

VIII. KEMIJSKA ANALIZA

Nikolina Topić, Iva Bogdanović Radović,
Stjepko Fazinić, Žiga Šmit

U prošlosti nije proveden velik broj analiza srednjovjekovnog i novovjekovnog stakla pronađenog u arheološkim istraživanjima na dubrovačkom području. No, u svjetskim okvirima, kemijsko analiziranje stakla postalo je vrlo razvijeno područje istraživanja. Svrha ovih analiza je dobiti elementni sastav uzoraka koji pomaže identificirati produkcije stakla. Značajno je dobiti sastave stakala koji bi otkrili uvozne produkcije, a osobito one koji bi uputili na identifikaciju dubrovačkog stakla. Ti rezultati također se mogu primijeniti na područje Sredozemlja i balkanskog zaleđa kamo je Dubrovnik izvezio svoje staklo. Na temelju arhivskih podataka i arheoloških nalaza znamo da je staklo koje se je proizvodilo u Gradu bilo nalik venecijanskome, zbog čega ponekad te proizvode nije jednostavno razlikovati na prvi pogled. No, kemijski sastav stakla može nam otkriti specifičnosti koje su odlika neke radionice ili područja te pomoći pri njihovoj identifikaciji.

U ovom radu obuhvaćeni su tipološki, kronološki i provenijencijski reprezentativni ulomci stakla. Analizirani uzorci¹⁴⁷⁰ obuhvaćaju period od 10./12. do 18. st., a pronađeni su u arheološkim istraživanjima u Dubrovniku i na dubrovačkom području. Ovdje je predstavljena i veća skupina ulomaka sa šireg područja jadranskog zaleđa i zapadnog Balkana, datirana od druge polovice 14. st. do početka 15. st. Cilj analiza bio je odrediti kemijske karakteristike odabranih nalaza stakla iz tih razdoblja. U kasnom srednjem i ranom novom vijeku Dubrovnik je imao vrlo široke trgovačke kontakte diljem Mediterana. Staklo se u to vrijeme uglavnom uvozilo iz Italije, no ovdje je zastupljena i manja skupina nalaza koja potječe iz bizantskih radionica i staklarskih središta u islamskim zemljama, te iz zapadnoeuropskih središta. Budući da su u literaturi vrlo rijetki podaci o analizama stakla u dubrovačkoj i općenito istočnojadranskoj regiji, cilj je također potaknuti buduće

opsežnije istraživanje da bi se postigao širi uvid u raznolikost dubrovačkog stakla i njegov istraživački potencijal.

Za područje istočne jadranske obale i balkanskog zaleđa do sada su izvršene analize za manje skupine nalaza s nekoliko lokaliteta. No, ističe se staklo iz brodoloma kod Gnalića koje je analizirano u većem opsegu.¹⁴⁷¹

Među dubrovačkim analiziranim staklima, izrađenima različitim tehnološkim procesima, zastupljene su različite funkcionalne skupine (posude, svjetiljke, prozori, perlice). Nalazi su raznolikog porijekla i tipologije. Identificirano je nekoliko osnovnih grupa po izvorima alkalija koje su proizvedene različitim tehnologijama: natronsko staklo, staklo s halofitskim biljnim pepelom (bogato sodom i od mješovitog biljnog pepela), staklo s pepelom kopnenih biljki (od drva, paprati). Najbrojnija su stakla koja u svom sastavu imaju pepeo halofitskih biljki.

Arhivski dokumenti također svjedoče o različitim sirovinama koje su dospijevale u Dubrovnik, a mogle su biti korištene u proizvodnji stakla.¹⁴⁷² Tome su pridonijeli jaki trgovački kontakti Dubrovnika s ostalim mediteranskim zemljama kroz stoljeća. Moguće je da je jedan dio nalaza izrađen u Dubrovniku. Arhivski dokumenti spominju tipove posuda koje su se proizvodile u Dubrovniku, a služile su za svakodnevnu upotrebu. Navedene su čaše (*bichieri, moioli, coppe*), boce u obliku tikve (*zuche*), boce s dugim vratom (*gastare*), vrčevi (*bochalì*), svjetiljke (*lampe de vitro*).¹⁴⁷³ Boce su navedene pod nazivom *fijala*, dok se termini *ciatos* i *christolinis* koriste za čaše.¹⁴⁷⁴ Zapisano je da se muranski majstor Johannes Tambarlinus početkom 16. st. obavezao da će u Dubrovniku proizvoditi kristalno (*vetro cristallino*) i obično staklo, a da će predmeti biti izrađeni po uzoru na venecijanske. Radio je ukrašene i neukrašene ingastare, čaše bez ukrasa (*gotti*), čaše s aplikacijama u obliku kapljica (*gotti gropolosi*), čaše na stal-

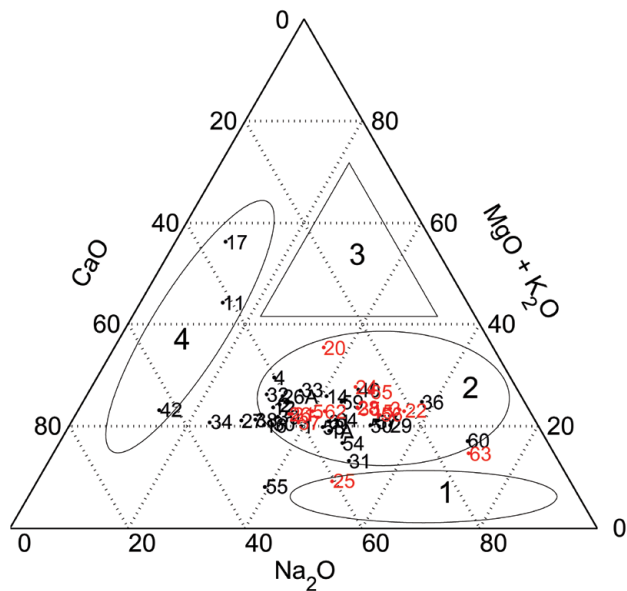
¹⁴⁷⁰ Rezultati analiza posuda, svjetiljki i perli publicirani su u časopisima *Archaeometry* (N. TOPIĆ ET AL. 2016, 574-592) i *Archaeological and Anthropological Sciences* (N. TOPIĆ ET AL. 2019a), dok su analize *ocula* predstavljene u *Annales du 19e Congrès de l'AIHV (Association Internationale pour l'Histoire du Verre)*, Piran, (N. TOPIĆ 2015a, 492-494).

¹⁴⁷¹ C. JACKSON 2006.

¹⁴⁷² V. HAN 1976; V. HAN 1979b.

¹⁴⁷³ V. HAN 1975a, 125.

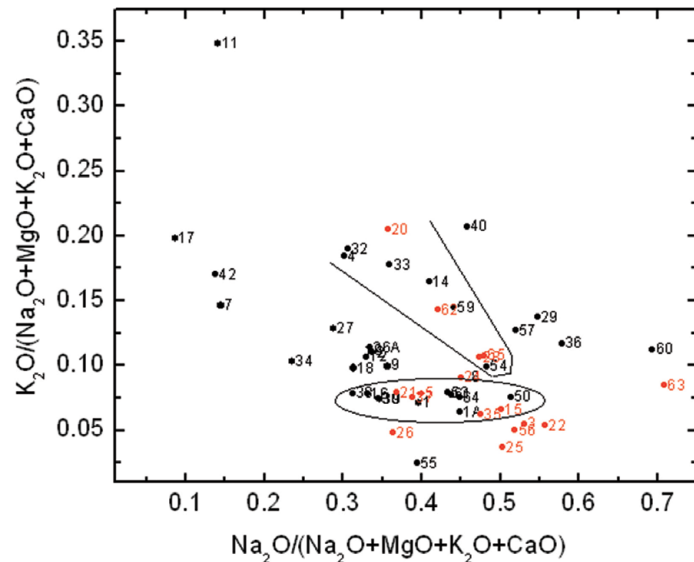
¹⁴⁷⁴ V. HAN 1977a, 132.



Sl. 150. Ternarni graf (N. Topić et al. 2016, Fig. 2; Nikola Marković, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)

ku, kupe, *tažže*, soljenke (*salieri*), male vrčeve, *zucche* / *zucche doppie*.¹⁴⁷⁵ Pronađeni su mnogi od navedenih tipova posuda (boce ingastare, čaše, čaše na stalku, *tažže*, vrčevi, svjetiljke). Također je zastupljeno kružno prozorsko staklo – *oculi*, za koje postoji više navoda u dubrovačkom arhivu (*oculus*, *ogio*, *logio*, *oziza de vitro*).¹⁴⁷⁶

Analizirani uzorci tipološki predstavljaju posude (čaše, čaše na stalku, boce, ingastare, vrčeve, zdjele), svjetiljke, prozore (*oculi*, vitraji) i perle. Iz Dubrovnika i s dubrovačkog područja analizirani su: 41 uzorak posuda, 3 uzorka svjetiljki, 6 fragmenata prozorskog stakla (5 kružnih i jedan ulomak vitraja), 2 perle i 1 fragment staklaste drozge (Sl. 150-159; Tablice 28-36). Od toga je 37 uzoraka analizirano PIXE spektroskopijom, a 16 uzoraka kombiniranom PIXE/PIGE metodom¹⁴⁷⁷ (Protonima inducirana emisija rendgenskog zračenja – *Proton Induced X-ray Emission* – PIXE i Česticama inducirana emisija gama zračenja – *Particle (Proton) Induced Gamma-ray Emission* – PIGE), čime je dobiven elementni sastav uzoraka.¹⁴⁷⁸ Te metode nisu kombinirane za sve uzorke jer su neki bili premali da bi se na njima mo-



Sl. 151. Graf $K_2O/(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)$ vs. $Na_2O/(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)$ (N. Topić et al. 2016, Fig. 3; Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)

gla provesti i PIGE analiza. PIXE/PIGE metoda otkrila je nekoliko kompozicijskih skupina: natronsko staklo (*natron glass* / *mineral silica-soda-lime glass*), staklo od pepela halofit-skih (morskih) biljki (*plant ash glass* / *vegetable silica-soda-lime glass*) i staklo od pepela kopnenih biljki (kalijevo staklo) (*potash glass* / *forest glass*).¹⁴⁷⁹ Rezultati analiza svjedoče da se u Dubrovniku stoljećima koristilo staklo izrađeno od različitih agensa (*flux agents*). Primijenjene su nedestruktivne metode koje se koriste u arheologiji i drugim znanostima kao pomoć pri određivanju porijekla, datacije i sličnih podataka. Izvršena je usporedba dobivenih rezultata s već objavljenim analizama sličnog materijala. No, neki uzorci nemaju adekvatne analogije, a njihovo porijeklo nije dovoljno jasno.

PIXE/PIGE metodom također je analizirano 129 uzoraka (Sl. 160-161) posuda (uglavnom čaša) s područja zapadnog Balkana (Bosna do Bobovca) i istočnoga jadranskog zaleđa (od Zadra do Dubrovnika). Tim analizama se dobila bliža predodžba o karakteristikama kasnosrednjovjekovnog stakla korištenog u široj regiji.¹⁴⁸⁰ Istraživanje je po-

¹⁴⁷⁵ V. HAN 1971b, 216-221.

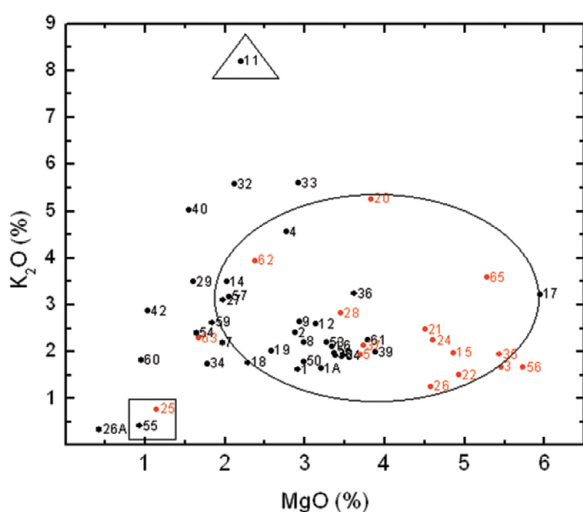
¹⁴⁷⁶ V. HAN 1971a, 56; N. TOPIĆ ET AL. 2016, 576.

¹⁴⁷⁷ Brojevi uzoraka analizirani PIXE-PIGE metodom ne navode se u neprekinutom slijedu jer su izostavljeni oni uzorci za koje je provedena samo rendgenska difrakcijska analiza (*Powder X-Ray Diffraction* – PXRD). PXRD je pokazala da su uzorci amorfne strukture, osim što je u pojedinim staklima zabilježen manji postotak kristalinične faze, te u jednom uzorku veća kristaliničnost.

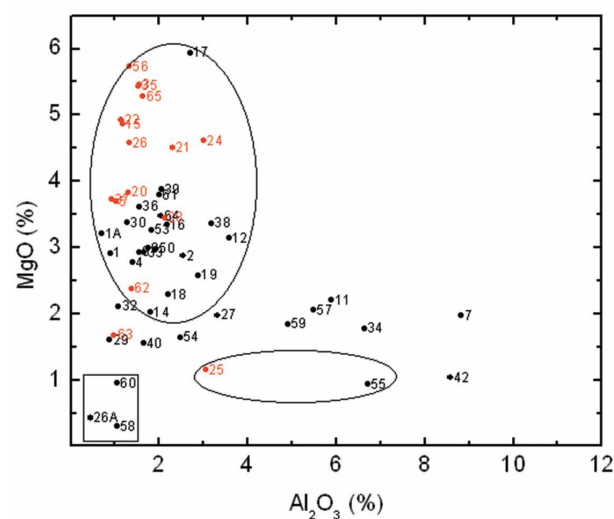
¹⁴⁷⁸ V. DESNICA 2012, 42-44.

¹⁴⁷⁹ Termine *natron glass*, *plant ash glass* i *potash glass* donosi R. H. BRILL 1992, 16. Termine *mineral silica-soda-lime glass* i *vegetable silica-soda-lime glass* navode S. CAGNO ET AL. (2012a, 1540-1541), a preuzimaju ih od B. Gratuze (Etude des perles protohistoriques en verre du tumulus de Courtesoult (Haute-Saône); IRAMAT, CNRS (Le Centre national de la recherche scientifique, Orléans, 2004.). Termin *forest glass* / *Wald glas* upotrebljava se za stakla nastala u zapadnoeuropskim radionicama (R. LIEFKES 1997, 58; M. S. TITE ET AL. 2006, 1285). Termin *mixed-alkali plant ash* donose M. S. TITE ET AL. 2006, 1284-1285.

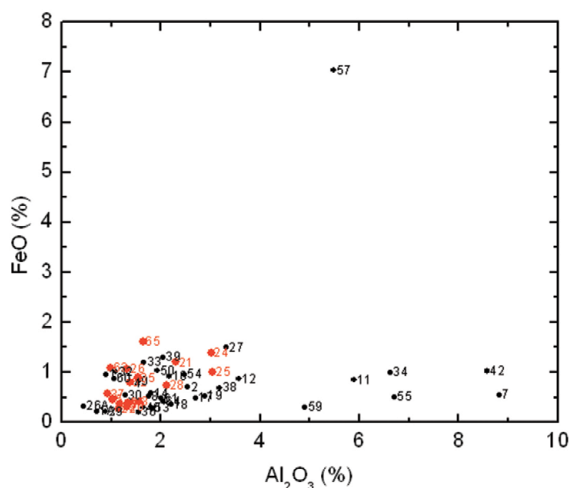
¹⁴⁸⁰ Analize stakla PIXE i PIGE metodama izvršene su na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu i na Institutu Jožef Stefan u Ljubljani.



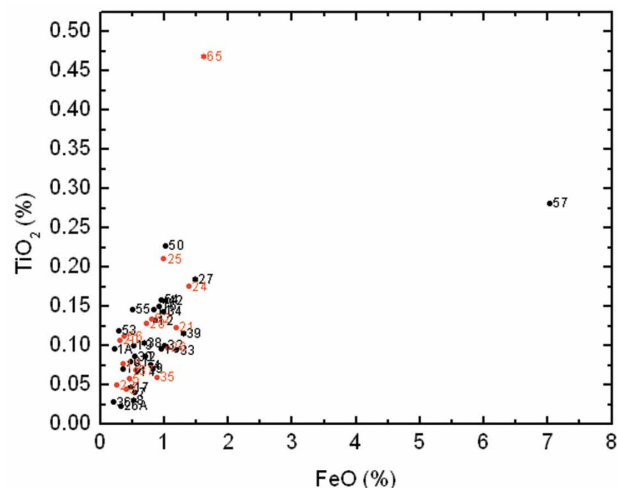
Sl. 152. Graf K₂O vs. MgO (N. Topić et al. 2016, Fig. 4; Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)



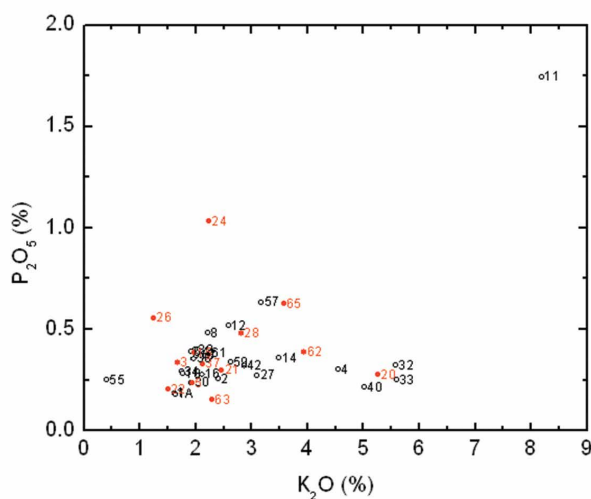
Sl. 153. Graf MgO vs. Al₂O₃ (N. Topić et al. 2016, Fig. 5; Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)



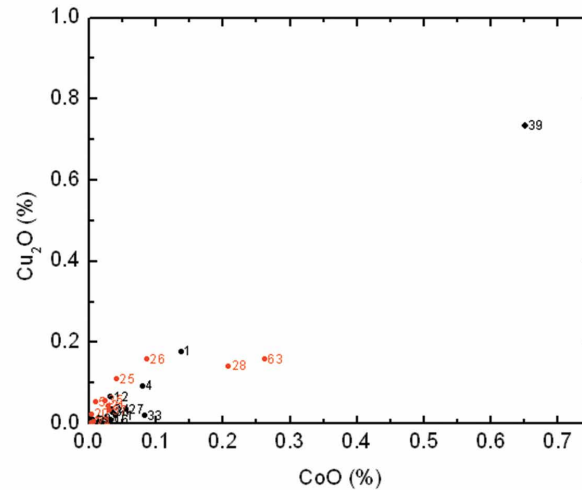
Sl. 154. Graf FeO vs. Al₂O₃ (Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)



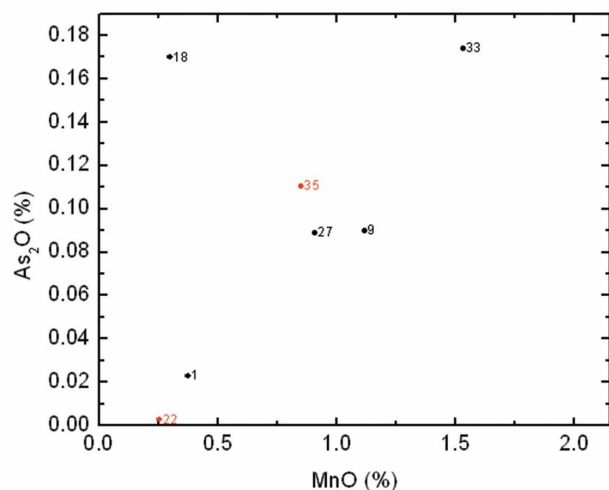
Sl. 155. Graf TiO₂ vs. FeO (Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)



Sl. 156. Graf P₂O₅ vs. K₂O (Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)



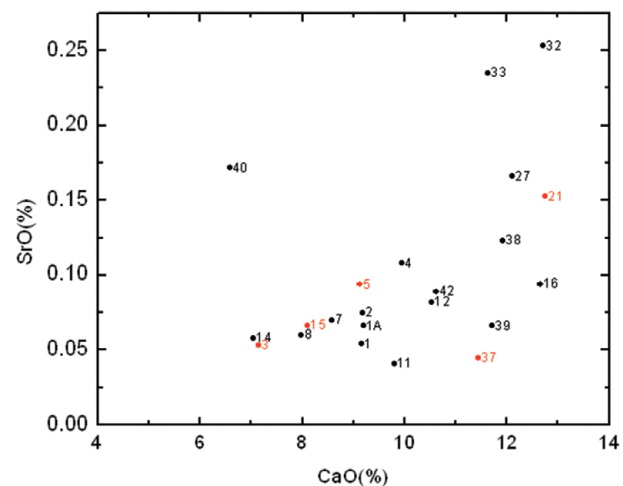
Sl. 157. Graf Cu₂O vs. CoO (Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)



Sl. 158. Graf As₂O vs. MnO (Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)

kazalo da se radi o staklu dobivenom od pepela halofitskih (morskih) biljki (*plant ash glass / vegetable silica-soda-lime glass*), karakterističnoga za venecijansku produkciju.

Sodom bogat pepeo iz halofitskih biljki bio je korišten u 4. tisućljeću pr. Kr. u Egiptu i na Bliskom Istoku za proizvodnju glazura na malim predmetima, izrađenima od različitih materijala. Biljni pepeo upotrebljavan je u tehnologiji izrade stakla sredinom 2. tisućljeća pr. Kr. No, u istom periodu je mješoviti alkalijski biljni pepeo (*mixed-alkali plant ash*) bio u upotrebi na Kreti za proizvodnju fajanse. U kasnom brončanom dobu mješoviti alkalijski biljni pepeo također je bio u upotrebi u zapadnoeuropskoj produkciji stakla. Soda od biljnog pepela bila je zamijenjena natronom, koji se dobivao iz Wadi Natruna u Egiptu. Ta promjena u tehnologiji stakla dogodila se u prvom tisućljeću pr. Kr, a natronska stakla počela su se proizvoditi na Levantu i u Egiptu. Isti agens upotrebljavao se i u rimskom periodu kada je natronsko staklo preneseno u Europu.¹⁴⁸¹ Upotrebljavan je sve do ranoga srednjeg vijeka (9. st.), kada je započela proizvodnja stakla od biljnog pepela.¹⁴⁸² No, natron nije odmah nestao,



Sl. 159. Sl. 78. Graf SrO vs. CaO (Iva Bogdanović Radović, Stjepko Fazinić, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)

nego se nastavio upotrebljavati još neko vrijeme,¹⁴⁸³ kao što je to bilo u radionicama na Levantu (Apollonia-Arsuf, Ramla)¹⁴⁸⁴ i u Maloj Aziji (Pergam) do kasnosrednjovjekovnog perioda.¹⁴⁸⁵ Biljni pepeo kao sirovina za izradu stakla vjerojatno je bio u upotrebi u zapadnoeuropskim zemljama od 9. st.¹⁴⁸⁶ Ranosrednjovjekovni nalazi stakla iz Toskane (San Genasio) najraniji su nalazi stakla izrađenog od biljnog pepela u Italiji, no još nije dokazano jesu li ta stakla proizvedena u Toskani ili su uvezena s Levanta.¹⁴⁸⁷

Sastojci ranih stakala su soda, vapno i silicij. Na Levantu su te tri komponente uglavnom dobivene iz dva sastojka: natrona (sode) i pijeska koji sadrži fragmente školjki (iz čega se dobiva silicij i vapno); ili pepela dobivenog od halofitskih biljki (iz čega se dobiva soda i vapno) i pijeska bez kalcija ili smrvljenog kvarcita (silicij).¹⁴⁸⁸ Dakle, dvije su glavne vrste natrijevog silikatnog stakla: mogu biti izrađene od natrona, prirodnog oblika sode koji postoji u Egiptu, ili od sode dobivene spaljivanjem određenih obalnih ili pustinskih biljki. Prema udjelima sljedećih nečistoća u staklu: K₂O, MgO i Al₂O₃, razlikuju se natronsko (mineralno, prirodno) i sodno (nastalo od pepela

¹⁴⁸¹ M. S. TITE *ET AL.* 2006, 1284-1285. Natron je mineral koji se dobivao iz Wādi el-Natrūna. To područje sastoji se od niza jezera bogatih solju i natronom smještenih između Kaira i Aleksandrije. Taj mineral je transportiran morem iz Aleksandrije (D. WHITEHOUSE 2002, 193.).

¹⁴⁸² D. Whitehouse pretpostavlja da se natron u 9. st. na neko vrijeme prestao koristiti jer je Egipat bio u građanskom ratu u periodu od 811.-832. Tada su glavnu luku Aleksandriju 11 godina okupirali andaluzijski pobunjenici, pa je vjerojatno da neko vrijeme staklari izvan Egipta nisu bili u mogućnosti nabavljati natron. Da bi ostali u poslu, počeli su koristiti biljni pepeo i pijesak bez kalcija ili smrvljeni kvarcit (D. WHITEHOUSE 2002, 194, 196). Egipatski staklari počinju upotrebljavati biljni pepeo između 968.-969. (D. WHITEHOUSE 2002, 196).

¹⁴⁸³ S. CAGNO *ET AL.* 2012a, 1540-1541.

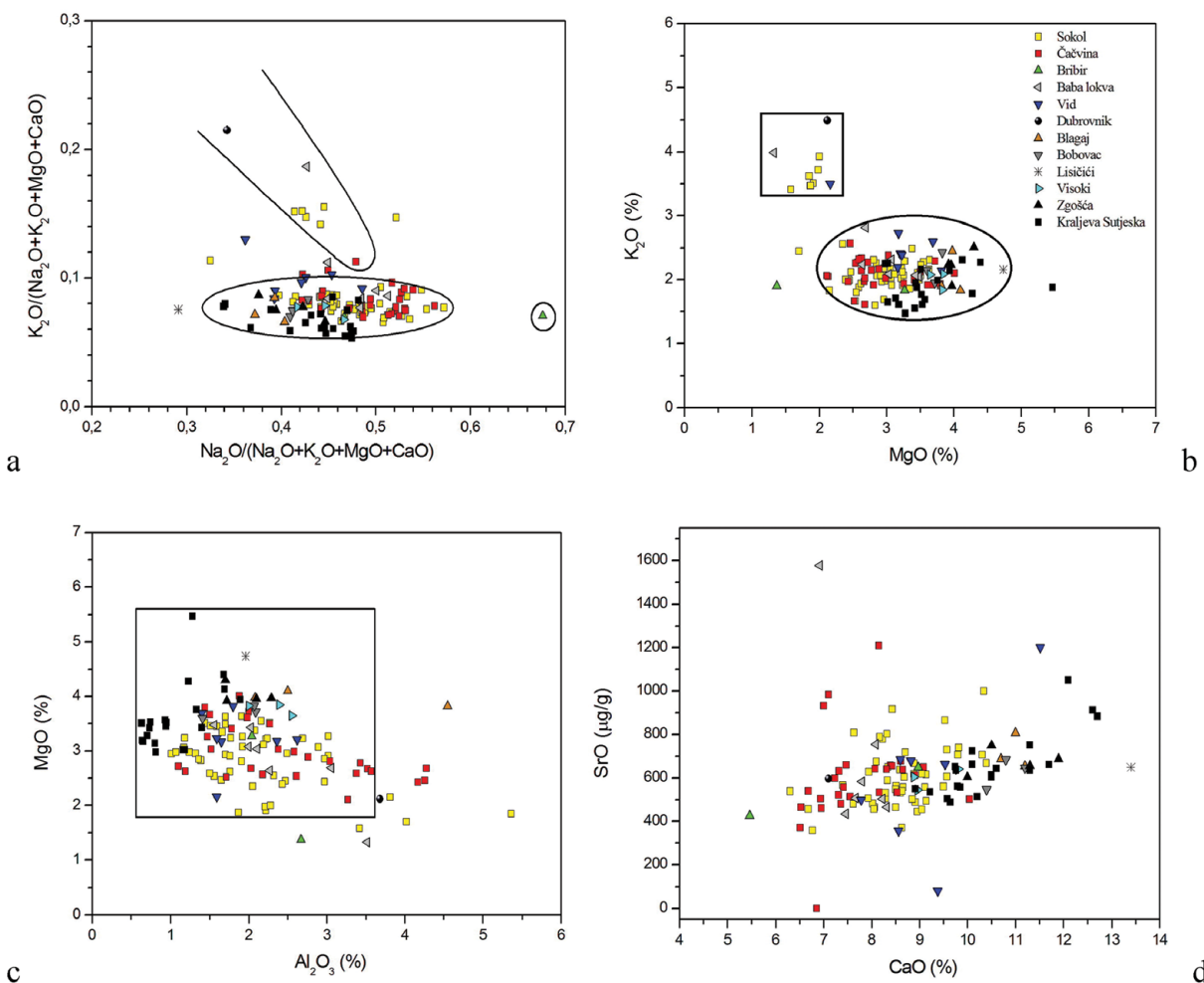
¹⁴⁸⁴ O. TAL *ET AL.* 2004; O. TAL *ET AL.* 2008; I. C. FREESTONE *ET AL.* 2008.

¹⁴⁸⁵ N. SCHIBILLE 2011.

¹⁴⁸⁶ A. ZUCCHIATTI *ET AL.* 2007, 309.

¹⁴⁸⁷ S. CAGNO *ET AL.* 2012a, 1544, 1548.

¹⁴⁸⁸ D. WHITEHOUSE 2002, 193.



Sl. 160 a) Graf $K_2O/(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)$ vs. $Na_2O/(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)$ (prema I. De Raedt 2001); b) graf K_2O vs. MgO ; c) graf MgO vs. Al_2O_3 ; d) graf SrO vs. CaO (N. Topić et al. 2019, Fig. 3; Ž. Šmit, Institut Jožef Stefan, Ljubljana)

biljki) staklo. Kad su udjeli oksida kalija i magnezija oko 1,5% ili manji te udio aluminija od 2,5-3,5% možemo pretpostaviti da se radi o staklu koje sadrži natron. Udjeli kalija oko 2,5%, magnezija od 2,5-6/7%, te dosta promjenjivi udjeli aluminija ukazuju na sodu dobivenu od biljnog pepela.¹⁴⁸⁹

Analizirani nalazi potječu s različitih lokaliteta. Iz istraživanja crkve sv. Stjepana zastupljene su posude, svjetiljka i kružno prozorsko staklo. Nalazi se datiraju od 10./12. do 17. st., a nađeni su u sondama 2 i 3. U sondi 2, u grobu 8, nađeno je više fragmenata stakla među otpadom kojim je zasuta višekratno korištena kosturnica, pa staklo iz tog razloga nije bilo moguće preciznije datirati. Njihove ornamentalne karakteristike ukazuju na period 14.-16. st. U sondi 3, u predromaničkom i romaničkom sloju, nađen je manji broj fragmenata stakla iz zrelog srednjovjekovnog perioda (10.-12. st.).

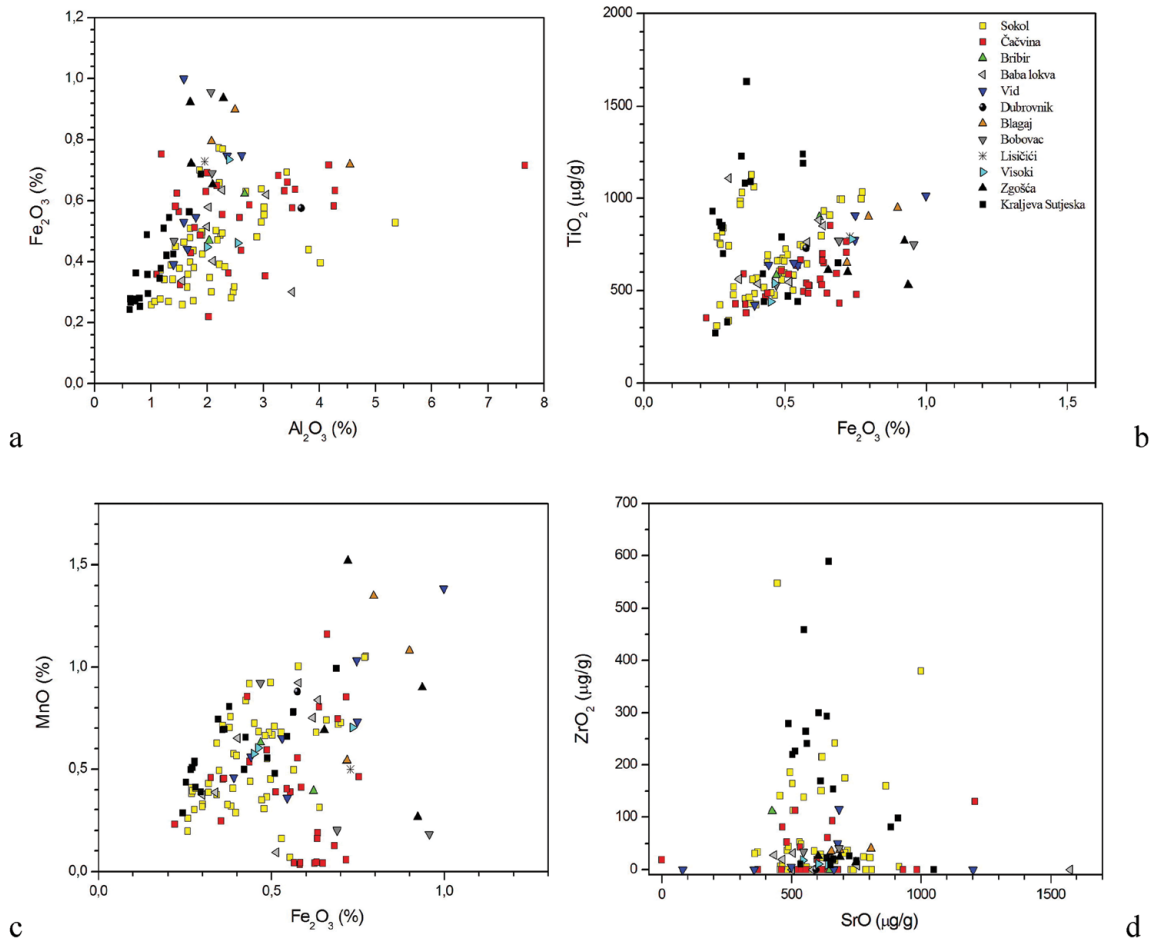
Velik broj analiziranih uzoraka pronađen je u istraživanju samostana sv. Marije od Kaštela u Dubrovniku. Lokalitet je dao iznimno veliku količinu nalaza stakla, među

kojima su najviše zastupljeni ranonovovjekovni ulomci koji imaju karakteristike venecijanskog stakla. Osim posuda, svjetiljke i prozorskog stakla (*oculi*), analizirane su i perle od neprozirnog stakla te mala, ali zanimljiva skupina nalaza koja potječe iz islamskih zemalja.

Brojna skupina uzoraka za koje su izvršene analize, pronađena je u istraživanju utvrde Sokola u Konavlima. Analizirani su ulomci različitih posuda pronađenih u kasnosrednjovjekovnom / novovjekovnom sloju oko utvrde i u cisterni smještenoj unutar nje.

Slijedi nekoliko lokaliteta s kojih je analiziran manji broj nalaza. Dva uzorka su iz istraživanja samostana sv. Marije na Mljetu. Ovaj lokalitet ističe se po većem broju nalaza prozorskog stakla pronađenoga u kasnosrednjovjekovnom / ranonovovjekovnom sloju. Analizirani su ulomak *oculusa* i fragment poligonalnog prozorskog stakla. Analizirano je i kružno prozorsko staklo iz katedrale sv. Vlaha u Stonu. Na području nekadašnje ljevaonice na SZ uglu jezgre Dubrovnika nađeni su kasnosrednjovjekovni i novovjekovni ulomci

¹⁴⁸⁹ R. H. BRILL 2001, 27-28.



Sl. 161 a) Graf Fe_2O_3 vs. Al_2O_3 ; b) graf TiO_2 vs. Fe_2O_3 ; c) graf MnO vs. Fe_2O_3 ; d) graf ZrO_2 vs. SrO (N. Topić et al. 2019, Fig. 4; Ž. Šmit, Institut Jožef Stefan, Ljubljana)

stakla. Analizirani su uzorci posude (nađen u najstarijem sloju funkcioniranja ljevaonice) i fragment staklaste drozge koji odudara od ostalih nalaza (pronađen je na dijelu lokaliteta koji je služio kao spremište ljevačkog pijeska, a pripada ranom novom vijeku).

Arheološki slojevi na navedenim lokalitetima ponekad su izmiješani zbog učestalih potresa u prošlosti na dubrovačkom području. Sadrže materijal iz različitih perioda, što otežava datiranje. No, stratigrafija nije uvijek sasvim poremećena, pa je nalaze ponekad moguće i stratigrafski datirati. Za kronološku interpretaciju korišten je i analogni objavljeni materijal. Analize su također doprinijele interpretaciji kronologije nalaza na temelju sastava.

Također su analizirani uzorci posuda (osobito čaše s apliciranim nitima i rebrima izrađenim u kalupu, te čaše s apliciranim kapljicama) vrlo sličnih karakteristika s područja zapadnog Balkana (Bosna do Bobovca) i jadranskog zaleđa (dalmatinsko zaleđe između Zadra i Dubrovnika, te Hercegovina) (Sl. 160-161). Obuhvaćeno je 129 uzoraka stakla s 12 lokaliteta iz BiH i Dalmacije pronađenih u istraživanjima provedenim od 1949. do 2016. godine.

Uzorci su bezbojni te raznovrsnih prozirnih i nepro-

zirnih boja. Fragmenti posuda čine najveći dio nalaza i tipološki su raznovrsni. Osim stijenki, analizirano je i nekoliko aplikacija (niti, trake, kapljice). U manjem broju analizirane su svjetiljke, perle i prozorska stakla.

Nalazi su oprani kemijskim alkoholom i destiliranom vodom te su mehanički očišćeni prije provedbe analiza. Uzorci su različitih veličina i variraju od ~1 mm do ~2,5 cm.

Prije početka tumačenja rezultata dobivenih kombiniranom PIXE-PIGE metodom slijedi objašnjenje njihovih osnovnih principa.

PIXE – Protonima Inducirana Emisija X-zračenja analitička je metoda u kojoj se protonima izbacuju elektroni iz unutarnjih ljuski atoma. Nastala šupljina se u vrlo kratkom vremenu popunjava elektronima iz više ljuske te pritom dolazi do emisije karakterističnog x-zračenja. Na taj način možemo odrediti postojanje i koncentracije elemenata u uzorku od natrija do olova (od $Z=11$ do $Z=82$). PIXE mjerenja napravljena su na Institutu Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu korištenjem 2 MeV protona dobivenih iz Tandetron akceleratora, dok je nešto manji broj uzoraka stakla analiziran na Institutu Jožef Stefan (IJS) u Ljubljani s protonima energije 3 MeV. Veći uzorci mjereni su snopom

protona dijametra 3 mm, a u slučaju vrlo malih uzoraka, korišten je snop protona fokusiran na mikronske dimenzije na ionskoj mikroprobi. Kod mjerenja s milimetarskim snopom korištena su dva detektora x-zračenja: (i) tzv. SDD pozicioniran pod kutem od 150° u odnosu na smjer protona za detekciju x-zračenja nižih energija (odnosno za detekciju lakših elemenata); (ii) tzv. Si(Li) detektor smješten pod kutom od 145° u odnosu na smjer protona za detekciju x-zračenja viših energija (odnosno za identifikaciju težih elemenata). Kod mjerenja na mikroprobi korišten je samo jedan detektor za cijelo područje x-zračenja (PGT Si(Li)). U oba slučaja (PIXE sa širokim ili mikronskim snopom) istovremeno su detektirani svi elementi od Na i teži a koji su prisutni u uzorku u masenim koncentracijama većim od nekoliko ppm. Dok su mjerenja na IRB-u izvedena na uzorcima u vakuumu, mjerenja na IJS izvedena su sa protonskim snopom i uzorcima u zraku.

Zbog vrlo niskih energija pripadnog karakterističnog x-zračenja, informacija o koncentracijama lakih elemenata Na, Mg i Al dolazi samo iz područja blizu površine uzorka. Zbog moguće korozije stakla ili zagađenja površine moguće je da koncentracije elemenata pri površini odstupaju od koncentracija u većim dubinama. Zbog toga PIXE analiza (kao i svaka druga metoda bazirana na mjerenju x-zračenja kao XRF ili SEM-EDS) lakih elemenata može rezultirati s netočnim rezultatima. U takvim je slučajevima potrebno kombinirati PIXE metodu s PIGE metodom (Protonima Inducirana Emisija x-zračenja) kod koje se koncentracije elemenata kao što su Mg, Na ili Al mogu odrediti iz intenziteta karakterističnog gama zračenja tih elemenata. Zračenje je puno viših energija i zato dolazi iz puno većih dubina uzorka. Sveukupno je PIGE metodom mjereno 111 uzoraka u Zagrebu i 30 u Ljubljani. Spektar gama zračenja detektiran je 40% HPGe detektorom. Za detekciju gama zraka iz Na povoljna je energija protona 2 MeV, a za detekciju gama zraka iz Mg i Al potrebna je nešto veća energija od 3 MeV. Kod svih mjerenja struja ulaznih protona bila je nekoliko nA da bi se spriječilo oštećenje uzoraka. Za detekciju Na korištena je 440 keV linija, za Mg 585 keV linija, a za Al 844 keV linija. Koncentracije tih elemenata u staklu određene su usporedbom intenziteta karakterističnog γ -zračenja u uzorcima prema onima standarda stakla NIST 620 soda-lime. PIGE rezultati za Na, Mg i Al kombinirani su s PIXE rezultatima da bi se dobile konačne koncentracije za te elemente.

1. REZULTATI ANALIZE STAKLA KOMBINIRANIM METODAMA: PROTONIMA INDUCIRANA EMISIJA X-ZRAČENJA (PROTON INDUCED X-RAY EMISSION - PIXE) / ČESTICAMA INDUCIRANA EMISIJA GAMA ZRAČENJA (PARTICLE (PROTON) INDUCED GAMMA-RAY EMISSION - PIGE)

Za uzorke sa šireg područja jadranskog zaleđa analize su provedene kombiniranom PIXE-PIGE metodom, dok su za uzorke s dubrovačkog područja dijelom provedene istom metodom a dijelom samo PIXE metodom. Za neke uzorke PIXE analize su dale rezultate koji su upozoravali na oprez jer su koncentracije Al_2O_3 bile veće, a Na_2O manje nego očekivane. Kao što je već objašnjeno, laki elementi poput Na i Al detektirani su PIXE metodom pri površini. PIGE analize ovih uzoraka otkrile su da je Al_2O_3 u dubini stakla prisutan u puno manjim koncentracijama, dok je za Na_2O dobivena veća koncentracija u usporedbi s PIXE analizom. Razlog je površinska korozija tih uzoraka, a povezana je s površinskim ispiranjem Na_2O i površinskim onečišćenjem s Al_2O_3 . Prema tome, u PIXE analizi koja je izvedena normalizacijom oksida na 100%, niske početne koncentracije Na_2O rezultirale su neobično visokim koncentracijama SiO_2 .

Najprije slijede rezultati dobiveni za uzorke iz Dubrovnika i s dubrovačkog područja. Na temelju ternarnog (*ternary*) (Sl. 150) i dvojnih grafova (*bivariate plots*) (Sl. 151-153) izdvojeno je nekoliko grupa stakala.¹⁴⁹⁰ Kod svih grafova crnom bojom su označeni uzorci mjereni isključivo PIXE metodom, dok su crveno označeni uzorci mjereni kombiniranom PIXE-PIGE metodom. Elementni sastav analiziranih uzoraka nalazi se u Tablicama 37-40. U tablicama su crnom bojom označeni rezultati koji predstavljaju uzorke analizirane PIXE metodom, dok su sivom označeni rezultati dobiveni kombiniranom PIXE-PIGE metodom. Osim pouzdano utvrđenih rezultata mjerenja težinskih koncentracija u uzorcima stakla, također su otkriveni i oksidi prisutni u iznimno malim količinama, a signal u spektru im je mali i nepouzdan. Iz tog razloga te koncentracije treba promatrati s velikom rezervom jer je prisustvo tih elemenata upitno.

Ternarni plot (Sl. 150)¹⁴⁹¹ pokazao je da većina dubrovačkih uzoraka pripada skupini 2 koja predstavlja staklo što u svom sastavu ima biljni pepeo (*plant ash glass*), a potječe iz srednjega ili ranoga novog vijeka. Skupina 4 koja obuhvaća četiri uzorka (7, 11, 17, 42), predstavlja staklo koje u sastavu ima pepeo kopnenih biljki (*potash glass*), a proizvedeno je u srednjovjekovnom periodu. Kod uzoraka 7, 17 i 42 niska koncentracija Na_2O vjerojatno je uzrokovana korozijom.

¹⁴⁹⁰ N. TOPIĆ ET AL. 2016, 583-585, Figures 2-5.

¹⁴⁹¹ Prema S. CAGNO ET AL. 2012a, 1543, Fig. 1

Zbog toga postoji i velika vjerojatnost da ti uzorci ne pripadaju ovoj skupini. Uzorak 25 nalazi se unutar, a uzorak 55 vrlo blizu skupine 1 koja predstavlja natronsko staklo (*natron glass*) tipično za prvo tisućljeće pr. Kr. i prvo tisućljeće poslije Kr. (u ovom slučaju za srednji vijek). Ni jedan uzorak po tom plotu ne pripada u skupinu 3 koja predstavlja mješovito alkalijsko staklo (*mixed alkali glass*).

Graf $K_2O/(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)$ vs. $Na_2O/(Na_2O+K_2O+MgO+CaO)$ (Sl. 151¹⁴⁹²) otkriva različite koncentracije natrijevog i kalijevog oksida. Otvorena kontura i elipsa prikazuju dvije sfere venecijanskog *vitrum blanchum* stakla.¹⁴⁹³ Zatvorena kontura odgovara vrsti *vitrum blanchum I*, a otvorena vrsti *vitrum blanchum II*. *Vitrum blanchum* je venecijansko staklo niže kvalitete, a pripada razdoblju 14.-16. st. To je staklo standardne kvalitete napravljeno od nepročišćenih sirovina, pa sadrži manje Na_2O (13,3%), više MgO (3,4%) i CaO (9,5%), dok je K_2O (2,88%) sličan *cristallu*.¹⁴⁹⁴

K_2O vs. MgO (Sl. 152) graf pokazuje tipove agensa upotrijebljene u proizvodnji stakla. Natronsko staklo i ono dobiveno od biljnog pepela imaju različite sastave, što se prvenstveno očituje u koncentracijama K_2O i MgO . Stakla koja imaju visok K_2O i MgO (viši od 1,5%) su biljnog porijekla, dok ona s niskim K_2O i MgO otkrivaju da se radi o natronskom staklu.¹⁴⁹⁵ Niske koncentracije MgO , ispod 1%, ukazuju na natronski tip stakla, dok omjer veći od 2% otkriva da se radi o staklu koje u sastavu ima halofitski biljni pepeo.¹⁴⁹⁶ Graf potvrđuje prisutnost triju glavnih izvora alkalija: nekoliko uzoraka pripada natronskom staklu, većina stakala je rađena od pepela halofitskih biljki, a manji broj od pepela kopnenih biljki. Postoje i stakla koja se ne mogu pripisati venecijanskoj halofitskoj skupini, nego pripadaju staklima koja u sastavu imaju mješoviti biljni pepeo. Mnogi dubrovački nalazi nalikuju venecijanskim produktima, a za neke od njih možemo pretpostaviti, na temelju tipološko-kronoloških karakteristika,¹⁴⁹⁷ da su izrađeni u kasnosrednjovjekovnim / ranonovovjekovnim lokalnim radionicama, o čemu svjedoče i arhivski podaci.

Idući graf (Sl. 153) je MgO vs. Al_2O_3 , a otkriva razliku između srednjovjekovnog i antičkog stakla. Uzorci su uglavnom u rangu venecijanskog stakla proizvedenog od pepela halofitskih biljki (veća elipsa), koji se u koncentraciji očitava kao MgO iznad 2% i Al_2O_3 0,5-3%.¹⁴⁹⁸ Postoje i uzorci koji se ne mogu pripisati halofitskom tipu iako su isto iz kasnosrednjovjekovnog / ranonovovjekovnog perioda, a izrađeni su od alkalija koji sadrži biljni pepeo. Samo nekoliko uzoraka (u pravokutniku): bijele mliječne niti (uzorci 60, 26A) i perlica od neprozirnog stakla (uzorak 58) imaju obje vrijednosti ispod 1% i vjerojatno su izrađene od čistih agensa. Prema stratigrafskom kontekstu, natronsko staklo (u manjoj elipsi) nije rimskog porijekla nego srednjovjekovnog. Vjerojatno se radi o staklu iz levantskih ili maloazijskih radionica,¹⁴⁹⁹ o čemu će biti više riječi u daljnjem tekstu.

Oko polovica uzoraka ima više koncentracije FeO vs. Al_2O_3 (Sl. 154), što ukazuje na mnoge nečistoće u staklima. U venecijanskoj produkciji, stakla s koncentracijom FeO većom od 0,6% predstavljaju tzv. obično staklo (*vetro commune*), dok se niži udjeli smatraju bijelim staklom (*vitrum blanchum*) ili kristaliničnim (*cristallo*).¹⁵⁰⁰ Uzorci su različitih koncentracija, a jedan se osobito ističe (uzorak 57, fragment smeđe crvenog neprozirnog stakla) visokim udjelima Al_2O_3 (5,48%) i FeO (7,04%), što objašnjava boju stakla. Oba elementa smatraju se onečišćivačima u izvorima silicija i pepela, a mogu ukazivati na lošu kvalitetu sirovina ili procesa pročišćavanja. Oko 1/3 analiziranih stakla u koncentraciji premašuje 1% FeO , što može ukazivati na nečistoće u staklima, ali i na namjernu koloraciju.

TiO_2 vs. FeO graf (Sl. 155) pokazuje da su nečistoće u staklima uzrokovane mineralima titana i željeza. Oko polovice uzoraka ima niske koncentracije TiO_2 , a 1/3 uzoraka ima koncentracije koje su između 0,10-0,16%, što je slično staklima iz Venecijanske lagune¹⁵⁰¹ i drugim sjevernotalijanskim staklima.¹⁵⁰²

¹⁴⁹² Prema I. DE RAEDT 2001.

¹⁴⁹³ Prema Ž. ŠMIT ET AL. 2009, 2542, Fig. 5; N. TOPIĆ ET AL. 2016, 584, Fig. 3.

¹⁴⁹⁴ I. DE RAEDT ET AL. 1999, 494. *Cristallo* staklo je prozirno i bezbojno. Počelo se izrađivati u Veneciji sredinom 15. st. kao staklo više kvalitete. Zbog svoje transparentnosti i sjaja nazvano je po gorskom kristalu kojem je nalikovalo. Odlikovalo se visokom koncentracijom Na_2O (16,9% prosječno), niskim MgO , K_2O i CaO (1,8%, 2,8% i 4,9%). Izrađivano je od kvarcnih oblutaka i pepela uvezenog iz Sirije, koji se prije upotrebe pročišćavao da bi se smanjio utjecaj Fe_2O_3 , MgO i CaO (I. DE RAEDT ET AL. 1999, 493-494; M. VERITÀ 2013, 528-530, Table 6.2.4.).

¹⁴⁹⁵ S. CAGNO ET AL. 2012a, 1543.

¹⁴⁹⁶ A. J. SHORTLAND, M. S. TITE 2000, 144-148, Figs. 1-2.

¹⁴⁹⁷ N. TOPIĆ ET AL. 2016, 584-585, Fig. 4.

¹⁴⁹⁸ Ž. ŠMIT ET AL. 2009, 2541.

¹⁴⁹⁹ N. TOPIĆ ET AL. 2016, 585-586, Fig. 5.

¹⁵⁰⁰ S. CAGNO ET AL. 2008, 1393.

¹⁵⁰¹ M. VERITÀ ET AL. 2002, 265; Ž. ŠMIT ET AL. 2009, 2542

¹⁵⁰² M. UBOLDI AND M. VERITÀ 2003, 117, 126; Ž. ŠMIT ET AL. 2009, 2542.

Dakle, nekoliko tipova agensa prisutno je među dubrovačkim uzorcima koji se ovdje obrađuju. Brojna stakla imaju koncentracije MgO veće ili blizu 2%, iz čega proizlazi da su izrađene od pepela halofitskih biljki. Postoje neke razlike u sastavima među staklima izrađenim od pepela halofitskih biljki u levantskim radionicama i onima proizvedenim na zapadnom Sredozemlju koje su obično bogatije s K_2O .¹⁵⁰³ Neki uzorci imaju veće koncentracije K_2O , što otkriva da je izvor alkalija bio pepeo paprati ili drva.¹⁵⁰⁴ Samo nekoliko uzoraka ima MgO niži od 1%, što ukazuje da su proizvedeni od natrona ili pročišćenih sirovina.

Uzorci s područja zapadnog Balkana i jadranskog zaleđa imaju vrlo slične sastave, s manjim varijacijama, a izrađeni su pomoću pepela od halofitskih biljki.¹⁵⁰⁵

Graf $K_2O/(Na_2O + K_2O + MgO + CaO)$ vs. $Na_2O/(Na_2O + K_2O + MgO + CaO)$ (Sl. 160/a) otkriva slične koncentracije sode, pretežno pokazuje venecijansko bijelo staklo *vitrum blanchum I* (u elipsi), dok manja skupina pripada staklu *vitrum blanchum II*, po uzoru na Šmita *et al.*¹⁵⁰⁶

Graf K_2O vs. MgO (Sl. 160/b) pokazuje da je velika većina stakala izrađena od pepela morskih biljki (pokazano u elipsi), dok manja skupina (u pravokutniku) s većom koncentracijom K_2O (3,5-4,5%) upućuje na mješoviti izvor alkalija, tj. kombinaciju pepela kopnenih i morskih biljki. Poznato je da kalij nije bio dopušten u proizvodnji venecijanskog stakla, osim pepela paprati ili rijetko salitre (za izradu bojenog stakla).¹⁵⁰⁷

Graf Al_2O_3 vs. MgO (Sl. 160/c) također upućuje da su analizirana stakla venecijanskog tipa i da su izrađena od pepela morskih biljki,¹⁵⁰⁸ s manjim odstupanjima. Al_2O_3 koncentracije zabilježene su u intervalu od 0,6 do 3,5% (pretežno 1,5-2,5%), dok manji broj uzoraka ima koncentracije iznad 3,5% (do 7,67%). Visoke koncentracije Al_2O_3 mogu biti uzrokovane upotrebom silicijskog pijeska,¹⁵⁰⁹ dok niske vrijednosti aluminijske mogu upućivati na sirovinu siromašnu

silicijem poput oblutaka iz alpskih rijeka.¹⁵¹⁰ Koncentracije MgO također su različite (1,33-5,47%), a upućuju na čiste (niski udjeli) i nečiste (visoki udjeli) sirovine.¹⁵¹¹

Graf SrO vs. CaO (Sl. 160/d) pokazuje stakla iste skupine s rijetkim izuzetcima s nižim i višim koncentracijama. Pepeo biljki ili vapnenac može unijeti Sr u sastav stakla.¹⁵¹²

Visoke koncentracije Fe_2O_3 i Al_2O_3 (Sl. 161/a) otkrivaju mnoge nečistoće u staklima. U venecijanskoj produkciji koncentracije Fe_2O_3 iznad 0,6% smatraju se običnim staklom (*vetro commune*), dok niže koncentracije ukazuju na *vitrum blanchum* ili *cristallo* staklo.¹⁵¹³ Prema dobivenim koncentracijama, velika većina uzoraka stakla (c. 80%) podudara se s *vitrum blanchum* staklom. Oba elementa su kontaminanti u siliciju ili pepelu, a mogu ukazivati na nižu kvalitetu stakla ili procesa pročišćavanja.

Graf Fe_2O_3 vs. TiO_2 (Sl. 161/b) potvrđuje da su nečistoće u sastavu stakla također uzrokovane mineralima željeza i titanijuma.

Koncentracije MnO su vrlo različite, a graf MnO vs. Fe_2O_3 upućuje na značajnu korelaciju između tih dvaju oksida (Sl. 161/c). Većina stakala nije intenzivno obojena zbog prisutnosti dekoloranta MnO koji neutralizira efekt bojenja atoma željeza što ulaze u staklo kao nečistoće.

Graf ZrO vs. SrO (Sl. 161/d) pokazuje visoke koncentracije cirkonija koje su detektirane za više od 20% svih uzoraka, u rasponu od 100 do 500 $\mu\text{g/g}$.

1.1. NATRONSKO STAKLO (NATRON GLASS)

Rijetki uzorci mogu se pripisati kasnobizantskom ili ranoislamskom periodu. Analize bizantskog stakla (8.-14. st.) iz Pergama u Maloj Aziji potvrdile su primarnu proizvodnju bizantskoga natronskog stakla.¹⁵¹⁴ Slično natronsko staklo identificirano je među dubrovačkim nalazima preko provedenih analiza (Sl. 150, 152-153). Neki od ranih i kasnih bizantskih pergamskih natronskih stakala¹⁵¹⁵ podudaraju se

¹⁵⁰³ M. S. TITE *ET AL.* 2006, 1285; S. CAGNO *ET AL.* 2012b, 2193.

¹⁵⁰⁴ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2541.

¹⁵⁰⁵ N. TOPIĆ *ET AL.* 2019a.

¹⁵⁰⁶ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2542, Fig. 5.

¹⁵⁰⁷ K. JANSSENS *ET AL.* 2013, 540.

¹⁵⁰⁸ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2541.

¹⁵⁰⁹ Ž. ŠMIT 2007, 194.

¹⁵¹⁰ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2541.

¹⁵¹¹ I. DE RAEDT *ET AL.* 1999, 493.

¹⁵¹² Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2542.

¹⁵¹³ S. CAGNO *ET AL.* 2008, 1393.

¹⁵¹⁴ N. SCHIBILLE 2011.

¹⁵¹⁵ N. SCHIBILLE 2011.

s uzorkom 25 (fragment tirkizno zelene čaše (?) s kapljicaštim aplikacijama), osim što se razlikuju po višim razinama sode. Dubrovački uzorak sastavom je još sličniji levantskim kasnobizantskim (7. st.) i staklima iz ranoislamskog razdoblja (8.-10. st.). U ovom uzorku izmjerena je koncentracija Al_2O_3 3,05%, a taj postotak karakterističan je za kasnobizantska stakla (Apollonia-Arsuf) i rana stakla iz islamskih zemalja na Levantu, što je viši udio nego kod većine rimskih plavo zelenih stakala.¹⁵¹⁶ U uzorku 25 koncentracija CaO iznosi 8,47%, dok je SiO_2 73,52%. Ti rezultati podudaraju se s levantskim staklom prosječne koncentracije CaO (8-9%) i SiO_2 (nešto više od 70%).¹⁵¹⁷ Nije izmjeren P_2O_5 , a za natronska stakla je i karakteristično da je prisutan u malom postotku. No, zamjetno je odstupanje koncentracije Na_2O , koja je u dubrovačkom uzorku niža (10,5%) od uobičajene za kasnobizantska i stakla ranoislamskog razdoblja (oko 15%),¹⁵¹⁸ iako je u kasnobizantskom staklu također u nekim uzorcima zabilježena niža koncentracija Na_2O .¹⁵¹⁹

Natronska stakla proizvodila se i u Ramli. Sastav mu je sličan staklima iz Apollonije-Arsufa, ali s razlikom većih koncentracija K_2O . Autori to objašnjavaju kontaminacijom staklene mase s loživim sredstvom – drvom, čiji pepeo je uzrokovao veću koncentraciju kalija u staklu. Osim navedenih staklarskih centara za izradu natronskog stakla, u to su vrijeme na Levantu aktivne i staklarske radionice u Beth Sheanu i Beth Eli'ezeru koje su također radile natronska stakla sličnog sastava.¹⁵²⁰

Drugi fragment, koji je pripadao zelenoj rebrastoj posudi (uzorak 55), također pokazuje karakteristike natronskog stakla s niskim K_2O i MgO. Omjer CaO je u rangu kasnobizantskih ili ranoislamskih stakala (8,71%), dok je P_2O_5 prisutan u manjoj koncentraciji (0,25%).¹⁵²¹ Niska koncentracija Na_2O i visoke koncentracije SiO_2 i Al_2O_3 su vjerojatno uzrokovane površinskim onečišćenjem sta-

kla. Takvi rezultati dobiveni su jer je uzorak mjeren samo PIXE metodom koja zbog korozije ne može točno izmjeriti lake elemente. U oba uzorka su u višem omjeru zabilježeni Al, Fe i Ti koji su uobičajeni za prozirna natronska stakla,¹⁵²² kao i SO_3 te Cl.¹⁵²³ Zelenu boju stakla uzrokovalo je željezo.

Oba nalaza su iz iste sonde iz istraživanja crkve sv. Stjepana u Dubrovniku. Nađeni su u predromaničkim / romaničkim slojevima koji se datiraju od 10. do 12. st., pa bi mogli biti iz vremena kad je crkva bila u izvrsnim odnosima s bizantskim dvorom. Moguće je i da potječu iz neke levantske radionice, poput onih u Ramli ili Apolloniji-Arsufu. Mnogi dubrovački sveci su preuzeti iz Sirije, pa nije neobična povezanost Dubrovnika s tom regijom. Osim religijskog utjecaja, u Grad je vjerojatno dospijevala i trgovačka roba, među kojom i luksuzna staklena.¹⁵²⁴

Uzorak 25 nađen je unutar crkve sv. Stjepana na njezinu zapadnom dijelu u predromaničkom / ranijem romaničkom sloju. Kemijskom analizom dobiven je sastav koji ukazuje na bizantske maloazijske radionice 10.-12. st. Taj kemijski sastav odgovara i rimskom staklu izrađivanom od istog minerala, pa se može raditi i o ulomku koji je miješanjem slojeva u prošlosti dospio u kronološki kasniji sloj.

1.2. NATRIJEVO STAKLO (HALOPHYTIC PLANT ASH GLASS)

Četiri uzorka (4, 5 i 26 su fragmenti boca, a 65 je dno čaše) su stakla od biljnog pepela levantskog porijekla, a potječu iz Sirije ili Egipta. Uzorak 65 ukrašen je motivom pčelinjih saća izvedenima optičkim puhanjem (tj. djelomično puhanjem u kalup, a djelomično slobodnim puhanjem). Preostala tri uzorka imaju upečene bijele niti koje tvore festone, a nađeni su u sloju s kovanicama Seldžuka, Ilkanida i Mameluka u samostanu sv. Marije od Kaštela u Dubrov-

¹⁵¹⁶ N. TOPIĆ *ET AL.* 2016, 586.

¹⁵¹⁷ O. TAL *ET AL.* 2004, 62, Table I; I. C. FREESTONE *ET AL.* 2008, 71.

¹⁵¹⁸ I. C. FREESTONE *ET AL.* 2008, 71.

¹⁵¹⁹ O. TAL *ET AL.* 2004, 62, Table I, samples 10, 12, 13.

¹⁵²⁰ O. TAL *ET AL.* 2008, 88-95.

¹⁵²¹ O. TAL *ET AL.* 2008, 88, Table I.

¹⁵²² M. VERITÀ *ET AL.* 2002, 266.

¹⁵²³ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2013, 10.

¹⁵²⁴ Tu ranu povezanost dubrovačkog područja s Levantom vidimo i na primjeru nalaza iz Benediktinskog samostana sv. Marije od Kaštela u Dubrovniku, gdje je, u arheološkom istraživanju 2007./2008. u kasnosrednjovjekovnom / ranonovovjekovnom sloju, izvan konteksta pronađen stakleni privjesak iz sirijsko-palestinskih radionica kasnog 4. ili ranog 5. st. Pri istraživanju utvrde Sokol u Konavlima nađena je ranobizantska staklena gema-pločica (6.-7. st.) koja je mogla biti umetak na nekoj vrsti nakita, odjeće, namještaja ili na štitu (N. TOPIĆ *ET AL.* 2021, 202, 249, T. XXVII/12). Determinaciju tih staklenih predmeta izvršio je dr. sc. A. Antonaras iz Muzeja bizantske kulture u Solunu, na čemu mu srdačno zahvaljujemo. Osim tih rijetkih predmeta u Dubrovniku je 2005. godine, prigodom građevinskih radova u Zvoniku crkve Franjevačkog samostana Male braće, pronađen stakleni novac-uteg iz islamskih zemalja koji bi se mogao datirati u kasni srednji vijek. To je još jedan dokaz da su specifični stakleni predmeti s Levanta dospijevali u Dubrovnik.

niku.¹⁵²⁵ Budući da se kovanice datiraju u kraj 13. / početak 14. st., vjerojatno je da i nalazi stakla iz islamskih zemalja pripadaju istom periodu.

Koncentracija MgO kod uzorka 4 tipična je za stakla rađena od pepela morskih biljki. Isti uzorak ima i vrlo visok udio K₂O (4,55%), zbog čega bi se mogao pripisati srednjoazijskim radionicama u kojima su se izrađivala stakla s mješovitim udjelom natrija i kalija.¹⁵²⁶ Uzorak 5 također ima udjele oksida tipične za staklo rađeno od pepela halofitskih biljki. Nizak K₂O otkriven je u uzorku 26. Ta stakla su vjerojatno proizvedena od nepročišćenoga levantskog pepela.¹⁵²⁷ Kod svih uzoraka Na₂O je manje zastupljen, što je bilo zamjetno i nakon provedbe PIGE analiza na uzorcima 5 i 26. U uzorku 5 uočljiva je veća zastupljenost MnO, što je i uzrok njegove bordo smeđe-ljubičaste boje. Uzorak 4 ima udio MnO približno 0,5%, dok je kod uzorka 5 izmjerena koncentracija MnO 1,45%, što se izvrsno podudara s udjelom MnO u staklima iz radionica u islamskim zemljama. Staklarske radionice u unutrašnjosti zapadne Azije preferirale su sodu nad pepelom morskih biljki, dok se natronsko staklo više radilo na samoj obali Levanta (nabavljali su ga iz Wadi Natruna u Egiptu). Postoje pretpostavke da se kalcij u produkciji stakla u islamskim zemljama nije odvojeno dodavao smjesi. U natronskom staklu kalcij se dobivao kao nečistoća iz obalnog pijeska koji je korišten kao izvor silicijevog dioksida. Kod stakla koje u svom sastavu ima biljni pepeo, kalcij je mogao dospijevati u smjesu sa samom sodom jer se silicij dobivao od kvarcitnih oblutaka koji imaju mali udio silicija.¹⁵²⁸

Na jednom od tih uzoraka (26) analiziran je bijeli feston (26A), za koji su analize otkrile da je zamućen velikim količinama SnO₂ (23,85%) i PbO (24,6%). Sličan stil ukrašavanja primjenjivan je u nekim talijanskim radionicama (osobito venecijanskim), gdje su mliječno bijele niti (uzorak 60, aplikacije na gornjem dijelu vrča) također izvedene upotrebom velikih količina SnO₂ (17,97%) i PbO (19,15%).

Budući da je olovo vrlo mekano, pogodno je za oblikovanje,¹⁵²⁹ zbog čega je bilo izvrstan sastojak za izradu trakastih i nitnih aplikacija. U ranijem srednjovjekovnom razdoblju Sb je bio upotrebljavan kao zamućivač.¹⁵³⁰

Premda postoje sličnosti u tehnologijama proizvodnje traka i niti apliciranih na staklene posude u radionicama islamskih zemalja i u venecijanskom krugu, ima i nekih razlika. Koncentracije SnO₂ i PbO su više zastupljene u levantskoj produkciji, dok je Na₂O prisutan u puno većim udjelima u uzorku stakla venecijanskog stila.

Neprozirni crveno-smeđi fragment (uzorak 57) iz crkve sv. Stjepana (iz groblja koje se proteže uz sjevernu stranu crkve), može se, preko arheološkog konteksta, atribuirati zreloom srednjovjekovnom periodu. Dosta visoki FeO u kombinaciji s visokim Cu₂O uzrokovao je neprozirnu crveno-smeđu boju stakla. Rezultat analize djelomično se podudara s analognim materijalom iz Pergama¹⁵³¹ i s crvenim neprozirnim staklima iz južne Italije i Korinta.¹⁵³² Uzorak 57 (kao i uzorak 65) ima velike koncentracije TiO₂ (0,28%, 0,47%), što ukazuje na staklo niže kvalitete: *vitrum blanchum* i *cristallo* imaju dosta niže udjele tog oksida.¹⁵³³ No, ova stakla po svom kontekstu i karakteristikama ne pripadaju u venecijanski tip, pa ih se, prema arheološkom kontekstu i kemijski analognim nalazima, prije može okarakterizirati kao bizantske ili južnotalijanske produkte.

Ag₂O zabilježen je u samo trima uzorcima. Ti nalazi su s različitim lokaliteta, a razlikuju se kronološki i tipološki. Uzorak 20 fragment je prozorskog stakla, koji ima vrlo visok udio K₂O (5,61%) u usporedbi s ostalima. Koncentracija Ag₂O u uzorku 20 iznosi 0,01%, u uzorku 22 (čaša na stalku) 0,02%, dok je u uzorku 24 (fragment čaše?) 0,03%. Ag₂O nije često zabilježen u srednjovjekovnim staklima, iako je već potvrđen u obližnjoj regiji. Zabilježen je u manjim koncentracijama u sastavu kasnosrednjovjekovnih posuda iz Hercegovine (iz Panika i Blagaja).¹⁵³⁴ Također je poznat i kod nekih staklenih perli iz ranoslavenskih grobova u Sloveniji.¹⁵³⁵

¹⁵²⁵ M. ILKIĆ, N. TOPIĆ 2013.

¹⁵²⁶ R. H. BRILL 2001, 28; D. WHITEHOUSE 2002, 195.

¹⁵²⁷ S. CAGNO ET AL. 2008 1391.

¹⁵²⁸ R. H. BRILL 2001, 28-29.

¹⁵²⁹ R. H. BRILL 2001, 28. U radionicama islamskih zemalja, osim što su se festoni izrađivali s visokim postotkom olova, također su se radile i posude s velikim udjelom olova (60-75 %). To staklo se naziva olovno-silikatno staklo (PbO:SiO₂), mekano je i pogodno za brusiti (R. H. BRILL 2001, 28).

¹⁵³⁰ S. CAGNO ET AL. 2012a, 1545.

¹⁵³¹ N. SCHIBILLE 2011, 8.

¹⁵³² D. B. HARDEN 1966, 78.

¹⁵³³ M. VERITÀ 2013, 528, Table 6.2.4.

¹⁵³⁴ M. WENZEL 1975, 205, 211; R. H. BRILL 1975, 216.

¹⁵³⁵ T. KNIFIC, Ž. ŠMIT 2017, 405.

Uzorak 30 može se prema ornamentu datirati u kasno 13. ili rano 14. st. Pripadao je tipu čaše *Aldrevandin* koji se proizvodio u Veneciji, ali i u drugim europskim središtima. Rađen je od nečiste sirovine, na što upućuju visoke koncentracije MgO i CaO, što ne predstavlja venecijansku tehnologiju. No, ne treba potpuno isključiti mogućnost da je venecijanski proizvod jer potječe iz ranijeg perioda venecijanskog staklarstva. Uzorak 37 (čaša s kapljicastim aplikacijama) je iz istog konteksta kao i uzorak 30 i sličnog su sastava. Koncentracije Al_2O_3 vrlo su niske u oba uzorka, što upućuje na sirovine siromašne silicijem (poput oblutaka iz alpskih rijeka).¹⁵³⁶

Uzorak 15 rezultirao je većom koncentracijom MgO (4,86%), što može ukazivati na nečistu sirovinu. Uzorak 35 (boca s dugim vratom) također ima udio MgO (5,44%) viši od prosjeka. Ima vrlo visoku koncentraciju Al_2O_3 (5,15%) i niski udio Na_2O (4,64%). To staklo vjerojatno je izrađeno od mješovitih sirovina. Koncentracije MgO i K_2O su prosječne, dok je količina FeO visoka (0,89%), što objašnjava zelenu boju stakla. Izmjeren je veći udio MnO (0,95%), što može biti uzrokovano nečistoćama u biljnom pepelu.¹⁵³⁷ Boca nije intenzivne zelene boje jer je MnO djelomično dekolorizirao staklo.

Fragment zelenkaste čaše s rebrom (uzorak 21) ima višu koncentraciju MgO od prosjeka. FeO prisutan je u većim količinama zbog čega staklo ima zelenu boju, no jaki utjecaj atoma željeza spriječen je dodavanjem MnO u istom omjeru (1,2%), koji je imao ulogu dekoloranta. Izmjereni udio SrO (0,15%) ukazuje na upotrebu obalnog pijeska.

Uzorak 36 (čaša na stalku) ima veću koncentraciju MgO nego je uobičajeno,¹⁵³⁸ a to ukazuje na to da sirovine nisu pročišćene.

Uzorak 19 je *oculus* iz istraživanja stonske katedrale. Analize su pokazale da se radi o staklu rađenom od pepela halofitskih biljki. Veće koncentracije SiO_2 i niže Na_2O od uobičajenih vjerojatno su uzrokovane korozijom.¹⁵³⁹ Udio

MnO vrlo je malen, dok je FeO uzrokovao zelenu boju stakla.¹⁵⁴⁰ Drugi *oculus* (uzorak 18) nađen je u samostanu sv. Marije na Mljetu, a po sastavu je sličan uzorku 19, što bi moglo upućivati na isti radionički krug ili izvor sirovina. Osnovni sastav im je sličan, a razlikuju se po koncentracijama FeO koje su niže u ovom uzorku. MnO zabilježen je u manjim omjerima, što znači da nije imao primarnu ulogu kao dekolorant.¹⁵⁴¹

Analizirana su dva *ocula* iz samostana sv. Marije od Kaštela u Dubrovniku. Analize su pokazale da je u uzorku 8 zastupljen FeO i, u velikoj koncentraciji, MnO koji je uzrokovao ljubičastu boju stakla.¹⁵⁴² Uzorak 9 sastavom je sličan prethodnome. To je jedino prozorsko staklo u kojem nije izmjereno P_2O_5 . Izmjeren je malo veći udio CaO. Zelenu boju stakla uzrokovao je FeO. Veća koncentracija MnO može ukazivati na to da je imao ulogu dekoloranta.¹⁵⁴³

Uzorci 32 i 33 stakla su dobivena od biljnog pepela s visokim udjelom K_2O (~ 5,5%). To je bilo uobičajeno za radionice u Monte Leccu (14.-15. st.), gdje se za proizvodnju stakla upotrebljavao pepeo europskih obalnih biljki, što je rezultiralo visokim udjelom K_2O (5-7%).¹⁵⁴⁴ Porijeklo tog stakla može se pripisati i toskanskoj produkciji. Uzorci koji se ovdje obrađuju podudaraju se s udjelima Na_2O , MgO, K_2O , CaO grupe A koja predstavlja stakla proizvedena u Gambassi i u San Giovanni Valdarnu. Moguće je da je španjolski biljni pepeo bogat kalijem (*Barilla*) upotrebljavan pri izradi tih stakala. Još jedan važan sastojak koji se podudara s toskanskim staklom je FeO (1%).¹⁵⁴⁵ Također su izmjerene i velike koncentracije MnO (1,54% i 1,53%). Udjeli MnO od 0,9-1,1% ukazuju na upotrebu piroluzita¹⁵⁴⁶ u smjesi sirovina za topljenje, s namjerom da se staklo dekolorizira.¹⁵⁴⁷ Ta velika koncentracija MnO upućuje na to da je upotrebljavan kao dekolorant jer stakla nisu intenzivno zelene boje.

Na početku je sastav toskanskih stakala bio nalik venecijanskima, a kasnije od 15. st. staklo je imalo drugačiji sastav: kalij 4-7%, aluminij 2,5-3,5%.¹⁵⁴⁸ Budući da su imali

¹⁵³⁶ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2541.

¹⁵³⁷ S. CAGNO *ET AL.* 2012, 1544.

¹⁵³⁸ I. DE RAEDT *ET AL.* 1999, 493.

¹⁵³⁹ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2013, 9.

¹⁵⁴⁰ C. JACKSON 2006, 88.

¹⁵⁴¹ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2543-2544.

¹⁵⁴² C. JACKSON 2006, 88.

¹⁵⁴³ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2543.

¹⁵⁴⁴ E. BASSO *ET AL.* 2008, 825-826; S. CAGNO *ET AL.* 2012a, 1541.

¹⁵⁴⁵ S. CAGNO *ET AL.* 2008, 1391-1392.

¹⁵⁴⁶ Mineral s formulom MnO_2 . To je najvažnija ruda mangana.

¹⁵⁴⁷ S. CAGNO *ET AL.* 2008, 1392.

¹⁵⁴⁸ S. CAGNO *ET AL.* 2012a, 1542.

jake trgovačke veze, Dubrovnik je po svojoj prilici uvezio staklene predmete iz srednje Italije.

Među čašama na stalku jedna je zapadnoeuropskog porijekla i sive je boje (uzorak 40). Tipološki odgovara čašama na stalku izrađivanim tijekom 18. st. Analize su pokazale dosta visoku koncentraciju K_2O (5,02%) u uzorku, dok je CaO 6,59%, a Na_2O 11,1%. Te koncentracije upućuju da se radi o staklu izrađenom od miješanih izvora alkalija. Vrijednosti dobivene za MgO (1,55%) i Al_2O_3 (1,64%) također su bliske koncentracijama tih oksida zabilježenim u Amsterdamu i Antverpu, a manje su slične onima iz Londona. Visok udio SiO_2 (71,75%) zabilježen je za većinu zapadnoeuropskih stakala. FeO (0,30%) i MnO (0,39%) također su zabilježeni u uzorku, a uzrokovali su njegovu sivu boju. Nakon usporedbe s rezultatima analiza zapadnoeuropskih stakala iz sličnog razdoblja, ali tipološki raznovrsnih (London, Amsterdam, Antwerp), ustanovljeno je da se po sastavu velikim dijelom podudaraju, ponajviše sa staklima iz Amsterdama.¹⁵⁴⁹

Uzorak 63 je fragment kaleža. Ima uobičajene vrijednosti osnovnih oksida, a CaO je niži od prosječnoga (4,09%). Intenzivna tamno plava boja postignuta je upotrebom CoO i Cu_2O . Izmjerene su i visoke koncentracije FeO i PbO .

Za čašu na stalku izrađenu od prozirnog stakla (uzorak 29), analize su otkrile da ima viši udio Na_2O (13,89%) od prosječne vrijednosti ovdje analizirane skupine uzoraka. Niska koncentracija MnO iznenađujuća je budući da je staklo vrlo prozirno i bezbojno.

Vrlo visoki udio Al_2O_3 izmjeren je u uzorku 34, što može biti posljedica površinskog onečišćenja. FeO prisutan je u višoj koncentraciji, a njegov utjecaj na boju stakla nestao je zbog visoke koncentracije MnO koja je uzrokovala bordosmeđe-ljubičastu boju.

Dvije perle iz samostana sv. Marije u Dubrovniku različitog su elementnog sastava i stratigrafskog konteksta. Zelena perlica (uzorak 58) nađena je u sloju s novcem i staklom iz islamskih zemalja, mada su u taj sloj dospjeli i nalazi iz kasnijeg perioda. Tirkizno plava perla (uzorak 59) nađena je u novovjekovnom kontekstu. Zelena perlica ima vrlo nisku zastupljenost mnogih elemenata, uključujući i one koji tvore osnovni sastav stakla. Izmjerena je koncentracija SiO_2 9,28%, Na_2O i K_2O nisu zabilježeni, a CaO je standardne vrijednosti 9,92%. MgO i Al_2O_3 su nižih vrijednosti, a izmjerene su vrlo visoke koncentracije P_2O_5 (10,13%) i PbO (66,38%). Budući da je olovo meko i pogodno za oblikovanje, vjerojatno je upotrijebljeno u velikom omjeru radi lakšeg izrađivanja tako malih predmeta s perforacijama. Cu_2O (1,39%) je dao zelenu

boju perlici. Druga perla približnih je vrijednosti stakala rađenih od pepela halofitskih biljki, ali s nekim odstupanjima. Od koloranata zastupljeni su FeO (0,30%) i Cu_2O (1,09%). PbO (0,10%) je iznimno nizak, što je vrlo iznenađujuće.

Osim perli, analiziran je i fragment staklaste drozge (uzorak 23) pronađen na području nekadašnje ljevaonice uz kule Minečetu i Gornji ugao u Dubrovniku, u sloju ljevačkog pijeska koji je služio za modeliranje kalupa. Moguće je da se radi o produktu metalurške drozge ili je riječ o staklenom otpadu dodanom u metalurški proces. Sastav upućuje na stakla od biljnog pepela. Ističe se visoka koncentracija FeO (1,19%) koja je uzrokovala boju staklaste drozge.

Za stakla s područja zapadnog Balkana i jadranskog zaleđa, na temelju dobivenih rezultata, možemo zaključiti da se radi o nalazima koji su vrlo slični venecijanskom staklu, a izrađeni su od nepročišćenih sirovina. Upitno je jesu li ova stakla izradili putujući majstori u improviziranim radionicama na području Balkana. Moguće je pretpostaviti da su ta stakla izrađena u Veneciji i da su distribuirana na balkansko tržište. No, ne treba isključiti lokalnu produkciju, tj. da su vještici staklari privremeno napuštali Veneciju zbog angažmana u srednjoj Europi i na Balkanu.

Na temelju već poznatih podataka i dobivenog kemijskog sastava za analizirana stakla sa zapadnog Balkana i istočnoga jadranskog zaleđa, zaključujemo da su ova stakla izrađena s dodatkom levantskog biljnog pepela i oblutaka ili rijetko obalnog pijeska (prema udjelima SrO). Budući da veliki broj elemenata (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3) pokazuje nisku čistoću sirovina, možemo pretpostaviti da stakla nisu uvezena s Levanta i da su mogla biti proizvedena u venecijanskim radionicama koje su koristile sirovine niske čistoće. No, balkanska regionalna produkcija sličnog sastava inspirirana venecijanskom tehnologijom i njemačkom tipologijom ne treba biti u potpunosti odbačena jer su uvezene sirovine mogli koristiti i venecijanski staklari u Bosni. Čaše iz balkanskog zaleđa nisu u potpunosti venecijanski produkti prema njihovim tipološkim karakteristikama, čak i ako su izrađene u Veneciji, i prije ih možemo interpretirati kao predmete naručenog stila.¹⁵⁵⁰

1.3. KALIJEVO STAKLO (*POTASH GLASS, FOREST GLASS*)

Bukovo i hrastovo drvo te paprat bile su odlične sirovine za izradu kalijevog stakla koje je zamijenilo natrijevo. Kalijevo staklo naziva se još i šumskim ili papratnim sta-

¹⁵⁴⁹ K. JANSSENS *ET AL.* 2013, 548-556, Table 6.3.2 (a,b).

¹⁵⁵⁰ N. TOPIĆ *ET AL.* 2019a, 2357, 2362.

klom, a bilo je uglavnom zeleno i smeđe s mnoštvom mjehurića i loše pročišćeno.¹⁵⁵¹ Kalijevo staklo karakteristično je za zapadnu Europu i nije bilo dopušteno u venecijanskim radionicama, osim upotrebe pepela paprati i salitre u rijetkim prigodama u proizvodnji bojenog stakla.¹⁵⁵²

Prema ternarnom grafu (Sl. 150), četiri uzorka predstavljaju staklo dobiveno od pepela kopnenih biljki. Uzorak 11 ima najvišu zabilježenu koncentraciju K_2O (8,20%) među svim mjerenim uzorcima. Karakteristike kalijevog stakla također su obilježene visokim udjelom P_2O_5 .¹⁵⁵³ Taj uzorak vjerojatno predstavlja fragment čaše s kapljičasto-pužolikom aplikacijom, koja bi mogla biti zapadnoeuropskog porijekla. Nalaz potječe s utvrde Sokol, a nađen je u gustijerni unutar utvrde. Uzorci 7 i 42 sličnog su sastava, a ističe se visok udio Al_2O_3 , što može biti uzrokovano korozijom. Uzorak 17 ima vrlo visok MgO (5,94%), iznimno nizak Na_2O (1,41%) i vrlo visok SiO_2 (79,12%), što također može biti posljedica korozije. Osim toga, udio K_2O odgovara staklima izrađenim od halofitskih biljki. Uzorak 42 također ima nizak Na_2O (2,32%) i vrlo nizak udio MgO (1,04%), dok je Al_2O_3 (8,58%) vrlo visok. Kod tog uzorka K_2O također odgovara staklima od biljnog pepela. Uzorak 7 ima MgO približne vrijednosti 2%, što bi upućivalo na stakla dobivena od pepela halofitskih biljki. FeO izmjeren je u malom omjeru pa je neznatno mogao utjecati na boju stakla, a dekolorant MnO mogao je uzrokovati svjetliju boju stakla. Elementi u tragovima slično su zastupljeni kao i kod ostalih uzoraka.

Uzorak 17 u sastavu nema P_2O_5 , dok uzorci 7 i 42 imaju vrlo niske koncentracije tog oksida (0,32%), što je također pokazatelj da se ovdje ne radi o kalijevom staklu. Ta stakla vjerojatno u svom sastavu imaju pepeo halofitskih biljki. Dakle, samo uzorak 11 po sastavu sigurno odgovara kalijevom staklu, što potvrđuje i P_2O_5 vs. K_2O graf (Sl. 156).

1.4. KOLORANTI

U analiziranim uzorcima uglavnom su kao koloranti prisutni kobaltni (CoO) i bakreni oksid (CuO) (Sl. 157), što je rezultiralo plavom bojom, te FeO , koji je uzrokovao zelenu boju stakla. Neka stakla obojena su u bordosmeđe-ljubičastu upotrebom MnO .

Povećana koncentracija željeznog oksida (uzorci 16, 21, 62) uzrokuje promjenu boje iz žuto jantarne prema plavo zelenoj, zelenoj, žuto zelenoj i svijetlim nijansama žute, dok prekomjerni mangan (uzorak 34) stvara bordo ljubičastu boju.¹⁵⁵⁴ Tamno zelena boja dobivena je kombinacijom bakrenog oksida (CuO) i vrlo visokim udjelom željeznog oksida (FeO). Svijetlo plava neprozirna boja postignuta je kositrenim oksidom zamućivačem (SnO_2) u kombinaciji s plavom prozirnom bojom bakrenog oksida (CuO).¹⁵⁵⁵ Plava stakla često su bojena kombinacijom bakra i kobalta (što je zabilježeno još od brončanog doba). Koncentracije NiO i FeO također su povezane s mineralima za dobivanje plave boje.¹⁵⁵⁶

Bezbojna stakla (uzorak 29) izrađena su od pročišćenih sirovina s vrlo malim udjelom željeza. Neke čaše na stalku rađene su od prozirnog, gotovo bezbojnog stakla. Nije se uvijek uspijevala postići bezbojnost. Većina stakala ima žućkasti ili zelenkasti ton, a neka su i intenzivnih boja. Ponekad su u uzorcima zabilježene velike koncentracije željeza, ali boja stakla nije zelena, što se može objasniti dodavanjem dekoloranta MnO . Neka stakla imaju bordo ljubičasti ton, a moguće je da je do toga došlo zbog dijelom prekomjerne oksidacije mangana dodana kao dekolorant ili zbog dužeg izlaganja ultraljubičastom zračenju svjetlosti, kao što je bio slučaj s drvnim prozirnim staklima koja su također imala neznatnu nijansu roze ili bordo ljubičaste boje.¹⁵⁵⁷ SnO_2 je prisutan kao zamućivač u nekoliko uzoraka.

1.5. DEKOLORANTI

Dekoloranti su također identificirani u nekim uzorcima, a dodani su da bi se smanjio efekt bojenja atomima željeza koje je često prisutno kao nečistoća u sirovini. U analiziranim staklima kao dekoloranti uglavnom su upotrebljavani MnO i As_2O_3 (Sl. 158). U nekim slučajevima ti elementi prisutni su u staklu zbog sastava pijeska koji je korišten kao sirovina. MnO_2 sastavni je dio biljnog pepela i često ima ulogu dekolorizirajućeg agensa u staklu venecijanskog tipa,¹⁵⁵⁸ što je i slučaj sa staklima nađenim na dubrovačkom području. As_2O_3 nađen je u nekim uzorcima, ali nije specifično upotrebljavan kao dekolorizirajući agens u

¹⁵⁵¹ L. RATKOVIĆ BUKOVČAN 1996, 11.

¹⁵⁵² K. JANSSENS *ET AL.* 2013, 540.

¹⁵⁵³ Ž. ŠMIT 2007, 192.

¹⁵⁵⁴ M. UBOLDI, M. VERITÀ 2003, 132.

¹⁵⁵⁵ R. H. BRILL 2001, 40.

¹⁵⁵⁶ C. M. JACKSON 2006, 90.

¹⁵⁵⁷ R. H. BRILL 2001, 42.

¹⁵⁵⁸ Ž. ŠMIT *ET AL.* 2009, 2543; M. VERITÀ 2013, 526-527; K. JANSSENS *ET AL.* 2013, 541.

dubrovačkim nalazima. Mala prisutnost arsena u uzorcima objašnjava učestaliju pojavu mjehurića u staklima. As_2O_3 se kao dekolorant počinje koristiti kasnije od MnO , a njegova primjena u tu svrhu poznata je od 17. st. na dalje.¹⁵⁵⁹

Željezo je dekolorizirano manganom koji uzrokuje zelenkastu, sivkastu ili ružičasto-bordo-ljubičastu nijansu stakla. To je osobito zamjetno kod čaša na stalku, koje su brojne među dubrovačkim nalazima. Premalo mangana staklu daje neznatnu zelenkastu nijansu, a previše uzrokuje da staklo postane ružičasto-bordo-ljubičasto.¹⁵⁶⁰

1.6. ELEMENTI U TRAGOVIMA

U uzorcima su zabilježeni elementi u tragovima. Za dio uzoraka dobivene su koncentracije TiO_2 približne vrijednosti 0,16%, što je slično sjevernotalijanskim i venecijanskim staklima.¹⁵⁶¹ Gotovo svi uzorci imaju koncentracije SrO više od 0,04%, što upućuje na upotrebu obalnog pijeska (Sl. 159).¹⁵⁶² U dubrovačkim uzorcima nije detektiran Zr , što bi moglo upućivati da stakla velikim dijelom nisu produkt venecijanskih radionica. Naime, smatra se da niske koncentracije Zr upućuju na venecijansku produkciju (*vitrum blanchum*), mada to nije pouzdano.¹⁵⁶³ U Sloveniji su nađena stakla koja imaju nizak Zr , a smatraju se domaćom produkcijom.¹⁵⁶⁴

Stakleni nalazi s dubrovačkog područja, ovdje analizirani, izrađivani su od vrlo različitih sirovina. Iako arhivski podaci bilježe da se u Dubrovnik uvezio sodni biljni pepeo

s Levanta, iz Apulije i drugih talijanskih gradova,¹⁵⁶⁵ očito je da su postojali i drugi izvori nabave. Dubrovački trgovci imali su vrlo dobre trgovačke kontakte sa Španjolskom,¹⁵⁶⁶ pa je moguće da se sodni pepeo uvezio i odatle. Dubrovnik je kvarcne oblutke (pijesak) mogao nabavljati s albanske obale,¹⁵⁶⁷ što nije neobično jer su velike količine staklene robe prodavali u Valonu u Albaniji krajem 15. i u 16. st.¹⁵⁶⁸ Svi ti različiti izvori nabave sirovina mogli su rezultirati mješovitim alkalijskim svojstvima. To se osobito događalo u Veneciji i u drugim talijanskim staklarskim središtima.¹⁵⁶⁹

Koncentracije nekih elemenata poprilično su niske i između granica su detekcije i kvantizacije. Veliki broj detektiranih elemenata može biti indikator da su u proizvodnji stakla upotrebljavane sirovine niske čistoće, a svjedoče da analizirani uzorci nisu visoke venecijanske kvalitete. To je potvrđeno analizama, ali i vanjskim izgledom staklenih predmeta koji upućuje da ih nisu sve proizveli vještii staklari. Poznato je da su venecijanski staklari bili vrlo vještii u apliciranju niti, traka, kapljica i drugih ornamenata. No, dubrovački nalazi stakla ne odaju uvijek takvu preciznost. Dobar primjer za to je uzorak 15 (vjerojatno fragment zdjelice) s bijelim nitima, koje nisu sasvim vješto spojene u središtu gdje se sastaju (Tablice 30, 39-40) (Kat. 251). Još uočljiviji primjer grube produkcije je uzorak 17 (zdjela na stalku) (Tablice 30, 37-38) (Kat. 270), gdje recipijent i noga nisu ravno spojeni te je uočljiva kosina.

Prema stratigrafiji, natronsko staklo može se datirati u period od 10.-12. st, a sodno staklo od biljnog pepela

¹⁵⁵⁹ M. VERITÀ 2013, 527.

¹⁵⁶⁰ C. M. JACKSON 2006, 88.

¹⁵⁶¹ Ž. ŠMIT ET AL. 2009, 2542.

¹⁵⁶² Ž. ŠMIT ET AL. 2013, 11.

¹⁵⁶³ C. M. JACKSON 2006, 92; M. VERITÀ 2013, 531; K. JANSSENS ET AL. 2013, 551-552, Figure 6.3.6.

¹⁵⁶⁴ Ž. ŠMIT ET AL. 2005, 96-97.

¹⁵⁶⁵ V. HAN 1979b.

¹⁵⁶⁶ V. FORETIĆ 1980a, 255-259.

¹⁵⁶⁷ V. HAN 1976, 279.

¹⁵⁶⁸ V. HAN 1976.

¹⁵⁶⁹ Levantski sodni pepeo uvezio se u Veneciju od 13. st. (poznat kao *alume catino*) i u Toskanu (*cenere grevella* ili *grevellerà*) oko 1400. Staklari iz Altarea i Genove također su kroz 14. st. nabavljali levantski pepeo, a altarski staklari snabdijevali su se i sirovinama iz Katalonije i Provanse. Smatralo se da je sirijski biljni pepeo kvalitetniji od egipatskoga. Levantski pepeo radio se od biljki koje su rasle uz more ili slana jezera. Kalcinirani ostaci tih biljki u formi grumenja prevoženi su brodovima u Veneciju, gdje su bili smrvljeni prije nego bi bili dodani u smjesu sirovina za topljenje. Da bi poboljšali kvalitetu stakla, pepeo su pročišćavali. Pepeo se s Levanta prevezio brodovima koji su ga koristili kao balast za ravnotežu tereta, a samim time prijevoz robe nije bio skup. Za razliku od Venecije, u Toskani se često koristio pepeo paprati koji je bogat kalijem (D. JACOBY 1993, 67-69). Godine 1280. Venecija je uvezila obalni pijesak s Levanta, a njegova upotreba nastavila se kroz 14. i 15. st. u manjoj mjeri (D. JACOBY 1993, 76). Zabilježeno je da su oblutci korišteni u venecijanskom staklarstvu od 1332., a bili su u upotrebi narednih nekoliko stoljeća. Koristili su oblutke iz rijeke Ticino i iz okolice Verone i venecijanski pijesak (D. JACOBY 1993, 73). Godine 1340. zabilježen je podatak da su Venecijanci uvezili pijesak sa Sicilije (D. JACOBY 1993, 76). Vjerojatno se priprema oblutaka (mrvljenje do praha) radila izvan radionica, premda se mogla odvijati i unutar njih. Taj proces odvijao se na dva različita načina: oblutci su se mogli zagrijavati dok ne bi postali užareni, a zatim su bili bacani u hladnu vodu gdje bi se raspali, ili su ih mehaničkim putem pretvarali u prah (D. JACOBY 1993, 74). Kad bi trebalo samljeti veliku količinu oblutaka, vjerojatno su upotrebljavali vodene mlinove, jer su tako štedjeli drvo i ubrzavali sam proces mrvljenja (D. JACOBY 1993, 74-75). Venecijanski staklari nisu se ograničavali na jedan izvor silicija (pijesak ili oblutke), a to objašnjava i varijacije u sastavu njihovog stakla (D. JACOBY 1993, 77).

levantskog porijekla u razdoblje od 12.-14. st. Stakla rađena od biljnog pepela, a koja su dubrovačke produkcije, pripadaju periodu od 14.-16. st. Moguće je da su krajem srednjeg vijeka postojale još neke lokalne produkcije na Balkanu, o čemu je bilo više riječi u poglavlju VI. Kalijevo staklo datira se od 14.-15. st. i zapadnoeuropskog je porijekla. Dio stakala je venecijanskog porijekla ili iz središta koja su imitirala venecijanski stil od 15. do 17. st. Jedna skupina stakala pripada novom vijeku (17.-18. st.), a izrađena je u zapadnoeuropskim radionicama.

Među analiziranim staklima četiri su glavne funkcionalne skupine: posude, svjetiljke, perle i prozori, što svjedoči o različitim tehnikama izrade. Definirane su tri glavne kompozicijske skupine stakla: natronsko staklo, staklo od pepela morskih biljki i staklo od pepela kopnenih biljki. Analize su pokazale da većina stakala u svom sastavu ima pepeo dobiven od halofitskih biljki. Sirovine s čitavog Sredozemlja upotrebljavane su u izradi stakla, što svjedoči o trgovačkim vezama koje je Dubrovnik imao kroz stoljeća.

Dubrovnik je imao svoju staklarsku produkciju u kojoj su sudjelovali strani i domaći majstori. Nalazi se datiraju od 14. do 16. st., kada su u Dubrovniku radili staklari različitih vještina, a postojali su brojni izvori nabave sirovina (Levant, Italija, Španjolska, Albanija). Dubrovačka produkcija stakla zabilježena je u arhivskim spisima i dokumentirana arheološkim nalazima. Na temelju tipoloških i kronoloških karakteristika, kao i arhivskih podataka, ustanovljeno je da bi neki nalazi mogli predstavljati dubrovačku produkciju. U moguće dubrovačke produkte može se uvrstiti *ocule* (uzorci 7, 8, 9, 18, 19), svjetiljke (uzorci 1, 1A, 2, 61) i posude različite funkcije: boce (uzorci 14, 35), zdjelu (uzorak 15), zdjelu na stalku (uzorak 17), čaše na stalku (22, 36). Njihovi sastavi znatno se razlikuju u omjerima Na_2O , što bi se moglo objasniti raznolikim izvorima nabave biljnog pepela. Također su vidljive veće razlike u koncentracijama MgO , Al_2O_3 i K_2O . Co , Cu i Fe uglavnom su korišteni kao koloranti, a uzrokovali su plavu i zelenu boju stakla. MnO korišten je za dobivanje bordosmeđe-ljubičaste boje, ali je također upotrebljavan i kao dekolorant da bi smanjio kolorizirajući utjecaj atoma željeza prisutnih i kao nečistoća u sirovinama. No, ovaj broj uzoraka nije dovoljan za precizno definiranje dubrovačke produkcije. Taj pothvat neće biti jednostavan zbog raznovrsnih izvora nabave sirovina, većeg repertoara staklenih posuda koje su se proizvodile pod utjecajem stranih i domaćih majstora staklara te staklenih predmeta talijanskog i levantskog porijekla koji su dospijevali u Dubrovnik preko trgovaca. Vještine majstora

koji su izrađivali staklene predmete bile su u neprekidnom razvoju i mijenjale su se tijekom vremena. Izmjena majstora i različiti izvori nabave sirovina podupiru pretpostavku da se u Dubrovniku izrađivalo staklo različite kvalitete.¹⁵⁷⁰ Iako je bilo više prekida proizvodnje, zanat se zadržao u Gradu gotovo tri stoljeća, a postojao je i eksport domaćeg stakla.¹⁵⁷¹

Kontinuitet korištenja staklenih predmeta (10.-18. st.) i mnoge trgovačke veze Dubrovnika s različitim zemljama / područjima (Mala Azija, Sirija, Egipat, Italija, zapadnoeuropske zemlje) pridonijeli su upotrebi raznolikih tipova stakla u Gradu. Provedene analize trebale bi potaknuti istraživanje i utvrđivanje prepoznatljivog sastava dubrovačkog stakla, kao i identificiranje dubrovačkih staklenih produkata u drugim regijama.

Za stakla s područja zapadnog Balkana i širega istočnojadranskog zaleđa analize su otkrile da sastav većine uzoraka upućuje na karakteristike stakla *vitrum blanchum I*, u manjem broju *vitrum blanchum II*, dok jedan uzorak odgovara *crystallo* staklu. Primjena venecijanske tehnologije upućuje na pretpostavku da je staklo moglo biti uvezeno s područja Venecije ili izrađeno na venecijanski način na području Balkana. Analize su dale vrlo slične rezultate za čaše s rebrima i apliciranim nitima, kao i za čaše s kapljicašto-bradavičastim aplikacijama, što ukazuje na to da nisu uvezene iz zapadnoeuropskih radionica koje su proizvodile kalijevo staklo ili staklo od mješovitih alkalija. Nekoliko optički puhanih uzoraka stakla s različitim motivima, iako bez direktnih paralela, mogu se okarakterizirati kao mogući regionalni produkti (što su ih izrađivali u lokalnim improviziranim radionicama u Bosni venecijanski majstori). Njihovi se sastavi, naime, neznatno razlikuju od čistoga muranskog stakla. Općenito, veliki broj identificiranih elemenata pokazuje nisku čistoću sirovina, ispod razine visokih standarda u produkciji stakla.

Halofitski biljni pepeo upotrijebljen je kao agens, dok je za malu skupinu uzoraka otkriveno da u njihovom sastavu ima i dodatka pepela kopnenih biljki. Koncentracije natrija i kalija pokazuju da je smjesa izrađena prema venecijanskom receptu. Biljni pepeo je levantskog porijekla, a viši udjeli silicija otkrivaju korištenje riječnih oblutaka. Željezo je dalo zeleni ton staklu, a u nekim slučajevima su više koncentracije MnO dodane s namjerom neutraliziranja koloranata. Gotovo 80% uzoraka ima nizak Zr , što upućuje na venecijanski tip izrade.

Na temelju rezultata kemijskih analiza, stila i kronologije, možemo zaključiti da se uzorci podudaraju s venecijanskom tehnologijom izrade stakla (*vitrum blanchum*). Analize su

¹⁵⁷⁰ N. TOPIĆ ET AL. 2016, 589-590.

¹⁵⁷¹ V. HAN 1973; V. HAN 1974b, 216, 220; V. HAN 1976; V. HAN 1979b; V. HAN 1979a, 138 (dokument 272), 239 (dokument 475).

pridonijele boljem razumijevanju trgovine kasnosrednjovjekovnim staklom u jadranskom zaleđu (dalmatinsko zaleđe od Zadra do Dubrovnika) i na zapadnom Balkanu (Bosna do Bobovca), jer otkrivaju da su importi venecijanskog stakla i mogući domaći produkti bili učestali u kasom srednjem vijeku i u zaleđu, a ne samo u obalnim gradovima. Analize

nisu rezultirale kalijevim staklom, što pokazuje da staklo iz sjeverozapadne Europe nije bilo prisutno u tako velikim količinama kako se ranije smatralo na temelju formi staklenih posuda pronađenih u iskopavanjima. Ove analize bi također trebale potaknuti buduća istraživanja stakla iz regije.¹⁵⁷²

¹⁵⁷² N. TOPIĆ *ET AL.* 2019a.