

# Analiza składu chemicznego szkieleń średniowiecznych trzech witraży z klasztoru oo. Dominikanów w Krakowie

MGR EDYTA BERNADY<sup>1\*</sup>, DR MAŁGORZATA WALCZAK<sup>1</sup>, DR DARIUSZ WILK<sup>2</sup>,  
PROF. DR HAB. EWA BULSKA<sup>3</sup>

1. WYDZIAŁ KONSERWACJI I RESTAURACJI DZIEŁ SZTUKI, AKADEMIA SZTUK PIĘKNYCH W KRAKOWIE
2. KATEDRA KRYMINALISTYKI, WYDZIAŁ PRAWA I ADMINISTRACJI, UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE
3. WYDZIAŁ CHEMII, CENTRUM NAUK BIOLOGICZNO-CHEMICZNYCH UNIWERSYTETU WARSZAWSKIEGO

\*edyta.bernady@gmail.com, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych w Krakowie, ul. Lea 27-29, 30-052 Kraków

## 1. Wstęp

Na ziemiach polskich zachowało się stosunkowo niewiele przykładów rodzimej średniowiecznej sztuki witrażowniczej. Do jednego z ważniejszych ośrodków, pod względem liczby zachowanych witraży, należy Kraków. Tu, w bazylice Wniebowzięcia Najświętszej Marii Panny, kościele Bożego Ciała i w klasztorze OO. Dominikanów mieszczą się niewątpliwie najcenniejsze zbiory [1]. W dwóch pierwszych świątyniach witraże po dzień dzisiejszy zdobią okna kościelne. W bazylice Mariackiej jest 117 kwater [2], zaś w Bożego Ciała 54 [3]. Jednakże to w dominikańskim klasztorze zachowały się najstarsze, trzynastowieczne kwatery [4]. Do najmłodszej grupy spośród zachowanych tam witraży, datowanej na pierwszą połowę XV wieku (ok. 1440), należą badane i opisane w niniejszej pracy obiekty. Dzieła te przedstawiają *Trójcę Świętą* (*Tron Łaski*), Marię ze sceny *Zwiastowania* oraz Chrystusa z aniołem ze sceny *Koronacji Marii* (ryc. 1). Historycy sztuki uznają, że te trzy kwatery zostały wykonane przez jeden z lokalnie działających warsztatów [5]. Do dzieł tego warsztatu zaliczane są również cztery kwatery eksponowane w Muzeum Narodowym w Krakowie: Anioł ze sceny *Zwiastowania*, Matka Boska i Grający Anioł ze sceny *Koronacji Marii* oraz dwukwarterowa scena *Pokłonu Trzech Króli*.

W tym miejscu nie sposób przytoczyć wszystkich wydarzeń, które mogły mieć wpływ na obecny stan zachowania witraży dominikańskich. Spośród najistotniejszych wymienić można przeniesienie kwater z okien kościelnych do krużganków klasztornych [3], co najmniej trzy pożary kościoła i klasztoru (w 1462, 1668 oraz 1850 r.) [6], a także działania wojenne. W czasie II wojny światowej 11 średniowiecznych witraży zostało skonfiskowanych, w tym dwa spośród tu omawianych. Wszelkie uszkodzenia szkieleń witrażowych były naprawiane przez wprowadzenie dodatkowych profili ołowianych bądź wymianę całych szkieleń. Skutkiem tych praktyk była postępująca utrata czytelności kompozycji, która widoczna jest już na akwarelach Ludwika Łepkowskiego z lat 1864-5 [7]. Sytuacja ta poprawiła się dopiero w pierwszych latach XX wieku, kiedy to zostały zrealizowane projekty rekonstrukcji oraz bordiur zaproponowane przez Stanisława Wyspiańskiego, uwzględniające wymianę

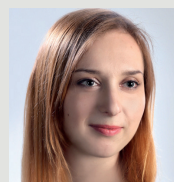
## SŁOWA KLUCZOWE

Szkoło średniowieczne, witraże, MA-XRF, SEM-EDS, LA-ICP-MS

## KEYWORDS

Medieval glass, stained-glass, MA-XRF, SEM-EDS, LA-ICP-MS

mgr Edyta Bernady



Doktorantka na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie. Pracuje nad rozprawą doktorską na temat badań fizyko-chemicznych i pro-

blematyki konserwatorskiej warstw malarzskich trzech kwater witrażowych z klasztoru oo. Dominikanów w Krakowie. W roku 2015 laureatka Diamentowego Grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

e-mail: edyta.bernady@gmail.com

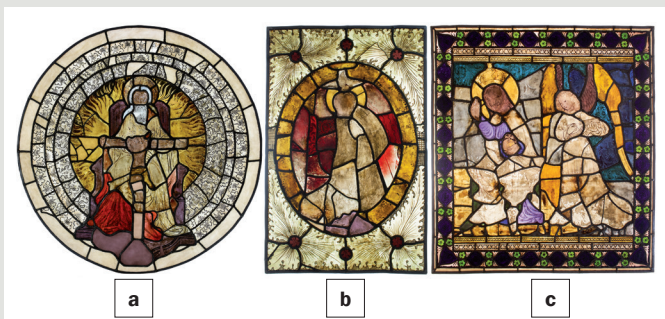
## STRESZCZENIE

Trzy piętnastowieczne witraże z klasztoru OO. Dominikanów w Krakowie: *Tron Łaski*, *Maria ze sceny Zwiastowania* i *Chrystus z aniołem ze sceny Koronacji Marii* były przedmiotem analiz technologii oraz stanu zachowania. W celu wyznaczenia składu chemicznego szkieleń zastosowano trzy techniki analityczne: MA-XRF (makro-skanning fluorescencji rentgenowskiej), SEM-EDS (skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizatorem fluorescencji rentgenowskiej) i LA-ICP-MS (spektrometria mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej). Na podstawie zawartości głównych składników szklotwórczych oraz niektórych pierwiastków śladowych możliwa była identyfikacja szkieleń w witrażach wykonanych przez ten sam warsztat. Badane szkła wykazały podobieństwa w zakresie zawartości krzemionki oraz proporcji tlenku potasu do tlenku wapnia.

## SUMMARY

**Chemical composition analysis of medieval glass of three stained-glass windows from the Dominican Monastery in Kraków**

Three 15<sup>th</sup> century stained-glass panels *The Throne of Grace*, the *Virgin Mary at the Annunciation* and *Christ and an Angel at the Coronation of the Virgin* from the Dominican Monastery in Kraków were subjects of physicochemical analyses. MA-XRF (macro X-ray fluorescence scanning), SEM-EDS (scanning electron microscope equipped with energy-dispersive X-ray spectrometry) and LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) were utilized for determination of chemical composition of glass panes. Establishing of basic composition and analysis of trace elements allowed to compare panels, which are considered as made by the same stained-glass workshop. Analyses revealed similarities in the amount of silica and relation of potassium oxide to calcium oxide between glass panes.



Ryc. 1. Witraże z klasztoru OO. Dominikanów w Krakowie: (a) *Trójca Święta (Tron Łaski, średnica 113 cm)*, (b) *Maria ze sceny Zwiastowania (85,5 × 56 cm)*, (c) *Chrystus z aniołem ze sceny Koronacji Marii (93,5 × 81 cm)*. Fotografie wykonano w świetle przechodzącym po konserwacji obiektów (fot. E. Bernady).

wtórnie dodanych szkielek na nowe, dopasowane do oryginalnych kompozycji [8].

W chwili obecnej na utratę czytelności przedstawień przede wszystkim ma wpływ degradacja szkła, jak i warstw malarskich. Produkty korozji szkła występują na obu powierzchniach witraży, miejscami w grubych warstwach, razem z licznymi ubytkami i przetarciami warstw malarskich utrudniają właściwy odbiór witraży [9].

Ta wyjątkowo zła kondycja witraży dominikańskich doprowadziła do rozpoczęcia poszukiwań przyczyn tego stanu. W tym celu wykonano badania technologii oraz stanu zachowania kwater. Analizom poddano szkła, warstwy malarskie oraz nawarstwienia wtórne. Analiza składu chemicznego szkielek, będąca tematem tego artykułu była prowadzona m.in. w celu potwierdzenia założenia, że jako witraże średniowieczne, zostały wykonane ze szkła potasowego [10–14]. Uzyskane wyniki pozwoliły również na wyróżnienie cech charakterystycznych badanych szkielek średniowiecznych. Ponadto mogą one być punktem wyjścia dla analiz pozostałych piętnastowiecznych kwater dominikańskich.

## 2. Techniki analityczne, metodologia

Do analizy składu pierwiastkowego szkielek wybrano kilka technik chemii analitycznej. Wstępne rozpoznanie obiektów przeprowadzono na podstawie nieinwazyjnej metody fluorescencji rentgenowskiej, umożliwiającej skanowanie dużych powierzchni obiektów (z ang. *X-Ray Fluorescence*, MA-XRF) z rozdzielczością kilku mikrometrów. Umożliwiło to stosunkowo łatwe i szybkie porównanie składu pierwiastkowego kilku obszarów obiektu. Skany wykonano makroskanerem M6 Jetstream firmy Bruker, wyposażonym w anodę rodową, układ soczewek polikapilarnych, 30 mm<sup>2</sup> detektor SDD. Jednorazowy skan tą aparaturą może obejmować powierzchnię do 80 × 60 cm<sup>2</sup> [15]. Pomiaru zostały wykonane przy następujących parametrach lampy: natężeniu prądu 0,6 mA oraz napięciu 50 kV. Nie stosowano filtrów na elektrodzie. Średnica wiązki promieniowania (plamki pomiarowej) wynosiła 630 μm dla ogólnych pomiarów i 140 μm dla pomiarów pojedynczych szkielek. Czas pomiaru wynosił między 25 ms a 50 ms na piksel. Odległość między powierzchnią badaną a głowicą pomiarową od 0,8 cm do 1,5 cm.

W trakcie prac konserwatorskich, dzięki częściowemu demontażowi kwater, możliwe było pobranie próbek szkielek. Ich analizę przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizatorem fluorescencji rentgenowskiej (z ang. *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive Spectrometry*; SEM-EDS). Ponadto zastosowano spektrometrię mas z jonizacją próbki w plazmie indukcyjnie sprzężonej po ablacji laserowej (z ang. *Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*, LA-ICP-MS). Łącznie przebadano osiemnaście próbek z wszystkich witraży (po sześć z każdego), w tym trzy próbki szkielek, które zostały

uznane za uzupełnienia pochodzące z innych historycznych witraży. Badano szkła bezbarwne, powlekane (błękity, czerwienie, fioleto) oraz barwione w masie (żółcie, fioleto).

Przed przystąpieniem do analiz, próbki szkielek wymagały odpowiedniego przygotowania. Pierwszym etapem było ustawienie ich odpowiednią płaszczyzną do powierzchni polerowanej w celu uwidocznienia pożądanego przekroju próbki szkła oraz warstwy malarskiej. Następnie próbki umieszczono w żywicy epoksydowej (EpoFix, Struers), charakteryzującej się dobrym przyleganiem do powierzchni, małym skurczem oraz niską temperaturą wiązania, w celu wykonania dalszego procesu technologicznego. Tak przygotowane próbki szkielek poddano szlifowaniu wstępnemu na tarczach diamentowych, kolejno o gradacji 220, 500 i 1200. Następnie próbki dokładnie polerowano przy pomocy zawieszin diamentowych o wielkości ziaren w zawieszinie 1 μm, a potem ¼ μm. Po każdym etapie szlifowania, jak również polerowania, próbki były poddawane obserwacji mikroskopowej w celu zweryfikowania ich jakości.

Wykonano zdjęcia wszystkich próbek przy użyciu mikroskopu optycznego Hirox RH2000 (New Hirox Full HD 3D Digital Microscope System). Następnie przeprowadzono badania z wykorzystaniem dwóch skaningowych mikroskopów elektronowych. Stosowano mikroskop elektronowy SEM (JEOL 5500 LV) wraz ze spektrometrem EDS (IXRF System). Podczas analizy napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV, a odległość powierzchnia – ognisko wynosiła 20 mm. Czas akwizycji widma wynosił od 20 s do 120 s. Stosowano również mikroskop elektronowy TESCAN Vega 3 LMU z analizatorem EDX firmy Oxford Instruments. W trakcie tego pomiaru napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV, a odległość ogniskowania 20 mm. Poza analizą składu, wykonano obrazy z wykorzystaniem elektronów wtórnych (z ang. *secondary electrons*; SE) i wstecznie rozproszonych (z ang. *backscattered electrons*; BSE).

Z ww. próbek szkielek, osiem poddano również analizie LA-ICP-MS. Metoda ta umożliwia wyznaczenie zawartości pierwiastków śladowych w szklach zabytkowych [16, 17]. Zastosowano spektrometr ICP-MS NexION 300D firmy Perkin Elmer sprzężony z układem do ablacji laserowej LSX-213 firmy CETAC wyposażonym w laser o długości fali wynoszącej 213 nm. Mikropróbkowanie prowadzono, stosując ablację punktową dla obszaru skupienia wiązki lasera o średnicy 100 μm oraz częstotliwości impulsów lasera równej 10 Hz. Zastosowano maksymalną energię promieniowania laserowego, wynoszącą 5 mJ. Pomiaru prowadzono dla co najmniej trzech losowo wybranych obszarów [18]. W analizie ilościowej wykorzystano wartość średnią intensywności sygnału dla poszczególnych izotopów zarejestrowaną dla próbki, od której odjęto wartość średnią intensywności sygnału rejestrowanego dla tła (tj. gazu nośnego – argonu). Skład pierwiastkowy przeliczono na zawartości odpowiednich tlenków i znormalizowano do 100% [19]. Jako materiał odniesienia zastosowano szkło archeologiczne Corning D [20].

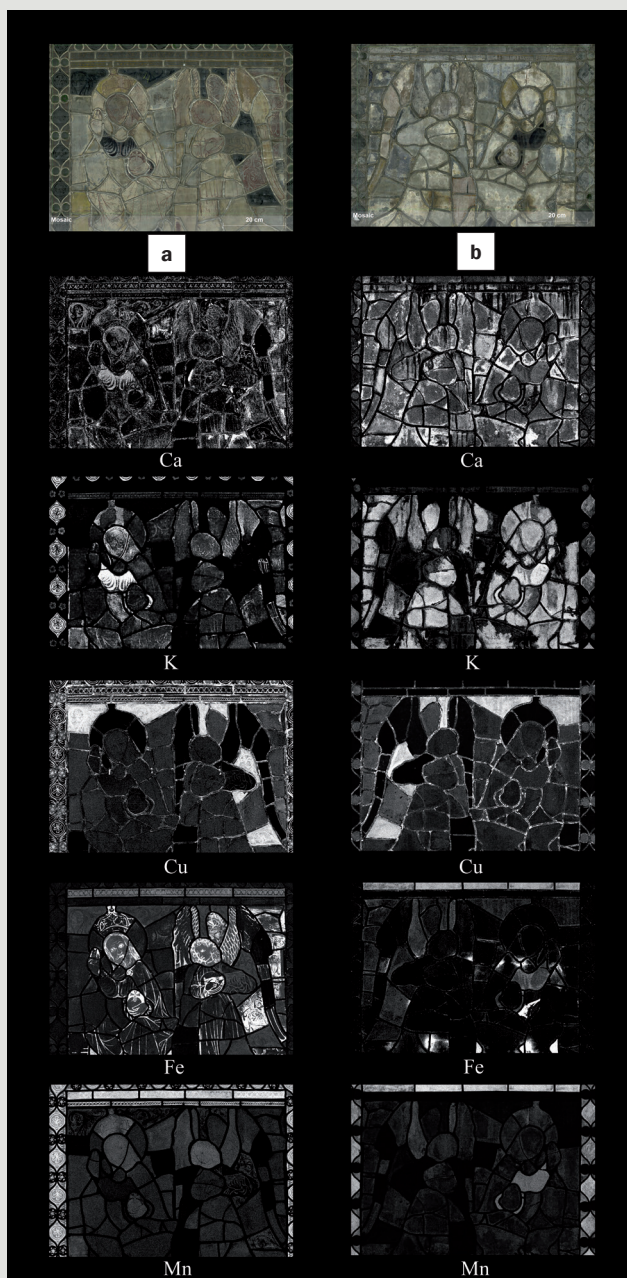
## 3. Wyniki i wnioski

### 3.1. Obrazowanie składu pierwiastkowego metodą MA-XRF

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem makro skanera XRF dostarczyły pierwszych informacji o składzie pierwiastkowym szkielek, warstw malarskich oraz nawarstwień wtórnych. Uzyskane mapy zawartości pierwiastków umożliwiły porównanie rozkładu pierwiastków na znacznych obszarach obiektów. Ze względu na ograniczoną możliwość pobierania próbek do badań uzupełniających, dla wielu fragmentów witraży analiza składu została dokonana jedynie tą nieinwazyjną techniką.

W przypadku wszystkich trzech witraży zaobserwowano duże intensywności sygnałów potasu i wapnia. Wynik ten potwierdził wstępne założenie, że zostały one wykonane ze szkła potasowo-wapniowego. Przy czym sygnały od wapnia pochodziły nie tylko ze





Ryc. 2. Rozmieszczenie potasu, wapnia, miedzi, żelaza i manganu na mapach rozkładu pierwiastków wyznaczone metodą MA-XRF na: (a) awersie i (b) rewersie witrażu z przedstawieniem Chrystusa z aniołem ze sceny *Koronacji Marii*.

szkła, ale również z nawarstwień wtórnych.

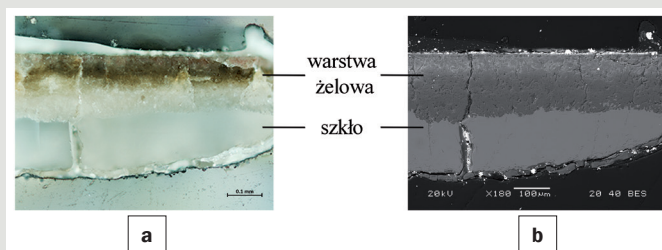
Uzyskane makro skany umożliwiły wyróżnienie tych pierwiastków, co do których można przypuszczać, że są odpowiedzialne za dany kolor w poszczególnych szklach średniowiecznych. Przykładowe mapy MA-XRF fragmentu witrażu z przedstawieniem Chrystusa z aniołem ze sceny *Koronacji Marii* zaprezentowano na ryc. 2. W szklach czerwonych wykryto miedź, w niebieskich – kobalt oraz miedź (w zależności od odcienia szkła), zaś we fioletowych – mangan [21–23]. W przypadku żółtych szkieł wyniki są mniej jednoznaczne. Spodziewano się silnego sygnału od żelaza bądź manganu, natomiast te uzyskane były podobnej intensywności do sygnałów ze szkieł bezbarwnych.

Ponadto porównanie wyników otrzymanych dla rewersu i awersu danego witrażu umożliwiło wstępne rozpoznanie technologii wykonania szkła i ustalenie, które szkła były barwione w masie, a które barwiono warstwowo. Przykładowo, w części fioletowych szkieł

(szaty Chrystusa) uzyskano intensywniejszy sygnał manganu z rewersu niż z awersu, co zasugerowało, że warstwa szkła bezbarwnego była od strony awersu, zaś fioletowego – od strony rewersu.

### 3.2. Obserwacja powierzchni i wyznaczenie składu pierwiastkowego szkieł metodą SEM-EDS

Skaningowy mikroskop elektronowy został zastosowany między innymi w celu zobrazowania powierzchni pobranych próbek szkieł. Dzięki temu możliwa była ocena stanu zachowania szkła. Na ryc. 3 przedstawiono zdjęcie wybranej próbki, w której grubość warstwy żelowej (zhydrolizowanej) wynosiła około 100  $\mu\text{m}$ .



Ryc. 3. Obrazy próbki szkła barwy czerwonej witrażu z przedstawieniem *Trójcy Świętej*: (a) w mikroskopie optycznym, (b) SEM-EDS (obraz BSE).

Warto podkreślić, że odporność szkieł na korozję zależy m.in. od ich składu chemicznego (zarówno zawartości krzemionki, jak i topników i stabilizatorów). W związku z tym w pierwszej kolejności sprawdzano zawartość krzemionki (im wyższa, tym szkło jest bardziej odporne na działanie wody [10, 24]). Następnie zwrócono uwagę na zawartość topników i tlenków stabilizujących (pierwsze obniżają temperaturę topnienia w czasie produkcji szkła, ale zwiększają jego rozpuszczalność w wodzie, zaś drugie poprawiają stabilność szkła). Ponadto, również inne tlenki występujące w szklach mogą zwiększać odporność szkła, jak np. cyrkon czy antymon [25].

Analiza próbek szkieł witraży dominikańskich wykazała wiele podobieństw między nimi. W tabeli 1 zestawiono wyniki analiz tych szkieł, które są uznawane za oryginalne (nie zaś późniejsze uzupełnienia). Szkła te wykazują zbieżności w zakresie zawartości krzemionki, której stężenie jest stosunkowo niskie oraz proporcji tlenku potasu do tlenku wapnia ( $\text{K}_2\text{O}:\text{CaO}$  około 1,4). W konsekwencji, badane szkła przejawiają niską odporność na niszczące działanie wody.

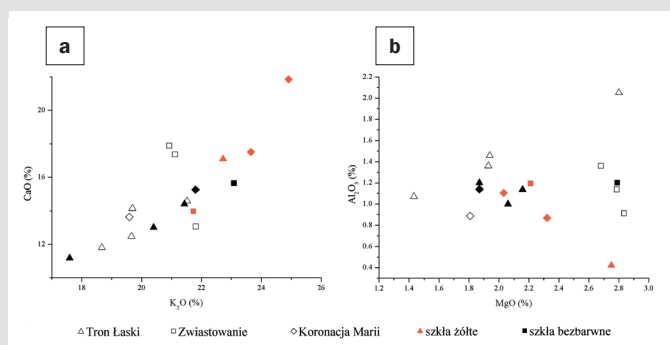
Co istotne, we wszystkich zbadanych próbkach zaobserwowano niską zawartość fosforu (do 1%). Źródło fosforu jest najczęściej upatrywane w popiele roślinnym stosowanym do produkcji średniowiecznego szkła. Popiół z drewna bukowego jest najczęściej wymieniany w traktatach historycznych oraz w literaturze [26]. Jednakże wyniki analiz składu popiołu bukowego wskazują, że niezależnie od regionu, palonych części drzewa, czy temperatury spalania, występuje w nim wysoka zawartość fosforu [27–29]. Podobnie jest w popiele drewna dębowego czy świerkowego. Z tych względów można przypuszczać, że do produkcji zbadanych szkieł użyto popiołu z innych roślin, bądź potażu (oczyszczony w procesie kalcynacji popiół drzewny).

Z kolei niskie zawartości tlenków manganu oraz żelaza w szklach bezbarwnych mogą sugerować naturalne zanieczyszczenia surowców szklarskich. Cagno S. i in. wskazują graniczną wartość 1% za świadcząca o celowym dodaniu źródła manganu jako czynnika odbarwiającego szkło [30].

Na ryc. 4 przedstawiono zależności zawartości tlenku potasu względem tlenku wapnia oraz tlenku magnezu względem tlenku glinu dla wszystkich zbadanych próbek szkła. Uwzględnione zostały próbki szkła barwionego i bezbarwne. Dodatkowo wyróżniono próbki

Tabela 1. Zbiorcze zestawienie wyników analiz próbek szkieł średniowiecznych metodą EDS. Wszystkie wartości podano w procentach wagowych (%). Skrót „b.d.” oznacza zawartość składników poniżej granicy wykrywalności. W nawiasach podano wartość średnią i odchylenie standardowe.

Tlenki	Trójca Święta (Tron Łaski)	Maria ze sceny Zwiastowania	Chrystus z aniołem ze sceny Koronacji Marii
Na <sub>2</sub> O	b.d. ÷ 1,7 (0,9 ± 0,7)	b.d. ÷ 0,5 (0,5 ± 0)	b.d. ÷ 0,5 (0,4 ± 0,1)
MgO	1,4 ÷ 2,8 (2,1 ± 0,5)	2,2 (2,2 ± 0)	1,8 ÷ 2,3 (2 ± 0,2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4 ÷ 2,1 (1,2 ± 0,5)	1,1 ÷ 1,2 (1,2 ± 0)	0,9 ÷ 1,1 (1 ± 0,1)
SiO <sub>2</sub>	47,6 ÷ 55,5 (51,3 ± 2,8)	55,7 ÷ 56,1 (55,9 ± 0,3)	49,5 ÷ 54,8 (52,8 ± 2,5)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d. ÷ 0,8 (0,5 ± 0,2)	b.d. ÷ 0,4 (0,4 ± 0)	0,5 ÷ 1,2 (0,8 ± 0,3)
K <sub>2</sub> O	17,6 ÷ 22,7 (20,2 ± 1,6)	21,7 ÷ 23,1 (22,4 ± 1)	19,6 ÷ 24,9 (22,4 ± 2,4)
CaO	11,2 ÷ 17,1 (13,4 ± 2)	14 ÷ 15,6 (14,8 ± 1,2)	13,6 ÷ 21,9 (17,1 ± 3,5)
MnO	0,2 ÷ 0,5 (0,4 ± 0,1)	b.d. ÷ 0,4 (0,4 ± 0)	0,4 ÷ 0,7 (0,5 ± 0,2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d. ÷ 0,3 (0,2 ± 0,1)	b.d. ÷ 0,3 (0,3 ± 0)	0,2 ÷ 0,5 (0,4 ± 0,2)

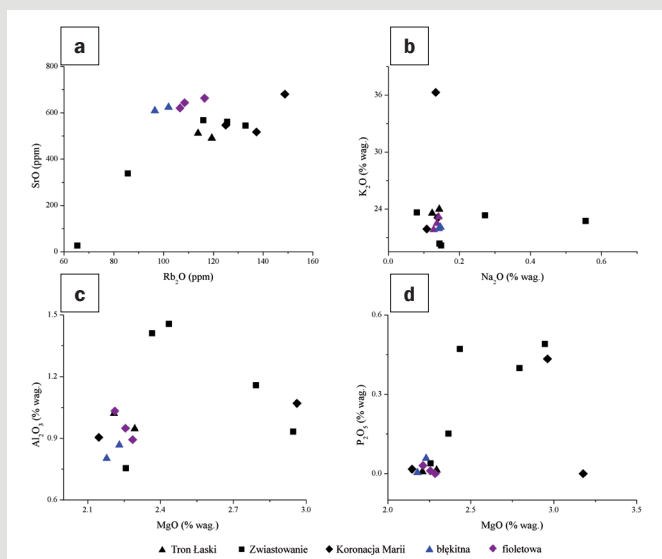


Ryc. 4. Wykresy przedstawiające zależności zawartości: (a) K<sub>2</sub>O vs. CaO, (b) MgO vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

szkieł bezbarwnych i żółtych, aby zwrócić uwagę na zróżnicowanie zbadanych szkieł. Wyniki wskazują na dużą różnorodność szkieł. Mimo podobieństw, nie można wyznaczyć grup szkieł wykazujących duże analogie w składzie pierwiastkowym.

### 3.3. Wyznaczenie składu pierwiastkowego metodą LA-ICP-MS

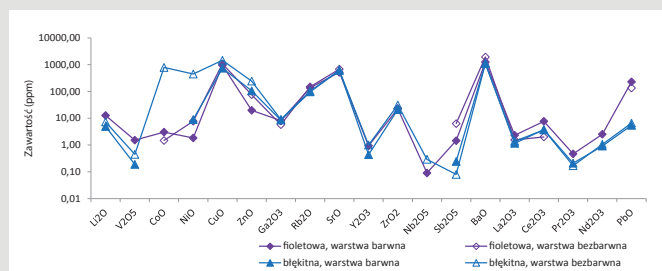
Możliwości pomiarowe metody SEM-EDS pozwoliły na wyznaczenie jedynie zawartości głównych składników badanych szkieł. Z tego względu, w celu oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych zastosowano metodę LA-ICP-MS. Na ryc. 5 zaprezentowano wykresy porównujące zależności zawartości wybranych tlenków w zbadanych próbkach. Na wykresach dodatkowo zaznaczono próbki barwione warstwowo: błękitną (ryc. 6a) i fioletową (ryc. 6b). Szklą te wykazywały najlepszy stan zachowania spośród badanych witraży. Pierwsze szkło było mniej skorodowane od szkieł otaczających, zaś w przypadku drugiego występowały jedynie drobne wżery korozyjne. Porównanie zawartości tlenków pierwiastków śladowych tylko dla tych dwóch próbek szkieł (ryc. 5 i 7) ujawniło istotne podobieństwa między nimi, które mogą sugerować to samo źródło pochodzenia szkła. Jednakże nie znaleziono szczególnej różnicy w zawartości jednego składnika w porównaniu do innych próbek, dlatego można przypuszczać, że większa odporność na degradację tych dwóch szkieł jest efektem synergizmu kilku składników.



Ryc. 5. Wykresy przedstawiające zależności zawartości oznaczonych metodą LA-ICP-MS: (a) Rb<sub>2</sub>O vs. SrO, (b) Na<sub>2</sub>O vs. K<sub>2</sub>O, (c) MgO vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) MgO vs. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Ryc. 6. Zdjęcia próbek szkieł barwionych warstwowo: (a) błękitne, (b) fioletowe; wykonane mikroskopem optycznym Hirox RH2000.



Ryc. 7. Zestawienie zawartości poszczególnych składników śladowych w niebieskiej i fioletowej próbce, barwionej warstwowo, wyznaczone metodą LA-ICP-MS.

### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania, obejmujące trzy kwatery dominikańskie, są wstępem do rozpoznania warsztatu, który około 1440 roku wykonał siedem kwater dla kościoła Dominikanów. Mogą one również stanowić punkt wyjścia dla przyszłych analiz całej kolekcji dominikańskiej.

Uzyskane rezultaty analiz szkieł pokazały, że wszystkie trzy witraże zostały wykonane z tego samego typu szkła, o wysokiej zawartości potasu. Analiza ilościowa ujawniła ponadto stosunkowo niskie zawartości krzemionki oraz tlenu wapnia. W proporcjach tych trzech składników szkieł upatrywana jest znacząca odpowiedzialność za niską odporność na degradację badanych witraży dominikańskich.

Mimo ogólnych podobieństw między szklami, zaobserwowano różnice w zawartości pierwiastków głównych. Na tej podstawie wyróżniono szkła bezbarwne o podobnym składzie pierwiastkowym oraz szkła żółte o bardziej zróżnicowanym składzie. Jednakże

różnice te mogą niekoniecznie oznaczać, że szkła te wyprodukowano w różnych hutach, a mogą wynikać z tego, że zostały wykonane z innych partii szkła.

Analiza szkielek mniej zdegradowanych (szkło niebieskie i fioletowe barwione warstwowo) nie pozwoliły na wskazanie jednego składnika odpowiedzialnego za większą odporność szkielek. Być może porównanie ich do szkielek z pozostałych witraży dominikańskich, gdzie również zaobserwowano występowanie szkielek mniej zdegradowanych, w przyszłości dostarczy więcej informacji.

#### PODZIĘKOWANIA

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2015–2018, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamentowy Grant” (nr projektu 0164/DIA/2015/44). Badania metodą LA-ICP-MS, wykonane w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Przyrodniczych w ramach finansowania stażu po uzyskaniu stopnia naukowego doktora na podstawie decyzji numer DEC-2013/08/S/ST4/00560. Autorzy pragną podziękować również mgr Mateuszowi Biborskiemu z Laboratorium Archeometalurgii i Konserwacji Zabytków Instytutu Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego za przeprowadzenie badań SEM-EDS.

#### LITERATURA

- [1] Kalinowski L. (2016), *Mediaeval Stained Glass in Poland* [w:] L. Kalinowski, H. Małkiewiczówna, *Ars Vitrea. Collected Writings on Mediaeval Stained Glass*, Kraków: Polska Akademia Umiejętności, ss. 69–125.
- [2] Kalinowski L., Małkiewiczówna H. (1997), *Średniowieczne witraże kościoła Mariackiego w Krakowie* [w:] L. Kalinowski, H. Małkiewiczówna, L. Heine, P. Karaszewicz (red.), *Średniowieczne witraże kościoła Mariackiego w Krakowie. Studia i Materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie*, Kraków: Wydawnictwo Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, ss. 11–97.
- [3] Czapczyńska-Kleszczyńska D., Szybisty T. (2014), *Korpus witraży z lat 1800–1945 w kościołach rzymskokatolickich metropolii krakowskiej i przemyskiej. Tom I. Archidiecezja krakowska, dekanaty krakowskie*, Kraków: Imedius.
- [4] Kalinowski L. (2016), *Die ältesten Glasgemälde der Dominikanerkirche in Krakau* [w:] L. Kalinowski, H. Małkiewiczówna, *Ars Vitrea. Collected Writings on Mediaeval Stained Glass*, Kraków: Polska Akademia Umiejętności, ss. 127–138.
- [5] Labuda S., Secomska K., red. (2004), *Malarstwo gotyckie w Polsce. 2, Katalog zabytków*, Warszawa: DiG.
- [6] Lepszy L., Tomkowicz S. (1924), *Zabytki Sztuki w Polsce, T. 1 Kraków, kościół i klasztor OO. Dominikanów*, Kraków: Polska Akademia Umiejętności.
- [7] Łepkowski L., *Szyby Kolorowe w Kościołach krakowskich Zebrał i Odmalował Ludwik Łepkowski w 1864 i 1865 r.*, (album przechowywany w Instytucie Historii Sztuki UJ, Kraków).
- [8] Małkiewiczówna H. (2000), *Stan badań nad średniowiecznym malarstwem witrażowym w Małopolsce* [w:] K. Pawłowska, J. Budyn-Kamykowska (red.), *Dziedzictwo polskiej sztuki witrażowej*, Kraków: Stowarzyszenie Miłośników Witraży, ss. 9–20.
- [9] Kamińska M., Bernady E., Plotek M., Kaszowska Z., Walczak M. (2016), *The Throne of Grace' – the history and conservation strategy for a medieval stained-glass panel from the Dominican Monastery in Kraków, Poland* [w:] H. Roemich, L. Fair (red.), *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation*, International Council of Museums – Committee for Conservation (ICOM-CC), Paris, ss. 43–51.
- [10] Karaszewicz P. (1997) *Badania średniowiecznych witraży kościoła Mariackiego w Krakowie* [w:] L. Kalinowski, H. Małkiewiczówna, L. Heine, P. Karaszewicz (red.), *Średniowieczne witraże kościoła Mariackiego w Krakowie. Studia i Materiały Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie 7*, Kraków: Wydawnictwo Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie, ss. 101–137.
- [11] Zlámalová Čilová Z., Kučerová I., Knížová M., Trojek T. (2015), *Corrosion damage and chemical composition of Czech stained glass from 13<sup>th</sup> to 15<sup>th</sup> century*. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 56 (3), ss. 153–162, DOI: 10.13036/17533546.56.5.153.
- [12] Brill R.H. (1999), *Chemical Analyses of Early Glasses*, vol.1 i 2. New York: Corning Museum of Glass.
- [13] Kunicki-Goldfinger J.J., Freestone I.C., McDonald I., Hobot J.A., Gilderdale-Scott H., Ayers T. (2014), *Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology*. *Journal of Archaeological Science*, 41, ss. 89–105, DOI: 10.1016/j.jas.2013.07.029.
- [14] Schalm O., Janssens K., Wouters H., Caluwé D. (2007), *Composition of 12th-18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings*. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, ss. 663–668, DOI: 10.1016/j.sab.2007.03.006.
- [15] Kamińska M., Walczak M., Plotek M., Gajewska-Prorok E. (2015), *Witraże z Grodzca – badania, konserwacja i restauracja trzech kwater witrażowych ze zbiorów Muzeum Narodowego we Wrocławiu*, „Szkło i Ceramika”, 3, ss. 14–17.
- [16] 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*, 50, ss. 288–304.
- [17] Cagno S., Cosyns P., Van der Linden V., Schalm O., Izmer A., Deconinck I., Vanhaecke F., Nowak A., Wagner B., Bulska E., Nys K., Janssens K. (2013), *Composition data of a large collection of black-appearing Roman glass*. *Open Journal of Archaeometry*, 1 (22), ss. 104–108, DOI: 10.4081/4964.
- [18] Wilk D., Kamińska M., Walczak M., Bulska E. (2017), *Archaeometric investigations of medieval stained glass panels from Grodziec in Poland* [w:] P. Targowski, M. Walczak, P. Pouli (red.), *Laser in Conservation of Artworks XI. Proceedings of the International Conference Lacona XI, Kraków, Poland, 20–23 September 2016*, Toruń, ss. 263–277, DOI: 10.12775/3875-4.19.
- [19] Liu Y., Hu Z., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C., Chen H. (2008), *In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard*. *Chemical Geology*, 257, ss. 34–43, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.004.
- [20] Wagner B., Nowak A., Bulska E., Hametner K., Günther D. (2012), *Critical assessment of the elemental composition of Corning archaeological reference glasses by LA-ICP-MS*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, ss. 1667–1677, DOI: 10.1007/s00216-011-5597-8.
- [21] Nowotny W. (1958), *Szkła Barwne*. Warszawa: Arkady.
- [22] Kunicki-Goldfinger J.J., Freestone I.C., McDonald I., Hobot J.A., Gilderdale-Scott H., Ayers T. (2014), *Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology*. *Journal of Archaeological Science*, 41 (1), ss. 89–105. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.07.029>
- [23] Biron I., Chopinet M.-H. (2013) *Colouring, Decolouring and Opacifying of Glass*. [w:] K. Janssens (red.) *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester: John Wiley and Sons, ss. 49–65.
- [24] Davison S. (2006), *Conservation and Restoration of Glass*, Oxford: Butterworth Heinemann.
- [25] Wolf J. (1932), *Le Travail et le Façonnage Decoratif du Verre*, Bruxelles: L'Édition universelle.
- [26] Jackson C.M., Smedley J.W. (2016), *Theophilus and the Use of Beech Ash as a Glassmaking Alkali*, [w:] M. Martín-Torres, T. Rehren (red.) *Archaeology, History & Science: Integrating Approaches to Ancient Materials*, London: Routledge, ss. 117–130.
- [27] Jackson C.M., Smedley J.W. (2004), *Medieval and post-medieval glass technology: melting characteristics of some glasses melted from vegetable ash and sand mixtures*. *Glass Technology*, 45 (1), ss. 36–42.
- [28] Misra M.K., Ragland K.W., Baker A.J. (1993), *Wood ash composition as a function of furnace temperature*. *Biomass and Bioenergy*, 4 (2), ss. 103–116, DOI: 10.1016/0961-9534(93)90032-Y.
- [29] Etiégni L., Campbell A.G. (1991), *Physical and chemical characteristics of wood ash*. *Bioresource Technology*, ss. 173–178, DOI: 10.1016/0960-8524(91)90207-Z.
- [30] Cagno S., Brondi Badano M., Mathis F., Strivay D., Janssens K. (2012), *Study of medieval glass fragments from Savona (Italy) and their relation with the glass produced in Altare*. *Journal of Archaeological Science*, 39, ss. 2191–2197, DOI: 10.1016/j.jas.2012.03.013.