

Uran w szkle historycznym

DR JERZY J. KUNICKI-GOLDFINGER

INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ, WARSZAWA

Wprowadzenie

Celem artykułu jest omówienie w skrócie wybranych zagadnień związanych z występowaniem uranu (U) w szkle historycznym. Praca ma charakter wybiórczy i pewne zagadnienia są tylko zasygnalizowane lub przedstawione w uproszczeniu.

Świadomość obecności U wokół nas budzi pewną konsternację, a wynika to przede wszystkim z negatywnej konotacji, związanej albo z zastosowaniami militarnymi, albo energetyką jądrową. U jest natomiast naturalnym składnikiem naszego środowiska, występującym w skorupie ziemskiej w średnim stężeniu ok. 2 mg/kg, przy czym poszczególne źródła podają różne wartości, co wynika między innymi z różnych metod liczenia (dla przykładu Emsley [10] podaje wartość 2,4 mg/kg). Zawartość U w niektórych skałach, na przykład w granitach, jest jeszcze większa. Do najważniejszych rud uranu należą uraninit i jego odmiana zwana blendą smolistą (blendą uranową, smółką uranową) oraz karnotyt. U jest promieniotwórczym pierwiastkiem o liczbie atomowej 92, należącym do grupy aktywności; jest metalem o dużym ciężarze właściwym (19,04 g/cm³), dużo większym niż ciężar ołowiu (11,34 g/cm³).

Odkrycie U przypisuje się niemieckiemu chemikowi Martinowi Heinrichowi Klaprothowi (1743–1817), który badając blendę uranową, wyodrębnił z niej substancję będącą według niego nowym pierwiastkiem, który nazwał *Uranit* (nazwa ta później została zmieniona na *Uranium*). Klaproth ogłosił swoje odkrycie w 1789 r. Jak się jednak później okazało, badacz otrzymał jedynie tlenek uranu (najprawdopodobniej UO₂) [46]. Czysty pierwiastek został wyizolowany dopiero w 1841 r. przez francuskiego chemika Eugène-Melchiora Péligota (1811–1890).

U w szkle występuje wyłącznie w postaci cztero- i sześciowartościowej, przy czym ta druga postać jest w szkle (i nie tylko w szkle) stabilniejsza [50]. Wyniki analizy zawartości U w szkle wyraża się zazwyczaj w postaci UO₃, UO₂, U₃O₈ lub U.

Naturalna zawartość uranu w szkle historycznym

U występuje powszechnie w szklach historycznych jako składnik śladowy. Jedną z pierwszych prób omówienia zmienności zawartości U w tych szklach była praca Fleischera i Price'a [13]. Badacze oparli się na typologii szkła zaproponowanej przez Sayre'a i Smitha [39]. Fleischer i Price zwrócili uwagę, że średnia zawartość U w szklach wytwarzanych na przestrzeni ponad trzech tysięcy lat ulega zmianie, a wyróżnione przez Sayre'a i Smitha grupy różnią się między sobą także średnią zawartością tego pierwiastka. Liczba przebadanych

SŁOWA KLUCZOWE

uran, szkło historyczne, szkło uranowe, radioaktywność, fluorescencja w UV

KEYWORDS

uranium, historical glass, uranium glass, radioactivity, fluorescence under UV

dr Jerzy J. Kunicki-Goldfinger



Konserwator dzieł sztuki, doktor nauk humanistycznych w zakresie nauk o sztuce (UMK Toruń), adiunkt w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (Laboratorium Badań Materiałowych, Pracownia Jądrowych Metod Analizy Obiektów Historycznych). Jego zainteresowania naukowe obejmują takie zagadnienia, jak historyczne technologie szklarskie, badania nad pochodzeniem i datowaniem obiektów szklanych, trwałość i procesy korozji szkła historycznego, zastosowanie metod fizykochemicznych w badaniach historycznego szkła oraz ochrona zbiorów szkła.
e-mail: jkunicki@wp.pl

STRESZCZENIE

W pracy omówiono wybrane zagadnienia związane z występowaniem uranu w szkle historycznym, takie jak: naturalna zawartość uranu w szkle, historia szkła uranowego, jego wybrane właściwości oraz radioaktywność szkieł historycznych ze szczególnym uwzględnieniem szkieł uranowych.

SUMMARY

Uranium in historical glass

The paper discusses selected issues related to an occurrence of uranium in historical glass, such as a natural occurrence of uranium in glass, history and selected properties of uranium glass as well as radioactivity of historical glasses with a particular attention to uranium glasses.



Rys. 1. Wazon, szkło uranowe, fluorescencja w UV.

próbek była, niestety, niewielka i uogólnianie dzisiaj tych wyników może być zabiegiem kontrowersyjnym. Ze względu na bardzo małe stężenia U w szklach – z reguły nie przekracza ono kilku mg/kg – a także z powodu braku odpowiednich narzędzi badawczych, które mogłyby być stosowane na szerszą skalę, pierwiastek ten rzadko był w przeszłości analizowany. Sytuacja uległa zmianie wraz z rozwojem w archeometrii szkła spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie wzbudzonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS). Niemniej, nawet obecnie niewielu badaczy podejmuje się interpretacji wyników analizy zawartości U. Pośród nielicznych przykładów prób takiej interpretacji, można wymienić pracę Dussubieux i Gratuze'a [8]. Analizując sodowe szkła z pierwszego tysiąclecia p.n.e., znajdowane na obszarze Azji wschodniej i południowej, badacze wyodrębnili dwie grupy, które różniły się między sobą przede wszystkim zawartością składników śladowych, wśród których koncentracja UO_2 , podobnie jak ZrO_2 , TiO_2 i Rb_2O szczególnie dobrze je różnicowała. Średnia zawartość UO_2 w jednej z nich wynosiła 0,9 mg/kg, w drugiej natomiast była przynajmniej 10–20 razy wyższa. Jak się okazuje, potencjalne przyczyny tego zjawiska mogą być różnorakie [8, 27].

Szkło uranowe

W przypadku, gdy związki U stosowane były intencjonalnie, jego stężenie w szkłe jest znacząco większe i wyrażane jest już w procentach. Różne związki U, takie jak na przykład $Na_2U_2O_7$, Na_2UO_4 , $K_2U_2O_7$, $(NH_4)_2U_2O_7$, czy tlenki uranu, stosowane były w produkcji szkła w celu jego zabarwienia [46]. Biorąc pod uwagę historyczny rozwój receptur, nie jesteśmy niestety w stanie wskazać, kiedy jakie surowce uranowe były stosowane. Nie zawsze wiadomo, co się kryło pod terminami używanymi w czasach historycznych. Obecnie, niezależnie od typu chemicznego szkła, które było barwione związkami uranu, zwyczajowo nazywa się je „szkłem uranowym”.

Chociaż szkła uranowe były przedmiotem wielu opracowań, ich początki wciąż nie są dobrze rozpoznane [35, 46]. Przez dziesięciolecie wierzono (i teza ta od czasu do czasu jest prezentowana jako fakt historyczny), że szkło uranowe było wytwarzane już przez Rzymian. U jej podłoża znajduje się publikacja wyników analiz chemicznych żółtozielonych szklanych *tesserae* (kostek mozaikowych) z rzymskiej willi na przylądku Posillipo, niedaleko Neapolu. Odkrycia mozaiki dokonał na początku XX wieku brytyjski archeolog Robert Th. Günther, profesor Uniwersytetu Oxfordzkiego, który datował ją na 79 r. n.e. [16]. Günther przekazał J. J. Manleyowi, także z Uniwersytetu Oxfordzkiego, niebieskie i zielone *tesserae* w celu przeprowadzenia ich analizy chemicznej, ten natomiast powierzył analizę żółto-zielonego *tessera* studentowi G. Lawsowi. Opublikowane wyniki są następujące: 62,11% *silica*, 2,70% *iron oxide*, 1,76% *alumina*, 8,90% *lime*, 2,90% *magnesia*, 1,25% *uranium oxide* and 20,38% *potassium oxide* [32]. W 1948 r. Earle R. Caley opublikował krytykę tej analizy; zwrócił uwagę, że nie wiadomo, przy użyciu jakiej metody zidentyfikowano w szkłe U, a po dokładnym ponownym przeliczeniu danych Laws doszedł do wniosku, że w szkłe było 1,5% UO_2 [6]. Wnioski te opublikował ponownie w swojej monografii, w której omówił dostępne mu wyniki analiz szkieł historycznych wykonanych pomiędzy 1790 a 1957 rokiem [7]. Niestety, omawiana mozaika uległa całkowitemu zniszczeniu, prawdopodobnie w czasie drugiej wojny światowej. Jedynie pojedyncze *tesserae* zostały przekazane jeszcze przez Günthera, do Ashmolean Museum of Art and Archaeology na Uniwersytecie w Oxfordzie. Ponieważ Günther eksperymentował z wytopem masy szklanej imitującej masę szklaną *tesserae* z Posillipo, w muzeum znalazły się trzy rodzaje szkła: oryginalne oraz repliki wykonane odpowiednio z użyciem i bez użycia związków uranu. W 1963 r. Franz Kircheimer ponownie analizuje zielone *tessera* przechowywane w muzeum w Oxfordzie i stwierdza w nim obecność 1,6% UO_2 , ale znajduje w tym szkłe też ok. 1% PbO

– składnika, którego obecności nie stwierdził Laws [22]. Jak pisze ponad 30 lat później Michael Vickers, wówczas kurator sztuki Grecji i Rzymu w Ashmolean Museum, nie jest oczywiste, jakie szkła badał Kircheimer [49]. Niemniej, w konsekwencji publikacji tych wyników przez znanych badaczy [6, 7, 16, 22, 32], teorię o rzymskim szkłe uranowym z I w.n.e. prezentuje wielu późniejszych autorów [m.in. 26, 28]. Dopiero opublikowanie tej tezy przez wybitnego kolekcjonera i badacza szkła uranowego Tomabechiego [46] wywołało reakcję. Prawie natychmiast, w swojej recenzji monografii Tomabechiego opublikowanej na łamach *Nature*, wspomniany już Vickers zamieszcza komentarz podważający tę tezę [49]. Żeby całą sprawę skomplikować jeszcze bardziej, jak pisze autor, oryginalne *tesserae* z willi na przylądku Posillipo, które były przechowywane w muzeum, zostały przypadkowo wyrzucone i nie ma możliwości przeprowadzenia ich ponownej analizy. Przed tym zdarzeniem zdążono jednak zbadać je za pomocą licznika Geigera-Müllera i nie stwierdzono ich podwyższonej radioaktywności. W tym momencie warto wspomnieć, że badania różnych szklanych *tesserae* z obszaru Zatoki Neapolitańskiej oraz wielu innych przechowywanych w kolekcjach muzealnych – przeprowadzone przez inną grupę badaczy – w żadnym przypadku nie potwierdziły podwyższonej radioaktywności szkieł, a zawartość U była podobna we wszystkich szklach niezależnie od ich barwy i nie przekraczała kilku mg/kg [12]. Tomabechi, w swojej replice na krytykę Vickersa, także opublikowanej na łamach *Nature*, podtrzymał tezę o rzymskim szkłe uranowym [47]. Recenzja tej książki ukazała się także w *Nuclear Europe Worldscan* [44], wywołując dalszą dyskusję na temat „rzymskiego szkła uranowego” [45]. Tym razem do zagadnienia tego odniósł się Ian Freestone z British Museum Research Laboratory, który stwierdził, że nie ma żadnych dowodów na intencjonalne użycie związków uranu przez szklarzy rzymskich i że obecność takiego stężenia U w szkłe może być dowodem na to, że nie jest ono oryginalnym szkłem rzymskim [15]. Dodatkową przesłanką za tą tezę jest, według niego, potasowo-wapniowy typ szkła, obcy technologii rzymskiej. W ostatnim czasie zagadnienie wyników analiz zielonych szklanych *tesserae* opublikowanych przez Lawsa, zostało ponownie omówione przez Kurzmanna, który wysnuł hipotezę, że szkła te mogły być wykonane w południowej Anglii [24].

Kończąc rozważania na temat „rzymskiego szkła uranowego”, można z dużą dozą pewności powiedzieć, że udokumentowana historia wykorzystania związków U do barwienia szkła rozpoczęła się dopiero pod koniec XVIII wieku wraz z doświadczeniami Klaprotha [2, 21, 28, 35, 46, 54]. Chociaż nie wychodziły one poza sferę eksperymentów, to zachowane materiały świadczą, że eksperymentował on uzyskując różne kolory szkła [21]. Barwieniem szkła związkami U zajmował się także Thomas Cock, już w pierwszym dziesięcioleciu XIX wieku, w Anglii [41]. Jednak najstarsza znana nam publikacja, w której pojawia się informacja o wytwarzaniu szkła uranowego znajduje się w pracy C. S. Gilberta *An Historical Survey of the County of Cornwall* z 1817 r., w której autor wielokrotnie wspomina o zastosowaniu *uranium* do barwienia szkła; między innymi pisze on: *Uranium, or Uranite, was discovered in 1780 by Klaproth*, [...], it combines with oxygen, and its oxides impart bright colours to glass, which are according to the proportions, brown, apple green, or emerald green* [29, s. 140]. Powyższy fragment jest dowodem na to, że szkło uranowe było znane już w 1817 r., jednakże nie określa rodzajów przedmiotów wytwarzanych z tego szkła. Drugą istotną informacją zawartą w tej pracy jest określenie barw szkła otrzymywanych przy użyciu tlenków uranu, wśród których nie ma koloru żółtego, co wskazywałoby, że stosowane wówczas surowce były bardzo zanieczyszczone [53]. Gilbert wymienia cztery angielskie kopalnie

*Klaproth ogłosił swoje odkrycie w 1789 roku w Berlinie. Gilbert w swojej pracy podaje mylną datę tego odkrycia.

uranu i nie podaje żadnego innego możliwego wykorzystywania tych rud. Można więc domniemywać, że już wówczas Anglicy stosowali surowce uranowe do barwienia szkła (i być może szklivi) na dość dużą skalę. Około 1846 r., 4–5 ton rud uranu było rocznie eksportowane do Europy tylko z jednej kornwalijskiej kopalni [46]. W jednej z najważniejszych dziewiętnastowiecznych kopalni uranu, w St. Joachimsthal (obecnie Jáchymov w Czechach), roczna produkcja także liczona była w tonach. Już w 1860 r. słycać było głosy ostrzegające przed wyczerpaniem zasobów uranu [28]. Skala produkcji szkieł i szklivi uranowych musiała być w Europie niebagatelna. Szacuje się na przykład, że w 1886 r. wyprodukowano w Europie ok. 800 ton szkła uranowego, a przed samą II wojną tylko firma Josef Riedel zużywała rocznie ok. 5 ton tlenku uranu [46].

Wciąż jednak przedmiotem dociekań badaczy są XIX-wieczne początki produkcji szkła uranowego w Europie. Prawdopodobnie najstarsza wzmianka o czeskim szkłe uranowym pochodzi z 1831 r. [17, 21, 42], a najstarszy zachowany do dziś brytyjski wyrób ze szkła uranowego pochodzi z 1837 r. [29] Za najstarszy zachowany wyrób ze szkła uranowego w Europie niektórzy uważają też szklanice z portretem Friedricha Schillera, datowaną na 1825 r. [28]. Opracowanie receptur na szkło uranowe na terenach niemieckojęzycznych, wiąże się z rodziną Riedel z Czech. Franz A. Riedel (1782–1844), prawdopodobnie rozpoczął produkcję tego szkła w latach 30. XIX wieku. Josefowi Riedelowi (1816–1894), ożenionemu z Anną, córką Franza, przypisuje się opracowanie receptur na dwa rodzaje tego szkła – *Annagelb* (żółcień Anny) i *Annagrün* (zieleń Anny) i przypuszcza się, że nazwał on tak te szkła od imienia swojej żony. Termin *Annagrün* pojawia się jednak w Czechach jeszcze przed 1835 rokiem bez związku z Riedelem [34]. Istnieje też teoria, że te dwie nazwy pochodzą od góry zwanej Anną, z której wydobywano rudę U do barwienia szkła [46]. We wczesnym okresie Biedermeiera zielonkawę szkło uranowe nazywane było *Lenoragrün*. Istnieje też teoria, że to Franz Riedel wprowadził te nazwy (*Annagelb* i *Eleonoregrün/Lenoragrün*), żeby uczcić swoje dwie córki, Annę i Eleonorę [46]. Niewątpliwą zasługą Josefa Riedela było natomiast rozpoczęcie przemysłowej produkcji tych szkieł na dużą skalę [17, 35, 46]. Niemniej, szkło uranowe w tym okresie było już wytwarzane nie tylko w Czechach i Anglii, ale także we Francji, gdzie najstarsza publikowana wzmianka o szkłe uranowym pochodzi prawdopodobnie od Eugène-Melchiora Péligota, który w swoich książkach o wytwarzaniu szkła pisze, że w wytwórni szkła w Baccarat zaczęto stosować związki uranu pomiędzy 1830 a 1840 rokiem [28]. Bum produkcyjny szkieł uranowych, jaki nastąpił w latach 40. XIX wieku, możliwy był także dzięki ulepszeniu metod pozyskiwania różnych związków uranu z jego rud.

Szkło uranowe znalazło zastosowanie w produkcji szeregu przedmiotów codziennego użytku, takich jak naczynia, świeczniki, lampy, żyrandole, guziki, pojemniki do przechowywania kosmetyków, biżuteria, szkła witrażowe, przyciski do papieru i wiele innych, w tym choćby różnego typu pamiątki, czy szklane modele roślin i zwierząt; ale też przy wytwarzaniu wyrobów artystycznych. Wykonywano z tego szkła zarówno drogie, jednostkowe przedmioty, jak i wyroby łatwo dostępne, które można dziś klasyfikować jako produkty masowe. Wśród wielu ciekawych przykładów zastosowań tego szkła, można wymienić żółte paciorki, wykorzystane jako elementy XIX-wiecznego szamańskiego fartucha z Syberii [43], czy też żółtą emalię ze szkła uranowego zastosowaną do uzupełnienia brakujących fragmentów w renesansowym wisiorze z kolekcji The Walters Art Museum w Baltimore w USA [42]. Ogromna popularność szkła uranowego sięga co najmniej okresu II wojny światowej, kiedy zaczęto wprowadzać pierwsze ograniczenia w stosowaniu uranu.

Wyroby wykonywane z tego szkła popularne były szczególnie w okresie rozkwitu Biedermeiera, Secesji i Art Déco. Z ich projektami

wiąże się takie nazwiska i pracownie, jak Emile Gallé, René Lalique, Daum Frères, Loetz, Tiffany Studio, Thomas Webb, cały szereg artystów związanych z Arts and Crafts Movement w Anglii, wykonujących swoje wyroby między innymi według projektów Sir Edwarda Burne-Joneasa i Williama Morrisa, czy artystów z Murano: z rodzin Salviati, Barovier, Venini i Cenedese. Szkło uranowe wytwarzane było w wielu krajach, w tym też na przykład w polskiej hucie „Niemen” (obecnie na terenie Białorusi). W okresie od połowy XIX wieku można wylizczyć dziesiątki producentów tych szkieł w Europie, w Ameryce i Azji [21, 34, 35, 41, 42]. W USA omawiane szkło produkowane było na przykład przez Boston and Sandwich Glass Company (Sandwich, Massachusetts), jednego z pierwszych producentów szkła wytłaczanego, przez Steuben Glass Works (Corning, N.Y.) oraz wielu innych producentów szkła. W okresie wielkiego kryzysu pojawiają się w dużych ilościach bardzo tanie przedmioty zaliczane dziś do tzw. *Depression Glass*. Wiele z nich sprzedawanych było w latach 20. i 30. XX wieku przez Woolworths Company, dzięki czemu były szeroko rozpowszechnione w całym kraju [42]. Jednak poza asortymentem tanim i łatwo dostępnym, produkowano też w USA wyroby bardzo wysmakowane. Przykładem mogą być te wykonane ze szkła *burmese* (*Burmese Glass*), opatentowanego w 1885 r. przez Mt. Washington Glass Company w New Bedford w Massachusetts. Pod koniec XIX wieku technologia szkła uranowego zostaje także przeniesiona do Azji, przede wszystkim do Japonii, gdzie pojawia się w 1899 (Iwaki Glass Company) i gdzie szkło to produkowane było co najmniej do połowy lat 20. XX wieku [46].

Szkło uranowe odegrało też ważną rolę w nauce, między innymi w badaniach nad zjawiskiem fluorescencji oraz wykorzystywane było w szeregu różnych urzędów naukowych. Przegląd tych zastosowań można znaleźć w pracy Brennigo [2]. Wśród badaczy wykorzystujących je w swoich doświadczeniach wymienić można Davida Brewstera (1781–1868) czy Georga G. Stokesa (1820–1903), którego uważa się za twórcę podwalin nowoczesnej nauki o fluorescencji. W drugiej połowie XIX i w pierwszych dekadach XX wieku produkowane są już na wielką skalę różnego typu sztabki, płytki, pryzmaty, wskaźniki, bańki, żarówki, pojemniki, rurki, a z 1857 r. pochodzi pierwsza próba zastosowania tego szkła w mikroskopie. Wykorzystywano je też do okularów, jako ochronę przed działaniem promieniowania ultrafioletowego [54].

Po II wojnie światowej produkcja szkła uranowego nie zanikła, choć została bardzo ograniczona. Powody tego zjawiska zostaną omówione w dalszej części artykułu. Niemniej wielu artystów i wytwórni kontynuowało wytwarzanie i wykorzystywanie szklivi i szkła uranowego. Wśród nich trzeba wymienić szklarzy z Murano, ale znane są też realizacje na przykład Salvadora Dalí [28]. W latach 70. w Czechach ze szkłem uranowym eksperymentował Rudolf Hais [17, 46]. W latach 50. i 60. XX wieku Nazeing Glass Factory w Wielkiej Brytanii wytwarzała popielniczki ze szkła uranowego, w latach 70. inne brytyjskie wytwórnie, Plowden & Thompson oraz Thomas Webb & Sons, wytwarzały z niego rurki do neonów, we Francji jeszcze w latach 80. wyrabiano klosze i abażury z takiego szkła, a w USA, Fenton Art Glass Company produkował szkło *burmese* jeszcze w 1994 [41].

Wśród obiektów historycznych, spotykamy też całą gamę różnego typu obiektów wykonanych z ceramiki pokrytej szklivami uranowymi, zagadnienie to jest jednak w artykule tylko zasygnalizowane. Początki użycia związków uranu w produkcji szklivi ceramicznych sięgają 1806 r. [46] Już na początku XIX wieku potrafiono uzyskać uranowe szklivi czarne, żółte i czerwone [28].

Zawartości uranu w szkłe uranowym

Podawane w literaturze wyniki analiz U charakteryzują się różną dokładnością i różnymi granicami wykrywalności. Referowane są one w odniesieniu do czystego uranu lub jego tlenków. W większości

przypadków analizowane obiekty nie miały też określonej pewnej proveniencji.

Barwne szkła uranowe zawierają zwykle ok. 0,5% UO_2 i wartość ta rzadko przekracza 4% [50]. Niemniej, tlenek ten można rozpuścić w szkle, aż do osiągnięcia jego ok. 50% stężenia [46]. Choć w literaturze dotyczącej szkieł historycznych można znaleźć wartości sięgające 12% [53], a nawet 25% [41], z reguły podawane wartości rzeczywiście nie przekraczają kilku procent i te wyższe stężenia charakterystyczne są zazwyczaj dla szkieł XX-wiecznych [5, 33]. Wartości podawane przez Brilla mieszczą się w przedziale 0,88–1,56% UO_3 [4]. Watts podaje zakres 0,2–3% [53]. Stężenie U_3O_8 zmierzone przez Lopes [30] w 14 szklach mieszczą się w przedziale 0,14–1,40%. 15 szkieł z kolekcji Muzeum Narodowego w Lublanie w Słowenii zawiera przeważnie ok. 0,5% UO_2 i rzadko wartość ta przekracza 0,6% [11]. Tomabechi twierdzi, że większość szkieł uranowych zawiera 0,1–2 % uranu i dodaje, że analiza zachowanych receptur potwierdza te dane [46]. W 470 przebadanych obiektach określanych jako *Vaseline Glasses*, typowa zawartość U mieściła się w zakresie 0,1–1,5%, przy czym dla ponad 60% obiektów jego stężenie było mniejsze niż 0,5%, a jedynie w kilku przypadkach sięgało kilku procent [41]. W niewielu przypadkach i z reguły na podstawie badań bardzo ograniczonej liczby obiektów, znane są zawartości charakterystyczne dla poszczególnych producentów i tak na przykład szkła *burmese* zawierają ok. 1,1% UO_2 [53].

Dla porównania, w czerwonych szklawach ceramiki Fiestaware (Homer Laughlin China Co. w Newall w Zachodniej Wirginii, USA) stężenie U_3O_8 mogło sięgać nawet 14% [48].

Kolor szkła uranowego

W zależności od warunków utleniająco-redukcyjnych wytopu oraz składu chemicznego szkła, uran może je barwić na żółto, zielono, brązowo, czarno i czerwono; przy czym tak duża gama barw uzyskiwana jest raczej w przypadku szkieł i emalii niż komercyjnych szkieł krzemianowych. Spotykane barwy w historycznych szklach obejmują przede wszystkim odcienie żółtego i zielonego, przy czym gama żółtocien otrzymywana jest tylko przy użyciu uranu, natomiast do uzyskania zieleni, oprócz związków uranu z reguły stosowano dodatkowo też związki miedzi (Cu) i/lub chromu (Cr). Wśród historycznych emalii znany jest też kolor czarny i różne szarości, a wśród szkieł ceramicznych dodatkowo różne odcienie czerwieni [42].

Jak już wspomniano, uran w szkle występuje wyłącznie w postaci cztero- i sześciowartościowej, przy czym ta druga jest w szkle formą stabilniejszą i zazwyczaj – gdy szkło wytapiane było w warunkach bardziej utleniających – ilościowo przeważa. Ona też odpowiada za intensywną żółtozieloną barwę szkła [50, 54]. Największą intensywność koloru szkła uranowe osiągają przy stężeniu około 0,5% UO_2 , z dalszym wzrostem jego zawartości ta intensywność już się nie zwiększa [50]. Ze wzrostem alkaliczności szkła, następuje zmiana jego barwy z zielonożółtej na żółtą. Żółty kolor uzyskuje się też w szkle ołowiowym [50, 54].

Niektóre szkła uranowe wykazują przynajmniej częściowy efekt dichroizmu – ich kolor zmienia się delikatnie zależnie od warunków oświetlenia i tego, czy obserwujemy je w świetle przechodzącym czy odbitym. O „efekcie kameleona” (*chameleon-like effect*) pisano już w 1849 r. [29]

Przez cały okres wytwarzania omawianych szkieł występuje bardzo duża różnorodność nazw stosowanych do ich opisu [34]. Żółte szkło nazywano po niemiecku *Annagelb*, ale też *Canarienglas*, po angielsku – *canary glass*, a po francusku – *verre canari*. Do produkcji *Annagelb* od połowy XIX wieku bardzo często stosowano tzw. żółcień uranową [53]. Zielone szkło, nazywane *Eleonorengrün*, *Lenoragrün*, *Annagrün*, otrzymywano z reguły poprzez dodatki siarczanu miedzi i/lub soli chromu do zestawu na *Annagelb* [46]. Kwalifikacja danego

szkła jako *Annagelb* albo *Annagrün*, wyłącznie na podstawie oceny wzrokowej jest bardzo subiektywna zależy od warunków oświetleniowych i materiału porównawczego. Generalnie, wykorzystując różne dodatkowe surowce do zestawu na szkło żółte modyfikowano jego barwę lub odcień. Po 1893 r., kolor szkła uranowego mógł też być zmieniany poprzez dodatki selenu (Se), dzięki czemu otrzymywano barwę żółtopomarańczową [46].

Omówione szkła, niezależnie od barwy, są przezroczyste, albo przynajmniej silnie przeświecające. Znane są też szkła opakowe i opalowe o różnym stopniu przejrzystości. Przykładem może być szkło zwane *chryzoprazem* albo różne szkła alabastrowe, w których efekt męcenia uzyskiwano poprzez dodatek mączki kostnej (fosforanu wapnia) czy – w późniejszych czasach – także fluoroków. Przykładem takiego alabastrowego szkła jest też wspomniane już szkło *burmese*. Jego żółtobladoróżowe kolory uzyskiwano między innymi przez dodatki niewielkich ilości złota [42, 46].

Identyfikując szkła uranowe na podstawie ich barwy trzeba pamiętać, że żółty i zielony kolor szkła można było otrzymać też w inny sposób, bez dodatku uranu [50, 54]. Dobrym przykładem są żółte szkła barwione cerem (Ce), czasem mylone ze szklami uranowymi. Patent na barwienie szkła przy użyciu CeO_2 i TiO_2 uzyskano w 1918 r. w Wielkiej Brytanii i rok później w USA [54].

Fluorescencja szkła uranowego w ultrafiolecie

Uproszczony mechanizm tego zjawiska w szkle uranowym polega na absorpcji promieniowania ultrafioletowego (UV) przez centra barwne, które są w ten sposób wzbudzone, i natychmiastowej emisji promieniowania o niższej energii, dzięki czemu centra te powracają do pierwotnego stanu energetycznego. Uranowe szkła krzemianowe emitują promieniowanie fluorescencyjne w zakresie ok. 490–600 nm, z dwoma charakterystycznymi pikami – ok. 530 i 565 nm [30, 54]. Zjawisko fluorescencji szkieł uranowych jest niezwykle czułe (rys. 1). W szkle borokrzemowym ten efekt jest jeszcze silniejszy. To spektakularne zjawisko wynika też z faktu, że ludzkie oko jest szczególnie wrażliwe na promieniowanie zielone, o długości fali ok. 555 nm. Jedynie szkła zawierające sześciowartościowy U, i to w postaci grupy uranylowej (UO_2)²⁺, wykazują tę silną zieloną fluorescencję. Uran czterowartościowy barwi szkło, ale nie przyczynia się do powstania zjawiska fluorescencji. Tworzeniu grup uranylowych sprzyjają utleniające warunki wytopu szkła. Intensywność fluorescencji zwiększa się ze wzrostem zawartości U, ale niektóre składniki szkła (np. Fe, Ti) mogą powodować jej wygaszanie. Także Cr i Cu mogą ją tłumić i z reguły uranowe szkła zielone wytwarzane z ich dodatkami wykazują mniejszą intensywność luminescencji lub nawet jej brak. Podobnie w żółtych szklach ołowiowych to zjawisko jest bardzo słabe albo niewidoczne. Intensywność fluorescencji zmniejsza się także ze wzrostem alkaliczności szkła [50, 54].

W praktyce (muzealnej czy kolekcjonerskiej) zjawisko to jest najczęściej wywoływane promieniowaniem UV typu A (w zakresie 315–380 nm, z charakterystycznym dominującym pikiem dla 360 nm). Obserwacja fluorescencji szkieł uranowych w UV stanowi jedną z powszechnie stosowanych metod ich identyfikacji, chociaż nie jest to metoda specyficzna i nie jest zawsze skuteczna [35, 50]. Dlatego brak fluorescencji niekoniecznie oznacza, że szkło nie zawiera uranu.

Radioaktywność szkieł historycznych

Zjawisko radioaktywności zostało odkryte w 1896 r. przez francuskiego badacza Antoine'a H. Becquerela (1852–1908). Jak zauważa Brenni [2], dotąd uran i jego związki traktowane były jak każdy inny surowiec stosowany do barwienia szkła. Ale nawet po odkryciu zjawiska radioaktywności, ludzie nie zdawali sobie jeszcze przez długi czas sprawy z potencjalnej szkodliwości promieniowania

jonizującego.

Różne naturalne radioizotopy były składnikami, raczej śladowymi, różnych surowców szklarskich stosowanych na przestrzeni wieków. Ich obecność nie miała żadnego znaczenia technologicznego. Spośród tych, które mogą mieć jakieś znaczenie w badaniach historycznych szkieł lub stwarzać obawy, z reguły nieuzasadnione, co do ich szkodliwości, należy wymienić U, tor (Th) i potas (K).

Radioaktywność historycznych szkieł uranowych była przedmiotem wielu badań [20, 30, 35, 42]. Uran zawiera trzy naturalne radioizotopy ^{234}U (0,0054%), ^{235}U (0,72%) i ^{238}U (99,27%). Najbardziej radioaktywny jest ^{235}U i przede wszystkim on właśnie jest wykorzystywany w paliwie nuklearnym i przy produkcji broni jądowej. Czasy ich połowicznego rozpadu są – odpowiednio – następujące: $2,46 \cdot 10^5$ lat, $7,04 \cdot 10^8$ lat i $4,47 \cdot 10^9$ lat; wszystkie są więc radionuklidami długożyciowymi i rozkładają się, emitując cząstki alfa (α), jedynie ^{235}U emituje też promieniowanie gamma (γ). W wyniku dalszych rozpadów tworzą się nowe radioizotopy, emitujące także promieniowanie β i γ . Mniej więcej od 1943 r. zaczęto wprowadzać w USA i Wielkiej Brytanii ograniczenia dotyczące wykorzystywania U do celów komercyjnych. W konsekwencji, od tego czasu liczba szkieł barwionych związkami uranu szybko maleje. Dla przykładu, zużycie uranu w celach niemilitarnych w USA spadło z 3,4 tony w 1943 do ok. 0,05 tony już w 1944 [46].

Od 1958 r. dostępny staje się uran zubożony, którego restrykcje te nie obejmują lub są one w stosunku do niego mniej rygorystyczne [9, 55]. Wszystkie uranowe szkła amerykańskie z okresu po 1958 r. zawierają uran zubożony. Podobna sytuacja dotyczyłby większości krajów na świecie. Uran zubożony składa się głównie z izotopu ^{238}U (99,8%) i zawiera dużo mniej izotopu ^{235}U (0,2%). Otrzymywany jest jako uboczny produkt przy wytwarzaniu uranu wzbogaconego w procesie produkcji paliwa nuklearnego, charakteryzującego się z kolei znacznie większym udziałem izotopu ^{235}U . Dla tej samej masy zubożony uran wykazuje jedynie ok. 60% radioaktywności uranu występującego w stanie naturalnym [1, 55]. Zubożony U powstaje także w wyniku przetwarzania zużytego w reaktorach paliwa jądowego. Wówczas może zawierać dodatkowo także izotop ^{236}U (ok. $3 \cdot 10^{-3}\%$) oraz niewielkie ilości (10^{-7} - $10^{-9}\%$) plutonu (Pu), ameryku (Am), neptunu (Np) oraz technetu (Tc). Wzrost radioaktywności wynikający z obecności tych dodatkowych składników nie przekracza 1% [1, 55]. Zubożony U wykorzystywany jest do wielu celów, także tych niemilitarnych, m. in. właśnie przy produkcji szkła i szklivi ceramicznych, proszków emalierskich wykorzystywanych np. przy wytwarzaniu biżuterii [1], czy do spajania niektórych połączeń szkło-metal [46]. Zagadnienia związane z zagrożeniami wynikającymi z używania uranu zubożonego omówione są w raporcie Światowej Organizacji Zdrowia [55]. Fakt wykorzystywania uranu zubożonego nie ma żadnego wpływu na procesy technologiczne produkcji szkła, ani też na barwę szkła czy jego właściwości luminescencyjne. Może być jednak wykorzystywany, w oparciu o badania radioaktywności szkła, a przede wszystkim w oparciu o charakterystykę izotopową uranu, jako narzędzie pomocnicze przy datowaniu XX-wiecznych szkieł uranowych [30].

Th, podobnie jak U, jest promieniotwórczym pierwiastkiem należącym do grupy aktywności, występującym w skorupie ziemskiej w średnim stężeniu ok. 10 mg/kg, i podobnie jak w przypadku U, podawane w poszczególnych źródłach wartości są różne (na przykład Emsley [10] podaje wartość 12 mg/kg). Prawie w 100% składa się z radioizotopu ^{232}Th . W szklach historycznych występuje, podobnie jak U, jako ich składnik śladowy, z reguły w stężeniu rzadko przekraczającym kilka mg/kg. Związki toru wykorzystywane są natomiast w produkcji niektórych szkieł optycznych, w tym ochronnych. Szkła te absorbują promieniowanie UV, nie absorbując promieniowania widzialnego. W tym celu wytwarzano je już od 1912 r.

Th wykorzystywany jest też do odbarwiania niektórych wysokiej jakości szkieł [50, 54]. Na obecność Th w naczyniach szklanych, występującego w stężeniach przewyższających jego naturalny poziom jako śladowego składnika, zwrócono uwagę w latach 90. XX wieku. Jego obecność stwierdzono w wyrobach wykonanych ze szkła żółtego w latach 1928–1958, pochodzących od 12 różnych amerykańskich producentów [40]. Szkła były barwione przy użyciu Ce, a pierwiastek ten uzyskiwano z monocytonowych piasków bogatych w Th. W wyniku ich niekompletnej separacji, Th jako zanieczyszczenie, przedostawał się do szkła.

Potas (K) jest powszechnie znajdowany w większości szkieł historycznych wytwarzanych przy użyciu topników potasowych, czasem w stężeniach przekraczających nawet 20%. Niemniej, w pewnych technologiach nie występuje i wówczas jego stężenia pozostają na poziomie składników mniejszościowych lub śladowych. Spośród trzech izotopów K, jedynie ^{40}K jest radioaktywny. Jego abundancja wynosi ok. 0,012% (przy czym źródła podają nieco różne wartości), a czas połowicznego rozpadu jest na tyle długi ($1,28 \cdot 10^9$ lat), że jego procentowy udział w szklach historycznych praktycznie nie zmienia się. ^{40}K ulega rozpadowi, emitując promieniowanie β (89,3%) oraz γ (10,5%). Zawartość K wpływa na ogólny poziom naturalnej radioaktywności szkieł historycznych, w tym też szkieł uranowych i jest to szczególnie ważne, gdy mierzymy ją za pomocą licznika Geigera-Müllera.

Licznik Geigera-Müllera jest najpowszechniej stosowanym narzędziem do pomiaru radioaktywności szkieł historycznych. Mierzy sumaryczną intensywność promieniowania jonizującego (β , γ i promieniowania X). Wyniki pomiarów szkieł uranowych w muzeach pokazują, że szyby gablot wystawienniczych, w których te obiekty są eksponowane, redukują mierzoną takim licznikiem radioaktywność do poziomu tła [20, 30]. Granica wykrywalności dla U w tej metodzie wynosi ok. 0,2% [5]. Użycie licznika Geigera-Müllera pozwala też na rozróżnienie szkieł zawierających Th od tych zawierających U i/lub K. Półcentymetrowej grubości przesłona wykonana z aluminium (Al), umieszczona pomiędzy szkłem i detektorem, redukuje liczbę zliczeń promieniowania γ , emitowanego przez szkła zawierające U lub K, do wartości mniejszej niż 1% tego promieniowania dochodzącego do detektora bez użycia takiej przesłony. Natomiast w przypadku szkieł zawierających Th, taka sama przesłona redukuje tę liczbę zliczeń jedynie do około 10% [40]. Kolejna metoda – spektrometria gamma – umożliwia równoczesne określenie zawartości różnych radionuklidów emitujących promieniowanie gamma w szkłe. Granice wykrywalności tej metody pozwalają na analizę zawartości śladowych. Metoda ta jest wykorzystywana m. in. do analizy stężenia K [19, 23] i U [20, 33]. Spektrometria gamma pozwala też na identyfikację Th w szkłe. Jeszcze inną metodą wykorzystywaną w badaniach historycznych szkieł jest autoradiografia [18, 38]. Metodą o szczególnym znaczeniu jest tak zwana metoda trakowa (*fission-track dating*), bowiem umożliwia ona datowanie szkła. Wykorzystywane jest w niej zjawisko naturalnego rozszczepienia atomów U, którego – upraszczając – skutki wpływają na strukturę w ich bliskim sąsiedztwie. Jeśli poddamy działaniom kwasu fluorowodorowego przełom takiego szkła, miejscami gdzie nastąpiło rozszczepienie atomów U ulegają szybszemu trawieniu, przez co tworzą się w tych miejscach małe otworki. Zliczając je pod mikroskopem i znając stężenie U w szkłe można obliczyć czas kiedy szkło powstało. Metodę tę stosuje się zarówno do obliczania wieku tak zwanych szkieł naturalnych [3, 13, 14, 46, 51], jak i szkieł wytworzonych przez człowieka [3, 5, 14, 33].

Czy szkło uranowe stwarza jakieś zagrożenia?

Szkodliwość U związana jest zarówno z jego właściwościami chemicznymi, jak i jego radioaktywnością. Biorąc pod uwagę właściwości radioaktywne uranu, jego szkodliwość – jako emitera cząstek α

– wiąże się, przede wszystkim, z możliwością jego przenikania do organizmu i odkładania się w poszczególnych organach, głównie w kościach i nerkach, ale narażone są też wątroba, płuca i mózg [37]. Z faktu, że związki U, są trucizną zdawano sobie sprawę już w 1830 r. [28]. Niemniej, pierwsze regulacje prawne dotyczące kontroli jego wykorzystywania pochodzą z ostatniego dziesięciolecia XIX wieku. W związku z wykorzystywaniem szkieł uranowych do wytwarzania naczyń, istotnym czynnikiem wpływającym na ewentualne zagrożenia jest możliwość wypłukiwania U ze szkła w procesie jego korozji. Wyniki wielu badań przeprowadzonych w tym celu wskazują na brak takiego zagrożenia [25, 52]. U w procesie ługowania zachowuje się o wiele stabilniej niż alkalia i w większej swojej części pozostaje w wyługowanej warstwie żelowej [31, 36, 48]. Jedynie w przypadku niektórych szkieł (np. czerwonych szkieł *Fiestaware*), stężenie uranu w roztworze oddziaływującym z nimi osiąga czasami maksymalny dozwolony poziom dla wody pitnej [25, 26]. Biorąc pod uwagę oddziaływanie promieniowania jonizującego, dostępne badania potwierdzają, że dawka promieniowania pochodzącego z tych szkieł przechowywanych w muzeach jest bardzo niska i nie ma wpływu na człowieka [20, 30, 42, 52].

LITERATURA

- [1] Betti M. (2003), Civil use of depleted uranium, *Journal of Environmental Radioactivity*, 64 (2–3), 113–119
- [2] Brenni P. (2007), Uranium glass and its scientific uses, *Bulletin of the Scientific Instrument Society*, no. 92, 34–39
- [3] Brill R.H. (1964), Applications of fission-track dating to historic and prehistoric glasses, *Archaeometry*, 7 (1), 51–57
- [4] Brill R.H. (1999), *Chemical Analyses of Early Glasses*, vol. 1–2, The Corning Museum of Glass: Corning, N.Y.
- [5] Brill R.H., Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.H. (1964), The fission-track dating of man-made glasses: preliminary results, *Journal of Glass Studies*, 6, 151–155
- [6] Caley E.R. (1948), The earliest use of a material containing uranium, *Isis*, 38 (3/4) 190–193
- [7] Caley E.R. (1962), *Analyses of ancient glasses 1790–1957*, The Corning Museum of Glass, Corning, N.Y.
- [8] Dussubieux L., Gratuze B. (2003), Origine et diffusion du verre dans le monde Indien et en Asie du sud-est: L'importance du dosage des elements-traces, *Revue d'Archéométrie*, 27, 67–73
- [9] Editorial (2001), What is depleted uranium?, *Glass Circle News*, no. 86, 2
- [10] Emsley J. (1997), *Chemia. Przewodnik po pierwiastkach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- [11] Fajfar H., Šmit Ž., Kos M. (2013), PIXE-PIGE analysis of coloured historic glass, *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 54 (6), 218–225
- [12] Festag J.G., Gentner W., Müller O. (1976), Search for uranium and chemical constituents in ancient Roman glass mosaics, [w:] *Applications of Nuclear Methods in the Field of Works of Art International Congress, Rome - Venice 24–29 May 1973*, Accademia Nazionale Dei Lincei, Rome, 493–503
- [13] Fleischer R.L., Price P.B. (1964), Uranium contents of ancient man-made glass, *Science*, 144 (1620), 841–842
- [14] Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. (1965), *Applications of Fission Tracks and Fission-Track Dating to Anthropology*, General Electric Research Laboratory, Report No. 65-RL-3878 M. Published by Research Information Section, The Knolls, Schenectady, New York.
- [15] Freestone I. (1998), Romans and uranium glass – a red herring question? (Letters to the editor), *Nuclear Europe Worldscan*, 18 (1–2), 45
- [16] Günther R.T. (1912), A mural glass mosaic from the imperial Roman villa near Naples, *Archaeologia*, 63, 99–105
- [17] Hais R. (1990), Böhmisches Uranglas, [w:] *Annales du 11^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Bâle 29 août – 3 septembre 1988*, Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Amsterdam, 433–436
- [18] Hudson A.P., Newton R. (1976), A means for the in-situ identification of medieval glass by the detection of its natural radioactivity, *Archaeometry*, 18 (2), 229–232
- [19] Kierzek J., Kunicki-Goldfinger J.J. (2002), Determination of potassium content in the B, C and D Corning reference glasses using gamma-ray spectrometry, *Glass Science and Technology*, 75 (3), 158–159
- [20] Kierzek J., Kunicki-Goldfinger J.J., Kasprzak A. (2000), Measurements of natural radioactivity in historical glasses, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 73 (11), 351–355
- [21] Kirchheimer F. (1963a), *Das Uran und seine Geschichte*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- [22] Kirchheimer F. (1963b), Urangläser in alter Zeit, *Glastechnische Berichte*, 36 (12), 488–490
- [23] Kunicki-Goldfinger J.J., Kierzek J. (1998), Nondestructive analysis of potassium in ancient glass on the base of its natural gamma activity, *Glastechnische Berichte. Glass Science and Technology*, 71 (11), 332–335
- [24] Kurzmann P. (2014), Glas vom Rand des römischen Imperiums Das Mosaik vom Posilipo, [w:] Eva Černa i Peter Steppuhn (red.), *Glarchäologie in Europa. Regionen – Produkte – Analysen. Beiträge zum 5. Internationalen Symposium zur Erforschung mittelalterlicher und frühneuzeitlicher Glashütten Europas, Seiffen/Erzgebirge 2012*, Most, 251–258
- [25] Landa E.R., Councell T.B. (1992), Leaching of uranium from glass and ceramic foodware and decorative items, *Health Physics*, 63 (3), 343–348
- [26] Landa E., DiSantis D. (1993), A brief history of radioactive glassware, *RadioGraphics*, 13, 697–699
- [27] Lankton J., Dussubieux L. (2006), Early glass in Asian maritime trade: a review and an interpretation of compositional analyses, *Journal of Glass Studies*, 48, 121–144
- [28] Lesser R. (1989), Bref aperçu de l'histoire non nucléaire de l'élément uranium, *RGN (Revue Générale Nucléaire)*, no. 6, 453–454
- [29] Lole F. (1995), Uranium glass in 1817 – A pre-Riedel record, *Journal of Glass Studies*, 37, 139–140
- [30] Lopes F., Ruivo A., Muralha V.S.F., Lima A., Duarte P., Paiva I., Trindade R., Pires de Matos A. (2008), Uranium glass in museum collections, *Journal of Cultural Heritage*, 9, e64–e68
- [31] Maeda T., Banba T., Sonoda K., Inagaki Y., Furuya H. (2001), Release and retention of uranium during glass corrosion, *Journal of Nuclear Materials*, 298 (1–2), 163–167
- [32] Manley J.J., Laws E.G. (1912), Analyses of green and blue glass from the Posilipan mosaic, *Archaeologia*, 63, 106–108
- [33] Murray S., Haggith J. (1973), The estimation of uranium on colored glasses, *Journal of Glass Studies*, 15, 184–186
- [34] Neuwirth, W. (1993), *Farbenglas vom Biedermeier zum Art Deco. Technisches Museum Wien. I – Farbenpaletten: weiss, schwarz, gelb, grün*. Selbstverlag Dr. Waltraud Neuwirth, Wien
- [35] Philipborn H. v., Geipel R., Dollinger U., Just G., Klinger C. (2005), *Uranfarben, Urangläser, Uranglasuren: radiometrisch, technisch, historisch*, Schriftenreihe des Bergbau- und Industriemuseums Ostbayern, Bd. 46, Bergbau- und Industriemuseum Ostbayern, Kümmerbruck
- [36] Prochazka R. (2007), Natural corrosion of the uranium-colored historical glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (18–21), 2052–2056
- [37] Rybakowska I., Stepińska M., Sein Anand J. (2016), Neurotoksyczne działanie uranu, *Przegląd Lekarski*, 73 (8), 572–574
- [38] Sartowska B., Kunicki-Goldfinger J.J. (2001), Determination of chemical homogeneity of historical glassware using autoradiography of potassium natural radioactivity, *Radiation Measurements*, 34, 581–583
- [39] Sayre E.V., Smith R.W. (1961), Compositional categories of ancient glass, *Science*, 133, no. 3468, 1824–1826
- [40] Sheets R.W., Thompson C.C., Petefish H.M. (1995), Thorium in collectible glassware, *Radioactivity and Radiochemistry*, 6 (4), 18–21
- [41] Skelcher B.W. (2002), *The Big Book of Vaseline Glass* (Series: A Schiffer Book for Collectors), Schiffer Publishing, Atglen, PA
- [42] Strahan D. (2001), Uranium in glass, glazes and enamels: history, identification and handling, *Studies in Conservation*, 46 (3), 181–195
- [43] Swift R., Meek A.S., Rode N., Komlosy A. (2012), A radioactive shamanic apron with glass disease, *The British Museum Technical Research Bulletin*, 6, 25–32
- [44] The Editor (1997a), Through a glass brightly: the story of a uranic art [New Publications], *Nuclear Europe Worldscan*, 17 (3–4), 59
- [45] The Editor (1997b), Uranium glass: the book... and the Roman riddle [Letters to the Editor], *Nuclear Europe Worldscan*, 17 (5–6), 10
- [46] Tomabechi K. (1995), *Uranium Glass*, Iwanami Book Service Center, Tokyo
- [47] Tomabechi K. (1996), Did the Romans exploit uranium?, *Nature*, 383 (31 October), 756
- [48] Vandiver P. (1995), Corrosion of synthesized glasses and glazes as analogs for nuclear waste glass degradation, [w:] P.B. Vandiver, J.R. Druzik, J.L. Galvan Madrid, I.C. Freestone, G.S. Wheeler (red.), *Materials Issues in Art and Archaeology IV*, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 352, Materials, Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 395–412
- [49] Vickers M. (1996), Did the Romans exploit uranium? [Uranium Glass by Ken Tomabechi. Iwanami Book Service Center, 2–3 Jinbocho Kanda Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan: 1995 - review], *Nature*, 379 (4 January), 34
- [50] Volf M.B. (1984), *Chemical Approach to Glass*, (Glass Science and Technology 7), Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- [51] Walker R., Murette M., Fleischer R., Price P. (1971), Applications of solid-state nuclear track detectors to archaeology (chapter 21), [w:] Robert H. Brill (ed.), *Science and Archaeology*, The Massachusetts Institute of Technology Press: Cambridge, Massachusetts, and London, England, 279–283
- [52] Watson S.J., Hughes J.S. (2010), Radiological implications of the use of uranium in Vaseline glass, *Journal of Radiological Protection*, 30, 535–544
- [53] Watts D.C. (1996), Looking at uranium glass, *Glass Circle News*, no. 69, 3–4
- [54] Weyl W.A. (1951), *Coloured Glass*, Society of Glass Technology, Sheffield
- [55] World Health Organization (2001), *Depleted Uranium: Sources, Exposure and Health Effects*, Department of Protection of the Human Environment, Geneva, http://www.who.int/ionizing_radiation/pub_meet/en/Depluraniumintro.pdf, (dostęp 05.01.2018)