), 81-102.
- [54]. Maus, H., & 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.
- [55]. Hartmann, G. (1994). Late-medieval glass manufacture in the Eichsfeld region (Thuringia, Germany). *Chemie der Erde – Geochemistry*, 54 (2), 103-128.
- [56]. Bronk, H. (1998). *Chemisch-analytische Untersuchungen frühneuzeitlicher Gläser Mittel- und Südeuropas unter Anwendung einer quasi-zerstörungsfreien Mikroprobenahmetechnik*. Berlin: Mensch & Buch Verlag.
- [57]. 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.
- [58]. Sedláčková, H., Rohanová, D., Lesák, B., & Šimončíčová-Koóšová, P. (2014). Medieval glass from Bratislava (ca 1200-1450) in the context of contemporaneous glass production and trade contacts. *Památky Archeologické*, 105, 215-264.
- [59]. Sedláčková, H., Rohanová, D., Lesák, B., & Šimončíčová-Koóšová, P. (2016). Late Gothic and early Renaissance glass from Bratislava, ca. 1450-1550. *Památky Archeologické*, 107, 353-394.
- [60]. Sedláčková, H., Rohanová, D., Federmayer, F., Lesák, B., Šimončíčová-Koóšová, P., Tarcsay, K., & Zapletalová, D. (2016). *Renaissance and Baroque Glass from the Central Danube Region*. Brno: Archaia Brno o.p.s.
- [61]. Zlámalová Cílová, Z. (2014). Chemické složení skel. W A. Žďárská (red.), *Středověké sklo z Prahy* (s. 139-156). Praha: Národní památkový ústav, územní odborné pracoviště v hlavním městě Praze. Archeologické prameny k dějinám Prahy, svazek 7.
- [62]. Zlámalová Cílová, Z., Kučerová, I., Knížová, M., & Trojek, T. (2015). Corrosion damage and chemical composition of Czech stained glass from 13th to

- 15th century. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 56 (5), 153-162.
- [63]. Zlámálová Cílová, Z., & Gelnar, M. (2018). Chemické analýzy skel z naleziště středověké sklárny na k. ú. Naděje v Lužických horách. W E. Černá & J. Špaček (red.), *Historické sklo 6. Sborník pro dějiny skla* (s. 105-112). Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech.
- [64]. Cílová, Z. (2008). *Složení historických skel a studium jejich technologie*. Niepublikovaná praca doktorska, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT, Praha).
- [65]. Cílová, Z. (2010). Chemická analýza historických skel: možné suroviny a složení sklářského kmene. *Sklář a keramik*, 60 (10-12), 199-204.
- [66]. Cílová, Z., & Woitsch, J. (2005). Experimentální výroba potaše tradiční technologií. *Sklář a keramik*, 55 (6), 125-135.
- [67]. Cílová, Z., & Woitsch, J. (2007). Experimentální výroba potaše tradiční technologií. II. *Sklář a keramik*, 57 (9), 226-235.
- [68]. Cílová, Z., & Woitsch, J. (2009). Simulace procesu výroby potaše tradiční technologií. *Študijné Zvesti Archeologického Ústavu SAV*, 46, 205-218.
- [69]. Cílová, Z., & Woitsch, J. (2012). Potash – a key raw material of glass batch for Bohemian glasses from 14th-17th centuries? *Journal of Archaeological Science*, 39 (2), 371-380.
- [70]. Smrček, A. (1999). Batch and composition of typical Bohemian glasses from 14-th to 19-th centuries. W *Glass Science and Technology for the 21st Century: Proceedings of the 5th ESG Conference, June 21-24, 1999, Prague, Czech Republic* (CD-ROM – 9 s.). Prague: Czech Glass Society.
- [71]. Smrček, A. (2000). Složení českých skel ze 14. až 17. století. *Sklář a keramik*, 50 (4), 101-107.
- [72]. Smrček, A. (2005). Složení a kmeny českého skla v historickém vývoji. W O. Drahotová i in., *Historie sklářské výroby v českých zemích. I. díl. Od počátků do konce 19. století* (s. 412-437). Praha: Academia.
- [73]. Cílová, Z., & Černá, E. (2011). Záměr nebo omyl – dva unikátní zlomky skleněné číše z areálu středověké sklárny Moldava I, okr. Teplice. W E. Černá (red.), *Historické sklo 5. Sborník pro dějiny skla* (s. 135-153). Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech v Mostě, v.v.i. Městské muzeum v Čelákovících.
- [74]. Lang, W. (1991). Zur Produktion farbloser Butzenscheiben während des Spätmittelalters im Nassachtal, Gemeinde Uhingen. *Hohenstaufen/Helfenstein, Historisches Jahrbuch für den Kreis Göppingen*, 1, 19-40.
- [75]. Lang, W. (2001). *Spätmittelalterliche Glasproduktion im Nassachtal, Uhingen, Kreis Göppingen*. Stuttgart: Konrad Theiss Verlag. Materialhefte zur Archäologie in Baden-Württemberg, heft 59.
- [76]. Mester, E. (2003). Research of medieval glass vessels and glasshouses in Hungary. *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich*, 19, 55-74.
- [77]. Mester, E., & Szabó, I. (1998). Research of medieval glass vessels and glasshouses in Visegrád and Diósjenő. W L. Költő & L. Bartosiewicz (red.), *Archaeometrical Research in Hungary II* (s. 97-113). Budapest – Kaposvár –

- Veszprém: Hungarian National Museum and the Directorate of Somogy Museums.
- [78]. Schüssler, U., & Lang, W. (2003). Mineralogische Untersuchungen zu Produktionseinrichtungen und Produkten der spätmittelalterlichen Glashütte „Salzwiesen“ im Nassachtal bei Uhingen. *Hohenstaufen/Helfenstein, Historisches Jahrbuch für den Kreis Göppingen*, 12, 31-58.
- [79]. Bronk, H., & Schulze, G. (1999). Untersuchungen an holsteinischen Glashüttenfunden des 17. und 18. Jahrhunderts. *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 16, 101-116.
- [80]. Haase, G., Arnold, D., & Pohl, H. J. (1987). Glas in englischer Art aus der dresdener Hütte: Zur chemisch analytischen Untersuchung von dresdener Gläsern. W *Annales du 10e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Madrid-Segovie, 23-28 septembre 1985* (s. 481-496). Amsterdam: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [81]. Kunicki-Goldfinger, J. J., Kierzek, J., Kasprzak, A. J., & Małozewska-Bućko, B. (1999). *XVIII-wieczne naczynia szklane z hut w Nalibokach i Urzeczu. Badania fizykochemiczne*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej. Raporty IChTJ. Seria B nr 2/99.
- [82]. Kunicki-Goldfinger, J. J., Kierzek, J., Dierzanowski, P., & Małozewska-Bućko, B. (2018). *Szkło z huty kryształowej pod Lubaczowem na tle szkła okresu baroku w Europie Środkowej: technologia, atrybucja, datowanie*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej. Raporty IChTJ. Seria B nr 3/2018.
- [83]. Mádl, M., & Kunicki-Goldfinger, J. J. (2006). Eiland: Georg Gundelach and the glassworks on the Děčín Estate of Count Maximilian Thun-Hohenstein. *Journal of Glass Studies*, 48, 255-277.
- [84]. Richter, R., & Neelmeijer, C. (2012). The Waldenburg beakers and Johann Kunckel: analytical and technological study of four corner-cut coloured glasses. W S. Cather, A. Nevin, J. T. Townsend, M. Spring, J. K. Atkinson & D. Eastop (red.), *The Decorative: Conservation and the Applied Arts. Contributions to the Vienna Congress, 10-14 September 2012* (s. S234-S243). Leeds: Maney Publishing / London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- [85]. Strauss, J. (1963). Lauenstein glasses: notes for the connoisseur. W F. R. Matson & G. E. Rindone (red.), *Advances in Glass Technology. Part 2: History Papers and Discussions of the Technical Papers of the VI International Congress on Glass* (s. 216-252). New York: Plenum Press.
- [86]. Bronk, H., & Schulze, G. (1997). Chemische Analysen von Brandenburger Gläsern des 17. und 18. Jahrhunderts. W *Sborník referátů z mezinárodní konference „Historie sklářských technologií“*, Nový Bor 21-22 X 1997. Ústí n/Labem: Dům Techniky Ústí s.r.o.
- [87]. Frosch, D., & Ruthenberg, K. (1994). Ein frühes arsenikhaltiges Glas aus Thüringen. *Glass Science and Technology – Glastechnische Berichte*, 67 (9), N98-N101.
- [88]. Müller, W., Torge, M., & Adam, K. (1994). Ratio of CaO/K₂O > 2 as evidence of a special Rhenish type of medieval stained glass. *Glass Science and Technology – Glastechnische Berichte*, 67 (2), 45-48.

- [89]. Schüssler, U., & Wilde, M. (2016). Chemische Zusammensetzung ausgewählter Glasfunde aus der Altstadt von Lübeck. W P. Steppuhn, *Mittelalterliche und frühneuzeitliche Glasfunde aus der Altstadt von Lübeck* (s. 390-406). Rahden Westf.: Verlag Marie Leidorf GmbH. Lübecker Schriften zu Archäologie und Kulturgeschichte, vol. 30.
- [90]. Fórizs, I. (2008). Üvegkészítés Magyarországon a kezdetektől a XVIII. századig. A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, *Bányászat*, 74, 113-136.
- [91]. Fórizs, I., & Nagy, G. (2003). Karikával díszített későközépkori egri üvegkehely műszeres analitikai vizsgálata. *Agria*, 39, 215-224.
- [92]. Gratuze, B., Uzonyi, I., Elekes, Z., Kiss, Á. Z., & Mester, E. (2002). A study of Hungarian medieval glass composition: preliminary results. W E. Jerem & K. T. Biró (red.), *Archaeometry 98. Proceedings of the 31st Symposium, Budapest, April 26-May 3, 1998. Volume II* (s. 565-572). Oxford: Archaeopress. Archaeolingua, BAR – Central European Series 1. International Series 1043 (II).
- [93]. Holl, I. (1978). Glasfunde des 15.-16. Jahrhunderts aus dem Hause eines Patriziers in Sopron (Ungarn). *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 6, 95-103.
- [94]. Kocsonya, A., Váradi, A., Fórizs, I., Kovács, I., Kasztovszky, Z., & Szőkefalvi-Nagy, Z. (2011). Colorants and their provenance of a late medieval glass goblet found in Eger (Hungary). W I. Turbanti-Memmi (red.), *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th-16th May 2008, Siena, Italy* (s. 91-97). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag.
- [95]. Kunicki-Goldfinger, J. J., Mester, E., & Freestone, I. C. (2013). The chemical composition of glass from the Hungarian glasshouses and glass utilized in Hungary from the 14th century to the 17th century. W *Annual Report 2012* (s. 73-75). Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology.
- [96]. Mester, E., & Szabó, I. (1994). Az üvegleletek anyagvizsgálata. W G. Buzás (red.), *A visegrádi királyi palota kápolnája és északkeleti épülete* (s. 199-210). Visegrád: Mátyás Király Múzeum. Visegrád régészeti monográfiái 1.
- [97]. Mester, E., & Szabó, I. (1995). Research and material testing of medieval archaeological glass finds in Hungary. W *Proceedings of the 17th International Congress on Glass, Beijing, China, October 9-14, 1995, Vol. 6 – Glass Technology, Glass Archaeometry* (s. 525-530). Beijing: International Academic Publishers.
- [98]. Müller, K., & Stege, H. (2003). Untersuchungen spätmittelalterlicher und frühneuzeitlicher Gläser aus Ungarn durch energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse. *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich*, 19, 219-233.
- [99]. Szabó, I., & Mester, E. (1997). Az üvegleletek anyagvizsgálata. W E. Mester (red.), *Középkori üvegek* (s. 36-45, 136-169). Visegrád: Mátyás Király Múzeum. Visegrád régészeti monográfiái 2.
- [100]. Tarcsay, K. (1999). Mittelalterliche und neuzeitliche Glasfunde aus Wien: Alt-funde aus den Beständen des Historischen Museums der Stadt Wien. *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich*, suppl. 3.
- [101]. Tarcsay, K. (2009). *Frühneuzeitliche Glasproduktion in der Herrschaft Reichenau am Freiwald, Niederösterreich*. Horn: Verlag Ferdinand Berger & Söhne GmbH.

- [102]. Müller, K., Tarcsay, K., & Stege, H. (2004). Materialanalytische Betrachtungen zu entfärbtem Glas aus Österreich vom mittelalter bis zur frühen Neuzeit. *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich*, 20, 149-178.
- [103]. Schreiner, M., & Sauter, F. (1991). Hohlglasfunde des Mittelalters aus Niederösterreich. Teil II – Chemische Untersuchungen. *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich*, 7, 39-51.
- [104]. Schreiner, M., & Sauter, F. (1994). Chemische Untersuchungen der mittelalterlichen Glasfunde von Sternstein bei Bad Leonfelden, Oberösterreich. *Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich*, 10, 121-129.
- [105]. Černá, E. (2002). Sklo 13. až 16. století. W J. Klápště (red.), *Mediaevalia archaeologica IV. Archeologie středověkého domu v Mostě (čp. 226)* (s. 93-114). Praha – Most: Archeologický ústav AV ČR.
- [106]. Daňková, A. (1997). Konzervace a restaurace souboru renesančního skla / The Preservation and Restoration of the Collection of Renaissance Glass. W *Renesanční sklo a další archeologické nálezy z Nymburka / Renaissance Glass and Other Archaeological Finds from Nymburk* (s. 68-73). Libice nad Cidlinou: Nakladatelství VEGA-L spol. s r.o.
- [107]. Gedeon, O., & Hulínský, V. (1998). Výsledky nedestruktivních analýz provedených Ústavem skla a keramiky VŠCHT Praha / The results of the non-destructive analysis conducted by Institute of Glass and Ceramics of the Faculty of Chemical Technology in Prague. W *Renesanční Olomouc v archeologických nálezech. Sklo, slavnostní keramika a kachle. Archeologické výzkumy Památkového ústavu v Olomouci 1973-1996 / Renaissance Olomouc in Archaeological Finds. Glass, Festive Ceramics and Tiles. Archaeological Research of the Institute of Landmark Conservation in Olomouc 1973-1996* (s. 106-111). Olomouc: Památkový ústav v Olomouci a Muzeum umění Olomouc.
- [108]. Havrda, J., Prokopová, A., Cílová, Z., & Jonášová, Š. (2011). Specifický typ středověkého skla z pražského Klementina. *Staletá Praha*, 27 (2), 45-59.
- [109]. Hetteš, K. (1963). Venetian trends in Bohemian glassmaking in the sixteenth and seventeenth centuries. *Journal of Glass Studies*, 5, 39-53.
- [110]. Musil, J., Dudková, P., & Máchová, K. (2011). Soubor středověkého a raně novověkého skla z hradu Košumberka, okr. Chrudim. W E. Černá (red.), *Historické sklo 5. Sborník pro dějiny skla* (s. 101-120). Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech v Mostě, v.v.i. Městské muzeum v Čelákovících.
- [111]. Šebesta, P. (2000). Nálezy středověkého skla z Chlebu. W E. Černá i in. (red.), *Historické sklo 2. Sborník pro dějiny skla* (s. 113-115). Čelákovice: Městské muzeum v Čelákovících.
- [112]. Sedláčková, H. (2001). Gotické sklo na střední a severní Moravě v archeologických nálezech. *Archaeologia historica*, 26, 441-458.
- [113]. Sedláčková, H. (2011). Okenní a duté sklo z kostela sv. Martina. W P. Kozák, D. Prix & M. Zezula (red.), *Kostel sv. Martina v Bohušově* (s. 285-306). Bohušov-Ostrava: NPÚ, ú.o.p. v Ostravě.
- [114]. Sedláčková, H., & Rohanová, D. (2015). From Renaissance to Baroque: glass in the 2nd half of the 17th century in Moravia, Czech Republic. *Atti dell'In-*

- stituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*, 173, 37-46.
- [115]. Sedláčková, H., & Rohanová, D. (2015). Středověké a renesanční sklo. W M. Plaček i in., *Veselí nad Moravou středověký hrad v Říční Nivě* (s. 309-320). Brno: Archaia Brno o.p.s.
- [116]. Žegklitz, J. (2011). Výsledky archeologického výzkumu renesanční sklářské huti v Broumech. W E. Černá (red.), *Historické sklo 5. Sborník pro dějiny skla* (s. 167-212). Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech v Mostě, v.v.i. Městské muzeum v Čelákovících.
- [117]. Andrzejewska, A. (1996). Szkło naczyniowe z klasztoru oo. Dominikanów w Brześciu Kujawskim, województwo wrocławskie. *Acta Universitatis Lodzianensis. Folia Archaeologica*, 20, 123-153.
- [118]. Biszkont, J. (2005). *Późnośredniowieczne szklarstwo na Śląsku*. Wrocław: Uniwersytet Wrocławski. Wratislavia Antiqua, Studia z dziejów Wrocławia 7.
- [119]. Borkiewicz, J. (1956). Przyczyny starzenia się szkła zabytkowych i problem ich zabezpieczania. *Szkło i Ceramika*, 7 (3), 62-65.
- [120]. Ciepiela, S. (1968). Późnośredniowieczne naczynia szklane z Płocka. *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*, 16 (2), 347-360.
- [121]. Ciepiela, S. (1970). Zabytki szklane ze stanowiska archeologicznego przy kościele św. Anny w Warszawie. *Studia z Dziejów Rzemiosła i Przemysłu*, 9, 140-171.
- [122]. Ciepiela, S. (1971). Ozdoby i naczynia szklane odkryte w Nakle nad Notecią. *Wiadomości Archeologiczne*, 26 (2), 203-212.
- [123]. Ciepiela, S. (1971). Zabytki szklane z Solca nad Wisłą od końca XV do XVIII/XIX w. *Studia i Materiały z Historii Kultury Materialnej*, 45, 173-214.
- [124]. Ciepiela, S. (1978). Étude des verres en forme de cloche utilisés en Pologne de la fin du XVIe au XVIIIe siècle. W *Annales du 7e Congrès International d'Étude Historique du Verre. Berlin-Leipzig, 15-21 août 1977* (s. 367-378). Liège: Secrétariat Général.
- [125]. Ciepiela-Kubalska, S. (1990). Les verres du 16ème siècle provenant des fouilles de Varsovie. W *Annales du 11e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Bâle, 29 août-3 septembre 1988* (s. 391-405). Amsterdam: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [126]. Ciepiela-Kubalska, S. (1991). Szklanice fletowate ze Starego Miasta w Warszawie (XIV/XV - 1 ćwierci XVII wieku). *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XIX. Archeologia szkła*, 5, 25-42.
- [127]. Ciepiela Kubalska, S. (1999). Szklane kufle starowarszawskie z XVIII wieku. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XXVII. Archeologia szkła* 8, 145-161.
- [128]. Ciepiela Kubalska, S. (2000). Nowożytnie szkło okienne z badań archeologicznych na Rynku Starego Miasta w Warszawie. *Archaeologia Historica Polona*, 8, 233-245.
- [129]. Ciepiela Kubalska, S., & Stawiarska, T. (2005). Nowożytnie wyroby szklane z badań archeologicznych na Rynku Starego Miasta w Warszawie (komentarz technologiczny). *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XXIX. Archeologia szkła* 9, 233-241.

- [130]. Girdwoyń, A. (1995). Masy szklane w nowożytnym szklarstwie polskim. Badania fizykochemiczne. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XXII. Archeologia szkła* 6, 87-92.
- [131]. Gołębiewski, A. (1988). Puchary szklane typu Römer z terenu Polski północnej. *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*, 36 (3), 433-446.
- [132]. Gołębiewski, A. (1993). Mittelalterliche und neuzeitliche Glaserzeugnisse von ausgewählten Fundstätten Nordpolens. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 21, 107-134.
- [133]. Kalinowski, L., Małkiewiczówna, H., Heine, L., & Karaszkiewicz, P. (1997). *Średniowieczne witraże kościoła Mariackiego w Krakowie. Historia i konserwacja*. Kraków: Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie. Studia i Materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie, t. VII.
- [134]. 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, 13th-16th May 2008, Siena, Italy* (s. 83-90). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag.
- [135]. Kociszewski, L. (1966). Metody laboratoryjne badania przedmiotów zabytkowych ze szkła. *Studia z Dziejów Rzemiosła i Przemysłu*, 6, 49-75.
- [136]. Kunicki-Goldfinger, J. J., Pańczyk, E., Dierżanowski, P., & Waliś, L. (2008). Trace element characterization of medieval and post-medieval glass objects by means of INAA and EPMA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278 (2), 307-311.
- [137]. Kunicki-Goldfinger, J. J., Kierzek, J., Freestone, I. C., Małozewska-Bućko, B., & Nawrońska, G. (2012). The composition of window glass from the cesspits in the Old Town in Elbląg, Poland. W D. Ignatiadou & A. Antonaras (red.), *Annales du 18e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Thessaloniki 2009* (s. 395-400). Thessaloniki: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [138]. Mucha, M. (2000). Badania nad technologią wytopu szkła w hutach Wielkopolski wschodniej od XVII do połowy XIX wieku. *Archaeologia Historica Polona*, 8, 247-280.
- [139]. Rubnikowicz, M. (1989). Skład chemiczny szkieł pochodzących z XVIII-wiecznej huty szkła w Średniej Hucie, gm. Warlubie, woj. bydgoskie. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XIV. Archeologia szkła* 3, 67-72.
- [140]. Siemianowska, S., & Sadowski, K. (2015). Późnośredniowieczne i nowożytne szkło naczyniowe z badań wykopaliskowych na Ostrowie Tumskim we Wrocławiu prowadzonych w latach 1949-1961, 1963. Komentarz technologiczny. *Silesia Antiqua*, 50, 287-297.
- [141]. Stawiarska, T. (1991). Szkła z Łęgu Piekarskiego (Habent sua fata tumuli c.d.). *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archaeologia XIX. Archaeologia Szkła* 5, 3-23.
- [142]. Tabaczyńska, E. (1993). Znaleźiska szklane ze stanowiska Zamek I w Sandomierzu. W S. Tabaczyński (red.), *Sandomierz: badania 1969-1973*. (s. 156-169). Warszawa: Instytut Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk. Polskie Badania Archeologiczne, t. 31.

- [143]. Kunicki-Goldfinger, J. J., & Kierzek, J. (2002). Ultraviolet blue fluorescence of the 18th century Central European glass: an auxiliary indicator for curators and conservators. *Glass Technology*, 43C, 111-113.
- [144]. 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"*, 17-20 May 1999, Rome. (vol. II, s. 1539-1552). Rome: AIPnD and ICR.
- [145]. 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. Jahrestagung im Kanonenhof in Dresden, 29.-31. März 2000* (s. 107-109). Berlin: Mensch & Buch Verlag.
- [146]. 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 analysis. *X-Ray Spectrometry*, 29 (4), 310-316.
- [147]. 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, Staatliche Museen zu Berlin, 12.-14. März 2003* (s. 56-58). Berlin.
- [148]. Kunicki-Goldfinger, J. J., Kierzek, J., Kasprzak, A. J., & Małozewska-Bućko, B. (2003). Analyses of 18th-century Central European colourless glass vessels. W *Annales du 15e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, New York – Corning 2001* (s. 224-229). Nottingham: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [149]. 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.
- [150]. Rydlová, E., Kopecká, I., & Kunicki-Goldfinger, J. J. (2015). Two Stangen-gläser from the collection of the Museum of Decorative Arts in Prague: decorative techniques, material analyses and conservation. *Studies in Conservation*, 60 (3), 185-193.
- [151]. Horn, I. (1998). *Entwicklung einer quasi-zerstörungsfreien Probenahme- und Analysentechnik für Glas und ihre Anwendung auf Rubingläser des 17. und 18. Jahrhunderts*. Berlin: Mensch & Buch Verlag.
- [152]. Horn, I., & Kerksenbrock-Krosigk, D. von (2001). Naturwissenschaftliche Untersuchungen von Goldrubingläsern. W D. von Kerksenbrock-Krosigk (red.), *Rubinglas des ausgehenden 17. und des 18. Jahrhunderts* (s. 149-154). Mainz: Verlag Philipp von Zabern.
- [153]. Brill, R. H., Aiken, C. A., Novick, D. T., & Errett, R. F. (1980). Conservation problems of Zwischengoldglas. Part I: Examinations and analyses. *Journal of Glass Studies*, 22, 12-35.

- [154]. Kuisma-Kursula, P., Räisänen, J., & Matiskainen, H. (1997). Chemical analyses of European forest glass. *Journal of Glass Studies*, 39, 57-68.
- [155]. Kuisma-Kursula, P., & Räisänen, J. (1999). Scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry and proton induced X-ray emission analyses of medieval glass from Koroinen (Finland). *Archaeometry*, 41 (1), 71-79.
- [156]. Kos, M., & Šmit, Ž. (2003). Ljubljana glassworks: technological analysis of medieval glass. W *Annales du 15e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, New York – Corning 2001* (s. 210-212). Nottingham: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [157]. Šmit, Ž., Pelicon, P., Vidmar, G., Zorko, B., Budnar, M., Demortier, G., Gratuze, B., Šturm, S., Nečemer, M., Kump, P., & Kos, M. (2000). Analysis of medieval glass by X-ray spectrometric methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161-163 (3), 718-723.
- [158]. Šmit, Ž., Pelicon, P., Holc, M., & Kos, M. (2002). PIXE/PIGE characterization of medieval glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 189 (1), 344-349.
- [159]. Šmit, Ž., Janssens, K., Bulska, E., Wagner, B., Kos, M., & Lazar, I. (2005). Trace element fingerprinting of façon-de-Venise glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 239 (1-2), 94-99.
- [160]. Šmit, Ž., Janssens, K., Schalm, O., & Kos, M. (2005). Analysis of façon de Venise glass originating from Central and Western Europe. W J. E. Fernandez, G. Maino & A. Tartari (red.), *Radiation Physics for Preservation of the Cultural Heritage* (s. 165-176). Bologna: Clueb.
- [161]. Šmit, Ž. (2007). Spektroskopske analize stekla / Spectroscopic analysis of glass. W M. Kos, *Steklo iz 15. in 16. stoletja / 15th and 16th Century Glass – Zbirka Narodnega muzeja Slovenije / Collection of the National Museum of Slovenia* (s. 169-207). Ljubljana: Narodni muzej Slovenije.
- [162]. Lutzenberger, K., Stege, H., & Tilenschi, K. (2010). A note on glass and silica in oil paintings from the 15th to the 17th century. *Journal of Cultural Heritage*, 11 (4), 365-372.
- [163]. Spring, M. (2012). Colourless powdered glass as an additive in fifteenth- and sixteenth-century European paintings. *National Gallery Technical Bulletin*, 33, 4-26.
- [164]. Bjørke, A., & Biron, I. (2008). Chandeliers from the Nøstetangen Glassworks: style, craftsmanship, and chemical characteristics. *Journal of Glass Studies*, 50, 143-157.
- [165]. Biron, I., & Cannella, A. F. (2005). Identification of false gems on objects from the Middle Ages. W *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, London 2003* (s. 387-90). Nottingham: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [166]. Kos, M. (2007). *Steklo iz 15. in 16. stoletja / 15th and 16th Century Glass – Zbirka Narodnega muzeja Slovenije / Collection of the National Museum of Slovenia*. Ljubljana: Narodni muzej Slovenije.
- [167]. Szkurlat, A. (2007). *Zamek Królewski w Warszawie i Fundacja Zbiorów im. Ciechanowieckich. Szkło. Katalog zbiorów*. Warszawa: Arx Regia, Ośrodek Wydawniczy Zamku Królewskiego w Warszawie.

- [168]. Theuerkauff-Liederwald, A.-E. (1994). *Venezianisches Glas der Kunstsammlungen der Veste Coburg. Die Sammlung Herzog Alfreds von Sachsen-Coburg und Gotha (1844-1900): Venedig, A la façon de Venise, Spanien, Mitteleuropa*. Kunstsammlungen der Veste Coburg / Lingen: Luca Verlag.
- [169]. Lanmon, D. P., & Whitehouse, D. B. (1993). *The Robert Lehman Collection. XI: Glass*. New York: The Metropolitan Museum of Art / Princeton: Princeton University Press.
- [170]. Baumgartner, E., & Krueger, I. (1988). *Phönix aus Sand und Asche. Glas des Mittelalters*. München: Klinkhardt & Biermann.
- [171]. Sheybany, H.-A. (1967). Alchemistische Rezepte aus Persien zur Herstellung farbiger Silikatgläser. *Glastechnische Berichte*, 40 (12), 481-484.
- [172]. Principe, L. M. (2013). *The Secrets of Alchemy*. Chicago and London: The University of Chicago Press.
- [173]. Newman, W. R., & Principe, L. M. (2002). *Alchemy Tried in the Fire. Starkey, Boyle, and the Fate of Helmontian Chymistry*. Chicago and London: The University of Chicago Press.
- [174]. Ganzenmüller, W. von (1938). Die Anschauungen vom Wesen des Glases vom Mittelalter bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts. Teil I. *Glastechnische Berichte*, 16 (11), 358-365.
- [175]. Ganzenmüller, W. von (1938). Die Anschauungen vom Wesen des Glases vom Mittelalter bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts. Teil II. *Glastechnische Berichte*, 16 (12), 392-398.
- [176]. Brill, R. H. (1962). A note on the scientist's definition of glass. *Journal of Glass Studies*, 4, 127-138.
- [177]. Paul, A. (1990). *Chemistry of Glasses* (2nd ed.). London – New York: Chapman and Hall.
- [178]. Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54 (10), 3841-3851.
- [179]. Warren, B. E. (1934). X-ray determination of the structure of glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 17 (12), 249-254.
- [180]. Cable, M., & Smedley, J. W. (1987). Liquidus temperatures and melting characteristics of some early container glasses. *Glass Technology*, 28 (2), 94-98.
- [181]. Cable, M. (1998). The operation of wood fired glass melting furnaces. W P. McCray & W. D. Kingery (red.), *The Prehistory & History of Glassmaking Technology* (s. 315-329). Westerville, OH: The American Ceramic Society. Ceramics and Civilization series, vol. VIII.
- [182]. Smedley, J. W., Jackson, C. M., & Booth, C. A. (1998). Back to the roots: the raw materials, glass recipes and glassmaking practices of Theophilus. W P. McCray & W. D. Kingery (red.), *The Prehistory & History of Glassmaking Technology* (s. 145-165). Westerville, OH: The American Ceramic Society. Ceramics and Civilization series, vol. VIII.
- [183]. Verità, M. (2005). Comments on W. B. Stern and Y. Gerber, 'Potassium-calcium glass: new data and experiments'. *Archaeometry*, 46 (1) (2004), 137-56. *Archaeometry*, 47 (3), 667-669.
- [184]. Paynter, S., & Dungworth, D. (2011). Recognising frit: experiments reproducing post-medieval plant ash glass. W I. Turbanti-Memmi (red.), *Proceedings*

- of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th-16th May 2008, Siena, Italy (s. 133-138). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag.
- [185]. Watts, W. C., & Moretti, C. (red.). (2011). *Glass Recipes of the Renaissance. Transcription of an Anonymous Venetian Manuscript by Cesare Moretti and Tullio Toninato. English Translation with Additional Notes by David C. Watts and Cesare Moretti*. London: Watts Publishing.
- [186]. Mathesius, J. (1562). *Sarepta oder Bergpostill sampt der Joachimssthalischen kurtzen Chroniken*. Nürnberg.
- [187]. Clark, D. E., Pantano, C. G. & Hench, L. L. (1979). *Corrosion of Glass*. New York, NY: Books for Industry and The Glass Industry.
- [188]. Doremus, R. H. (1979). Chemical durability of glass. W M. Tomozawa & R. H. Doremus (red.), *Treatise on Material Science and Technology. Volume 17: Glass II* (s. 41-69). New York – London – Toronto – Sydney – San Francisco: Academic Press.
- [189]. Hedfors, H. (red.). (1932). *Compositiones ad tingenda musiva*. Uppsala: Almqvist & Wiksells.
- [190]. Al-Hassan, A. Y. (2009). An eighth century Arabic treatise on the colouring of glass: Kitāb al-Durra al-maknūna (The Book of the Hidden Pearl) of Jābir ibn Ḥayyān (c. 721-c. 815). *Arabic Sciences and Philosophy*, 19 (1), 121-156.
- [191]. Smith, C. S., & Hawthorne, J. G. (1974). Mappae Clavicula. A little key to the world of medieval techniques. An annotated translation based on a collation of the Sélestat and Philipps-Corning manuscripts, with reproductions of the two manuscripts. *Transactions of the American Philosophical Society*, 64 (4), 3-128.
- [192]. Tolaini, F. (2004). De tinctio omnium musivorum. Technical recipes for glass in the so-called Mappae Clavicula. W M. Beretta (red.), *When Glass Matters. Studies in the History of Science and Art from Graeco-Roman Antiquity to Early Modern Era* (s. 195-219). Firenze: Leo S. Olschki.
- [193]. Merrifield, M. P. (1967). *Original Treatises on the Arts of Painting* (Vol. I, s. 166-257). New York: Dover Publications, Inc.
- [194]. Freestone, I. C. (2008). Pliny on Roman glassmaking. W M. Martín-Torres & T. Rehren (red.), *Archaeology, History and Science. Interpreting Approaches to Ancient Materials* (s. 77-100). Walnut Creek, CA: Left Coast Press, Inc.
- [195]. Teofil Prezbiter (1998). *Diversarum Artium Schedula. Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych*. Tłum. i oprac. S. Kobiela. Kraków: Tyniec – Wydawnictwo Benedyktynów.
- [196]. White, Jr. L. (1986). Theophilus redivivus [1964]. W L. White, Jr., *Medieval Religion and Technology. Collected Essays* (s. 93-103). Berkeley – Los Angeles – London: University of California Press. Medieval Religion and Technology.
- [197]. Freestone, I. C. (1992). Theophilus and the composition of medieval glass. W P. B. Vandiver, J. R. Druzik, G. S. Wheeler & I. C. Freestone (red.), *Materials Issues in Art and Archaeology III* (s. 739-746). Pittsburgh, PA: Materials Research Society. Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 267.
- [198]. Jackson, C. M., & Smedley, J. W. (2009). Theophilus and the use of beech ash as a glassmaking alkali. W M. Martín-Torres & T. Rehren (red.), *Archaeology, History and Science: Integrating Approaches to Ancient Materials* (s. 117-130). Walnut Creek, CA: Left Coast Press.

- [199]. Biringuccio, V. (1966). *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio*. Cambridge, Massachusetts, and London, England: The M.I.T. Press.
- [200]. Beretta, M. (2017). Glassmaking goes public. The cultural background to Antonio Neri's *L'Arte Vetraria* (1612). *Technology and Culture*, 58 (4), 1046-1070.
- [201]. Jackson, C. M., Smedley, J. M., Booth, C. A., & Lane, B. C. (2000). Biringuccio on 16th century glassmaking. W *Annales du 14e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Venezia-Milano 1998* (s. 335-339). Lochem: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [202]. Agricola, J. [Agricola, G.] (2000). *O górnictwie i hutnictwie dwanaście ksiąg*. [De re metalica libri XII]. Tłum. K. Kurková. Jelenia Góra: Muzeum Karkonoskie w Jeleniej Górze.
- [203]. Broul, J. (1972). Doktor Georgius Agricola a jeho význam pro sklářství. *Sklář a keramik*, 22 (11), 316-320.
- [204]. Broul, J. (1995). Georgius Agricola a sklo. *Sklář a keramik*, 45 (7), 157-159.
- [205]. Broul, J. (1996). Johannes Mathesius a sklo. *Sklář a keramik*, 46 (2-3), 55-58.
- [206]. Barovier Mentasti, R. (red.). (1980). *L'arte Vetraria del Neri*. Milano: Edizioni Il Polifilo.
- [207]. Maitte, C. (2007). L'arte del vetro: innovazione e trasmissione delle tecniche. W P. Braunstein & L. Molà (red.), *Il Rinascimento italiano e l'Europa. Volume Terzo. Produzione e tecniche* (s. 235-260). Treviso – Vicenza: Angelo Colla Editore.
- [208]. Maitte, C. (2009). *Les chemins de verre. Les migrations des verriers d'Altare et de Venise (XVIe-XIXe siècles)*. Rennes: Presses Universitaires de Rennes.
- [209]. 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: The Society of Glass Technology.
- [210]. Webster, Ch. (2002). *The Great Instauration. Science, Medicine and Reform 1626-1660* (2nd ed.). Oxford: Peter Lang Publishing. Studies in the History of Medicine, vol. 3.
- [211]. Boas, M. (1976). *Robert Boyle and Seventeenth-Century Chemistry*. Millwood, NY: Kraus Reprint Co.
- [212]. Kunckelii, J. [Kunckel, J.] (1679). *Ars vitraria experimentalis, oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*. Frankfurt und Leipzig: Gedruckt bey Christoph Günthern.
- [213]. Kunckelii, J. [Kunckel, J.] (1679). *Ars vitraria experimentalis, oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*. Amsterdam und Danzig: Gedruckt bey Christoph Günthern.
- [214]. Kunckel, J. (1992). *Ars vitraria experimentalis oder Vollkommene Glasmacher-Kunst*. Hildesheim – Zürich – New York: Georg Olms Verlag.
- [215]. Haur, J. K. (1679). *Ziemiańska generalna oekonomika* (wyd. II). Kraków.
- [216]. Kasprzak, A., & Lichota, L. (1996). Z historii polskiego hutnictwa szkła – O hutach szklanych relacya [z Jakub K. Haur, *Ekonomika ziemiańska*, 1679]. *Szkło i Ceramika*, 47 (1), 31.
- [217]. Lichota, L. (1996). Wyposażenie i funkcjonowanie północno-środkowo-europejskiej huty szkła, z przełomu XIV i XV wieku. Studium technologiczne (część I). *Szkło i Ceramika*, 47 (1), 32-35.

- [218]. Lichota, L. (1996). Wyposażenie i funkcjonowanie północno-środkowo-europejskiej huty szkła, z przełomu XIV i XV wieku (część II). *Szkło i Ceramika*, 47 (3), 31-35.
- [219]. Lichota, L. (1992). Das erste polnische Fachbuch der Technologie der Glasproduktion in den vergangenen Jahrhunderten. W *Historie sklárských technologií*, 92, sborník konference ČSVTS v Novém Boru, říjen 1992 (s. 135-141). Ústí nad Labem: Dům techniky Ústí nad Labem.
- [220]. Lichota, L. (1994). Pierwszy polski fachowy podręcznik technologii produkcji szkła z minionych epok. *Szkło i Ceramika*, 45 (3), 26-29.
- [221]. Lichota, L. (2003). Historyczno-technologiczne omówienie książki Józefa Torzewskiego: Rozmowa o sztukach robienia szkła, Berdyczów 1785 / Jelenia Góra 2002. Cz. I. *Szkło i Ceramika*, 54 (6), 38-39.
- [222]. Lichota, L. (2004). Historyczno-technologiczne omówienie książki Józefa Torzewskiego, Rozmowa o sztukach robienia szkła, Berdyczów 1785 / Jelenia Góra 2002. Cz. II. *Szkło i Ceramika*, 55 (1), 39-42.
- [223]. Lichota, L. (2004). Historyczno-technologiczne omówienie książki Józefa Torzewskiego. Rozmowa o sztukach robienia szkła, Berdyczów 1785 / Jelenia Góra 2002. Cz. III. *Szkło i Ceramika*, 55 (2), 34-36.
- [224]. Smrček, A. (1998). Vývoj kmenů pro bezbarvá skla do konce 19. století. *Sklář a keramik*, 48 (11), 237-242.
- [225]. Lněničková, J. (1990). North Bohemian glass-making prescription book from the Baroque period. *Glass Review*, 45 (4), 14-18.
- [226]. Moretti, C., & Toninato, T. (red.). (2001). *Ricette vetrarie del Rinascimento. Trascrizione da un manoscritto anonimo veneziano*. Venezia: Marsilio Editori.
- [227]. Zecchin, L. (1986). *Il Ricettario Darduin, un codice vetrario del seicento trascritto e commentato*. Venezia: Arsenale editrice.
- [228]. Moretti, C., Salerno, C. S., & Ferroni, S. T. (red.). (2004). *Ricette vetrarie muresi. Gasparo Brunoro e il manoscritto di Danzica*. Firenze: Nardini Editore.
- [229]. Moretti, C. (2012). La pratica chimica dei vetrai del Rinascimento. La preparazione delle materie prime (I parte). Introduzione e descrizione dei procedimenti. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 42 (4), 24-39.
- [230]. Moretti, C. (2012). La pratica chimica dei vetrai del Rinascimento. La preparazione delle materie prime (II parte). Le prescrizioni dei ricettari: Trattatelli Toscani (XIV-XV secolo), Montpellier (1536), Anonimo (XVI sec.), Neri (1612), Darduin (1644), Brunoro (1645). *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 42 (5), 31-45.
- [231]. Moretti, C. (2012). La pratica chimica dei vetrai del Rinascimento. La preparazione delle materie prime (III e ultima parte). Le prescrizioni dei ricettari: Trattatelli Toscani (XIV-XV secolo), Montpellier (1536), Anonimo (XVI sec.), Neri (1612), Darduin (1644), Brunoro (1645). *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 42 (6), 4-30.
- [232]. Moretti, C., Salerno, C. S., & Ferroni, S. T. (2005). The heritage of recipes exported by Venetian glass masters revealed in a seventeenth-century manuscript. W *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre. London 2003* (s. 241-243). Nottingham: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.

- [233]. Kotšmid, F. (1949). Sklářské suroviny a jejich vývoj. *Sklářské rozhledy*, 25 (6-7), 114-116.
- [234]. Sanderson, D. C. W., & Hunter, J. R. (1981). Composition variability in vegetable ash. *Science and Archaeology*, 23, 27-30.
- [235]. Ashtor, E., & Cevidalli, G. (1983). Levantine alkali ashes and European industries. *The Journal of European Economic History*, 12 (3), 475-522.
- [236]. Henderson, J. (1985). The raw materials of early glass production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4 (3), 267-291.
- [237]. Jacoby, D. (1993). Raw materials for the glass industries of Venice and the Terraferma, about 1370 - about 1460. *Journal of Glass Studies*, 35, 63-90.
- [238]. Michałek, J. (2018). Zróżnicowanie składu chemicznego materiałów do wytopu szkła średniowiecznego wg Teofila Prezbitera. *Szkło i Ceramika*, 69, 1, 22-25.
- [239]. Smrček, A. (1996). Sklářské suroviny a kmeny v minulosti. I. Základní suroviny. *Sklář a keramik*, 46 (4), 79-88.
- [240]. Smrček, A. (1996). Sklářské suroviny a kmeny v minulosti. II. Složení a kmeny starých skel. *Sklář a keramik*, 46 (5), 121-126.
- [241]. Smrček, A. (1996). Sklářské suroviny a kmeny v minulosti. III. Méně běžné suroviny. *Sklář a keramik*, 46 (11), 289-295.
- [242]. Smrček, A. (2005). Sklářské suroviny. W O. Drahotová i in., *Historie sklářské výroby v českých zemích. I. díl. Od počátků do konce 19. století* (s. 379-411). Praha: Academia.
- [243]. Shortland, A., Schachner, L., Freestone, I. C., & Tite, M. S. (2006). Natron as a flux in the early vitreous materials industry: sources, beginnings and reasons for decline. *Journal of Archaeological Science*, 33 (4), 521-530.
- [244]. Tite, M. S., Shortland, A., Maniatis, Y., Kavoussanaki, D., & Harris, S. A. (2006). The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. *Journal of Archaeological Science*, 33 (9), 1284-1292.
- [245]. Dungworth, D. (2013). Innovations in the 17th-century glass industry: the introduction of kelp (seaweed) ash in Britain. 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. 119-123). Paris: Verre & Histoire.
- [246]. Cable, M. (2003). Introduction. W Bosc D'Antic, P., *Bosc D'Antic on Glassmaking. Including Essays in Faience and the Assaying of Ores. Published 1758-80* (s. 1-12). Sheffield: Society of Glass Technology.
- [247]. McCray, W. P. (1999). *Glassmaking in Renaissance Venice. The Fragile Craft*. Aldershot – Brookfield USA – Singapore – Sydney: Ashgate.
- [248]. Zjednoczenie Przemysłu Szklarskiego i Ceramicznego VITROCER. (1980). *Szklarskie surowce. Piaski szklarskie. Wymagania i metody badań*. BN-80/6811-01. Polska norma branżowa.
- [249]. Verità, M. (1985). L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 15 (1), 17-29.
- [250]. Jackson, C. M., Booth, C. A., & Smedley, J. W. (2005). Glass by design? Raw materials, recipes and compositional data. *Archaeometry*, 47 (4), 781-795.

- [251]. Jackson, C. M., & Smedley, J. W. (2004). Medieval and post-medieval glass technology: melting characteristics of some glasses melted from vegetable ash and sand mixtures. *Glass Technology*, 45 (1), 36-42.
- [252]. Černá, E., Kirsch, R., & Štrojsa, J. (1995). Třetí experimentální tavba skla v rekonstruované středověké peci – Moldava 1994. *Sklář a keramik*, 45 (10), 229-235.
- [253]. Jackson, C. M., & Smedley, J. W. (2008). Medieval and post-medieval glass technology: seasonal changes in the composition of bracken ashes from different habitats through a growing season. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 49 (5), 240-245.
- [254]. Stern, W. B., & Gerber, Y. (2004). Potassium-calcium glass: new data and experiments. *Archaeometry*, 46 (1), 137-156.
- [255]. 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.
- [256]. Wedepohl, K. H., Winkelmann, W., & Hartmann, G. (1997). Glasfunde aus der karolingischen Pfalz in Paderborn und die frühe Holzasche-Glasherstellung. *Ausgrabungen und Funde in Westfalen-Lippe (Münster)*, 9/A, 41-53.
- [257]. Newton, R. G. (1980). Recent views on ancient glasses. *Glass Technology*, 21 (4), 173-183.
- [258]. Hartmann, G., Kappel, I., Grote, K., & Arndt, B. (1997). Chemistry and technology of prehistoric glass from Lower Saxony and Hesse. *Journal of Archaeological Science*, 24 (6), 547-559.
- [259]. Smedley, J. W., & Jackson, C. M. (2002). Medieval and post-medieval glass technology: a review of bracken in glassmaking. *Glass Technology*, 43 (6), 221-224.
- [260]. Smedley, J. W., & Jackson, C. M. (2006). Medieval and post-medieval glass technology: bracken as a sustainable resource for glassmaking. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 47 (2), 39-47.
- [261]. Mihályiová, J. (2009). Uplatnenie drevín a rastlín v sklárstve. *Študijné Zvesti Archeologického Ústavu Slovenskej Akadémie Vied*, 46, 171-177.
- [262]. Dungworth, D., Degryse, P., & Schneider, J. (2009). Kelp in historic glass: the application of strontium isotope analysis. W P. Degryse, J. Henderson & G. Hodgins (red.), *Isotopes in Vitreous Materials* (s.113-130). Leuven: Leuven University Press.
- [263]. Clow, A., & Clow, N. L. (1947). The natural and economic history of kelp. *Annals of Science*, 5 (4), 297-316.
- [264]. Tennent, N. H., McKenna, P., Lo, K. K. N., McLean, G., & Ottaway, J. M. (1984). Major, minor, and trace element analysis of medieval stained glass by flame atomic absorption spectrometry. W J. B. Lambert (red.), *Archaeological Chemistry – III* (s. 133-150). Washington, D.C.: American Chemical Society. Advances in Chemistry Series, vol. 205.
- [265]. Misra, M. K., Ragland, K. W., & Baker, A. J. (1993). Wood ash composition as a function of furnace temperature. *Biomass and Bioenergy*, 4 (2), 103-116.

- [266]. Newton, R. G. (1985). W.E.S. Turner – recollections and developments. *Glass Technology*, 26 (2), 93-103.
- [267]. Huntley, B., & Birks, H. J. B. (1983). *An Atlas of Past and Present Pollen Maps for Europe: 0-13 000 years ago*. Cambridge – London – New York – New Rochelle – Melbourne – Sydney: Cambridge University Press.
- [268]. Ralska-Jasiewiczowa, M., Latałowa, M., Wasylikowa, K., Tobolski, K., Madeyska, E., Wright, Jr. H. E., & Turner, C. (red.). (2004). *Late Glacial and Holocene History of Vegetation in Poland Based on Isopollen Maps*. Kraków: W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences.
- [269]. Latałowa, M., Ralska-Jasiewiczowa, M., Miotk-Szpiganowicz, G., Zachowicz, J., & Nalepka, D. (2004). *Fagus sylvatica* L. – Beech. W M. Ralska-Jasiewiczowa, M. Latałowa, K. Wasylikowa, K. Tobolski, E. Madeyska, H. E. Wright Jr. & C. Turner (red.), *Late Glacial and Holocene History of Vegetation in Poland Based on Isopollen Maps* (s. 95-104). Kraków: W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences.
- [270]. Zecchin, L. (1990). *Vetro e vetrai di Murano. Volume III*. Venezia: Arsenale editrice.
- [271]. Wypyski, M. T., & Richter, R. W. (1997). Preliminary compositional study of 14th and 15th c. European enamels. *Techné*, 6, 48-57.
- [272]. Rohanová, D. (2016). Chemical composition of glass. W H. Sedláčková, D. Rohanová, F. Federmayer, B. Lesák, P. Šimončíková-Koóšová, K. Tarcsay & D. Zapletalová (2016), *Renaissance and Baroque Glass from the Central Danube Region* (s. 221-318). Brno: Archaia Brno o.p.s.
- [273]. Brain, C., & Brain, S. (2014). Crystal glass-making in London 1642-1672: 'These twenty years last past much improved themselves'. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 55 (5), 153-165.
- [274]. Woitsch, J. (2002). Tradiční technologie výroby potaše. *Sklář a keramik*, 52 (1-2), 11-15.
- [275]. Coto, B., Martos, C., Peña, J. L., Rodríguez, R., & Pastor, G. (2012). Effects in the solubility of CaCO_3 : experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, 324, 1-7.
- [276]. Kreps, T. J. (1931). Vicissitudes of the American potash industry. *Journal of Economic and Business History*, 3 (4), 630-666.
- [277]. Clow, A., & Clow, N. L. (1956). The timber famine and the development of technology. *Annals of Science*, 12 (2), 85-102.
- [278]. Roberts, W. I. (1972). American potash manufacture before the American revolution. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 116 (5), 383-395.
- [279]. Miller, H. (1980). Potash from wood ashes: frontier technology in Canada and the United States. *Technology and Culture*, 21 (2), 187-208.
- [280]. Bogucka, M. (1984). Der Pottaschhandel in Danzig in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts. *Hansische Studien*, 6, 147-152.
- [281]. Gelius, R. (1984). Rola nadbałtyckiego handlu wajażem i potażem w europejskim przemyśle chemicznym w XVI i XVII wieku. *Rocznik Gdański*, 44, 1, 29-53.
- [282]. Gelius, R. (1985). Der europäische Seehandel mit Waidasche und Pottasche von 1500 bis 1650. *Jahrbuch für Wirtschaftsgeschichte*, 3, 59-72.

- [283]. Östlund, L., Zackrisson, O., & Strotz, H. (1998). Potash production in Northern Sweden: history and ecological effects of a pre-industrial forest exploitation. *Environment and History*, 4 (3), 345-358.
- [284]. Woitsch, J. (2003). Potash industry in Bohemia in the 18th century. W L. Jeleček, P. Chromý, H. Janu, J. Miškovský & L. Uhlířová (red.), *Dealing with Diversity: 2nd International Conference of the European Society for Environmental History, Prague, September 3-7, 2003 – Proceedings* (s. 328-334). Praha: Charles University, Faculty of Science.
- [285]. 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 (3), 219-232.
- [286]. Zecchin, P. (1998). I fondenti dei vetrai muranesi. III parte: il salnitro. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 28 (1), 29-44.
- [287]. Szydło, Z. (1997). *Woda, która nie moczy rąk. Alchemia Michała Sędziwoja*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- [288]. Volf, M. B. (1960). Použití ledek ve sklářském průmyslu. *Sklář a keramik*, 10 (4), 102-106.
- [289]. Volf, M. B. (1984). *Chemical Approach to Glass*. Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo: Elsevier. Glass Science and Technology, vol. 7.
- [290]. Verità, M. (2013). Venetian soda glass. W K. Janssens (red.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass* (s. 515-536). Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.
- [291]. Moretti, C., & Hreglich, S. (2009). English lead crystal and Ravenscroft's formulation: additional considerations on raw materials utilized and on batch melting temperatures. W K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen & L. Van't dack (red.), *Annales du 17e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Anvers/Antwerp 2006* (s. 424-430). Antwerp: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [292]. 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.
- [293]. Verità, M. (2014). Secrets and innovations of Venetian glass between the 15th and the 17th centuries: raw materials, glass melting and artefacts. *Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*, 172, 53-68.
- [294]. Drahotová, O. (2011). Alchymisté a české barokní sklářství 2. poloviny 17. století. W E. Černá (red.), *Historické sklo 5. Sborník pro dějiny skla* (s. 213-233). Most: Ústav archeologické památkové péče severozápadních Čech v Mostě, v.v.i. Městské muzeum v Čelákovcích.
- [295]. Sayre, E. V., & Smith, R. W. (1967). Some materials of glass manufacturing in antiquity. W M. Levey (red.), *Archaeological Chemistry* (s. 279-311). Philadelphia: University of Pennsylvania Press.
- [296]. 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, NY: The Corning Museum of Glass.
- [297]. Morgan, J. S. (1932). *Extracts from „An outline of the technology of glass“*. New York, NY: American Potash & Chemical Corporation.
- [298]. Mecking, O. (2013). Medieval lead glass in Central Europe. *Archaeometry*, 55 (4), 640-662.
- [299]. Wedepohl, K. H., Krueger, I., & Hartmann, G. (1995). Medieval lead glass from northwestern Europe. *Journal of Glass Studies*, 37, 65-82.
- [300]. Wedepohl, K. H., & Baumann, A. (1997). Isotope composition of medieval lead glasses reflecting early silver production in Central Europe. *Mineralium Deposita*, 32 (3), 292-295.
- [301]. Wedepohl, K. H., & Baumann, A. (1998). Die mittelalterliche Silberproduktion in Mitteleuropa mit Hinweisen aus Isotopie von Bleigläsern. *Freiberger Forschungsheft, C* 475, 63-71.
- [302]. Moretti, C. (2005). English lead crystal: a critical analysis of the formulation attributed to George Ravenscroft – with points not yet clear on the process for the manufacture of ‘flint’ glass. W *Annales du 16e Congrès de l’Association Internationale pour l’Histoire du Verre, London 2003* (s. 244-248). Nottingham: Association Internationale pour l’Histoire du Verre.
- [303]. Brain, C. (2002). The technology of 17th century flint glass. *Glass Technology*, 43C, 357-360.
- [304]. Dungworth, D., & Brain, C. (2009). Late 17th-century crystal glass: an analytical investigation. *Journal of Glass Studies*, 51, 111-137.
- [305]. Dungworth, D., & Brain, C. (2013). Seventeenth- and eighteenth-century English lead glass. W K. Janssens (red.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass* (s. 573-582). Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.
- [306]. Moretti, C., & Toninato, T. (1987). “Cristallo” e “Vetro di piombo” da ricettari del ’500, ’600 e ’700. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 17 (1), 31-40.
- [307]. Smedley, J. W., & Jackson, C. M. (2002). Medieval and post-medieval glass technology: batch measuring practices. *Glass Technology*, 43 (1), 22-27.
- [308]. Brill, R. H. (1988). The chemical interpretation of the texts. W A. L. Oppenheim, R. H. Brill, D. Barag & A. von Saldern, *Glass and Glassmaking in Ancient Mesopotamia: an Edition of the Cuneiform Texts which Contain Instructions for Glassmakers: with a Catalogue of Surviving Objects* (s. 104-128). Corning, NY: The Corning Museum of Glass Press / London and Toronto: Associated University Presses. The Corning Museum of Glass Monographs, vol. 3.
- [309]. Gibbs, F. W. (1938). On „nitre“ and „natron“. *Annals of Science*, 3 (2), 213-216.
- [310]. Klaproth, M. H. (1798). Sur quelques vitrifications antiques. *Mémoires de l’Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres, VIII*, 3-16 (Berlin: Decker).
- [311]. Turner, W. E. S. (1963). The precision attainable in the chemical analysis of ancient glasses. W F. R. Matson & G. E. Rindone (red.), *Advances in Glass Technology. Part 2: History Papers and Discussions of the Technical Papers of the VI International Congress on Glass* (s. 384-387). New York: Plenum Press.

- [312]. Janssens, K. (red.). (2013). *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- [313]. Bezborodov, M. A. (1963). Chimičeskoe i spektroskopičeskoe izučenie drevnich i srednevekovykh stekol. W *Novye metody v archeologičeskikh issledovaniyach* (s. 100-114). Moskva – Leningrad: Institut Archeologii. Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR.
- [314]. Pawłowska, H., & Łachnik, E. (1965). Spektrograficzna analiza szkieł technicznych i zabytkowych. *Szkło i Ceramika*, 16 (6), 161-167.
- [315]. Schleifer, P., & Bugajski, W. (1964). Oznaczanie składu chemicznego szkieł muzealnych za pomocą metody spektralnej. *Szkło i Ceramika*, 15 (3), 64-65.
- [316]. Szczapowa, J. L. (1961). Przyczynek do metodyki badania za pomocą analizy widmowej składu chemicznego szkieł z wykopalisk archeologicznych. *Szkło i Ceramika*, 12 (11), 325-329.
- [317]. Geilmann, W., & Jenemann, H. (1953). Der Phosphatgehalt alter Gläser und seine Bedeutung für die Geschichte der Schmelztechnik. *Glastechnische Berichte*, 26 (9), 259-263.
- [318]. Hall, E. T. (1960). X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. *Archaeometry*, 3 (1), 29-35.
- [319]. Brill, R. H. (1968). The scientific investigation of ancient glasses. W R. J. Charleston, W. Evans & A. E. Werner (red.), *Proceedings of the 8th International Congress on Glass, London* (s. 47-68). Sheffield: Society of Glass Technology.
- [320]. Kaiser, B., & Shugar, A. (2012). Glass analysis utilizing handheld X-ray fluorescence. W A. N. Shugar & J. L. Mass (red.), *Handheld XRF for Art and Archaeology* (s. 450-470). Leuven: Leuven University Press. Studies in Archaeological Sciences, vol. 3.
- [321]. Brill, R. H., & Hanson, V. (1976). Chemical analyses of Amelung glasses. *Journal of Glass Studies*, 18, 215-237.
- [322]. Adlington, L.W., & Freestone, I. C. (2017). Using handheld pXRF to study medieval stained glass: a methodology using trace elements. *MRS Advances*, 2 (33-34), 1785-1800.
- [323]. Brill, R. H., & Moll, S. (1963). The electron-beam probe microanalysis of ancient glass. W G. Thomson (red.), *Recent Advances in Conservation. Contribution to the IIC Rome Conference, 1961* (s. 145-151). London: Butterworths.
- [324]. Hreglich, S., & Verità, M. (1986). Application of X-ray microanalysis to the study and conservation of ancient glasses. W *Scanning Electron Microscopy II* (s. 485-490). Chicago: SEM Inc., AMF O'Hare Chicago.
- [325]. Henderson, J. (1988). Electron probe microanalysis of mixed-alkali glasses. *Archaeometry*, 30 (1), 77-91.
- [326]. Verità, M., Basso, R., Wypyski, M. T., & Koestler, R. J. (1994). X-ray microanalysis of ancient glassy materials: a comparative study of wavelength dispersive and energy dispersive techniques. *Archaeometry*, 36 (2), 241-251.
- [327]. Kuisma-Kursula, P. (2000). Accuracy, precision and detection limits of SEM-WDS, SEM-EDS and PIXE in the multi-elemental analysis of medieval glass. *X-Ray Spectrometry*, 29 (1), 111-118.

- [328]. Falcone, R., Sommariva, G., & Verità, M. (2006). WDXRF, EPMA and SEM/EDX quantitative chemical analyses of small glass samples. *Microchimica Acta*, 155 (1-2), 137-140.
- [329]. Gratuze, B. (2013). Glass characterisation using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry methods. W K. Janssens (red.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass* (s. 201-234). Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.
- [330]. Gratuze, B. (2017). Analysis of vitreous archaeological materials by LA-ICP-MS. W L. Dussubieux, M. Golitko & B. Gratuze (red.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology* (s. 137-139). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. Natural Science in Archaeology.
- [331]. Gratuze, B. (2017). Glass characterization using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry methods. W L. Dussubieux, M. Golitko & B. Gratuze (red.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology* (s. 179-196). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. Natural Science in Archaeology.
- [332]. Gratuze, B., Blet-Lemarquand, M., & Barrandon, J. N. (2001). Mass spectrometry with laser sampling: a new tool to characterize archaeological materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247 (3), 645-656.
- [333]. Cagno, S., Hellemans, K., & Janssens, K. (2017). The role of LA-ICP-MS in the investigation of archaeological glass. W L. Dussubieux, M. Golitko & B. Gratuze (red.), *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology* (s. 163-178). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. Natural Science in Archaeology.
- [334]. Wagner, B., Nowak, A., Bulska, E., Kunicki-Goldfinger, J. J., Schalm, O., & Janssens, K. (2008). Complementary analysis of historical glass by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchimica Acta*, 162 (3-4), 415-424.
- [335]. Lankton, J. W., Gratuze, B., Tantrakarn, K., Li, Q. H., & Liu, S. (2016). Scientific analysis of ancient glass: answering the questions and questioning the answers. W F. Gan, Q. Li & J. Henderson (red.), *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze* (s. 267-301). World Scientific / World Century Publishing Corporation. Series on Archaeology and History of Science in China, vol. 2.
- [336]. Brill, R. H. (1971). A chemical-analytical round-robin on four synthetic ancient glasses. W IX Congrès International du Verre. Versailles, 27 septembre-20 octobre 1971, Section BI (s. 93-110). Paris: La Commission internationale du verre.
- [337]. Vicenzi, E. P., Eggins, S., Logan, A., & Wysoczanski, R. (2002). Microbeam characterization of Corning archaeological reference glasses: new additions to the Smithsonian microbeam standard collection. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107 (6), 719-727.
- [338]. Feldman, R. B., Tubbs, J. L., Shaolu, W., Kuenzli, S., & Rice, B. J. (2012). Reference glasses A, B, C, and D: trace and ultra-trace elements. W R. H. Brill & C. P. Stapleton, *Chemical Analyses of Early Glasses. Volume 3 – The Years*

- 2000-2011, *Reports, and Essays* (s. 567-574). Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [339]. Wagner, B., Nowak, A., Bulska, E., Hametner, K., & Günther, D. (2012). Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402 (4), 1667-1677.
- [340]. Newton, R. G. (1977). Simulated medieval glasses. *Corpus Vitrearum Newsletter*, 25, 3-5.
- [341]. Carpenter, P., Counce, D., Kluk, E., & Nabelek, C. (2002). Characterization of Corning EPMA standard glasses 95IRV, 95IRW, and 95IRX. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107 (6), 703-718.
- [342]. Figueroa, R. G., & Caro D. G. (1994). A new method of graphic representation of sample analysed by XRF. W J. V. Gilfrich, C. C. Goldsmith, T. C. Huang, R. Jenkins, & I. C. Noyan (red.), *Advances in X-Ray Analysis* (vol. 37, s. 741-746). New York: Plenum Press.
- [343]. Figueroa, R., Caro, D., Vargas, A., Gordon, A., & Poblete, V. (1995). The origin of archaeological samples analyzed by XRF and compared by polygonal graphic representation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198 (2), 311-316.
- [344]. Baxter, M. J. (1994). *Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology*. Edinburgh: Edinburgh University Press.
- [345]. Baxter, M. J. (2008). Multivariate analysis in archaeology. W D. R. Brothwell & A. M. Pollard (red.), *Handbook for Archaeological Sciences* (s. 685-694). Chichester – New York – Weinheim – Brisbane – Singapore – Toronto: John Wiley & Sons, Ltd.
- [346]. Baxter, M. J., & Freestone, I. C. (2006). Log-ratio compositional data analysis in archaeometry. *Archaeometry*, 48 (3), 511-531.
- [347]. Baxter, M. J., Cool, H. E. M., & Jackson, C. M. (2006). Comparing glass compositional analyses. *Archaeometry*, 48 (3), 399-414.
- [348]. Wedepohl, K. H., Simon, K., & Kronz, A. (2011). The chemical composition including the rare earth elements of the three major glass types of Europe and the Orient used in Late Antiquity and the Middle Ages. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 71 (3), 289-296.
- [349]. Degryse, P. (2013). Isotope-ratio techniques in glass studies. W K. Janssens (red.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass* (s. 235-245). Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.
- [350]. Degryse, P., Henderson, J., & Hodgins, G. (red.). (2009). *Isotopes in Vitreous Materials*. Leuven: Leuven University Press.
- [351]. Wedepohl, K. H. (2009). The isotopic composition of lead and strontium in ancient glass reflecting its provenance. W K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen & L. Van't dack (red.), *Annales du 17e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Anvers 2006* (s. 614-624). Antwerp: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [352]. Meek, A., Henderson, J., & Evans, J. (2012). Isotope analysis of English forest glass from the Weald and Staffordshire. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (5), 786-795.

- [353]. Meek, A. S., Henderson, J., & Evans, J. A. (2012). North-western European forest glass: working towards an independent means of provenance. W D. Ignatiadou & A. Antonaras (red.), *Annales du 18e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Thessaloniki 2009* (s. 437-441). Thessaloniki: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [354]. Doroszewski, W. (red.). (1964). *Słownik języka polskiego* (t. III). Warszawa: PWN.
- [355]. Szymczak, M. (red.). (1998). *Słownik języka polskiego* (t. 1-3). Warszawa: PWN.
- [356]. Doroszewski, W. (red.). (1967). *Słownik języka polskiego* (t. IX). Warszawa: PWN.
- [357]. Matson, F. R. (1951). The composition and working properties of ancient glasses. *Journal of Chemical Education*, 28 (2), 82-87.
- [358]. Sayre, E. V., & Smith, R. W. (1961). Compositional categories of ancient glass. *Science*, 133 (3468), 1824-1826.
- [359]. Ankner, D. (1965). Chemische und physikalische Untersuchungen an vor- und frühgeschichtlichen Gläsern. I. W *Technische Beiträge zur Archäologie* (vol. II, s. 74-101). Mainz: Verlag d. Römisch-Germanischen Zentralmuseums.
- [360]. International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical Chemistry Division. Commission of Microchemical Techniques and Trace Analysis. (1979). General aspects of trace analytical methods – IV. Recommendations for nomenclature, standard procedures and reporting of experimental data for surface analysis techniques. *Pure & Applied Chemistry*, 51, 11, 2243-2250.
- [361]. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2014). *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book). Version 2.3.3*. Dostęp 30 października 2019 r. na <http://www.goldbook.iupac.org/pdf/goldbook.pdf>.
- [362]. Stoch, Z. (1987). Surowce szklarskie i sporządzanie zestawu. W B. Ziemia i in., *Technologia szkła* (t. 1, s. 145-187). Warszawa: Wydawnictwo Arkady.
- [363]. Szczapowa, J. L. (1973). Zasady interpretacji analiz składu szkła zabytkowego. *Archeologia Polski*, 18 (1), 15-72.
- [364]. Dekówna, M. (2005). Rozwój metod badania znalezisk szkła w Polsce w latach 1930-2000. *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia XXIX. Archeologia szkła* 9, 3-40.
- [365]. Purowski, T. (2010). Paciorki szklane zdobione linią zygzakowatą odkryte w międzyrzeczu Odry i Wisły na stanowiskach z wczesnej epoki żelaza. *Archeologia Polski*, 55 (1-2), 23-88.
- [366]. Dekówna, M. (1980). Methods of examining ancient glasses. W R. Schild (red.), *Unconventional Archaeology. New Approaches and Goals in Polish Archaeology* (s. 213-233). Wrocław – Warszawa – Kraków – Gdańsk: Ossolineum.
- [367]. Dekówna, M. (1980). *Szkło w Europie wczesnośredniowiecznej*. Wrocław: Zakład Narodowy Imienia Ossolińskich.
- [368]. Dekówna, M., & Olczak, J. (2002). *Principes de description des verres anciens depuis les temps les plus reculés jusqu'au XIIIe siècle de n.è. (D'après l'analyse du matériel archéologique du Centre, de l'Est et du Sud-Est de l'Europe et de la Transcaucasie)*. Warszawa – Toruń: Wydawnictwo DIG.

- [369]. Foy, D. (1985). Essai de typologie des verres médiévaux d'après les fouilles provençales et languedociennes. *Journal of Glass Studies*, 27, 18-71.
- [370]. Henderson, J. (1998). Post-medieval glass: production, characterisation and value. W P. McCray (red.), *The Prehistory and History of Glassmaking Technology* (s. 33-59). Westerville, OH: The American Ceramic Society. *Ceramics and Civilization*, vol. VIII.
- [371]. Szczapowa, J. L. (1983). *Očerki istorii drevnego steklodelija (po materialam doliny Nila, Bližnego Vostoka i Evropy)*. Moskwa: Wydawnictwo Uniwersytetu Moskiewskiego.
- [372]. Barrera, L., & Velde, B. (1989). A study of French medieval glass composition. *Archéologie Médiévale*, 19, 81-130.
- [373]. Barrera, L., & Velde, B. (1989). A study of French medieval glass composition. *Journal of Glass Studies*, 31, 48-54.
- [374]. Price, J., Freestone, I. C., & Cartwright, C. R. (2005). 'All in a day's work'? The colourless cylindrical glass cups found at Stonea revisited. W N. Crummy (red.), *Image, Craft and the Classical World. Essays in Honour of Donald Bailey and Catherine Johns* (s. 165-171). Montagnac: Editions Monique Mer-goil. *Monographies instrumentum* 29.
- [375]. Freestone, I. C., Price, J., & Cartwright, C. R. (2009). The batch: its recognition and significance. W K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen & L. Van't dack (red.), *Annales du 17e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Anvers/Antwerp 2006* (s. 130-35). Antwerp: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [376]. Bateson, H. M., & Turner, W. E. S. (1939). A note on the solubility of sodium chloride in a soda-lime-silica glass. *Journal of the Society of Glass Technology*, 23, 265-267.
- [377]. Shugar, A., & Rehren, T. (2002). Formation and composition of glass as a function of firing temperature. *Glass Technology*, 43C, 145-150.
- [378]. Köpsel, D. (2001). Solubility and vaporization of halides. W *Proceedings of the 19th International Congress on Glass, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001. Volume 2 – Extended Abstracts* (s. 330). Sheffield: The Society of Glass Technology.
- [379]. Rehren, T. (2000). Rationales in old world base glass compositions. *Journal of Archaeological Science*, 27 (12), 1225-1234.
- [380]. Tanimoto, S., & Rehren, T. (2008). Interactions between silicate and salt melts in LBA glassmaking. *Journal of Archaeological Science*, 35 (9), 2566-2573.
- [381]. Rooksby, H. P. (1962). Opacifiers in opal glasses through the ages. *General Electric Company Journal*, 29 (1), 20-26.
- [382]. McCray, W. P., Osborne, Z. A., & Kingery, W. D. (1995). Venetian girasole glass: an investigation of its history and properties. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 25 (1), 19-28.
- [383]. McCray, W. P., & Kingery, W. D. (1996). The unusual optical properties of two Venetian glasses. *Glass Technology*, 37 (2), 57-68.
- [384]. Swan, C. M., Rehren, Th., Dussubieux, L., & Eger, A. A. (2018). High-boron and high-alumina middle Byzantine (10th-12th century ce) glass bracelets: a western Anatolian glass industry. *Archaeometry*, 60 (2), 207-232.

- [385]. Henderson, J., McLoughlin, S. D., & McPhail, D. S. (2004). Radical changes in Islamic glass technology: evidence for conservatism and experimentation with new glass recipes from early and middle Islamic Raqqa, Syria. *Archaeometry*, 46 (3), 439-468.
- [386]. Coutinho, I., Gratuze, B., Alves, L. C., Medici, T., & Vilarigues, M. (2017). Wine bottles from Lisbon: archaeometric studies of two archaeological sites dated from the 17th to the 19th century. *Archaeometry*, 59 (5), 852-873.
- [387]. Sun, S.-s., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. W A. D. Saunders & M. J. Norry (red.), *Magmatism in the Ocean Basins* (s. 313-345). Oxford – London – Edinburgh – Boston – Melbourne: Blackwell Scientific Publications. Geological Society Special Publication, no 42.
- [388]. Brinker, B., & Schüssler, U. (2003). Spätmittelalterliche Glasproduktion im Schönbuch bei Tübingen. Zur Mineralogie und chemischen Zusammensetzung der Ofenbauten, Schmelztiegel, Glasreste und Glasfritten. W P. Steppuhn (red.), *Glashütten im Gespräch. Berichte und Materialien vom 2. Internationalen Symposium zur archäologischen Erforschung mittelalterlicher und frühneuzeitlicher Glashütten Europas* (s. 39-45). Lübeck: Schmidt-Römhild Verlag.
- [389]. Henkes, H. E. (1994). *Glas zonder glans. Vijfeeuwen gebruiksglas uit de bodem van de Lage Landen 1300-1800 / Glass without gloss. Utility glass from five centuries excavated in the Low Countries 1300-1800*. Rotterdam: Coördinatie Commissie van Advies inzake Archeologisch Onderzoek binnen het Ressort Rotterdam. Rotterdam Papers 9.
- [390]. Schmaedecke, M., Leiber, J., Czygan, W., & Maus, H. (1985). Nuppenbecher aus Breisach und Freiburg im Breisgau und weitere ausgewählte Glasfunde. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 13, 77-108.
- [391]. Henkes, H. E., & Henderson, J. (1998). The spun-stem roemer, a hitherto overlooked roemer type: typology, technology, and distribution. *Journal of Glass Studies*, 40, 89-103.
- [392]. Page, J.-A. (red.). (2004). *Beyond Venice. Glass in Venetian Style, 1500-1750*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [393]. Andries, C. (2003). *Diffusion des techniques du verre dans le massif alpin et sa peripherie XVIe-XVIIe siècles: ouvrage de synthese*. Charleroi-Marcinelle: The author.
- [394]. Maitte, C. (2011). Les migrations de travail comme ressources: verriers alpins et vénitiens, XVIe-XVIIe siècle. *MEFRIM (Mélanges de l'École française de Rome – Italie et Méditerranée modernes et contemporaines)*, 123 (1), 33-47.
- [395]. Cagno, S., Brondi Badano, M., Mathis, F., Strivay, D., & Janssens, K. (2012). Study of medieval glass fragments from Savona (Italy) and their relation with the glass produced in Altare. *Journal of Archaeological Science*, 39 (7), 2191-2197.
- [396]. Maitte, C. (2014). The cities of glass: privileges and innovations in early modern Europe. W K. Davids & B. De Munck (red.), *Innovation and Creativity in Late Medieval and Early Modern European Cities* (s. 35-54). Ashgate Publishing, Ltd.

- [397]. Ulitzka, S. (1994). Analysen von historischen Gläsern – Licht im Dunkel der Geschichte? W A.-E. Theuerkauff-Liederwald, *Venezianisches Glas der Kunstsammlungen der Veste Coburg. Die Sammlung Herzog Alfreds von Sachsen-Coburg und Gotha (1844-1900): Venedig, A la façon de Venise, Spanien, Mitteleuropa* (s. 40-53). Kunstsammlungen der Veste Coburg / Lingen: Luca Verlag.
- [398]. Theuerkauff-Liederwald, A.-E., & Ulitzka, S. (1993). Gebrauchsgläser des 16./17. Jhs. à la façon de Venise aus dünner, leicht getönter Glasmasse in den Kunstsammlungen der Veste Coburg. W *Annales du 12e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Vienne-Wien, 26-31 août 1991* (s. 397-404). Amsterdam: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [399]. De Raedt, I. (2001). *Composition of 16-17th century façon-de-Venise glass excavated in Antwerp and neighbouring cities*. Niepublikowana praca doktorska. Antwerpen: Universiteit Antwerpen, Faculteit Wetenschappen.
- [400]. Coutinho, I., Medici, T., Alves, L. C., Gratuze, B., & Vilarigues, M. (2016). Provenance studies on façon-de-Venise glass in Portugal. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 7, 437-448.
- [401]. Hulst, M., & Kunicki-Goldfinger, J. J. (2017). The golden age of Amsterdam glass. A chemical and typological approach to recognize Amsterdam 17th century glass production. W S. Wolf & A. de Pury-Gysel (red.), *Annales du 20e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Fribourg/Romont 7-11 septembre 2015* (s. 547-553). Romont: Verlag Marie Leidorf GmbH.
- [402]. Janssens, K., Cagno, S., De Raedt, I., & Degryse, P. (2013). Transfer of glass manufacturing technology in the sixteenth and seventeenth centuries from Southern to Northern Europe: using trace element patterns to reveal the spread from Venice via Antwerp to London. W K. Janssens (red.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass* (s. 537-562). Chichester: John Wiley and Sons, Ltd.
- [403]. Kunicki-Goldfinger, J. J., & Dzierżanowski, P. (2010). Chemische analyse drie glasmonsters RO21-5. Preliminary results of the chemical composition of vessel glass from the Twee Rozen glasshouse. W J. Gawronski, M. Hulst, R. Jayasena & J. Veerkamp (red.), *Glasafval op het achtererf. Archeologische Opgraving Rozenstraat, Amsterdam (2006)* (s. 148-150). Amsterdam: Gemeente Amsterdam, Bureau Monumenten & Archeologie. AAR (Amsterdamse Archeologische Rapporten) 50.
- [404]. Šmit, Ž., Janssens, K., Schalm, O., & Kos, M. (2004). Spread of façon-de-Venise glassmaking through central and western Europe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 213, 717-722.
- [405]. De Raedt, I., Janssens, K., Veeckman, J., Vincze, L., Vekemans, B., & Jeffries, T. E. (2001). Trace analysis for distinguishing between Venetian and façon-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (9), 1012-1017.
- [406]. De Raedt, I., Janssens, K., & Veeckman, J. (2002). On the distinction between 16th and 17th century Venetian and façon de Venise glass. W J. Veeckman (red.), *Majolica and Glass – from Italy to Antwerp and beyond: the transfer of technology in the 16th-early 17th century* (s. 95-121). Antwerpen: Stadt Antwerpen.

- [407]. Bronk, H., Schulze, G., Ritsema van Eck, P. C., & Bartel, H. -G. (2000). Distinction of Venetian glass from façon de Venise glass on the basis of chemical analysis. W *Annales du 14e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Italia/Venezia-Milano 1998* (s. 341-345). Lochem: Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [408]. Russo, L. (2004). *The Forgotten Revolution. How Science Was Born in 300 BC and Why It Had to Be Reborn*. Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag.
- [409]. Kerssenbrock-Krosigk, D. von (red.). (2008). *Glass of the Alchemists. Lead Crystal – Gold Ruby, 1650-1750*. Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [410]. West, M. (1961). Notes on the importance of alchemy to modern science in the writings of Francis Bacon and Robert Boyle. *Ambix*, 9 (2), 102-114
- [411]. Knowles Middleton, W. E. (1971). *The Experimenters. A Study of the Accademia del Cimento*. Baltimore and London: The Johns Hopkins Press.
- [412]. Sigrist, R. (2009). Scientific networks and frontiers in the Golden Age of academies (1700-1830). W J. Barkhoff & H. Eberhart (red.), *Networking across Borders and Frontiers. Demarcation and Connectedness in European Culture and Society* (s. 35-65). Frankfurt: Peter Lang.
- [413]. Sigrist, R. (2015). Organizing a scientific system: the emerging networks of modern chemistry (1680-1860). *Archives des Sciences*, 68, 1-26.
- [414]. Burke, P. (2016). *Spółeczna historia wiedzy*. Warszawa: Wydawnictwo Aletheia.
- [415]. Loibl, W. (2008). Itineraries of glass innovation: Johann Rudolf Glauber and his followers. W D. von Kerssenbrock-Krosigk (red.), *Glass of the Alchemists. Lead Crystal – Gold Ruby, 1650-1750* (s. 63-73). Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [416]. Clucas, S. (1993). The correspondence of a XVII-century 'chymicall gentleman': Sir Cheney Culpeper and the chemical interests of the Hartlib circle. *Ambix*, 40 (3), 147-170.
- [417]. Szydło, Z. (1996). The influence of the central nitre theory of Michael Sendivogius on the chemical philosophy of the seventeenth century. *Ambix*, 43 (2), 80-96.
- [418]. Prinke, R. T. (2010). Beyond patronage: Michael Sendivogius and the meanings of success in alchemy. W M. López Péres, D. Kahn & M. Rey Bueno (red.), *Chymia: Science and Nature in Medieval and Early Modern Europe* (s. 175-231). Newcastle upon Tyne: Cambridge Scholars Publishing.
- [419]. Kerssenbrock-Krosigk, D. von (2001). *Rubinglas des ausgehenden 17. und des 18. Jahrhunderts*. Mainz: Verlag Philipp von Zabern.
- [420]. Smith, P. H. (1994). *The Business of Alchemy. Science and Culture in the Holy Roman Empire*. Princeton, NJ: Princeton University Press.
- [421]. Mádl, M. (2008). Johann Joachim Becher and the beginnings of Baroque glassmaking in Central Europe. W D. von Kerssenbrock-Krosigk (red.), *Glass of the Alchemists. Lead Crystal – Gold Ruby, 1650-1750* (s. 97-105). Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [422]. Biron, I. (1999). Study of XVth and XVIth century painted enamels through scientific analysis: causes of glass deterioration. *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 16, 163-174.

- [423]. Biron, I. (2004). Study of Limoges painted enamels at the Center for Research and Restoration of the Museums of France. W I. Müsch & H. Stege (red.), *Neue Forschungen zum Maleremail aus Limoges. New research on Limoges painted enamels. Internationales Kolloquium, Braunschweig, 18.-20. April 2002* (s. 85-99). Braunschweig: Herzog Anton Ulrich-Museum.
- [424]. Röhrs, S., & Stege, H. (2004). Dating indicators for authenticity problems of Limoges painted enamels basing on material characterization. W I. Müsch & H. Stege (red.), *Neue Forschungen zum Maleremail aus Limoges. New research on Limoges painted enamels. Internationales Kolloquium, Braunschweig, 18.-20. April 2002* (s. 100-107). Braunschweig: Herzog Anton Ulrich-Museum.
- [425]. Wypyski, M. T. (2004). Identification of 19th c. Limoges painted enamels at the Metropolitan Museum of Art – Characterization of enamel compositions. W I. Müsch & H. Stege (red.), *Neue Forschungen zum Maleremail aus Limoges. New research on Limoges painted enamels. Internationales Kolloquium, Braunschweig, 18.-20. April 2002* (s. 123-131). Braunschweig: Herzog Anton Ulrich-Museum.
- [426]. Williams, A. R. (1975). The production of saltpetre in the Middle Ages. *Ambix*, 22 (2), 125-133.
- [427]. Francis, P. (2000). The development of lead glass. The European connections. *Apollo*, 151 (456) (February), 47-53.
- [428]. Tait, H. (1979). *The Golden Age of Venetian Glass*. London: British Museum Publications.
- [429]. Haase, G. (1986). Glas in englischer Art aus der Dresdener Hütte. *Dresdener Kunstblätter*, 5, 146-151.
- [430]. Schmidt, R. (1914). *Branderburgische Gläser*. Berlin: Verlag für Kunstwissenschaft.
- [431]. Haase, G. (1998). *Sächsisches Glas*. Leipzig: VEB E.A. Seemann Verlag.
- [432]. Kasprzak, A. J. (1998). *Szkła z hut radziwiłłowskich. Tom I. Naliboki [1722-1862]. Urzeczce [1737-1846]. Szkła ze zbiorów Muzeum Narodowego w Warszawie*. Warszawa: Muzeum Narodowe w Warszawie.
- [433]. 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.
- [434]. Dreier, F. A. (1981). English influence in 18th century German glass. W *Annales du 8e Congrès International de l'Étude Historique du Verre, Londres-Liverpool, 18-25 septembre 1979* (s. 259-269). Liège: Centre de publications de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre.
- [435]. Brain, C. (2008). Vitrum Saturni: lead glass in Britain. W D. von Kerksenbrock-Krosigk (red.), *Glass of the Alchemists. Lead Crystal – Gold Ruby, 1650-1750* (s. 107-121). Corning, NY: The Corning Museum of Glass.
- [436]. Dolczewski, Z. (2002). *Vitrea Splendida. Kolekcja szkieł dawnych*. Poznań: Muzeum Narodowe w Poznaniu. Katalog Zbiorów Muzeum Narodowego w Poznaniu, vol. 7.

ISBN 978-83-946412-2-1



INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

tel.: 22 504 12 05, fax: 22 811 15 32

e-mail: sekdyrn@ichtj.waw.pl

www.ichtj.waw.pl