

BADANIA HISTORYCZNYCH SZKIEŁ PRZY UŻYCIU METOD JĄDROWYCH

Studies of historical glass with the use of nuclear methods

Jerzy J. Kunicki-Goldfinger, Ewa Pańczyk

Streszczenie: Szkło historyczne jest materiałem bardzo trudnym do badania. Metody jądrowe stanowią obecnie większość spośród metod wykorzystywanych do badań historycznego szkła. Dotyczy to zarówno analizy składu chemicznego jak i badań nad strukturą szkła oraz morfologią jego powierzchni.

Abstract: It is very difficult to study historical glass. Nowadays, nuclear methods frequently constitute the basic tools in research of the material. This applies both to the analyses of chemical composition as well as to the studies of glass structure and glass surface morphology.

Słowa kluczowe: szkło, szkło historyczne, archeometria, analiza chemiczna, metody jądrowe

Key words: glass, historical glass, archaeometry, chemical analysis, nuclear methods

Szkło jest materiałem trudnym do badań, a szkło historyczne szczególnie trudnym. Wynika to przynajmniej z paru powodów. Pojęcie „szkła” odnosi się raczej do pewnego stanu skupienia materii, niż do określonej składem chemicznym substancji. Jeżeli pojęcie to zawężymy do szkła produkowanego, powiedzmy, do początków ery przemysłowej w szkłe, a więc do przełomu XVIII i XIX wieku (pamiętając, że zjawisko to obserwujemy w różnych rejonach świata w różnych okresach), to wiązać je będziemy praktycznie zawsze ze szkłem tlenkowym, krzemianowym i powstałym w wyniku topienia zestawu szklarskiego w procesie wysokotemperaturowym, po którym nastąpił proces formowania i wreszcie odprężania gotowego wyrobu. To bardzo skrótowy i schematyczny opis poszczególnych etapów wytwarzania wyrobów szklanych. Zarówno proces technologiczny jak i sam zestaw surowcowy różniły się w historii szklarstwa w zależności od miejsca i czasu. Jeśli więc pod względem fizycznym szkło historyczne stanowi materiał o podobnych właściwościach, to pod względem chemicznym już nie zawsze. Co łączy wszystkie szkła historyczne, to obecność w nich SiO_2 – podstawowy element wiążący w strukturze szkła. We względnie niewielkiej grupie szkielek, taką rolę podstawowego składnika wiążącego może też pełnić PbO . Szkła takie znajdują się między innymi wśród niektórych obiektów średniowiecznych, takich jak szkła witrażowe, biżuteria szklana, czy nawet szklane naczynia. Zawartość PbO w takich szklach wyrażona w procentach molowych przekracza 50%. Jednakże i w tym przypadku, ponieważ PbO nie jest tlenkiem szkodliwym, konieczna jest określona zawartość SiO_2 aby powstało szkło. Niemniej większość historycznych szkielek są to szkła krzemianowe; te z kolei charakteryzują się wielką różnorodnością i różnorodnością spotykanych (analizowanych) składów chemicznych.

Rozróżnia się wiele typów chemicznych szkła w zależności od jego składu chemicznego, a przede wszyst-

kim od zawartości składników często nazywanych wielkościami. Z reguły suma zawartości tych składników wielkościowych przekracza 90% masy szkła – większość publikowanych w literaturze przedmiotu wyników analiz chemicznych szkielek historycznych ogranicza się do tych właśnie komponentów. Wyróżniane typy chemiczne w bezpośredni sposób wiążą się z zastosowanymi surowcami szklarskimi i warunkami technologii wytopu. Są to jednak typy umowne i brak jest też jednolitego nazewnictwa przyjętego do ich opisów. Stosuje się na przykład pojęcia „szkła ołowiowego”, „szkła alkalicznego”, „szkła sodowego”, itd. Czasem stosowane są symbole typów, jak na przykład - szkło typu $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Jeżeli we współczesnej technologii szklarskiej terminy czy symbole te znajdują zastosowanie jako jednoznacznie zdefiniowane, to w przypadku szkielek historycznych nie jest to możliwe. Co prawda jest wiele prac w literaturze przedmiotu, w których autorzy starają się podać charakterystyczne zakresy zawartości poszczególnych składników szkła, lub charakterystyczne progi ich zawartości, to w praktyce są one przyjęte z reguły przez niewielkie zespoły badaczy zajmujących się szkłem z bardzo wąsko określonej czasem i miejscem powstania grupy. Współcześnie stosując względnie czyste (a w każdym bądź razie o znanym składzie chemicznym) surowce szklarskie topione w ściśle kontrolowanych warunkach technologicznych, skład chemiczny szkła można nawet wyliczyć na podstawie znajomości tych surowców, można więc dokładnie kontrolować jakie szkło uzyskujemy w danym procesie i w związku z tym można te szkła także usystematyzować pod względem typów chemicznych. Natomiast w szklach historycznych, duża część składników identyfikowanych w ich składzie była wprowadzana przypadkowo, w postaci zanieczyszczeń surowców lub w wyniku stosowania wieloskładnikowych surowców. Brak odpowiedniego reżimu technologicznego (np. utrzymania odpowiedniej temperatury) powodował, że przy-

stosowaniu takiego samego wsadu (zestawu szklarskiego składającego się z tych samych surowców zmieszanych w tych samych proporcjach) otrzymywano szkło o nieco innym składzie chemicznym, szczególnie wówczas, gdy jakieś surowce charakteryzowały się dużą lotnością w stosowanych temperaturach. Konieczność dokładnego zdefiniowania tych typów chemicznych w odniesieniu do szkieł historycznych nie wydaje się jednak taka ważna, jak to ma miejsce w odniesieniu do szkieł współczesnych. O wiele większe znaczenie mają próby identyfikowania typów technologicznych, które związane są raczej ze stosowaniem określonego rodzaju surowca. I tak – szkła, do wytopu których stosowano sodę mineralną jako źródło alkaliów, różnią się od szkieł popiołowych, do produkcji których stosowano popiół roślin halofitowych – niemniej w obydwu przypadkach otrzymywano tak zwane „szkła sodowe”. Różnią się te typy na podstawie zawartości pewnych składników, wprowadzanych do szkła jako drugorzędny składnik surowcowy lub zanieczyszczenie surowca. Gdy na przełomie XVIII i XIX wieku wprowadzono w szklarstwie jako źródło alkaliów sodę (węglan sodu), szkła te identyfikuje się na podstawie braku lub bardzo niewielkich zawartości pewnych składników, które były wprowadzane do zestawu w dwóch poprzednich grupach szkieł. Podobnie klasyfikuje się tak zwane „szkła ołowiowe”, czy „potasowe”. W przypadku „szkieł potasowych” wyróżnia się szkła wytworzone przy użyciu popiołów roślin lądowych, głównie leśnych (czasami nazywanych popiołami drzewnymi, choć mogą one pochodzić też na przykład z wypalania paproci) oraz te wytworzone przy użyciu potażu (produktu oczyszczania popiołu) czy saletry. Szkło historyczne wytwarzano w różnych okresach i rejonach z różnych zestawów szklarskich, zawsze jednak używano co najmniej dwóch surowców (piasku lub innego źródła krzemionki oraz jakiegoś topnika obniżającego temperaturę topienia krzemionki). Trzeci konieczny składnik szkła – tak zwany stabilizator, którym w szklach historycznych był z reguły wapń – mógł być komponentem jednego z tych dwóch podstawowych surowców lub mógł być też wprowadzany do zestawu jako osobny surowiec. W praktyce w okresie średniowiecznym i nowożytnym, zestawy szklarskie składały się z wielu surowców. Niektóre z nich, choć stosowane we względnie niewielkich ilościach, wprowadzały do szkła pierwiastki, które możemy dziś wiązać z określonym znanym nam historycznym surowcem lub ich grupą; był to na przykład boraks, arsenik czy chlorek sodu, jak również różne surowce barwiące czy mączące szkło.

Tak więc, aby wstępnie scharakteryzować badane szkło, wystarczą nam analizy zawartości jego kilkunastu składników. Aby więcej powiedzieć o technologii wyrobu obiektu szklanego oraz miejscu i czasie jego powstania analizuje się obecnie nawet ponad czterdzieści składników. Typowy podstawowy zestaw składników poszukiwanych i analizowanych w omawianych szklach obejmuje przede wszystkim: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Cl , SO_3 , Sb_2O_3 , ZnO , TiO_2 , PbO , BaO (skład chemiczny szkieł historycznych wyrażany jest w formie tlenkowej, poza jedynie kilkoma wyjątkami). Jeżeli szkło było dodatkowo barwione, zestaw tych poszukiwanych składników powiększa się w zależności od koloru na przykład o Cu , Au , U , Co , Cr czy Ni . Do dokładniejszej charakterystyki stosowanych surowców wykorzystuje się także analizę całego szeregu

innych składników, czasami potocznie nazywanych „śladowymi”. Wśród nich, ważną rolę odgrywają, między innymi, pierwiastki ziem rzadkich, których zawartości (często normalizowane do chondrytów) stanowią dodatkową informację pomagającą nam rozróżnić różne złoża piasków. Oprócz analizy pierwiastkowej, w badaniach szkieł historycznych wykorzystuje się też w niektórych przypadkach analizę izotopów trwałych, takich pierwiastków jak Pb , Sr czy Nd . Wyniki tych badań pozwalają nam, czasami, na charakterystykę ołowiu użytego do produkcji szkła, a nawet identyfikację i lokalizację złóż jego rud; analiza izotopów strontu dotyczy głównie rozróżnienia typu surowca wprowadzającego do szkła wapń; natomiast analiza izotopów neodymu związana jest z charakterystyką złóż piasku.

Zagadnienie interpretacji składu chemicznego szkła historycznego jest dodatkowo skomplikowane ze względu na powszechną praktykę stosowania stłuczki szklanej jako komponentu zestawu szklarskiego, przy czym czasem była to tak zwana stłuczka własna, a czasem obca (zbierana, często skupowana). Jeśli w pierwszym przypadku jej użycie nie wpływa znacząco na zmiany w składzie chemicznym szkła, to zastosowanie stłuczki obcej jak najbardziej.

Informacja o składzie chemicznym szkieł historycznych może więc zawierać zarówno elementy ważne, istotne dla właściwej interpretacji tego składu, jak i elementy o pewnej dozie spekulatywności, a czasem i przypadkowości, dla interpretacji technologicznej obiektu. Rozróżnienie tych elementów stanowi podstawę interpretacji szkła. W badaniach szkieł wyróżnia się dwa podstawowe podejścia metodologiczne. Pierwsze, związane jest z dokładnym rozpoznaniem pojedynczego obiektu za pomocą często wielu różnych metod badawczych, których rodzaj, zakres i kolejność ustala się w zależności od charakteru obiektu. Drugie, polega na badaniach całego zbioru szklanych obiektów, które w jakiś sposób są ze sobą związane (technologicznie, kulturowo, czasowo, terytorialnie itd.). Badania takie polegają z reguły na wstępnej klasyfikacji tych obiektów w oparciu o ustalony wcześniej czynnik grupujący/rozróżniający. Może to być na przykład barwa, identyfikacja charakterystycznego składnika szkła lub potwierdzenie zawartości danego składnika powyżej pewnego ustalonego poziomu itd. W tym przypadku, taki czynnik powinien być względnie łatwo identyfikowalny, np. potwierdzenie obecności Co czy As w szkłe, Pb powyżej jakiegoś progu, itd. Ten wstępny etap badań pozwala na pogrupowanie zbioru i wytypowanie reprezentatywnych przedstawicieli utworzonych podzbiorów, przeznaczonych do dalszych dokładniejszych analiz.

Każdorazowo przy doborze metody badań szkła brany jest pod uwagę ich cel (zdefiniowany problem naukowy, który ma być rozwiązany), charakter obiektu(ów) szklanych oraz możliwości badawcze.

Cele badań mogą być różnorodne, niemniej w większości przypadków dotyczą analizy składu chemicznego (pierwiastkowego, izotopowego), analizy składników/czynników barwiących, mączących i innych uszlachetniających szkło, badania stopnia utlenienia wybranych składników, badania nad strukturą obiektu szklanego i morfologią jego powierzchni, procesów korozyjnych szkła itd. Generalnie są one związane z jedną z dwóch głównych dziedzin badawczych szkła historycznego. Pierwsza dotyczy określenia miejsca i czasu jego powstania oraz rozpoznania technologii wytworzenia szkła, w tym ewentualnie jego

struktury wewnętrznej (np. w przypadku szkielek barwnych często o wielowarstwowych skomplikowanych strukturach) i form oraz metod dekoracyjnych. Druga dziedzina związana jest z badaniami nad trwałością chemiczną szkła i metodami jego stabilizacji oraz konserwacji.

Charakter obiektu szklanego implikuje wybór możliwych do zastosowania metod badawczych. Wśród najważniejszych czynników branych tu pod uwagę trzeba wymienić rodzaj przedmiotu (szkło okienne, naczynie, biżuteria, żyrandol itd.), wielkość przedmiotu i grubość szkła, możliwość jego transportu do laboratorium, możliwość pobrania „próbki” (materiału do badań), stan zachowania, a przede wszystkim stan zachowania jego powierzchni, morfologia obiektu (np. jedna masa szklana lub wiele mas szklanych wykorzystanych do produkcji), barwa, przejrzystość szkła, itd. Niemniej najważniejszym czynnikiem bardzo często warunkującym dobór metody badawczej jest wartość historyczna lub artystyczna badanego przedmiotu. W wielu przypadkach nie ma możliwości pobrania próbki do analizy, a zastosowane metody muszą być nieniszczące dla obiektu. W innych, można stosować metody nazywane czasem „mikro-niszczącymi”, pobierać próbki o bardzo małej masie lub stosować metody powierzchniowe.

Możliwości badawcze w praktyce okazują się także bardzo ważnym czynnikiem – a są to między innymi koszty badań, dostęp do aparatury, doświadczenie zespołu badawczego, dostęp do materiałów referencyjnych, itd.

Pierwszą znaną analizę szkła przeprowadził Martin H. Klaproth już pod koniec XVIII wieku. Od tego czasu nastąpił znaczący rozwój wiedzy o szkłe i metod analitycznych, a liczba publikowanych wyników analiz szkieł historycznych stale rośnie.

Współcześnie, do badań historycznego szkła wykorzystywane są rozmaite metody. Obserwacje struktury szkła i morfologii jego powierzchni prowadzi się przy użyciu różnych technik mikroskopowych, takich jak mikroskopia optyczna czy elektronowa. Dość powszechnie wykorzystywane są rozmaite typy skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM, ESEM, SEM-FEG, i in.) z reguły wyposażonych w spektrometry EDS i/lub WDS, a tym samym pozwalających na przeprowadzenie mikroanalizy wybranego obszaru powierzchni analizowanej próbki. Wśród innych instrumentalnych metod analitycznych dość powszechnie stosowanych w archeometrii szkła należy wymienić przede wszystkim spektrometrię mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie wzbudzonej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS), neutronową analizę aktywacyjną (NAA), analizę aktywacyjną z natychmiastową emisją kwantu gamma (PGAA), rentgenowską analizę fluorescencyjną (XRF), analizę fluorescencyjną promieni X wzbudzanych cząstkami (PIXE), analizę promieniowania gamma wzbudzanego protonami (PIGE). Wiele innych metod znajduje zastosowanie w rozwiązywaniu węższych, bardziej specjalistycznych problemów badawczych – i są to metody zarówno względnie proste, takie jak rozmaite techniki radiograficzne czy pomiar wstecznie rozproszonych cząstek beta, jak i bardziej wyrafinowane, jak na przykład spektrometria gamma czy szereg metod wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe. Generalnie badając szklany obiekt zabytkowy rzadko porzeka się na wykorzystaniu tylko jednej metody; z reguły planuje się całą sekwencję badań z wykorzystaniem różnych metod. W tym miejscu można podkreślić, że metody jądrowe stanowią znakomitą większość wśród tych stosowanych w archeometrii szkła. Wykorzystanie metod jądrowych w badaniach rozmaitego typu dzieł sztuki i w archeometrii rozpo-

wszechnia się po II wojnie światowej. Choć pewne metody, na przykład niektóre techniki radiograficzne, wykorzystywane były w laboratoriach muzealnych jeszcze przed wojną, to instrumentalne metody wchodziły do praktyki badawczej dzieł sztuki i innych obiektów o wartości historycznej w latach 50-tych dwudziestego wieku. Jednymi z najwcześniej zastosowanymi na szerszą skalę były rentgenowska analiza fluorescencyjna i mikroanaliza rentgenowska. Prawie od samego początku były one wykorzystywane także do badań historycznego szkła.

Wybrane przykłady badań prowadzonych nad historycznym szkłem w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie oraz w innych instytucjach współpracujących.

Największą grupę badań stanowią analizy pierwiastkowe szkła europejskiego pochodzącego od starożytności do początków XX wieku. W przypadku możliwości pobrania próbki do badań, najczęściej wykorzystywaną metodą jest SEM-EDS (lub EPMA) oraz LA-ICP-MS. Rzadziej stosowane są NAA, PIXE i PIGE. Jeśli pobranie próbki nie jest możliwe, wykorzystuje się metody nieniszczące, głównie powierzchniowe, takie jak EDXRF. Z wielu różnych względów (m.in.: zróżnicowana geometria pomiaru, pomiar poprzez skorodowaną powierzchnię warstwę szkła) badania takie nie prowadzą do uzyskania wyników ilościowych; niemniej pozwalają na identyfikację wybranych pierwiastków. Jeżeli przedmiot szklany może być transportowany, wykorzystywana jest też metoda PGAA.



Fot. 1. Trzon i stopa kieliszka w typie weneckim (XVII w.). Muzeum Archeologiczno-Historyczne w Elblągu (fot. P. Ligier)

Phot. 1. Stem and foot of façon de Venise goblet (17th century). Muzeum Archeologiczno-Historyczne in Elbląg (Phot. By P. Ligier)

Wśród ważniejszych i ciekawych ze względu na uzyskane wyniki projektów wymienić można badania nowożytnych środkowoeuropejskich szkieł naczyniowych z kolekcji muzeów polskich, czeskich i amerykańskich, jak również naczyniowych szkieł późnośredniowiecznych i nowożytnych pochodzących z prac archeologicznych prowadzonych na terenie Elbląga (fot. 1), Wrocławia i Poznania w Polsce, Budy i Wyszegradu na Węgrzech oraz Amsterdamu w Holandii. Uzyskane wyniki badań pozwoliły między innymi na wyodrębnienie i scharakteryzowanie osiemnastowiecznych szkieł naczyniowych z wybranych hut Rzeczypospolitej, Brandenburgii i Saksonii. Oprócz

weryfikacji pochodzenia poszczególnych naczyń, wyniki badań pozwoliły na rozpoznanie technologii wytworzenia tych szkielek, w wielu przypadkach także na identyfikację wybranych użytych surowców i zestawów szklarskich. Określono charakterystyczne cechy występujące w składzie chemicznym szkielek z kilku ważniejszych działających wówczas hut, które mogą stanowić podstawę do dalszych weryfikacji pochodzenia kolejnych obiektów. Badania szkielek archeologicznych z Amsterdamu dotyczą pozostałości, odpadów lub fragmentów wyrobów szklanych znajdujących na terenach siedemnastowiecznych hut w tym mieście. Trzeba tu podkreślić, że Amsterdam w tym czasie stanowił jedno z najważniejszych centrów produkcji szkielek w Europie, a holenderskie szkielek znajduje się dość powszechnie także w trakcie prowadzenia prac archeologicznych na terenach wielu miast znajdujących się w obecnych granicach Polski. Badania te mają też wyjątkowe znaczenie ze względu na potwierdzone pochodzenie analizowanych szkielek.

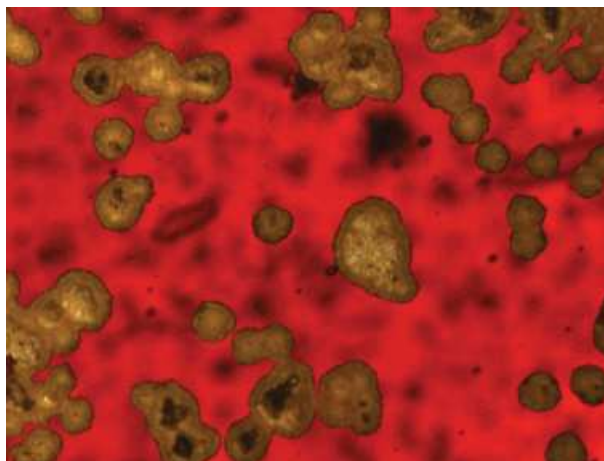
Analizy składu chemicznego szkielek nowożytnych mają też fundamentalne znaczenie dla badań nad trwałością chemiczną tych szkielek, co znajduje bezpośrednie przełożenie na opracowywanie metod stabilizacji i bezpiecznego przechowywania szkielek nietrwałych chemicznie w warunkach muzealnych.



Fot. 2. Głowa Chrystusa, Great East Window, York Minster, York, Wielka Brytania (1405-1408, John Thornton). Kwaterna 2e w trakcie konserwacji (fot. J. Kunicki-Goldfinger)

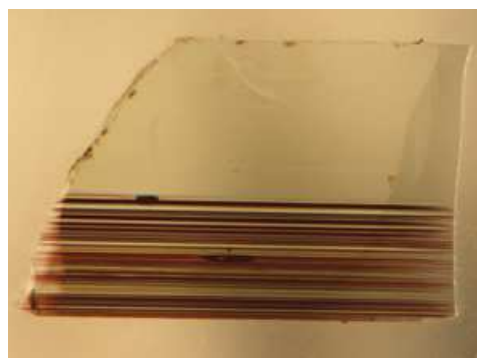
Phot. 2. A head of Christ, Great East Window, York Minster, UK (1405-1408, John Thornton). Panel 2e during conservation. (Phot. J. Kunicki-Goldfinger)

Badania nad średniowiecznym szkłem witrażowym (fot. 2) stanowią drugą dużą i ważną grupę. Dotyczą one przede wszystkim szkielek z zachodniej Europy, głównie z Anglii i Francji. Do tej pory przebadano ponad 900 szkielek, przy czym w większości przypadków możliwe było pobranie próbek do analizy. Analiza pierwiastkowa wykonywana jest przy użyciu SEM-EDS lub SEM-WDS, a następnie wybrane próbki analizowane są za pomocą LA-ICP-MS. Duża grupa szkielek badana była też przy użyciu PIXE/PIGE. Jednakże w badaniach tych szkielek, szczególnie w badaniach złożonych wielowarstwowych struktur niektórych szkielek barwnych (np. czerwonych i zielonych) stosowano cały szereg innych metod, w tym metody synchrotronowe czy transmisyjną mikroskopię elektronową. Jednym z ciekawszych rezultatów badań nad średniowiecznym szkłem witrażowym jest odkrycie i opisanie struktur tych szkielek, opracowanie chronologii ich pojawiania się w historii szklarstwa średniowiecznego i opracowanie hipotetycznej technologii wytwarzania takich szkielek (fot. 3, fot. 4).



Fot. 3. Czerwone szkło witrażowe z widocznymi na powierzchni wżerami korozyjnymi. XIV w., katedra w Canterbury, Wielka Brytania (fot. J. Kunicki-Goldfinger)

Phot. 3. Corrosion pits seen on the red glass surface. Stained glass from the 14th century, Canterbury cathedral, UK. (Phot. J. Kunicki-Goldfinger)



Fot. 4. Przekrój poprzeczny czerwonego szkła witrażowego z XIII wieku z katedry w Burgos, Hiszpania. (fot. J. Kunicki-Goldfinger)

Phot. 4. Cross-section of the 13th century red glass from the cathedral in Burgos, Spain (Phot. J. Kunicki-Goldfinger)

Szczególna grupa badań dotyczy też analizy zawartości pierwiastków charakteryzujących się naturalną radioaktywnością. W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie prowadzono badania, między innymi, nad zawartością potasu w szkiele historycznym, obliczaną na podstawie wyników pomiaru zawartości izotopu ⁴⁰K przy użyciu gamma spektrometrii. Te samą metodę z powodzeniem stosowano do analizy zawartości uranu w szkiele barwionych jego związkami.

Metody jądrowe stanowią podstawę wielu badań w zakresie archeometrii szkielek. Nowe tematy badawcze formułowane przez historyków, technologów, konserwatorów, muzealników czy badaczy z innych dziedzin zajmujących się historycznym szkłem stwarzają konieczność poszukiwania nowych narzędzi badawczych i w wielu przypadkach są to narzędzia z zakresu metod jądrowych.

dr Jerzy J. Kunicki-Goldfinger,
dr Ewa Pańczyk,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa