

BEATA MIAZGA

NOWOŻYTNE ZDOBIONE SZKLANICE Z WROCŁAWIA (UL. JODŁOWA). PROBLEMATYKA ARCHEOMETRYCZNO-KONSERWATORSKA

Abstract: Glass artefacts, including the Post-medieval ones, belong to an important category of objects acquired during archaeological work, as proof of economic development. Likewise, a lot of important information is gained through the study of decorated glass, which allows to thoroughly trace the raw materials and techniques used. An opportunity to obtain such information on decorated glass were excavations of an archaeological site in the south-western part of Poland, in Wrocław. In 2016, archaeological works were carried out in the Old Town at Jodłowa Street (plot No. 58) in connection with the planned construction of a residential and service building. On the site of late medieval and early Post-medieval chronology six cesspits filled with a large number of artefacts were identified. One of the most interesting was a 17th-century cesspit, marked by the number 23. In its fill were found numerous objects and fragments, amongst others a collection of glass products: fragments of beakers, goblets and small bottles as well as decorated glasses. The archaeometric studies (spectroscopic and microscopic investigations) and conservation works were undertaken simultaneously, due to interesting observations made during the conservation treatment. Particularly noteworthy is the combination of colourful in places (mainly intense yellow) decoration with very dark, almost black ornaments, occurring in considerable majority. This discovery brought further questions about the state of the artefacts and the technology of decoration on the Post-medieval glass.

Keywords: Modern Times, painted glass, archaeometry, XRF, microscopic observations

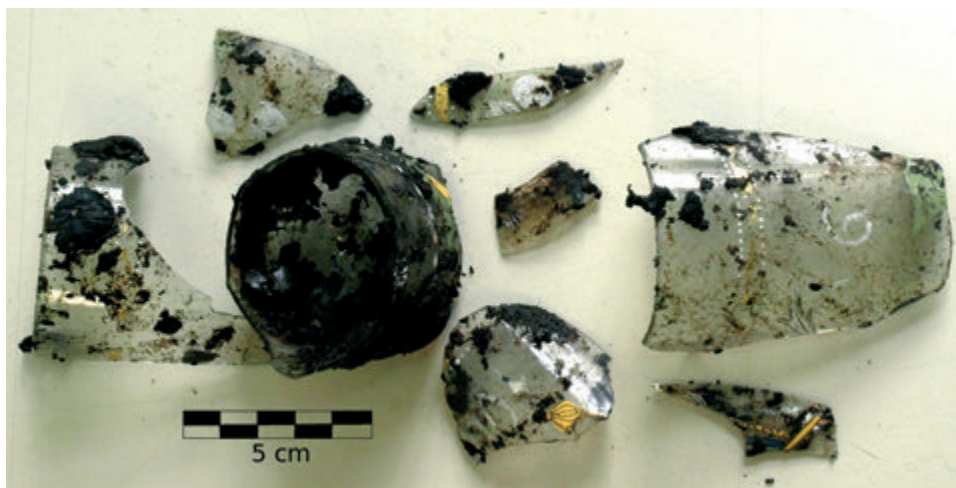
WSTĘP

Zabytki szklane należą do ważnej kategorii przedmiotów pozyskiwanych w trakcie prac archeologicznych, bowiem stanowią dowód rozwoju gospodarczego, związanego z ważnymi funkcjami cywilizacyjno-kulturowymi, zwłaszcza stanowisk miejskich (Biszkont 2005). Jednak szkło, pochodzące z badań archeologicznych, należy do tej kategorii zabytków archeologicznych najczęściej odnajdowanych w wielu fragmentach. Nie jest to także masowe znalezisko nawet na stanowiskach późnośredniowiecznych czy nowożytnych. Powodem jest nie tylko jego ówczesny elitarny charakter, ale przede wszystkim właściwości materiałowe. Chociaż szkło jest wykonane z bardzo

B. Miazga, beata.miazga@uwr.edu.pl, Instytut Archeologii Uniwersytet Wrocławski, ul. Szewska 48, 50-139 Wrocław,

odpornej i biernej chemicznie krzemionki, to jednak po przetworzeniu daje bardzo delikatny, kruchy i łamliwy produkt. Naczynia czy szkło witrażowe mają cienkie ścianki i dlatego podczas depozycji w warstwach ziemnych ulegają zniszczeniu i często także rozproszeniu.

Podobnie przedstawia się problematyka szkła nowożytnego, pozyskanego w trakcie badań archeologicznych stanowiska archeologicznego, zlokalizowanego na Starym Mieście we Wrocławiu przy ulicy Jodłowej (dz. nr 58). Stanowisko to, zlokalizowane w północno-wschodniej części Starego Miasta, pomiędzy ulicami Łaciarską, Nożowniczą, Jodłową i placem Nankiera, było badane w 2016 r. z związku z planowaną budową obiektu mieszkalno-usługowego. Badania prowadzone przez zespół archeologów z firmy Archeoreplica zaowocowały ogromną liczbą znalezisk o chronologii średniowiecznej i nowożytnej (Kuźbik 2016). Znaczna ich ilość była związana z dołami kloacznymi, których sześć zlokalizowano na badanym terenie. Jedną z najciekawszych była XVII-wieczna kloaka, oznaczona numerem 23, o wymiarach $2 \times 2,5$ m oraz miąższości 4,5 m. W jej wypełniku znajdowały się liczne przedmioty i ich fragmenty, m.in. zbiór kilkunastu pierścionków i półfabrykaty do ich produkcji, tłok pieczętny oraz wiele wyrobów szklanych. Te ostatnie stanowiły zbiór fragmentów pucharów, kieliszków i buteleczek oraz zdobionych szklanic, zachowanych w nie najlepszym stanie. Powodami tej sytuacji jest znaczne rozdrobnienie materiału (ryc. 1). Jednocześnie z działaniem konserwatorskim podjęte zostały badania archeometryczne, wywołane interesującymi spostrzeżeniami, poczynionymi podczas wykonywania zabiegów zabezpieczających. Na szczególną uwagę zasługuje połączenie miejscami barwnej (głównie intensywnie żółtej) dekoracji z bardzo ciemnymi, niemalże czarnymi zdobieniami, występującymi w znacznej przewadze. To odkrycie przyniosło dalsze pytania o stan zabytków oraz technologię wykonania dekoracji na nowożytnym szkle.



Ryc. 1. Wrocław, ul. Jodłowa (dz. nr 58). Stan zachowania wybranego szkła (widoczne znaczne zmiany korozyjne). Mikroskopia świetlna, fot. Anna Chmielowska

NOWOŻYTNE SZKŁO ZDOBIONE – TECHNOLOGIA

W XVI wieku na ziemiach polskich oraz na Śląsku nastąpiło znaczne ożywienie w produkcji szkła artystycznego. Produkowano nie tylko szkło stołowe czy szyby, ale także galanterię szklaną. Niewiele z tych wyrobów przetrwało do współczesności, ale zachowane wyroby stanowią dowód ożywienia w sferze rzemiosła artystycznego, jak i życia towarzyskiego (Buczkowski 1987, 80–84). Nielicznie zachowane zabytki dowodzą stosowania kilku technik dekorowania wyrobów szklanych. Poza szkłem filigranowym spotyka się zdobienie w stylu „egłomise”, rysowanie na szkłe diamentem, malowanie farbami żywicznymi na zimno (ryc. 2) oraz technikę malowania emaliowego. Ten ostatni sposób był najpopularniej stosowanym rodzajem zdobienia i polegał na użyciu farb *opakowych*, czyli kryjących o szerokiej palecie kolorystycznej (biały, niebieski, zielony, żółty, rdzawy, cielisty i czarny). Farby powstawały przez zmieszanie mielonego szkła z tlenkami metali. Po naniesieniu dekoracji konieczne



Ryc. 2. Szklance malowane temperą na zimno i rytym diamentem (a) i zdobione emalią (b). Zbiory Muzeum Powiatowego w Nysie (<http://www.muzeum.nysa.pl/web.n4?go=1410>, dostęp 29 maja 2017 r.) oraz Muzeum Historycznego Miasta Krakowa (<http://muzea.malopolska.pl/obiekty/-/a/26855/1115053>, dostęp 29 maja 2017 r.)

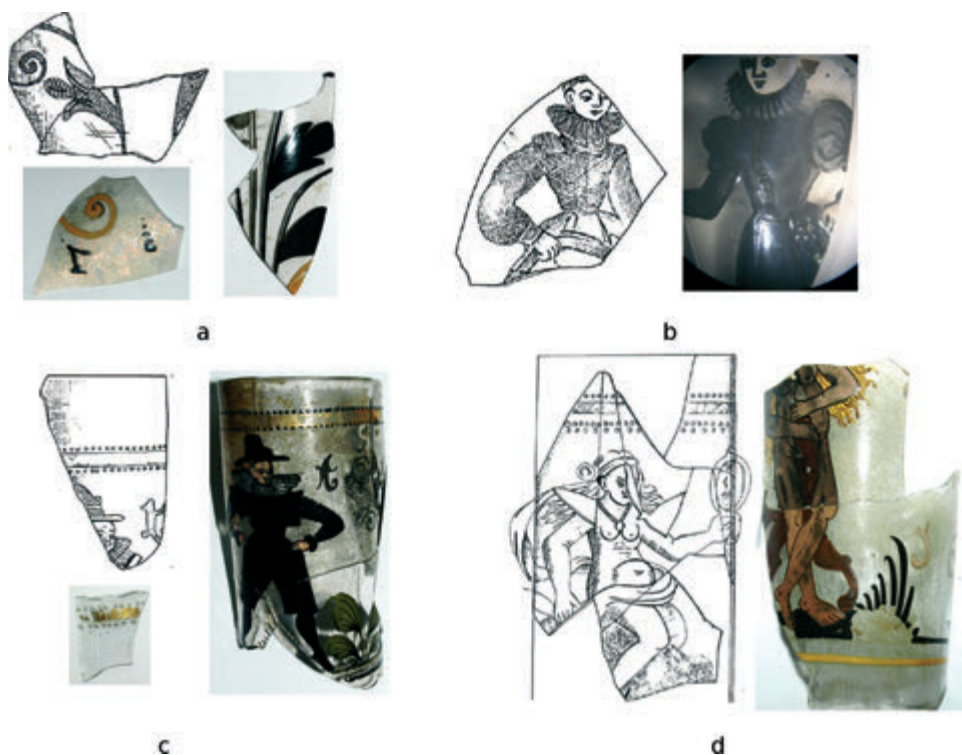
było utrwalenie farby przez wypał niskotemperaturowy (ryc. 3). Zdobienie emalią wykorzystywano nie tylko w naczyniach szklanych, ale także szybkach okiennych. Nieprzezroczystość takiej dekoracji nie była przeszkodą, bowiem pozwalała na ukrycie niedoskonałości szkła „leśnego”, produkowanego w Europie Środkowej i Północnej. Wykorzystanie farb emaliowych jest wynalazkiem XVI-wiecznych szklarzy weneckich, skąd w 2. połowie XVII wieku technika dotarła poprzez Turynię, Czechy i Śląsk na tereny ziem polskich. Na Śląsku funkcjonowały wówczas huty szkła w Szklarskiej Porębie i Radosnej, prowadzone przez Presusslerów (Chrzanowska 1987, 85–87).

Wrocławskie zbiory muzealne obejmują nieliczne kompletnie zachowane szklance. Część szklaneczek cechowych podzieliła los wielu zabytków, utraconych na skutek działań II wojny światowej, i znajduje się w katalogu dzieł utraconych, jak wilkom dla starszych cechu kramarzy kramów wielkich we Wrocławiu czy wilkom cechu



Ryc. 3. Wilkomy malowane krakowskiego cechu mieczników z XVII w. (z lewej) oraz cechu w Bieczu z 1691 r. (z prawej), za: Chrzanowska 1987

wolarzy z Wołowa. W zbiorach Muzeum Narodowego znajdują się XVI-wieczne szklanice, w tym ta wykonana ze szkła nitkowego i zdobiona malowanym herbem Hansa Engelhardta oraz bukietem kwiatów. Drugi eksponowany zabytek szklany to wilkom średniego bractwa kurkowego z 1597 r. Współczesne znaleziska archeologiczne szklanicy z terenów Wrocławia dalekie są od kondycji zabytków, pozostających w zbiorach muzealnych. Liczną kolekcję artefaktów, datowanych na średniowiecze i nowożytność, opracowała i opublikowała Nowosielska (2004). W swoich badaniach autorka skoncentrowała się na różnorodnych zabytkach szklanych, wśród których znalazły się także malowane fragmenty szklanicy o ornamentyce zbliżonej do zabytków z ulicy Jodłowej. Szczególnie widoczne jest to w zdobieniach perełkowatych (ryc. 4c), stylizowanych ornamentach roślinnych (ryc. 4a), przedstawieniach konwalii majowej oraz postaciach ludzkich w kapeluszach i kryzach (ryc. 4b, c). Interesującym przedstawieniem jest alegoria cnoty, zobrazowana jako naga postać kobiety o jasnobrązowej karnacji i długich rozpuszczonych włosach pokrytych żółtą farbą (ryc. 4d). Podobne przedstawienie zostało także odnalezione na ul. Jodłowej we Wrocławiu. Kolejny interesujący zabytek opisany przez Nowosielską to kieliszek z zachowanym przedstawieniem pary. Autorka pisze, że wizerunek kobiety został wykonany przy



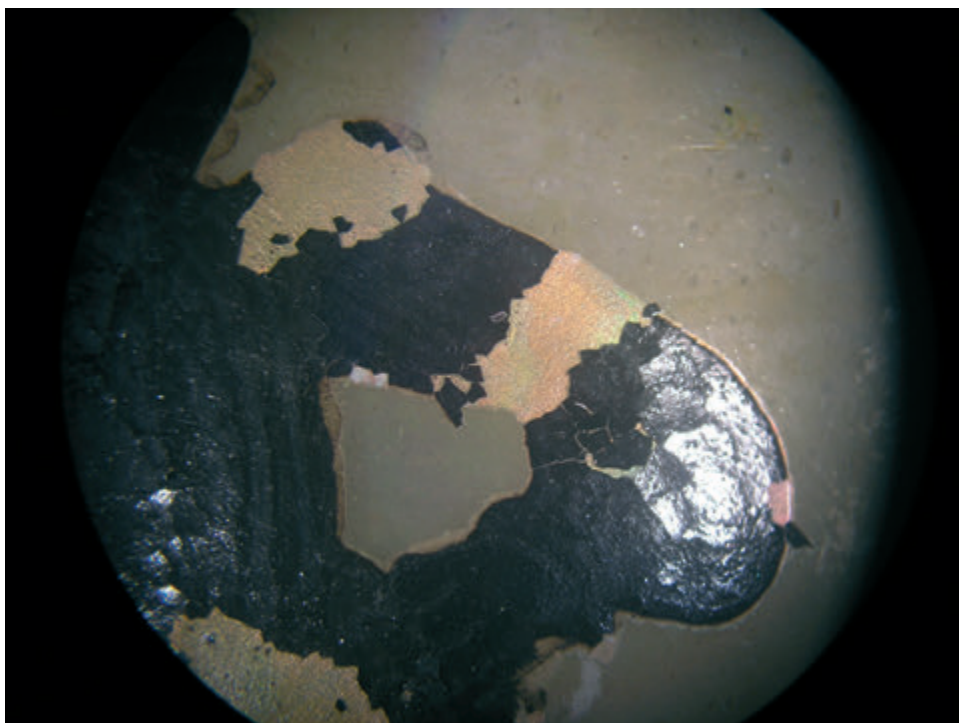
Ryc. 4. Zestawienie porównawcze zabytków szklanych badanych przez Nowosielską (ryciny, Nowosielska 2004) z zabytkami z ul. Jodłowej (barwne fotografie, fot. B. Miazga), opr. B. Miazga

użyciu farb jasnobrązowych (twarz, ręce, suknia), żółtych (szlak u dołu sukni) oraz białej (koszula). Postać mężczyzny jest gorzej zachowana, ale Nowosielska podkreśla, że do jej wykonania użyto białą i brązową emalię. Ta minimalistyczna paleta w odcieniu „sepii” z jedynie żółtym akcentem jest niezwykle interesująca i pozwala postawić pytanie badawcze: czy obecny stan dekoracji kieliszka jest świadomym wyborem palety barwnej, dokonany przez artystę szklarza czy konsekwencją zalegania w warstwach ziemnych? Pytanie to pozostaje celowe także w kontekście innych śląskich znalezisk opisanych przez Pogorzelskiego i Szajta (2016). Szklanica z badań w Głogowie została zaprezentowana przez badaczy w kolorystyce brązowo-żółtej, co dobrze koresponduje z wynikami Nowosielskiej. Jednak szklanica z Nysy, mająca takie samo przedstawienie co głogowski artefakt, ma zupełnie odmienną kolorystykę i mocne nasycenie dekoracji w czerwień, błękit i biel. Znaleziska z ulicy Jodłowej oraz publikowane wyniki innych spójnych przedstawień na dekoracjach i zupełnie rozbieżnej kolorystyki nakazują podjąć badania rozwijające kwestię palety barw, stosowanej przez dawnych artystów szklarzy i współczesnego odbioru tych kolorowych dekoracji.

MATERIAŁY I METODY

Szkło przeznaczone do badań jest w nie najlepszym stanie zachowania, co związane jest z fizycznym zniszczeniem (utrata wszystkich elementów przedmiotu na skutek rozkruszenia materiału przez masy ziemne) oraz zarysowaniem powierzchni i spękaniami (*cracking* szkła). Poza zmianami fizycznymi widoczne są także skutki wyługowywania się składników szkła, co ma groźne konsekwencje zwłaszcza dla szkła potasowego. Wyplukiwanie jonów metali alkalicznych ze szkła powoduje zmętnienie jego powierzchni oraz powstawanie węglanowych nawarstwień pod wpływem dwutlenku węgla (Cronyn 2001, 130–131; Rodgers 2004, 147). Niekorzystne zmiany objęły także zdobienia i są widoczne głównie jako wytarcia dekoracji czy jej złuszczenie (ryc. 5). Z uwagi na silne zabrudzenie część szkła niedługo po eksploracji nieszczęśliwie została umyta i wysuszona, co wywołało szereg niekorzystnych zjawisk związanych z dość gwałtowną zmianą wilgotności. Dlatego konieczna była natychmiastowa interwencja konserwatorska i opracowanie procedury oczyszczająco-zabezpieczającej. Wilgotne szkło poddawano oczyszczaniu pędzlami i dalej w roztworze etanolu (Davison 2003, 203–204) i po delikatnym osuszeniu powlekano warstwą 5% roztworu Paraloidu B72, rozpuszczonego w toluenie (Griffiths, Feuerbach 2001; Chapman, Mason 2003; Davison 2003, 214–217; Rodgers 2004, 153). Tak wzmocnione szkło magazynowano w wentylowanych pudełkach polimerowych, unikając ekspozycji na światło słoneczne.

Studia archeometryczne szkła wykonano za pomocą nieniszczących narzędzi diagnostycznych, popularnie stosowanych do badań zabytków. Znalazła się wśród nich obserwacja mikroskopowa, którą wykonywano na mikroskopie optycznym OLYMPUS SZX9, mikroskopie metalograficznym NIKON Eclipse LV 100 oraz skaningowym mikroskopie elektronowym Hitachi S-3400N. Drugą techniką badawczą była spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej, przeprowadzana na spektrome-



Ryc. 5. Postać męska widoczna na szklance z ul. Jodłowej ze złuszczejcą się warstwą malarską, fot. B. Miazga

trze energodispersyjnym Spectro-Midex. Wykonano także analizę spektroskopową na analizatorze EDS firmy Noran System 7 z detektorem Thermo Scientific Ultra Dry, podłączonym do skaningowego mikroskopu elektronowego. Wymienione wyżej techniki badawcze z powodzeniem są stosowane do badań zabytkowych obiektów szklanych (Constantinescu *et al.* 2005; Hahn *et al.* 2009).

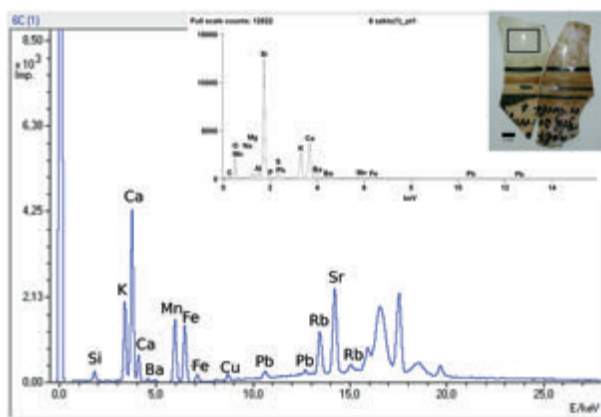
REZULTATY BADAŃ I DYSKUSJA

Badania rozpoczęto od analiz bazy szklanej, które przeprowadzono zarówno na analizatorze EDS współpracującym ze skaningowym mikroskopem elektronowym, jak i spektrometrem fluorescencji rentgenowskiej (ryc. 6). Wszystkie wykonane badania potwierdziły, że fragmenty malowanych szklanec zostały wykonane ze szkła leśnego o formule $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$, zawierającego ponad 60% krzemionki, około 13-15% tlenku wapnia i 11% tlenku potasu. Formuła surowca wskazuje na zastosowanie szkła potasowego, występującego od średniowiecza w Europie, w rejonach położonych na północ od Alp. To zdecydowanie wyklucza południowoeuropejską proveniencję szklanec, jak również tereny Szwajcarii, Austrii i południowych Niemiec, z powodu braku znacznej ilości sodu w szkło (Biszkont 2005). Warto również wspomnieć, że szkło było badane

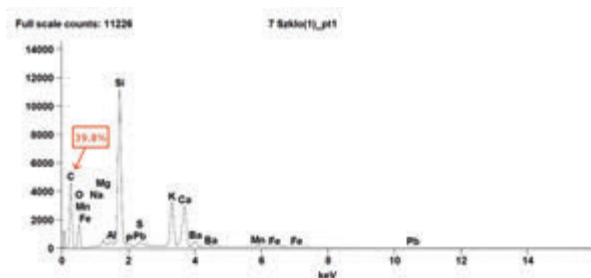
spektralnie także po zabezpieczeniu Paraloidem B72. Pomiar półilościowy składników szkła wykonywany na SEM-EDS był wówczas utrudniony z powodu silnego sygnału węgla z żywicy konserwatorskiej (ryc. 7). Problem ten nie dotyczy badań szkła spektrometrem ED-XRF pracującym w warunkach atmosferycznych, np. Midex-em, który nie rejestruje sygnałów pierwiastków lekkich, jak węgiel czy tlen, tworzących większość substancji konserwatorskich.

Po przebadaniu bazy szklanej przystąpiono do analizowania barwnych dekoracji. Na kilkunastu badanych fragmentach szklanych wyrobów odnaleziona została dekoracja w kolorze złocistym. Jej stan zachowania nie zawsze był dobry, ale pozwalał na przeprowadzenie badań archeometrycznych (ryc. 8). Studia spektralne zabytków potwierdziły, że złociste paski w górnej części szklanic zostały wykonane surowcem na bazie złota o wysokiej czystości (ryc. 9).

Najpopularniejsze zdobienie rozpoznawane na zabytkach szklanych z Jodłowej zostało wykonane w kolorze żółtym. Intensywność barwy i jego stan zachowania były bardzo dobre, co ułatwiło ich badanie spektralne. Uzyskane w toku analiz wyniki wskazują na silne sygnały ołowiu oraz zdecydowanie słabsze antymonu (ryc. 10). To może wskazywać na zastosowanie niskotopliwego szkła ołowiowego jako nośnika dla żółtego pigmentu. Szkło ołowiowe jest często stosowaną w średniowieczu i wczesnej nowożytności bazą dla farb z uwagi na niższą, niż szkło potasowe, temperaturę

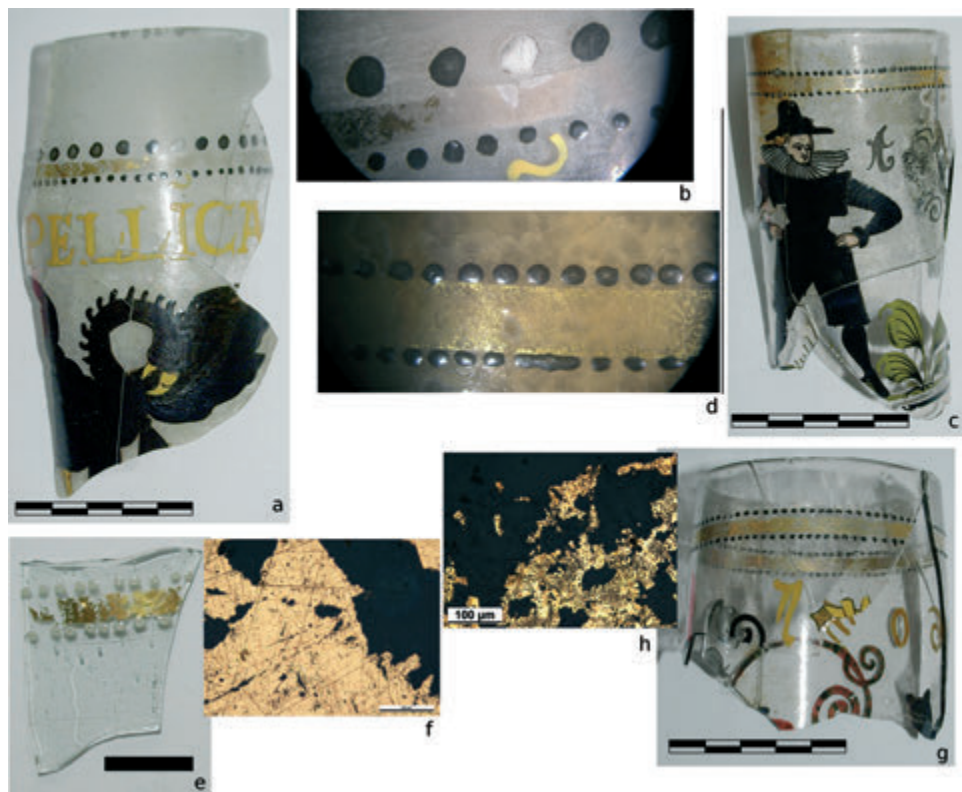


Ryc. 6. Wrocław, ul. Jodłowa. Widma rentgenowskie XRF (wyk. B. Miazga) i SEM-EDS (wyk. W. Gil) szkła niemalowanego fragmentu szklancy, opr. B. Miazga



Ryc. 7. Wrocław, ul. Jodłowa. Widmo rentgenowskie EDS (wyk. W. Gil) niemalowanego fragmentu szklancy, zabezpieczonej żywicą konserwatorską, opr. B. Miazga

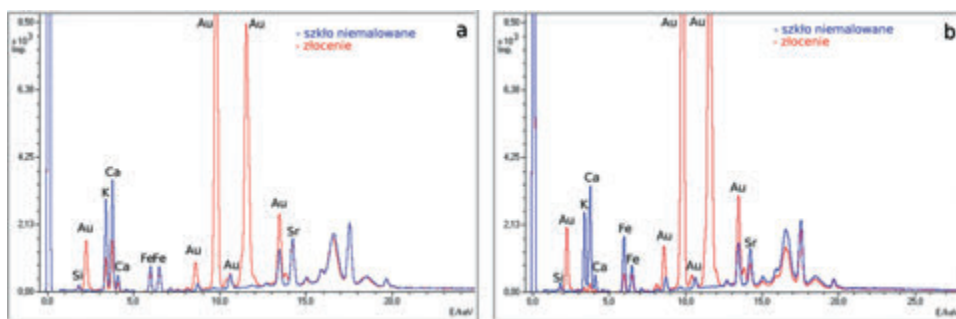
topnienia (Henderson 2000, 30). W konsekwencji utrwalenie dekoracji malarskiej na szkłe wymaga mniejszego nakładu energii. Fakt, że żółta dekoracja jest nieprzezroczysta i że sygnały analityczne antymonu zostały zidentyfikowane w widmach rentgenowskich wskazuje na występowanie antymonianu ołowiu, a właściwie piroantymonianu ołowiu ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), który powstaje w wyniku reakcji ołowiu i antymonu w podwyższonej temperaturze (Molina *et al.* 2014). Co więcej, występowanie takiego żółtego ornamentu pozwala także rozpoznać technologicznie i chronologicznie szkło. Występowanie żółtego malunku wskazuje na utwardzanie dekoracji w temperaturze poniżej 900°C , w której rozpoczyna się przemiana żółtego antymonianu ołowiu do białego antymonianu wapnia. Datowanie szklanych przedmiotów z antymonową dekoracją jest przeprowadzone na podstawie danych źródłowych o użyciu tego sposobu barwienia i zdobienia szkła. Od 1500 r. BC (Egipt i Bliski Wschód) do około 4 wieku naszej ery stosowano pigment antymonowy (Molina *et al.* 2014). Między IV a XV wiekiem w Europie do produkcji żółtego zmętnionego szkła używano cynianu ołowiu, po czym pod koniec XV wieku znów powrócono do stosowania antymonianu ołowiu



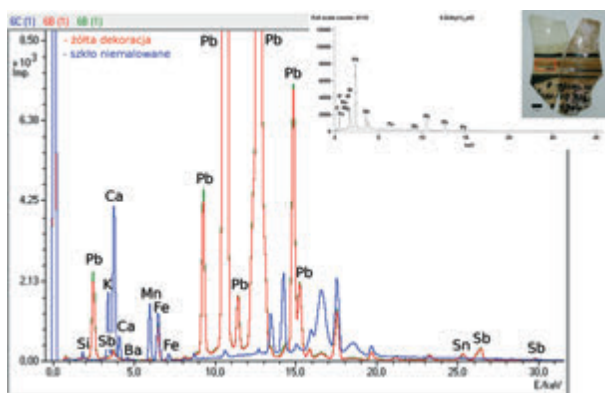
Ryc. 8. Wrocław, ul. Jodłowa. Stan zachowania żółtych dekoracji dla wybranych wyrobów szklanych o nr. inwentarzowych WJ/58/W 137 i WJ/58/304/1 (dz. C2, ćw. A, obiekt 23a), opr. B. Miazga

tak w malarstwie, szklarstwie, jak i produkcji wyrobów ceramicznych. To pozwala potwierdzić wstępne datowanie szkła na wczesną nowożytność (1 poł. XVII wieku).

Następną grupą dość dobrze zachowanych ornamentów były dekoracje w różnych odcieniach brązu, w tym także kolorze cielistym. Farba na fragmentach szklanicy nadal jest trwale związana ze szklanym podłożem, co może wskazywać na zastosowanie techniki powtórnego wypału naczynia ozdobionego, w celu utrwalenia dekoracji. Na rycinach 4c i d przedstawiono kilka wybranych fragmentów naczyń z dekoracjami, wykonanymi brązowymi farbami. Przeprowadzone analizy spektralne tych elementów malarskich wskazały na bardzo silnie występujące sygnały analityczne ołowiu, cyny i żelaza, co może dowodzić, że brązowe odcienie farb uzyskano poprzez zastosowanie pigmentu żelazowego w mlecznym szklawie ołowiowo-cynowym. O użyciu pigmentu żelazowego (najczęściej tlenku żelaza (III), związku żelaza bardzo rozpowszechnionego w przyrodzie, określanego jako czerwona ochra) do produkcji dekorowanej szklanej mozaiki pisali Gedzevičiūtė *et al.* (2009) oraz Pollard i Heron (2008). Zastosowanie takiego surowca bazowego dla farby miało na celu nie tylko „przeniesienie” pigmentu żelazowego, ale także jego rozcieńczenie dożądanego od-



Ryc. 9. Wrocław, ul. Jodłowa. Widma XRF złotych dekoracji zachowanych na zabytkach szklanych: widmo a (ryc. 8a) i widmo b (ryc. 8e), opr. B. Miazga

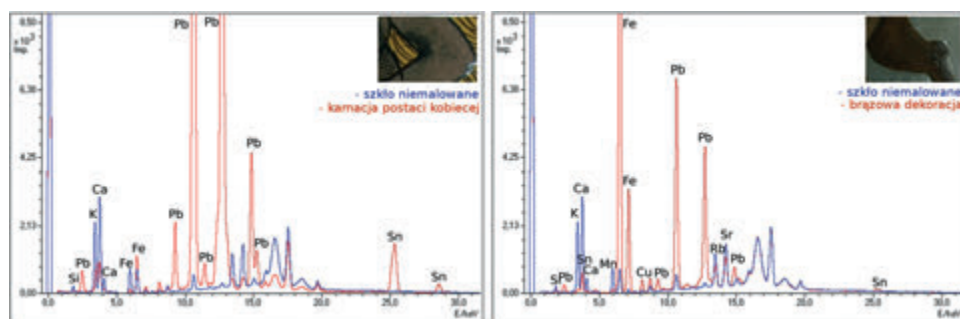


Ryciny 10. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka nr 6). Widma rentgenowskie XRF (wyk. B. Miazga) i SEM-EDS (wyk. W. Gil) złotej dekoracji i szkła niemalowanego z fragmentu szklanicy, opr. B. Miazga

cienia. Słuszności tego twierdzenia może dowodzić znaczna różnica intensywności sygnałów żelaza, zaobserwowana dla wyników XRF szklanczy z przedstawieniem nagej postaci kobiecej, której fotografię przedstawia ryc. 4d. Na omawianym zabytku znajduje się kilka obszarów o różnym nasyceniu brązowego koloru, które zostały wnikliwie przebadane. Wyniki analiz spektralnych, zaprezentowane na ryc. 11, potwierdzają, że wraz ze wzrostem nasycenia brązowego pigmentu wzrasta stężenie żelaza w farbie. W widmach porównawczych szkła niemalowanego także widoczne są sygnały żelaza, związane z kontaminacją szkła podczas jego depozycji. Jednakże w tym przypadku piki żelaza nie utrudniają pomiaru i interpretacji wyników rentgenofluorescencyjnych.

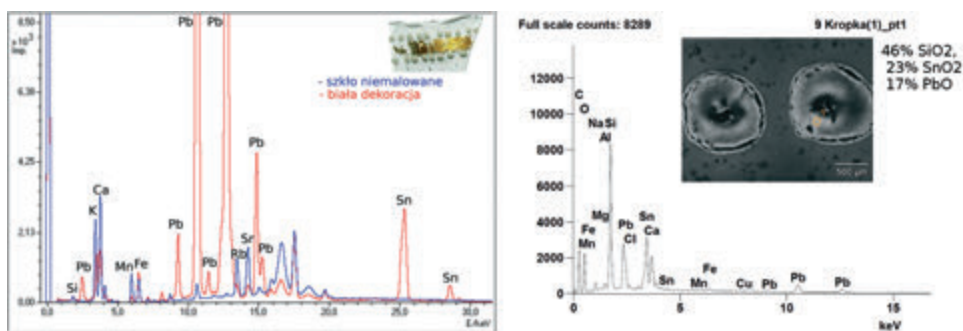
Często karnacja postaci, przedstawionych na szklanicach, wykonana była z zastosowaniem nie cielistej, lecz białej farby. Inne białe dekoracje, które rozpoznano w badanym zbiorze, to niektóre napisy czy dekoracja perełkowa. Ich analiza wykazała, że do wytworzenia białych zdobień stosowano surowiec szklany, znacznie wzbogacony tlenkami ołowiu i cyny. Uzyskaną w ten sposób mlecznobiałą farbę наносzono na szkło i utrwalało przez ponowny wypał. Przeprowadzona analiza półilościowa XRF i SEM-EDS dekoracji perełkowej, widocznej na fragmencie wylewu szklanczy (ryc. 8a-e) potwierdza znaczną zawartość ołowiu i cyny w ornamencie. Półilościowo zawartości SnO_2 i PbO wynoszą około 20% wagowych dla każdego tlenku. Przykładowa analiza takiej dekoracji została przedstawiona na ryc. 12. Pozostałe przebadane białe zdobienia nie odbiegają składem surowcowym od przedstawionego zabytku.

Dekoracje w innych niż opisane wyżej kolory nie mają dobrego stanu zachowania. Powodem tej sytuacji jest duże zanieczyszczenie ornamentów przez żelazo, co objawia się makroskopowo jako znaczne zaciemnienie, wręcz zaczernienie tych zdobień. Pomocna w rozpoznaniu wielobarwności malunków na szkłe okazała się nie tylko analiza spektroskopowa XRF, ale badanie szkieł w znacznym powiększeniu. Obserwacja spodnich powierzchni szklanych zabytków pozwoliła dokonać rozdziału czarnych malunków na biel, czerwień, niebieski, co potwierdzają zdjęcia fragmentu szklanczy, widoczne na ryc. 13. Podobne wyniki uzyskano dla innych dekoracji.

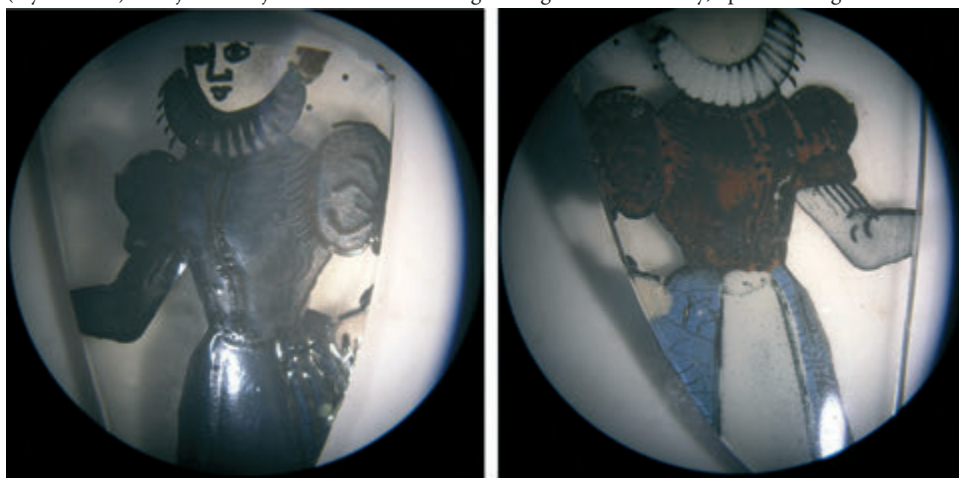


Ryc. 11. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka nr 14). Widma rentgenowskie XRF brązowej dekoracji i szkła niemalowanego z fragmentu szklanczy, opr. B. Miazga

W wielu przypadkach szaro-czarne konwalie majowe, ornamenty perełkowe wokół żółtych pasków, ręce i twarze postaci przedstawionych na szklanicach zidentyfikowano mikroskopowo jako wykonane białą emalią. Spektroskopowo rozpoznano szkliwo ołowiowo-cynowe. Surowiec jest jednak zanieczyszczony znacznymi ilościami żelaza, co doskonale ilustrują wyniki badań fragmentu wylewu szklanic z zachowaną postacią męską i dekoracją roślinną, przedstawione na ryc. 14. Obecność znacznych ilości żelaza skutecznie przesłoniła nasze właściwe rozpoznanie barwy w skali makroskopowej, jednakże nie utrudniła znacząco badań archeometrycznych. Doskonałym potwierdzeniem znaczącej roli żelaza w zanieczyszczeniu białych dekoracji naczyń wniosło badanie ornamentu perełkowego jednej ze szklanic. Do analiz wytypowano dwie sąsiadujące perełki, jedną z nich odczyszczając z czarnego osadu do pierwotnego białego koloru. Uzyskane wyniki zilustrowano na ryc. 15, otrzymując zestaw danych jakościowych i półilościowych, wskazujących na ponad dwukrotną różnicę w za-



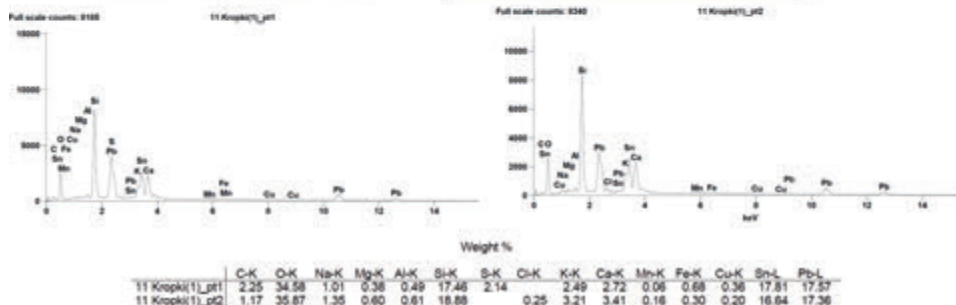
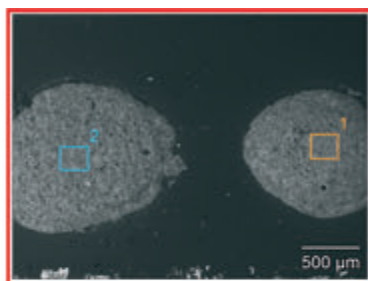
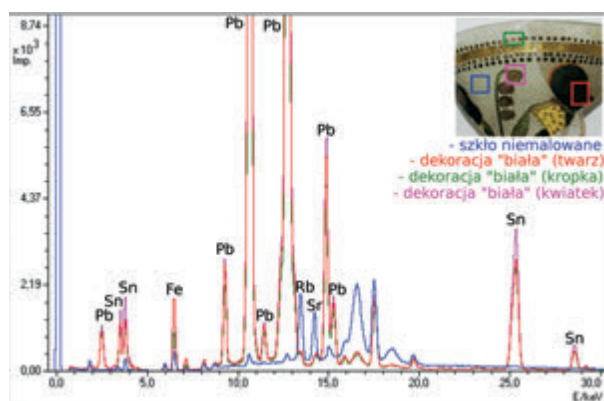
Ryc. 12. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka nr 9). Widma rentgenowskie XRF (wyk. B. Miazga) i SEM-EDS (wyk. W.Gil) białej dekoracji i szkła niemalowanego z fragmentu szklanic, opr. B. Miazga



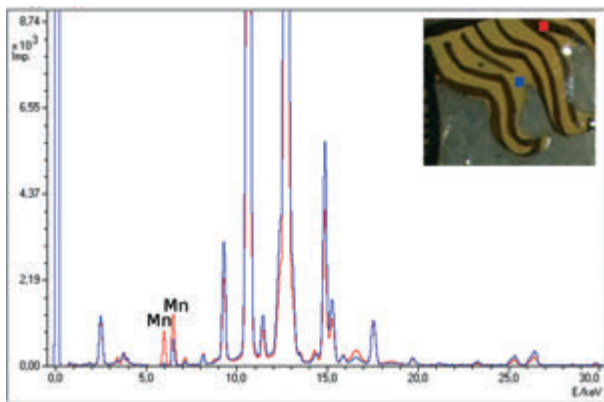
Ryc. 13. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka nr 12). Zdjęcia mikroskopowe wierzchniej i spodniej strony fragmentu szklanic (pow. 6,3x), opr. B. Miazga

wartości i intensywności sygnałów żelaza. Inne zanieczyszczone żelazem dekoracje na naczyniach także udało się rozdzielić na osobne barwy i zidentyfikować kolejne pigmenty. Ciemne ornamenty roślinne, widoczne na szklanicy zaprezentowanej na ryc. 4a, zostały rozdzielone na trzy barwy: czarny kontur oraz ciemnoczerwone i ciemnoniebieskie liście. Analiza spektroskopowa liści pozwoliła ustalić, że wykonano je przy zastosowaniu pigmentu kobaltowego (liść w kolorze niebieskim) oraz najpewniej żelaznego (liść ciemnoczerwony). W przypadku liścia o barwie czerwonej zebrano informacje o podwyższonych sygnałach ołowiu, żelaza i miedzi. Jednak nie udało się potwierdzić występowania miedzi w stężeniu około 1% CuO, zapewniających efekt barwiący (Kunicki-Goldfinder *et al.* 2014). Dlatego wskazano żelazo, jako

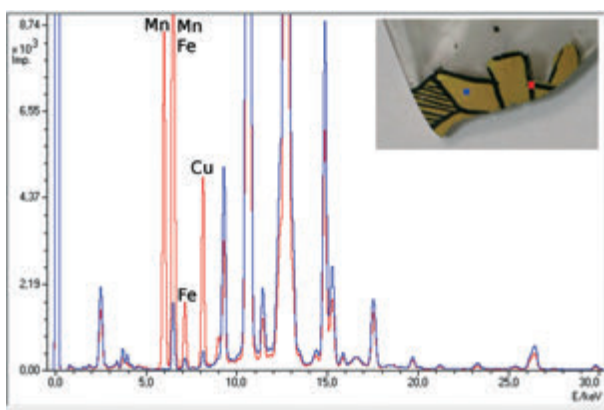
Ryc. 14. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka nr 18). Widma rentgenowskie XRF „zabrudzonej” białej dekoracji i szkła niemalowanego z fragmentu szklanicy, opr. B. Miazga



Ryc. 15. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka 11). Wyniki badań SEM-EDS wyk. W. Gil, opr. B. Miazga



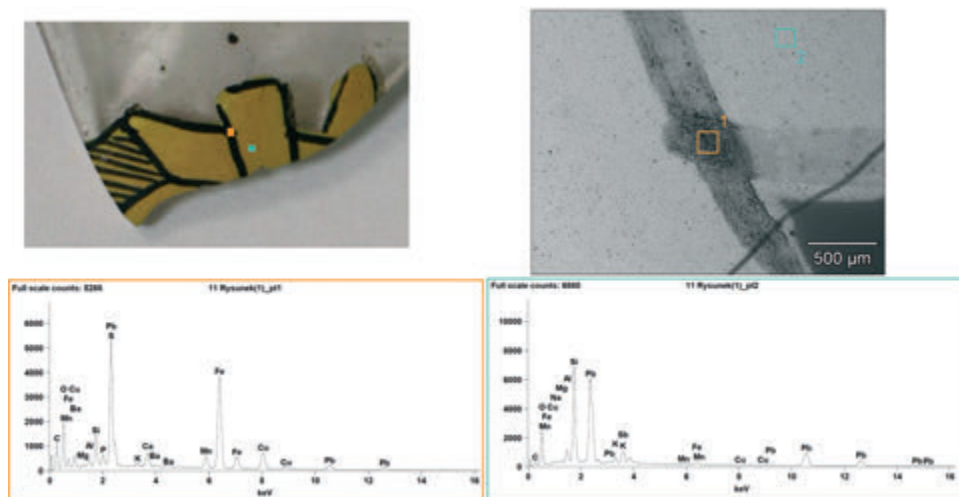
Ryc. 16. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka 14). Wyniki badań archeometrycznych ED-XRF czarnego konturu włosów na szklanicy z przedstawieniem alegorii cnoty, opr. B. Miazga



Ryc. 17. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka 11). Wyniki badań archeometrycznych ED-XRF czarnego konturu na szklanicy, opr. B. Miazga

odpowiedzialne za czerwone zabarwienie dekoracji. Tym bardziej że jego sygnał był wyraźnie silniejszy niż w innych rejonach tej szklanicy, zwłaszcza szkła niemalowanego, traktowanym jako punkt odniesienia.

Ostatnim badanym obszarem fragmentów szklanic były brązowo-czarne kontury dekoracji, obserwowane na prawie wszystkich fragmentach naczyń. Do ich wykonania użyto pigmentów żelazowych oraz manganowych. Jest to rozwiązanie znane w różnych rzemiosłach od pradziejów (Molera *et al.* 2013). Pigmenty manganowe i żelazowo-manganowe wykorzystywano w malarstwie naskalnym, do zdobienia naczyń z terakoty, płytek ceramicznych czy szklarstwie (barwienie szkła na purpurowy kolor). Szczególnie cenne jest zidentyfikowanie podwyższonych sygnałów manganu i żelaza na ceramicznym podłożu, które przeprowadzono z zastosowaniem tej samej metody badawczej (Roldán *et al.* 2013). Wprawdzie praca dotyczy zabytków paleolitycznych, ale również koncentruje się na nieniszczącej identyfikacji pigmentów, co także jest celem badań dekorowanych szklanic. Podczas badań wrocławskich znalezisk zauważono, że brązowy rysunek powstawał z zastosowaniem pigmentów o przewodze związków manganowych (ryc. 16), natomiast czarne kontury zawierają



Ryc. 18. Wrocław, ul. Jodłowa (próbka 11). Wyniki badań archeometrycznych SEM-EDS (wyk. W. Gil) czarnego konturu na szklanicy, opr. B. Miazga

więcej żelaza oraz dodatek miedzi (ryc. 17). Podwyższone sygnały żelaza, manganu i miedzi zostały potwierdzone w toku badań SEM-EDS, co jako widma porównawcze zostało przedstawione na ryc. 18. Także doniesienia literaturowe są w tym zakresie zgodne, czarne linie na witrażach powstawały z zastosowaniem tlenkowych związków żelaza i miedzi w szkłe ołowianym (Hahn *et al.* 2009).

PODSUMOWANIE

Badania nowożytnego szkła zdobionego z Wrocławia dostarczyło wielu informacji na temat stanu szklarstwa nowożytnego na terenie ziem Śląska. Wśród licznych za- bytków szklanych, pozyskanych na stanowisku zlokalizowanym przy ulicy Jodłowej, wyróżniono niemałą kolekcję fragmentów dekorowanych szklanic. Zdobienie naczyń szklanych w średniowieczu i nowożytności miało nie tylko funkcję estetyczną, ale pozwalało ukryć wady technologiczne szkła, w tym pęcherzyki powietrza czy pozostałości popiołu. Do zdobienia naczyń wykorzystywano szereg zabiegów, a malowanie było bardzo popularnym działaniem. Ozdabianie naczyń przeprowadzano różnokolorowymi farbami, mocno nasyconymi w barwie. W toku badań udowodniono stosowanie brązowo-czarnego konturu dla wielu rysunków oraz czerwonych, niebieskich, żółtych, białych, brązowocielistych emalii. Obecne trudności z rozpoznawaniem palety barwnej XVII-wiecznych szklarzy należy wiązać głównie z depozycją naczyń. Zaleganie w warstwach ziemnych nie tylko niszcząco działało na formy naczyń, ale także wpływało negatywnie na warstwy malarskie, przyczyniając się do problemów z makroskopowym rozpoznawaniem barw, na jakie natrafiają współcześni badacze. Zmiana barw jest rejestrowana jako utrata intensywności nasycenia, łącznie

z osiągnięciem żółto-brązowej palety barw lub znaczne ściemnienie ornamentów aż do czerni. Dodatkowym kłopotem jest stan zachowania warstw malarskich, które na skutek zmiany warunków temperaturowo-wilgotnościowych mogą ulec gwałtownej dezintegracji. Niski stopień scalenia dekoracji ze szklanym podłożem nie pozostaje bez wpływu na dalsze studia archeometryczne zabytków. Zastosowanie żywic konserwatorskich, poprawiających właściwości mechaniczne powierzchni naczyń, może utrudniać ich późniejsze analizowanie metodami nieniszczącymi i konieczne jest opracowanie indywidualnego programu badawczego, uwzględniającego wszelkie dane o zabytku: technologiczne, związane z depozycją, procesami korozyjnymi oraz działaniem konserwatorskim.

LITERATURA

- Biszkont J. 2005. Późnośredniowieczne szklarstwo na Śląsku, Wrocław: Instytut Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego (*Wratislavia Antiqua* 7).
- Buczkowski K. 1987. Artystyczne szkło w okresie renesansu i wczesnego baroku, (w:) Z. Kamieńska (red.), *Polskie szkło do połowy XIX wieku*, Wrocław: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 80–84.
- Chapman S., Mason D. 2003. The Use of Paraloid B-72 as a Surface Consolidant for Stained Glass, *Journal of the American Institute for Conservation* 42(2), 381–392.
- Chrzanowska A. 1987. Artystyczne szkło na Śląsku w okresie renesansu i wczesnego baroku, (w:) Z. Kamieńska (red.), *Polskie szkło do połowy XIX wieku*, Wrocław: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 85–87.
- Constantinescu B., Bugoi R., Niculescu G.H., Popovici D., Manacu-Adamesteanu G.H., 2005. Studies on Pigment for Ancient Ceramics and Glass Using X-ray Methods, (w:) A. Uda, G. Demortier, I. Nakai (red.), *X-rays for Archaeology*, Dordrecht: Springer, 163–171.
- Cronyn J.M. 2001. *The Elements of Archaeological Conservation*, London, New York: Routledge.
- Davison S. 2003. *Conservation and restoration of glass*. Butterworth-Heinemann series in Conservation and Museology, London, New York: Taylor & Francis.
- Gedzevičiūtė V., Welter N., Schüssler U., Weiss C. 2009. Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microspectroscopy, *Archaeological and Anthropological Science* 1, 15–29.
- Griffiths D.R., Feuerbach A.M. 2001. The Conservation of Wet Medieval Window Glass: A Test Using an Ethanol and Acetone Mixed Solvent System, *Journal of the American Institute for Conservation* 40(2), 125–136.
- Hahn O., Bretz S., Hagnau C., Ranz H.J., Wolff T., 2009. Pigments, dyes, and black enamel-the colorants of reverse paintings on glass, *Archaeological and Anthropological Science* 1, 263–271.
- Henderson J. 2000. *The science and archaeology of materials. An investigation of inorganic materials*. Londyn, New York: Routledge.
- 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 e rediscovery of a lost technology, *Journal of Archaeological Science* 41, 89–105.
- Kuźbik R. 2016. *Kultura mieszczańska na przestrzeni dziejów*. Wrocław ul. Łaciarska 30–33 i ul. Jodłowa działka 58 (Stare Miasto), Stary Górnik: archiwum firmy Archeoreplica Marcin Diakowski (maszynopis).
- Molera J., Coll J., Labrador A., Pradell T. 2013. Manganese brown decorations in 10th to 18th century Spanish tin glazed ceramics, *Applied Clay Science* 82, 86–90.

- Molina G., Odin G.P., Pradell T., Shortland A.J., Tite M.S. 2014. Production technology and replication of lead antimonate yellow glass from New Kingdom Egypt and the Roman Empire, *Journal of Archaeological Science* 41, 171–184.
- Nowosielska K. 2004. Średniowieczne i nowożytnie wyroby szklane z badań na Starym Mieście we Wrocławiu, (w:) J. Piekalski, K. Wachowski (red.) *Wrocław na przełomie średniowiecza i czasów nowożytnych materialne przejawy życia codziennego. Breslau an der Wende vom Mittelalter zur Neuzeit Alltagsleben im Spiegel der materiellen Sachkultur*, Wrocław: Instytut Archeologii Uniwersytetu Wrocławskiego (*Wratislavia Antiqua* 6), 57–88.
- Pogorzelski W., Szajt J. 2016. Zabytki pozyskane ze studni w rejonie głogowskiego Rynku. Przyczynek do poznania kultury wczesnonowożytnego Głogowa, *Śląskie Sprawozdania Archeologiczne* 58, 247–275.
- Pollard A.M., Heron C. 2008. *Archaeological Chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Rodgers B.A. 2004. *The Archaeologist's Manual for Conservation. A Guide to Non-Toxic, Minimal Intervention Artifact Stabilization*, New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers.
- Roldán C., Villaverde V., Ródenas I., Novelli F., Murcia S. 2013. Preliminary analysis of Palaeolithic black pigments in plaquettes from the Parpalló cave (Gandía, Spain) carried out by means of non-destructive techniques, *Journal of Archaeological Science* 40, 744–754.