

APLICACIÓ DE LA QUÍMICA ANALÍTICA A L'ESTUDI DE VIDRES ANTICS*

per

JOAN RABASEDA i FERRER

Llicenciat en Química Analítica per la Universitat de Barcelona

SUMMARY

APPLICATION OF THE ANALYTICAL CHEMISTRY TO THE STUDY OF ANCIENT GLASSES

This is a review (with 42 references) about the chemical analysis application in the study of the ancient glasses. After the examine the glass structure and composition, we appoint the techniques used for glass dating, the processes of the chemical alteration of the glass caused by externs agents and the actual methods used to determine their qualitative and quantitative analysis. At last, we appoint the methods of geographic source determination of the glass. The medieval glasses are the most studied ones due to their artistic importance.

Aquest és un recull (amb 42 referències) d'articles sobre l'aplicació de l'anàlisi química a l'estudi de vidres antics. Després d'examinar l'estructura i composició del vidre citem les tècniques utilitzades en la datació del vidre, els processos d'alteració química que pateixen els vidres per causa d'agents externs i els mètodes actuals emprats per a la seva anàlisi qualitativa i quantitativa. Finalment, comentem els mètodes de determinació de l'origen geogràfic dels vidres. Els vidres medievals són els més estudiats degut a la seva importància artística.

* Aquest article és un resum d'un treball de recerca bibliogràfica més extens realitzat per Joan Rabasseda i Ferrer i Enric García i Cussó, que va ser presentat al Cartell de Premis per a Estudiants 1984.

1. ESTRUCTURA I COMPOSICIÓ DEL VIDRE

Estructuralment el vidre és una distribució d'àtoms en una xarxa tridimensional exempta de periodicitat i simetria. Químicament es tracta d'una matriu de sílice l'estructura i propietats de la qual són alterades bàsicament per la presència d'altres substàncies que anomenem modificadors i estabilitzadors.

La composició d'un vidre s'expressa, generalment, en tant per cent d'òxid perquè durant el procés de fusió la majoria de substàncies prenen aquesta forma. Podem establir la següent classificació de components del vidre:

Estructura base de sílice: el SiO_2 representa, en general, del 50 al 75% del pes total. Tanmateix existeixen notables excepcions, com és el cas de certs vidres romans, que contenen tant PbO com SiO_2 , o de certs vidres japonesos que contenen un 66% de PbO i un 32,8% de SiO_2 .¹

Modificadors: disminueixen la temperatura de fusió de la sílice pura (aprox. 1700°C). Els modificadors més usuals són Na_2O i K_2O , que donen a la mescla una temperatura de fusió d'uns 700°C.

Estabilitzadors: la presència de Na i K al vidre en proporcions elevades disminueix la seva durabilitat química i augmenta la seva solubilitat. Per tal de pal·liar aquest efecte s'afegeixen compostos estabilitzadors de Ca i Mg. El Ca és l'estabilitzador més important, un vidre estable ha de contenir del 7 a l'11% de CaO .²

Colorants: són, generalment, components minoritaris del vidre. Representen menys del 10% del pes total. La substància colorant més utilitzada és el Fe, metall que dóna coloracions verdoses i que procedia generalment d'una font indirecta: la sorra.

Opacificadors: són components minoritaris que disminueixen la transparència del vidre. Els més utilitzats són el Sb_2O_3 (ja utilitzat a l'Edat de Ferro³) i el SnO_2 .

Decolorants: degut a les impureses de les matèries primeres, per tal d'obtenir vidres transparents, cal sotmetre la mescla a un procés de decoloració. Els minerals de Mn i Sb són històricament els decolorants més utilitzats.

Clarificadors: contribueixen a agitar la massa de fusió afavorint la seva homogenització per despreniment de vapors. Són clarificadors, per exemple, els nitrats de Na i K.

Segons els tipus de modificadors i estabilitzadors que s'han utilitzat, podem classificar els vidres en tres classes:

vidres sòdico-càlcics: la majoria de vidres comuns de totes les cultures són d'aquesta classe. Contenen aproximadament del 3 al 8% de CaO i del 15 al 30% de Na_2O .

vidres potàssics: són freqüents a determinats períodes històrics. Contenen del 12 al 20% de K_2O .

vidres plúmbsics: són poc freqüents. Contenen un tant per cent de PbO excepcionalment elevat.

2. DATACIÓ DELS VIDRES

Les tècniques utilitzades per a la determinació de l'edat del vidre les podem classificar en dos grans grups:

2.1. *Tècniques basades en la relació entre l'edat del vidre i el gruix de la capa d'hidratació de la seva superfície*

Degut a les condicions ambientals, a la humitat principalment, la superfície del vidre s'hidrata i el gruix de la capa hidratada augmenta amb el pas dels anys:



Aquesta és una reacció molt lenta. A un vidre de finestra, en mil anys d'exposició a la humitat atmosfèrica, només els primers micròmetres de la superfície han reaccionat amb l'aigua.

La determinació del gruix de la capa d'hidratació per mètodes òptics presenta grans inconvenients degut a què:

- la línia entre regions hidratades i no hidratades no és sempre ben definida.
- si el vidre és relativament poc antic, les capes d'hidratació solen ser més primes que la longitud d'ona de la llum visible, per la qual cosa no poden ser comptades amb un microscopi òptic.
- és un mètode destructiu.

El mètode nuclear està basat en la ressonància nuclear de la reacció entre ^{15}N i ^1H , que permet mesurar la distribució de l'hidrogen en sòlids.⁴ En bombardejar la mostra amb un feix de ^{15}N accelerat, si el ^{15}N té l'energia de ressonància, interacciona amb l'H de la superfície i s'emeten raigs gamma característics amb una intensitat proporcional a la concentració d'H a la superfície.

El principal inconvenient d'aquestes tècniques, basades en el gruix de la capa d'hidratació, és que les mostres de vidre poden ser de zones climàtiques ben diferents i per tant haver sofert desiguals processos d'hidratació. Malgrat tot, alguns autors obtenen resultats excel·lents amb aquestes tècniques.⁵

2.2. *Tècniques basades en fenòmens radioactius dels elements de la composició del vidre*

Els elements radioactius poden haver estat introduïts deliberadament o accidentalment en els vidres. Els antics vidriers de Bohèmia afegien UO_3 a la mescla de components per tal d'obtenir coloracions verdes i grogues⁶ i els isòtops radioactius que es troben de manera natural al vidre són: ^{238}U , ^{232}Th i ^{40}K en una concentració aproximada de 3 a 30 ppm, de 5 a 100 ppm i d'1 a 6 ppm respectivament. L' ^{238}U i el ^{232}Th emeten partícules alfa, beta i raigs gamma, i el ^{40}K només emet partícules alfa i beta.

Les partícules alfa poden avançar una mitjana de 13 μm per l'estructura de sílice, són partícules grosses i no aconsegueixen escapar-se de la superfície del vidre. Les partícules beta poden viatjar aproximadament 1,5 mm pel vidre i la radiació gamma uns 20 o 30 cm.

2.2.1. Mètode basat en les partícules alfa

L'energia de les partícules alfa, diversos milions d'eV, es transfereix al vidre produint una intensa i localitzada ionització. En aquesta alteració de l'estructura del vidre es produeixen una mena de solcs o empremtes de fissió especialment vulnerables a l'atac amb àcid HF. Aquest efecte permet l'estimació química del contingut d'element radioactiu (urani en la majoria d'estudis).

La datació per empremtes de fissió està basada en què 1 de cada 2 milions d'àtoms de ^{238}U es desintegra per un procés espontani de fissió en el qual dos fragments massius iguals són formats bruscament. Aquests fragments reculen amb gran energia en direccions oposades fent mal a la xarxa de sílice, formant solcs. Per a què aquests solcs siguin de més bon comptar es graven amb HF, que els ataca més que no pas a la superfície normal del vidre. Coneixent exactament el contingut d'urani de la mostra²⁴ i el nombre de solcs produïts per fissió espontània de l' ^{238}U , es pot determinar l'edat de vidre. Aquest és un mètode aplicable a vidres amb més de vint anys d'antiguitat.

2.2.2. Mètode basat en les partícules beta

Els solc formats per les partícules beta emeses són massa dispersats per poder ser detectats pel mètode de gravat amb àcid. Degut a què tenen un recorregut molt més llarg que les partícules alfa, les partícules beta poden ser comptabilitzades amb un detector extern tipus comptador Geiger.

Per exemple, unes proves portades a terme per Newton i Hudson,⁷ mitjançant un comptador de centelleig, donaren els següents resultats:

Vidres del segle XII al XVI	 3 o 4 senyals/segon
Vidres del segle XVII al XVIII	 1 o 2 senyals/segon
Vidres del segle XIX al XX	 no distingible de la radioactivitat ambiental (0,5 senyals/segon)

Un mètode consistent en posar una pel·lícula comptadora de radiació en contacte amb la mostra permet distingir entre vidre medievals i posteriors reemplaçaments.⁷ Degut a què la radiació beta dels vidres és molt feble calen 2 mesos d'exposició i aleshores cal corregir l'efecte de la radiació natural de la terra.

2.2.3. Mètode basat en la radiació gamma

La radiació gamma té un gran recorregut i escapa del vidre amb molt poca pèrdua d'energia. Pot ser detectada amb un comptador Geiger o un comptador de centelleig. És un mètode eficient perquè l'espectre de raigs gamma confirma que tota la radiació prové de l'urani i no d'altres contaminants radioactius.

3. ALTERACIÓ DEL VIDRE PER AGENTS EXTERNS

L'aigua, la contaminació i la radiació ultraviolada són les causes de la corrosió dels vidres, si bé l'aigua n'és la causa principal.⁸ Els dos tipus principals d'atac químic són les reaccions de desalcalinització i les reaccions de dissolució de la xarxa de sílice.⁹

Un detallat estudi sobre els tipus de corrosió i sobre la classificació dels vidres alterats ha estat elaborat per G. A. Cox i altres.¹⁰

Les reaccions superficials dels vidres depenen d'un conjunt de variables entre les quals podem destacar:

- la relació de l'àrea del vidre i el volum de solució atacant.⁹
- la temperatura. L'atac d'un vidre per solucions aquoses és un procés cinètic, a més temperatura, més velocitat de reacció.
- la història tèrmica. Els processos als quals ha estat sotmès el vidre durant la seva manufactura influeixen sobre la seva estructura i consegüentment en la seva resistència.
- el pH de la dissolució atacant. Si la dissolució atacant té $\text{pH} > 9$ la veloci-

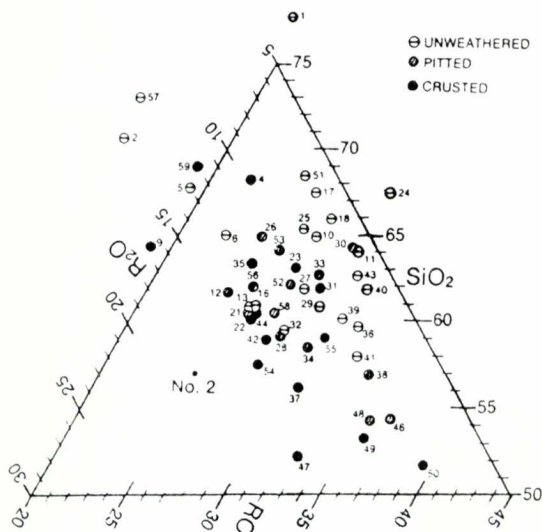
tat d'extracció de SiO_2 augmenta i si $\text{pH} < 9$ s'afavoreixen els processos de desalcalinització.

- els ions presents a la dissolució atacant. La presència de dos elements alcalins a la dissolució atacant altera el procés de lixiviació disminuint l'extracció respecte a les dissolucions que contenen un sol element alcalí. Aquest és l'anomenat "efecte alcalí mixt".

El SO_2 , que és a l'aire principalment com a resultat de la contaminació industrial, produeix una extrema solubilització del Ca en forma de $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.¹¹ La responsabilitat del SO_2 de les atmosferes contaminades en la deterioració dels vidres medievals és un tema polèmic. Newton, basant-se en una sèrie de tests de corrosió accelerada,¹² afirma que la quantitat de SO_2 present a les atmosferes més pol·luïdes és tan baixa que no pot causar gaire més corrosió que la provocada pel vapor d'aigua tot sol.

- la composició del vidre. En general, els vidres amb un contingut elevat de modificadors seran resistents als processos de dissolució de la xarxa de sílice i els de contingut elevat en formadors de xarxa seran resistents als processos de desalcalinització.¹³

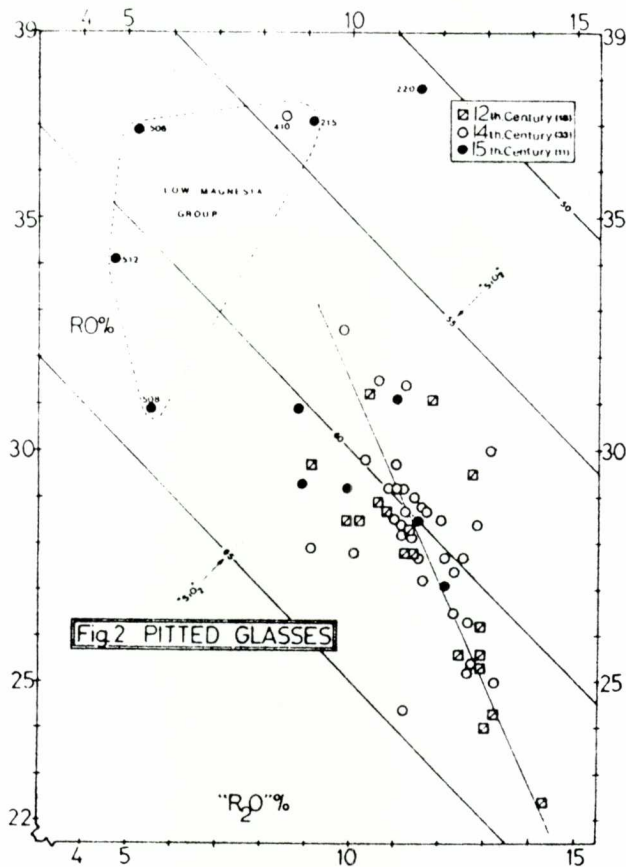
Per estudiar la composició dels vidres s'usen sovint els diagrames triangulars d'Iliffe i Newton¹⁴ basats en la suposició que $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O} + \text{RO} = 100\%$, on R_2O i RO representen, respectivament, la suma de tots els òxids de metalls monovalents i divalents de la composició del vidre. Si dos percentatges són coneguts, l'altre queda perfectament fixat.



Font: Referència (12)

Aquest diagrama correspon a la composició d'una sèrie de vidres medievals classificats com a inalterats, corroïts puntualment i amb crosta. Cal esmentar que la lectura del percentatge de SiO_2 s'ha de fer en sentit horitzontal, mentre que els altres percentatges cal llegir-los oblíquament.

Una alternativa a aquest tipus de representació de composició, que fou proposada per G.A. Cox i altres,¹⁰ són els diagrames rectangulars:



Font: Referència (10)

El percentatge de SiO_2 queda fixat entre les línies oblíques i els altres percentatges es poden llegir verticalment i horitzontal. En ambdós tipus de diagrames es visualitza, per exemple, que vidres que han sofert el mateix tipus de corrosió es troben a la mateixa zona del diagrama de composició.

La protecció de vidres de finestra antics es pot fer a base de resines,¹⁵ però l'eficàcia de la protecció és discutida.¹²

4. MÈTODES PER A L'ANÀLISI QUALITATIVA I QUANTITATIVA DELS VIDRES

La majoria de mètodes d'anàlisi estan basats en la mesura de radiació electromagnètica o en processos de desintegració radioactiva. Poden ser destructius o no destructius, superficials o no superficials. Una breu descripció de les tècniques d'ús més freqüent i les corresponents referències bibliogràfiques sobre l'aplicació a l'anàlisi de vidres són les següents:

4.1. *Microsonda electrònica (EMP, electronic microprobe), microscopi electrònic d'escombrat (SEM, Scanning electron microscopy) i altres tècniques electròniques*

Quan un feix electrònic incideix sobre la superfície d'un sòlid es generen un conjunt d'ones electromagnètiques entre les quals hi ha la càtoda-luminiscència i els raigs X i es produeixen emissions electròniques que contenen electrons secundaris, Auger, retrodispersats, transmesos i absorbits. Cadascun d'aquests fenòmens pot donar lloc a diferents tècniques d'anàlisi.¹⁶ En el cas de la microsonda, el més freqüent és mesurar els raigs X generats degut a la ionització dels àtoms de la mostra en ser bombardejats per electrons de suficient energia. La seva longitud d'ona és característica de cada element i proporcional al seu nombre atòmic, independentment del seu estat físic o químic i la seva intensitat és funció de la concentració de l'element en qüestió.^{18, 19, 20, 17}

4.2. *Espectrocòpia electrònica (ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis o XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)*

Quan es bombardeja una substància amb raigs X de baixa energia es produeix l'expulsió de certs electrons d'energia BE (Binding Energy) característica de cada element.²¹ L'energia dels electrons expulsats permet efectuar l'anàlisi elemental i la intensitat depèn de la concentració de l'element a la mostra i de les propietats específiques de la matriu.²²

4.3. *Espectrocòpia de fluorescència de raigs X (XRF, X-ray fluorescence spectroscopy)*

Quan un material és exposat a l'acció de raigs X monocromàtics es con-

verteix en un emissor de radiació X secundària, en la qual es poden distingir els raigs X dispersats, de longitud d'ona igual o lleugerament superior a la dels incidents, i els raigs X de fluorescència, de longitud d'ona major que la dels primaris, característica del material irradiat, independent de la longitud d'ona de la radiació primària i amb emissió sempre acompanyada de fotoelectrons.^{3, 25, 23}

4.4. *Activació de neutrons (NAA, neutron activation analysis)*

El mètode es basa en la mesura de la radioactivitat induïda a una mostra com a resultat de la irradiació per neutrons. La radiació d'excitació està constituïda, generalment, per neutrons tèrmics que provenen d'un reactor nuclear.^{27, 26}

4.5. *Espectroscòpia d'absorció atòmica i espectroscòpies d'emissió*

Els mètodes destructius d'absorció i emissió, malgrat els seus inconvenients, són els més usuals a les determinacions de composició de vidres. Es basen en l'absorció o emissió de radiació electromagnètica per una mostra excitada en estat atòmic.^{29, 30, 31, 2, 28}

La microscòpia òptica,²² les espectroscòpies UV, vis. i IR,^{32, 33} la ressonància d'spin electrònic,³³ l'espectrometria de masses d'ionització superficial,³⁴ l'anàlisi per activació de protons,³⁵ la polarografia de raigs catòdics³⁶ i la gravimetria,² són d'altres tècniques utilitzades, minoritàriament, a l'anàlisi de vidres antics.

5. DETERMINACIÓ DE LA PROCEDÈNCIA DELS VIDRES ANTICS

Els estudis analítics de determinació de l'origen estan sempre basats en la comparació de la composició química d'un objecte d'origen desconegut amb grups de referència. Així tenim que el *vidre egipci* és del tipus sodico-càlcic i generalment té un alt contingut en MgO . Els materials usats com a colorants eren SnO , CuO , MnO , $Pb_2Sb_2O_7$, PbO , $CuCO_3$, i CoO . I també es caracteritzen per un petit contingut de Eu_2O_3 .^{37, 38}

El *vidre mesopotàmic* és també sodico-càlcic i té un elevat contingut en MgO , però la proporció MgO/CaO és molt més elevada en vidres mesopotàmics que no pas en vidres egipcis. Els agents colorants són: Fe_2O_3 , CuO , MnO i menys sovint CoO .

El *vidre romà* no té unes característiques comuns concretes. La seva composició varia segons el lloc de manufactura dins l'Imperi Romà.

El *vidre medieval* conté, generalment, K com a constituent alcalí en comptes de Na. La creixent demanda de vidre de finestra en el segle XII ocasionà la migració dels vidriers dels indrets costaners a terra endins, on la fusta com a combustible era ben disponible. El natron dels llacs salabrosos o les cendres riques en sodi obtingudes de plantes marítimes foren reemplaçats per cendres riques en K de fusta de faig o de falgueres.⁷ El sodi com a constituent alcalí fou reintroduït a partir els segle XVII fins a esdevenir usual als segles XIX i XX.

L'edat del vidre i el procés de fabricació són dos aspectes a tenir en compte, a més de la composició, a l'hora de determinar la procedència d'un vidre.²

Una anàlisi amb mètodes espectroscòpics de més de 400 mostres de vidre antic, procedents de l'Orient Mitjà, Europa i Àfrica³⁹ va portar a l'establiment de la següent classificació:

TABLE 1. Oxides Used to Characterize Ancient Glass (Composition in Percent)^a

Glass Group	Magnesium oxide (MgO)	Potassium oxide (K ₂ O)	Manganese oxide (MnO)	Antimony oxide (Sb ₂ O ₅)	Lead oxide (PbO)
Second millennium B.C.	3.6	1.1	0.03	0.06	0.007
Roman	1.0	0.4	0.4	0.04	0.001
Early Islamic	4.9	1.5	0.5	0.02	0.008
Islamic lead	0.3	0.03	0.02	0.08	36.
Antimony rich	0.9	0.3	0.02	1.0	0.02

^aData from Smith (1963).

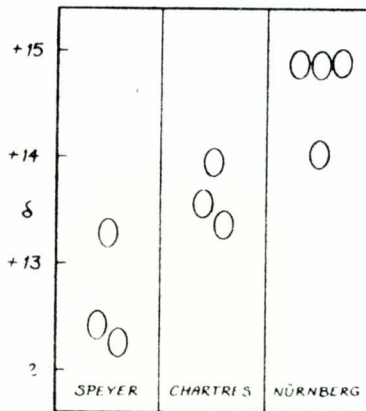
Font: Referència (38)

Un tractament informatitzat de les dades de 4000 vidres arqueològics permet establir una classificació no jeràrquica per tal de trobar la procedència dels vidres.⁴⁰

La determinació d'isòtops d'O i Pb és un dels mètodes més usats per establir l'origen geogràfic d'una mostra. Els minerals de Pb s'utilitzaven fonamentalment per opacificar el vidre. A la naturalesa hi ha la barreja de quatre isòtops estables: ²⁰⁹Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb i la proporció de cadascun és diferent a cada regió minera. Aquest mètode té certes limitacions perquè una determinada relació d'isòtops pot ser característica de més d'una zona minera.³⁸

L'oxigen és un component elemental de tots el materials usats en la fabricació del vidre. L'oxigen natural consisteix en la mescla de tres isòtops estables: ¹⁶O, ¹⁷O i ¹⁸O en una proporció del 99,76%, 0,04% i 0,2% respec-

tivament. L'isòtop objecte d'estudi és el ^{18}O , diferències en el seu contingut reflecteixen diferències en les matèries primeres utilitzades.⁴¹ El contingut en ^{18}O és expressat normalment en termes de delta δ que correspon a la desviació en parts per mil del contingut de ^{18}O de l'aigua de mar, la qual té, per definició, el valor zero de l'escala.⁴² El diferent contingut de ^{18}O de tres vidres de la catedral de Chartres (1225), quatre d'Speyer (1170) i quatre de St. Sebald a Nürenberg (1379-86) queda reflectit a la següent figura:



Font: Referència (42)

L'objectiu del treball analític quan s'estudien vidres antics és proporcionar dades objectives sobre la composició, edat del vidre, i processos físics i químics que poden alterar les seves característiques originals. Aquestes dades seran de gran utilitat per diagnosticar l'estat de conservació del vidre i per conèixer diferents aspectes de la cultura on ha estat manufacturat: aspectes tecnològics, econòmics, socials i fins i tot per posar en evidència fets històrics. Analitzar i sintetitzar tots aquests aspectes és la tasca de l'arqueòleg.

Malgrat que d'altres materials arqueològics han estat més estudiats químicament i física, l'anàlisi de vidres és bastant freqüent i la bibliografia, relativament abundant. Si aquestes anàlisis són més freqüents en els vidres medievals és degut a la seva importància històrica i artística i a la necessitat d'optimitzar el seu estat de conservació.

BIBLIOGRAFIA

1. YAMASAKI, K. i SAITO, Y. *Proc. Japan Academy* 42 (1) (1966) pp. 60-61 "Ancient Japanese opal glass".
2. BRILL, R. H. *Journal of glass studies* 15 (1973) pp. 93-97 "Analysis of some finds from the Gnàlic Wreck".
3. HENDERSON, J. i WARREN, S. E. *Archaeometry* 23 (1) (1981) pp. 83-94 "X-Ray fluorescence analyses of Iron Age glass: beads from Meare and Glastonbury Lake villages".
4. LANFORD, W. A. *Science* 196 (1977) pp. 975-976 "Glass hydration: a method of dating glass objects".
5. BRILL, R. H. i HOOD, H. P. *Nature* 189 (1961) pp. 12-14 "A new method of dating ancient glass".
6. MURRAY, S. i HAGGIT, J. *Journal of glass studies* 15 (1973) pp. 184-186. "Estimation of uranium in colored glasses".
7. NEWTON, R. G. i HUDSON, A. P. *Archeometry* 18 (1976) pp. 229-232 "A means for the in-situ identification of medieval glass by the detection of its natural radioactivity".
8. DUMA, G. i SAUTER, F. *Épitoanyag* 22 (1970) pp. 348-354 "Corroded glasses" (Hung).
9. HERNÁNDEZ, J. A. i OTEO, J. L. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 21 (1982) pp. 81-97 "Reacciones de la superficie del vidrio con soluciones acuosas".
10. COX, G. A.; HEAVENS, D. S.; NEWTON, R. G.; POLLARD, A. M. *Journal of glass studies* 21 (1979) pp. 54-75 "A study of the weathering behavior of medieval glass from York Minster".
11. NEWTON, R. G. *Sulphur Emiss. Environ. Int. Symp.* 1979 pp. 311-313 "Sulfur dioxide and medieval stained glass".
12. NEWTON, R. G. *Journal of glass studies* 17 (1975) pp. 161-168 "The weathering of medieval window glass".
13. EL-SHAMY, T. M. M. *Physics and Chemistry of glasses* 14 (1973) pp. 1-5 "The chemical durability of K_2O - CaO - MgO - SiO_2 glasses".
14. ILIFFE, C. J. i NEWTON, R. G. *Verres et réfractaires* 30 (1976) pp. 30-34 "Using triangular diagrams to understand the behaviour of medieval glasses".
15. BETTEMBOURG, J. M. *Verres et réfractaires* 30 (1976) pp. 87-91 "Protection of stained-glass windows against atmospheric agents. Study of synthetic resin films" (Fr).
16. LÓPEZ RUIZ, J. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 20 (3) (1981) pp. 155-163 "La microsonda electrónica. Fundamentos, características y aplicaciones".

17. SPITZER-ARONSON, M. C. R. *Hebd. Sceances Acad. Sci. Ser. C.* 278 (25) (1974) pp. 1437-1440 "Copper distribution in the red glasses of medieval stained-glass windows".
18. SPITZER-ARONSON, M. *Verres et réfractaires* 29 (3) (1975) pp. 145-153 "Investigation of red medieval stained glasses by light microscopy, scanning microscopy with backscattered electrons and X-ray emission microprobe analysis".
19. SPITZER-ARONSON, M. *Verres et réfractaires* 30 (1) (1976) pp. 56-61 "Glass from the middle ages, inability of diffusion to explain the lack of correlation between the presence of copper and the internal color of red stained-glass windows".
20. PÉREZ y JORBA, M.; DALLAS, J. P.; COLLONGUES, R.; BAHEZRE, C. i MARTIN, J. C. *Silic. Ind.* 43 (4-5) (1978) pp. 89-99 "Study of the alteration of ancient stained-glass windows using scanning electron microscopy and microprobe".
21. LAMBERT, J. B. i McLAUGHLIN, C. D. *Archaeometry* 18 (2) (1976) pp. 169-180 "X-Ray photo-electron spectroscopy: new analytical method for examination of archaeological artifacts".
22. LAMBERT, J. B. i McLAUGHLIN, C. D. *Adv. Chem. Service* 171 (1978) pp. 189-199 "Analysis of early egyptian glass by atomic absorption and X-ray photoelectron spectroscopy".
23. COX, G. A. i POLLARD, A. M. *Archaeometry* 19 (1977) pp. 45-54 "X-Ray fluorescence analysis of ancient glass: the importance of sample preparation".
24. LEACH, B. F. *Journal of glass studies* 21 (1979) pp. 115-118 "Some applications of natural radioactive emissions in glasses".
25. LAHANIER, Ch. (Lab. Rech. Mus. France, Paris) *Int. Congr. Glass, Artistic Hist. Common., 9th* 1971 (pub. 1972) pp. 209-224 "Analysis of stained glass window glasses by x-ray fluorescence spectrometry".
26. OLIN, J. S. i SAYRE, E. V. *Adv. Chem. Service* 138 (1974) pp. 100-123 "Neutron activation analytical survey of some intact medieval glass panels and related specimens".
27. DAVINSON, C. C. (Lawrence Berkeley Lab. Univ. California) *Report 1972 LBD-1240* pp. 371 "Glass beads in african archaeology. Results of neutron activation analysis, supplemented by results of X-ray fluorescence analysis".
28. VALLE FUENTES, F. J. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 19 (4) (1980) pp. 247-254 "Causas de error en la determinación de álcalis en muestras con una alta concentración de estos elementos".
29. BETTENBOURG, J. M. *Int. Cong. Glass, Artistic Hist. Common 9th.* 1971 (pub. 1972) pp. 225-239 "Blue glasses of stained-glass windows. Analysis by AAS".
30. SAYRE, E. V. *U S. At. Energi Comm. BLN-879-(T-354)* 25 pp. (1964)

- "Some ancient glass specimens with composition of particular archeological significance"
31. SALEH, S. A.; GEORGE, A. W. i HELMI, F. *Stud. Conserv.* 17 (4) (1972) pp. 143-172 "Study of glass making processes at Wadi El-Natrum, Egypt, in the roman period 30 B. C. to 359 A. D. Fritting crucibles, their technical features and temperature employed".
 32. DOUGLAS, R. W. *Interaction Radia. Solids, Proc. Conf. Cairo 1966* (pub. 1967) pp. 563-591 "The spectroscopy of glasses".
 33. SNELLNER, C.; OEL, H. J. i CAMARA, B. *Glastech. Ber.* 52 (12) (1979) pp. 255-264 "Study on the relation between composition, color and melting atmosphere in ancient glasses (forest glasses) by electron spectroscopy and spin resonance ESR".
 34. YAMASAKI, K.; MUROZUMI, M; NAKAMURA, S. *Nippon Kagaku Kaishi* 6 (1980) pp. 821-827 "Lead isotope ratios of ancient chinese and japanese glasses".
 35. DEBRUM, J. L. i BARRANDEN, J. N. *Analytical Chemistry* 48 (1) (1976) pp. 167-172 "Irradiation of elements from atomic number 3 to 42 with 10 MeV protons and application to activation analysis".
 36. PROSAD, R. *Trans J. Brit. Ceram. Soc.* 73 (1) (1974) pp. 5-6 "Rapid method for the determination of copper in silicates by cathode-ray polarography".
 37. SAYRE, E. V. i SMITH, R. W. *Report 1973 BN1-18562*, 36 pp. Avail. Dep. NTIS From. Nucl. Sci. Abstr. 1974 29 (9) 20600 "Analytical studies of ancient Egyptian glass".
 38. ZVI GOFFER *Archeological Chemistry* Ed. John Willey & Sons N. Y. 1982.
 39. SAYRE, E. V. i SMITH, R. W. *Archeol. Chem. Symp. 3rd. Atlantic City* (1962) pp. 279-311 (Pub. 1967) "Some materials of glass manufacturing in antiquity".
 40. KNY, E. i NAUER, G. *Mikrochimica Acta* 1 (1982) pp. 285-296 "On the use of non-hierarchical classification methods in analytical chemistry".
 41. CLAYTON, R. N. i MAYEDA, T. K. *Geochimica et cosmochimica Acta* 27 (1963) pp. 43-52 "The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis".
 42. BRILL, R. H. *Journal of glass studies* 12 (1970) pp. 185-192 "Scientific studies of stained glass".