

*Institut Archeologii i Etnologii  
Polskiej Akademii Nauk w Warszawie  
teresa.stawiarska@onet.pl, magdabis@wp.pl*

*Teresa Stawiarska, Magdalena Bis*

ZARYS ZASADNICZYCH PROBLEMÓW METODYCZNYCH  
W BADANIACH SKŁADU CHEMICZNEGO  
SZKIEŁ ZABYTKOWYCH  
(WYBRANE PRZYKŁADY)

*Zarys treści.* Celem artykułu jest wskazanie niektórych, zasadniczych kwestii metodycznych związanych z badaniami składu chemicznego szkielek zabytkowych, które występują na etapie interpretacji rezultatów analiz oraz klasyfikacji technologicznej szkielek. Zarysowane tu problemy dotyczą szkielek z różnych epok i obszarów, głównie z kontynentu europejskiego. Są one omawiane z odwołaniem do przykładowych zespołów szkielek i metod, według nas najważniejszych dla poruszanych tu zagadnień, oraz wybranych publikacji zawierających istotną literaturę przedmiotu. Niniejszy tekst jest adresowany do archeologów podejmujących badania archeometryczne szkielek zabytkowych.

*Słowa kluczowe:* szkielek zabytkowe, archeometria, analizy fizykochemiczne szkielek, metody interpretacji rezultatów analiz.

W S T Ę P

Badania składu chemicznego szkielek zabytkowych, mające już ponaddwudzielną tradycję (Caley 1962), rozwijają się coraz intensywniej i są prowadzone różnymi metodami w światowych laboratoriach. Już na trzecim międzynarodowym kongresie szklarskim poruszono kwestie trudności z porównywaniem rezultatów takich analiz (Turner 1954); to także jeden z podejmowanych przez nas problemów. Wkrótce na VIII kongresie w 1968 roku zainicjowano program *round robin*; przygotowane przez Corning Museum of Glass w Nowym

Jorku (dalej: CMG) materiały odniesienia<sup>1</sup> wykorzystano do walidacji<sup>2</sup> składu pierwiastkowego szkieł w 45 renomowanych laboratoriach<sup>3</sup>. Od tego czasu nieustannie wzrasta liczba nowych metod analitycznych, zwiększa się także liczba materiałów odniesienia.

Aktualnie w renomowanych laboratoriach stosuje się odpowiednie, atestowane metody oraz systematycznie kontroluje uzyskiwane wyniki. Ocena otrzymanych danych, w tym: błędy w pomiarach analitycznych, ocenę dokładności i precyzji, kalibrowania oraz kontrolę jakości, omawiają m.in. David Kealey i P.J. Heines (2005, s. 23–53).

Tematem niniejszego artykułu nie jest historia badań składu chemicznego szkieł zabytkowych. Jest to raczej próba wskazania niektórych, zasadniczych kwestii metodycznych występujących na etapie interpretacji wyników analiz oraz klasyfikacji technologicznej szkieł. Problemy wynikające z zastosowania różnych metod instrumentalnych wymagałyby osobnego omówienia przez chemików analityków, a szerokie i złożone, istotne dla historyków szklarstwa problemy analityczne także mogą być tematem odrębnych prac. Te ostatnie zostały tu jedynie wspomniane w niezbędnym zakresie.

Zarysowane w artykule zagadnienia dotyczą badań szkieł z różnych epok i obszarów, głównie z kontynentu europejskiego. Spośród ogromnej, wciąż przyrastającej literatury przedmiotu wykorzystujemy tylko publikacje naszym zdaniem najistotniejsze z punktu widzenia omawianej problematyki oraz stanowiące najbardziej reprezentatywne przykłady stosowanych metod. Są to metody interpretacji wyników analiz szkieł oraz ich klasyfikacji proponowane przez różnych badaczy (w tym polskich naukowców). To zarówno prace nowsze, jak i starsze, na które powołuje się też wielu autorów. Zdajemy sobie sprawę, że jest to wybór subiektywny i arbitralny. Chciałybyśmy, aby wykazane tu problemy

---

<sup>1</sup> Materiałem odniesienia jest substancja, której jedna lub więcej wartości jej właściwości są dostatecznie jednorodne i na tyle dobrze określone, aby mogły być stosowane do kalibracji przyrządu, oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości cechom materiałów (Hulanicki 2001, s. 47).

<sup>2</sup> Walidacja obejmuje proces, który polega na eksperymentalnym udokumentowaniu stopnia wiarygodności metody analitycznej i wykazaniu, że metoda ta jest przydatna do rozwiązania danego zadania analitycznego. Walidacji podlega cały proces analityczny i wszystkie jego etapy (Szczepaniak 2002, s. 47).

<sup>3</sup> Jednym z nich było Centralne Laboratorium ówczesnego Instytutu Historii Kultury Materialnej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie (obecnie: Instytutu Archeologii i Etnologii PAN) (Dekówna 2005, s. 15). Wstępnej oceny eksperymentu *round robin* dokonał Robert H. Brill na IX kongresie szklarstwie (Brill 1972).

oraz zasady postępowania badawczego były pomocne archeologom zajmującym się badaniami archeometrycznymi szkieł zabytkowych.

## METODY (I TECHNIKI) ANALITYCZNE\*

Celem większości badań składu chemicznego szkieł jest dążenie do określenia proveniencji tworzywa, z którego uformowano wyroby, poprzez zdefiniowanie receptur (i ich odmian) zastosowanych do wytopu szkła, ustalenie źródeł użytych surowców: piasku, surowców alkalicznych i wapniowych oraz innych, przede wszystkim ich charakterystyki geologicznej, a także wskazanie dodatków technologicznych (odbarwiaczy, środków barwiących oraz mączących).

W dziejach szklarstwa stosowano trzy główne receptury oraz ich liczne kombinacje. Klasyfikacje (ewentualnie typologie) szkieł są przeprowadzane przez badaczy według różnych zasad. Celem niektórych, szerzej zakrojonych programów badawczych jest ustalenie zmian w technologii wytopu szkieł, np. od epoki brązu po średniowiecze. W przypadku większości opracowań cząstkowych klasyfikacje umożliwiają porównanie szkieł określonego zbioru z wyrobami z różnych rejonów szklarskich, a także z konkretnych hut i warsztatów.

Coraz większą rolę, szczególnie w badaniach surowców, odgrywa analiza pierwiastków śladowych, w tym pierwiastków ziem rzadkich (ang. *Rare Earth Elements* – REE)<sup>4</sup> (np. Wedepohl, Simons, Kronz 2011), a także izotopów trwałych (np. Kunicki-Goldfinger 2020, s. 54).

---

\* Zdaniem D. Kealeya i P.J. Heinesa (2005, s. 6, 209–301) techniki analityczne to fizyczne i chemiczne procesy stanowiące podstawę pomiarów analitycznych, metody analityczne zaś to zbiór szczegółowych instrukcji do wykonania określonej analizy wskazaną techniką (zob. też Hulanicki 2001, s. 31). Z punktu widzenia historyków szklarstwa bardziej adekwatnym terminem wydaje się pojęcie „metody” i w takim znaczeniu będziemy się nim posługiwać w niniejszej pracy.

<sup>4</sup> Termin ten odnosi się do 17 pierwiastków z układu okresowego, w tym 15 stanowiących grupę lantanowców: lantanu (La), ceru (Ce), prazeodymu (Pr), neodymu (Nd), prometu (Pm), samaru (Sm), europu (Eu), gadolinu (Gd), terbu (Tb), dysprozu (Dy), holmu (Ho), erbu (Er), tulu (Tm), iterbu (Yb), lutetu (Lu), oraz do itru (Y) i skandiu (Sc), które – mimo że są w innej grupie układu okresowego pierwiastków – mają tendencję do występowania w tych samych złożach rud co lantanowce i wykazują podobne właściwości chemiczne. Wszystkie REE występują w przyrodzie, lecz nie w postaci czystego metalu (np. Balaram 2019, s. 1285).

Z każdym rokiem przybywa nowych metod analiz, a te stosowane dotąd są nieustannie udoskonalane. Częściej używane były już wielokrotnie opisywane (co zwalnia nas z potrzeby ich omówienia), m.in. w pracy pod redakcją Koena Janssensa z 2013 roku (*Modern Methods* 2013) fundamentalnej dla tematu, w publikacji pod redakcją R.H. Brilla i Colleen P. Stapleton z 2012 roku (*Chemical Analyses* 2012), a także w monografii Juliana Hendersona z 2013 roku (Henderson 2013), jak również w rozlicznych tekstach publikowanych przede wszystkim na łamach brytyjskiego czasopisma „Archaeometry” (wydawanego od 1958 roku) oraz amerykańskiego „Journal of Archaeological Science” (od 1974 roku), dotyczących technologii szkieł. W związku z tym dalej wymieniamy jedynie metody obecnie najbardziej rozpowszechnione i w naszej opinii najbardziej użyteczne.

## PROBLEMY ANALITYCZNE

Dla ustalenia składu chemicznego szkieł zabytkowych kluczowy jest dobór odpowiedniej analizy instrumentalnej (zob. *Historic England* 2018, s. 17). Według Jerzego Kunickiego-Goldfingera na jej wybór ma wpływ m.in. rodzaj obiektu, jego wartość (unikatowość) i cechy morfologiczne, a podstawowe różnice występujące między poszczególnymi metodami analitycznymi dotyczą przede wszystkim analizowanych pierwiastków, granic ich wykrywalności oraz wielkości i sposobu przygotowania próbki (Kunicki-Goldfinger 2020, s. 52). Inne istotne czynniki przy doborze metody pomiarowej i metody postępowania analitycznego to m.in. wymagana precyzja i dokładność oznaczeń, czułość i zakres oznaczalności metody, możliwość rozkładu i obróbki próbki (analiza niszcząca lub nieniszcząca), liczba oznaczeń, czas wykonywania analizy (Szczepaniak 2002, s. 37–38). Często do uzyskania zarówno informacji na temat składników głównych (ang. *major elements*), mniejszościowych (*minor*), jak i śladowych (*trace elements*) w danym szkłe niezbędne jest użycie kilku metod analitycznych<sup>5</sup>. Dla oznaczeń pierwiastków śladowych najlepsze jest stosowanie takiej metody, która będzie się charakteryzowała wysoką czułością pomiarów i jednocześnie możliwością uzyskania niskich granic wykrywalności dla wybranych analitów<sup>6</sup>.

---

<sup>5</sup> Por. tekst s. 272–273.

<sup>6</sup> Granica wykrywalności (limit detekcji; ang. *detection limit*) – najmniejsze stężenie lub ilość wykrywanego składnika w badanej próbce, przy którym można go jeszcze wykryć daną

Spośród wielu analitycznych problemów, które chcielibyśmy tu zasygnalizować, jednym z zasadniczych jest potrzeba zachowania nieinwazyjnego lub mikroniszczącego charakteru metody<sup>7</sup>. Ze względu na masę próbki i sposób jej wykorzystania metody analizy dzieli się na: makroanalizę (wymaga pobrania próbki o masie powyżej 10 mg) (*Makroanaliza* 2020), mikroanalizę (próbka poniżej 10 mg) i ultramikroanalizę (próbka poniżej 1 mg) (*Mikroanaliza* 2020). Z kolei ze względu na proces analizy wyróżnia się: metody jednopierwiastkowe, gdy każdy z pierwiastków jest określany w osobnym pomiarze, oraz wielopierwiastkowe, gdy kilka pierwiastków bądź wszystkie są określane w jednym pomiarze, co znacznie przyspiesza przebieg analizy.

Niezmiernie istotne jest też samo przygotowanie próbki do analizy (np. Hulanicki 2001, s. 15; Szczepaniak 2002, s. 22–26; por. też Staššiková-Štukovská 2018).

W końcu lat 80. XX wieku kwestionowano przydatność metod nieinwazyjnych (np. Dekówna 1992, s. 408); część badaczy (m.in. R.H. Brill oraz Valentin A. Galibin) za nadające się do porównań głównych składników szklotwórczych uznawała jedynie te, które pozwalały na ilościowe oznaczenie pierwiastków<sup>8</sup>. Od tego czasu, pomimo ogromnego rozwoju technologii analitycznej, pozostają wątpliwości co do porównywalności wyników analiz uzyskanych różnymi metodami (zob. niżej).

W różnych okresach do analiz składu chemicznego wyrobów szklanych miały zastosowanie m.in. metody wspomniane w tym tekście:

- AAS lub ASA (ang. *Atomic Absorption Spectrometry*) – atomowa spektrometria absorpcyjna;
- EPMA (ang. *Electron Probe Micro-Analysis*) – mikroanaliza rentgenowska;
- FP (ang. *Flame Photometry*) – fotometria płomieniowa;
- ICP-AES (ang. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) – atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie;

---

metodą z określonym prawdopodobieństwem; granica oznaczalności (ang. *quantification limit*) – najmniejsze stężenie lub ilość oznaczanego składnika w badanej próbce, przy których można jeszcze ten składnik oznaczyć daną metodą (Szczepaniak 2002, s. 19, 50–52).

<sup>7</sup> Analiza niszcząca, kiedy analizowana próbka ulega bezpowrotnie zniszczeniu w wyniku pomiaru, nieniszcząca, gdy próbka nie ulega zniszczeniu. Metody nieinwazyjne to metody, które są niedestrukcyjne dla badanej próbki.

<sup>8</sup> Analiza ilościowa dostarcza informacji o ilości określonego pierwiastka, a jakościowa polega jedynie na ustaleniu, które związki wchodzą w skład badanego tworzywa, bez określania ich ilości (Kealey, Haines 2005, s. 1; *Podstawy chemii* 2006, s. 96). Terminy: analiza jakościowa, półilościowa i ilościowa były często używane do początku XXI wieku (zob. m.in. Kierzek, Kunicki-Goldfinger, Małozewska-Bućko 2000, s. 166).

- ICP-MS (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) – spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną;
- LA-ICP-MS (ang. *Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*) – spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej;
- NAA (ang. *Neutron Activation Analysis*) – neutronowa analiza aktywności;
- SA (ang. *Spectral Analysis* lub *Spectrum Analysis*) – analiza spektralna;
- SEM-EDS (ang. *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectrometry*) – skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektrometrią dyspersji energii lub ze spektrometrią dyspersji długości fali – SEM-WDS (ang. *Wavelength-Dispersive X-Ray Spectrometry*);
- SSMS (ang. *Spark Source Mass Spectrometry*) – spektrometria masowa jonizacji iskrowej;
- XRF (ang. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*) – spektrometria fluorescencji rentgenowskiej.

Dla uwiarygodnienia rezultatów analiz wskazane jest korzystanie z odpowiednich materiałów odniesienia, tj. wzorców o znanym składzie, aby sprawdzić dokładność i precyzję analiz (np. *Historic England* 2018, s. 17). Wciąż jednak są one stosowane w zbyt małym zakresie<sup>9</sup>.

Uzyskiwane obecnie wartości analiz specjalistycznych, tzn. stężenia pierwiastków w badanych próbkach, najczęściej są wyrażane w procentach wagowych (ang. *weight percentage*, w skrócie wt%) lub w przypadku pierwiastków obecnych w ilościach śladowych – w częściach na milion (ang. *parts per million*, czyli ppm).

Prezentując wyniki prowadzonych badań archeometrycznych szkieł, należy informować m.in. o odmianie zastosowanej metody analitycznej<sup>10</sup>. Istotne są precyzyjny opis metody z podaniem warunków, w jakich przeprowadzono analizę, i dane o technicznych parametrach użytych sprzętów: o ustawieniach

---

<sup>9</sup> Zob. m.in. Purowski i in. 2012, s. 147. Poza szklami z amerykańskiego Corning Museum of Glass (The Corning Archaeological Reference Glasses A, B, C i D) – mającymi powszechne uznanie środowiska, mogącymi spełniać funkcję materiałów kontrolnych i wzorcowych – stosuje się obecnie m.in. materiały odniesienia (ang. *reference materials* – RM) przygotowane przez wiele innych laboratoriów, takie jak: Sheffield Nos 1, 3 i 9; CRM 4001, 4002, 4003; NIST 610 i 612 (zob. też Kunicki-Goldfinger 2020, s. 53; Szczepaniak 2002, s. 36–37), BCS-CRM 525.

<sup>10</sup> Np. XRF odmianę EDS charakteryzuje gorsza rozdzielczość i słabsza granica wykrywalności dla badanych pierwiastków, czasem o dwa rzędy niższa od odmiany WDS (np. Miazga 2017, s. 78).

instrumentalnych, warunkach pracy oraz parametrach pozyskiwania danych (por. np. Purowski, Syta, Wagner 2020, s. 766, tab. 3), w tym o odchyleniu standardowym<sup>11</sup> (ang. *Standard Deviation*, w skrócie StD lub SD).

Wskazane jest też badanie tej samej próbki różnymi metodami i porównywanie otrzymanych wyników<sup>12</sup>. Mogą się bowiem ujawniać różnice między stężeniami niektórych pierwiastków, np. w próbkach analizowanych w latach 90. XX wieku metodą EPMA i NAA różnica w stężeniu  $K_2O$  wynosiła nawet około 2%. W przypadku metody NAA wartości tego tlenku podawano jedynie w przybliżeniu, np. < 3,5% lub < 6% (por. Franá, Maštalka 1990, tab. 2, 5)<sup>13</sup>.

Jerzy Kunicki-Goldfinger ze współpracownikami (Kunicki-Golfinger i in. 1999, s. 32; s. 110, tab. 8), zestawiając wyniki różnych badań, stwierdza, że „rozbieżności między [...] wynikami świadczą z jednej strony o nieporównywalności wielu cytowanych w literaturze wyników badań otrzymywanych za pomocą różnych metod, z drugiej o możliwych niejednorodnościach mas szklanych”. W innej pracy badacz konstatuje, że „nie zawsze wyniki uzyskane przy użyciu

Tabela 1. Porównanie wyników średnich, maksymalnych i minimalnych uzyskanych dla 18 próbek szklanych paciorków z południowo-zachodniej Polski z epoki żelaza, analizowanych dwiema metodami – EPMA i LA-ICP-MS (wg Purowski i in. 2012, s. 155, tab. 4)

Table 1. Comparison of the average, maximum and minimum results obtained for 18 samples of Iron Age glass beads from south-western Poland, analysed using two methods: EPMA and LA-ICP-MS (according to Purowski et al. 2012, p. 155, Table 4)

Oxide (wt%)	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> †	MnO	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	CoO	CuO	BaO	TiO <sub>2</sub>	ZnO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>EPMA</i>														
Average* (n = 18 samples)	65.6	15.7	1.0	1.3	1.9	0.44	1.46	5.75	0.54	1.93	<LOD	<LOD	<LOD	0.41
Maximum	75.9	20.3	2.3	7.0	4.8	0.44	4.74	25.23	0.83	5.76	<LOD	<LOD	<LOD	0.43
Minimum	52.3	<LOD	<LOD	0.2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>LA-ICP-MS</i>														
Average (n = 18 samples)	63.6	16.3	0.9	1.4	1.1	0.09	0.84	2.87	0.10	0.63	0.02	0.16	0.02	0.05
Maximum	84.0	22.0	2.5	7.2	3.5	0.41	4.12	24.06	0.63	3.51	0.06	0.56	0.05	0.48
Minimum	52.5	0.8	0.1	0.4	0.2	0.009	<LOD	0.0002	<LOQ	0.0005	0.004	0.04	<LOD	<LOD

<sup>11</sup> Odchylenie standardowe to parametr, którego wartość jest miarą odtwarzalności; im jego wartość jest mniejsza, tym bardziej wyniki są skupione wokół wartości rzeczywistej i są bardziej precyzyjne (Szczepaniak 2002, s. 43).

<sup>12</sup> Spośród polskich archeologów czyni to m.in. Tomasz Purowski (Purowski i in. 2012, tab. 4; Purowski 2019, ryc. 4.5). Wyniki analiz metodami EPMA i LA-ICP-MS dla składników głównych są raczej spójne (por. też tab. 1).

<sup>13</sup> Największe różnice w stężeniach  $K_2O$  wykryte metodą EPMA i NAA widać na przykładzie próbki oznaczonej numerem 23: 0,39% – EPMA, < 3,5% – NAA (Purowski 2012, s. 145, przyp. 104).



różnych metod analitycznych są w pełni porównywalne, a praca nad takimi zbiorami danych jest wyjątkowo trudna” (zob. Kunicki-Goldfinger 2020, s. 53).

Analizy ilościowe, m.in. AAS, EPMA, FP, SA, SEM-WDS i SEM-EDS, dobrze służą zabiegom klasyfikacyjnym i interpretacyjnym, dotyczącym głównych składników szkłotwórczych oraz środków barwiących, odbarwiających i mączących (w ramach analizy podstawowej). Z kolei analizy takie jak NAA, ICP-MS, LA-ICP-MS, SSMS i wiele innych pozwalają na wykrycie stężeń pierwiastków ultraśladowych, czyli występujących w próbkach w wyjątkowo małych ilościach, oraz na charakterystykę izotopową szkieł. W związku z tym z metodycznego punktu widzenia najkorzystniejsze jest prowadzenie dwuetapowego modelu badań, co jest coraz częściej praktykowane. Główne (podstawowe) składniki są wykrywane i określane przy użyciu jednej techniki („mniej czulej”), np. SEM-EDS lub EPMA, natomiast pierwiastki śladowe – za pomocą innej („bardziej czulej”), np. LA-ICP-MS<sup>14</sup>. Taka sekwencja badań prowadzi do pełniejszego rozpoznania szkieł. W ostatnich latach do badań zarówno pierwiastków mniejszych, jak i śladowych niektórzy badacze stosują metodę LA-ICP-MS, która staje się coraz bardziej popularna.

## METODY KLASYFIKACJI I INTERPRETACJI WYNIKÓW ANALIZY PODSTAWOWEJ

Metody klasyfikacji i interpretacji wyników analizy głównych składowych (ang. *Principal Component Analysis* – PCA) szkieł zabytkowych są zróżnicowane. Można je umownie podzielić na: metody chemiczno-technologiczne, metody matematyczno-statystyczne („mechaniczne” i „rozumowane”) oraz metody mieszane, w tym badania wielowariantowych korelacji.

### *Metody chemiczno-technologiczne*

Badacze od ponad 100 lat próbowali zrekonstruować receptury, zwane też technologiami, stosowane w dziejach szklarstwa (np. Dekówna 1980, s. 36; Stawiarska 1984, s. 22)<sup>15</sup>. Posługiwano się przy tym porównaniami stężeń głównych

---

<sup>14</sup> Porównanie przydatności metod SEM/EDS i LA-ICP-MS (zob. np. Wagner i in. 2008, s. 417, tab. 1).

<sup>15</sup> Właściwe przepisy podające proporcje między określonymi surowcami wprowadzanymi do zestawu są znane jedynie ze źródeł pisanych, głównie średniowiecznych oraz późniejszych traktatów szklarskich.



i niektórych mniejszościowych pierwiastków określanych odpowiednio jako *major* i *minor*. Do składników głównych, szklotwórczych zalicza się: krzemionkę (Si), glin (Al), sód (Na), potas (K), wapń (Ca), magnez (Mg), ołów (Pb), bar (Ba) i bor (B) (Galibin 2001, s. 25). Pierwiastki te stanowiły i nadal stanowią podstawę dalszych klasyfikacji szkieł, w tym charakterystyk użytych surowców. Dzięki pracom wielu badaczy, m.in. Bernharda Neumanna (Neumann 1927), Williama E.S. Turnera (Turner 1954; 1956), Earle'a R. Caley'a (Caley 1962), E.V. Sayrego i Raya W. Smitha (Sayre, Smith 1961), a także Michaila A. Bezborodova (Bezborodov 1969) i Julii L. Szczapowej (Szczapowa 1973; 1990; 1998), znane są od dawna zasadnicze technologiczne różnice między szklami z różnych epok.

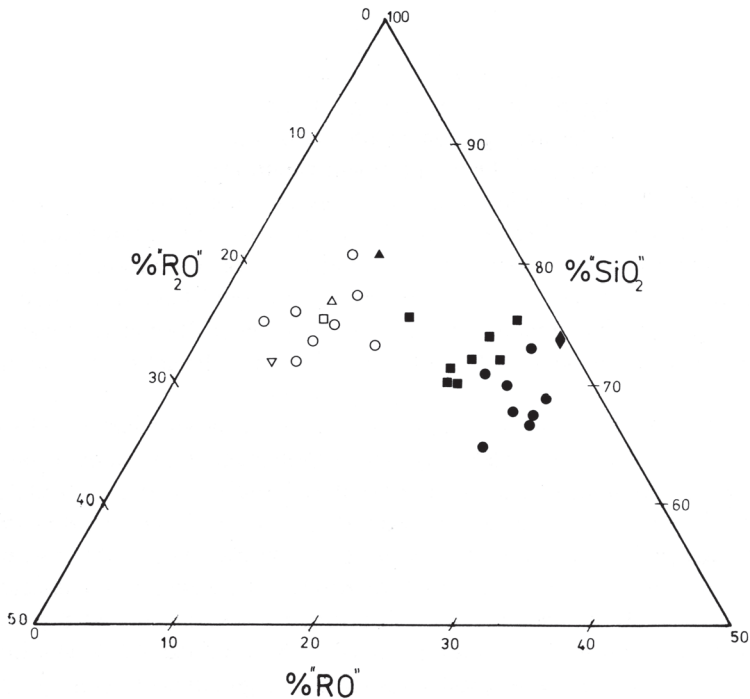
Odmienności te badacze próbowali określić, stosując tzw. potrójny diagram (ang. *ternary diagram*) w formie trójkąta równobocznego w celu porównania podstawowych składników. Współrzędnymi są tu trzy grupy tlenków: grupa  $\text{SiO}_2$  – tlenki kwaśne, grupa  $\text{R}_2\text{O}$  – topniki (tlenki metali alkalicznych oraz ołów) oraz grupa RO – stabilizatory (tlenki metali ziem alkalicznych)<sup>16</sup> (ryc. 1). Wzajemne proporcje tych grup składników determinują jednocześnie właściwości chemiczne i fizyczne szkła (Kunicki-Golfinger 2020, s. 19). *Ternary diagram* został użyty już w latach 20. XX wieku<sup>17</sup>. Wielu badaczy często nadal go stosuje do porównań, nie tylko składników głównych<sup>18</sup>. Jest też wykorzystywany np. do ustalenia proporcji między głównymi składnikami w szklach alkalicznych i ołowiowych (ryc. 2a–b).

W przyjmowanej przez większość badaczy systematyce technologicznej szkieł zabytkowych pierwszy stopień podziału stanowią receptury główne: sodowa (tzw. antyczna), potasowa i ołowiowa. Trzy pierwsze stopnie klasyfikacji szkieł dobrze oddaje schemat proponowany przez Marię Dekównę (Dekówna 2005, ryc. 8). Drugi stopień podziału stanowią odmiany receptur głównych, trzeci zaś – typy chemiczne szkieł (ryc. 3). Taki trzyetapowy system stosują przede wszystkim badacze wschodnio- i środkowoeuropejscy.

<sup>16</sup> Wacław Nowotny (Nowotny 1963, s. 17, tab. 2–1) do grupy  $\text{R}_2\text{O}$  zalicza m.in. tlenki sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) i potasu ( $\text{K}_2\text{O}$ ), do RO – tlenki wapnia (CaO), magnezu (MgO), cynku (ZnO) i baru (BaO), a do grupy  $\text{SiO}_2$  – krzemionkę, tlenki glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), boru ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) i cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ). Rozkład współrzędnych wymaga, aby suma tlenków sprowadzała się do 100%. Natomiast V.A. Galibin uważa, że uwzględnianie zbyt dużej liczby technologicznych dodatków w grupie RO zaciemnia obraz (Galibin 2001, s. 63).

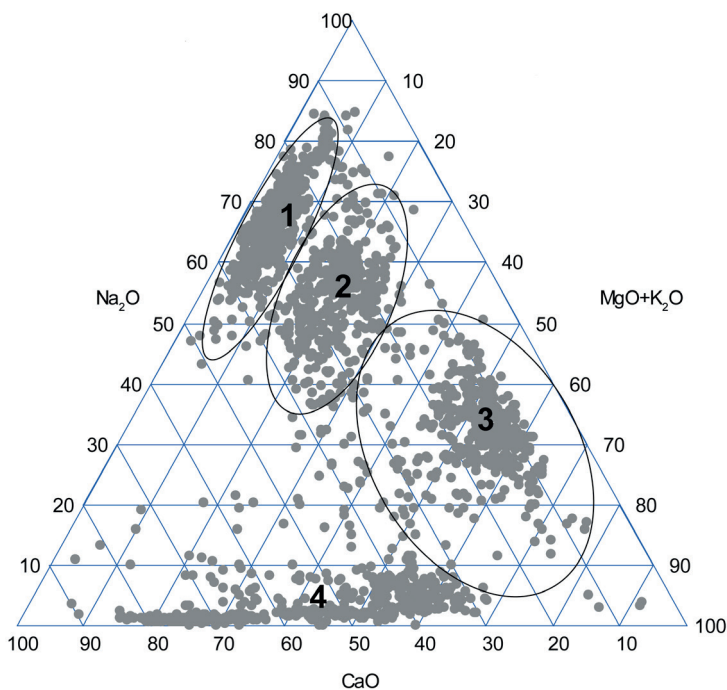
<sup>17</sup> Neumann 1927, s. 963–967.

<sup>18</sup> Np. w pracy pod redakcją K. Janssensa z 2013 roku *ternary diagram* użyty został wielokrotnie (zob. *Modern Methods* 2013). Jest stosowany również do badań archeometrycznych ceramiki (por. np. Pollard, Heron 2008, fig. 4.1; 4.9).



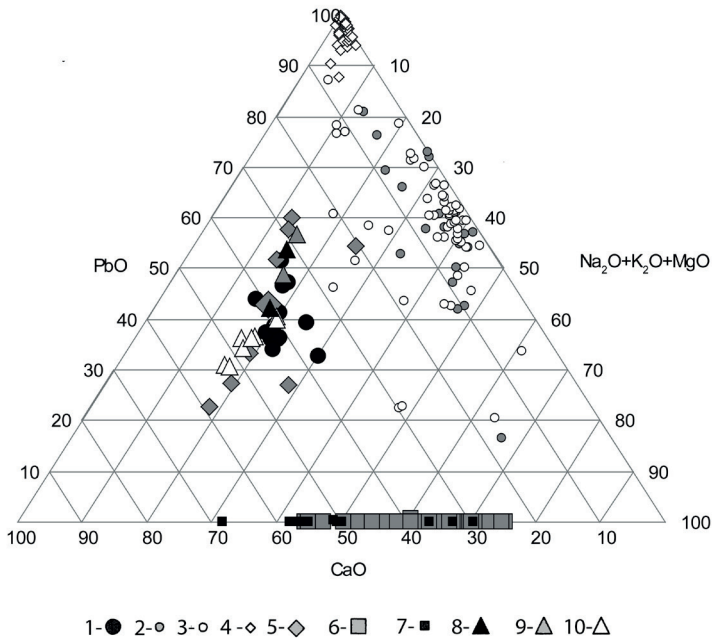
Ryc. 1. Diagram potrójny zastosowany do porównań szkieł z Meare i Glastonbury Lake Villages z epoki żelaza: grupa R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; RO = ZnO + MnO + CuO + MgO + CaO + PbO; SiO<sub>2</sub> = SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1 - żółte paciorki; 2 - żółta dekoracja; 3 - bezbarwne tło; 4 - biała dekoracja; 5 - przezroczyste zielone tło; 6 - przezroczyste niebieskie tło (wg Henderson, Warren 1981, fig. 3)

Fig. 1. Ternary diagram used for comparing Iron Age glassware with that from Meare and Glastonbury Lake Villages: group R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; RO = ZnO + MnO + CuO + MgO + CaO + PbO; SiO<sub>2</sub> = SiO<sub>2</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1 - yellow beads; 2 - yellow decoration; 3 - colourless background; 4 - white decoration; 5 - transparent green background; 6 - transparent blue background (according to Henderson, Warren 1981, fig. 3)



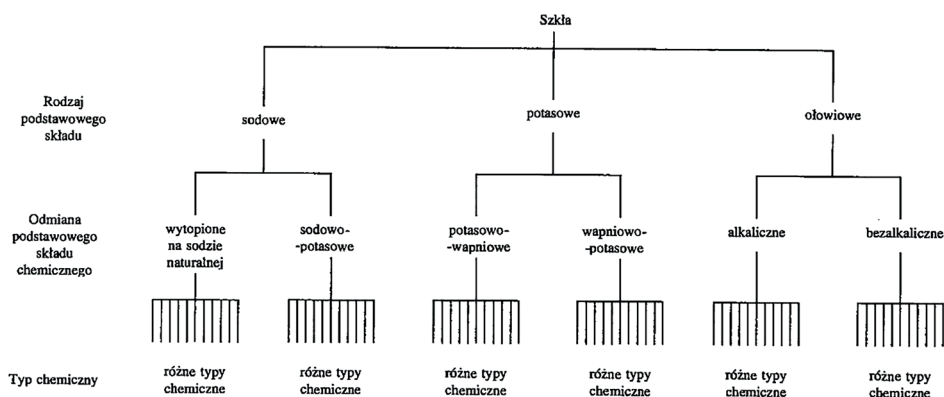
Ryc. 2a. Potrójny diagram obrazujący podział szkieł na główne grupy chemiczne z wykorzystaniem relacji między Na<sub>2</sub>O a CaO oraz między MgO + K<sub>2</sub>O: grupa 1 – szkła z sody mineralnej sodowo-wapniowe z epoki żelaza, starożytności, wczesnego średniowiecza oraz współczesne; grupa 2 – szkła popiołowe sodowo-wapniowe z epoki środkowego i późnego brązu (egipskie, mykeńskie i mezopotamskie) oraz z późnego średniowiecza; grupa 3 – szkła mieszane sodowo-potasowe oraz szklisty fajans z późnej epoki brązu (typ Frattesina); grupa 4 – szkła leśne z popiołów roślinnych, potasowo-wapniowe średniowieczne (wg Gratuze 2013, s. 317, fig. 5.1.4)

Fig. 2a. Ternary diagram showing the classification of glass into the major chemical groups, using the relationship between Na<sub>2</sub>O and CaO and between MgO + K<sub>2</sub>O: group 1 – soda-lime glass from the Iron Age, Antiquity, Early Mediaeval and Modern Times; group 2 – soda-lime silica glass from the Middle and Late Bronze Ages (Egyptian, Mycenaean and Mesopotamian) and the Late Middle Ages; group 3 – mixed soda-potash glass, and late Bronze Age glassy faience (Frattesina glass type); group 4 – forest glass from wood ash, mediaeval potash-lime glass (according to Gratuze 2013, p. 317, fig. 5.1.4)



Ryc. 2b. Potrójny diagram z wykorzystaniem relacji między PbO, CaO oraz  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}$  w szkłe gładzików ołowiowych, masy szklanej z Melle i innych średniowiecznych szkieł ołowiowych: 1 – gładziki ołowiowe z Francji; 2 – wczesne alkaliczne szkła ołowiowe; 3 – późne alkaliczne szkła ołowiowe; 4 – szkła ołowiowe; 5 – masa szklana z Melle, Francja; 6 – francuskie i europejskie wapienie; 7 – gładziki ze szkła potasowego; 8 – gładziki z Nowogrodu; 9 – gładziki z Haithabu; 10 – gładziki z Yorku (wg Gratuze 2013, s. 330, fig. 5.1.12)

Fig. 2b. Ternary diagram using the proportions of PbO, CaO and  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}$  in lead glass smoothers, in glass slag from Melle and other mediaeval lead glass: 1 – lead glass smoothers from France; 2 – early alkaline lead glass; 3 – late alkaline lead glass; 4 – lead glass; 5 – glass slag from Melle, France; 6 – French and European lime; 7 – potash glass smoothers; 8 – Novgorod smoothers; 9 – Haithabu smoothers; 10 – York smoothers (according to Gratuze 2013, p. 330, fig. 5.1.12)



Ryc. 3. Schemat trzech pierwszych stopni klasyfikacji cech podstawowego składu chemicznego szkła (wg Dekówna 2005, po s. 19, ryc. 8)

Fig. 3. Diagram showing the first three levels in the classification of the characteristics of the basic chemical composition of glass (according to Dekówna 2005, ff. p. 19, fig. 8)

Problemy z interpretacją wyników analiz występują przede wszystkim na poziomie podziału drugiego i trzeciego – na odmiany i typy szkieł. Wynikają one z braku ogólnie przyjętych i powszechnie obowiązujących wartości progowych poszczególnych komponentów, które pozwoliłyby na jednoznaczne przypisanie danego szkła do określonej grupy (por. Kunicki-Golfinger 2020, s. 65). Autorzy wprawdzie starają się podać zakresy ich zawartości, lecz w praktyce są one uznawane przez niewielkie zespoły badaczy zajmujących się szkłem z wąskich przedziałów terytorialnych i chronologicznych (Kunicki-Goldfinger, Pańczyk 2016, s. 30). Przyjmowane granice stężeń pierwiastków o recepturalnym znaczeniu: sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), potasu ( $\text{K}_2\text{O}$ ), ołowiu ( $\text{PbO}$ ), wapnia ( $\text{CaO}$ ), magnezu ( $\text{MgO}$ ) i glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) są rozmaite i często nieostre. Na przykład granica zawartości  $\text{K}_2\text{O}$ , stanowiąca podstawę podziału szkieł antycznych na dwie odmiany – sodową (mineralną) i popiołową, jest różnie wyznaczana – między 1,3% a 2% (przy określonym stosunku tlenków sodu i potasu równym lub większym niż 13 : 1, zob. Stawiarska 2017, s. 226, tam dalsza literatura)<sup>19</sup>.

<sup>19</sup> Z podziałami tymi łączy się szereg bardzo dyskusyjnych problemów technologicznych. Według R.H. Brilla (Brill 1988, s. 264–266) oraz V.A. Galibina (Galibin 2001, s. 65) receptura „antyczna” była dwuskładnikowa, nie istniała zaś receptura trzyskładnikowa (jak sądzi m.in.

Podobne problemy dotyczą np. podstaw rozróżnienia szkieł potasowych i wapniowych wytwarzanych w Europie Środkowej w dobie nowożytnej (np. Kunicki-Golfinger 2020, s. 65–66)<sup>20</sup>.

Szeroko dyskutowane są również zasady wydzielenia odmian i typów chemicznych szkieł ołowiowych. Przyjmowano, że PbO determinuje odmianę i typ chemiczny szkła wówczas, gdy surowiec ołowiowy dodano do zestawu jako składnik recepturowy (Dekówna 2000, s. 188, przyp. 7). Zasada ta, jak się wydaje, powinna dotyczyć przede wszystkim wydzielenia receptury głównej – ołowiowej. Inaczej powinno się traktować ten składnik, gdy pełni jedynie funkcję dodatku technologicznego ułatwiającego barwienie<sup>21</sup>, inaczej zaś, gdy stanowi element szklotwórczy. Tak jest w przypadku szkieł ołowiowych wczesnośredniowiecznych<sup>22</sup> oraz późniejszych<sup>23</sup>. Warto tu wspomnieć, że według norm współczesnej technologii za ołowiowe uznaje się szkła zawierające tlenek ołowiu w ilości ponad 18% (*Szkło ołowiowe* 2020)<sup>24</sup>. Klasyfikację szkieł ołowiowych można uznać za najslabiej obecnie opracowaną (Dekówna 1980, s. 282–283; 2015) mimo licznych prób podejmowanych w tym kierunku<sup>25</sup>.

---

J.L. Szczapowa). Receptury: mezopotamska, sasanidzka i islamska utworzone były z zestawu: bryły kwarcu oraz popiół roślin, natomiast elamska, hellenistyczno-rzymska i bizantyjska powstały z zestawu, w skład którego wchodziły natron i piasek zawierający wapń.

<sup>20</sup> Być może różnice te są związane m.in. ze wzrastającą dokładnością oznaczeń i możliwością prowadzenia pomiarów ilościowych dla coraz niższych zawartości analitów.

<sup>21</sup> Np. w starożytności i we wczesnym średniowieczu przy wytwarzaniu ozdób oprócz środków barwiących dodawano ołów, na ogół w kilkuprocentowych stężeniach (zob. m.in. Galibin 2001, s. 29).

<sup>22</sup> Niektóre europejskie szkła z tego okresu zawierają znaczne stężenia PbO (70–75%). Oliver Mecking te bezalkaliczne szkła nazywa wysokoolowiowymi (*high-lead glass*) (Mecking 2013, s. 646 n.). Pozostałe pięć grup szkieł ołowiowych, cechujących się niższą zawartością PbO (średnio od 24,9 do 52,37%), w tym wydzielony przez badacza nowy typ szkła – środkowoeuropejskie ołowiowo-popiołowe (*Central-European lead-ash glass*), to *de facto* szkła odmiany alkalicznej, różniące się m.in. stosunkiem CaO do K<sub>2</sub>O (Mecking 2013, s. 649, tab. 5).

<sup>23</sup> Np. w wyrobach średniowiecznych zawartość PbO wynosi powyżej 50% (mołowych) (Kunicki-Goldfinger, Pańczyk 2016, s. 30). W angielskich szklach ołowiowych (*lead glass*) z końca XVII i XVIII stulecia był jednym z istotnych komponentów, o udziale od 25% do około 40% wagowych (Dungworth, Brain 2013, s. 577). W krajach Europy Środkowej od końca XVII wieku PbO był charakterystycznym składnikiem niektórych zestawów na szkło bezbarwne (por. Kunicki-Goldfinger 2020, s. 62).

<sup>24</sup> Natomiast wytwarzane obecnie szkła ołowiowe kryształowe cechują się zawartością PbO w granicach 24–28% (Nowotny 1985, s. 82).

<sup>25</sup> Maria Dekówna przyjmuje inne kryteria podziału (wartości graniczne stężeń głównych składników) dla wczesnośredniowiecznych szkieł receptury ołowiowej, inne dla receptury

Według niektórych badaczy określone granice stężeń elementów szkłotwórczych warunkują wprowadzenie owych składników do nazwy typu chemicznego szkła<sup>26</sup>. Dość skomplikowany system wydzielenia typów i podtypów szkieł sodowych, z podaniem granic stężeń, prezentuje m.in. V.A. Galibin (Galibin 2001, tab. 29)<sup>27</sup>.

Od ponad 20 lat, po dokonaniu zasadniczego podziału na receptury główne, zamiast typów chemicznych (w ujęciu J.L. Szczapowej, M. Dekówny i innych badaczy) szkła grupowane są ze względu na niskie, średnie bądź wysokie stężenie określonych tlenków głównych. Wydzielane są m.in.: LMG – szkła niskomagnezowe (*Low Magnesium Glasses*), HMG – szkła wysokomagnezowe (*High Magnesium Glasses*), LMHK – szkła niskomagnezowe wysokopotasowe (*Low Magnesium High Potassium Glasses*), LMMK – szkła niskomagnezowe średniopotasowe (*Low Magnesium and Medium Potassium*). Szkła są też grupowane według stężeń niektórych domieszek piasku, np. HA – wysokoglinowe (*High Alumina*), HIMT – wysokożelazowo-manganowo-tytanowe (*High Iron Manganium Titanium*)<sup>28</sup>. Podobne charakterystyki szkieł są również wprowadzane ostatnio przez polskich autorów<sup>29</sup>.

Wskazane wyżej podziały nie zawsze jednak są konsekwentnie stosowane i w efekcie czasem są niezrozumiałe; jak się wydaje, wymagałyby systemowego uporządkowania w ramach poszczególnych receptur głównych<sup>30</sup>, zwanych także

---

sodowej (antycznej). Różne są także granice stężeń w przypadku szkieł ołowiowych odmiany bezalkalicznej i odmiany alkalicznej. Główne różnice widoczne są w granicznych zawartościach PbO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O i CaO (Dekówna, Purowski 2019, s. 238–239). W tej ostatniej pracy autorzy przyjmują nieco inne niż w *Principes...* granice stężeń dla PbO (tzn. 3%) (Dekówna, Purowski 2019, s. 238).

<sup>26</sup> Dla szkieł antycznych: K<sub>2</sub>O – od 1,3%, CaO – od 4%, MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – od 2% (zob. Szczapowa 1973). Według autorów publikacji *Principes...* (*Principes* 2002, s. 190, tab. 2) minimalne stężenia składników szkłotwórczych w szklach krzemianowych, które można uwzględnić przy określaniu typów, wynoszą: 3% dla Na<sub>2</sub>O, 4% dla K<sub>2</sub>O, 3% dla CaO, 2% dla MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 5% dla PbO.

<sup>27</sup> Wydaje się, że jest on skonstruowany głównie na potrzeby klasyfikacji ogromnego zbioru szkieł (około 10 tysięcy wyników analiz) prezentowanych w Katalogu.

<sup>28</sup> Np. Freestone, Ponting, Hughes 2002; Foy i in. 2003; Henderson 2013, s. 95.

<sup>29</sup> Maria Dekówna zauważa, że „odnotowujemy przenoszenie do polskiej praktyki badawczej nowych kryteriów interpretacji wyników analiz składów chemicznych, zaproponowanych przez niektórych naukowców zachodnioeuropejskich” (Dekówna 2017, s. 83).

<sup>30</sup> Na przykład szkła receptury sodowej (antycznej) można by podzielić na LKMG (sodowe mineralne) i HKMG (popiołowe), nie byłaby to jednak precyzyjna ich klasyfikacja. Tak definio- wanej klasyfikacji nie stosują np. badacze amerykańscy, choć operują określeniami: *high* K<sub>2</sub>O, *high* MgO (np. Brill 1992).



umownie przez niektórych badaczy „rodzinami” chemicznych kompozycji (ang. *chemical compositional families*)<sup>31</sup>.

Pojęciami „niski” i „wysoki” w sposób konsekwentny operują m.in. krajowi badacze, wydzielając odmiany średniowiecznych i nowożytnych szkieł potasowych: wysokoalkalicznych (czyli potasowo-wapniowych) i niskoalkalicznych (czyli wapniowo-potasowych) (np. Mucha 2000, s. 261; Ciepela, Stawiarska 2005), zamiast stosowanego często przez zagranicznych badaczy podziału na: LLHA – niskowapniowe wysokoalkaliczne (*Low-Lime High Alkali*) i HLLA – wysokowapniowe niskoalkaliczne (*High-Lime Low-Alkali*) (Kunicki-Goldfinger 2020, s. 72).

Do dalszych porównań szkieł i ich grupowania służą różne wskaźniki, m.in. proporcje głównych składników, najczęściej par niektórych elementów (zwłaszcza  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  itd.), które stosuje większość badaczy, m.in. R.H. Brill. Przedstawia się je w formie wykresów rozrzutu dwóch zmiennych<sup>32</sup>. Czasem wprowadzane są przy tym skomplikowane wyróżniki, np. relacje  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO})$  do  $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO})$  stosowane do porównań szkieł *Façon de Venise* (np. Šmit 2013, s. 171, fig. 2.3.9).

Schemat zaproponowany przed laty przez J.L. Szczapową (Szczapowa 1973) do porównań szkieł rozbudowały M. Dekówna (np. 1980; 2017, s. 81, tab. 1) i Teresa Stawiarska (1988; 1993), wprowadzając coraz więcej parametrów (ryc. 4). Metody te zostały poddane krytyce przez V.A. Galibina, który uznał, że nie oddają one rzeczywistych, technologicznych różnic między szklami i mają zbyt teoretyczny charakter (Galibin 2001, s. 64–66)<sup>33</sup>. Zdaniem tego badacza dotyczy to m.in. wydzielanych norm recepturowych, tzn. stosunku sumy al-

<sup>31</sup> R.H. Brill i Paul D. Fullagar (2012, s. 621–622) uwzględniają kompozycyjne rodziny szkieł zabytkowych z całego świata: sodowo-wapniowe z natronem, sodowo-wapniowe popiołowe, wysokoborowe sodowo-wapniowe, wysokoglinowe (indyjskie), ołowiowo-borowe (chińskie), potasowo-krzemionkowe (azjatyckie), potasowo-wapniowe (europejskie okienne) i inne (np. centralnoazjatyckie).

<sup>32</sup> Liczne wykresy prezentujące relację dwóch różnych tlenków, np.  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , uzyskane metodami XRF i SEM-EDS zostały wykorzystane np. w publikacji poświęconej szklom z XVI–XVIII wieku z regionu środkowego Dunaju (Sedláčková i in. 2016, s. 231 n.). Analiza relacji tych składników w znaleziskach czeskich oraz w innych szklach, głównie z Europy Środkowej, pozwoliła na charakterystykę chemiczną wyrobów w wyróżnionych okresach, w tym poszczególnych grup funkcjonalnych.

<sup>33</sup> Badacz szczególnie krytycznie odnosi się do wydzielenia aż 68 typów szkieł, a także do norm recepturowych, które jego zdaniem nie oddają realnie stosowanych receptur.

Przedmiot	paciorek	paciorek	paciorek	paciorek
Nr inw.	399/2	400	436/1	196
Próbka	osnowa	osnowa	osnowa	osnowa
Nr próbki	30	35	14	37
Symbol	□	■	—	▬
L.p.	1	2	3	4
Składniki				
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	□32,63	■26,32	-28,63	▬ 39,93
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	□17,49	■16,39	-15,41	□17,19
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CaO+MgO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	□75,29	■82,71	-84,30	▬ 80,40
(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CaO+MgO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	□4,30	■5,05	■5,47	□4,68
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	□68,28	■75,35	■76,28	71,16
(SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	□3,90	■4,60	■4,95	■4,14
CaO/MgO	□9,62	■11,47	-23,30	▬ 13,22
CaO+MgO	□7,01	□7,36	-8,02	▬ 9,24
(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)/(CaO+MgO)	□2,50	■2,23	-1,92	-1,86
SiO <sub>2</sub> /(CaO+MgO)	□9,43	■8,59	□9,16	■7,38
K <sub>2</sub> O/(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) x 100%	□2,97	■3,66	-3,37	□2,44
MgO/(CaO+MgO) x 100%	□9,42	■8,02	-4,11	▬ 7,03

Ryc. 4. Proporcje i sumy głównych składników szklotwórczych we wczesnośredniowiecznych szklach sodowo-wapniowo-glinowo-krzemowych z Janowa Pomorskiego: kolorem jasnoszarym oznaczono wskaźniki opracowane przez J.L. Szczapową, kolorem ciemnoszarym – przez M. Dekównę, a czarnym – przez T. Stawiarską (wg Dekówna 2017, s. 81, tab. 1)

Fig. 4. Proportions and sums of the main glass-forming components in early mediaeval soda-lime-aluminium-silica glass from Janów Pomorski: the indicators developed by J.L. Szczapowa are marked in light grey, by M. Dekówna – in dark grey, and by T. Stawiarska – in black (according to Dekówna 2017, p. 81, Table 1)

kaliów (grupa R<sub>2</sub>O) do sumy pierwiastków ziem alkalicznych (grupa RO)<sup>34</sup>. Tylko częściowo można się zgodzić z taką opinią (zob. też tekst s. 303).

Wiele uwagi badacze poświęcają również odbarwiaczom, środkom barwiącym i mączącym, nazywanym przez niektórych autorów dodatkami technologicznymi (Galibin 2001, s. 24 n.). Ich celowe wprowadzanie do zestawu w określonych stężeniach także jest przedmiotem klasyfikacji i interpretacji. Takimi istotnymi składnikami są np. mangan (Mn) i antymon (Sb) używane do odbarwiania szkieł w okresie rzymskim oraz będące podstawą porównań (zob. Stawiarska 2014, ryc. 4, 33, 37). Wiele prac poświęcono różnym barwnikom stosowanym w różnych okresach, począwszy od starożytnego Egiptu po wiek XIX, np. związkom kobaltu (Co) używanym chociażby do barwienia szkieł niebieskich z XIII–XIX wieku z Czech (Zlámálová Cílová i in. 2021) bądź

<sup>34</sup> Szczapowa 1990, s. 94, tab. 1. Autorka dla szkieł ołowiowych operuje stosunkiem 1,6 R<sub>2</sub>O/RO.

tlenkom manganu (Mn) i żelaza (Fe) wykorzystywanym m.in. do barwienia czarnych szkieł rzymskich (Cagno i in. 2013, s. 369–385). Analitycznie badane są też ornamenty zdobiące cenne naczynia szklane, np. dekoracja malowana na rzymskim pucharze z Lubieszewa (Greiff, Schuster 2008).

W poszukiwaniu nowych sposobów grupowania szkieł obserwuje się rosnącą popularność metod statystycznych.

### *Metody matematyczno-statystyczne*

Wprowadzenie do analizy szkieł zabytkowych technik nieinwazyjnych pociągnęło za sobą nowy sposób interpretacji wyników za pomocą szeroko stosowanych metod matematycznych. Do podziału zbioru szkieł na podzbiory (kategorie) zaczęto wykorzystywać algorytm grupowania danych (ang. *clustering algorithm*) stanowiący zmodyfikowaną średnią arytmetyczną, za pomocą której porównuje się kolejno między sobą pierwiastki we wszystkich badanych próbkach. Podstawowa różnica między wyżej omówioną klasyfikacją chemiczno-technologiczną a matematycznym grupowaniem polega na tym, że to ostatnie w zasadzie „nie etykietuje”, czyli nie klasyfikuje zbioru<sup>35</sup>.

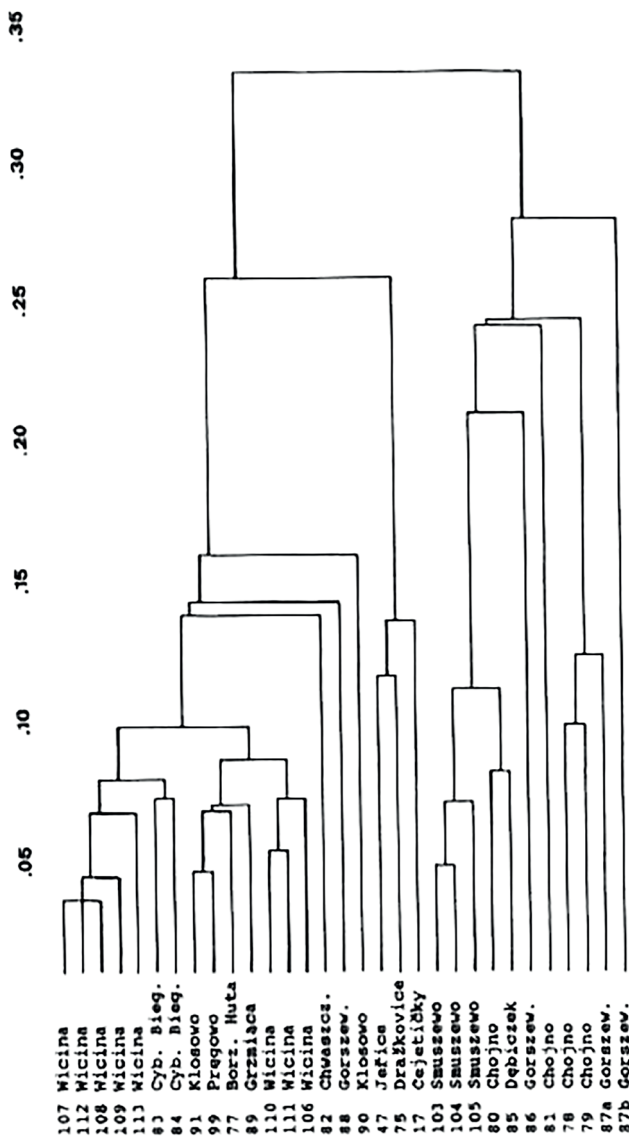
Algorytm grupowania (opisywany także jako *multiple classification*) został użyty w latach 90. XX wieku, m.in. w badaniach szkieł z epoki brązu i wcześniejszej epoki żelaza z terenu Polski (Franá, Maštalka 1990, s. 48 n.). Zdaniem autorów tego opracowania uzyskane metodą NAA<sup>36</sup> wyniki analiz głównych pierwiastków utrudniały użycie do porównań wcześniej omówionych metod chemiczno-technologicznych. *Clustering algorithm* posłużył do wydzielenia grup i podgrup badanego zbioru, a jego wynikiem był prezentowany dendrogram<sup>37</sup> (ryc. 5).

Przydatność algorytmu grupowania została szybko poddana krytyce. Mike Baxter stwierdził, że lepsze wyniki daje stosowanie wielowariantowych korelacji (Baxter 1992, s. 267). Inni badacze, m.in. V.A. Galibin (Galibin 2001, s. 63), uznali, że użycie tego algorytmu i obrazujących go dendrogramów jest korzystne tylko w przypadku małych zbiorów. Gdy liczba wyników analiz podlegających grupowaniu jest duża (rzędu kilkuset), dendrogram staje się nieczytelny.

<sup>35</sup> Rządca 2003/2004, s. 10.

<sup>36</sup> Zwraca na to uwagę również T. Purowski (2012, s. 46).

<sup>37</sup> Metody matematyczno-statystyczne Natalie Venclová nazywa matematyczno-fizycznymi (*mathematical-physical*) (Venclová 1990, s. 123).



Ryc. 5. Zastosowanie algorytmu grupowania w formie dendrogramu do interpretacji wyników analiz szkieł z epoki brązu i wczesnej epoki żelaza (wg Frána, Maštalka 1990, s. 54, fig. 2)

Fig. 5. Application of the clustering algorithm in the form of a dendrogram to interpret the results of the analysis of glass from the Bronze Age and Early Iron Age (according to Frána, Maštalka 1990, p. 54, fig. 2)

Już wkrótce pojawiły się próby wprowadzenia algorytmu grupowania przy odpowiednim doborze wskaźników (cech, atrybutów), zgodnym z rygorami technologii szkła. Taki model użyto np. podczas analizy szkieł wczesnośredniowiecznych ze Słowacji analizowanych metodą AAS (Staššiková-Štukovská, Plško 1997). Jako wskaźniki do porównań przyjęto po dwie wartości głównych składników: PbO, MgO, K<sub>2</sub>O i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (np. K<sub>2</sub>O większe i mniejsze niż 1%)<sup>38</sup>. W wyniku wprowadzenia podwójnego *clustering algorithm* można było stwierdzić, że spośród 16 możliwych kombinacji stężeń czterech uwzględnionych tlenków, w badanym zbiorze zaistniały jedynie cztery kombinacje określone jako klasy chemiczne, które zostały oznaczone symbolami: A, B, C i D (tab. 2).

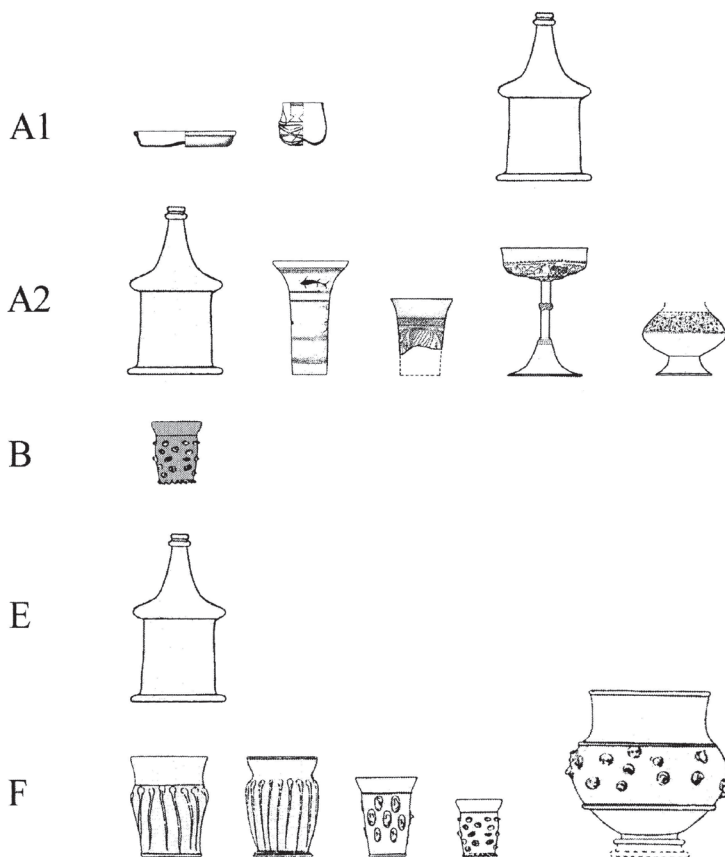
Tabela 2. Zastosowanie metod matematyczno-statystycznych do grupowania szkieł wczesnośredniowiecznych z cmentarzyska w miejscowości Borovce, Słowacja (wg Staššiková-Štukovská, Plško 1997, s. 269–270)

Table 2. Application of mathematical and statistical methods to grouping early mediaeval glass artefacts from a cemetery in Borovce, Slovakia (according to Staššikowska-Štukovská, Plško 1997, pp. 269–270)

Metoda porównań			
Wybrane pierwiastki szklotwórcze	Przyjęte wskaźniki	Przyjęte wartości tlenków	
		1	2
PbO		> 50%	< 50%
MgO	procentowa zawartość MgO w stosunku do sumy tlenków wapnia i magnezu (CaO + MgO)	> 1%	< 1%
K <sub>2</sub> O	procentowa zawartość K <sub>2</sub> O w stosunku do sumy alkaliów (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	> 1%	< 1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	procentowa zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w stosunku do sumy krzemionki i tlenku glinu (SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	> 2%	< 2%
<b>Uzyskane wyniki – klasy chemiczne szkieł</b>			
A: Na <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O-CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>			
B: Na <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O-CaO-MgO-SiO <sub>2</sub>			
C: Na <sub>2</sub> O-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>			
D: PbO-SiO <sub>2</sub>			

<sup>38</sup> Jeśli chodzi o stężenie MgO, jest ono liczone jako procentowa zawartość w stosunku do sumy tlenków wapnia i magnezu, podobnie K<sub>2</sub>O – w stosunku do sumy alkaliów, a także Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – w stosunku do sumy krzemionki i tlenku glinu.

Zastosowanie algorytmu grupowania, z uwzględnieniem zasad funkcjonowania systemów szklotwórczych, zbliża ową metodę do wcześniej omówionych, chemiczno-technologicznych metod interpretacji wyników analiz szkieł. Z podobnych metod korzystają również badacze czescy, m.in. Eva Černá i Kateřina Tomková (Černá, Tomková 2017) (ryc. 6).



Ryc. 6. Typy naczyń z IX–XIII wieku z Czech reprezentujące różne grupy i odmiany chemiczne szkieł: A1 – szkło z sodą mineralną; A2 – szkło popiołowe; B – szkło ołowiowe; E – szkło mieszane alkaliczne; F – szkło leśne (wg Černá, Tomková 2017, s. 199, fig. 7)

Fig. 6. Types of glass vessels from the 9<sup>th</sup>–13<sup>th</sup> centuries from Bohemia, representing different groups and chemical types of glass: A1 – glass made with mineral soda; A2 – wood ash glass; B – lead glass; E – mixed alkaline glass; F – forest glass (according to Černá, Tomková 2017, p. 199, fig. 7)

Obecnie dostępne są liczne programy statystyczne (spośród wielu oferowanych i używanych warto wymienić m.in.: STATISTICA, SPSS Statistics, STRATGRAPHICS) pozwalające na szczegółowe analizy, interpretację danych i dające możliwość różnorodnej, graficznej prezentacji wyników analiz wielowymiarowych (najczęściej analizy skupień, analizy głównych składowych oraz analizy dyskryminacyjnej). Istnieje również wiele możliwych do wyboru metod grupowania, m.in. hierarchicznego (ang. *hierarchical cluster analysis* – HCA) i niehierarchicznego, przy czym sam proces grupowania jest wieloetapowy<sup>39</sup>.

W prezentowanej graficznie wielowymiarowej analizie statystycznej podstawą grupowania są odległości między obiektami. W przypadku odległości małych mamy do czynienia z obiektami nieznacznie się różniącymi (Kierzek i in. 2000, s. 175 n.).

Analiza dyskryminacyjna to zespół metod wielowymiarowej analizy danych, której celem jest wyodrębnienie ze zbioru pierwotnego takich zmiennych, które najlepiej charakteryzują poszczególne grupy obiektów. Celem tej analizy może być: potwierdzenie, że grupy są rzeczywiście odrębne; graficzne przedstawienie różnic między grupami; zidentyfikowanie zmiennych, które najlepiej rozróżniają grupy, lub przydzielenie przypadków nieobjętych analizą do odpowiedniej grupy (zob. np. *Internetowy Podręcznik Statystyki 1984–2011*; także Baxter i in. 1995, s. 399–414; Baxter 2016, s. 78). Za pomocą metod matematyczno-statystycznych prowadzona jest obecnie większość badań zbiorów szkieł pod kątem technologicznym (archeometrycznym)<sup>40</sup>. Jednocześnie coraz większą rolę odgrywa program badań pierwiastków śladowych i izotopów oraz interpretacja wyników takich analiz.

---

<sup>39</sup> Metody hierarchiczne dzielą się na: aglomeracyjne („od szczegółu do ogółu”) i deglomeracyjne („od ogółu do szczegółu”). Grupowanie hierarchiczne może być przeprowadzone na wiele sposobów, w tym może być oparte na miarach niepodobieństwa. W publikacjach archeometrycznych najbardziej rozpowszechniona jest metoda średnich powiązań (ang. *average-link method*). Metody niehierarchiczne to grupowanie metodą k-średnich, polegające na tworzeniu k-skupień, w możliwie największym stopniu różniących się od siebie; por. np. *Internetowy Podręcznik Statystyki 1984–2011*; Baxter 2016, s. 65–66). Według zaleceń R.H. Brilla (1968) takie badania mogą być realizowane dwojako: po pierwsze – poprzez dokładną i wszechstronną analizę pojedynczego obiektu lub grup obiektów powiązanych ze sobą (technologicznie, kulturowo itp.), po drugie – poprzez analizę dużej liczby obiektów, wśród których są przedmioty o dobrze rozpoznanej technologii i proveniencji, wstępnie stosując metody przesiewowe, a następnie identyfikację cech charakterystycznych, wyróżniających. Takie podejście za nadal aktualne uważa np. J. Kunicki-Goldfinger (2020, s. 52).

<sup>40</sup> Przegląd niektórych metod grupowania używanych w archeometrii szkła np. Baxter 2006.



*Badania izotopowe i analizy pierwiastków śladowych*

Badania izotopowe zrewolucjonizowały badania nad szkłem zabytkowym<sup>41</sup>. Jak twierdzi m.in. J. Henderson, wcześniejszy nurt badań wraz z całą związaną z nim metodyką był ukierunkowany na poszukiwanie „geograficznej proveniencji” szkieł, obecny zaś zdąża do określenia ich „proveniencji geologicznej” (Henderson 2013, s. 361). Badania izotopowe stosowane są do porównań różnych zabytków archeologicznych, w odniesieniu do wyrobów szklanych pomagają zidentyfikować rejon wytopu tworzywa użytego do ich produkcji (*Chemical Analyses* 2012, s. 246).

Analiza izotopowa ołowiu (ang. *Lead Isotope Analysis* – LIA) oraz niektórych pierwiastków występujących w szkłe w ilościach śladowych, głównie strontu (Sr) i neodymu (Nd), pozwala na identyfikację surowców alkalicznych i ołowiowych oraz piasków użytych do wytopu szkieł (Henderson 2013, s. 328, 365). W tym celu porównuje się stosunki między poszczególnymi izotopami wyrażone liczbowo, np.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ <sup>42</sup> i  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  (tab. 3). W przypadku surowców alkalicznych, np. popiołów roślin, izotopy te oddają *de facto* charakterystykę gleby, na której rosły solilubne rośliny, m.in. zawartych w niej wapieni (np. porównuje się izotopową charakterystykę szkła z określonego warsztatu prymarnego i lokalnych halofitów). Badania wykazały, że charakterystyka strontu jest mniej istotna dla określenia źródeł surowca mineralnego – natronu (Henderson 2013, s. 356). Wartości izotopowe omawianych pierwiastków mogą stanowić identyfikatory użyteczne np. w rozróżnieniu miejsc produkcji późnośredniowiecznych i wczesnonowożytnych wyrobów szklanych z hut leśnych (ang. *forest glass*), nawet szkieł o podobnym składzie chemicznym i wykonanych z podobnych surowców (por. np. Meek, Henderson, Evans 2012, s. 791–794)<sup>43</sup>.

---

<sup>41</sup> W tych skomplikowanych badaniach szczególnie ważny jest dobór metody instrumentalnej, sposób przygotowania próbek, dostępność materiałów odniesienia oraz istniejących sposobów kontroli jakości (ważności) uzyskiwanych wyników analiz.

<sup>42</sup> Jak wykazały badania R.H. Brilla i P.D. Fullagara na serii kilkuset próbek, stosunek ten jest różnicowany dla szkieł różnie datowanych, o różnej proveniencji i reprezentujących odmienne typy (por. Brill, Fullagar 2009).

<sup>43</sup> Analizy dotyczyły szkieł z angielskich hut leśnych w rejonach Staffordshire i The Weald z okresu od XIV do połowy XVI wieku. Badania izotopowe prowadzono metodą TIMS (*Thermal Ion Mass Spectrometry*). Wartości izotopowe strontu wynosiły: 0,7137–0,7143 (dla próbek z The Weald) i 0,7164–0,7169 (dla próbek ze Staffordshire), a dla neodymu (odpowiednio): 0,51203–0,5121 i 0,51208–0,51216 (Meek, Henderson, Evans 2012, s. 793, tab. 4–5).

Tabela 3. Wyniki analiz pierwiastków ultraśladowych, w tym strontu (Sr) i neodymu (Nd) (wartości w ppm =  $10^{-6}$ ) oraz ich izotopów ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) dla 25 próbek szkieł z al-Raqqa, Syria, z IX, XI i XII wieku (wg Henderson 2013, s. 336, tab. 11.1)

Table 3. Results of analyses of ultra trace elements, including strontium (Sr) and neodymium (Nd) (values in ppm =  $10^{-6}$ ) and their isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) in 25 samples of glass from al-Raqqa, Syria, from the 9<sup>th</sup>, 11<sup>th</sup> and 12<sup>th</sup> centuries (according to Henderson 2013, p. 336, Table 11.1)

Sample	Sr ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(n)}$	Nd ppm	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(n)}$	$\delta^{18}\text{O}$ V-SMOW	Artefact, date	Compositional type
RAQ 33–34c	517	0.708178	5.639	0.511987	13.7	Raw, 9th C	1
RAQ 33–34M	503	0.708090	5.863	0.512056	14.9	Raw, 9th C	1
RAQ 45–46	542	0.708148	6.348	0.512102	13.7	Raw, 9th C	1
RAQ 50	325	0.708208	7.716	0.512204	13.5	Vessei, 9th C	2
RAQ 54	628	0.708121	6.676	0.512091	13.7	Vessel, 9th C	1
RAQ 62	494	0.708374	6.569	0.512071	13.1	Vessel, 9th C	1
RAQQA-26	582	0.708204	5.890	0.512118	13.9	Raw, 9th C	1
RAQQA-268	469	0.708293	4.894	0.512190	13.7	Bangle, 11th C	4 mid Al
RAQQA-269	208	0.708289	5.599	0.512203	13.7	Bangle, 11th C	4 mid Al
RAQQA-35	602	0.708131	5.724	0.512084	13.5	Raw, 9th C	1
RAQQA-38	361	0.708150	4.020	0.512114	16.6	Raw, 9th C	4 hi Al
RAQQA-40	515	0.707595	11.016	0.512340	14.9	Raw, 9th C	2
RAQQA-41	463	0.708448	3.321	0.512148	13.5	Vessel, 9th C	4 mid Al
RAQQA-42	1026	0.708354	4.132	0.512123	13.9	Raw, 9th C	1
RAQQA-47	226	0.708175	4.4314	0.512107	14.0	Vessel, 9th C	4 lo Al
RAQQA-49	726	0.708110	7.1348	0.512023	14.0	Raw, 9th C	1
RAQQA-58	309	0.708152	2.1167	0.512206	13.7	Vessel, 9th C	4 lo Al
RAQQA-60	648	0.708620	5.8618	0.512027	13.2	Raw, 9th C	1
RAQQA-61	170	0.709347	9.3907	0.512084	15.0	Vessel, 12th C	2
RAQQA-66	112	0.708556	5.8347	0.512244	13.7	Window, 9th C	4 mid Al
RAQQA-67	426	0.708520	6.2719	0.512221	13.0	Window, 9th C	4 mid Al
RAQQA-80	70	0.708428	7.4148	0.512095	13.5	Vessel, 9th C	2
RAQQA-81	291	0.708220	3.6019	0.512203	13.5	Vessel, 9th C	1
RAQQA-84	172	0.708150	5.877	0.512035	13.4	Raw, 9th C	4 mid Al
RAQQA-87	663	0.708129	5.8154	0.512118	13.6	Raw, 9th C	4 hi Al

C = century.

Dla określania źródeł krzemionki wskaźniki strontu i neodymu w rzeczywistości oddają charakterystykę geologiczną zawartych w piasku wapieni występujących pod różnymi postaciami (bogatych w wapń skał, muszli, skaleni itd.) (Henderson 2013, s. 333). Kilka lat temu opublikowano wyniki szeroko zakrojonych badań piasków z wybrzeży Morza Śródziemnego – z Hiszpanii, Francji i Italii – pod kątem zawartości tych pierwiastków. Wykazały one m.in. różnice w charakterystyce piasków wschodniego i zachodniego Śródziemnomorza<sup>44</sup>.

<sup>44</sup> Już wcześniej stwierdzono m.in., że w mineralogicznej charakterystyce piasków z ujścia

Badania obu tych pierwiastków weryfikują też m.in. mocno ugruntowaną tezę o braku dowodów na wytapianie szkieł (*glass-making*) z miejscowych piasków (i importowanej sody) w warsztatach italskich oraz innych, położonych na północ od Alp. Część znajdujących tam szkieł z okresu przedrzymskiego i wczesnorzymskiego różni się izotopową charakterystyką od szkieł lewantryńskich i egipskich, które – jak sądzono wcześniej – były jedynym źródłem tworzywa dla wyrobów kształtowanych w pracowniach przetwórczych działających na wspomnianych terenach (zob. Henderson 2013, s. 252–253; Moretti, Hreglich 2013, s. 38).

Badacze oceniają, że to jednak stront (Sr) jest „mocniejszym” wskaźnikiem dla porównań surowcowych (Brems i in. 2013a, s. 232). Identyfikacji izotopów tego pierwiastka w szklach oraz w wielu rodzajach surowców poświęcono np. jeden z większych, współczesnych programów badawczych. Analizy te były bardzo szeroko zakrojone, obejmowały bowiem ponad 10 „rodzin technologicznych” szkieł niemal z całego świata (ang. *chemical compositional families*) (Brill, Fullagar 2012, s. 621), w tym około 500 okazów.

Badacze postulują także kontynuowanie analiz na zawartość izotopu neodymu ( $^{150}\text{Nd}$ ) (np. Brems i in. 2013b, s. 462; zob. też Henderson 2013, s. 347).

Z kolei pierwiastki śladowe (ang. *trace elements*) dostarczają dodatkowych informacji pozwalających na rozróżnienie złóż piasków użytych w procesie wytwarzania szkła. Na przykład cyrkon (Zr) i itr (Y) analizowane metodą LA-ICP-MS i skorelowane z wynikami uzyskanymi metodą SR-XRF (ang. *Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence Analysis*) wskazały na różnice w geologicznym pochodzeniu tego surowca użytego do produkcji szkieł uznawanych za naśladownictwo produkcji weneckiej (*à la façon-de-Venise*), znalezionych w Antwerpii, Amsterdamzie i Londynie, datowanych na XVI i XVII wiek, oraz stanowiły wyznaczniki (markery) proveniencji tychże wyrobów (por. Janssens i in. 2013, s. 537 n.).

Do badań surowców używanych do wytopu szkieł, a także porównywania gotowych wyrobów (m.in. szkieł i glazur islamskich, średniowiecznych i nowożytnych) coraz częściej wykorzystywane są też izotopy ołowiu (Pb) (Henderson 2013, fig. 11.15). Ich celem jest m.in. wskazanie złóż ołowiu o takich samych charakterystykach izotopowych jak zawarte w badanym szkle<sup>45</sup>.

---

rzek (np. Belus i Volturno) mają udział osady niesione przez wodę (Henderson 2013, s. 330 n.; Brems i in. 2013a; 2013b).

<sup>45</sup> Dave J. Killick, Jay A. Stephens i Thomas R. Fenn (Killick i in. 2020) ustosunkowują się do badań składu izotopowego ołowiu w archeometalurgii. Ich zdaniem bardziej skuteczne me-

Badania izotopowe ujawniły np., że do wykonania niektórych wyrobów użyto szkieł wytopionych według różnych receptur (np. sodowej i popiołowej). Tworzywa te mieszano w warsztatach przetwórczych. Potwierdzają one też eksport surowego szkła w różnej postaci. Intensyfikacja handlu tym towarem nastąpiła we wczesnym średniowieczu (Henderson 2013, s. 334–335).

Do niedawna dość mocno ugruntowane było przekonanie, że w Italii i prowincjach zachodnich Cesarstwa Rzymskiego istniały jedynie pracownie przetwórcze, do których sprowadzano szkła wytapiane w kilku warsztatach bliskowschodnich. Dopiero wyniki badań izotopowych i REE pozwoliły na podważenie tezy o braku warsztatów prymarnych na Zachodzie.

Analiza pierwiastków śladowych w rozlicznych korelacjach, także z pierwiastkami prymarnymi, przy użyciu zaawansowanej statystyki, ma duży potencjał badawczy. Niezmiernie ważna jest przy tym odpowiednia, statystyczna obróbka wyników. Przykładem dobrego wykorzystania takich możliwości jest opracowanie licznego zbioru szkieł (w większości popiołowych) z IX wieku z Samarry, badanego techniką LA-ICP-MS (Schibille i in. 2018). Autorzy rozpatrują m.in. stosunki  $CeO_2/ZrO_2$ ,  $Y_2O_2/ZrO_2$ . W przypadku szklanych *tesserae* niskie wartości tych stosunków przypisują Egipcjowi, wyższe zaś szkłom z Lewantu. Badania wysokiej jakości szkieł okiennych silnie przezroczystych wykazały, że były one wytopione z brył czystego kwarcu, niemal pozbawionego domieszek (Schibille i in. 2018, fig. 3B, 3C).

Uwzględniając zarówno podstawowe składniki szklotwórcze, jak i niektóre pierwiastki śladowe oraz izotopy, można obecnie wydzielać dla różnych okresów starożytności i wczesnego średniowiecza coraz to nowe, szeroko rozumiane ośrodki szklarskie, określane też jako grupy pracowni, np. „egipskie 1”, „egipskie 2”, „lewantyńskie 1”, „lewantyńskie 2”<sup>46</sup>, korzystające z określonych surowców, głównie piasków<sup>47</sup>.

---

todycznie jest, obok izotopów ołowiu, badanie pierwiastków śladowych. Taką metodą posługują się też inni autorzy, m.in. w: Huisman i in. 2009.

<sup>46</sup> Np. szkła „egipskie 1” charakteryzują się wysoką zawartością  $Al_2O_3$  (3–4,5%), niską CaO (3–4%), a „egipskie 2” wysoką CaO (około 9%) i niską  $Al_2O_3$  (1,5–2,5%) (Freestone i in. 2000; zob. też Foy i in. 2003).

<sup>47</sup> Piasek używany do wytopu szkieł „egipskich 1” oraz „egipskich 2” zawiera wyższe stężenia cyrkonu, mniejsze strontu (Freestone i in. 2000, s. 70, 73).

*Przykłady stosowanych metod klasyfikacji i interpretacji*

Warto przytoczyć naszym zdaniem najbardziej charakterystyczne przykłady metod porównań wyników analiz szkieł, które pod koniec XX i w minionych dekadach XXI wieku stosowało kilka grup badaczy. To przede wszystkim: Robert H. Brill ze współpracownikami (zob. Whitehouse, Brill 2005; *Chemical Analyses* 2012); J. Henderson (np. Henderson 2013), Simone Cagno (Cagno i in. 2012; 2013); Karl Hans Wedepohl (np. Wedepohl, Simon, Kronz 2011); Ian C. Freestone (np. Freestone, Gorin-Rosen, Hughes 2000); Patrick Degryse z zespołem (np. *Glass Making* 2014); a spośród krajowych autorów: M. Dekówna (np. Dekówna, Dymaczewska 2014); T. Purowski (np. Purowski 2012; 2019; także z innymi badaczami, np. Purowski i in. 2012; 2014; Purowski, Kępa, Wagner 2018; Purowski, Syta, Wagner 2020); Sylwia Siemianowska z zespołem (np. Pankiewicz, Siemianowska 2020b; Siemianowska, Pankiewicz, Sadowska 2018); Joanna Then-Obluska z Barbarą Wagner (Then-Obluska, Wagner 2019a; 2019b; Then-Obluska i in. 2021) oraz J. Kunicki-Goldfinger (np. Kunicki-Goldfinger i in. 2014; 2018).

Poniżej wskażemy więc znaczące bądź charakterystyczne opracowania, które ukazały się w tym czasie, zwracając przy tym uwagę na dokonania polskich naukowców.

**Robert H. Brill i Colleen P. Stapleton** w trzecim tomie monumentalnej publikacji zatytułowanej *Chemical Analyses of Early Glasses* wydanej w 2012 roku zestawili wyniki badań prowadzonych w ramach wielu projektów, dotyczące szkieł z różnych okresów, głównie starożytnych i wczesnośredniowiecznych, w dużej mierze szkieł islamskich oraz z odmiennych okręgów kulturowych, m.in. występujące na szlaku jedwabnym, z terenu Chin, Tajlandii i Afryki. W ramach niektórych wieloletnich badań, na różnych ich etapach, stosowano odmienne metody analityczne. Publikacja ta potwierdziła m.in., że badania izotopowe i pierwiastków śladowych odgrywają coraz większą rolę w archeometrii szkieł zabytkowych, a we wspomnianej książce poświęcono im liczne, osobne rozdziały.

Prezentowany przez wspomnianych autorów „model badawczy”, różniący się od propozycji metodycznych wielu zachodnioeuropejskich badaczy, jest konsekwentnie stosowany<sup>48</sup>. Przykładem może być schemat użyty przez

---

<sup>48</sup> Metody stosowane przez R.H. Brilla po 2000 roku w odniesieniu do pierwiastków głównych i mniejszościowych (*major* i *minor*) zasadniczo nie odbiegają od wcześniej przez niego prowadzonych. W ostatnich dwóch dekadach (o czym już wspomniano) badacz znacznie częściej wykorzystuje badania izotopowe i pierwiastków śladowych.

R.H. Brilla (i współpracowników) do opracowania szkieł znalezionych we wraku z końca 1300 roku p.n.e. odkrytym koło Uluburun (u wybrzeży tureckich) na tle porównawczym, m.in. szkieł egipskich i mykeńskich (zob. Brill 2012, s. 233–257; Brill, Stapleton 2012a). Na podstawie zawartości składników głównych wydzielono na wstępie dwie odmiany receptury „antycznej”, odwzorowujące dwie różne tradycje szklarskie, w których jako surowca alkalicznego użyto sody pochodzenia mineralnego lub popiołu roślin halofitowych. Ta pierwsza charakteryzuje się niską zawartością  $K_2O$  i  $MgO$  – poniżej 1,5%, druga zaś wyższymi stężeniami owych tlenków – powyżej 1,5%. Następny stopień podziału stanowi *de facto* typ chemiczny szkieł (np.  $Na_2O:CaO:SiO_2$ ), który nazwany jest „kompozycją”. Składniki główne stanowią też podstawę dalszej charakterystyki szkieł ze względu na relacje między poszczególnymi tlenkami:  $CaO/Na_2O$ ,  $MgO/K_2O$ ,  $Al_2O_3/SiO_2$ ,  $Fe_2O/Al_2O_3$ .

Zabiegi metodyczne z wykorzystaniem algorytmu grupowania autorzy nazywają „wielowariantowymi statystykami”, które prezentowane są na wykresach, a także w postaci dendrogramów (ryc. 7). Podstawą porównań i grupowania szkieł jest ich skład zredukowany (ang. *reduced composition*), czyli wyodrębniona grupa siedmiu składników o zawartościach zsumowanych i znormalizowanych. Zabieg ten ma ułatwić porównania rezultatów analiz, zwłaszcza na początkowych etapach interpretacyjnych (*Chemical Analyses* 2012, Vol. 2, s. 8–10; zob. też Kunicki-Goldfinger 2020, s. 57).

Do dalszych porównań posłużyły charakterystyki izotopowe ołowiu i strontu oraz zawartości pierwiastków ultraśladowych (*ultra-trace elements* lub *trace trace*), w tym pierwiastków ziem rzadkich (REE), analizowanych techniką ICP-MS. Przebadano rozkład izotopów ołowiu w różnych wyrobach (m.in. szklach niebieskich) oraz porównawczo w złożach ołowiu, m.in. w słynnym Laurionie (*Laurion lead*) (ryc. 8).

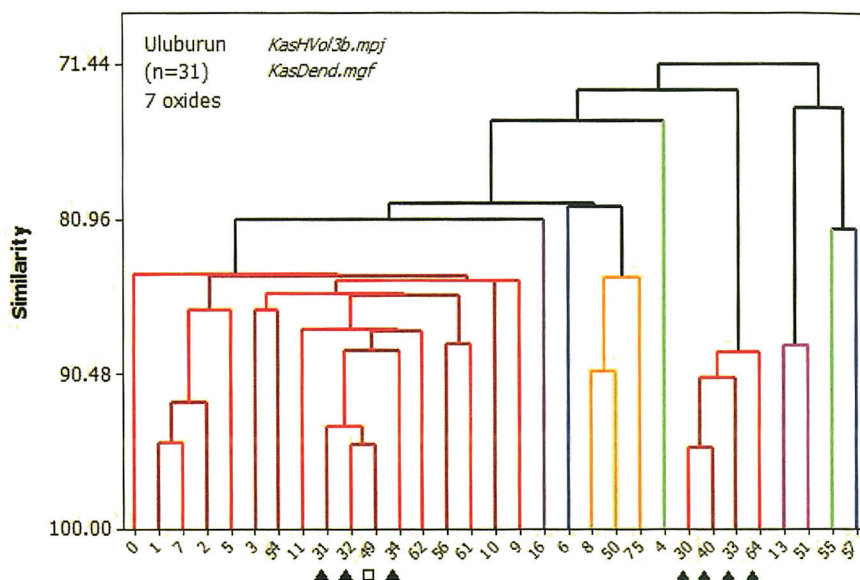
Zbliżony schemat metodyczny, którego użyto do badań szkieł z Uluburun, zastosowano także do innych zbiorów szkieł, przy czym w zależności od specyfiki wyrobów wprowadzano dodatkowe wskaźniki (m.in. do badań rzymskich szkieł luksusowych)<sup>49</sup>.

**Julian Henderson**, badacz szkieł z różnych epok (od starożytności po okres nowożytny) pod kątem archeometrycznym<sup>50</sup>, stosuje metody interpretacji zawartości głównych składników zbliżone do tych wykorzystywanych przez

<sup>49</sup> Np. przy analizie bezbarwnych szkieł luksusowych (*diatret* i *cameo-glasses*) badano stosunek tlenków antymonu i manganu –  $Sb_2O_3/MnO$ .

<sup>50</sup> Szczególnie wiele uwagi poświęcił szkłom z wczesnej epoki żelaza oraz islamskim.





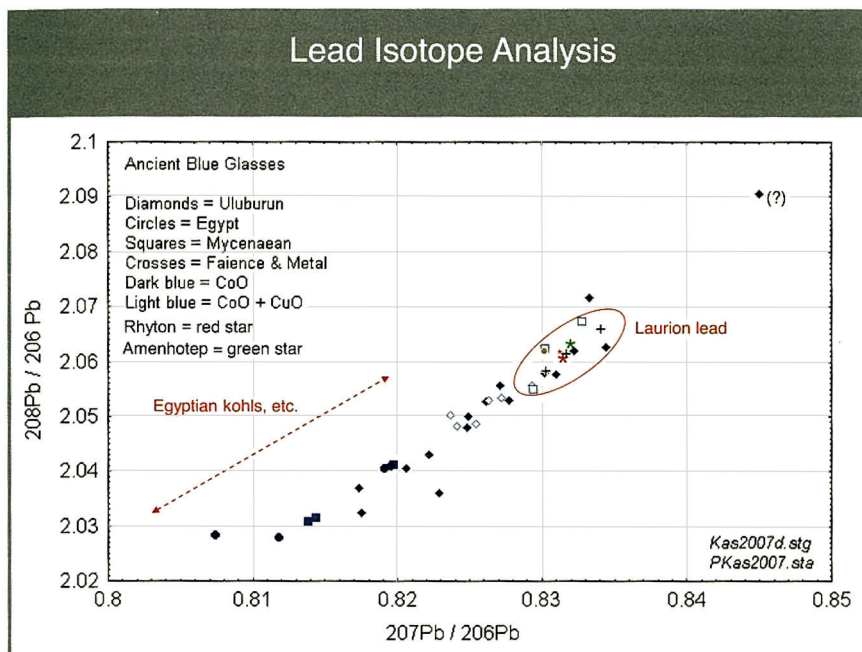
Ryc. 7. Dendrogram obrazujący różnice składu chemicznego 31 surowych szkieł z wraku Uluburun z ok. 1300 p.n.e. Siedem tlenków w formie zredukowanej (\*):  $\text{SO}_2^*$ ,  $\text{Na}_2\text{O}^*$ ,  $\text{CaO}^*$ ,  $\text{K}_2\text{O}^*$ ,  $\text{MgO}^*$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ , w tym: dla 23 szkieł ciemnoniebieskich (bez dodatkowych oznaczeń), 7 jasnoniebieskich (oznaczonych trójkątem) i 1 bezbarwnego (oznaczonego kwadratem) (wg Brill, Stapleton 2012b, s. 240, fig. 6)

Fig. 7. Dendrogram showing the differences in the chemical composition of 31 glass ingots from the Uluburun shipwreck, c. 1300 BC. Seven oxides in their reduced form (\*):  $\text{SO}_2^*$ ,  $\text{Na}_2\text{O}^*$ ,  $\text{CaO}^*$ ,  $\text{K}_2\text{O}^*$ ,  $\text{MgO}^*$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^*$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ , including 23 dark blue glass ingots (without additional markings), 7 light blue ingots (marked with a triangle) and 1 colourless (marked with a square) (according to Brill, Stapleton 2012b, p. 240, fig. 6)

R.H. Brilla, lecz w bardziej ograniczonym zakresie. Zamiast typów chemicznych grupuje szkła ze względu na niskie lub wysokie stężenia określonych tlenków (np. LMHK, HMLK itd.). Koncentruje się na badaniach izotopowych, mocno już ugruntowanych i intensywnie prowadzonych w laboratoriach angielskich. Używane przez niego określenia, np. „diagnostyczne wartości neodymu”, warto wprowadzić do literatury przedmiotu.

**Simone Cagno i współpracownicy** opracowali np. wczesnośredniowieczne szkła popiołowe z domniemanej pracowni szklarskiej w San Genosio (Toskania), porównując je m.in. z materiałami z innych, dobrze udokumentowanych warsztatów włoskich. Do analizy pierwiastków *major* i *minor* zastosowano metodę SEM-EDX, a śladowych LA-ICP-MS (Cagno i in. 2012). Do wstępnego





Ryc. 8. Wykres prezentujący stosunki między izotopami ołowiu  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  do  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (o zawartości ok. 50–500 ppm) w surowych szklach niebieskich z Uluburun z ok. 1300 p.n.e., w tym: 17 ciemnoniebieskich, 5 jasnoniebieskich i 1 sztuka z fioletowymi pasmami oraz porównawczo w złożach Laurionu (wg Brill 2012, s. 247, ryc. nienumerowana)

Fig. 8. Diagram comparing lead isotope ratios between  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (with a content of about 50–500 ppm) in blue glass ingots from the Uluburun shipwreck from ca 1300 BC, including 17 dark blue, 5 light blue and one piece with purple strips as well as, for comparison in the remaining deposits of the former Laurion mines (according to Brill 2012, p. 247, unnumbered figure)

grupowania szkieł wykorzystano *ternary diagram* (pierwiastki znormalizowano do 100%), większość szkieł z San Genesio zidentyfikowano jako wyroby wytopione przy użyciu popiołu roślin<sup>51</sup>. Podczas dalszych, licznych zabiegów interpretacyjnych wydzielono trzy grupy szkieł (SG1-SG3) ze względu na zawartość  $\text{MnO}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Korzystając z zaawansowanej analizy statystycznej, dokonano porównań z cechami szkieł zidentyfikowanych jako grupa Egypt2, Levantine, HIMT oraz Bet Eli'ezer. Autorzy uznali, że do określenia pocho-

<sup>51</sup> Autorzy zwracają uwagę, że w literaturze są one różnie określane: *vegetable soda-lime-silica glass* lub *soda ash glass*, *plant ash glass*, jak również *High Magnesium Glass* (HMG).

dzenia szkielek najbardziej przydatne są badania pierwiastków śladowych. Ostatecznie sformułowali hipotezę o lokalnej produkcji naczyń szklanych w San Genesio, którą uprawdopodobnia odkrycie tam warsztatu metalurgicznego, skąd mogły pochodzić środki barwiące i odbarwiacze do pracowni szklarskiej. Przeprowadzone wszechstronne badania archeometryczne pozwoliły na bardzo dokładną charakterystykę szkielek, ponieważ jednak nie odkryto pozostałości produkcji, ich lokalna wytwórczość pozostaje hipotezą<sup>52</sup>.

**Karl Hans Wedepohl** i jego współpracownicy przeprowadzili m.in. szeroko zakrojone badania różnorodnych szkielek alkalicznych z XII wieku p.n.e.–XV n.e.: sodowo-popiołowych (*soda ash*), sodowo-wapniowych (*soda lime*) i potasowych (*wood ash*)<sup>53</sup>, wstępnie wyselekcjonowanych przy użyciu techniki mikroanalizy. W dalszych badaniach zastosowano technikę LA-ICP-MS<sup>54</sup> na zawartość 61 pierwiastków *minor* oraz *trace*. Te ostatnie oraz badania izotopowe pozwoliły na sformułowanie szeregu prawidłowości dotyczących receptur i surowców użytych do wytopu tak różnych technologicznie szkielek. Dokonując kolejnych korelacji składników, wykazano, że określone pierwiastki główne współwystępują z niektórymi śladowymi, m.in. Sr z CaO, Rb i Ba z K<sub>2</sub>O itd. (ryc. 9).

Porównano charakterystyki określonych surowców otrzymane w wyniku analizy pierwiastków śladowych (*trace trace*): piasków (m.in. pochodzących z ujścia Belus, Volturmo, z okolic rzeki Rur), alkaliów (sody mineralnej, halo-fitów i popiołów drzew) i źródeł wapnia jako stabilizatora<sup>55</sup>, z odpowiednimi cechami technologicznymi szkielek, w tym użytych do wyrobu witraży wczesnośredniowiecznych, a przede wszystkim znalezionych na terenach dawnej produkcji szklarskiej (m.in. warsztatów zlokalizowanych w Hambach, Bonn i Landengrund w Niemczech). Dzięki tym badaniom potwierdzono np. użycie lokalnych piasków z okolic rzeki Rur do wytopu szkielek w późnorzymskich pracowniach w Hambach. W połączeniu z odkryciami innych zabytków,

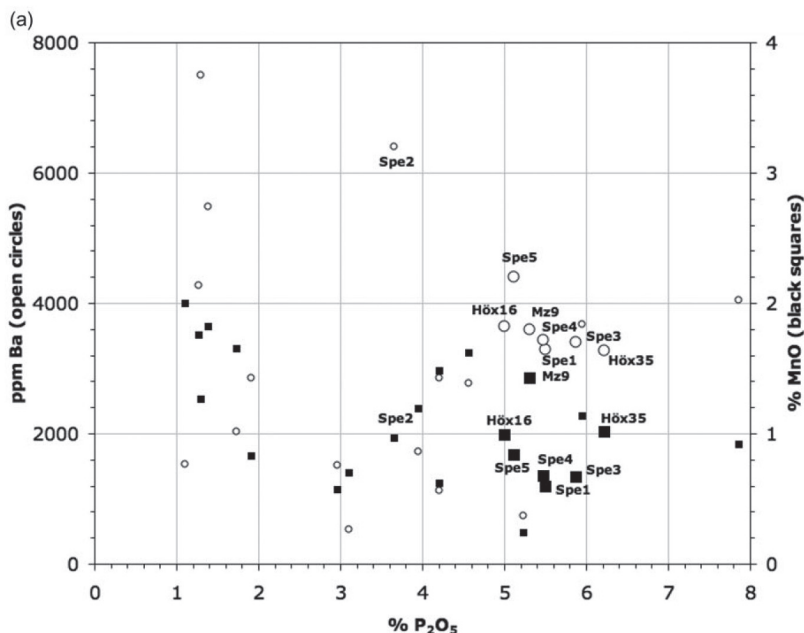
---

<sup>52</sup> Wieloaspektowo opracowano również dobrze udokumentowane (i odpowiednio sklasyfikowane) pozostałości trzech warsztatów italskich; materiały z poszczególnych etapów produkcji zostały zbadane analitycznie kilkoma metodami (Fenzi i in. 2012).

<sup>53</sup> Autorzy (Wedepohl, Simon, Kronz 2011, s. 82) wyjaśnili, dlaczego nie używają pojęcia *plant ash*: ponieważ popiół drzewny (*wood ash*) też jest pochodzenia roślinnego (*plant*).

<sup>54</sup> Do analizy jako materiały odniesienia posłużyły szkła Corning B, C i D.

<sup>55</sup> Autorzy uważają, podobnie jak J.L. Szczapowa (inaczej niż Galibin), że receptura sodowo-wapniowa (*soda-lime*) była trzyskładnikowa, złożona z kwarcu-natronu-wapienia (Wedepohl, Simon, Kronz 2011, s. 95 n.).



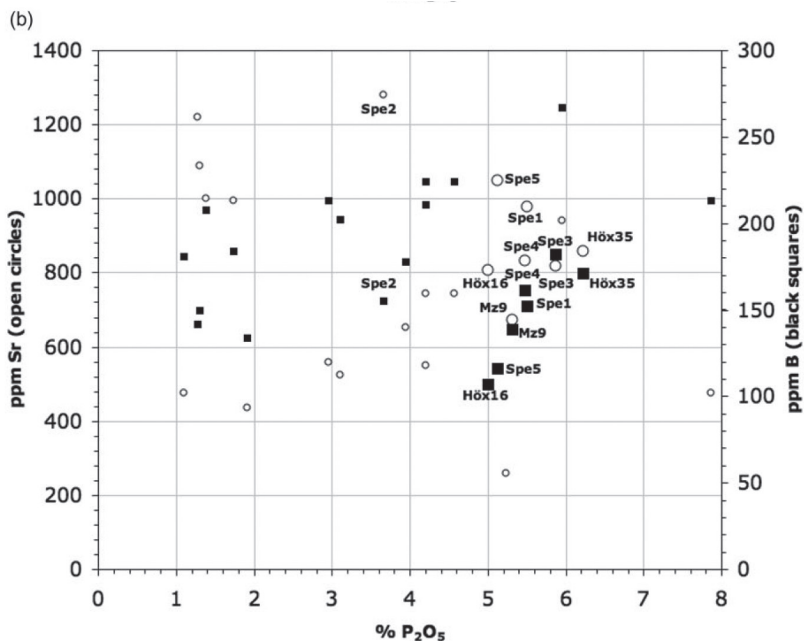
Ryc. 9a. Korelacja baru (Ba), tlenku manganu (MnO) i tlenku fosforu ( $P_2O_5$ ) w 23 szklach leśnych z terenu hut: Laudengrund (Spe 1–5), Mainz (Mz 9) i Höxter (Hö 16, 35) (wartości w ppm; Ba – otwarte kółka; Mn – pełne kwadraty) (wg Wedepohl i in. 2011, s. 99, fig. 5a)

Fig. 9a. Correlation of barium (Ba), manganese oxide (MnO) and phosphorus oxide ( $P_2O_5$ ) in 23 forest glass artefacts from the glassworks in Laudengrund (Spe 1–5), Mainz (Mz 9) and Höxter (Hö 16, 35) (values in ppm; Ba: circles; Mn: darkened squares) (according to Wedepohl et al. 2011, p. 99, fig. 5a)

m.in. pieca wannowego w Hambach, istnienie tam prymarnej wytwórczości szklarskiej jest mocno ugruntowane<sup>56</sup>.

Trzej badacze: **Ian C. Freestone**, **Yael Gorin-Rosen** i **Michael J. Hughes** wykorzystali badania izotopowe szkieł z pracowni prymarnych późnoantycznych i islamskich z Izraela (opublikowane np. w: Freestone, Gorin-Rosen, Hughes 2000). Charakteryzując piaski szklarskie „jako cechy diagnostyczne”, wskazali zawartość strontu (Sr), cyrkonu (Zr), neodymu (Nd), tytanu (Ti) oraz proporcje wapnia do glinu. Ustalili, że dla charakterystyki szkieł sodowych szczególnie istotna jest ta ostatnia relacja, tj.  $CaO/Al_2O_3$  (zob. też Dekówna, Dymaczewska 2014, s. 241).

<sup>56</sup> O badaniu stosunków izotopowych ołowiu oraz strontu zob. też np. Wedepohl 2009.



Ryc. 9b. Korelacja strontu (Sr) i boru (B) do tlenku fosforu ( $P_2O_5$ ) w 23 szklach leśnych z terenu hut: Laudengrund (Spe 1–5), Mainz (Mz 9) i Höxter (Hö 16, 35) (wartości w ppm; Sr – otwarte kółka; B – pełne kwadraty) (wg Wedepohl i in. 2011, s. 99, fig. 5b)

Fig. 9b. Correlation of strontium (Sr) and boron (B) with phosphorus oxide ( $P_2O_5$ ) in 23 forest glass artefacts from the glassworks in Laudengrund (Spe 1–5), Mainz (Mz 9) and Höxter (Hö 16, 35) (values in ppm; Sr: circles; B: darkened squares) (according to Wedepohl et al. 2011, p. 99, fig. 5b)

W ramach projektu ARCHGLASS z udziałem badaczy z wielu światowych ośrodków, którego wyniki zaprezentowano w publikacji pod redakcją **Patricka Degryse’a** (*Glass Making* 2014), zweryfikowano i opracowano liczne dane dotyczące pracowni określanych jako prymarne z wielu rejonów szklarskich świata grecko-rzymskiego. Praca jest przykładem jednego z bardziej wszechstronnych, wieloaspektowych studiów z zakresu archeometrii. Na podstawie składu podstawowego weryfikowano przydatność piasków szklarskich m.in. z uwagi na zawartość CaO i zanieczyszczeń (w tym tlenkami żelaza), a także np. zanegowano „czystość” piasków z rzeki Volturno w Italii (według informacji u Pliniusza Starszego). Przeprowadzono też szereg eksperymentalnych wytopów, które potwierdziły bądź podważyły użyteczność tego surowca do zestawów szklarskich. Scharakteryzowano również inne składniki pod kątem składu pierwiastkowego i izotopowego, wydzielaając dalsze grupy pracowni szklarskich.

**Maria Dekówna** w swoich licznych opracowaniach posługiwała się wynikami pomiarów ilościowych (metodami SA oraz FP). Badania porównawcze składu szkła opiera na analizie sum i proporcji głównych składników szklotwórczych występujących w badanym szkle oraz w szklach odkrytych na innych obszarach (Dekówna 1980, s. 46 n.; Dekówna, Dymaczewska 2014, s. 239) (zob. ryc. 4). Polegają one docelowo na: określeniu głównych receptur, ich odmian (dwie odmiany receptury sodowej), typu chemicznego szkła (za J.L. Szczapową), scharakteryzowaniu surowców podstawowych (piasku, surowców alkalicznych i wapniowo-magnezowych), niektórych składników receptury pozwalających na określenie rodzaju zestawu (trzy- lub dwuskładnikowego), a także na określeniu użytych barwników, odbarwiaczy i środków mączących.

Autorka nawiązuje też (Dekówna, Dymaczewska 2014, s. 238) do niektórych ustaleń interpretacyjnych zachodnich badaczy (m.in. Freestone, Gorin-Rosen, Hughes 2000; Freestone 2003), w tym do grupowania szkieł ze względu na relacje między  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (prowadzących do wydzielenia czterech grup pracowni bliskowschodnich, działających w okresie od IV do IX wieku).

W pracach publikowanych wspólnie z T. Purowskim (m.in. Dekówna, Purowski 2016; 2019) posługuje się wynikami analiz uzyskanymi przy zastosowaniu metod EPMA i LA-ICP-MS<sup>57</sup>. Autorzy ci używają do porównań tych samych, wspomnianych wyżej metod, ale przy zastosowaniu wielu rozbudowanych wskaźników<sup>58</sup>. Analizom poddają liczne zbiory zabytków o dość zróżnicowanej chronologii<sup>59</sup>.

Interpretując zbiór szkieł z epoki brązu i wczesnej epoki żelaza (badanych metodą EPMA) w pracy z roku 2012, **Tomasz Purowski** posłużył się metodami zdefiniowanymi przede wszystkim przez J.L. Szczapową, M. Dekównę i T. Stawiarską. Porównał przy tym wyniki analiz szkieł badanych różnymi

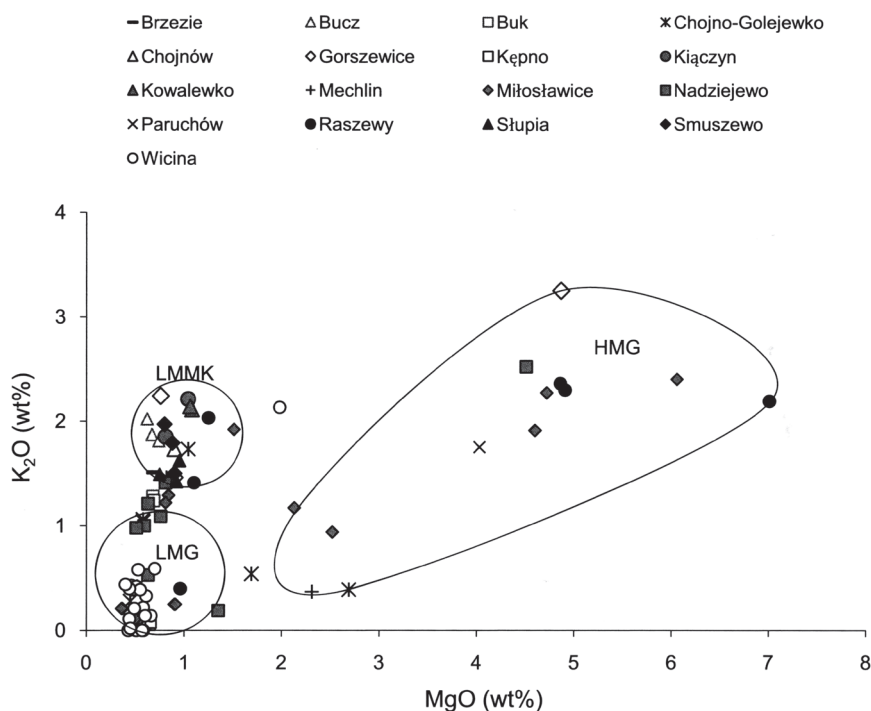
---

<sup>57</sup> Użycie tej ostatniej metody pozwoliło na określenie zastosowanego do barwienia pierwiastka, m.in. kobaltu (Co).

<sup>58</sup> Obecnie w polskim piśmiennictwie archeologicznym podobnie prezentowane są np. wyniki analiz uzyskane metodą EPMA dla wczesnośredniowiecznych wyrobów szklanych opracowane przez Sylwię Wajdę (np. Wajda 2014; 2020).

<sup>59</sup> Zbiór z Janowa Pomorskiego liczył 95 przedmiotów z okresu od pradziejów po nowożytność, z tego 38 okazów przebadano metodami laboratoryjnymi (Dekówna, Purowski 2012, s. 66 n.). Zbiór z Bodzi tworzyły 253 zabytki datowane w większości na X–XII wiek; skład chemiczny zbadano dla 22 egzemplarzy (Dekówna, Purowski 2016, s. 153–154 n.). Z Dziekanowa pochodziło ponad 500 wyrobów szklanych z XI–XII wieku poddanych analizie, przy czym skład chemiczny ustalono dla 37 z nich (Dekówna, Purowski 2019, s. 237 n.).

technikami (zob. też Purowski 2019, ryc. 4, 5). W pracach publikowanych w czasopiśmie „Archaeometry” (np. Purowski 2020; Purowski i in. 2012; Purowski, Syta, Wagner 2020) nie charakteryzuje surowców (piasku i alkaliów) za pomocą owych metod, lecz porównuje relacje:  $MgO/K_2O$ ,  $K_2O/Na_2O$ ,  $CaO/MgO$ ,  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3/K_2O$  i inne, prowadzące m.in. do wydzielenia kilku grup szkieł: HMG (wysokomagnezowych) i LMG (niskomagnezowych), LMHK (niskomagnezowo-wysokopotasowych) i LMMK (niskomagnezowo-średniopotasowych) (ryc. 10). Wykorzystuje również charakterystyki niektórych pierwiastków śladowych (także tych wyodrębni-



Ryc. 10. Charakterystyka szkieł z wczesnej epoki żelaza – relacje między  $K_2O$  i  $MgO$  w szklach niskomagnezowo-średniopotasowych (LMMK), niskomagnezowych (LMG) i wysokomagnezowych (HMG) (wg Purowski i in. 2012, fig. 6)

Fig. 10. Characteristics of Early Iron Age glass artefacts: the proportions of  $K_2O$  and  $MgO$  in LMMK glass (with low  $MgO$  and medium  $K_2O$  content), with low  $MgO$  content (LMG), and high  $MgO$  content (HMG) glass (according to Purowski et al. 2012, fig. 6)

nych metodą LA-ICP-MS)<sup>60</sup> (zob. też Purowski 2019). Badania pierwiastków ziem rzadkich były pomocne we wskazaniu miejsc produkcji tworzywa, np. szkieł z VIII–III wieku p.n.e. znalezionych w Polsce, wykonanych raczej w Mezopotamii niż w Egipcie (por. np. Purowski, Syta, Wagner 2020; zob. też Rolland, Venclová 2021).

**Sylwia Siemianowska z Aleksandrą Pankiewicz i Krzysztofem Sadowskim** opracowują głównie szkła średniowieczne i nowożytnie z terenu Śląska, także pod kątem archeometrycznym (m.in. Siemianowska, Sadowski 2019; Pankiewicz, Siemianowska 2020a; 2020b; Siemianowska, Pankiewicz, Sadowski 2018; Siemianowska, Sadowski 2019). Interpretacja wyników badań (prowadzonych przy wykorzystaniu metody EPMA) jest zbliżona do stosowanej przez M. Dekównę i T. Stawiarską (zob. wyżej)<sup>61</sup>. Publikowane prace cechuje bardzo wyczerpujący i czytelny sposób prezentacji zabytków, także pod kątem techniki wykonania wyrobów szklanych.

Podobne sposoby interpretacji rezultatów analiz szkieł są stosowane w większości opracowań czeskich oraz słowackich dla szkieł o zróżnicowanej chronologii. Analizy zabytków są prowadzone głównie metodami SEM-EDS i EPMA (m.in. Černá, Tomková, Hulínský 2015; Černá, Tomková 2017) lub SEM-EDS i LA-ICP-MS (np. Křížová i in. 2020; Venclová i in. 2018) albo SEM-WDS z ICP (np. Staššíková-Štukovská, Plško 2015) bądź z LA-ICP-MS (np. Křížová, Blažková, Skála 2018).

Metody zapoczątkowane przez J.L. Szczapową są kontynuowane przez innych badaczy rosyjskich dla wyrobów szklanych pochodzących z różnych okresów (np. Stolyarova 2020; Stolyarova, Engovatova 2017). Obecnie są one realizowane przeważnie metodami SEM-EDS i EPMA. Są także publikowane opracowania, w których stosowana jest metoda LA-ICP-MS; interpretując jej wyniki, autorzy odwołują się do sposobów grupowania szkieł ze względu na wysokie, średnie i niskie stężenia określonych tlenków (m.in. HIMT, zob. np. Rumyantseva i in. 2019a; Rumyantseva, Tiifonov, Khanin 2019b). Inicjowane są również nieliczne jeszcze badania izotopowe, m.in. do analizy późnorzymskiego szkła z Fanagorii (np. Rumyantseva, Olkhovskiy 2015, s. 94).

**Joanna Then-Obluska** badała m.in. z **Barbarą Wagner** zbiór szkieł z Nubii (z IV–VI wieku) przy zastosowaniu metody LA-ICP-MS (Then-Obluska,

---

<sup>60</sup> Do porównania stosunków między poszczególnymi pierwiastkami oraz wskaźnikami szkieł badacz stosował program Microsoft Excel.

<sup>61</sup> W analizowanym zbiorze naczyń z Legnicy autorzy wydzielili trzy grupy szkieł: potasowo-wapniowe, wapniowo-potasowe i sodowo-wapniowe.



Wagner 2019a; por. też Then-Obluska, Wagner 2019b; Then-Obluska i in. 2021). Odchylenie standardowe (RDS) dla głównych komponentów wynosiło 1–5%<sup>62</sup>. Autorki wydzieliły cztery główne typy kompozycyjne na podstawie zawartości MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>63</sup>, a także siedem podtypów na podstawie stężeń MgO i K<sub>2</sub>O oraz niektórych pierwiastków śladowych (Then-Obluska, Wagner 2019a, s. 860, fig. 2). Badaczki przyjęły ostrą granicę stężeń dla K<sub>2</sub>O i MgO równą 1,5% (Then-Obluska, Wagner 2019a, s. 864), powyżej której, także zdaniem wielu innych autorów<sup>64</sup>, szkło może być zaliczone do popiołowych. W pracy tej prześledzono też korelacje z innymi składnikami, głównie fosforem (P), rubidem (Rb) i litem (Li).

**Jerzy Kunicki-Goldfinger** oraz Ian C. Freestone ze współpracownikami przeprowadzili m.in. badania kilkuset fragmentów średniowiecznych witraży (Kunicki-Goldfinger i in. 2014; por. też Adlington i in. 2019). Na podstawie stężeń podstawowych składników analizowanych metodą SEM-EDS szkła te, głównie potasowo-wapniowo-krzemowe, podzielono na kilka grup technologicznych ze względu na zmienne wartości MgO i CaO. To m.in. grupa LLHM (*low lime high magnesium*) – niskowapniowa wysokomagnezowa i HLLM (*high lime low magnesium*) – wysokowapniowa niskomagnezowa (Kunicki-Goldfinger i in. 2014). Dużo uwagi poświęcono środkom barwiącym szkła, np. badając niewielką grupę sodowych szkieł niebieskich, oraz prześledzono korelacje między kilkoma związkami: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Sb i Co<sup>65</sup>. Wykorzystując wyniki analiz uzyskanych metodą LA-ICP-MS, porównano zawartości pierwiastków ziem rzadkich (REE) w celu wykrycia źródeł piasku użytego do wytopu szkieł witrażowych.

Zespół złożony z badaczy polskich i zagranicznych z udziałem J. Kunickiego-Goldfingera w podobny sposób analizował też np. zbiór późnośredniowiecznych i nowożytnych wyrobów szklanych z różnych krajowych kolekcji muzealnych (łącznie ponad 200 przedmiotów) – metodą SEM-EDS pierwiastki główne, a LA-ICP-MS śladowe, w tym: cyrkon (Zr), hafn (Hf)

---

<sup>62</sup> Hulanicki (2001, s. 15) uważa, że odchylenie standardowe 5% jest znaczne.

<sup>63</sup> Wyróżniono następujące typy kompozycyjne szkieł: 1 – niskoglinowy sodowo-wapniowy, 2 – wysokoglinowy, 3 – popiołowy sodowo-wapniowy, 4 – mieszany.

<sup>64</sup> Zob. np. Stawiarska 2017, s. 226.

<sup>65</sup> Ich odrębność stanowiła m.in.: „Podwyższona zawartość antymonu (Sb) w tych szklach, ujemna korelacja pomiędzy Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O [...] oraz dodatnia korelacja zachodząca pomiędzy zawartością Sb i Na<sub>2</sub>O oraz Sb i Co [...]”. Stwierdzono, że do barwienia niebieskich witraży wykorzystywano kobaltowe tesserae (Kunicki-Goldfinger i in. 2014, s. 73).

oraz bor (B, w postaci tlenku  $B_2O_3$ ), otrzymując ich charakterystykę chemiczną (np. Wagner i in. 2008)<sup>66</sup>.

W badaniach naczyń szklanych z Huty Kryształowej pod Lubaczowem, jednej z najsłynniejszych manufaktur szklanych w Rzeczypospolitej XVIII wieku, i materiałów porównawczych J. Kunicki-Goldfinger ze współpracownikami (Kunicki-Goldfinger i in. 2018) posłużyli się także dwiema technikami: EDXRF (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence*, wykonując ok. 1000 pomiarów) oraz EPMA (200 pomiarów)<sup>67</sup>. Obie metody, ich zdaniem, dobrze się uzupełniały. Szkła zostały pogrupowane przy wykorzystaniu funkcji dyskryminacyjnej (Kunicki-Goldfinger i in. 2018, s. 51, ryc. 7). Dane uzyskane metodą EDXRF (i przy wykorzystaniu relacji Sr/Ca) pozwoliły m.in. na scharakteryzowanie złoża, z którego pobierano wapienie użyte do wytopu analizowanych szkieł (Kunicki-Goldfinger i in. 2018, s. 47, ryc. 4). W nowszej pracy autor zastrzegł jednak, że wartość strontu (Sr) nie może być jedynym wskaźnikiem pochodzenia tych wyrobów (np. Kunicki-Goldfinger 2020, s. 113). Do przedstawienia charakterystyki nowożytnych szkieł z Lubaczowa i innych analizowanych przedmiotów szklanych użyto programu STATISTICA.

Opracowania te stanowią dobry przykład właściwej procedury badawczej oraz sposobu prezentacji kolejnych etapów badań składu chemicznego szkieł zabytkowych.

## P O D S U M O W A N I E

Nie istnieje jedna, uniwersalna metoda analizy składu chemicznego szkieł zabytkowych; wraz z rozwojem technologii wprowadzane są i testowane kolejne metody badawcze, a te wcześniej stosowane albo bywają rozwijane, albo stopniowo zarzucane.

Brakuje również powszechnie uznawanych wskaźników umożliwiających wydzielenie określonych grup, odmian i typów szkieł. Odnosi się to nie tylko do szkieł o różnej chronologii i proveniencji, pochodzących z różnych kręgów kulturowych, ale również o zbliżonych cechach chronologiczno-chorologicznych.

---

<sup>66</sup> Badania te umożliwiły stwierdzenie korelacji między zawartością boru a innymi pierwiastkami – Ca, Mg i P w szklach wysokowapniowych (*high calcium glass*). Ustalono też, że bor został wprowadzony do zestawu w postaci naturalnego komponentu popiołu drzewnego (Wagner i in. 2008, s. 421–422).

<sup>67</sup> Pobrano próbki w przełomach fragmentów naczyń.

Istotna jest świadomość nie tylko przydatności, ale także ograniczeń wynikających z użycia poszczególnych metod. Trzeba mieć też na uwadze możliwość recyklingu szkła przy wytopie tworzywa; ustalenie pochodzenia takich szkieł na podstawie składu chemicznego jest dyskusyjne. W tych przypadkach możliwe jest jedynie wskazanie podobieństw i różnic między próbkami w obrębie danego zbioru (por. Pollard, Heron 2008, s. 184).

Wykorzystując publikowane wyniki analiz, należy też zdawać sobie sprawę, że z metodycznego punktu widzenia porównywanie wyników analiz otrzymanych różnymi metodami jest obarczone ryzykiem, chociaż niektórzy badacze zestawiają nawet rezultaty analiz ilościowych z jakościowymi. Nie można także porównywać rezultatów uzyskanych dla tych analitów, których zawartość znajduje się poniżej granicy wykrywalności jednej metody, ale nie drugiej (np. LA-ICP-MS i SEM-EDS lub EPMA).

Jeśli chodzi o interpretację składu chemicznego szkieł, przychylamy się do stwierdzenia, że optymalny jest taki system interpretacji zestawu, który wyjaśnia jego związek z użytymi surowcami. Trudno jednak wskazać jeden sposób, który w pełni odpowiadałby takim założeniom. Proponowane przez naukowców zachodnioeuropejskich podziały wymagają, naszym zdaniem, systemowego uporządkowania w ramach poszczególnych receptur głównych.

Metody chemiczno-technologiczne stosowane m.in. przez J.L. Szczapową i M. Dekównę, według V.A. Galibina nieukazujące rzeczywistych technologicznych różnic między szklami i mające zbyt teoretyczny charakter, są jednak – jak sądzimy – przydatne do wskazania receptur i ich odmian, a także typów chemicznych (nazywanych przez R.H. Brilla kompozycjami) oraz „dodatków technologicznych” (środków barwiących i in.). Jeśli z różnych względów nie jest możliwe przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań – izotopowych oraz pierwiastków ultraśladowych, m.in. pierwiastków ziem rzadkich (REE), metody te pozwalają na określenie cech niektórych surowców i proporcji, w jakich je wprowadzano do zestawu szklarskiego.

Metody matematyczno-statystyczne tym bardziej nie oddają bezpośrednio technologicznych różnic między szklami i służą raczej mechanicznemu ich porównywaniu. Według niektórych autorów algorytm grupowania jest przydatny przede wszystkim do analizy małych zbiorów. Jak się wydaje, nie dotyczy to zhierarchizowanego algorytmu grupowania wprowadzanego do porównań nawet licznych zbiorów szkieł. Tego rodzaju wątpliwości metodyczne w pewnym stopniu mogłoby wyjaśnić zestawienie obu systemów interpretacji tego samego zbioru uporządkowanego metodą chemiczno-technologiczną oraz matematyczno-statystyczną.

Coraz częściej badania podstawowego składu chemicznego szkieł pod kątem użytych receptur i ich odmian, ewentualnie typu chemicznego, są łączone z badaniami pierwiastków ultraśladowych oraz izotopów, które mają umożliwić m.in. określenie pochodzenia surowców zastosowanych do wytopu. Takie badania, wciąż kosztowne, są prowadzone w coraz większym, lecz nadal niewystarczającym zakresie. Potrzebna jest przy tym o wiele większa baza danych dotycząca samych surowców, a także charakterystyk pierwiastków ultraśladowych oraz izotopów szkieł z wielu warsztatów i centrów szklarskich z poszczególnych epok i okresów. Niemniej już na obecnym etapie badań można stwierdzić, że takie analizy wyjaśniają wiele kwestii dotyczących proveniencji szkieł.

Warto przedstawić kilka uwag na temat terminologii stosowanej w obszarze omawianych badań. Jest ona niejednorodna, często wprowadzane są pojęcia niejednoznacznie zdefiniowane, wiele z nich bywa stosowanych zamiennie nawet przez tego samego autora. Na przykład większość badaczy operuje terminem „receptury”, niektórzy natomiast terminami „technologie” (np. M. Dekówna) lub „klasy” (m.in. J.L. Szczapowa). Jest także mowa o odmianach technologii (M. Dekówna) lub odmianach receptury (wielu badaczy). Używane są również sformułowania: składniki główne lub podstawowe, odpowiadające składnikom szklotwórczym, recepturalnym. Niektóre określenia, wprowadzone chociażby przez J. Hendersona w zakresie badań izotopowych, takie jak „cecha diagnostyczna strontu” lub „proveniencja geologiczna” surowców, w odróżnieniu od ich „proveniencji geograficznej”, warte są rozpowszechnienia i ugruntowania w naukowej nomenklaturze.

Stwierdzenie, że wyniki analiz nie mogą być prawidłowo zinterpretowane bez ścisłej współpracy analityków i archeologów (np. Nowak i in. 2010), trzeba uzupełnić o postulat dotyczący kooperacji ze statystykami ze względu na stosowane w coraz większym zakresie wyspecjalizowane programy (np. Nuclear Density Statistical Method Estimator) oraz bazy danych. Ich dostępność stwarza też nowe problemy, także finansowe.

Generalnie, naszym zdaniem, w studiach nad szkłem zabytkowym powinien być zachowany ich nadrzędny cel użytkowy – zrozumienie i rekonstrukcja dawnego procesu produkcji, zmierzającego do uzyskania określonych kategorii wyrobów o odpowiednich parametrach zależnie od ich przewidywanego zastosowania, oraz znaczenie pomocnicze – wspomagające wyjaśnienie zagadnień technologicznych niemożliwych do rozpoznania w inny sposób. Nadal podstawowe powinny być rozważania nad zależnościami między funkcją przedmiotów szklanych a technologicznymi i technicznymi możliwościami ich wykonania.

Coraz bardziej skomplikowane i szczegółowe badania archeometryczne nie powinny być celem samym w sobie.

### Bibliografia

- Adlington L.W., Freestone I.C., Kunicki-Goldfinger J.J., Ayers T., Gilderdale Scott H., Eavis A., 2019, *Regional patterns in medieval European glass composition as a provenancing tool*, *Journal of Archaeological Science*, t. 110, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2019.104991> (dostęp 6.02.2022).
- Balaram V., 2019, *Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact*, *Geoscience Frontiers*, t. 10, s. 1285–1303.
- Baxter M.J., 1992, *Statistical analysis of chemical compositional data and the comparison of analyses*, *Archaeometry*, t. 34, nr 2, s. 267–277.
- Baxter M.J., 2006, *A review of supervised and unsupervised pattern recognition in archaeometry*, *Archaeometry*, t. 48, nr 4, s. 671–194.
- Baxter M., 2016, *Multivariate Analysis of Archaeometric Data. An Introduction*, Nottingham, [https://www.academia.edu/24456912/Multivariate\\_Analysis\\_of\\_Archaeometric\\_Data\\_An\\_Introduction](https://www.academia.edu/24456912/Multivariate_Analysis_of_Archaeometric_Data_An_Introduction) (dostęp 8.03.2022).
- Baxter M.J., Cool H.E.M., Heyworth M.P., Jackson C., 1995, *Compositional variability in colourless Roman Lessel Glass*, *Archaeometry*, t. 37, nr 1, s. 129–141.
- Bezborodov M.A., 1969, *Chimija i tehnologija drevnich i srednevekovych stekol*, Minsk.
- Brems D., Ganio M., Latruwe K., Balcean L., Carremans M., Gimeno D., Silvestri S., Vanhaecke F., Degryse P., 2013a, *Isotopes on the Beach, part 1: Strontium isotope ratios as a provenance indicator for lime raw materials used in Roman glass-making*, *Archaeometry*, t. 55, nr 2, s. 214–234.
- Brems D., Ganio M., Latruwe K., Balcean L., Carremans M., Gimeno D., Silvestri S., Vanhaecke F., Degryse P., 2013b, *Isotopes on the Beach, part 2: Neodymium isotopic analysis for the provenancing of Roman glass-making*, *Archaeometry*, t. 55, nr 3, s. 449–464.
- Brill R.H., 1968, *The scientific investigation of ancient glass*, [w:] *Proceedings of the 8th International Glass Congress, London*, red. R.J. Charleston, W. Evans, A.E. Werner, Sheffield, s. 47–68.
- Brill R.H., 1972, *A chemical-analytical round-robin on four synthetic ancient glasses*, [w:] *IX International Congress on Glass, Versailles 1971*, Paris, s. 93–110.
- Brill R.H., 1988, *Scientific Investigations of Jalame Glass and Related Finds*, [w:] *Excavations of Jalame: Site of Glass Factory in Late Roman Palestine*, red. G. Davidson Weinberg, Missouri, s. 257–294.
- Brill R.H., 1992, *Chemical Analyses of Some Glasses from Frattesina*, *Journal of Glass Studies*, t. 34, s. 11–22.
- Brill R.H., 2012, *Maritime Trade in Glass: Some Case Histories Showing the Value of Scientific*

- Investigations*, [w:] *Chemical Analyses of Early Glasses*, Vol. 3: *The Years 2000–2011. Reports and Essays*, red. R.H. Brill, C.P. Stapleton, Corning–New York, s. 241–257.
- Brill R.H., Fullagar P.D., 2009, *Strontium-Isotope Studies of Historical Glasses and Related Materials: A Progress Report*, [w:] *Annales of the 17th Congress of the International Association for the History of Glass 2006, Antwerp*, red. K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen, L. Van't dack, Antwerp, s. 552–557.
- Brill R.H., Fullagar P.D., 2012, *Strontium Isotope Studies of Historical Glasses and Related Materials*, [w:] *Chemical Analyses of Early Glasses*, Vol. 3: *The Years 2000–2011. Reports and Essays*, red. R.H. Brill, C.P. Stapleton, Corning–New York, s. 621–679.
- Brill R.H., Stapleton C.P., 2012a, *II K & K\* Uluburun with IA and IH\**, *Egyptian; III A Mycenaean; and II B Nuzi*, [w:] *Chemical Analyses of Early Glasses*, Vol. 3: *The Years 2000–2011. Reports and Essays*, red. R.H. Brill, C.P. Stapleton, Corning–New York, s. 233–240.
- Brill R.H., Stapleton C.P., 2012b, *V A E & A E\* Diatreta*, [w:] *Chemical Analyses of Early Glasses*, Vol. 3: *The Years 2000–2011. Reports and Essays*, red. R.H. Brill, C.P. Stapleton, Corning–New York, s. 390–404.
- Cagno S., Cosyns P., Nys K., Janssens K., 2013, *Black-Appearing Roman Glass*, [w:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass. Volume II*, red. K. Janssens, Chichester, s. 369–385.
- Cagno S., Lavaretto L., Mendera M., Izmer A., Vanhaecke F., Janssens K., 2012, *Evidence of early medieval soda ash glass in the archaeological site of San Genesisio (Tuscany)*, *Journal of Archaeological Science*, t. 39, nr 5, s. 1540–1552.
- Caley E.R., 1962, *Analyses of Ancient Glasses, 1790–1957*, Corning.
- Černá E., Tomková K., Hulínský V., 2015, *Proměny skel od 11. do konce 13. století v Čechách*, *Archeologické rozhledy*, t. 67, s. 79–108.
- Černá E., Tomková K., 2017, *On the road from the Early to High Middle Ages: Glass of the 9th–13th centuries in Bohemia*, *Archaeologia Polona*, t. 55, s. 189–210.
- Chemical Analyses, 2012, *Chemical Analyses of Early Glasses*, Vol. 3: *The Years 2000–2011. Reports and Essays*, red. R.H. Brill, Stapleton C.P., Corning–New York.
- Ciepiela S., Stawiarska T., 2005, *Nowożytny wyroby szklane z badań archeologicznych na Rynku Starego Miasta w Warszawie (komentarz technologiczny)*, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia*, t. 29, *Archeologia szkła*, nr 9, s. 233–241.
- Dekówna M., 1980, *Szkło w Europie wczesnośredniowiecznej*, Wrocław.
- Dekówna M., 1992, (rec. :) *Scientific analysis in archaeology and its interpretation*, red. J. Henderson, *Oxford 1989*, *Kwartalnik Historii Kultury Materialnej*, R. 40, nr 3, s. 407–414.
- Dekówna M., 2000, *Zagadkowe szkło z Cösitz, Kr. Köthen*, [w:] *Źródła archeologiczne i ich treści*, red. W. Chudziak, *Archaeologia Historica Polona*, t. 8, Toruń, s. 183–204.
- Dekówna M., 2005, *Rozwój metod badania znalezisk szkła w Polsce w latach 1930–2000*, *Acta Universitatis Nicolai Copernici. Archeologia*, t. 29, *Archeologia szkła*, nr 9, s. 3–40.



- Dekówna M., 2015, *The glass from Cösitz (Zörbig), Sachsen-Anhalt, and the origins of non-alkaline lead-silica glass from European finds. The state of research in outline*, *Archaeologia Polona*, t. 48 (2010), s. 260–287.
- Dekówna M., 2017, *Badania nad początkami szklarstwa i wyrobami szklanymi na ziemiach polskich. Problemy i metody. Zarys*, *Przegląd Archeologiczny*, t. 65, s. 69–88.
- Dekówna M., Dymaczewska U., 2014, *Fragment naczynia szklanego z napisem znaleziony w Odercy (Bułgaria)*, *Archeologia Polski*, t. 59, s. 231–269.
- Dekówna M., Purowski T., 2012, *Znaleziska związane ze szklarstwem oraz okazy z kwarcu ze stanowiska Janów Pomorski 1*, [w:] *Janów Pomorski stan. 1. Wyniki ratowniczych badań archeologicznych w latach 2007–2008*, t. 1, cz. 3: *Analizy*, red. M. Bogucki, B. Jurkiewicz, Elbląg, s. 65–260.
- Dekówna M., Purowski T., 2016, *Paciorki szklane*, [w:] *Bodzia. Elitarny cmentarz z początków państwa polskiego*, red. A. Buko, Warszawa, s. 153–205 + *Katalog paciorków szklanych z Bodzi, stan. 2*, na płycie CD.
- Dekówna M., Purowski T., 2019, *Biżuteria szklana z cmentarzyska w Dziekanowicach*, [w:] *Groby z biżuterią wczesnośredniowiecznego cmentarzyska w Dziekanowicach*, t. 1, red. J. Wrzesiński, Lednica, s. 237–360.
- Dungworth D., Brain C., 2013, *Seventeenth- and Eighteenth-Century English Lead Glass*, [w:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 2, red. K. Janssens, Chichester, s. 573–582.
- Fenzi F., Lerma S., Mendera M., Messiga B., Riccardi M.P., Vigato P.A., 2012, *Medieval Glass-Making and -Working in Tuscany and Liguria (Italy). Towards a Standard Methodology for the Classification of Glass-Making and Glass-Working Indicators*, [w:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 2, red. K. Janssens, Chichester, s. 473–513.
- Foy D., Picon M., Vichy M., Thirion-Merle V., 2003, *Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux*, [w:] *Échanges et commerce du verre dans le monde antique. Actes du colloque de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre. Aix-en-Provence et Marseille 7–9 juin 2001*, red. D. Foy, M.D. Nenna, Montagnac, s. 41–85.
- Frána J., Maštalka A., 1990, *The neutron activation analysis*, [w:] *Research on glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland*, red. T. Malinowski, Słupsk, s. 37–86.
- Freestone I.C., 2003, *Primary glass sources in the mid 1st millennium AD*, [w:] *Annales du 15e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, New York–Corning 2001*, Nottingham, s. 111–115.
- Freestone I.C., Gorin-Rosen Y., Hughes M.J., 2000, *Primary glass from Israel and production of glass in Late Antiquity and the Early Islamic period*, [w:] *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millenaire av. J.-C. au Moyen Age*, red. M.D. Nenna, Lion, s. 65–83.



- Freestone I.C., Ponting M., Hughes M.J., 2002, *The origins of Byzantine glass from Maroni, Cyprus*, *Archaeometry*, t. 44, nr 2, 257–272.
- Galibin V.A., 2001, *Sostav stekla kak archeologičeskij istočnik*. *Ars vitraria experimentalis*, Sankt-Peterburg.
- Glass Making, 2014, *Glass Making in the Greco-Roman World. Results of the ARCHGLASS Project*, *Studies in Archaeological Sciences*, nr 4, red. P. Degryse, Leuven.
- Gratuze B., 2013, *Provenance Analysis of Glass Artefacts*, [w:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 2, red. K. Janssens, Chichester, s. 311–343.
- Greiff S., Schuster J., 2008, *Technological study of enamelling on Roman glass: The nature of opacifying, decolourizing and fining agents used with the glass beakers from Lübsow (Lubieszewo, Poland)*, *Journal of Cultural Heritage*, t. 9, e27-e32.
- Henderson J., 2013, *Ancient Glass. An interdisciplinary exploration*, Cambridge.
- Henderson J., Warren S.E., 1981, *X-ray fluorescence analyses of Iron Age Glass: beads from Meare and Glastonbury Lake Villages*, *Archaeometry*, t. 23, nr 1, s. 83–94.
- Historic England, 2018, *Archaeological Evidence for Glassworking: Guidelines for Recovering, Analysing and Interpreting Evidence*, Swindon, Historic England, <https://historicengland.org.uk/images-books/publications/glassworkingguidelines/> (dostęp 20.01.2021).
- Huisman D.J., Groot T. de, Pols S., Os B.J.H. van, Degryse P., 2009, *Compositional Variation in Roman Colourless Glass Objects from the Bocholtz Burial (the Netherlands)*, *Archaeometry*, t. 51, nr 3, s. 413–439.
- Hulanicki A., 2001, *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*, Warszawa.
- Internetowy Podręcznik Statystyki, 1984–2011, *Internetowy Podręcznik Statystyki. StatSoft Electronic Statistic Textbook*, [statsoft.pl/textbook/stathome\\_stat.html](http://statsoft.pl/textbook/stathome_stat.html) (dostęp 20.01.2020).
- 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:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 2, red. K. Janssens, Chichester, s. 537–572.
- Kealey D., Heines P.J., 2005, *Chemia analityczna. Krótkie wykłady*, Warszawa.
- Kierzek J., Kunicki-Goldfinger J., Mołozewska-Bučko B., 2000, *Rentgenowska analiza fluorescencyjna w badaniu dzieł sztuki. Wybrane zagadnienia*, *Ochrona Zabytków*, t. 53, nr 2, s. 166–181.
- Killick D., Stephens J.J., Fenn T.R., 2020, *Geological constraints on the use of lead isotopes for provenance in archaeometallurgy*, *Archaeometry*, t. 62, nr S1, s. 86–105.
- Křížová Š., Blažková G., Skála R., 2018, *Chemical composition of archaeological glasses from Prague Castle (Czech Republic) from the period 1650–1800 determined by electron probe microanalysis and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Microchemical Journal*, nr 142, s. 236–250.

- Křížová Š., Venclová N., Vaculovič T., DillingeroVá V., 2020, *Multi-analytical approach and microstructural characterisation of glasses from the Celtic oppidum of Třísov, Czech Republic, second to first centuries BC*, Archaeological and Anthropological Sciences, t. 12, nr 17 (brak numerów stron).
- Kunicki-Goldfinger J., 2020, *Szkło w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku. Skład chemiczny – uwarunkowania i interpretacja*, Warszawa.
- Kunicki-Goldfinger J., Freestone I.C., Gilderdale-Scott H., Ayers T., McDonald I., 2014, *Problematyka badań witraży średniowiecznych*, Archeologia Polski, t. 59, z. 1–2, s. 47–78.
- Kunicki-Goldfinger J., Kierzek J., Kasprzak A.J., Małozewska-Bućko B., 1999, *XVIII-wieczne naczynia szklane z hut w Nalibokach i Urzeczcu. Badania fizykochemiczne*, Raporty Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej. Seria B, nr 2, Warszawa.
- Kunicki-Goldfinger J., Kierzek J., Małozewska-Bućko B., Dzierżanowski P., 2018, *Szkło naczyniowe z Huty Kryształowej pod Lubaczowem na tle szkła okresu baroku w Europie Środkowej: technologia, atrybucja, datowanie*, Raporty Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej. Seria B, nr 3, Warszawa.
- Kunicki-Goldfinger J., Pańczyk E., 2016, *Badania historycznych szkieł przy użyciu metod jądrowych*, Postępy Techniki Jądrowej, t. 59, nr 4, s. 30–33.
- Makroanaliza*, 2020, *Makroanaliza*, [w:] *Słownik języka polskiego PWN*, <https://sjp.pwn.pl/szukaj/makroanaliza.html> (dostęp 7.07.2020).
- Mecking O., 2013, *Medieval lead glass in central Europe*, Archaeometry, t. 55, nr 4, s. 640–662.
- Meek A., Henderson J., Evans J., 2012, *Isotope analysis of English forest glass from the Weald and Staffordshire*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, t. 27, s. 786–795.
- Miazga B., 2017, *Zabytek archeologiczny jako źródło informacji o przeszłości. Badania specjalistyczne śladów produkcji, użytkowania i depozycji artefaktów*, Wrocław.
- Mikroanaliza*, 2020, *Mikroanaliza*, [w:] *Słownik języka polskiego PWN*, <https://sjp.pwn.pl/sjp/;2567841> (dostęp 7.07.2020).
- Modern Methods*, 2013, *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 1–2, red. K. Janssens, Chichester.
- Moretti C., Hreglich S., 2013, *Raw Materials, Recipes and Procedures Used for Glass Making*, [w:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 1, red. K. Janssens, Chichester, s. 23–47.
- Mucha M., 2000, *Badania nad technologią wytopu szkła w hutach Wielkopolski wschodniej od XVII do połowy XIX wieku*, Archaeologia Historica Polona, t. 8, s. 247–280.
- Neumann B., 1927, *Antike Glaser II*, Zeitschrift für Angewandte Chemie, t. 40, s. 963–967.
- Nowak A., Wagner B., Bulska E., Purowski T., 2010, *Szkło jako obiekt zainteresowania chemików analityków, cz. 3: Zastosowanie LA ICP MS w bezpośredniej analizie szklanych obiektów archeologicznych*, Analityka, nr 1, s. 49–53.
- Nowotny W., 1963, *Podstawy technologii szkła*, Warszawa.

- Nowotny W., 1985, *Technologia. Zdobienie szkła*, Warszawa.
- Pankiewicz A., Siemianowska S., 2020a, *Early medieval glazed objects from the Wrocław and Opole strongholds: function, origin and social significance*, Přehled výzkumů, t. 61/2, s. 53–70.
- Pankiewicz A., Siemianowska S., 2020b, *Early medieval large glass beads from Poland: utilitarian and social functions*, Archeologické rozhledy, t. 72, s. 573–606.
- Podstawy chemii*, 2006, *Podstawy chemii analitycznej*, t. 1, red. A. Hulanicki, Warszawa.
- Pollard A.M., Heron C., 2008, *Archaeological Chemistry. Second Edition*, Cambridge.
- Principes*, 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)*, red. M. Dekówna, J. Olczak, Warszawa–Toruń.
- Purowski T., 2012, *Wyroby szklane w kulturze lużyckiej w międzyrzeczu Noteci i środkowej Odry. Studium archeologiczno-technologiczne*, Warszawa.
- Purowski T., 2019, *Od fajansu do szkła. Kontakty ziem polskich z głównymi centrami cywilizacyjnymi w II–I tys. p.n.e. w świetle badań archeometrycznych tworzyw szklanych*, Warszawa.
- Purowski T., 2020, *New Data on the Technology on Faience Production in Central Europe in the Early Bronze Age*, Archaeometry, t. 62, nr 3, s. 563–576.
- Purowski T., Dzierżanowski P., Bulska E., Wagner B., Nowak A., 2012, *A study of glass beads from the Hallstatt C-D from southwestern Poland: implications for glass technology and provenience*, Archaeometry, t. 54, nr 1, s. 145–166.
- Purowski T., Kępa L., Wagner B., 2018, *Glass on the Amber Road: The chemical composition of glass beads from the Bronze Age in Poland*, Archaeological and Anthropological Sciences, t. 10, nr 6, s. 1283–302.
- Purowski T., Syta O., Wagner B., 2020, *Between East and West: Glass Beads from the Eighth to Third Centuries BCE from Poland*, Archaeometry, t. 62, nr 4, s. 752–773.
- Purowski T., Wagner B., Bulska E., Syta O., Dzierżanowski P., 2014, *Glassy faience from the Hallstatt C period in Poland: a chemico-physical study*, Journal of Archaeological Science, t. 50, s. 288–304.
- Rolland J., Venclová N., 2021, *Iron Age glassworking in Moravia, Central Europe: new archaeometric research on raw glass and waste – 3rd–first century BC*, Archaeological and Anthropological Sciences, t. 13, nr 124 (brak numerów stron).
- Rumyantseva O.S., Olkhovskiy S.V., 2015, *Raw glass import to Taman in the late Roman time: first results and interpretation*, Rossijskaja Arheologija, nr 2, s. 86–100.
- Rumyantseva O.S., Kadieva A.A., Demidenko S.V., Khanin D.A., Chervyakovskaya M.V., Trifonov A.A., 2019a, *Glass Finds from the Early Medieval Cemeteries in the Mountainous Areas of the North Caucasus Central Regions: Chemical Composition and Origin*, Kratkije Soobščeniya Instituta Arheologii, t. 255, s. 32–48.

- Rumyantseva O., Trifonov A., Khanin D., 2019b, *Tracing the origins of Eastern European enamelling: Chemical composition of glass and enamels from the Bryansk hoard (south-western Russia)*, *Archaeometry*, t. 61, nr 3, s. 663–682.
- Rządca K., 2003/2004, *Algorytm grupowania danych*, praca dyplomowa magisterska, Politechnika Warszawska Wydział Technik Informatycznych Instytutu Informatyki, <https://www.mimuw.edu.pl/~krzadca/magister.pdf> (dostęp 30.01.2020).
- Sayre E.V., Smith R.W., 1961, *Compositional categories of ancient glass*, *Science*, t. 133, s. 1824–1826.
- Schibille N., Meek A., Wypyski M.T., Kröger J., Rosser-Owen M., Wade Haddon R., 2018, *The glass walls of Samarra (Iraq): Ninth-century Abbasid glass production and imports*, *PLoS ONE*, t. 13, nr 8, e0201749.
- Sedláčková H. (red.), 2018, *Glass in Brno and Moravia ca. 1200–1550*, Vol. 1: *Assessment of Finds*, Prague.
- Sedláčková H., Rohanová D., Federmayer F., Lesák B., Šimončičová-Koóšová P., Tarcsay K., Zapletalová D., 2016, *Renaissance and baroque glass from the Central Danube Region*, Brno.
- Siemianowska S., Pankiewicz A., Sadowski K., 2018, *On technology and production techniques of early medieval glass rings from Silesia*, *Archaeometry*, t. 61, nr 3, s. 614–646.
- Siemianowska S., Sadowski K., 2019, *Późnośredniowieczne naczynia szklane z Legnicy w świetle badań interdyscyplinarnych*, *Śląskie Sprawozdania Archeologiczne*, t. 61, s. 147–175.
- Šmit Ž., 2013, *Ion Beam Analysis Methods*, [w:] *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, Vol. 1, red. K. Janssens, Chichester, s. 155–183.
- Staššíková-Štukovská D., 2018, *K pred-laboratórnej príprave a výberu vzoriek historického skla na archeometrické analýzy*, [w:] *Historické sklo. Multidisciplinárne o historickom skle III*, red. D. Staššíková-Štukovská, Bratislava, s. 27–37.
- Staššíková-Štukovská D., Plško A., 1997, *Typologische und technologische Aspekte der Perlen aus dem frühmittelalterlichen Gräberfeld in Borovce*, [w:] *Perlen, Archäologie, Techniken, Analysen. Akten des Internationalen Perlensymposiums in Mannheim vom 11. bis 14. November 1994*, red. U. von Freeden, A. Wiczorek, Bonn, s. 259–274.
- Staššíková-Štukovská D., Plško A., 2015, *Differences between the findings of segmented beads in skeleton graves from the region of middle Danube dated to 7th–11th centuries*, [w:] *Annales du 19e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre. Piran, 17–21 September 2012*, red. I. Lazar, Koper, s. 389–399.
- Stawiarska T., 1984, *Szklá z okresu wplywów rzymskich z północnej Polski. Studium technologiczne*, Wrocław.
- Stawiarska T., 1988, *Alkaline and calcium-magnesium raw materials used for melt of the ancient glass (methods of comparison)*, *Archaeologia Polona*, t. 25–26, s. 209–224.
- Stawiarska T., 1993, *Chemical studies of ancient glasses in Poland (with particular reference to the Roman Period)*, *Archaeologia Polona*, t. 31, s. 219–228.

- Stawiarska T., 2014, *Roman and Early Byzantine glass from Romania and northern Bulgaria. Archaeological and technological study*, Warsaw.
- Stawiarska T., 2017, *The question of ash glasses in the Roman Period focusing on finds from Poland*, *Archaeologia Polona*, t. 55, s. 225–241.
- Stolyarova E., 2020, *Medieval glass fingerings in Rus' based on finds from Northeast Rus'*, [w:] *Krajinou archeologie, krajinou skla. Studie v ěnované PhDr. Evě Černé*, red. K. Tomková, N. Venclová, Praha–Most, s. 241–254.
- Stolyarova E.K., Engovatova A.V., 2017, *Middle Eastern painted glass vessels from Yaroslavl*, *Archaeologia Polona*, t. 55, s. 147–160.
- Szczapowa J.L., 1973, *Zasady interpretacji analiz składu szkła zabytkowego*, *Archeologia Polski*, t. 18, z. 1, s. 15–72.
- Szczapowa J.L., 1990, *Comments on chemical technology*, [w:] *Research on Glass of the Lusatian and Pomeranian Cultures in Poland*, red. T. Malinowski, Słupsk, s. 87–106.
- Szczapowa J.L., 1998, *Vizantijskoje steklo. Očerki istorii*, Moskva.
- Szczepaniak W., 2002, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa.
- Szkło ołowiowe*, 2020, *Szkło ołowiowe*, Wikipedia.pl, pl.wikipedia.org/wiki/Szkło\_ołowiowe (dostęp 2.09.2020).
- Then-Obluska J., Gilg H.A., Schüssler U., Wagner B., 2021, *Western connections of northeast Africa: The garnet evidence from late antique Nubia, Sudan*, *Archaeometry*, t. 63, nr 2, s. 227–246.
- Then-Obluska J., Wagner B., 2019a, *Glass beads and pendants from Meroitic and Nobadian Lower Nubia, Sudan: chemical compositional analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Archaeometry*, t. 61, nr 4, s. 856–873.
- Then-Obluska J., Wagner B., 2019b, *Glass Bead Trade in Northeast Africa. The Evidence from Meroitic and Post-Meroitic Nubia*, Warszawa.
- Turner W.E.S., 1954, *Value of modern technical methods in the study of ancient glasses*, [w:] *Atti del III Congresso Internazionale del Vetro, Venezia 1953*, Roma, s. 704–714.
- Turner W.E.S., 1956, *Studies of ancient glass and glass-making processes, V, Raw materials and melting processes*, *Journal of the Society of Glass Technology*, t. 40, s. 277T–300T.
- Venclová N., 1990, *Glass of the late bronze to early La Tene periods in central Europe: archaeological and chemical evidence*, [w:] *Research on Glass of the Lusatian and Pomeranian cultures in Poland*, red. T. Malinowski, Słupsk, s. 107–141.
- Venclová N., Křížová Š., Dillingerová V., Vaculovič T., 2018, *Hellenistic cast monochrome glass vessels from Staré Hradisko, 2nd–1st cent. BCE*, *Journal of Archaeological Science: Reports*, t. 22, nr 8, s. 540–549.
- Wagner B., Nowak A., Bulska E., Kunicki-Goldfinger 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*, t. 162, nr 3–4, s. 415–424.

- Wajda S., 2014, *Zabytki szklane i szkliwione*, [w:] *Sutiejsk. Gród pogranicza polsko-ruskiego z X–XIII wieku. Studium interdyscyplinarne*, red. J. Kalaga, Warszawa, s. 93–103.
- Wajda S., 2020, *Przedmioty szklane*, [w:] *Przeźreń osadnicza wczesnośredniowiecznego Radomia*, t. 3: *Stanowisko 4. Badania interdyscyplinarne*, red. T. Baranowski, K. Skóra, K. Skrzyńska, Łódź–Warszawa, s. 13–38.
- Wedepohl K.H., 2009, *The isotopic composition of lead and strontium in ancient glass reflecting its provenance*, [w:] *Annales of the 17th Congress of the International Association for the History of Glass 2006, Antwerp*, red. K. Janssens, P. Degryse, P. Cosyns, J. Caen, L. Van't dack, Antwerp, s. 614–624.
- Wedepohl K.H., Simon K., Kronz A., 2011, *Data on 61 Chemical Elements for the Characterization of Three Major Compositions in the Late Antiquity and the Middle Ages*, *Archaeometry*, t. 53, nr 1, s. 81–102.
- Whitehouse D., Brill R.H., 2005, *Sasanian and Post-Sasanian glass in the Corning Museum of Glass*, Corning–New York.
- Zlámalová Cílová Z., Gelnar M., Randáková S., 2021, *Trends in Colouring Blue Glass in Central Europe in Relation to Changes in Chemical Composition of Glass from the Middle Ages to Modern Age*, *Minerals*, t. 11, nr 9, 1001.

AN OUTLINE OF THE MAJOR METHODOLOGICAL ISSUES  
IN TESTING THE CHEMICAL COMPOSITION OF HISTORICAL GLASS  
(SELECTED EXAMPLES)

*Keywords:* historical glass, archaeometry, physico-chemical glass analyses, methods of interpretation of analysis results.

*Summary*

The article is an attempt to identify the basic methodological problems related to research on the chemical composition of historical glass. These are methods for interpreting the results of analyses and the classifications of glass developed by various researchers (Polish included) concerning many eras and areas, mainly from the European continent. Among the vast and constantly growing literature on the subject, we only take into the consideration the publications, which in our opinion are the most important for this work, and which contain the most representative examples of the methods used. We realize that this is our subjective and arbitrary choice. The study is addressed to archaeologists undertaking archaeometric research of historical glass.

The text concerns the methods commonly employed on archaeometric analyses of glass. It has been found that quantitative analyses, e.g. ICPS, AAS, SEM and EPMA, serve well in terms of the classification and interpretation procedures concerning the main



glass-making components as well as colouring, discolouring and tinting agents (as part of Principal Components Analysis – PCA). On the other hand, other analyses, such as NAA, LA-ICP-MS, SSMS, allow the detection of concentrations of elements with extremely low (ultratrace) content and the isotope characteristics of glass. Conducting such a two-stage research model is the most beneficial.

Among the methods for comparing the results of present analyses to those used previously is the ternary diagram. This illustrates the differences in the formulas applied to the production of different types of glass and to compare more components than the main oxides.

In the technological systematics of antique glassware, adopted by most researchers, the first level of division is the basic composition: sodium (ancient), potassium and lead. The first three levels of glass classification are well-reflected in the scheme proposed by Maria Dekówna. At the second level there are variations in basic composition, and at the third chemical types of glass. Problems with the interpretation of the results mainly appear at the second and third levels, due to the lack of generally accepted and generally applicable threshold values for individual components that would allow for an unambiguous assignment of a given type of glass to a specific group. Various, often unclear, concentration limits of elements of compositional significance are adopted: sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ), lead ( $\text{PbO}$ ), calcium ( $\text{CaO}$ ), magnesium ( $\text{MgO}$ ) and aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). The rules of what to include under the name of lead glass are widely discussed as are its varieties and chemical types.

Some researchers apply the classification scheme proposed many years ago by J.L. Szczapowa and extended over time by the introduction of several new indicators. Others, after dividing glass varieties according to their basic composition, group them into the categories of low, medium or high concentrations of certain basic oxides (e.g. LMG, HKG, LMHK), or according to the concentrations of some sand admixtures (e.g. HA, HIMT). The proposed divisions are not always applied consistently and, as a result, are incomprehensible at times. Much attention is also paid to technological additives (discolouring agents, colouring and opacifying agents); their deliberate introduction is also subject to classification and interpretation.

Interpretation of the results of analyses using mathematical and statistical methods, introduced in the later decades of the 20<sup>th</sup> century, included the use of the clustering algorithm, with an appropriate selection of indicators, in line with the rigours of glass-making technology. Extensive statistical programmes using cluster analysis, principal component analysis and discriminant analysis are also currently in use.

Isotope analyses, which have revolutionized research on historical glassware, are aimed at determining its 'geological provenance'. Analyses of the isotopes of lead (Pb) as well as the rare earth elements (REE) – strontium (Sr) and neodymium (Nd), allow the identification of alkaline and lead raw materials as well as the sands used for glass-making. For the determination of silica sources, the strontium (Sr) and neodymium (Nd) indicators actually reflect the geological characteristics of the lime contained in the sand.



The text presents the most characteristic examples of methods for comparing the results of the glass analyses used by several groups of researchers at the end of the 20<sup>th</sup> century and the beginning of the 21<sup>st</sup>: Robert H. Brill and Colleen P. Stapleton, Julian Henderson, Simone Cagno, Karl Hans Wedepohl, Ian C. Freeston, Patrick Degryse, and Polish researchers, e.g., Maria Dekówna, Tomasz Purowski, Sylwia Siemianowska, Joanna Then-Obluska and Barbara Wagner, as well as Jerzy Kunicki-Goldfinger with their teams.

To sum up, the authors point that there is no one universal method for analysing the chemical composition of historical glassware. As technology advances, new research methods are being introduced and tested, and those previously employed are either being developed or gradually abandoned. It is important to be aware not only of their usefulness, but also the limitations resulting from their application. Considerable risk is involved in comparing the results of analysis achieved using different methods. The results regarding the analytes, whose content is below the detection limit of one method but not of another, do not allow comparison. Attention is paid to the terminology used in this multifaceted research area, where ambiguously defined terms are regularly introduced.

