

JERZY J. KUNICKI-GOLDFINGER, IAN C. FREESTONE,  
HEATHER GILDERDALE-SCOTT, TIM AYERS, IAIN MCDONALD

## PROBLEMATYKA BADAŃ WITRAŻY ŚREDNIOWIECZNYCH

**Abstrakt:** Na podstawie badań ponad 900 fragmentów średniowiecznych szkieł witrażowych, pochodzących z różnych miejsc i okresów (od XII do XVI w.), omówionych zostało kilka wybranych zagadnień związanych z metodyką badawczą i interpretacją wyników. Poruszona problematyka dotyczy dziewiętnastowiecznej restauracji witraży i ich współczesnej interpretacji, badań pojedynczej kwatery, okna i zespołu okien oraz szkieł barwnych. W ostatnim przypadku, dokładniej zostały omówione szkła czerwone oraz dwunastowieczne szkła niebieskie, wytwarzane przy użyciu rzymskich *tesserae*.

**Słowa kluczowe:** szkło, witraż, średniowiecze, archeometria szkła, SEM-EDS, LA ICP MS, mikroskopia optyczna, konserwacja i restauracja.

**Abstract:** Research on more than 900 fragments of medieval stained glass from different places and periods (from the 12<sup>th</sup> to the 16<sup>th</sup> c.) gives grounds for a discussion of select issues connected with research methodology and interpretation of results. Topical issues concern 19<sup>th</sup> c. restoration of stained glass windows and their modern interpretation, research on particular panels, windows and sets of windows, as well as coloured glass, in the lattermost case especially red glass and 12<sup>th</sup> c. blue glass produced from Roman *tesserae*.

**Keywords:** glass, stained glass, medieval, archeometry of glass, SEM-EDS, LA ICP MS, optical microscopy, conservation and restoration.

### 1. WPROWADZENIE

W artykule omówione zostały wybrane zagadnienia metodologiczne dotyczące badań witraży średniowiecznych, na podstawie doświadczeń zdobytych w trakcie realizacji projektu *Corrosion, composition and origins of medieval stained glass*, realizowanego pod kierunkiem profesora Iana C. Freestona w latach 2008–2011<sup>1</sup>. Projekt finansowany był przez Leverhulme Trust. Oprócz wielu doniesień konferencyjnych, w których omawiano wybrane wyniki, w druku ukazały się jak do tej pory jedynie

<sup>1</sup> W skład zespołu badawczego wchodził: prof. Ian C. Freestone i dr Jerzy J. Kunicki-Goldfinger, wówczas obaj pracujący w School of History and Archaeology, Cardiff University, Cardiff, Wales, UK, oraz dwoje historyków sztuki – dr Tim Ayers i dr Heather Gilderdale-Scott, pracujący w Department of History of Art, University of York, UK. Przy rozwiązywaniu różnych szczegółowych zagadnień w pracach uczestniczyło wielu innych badaczy szkła, historyków sztuki, kuratorów, archeologów i konserwatorów. W tym miejscu należy wymienić jednak dra Iaina McDonalda ze School of Earth and Oceans Sciences, Cardiff University, Cardiff, Wales, UK, który odpowiadał za analizy metodą LA ICP MS i jest współautorem niniejszego artykułu.

trzy prace (I.C. Freestone, J.J. Kunicki-Goldfinger, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2010; J.J. Kunicki-Goldfinger, I.C. Freestone, I. McDonald, J.A. Hobot, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2014 oraz I.C. Freestone 2014). Większość wyników jest wciąż weryfikowana, opracowywana oraz uzupełniana w ramach kolejnych projektów<sup>2</sup>.

Niniejsza praca nie ma charakteru przeglądownego odnośnie badań witraży, nie zawiera stanu badań ani przeglądu literatury przedmiotu; poruszone są w niej jedynie wybrane zagadnienia bezpośrednio związane z realizacją wspomnianego projektu, które mogą – w intencji autorów – być interesujące z punktu widzenia dalszych studiów nad sztuką witrażowniczą, prowadzonych zarówno na podstawie badań materiałowych, jak i historycznych, a zarazem przydatne przy planowaniu i realizacji nowych podobnych projektów.

Omawiany projekt ma charakter interdyscyplinarny zarówno pod względem podejścia do tematu, składu zespołu badawczego, wykorzystywanych narzędzi badawczych, jak i końcowej interpretacji wyników. Na każdym jego etapie zbierał się cały czteroosobowy zespół, dyskutując wszelkie zagadnienia metodologiczne, określając krótko- i długoterminowe cele, cząstkowe wyniki oraz możliwe sposoby ich interpretacji.

Projekt skoncentrowany był przede wszystkim na Great East Window (GEW) w York Minster (YM) w Yorku w Wielkiej Brytanii i innych pracach witrażowniczych Johna Thorntona z Coventry. Umowa dotycząca GEW pochodzi z 1405 r. i przewidywała oddanie gotowego okna w ciągu trzech następnych lat. Okno wypełnione jest scenami starotestamentowymi z cyklem Apokalipsy i przedstawieniami związanymi z historią Minster. W celach porównawczych badaniom poddano wiele szkielek witrażowych z innych ośrodków. W sumie przebadano ponad 900 szkielek, pochodzących z okresu od XII do XVI w., z Anglii (York, Canterbury, Coventry, Oxford, Bordesley, Fairford, Hampton Court, Norbury, Wells, Westminster, Winchester), Francji (Saint Denis, Chartres, Rouen, Saint-Maur-des-Fossés, Évreux), Niemiec (Altenberg, Kolonia, Erfurt, Freiburg, Goslar, Oppenheim, Stendal, Ulm, Esslingen?, Westfalia?), Holandii (Heemskerk, Zutphen) i Hiszpanii (Burgos). Badaniom poddano zarówno szkła z kwater znajdujących się w oknach, korzystając z ich demontażu w czasie prowadzonych prac konserwatorskich, jak i z kwater przechowywanych w kolekcjach muzealnych (m.in. brytyjskich, niemieckich, amerykańskich i polskich) oraz szkła witrażowe pochodzące z badań wykopaliskowych (m.in. Heemskerk i Zutphen w Holandii oraz Bordesley w Anglii).

W każdym przypadku przeprowadzono kwerendy archiwalne, studia historyczne oraz opracowywano stan badań dotyczący określonych grup szkielek. Wybór materiału do badań fizykochemicznych oparto z jednej strony na sugestiach historyków

<sup>2</sup> Wśród ważniejszych wymienić można dwa inne projekty: I.C. Freestone, J.J. Kunicki-Goldfinger, C. Loisel, C. Pacheco, *The characterization of medieval stained glass and the trade in glass between France and England: Intercomparison of analytical methods*, 2011, CHARISMA/AGLAE, EC 7FP, Laboratoire de Recherche des Musées de France, Palais du Louvre, Paris, France (zastosowanie PIXE/PIGE); J.J. Kunicki-Goldfinger, I.C. Freestone, P. Manti, A. Smith, *Development of copper nanoparticles in medieval window glass: rediscovering a lost technology*, 2011, Diamond Light Source Ltd., Didcot, Oxfordshire, U.K. (zastosowanie metod synchrotronowych, m.in. EXAFS).

sztuki, z drugiej – konieczne było przebadanie odpowiedniej liczby szkielek witrażowych z każdej kwatery i okna, różnych barw, o zróżnicowanych formach dekoracji i różnym stanie zachowania. Próbkę do badań pobierano, z reguły, z krawędzi płytek szklanych, w taki sposób, aby móc wykonać naszlif prostopadły do ich powierzchni, uwidaczniający przekrój płytki w całej grubości. Kawałki szkielek, ich fragmenty lub specjalnie przygotowane próbki poddawano kolejnym obserwacjom i badaniom. Podstawowym narzędziem badawczym, pozwalającym na przeprowadzenie dokładnych pomiarów i wykonanie dokumentacji fotograficznej przy różnych powiększeniach, były mikroskopy optyczne. Bardziej specjalistyczne obserwacje prowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym (scanning electron microscope – SEM), wykorzystując w tym celu zarówno elektrony wtórne (secondary electrons – SE) jak i wstecznie rozproszone (back scattered electrons – BSE)<sup>3</sup>. Analizę pierwiastkową szkła przeprowadzono w mikroskopie skaningowym przy użyciu spektrometrii z dyspersją energii (energy dispersive X-ray spectroscopy – SEM-EDS). Kilkaset wyselekcjonowanych próbek poddano też analizom za pomocą spektrometrii mas ze wzbudzeniem próbki w plazmie indukcyjnie wzbudzonej po odparowaniu laserowym (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry – LA ICP MS)<sup>4</sup>. Dokładne procedury przygotowania próbek oraz warunki prowadzenia analiz podane są w dwóch wspomnianych publikacjach (I.C. Freestone, J.J. Kunicki-Goldfinger, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2010; J.J. Kunicki-Goldfinger, I.C. Freestone, I. McDonald, J.A. Hobot, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2014).

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano szereg hipotez, które są obecnie weryfikowane i przygotowywane do kolejnych publikacji. W niniejszej pracy zarysowano problematykę związaną jedynie z kilkoma zagadnieniami – są to: dziewiętnastowieczna restauracja a współczesna interpretacja obiektu; analiza okna witrażowego i pojedynczej kwatery; szkła barwne<sup>5</sup>.

## 2. DZIEWIĘTNASTOWIECZNA RESTAURACJA A WSPÓŁCZESNA INTERPRETACJA OBIEKTU<sup>6</sup>

Kwestie dotyczące współczesnego postrzegania i interpretowania obiektów witrażowych omawiamy na przykładzie dwunastowiecznej kwatery bordiurowej (a raczej fragmentów dwóch kwater, połączonych w jedną całość w XIX w.) pochodzącej

<sup>3</sup> Niektóre obserwacje (i analizy) prowadzono też przy użyciu ESEM (environmental scanning electron microscope), SEM-FEG (SEM-field emission gun) i TEM (transmission electron microscope).

<sup>4</sup> Wśród innych badań stosowano również dla ograniczonej grupy szkielek/próbek – PIXE/PIGE (particle induced X-ray emission/proton induced gamma emission), metody synchrotronowe (EXAFS/XANES) oraz spektrometrię UV-VIS.

<sup>5</sup> Szkło pełniące w witrażu funkcję bezbarwnego tła, z reguły nie barwione, a jedynie mające lekki odcień związany z obecnością m.in. żelaza i manganu, nazywane będzie w dalszej części artykułu szkłem białym.

<sup>6</sup> Zagadnienie to jest szczegółowo omówione w przygotowywanym przez I.C. Freestone'a, J.J. Kunickiego-Goldfingera, H. Gilderdale-Scott, T. Ayersa osobnym artykule poświęconym szkłom dwunastowiecznym.

z Infancy Window, z chóru katedry w Saint Denis we Francji, konsekrowanej w 1144 r.<sup>7</sup> Kwaterna ta znajduje się w kolekcji Victoria & Albert Museum (V&A) w Londynie (nr inw. C.63-1989). Historia przeszkleń tego okna jest zawiła i niezupełnie znana. Poszczególne kwatery uległy rozproszeniu w 1799 r., a następnie niektóre z nich ponownie zgromadzono w Musée des Monuments Français w latach 1816–1818. W 1818 r. muzeum zostało zlikwidowane, a przechowywane w nim obiekty uległy ponownemu rozproszeniu. Omawiana kwaterna trafiła, zapewne przed 1830 r., do Highcliffe Castle (południowa Anglia). Zamek ten, należący do lorda de Rothesay, wybudowano około 1820 r. Duży zespół średniowiecznych witraży lub ich fragmentów, o różnym pochodzeniu, został wykorzystany do utworzenia jednego dużego witraża zdobiącego zamek. W tej formie i w tym miejscu, jako jeden z elementów większego przedstawienia, kwaterna przetrwała do 1967 r., kiedy przeniesiono ją do pracowni konserwacji witraży Dennisa Kinga w Norwich. Tam pozostawała do 1989 r., gdy włączono ją do kolekcji V&A. W 2010 r., muzeum rozpoczęło prace konserwatorskie kwatery, co pozwoliło na przeprowadzenie dokładnych oględzin szkielek, zaplanowanie i wykonanie stosownych badań<sup>8</sup>.

Kwaterna składa się z dwóch mniejszych kwatek (o wymiarach około 30 na 19 cm) oraz towarzyszących im dwóch wąskich bordiur (ryc. 1; 2). Omawiany obiekt poddany był rozległej restauracji w XIX w. Wstawiono (wymieniono?) wówczas wiele szkielek, które współcześnie rozróżniane są z reguły na podstawie ich wyglądu – szklistych powierzchni nie wykazujących prawie żadnych objawów korozji szkła, takich jak nawarstwienia zwietrzelinowe (weathering crusts) i wżery/kratery korozyjne (pitts), bardzo często występujące na powierzchniach średniowiecznych szkielek witrażowych. Krawędzie tych szkielek są często inaczej wykończone, co wynika z innej metody odcinania ich z tafli szklanej, praktykowanej, odpowiednio, w średniowieczu i w XIX w. Często także występuje wyraźna różnica w warstwie malarskiej, zarówno jeśli chodzi o jej stylistykę, jak i stan zachowania.

Rozwarstwienie chronologiczne omawianej kwatery przeprowadzone przez historyków sztuki oparte było na obserwacji wyglądu poszczególnych szkielek. Na tej podstawie wyodrębniono oryginalne średniowieczne i dziewiętnastowieczne fragmenty. Uzyskane wyniki badań specjalistycznych w dużej części podważyły sensowność podziału wyłącznie na szkła oryginalne i dziewiętnastowieczne. Wiele szkielek, które jak sądzono do tej pory miały być wykonane w XIX w., okazało się średniowiecznymi, często oryginalnymi w kwaterze, a wiele szkielek określanych jako oryginalne okazało się co prawda także średniowiecznymi, ale nie pochodzącymi z tej kwatery. Dokładne rozwarstwienie chronologiczne opisywanego obiektu przeprowadzone na podstawie badań materiałowych stawia pod dużym znakiem zapytania wiarygodność wielu publikowanych dotąd analiz historycznych i chemicznych witraży. Kwatery witrażowe, szczególnie te pozostające w kolekcjach muzealnych,

---

<sup>7</sup> Została ona rozpoznana i powiązana z Infancy Window w Saint Denis przez wybitną badaczkę średniowiecznych witraży – M.H. Caviness (1983).

<sup>8</sup> Prace prowadzi kierownik działu konserwacji witraży, pani Sherrrie Eatman, która służyła wielką pomocą w trakcie badania kwatery.

były bowiem przedmiotem często wielokrotnych restauracji/konserwacji prowadzonych w przeszłości.

Po dokładnych oględzinach powierzchni każdego szkła pod powiększeniem do badań wyselekcjonowano 47 fragmentów (prawie połowę spośród zachowanych), reprezentujących zarówno grupę szkieł uznawanych za średniowieczne, jak i tych datowanych na XIX w. Badaniom poddano 11 szkieł białych, 7 czerwonych, 8 niebieskich, 9 zielonych, 9 żółtych oraz 3 różowe. Ze szkieł pobrano próbki, które analizowano przy użyciu SEM-EDS, a następnie spośród nich wybrano 27, które dodatkowo analizowano za pomocą LA ICP MS.

Już wstępne wyniki obserwacji powierzchni i krawędzi szkieł pod powiększeniem pozwoliły na wyodrębnienie – spośród tych uważanych za dziewiętnastowieczne – takich, na powierzchniach/krawędziach których stwierdzono obecność śladów ich mechanicznego szlifowania i polerowania, a w niektórych przypadkach także zaokrąglenia/wyoblenia krawędzi (ryc. 3; 4). Na powierzchniach wielu z tych szkieł zidentyfikowano też niewidoczne gołym okiem wżery/kratery korozyjne, wypełnione produktami korozji szkła i innymi osadami (ryc. 5; 6). Dalsze badania i obserwacje przy użyciu SEM-EDS i ESEM<sup>9</sup> nie tylko potwierdziły te wyniki, ale także pozwoliły na identyfikację kolejnych szkieł, na powierzchniach których nie stwierdzono wcześniej śladów ich szlifowania i polerowania. Boczne powierzchnie krawędzi wielu szkieł uznawanych za pochodzące z XIX w. pokryte też były osadami i nawarstwieniami zwietrzelinowymi, typowymi dla szkieł średniowiecznych (ryc. 3)<sup>10</sup>. Także sposób ukształtowania ich krawędzi nie był typowy dla szkieł dziewiętnastowiecznych. Większość z tych śladów nie była możliwa do zaobserwowania przed wyjęciem szkieł z opraw ołowiowych. Zjawiska te występowały na powierzchniach/krawędziach niektórych szkieł, przede wszystkim spośród zielonych, niebieskich, białych i jednego czerwonego.

Uzyskane wyniki analizy fizykochemicznej szkieł pozwoliły natomiast na dość pewną ich segregację na wiele grup, z których część reprezentowała także wytworzone dopiero w XIX w. Wyodrębniono oryginalne szkła dwunastowieczne oraz inne średniowieczne wstawione do kwatery w późniejszym czasie. Wyniki badań materiałowych okazały się o wiele bardziej wiarygodne i pozwalające obecnie historykom sztuki na reinterpretację dzieła.

Większość badanych szkieł reprezentowało typ potasowo-wapniowo-krzemowy z wysoką zawartością  $P_2O_5$  i  $MgO$ , odpowiednio: 1,6–6,8% oraz 2,5–6,7%. Zawartość  $SiO_2$  wahała się w nich w granicach 46–62%,  $CaO$  – 10–23%,  $K_2O$  – 7–22%. Jest to skład chemiczny szkieł zwyczajowo nazywanych leśnymi (forest glass), typowy dla większości okiennych szkieł średniowiecznych, produkowanych przy użyciu dwóch podstawowych surowców: piasku i popiołu otrzymanego z roślin, przede wszystkim tych występujących w lasach (K.H. Wedepohl 2003; 2010). Jedno szkło

<sup>9</sup> Zastosowanie ESEM pozwalało na przeprowadzenie dokładnych obserwacji pod dużymi powiększeniami powierzchni całych fragmentów szkieł, a nie tylko pobranych z nich próbek.

<sup>10</sup> Niektóre były też wtórnie docinane (na nowo kształtowane) w XIX w.; w tych przypadkach nawarstwienia ani żadne osady nie występowały.



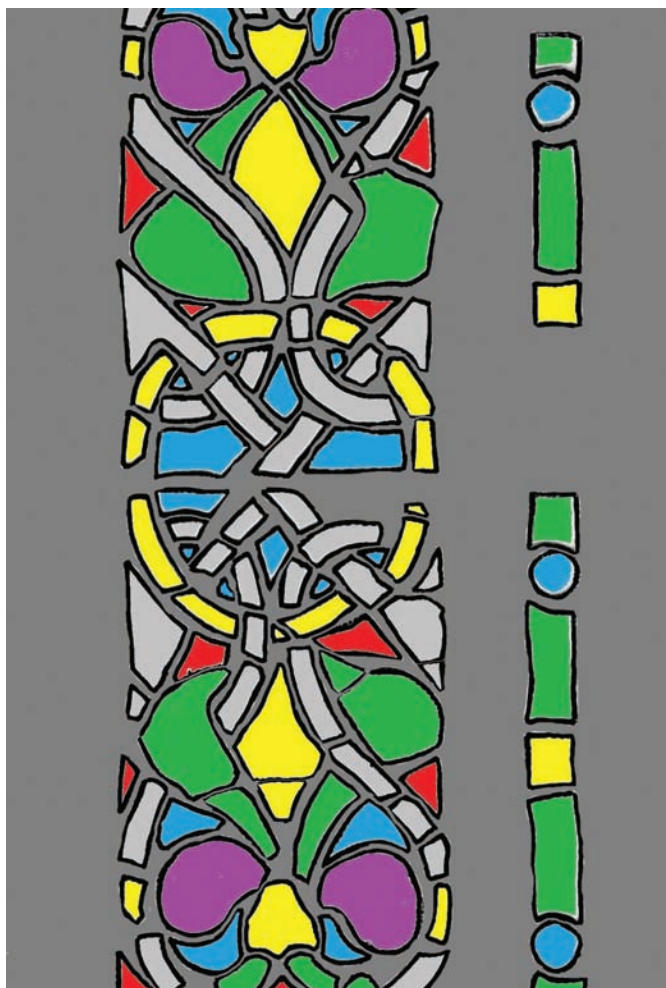
Ryc. 1. Dwunastowieczna kwatera witrażowa (Infancy Window, chór katedry w Saint Denis, Francja) po usunięciu opraw ołowiowych, na podświetlanym stole w pracowni konserwatorskiej. Victoria & Albert Museum w Londynie, nr inw. C.63-1989. Wymiary kwatery przed demontażem około 60 na 19 cm (nie wliczając bordiur).

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 1. Stained glass panel from the 12<sup>th</sup> c. (Infancy Window, choir of the cathedral in Saint Denis, France) after removal of lead *comes*, set up on a backlit table in the conservation studio. Victoria & Albert Museum in London, inv. no. C.63-1989. Panel dimensions before dismantling approximately 60 cm by 19 cm (without the borders).

Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

(niebieskie) zidentyfikowano także jako należące to typu potasowo-wapniowo-krzemowego, ale zawierało ono bardzo niewielkie ilości  $MgO$  i  $P_2O_5$  (w drugim przypadku poniżej granicy oznaczalności) oraz około 0,5%  $As_2O_3$ , co wykluczało jego średniowieczne pochodzenie. W kolejnym znajdowało się około 33%  $PbO$



Ryc. 2. Schemat układu barwnych szkieł kwatery z Saint Denis, widocznej na ryc. 1. Bez skali.

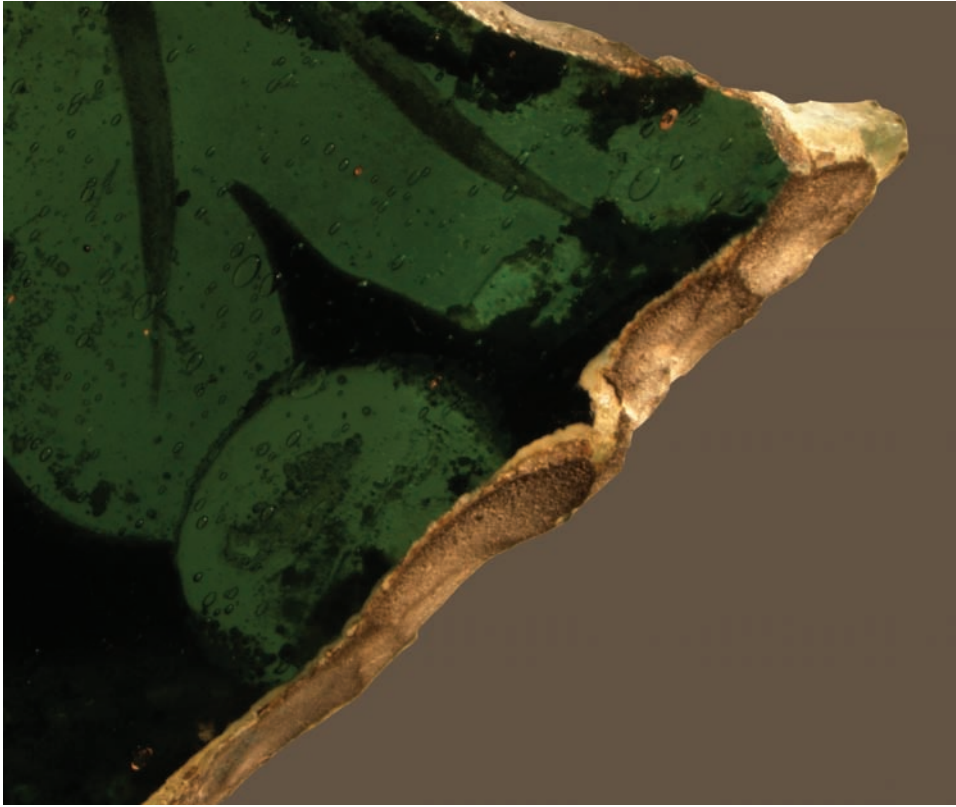
Opracował J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 2. Arrangement pattern of coloured glass in the panel from Saint Denis seen in Fig. 1. No scale.

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger

i także nie było ono szkłem średniowiecznym. Sześć niebieskich fragmentów należało do szkieł określanych jako „sodowe” i rozpoznano je jako oryginalne w tej kwaterze; będą one omówione w dalszej części artykułu. W wyniku analiz składu chemicznego oraz badań struktury szkieł (zob. część dotyczącą szkieł barwnych w dalszej części pracy) wyodrębniono 3 grupy szkieł białych, 5 grup szkieł zielonych, 3 – czerwonych, 2 – różowych i 6 – niebieskich<sup>11</sup>. Jedynie szkła żółte stanowiły

<sup>11</sup> Niektóre szkła barwne składały się z kilku warstw o różnych kolorach i w takich przypadkach, każda warstwa badana była osobno.



Ryc. 3. Fragment zielonego średniowiecznego szkła z kwatery z Saint Denis (zob. ryc. 1), obustronnie przeszlifowanego i wypolerowanego w XIX w. (szkło nr G7). Szkło otrzymało wówczas także nową warstwę malarską. Po usunięciu opraw ołowiowych, na jego krawędziach zidentyfikowano resztki nawarstwień zwietrzelinowych (weathering crusts). Grubość szkła około 2,4 mm.

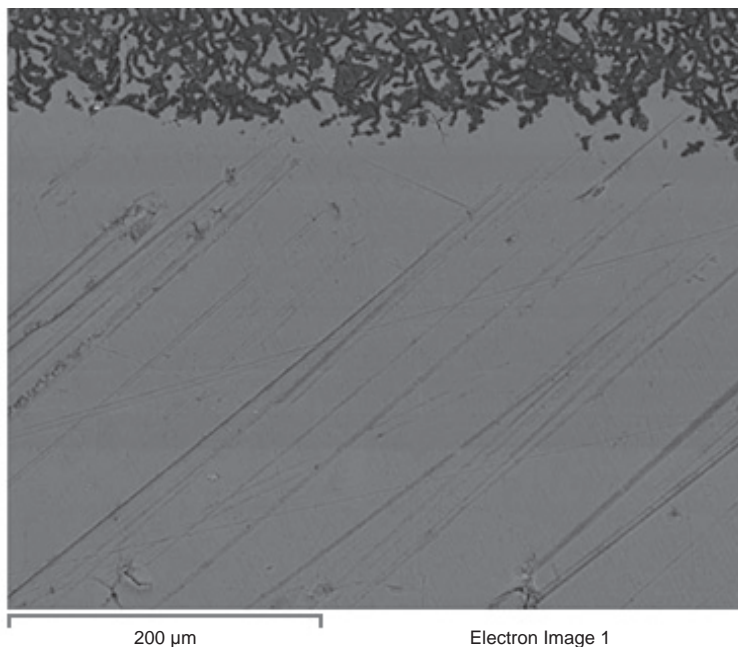
Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 3. Fragment of medieval green glass from the Saint Denis panel (see Fig. 1), ground down and polished bilaterally in the 19<sup>th</sup> c. (glass no. G7). The glass was given a new painting layer at the time. Once the lead *comes* were removed, remains of weathering crusts were identified at the glass edges. Glass thickness about 2.4 mm.

Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

stosunkowo koherentną grupę. Wyniki analizy wielu składników mniejszościowych pozwoliły na wyodrębnienie co najmniej kilku głównych grup szkieł ze względu na pochodzenie piasku (jego charakterystykę geochemiczną). Obecnie zakłada się, że jeśli nawet popioły były przedmiotem handlu już w średniowieczu, to do produkcji szkła wykorzystywano przede wszystkim złoża piasków sąsiadujące z hutami. Jedną z metod wyróżniania źródeł piasków jest porównanie zawartości pierwiastków ziem rzadkich (rare earth elements – REE). Na wykresach (ryc. 7) widoczne są podstawowe różnice pomiędzy trzema głównymi grupami szkieł z kwatery z Saint Denis (nie uwzględniono pojedynczych odstających wyników). Charakterystyka





Ryc. 4. Ślady po szlifowaniu/polerowaniu powierzchni szkła pokazanego na ryc. 3, w powiększeniu (ESEM, zobrazowanie BSE).

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 4. Traces left by grinding/polishing of the glass shown in Fig. 3, under magnification (ESEM, BSE image).

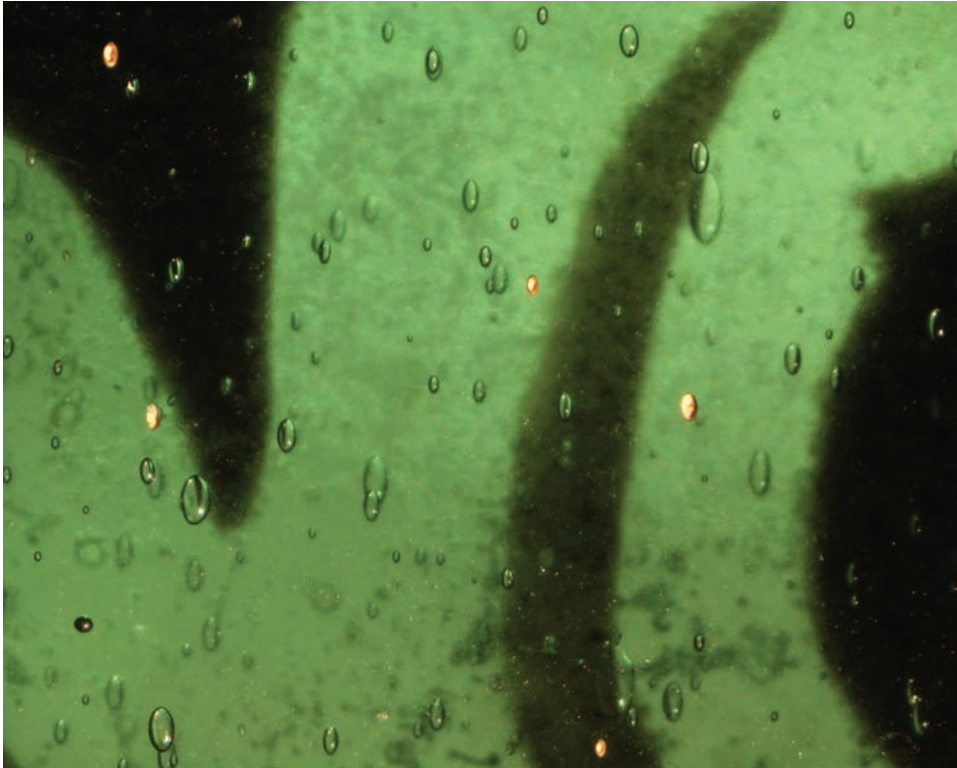
Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

jednej z tych grup jest pod wieloma względami bardzo podobna do charakterystyki niektórych średniowiecznych szkła z kościołów angielskich<sup>12</sup>. Właśnie te szkła, prawdopodobnie, były wtórnie użyte w XIX w. w trakcie restauracji kwatery francuskiej przeprowadzonej już w Anglii.

Analiza pojedynczych kwater, okien i całych zespołów okien przeprowadzana wyłącznie na podstawie badań z zakresu historii sztuki i oceny stanu zachowania musi budzić w wielu przypadkach szereg zastrzeżeń odnośnie jej wiarygodności. Witraże, szczególnie te średniowieczne, często są obiektami „kompleksowymi”, składającymi się ze szkła pochodzących z różnych okresów, a zdarza się, że także o różnej proveniencji. Stwierdzenie, które fragmenty danej kwatery są oryginalne, wydaje się zadaniem karkołomnym, jeśli nie wykorzystuje się wyników badań materiałowych.

Prawie każda kwatera, od momentu jej powstania, ulegała zniszczeniom, w wyniku czego wybite/rozbite lub zniszczone w inny sposób szkła wymieniano

<sup>12</sup> Przyпуска się, że w średniowieczu szkła barwne były importowane z kontynentu, natomiast szkła białe były wytapiane na wyspie. Dwunastowieczne szkła barwne z kościołów angielskich (YM i Canterbury) pochodzą z co najmniej dwóch różnych ośrodków produkcji na kontynencie. Temat ten jest dyskutowany we wspomnianej już, przygotowywanej do druku, pracy poświęconej szkłom dwunastowiecznym autorstwa I.C. Freestone'a, J.J. Kunickiego-Goldfingera, H. Gilderdale-Scott i T. Ayersa.



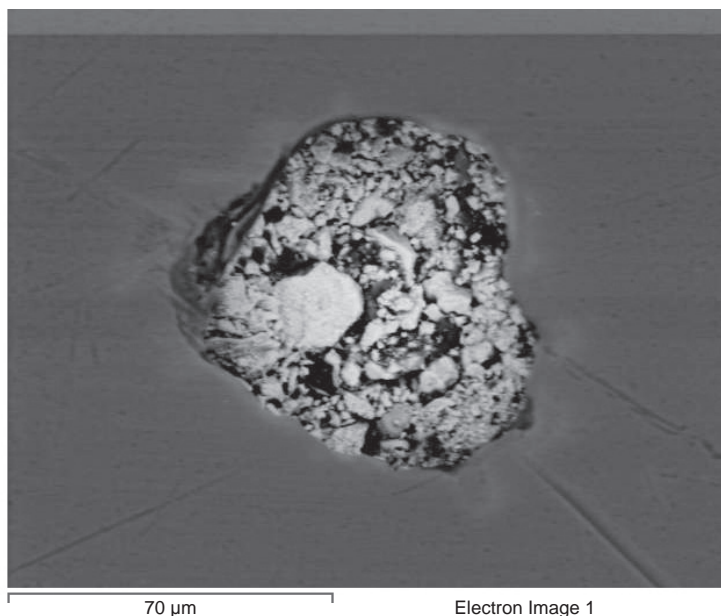
Ryc. 5. Fragment zielonego średniowiecznego szkła (zob. ryc. 3) w świetle przechodzącym. Widoczne drobne, jasne punkty są pozostałościami „wzrów korozyjnych” (pitting), po przeszlifowaniu powierzchni szkła. Bez skali.

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 5. Fragment of medieval green glass (see Fig. 3) in transmitted light. Small evident light-coloured spots representing remains of corrosion pits, after polishing of the glass surface. No scale.

Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

na nowe; tak się praktykowało i praktykuje do dzisiaj. Kościoły bardzo często posiadały magazyny szkieł, które wykorzystywano w tym celu i raczej nie dbano o to, aby brakujący fragment uzupełnić szkłem oryginalnym. Zgadzać się musiał jedynie kształt, kolorystyka i malatura (lub inny rodzaj dekoracji), tak aby ikonograficznie całe przedstawienie nie uległo zmianie. Przez wieki okna witrażowe były wielokrotnie naprawiane w ten sposób. Obecnie, analizując szkła z poszczególnych kwater, znajdujemy wiele średniowiecznych i nowożytnych uzupełnień, które wizualnie nie odróżniają się od szkieł oryginalnych. Największe zmiany następowały jednak w XIX w., gdy nowe idee restauracji dzieł sztuki, w tym także witraży, doprowadziły do nowej estetyzacji tych obiektów, z którą wiązała się bardzo często wymiana szkieł na dużą skalę, z wykorzystaniem współczesnej naprawy produkcji szkła, szlifowanie i polerowanie oraz ponowne malowanie starych szkieł, docinanie do nowych kształtów starych szkieł, postarzanie nowych szkieł,



Ryc. 6. „Wzór korozyjny” (pitting) na powierzchni szkła (zob. ryc. 5), w powiększeniu. Jego przestrzeń wewnętrzna wypełniona jest resztkami produktów korozji szkła oraz innymi osadami (ESEM, zobrazowanie BSE).

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 6. Corrosion pit on the glass surface (see Fig. 5), under magnification. Space filled internally with remains of glass corrosion products and other deposits (ESEM, BSE image).

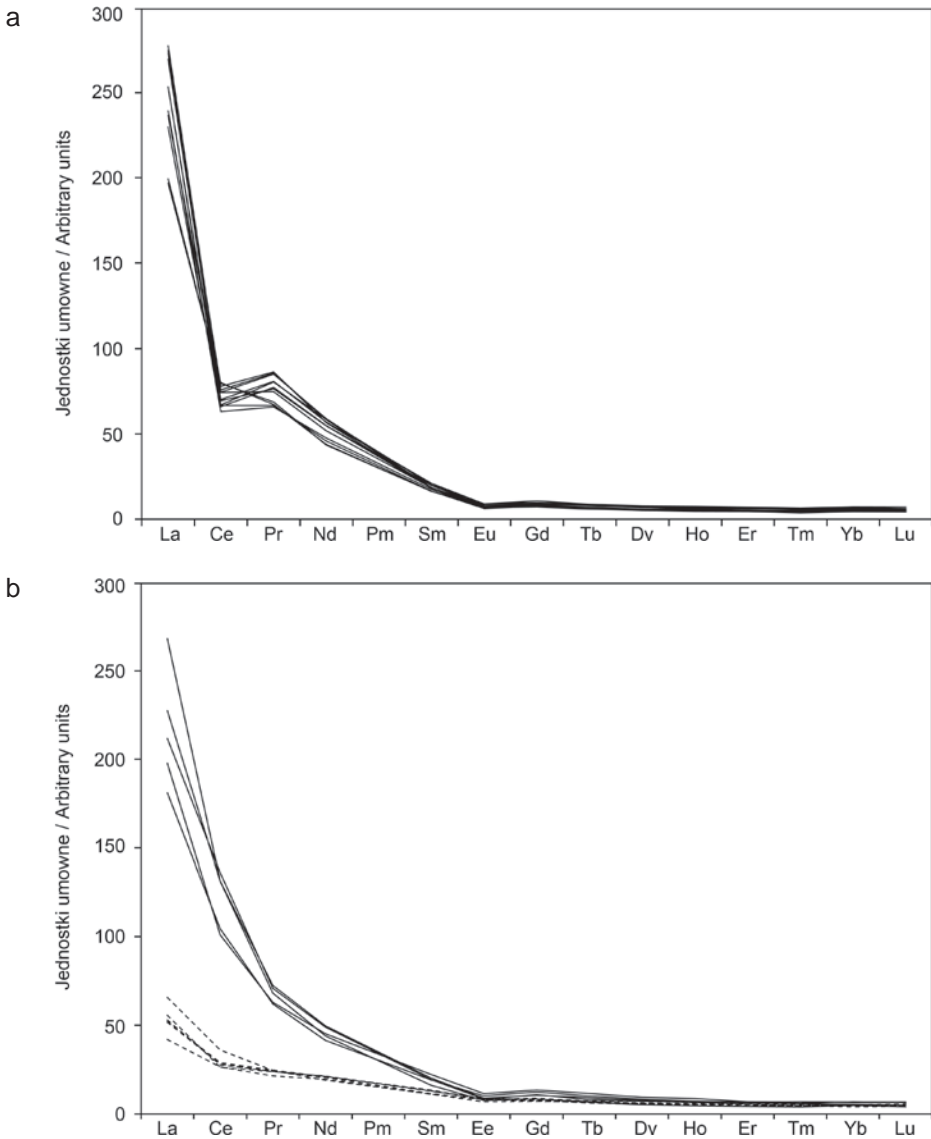
Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

itd. Problematyka dziewiętnastowiecznych restauracji witraży omówiona jest szeroko w literaturze przedmiotu (zob. np. M.H. Caviness 1977). Handlarze witrażami, domy aukcyjne i tym podobne instytucje skupowały i zbierały pojedyncze szkła witrażowe z różnych okresów i o różnej proveniencji, a następnie wykorzystywały je wtórnie na szeroką skalę.

Pytanie, czy oryginalnie użyte szkła do produkcji pojedynczej kwatery (lub okna) reprezentowały zawsze ten sam typ technologiczny i chemiczny, stanowi odrębne zagadnienie, które jest w skrócie omówione poniżej.

### 3. ANALIZA KWATERY, OKNA I ZESPOŁU OKIEN JEDNEJ BUDOWLI

Przykładowa analiza pojedynczej kwatery została omówiona w rozdziale poprzednim. Dotyczyła ona obiektu pochodzącego z kolekcji muzealnej/prywatnej, wyrwanego ze swojego, często nie rozpoznanego, kontekstu. Analiza takiej kwatery stwarza wyjątkowe trudności, gdyż w większości przypadków brak jest do niej materiału porównawczego.



Ryc. 7. Wykres ilustrujący zawartość lantanowców w szklach kwatery z Saint Denis, pokazanej na ryc. 1. Zawartości normalizowane do chondrytów (zob. S.-s Sun, W.F. McDonough 1989). Wyodrębniono trzy główne grupy szkieł (na wykresie nie są uwzględnione pojedyncze szkła odstające od tych grup) (LA ICP MS)

a – pierwsza grupa; b – dwie pozostałe grupy.

Opracowali J.J. Kunicki-Goldfinger i I.C. Freestone

Fig. 7. Chart illustrating lanthanide content in the glasses of the Saint Denis panel shown in Fig. 1. Contents normalized against chondrites (see S.-s Sun, W.F. McDonough 1989). Three main groups of glasses were distinguished (single glasses standing out from these groups were not included) (LA ICP MS)

a – first group; b – two remaining groups.

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger and I.C. Freestone

Jeśli kwatery witrażowa zachowana jest przez stulecia na swoim pierwotnym miejscu, możliwe jest nieco inne podejście badawcze, szczególnie gdy można korzystać z materiału porównawczego pochodzącego z innych kwater i okien tej samej budowli. Jak już wspomniano, kościoły gromadziły luźne szkła, wykorzystywane do bieżących napraw; o wiele rzadziej, jeśli w ogóle, znajduje się w takich kwaterach fragmenty pochodzące z innych budowli/kościół. Sytuacja ta zmienia się diametralnie w XIX w., gdy zamiast wtórnie używać starych szkieł, zaczęto wykorzystywać nowo produkowane, czasem sztucznie postarzone. Obecnie można je dość łatwo zidentyfikować na podstawie składu chemicznego.

Zagadnienie analizy pojedynczej kwatery średniowiecznej zachowanej w oknie zostanie przedstawione na przykładzie kwatery z wyobrażeniem Chrystusa jako sędziego (nr 2e według systemu przyjętego przez Corpus Vitraerum Medii Aevi – CVMA)<sup>13</sup>, pochodzącej z GEW (1405–1408)<sup>14</sup>. Wstępna jej analiza i uzyskane wyniki zostały już opublikowane (I.C. Freestone, J.J. Kunicki-Goldfinger, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2010), dlatego zostanie tu przywołanych tylko kilka najważniejszych problemów badawczych.

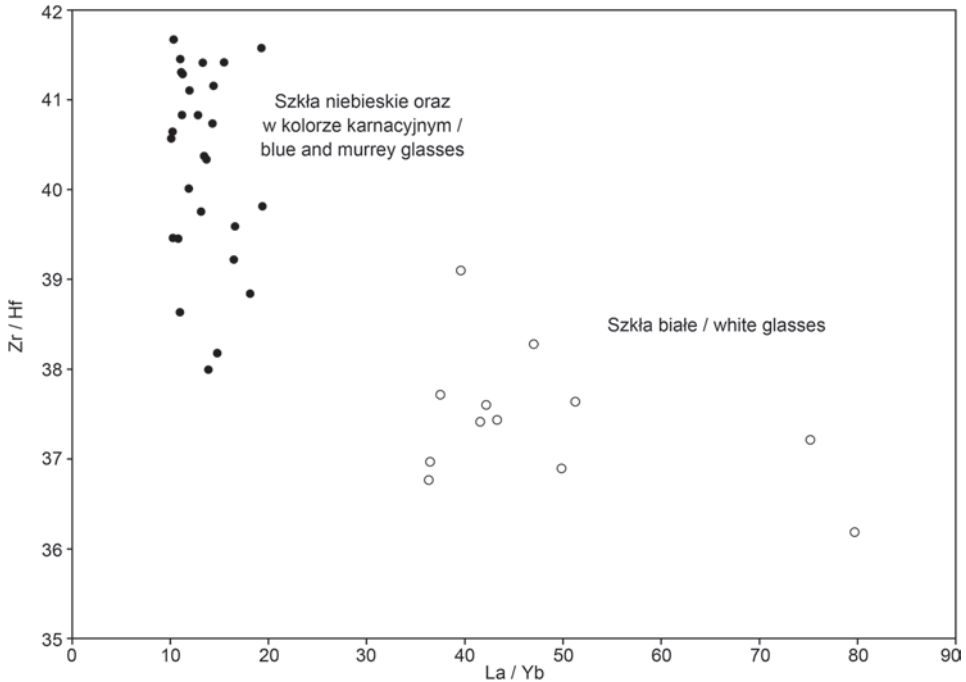
Analizom zostało poddanych 27 szkieł białych, czerwonych, niebieskich oraz w kolorze karnacyjnym (murrey)<sup>15</sup>. Wszystkie one należą do wspomnianej już grupy średniowiecznych szkieł leśnych, a więc są to szkła typu potasowo-wapniowo-krzemowego ze zwiększoną, w stosunku do wielu szkieł nowożytnych, zawartością fosforu i magnezu. Jak wspomniano powyżej (zob. przypis 12), okienne szkła barwne nie były produkowane w tym czasie na terenie Anglii. Wszystkie one zawierały mniej niż 5% MgO oraz więcej niż 21% CaO, podczas gdy szkła białe zawierały odpowiednio około 7% i 15% tych tlenków. To zróżnicowanie pomiędzy szklami białymi i barwnymi (widoczne też w wynikach analiz innych składników) charakterystyczne jest dla wszystkich poddanych badaniom kwater z omawianego okresu z York Minster. Graniczne zawartości poszczególnych składników mogą być jednak odmienne. Różnice w zawartościach tlenków alkalicznych (głównie K<sub>2</sub>O) oraz CaO nie stanowiły wystarczającej, jednoznacznej przesłanki do podziału na szkła typu LLHA (low lime high alkali) i HLLA (high lime low alkali), wzięte więc zostały pod uwagę zawartości MgO i CaO, które doskonale różnicowały dwie wyodrębnione grupy – LLHM (low lime high magnesium) oraz HLLM (high lime low magnesium) (I.C. Freestone, J.J. Kunicki-Goldfinger, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2010 oraz J.J. Kunicki-Goldfinger, I.C. Freestone, I. McDonald, J.A. Hobot, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2014)<sup>16</sup>. Przypuszcza się, że głównym źródłem wapnia i magnezu w okiennym szkłe średniowiecznym był popiół otrzymywany z roślin rosnących w lasach (głównie popiół drzewny, ale też otrzymywany na przykład z paproci). Szkła barwne i białe musiały więc być topione przy wykorzystaniu różnych popiołów, co

<sup>13</sup> W dalszej części pracy, przy opisie szkieł wykorzystywany będzie system numeracji CVMA.

<sup>14</sup> Poważnym problemem jest stwierdzenie, czy dana kwatery rzeczywiście pozostaje na swoim pierwotnym miejscu w obrębie okna. W tym przypadku prace historyków sztuki stanowią nieocenioną pomoc.

<sup>15</sup> Zidentyfikowane na podstawie wyników badań materiałowych szkła nowożytne i dziewiętnastowieczne nie są uwzględnione w tej dyskusji.

<sup>16</sup> Odnośnie typu HLLA, zob. np. S. Paynter, D. Dungworth 2011.



Ryc. 8. Wykres rozrzutu dla zmiennych Zr/Hf i La/Yb ilustrujący różnice pomiędzy szklami białymi i barwnymi pochodzącymi z kwatery z wyobrażeniem Chrystusa jako sędziego (York Minster, GEW, kwatery 2e) oraz innych kwatery GEW (LA ICP MS).

Opracowali J.J. Kunicki-Goldfinger i I.C. Freestone

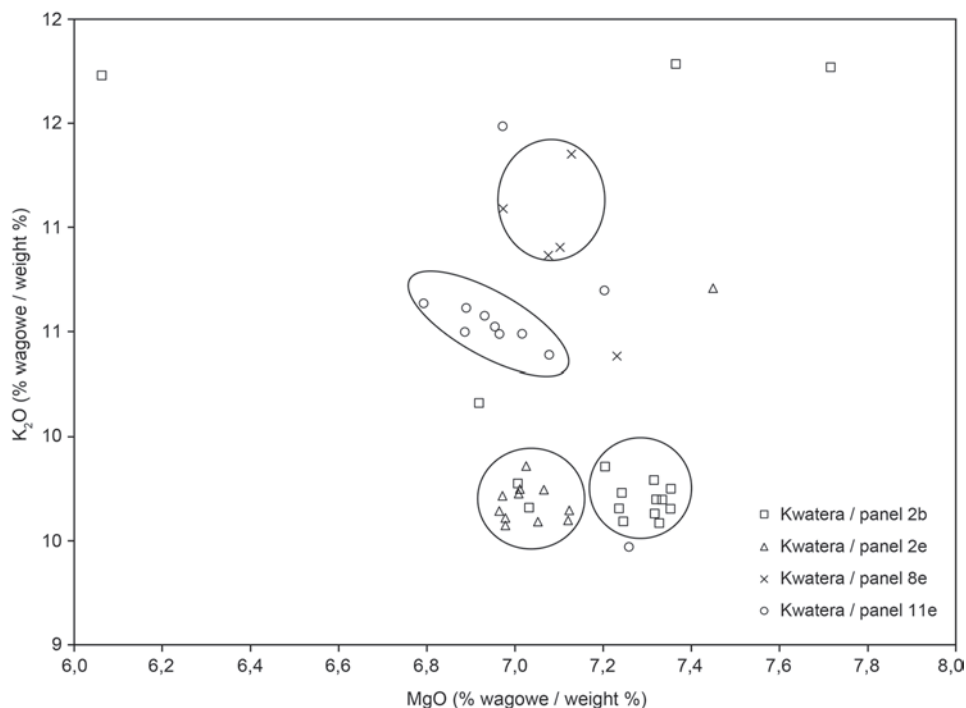
Fig. 8. Scatter plot of Zr/Hf and La/Yb variables, illustrating differences between white and coloured glasses from the panel with Christ as Judge (York Minster, GEW, panel 2e) and other GEW panels (LA ICP MS).

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger and I.C. Freestone

potwierdza hipotezę, że były one wykonywane w różnych miejscach. Wskazują na to również wyniki analizy wielu składników, których obecność wiąże się z charakterystyką użytego piasku. Na wykresie rozrzutu dla zmiennych Zr/Hf (stosunek zawartości cyrkonu do hafnu) i La/Yb (stosunek zawartości lantanu do iterbu) widoczna jest wyraźna różnica pomiędzy szklami białymi i barwnymi (pokazane są szkła niebieskie i w kolorze karnacyjnym), wskazująca na bardzo odmienne pod względem budowy geologicznej rejony ich produkcji – ryc. 8 (na wykresie pokazane są wyniki odnoszące się do szkieł z omawianej kwatery, jak i innych kwatery GEW).

Uwagę historyków sztuki zwrócił, między innymi, fragment witraża wykonany z białego szkła z przedstawieniem głowy Chrystusa z nimbem. Na witrażu głowa Chrystusa obrócona jest niezgodnie z zasadami ikonografii; historycy przypuszczali, że fragment jest wtórnie wstawiony i pochodzi z innej kwatery (cechy stylistyczne malarstwa wskazywały na warsztat Thorntona).

Badania fizykochemiczne potwierdziły, że szkło to pochodzi z innej kwatery, a w każdym razie jako jedyne wyróżnia się pod względem składu chemicznego



Ryc. 9. Wykres rozrzutu dla zmiennych  $K_2O$  i  $MgO$  ilustrujący różnice występujące pomiędzy białymi szklami czterech kwater GEW w York Minster (SEM-EDS).

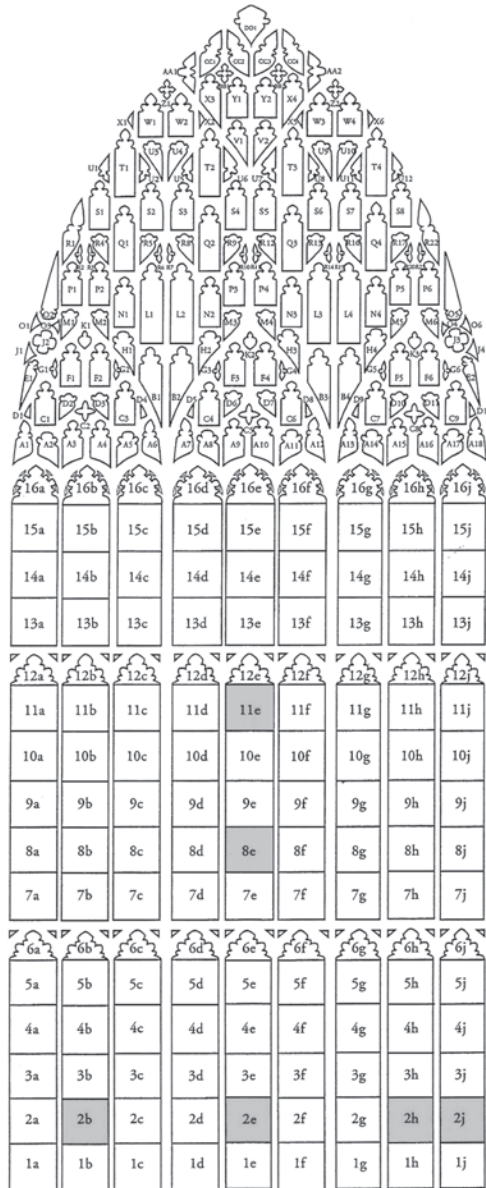
Opracowali I.C. Freestone i J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 9. Scatter plot of  $K_2O$  and  $MgO$  variables, illustrating differences between the white glass of four GEW panels in York Minster (SEM-EDS).

Prepared by I.C. Freestone and J.J. Kunicki-Goldfinger

od pozostałych szkieł tej kwatery. Wyniki analiz poszczególnych składników pozostałych białych szkieł tej kwatery mieściły się w zakresie dwóch lub najwyżej trzech wartości odchylenia standardowego wyników analiz tych samych składników w materiale referencyjnym Corning D. To sugeruje, że wszystkie te białe szkła wycięte były z jednej tafli lub przynajmniej pochodziły z jednego wytopu lub kilku wytopów przy użyciu takiego samego wsadu surowcowego (J. Price, I.C. Freestone, C.R. Cartwright 2005; I.C. Freestone, J. Price, C.R. Cartwright 2009). Jedynym szkłem odbiegającym pod względem składu od tej grupy było właśnie szkło z głową Chrystusa. Obecnie można z pewnością stwierdzić, że szkła białe kwatery 2e wykonane były z jednego „podejścia” (jedna tafla, jeden wytop lub przynajmniej taki sam wsad), podczas gdy to z głową Chrystusa zostało wstawione w późniejszym czasie i nie należy oryginalnie do tej kwatery.

Szkła z poszczególnych kwater można czasami rozróżnić na podstawie ich składu chemicznego, właśnie zgodnie z hipotezą, że kwatery były wykonywane w całości, raczej jedna po drugiej lub w krótkich seriach, zgodnie z kolejnością umieszczania ich w oknie (ryc. 9).



Ryc. 10. Schemat GEW w York Minster. Kwatery przebadane zabarwione są na kolor szary.

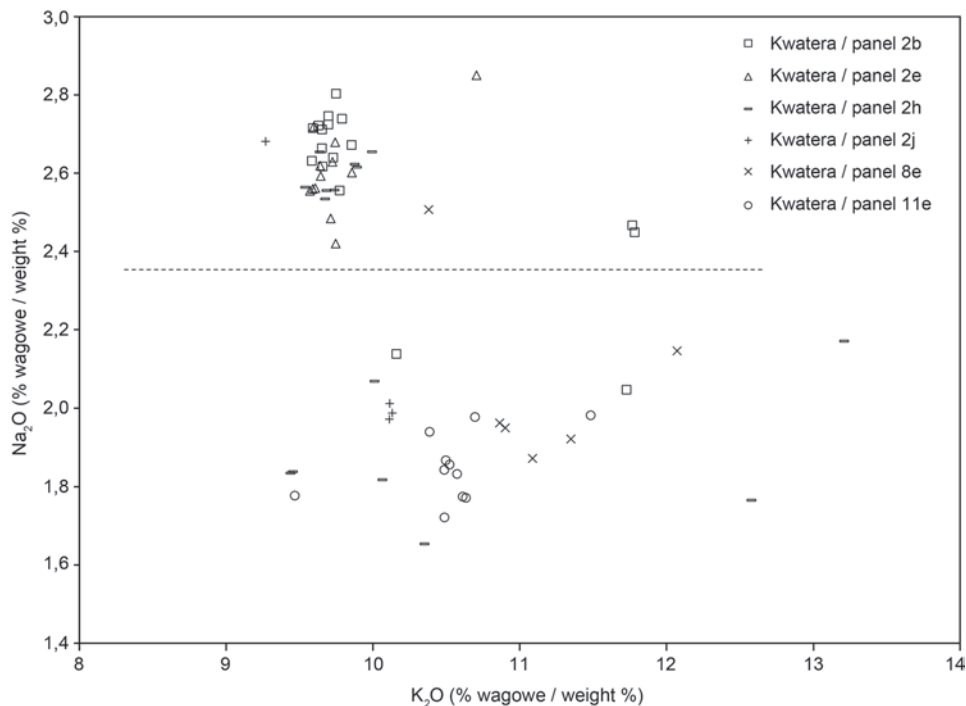
Opracowali J.J. Kunicki-Goldfinger i I.C. Freestone

Fig. 10. Scheme of GEW in York Minster. Panels subjected to analysis in gray.

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger and I.C. Freestone

Zagadnienie jednorodności szklanych fragmentów użytych przy wykonywaniu jednej kwatery jest bardzo istotne z punktu widzenia interpretacji wyników analiz. W większości przypadków ta jednorodność jest zachowana. Jednak gdy liczba





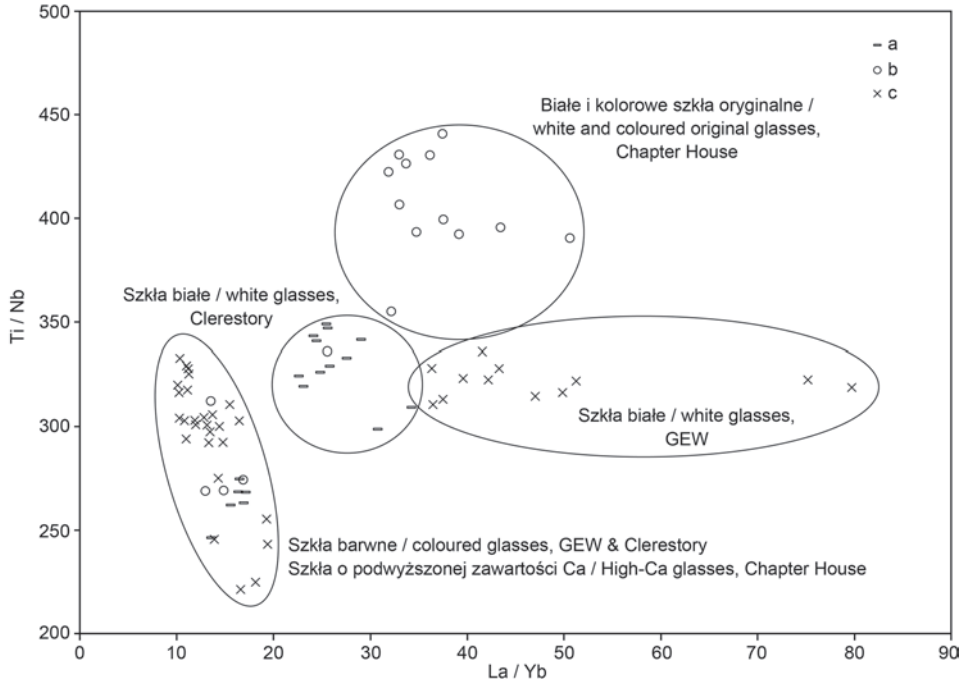
Ryc. 11. Wykres rozrzutu dla zmiennych Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O ilustrujący różnicę w zawartości Na<sub>2</sub>O pomiędzy szklami kwater GEW wykonanych w pierwszym etapie prac nad oknem (2b, 2e) oraz kwater wykonanych w okresie późniejszym (2j, 8e, 11e). Jedna z kwater (2h) zawiera szkła obu grup (SEM-EDS).

Opracowali I.C. Freestone i J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 11. Scatter plot of Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O variables, illustrating differences in Na<sub>2</sub>O content between glasses of the GEW panels made during the first phase of work on the window (2b, 2e) and the panels made later (2j, 8e, 11e). One of the panels (2h) contains glasses representing both groups (SEM-EDS).

Prepared by I.C. Freestone and J.J. Kunicki-Goldfinger

kwater i czas ich wykonania zwiększają się, jak to miało miejsce w przypadku trzy-letniego kontraktu na realizację GEW w York Minster, pozyskanie tych samych surowców szklarskich, z tego samego źródła i przygotowanych o tej samej porze roku (dotyczy to przede wszystkim popiołów, których skład chemiczny zależy także od pory roku, kiedy przeznaczona do spopielenia roślina jest ścięta) wydaje się mało prawdopodobne. Wyniki analizy wybranych kwater z GEW (ryc. 10; kwatery poddane dokładnym badaniom zaznaczono na szaro) potwierdziły taką hipotezę. Jeżeli przyjąć, że kwatery były wykonywane w pewnej kolejności związanej z ich montażem w oknie, począwszy od dolnego rzędu – kwatery 1a, aż do maswerku, widoczna jest wyraźna różnica w składzie chemicznym szkieł z kwater dolnych (2b, 2e) oraz wykonywanych w późniejszym czasie, w dalszej kolejności (2j, 8e, 11e). Kwaterna 2h jest kwaterą pośrednią, do wykonania której wykorzystano jeszcze szkła z poprzedniej „transzy” oraz szkła już z nowej „transzy”, o innym składzie chemicznym. Ilustruje to, np. wykres rozrzutu dla zmiennych Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O (ryc. 11).



Ryc. 12. Wykres rozrzutu dla zmiennych Ti/Nb i La/Yb ilustrujący różnice zachodzące pomiędzy szklami pochodzącymi z różnych okien i okresów w York Minster (LA ICP MS)

a – Clerestory, XII w.; b – Chapter House, 1290–1300; c – GEW, 1405–1408.

Opracowali I.C. Freestone i J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 12. Scatter plot of Ti/Nb and La/Yb variables, illustrating differences between glasses from different windows and periods in York Minster (LA ICP MS)

a – Clerestory, 12<sup>th</sup> c.; b – Chapter House, 1290–1300; c – GEW, 1405–1408.

Prepared by I.C. Freestone and J.J. Kunicki-Goldfinger

Widoczna jest wyraźna różnica zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  w szklach wykorzystanych do wytworzenia pierwszych kwater ( $>2,4\%$ ) oraz w wykonanych w późniejszym czasie ( $<2,2\%$ ). W kwaterze 2 h, znajdują się zarówno szkła pierwszej grupy, jak i drugiej.

Określenie, że wrywkowo badana pojedyncza kwatera może być kwaterą „przejściową”, jest niezwykle trudne. Czym większa realizacja witrażownicza (duża liczba kwater w oknie, większe kwatery itd.), tym większe prawdopodobieństwo występowania takich „przejściowych” kwater. Analiza zawartości pierwiastków ziem rzadkich (REE)<sup>17</sup> – składników charakteryzujących przede wszystkim piasek użyty do wytopu szkła – wydaje się nieodzowna dla wsparcia hipotezy, że są to szkła/kwatery oryginalne, pomimo występujących pewnych różnic w zawartościach składników głównych.

<sup>17</sup> Wiele informacji uzyskać można, analizując zawartości pierwiastków, których występowanie związane jest z procesami sedymentacyjnymi (sediment related elements – SRE), których zakres obejmuje także REE.

Problematyka analizy szkieł pochodzących z wielu różnych okien tej samej budowli stwarza kolejne dodatkowe problemy. Jeżeli oszklenia były wykonane mniej więcej w tym samym czasie i „warsztacie”, można spodziewać się podobnych wyników jak w przypadku kwater z GEW w Yorku. Badając jednak szkła z okien powstałych w różnych okresach, jak to miało miejsce w York Minster (gdzie badaniom poddano szkła z okresu od XII do XV w.), odmienności w składzie chemicznym wydają się zasadnicze<sup>18</sup>. Odzwierciedlają one z reguły zastosowanie różnych popiołów i piasków. Takie przykładowe rozróżnienie szkieł użytych w oknach tej samej budowli i przeszkłonych w różnych okresach pokazane zostało na wykresie rozrzutu dla zmiennych Ti/Nb (stosunek zawartości tytanu do niobu) i La/Yb (stosunek zawartości lantanu do iterbu; ryc. 12). Na wykresie widoczne są też różnice występujące pomiędzy szklami białymi i barwnymi, chociaż to zróżnicowanie nie dotyczy wszystkich okresów (okien/realizacji).

#### 4. SZKŁA BARWNE

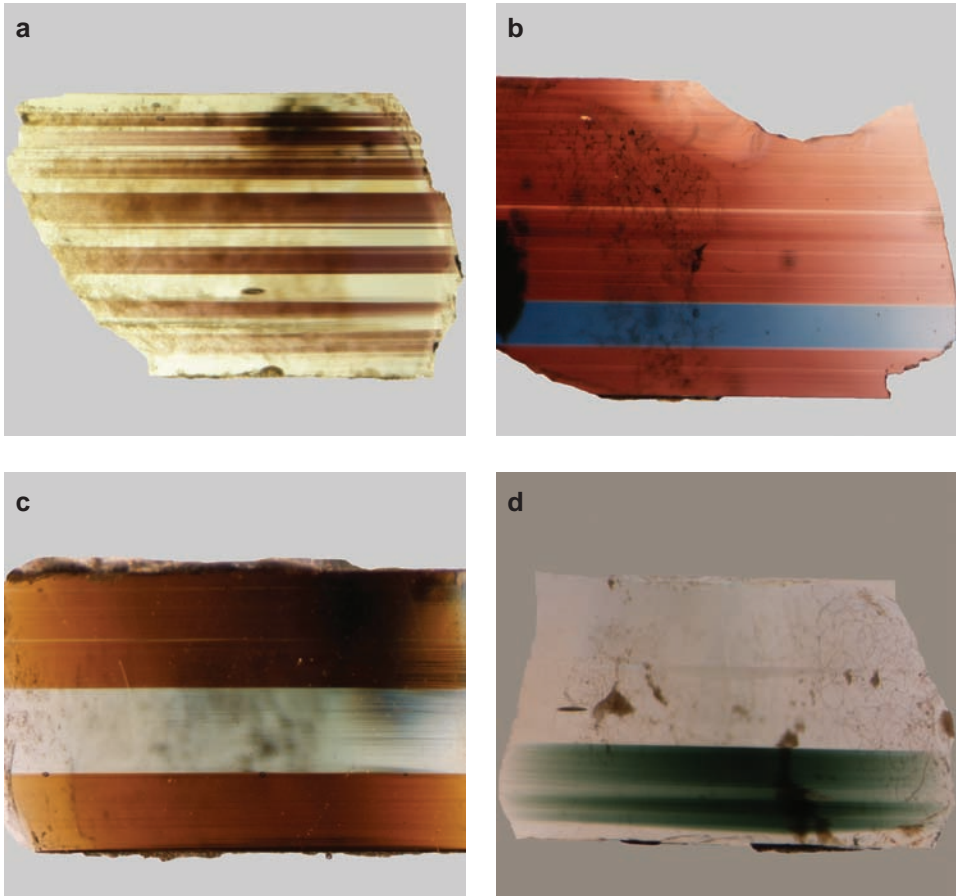
Średniowieczne szkła barwne często charakteryzują się skomplikowaną, wielowarstwową strukturą. Poszczególne warstwy mogą mieć różne barwy, a wypadkowy kolor szkła widziany w oknie może być jeszcze inny. Skład pierwiastkowy poszczególnych warstw może być, ale nie zawsze jest, taki sam. Nawet poszczególne warstwy takiego samego koloru w jednym szkle mogą mieć różny skład chemiczny. Na ryc. 13 pokazanych jest kilka wybranych wielowarstwowych struktur szkieł barwnych. Występuje oczywiście o wiele większa ich różnorodność. Każda z nich wymaga osobnego podejścia badawczego. Wiele publikowanych wyników analiz takich szkieł (dotyczy to przede wszystkim starszych analiz wykonywanych metodą spektralną, ale nie ogranicza się do tego przypadku) opiera się na analizie bądź to całej próbki obejmującej wiele takich warstw, bądź pojedynczych warstw rozróżnianych jedynie na podstawie ich barwy.

Jak bardzo skomplikowana może to być struktura, pokazuje przykład szkieł czerwonych, odnośnie do których wstępne wyniki badań w skrócie zreferowane są poniżej.

W przypadku wielu struktur, dotyczy to szczególnie szkieł z XII w., skład chemiczny poszczególnych warstw barwnych (np. niektórych żółcieni, zieleni i fioletów) jest identyczny w obrębie tej samej szklanej płytki. Badania takich struktur, nawet przy obecnym stopniu zaawansowania technik badawczych, jest bardzo trudne. Stanowią one przedmiot dalszych badań i analiz, których wyniki zostaną opublikowane w niedługim czasie.

---

<sup>18</sup> Należy wspomnieć o popiołowych szklach sodowych oraz szklach wytapianych przy użyciu dodatkowego surowca ołowiowego, spotykanych wśród średniowiecznych szkieł witrażowych. Te jednak stanowią bardzo specyficzne grupy, dość ściśle związane z określonym okresem i rejonem ich występowania. Szkła sodowe są w skrócie opisane w dalszej części artykułu, natomiast szkła zawierające PbO wymagają osobnego opracowania i nie będą tu uwzględnione.



Ryc. 13. Mikrofotografie przekrojów poprzecznych przykładowych szkieł barwnych, w świetle przechodzącym

a – szkło różowe, York, York Minster, nawa główna, strefa maswerków (XII w.), grubość szkła około 3,3 mm; b – szkło różowe, Saint Denis, chór, Infancy Window (XII w.), kolekcja Victoria & Albert Museum w Londynie (nr inw. C.63-1989), grubość szkła około 2,7 mm; c – szkło żółte, Altenberg (obok Kolonii), klasztor cystersów, „Westfenster” (1386–1397 r.), kolekcja Glasmalerei Dr. H. Oldtmann GmbH w Linnich, grubość szkła około 2,6 mm; d – szkło zielone, Saint Denis, chór, Infancy Window (XII w.), kolekcja Victoria & Albert Museum w Londynie (nr inw. C.63-1989), grubość szkła około 2,0 mm. Podane daty dotyczą kwater, okien lub fragmentów budynków, niekoniecznie ilustrowanego szkła.

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 13. Microphotographs of polished cross-sections of sample coloured glasses, in transmitted light

a – pink glass, York, York Minster, nave, tracery zone (12<sup>th</sup> c.), glass thickness approximately 3.3 mm; b – pink glass, Saint Denis, choir, Infancy Window (12<sup>th</sup> c.), Victoria & Albert Museum collection in London (inv. no. C.63-1989), glass thickness approximately 2.7 mm; c – yellow glass, Altenberg (near Cologne), Cistercian monastery, “Westfenster” (1386–1397), Glasmalerei Dr. H. Oldtmann GmbH collection in Linnich, glass thickness approximately 2.6 mm; d – green glass, Saint Denis, choir, Infancy Window (12<sup>th</sup> c.), Victoria & Albert Museum collection in London (inv. no. C.63-1989), glass thickness approximately 2.0 mm. The dates given concern panels, windows and sections of buildings, not necessarily the illustrated glass.

Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

4.1. ŚREDNIOWIECZNE WITRAŻOWE SZKŁO CZERWONE<sup>19</sup>

Średniowieczne witrażowe szkła czerwone, zwane też czasem szklami rubinowymi, są bez wyjątku szklami o strukturach wielowarstwowych. Potocznie, w analogii do współczesnej technologii, nazywane są szklami powlekanymi, jednak technologia wytwarzania szkieł średniowiecznych w zasadniczy sposób różni się od współczesnej. Wyodrębniono dwie podstawowe struktury, które określono jako typy A i B. Typ A charakterystyczny jest dla okresu od XII do XIV w., podczas gdy typ B pojawia się prawdopodobnie w XIV w. i jest kontynuowany do czasów nowożytnych<sup>20</sup>. Pod względem struktury typ B jest bardzo zbliżony do współczesnego szkła powlekanego, jednak technologicznie średniowieczne szkło czerwone tego typu różni się w znaczący sposób od współczesnego (m.in. to szkło średniowieczne nie zawiera wystarczającej ilości cyny, aby mogła ona odgrywać istotną rolę w procesie wytwarzania tych czerwonych szkieł).

Najstarsze przebadane czerwone szkła typu A pochodzą z XII w. Ich struktura jest wielowarstwowa; składa się z naprzemiennie występujących warstw szkła białego (nie zabarwionego) oraz warstw tego samego szkła białego (nie zabarwionego) wzbogaconego związkami (lub stopami) miedzi (przeciętna zawartość CuO w tego typu warstwie białego szkła wynosi około 1%). Zazwyczaj występuje ona jako wielowarstwowa struktura pokrywająca grubszą warstwę, z reguły tego samego, szkła białego (nie zabarwionego) (ryc. 14). Wyniki badań wykazały, że barwa czerwona powstaje w pobliżu granicy pomiędzy warstwą szkła białego wzbogaconego związkami Cu oraz tego samego szkła białego nie zawierającego dodatku związków Cu. Barwa czerwona pojawia się jednak nie wzdłuż linii granicznej między tymi warstwami, jak można by przypuszczać, ale w obrębie warstwy szkła, które nie było pierwotnie wzbogacone miedzią. Pojawia się ona w następstwie procesu dyfuzji jonów Cu ze szkła wzbogaconego w Cu i wytapianego w bardziej utleniającej atmosferze, do szkła, w którym nie ma dodatków Cu i topionego w atmosferze bardziej redukcyjnej. W wyniku procesu dyfuzji i redukcji jonów miedzi, powstają cząstki (nanocząstki) metalicznej miedzi.

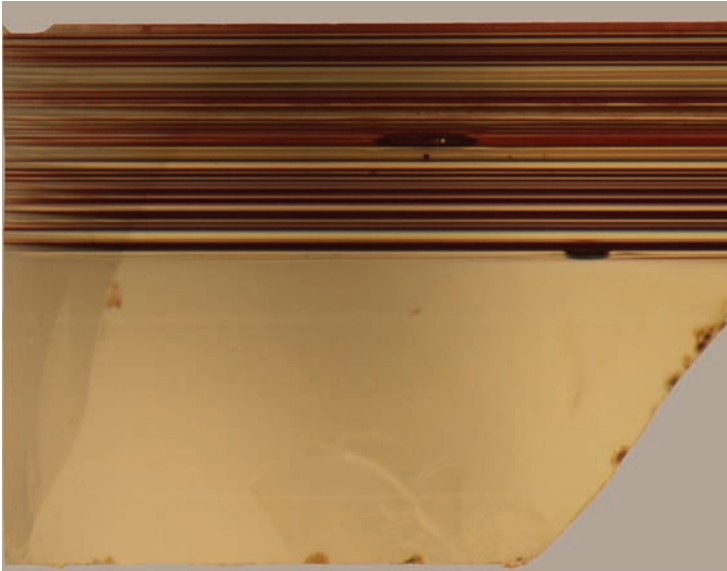
Donorem elektronu w tym procesie jest Fe<sup>2+</sup>. Żelazo praktycznie zawsze występuje w szkle jako jego naturalne zanieczyszczenie:



Gdy cząstki metalicznej miedzi osiągną określoną wielkość oraz rozmieszczone są w odpowiedniej od siebie odległości, jeśli lokalnie koncentracja miedzi jest wystarczająco duża i skład chemiczny szkła, w którym te cząstki są zawieszane,

<sup>19</sup> Ta część artykułu w całości oparta jest na publikacji: J.J. Kunicki-Goldfinger, I.C. Freestone, I. McDonald, J.A. Hobot, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2014. Obecnie w przygotowaniu do druku jest kolejna część wyników badań nad szkłem czerwonym, w której uwzględniono też rezultaty badań synchrotronowych oraz analiz czerwonych szkieł z XIX i XX w.

<sup>20</sup> Zbyt mała ilość materiału porównawczego z terenów Niemiec z okresu przed XIV w. uniemożliwia w chwili obecnej stwierdzenie, czy szkła typu B występowały też wcześniej.



Ryc. 14. Przekrój poprzeczny szkła czerwonego typu A. Katedra w Burgos, Hiszpania, XIII w., grubość szkła około 2,6 mm.

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 14. Cross-section of red glass of type A. Cathedral in Burgos, Spain, 13<sup>th</sup> c., glass thickness approximately 2.6 mm.

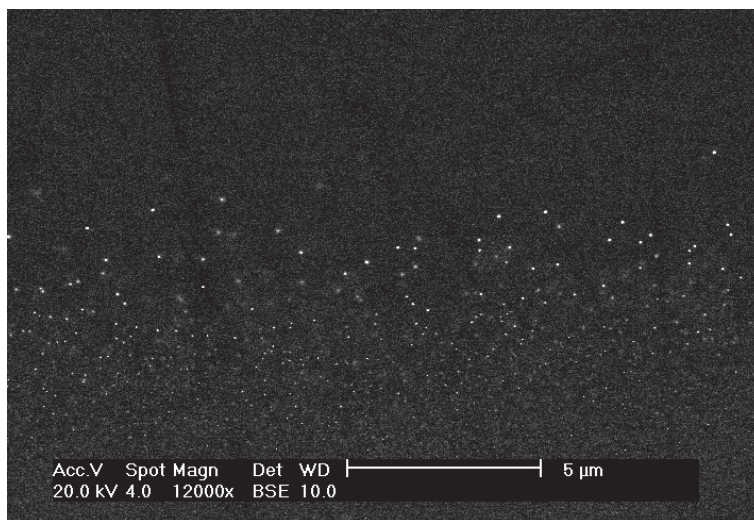
Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

jest odpowiedni, powstaje w tym miejscu barwa czerwona (ryc. 15). Grubość takiej pojedynczej czerwonej warstewki wynosi zazwyczaj około 1 mikrona.

Takich warstewek barwnych może być w szkłe typu A bardzo dużo (kilkadziesiąt i więcej). Ze względu na to, że warstewki te z reguły nie są ułożone równolegle względem siebie, ludzkie oko (także w mikroskopie optycznym) widzi je na przekroju poprzecznym prostopadłym do powierzchni płyty szkła jako czerwone warstwy o stosunkowo znacznej grubości. Spowodowane to jest jednak złudzeniem optycznym.

Proces dyfuzji jonów miedzi i srebra oraz lokalnego wzrostu koncentracji miedzi i srebra po obu stronach każdej warstwy szkła białego wzbogaconego miedzią pokazany jest na ryc. 16. Na wykresie zaznaczono orientacyjne miejsce pojawienia się koloru czerwonego (pionowa przerywana linia).

Struktura szkła typu B jest natomiast typową strukturą szkła powlekanego, dwu- lub trójwarstwową (odpowiednio typ B-2 lub B-3). W tym drugim przypadku warstwa czerwonego szkła znajduje się pomiędzy warstwami szkła białego. W odróżnieniu od typu A, w strukturze typu B warstwa czerwona jest pojedynczą grubszą warstwą szkła, do którego dodane były związki Cu. Donorem elektronu w procesie redukcji jonów miedzi jest także  $Fe^{2+}$ . Cyna nie odgrywa w tych średniowiecznych szklach żadnej istotnej roli technologicznej, nawet jeśli została wprowadzona do szkła jako akcesoryczny składnik któregoś z surowców. Przykład przekroju szkła czerwonego typu B pokazany jest na ryc. 17.



Ryc. 15. Nanocząsteczki Cu widoczne na przekroju szkła czerwonego typu A. York Minster, GEW, kwatery 2b, szkło R4 (SEM-FEG, zobrazowanie BSE).

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 15. Cu nanoparticles visible in the cross-section of red glass of type A. York Minster, GEW, panel 2b, glass R4 (SEM-FEG, BSE image).

Photo J.J. Kunicki-Goldfinger

W analizie chemicznej szkieł czerwonych trzeba uwzględnić zatem obecność „mikrostruktur”, składających się czasem z dwóch różnych naprzemiennie występujących warstw szkła, obydwu białych (nie zabarwionych). W konsekwencji dyfuzji, przede wszystkim jonów Cu, wyodrębnienie warstw szkła oryginalnie wzbogaconych i nie wzbogaconych miedzią jest trudne, szczególnie gdy ich grubość jest bardzo mała (czasem rzędu mikronów). Zdarza się, że gęsto „upakowana” struktura A jest trudna do rozróżnienia nieuzbrojonym okiem od struktury typu B.

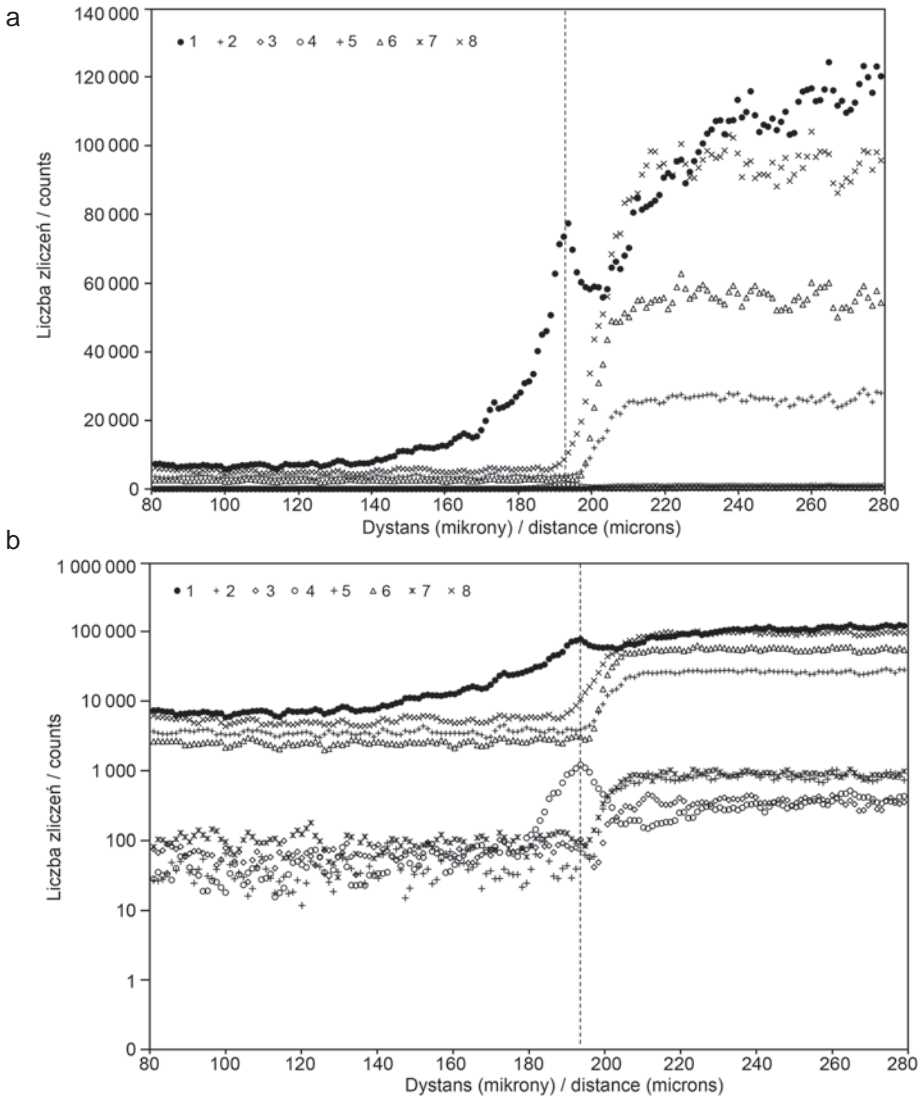
#### 4.2. DWUNASTOWIECZNE SZKŁO NIEBIESKIE<sup>21</sup>

Ostatnim zagadnieniem tutaj poruszonym jest, wspomniane już wcześniej, dwunastowieczne niebieskie szkło „sodowe”.

Przeważająca większość średniowiecznych szkieł witrażowych, niezależnie od ich barwy, reprezentuje typ potasowo-wapniowo-krzemowy; choć zauważalna jest tendencja obniżania się zawartości  $K_2O$  w szkłe w okresie od XII do XVI w., od około 20% do zaledwie kilku %<sup>22</sup>. Obok szkieł „potasowych” zidentyfikowano także niewielką grupę jedenastu szkieł, które ze względu na sposób ich produkcji zostały

<sup>21</sup> Temat ten jest opracowany we wspomnianej już przygotowywanej do druku pracy poświęconej szkłom dwunastowiecznym przez I.C. Freestone’a, J.J. Kunickiego-Goldfingera, H. Gilderdale-Scott i T. Ayersa.

<sup>22</sup> W dyskusji tej nie uwzględniamy szkieł topionych przy użyciu surowców ołowionych (zob. przypis 18).



Ryc. 16. Wykres ilustrujący zmiany koncentracji Cu i kilku innych pierwiastków na przekroju szkła czerwonego typu A, wzdłuż linii prostopadłej do powierzchni szkła. York Minster, GEW, kwarta 2b, szkło R4. Skan liniowy (LA ICP MS). Orientacyjne miejsce powstania barwy czerwonej oznaczono pionową linią przerywaną

a – oś pionowa w skali liniowej; b – oś pionowa w skali logarytmicznej; 1 – Cu; 2 – Zn; 3 – As; 4 – Ag; 5 – In; 6 – Sn; 7 – Sb; 8 – Pb.

Opracował J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 16. Chart illustrating changes of concentration of Cu and a few other elements in the cross-section of red glass of type A, section along perpendicular line to glass surface. York Minster, GEW, panel 2b, glass R4. Linear scan (LA ICP MS). Approximate place where the red colour appears marked with vertical dashed line

a – vertical axis in linear scale; b – vertical axis in logarithmic scale; 1 – Cu; 2 – Zn; 3 – As; 4 – Ag; 5 – In; 6 – Sn; 7 – Sb; 8 – Pb.

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger

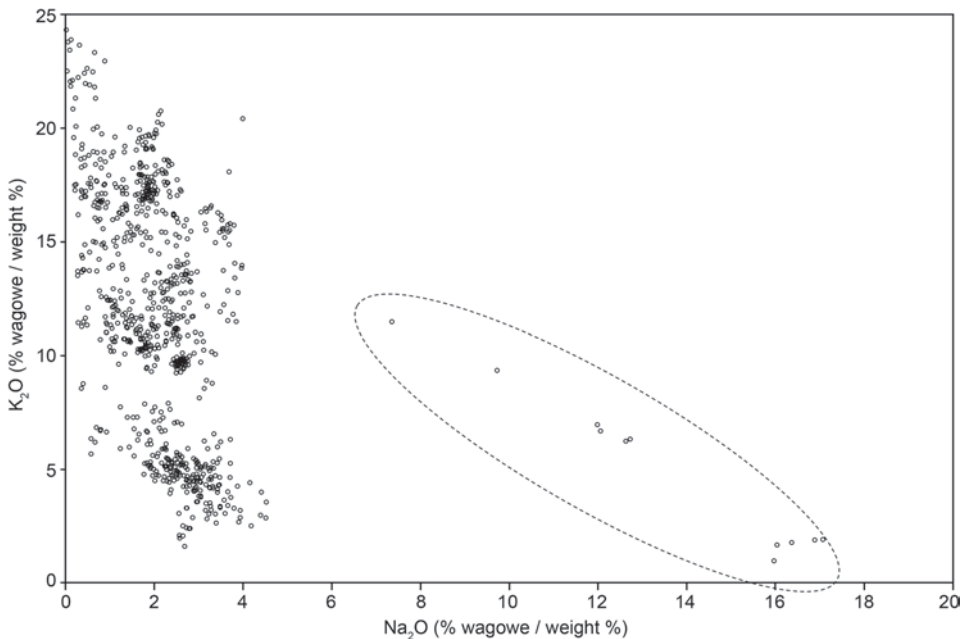
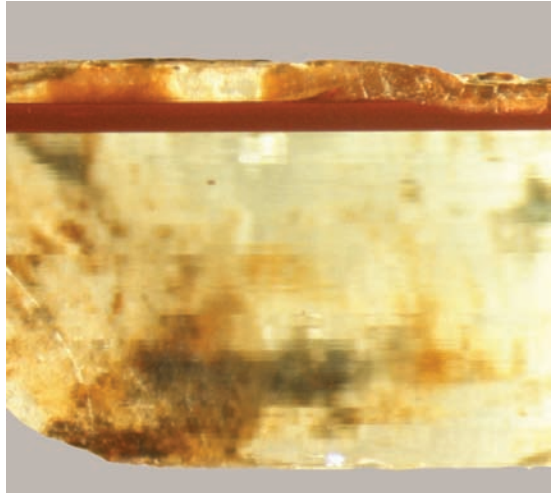


Ryc. 17. Przekrój poprzeczny szkła czerwonego typu B (podtyp B-3). York, York Minster, GEW, kwaterna 2b, szkło R1, grubość szkła około 2,7 mm.

Fot. J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 17. Cross-section of red glass of type B (subtype B-3). York, York Minster, GEW, panel 2b, glass R1, glass thickness approximately 2.7 mm.

Photo J.J. Kunicki-Goldfinger



Ryc. 18. Wykres rozrzutu dla zmiennych  $K_2O$  i  $Na_2O$  w ponad 900 witrażowych szklach średniowiecznych o różnych kolorach

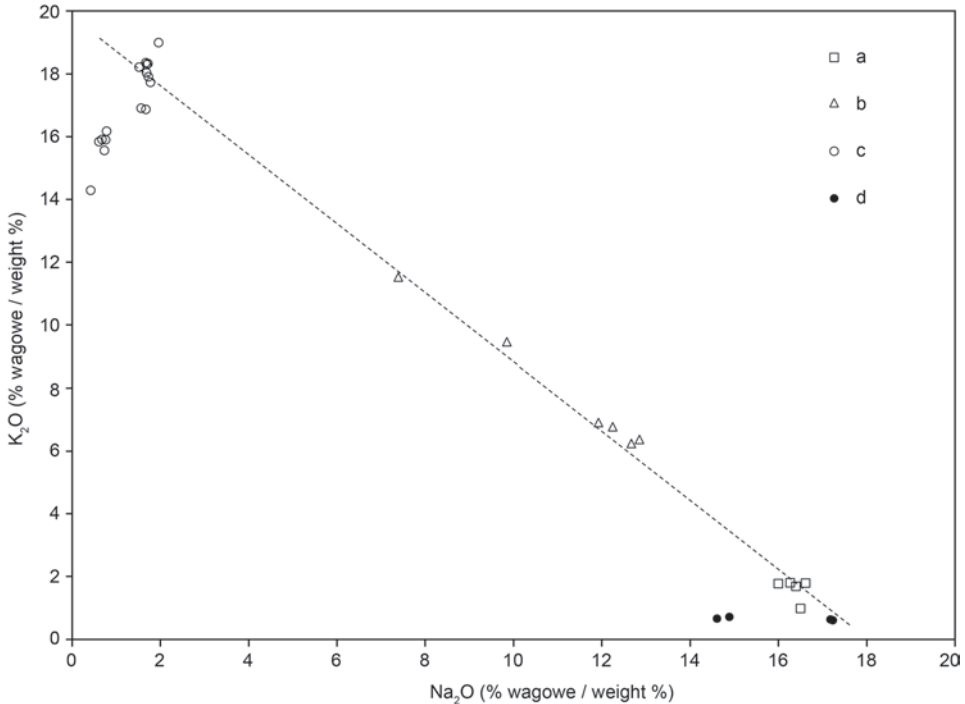
W elipsie zaznaczone są dwunastowieczne „sodowe” szkła niebieskie z Saint Denis we Francji oraz York Minster w Anglii (SEM-EDS).

Opracował J.J. Kunicki-Goldfinger

Fig. 18. Scatter plot of  $K_2O$  and  $Na_2O$  variables, for more than 900 medieval stained glass pieces of various colours

12<sup>th</sup> c. “sodium” glass of blue colour from Saint Denis in France and York Minster in England encircled by ellipse (SEM-EDS).

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger



Ryc. 19. Wykres rozrzutu dla zmiennych K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O (SEM-EDS)

a – dwunastowieczne szkła niebieskie, Saint Denis; b – dwunastowieczne szkła niebieskie, York Minster; c – dwunastowieczne szkła białe, Saint Denis i York Minster; d – ciemnoniebieskie rzymskie *tesserae*. Występowanie ujemnej korelacji pomiędzy K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O (linia przerywana na wykresie) stanowi pośredni dowód na to, że te dwunastowieczne szkła niebieskie były wytworzone poprzez dodawanie rzymskich niebieskich *tesserae* do „potasowego” szkła białego.

Opracowali I.C. Freestone i J.J. Kunicki-Goldfinger

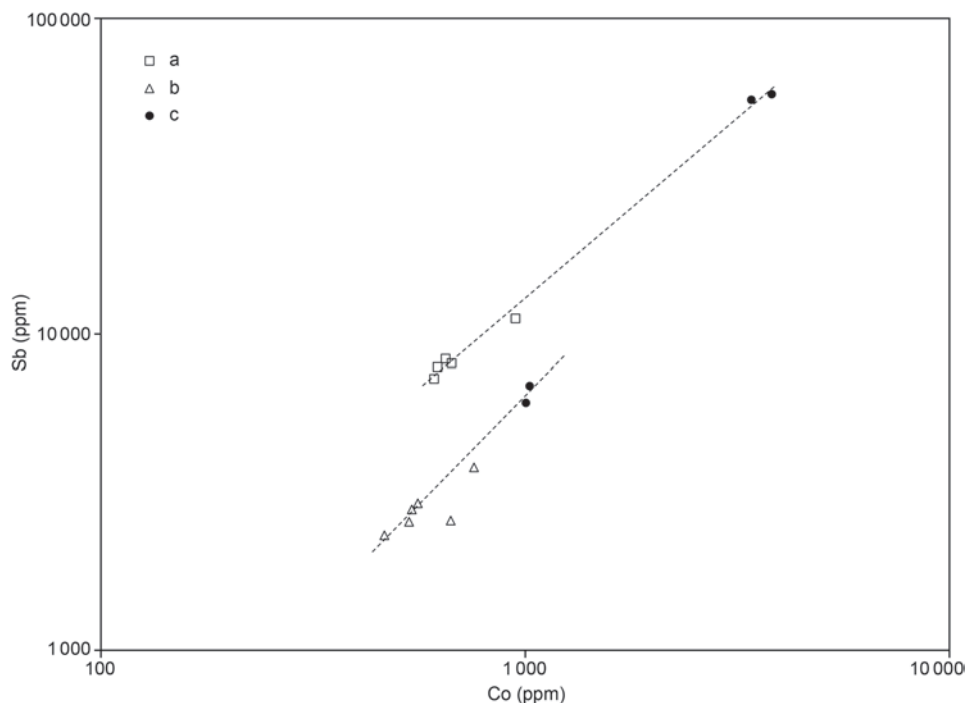
Fig. 19. Scatter plot of K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O variables (SEM-EDS)

a – 12<sup>th</sup> c. blue glass, Saint Denis; b – 12<sup>th</sup> c. blue glass, York Minster; c – 12<sup>th</sup> c. white glass, Saint Denis and York Minster; d – dark blue Roman *tesserae*. The negative correlation between K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O (dashed line in the plot) is indirect evidence that the 12<sup>th</sup> c. blue glass was produced by adding Roman blue *tesserae* to white “potassium” glass.

Prepared by I.C. Freestone and J.J. Kunicki-Goldfinger

określone jako „sodowe”. Wszystkie one są niebieskie, barwione kobaltem i pochodzą z dwunastowiecznych witraży z Saint Denis i York Minster (ryc. 18). Szkła z Saint Denis (n = 5) zawierają około 16–17% Na<sub>2</sub>O, natomiast wykonane pod koniec XII w. szkła z York Minster (n = 6) – około 7–13% tlenku.

Wyniki analiz tych szkieł wskazują, że są to te, o których wspomina Teofil Prezbiter (1998, s. 40) w swoim *Diversarum Artium Schedula*: „W dawnych domach pogańskich odnaleziono w mozaikach różne rodzaje szkła, mianowicie białe, czarne, zielone, szafranowe, szafirowe, czerwone, purpurowe; a nie są one przezryste, lecz nieprzeświecające, niczym marmur, [...] Frankowie [...] wytapiając szkło szafirowe w swoich piecach, dodają do niego trochę szkła bezbarwnego i białego, i w ten sposób wyrabiają kosztowne tafle szafirowe, bardzo przydatne do okien”.



Ryc. 20. Wykres rozrzutu dla zmiennych Sb i Co – skale logarytmiczne (LA ICP MS)

a – dwunastowieczne sodowe niebieskie szkła z Saint Denis; b – dwunastowieczne sodowe niebieskie szkła z York Minster; c – ciemnoniebieskie rzymskie *tesserae*. Linie przerywane ilustrują korelacje zachodzące pomiędzy zawartościami Sb i Co w szklach z Saint Denis i jednej grupy *tesserae* oraz w szklach z York Minster i drugiej grupy *tesserae*.

Opracowali J.J. Kunicki-Goldfinger i I.C. Freestone

Fig. 20. Scatter plot of Sb and Co variables – logarithmic scales (LA ICP MS)

a – 12<sup>th</sup> c. blue sodium glass from Saint Denis; b – 12<sup>th</sup> c. blue sodium glass from York Minster; c – dark blue Roman *tesserae*. Dashed lines illustrating correlations between the content of Sb and Co in glasses from Saint Denis and one group of *tesserae* and the glasses from York Minster and the second group of *tesserae*.

Prepared by J.J. Kunicki-Goldfinger and I.C. Freestone

Wszystkie te zidentyfikowane „sodowe” szkła zabarwione były poprzez dodatek niebieskich rzymskich *tesserae* wykonanych ze szkła typu sodowo-wapniowo-krzemowego. Podwyższona zawartość antymonu (Sb) w tych szklach, ujemna korelacja pomiędzy  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  (ryc. 18; 19) oraz dodatnia korelacja zachodząca pomiędzy zawartością Sb i  $\text{Na}_2\text{O}$  oraz Sb i Co potwierdzają tę hipotezę (ryc. 20). Na ryc. 20 widoczne jest ponadto rozróżnienie szkieł z Saint Denis i Yorku pod względem zawartości Sb. Do ich produkcji użyto inne grupy *tesserae* (różne zawartości Sb i Co), co też zostało uwidocznione na wykresie<sup>23</sup>.

Zawartość Sb w szklach niebieskich gwałtownie spada od XII do XV w., kiedy jego stężenie sięga już tylko kilkudziesięciu ppm-ów. Ten spadek zawartości Sb

<sup>23</sup> Analizy rzymskich *tesserae* – niepublikowane badania I.C. Freestone’a.

(a także Na) wskazuje na praktykę wtórnego przetapiania zarówno rzymskich *tesserae*, których dostępność malała z czasem, jak i zapewne w późniejszym okresie – dwunastowiecznych „sodowych” szkieł niebieskich.

Na podstawie przekazu Teofila można spodziewać się znalezienia także szkieł o innych kolorach wytapianych przy użyciu rzymskich *tesserae*. Jak do tej pory jednak, tylko szkła niebieskie zostały zidentyfikowane.

## 5. PODSUMOWANIE

Średniowieczne witraże stanowią duże wyzwanie dla historyków i badaczy szkła. Rezultaty uzyskane w wyniku analizy ponad 900 fragmentów szkieł pochodzących z różnych okresów i miejsc pozwalają na zarysowanie co najmniej kilku obszarów badawczych, do tej pory mało rozpoznanych i tym samym wymagających dalszych intensywnych studiów. Rezultaty te wskazują na konieczność weryfikacji wielu opublikowanych już wyników.

Jednym z najważniejszych problemów jest rozstrzygnięcie, czy badane szkło stanowi oryginalny fragment w określonej kwaterze i oknie. To zagadnienie zostało omówione na przykładzie kwatery pochodzącej ze zbiorów muzealnych (Victoria & Albert Museum), do której materiał porównawczy jest bardzo ograniczony (lub go nie ma), oraz kwatery zachowanej na swoim miejscu w oknie (GEW – YM), jako element większego przedstawienia.

Analiza jedynie kilku pojedynczych próbek pobranych z określonej kwatery, co jest ogólnie przyjętą praktyką, nie wydaje się – w świetle uzyskanych wyników – wystarczająca do sformułowania charakterystyki szkła zastosowanego do jej wytworzenia. Konieczne wydaje się przeprowadzenie rozwarstwienia chronologicznego takiej kwatery i poddanie badaniom reprezentatywnej grupy szkieł.

Także w przypadku dużych założeń witrażowniczych (tu omówionych na przykładzie GEW) charakterystyka pojedynczego szkła pochodzącego z jednej kwatery nie musi być tożsama z charakterystyką szkieł wykorzystywanych przy konstrukcji całego okna.

Ważnym elementem badań barwnych szkieł witrażowych jest identyfikacja ich struktury. Dopiero znajomość mechanizmów powstawania barwy w powiązaniu z rozpoznaniem ich struktury pozwala na dokładną charakterystykę szkła. Skład chemiczny (z reguły badany jest skład pierwiastkowy) takich szkieł nie może być uśredniany, każda z wyodrębnionych warstw wymaga osobnego podejścia i indywidualnej analizy. Próba przeprowadzenia tego rodzaju postępowania badawczego została przedstawiona na przykładzie średniowiecznych szkieł czerwonych.

Większość średniowiecznych szkieł witrażowych należy do typu potasowo-wapniowo-krzemowego. Wyniki przeprowadzonych badań pokazały, że wśród oryginalnych szkieł średniowiecznych mogą występować też szkła typu sodowo-wapniowo-krzemowego. W chwili obecnej rozpoznane są jedynie dwunastowieczne niebieskie szkła tego rodzaju. W swoim traktacie Teofil wspomina jednak także o szklach innych kolorów produkowanych w ten sam sposób, z wykorzystaniem rzymskich *tesserae*.

Wreszcie, jednym z ważniejszych rezultatów omawianego projektu jest pokazanie, że badania sztuki witrażowniczej powinny uwzględniać w swoim zakresie badania materiałowe.

### *Podziękowania*

Omawiany projekt finansowany był przez Leverhulme Trust. Wiele osób współpracowało przy jego realizacji i wszystkim im w tym miejscu wyrażamy podziękowanie. Nie ma możliwości wyszczególnienia ich wszystkich, wymienione są więc tylko te instytucje i osoby, które były zaangażowane w największym stopniu w opracowanie zagadnień omawianych w tym artykule: The Dean and Chapter of York Minster, York Glaziers Trust, Victoria & Albert Museum, Dr. H. Oidtmann GmbH Glasmalerei Deutschland w Linnich, Sherrie Eatman, Terry Bloxham, dr Jan A. Hobot, Phil Parkes, Nick Teed, Fernando Cortes Pizano, dr Francisco Capel del Aguila oraz w Polsce – Elżbieta Gajewska-Prorok, Agnieszka Gola i Sławomir Oleszczuk. Z polskich instytucji, które udostępniły próbki szkła do badań, wymienić należy Muzeum Narodowe oraz Muzeum Architektury we Wrocławiu.

## WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

### Źródła

Teofil Prezbiter — *Diversarum Artium Schemata. Średniowieczny zbiór przepisów o sztukach rozmaitych*, przekład z języka łacińskiego i opracowanie S. Kobielus, Kraków 1998.

### Opracowania

Caviness M. H.

1977 *The early stained glass of Canterbury Cathedral. Circa 1175–1220. Chapter I, Method of study: Problems of restoration and the authenticity of medieval glass*, Princeton, N.J., s. 13–22.

1983 *Some aspects of nineteenth century stained glass restoration. Membra Disjecta et Collectanea; Some nineteenth-century practices*, [w:] *Crown in glory. A celebration of craftsmanship – Studies in stained glass*, P. Moore red., Norwich, s. 69–72.

Freestone I. C.

2014 *New light on medieval stained glass through scientific analysis*, „Glass Circle News”, t. 37, z. 2, s. 17–19.

Freestone I. C., Kunicki-Goldfinger J. J., Gilderdale-Scott H., Ayers T.

2010 *Multidisciplinary investigation of the windows of John Thornton, focusing on the Great East Window of York Minster*, [w:] *The art of collaboration: Stained-glass conservation in the twenty-first century*, M. B. Shepard, L. Pilosi, S. Strobl red., Turnhout, s. 151–158.

Freestone I. C., Price J., Cartwright C. R.

2009 *The batch: Its recognition and significance*, Annales du 17<sup>e</sup> Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, K. Janssens red., Antwerp, s. 130–135.

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”, t. 41, z. 1, s. 89–105.

- Paynter S., Dungworth D.  
 2011 *Archaeological evidence for glassworking. Guidelines for best practice*, Swindon.
- Price J., Freestone I. C., Cartwright C. R.  
 2005 *All in a day's work? The colourless cylindrical glass cups found at Stonea revisited*, [w:] *Image, craft and the classical world: Essays in honour of Donald Bailey and Catherine Johns*, N. Crummy red., Montagnac, s. 163–169.
- Sun S.-s., McDonough W. F.  
 1989 *Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes*, [w:] *Magmatism in the ocean basins*, A.D. Saunders, M.J. Norry red., Geological Society Special Publication, nr 42, Oxford–London–Edinburgh–Boston–Melbourne, s. 313–345.
- Wedepohl K. H.  
 2003 *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs*, Stuttgart.  
 2010 *The manufacture of medieval glass. Glassmaking in Europe between A.D. 500 and 1500*, [w:] D. Whitehouse, *Medieval glass for popes, princes, and peasants*, Corning, N.Y., s. 63–69.

JERZY J. KUNICKI-GOLDFINGER, IAN C. FREESTONE,  
 HEATHER GILDERDALE-SCOTT, TIM AYERS, IAIN MCDONALD

## ISSUES IN MEDIEVAL STAINED GLASS RESEARCH

### S u m m a r y

The authors discuss methodological issues concerning analyses of medieval stained glass, arising from the implementation of a project on the *Corrosion, composition and origins of medieval stained glass*, carried out at Cardiff University (Wales, UK) under the supervision of Prof. Ian C. Freestone in 2008–2011. The project was financed by the Leverhulme Trust. So far only three studies have been published (I.C. Freestone, J.J. Kunicki-Goldfinger, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2010; J.J. Kunicki-Goldfinger, I.C. Freestone, I. McDonald, J.A. Hobot, H. Gilderdale-Scott, T. Ayers 2014 and I.C. Freestone 2014). Most of the results are still being verified, studied and complemented within the frame of successive projects. The present study is not intended as a comprehensive review of stained glass research and does not review previous analyses, nor does it list all the relevant bibliography. Instead it takes up select issues connected directly with the project in question, which in the opinion of the authors may be of value to further scientific and historical studies of stained glass. The project was centered chiefly on the Great East Window in York Minster (York, UK) and other stained glass of John Thornton from Coventry. Many examples of stained glass from different periods and centers were analysed for comparative purposes, making altogether more than 900 glasses, from the 12<sup>th</sup> to the 16<sup>th</sup> c., from England, France, Germany, Holland and Spain. Elemental analyses of glass were carried out with SEM-EDS and LA ICP MS methods, although other techniques were also applied for specific purposes.

Three selected issues are discussed in detail in the present study. Modern perceptions and interpretations of medieval stained glass restored in the 19<sup>th</sup> c. are considered on the basis of a 12<sup>th</sup> c. panel from the Infancy Window in the cathedral of Saint Denis in France, now in the collection of the Victoria & Albert Museum in London (Figs 1; 2). The panel was restored substantially in the 19<sup>th</sup> c. Much new glass was introduced at the time of the restoration. Based solely on visual appearance, art historians distinguished the original, medieval glasses from the purported 19<sup>th</sup> c. ones. The results emerging from the current project have largely overturned the credibility of such distinctions. Many glasses hitherto considered as of 19<sup>th</sup> c. date proved to be medieval in origin, often inherently connected with the panel,

whereas many glasses considered as original turned out to be medieval, but not part of this particular panel. More than half the glasses were selected for examination. Observation of the surface and edges under high magnification led to the identification on many of the glasses, previously believed to be from the 19<sup>th</sup> c. with traces of mechanical cutting and polishing, and in some cases also of rounded edges (Figs 3; 4). Corrosive pitting invisible to the naked eye was also identified on the surface of many glasses, the pits filled with the products of glass corrosion and other residue (Figs 5; 6). Results of physicochemical analyses permitted a fairly certain separation of glasses into several groups, part of which represented 19<sup>th</sup> c. glass. Original 12<sup>th</sup> c. and other medieval glasses, later introduced into the panel, were also distinguished. Most of the examined medieval glasses represented a potash–lime–silica type with high content of  $P_2O_5$  and MgO, respectively 1.6–6.8% and 2.5–6.7%.  $SiO_2$  content varied in the range 46–62%, CaO 10–23%,  $K_2O$  7–22%. Six medieval blue fragments turned out to belong to the soda–lime–silica type. The results of trace element analyses permitted further distinction of three main groups of glasses, based chiefly on a different origin of the sand (determined by trace element geochemistry) – Fig. 7.

Identification of the technological and chemical types of glass cut originally for the production of single panels (or windows) is the next issue briefly taken up in the present study. The methodology of examining a single medieval panel preserved in a window was discussed through the example of a panel with a representation of Christ as Judge (no. 2e) from the Great East Window (1405–1408). All the medieval glasses in this panel represented the potash–lime–silica type. Coloured glasses contained less than 5% MgO and more than 21% CaO, whereas white glasses contained respectively about 7% and 15% of these oxides. Since the differences in alkali content (chiefly  $K_2O$ ) and CaO were not sufficiently evident to divide the glasses into LLHA and HLLA types, MgO and CaO content were taken into consideration as they differentiate the two groups very well: LLHM (low lime high magnesium) and HLLM (high lime low magnesium). Coloured and white glasses must have been melted using different ashes, thus confirming the theory of different places of production. The results of analyses of elements inherent to the sand used in the technological process have also confirmed this hypothesis (Fig. 8).

The analysis of many different variables permits glasses from different panels to be differentiated based on the idea that the panels were made separately, one after the other or in short series, in keeping with the sequence of installing them in the window. The homogeneity of glass fragments used in producing a single panel is extremely important from the point of view of interpretation of the results of analyses (Fig. 9). When the number of panels grew and so did the time needed to make them, procuring the same glass-making materials from the same source seems improbable. The results of analyses of selected GEW panels (Figs 9; 10) confirmed the hypothesis. Panels were surely made in a sequence reflecting their mounting in the window, starting from the lower row and proceeding up to the tracery. The difference in the chemical composition of glasses in the lower panels (2b, 2e) compared to those produced later in the sequence (2j, 8e, 11e) was evident. Panel 2h was an intermediate one, the glass used in its making being from the previous batch as well as from a new one with slightly different chemical composition. The difference is clear, for example, in the content of  $Na_2O$  between most glasses used in the first panels (> 2,4%) and most glasses used later (< 2,2%) – Fig. 11.

The analysis of glasses from many different windows of the same building raises further issues. The chemical composition of glasses from different periods, as was the case in York Minster (glasses from the 12<sup>th</sup> to the 15<sup>th</sup> c. were subjected to examination), appears to be substantially different. Moreover, in many periods the white glasses are clearly distinguished from coloured glasses in this respect (Fig. 12).

Coloured glasses constitute the third issue discussed in the study. Medieval coloured glasses are characterized frequently by a complex multi-layered structure (Fig. 13). Particular layers may have a different colour and the end effect in the window may be different. The elemental composition of particular layers can be different. The issue of research on such complex structures was discussed with respect to the red glasses. Medieval stained glasses of red colour are multilayered without exception. Two basic structures, identified as types A and B, were distinguished. Type A was typical of the period from the 12<sup>th</sup> to the 14<sup>th</sup> c., whereas type B probably appeared in the 14<sup>th</sup> c. The structure of glasses of type A (Fig. 14) comprises alternate layers of white glass and layers of the same glass enriched with compounds (or alloys) of copper. Red appears at the interface of the two layers, within the layer that

was originally not enriched with copper. This phenomenon is the effect of the diffusion of Cu ions from the glass enriched with Cu and melted in a more oxidized atmosphere to glass not containing added Cu and melted in a more reduced atmosphere (Fig. 16). Particles (nanoparticles) of metallic copper are the result of processes of diffusion and reduction of copper ions (Fig. 15). The electron comes from  $\text{Fe}^{2+}$ . The red colour is due to copper particles, which have reached a set size, being displaced at appropriate distances from one another, the copper concentration being sufficiently high and the chemical composition of the glass in which these particles are suspended being appropriate. The thickness of a single red layer was usually about 1 micron. In glass of type A the number of coloured layers reaches several dozen and more. In glass of type B the structure typically comprises just two or three layers (type B-2 or B-3 respectively), very close to modern flashed red glass (Fig. 17). In technological terms, however, medieval glass of type B is substantially different from modern glass, among other reasons because tin has no role in making the colour red. Unlike type A, the red layer in the structure of type B was a single thicker layer to which compounds of Cu were added.

The last issue is 12<sup>th</sup> c. blue glass of the soda–lime–silica type, which was coloured with cobalt (Fig. 18). These glasses were produced by adding to potassium glass Roman blue *tesserae* made of sodium glass (Fig. 19). The raised content of Sb and the correlation between Sb and Co content (Fig. 20), Sb and Na, and Na and K confirm this theory. One may expect, based on the report of Theophilus, that glasses of other colours were melted with the addition of Roman *tesserae*.

*Translated by Iwona Zych*

Adresy Autorów:

Dr Jerzy J. Kunicki-Goldfinger  
Laboratorium Badań Materiałowych  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej  
ul. Dorodna 16  
03-195 Warszawa  
jkunicki@wp.pl

Prof. Ian C. Freestone  
Institute of Archaeology, UCL  
31-34 Gordon Square  
London WC1H 0PY, UK

Dr. Heather Gilderdale-Scott  
Dr. Tim Ayers  
Department of History of Art  
University of York  
Heslington, York YO10 5DD, UK

Dr. Iain McDonald  
School of Earth and Ocean Sciences  
Cardiff University, Main Building, Park Place  
Cardiff CF10 3YE, Wales, UK