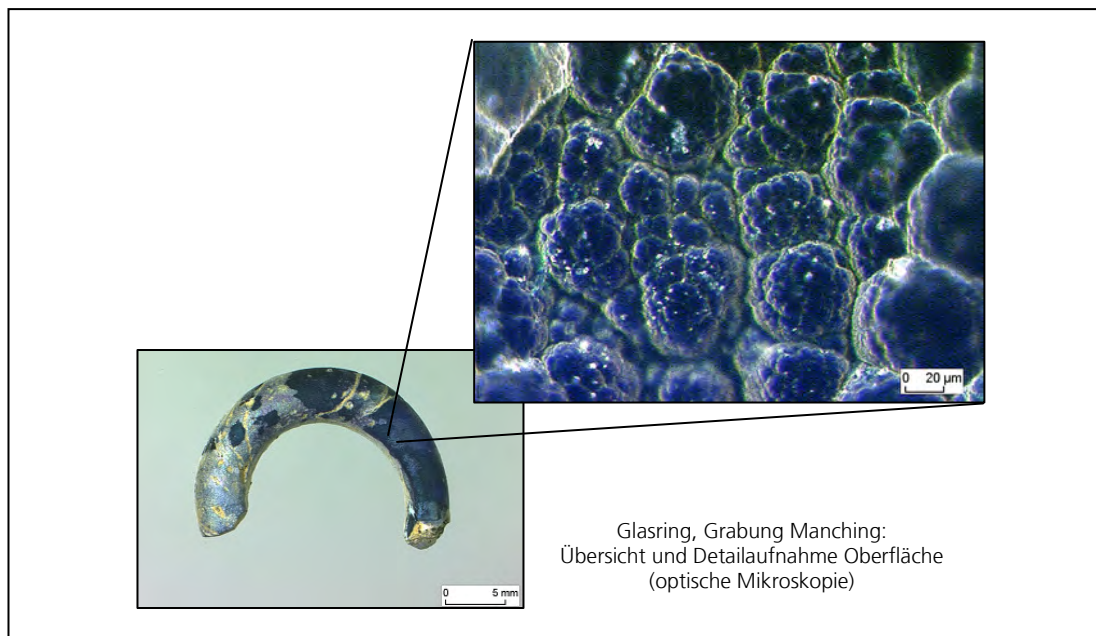


Erarbeitung von modellhaften Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für stark umweltgefährdete archäologische Gläser national bedeutender Sammlungen

Projekt „Archäologisches Glas“



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Az 15851-45, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), Osnabrück

Oktober 2004

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	15851	Referat	45	Fördersumme	349.851,47 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel **Erarbeitung von modellhaften Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für stark umweltgefährdete archäologische Gläser national bedeutender Sammlungen**

Stichworte Denkmal
Glas , Boden

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
38 Monate	17.01.2000	31.08.2003	

Zwischenberichte halbjährlich

Bewilligungsempfänger	Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland Landesdenkmalamt Baden-Württemberg Berliner Str. 12 73728 Esslingen	Tel 07 11 / 66 46 31 00	
		Fax 07 11 / 66 46 31 88	
		Projektleitung	
		Bearbeiter	

Kooperationspartner Römisch-Germanisches Museum, Köln
(Dr. Naumann-Steckner)

Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung, Bronnbach
(Dr. Römich)

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel dieses Vorhabens war die Erarbeitung von modellhaften Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für stark umweltgefährdete archäologische Gläser. Die praxisrelevanten Fragen wurden von Restauratoren des Römisch-Germanischen Museums in Köln und des Landesdenkmalamtes in Stuttgart formuliert. Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen wurden am Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC durchgeführt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Arbeitsprogramm gliederte sich in vier wichtige Teilschritte:

1. Analyse von Originalgläsern verschiedener Perioden (chemische Zusammensetzung, Schadensbilder)
2. Herstellung von Modellproben (Herstellung vorgeschädigter Gläser)
3. Optimierung von Aufbewahrungsbedingungen (Bewertung der Umweltbedingungen in Depoträumen und Vitrinen und deren Auswirkung auf vorgeschädigte Gläser)
4. Bewertung von Reinigungsmethoden und Konservierungsmaterialien (Klebstoffe, Festigungsmittel, Ergänzungsmaterialien).

Außerdem enthielt das Arbeitsprogramm: Organisation eines Kolloquiums, einer öffentlichen Abschlussveranstaltung sowie die Veröffentlichung der Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

Durch die Zeit, die antike Gläser im Boden verbracht haben, wurden sie zwar vor der vollständigen Zerstörung bewahrt, aber dennoch sind die Fundstücke durch die Einflüsse der Bodenlagerung auf verschiedene Arten geschädigt und teilweise stark korrodiert.

Archäologische Glasfunde zeigen komplexe, andersgeartete und zum Teil weitreichendere Schädigungen als beispielsweise mittelalterliches Fensterglas (Kirchenfenster). So können lamellenartige Korrosionsphänomene auftreten oder die Glassubstanz bis zum Kern durchkorrodiert sein. An den ausgewählten Originalproben konnten neue Einblicke in die Struktur der Oberfläche und in die Morphologie von Verwitterungsschichten gewonnen werden.

Schadensbilder archäologischer Gläser sind so vielfältig, dass sie keinen systematischen Ansatz zulassen, der aufzeigen könnte, welche Bodenbedingungen oder welche Glasparameter zu bestimmten Schäden führen. Im Labor können komplexe Vorgänge hingegen vereinfacht werden. Für das Versuchsprogramm wurden verschiedene Modellgläser, Bodentypen und Additive ausgewählt. Trotz der zahlreichen Versuche kann dies nur als ein Ausschnitt der Realbedingungen betrachtet werden.

Geringe Unterschiede im pH-Wert des Bodens können zu einer Änderung des Verwitterungsmechanismus führen und damit völlig veränderte Schadensbilder erzeugen. Außerdem führen kleine Änderungen in der Zusammensetzung der Gläser wiederum zu anderen Schadensbildern. Dies erklärt, dass bei Grabungen selbst im gleichen Fundkomplex Gläser mit sehr unterschiedlichem Erhaltungszustand aufgefunden werden. Dies erklärt auch, dass manchmal sogar auf dem gleichen Fragment kaum bewitterte Teile bzw. stark verwitterte Stellen nebeneinander dokumentiert werden.

Ein weiterer interessanter Aspekt, den man nur im Laborversuch verfolgen kann, ist die Entwicklung der Schadensbilder mit der Zeit. Es gibt Gläser, die sich innerhalb weniger Monate im Boden stabilisieren, indem sie eine ausgelaugte Verwitterungsschicht mit Kruste aufbauen. Für andere Modellgläser wurde gezeigt, dass sie sich kontinuierlich abschälen und immer dünner werden.

Insbesondere der Zeitraum direkt nach der Bergung ist kritisch für das Glas. Durch die Änderung des umgebenden Milieus kann sich innerhalb von Stunden das Schadensbild durch die Störung des Feuchtehaushalts drastisch verschlechtern. Weitere Veränderungen sind auch bei der Aufbewahrung der Objekte in den Ausstellungsräumen von Museen oder in Magazinen möglich.

An Frischfunden konnten gezeigt werden, dass Abplatzungen innerhalb weniger Wochen auftreten, vor allem wenn die relative Feuchte unter 50 % sinkt. Zu feuchte Bedingungen (über 70 %) führen allerdings zu einem Korrosionsfortschritt an empfindlichen Gläsern.

Auch wenn die untersuchten Frischfunde keinen repräsentativen Querschnitt bieten, so soll doch erwähnt werden, dass nur 2 von 10 Proben empfindlich reagierten. Gläser ohne oder mit dünner Verwitterungsschicht sind relativ stabil und unkritisch bei der Erstbehandlung.

Auch bei der Reinigung und Konservierung muss zwischen wenig / kaum geschädigten und stark geschädigten Gläsern unterschieden werden.

Versuche an Modellgläsern haben gezeigt, dass eine Behandlung mit Säuren zwar zu einer Aufhellung von Gläsern, aber auch zu gravierenden Schäden führt. Ein drastischer Abtrag der Oberfläche ist gefährlich für empfindliche Gläser, auch bei Anwendung mechanischer Methoden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Aus diesem Projekt sind bisher 12 Veröffentlichungen und 17 Tagungsbeiträge hervorgegangen. Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines Kolloquiums vom 24. - 25.07.2003 in Köln einer breiten Öffentlichkeit vorgestellt.

Fazit

Das Forschungsprojekt "Archäologisches Glas" widmete sich 3 Jahre lang der Bewertung von Reinigungsmethoden, von Konservierungsmaterialien und von Aufbewahrungsbedingungen für Glasobjekte. Zum ersten Mal wurden in Deutschland in interdisziplinärer Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Archäologen und Restauratoren die einzelnen Schritte von der Ausgrabung bis hin zur Ausstellung von Gläsern untersucht. Neue Lösungswege im Umgang mit diesen empfindlichen Objekten können jetzt aufgezeigt werden.

Das Forschungsprojekt "Archäologisches Glas"

Glasobjekte, die in Europa seit etwa 3.000 Jahren hergestellt werden, gehören zu den wertvollsten überlieferten Kulturgütern. Ein großer Teil der mittelalterlichen und nahezu alle älteren Stücke stammen aus archäologischen Ausgrabungen. Durch die Zeit, die antike Gläser im Boden verbracht haben, wurden sie zwar vor der vollständigen Zerstörung bewahrt, aber dennoch sind die Fundstücke durch die Einflüsse der Bodenlagerung auf verschiedene Arten geschädigt und teilweise stark korrodiert. Im Extremfall ist kein intakter Glaskern mehr vorhanden und das archäologische Glas ist von Zerfall bedroht. Die bisher angewandten Restaurierungstechniken beruhen auf individuellen Erfahrungen von Restauratoren und auf Fallstudien, die jedoch grundsätzliche Fragen nicht beantworten können. So sind häufig die Langzeitfolgen der verwendeten Techniken und die optimalen Aufbewahrungsbedingungen nicht ausreichend bekannt.

Das Forschungsprojekt „Archäologisches Glas“ widmete sich 3 Jahre lang der Bewertung von Reinigungsmethoden, von Konservierungsmaterialien und von Aufbewahrungsbedingungen für Glasobjekte. Zum ersten Mal wurden in Deutschland in interdisziplinärer Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Archäologen und Restauratoren die einzelnen Schritte von der Ausgrabung bis hin zur Ausstellung von Gläsern untersucht. Neue Lösungswege im Umgang mit diesen empfindlichen Objekten können jetzt aufgezeigt werden.

Im Rahmen des Projektes standen den Glasexperten des Fraunhofer-Instituts für Silicatiforschung (ISC), Außenstelle Bronnbach, Konservatoren und Restauratoren des Landesdenkmalamtes Baden-Württemberg und des Römisch-Germanischen Museums in Köln zur Seite, aus deren Sammlung viele Testobjekte stammen. Projektträger ist der Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland, für den die Abteilung Archäologische Denkmalpflege am Landesdenkmalamt Baden-Württemberg die Federführung übernommen hat.

Dieser Abschlussbericht stellt die Ergebnisse für die Laufzeit vom 01. Juli 2000 bis 30. Juni 2003 zusammen und wird als Abschlussleistung des Forschungsprojektes bei der DBU eingereicht.

Forschungsprojekt "Archäologisches Glas"

Antragsteller:

Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland e.V., Bonn

Projektabwicklung erfolgt über:

Prof. Dr. Dieter Planck
Landesdenkmalamt Baden-Württemberg
Abteilung Archäologische Denkmalpflege
Berliner Straße 12
73728 Esslingen am Neckar
Tel.: 0711-66463-0
Fax: 0711-66463-444
e-mail: dieter.planck@lda.bw.de

sowie:

Dr. C. Sebastian Sommer
Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege
Abteilung Vor- und Frühgeschichte
Hofgraben 4
80539 München
Tel.: 089-2114-294
Fax: 089-2114-407
e-mail: sebastian.sommer@blfd.bayern.de

Auftragnehmer:

Prof. Dr. Hansgerd Hellenkemper
Römisch-Germanisches Museum
Roncalliplatz 4
50667 Köln
Tel.: 0221-221-22304
Fax: 0221-221-24030
e-mail: roemisch-
germanisches-
museum@stadt-koeln.de

Dr. Hannelore Römich
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung
(ISC), Würzburg
Außenstelle Bronnbach
Bronnbach 28
97877 Wertheim
Tel.: 09432-9221-703
Fax: 09342-9221-799
e-mail: hannelore.roemich@isc.fhg.de

(im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen)

Beirat:

Prof. Dr. Gerhard Eggert
Staatl. Akademie der Bildenden Künste
Am Weißenhof 1
70191 Stuttgart
Tel.: 0711-28440-217
Fax: 0711-28440-225
e-mail: gerhard.eggert@abk-stuttgart.de

Dr. Stephan Fitz
Umweltbundesamt
Bismarckplatz 1
14193 Berlin
Tel.: 030-8903-2199
Fax: 030-8903-2907
e-mail: stephan.fitz@uba.de

Prof. Dr. Heinz Günter Horn
Ministerium für Städtebau und Wohnen,
Kultur und Sport des Landes Nordrhein-
Westfalen
Fürstenwall 25
40219 Düsseldorf
Tel.: 0211-3843-548
Fax: 0211-3843-73548
e-mail: heinz-guenter.horn@mswks.nrw.de

Dr. Bendix Trier
Altertumskommission für Westfalen
Rothenburg 30
48143 Münster
Tel.: 0251-5907-271
Fax: 0251-5907-211
e-mail: ruth.schuelting@lwl.org

Autoren:

Dr. Hannelore Römich, Dr. Sandra Gerlach, Dr. Peter Mottner
(Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg, Außenstelle Bronnbach)

Inhalt

1. Zielsetzung und Arbeitsprogramm für das Forschungsprojekt "Archäologisches Glas"

- 1.1 Hintergrund
- 1.2 Zielsetzung und Arbeitskonzept
- 1.3 Das Projektteam
- 1.4 Bezug zu anderen Forschungsprojekten

2. Glasverwitterung im Boden - zum Stand der Forschung und der Restaurierungspraxis

3. Analyse von Originalen verschiedener Perioden

- 3.1 Auswahl der Originale
- 3.2 Dokumentation der Schadensbilder
 - 3.2.1 Grundlegende Betrachtungen zum Schichtaufbau der Oberfläche
 - 3.2.2 Bezeichnung von Schadensphänomenen
 - 3.2.3 Untersuchungsmethoden
 - 3.2.4 Ausgewählte Ergebnisse
- 3.3 Bewertung der Ergebnisse

4. Simulation von Schadensbildern im Labor

- 4.1 Zielsetzung und Arbeitsprogramm
 - 4.1.1 Zielsetzung
 - 4.1.2 Modellgläser statt Originale
 - 4.1.3 Variation der Bodenbeschaffenheit
 - 4.1.4 Auslegung der Versuchsreihen
- 4.2 Ausgewählte Ergebnisse
 - 4.2.1 Abhängigkeit von pH-Wert
 - 4.2.2 Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung
 - 4.2.3 Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit
 - 4.2.4 Abhängigkeit von der Zeit
- 4.3 Vergleich Modell - Original
- 4.4 Bewertung der Ergebnisse

5. Optimierung der Aufbewahrungsbedingungen

- 5.1 Glassensorstudien in Museen und Lagerräumen
 - 5.1.1 Glassensoren als Umweltwirkungsdosimeter
 - 5.1.2 Zielsetzung und Durchführung der Sensorstudien
 - 5.1.3 Ausgewählte Ergebnisse
- 5.2 Untersuchung zum Verhalten von Glas bei wechselnder relativer Feuchte
 - 5.2.1 Untersuchung von Frischfunden
 - 5.2.2 Lagerung von Frischfunden und Modellgläsern bei unterschiedlicher Feuchte
 - 5.2.3 Aufnahme / Abgabe von Feuchtigkeit mit der Zeit
- 5.3 Bewertung der Ergebnisse

6. Bewertung von Reinigungsmethoden und Konservierungsmaterialien

- 6.1 Untersuchung von Reinigungsmethoden
 - 6.1.1 Arbeitsprogramm
 - 6.1.2 Reinigungsversuche an Modellgläsern
- 6.2 Untersuchung zu Konservierungsmaterialien
 - 6.2.1 Konservierungsmaterialien im Überblick
 - 6.2.2 Bewertung von Konservierungsmaterialien auf Modellgläsern
 - 6.2.3 Bewertung von Konservierungsmaterialien auf Originalgläsern
- 6.3 Bewertung der Ergebnisse

7. Zusammenfassung und Ausblick

Anhang zu speziellen Kapiteln:

- Zu Kapitel 2: Bibliographie
- Zu Kapitel 3: Tabelle zu 3.1: Originalproben, Bearbeitungsübersicht
 - Übersicht der Originalproben des LDA
 - Übersicht der Originalproben des RGM
 - Übersicht der Originalproben des LVR
- Zu Kapitel 4: RFA-Analysen von Böden
 - Chemische Analysen von Bodenproben
 - Kurzbericht zu mikrobiologischen Untersuchungen (Dr. Th. Warscheid)
- Zu Kapitel 5: Glassensormessungen
- Zu Kapitel 6: Fragebogen an Werkstätten

Allgemeiner Anhang:

- A1 Liste der Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge
- A2 Programm zum Workshop in Bronnbach
- A3 Programm zur Abschlussveranstaltung in Köln
- A4 Pressespiegel
- A5 Dank

1. Zielsetzung und Arbeitsprogramm für das Forschungsprojekt "Archäologisches Glas"

1.1 Hintergrund

Gebrauchs- und Kunstgegenstände aus Glas werden seit über 5000 Jahren, in Europa seit rund 3000 Jahren, hergestellt. Die aus vergangenen Epochen, insbesondere aus der Antike und dem Mittelalter, erhaltenen Stücke stammen zum großen Teil aus archäologischen Ausgrabungen. Hierbei handelt es sich überwiegend um Hohlgläser, Schmuck oder Fensterglas.

Herausragende Funde werden in Museen oder in eigenständigen Sammlungen der Öffentlichkeit präsentiert. Viele Fragmente können jedoch nicht mehr oder nur mit großem Aufwand zu Gefäßen zusammengesetzt werden; sie werden in Magazinen aufbewahrt und stehen für wissenschaftliche Bearbeitungen zur Verfügung. In einigen Bundesländern unterliegen die Fragmente den Bestimmungen des Denkmalschutzgesetzes.

Archäologische Glasfunde zeigen komplexe, andersgeartete und zum Teil weitreichendere Schädigungen als beispielsweise mittelalterliches Fensterglas (Kirchenfenster), welches atmosphärischer Bewitterung ausgesetzt war. So können lamellenartige Korrosionsphänomene auftreten oder die Glassubstanz bis zum Kern durchkorrodiert sein. Großflächige Entfestigungen der erhaltenswerten Originalsubstanz und die Gefahr des umfassenden Verlustes von Originalmaterial bis hin zur Zerstörung des gesamten Fundobjektes sind die Folge.

Die Ursache dieser Schadensprozesse und -entwicklungen sind weitgehend unerforscht und lassen sich aber nach heutigem Kenntnisstand auf die Zusammensetzung des Glases, auf die Eigenschaften des Bodens, wie z. B. den pH-Wert und das Redoxpotenzial sowie auf die Maßnahmen bei und nach der Bergung zurückführen. Das Schadenspotenzial bei archäologischen Glasfunden ist eindeutig höher als das bei Funden aus Keramik und den meisten Metallen (Ausnahme: Eisen).

Insbesondere der Zeitraum direkt nach der Bergung ist kritisch für das Glas. Durch die Änderung des umgebenden Milieus (z. B. Wechsel von feuchtem Boden zu trockener Luft) kann sich innerhalb von Stunden das Schadensbild durch die Störung des Feuchtehaushalts (hier: Austrocknung) drastisch verschlechtern. Weitere Veränderungen sind auch bei der Aufbewahrung der Objekte in den Ausstellungsräumen von Museen oder in Magazinen möglich.

Zudem sind Reinigungsmaßnahmen aufgrund des fragilen Oberflächenzustandes der Gläser sehr gefährlich. Es liegt nahe, dass somit auch Festungs- sowie Konservierungsmittel und -methoden nicht pauschal von anderen Bereichen der Restaurierung übernommen werden können. Speziellen, an die Materialgruppe der archäologischen Gläser angepassten Konservierungsmethoden kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu.

1.2 Zielsetzung und Arbeitskonzept

Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Verbesserung der Aufbewahrungsbedingungen und Restaurierungsmethoden für archäologische Gläser werden seit langem gefordert. Die besondere Aufgabe liegt hierbei in der Erforschung der Ursachen der jeweiligen Schadensphänomene sowie in der Konsolidierung der destabilisierten Glassubstanz durch möglichst reversible, also ohne bleibenden Schaden für das Original wieder entfernbare, Materialien sowie materialchonende Methoden. Bereits die Optimierung des Umgebungsklimas kann als eine wirkungsvolle Konservierungsmethode zum besseren Erhalt der geschädigten Originale gesehen werden.

Das Forschungsprojekt „Archäologisches Glas“ hat sich auf der Basis grundlegender Laborversuche an Modellproben sowohl der Optimierung von Restaurierungs- und Konservierungsmethoden, wie auch der Optimierung von Aufbewahrungsbedingungen gewidmet (Bild 1.1).

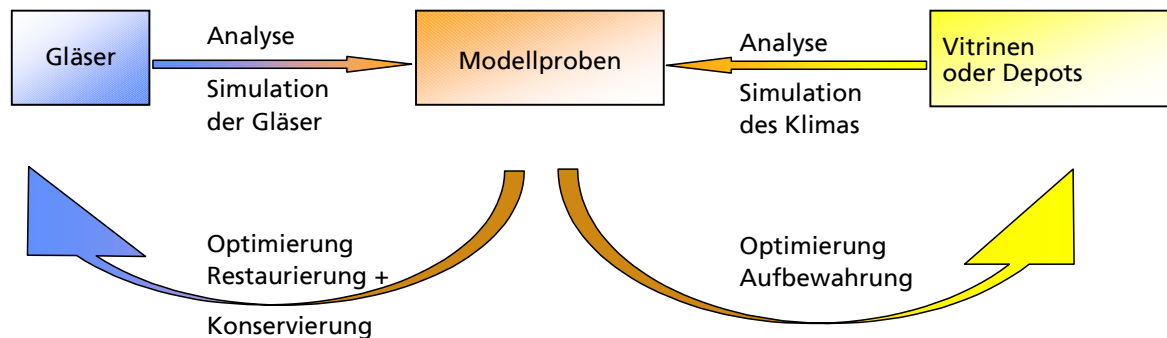


Bild 1.1: Zielsetzung und Projektstrategie

Im Antrag wurde das Arbeitsprogramm in sieben Abschnitte unterteilt:

1. Analyse von Originalen verschiedener Perioden
2. Herstellung von Modellproben
3. Optimierung der Aufbewahrungsbedingungen
4. Bewertung von Reinigungsmethoden und Konservierungsmaterialien
5. Kolloquium "Restaurierungsprobleme an archäologischen Gläsern" (Bronnbach)
6. Dokumentation der Ergebnisse in Zwischenberichten, Publikationen und Erstellen des Abschlussberichtes
7. Organisation der Abschlussveranstaltung (Köln)

Der vorliegende Bericht folgt im wesentlichen der Gliederung der Arbeitspakete und nimmt zu allen geforderten Aufgaben Stellung.

Die beiden öffentlichen Veranstaltungen, die im Rahmen des Projektes organisiert wurden - der Workshop in Bronnbach am 13. / 14. Mai 2002 und das Abschlusskolloquium in Köln am 24. / 25. Juli 2003 - stellen wichtige Meilensteine zur Verbreitung der Forschungsergebnisse dar. Das jeweilige Programm ist im Anhang (A2 bzw. A3) nachzulesen.

1.3 Das Projektteam

Antragsteller für dieses Forschungsvorhaben war der Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland e.V., mit Sitz in Bonn. Der Verband beauftragte das Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, Esslingen, mit der Durchführung und Koordination des Projektes. Die praktischen Restaurierungsarbeiten wurden in der Abteilung Archäologische Denkmalpflege des Landesdenkmalamt Esslingen durchgeführt. Das Land Nordrhein-Westfalen beauftragte das Römisch-Germanische Museum, Köln, die Interessen des Landes in diesem Projekt wahrzunehmen und entsprechende Arbeiten an anderen Objektgruppen durchzuführen. Für die fachliche Organisation und Durchführung der Forschungsarbeiten sowie die Erstellung dieses Abschlussberichtes war das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, Außenstelle Bronnbach, zuständig.

Die DBU bestellte einen Beirat aus vier führenden Experten (Prof. Dr. G. Eggert, Prof. Dr. H.G. Horn, Dr. S. Fitz, Dr. B. Trier), die zu den etwa halbjährlich stattfindenden Projekttreffen eingeladen wurden.

1.4 Bezug zu anderen Forschungsprojekten

Viele Erfahrungen und Ergebnisse früherer Forschungsprojekte am Fraunhofer Institut für Silicatforschung konnten in dieses Projekt einfließen. Das gilt für eine Vielfalt von Themen: Einsatz von Glassensoren in Museen, Reinigungsversuche an Glasmalereien, Simulation von Schäden an Modellgläsern, Bewertung von Konservierungsmaßnahmen.

An dieser Stelle muss jedoch im besonderen auf das EU-Projekt "mCT-Glass" verwiesen werden ("Monitoring the corrosion state of glass objects by optimized micro-computed X-ray tomography", SMT4-CT98-2261). Eine Überschneidung in der Laufzeit ermöglichte die Untersuchung archäologischer Gläser aus dem DBU-Projekt mit mCT, was zu sehr interessanten Ergebnissen geführt hat. Die Synergieeffekte der beiden Projekte spiegeln sich auch in der großen Zahl der Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge (siehe Anhang A1) wider.

Als Fortführung dieses Projektes wurde eine Weiterbildungsveranstaltung konzipiert, die eine Schnittstelle zwischen Wissenschaftlern und Restauratoren bieten sollte, um damit Handlungshilfen für die Praxis zu erarbeiten. Dieses Vorhaben kann nach Aussage der DBU auf absehbare Zeit nicht realisiert werden.

2. Glasverwitterung im Boden – zum Stand der Forschung und der Restaurierungspraxis

Glasverwitterung im Boden ist ein komplexes Thema, zu dem viele Disziplinen einen Beitrag leisten können. Demzufolge ist auch die Literatur, die den Stand der Technik markiert, nur über zahlreiche Fachbücher und Zeitschriften zugänglich, die für den interessierten Einsteiger nur schwer übersehbar sind. Aus diesem Grund wurde im Laufe dieses Forschungsprojektes eine Literatursammlung angelegt, die speziell auf das Thema „Glasverwitterung im Boden“ ausgerichtet ist. Das Ergebnis ist eine Datenbank mit mehr als 250 Referenzen, für die folgende Stichworte eingeteilt wurden:

- Glasverwitterung im Boden: Mechanismen und Schadensbilder
- Historische Gläser: Aufbewahrung, Lagerung, Transport
- Historische Gläser: Zusammensetzung, Herkunft, Technologie
- Glasobjekte: Restaurierungsmethoden und Konservierungsmaterialien
- Untersuchungsmethoden für Gläser: Simulation, Modellgläser, Analysemethoden
- Sonstiges

Alle Referenzen sind im Anhang zu diesem Kapitel aufgelistet. An dieser Stelle sei lediglich auf einige Besonderheiten, neuere Fachbücher und auf größere Zusammenhänge verwiesen.

Grundlegende Literatur zur Glaskorrosion in Lösung wird vorwiegend von Glasexperten verfasst, die sich mit der industriellen Herstellung und Analyse von modernen Gläsern beschäftigen (Beispiel: Clark & Zotos 1992 „Corrosion of glass and ceramic superconductors“ oder Scholze 1988 „Glas – Natur, Struktur, Eigenschaften“). Darüber hinaus ist jedoch auch das Thema der Endlagerung von (in Glas eingeschmolzenem) radioaktivem Abfall von Interesse, da hier Langzeituntersuchungen zur Beständigkeit von Glas beschrieben werden (Beispiel: Sonderheft des Journal of Nuclear Materials 2000 „Glass in its disposal environment“). So ist auch umgekehrt die Abfallwirtschaft an Untersuchungen mit archäologischen Gläsern interessiert. Dies zeigt ein speziell zusammengestellter Block von Vorträgen zum Thema „Archaeology and waste management“, der anlässlich der Herbsttagung 2002 der „Materials Research Society (MRS)“ organisiert wurde (siehe Beitrag Römich et al. 2003). Aus dieser Aktivität heraus wurde ein Übersichtsartikel angefordert, der unter dem Titel „Studies of ancient glass and their application to nuclear waste management“ im MRS Bulletin 2003 (siehe Römich 2003) erschienen ist.

Die Weiterentwicklung von Analysenmethoden spielt in der Materialwissenschaft eine wichtige Rolle, von der die Konservierungsforschung nur profitieren kann. Insbesondere gilt dies, wenn die Entwicklung auf zerstörungsarme oder gar zerstörungsfreie Methoden abzielt, wie beispielsweise bei der Computertomographie. In der Literaturliste im Anhang sind deshalb Publikationen erwähnt, die diese (und andere) Methoden erklären (Beispiel: Jacobs et al. 2002), wie auch spezielle Untersuchungen an archäologischen Gläsern, die erst durch dieses Projekt möglich wurden (Römich et al. 2002).

Bei der Beschreibung von Schadensbildern archäologischer Gläser kann auf wertvolle Veröffentlichungen älteren Datums zurückgegriffen werden (Beispiel: Geilmann 1956), auch wenn hier die Bildqualität heutigen Erwartungen nicht entspricht. Leider ist die Übersetzung bestimmter Begriffe ins Englische (Beispiel: crizzling, cracking) nicht immer eindeutig. Das neue Buch von Sandra Davison (Davison 2003) ist jedoch (nicht nur) in dieser Hinsicht eine wichtige Hilfestellung.

Für die chemische Analyse von Gläsern stehen gleich zwei neue Werke zur Verfügung: Brill (Brill 1999) konzentriert sich auf archaeometrische Fragestellungen, während bei Wedepohl auch viele Informationen zur Geschichte und Technologie von Glas zu finden sind (Wedepohl 2003).

Beschreibungen von Gläsern in ihrem archäologischen Kontext waren von besonderem Interesse. Von einer Ausgrabung im Hambacher Forst (Gaitsch 2003) standen Proben für dieses Projekt zur Verfügung, was deshalb besondere Erwähnung verdient. Da es kaum Berichte von Glasfunden und entsprechenden Bodenanalysen gibt, mußte hier auf angrenzende Arbeiten (Gerwin 1999, Scharff et al. 2000) zurückgegriffen werden.

Zu Lagerung und Transport von archäologischen Gläsern gibt es nur relativ allgemeine Informationen in Standardwerken (Beispiele: Huber & von Lerber 2003, Freestone 2001). Auch bei der Erstbehandlung von Frischfunden wird Glas nur am Rande diskutiert (Watkinson & Neal 1998, Cronyn 1990). Die offene Frage nach der Zeit, die ein Glas braucht, um sich auf neue Umweltbedingungen einzustellen, kann jetzt genauer beantwortet werden: dazu haben die hygri-schen Sorptionsmessungen in diesem Projekt einen wichtigen Beitrag geleistet (Gerlach & Römich 2003).

Die Optimierung der relativen Feuchte in Museen und in Vitrinen wurde in früheren Vorhaben für bestimmte Sammlungen untersucht (Beispiele: Brill xx, Schack von Wittenau xx). Was die Wirkung von Schadstoffen in Vitrinen auf Glas betrifft, so kann auf wichtige Ergebnisse der Untersuchungen an Emailpretiosen des Grünen Gewölbes verwiesen werden (DBU-Projekt „Grünes Gewölbe“, Sonderheft Restau-ro 6/2000) sowie auf neuere Literatur in englischer Sprache (Hatchfield 2002, Tétreault 2003). Bei der Auswahl von Vitrinenbaumaterialien kann eine Internetseite des Konservierungszentrums in Quebec wichtige Hilfestellung geben: <http://preservart.ccq.mcc.gouv.qc.ca/index.aspx> (database on the selection of display and storage products).

Einen guten Überblick über Reinigungsmethoden und Konservierungsmaterialien bieten die Bücher von Sandra Davison „Conservation and restoration of glass“ (Davison 2003) und Norman Tennent „The conservation of glass and ceramics“ (Tennent 1999). In deutscher Sprache bietet der Abschlußband zum BMBF-Projekt „Restaurierung und Konservierung historischer Glasma-lerie“ (Wolff 2000) die beste Übersicht, die auch für archäologische Gläser im übertragbaren Sinne relevant ist.

Auch wenn diese Literaturliste eine sehr umfassende Zusammenstellung wichtiger Publikationen ist, so kann sie keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Es wird dennoch angestrebt die Datenbank auch unabhängig von diesem Abschlußbericht auf Anfrage zur Verfügung zu stellen.

3. Analyse von Originalen verschiedener Perioden

3.1 Auswahl der Originale

Die Analyse von Originalen sollte sich nicht auf Objekte bestimmten Alters oder Herkunft beschränken, sondern ein möglichst breites Spektrum abdecken (Bild 3.1). Dabei stand nicht die chemische Analyse der Gläser im Vordergrund, sondern der Schichtaufbau der korrodierten Oberfläche, da dieser für die weitere Behandlung der Objekte entscheidend ist.

Die Auswahl der Proben richtete sich also nach folgenden Kriterien:

- unterschiedliche Herkunft und Datierung
- unterschiedliche Schadensbilder
- unterschiedliche Vorbehandlung (bezüglich Reinigung und Aufbewahrung, inkl. Frischfunde)
- bevorzugt Proben, für die Fundberichte zugänglich sind
- bevorzugt Bruchstücke, die für zerstörende Analysen freigegeben sind.

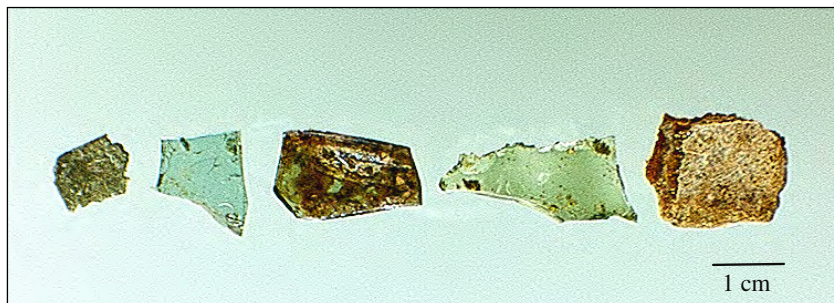


Bild 3.1: Bruchstücke archäologischer Gläser mit unterschiedlichen Schadensbildern

Der Großteil der Fundstücke wurde vom Landesdenkmalamt, damals Stuttgart, Esslingen (24) sowie vom Römisch-Germanischen Museum Köln (12) zur Verfügung gestellt. Eine dritte Gruppe von Gläsern erhielt das ISC vom Landschaftsverband Rheinland (5). Zu Projektende wurden spezielle Objektgruppen, wie z. B. Frischfunde vorwiegend aus Rottweil und Ingolstadt (17) oder spätmittelalterliche Funde von einer Glashütte im Taunus (4) nachgeliefert. Einzelne Proben wurden außerdem auf Anregung der Teilnehmer des Workshops in Bronnbach untersucht (5). Von Herrn Weisgerber (Münster) wurden Proben geliefert, die in früheren Projekten behandelt worden waren (vorwiegend beschichtete und bemalte Proben, 13 Stück).

Von allen Proben wurde im ISC eine Eingangsdokumentation erstellt, inklusive Übersichtsaufnahme (meist im Auflicht und Durchlicht). Eine Tabelle im Anhang verdeutlicht an welchen Proben Untersuchungen im Lichtmikroskop, am REM (eventuell mit EDX), mit mCT oder Synchrotron durchgeführt wurden.

Für die drei Hauptgruppen (Proben des LDA, RGM und LVR) wurden die Ergebnisse der Untersuchungen in gesondertem Berichten festgehalten, die den Objektverantwortlichen zugestellt wurden. Im Anhang sind lediglich die Tabellen mit den wichtigsten Informationen zusammengestellt:

- Probenbezeichnung ISC sowie Nomenklatur der Probenlieferanten,
- Probenskizze, Dicke, Farbe, Gewicht, sowie eine Beschreibung (visuelle Betrachtung, auch im Mikroskop) am ISC durchgeführt,
- Angaben zum Objekt (übernommen von Probenlieferanten).

Zusätzliche Informationen zu Herkunft und Behandlung der Proben wurden von den Probeneigentümern auf Fragebögen (des ISC) zur Verfügung gestellt.

3.2 Dokumentation der Schadensbilder

3.2.1 Grundlegende Betrachtungen zum Schichtaufbau der Oberfläche

Der Schlüssel zur späteren Verwitterung der Gläser liegt bereits in deren chemischen Zusammensetzung. Als allgemeine Regel gilt, dass Gläser mit hohem Si-Gehalt stabil sind, Ca-reiche Gläser dagegen sehr empfindlich. Natriumhaltige Gläser wiederum sind stabiler als kaliumreiche Gläser. Zudem können spezifische Glaskomponenten (Beispiel: Eisen und / oder Mangan) zu bestimmten Schadensbildern (Verbräunung) führen. Daneben tragen auch andere Faktoren (Glasfehler, Blasen etc.) zur Schadensentwicklung bei.

Während der Lagerung im Boden laufen eine Vielzahl von chemischen Reaktionen nacheinander oder gleichzeitig ab: Auflösung des Glasnetzwerkes, Auslaugung von Glasbestandteilen, Einlagerung von Wasser, Reaktion von Glasbestandteilen mit Ionen aus dem Boden, Ablagerung von Krusten, usw.. Bild 3.2 gibt ein Überblick zu den wichtigsten Vorgängen.

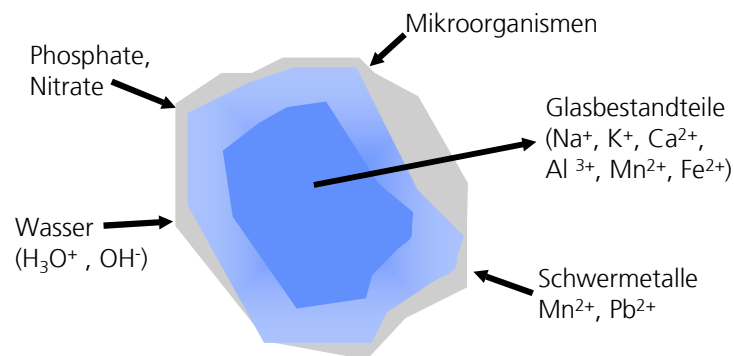


Bild 3.2: Verwitterung von Glas im Boden: eine Vielzahl von chemischen Reaktionen laufen gleichzeitig oder nacheinander ab

Die Verwitterung von Glas im Boden führt zu einer Veränderung der Originaloberfläche, wobei hier drei Extremfälle diskutiert werden sollen:

- Stabile Gläser bilden nur eine dünne Korrosionshaut (wenige Nanometer dick), die mit bloßem Auge kaum verändert erscheint, die Originaloberfläche ist quasi erhalten.
- Großflächige Verwitterung führt über die gesamte Oberfläche zu einer chemisch veränderten Kruste, die das Glas opak erscheinen lässt, die ursprüngliche Farbe ist nicht mehr erkennbar. Solche Schichten können lediglich einige Mikrometer dick sein, im Extremfall ist jedoch das gesamte "Glas" chemisch umgesetzt.
- Lokale Angriffe auf das Glas führen zu Rissen, die in die Tiefe gehen, zu punktförmiger Farbveränderung oder zu Punktkorrosion.

Während manche Gläser (und Umweltbedingungen) eines dieser 3 Extreme bevorzugen mögen, so ist doch im allgemeinen die Realität sehr komplex: auf manchen Proben befinden sich nicht verwitterte Bereiche neben stark verwitterten Bereichen unterschiedlicher Ausprägung. Bei Hohlgläsern kann oft auch die Innenseite anders verwittern als die Außenseite.

3.2.2 Bezeichnung von Schadensphänomenen

Die Vielfalt an Begriffen, die zur Beschreibung der Schadensbilder verwendet wird, ist verwirrend. Dies liegt meist darin begründet, dass Restauratoren die Oberfläche der Objekte nur visuell bzw. unter dem Lichtmikroskop betrachten können, während Naturwissenschaftler andere Begriffe verwenden, die sich aus deren Analysenmethoden ergeben. Hinzu kommt, dass Übersetzungen aus dem Englischen nicht immer eindeutig sind. So bezeichnet der Begriff "crizzling" eine bestimmte Art der Rissbildung, die häufig bei Hohlgläsern in Museen beobachtet wird. Wenn diese Rissbildung in mehreren Schichten auftritt, dann kann die Oberfläche in Irisfarben schillern, was häufig bei archäologischen Gläsern vorkommt. Rein chemisch gesehen sind beide Schadensbilder sehr ähnlich.

Folgende Begriffe, die in diesem Bericht verwendet werden, sollen hier erläutert werden:

- Irisierende Schichten:
Was mit bloßem Auge als schillernde Schicht erscheint, kann in der Tiefe meist als lamellenartige Struktur ausgeprägt sein. Der Iriseffekt kommt zustande, wenn einzelne Blätterlagen voneinander leicht abgehoben sind.
- Opake Schichten:
Gedunkelte Gläser, die lichtundurchlässig geworden sind und dennoch keine Kristallaufgabe (oder Bodenkruste) aufweisen, haben meist in der Tiefe eine lamellenartige Oberflächenschicht. Wenn diese Schichten eher weißlich sind, dann spricht man von "emailartigen" Auflagen, während für dunkle Schichten pauschal von "Verbräunung" gesprochen wird, auch wenn hier genauer differenziert werden muss.
- Verbräunung:
Dieser Begriff bezeichnet im engeren Sinn eine chemische Umwandlung von eisen- oder manganhaltigen Gläsern, die nicht nur durch Bodenkorrosion, sondern auch durch Lichteinwirkung oder Mikroorganismen verursacht werden kann. Im allgemeinen Sinne werden alle Gläser mit dunkler Auflage als "verbräunt" bezeichnet.
- Punktkorrosion:
Rissbildung kann zu Abplatzungen führen, die lokal in die Tiefe gehen. Auch Farbveränderungen können punktförmig auftreten.

3.2.3 Untersuchungsmethoden

Für die Analyse von archäologischen Gläsern wurden eine Reihe von Untersuchungsmethoden optimiert, deren Aussagekraft hier erläutert werden soll:

Lichtmikroskopie (LM) an Oberflächen: hier können bei 50 bis 500-facher Vergrößerung mit Auflicht, Durchlicht und Streiflicht verschiedene Effekte dokumentiert werden, wie z. B. Mikrorisse und Kristallaufgaben.

Lichtmikroskopie (LM) am Querschliff: um eine Aussage über die Tiefe von Rissen oder Einschlüssen zu erhalten, muss ein Querschliff angefertigt werden. Dazu wird die Probe in ein Polymer eingebettet, geschnitten und poliert. Es ist dabei schwer einen bestimmten Schnitt zu treffen, wenn ein spezieller Riss oder eine Blase anvisiert wird.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) an Oberflächen: Rissstrukturen und Kristallaufgaben können bis 1000fache Vergrößerung genauer als im LM beobachtet werden.

REM mit Elementanalyse (EDX): für Oberflächen und Querschliffe kann das REM mit EDX gekoppelt eingesetzt werden. Über eine ausgewählte Fläche (mapping) oder entlang einer Linie (line-scan) kann so die Elementverteilung bestimmt werden. Für Glas sind die Elemente Si, K, Na, Ca, Al, P, Mn und Fe von besonderem Interesse.

Hochauflösende micro-Computertomographie (mCT): Tomographische Untersuchungsmethoden haben bereits vor ca. drei Jahrzehnten Einzug in die Medizintechnik gehalten. Verfahren wie die Kernspintomographie oder die Computertomographie mittels Röntgenstrahlen (CT) sind heute etabliert und liefern Informationen über Zustände oder Veränderungen im Körperinneren, die über andere Verfahren nicht vergleichbar detailliert erhalten werden können.

Das röntgentomographische Messverfahren kann nicht nur am Menschen angewendet werden. Es basiert im Prinzip auf der schichtweisen, örtlich aufgelösten Durchstrahlung eines Objektes mit einem fokussierten Röntgenstrahl, die aus mehreren Winkeln wiederholt wird. Detektiert wird jeweils die Schwächung des Strahls, also die zugehörige Absorption der Materie, die primär als ein Maß für die Dichte des Objektsegments unter dem jeweiligen Betrachtungswinkel interpretiert werden kann. Zusammen mit Informationen über Dimension und Materialzusammensetzung der Objekte erfolgt die Digitalisierung und mathematische Interpolation der gewonnenen Daten. Als Ergebnis kann ein Modell des gescannten Objekts rekonstruiert werden, in dem auch die differierenden Dichtverteilungen im Innern dreidimensional erfasst sind. Visualisiert werden diese Dichtverteilungen durch beliebig anzubringende Schnitte durch das Modell. Die Betrachtung erfolgt senkrecht zur Schnittebene.

Ein äußerst vielversprechendes neues Anwendungsgebiet für die CT bildet im Bereich der Materialwissenschaft der Kulturgüterschutz, da hier so kompromisslos wie in sonst keinem Bereich der angewandten Forschung zerstörungsfrei Untersuchungen gefordert werden. Verwandte Analysetechniken wie rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen oder Bestimmungen der Materialzusammensetzung erfordern Probenentnahmen oder Probenpräparation mit irreversiblen Eingriffen in das Objekt - mit der mCT dagegen können Originalfragmente quasi berührungsfrei im Originalzustand untersucht werden. Ein entsprechendes Gerät wurde im Rahmen eines von der EU geförderten Projektes gebaut und die Messparameter für archäologische Gläser optimiert.

Mit mCT können geschädigte Gläser zerstörungsfrei in mehreren Schichten ohne aufwendige Probenvorbereitung analysiert werden.

Weitere Informationen zur Methode allgemein (Jacobs et al. 2002) sowie ausführliche Ergebnisse an archäologischen Gläsern (Römich et al. 2002) sind in der Literatur nachzulesen.

Untersuchungen am Synchrotron: Hochauflösende Computertomographie mit optimalem Materialkontrast wurde an einigen Proben am Synchrotron in Trieste getestet. An dieser Stelle sei lediglich auf die entsprechende Publikation (Gerlach et al. 2003) verwiesen.

3.2.4 Ausgewählte Ergebnisse

Von den insgesamt etwa 90 untersuchten Proben kann hier nur eine kleine Auswahl vorgestellt werden, die im Schadensbild sehr unterschiedlich sind (siehe Bildseiten):

Probenzeichnung ISC:	LDA 14 (Bild 3.3)
<i>Eigentümer der Probe:</i>	LDA Stuttgart
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	--
<i>Angaben zur Probe:</i>	Ulm, Vestgasse, Latrinenfund, Ausgrabung in 2000, mit Leitungswasser abgespült nach Bergung, spät-mittelalterlich / frühe Neuzeit
<i>Übersicht:</i>	Probe erscheint im Auflicht braun und fleckig, erst im Durchlicht schimmert die grünliche Grundfarbe durch.
<i>LM Oberfläche:</i>	Mikrorisse, geschlossenes Rissnetz, irisierend von grün bis braun.
<i>REM Oberfläche:</i>	Rissnetz, deutliche Abplatzungen, Abschuppung.
<i>REM Querschliff:</i>	Dicke Verwitterungsschicht, etwa 100-400 µm, ungleichmäßiger Übergang zum gesunden Kernglas (Schlieren ausgebildet), Lamellenstruktur.
<i>EDX mapping:</i>	Die Lamellenstruktur erweist sich als parallel zur Oberfläche verlaufende dünne Schicht, deren chemische Zusammensetzung leicht unterschiedlich ist. Im Vergleich zum gesunden Kernglas enthält die Verwitterungsschicht mehr Si, Al und P, allerdings weniger Ca.
Probenzeichnung ISC:	FN 92 (Bild 3.4)
<i>Eigentümer der Probe:</i>	BlfD München
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	FN 92
<i>Angaben zur Probe:</i>	Ingolstadt Grabung Harderstraße 11/13, Stangenglas mit Noppen, Latrinenfund, 15. / 16. Jahrhundert
<i>Übersicht:</i>	Typische irisierende Oberfläche, leicht fleckig wegen lokalen Abplatzungen
<i>REM Querschliff:</i>	Verwitterungsschicht etwa 50-100 µm, im Gegensatz zu LDA 14 sind hier die Lamellen nicht dicht gepackt, sondern blätterartig auseinander, was die Lichtbrechung und den Iriseffekt verursacht.

Probenzeichnung ISC: LDA 12 (Bild 3.5)

Eigentümer der Probe: LDA Stuttgart

Bezeichnung des Eigentümers: --

Angaben zur Probe: Achtung: gleicher Fundort wie LDA 14, aber ganz unterschiedliches Schadensbild.

Übersicht: Grünes transparentes Glas, nicht irisierend, lokal dunkle Punkte.

REM Querschliff: Die dunklen Punkte erweisen sich als Punktkorrosion, die bis etwa 0,5 mm in das Glasstück reicht. An einer markanten Stelle ist eine Unterstruktur (Anfang der Punktkorrosion?) erkennbar, allerdings gibt es keine Lamellen. Große Teile der Oberfläche sind chemisch nicht verändert.

Probenzeichnung ISC: RGM 7 (Bild 3.6)

Eigentümer der Probe: RGM Köln

Bezeichnung des Eigentümers: 74, 482

Angaben zur Probe: --

Übersicht: Türkis transparentes Glas, leicht irisierend, tiefe Risse.

REM Querschliff: Lokale Risse reichen bis etwa zur Hälfte des Glasstücks. Dazwischen ist unverwitterte Oberfläche erhalten. Die Risse sind aufgefüllt mit Umsetzungsprodukten.

EDX (line scan): Die Elementverteilung entlang einer Linie lässt auf die Zusammensetzung der Rissfüllung schließen: auffällig ist eine Anreicherung von Ca und P, also vermutlich eine Ablagerung von Calciumphosphat, wie auch bereits bei den Lamellenstrukturen von LDA 14 gezeigt.

Probenzeichnung ISC:	Ham 30 (Bild 3.7)
<i>Eigentümer der Probe:</i>	LVR
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	Ham 30
<i>Angaben zur Probe:</i>	Grabung im Hambacher Forst. Fragment eines Bechers aus dem 4. Jahrhundert.
<i>Übersicht:</i>	Fast farblos transparentes Glas, Bläschen oder Einschüsse.
<i>LM Oberfläche:</i>	Bläschen, keine Risse, ganz wenig Kristalle, chemisch kaum veränderte Oberfläche.

Probenzeichnung ISC:	Erfurt Michaelisstraße (Bild 3.8)
<i>Eigentümer der Probe:</i>	LDA Thüringen
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	--
<i>Angaben zur Probe:</i>	Grabung in Erfurt, Michaelisstraße, mittelalterliches Glas.
<i>Übersicht:</i>	Weißlich opake Oberfläche, nicht mehr transparent, Originalfarbe nicht mehr erkennbar, Oberfläche lokal abgeplatzt.
<i>REM Querschliff:</i>	Verwitterungsschicht etwa 200 µm dick, lamellenartige Struktur, eher schlierenartig, nicht planparallel zur Oberfläche, lokal abgehoben vom gesunden Kernglas.

Probenzeichnung ISC:	Glasring aus Manching (Bild 3.9)
<i>Eigentümer der Probe:</i>	BLfD München
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	EON 4
<i>Angaben zur Probe:</i>	Stadtkerngrabung Oppidum von Manching, keltisches Glas, Bruchstück eines Fingerrings, ausgegraben in 2002.
<i>Übersicht:</i>	Blau-gold-irisierende Oberfläche, nicht transparent.
<i>LM Oberfläche:</i>	"Brombeerstruktur", gewellte Oberfläche.
<i>REM Querschliff:</i>	Verwitterungszone etwa 100 µm dick, parallele Schichten zur Oberfläche, leicht gewellt, Lamellen, nicht kompakt, sondern mit Zwischenräumen.
<i>EDX mapping:</i>	Si und Al in der Verwitterungsschicht im Vergleich zum Kernglas angereichert, Na komplett ausgelaugt, Ca stark ausgelaugt, aber lokal angereichert (kristalline Einschlüsse?).

Probenzeichnung ISC: RGM 8 (Bild 3.10)

<i>Eigentümer der Probe:</i>	RGM Köln
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	75, 485
<i>Angaben zur Probe:</i>	--
<i>Übersicht:</i>	Durchgängig opake Probe, Originalfarbe vielleicht grünlich
<i>LM Oberfläche:</i>	Irisierende Oberfläche, breite Furchen oder Risse.
<i>REM Querschliff:</i>	Furchen oder Risse ziehen sich bis etwa zur Mitte der Probe, dazwischen noch quasi unveränderte Oberfläche.
<i>mCT Querschnitt:</i>	Die mCT-Aufnahme zeigt ein ähnliches Bild wie der REM Querschliff: die Risse gehen tief in die Probe hinein.
<i>mCT Rissnetz:</i>	Wenn die Grauwerte des Grundglases subtrahiert werden, so kann durch diese mathematische Operation das Bild so bearbeitet werden, dass nur noch das Rissnetz übrig bleibt. Dadurch wird sichtbar, dass die Risse durchgängig sind, dass die Probe demnach auseinander bröseln müsste.

Probenzeichnung ISC: Tennent (Bild 3.11)

<i>Eigentümer der Probe:</i>	Norman Tennent, UK
<i>Bezeichnung des Eigentümers:</i>	--
<i>Angaben zur Probe:</i>	Vermutlich Latrinene Fund, Teil eines Trinkgefäßes
<i>Übersicht:</i>	Transparentes Glas mit brauner Punktkorrosion.
<i>LM Oberfläche:</i>	Braune konzentrische Ringe, ansonsten glatte Oberfläche.
<i>REM Oberfläche:</i>	Braune Flecken sind von Mikrorissen durchzogen, kleine Kristalle (das Verhältnis Mn/Fe im Kernglas und in den braunen Flecken wurde analysiert, siehe López-Ballester & Römich 2002).
<i>mCT Querschnitt:</i>	Braune Flecken reichen bis etwa 100 µm ins Glas hinein.

Probenzeichnung ISC:

OGT 3 (Bild 3.12)

Eigentümer der Probe:

Museum of London

Bezeichnung des Eigentümers:

--

Angaben zur Probe:

Nassglasfund, wurde lange Zeit nach der Grabung in Wasser aufbewahrt.

Übersicht:

Braune opake Probe, nicht als Glas erkennbar.

LM Querschliff:

Lamellenartige Schichten parallel zur Oberfläche, Fe- oder Mn-Einschlüsse?

REM Querschliff:

Probe vollständig durchkorrodiert, kein intakter Glaskern mehr vorhanden.

mCT Querschnitt:

Grauwerte entsprechen Gelglas mit dunklen schwermetallhaltigen Einschlüssen, kein intakter Glaskern mehr über die gesamte Probe.

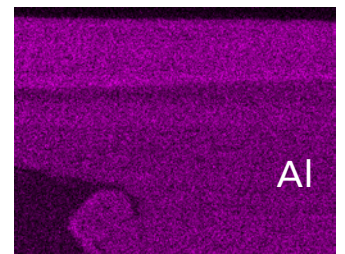
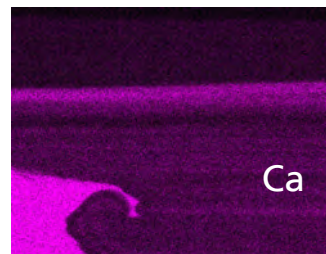
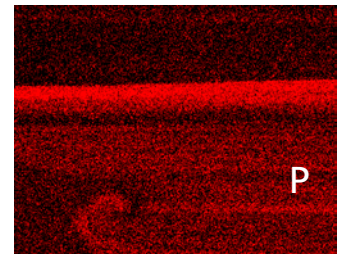
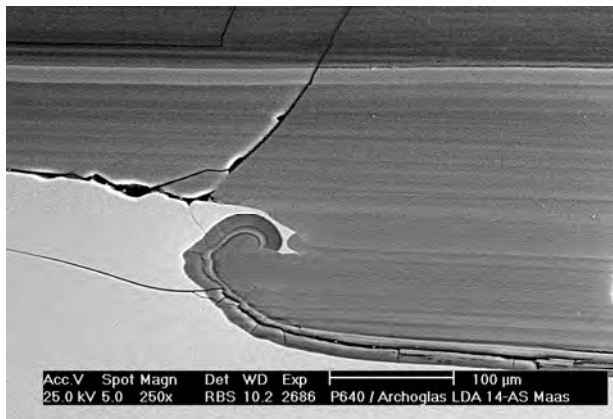
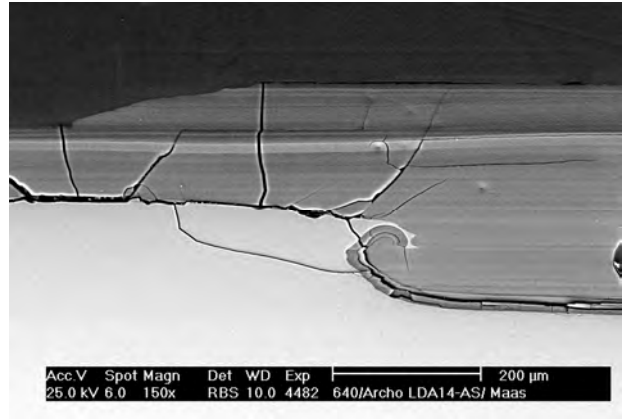
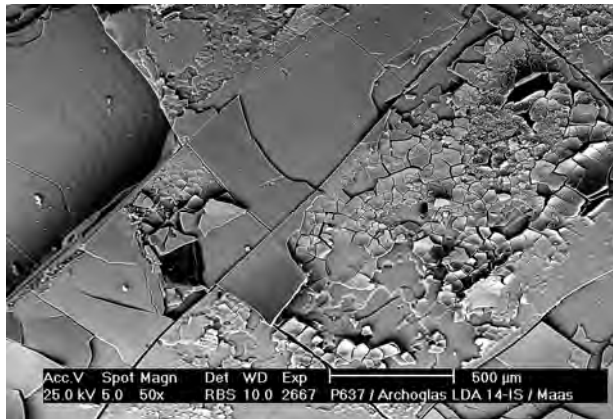
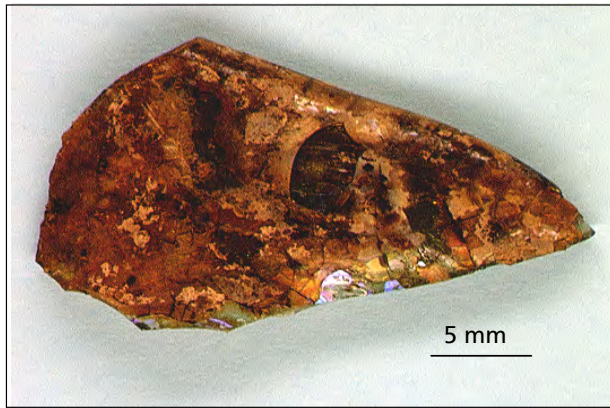


Bild 3.3: Probe LDA; Bildfolge:
Übersicht, LM Oberfläche, REM Oberfläche, REM Querschliff, REM Querschliff,
EDX (mapping)

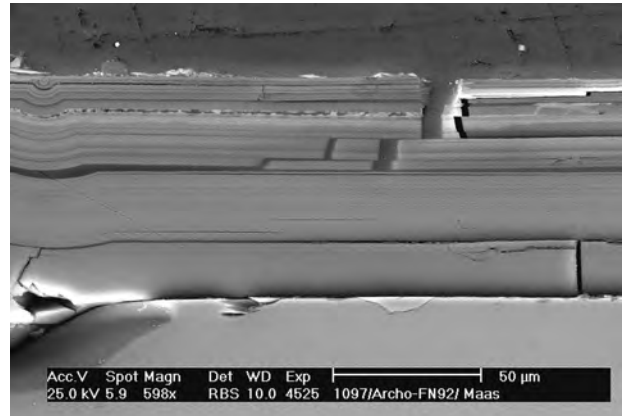


Bild 3.4: Probe FN92; Bildfolge:
Übersicht, REM Querschliff

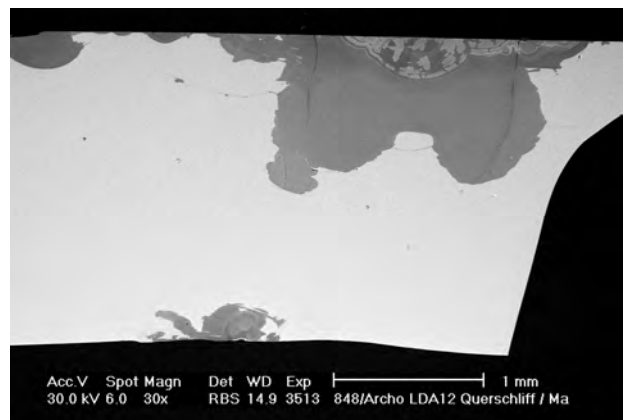
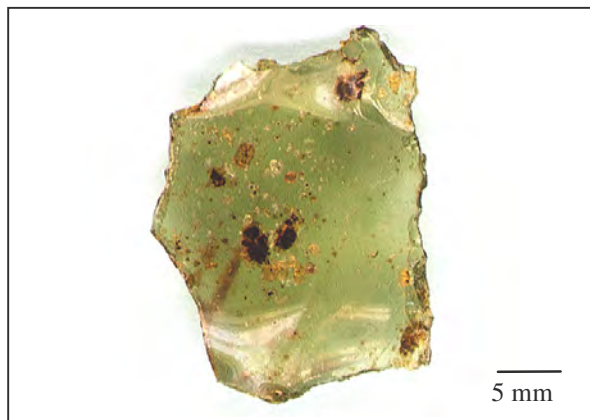


Bild 3.5: Probe LDA 12; Bildfolge:
Übersicht, REM Querschliff

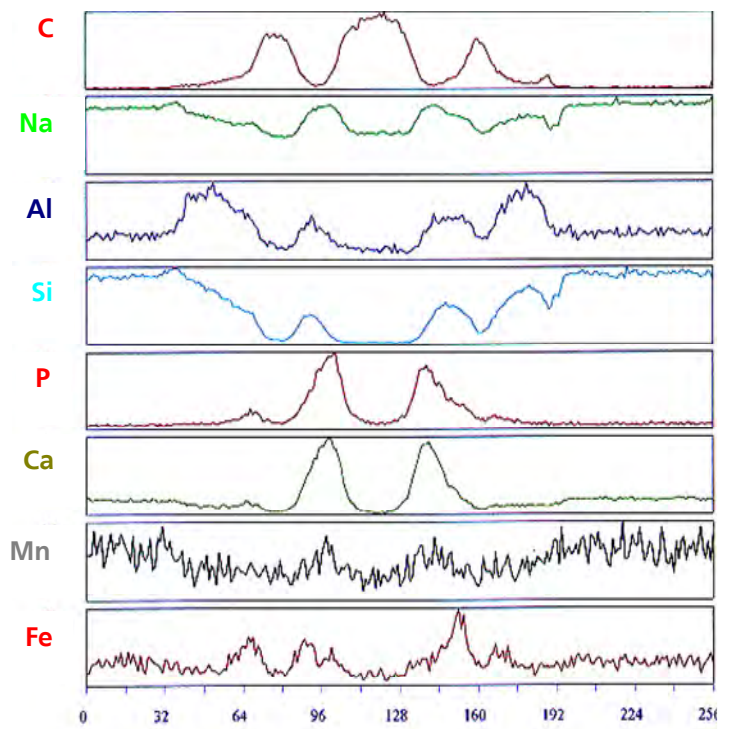


Bild 3.6: Probe RGM7; Bildfolge: Übersicht, REM Querschliff, REM Querschliff Detail, EDX (line-scan)

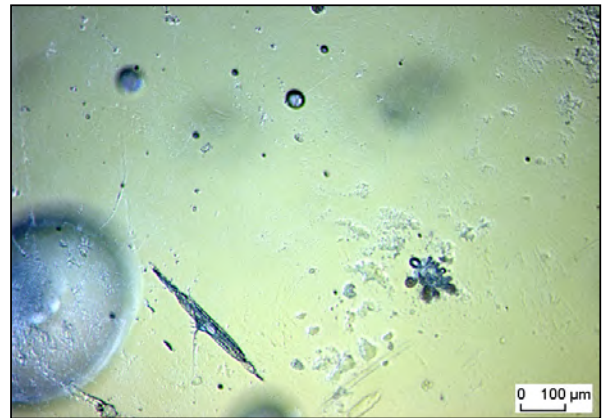
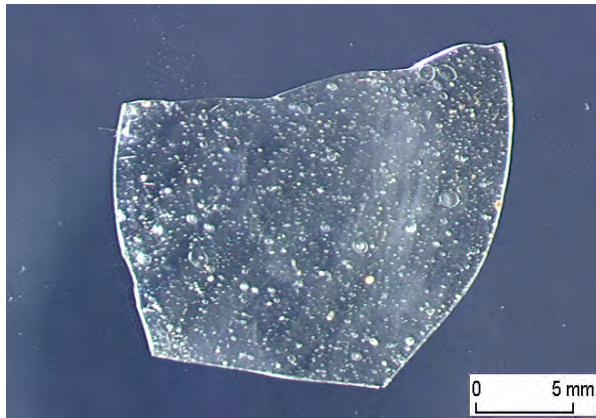


Bild 3.7: Probe Ham 30; Bildfolge:
Übersicht, LM Oberfläche

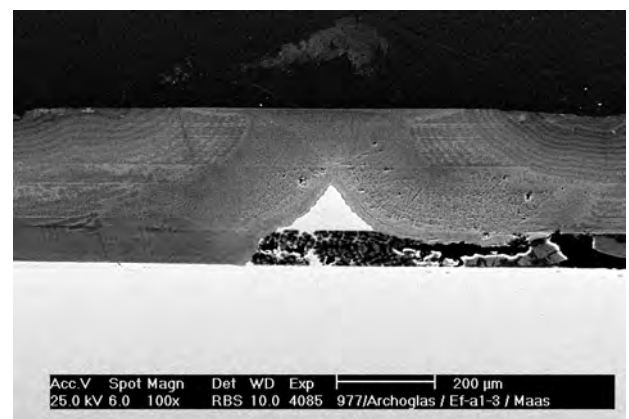


Bild 3.8: Probe Erfurt Michaelisstraße; Bildfolge:
Übersicht, REM Querschliff

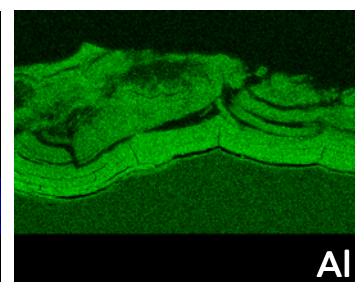
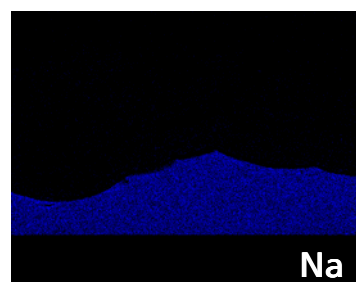
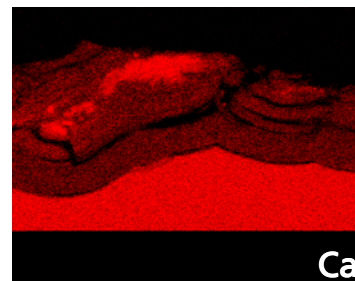
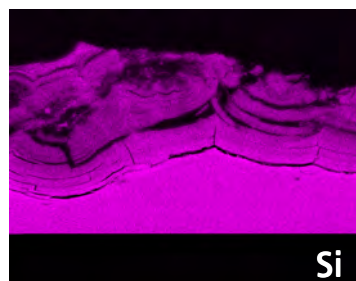
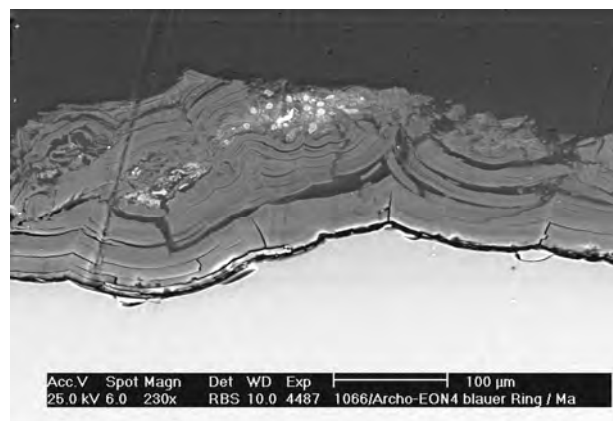
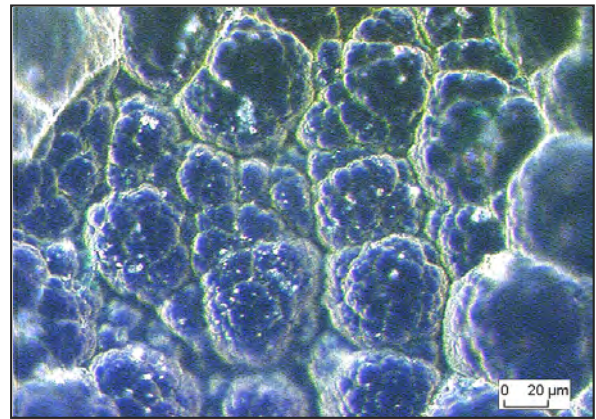
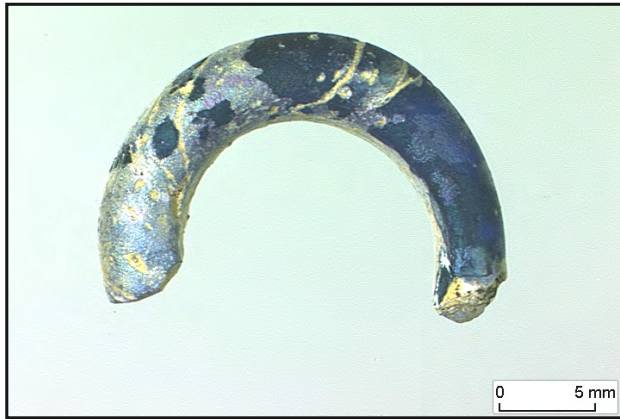


Bild 3.9: Probe Glasring aus Manching; Bildfolge: Übersicht, LM Oberfläche, REM Querschliff, EDX (mapping)

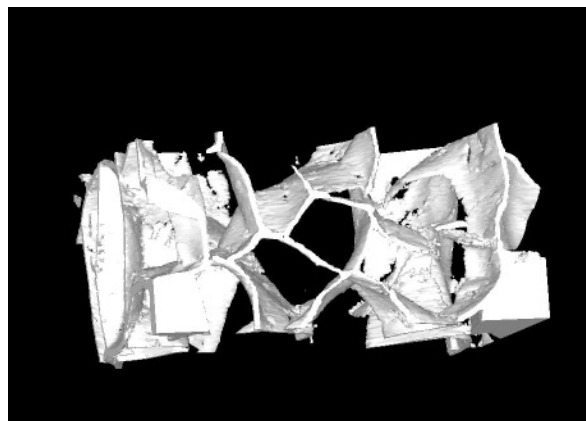
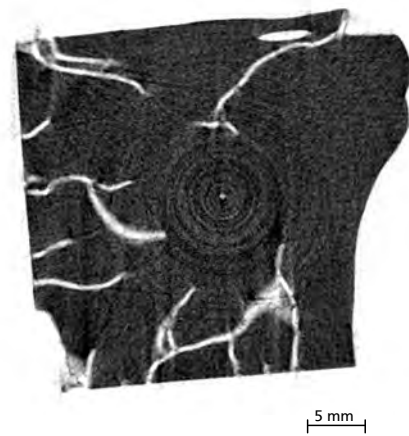
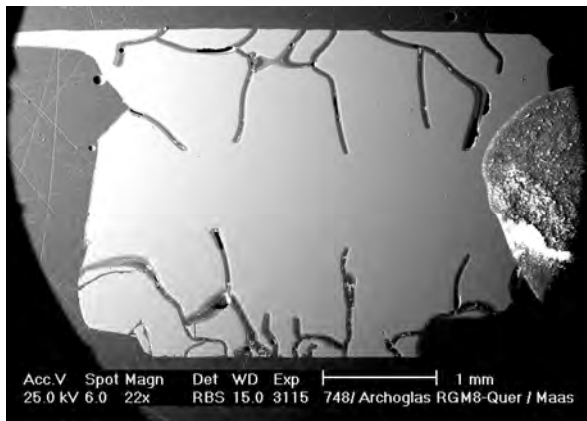


Bild 3.10: Probe RGM 8; Bildfolge:
Übersicht, LM Oberfläche, REM Querschliff, mCT Querschnitt, mCT dreidimensionale Darstellung des Rissnetzwerkes

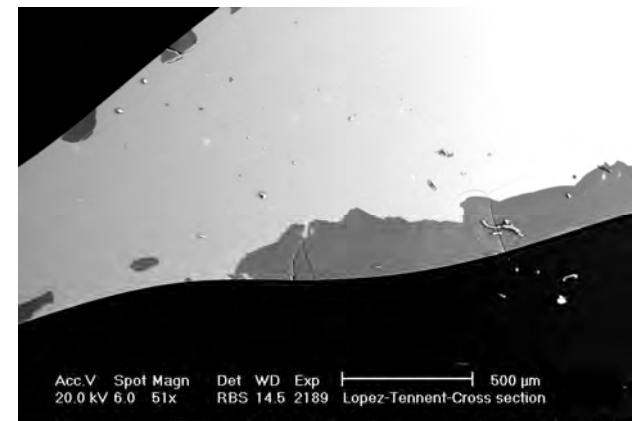
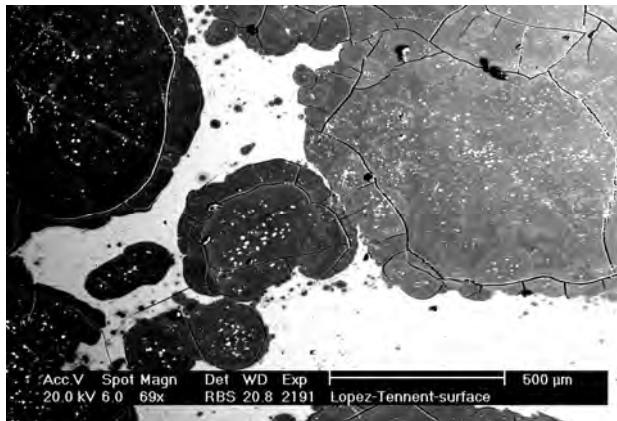


Bild 3.11: Probe Tennent; Bildfolge:
Übersicht, LM Oberfläche, REM Oberfläche, REM Querschliff

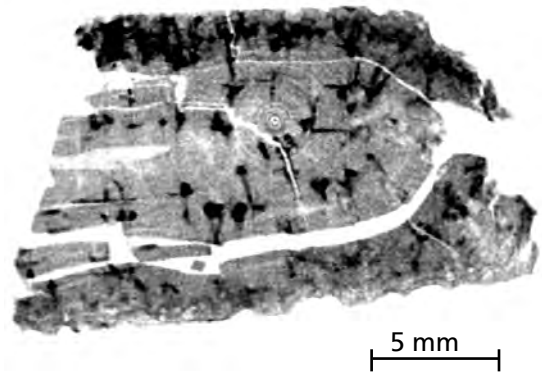
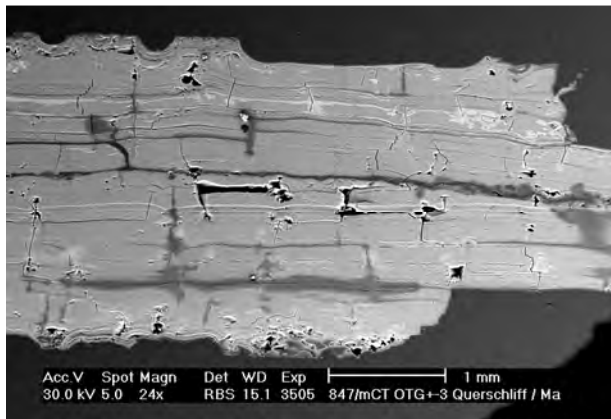
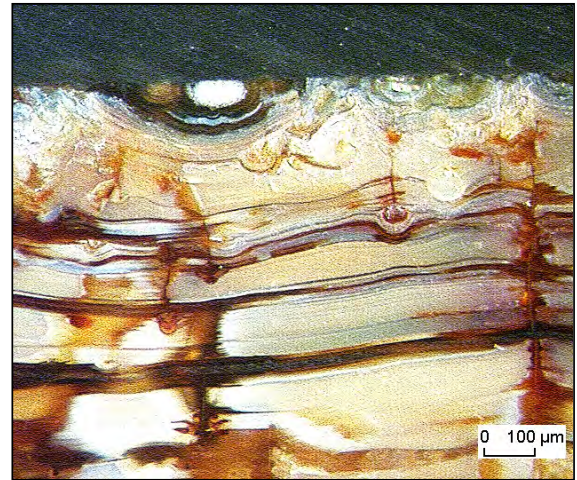


Bild 3.12: Probe OGT 3; Bildfolge:
Übersicht, LM Querschliff, REM Querschliff, mCT Querschnitt

3.3 Bewertung der Ergebnisse

In diesem Projekt wurde eine Vielzahl von Originalproben analysiert, insgesamt etwa 90 Fragmente. Die Proben wurden zwar nach verschiedenen Kriterien ausgewählt (Herkunft, Datierung, Schadensbilder), können jedoch nicht generell als "repräsentativ" für Grabungen in Deutschland angesehen werden. Besondere Aufmerksamkeit wurde den stark geschädigten Gläsern gewidmet, da diese bei der Restaurierung die größten Probleme bereiten. Stabile Gläser, die dem Großteil an Fundmaterial in Deutschland (zumindest bei römischen Gräberfeldern) ausmachen, wurden weniger ausführlich behandelt.

Von der enormen Vielfalt an Schadensbildern konnten in diesem Bericht nur wenige aufgeführt werden. Der Dokumentation dieser Arbeit wird jedoch große praktische Bedeutung beigemessen, da solch eine Zusammenstellung bisher einmalig ist. Restauratoren, die manche Phänomene (Beispiel: irisierende Schichten) nur von der Beobachtung der Oberfläche im Lichtmikroskop kennen, können jetzt anhand von Beispielen einen "Blick in die Tiefe" (an Querschliffen im REM) gewinnen. Auch zur Klärung von Begriffen (Beispiel: lamellenartige Schicht) konnte dieses Projekt einen entscheidenden Beitrag leisten.

Der Einsatz neuer Analysemethoden, wie beispielsweise die Computertomographie, erlaubte neue Einblicke in die Tiefe der Gläser, die zudem zerstörungsfrei gewonnen werden konnten.

Die Schadensbilder archäologischer Gläser hängen von einer Vielzahl von Faktoren ab:

- Herstellung (Rohstoffe, Schmelzvorgang), Formgebung, Oberflächenstruktur, spätere Verwendung des Objektes,
- Zusammensetzung des Glases,
- Umweltfaktoren während der Lagerung im Boden (Bodenart, Feuchtigkeit, Oxidantien, Mikroorganismen, Temperatur, Sauerstoffgehalt etc.),
- Umweltfaktoren und Behandlung seit der Ausgrabung: Feuchtwechsel beim Transport, Erstbehandlung (Waschen?), Temperatur, Feuchtigkeit und Zeit der Lagerung bis zur Restaurierung bzw. Umweltbedingungen im Depot / im Museum / in der Vitrine.

Auch wenn von einigen Glasstücken Fundberichte vorhanden waren, so gab es keine aussagekräftigen Beispiele für bestimmte Schadensformen (also Probenpaare, an denen nur ein oder zwei Parameter verschieden waren, während die anderen Parameter konstant bleiben). Auch wenn in diesem Projekt eine große Bandbreite von Fundstücken abgedeckt wurde, so kann dennoch keine spezifische Aussage über bestimmte Einflussgrößen gemacht werden. Aus diesem Grund wurde auf die Simulationsversuche im Labor großen Wert gelegt, da nur unter kontrollierten Bedingungen Faktoren gezielt verändert werden können, was zur Aufklärung des Schadensmechanismus beitragen kann.

4. Simulation von Schadensbildern im Labor

4.1 Zielsetzung und Arbeitsprogramm

4.1.1 Zielsetzung

"Simulation" ist eine wichtige Arbeitsmethode in der Materialwissenschaft, wenn es darum geht komplexe Vorgänge zu vereinfachen und zu kontrollieren. In der Werkstoffprüfung wird die Simulation von Umweltbedingungen häufig eingesetzt, um Korrosionsvorgänge zu beschleunigen, wenn Reaktionen unter Normalbedingungen zu langsam ablaufen.

In diesem Projekt wurde auf der Basis eingehender früherer Erfahrungen auf zwei Ebenen simuliert:

- Einsatz empfindlicher Modellgläser statt wertvoller Originale (siehe auch 4.1.2).
- Kontrollierte Bewitterung im Labor, statt in natürlicher Umgebung (siehe 4.1.3 - 4.1.4)

Die Vorteile der Simulationsversuche sind vielfältig:

- Modellgläser können definiert und in großer Anzahl hergestellt werden und bieten für Reinigungsversuche vergleichbares Probenmaterial.
- Modellgläser können zerstörend untersucht werden.
- Da Modellgläser als definiert dünne Scheibchen hergestellt werden, können bestimmte Analysemethoden (z. B. IR-Spektroskopie) problemlos angewandt werden.
- Wenn Umweltbedingungen vereinfacht oder gezielt variiert werden, dann können mechanistische Untersuchungen (z. B. zum Einfluss des pH-Wertes) durchgeführt werden.

Besonders wichtig ist ein kritischer Vergleich Modell - Original, um die Laborergebnisse für die Restaurierungspraxis angemessen zu übertragen.

Der Simulation von Schadensbildern im Labor kam in diesem Projekt eine zweifache Bedeutung zu: zum einen sollten grundlegende Untersuchungen das Verständnis der Glasverwitterung im Boden vertiefen, zum anderen sollten Modellproben hergestellt werden, die für die Untersuchung von Reinigungsmethoden geeignet sind.

4.1.2 Modellgläser statt Originale

Der Einsatz von Modellgläsern hat sich in vielen früheren Forschungsprojekten am Fraunhofer ISC bewährt. Dabei kann zwischen zwei Gruppen unterschieden werden:

- Modellgläser, die aufgrund ihres besonders hohen Gehaltes an Kaliumoxid und Calciumoxid sehr korrosionsempfindlich sind, wie z. B. das Dreikomponentenglas M1,0 oder die etwas komplexeren Gläser M1 und M5. Diese Gläser würden als "Originale" keine Anwendung finden, da sie zu empfindlich sind. Ihre Zusammensetzung wurde so konzipiert, dass sie möglichst schnell auf Umwelteinflüsse reagieren, schneller als Originalgläser.
- Modellgläser, deren Zusammensetzung sich gezielt an Originalen orientiert: MDS8 ist ein Natriumhaltiges Modellglas, das im DBU-Projekt "Grünes Gewölbe" erstmals hergestellt wurde, während M14 die Originalprobe LDA14 simuliert (siehe Kapitel 3).

Die Zusammensetzungen der in diesem Projekt eingesetzten Modellgläser sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Modellgläser (Angaben in Massen-%)

	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	Rest
M1.0	54,2	28,8	-	17,0	-	-	-	-	-	-
M5	48,0	24,5	3,0	14,0	3,0	1,5	4,0	1,0	1,0	-
MI	48,0	25,5	3,0	15,0	3,0	1,5	4,0	-	-	-
M14	58,5	4,1	2,2	22,2	3,0	3,7	3,0	0,7	2,0	0,6
MDS8	68,2	2,7	21,9	0,6	-	0,7	-	-	0,7	5,1

4.1.3 Variation der Bodenbeschaffenheit

Neben dem Einfluss der Glaszusammensetzung spielen bei der Ausbildung spezieller Schadensbilder an den Glasfunden auch die Eigenschaften des Bodens eine dominante Rolle. Da die meisten analysierten Originalgläser aus Depots stammen und gewaschen waren, stand nur eine geringe Zahl an Bodenproben für Analysen zur Verfügung. Für eine systematische Untersuchung des Einflusses einzelner Bodenbestandteile auf die entstehenden Schadensbilder und die damit zusammenhängende Herstellung von Wirkungsbeziehungen zwischen speziellen Boden- und Glaskomponenten waren sowohl die Fundstücke als auch die Bodenproben nicht zahlreich und repräsentativ genug. Der experimentelle Ansatz zielte in erster Linie auf phänomenologische Ergebnisse und damit auf die Synthese möglichst vielfältiger, repräsentativer Schadensbilder ab. Die Untersuchung weitergehender Wirkungsbeziehungen, wie in anderen Projekten versucht und beschrieben (Scharff et al. 2000) hätte einen erheblich weitergehenden inhaltlichen Ansatz des Projektes erfordert.

Von folgenden Originalgläsern standen begleitende Bodenproben zur Verfügung: LDA10, LDA21, FF08, FF10 (siehe Kapitel 3 und Tabelle im Anhang). Die Analyse der Bodenproben wurde mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) durchgeführt (siehe Tabelle 4.2 und Prüfbericht im Anhang).

Ziel dieses Projektes war es, verschiedene, möglichst repräsentative Böden auszuwählen und für die Simulation von Schadensbildern an unterschiedlichen Modellgläsern einzusetzen. Hierzu eignen sich Standardböden mit vordefinierter Zusammensetzung, die mittels spezieller Analyseverfahren charakterisiert und deren Eigenschaften auf dieser Basis vorhergesagt werden können. Solche Standardböden stehen für Forschungszwecke im Agrar- und Weinbau zur Verfügung. Für das Projekt wurden sie bezogen von der Bayer. Landesanstalt für Wein- und Gartenbau in Veitshöchheim / Würzburg.

Als vom Bodentyp her verwandt mit den originalen Fundsituationen und zusätzlich als repräsentativ für mitteleuropäische geologische Verhältnisse wurden folgende Bodentypen ausgewählt:

Standardboden IS (lehmgiger Sandboden, 5-10% Tonanteil, - neutral -)

Standardboden tL (toniger Lehmboden, - neutral -)

Standardboden L (Lehmboden, - alkalisch -)

Standardboden hIS (humoser lehmiger Sandboden, - neutral -)

Bis auf den Bodentyp hIS enthalten die Bodenchargen keine Erd- / Humusbestandteile.

Die genaue Charakterisierung der Böden ist in Tabelle 4.3, deren Zusammensetzung in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Analyse der Böden erfolgte in der Bayer. Landesanstalt für Wein- und Gartenbau. Die laufenden Chargennummern 4 und 7 repräsentieren hier beide den Standardboden IS, jedoch erwies sich Charge 7 als leicht sauer (pH-Wert 6,5) im Vergleich zur neutralen Charge 4 (pH-Wert 7,2). Zusätzlich sind in den Tabellen noch Bodentypen angegeben, die für parallele Experimente im Labor und im Außenraum verwendet wurden. Speziell die Charge ‚Bronnbach‘ (Erde, gewonnen am ländlichen Standort des Fraunhofer ISCs) fand bei der Schadenssimulation Verwendung.

Zusätzlich wurden bei den Standardböden L (Charge 6) , IS (Charge 7) und hIS (Charge 8) sowie bei der Erde ‚Bronnbach‘ eine Bestimmung der wasserlöslichen Anteile durch Elution und anschließende ICP-AES-Spektroskopie (Inductively Coupled Plasma Atom Emission Spectroscopy) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in einem gesonderten Prüfbericht im Anhang wiedergegeben.

Zur besseren Anpassung an natürliche Gegebenheiten und zur Beschleunigung bzw. Optimierung der Schadenssimulation wurden bei den verwendeten Böden jeweils saure, neutrale und alkalische Bedingungen hergestellt sowie teilweise Additive zugegeben.

Die vom natürlichen pH-Wert der Böden abweichenden Bedingungen wurden durch die Zugabe folgender Lösungen eingestellt:

- Saure Bedingungen:
Wässrige MnSO_4 - / HNO_3 -Lösung (pH = 1,7)
- Basische Bedingungen:
Wässrige CaO - / $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (pH = 9,2)

Die Lösungen reagieren mit dem Boden, der eine Pufferwirkung ausübt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich der pH-Wert des Bodens während des Experimentes leicht verschiebt: die aus den Glasproben ausgelaugten Komponenten bewirken eine leichte Erhöhung des pH-Wertes. Aus diesem Grund wird bei den folgenden Diskussionen immer ein Bereich angegeben, also z. B. pH 6,5 bis 7,5 für einen sauer eingestellten Boden und pH 8,0 bis 9,0 für einen basisch (gleichbedeutend mit alkalisch) eingestellten Boden.

Die Experimente mit Additiven erfolgten gezielt mit dem Standardboden 7 (siehe Tabelle), jeweils unter sauren und basischen Bedingungen. Die gleichen Modellgläser wurden auch (ohne Zusätze oder pH-Wert-Änderung) im Humusboden 8 gelagert.

Folgende Additive wurden zu den Lösungen zugegeben:

- Harnstoff als Stickstofflieferant (5 Gew-%)
- Natriumhydrogenphosphat (für basisches Milieu) oder Natriumdihydrogenphosphat (für saures Milieu) als Phosphorlieferant (5 Gew-%)
- Blei(II)acetat (für basisches Milieu) und Blei(II)nitrat als Schwermetallquelle (1 Gew-%)
- Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) und Kupfer(II)chlorid (CuCl_2) als Metallionenquelle (1 Gew-% / 0,5 Gew-%)

Eine genaue Übersicht über die eingesetzten Bodentypen und Bedingungen (pH-Wert und zugegebene Additive) sowie über die verwendeten Modellgläser findet sich in Tabelle 4.3.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Analyse von Bodenproben mittels RFA (Angaben in Massen-%)

Nr. Vergl. Tab. 4.3	Probe	SiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	ZnO	PbO	MnO	Cl	CuO	BaO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅
	Zugehörig zu LDA 10 (Ulm Vestgasse)	45,0	2,19	1,51	24,4	8,2	4,93	0,69	0,74	0,155	0,012	0,58	0,15	0,058	0,10	0,019	11,3
	Zugehörig zu LDA 21 (Lauchheim)	38,1	3,00	1,75	34,6	14,6	6,61	0,92	0,09	0,021	0,011	0,11	-	0,010	0,034	0,026	-
	Bodenprobe FF-8	66,3	3,0	3,1	2,5	17,6	4,9	0,85	0,29	-	-	0,24	-	-	-	-	0,96
	Bodenprobe FF-10	74,2	2,7	1,8	0,87	14,6	3,5	0,84	0,06	-	-	0,06	-	-	-	-	0,22
4	Standardboden, pH 7,2 (Veitshöchheim) Sandiger Lehm Boden, 5-10 % Tonanteil (IS); z. T. Änderung pH-Wert: Zugabe Ca, Mn, N	-	0,022	0,009	-	-	-	-	-	0,0055	0,0027	0,026	-	0,0019	-	0,0014	0,080
5	Standardboden, pH 7,1 (Veitshöchheim) toniger Lehm (tL) z. T. Änderung pH-Wert: Zugabe Mn, N	-	0,055	0,011	-	-	-	-	-	0,0020 (0,0092)	0,0042	0,016	-	0,0019 (0,0064)	-	0,0017	0,060
6	Standardboden, alkalisch, pH 7,3 (Veitshöchheim) Lehm (L)	-	0,034	0,017	-	-	-	-	-	0,0008 (0,0062)	0,0030	0,026	-	0,0009 (0,0028)	-	0,0030	0,015
7	(IS)--Standardboden 2. Charge; pH = 6,5	-	0,032	0,016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,044
8	Standardboden (Veitshöchheim) humos, pH 7,0 (hIS)	-	0,031	0,016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,059
1	Boden Valencia (I), pH 7,7	-	3,13	0,17	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	Boden Valencia (II) Grabungsfunde (Na ₂ O: 0,36)	37,4 8	3,96	3,42	33,04	13,03	4,16	1,12	1,81								0,87

Tabelle 4.3: Verwendete Bodentypen

Nr.	Herkunft	Charakterisierung	Kurz-bezeichnung	Eigenschaften	Variationen	Versuchs-programm	Versuchsdauer
①	Valencia, E	natürliche Erde		<u>Korrosion im Außenraum</u> pH = 7 - 8, 8 °C		M1,0, M5, MI	9 Monate (12/99-09/00)
②	Bronnbach	natürliche Erde		<u>Korrosion im Außenraum</u> pH = 7 - 8, 7 °C		M1,0, M5, MI	9 Monate (04/00-01/01)
③	Bronnbach	natürliche Erde		<u>Laborversuch</u>	neutral sauer basisch	M1,0, M5, MI M1,0, M5, MI M1,0, M5, MI	9 Monate
④	Landesanstalt Veitshöchheim	Standardboden	IS	<u>Laborversuch</u> lehmgiger Sandboden mit Tonanteilen, - neutral -, pH = 7,2	neutral sauer basisch	M1,0, M5 M1,0, M5 M1,0, M5	Start: 22.11.00
⑤	Landesanstalt Veitshöchheim	Standardboden, geplant als 2. Charge von ④, jedoch anderer Typ geliefert	tL	<u>Laborversuch</u> toniger Lehm - neutral -, pH = 7,1	sauer	M1,0, M5	Start: 22.08.01
⑥	Landesanstalt Veitshöchheim	Standardboden	L	<u>Laborversuch</u> Lehmboden - alkalisch -, pH = 7,3	keine (alkalisch)	M1,0, M5	Start: 14.08.01
⑦	Landesanstalt Veitshöchheim	Standardboden, geplant als 3. Charge von ④, jedoch abweichender pH-Wert	IS	<u>Laborversuch</u> lehmgiger Sandboden (- neutral -), pH = 6,5	neutral, sauer, basisch	M14, MDS8	Start: 11/01
					sauer + N, P, Pb, Cu basisch + N, P, Pb, Cu	M1,0, M5	
⑧	Landesanstalt Veitshöchheim	Standardboden mit Erdbestandteilen	hIS	<u>Laborversuch</u> humoser lehmiger Sandboden - neutral -, pH = 7,0	keine (neutral)	M1,0, M5, M14, MDS8	Start: 11/01

4.1.4 Auslegung der Versuchsreihen

In einem komplexen Versuchsprogramm wurden folgende Bedingungen variiert:

Modellglastypen, Bodentypen, pH-Werte des Bodens, Additive im Boden:

M1.0, M5:	Exposition in Standardböden (Charge 4, 5, 6), pH-Variation bei 4 und 5
M1.0, M5, M1:	Exposition in Erde ‚Bronnbach‘ (Charge 3), pH-Variation
M14, MDS8:	Exposition in Standardboden Charge 7, pH-Variation
M1.0, M5:	Exposition in Standardboden Charge 7, pH-Variation, Zugabe von Additiven
M1.0, M5 M14, MDS8:	Exposition in Standardboden Charge 8

Um die Zeitabhängigkeit der Verwitterung zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben nach 4 Monaten, 9 Monaten, 18 Monaten, 23 Monaten und abschließend nach 32 Monaten Exposition analysiert.

Die Modellgläser wurden in Plastikbehältern in feuchte Erde eingebettet. Wasser oder wässrige Lösungen mit unterschiedlichem pH-Wert wurden nach wöchentlicher Kontrolle zugegeben, um ein Austrocknen zu verhindern. Die im Vergleich zu natürlichen Bedingungen erhöhte Feuchte sollte die Schadensentwicklung beschleunigen. Eine kleine Belüftungsöffnung am oberen Gefäßrand sollte die Schimmelbildung vermeiden. Zur Analyse wurden die Modellgläser entnommen und kurz unter einem starken Wasserstrahl abgespritzt, um lockere Bodenpartikel zu entfernen.

4.2 Ausgewählte Ergebnisse

4.2.1 Abhängigkeit vom pH-Wert

Um die Glasverwitterung im Boden in Abhängigkeit vom pH-Wert zu untersuchen, wurden zwei Standardböden (Typ IS und tL) sowie natürliche Erde aus Bronnbach gezielt verändert (siehe Tabelle 4.3, Programme 3, 4 und 5). Durch Zugabe von Salzlösungen wurden leicht saure Bedingungen (pH ~ 6,5) oder alkalische Bedingungen (pH ~ 8,0 - 9,0) im Vergleich zum nur mit Wasser angefeuchteten Boden (pH ~ 7) realisiert.

Die resultierenden Schadensbilder des neutralen Bodens sind denen bei alkalischen Bedingungen sehr ähnlich, weshalb in diesem Kapitel lediglich die Extreme "sauer" und "alkalisch" gegenüber gestellt werden. Im folgenden wird vorwiegend auf Programm 4 (aus Tabelle 4.3) Bezug genommen. Da sich unterschiedliche Gläser bei verschiedenen pH-Werten ganz anders verhalten können, werden hier bereits die beiden Glastypen M1,0 und M5 vorgestellt. Weitere Abhängigkeiten von der Glaszusammensetzung werden dann in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

Einen ersten Überblick über Gläser nach Lagerung im Boden bei unterschiedlichem pH-Wert gibt Bild 4.1:

- Glas M5 hat nach Lagerung im sauren Boden sein ursprüngliches Erscheinungsbild verändert: das Glas ist nicht mehr transparent, sondern matt.
- Eine entsprechende Probe M5 aus einem alkalischen Boden sieht ganz anders aus, da sich eine braune Verkrustung gebildet hat.
- Das Glas M1,0 hingegen zeigt für einen breiten pH-Bereich ähnliche Phänomene: eine braune Verkrustung, unterschiedlich stark ausgeprägt, die unter alkalischen Bedingungen als dunkle Inseln auftritt.

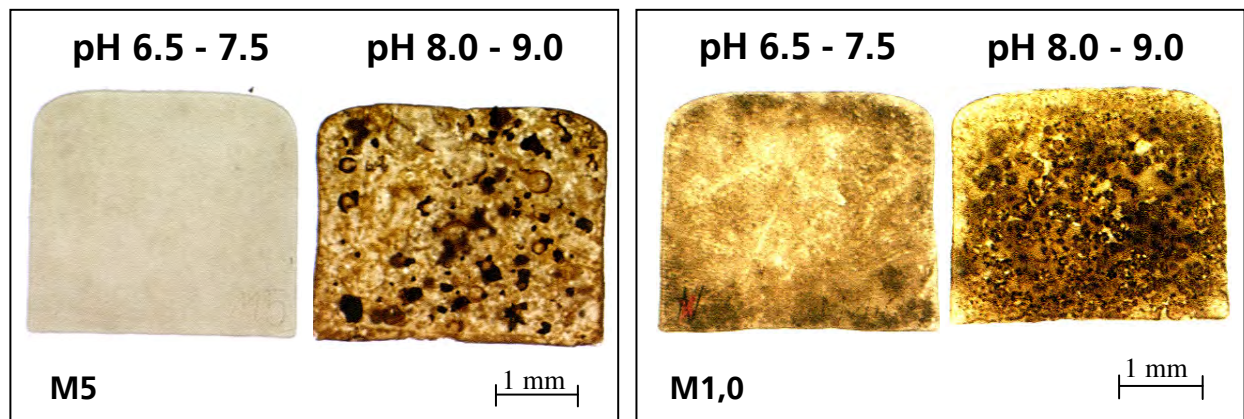


Bild 4.1 Abhängigkeit der Glasverwitterung (Modellgläser Typ M5 und M1,0) vom pH-Wert des Bodens (Programm 4 aus Tabelle 4.3, Vergleich von sauren und alkalischen Bedingungen): Übersichtsaufnahmen

Eine genauere Interpretation der Oberflächeneffekte ist erst durch eine Untersuchung im LM bzw. REM möglich:

- M5, saure Bedingungen (Bild 4.2)
Die Rauigkeit der Oberfläche und das matte Aussehen gehen auf lokale Ausschuppungen zurück. Im REM Querschliff wird deutlich, dass sich nur eine dünne ausgelaugte Schicht gebildet hat, die schon in frühen Stadien sich vom Glas ablöst.
- M5, alkalische Bedingungen (Bild 4.2)
Die im LM braun-fleckige Oberfläche erweist sich im REM als tiefgehend geschädigt: eine bis zu 100 μm dicke chemisch veränderte Zone bedeckt das Glas. Eine zugehörige EDX-Analyse zeigt, dass das Kalium in dieser Schicht völlig ausgelaugt ist, während eine lamellenartige Unterstruktur durch Anreicherung von Calcium und Phosphor zustande kommt. Die Lamellen verlaufen ziemlich regelmäßig parallel zur Oberfläche.
- M1,0, saure Bedingungen (Bild 4.3)
Auch unter sauren Bedingungen bildet dieses Glas (im Gegensatz zu M5) eine ausgelaugte Oberflächenschicht mit einer Dicke um 50 μm . Es ist keine lamellenartige Unterstruktur erkennbar. Statt dessen durchziehen Mikrorisse die chemisch veränderte Oberfläche, die (wie in allen REM Querschliffen) deutlich und scharf vom unveränderten Kernglas abgegrenzt erscheint.
- M1,0, alkalische Bedingungen (Bild 4.3)
Im Vergleich zu sauren Böden entwickelt dieses Glas unter alkalischen Bedingungen eine dickere Kruste (um 100 μm), die von Rissen und kristallinen Ablagerungen durchzogen ist (allerdings wieder keine Lamellenbildung). Die stark zerklüfteten Strukturen mit dunklen Krusteninseln sind im REM Querschliff deutlich zu sehen.

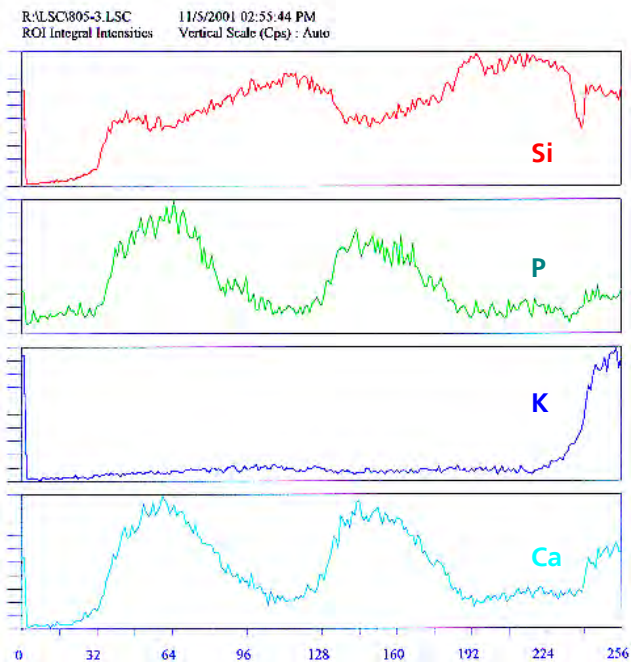
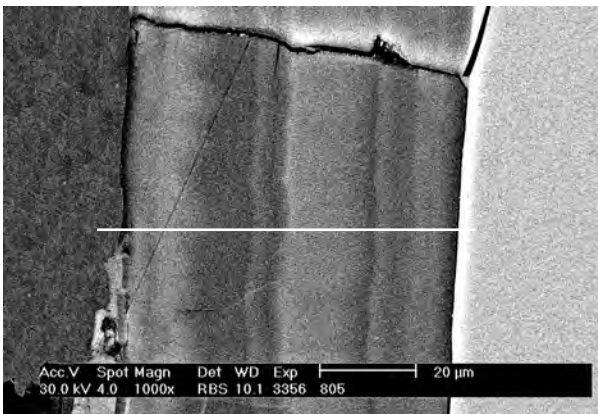
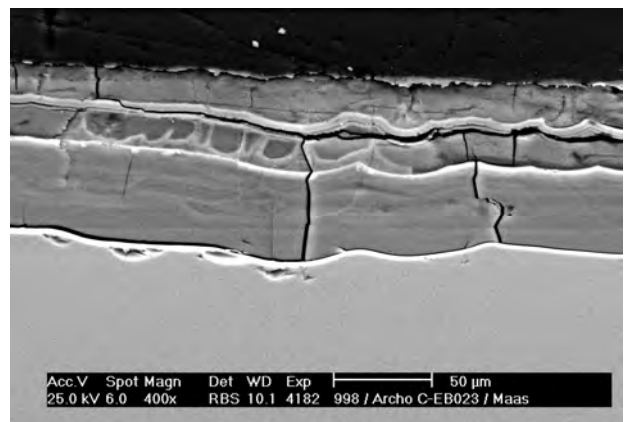
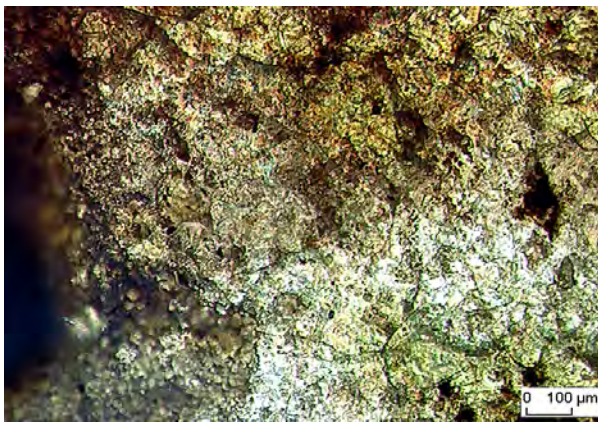
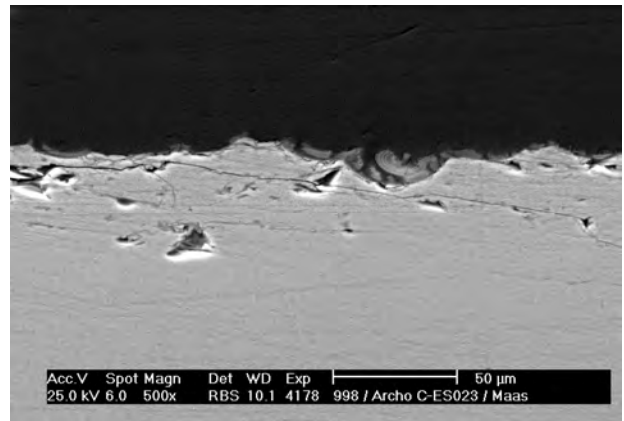
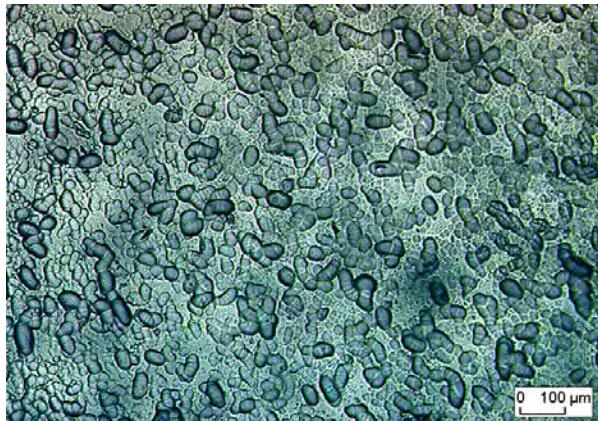


Bild 4.2: Abhängigkeit der Glasverwitterung vom pH-Wert für Modellglas M5 (Programm 4 aus Tabelle 4.3); Bildfolge:
 LM Oberfläche, REM Querschliff für pH 6,5 - 7,5 (23 Monate)
 LM Oberfläche, REM Querschliff für pH 8,0 - 9,0 (23 Monate)
 REM Querschliff und EDX für pH 8,0 - 9,0 (9 Monate)

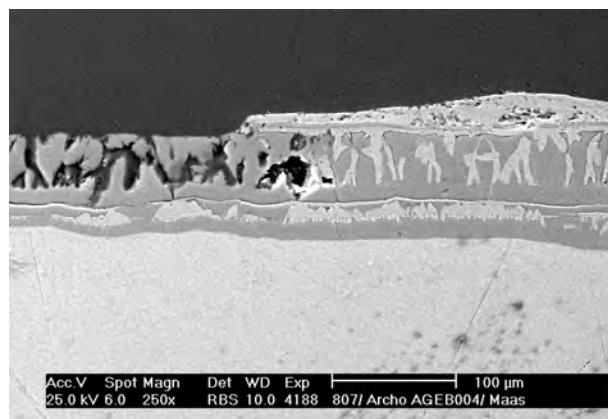
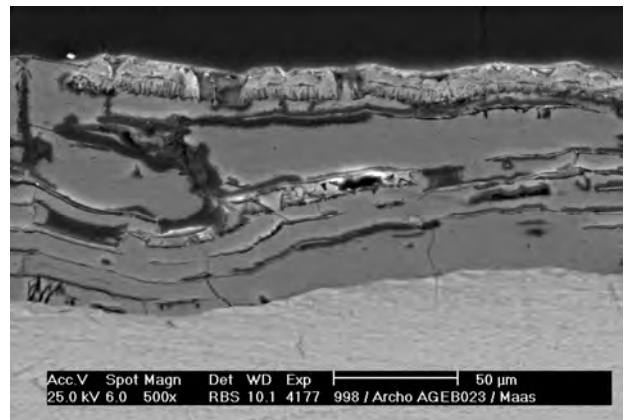
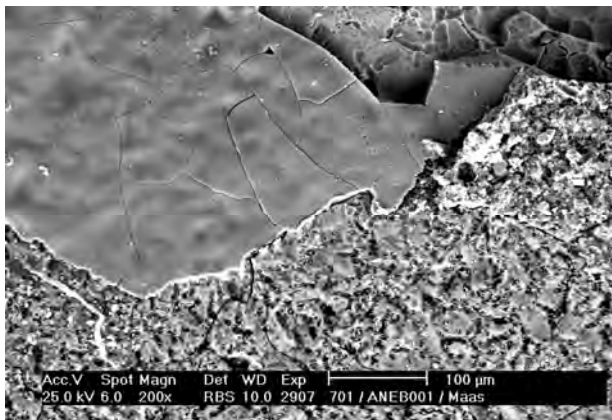
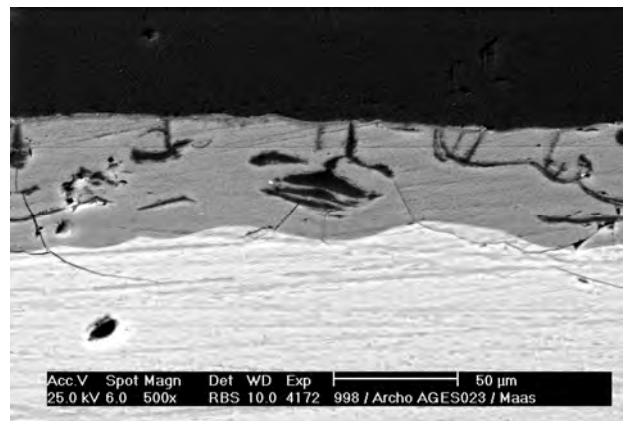
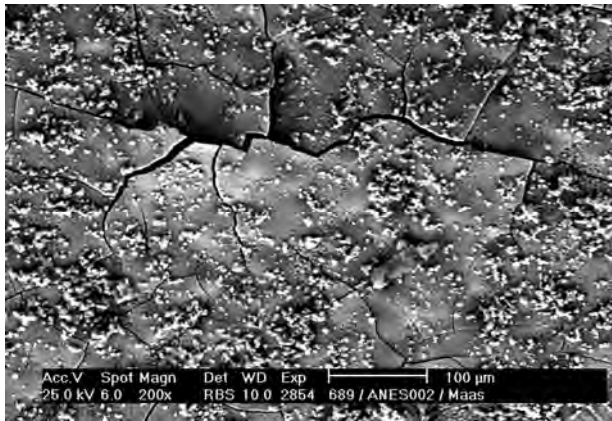


Bild 4.3: Abhängigkeit der Glasverwitterung vom pH-Wert für Modellglas M1,0 (Programm 4 aus Tabelle 4.3); Bildfolge:
 REM Oberfläche (4 Monate), REM Querschliff für pH 6,5 - 7,5 (23 Monate)
 REM Oberfläche (4 Monate), REM Querschliff für pH 8,0 - 9,0 (23 Monate)
 REM Querschliff für pH 8,0 - 9,0 (4 Monate)

4.2.2 Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung

In den Laborversuchen wurden 5 Modellgläser eingesetzt, deren Zusammensetzung in Tabelle 4.1 wiedergeben ist. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung reagieren die Gläser unterschiedlich auf Umweltbedingungen. Damit ist nicht nur generell die Reaktionsgeschwindigkeit gemeint, sondern auch die Tatsache, dass unterschiedliche Reaktionsmechanismen zu unterschiedlichen Schadensbildern führen können. In Kapitel 4.2.1 wurde bereits deutlich gezeigt, dass sich die Gläser M1,0 und M5 in sauren Böden ganz anders verhalten, wobei man nicht sagen kann, welches Glas empfindlicher ist, da sich M5 durch Abschuppungen kontinuierlich auflöst, während M1,0 zur Ausbildung einer ausgelaugten Schicht führt. Unter alkalischen Bedingungen hingegen führen beide Gläser zu ähnlichen Schäden: Zur Ausbildung einer Kruste, die im REM als ausgelaugte Zone charakterisiert wurde.

Die beiden Gläser M1,0 und M5 unterscheiden sich kaum in den für die Korrosion in Lösung oder bei atmosphärischer Verwitterung entscheidenden Komponenten Si, K, Ca. Das Verhalten bei Verwitterung im Boden zeigt allerdings, dass es Unterschiede gibt (wie oben erklärt). M5 hat geringe Anteile an Al, Mn und Fe und ist demnach einem komplex zusammengesetzten Originalglas ähnlicher, als das Dreikomponentenglas M1,0.

Von besonderem Interesse für die Laborversuche war das Glas M14, das dem Originalglas LDA14 nachempfunden ist. Bild 4.4 zeigt, dass sich das Glas in sauren und alkalischen Böden anders verhält:

- saure Bedingungen führen zur Ausbildung einer rauen Oberfläche, wobei die Auslaugung entlang von Mikrorissen zur Ausbildung von "Fingerstrukturen" führt.
- basische Bedingungen führen zur Entstehung von Lamellen, also von dünnen Schichten, die in ihrer Zusammensetzung leicht variieren.

Das Modellglas M14 ist demnach vergleichbar mit M5, was das unterschiedliche Verhalten in sauren und basischen Böden betrifft. Ein Vergleich mit dem Schadensbild am Originalglas zeigt, dass dessen Oberfläche eine Lamellenstruktur aufweist. Die Ähnlichkeit der REM-Aufnahmen von Modell und Original in Bild 4.4 spricht dafür, dass das Original in einem alkalischen Boden seine Verwitterungsschicht aufgebaut hat.

Das Modellglas MDS8 wurde als Beispiel für ein Na-haltiges Glas gewählt.

Auch MDS8 verhält sich unter den gewählten Bodenvariationen leicht unterschiedlich. In Bild 4.5 ist das Ergebnis für ein Glas aus saurem Boden dargestellt. Im REM Querschliff (Bild 4.5 links) ist eine etwa 40 µm dünne chemisch veränderte Oberfläche erkennbar: die Na-Ionen wurden vollständig ausgelaugt, es gibt aber keine durch Ca-P-Flukationen gekennzeichnete Lamellenbildung. Statt dessen zeigt der REM Querschliff über die gesamte Probe (Bild 4.5 links) ein bisher einmaliges Phänomen: die gesamte Probe ist von Mikrorissen durchzogen, bereits nach 8 Monaten Lagerung im Boden. Nach 31 Monaten ist das gesamte Glasstück in Splitter zerfallen. Unter alkalischen Bedingungen tritt zusätzlich noch ein deutlicher chemischer Angriff auf, so daß hier das Glas noch früher zersetzt wird.

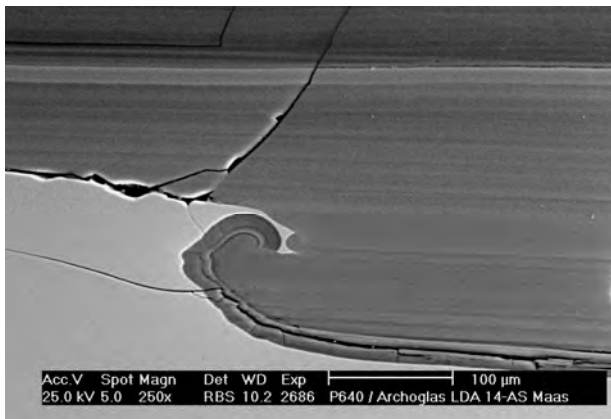
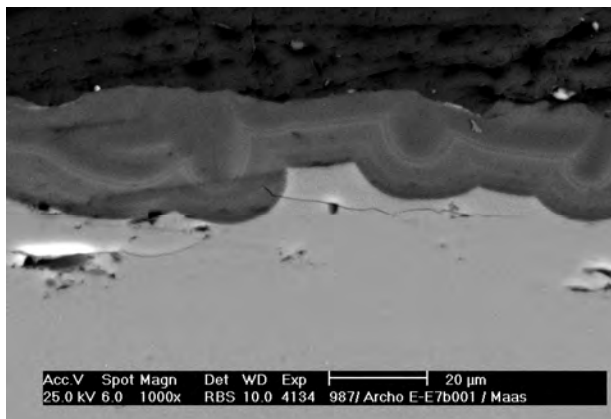
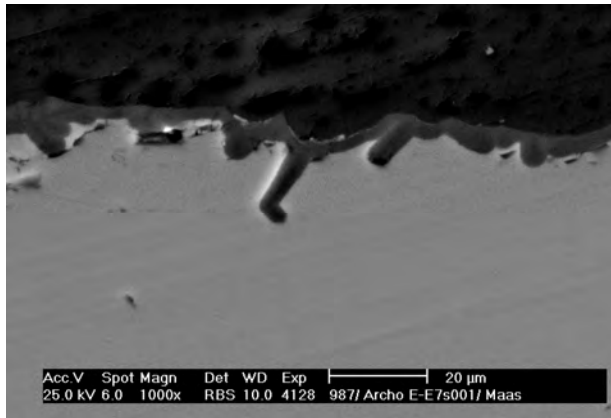


Bild 4.4: Abhängigkeit der Glasverwitterung von der Glaszusammensetzung: Schadensbilder an M14; Bildfolge:
 REM Querschliff für M14 aus Programm 7, saurer Boden (8 Monate)
 REM Querschliff für M14 aus Programm 7, basischer Boden (8 Monate)
 REM Querschliff für LDA 14, Originalglas

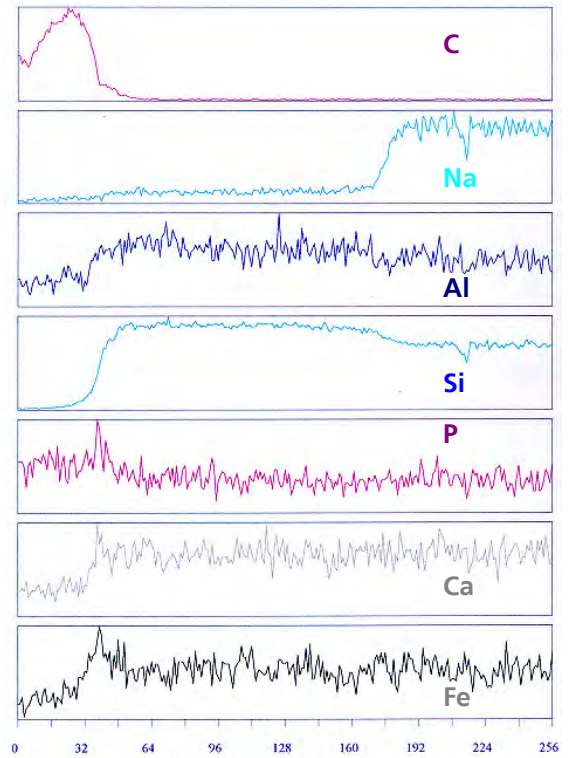
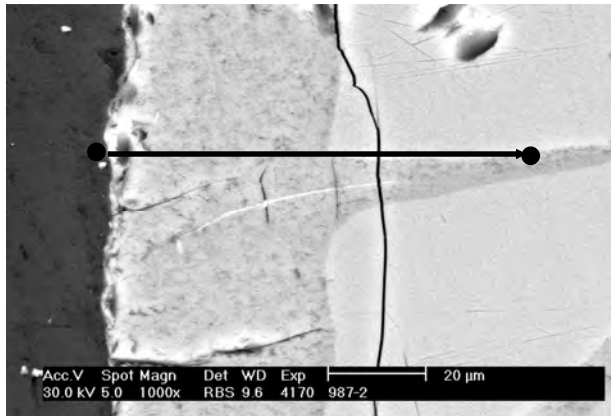
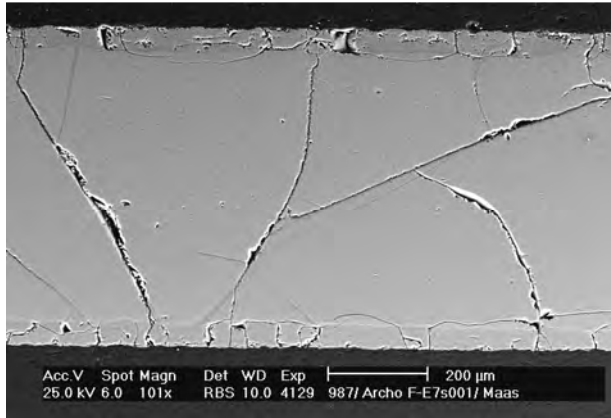


Bild 4.5: Abhängigkeit der Glasverwitterung von der Glaszusammensetzung: Schadensbilder an MDS8; Bildfolge:
 REM und EDX Querschliff für MDS8 aus Programm 7, saurer Boden (8 Monate)

4.2.3 Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit

Wie in Kapitel 4.1.3 für das Arbeitsprogramm erläutert, wurden verschiedene Böden und natürliche Erde mit Additiven verändert, um zum Beispiel den Einfluss von Stickstoff zu untersuchen (Zugabe von Harnstoff im Hinblick auf Latrinenfunde) oder um bei Zugabe einer Phosphatquelle ländliche landwirtschaftlich genutzte Böden zu simulieren.

Bild 4.6 zeigt die Vielfalt der Schadensphänomene, die aus dem in Tabelle 4.3 erläuterten Versuchsprogramm erhalten wurde.

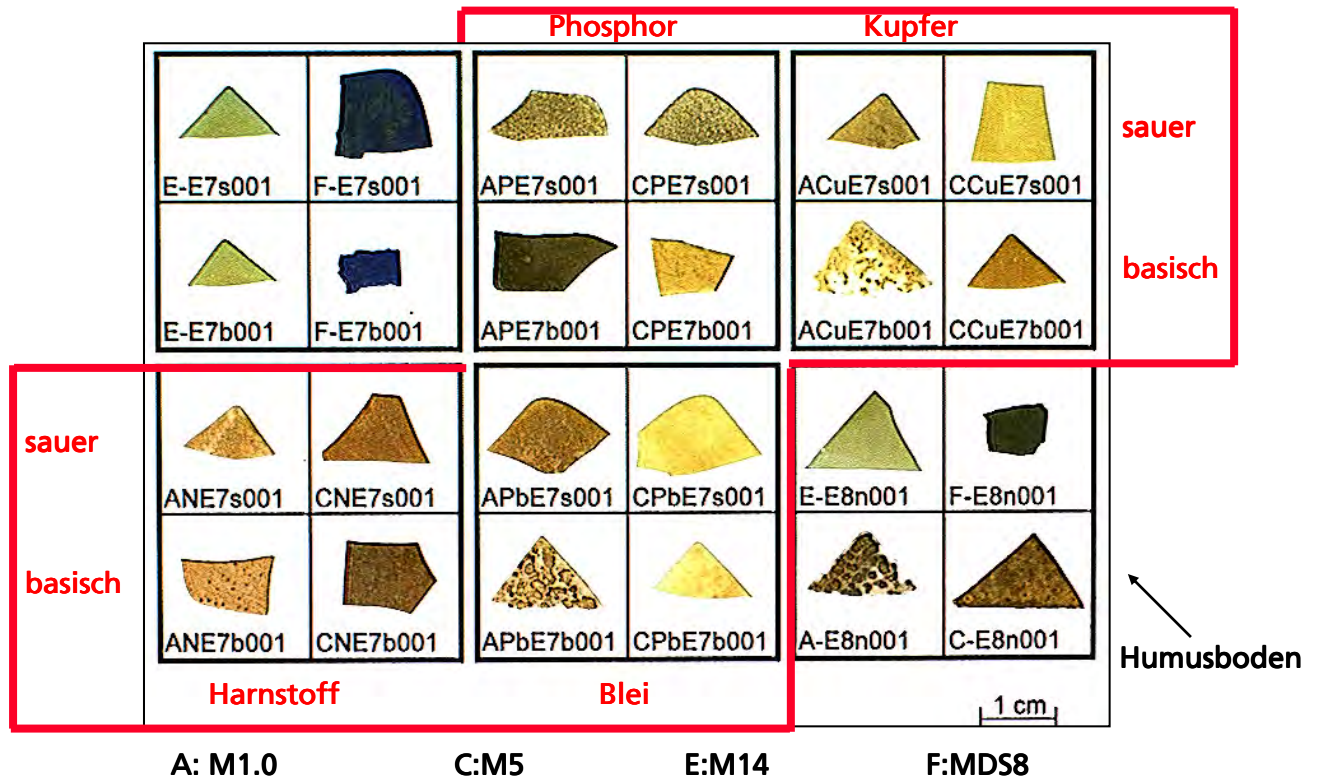


Bild 4.6: Übersichtsaufnahmen von Modellgläsern, die in Böden mit unterschiedlichen Additiven gelagert wurden (Versuchsprogramm in Tabelle 4.3); die Angabe E7 in der Probennummer entspricht Expositionsprogramm 7 mit lehmigem Sandboden, entsprechend E8 dem Programm 8 mit Humusanteil.

Die Auswertung von aussagekräftigen Vergleichsproben (Beispiel: Glas M14 aus Expositionsprogramm E7 bzw. E8) verdeutlicht, dass der Humusanteil im Boden für dieses Experiment keine tragende Rolle spielt, es werden für alle Gläser ähnliche Schadensbilder gefunden. An dieser Stelle sei allerdings einschränkend angemerkt, dass die Feuchtigkeit des Bodens in den Behältern künstlich hoch gehalten wurde, um die Verwitterung zu beschleunigen. Unter natürlichen Bedingungen wird sich ein Lehm- und ein Humusboden nicht zuletzt im Feuchthaushalt unterscheiden, was dann zwangsläufig zu unterschiedlichen Schadensbildern führt.

Betrachtet man die zugesetzten Schwermetalle (Cu oder Pb) so tritt keine herausragende Änderung der Schadensbilder auf, im Vergleich zu nicht schwermetallbelasteten Böden. Auch wenn die Phänomene im REM Querschliff ähnlich sind, so weiß man doch aus der Literatur (Davison 2003, Römich et al. 1998a), dass Ionen aus dem Boden in die chemisch veränderte Glasoberfläche eindiffundieren können, um dort die Freiräume zu besetzen, die von den ausgelaugten Na-, K- oder Ca-Ionen im intakten Glas besetzt waren. Da diese Schwermetalle nur in geringen Konzentrationen in das Glas einwandern, ist die EDX-Analyse als Nachweis meist nicht empfindlich genug. Im REM Querschliff kann allerdings nachgewiesen werden, dass sich auf der Oberfläche Ablagerungen bilden, die Schwermetalle (in diesem Fall: Blei) enthalten. Bild 4.7 zeigt ein Modellglas M1,0 auf dessen ausgelaugter Schicht eine (im Bild helle) Kruste aufliegt, die fest anhaftet und durch einfaches Abspülen nicht entfernt werden konnte. Laut EDX-Analyse enthält die Kruste Blei. Um das Einwandern des Bleis in die Gelschicht nachzuweisen, müsste hier zusätzlich SIMS eingesetzt werden.

Besonders auffällige Phänomene erhält man bei Zugabe von Phosphatkomponenten (Bild 4.7 oben); hier spielt auch der pH-Wert zusätzlich eine wichtige Rolle: bei Glas M5 aus einem Boden mit Phosphatzugabe entsteht eine fest anhaftende Kruste auf der ausgelaugten Schicht (bei pH 6,5 bis 7,5), während unter etwas basischeren Bedingungen sich die Kruste leicht abspülen lässt, im REM ist nur die ausgelaugte Schicht sichtbar.

Bei Zugabe von Harnstoff als Stickstoffquelle entsteht selbst auf Glas M5, das sonst unter sauren Bodenbedingungen keine ausgelaugte Schicht ausbildet, eine dicke Verwitterungsschicht. Das Glas im Bild 4.7 ist bereits nach 7 Monaten so stark geschädigt, dass nur noch etwa ein Drittel des Glasscheibchens in der Mitte als gesundes Kernglas erscheint. Hier hat sich offenbar durch Harnstoff als Additiv der Mechanismus der Verwitterung geändert.

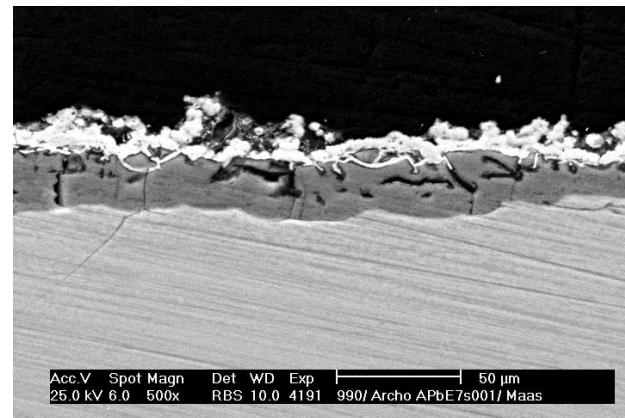
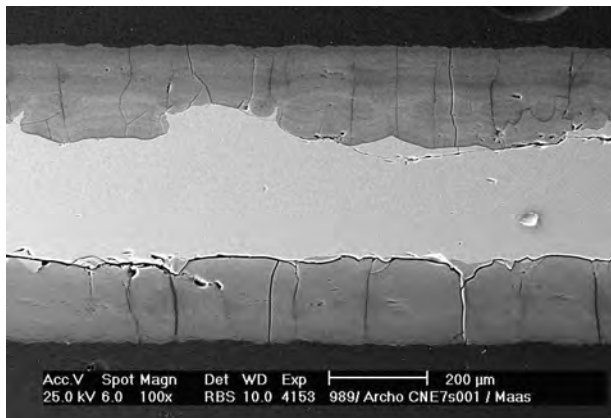
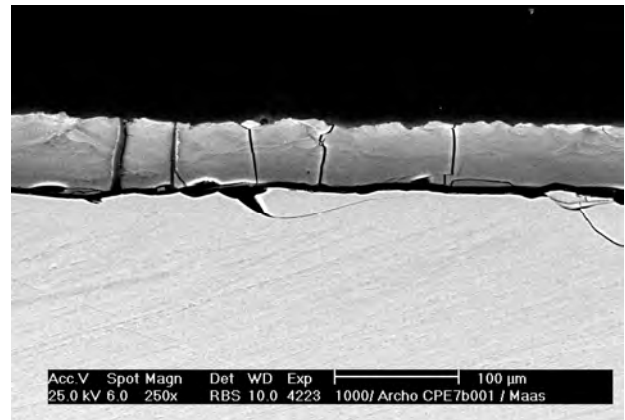
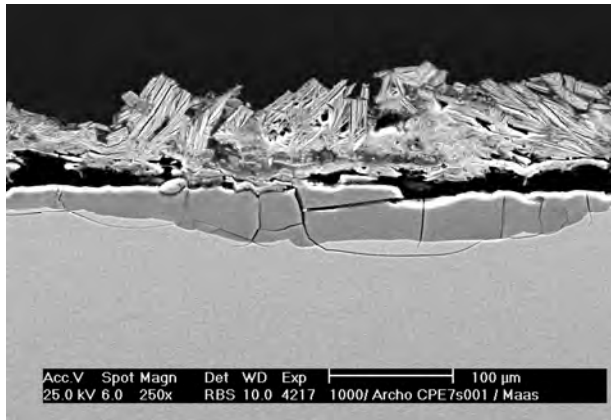


Bild 4.7: Abhängigkeit der Glasverwitterung von der Bodenbeschaffenheit für Modellglas M5 und M1,0; Bildfolge
 M5, REM Querschliff für pH 6,5 - 7,5, Zugabe von Phosphat (7 Monate)
 M5, REM Querschliff für pH 8,0 - 9,0, Zugabe von Phosphat (7 Monate)
 M5, REM Querschliff für pH 6,5 - 7,5, Zugabe von Harnstoff (7 Monate)
 M1,0, REM Querschliff für pH 6,5 - 7,5, Zugabe einer Bleiverbindung (7 Monate)

4.2.4 Abhängigkeit von der Zeit

Die zeitliche Entwicklung der Schadensbilder kann an Originalen unter natürlichen Bedingungen nicht beobachtet werden. Deshalb kam diesem Simulationsexperiment besondere Bedeutung zu. Es galt zu untersuchen, ob sich Gläser kontinuierlich verändern, oder ob ein Sättigungseffekt eintritt, der dann zu einer Stabilisation führt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die zeitliche Entwicklung sowohl vom Glastyp, wie auch vom pH-Wert des Bodens abhängt, weshalb hier wieder die Gläser M5 und M1,0 unter sauren und alkalischen Bedingungen diskutiert werden müssen:

- Glas M5, saure Bedingungen (Bild 4.8)
Nach 4 Monaten Exposition im Boden erkennt man im REM Querschliff sogenannte „Fingerstrukturen“: entlang von feinen Mikrorissen verläuft die Auslaugzone, die allerdings auch die gesamte Oberfläche bedeckt. Nach 9 Monaten ist diese Schicht bis auf 6 μm angewachsen. Nach 23 Monaten und noch deutlicher nach 32 Monaten Exposition ist die Oberfläche wellenförmig aufgeraut, was anzeigt, dass sich das Glas „geschält“ hat, die obere Schicht ist abgeplatzt. Statt dessen ist eine etwa 2 μm dünne neue Schicht angewachsen. Dies spricht dafür, dass dieses Glas unter sauren Bedingungen immer dünner wird, bis es vollständig aufgelöst ist. Bei Beginn des Versuches war das Glasscheibchen 0,75 mm dick, nach 32 Monaten nur noch 0,5 mm.
- Glas M5, alkalische Bedingungen (Bild 4.9)
Eine Erhöhung des pH-Wertes führt für dieses Glas zu einem anderen Mechanismus der Verwitterung, wie bereits diskutiert. Die lamellenartige ausgelaugte Schicht wächst kontinuierlich von 26 μm Dicke (nach 4 Monaten) bis zu etwa 100 μm Dicke (nach 32 Monaten). In dieser Zeitspanne ist noch keine Sättigung erreicht. Man kann davon ausgehen, dass die Schicht bei längerer Exposition noch dicker wird, wenn auch kein lineares Anwachsen zu erwarten ist, da die Krusteninseln auf der Oberfläche den chemischen Austausch sicher verlangsamen.
- Glas M1,0, saure Bedingungen
Bereits innerhalb von 9 Monaten bildet sich ein stabiler Zustand aus, der sich im Laufe der folgenden Monate nicht mehr ändert: eine etwa 50 μm Dicke ausgelaugte Schicht ist von einer flächigen kompakten Kruste (30 μm) bedeckt.
- Glas M1,0, alkalische Bedingungen (Bild 4.10)
Da dieses Glas über einen breiten Bereich gleiche Schadensbilder zeigt, kann auch hier wieder von einer ausgelaugten Schicht und Krusteninseln gesprochen werden. Hier allerdings benötigt das Glas etwa 2 Jahre, bis es einen stabilen Zustand erreicht hat. Der REM Querschliff nach 32 Monaten unterscheidet sich kaum von dem Bild nach 23 Monaten, wobei jedoch lokale Abplatzungen der über 100 μm dicken Verwitterungsschicht auftreten.

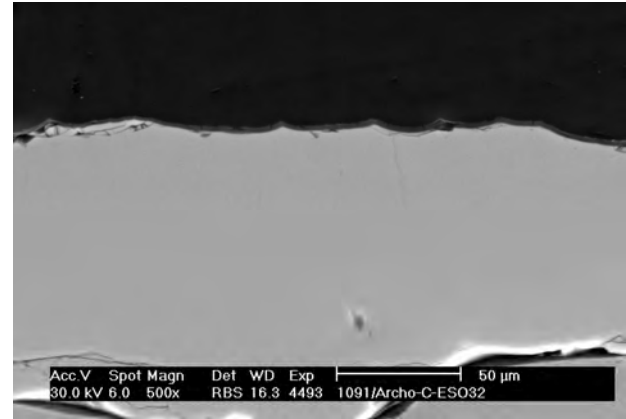
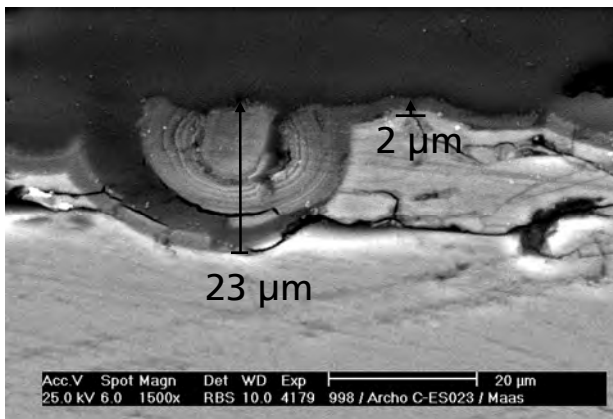
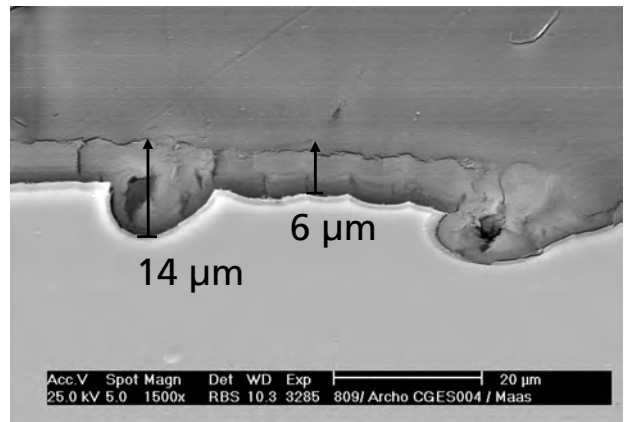
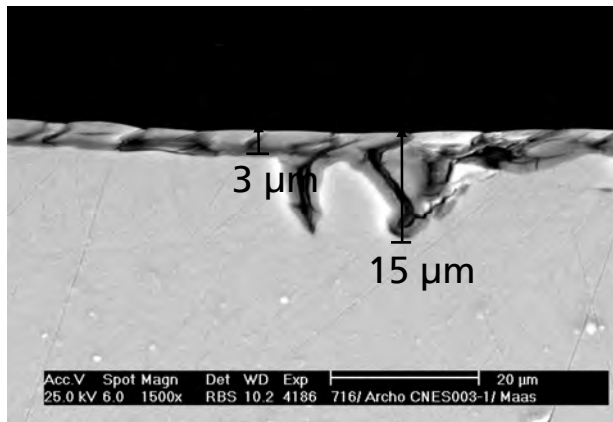


Bild 4.8: Abhängigkeit der Glasverwitterung von der Lagerzeit im Boden für Modellglas M5 (Programm 4), saurer Boden; Bildfolge der REM Querschliffe: 4, 9, 23, 32 Monate Exposition

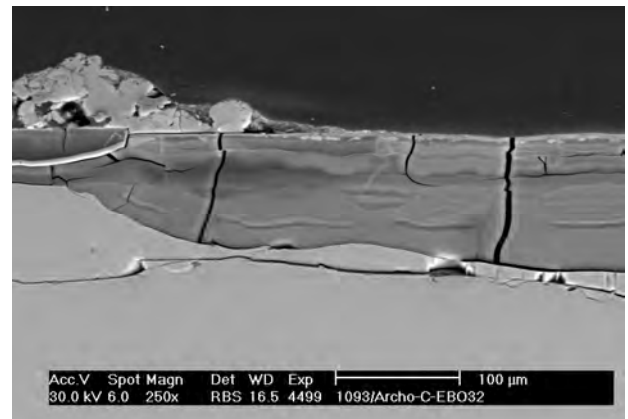
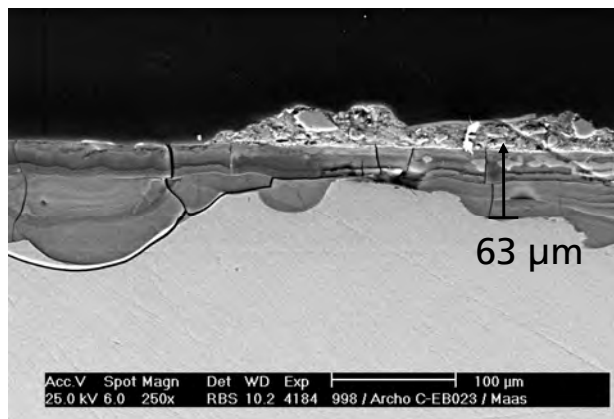
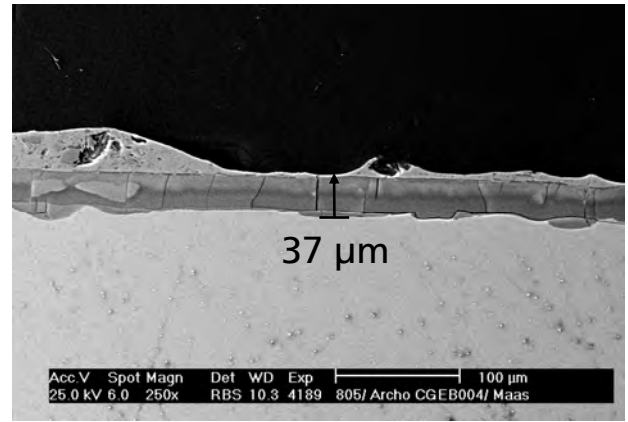
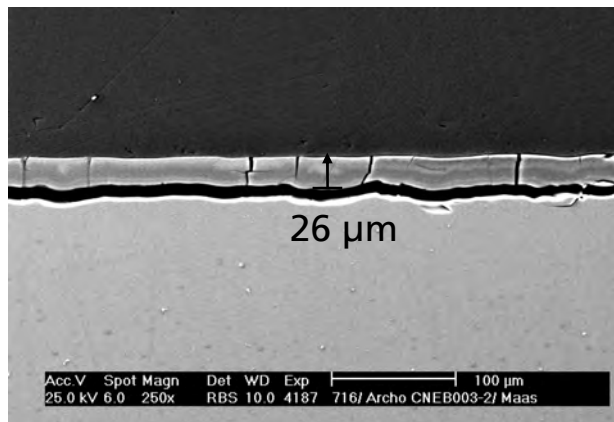


Bild 4.9: Abhängigkeit der Glasverwitterung von der Lagerzeit im Boden für Modellglas M5 (Programm 4), alkalischer Boden; Bildfolge der REM Querschliffe: 4, 9, 23, 32 Monate Exposition

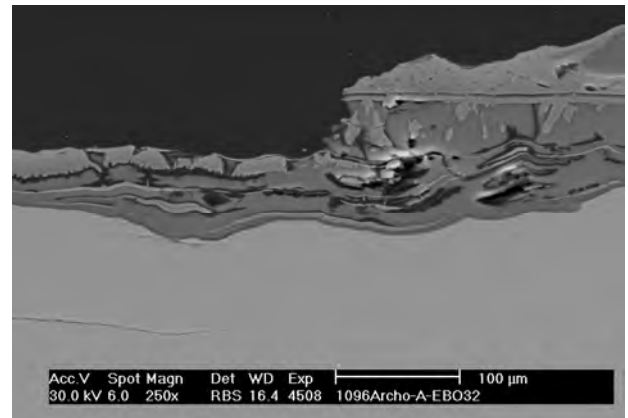
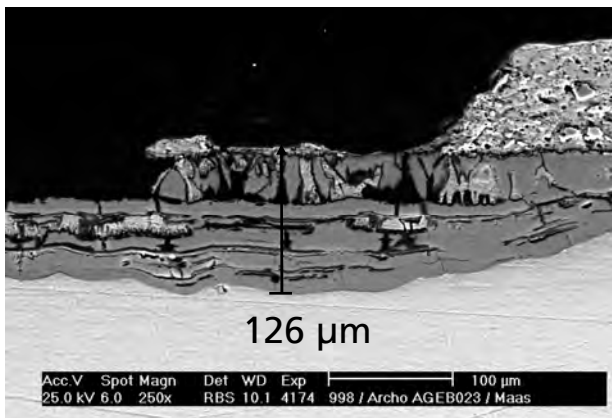
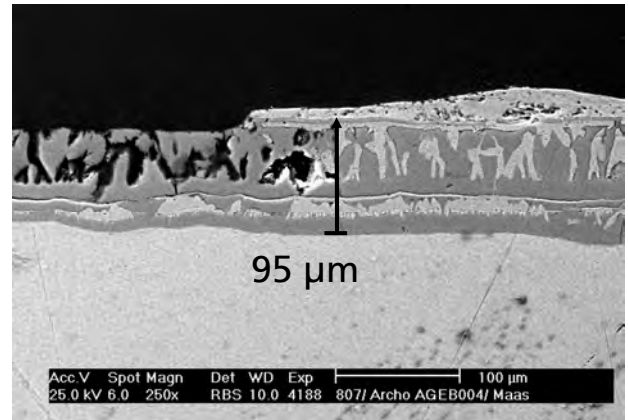
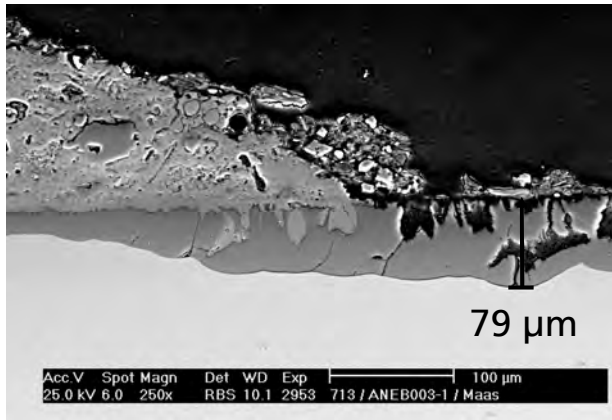


Bild 4.10: Abhängigkeit der Glasverwitterung von der Lagerzeit im Boden für Modellglas M1,0 (Programm 4), alkalischer Boden; Bildfolge der REM Querschliffe: 4, 9, 23, 32 Monate Exposition

Die Verwitterung von Glas im Boden hängt entscheidend von Sättigungseffekten in der unmittelbaren Umgebung des Objektes ab. Werden die ausgelaugten Ionen kontinuierlich abtransportiert, so führt das zu einer tieferen Schädigung, als wenn das Löslichkeitsprodukt verschiedener Verbindungen schnell erreicht wird, die sich dann als schützende Schicht auf dem Glas abscheiden.

Dies sollte in einem einfachen Experiment nachgewiesen werden: in einem Behälter mit Wasser und einem Behälter mit feuchtem Boden wurden mehrere Scheiben Modellglas M5 eingelegt. In zwei anderen Behältern wurde in das Wasser und in den feuchten Boden fein zerstoßener Glasgrieß beigemischt, bevor die Modellglasscheiben eingebettet wurden. Der Korrosionsfortschritt bei Gläsern aus Behältern mit Glasgrieß betrug weniger als 10% der Korrosionsrate von Gläsern aus den anderen Behältern. Dadurch konnte nachgewiesen werden, wie stark Sättigungseffekte die Glasverwitterung im Boden verzögern können.

4.3 Vergleich Modell – Original

Typische Schadensbilder von Gläsern nach Bodenlagerung wurden in Kapitel 3 vorgestellt. Ziel der Simulationsversuche im Labor war es unter verschärften Bedingungen solche Schäden an Gläsern nachzustellen. Ein Vergleich von Modell und Original ist hier wichtig, um Querverbindungen zu knüpfen.

Die Bildung von Mikrorissen auf der Oberfläche gehört wohl zu den Anfangsstadien der Glasverwitterung und konnte unter verschiedenen Bedingungen nachgestellt werden (Beispiel: Bild 4.3, Modellglas M1,0 nach 4 Monaten unter sauren bzw. alkalischen Bedingungen).

Mikrorisse können in die Tiefe gehen und den Zugang für Feuchtigkeit bieten, womit dann der chemische Auslaugprozess im Glas in Gang kommt. Dadurch entstehen sogenannte Fingerstrukturen, die tief ins Glas hinein reichen können. Solche Bilder sind für das Originalglas RGM 7 (Bild 3.6) und in ähnlicher Form für das Modellglas M5 aus einem sauren Boden (Bild 4.8) beschrieben. Zu bemerken ist allerdings, dass im Original diese Risse bis 200 µm in das Glas reichen, während im Modell lediglich 15 µm erreicht wurden, bevor sich die gesamte Oberfläche abschält und zu einem anderen Schadensmuster führt.

Risse die sich durch die gesamte Glasprobe ziehen, führen im Laufe der Zeit zum Auseinanderbröseln des Glases. Diese Rissnetzwerke konnten für das Originalglas RGM8 (Bild 3.10) genau charakterisiert werden. In ähnlicher Form treten solche durchgehenden Risse beim Modellglas MDS8 auf (und nur bei diesem Glas), unabhängig vom pH-Wert des Bodens (Bild 4.5).

Besonders häufig führten die gewählten Laborbedingungen zur Ausbildung von lamellenartigen Oberflächenschichten. Darunter versteht man eine Unterstruktur in der ausgelaugten Oberflächenschicht, die im REM Querschliff als Lamellen erscheint und eine Fluktuation der chemischen Zusammensetzung widerspiegelt. Diese Fluktuation wird bei Originalen und Modellgläsern gleichermaßen beobachtet und hängt in beiden Fällen mit einer lokalen Anreicherung von Ca und P zusammen. Deshalb werden solche Lamellen nur für das Modellglas M5 beobachtet (das sowohl Ca wie auch P enthält) und nicht für das Modellglas M1,0 (das nur aus SiO_2 -CaO- K_2O besteht).

In Bild 4.11 ist die Verwitterungsschicht der Originale EON4 und FN92 entsprechenden Bildern von M5 (aus neutralen oder basischen Böden) gegenübergestellt. Die Verwitterungsschicht, die beim Original EON4 (keltischer Glasring, siehe auch Bild 3.9) nach einigen Jahrhunderten Lagerung im Boden eine Dicke von etwa 100 – 200 µm erreicht hat, kann am Modellglas M5 in 32 Monaten nachgestellt werden. Hierbei ist zu beachten, dass das Original sicher einen Sättigungseffekt erreicht hat und das Modell aus einem besonders empfindlichen Glas besteht, was die zeitliche Beschleunigung erklärt. Dennoch konnte mit diesem Experiment eine in der Literatur beschriebene Theorie endgültig widerlegt werden: Brill hat (Brill 1961) die Lamellen in Verwitterungsschichten als Jahresringe interpretiert. Für einige Originale hatte die Anzahl der Schichten der Anzahl an Jahren entsprochen, die das Glas im Boden der Verwitterung ausgesetzt war. Diese Theorie wurde von Newton zunächst bestätigt, dann mit Gegenbeispielen widerlegt (Newton 1966, Newton 1969). Auch wenn in der neueren Literatur (Davison 2003) eine Datierung über Jahresringe für Glas nicht empfohlen wird, hat erst das Laborexperiment den endgültigen Beweis erbracht: lamellenartige Schichten entstehen innerhalb weniger Monate unter konstanten Lagerungsbedingungen im Boden und entsprechen daher nicht Jahresringen. Da die Bodenlagerung im Labor bei Raumtemperatur und gleichbleibender (hoher) Feuchte stattfand, entsprechend diese Schichten nicht jahreszeitlichen Schwankungen. Sie sind wahrscheinlich eher eine Folge von komplexen Auflösungs- und Ablagerungsprozesse, die an das Löslichkeitsprodukt der Verwitterungsprodukte gebunden sind.

Lamellenstrukturen bei Modellgläsern sind eher kompakt, während sie bei Originalen (Beispiel in Bild 4.11) voneinander abgehoben sein können, was vermutlich auf Austrocknungen zurückgeht. Solche blättrigen Schichten sind mit dem bloßen Auge als Irisierungen erkennbar. Die chemisch gesehen identische, aber kompakte Oberfläche bei Modellgläsern erscheint mit bloßem Auge als braune Kruste, hier treten nur selten Irisierungen auf.

Als letztes Beispiel in Bild 4.11 wird das Originalglas LDA13 vorgestellt: die Verwitterungsschicht ist hier weitgehend abgeplatzt, lediglich an einer Seite ist sie noch erhalten. Auffällig ist, dass direkt daneben eine Insel verblieben ist, die vermutlich noch der originalen Oberfläche entspricht. Bei Originalen findet man sehr häufig auf einem Fragment besonders stark geschädigte Stellen neben kaum verwitterten Stellen. Die Modellgläser hingegen sind viel einheitlicher im Schadensbild. Dies mag auf die standardisierte Herstellung der Modellglasscheiben, auf fehlende Gebrauchsspuren oder auf kontinuierlichere Bodenbedingungen im Laborexperiment zurückzuführen sein.

Bereits bei der Vorstellung der Schadensbilder wurde erwähnt, dass unter „Verbräunung“ ganz verschiedene Phänomene zusammengefasst werden, da sie optisch nicht zu unterscheiden sind. Die bei Latrinenfunden häufig anzutreffende braune Punktkorrosion in transparenten Gläsern (vorgestellt an der Tennent-Probe, Bild 3.11) konnte bisher in Laborexperimenten nicht nachvollzogen werden. Die bei den hier eingesetzten Modellgläsern gebildeten verbräunten Oberflächen (Bild 4.1 und folgende) bestehen aus ausgelaugten Oberflächen, auf denen fest anhaftende Krusteninseln aufliegen. Bereits bei der Erforschung der „Verbräunung“ an atmosphärisch bewitterten Glasmalereien hat man festgestellt, dass spezielle Verbräunungen von Mikroorganismen hervorgerufen werden (Wolff 2000). Der Angriff von Mikroorganismen auf Glas im Boden ist hingegen noch wenig erforscht. Eine Verbräunung – entsprechend der bei Kirchenfenstern beobachteten Verbräunung – durch Anreicherung und Oxidation von Mangan in Gelschichttrisen, wurde am Glas M5 (enthält Fe und Mn) in Ansätzen auch nach Bodenlagerung festgestellt.

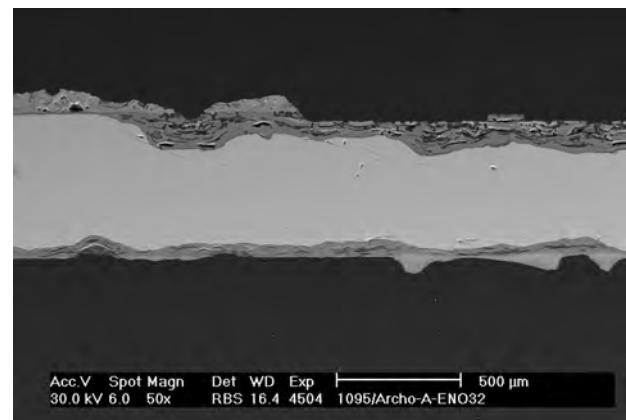
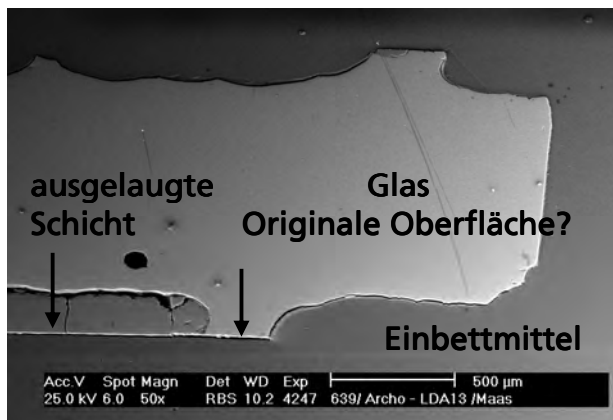
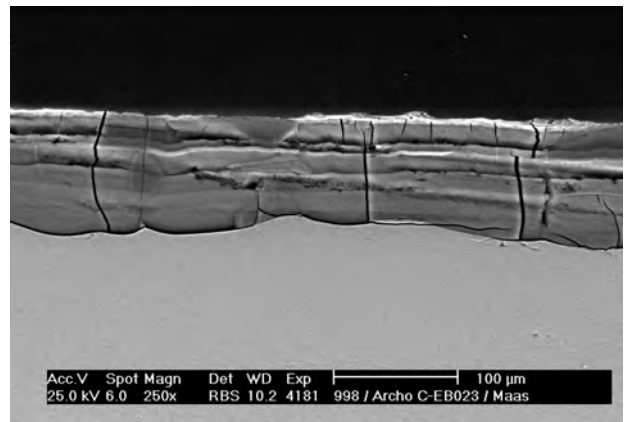
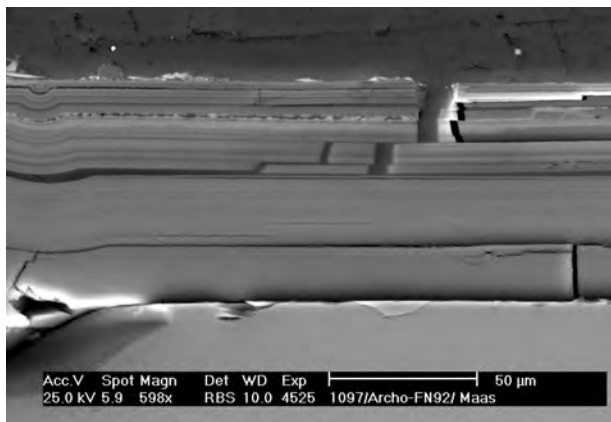
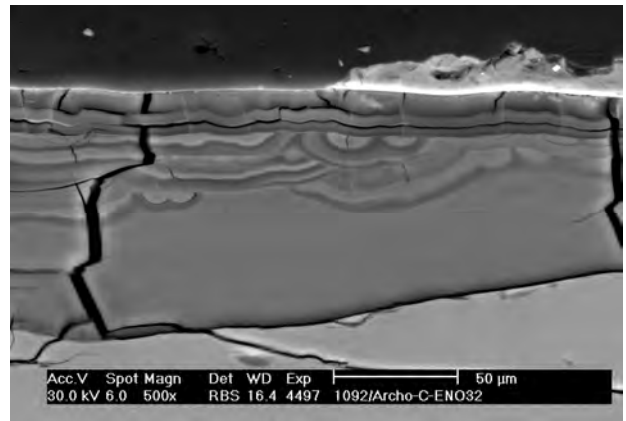
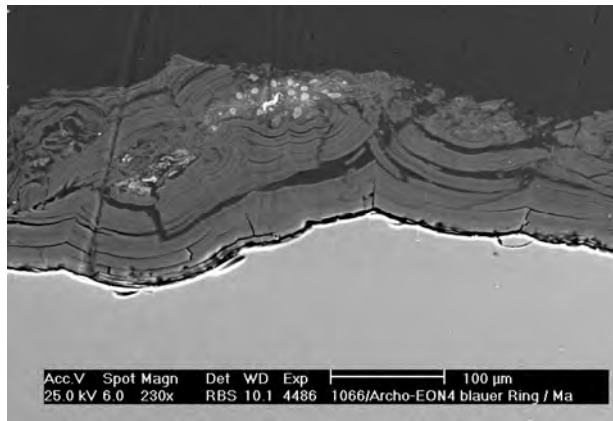


Bild 4.11: Vergleich von Modell und Original; Bildfolge (jeweils REM Querschliff):
 Glasring aus Manching (EON4) - Modellglas M5 nach 32 Monaten neutraler Boden
 Original FN92 - Modellglas M5 nach 23 Monaten in basischem Boden
 Original LDA13 - Modellglas M1,0 nach 32 Monaten im neutralen Boden

4.4 Bewertung der Ergebnisse

Ziel des Versuchsprogramms im Labor war es Schadensbilder archäologischer Gläser zu simulieren, zum einen um den Mechanismus der Glasverwitterung im Boden besser zu verstehen, zum anderen um gezielt vorgeschädigte Gläser bei der Bewertung von Restaurierungsmaßnahmen einsetzen zu können.

Das breit angelegte Expositionsprogramm hat gezeigt, dass besonders die Variation der Modellgläser und der pH-Werte des Bodens zu aussagekräftigen Ergebnissen führte. Der Einsatz verschiedener Böden (lehmiger Sandboden, toniger Lehmboden etc.) erbrachte keine bodentypischen Schadensbilder, da bei der konstant hohen Feuchtigkeit der Böden die pH-Werte den Schadensmechanismus bestimmten. Desgleichen gilt für die Untersuchung der Additive, so dass hier lediglich bei Harnstoff und Phosphatbeigabe leichte Besonderheiten zu verzeichnen waren.

Die wichtigsten Ergebnisse konzentrieren sich auf drei Punkte:

- Geringe Unterschiede im pH-Wert des Bodens können zu unterschiedlichen Schadensbildern führen.

Für das Modellglas M5 wurde nachgewiesen, dass bei pH 6,5 – 7,5 dünne Schichten kontinuierlich abplatzen, während bei geringfügig höheren pH-Werten (als 8,0 – 9,0) eine ausgelaugte Schicht ausgebildet wird. Mikroskopisch erscheint das Glas im ersten Fall matt und wird immer dünner, während im anderen Fall eine bräunliche Kruste die Transparenz des Glases mindert. Andere Gläser (Beispiel: M1,0) reagieren ähnlich über den gesamten hier untersuchten pH-Bereich.

- Gläser mit leicht unterschiedlicher Zusammensetzung können völlig verschiedene Schadens-typen ausbilden.

Beide Modellgläser M5 und M1,0 sind reich an K und Ca und würden bei einer Einteilung in Glastypen in die gleiche Kategorie fallen. Bei der Verwitterung im Boden verhalten sie sich jedoch anders: im sauren Bereich schält sich die Oberfläche von M5 kontinuierlich ab, während M1,0 eine ausgelaugte Verwitterungsschicht ausbildet. Im basischen Milieu bilden beide Gläser eine Verwitterungsschicht aus, die jedoch unterschiedlich ausgeprägt ist: nur das Glas M5 zeigt eine Unterstruktur, die lamellenartige dünne Schichten aufweist und von einer Fluktuation der chemischen Zusammensetzung zeugt (besonders an Ca und P). Dies lässt darauf schließen, dass bei der Verwitterung im Boden eine komplexe Folge von Auflösungs- und Ablagerungsreaktionen abläuft, die ähnlich einer geologischen Ablagerung in der Zusammensetzung variiert.

- Manche Gläser passivieren sich im Boden, andere verwittern kontinuierlich weiter.

Abhängig vom Glastyp und von der Bodenbeschaffenheit (insbesondere dem pH-Wert) sind Gläser bei Lagerung im Boden zunehmend gefährdet. Wird eine ausgelaugte Schicht mit Kruste aufgebaut, so nimmt die Reaktivität der Gläser im Laufe einiger Monate ab und erreicht nach 2 bis 3 Jahren einen stabilen Zustand. Akut gefährdet sind Gläser (Beispiel: M5 unter sauren Bedingungen), die sich kontinuierlich abschälen und immer dünner werden oder Gläser, die von Mikrorissen durchzogen sind (Beispiel: MDS8 in saurer und alkalischer Umgebung), und die mit der Zeit zerbröseln.

Vergleicht man die an Modellgläser simulierten Schadensbildern mit denen an Originalgläsern, so kann man sagen, dass die Simulation in manchen Bereichen selbst in der chemischen Unterstruktur identisch gelungen ist: dies gilt für lamellenartige Schichten und damit für Irisierungen sowie für Mikrorisse mit Fingerstrukturen.

Unter dem Sammelbegriff „Verbräunung“ verbergen sich viele Phänomene, die nur zum Teil erschlossen wurden (für braune Krusten). Bei brauner Punktkorrosion in transparenten Gläsern könnten Mikroorganismen eine Rolle spielen, deren Einfluss bei der Verwitterung von Glas im Boden noch erforscht werden muss.

5. Optimierung der Aufbewahrungsbedingungen

5.1 Glassensorstudien in Museen und Lagerräumen

5.1.1 Glassensoren als Umweltwirkungsdosimeter

Einzelne Umweltfaktoren – Temperatur, Feuchtigkeit, Schadstoffe wie z. B. Stickoxide, Ozon oder Formaldehyd – können durch apparativ aufwändige Einzelmessungen mit moderner Analytik bestimmt werden (Tetreault 2003). Während die Aufzeichnung von Feuchtigkeit und Temperatur für Museen inzwischen Routine geworden ist, stellt die Erfassung von Schadstoffen ein kostspieliges Verfahren dar, das nur selten angewendet wird. Als Alternative oder Ergänzung zu Einzelmessungen und damit als integrative Methode zur Erfassung des Gesamtrisikos wurden am Fraunhofer ISC Glassensoren entwickelt (Leißner 1997, Pilz 2000, VDI 1993).

Durch die Wechselwirkung mit der Umwelt korrodiert die Oberfläche des Glassensors – einem Plättchen aus korrosionsempfindlichem Modellglas (Typ M1,0, Zusammensetzung in Tabelle 4.1). Wesentlicher Vorgang bei diesem Korrosionsprozeß in der Atmosphäre (ähnlich wie bei der Verwitterung im Boden) ist ein Ionenaustausch von Ca- und K-Ionen des Glases gegen Protonen. Dieser Effekt wird durch den Einbau von Wasser in die Oberflächenschicht und in die Kristallkruste begleitet und kann deshalb IR-spektroskopisch quantifiziert werden (siehe Bild 5.1). Die Messung erfolgt in Transmission, wobei die Bande bei 3300 cm^{-1} ausgewertet wird (OH-Schwingung). Aus dem Vergleich der Spektren vor der Exposition mit Spektren nach der Exposition wird der ΔE -Wert berechnet. Je höher der ΔE -Wert, desto höher ist das korrosive Potential der Umgebungsbedingungen am Expositionsort.

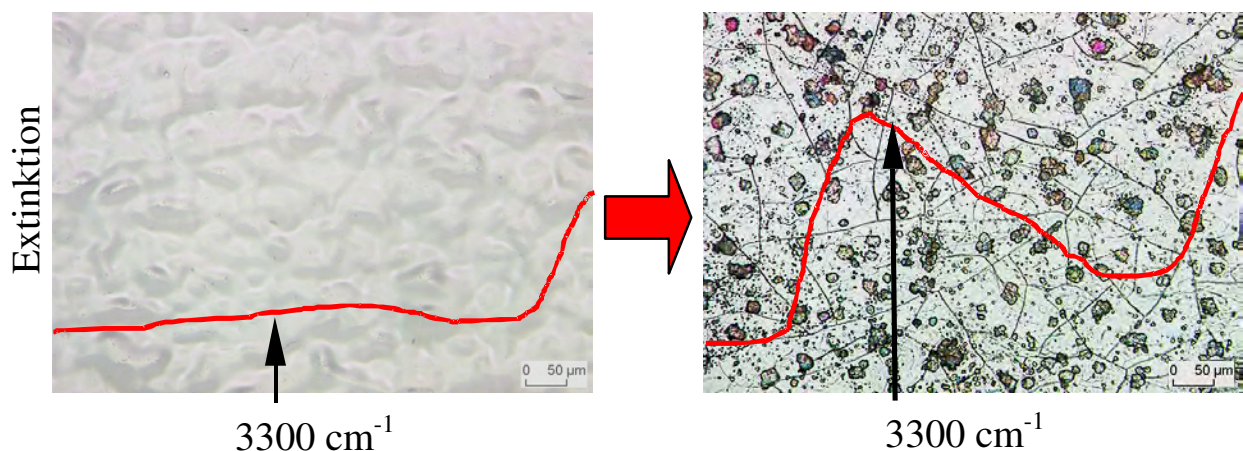


Bild 5.1: Auswertung von Glassensoren: im Hintergrund ist eine Glassensoroberfläche im Lichtmikroskop gezeigt, im Vordergrund die Auswertung mit IR-Spektroskopie und die Entwicklung der OH-Bande, vor (links) und nach Exposition (rechts)

Glassensoren werden weltweit eingesetzt zur Bewertung der Umgebungsbedingungen an Aussenschutzverglasungen für Glasmalereien oder zur Erfassung des Mikroklimas in Museen und Vitrinen (Leißner 1997, Pilz 2000).

5.1.2 Zielsetzung und Durchführung der Sensorstudien

Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieses Forschungsprojektes war es, das Mikroklima in Museen, Vitrinen und Depots zu bewerten, in denen wertvolle Glasfunde aufbewahrt werden oder die repräsentativ für die Aufbewahrung archäologischer Gläser sind.

Folgende Museen in Baden-Württemberg haben sich an den Sensorstudien beteiligt:

- Braith-Mali-Museum, Biberach (Schausammlung, Vitrinen, Magazin, insgesamt 5 Sensoren)
- Archäologisches Landesmuseum, Konstanz (Schausammlung, Großraumvitrinen, insgesamt 5 Sensoren)
- Museum für Ur- und Frühgeschichte, Freiburg (Schausammlung, Vitrine, insgesamt 2 Sensoren)
- Württembergisches Landesmuseum, Stuttgart (Schausammlung, Vitrinen, diverse Magazine, diverse Depots, insgesamt 25 Sensoren)
- Landesarchiv Rastatt (diverse Magazine, Depoträume, Klimakammer, Vitrine, insgesamt 7 Sensoren).

Außerdem wurden im Römisch-Germanischen Museum in Köln die Schausammlung, diverse Vitrinen, die Studiensammlung und das Magazin bestückt (insgesamt 20 Sensoren) (siehe Bild 5.2).

Die genauen Sensorpositionen in den jeweiligen Museen sind in einem gesonderten Bericht im Anhang aufgelistet.

Die Glassensoren des Typs M 1,0 wurden 3 Monate exponiert und danach im Fraunhofer ISC ausgewertet.

5.1.3 Ausgewählte Ergebnisse

Die gesamte Auswertung ist in einem gesonderten Bericht im Anhang zu finden. An dieser Stelle soll lediglich auf Risikosituationen aufmerksam gemacht werden und eine allgemeine Bewertung abgegeben werden.

Die im RGM Köln gemessenen Korrosionswerte liegen unterhalb von 0,02 im unbedenklichen Bereich – bis auf eine Ausnahme: die Vitrine „Merkur“ wurde zur Kontrolle ein zweites Mal gemessen, wieder mit einem deutlich über den anderen Vitrinen liegenden Messwert (Bild 5.3 oben). Die mikroskopische Untersuchung bestätigt das Ergebnis (Bild 5.2): die Oberfläche des Sensors aus der Schausammlung zeigt nur wenig Veränderungen auf der Oberfläche, während auf dem Sensor aus der Vitrine „Merkur“ durch korrosiven Angriff Kristalle entstanden sind. Nach Aussage der Verantwortlichen in Köln ist dies darauf zurückzuführen, daß die Vitrine als einzige keinen Luftaustausch zuläßt, wodurch aus den Vitrinenbaumaterialien ausdünstende Schadstoffe angereichert werden und zu Schäden an den Objekten führen können. Eine Aufheizung der Vitrine durch die Beleuchtung könnte ebenfalls zu dem erhöhten Wert beigetragen haben.

Im Württembergischen Landesmuseum Stuttgart wurden ebenfalls weitestgehend gute Umgebungsbedingungen diagnostiziert (ΔE unter 0,04), bis auf wenige Ausnahmen: Vitrine 19 im Raum „Römer in Württemberg ($\Delta E = 0,12$), Magazin „Frühes Mittelalter (Exposition im Karton im Schrank, $\Delta E = 0,07$), Glasdepot Pragstrasse (um 0,06).

Die Messungen in den Museen in Biberach, Konstanz, Freiburg und im Depot Rastatt sind als unbedenklich einzustufen (ΔE unter 0,03), wobei hier lediglich eine „Minivitrine“ in Konstanz ($\Delta E = 0,075$) aus dem Rahmen fällt.

Die Minimal- und Maximalwerte aus den jeweiligen Museen sind in Bild 5.3 gegenübergestellt. Interessant wird der Vergleich mit anderen Sensorstudien. Als extremes Beispiel können die Sensormessungen im Grünen Gewölbe zitiert werden (Pilz 2000): aufgrund von hohen Essigsäurekonzentrationen in einer geschlossenen Vitrine hat sich ein extrem hohes Korrosionspotential mit ΔE bis 1,0 herausgebildet. Auch in den Vitrinen des Naturkundemuseums Berlin wurden äußerst bedenkliche Werte (bis $\Delta E = 0,4$) gemessen, was die Schäden an den Glasaugen der Tierpräparate erklärt. Als besonders gutes Beispiel kann die Sensorstudie in der neu eingerichteten Schatzkammer im Kölner Dom zitiert werden, mit durchweg extrem niedrigen Werten (ΔE meist unter 0,02).

Für die Sensorstudien in Baden-Württemberg und Köln, die im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurden, kann somit abschließend gesagt werden, daß – bis auf die erwähnten Ausnahmen – Glasobjekte nicht ernsthaft durch Neukorrosion gefährdet sind. Das Langzeitrisiko für stark geschädigte archäologische Gläser durch Austrocknen wird in den nächsten Kapiteln beleuchtet.

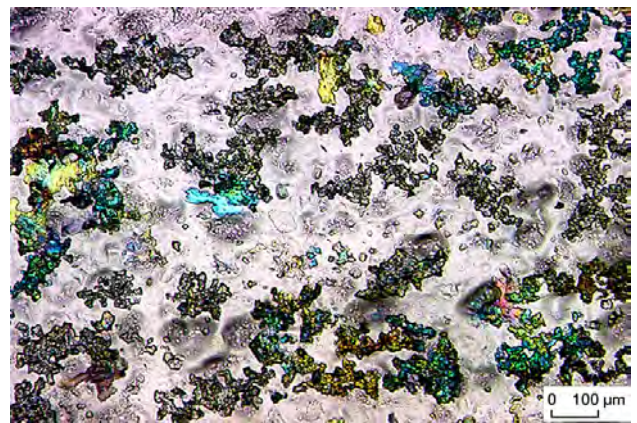
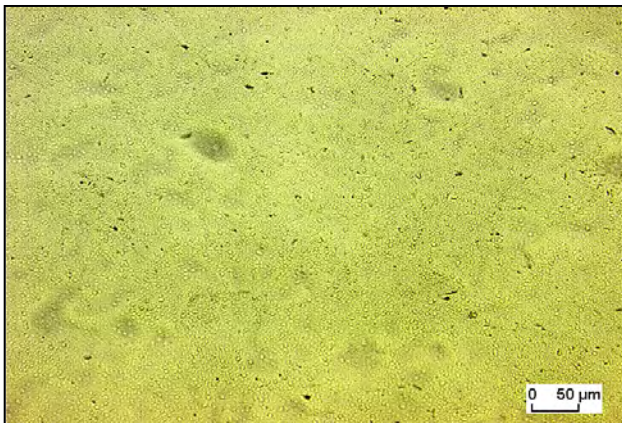


Bild 5.2: Glassensoren im RGM Köln
 Bildfolge: Sensor in der Vitrine "Römische Gläser", Vitrine "Merkur",
 Lichtmikroskopie der Oberfläche eines Sensors aus der Studiensammlung (intakte
 Oberfläche) und eines Sensors aus der Vitrine Merkur (Bildung von
 Korrosionskristallen)

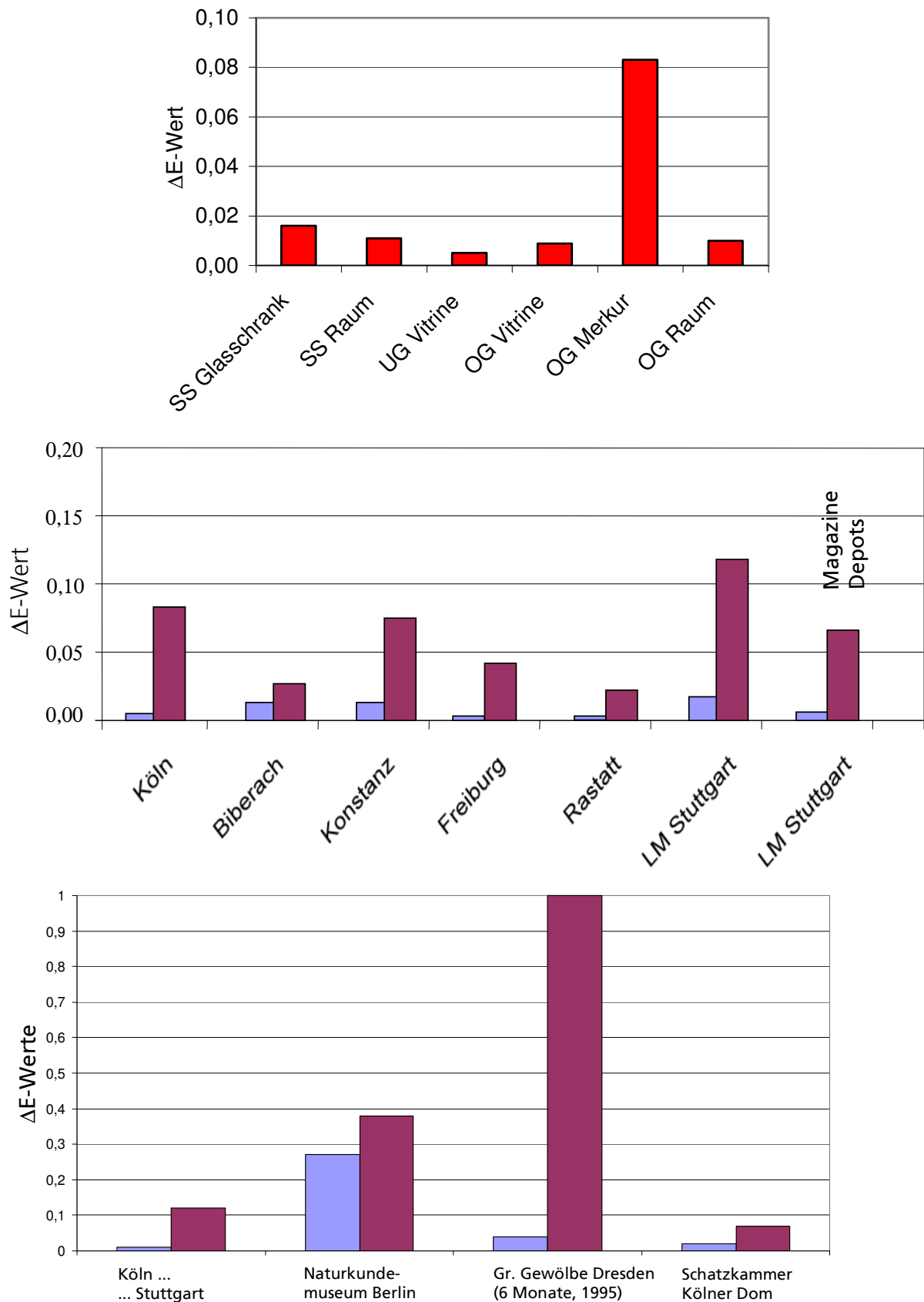


Bild 5.3: Ergebnisse der Sensorstudien (ΔE -Werte)
oben: verschiedene Positionen im RGM Köln
Mitte: Minimal- und Maximalwerte in verschiedenen Museen
unten: Vergleich dieser Studie mit anderen Studien
(jeweils Minimal- und Maximalwerte)

5.2 Untersuchung zum Verhalten von Glas bei wechselnder relativer Feuchte

5.2.1 Untersuchung von Frischfunden

Archäologische Objekte lagern bis zu ihrer Ausgrabung über Jahre und Jahrhunderte im Boden unter relativ gleichmäßigen Bedingungen. Das eingestellte Gleichgewicht wird durch die Bergung gestört, wenn sich Temperatur- und Feuchtwerte drastisch ändern.

Für einige archäologische Materialien wird direkt nach der Bergung eine individuelle Behandlung empfohlen (z.B. Schockfrieren von Metallen, feuchte Lagerung von Nassholz).

Gläser aus Feuchtgebieten werden in der Regel nass aufbewahrt und später konserviert (Davison 2003). Der Großteil der Glasfunde wird jedoch ohne spezielle Kontrolle der Umweltbedingungen gelagert und transportiert.

In diesem Projekt galt es zu untersuchen, ob Frischfunde Besonderheiten aufweisen im Vergleich zu Glasfragmenten aus einem Depot. In einem zweiten Schritt wurde dann untersucht, wie sich extreme Feuchtwerte und Feuchteschwankungen auf die Schadensbilder auswirken.

Für die Lagerung von frisch ausgegrabenen Glasfragmenten war eine enge Absprache mit Archäologen notwendig, die von Herrn Dr. Sommer (BLfD München) vermittelt wurde. Frischfunde aus Lahr-Dinglingen bzw. Rottweil (Kappellenösch, Römisches Gräberfeld) wurden innerhalb weniger Tage nach der Bergung im ISC untersucht (Transport in geschlossenen Plastiktüten). Eine Übersicht gibt Tabelle 5.1.

Als ein Beispiel für ein nicht stark korrodiertes Glas soll hier Probe FF5 vorgestellt werden (Bild 5.4): die Oberfläche ist noch von losen Erdpartikeln bedeckt. Im Lichtmikroskop erkennt man kleine Vertiefungen in der Glasoberfläche, es gibt jedoch keine Mikrorisse. Im REM Querschliff ist keine Verwitterungsschicht auszumachen. Das Glas ist demnach lokal angegriffen, was zu kreisförmigen Ausbrüchen führt (eventuell verursacht durch den Angriff von Mikroorganismen?). Da dieses Glas keine chemisch veränderte Verwitterungsschicht aufweist, wären hier keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu treffen.

Tabelle 5.1: Frischfunde aus Lahr-Dinglingen (x) und Rottweil (xx), Charakterisierung im ISC

Proben Nr. ISC	LDA- Bezeichnung	Lichtmikroskopie	Rasterelektronen- Mikroskopie (REM)	EDX (Massen-%) - Kernglas					
				SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	Fe/F ₂ O
FF1	G 23 682 ^x	nk, Erde, Blasen (1 Teil)	kV	-	-	-	-	-	-
FF2	G 23 762 ^x	k, braune Korrosionsprodukte, Erde, Mikrorisse (4 Teile)	V, Ausbrüche	70	18	5,5	0,9	0,4	-
FF3	Bef. 571 ^{xx}	k, braune Korrosionsprodukte, Erde (2 Teile)	kV, Ausbrüche	72	14,2	7,6	1	-	-
FF4	Bef. 574 ^{xx}	nk, Erde (1 Teil)	kV	72	14,6	6,5	1	0,8	-
FF5	Bef. 559 ^{xx}	k, kugelförmige Vertiefungen, braune Korrosionsprodukte oder Erde? (1 Teil)	kV	69	14,8	7,4	2,9	-	-
FF6	Bef. 561 ^{xx}	Keil, nicht teilbar, Erde (1 Teil)	-	-	-	-	-	-	-
FF7	Bef. 562 ^{xx}	k, Risse, Erde (1 Teil)	kV	71	15,5	6,5	1,4	-	-
FF8	Bef. 564 ^{xx}	k, Erde (6 Teile)	V	73,5	16	5	1,1	-	-
FF9	Bef. 566 ^{xx}	k, Risse, Erde (1 Teil)	kV	72	13,4	6,7	0,9	1,5	-
FF10	Bef. 580 ^{xx}	k, Risse, Erde (1 Teil)	V, Lochkorrosion, Kristalle unter der Oberfläche	72,5	14,5	6,6	0,8	0,3	+++

kV = keine ausgelaugte Verwitterungsschicht

V = deutliche ausgelaugte Verwitterungsschicht

nk = nicht oder wenig korrodiert

h = stark korrodiert

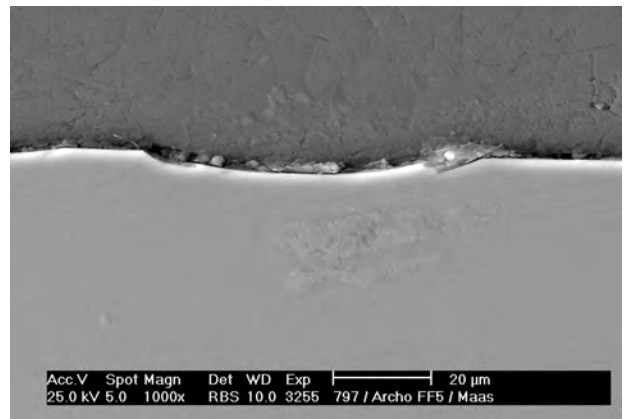
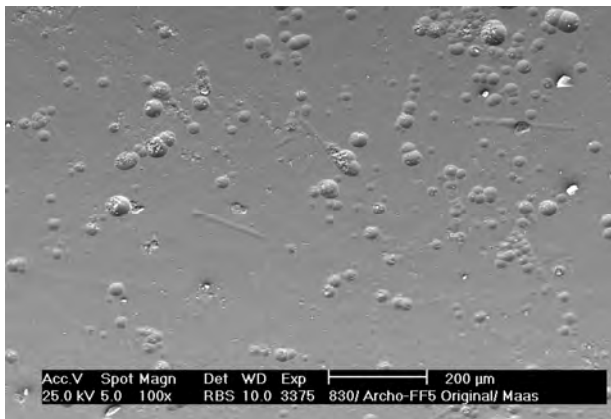
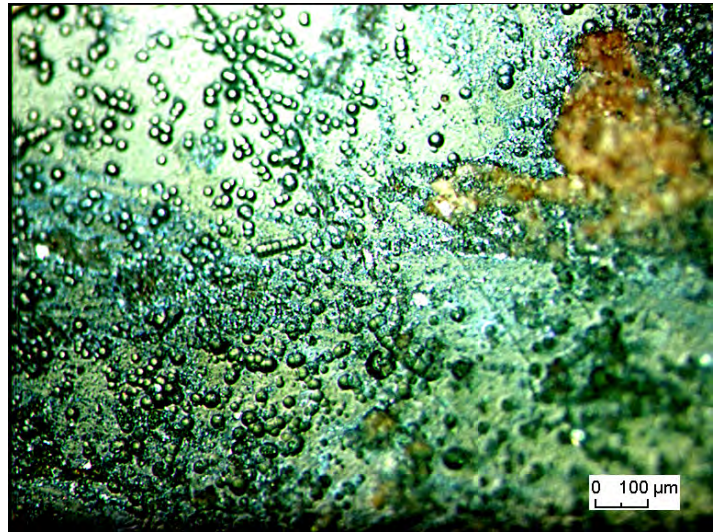
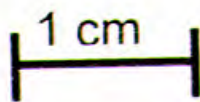


Bild 5.4: Frischfund mit geringen Verwitterungsschäden (Probe FF5);
Bildfolge: Übersicht, Lichtmikroskopie der Oberfläche,
REM Oberfläche und Querschliff

5.2.2 Lagerung von Frischfunden und Modellgläsern bei unterschiedlicher Feuchte

Die in Tabelle 5.1 beschriebenen Frischfunde wurden geteilt (ohne Reinigung oder spezielle Vorbereitung) und in zwei geschlossene Behälter (Exikkatoren) gelegt, wobei in dem einen mit Trockenmittel (Kieselgel) eine sehr niedrige relative Feuchte von etwa 3 %, in dem zweiten Behälter durch eine Schale Wasser eine relative Feuchte von etwa 90 % eingestellt wurde.

Die Proben wurden nach 3 Monaten Lagerung untersucht. An den Proben FF1-FF7 und FF9 zeigten sich keine oder nur geringe Veränderungen. An den Proben FF8 und FF10 hingegen kann die Wirkung der unterschiedlichen Lagerung diskutiert werden.

Bereits die Übersichtsaufnahme von FF8 zeigt, dass bei trockener Lagerung ein Stück der verwitterten Oberfläche abgeplatzt ist. Im Lichtmikroskop sieht man, dass dieses Abschälen bis tief in das Kernglas hinein geht. Im REM Querschliff erkennt man, dass sich eine Scholle vom Grundglas abgehoben hat, hier wird eine mechanische Belastung bald zu einem weiteren Verlust der Oberfläche führen. Nach feuchter Lagerung sind im Lichtmikroskop lediglich Mikrorisse erkennbar, die jedoch nicht stark geweitet sind. Im REM Querschliff kann der Übergang von gesundem Kernglas zu einer ausgelaugten Verwitterungsschicht ausgemacht werden (verschiedene Graustufen im Bild), es gibt jedoch keine Hinweise für drohende Abplatzungen.

Die entsprechenden Bilder von FF10 sehen deutlich anders aus (Bild 5.5). Hier hat die Verwitterung im Boden zur Ausbildung einer dünnen ausgelaugten Schicht geführt, die auch von Mikrorissen durchzogen ist, allerdings von einer dichten Schicht von Krusteninseln bedeckt wird. Bei trockener Lagerung erhält man keine Abplatzungen; die Rissstrukturen im REM Querschliff gehen jedoch tiefer als bei feuchter Lagerung.

Die Proben wurden alle nochmals nach 8 Monaten Lagerung beurteilt, was zu einem identischen Ergebnis geführt hat. Daraus wird deutlich, dass sich die Frischfunde in weniger als 3 Monaten an ihre neue Umgebung anpassen. Danach verändern sie sich nur wenig, wenn die Umweltbedingungen stabil bleiben.

Zum Vergleich mit Frischfunden wurden auch Modellgläser direkt nach der "Bergung" aus den Behältern mit feuchtem Boden in unterschiedlich konditionierte Exikkatoren gelegt. Hier wurden relative Feuchtigkeiten von etwa 3 %, 50 % und 90 % eingestellt.

Bild 5.7 zeigt zunächst den Ausgangszustand der Probe: eine ausgelaugte Schicht ist mit Rissen durchzogen und von einigen Kristallen bedeckt. Die trockene Lagerung führt zum Abheben und Abplatzen von Schollen (besonders deutlich zu sehen im REM Querschliff). Eine Lagerung bei hoher Feuchte verursacht keine Abplatzungen; allerdings ist ein Anwachsen der Kristallkruste aufgrund von atmosphärischer Verwitterung zu beobachten. Die Proben, die bei 50 % relativer Feuchte gelagert wurden, nehmen keine Mittelstellung ein, sie sind den trocken gelagerten Proben sehr ähnlich.

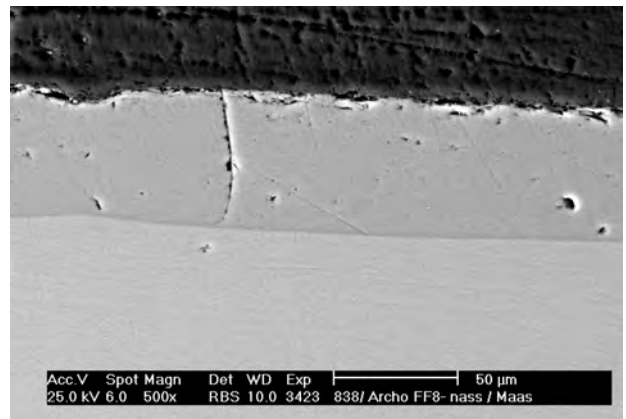
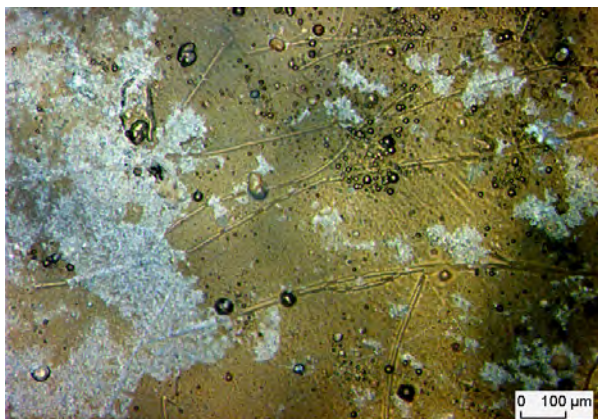
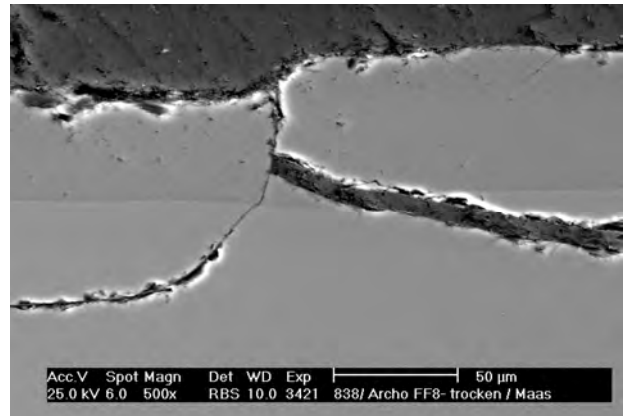


Bild 5.5: Frischfund FF8 mit Verwitterungsschicht nach Lagerung bei unterschiedlicher Feuchte;
 Bildfolge: Übersicht: nach Lagerung bei 3 % (links) bzw. bei 90 % (rechts)
 Lagerung bei 3 % rel. Feuchte: Lichtmikroskopie Oberfläche, REM Querschliff
 Lagerung bei 90 % rel. Feuchte: Lichtmikroskopie Oberfläche, REM Querschliff

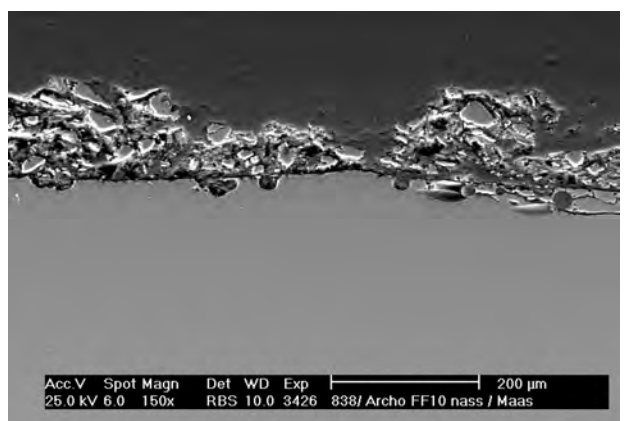
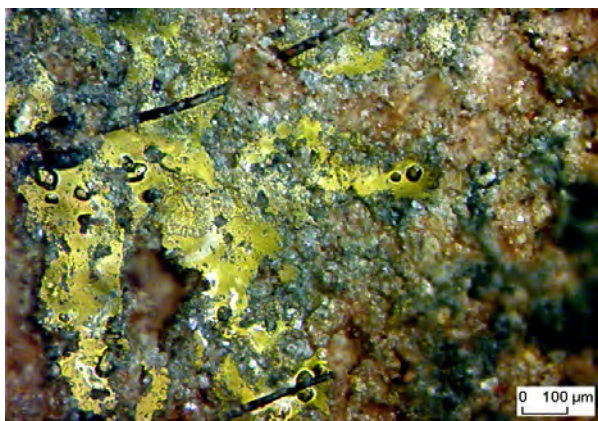
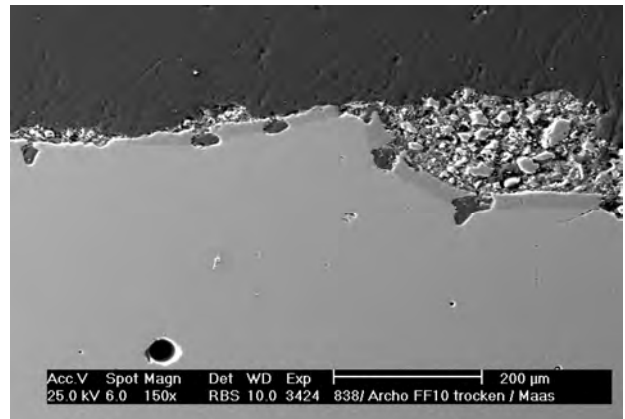
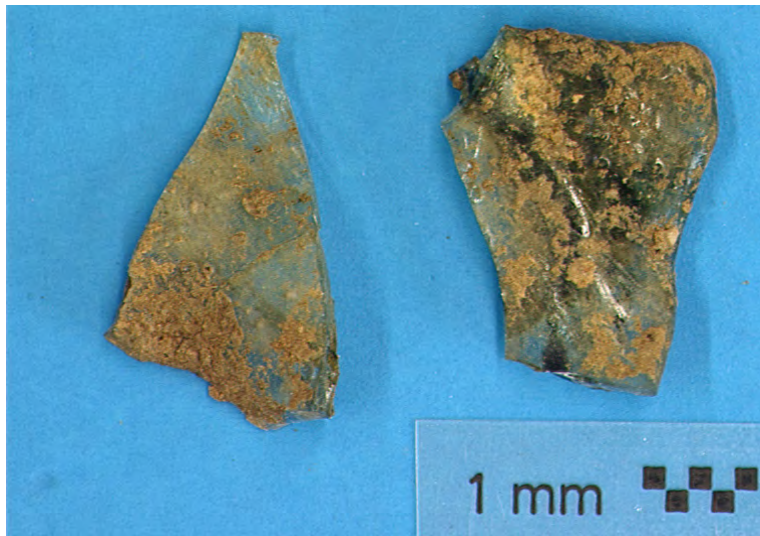


Bild 5.6: Frischfund FF10 mit Verwitterungsschicht nach Lagerung bei unterschiedlicher Feuchte; Bildfolge: Übersicht nach Lagerung bei 3 % (links) bzw. 90 % (rechts), Lagerung bei 3 % rel. Feuchte: REM Oberfläche und Querschliff Lagerung bei 90 % rel. Feuchte: REM Oberfläche und Querschliff

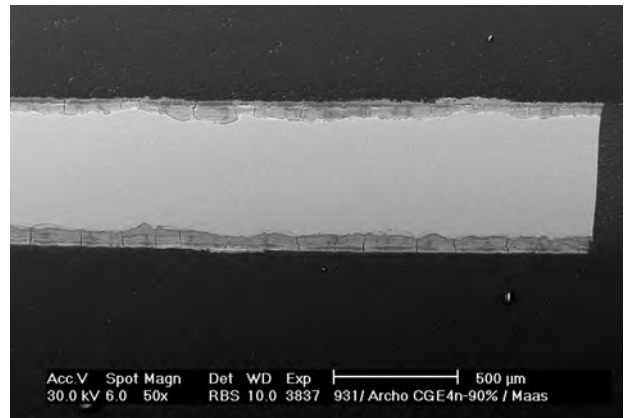
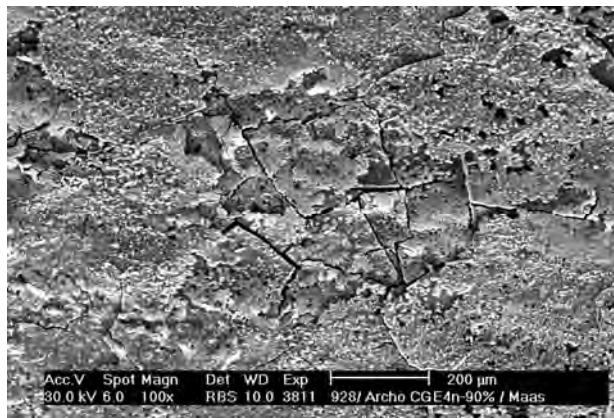
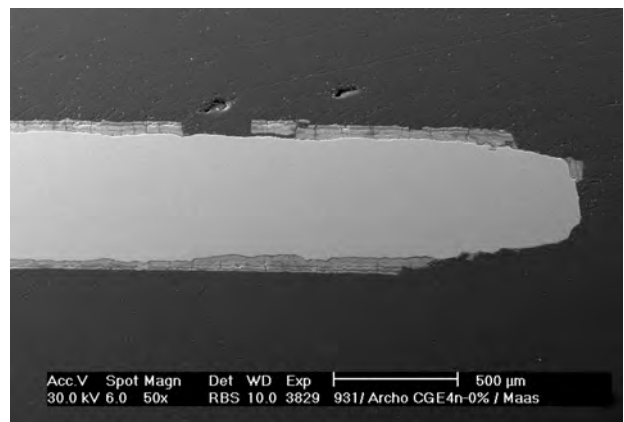
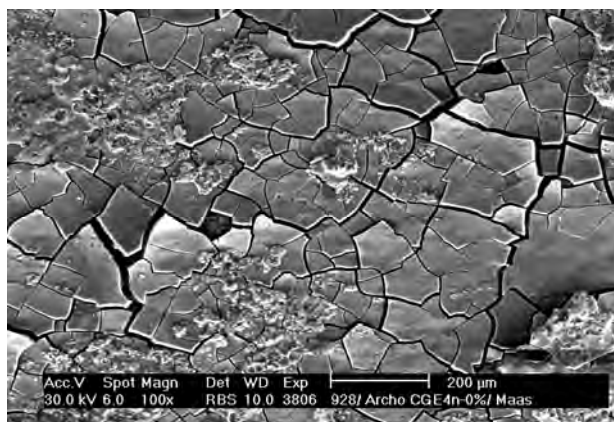
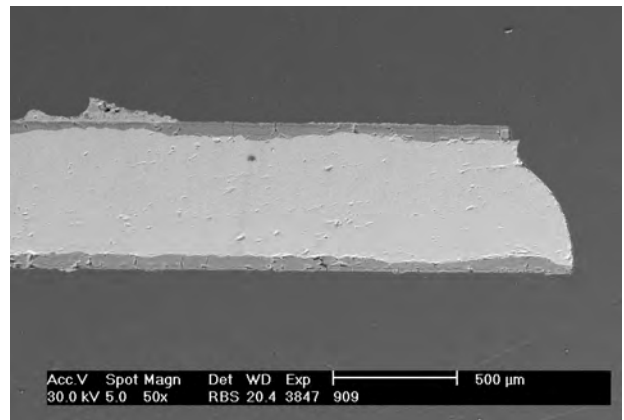
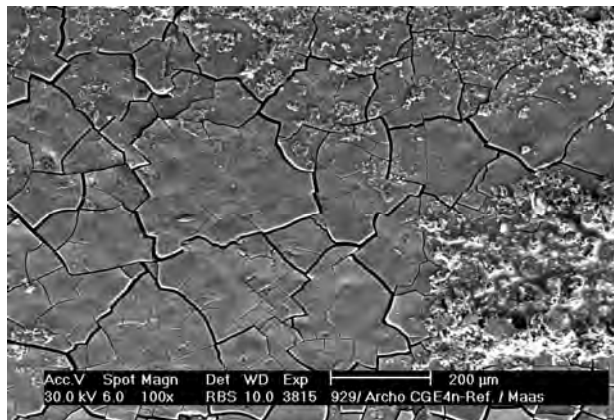


Bild 5.7: Vorgeschädigtes Modellglas M5 nach Lagerung bei unterschiedlicher Feuchte;
 Bildfolge (jeweils REM Oberfläche und Querschliff):
 Ausgangszustand
 nach 3 Monaten bei 3 % rel. Feuchte
 nach 3 Monaten bei 90 % rel. Feuchte

5.2.3 Aufnahme / Abgabe von Feuchtigkeit mit der Zeit

Besonders für archäologische Gläser ist nicht nur die Frage nach dem optimalen Wert der relativen Feuchte wichtig - Abplatzungen können auch durch schnellen Wechsel der Umgebungsbedingungen hervorgerufen werden. Bisher gibt es keine verlässlichen Aussagen über die zeitliche Anpassungsfähigkeit von Gläsern, aus denen man auf Toleranzwerte für Museen und Vitrinen schließen könnte. Um hier genauere Aussagen treffen zu können, wurde das hygrische Sorptionsverhalten von Modellproben untersucht (Gerlach et al. 2003, Zusammenarbeit mit WKI Braunschweig).

Zur Untersuchung der Masseänderung von Glasproben in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte wurden in einem vollklimatisierten Raum 4 Feinwaagen (Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg) eingesetzt (Herlyn & Mehlhorn 1997). Die Proben wurden – nachdem sie in einem Standardklima (85 % r.F., 20 °C) auf eine gemeinsame Ausgangskondition gebracht wurden – auf je einer Waage positioniert. Bei einer konstanten Temperatur von $(19,9 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ wurde nun die relative Luftfeuchte in der Klimakammer stufenweise gesenkt, wobei ein möglichst großer Bereich abgedeckt wurde (90 / 70 / 50 / 30 % r.F.). Nach Erreichen der angestrebten relativen Luftfeuchte (Genauigkeit von ± 3 %) wurde die Einstellung der Massekonstanz der Proben abgewartet bis eine neue Raumfeuchtigkeit eingestellt wurde.

Da der Feuchtehaushalt einer Verwitterungsschicht auf Glas von deren Zusammensetzung, Struktur und Dicke abhängt, wurden vier unterschiedliche korrodierte Proben ausgewählt (Bild 5.8):

- Probe 1 stellt eine gering korrodierte Oberfläche mit Gelschicht dar, die durch Eintauchen in Säure hergestellt wurde - Dicke ~ 5 μm ;
- An Probe 2 wurden Schäden, die nach Lagerung in einem feuchten, alkalischen Lehmboden auftreten, simuliert; Bild 5.8 zeigt eine ausgelaugte Verwitterungsschicht mit kristallinen Ablagerungen - Dicke ~ 40 μm ;
- Probe 3 entspricht einem mittelalterlichen Glas nach atmosphärischer Bewitterung mit Gelschichtlagen und kristallinen Korrosionsprodukten – Dicke ~ 70 μm ; laut XRD handelt es sich bei den Korrosionsprodukten vorwiegend um Syngenit ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- Das Originalglas aus Erfurt (Probe 4) ist so stark geschädigt, dass die Oberfläche opak erscheint (siehe Bild 3.8). Neben einer sehr porösen Gelschicht mit einer Dicke bis zu 600 μm , ist das Objekt teilweise komplett durchkorrodiert. Die Lamellenstruktur ist typisch für archäologische Gläser.

Zur Auswertung der hygrischen Sorptionsmessungen wird die einer bestimmten Feuchte entsprechenden Masseänderung als relativer Wert (Feuchte-Masse-Änderung m_R) angegeben (Bild 5.9) (Herlyn & Mehlhorn 1997).

Probe 1, die nur eine dünne Gelschicht aufweist, zeigt den geringsten Einfluss der Luftfeuchte auf die Masseänderung. Die prozentuale Gewichtsabnahme liegt bei 0,05 %, wobei diese vorwiegend bei dem Wechsel von 50 % auf 30 % r.F. verursacht wird.

Das durch Bodenlagerung geschädigte Modellglas 2 reagiert deutlich auf die stufenweise Abnahme der Luftfeuchte: der Wechsel von 90 % auf 70 % r.F. führt dabei zu einem geringeren Masseverlust als beim Wechsel von 50 % auf 30 % r.F. Ein Gleichgewichtszustand wird erst nach einigen Tagen erreicht.

Das Modellglas 3, auf dem durch atmosphärische Bewitterung eine Kruste ausgebildet wurde, reagiert anders: ein markanter Masseverlust ist hier beim Wechsel von 90 % auf 70 % r.F. zu verzeichnen, während im Bereich niedriger Feuchte nur noch geringfügige Masseänderungen auftreten. Zu beachten ist, dass die Probe sich innerhalb von Stunden an die neuen Bedingungen anpasst.

Das Original aus Erfurt zeigt den stärksten relativen Masseverlust von insgesamt 10 %. Bei dem Wechsel von 90 % auf 70 % r.F. hat sich das Gleichgewicht innerhalb eines Tages eingestellt. Bei der Absenkung von 50 % auf 30 % r.F. kann man erst nach 5 Tagen Massekonstanz beobachten.

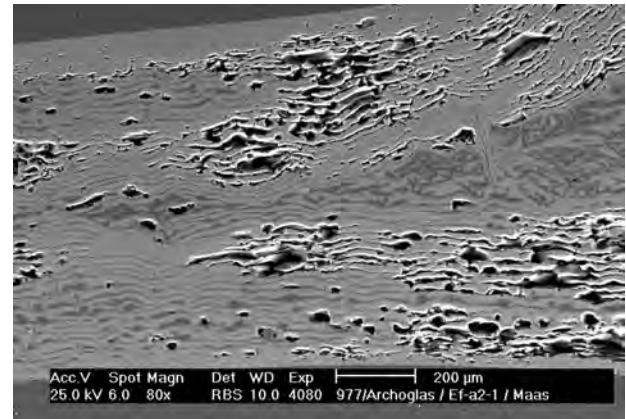
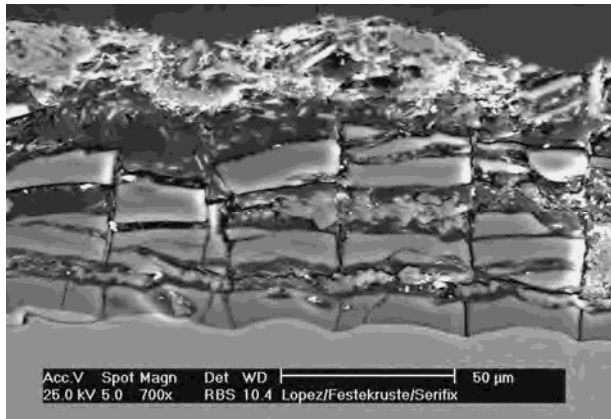
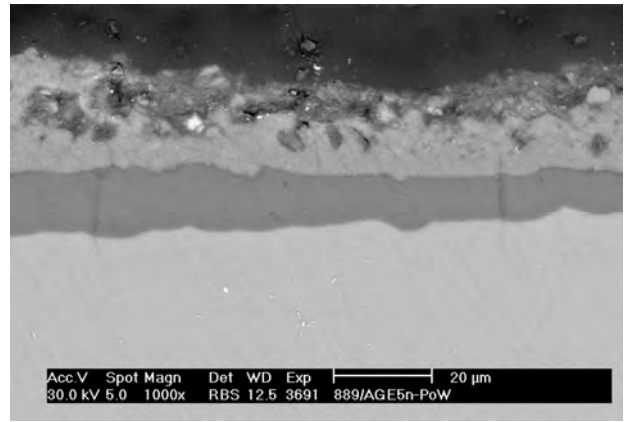
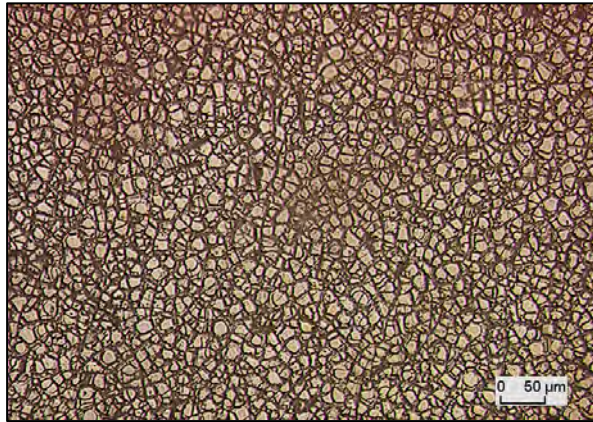


Bild 5.8: Hygrische Sorptionsmessungen - ausgewählte Proben; Bildfolge:
 Lichtmikroskopie Oberfläche von Probe 1,
 REM Querschliff von Probe 2, 3 und 4

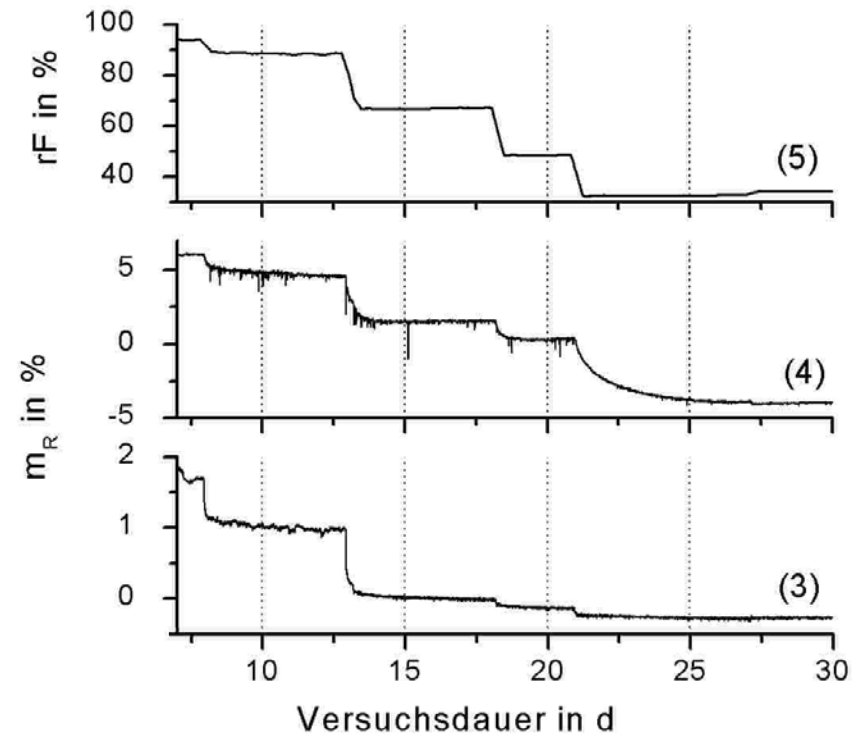
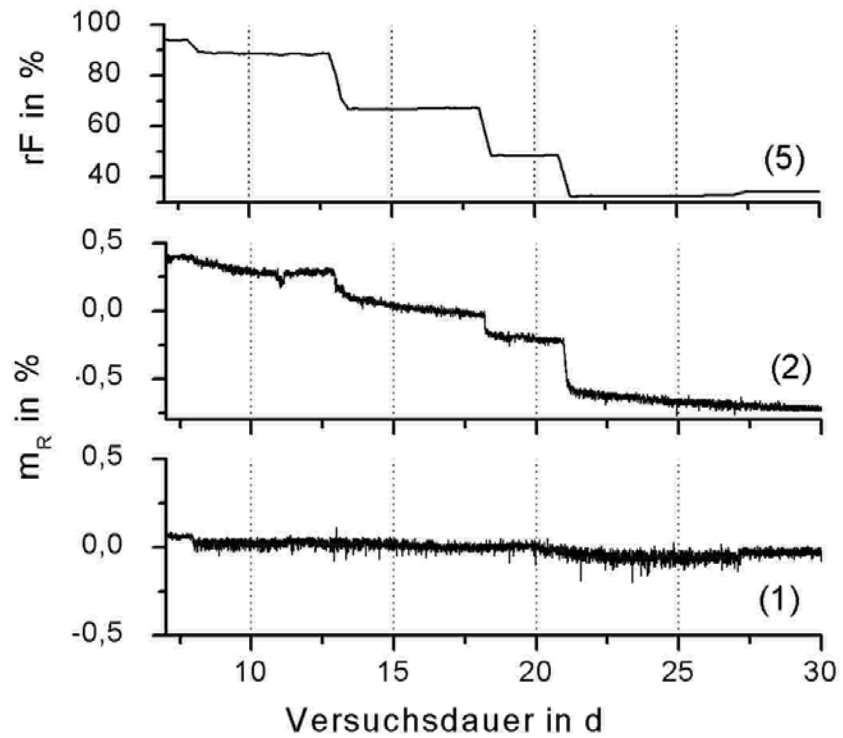


Bild 5.9: Hygrische Sorptionsmessungen, Ergebnisse
 Feuchte-Masse-Änderung m_R der Proben 1 bis 4 im Vergleich mit der stufenweisen Änderung der relativen Feuchte (5); die Darstellung der Messwerte beginnt nach der Konditionierung im Standardklima (bei $t=0$ entspricht $m_R=0$).

5.3 Bewertung der Ergebnisse

Der korrosive Angriff auf Glas wird im wesentlichen von den Feuchtebedingungen der Umgebung bestimmt. Empfindliche Gläser sollten deshalb grundsätzlich möglichst trocken gelagert werden. Dies gilt sicherlich für frisch hergestellte Gläser und für wenig geschädigte Gläser. Für bereits stark korrodierte, historische Gläser besteht jedoch die Gefahr, dass eine trockene Aufbewahrung zu Abplatzungen führt, wenn die wasserhaltige Gelschicht austrocknet.

Eine Optimierung der Aufbewahrungsbedingungen für Glasfunde muss daher beides berücksichtigen: das Risiko der Neukorrosion bei zu feuchter Lagerung und das Risiko von Substanzverlust bei zu trockener Lagerung. Dieses Projekt hat einige Aspekte dieser Gratwanderung näher beleuchtet.

Die korrosive Umweltwirkung in Museen, Vitrinen und Depots kann mit Glassensoren bewertet werden. Frisch hergestellte, besonders empfindliche Glasplättchen werden dafür 3 Monate exponiert. Danach kann im Labor die Einwirkung von Umweltfaktoren, vorwiegend Feuchtigkeit und sauren Schadgasen, quantitativ erfasst werden. Für die in diesem Projekt untersuchten Museen (z. B. Landesmuseum Stuttgart oder RGM Köln) und Depots (z. B. Raststatt) kann eine positive Bewertung abgegeben werden (bis auf einige Ausnahmen, wie z. B. einer Minivitrine mit wenig Luftaustausch). Glasobjekte, die in diesen Museen oder Depots ausgestellt oder gelagert werden, sind also im allgemeinen gering gefährdet, was den erneuten Angriff von Feuchtigkeit und Schadgasen betrifft.

Dennoch verbleibt die Frage, wie Glasfunde auf die wechselnden Feuchtebedingungen nach der Bergung reagieren, und wie sie sich bereits auf dem Weg in die Restaurierungswerkstatt oder ins Depot verändern. Ausgewählte Frischfunde aus Lahr-Dinglingen bzw. Rottweil wurden untersucht, um zu sehen, ob hier Besonderheiten auftreten im Vergleich zu den in Kapitel 3 beschriebenen Originalen, die aus Depots bezogen wurden. Auch wenn statistisch gesehen kein breiter Probenquerschnitt einbezogen werden konnte, so kann man doch sagen, dass die untersuchten Frischfunde keine Besonderheiten aufwiesen.

Werden diese Frischfunde extrem trocken (bei etwa 3 % relativer Feuchte) oder extrem feucht (bei etwa 90 % relativer Feuchte) gelagert, so kann man bei 8 von 10 Proben keine drastischen Änderungen feststellen. An einer Probe traten jedoch extreme Abplatzungen auf (bei trockener Lagerung), während bei einer zweiten Probe die trockene Lagerung zu einem Aufweiten der Mikrorisse führte.

An vorgeschädigten Modellgläsern wurde bei trockener Lagerung der gleiche Effekt erzielt: Risse weiten sich, Schollen heben sich ab. Bei feuchter Lagerung konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, dass die Gläser durch den korrosiven Angriff weiter geschädigt werden. Feuchte Lagerung kann außerdem zu Schäden durch den Angriff von Mikroorganismen führen.

Im Labor wurden diese extremen Bedingungen gewählt (3 % und 90 % relative Feuchte), um innerhalb einiger Wochen Veränderungen zu sehen. Um die für die Praxis bedeutenderen moderaten Feuchtwerte bewerten zu können, würden längere Expositionszeiten und eine breite statistische Auswahl an Proben notwendig sein.

In einem weiteren Versuch galt es, die zeitliche Anpassung von korrodierten Gläsern bei Feuchtwechsel aufzuklären. Die hygrischen Sorptionsmessungen an 4 ausgewählten Proben haben gezeigt, welche große Rolle die Struktur und die Dicke der korrodierten Schicht dabei spielt.

Für nur gering korrodierte Proben mit dünnen Gelschichten besteht die Gefahr von Abplatzungen erst unterhalb 50 % relativer Feuchte. Werden diese Proben aber zu feucht gelagert, so kann die Korrosion weiter fortschreiten.

Stark korrodierte, archäologische Gläser können beim Austrocknen bis zu 10 % an Masse verlieren. Die zeitliche Anpassung an veränderte Feuchtebedingungen erfolgt innerhalb von wenigen Stunden bis zu einer Woche. Dies zeigt, dass der Erstbehandlung von Funden direkt nach der Bergung eine besondere Rolle zukommt. Die Versuche verdeutlichen zudem die Gefahr, die sprunghafte oder zyklische Wechsel der Feuchtebedingungen für historische Materialien darstellen.

6. Bewertung von Reinigungsmethoden und Konservierungsmaterialien

6.1 Untersuchung von Reinigungsmethoden

6.1.1 Arbeitsprogramm

Erstes Ziel einer Reinigung archäologischer Gläser ist die Entfernung von Erdkrusten, was häufig direkt nach der Bergung geschieht, durch Waschen unter fließendem Wasser oder durch Abbürsten mit Pinsel. Stehen die Glasfragmente zu einer weiteren Restaurierung an, dann zielt eine Reinigung meist auf eine weitere Aufhellung der Gläser ab, z. B. um Krusten zu entfernen oder um zusätzlich eine chemische Aufhellung zu erzielen.

Den Restauratoren steht eine Palette an Reinigungsmethoden zur Verfügung (Angaben ohne Wertung des Risikos):

- trockene Reinigung: verschiedene Pinsel, Metallschaber, Holzspachtel
- feuchte Reinigung: Wasser, Säuren (Salzsäure, Essigsäure, Zitronensäure), Komplexbildner (Titriplex-Lösung), organische Lösemittel (Aceton, Ethanol).

Grundsätzliche Untersuchungen zur Wirkung verschiedener Reinigungsmittel wurden in früheren Projekten durchgeführt (Römich et al. 2000 in Wolff 2000), wobei sich diese Projekte mit der Restaurierung historischer Glasmalereien beschäftigten. Auch wenn die Schadensbilder archäologischer Gläser verschieden sind, so können doch viele Ergebnisse übertragen werden.

In diesem Projekt wurden speziell für archäologische Gläser eine Reihe von Reinigungsversuchen an Modellgläsern im ISC durchgeführt, eine zweite Versuchsreihe in einer Restaurierungswerkstatt (Frau Joos, BLfD Außenstelle Würzburg).

Reinigungsversuche an Originalgläsern aus dem Taunus waren nicht aussagekräftig nach der Auswertung, da die Glasfragmente bereits im Ausgangszustand zu unterschiedlich waren.

Während des Workshops in Bronnbach (siehe Anhang A2) wurden Reinigungsversuche von Restauratoren durchgeführt, um nach einer praxisnahen Rückmeldung über das Ziel einer Reinigung zu diskutieren. Diese Erfahrungen fließen in die weitere Bewertung mit ein.

6.1.2 Reinigungsversuche an Modellgläsern

Bei der Bewertung einer Reinigungsmethode muss grundsätzlich stets der Reinigungserfolg wie auch das Schädigungspotential für das Glas berücksichtigt werden. Da sich Reinigungsmaßnahmen auf verschiedene Gläser unterschiedlich auswirken, wurden für die Versuchsreihe zwei Modellgläser (M1,0 und M5) mit jeweils verschiedenen Schadensbildern (aus neutralen und aus sauren Böden) ausgewählt.

Bild 6.1 (oben) gibt einen Überblick für Glas M1,0 nach Reinigung mit verschiedenen Methoden. Die Referenzprobe wurde lediglich (einer Erstbehandlung von Originalen entsprechend) nach der "Bergung" aus dem Boden kurz mit Wasser abgespült. Damit wurde bei den Proben aus neutralem Boden bereits ein Großteil der Erdpartikel entfernt, das Glas erscheint jedoch dunkel und nicht transparent, aufgrund der ausgelaugten Verwitterungsschicht an der Oberfläche. Lediglich mit Metallschaber (bedingt), sowie mit Säuren oder Titriplex kann das Glas aufgehellt werden.

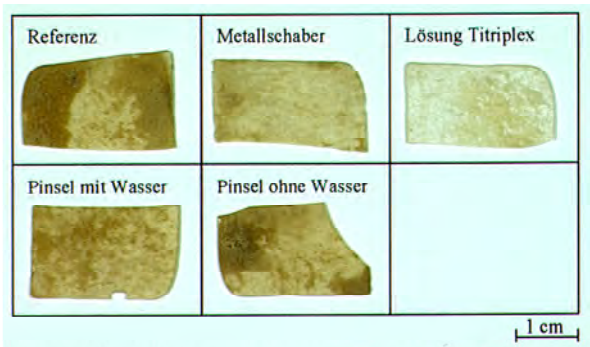
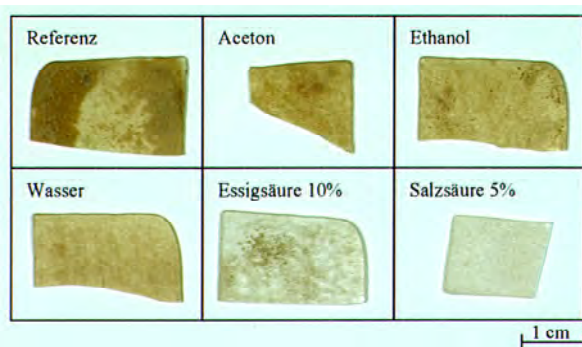
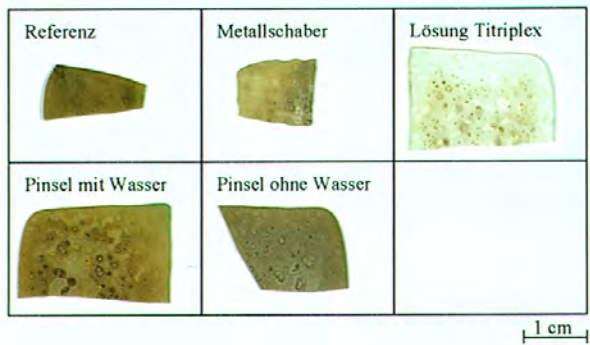
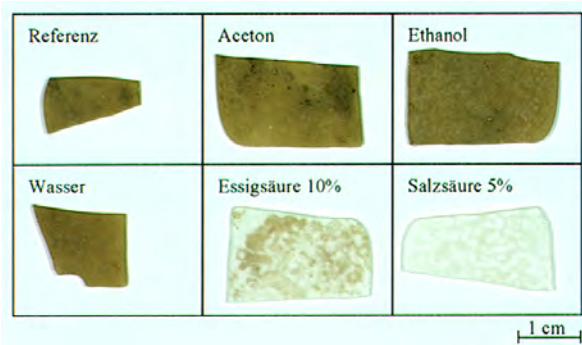


Bild 6.1: Reinigungsversuche im ISC: Modellglas M1,0 nach 6 Monaten Lagerung in neutralem Boden (oben) bzw. saurem Boden (unten), gereinigt mit verschiedenen Methoden, Übersichtsaufnahmen

Betrachtet man dazu die REM Querschliffe in Bild 6.2, so wird klar, dass bei einer Reinigung mit Pinsel oder Wasser noch eine Kruste auf der ausgelaugten Schicht verbleibt, während der Metallschaber bis auf die ausgelaugte Schicht selbst abreinigt. Nach Eintauchen in Salzsäure wird die transparenzmindernde Kruste vollständig entfernt, allerdings wird jetzt auch die ausgelaugte Gelschicht beschädigt, die das Glas vor weiterem Angriff durch Umwelteinflüsse schützen sollte.

Ein entsprechendes Modellglas M1,0 aus einem sauren Boden lässt sich einfacher reinigen (Übersichtsaufnahme in Bild 6.1 unten). Hier wird sogar mit Wasser und Ethanol eine mäßige Aufhellung erzielt, die bei Säure oder Titriplex noch deutlicher auffällt. Die Lichtmikroskopieaufnahmen der Oberflächen in Bild 6.3 verdeutlichen das Schädigungspotential der Salzsäure: die bei der Verwitterung im Boden entstandenen Mikrorisse sind stark aufgeweitet, es besteht die Gefahr, dass Schollen abplatzen.

Für das Modellglas M5 sind in Bild 6.4 lediglich die Übersichtsaufnahmen gezeigt. Eine Probe M5 aus neutralem Boden erscheint im Ausgangszustand dunkel und verkrustet, wobei ein befriedigender Reinigungserfolg bereits mit einem Pinsel erzielt wird. Die matte Glasprobe aus einem sauren Boden hingegen kann nur durch Essigsäure wieder transparent gemacht werden, wobei hier davon auszugehen ist, dass die korrodierte Oberfläche abgeätzt wurde.

Für die Reinigungsversuche in der Restaurierungswerkstatt der BLfD Außenstelle Würzburg wurden größere Modellglasscheiben zur Verfügung gestellt. Bild 6.5 zeigt das Ergebnis für Modellglas M1,0 aus einem basischen Boden. Eine mechanische Reinigung hat bereits ein befriedigendes Ergebnis gebracht: die Probe ist deutlich aufgehellt, der REM Querschliff zeigt keine Schäden an der ausgelaugten Schicht. Eine Behandlung mit Zitronensäure bringt im Vergleich keinen Vorteil (das Glas wird nicht transparenter), im REM Querschliff scheinen sich jedoch schon Einläufe gebildet zu haben, da die Zitronensäure in Mikrorisse eindringen und das Glas so in der Tiefe schädigen kann.

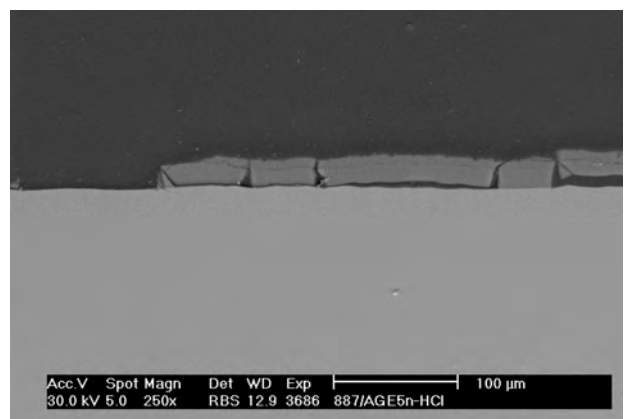
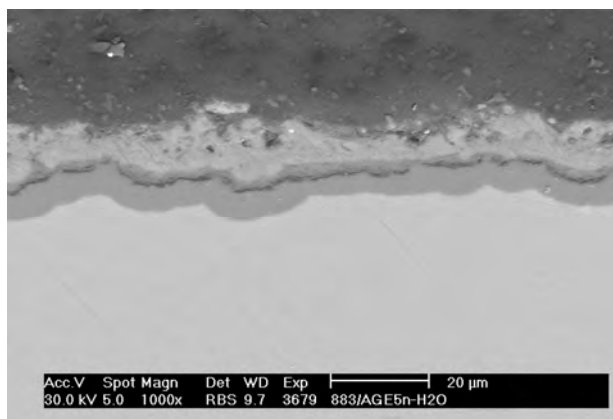
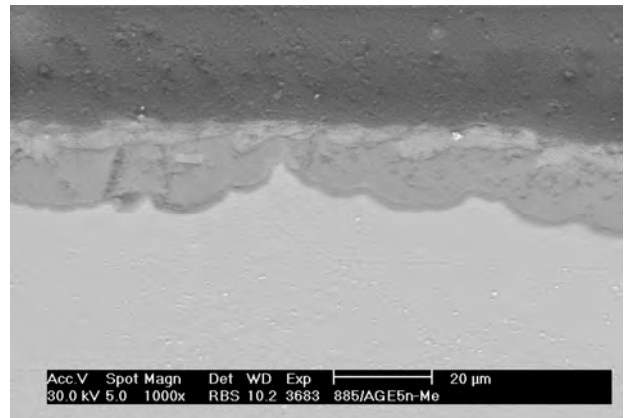
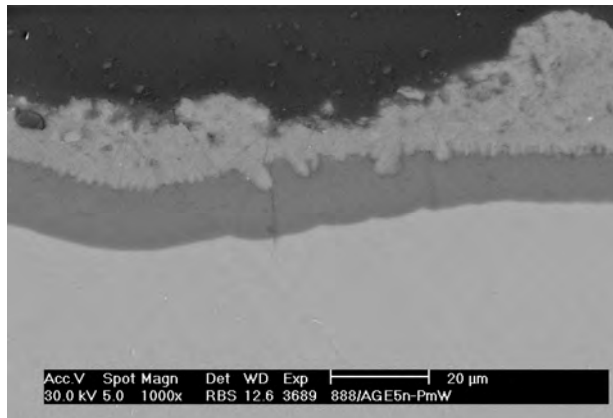
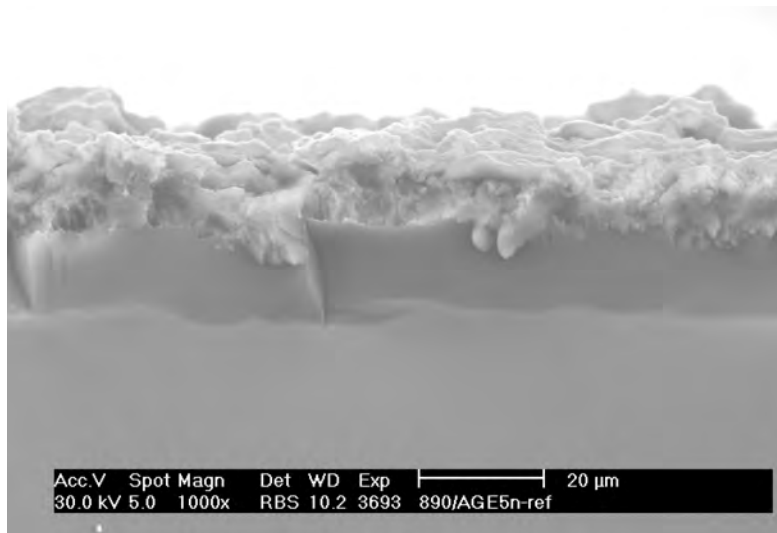


Bild 6.2: Reinigungsversuche im ISC: Modellglas M1,0 nach 6 Monaten Lagerung im neutralen Boden, REM Querschliff; Bildfolge:
 Ausgangszustand
 Trockene Reinigung mit Pinsel bzw. Metallschaber
 Feuchte Reinigung mit Wasser bzw. Salzsäure (5 %)

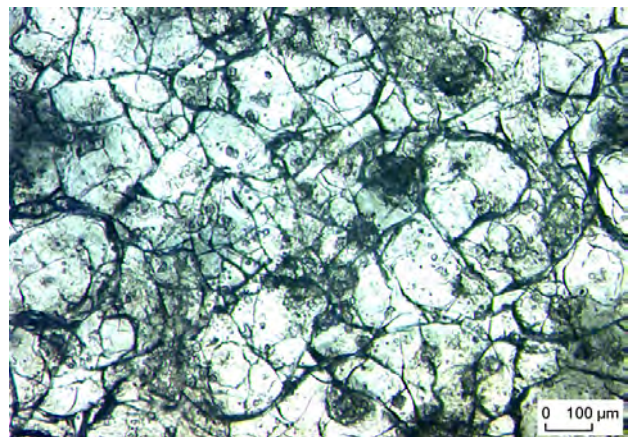
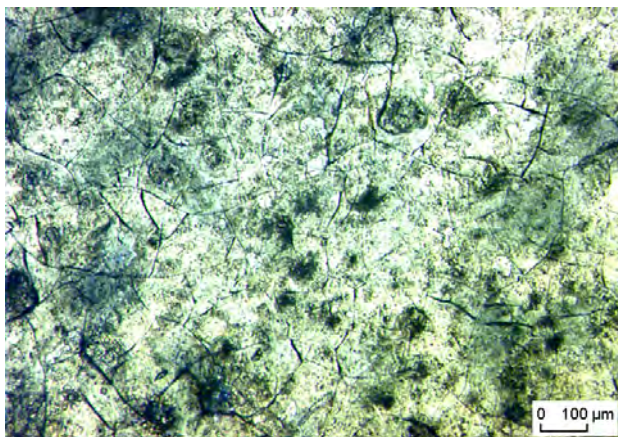
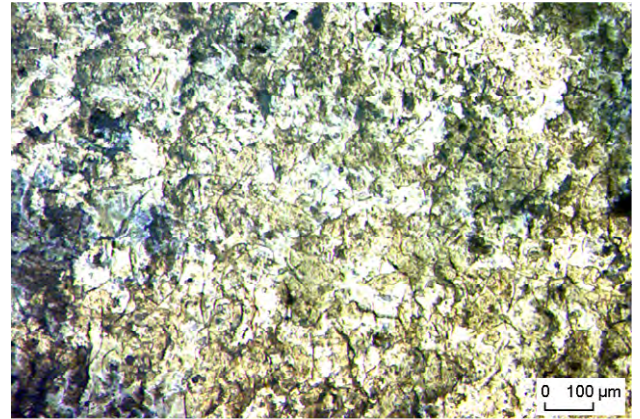
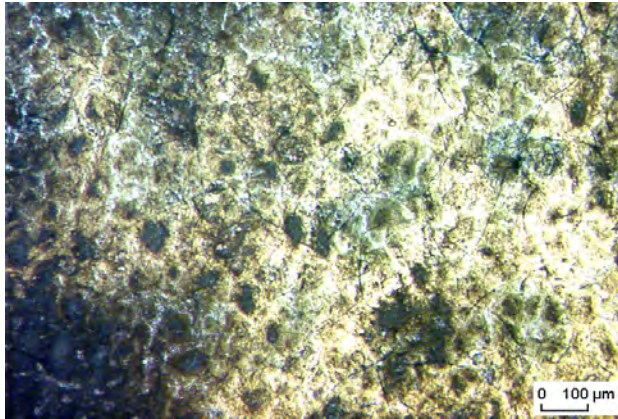
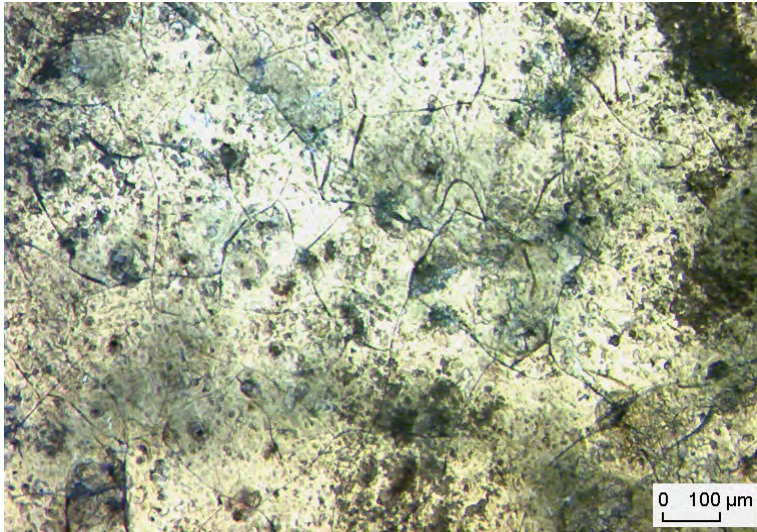


Bild 6.3: Reinigungsversuche im ISC: Modellglas M1,0 nach 6 Monaten Lagerung im sauren Boden, Lichtmikroskopie Oberfläche; Bildfolge:
Ausgangszustand
Trockene Reinigung mit Pinsel bzw. Metallschaber
Feuchte Reinigung mit Wasser bzw. Salzsäure (5 %)

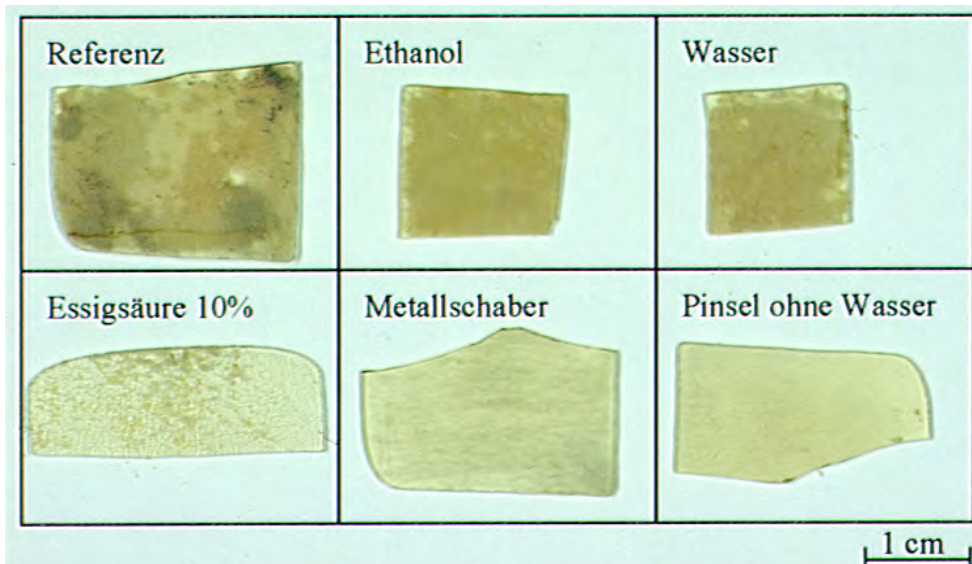
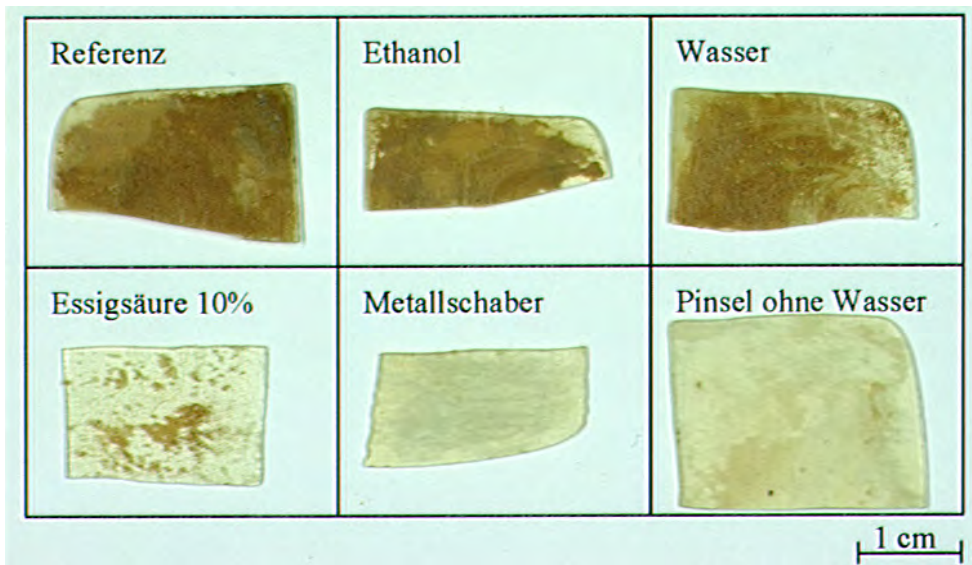


Bild 6.4: Reinigungsversuche im ISC: Modellglas M5 nach 6 Monaten Lagerung im neutralen Boden (oben) bzw. saurem Boden (unten), gereinigt mit verschiedenen Methoden, Übersichtsaufnahme

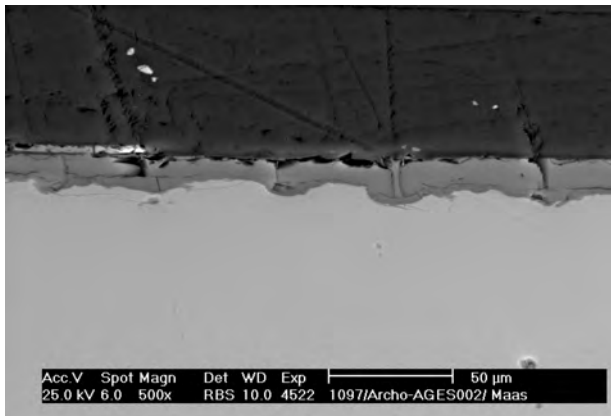
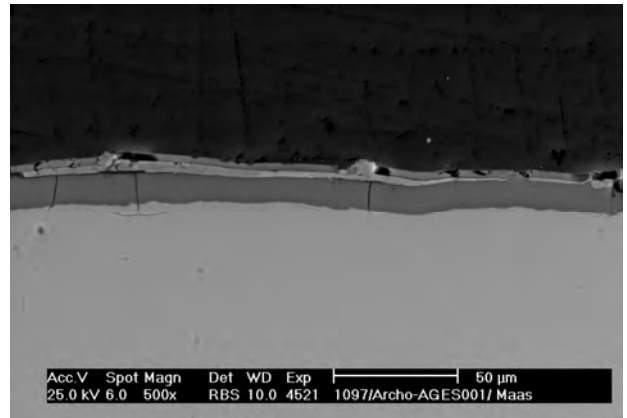
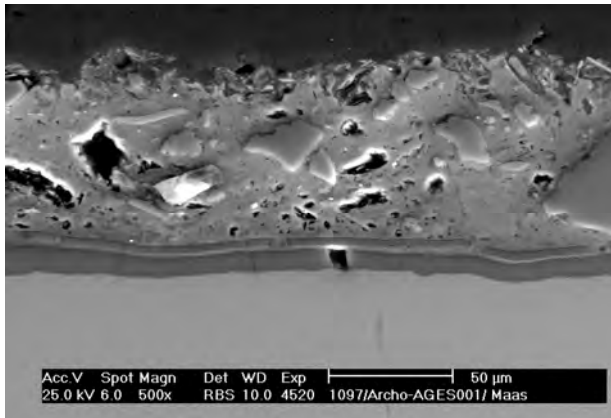
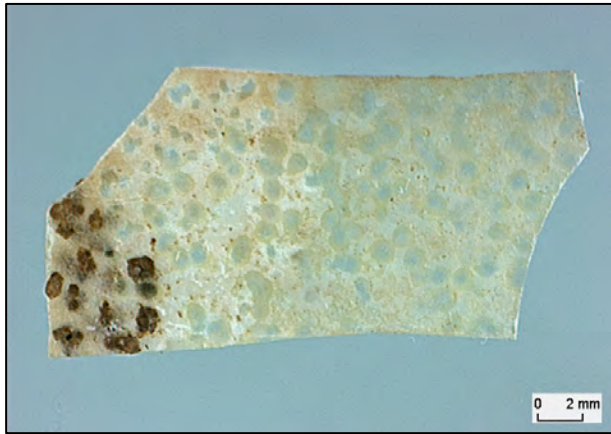


Bild 6.5: Reinigungsversuche in einer Restaurierungswerkstatt an einem Modellglas M1,0 nach Lagerung im basischen Boden; Bildfolge:
 Übersicht: mechanisch gereinigt, linke Ecke als Referenz nicht gereinigt
 Übersicht: mit Zitronensäure gereinigt
 REM Querschliff: Ausgangszustand (nicht gereinigt)
 REM Querschliff: mechanisch gereinigt
 REM Querschliff: mit Zitronensäure gereinigt

6.2 Untersuchungen zu Konservierungsmaterialien

6.2.1 Konservierungsmaterialien im Überblick

Materialien für die Konservierung von Glasobjekten werden je nach Verwendungszweck unterteilt: Klebstoffe, Beschichtungen oder Konsolidierungsmaterialien (siehe Bild 6.6). Für alle drei Anwendungen gibt es allgemeine Anforderungen:

- Anwendung bei Raumtemperatur
- keine optische Veränderung des Objektes
- Alterungsbeständigkeit
- gute Haftung zu Glas
- Reversibilität
(im Idealfall soll das Polymer vollständig wieder entfernt werden können).

Für einen Klebstoff muss zusätzlich auf gute Klebekraft geachtet werden, wobei feste Verbindungen (hart vernetzte Polymere) nur für stark zerbrochene Objekte und tragende Teile bevorzugt werden, während weichere Klebstoffe später besser entfernt werden können und daher breitere Anwendung finden. Bei der Auswahl des Klebstoffes für transparente Gläser wird häufig der Brechungsindex berücksichtigt, wenn die Klebestelle nicht sichtbar sein soll.

Beschichtungen sollten allgemein das Glas vor dem weiteren Angriff von Feuchtigkeit und Schadgasen schützen. Da hierfür das Polymer großflächig aufgetragen wird, sind häufig Schäden zu beobachten, wenn die Beschichtung die Haftung zum Glas verliert und sich abschält. Da heute auf eine Kontrolle der Umweltbedingungen Wert gelegt wird, um eine weitere Verwitterung der Glasobjekte zu verlangsamen, haben Schutzbeschichtungen an Bedeutung verloren.

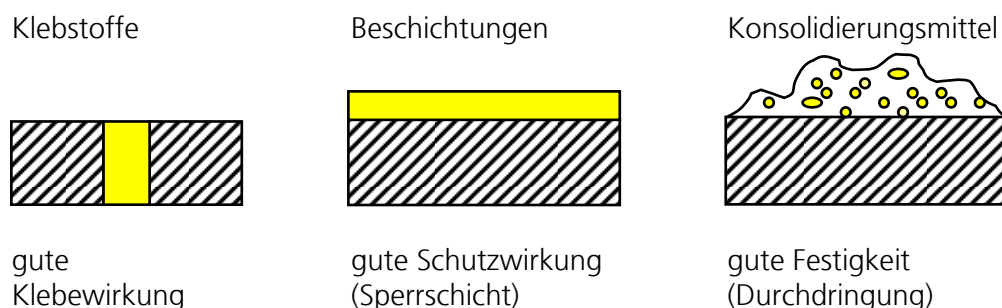


Bild 6.6: Konservierungsmaterialien: zur unterschiedlichen Rolle von Klebstoffen, Beschichtungen und Konsolidierungsmaterialien

Konsolidierungsmittel werden angewandt, wenn brüchige Oberflächen oder lockere Malschichten auf dem Glas fixiert werden sollen. Hier ist es von besonderer Bedeutung, dass das Mittel tief in die porösen Strukturen eindringt, weshalb häufig für die Applikation an der Probe ein Unterdruck erzeugt wird. Bei der Auswahl der Mittel ist auch das visuelle Erscheinungsbild nach der Behandlung wichtig: häufig wird eine glänzende Oberfläche als störend empfunden.

In der Anfangsphase dieses Projektes wurde an 40 Restauratoren und Werkstätten in Deutschland ein Fragebogen verschickt mit der Bitte, Angaben zu Konservierungsmaterialien zu machen. Nach dieser (sicher nicht repräsentativen Umfrage) werden folgende Materialien in deutschen Werkstätten bevorzugt: Paraloid B72 (in Aceton oder Toluol), Paraloid B48 (in Aceton oder Ethylacetat), Araldit XW 396/397 oder Araldit 2020, Uhu hart, Technovit, verschiedene (nicht näher benannte) Epoxidharze.

Zusätzlich sind für folgende Materialien Tests in Laboratorien veröffentlicht: Desmodur N75 + Viacryl SM 564/565, Estell 110, Tegovakon V, Finish X20, Loctite 350, Durasil W15, verschiedene ORMOCERe (Entwicklung am Fraunhofer ISC), verschiedene anorganische Sol-Gel Beschichtungen.

Weiterführende Literatur zu diesen Materialien wurde kürzlich von Davison und Tennent (Davison 2003, Tennent 1999) zusammengetragen und ausführlich kommentiert.

Für den deutschsprachigen Raum findet sich die aktuellste Zusammenstellung bei Wolff (Wolff 2000), auch wenn sich diese speziell auf Glasmalerei bezieht.

Alle genannten Konservierungsmaterialien können für bestimmte Anwendungen angepasst werden, wodurch Paraloid B72 beispielsweise als Klebstoff, Beschichtung oder Konsolidierungsmaterial fungieren kann. Die Steuerung der Eigenschaft von Polymeren kann erreicht werden durch:

- Wahl des Lösemittels
- Wahl der Viskosität / der Verdünnung / des Feststoffanteils der Lösung
- Wahl der Aushärtbedingungen (Zugabe von Härter, Aushärtung durch UV etc.)
- Zusammensetzung des Polymers (Abmischen mit Additiven).

Für Konservierungsmaterialien allgemein gibt es eine Reihe von Testverfahren, die bei der Auswahl geeigneter Mittel, auch für den Glasbereich, hilfreich sind:

- Test für Lichtalterung, Vergilbung, Alterung
- Haftbeständigkeitsprüfung
- Löseversuche nach Alterung (Reversibilität)
- Brechungsindex (für optische Anpassung)
- Schutzwirkung (für Beschichtungen nach beschleunigter Alterung)
- Viskositätsmessung (als Hinweis auf Eindringverhalten).

Die wichtigste Eigenschaft für Konservierungsmaterialien - das Eindringverhalten in poröse korrodierte Glasoberflächen - kann bisher mit keiner Methode befriedigend bewertet werden. Innerhalb dieses Projektes wurden dazu Messungen am Synchrotron in Triest (I) mit Computertomographie durchgeführt (Gerlach et al. 2003), die allerdings weiter verfolgt werden müssen, bevor Ergebnisse in die Praxis einfließen können.

Bei allen Testverfahren ist es wichtig, geeignetes Probenmaterial zu haben. Testverfahren, die auf nicht korrodierten Gläser ausgeführt wurden, sind für archäologische Gläser kaum relevant. In diesem Projekt wurde mit vorkorrodierten Modellgläsern und Originalen gearbeitet.

6.2.2 Bewertung von Konservierungsmaterialien auf Modellgläsern

Beständigkeitstest von beschichteten Proben in der Klimakammer gaben Aufschluss über die Eigenbeständigkeit von Materialien und die Haftung auf Glasoberflächen. Für diesen Versuch wurden Modellgläser mit einer durch Säurelagerung erzeugten ausgelaugten Gelschicht verwendet. Nach Auftrag der Polymere wurden die Proben im Klimaschrank bewittert (Lichtalterung bei 300 W mit UV-Komponente, 2 Wochen) (Lopez 1998).

Die Ergebnisse für 3 Materialien sind in Bild 6.7 dargestellt:

- Finish verläuft gut auf der zerklüfteten Glasoberfläche, schält sich jedoch nach Alterung ab.
- Paraloid B72 bedeckt die Glasoberfläche ganz dünn, so dass das Rissnetz noch durchscheint. Nach Lichtalterung zieht sich das Polymer wie Orangenhaut zusammen.
- ORMOCER ORG zeigt am Rand (Bild 6.7 links) kein ideales Verhalten. Nach Bewitterung ist die Beschichtung jedoch im Allgemeinen gut erhalten und intakt.

In Bild 6.8 sind die Querbrüche von 3 Proben wiedergeben. Hier zeigt sich, wie schwierig es, das Eindringverhalten eindeutig zu bewerten. Finish liegt spröde auf der Probe auf. Für Paraloid und ORMOCER kann jedoch keine Aussage über Eindringverhalten gemacht werden. Querschleife (wie in anderen Kapiteln vorgestellt) sind bei beschichteten Proben nicht sinnvoll, da nur schlecht zwischen Konservierungsmaterialien und Einbettmitteln unterschieden werden kann. Hier wurden zahlreiche Versuche unternommen, mit Kontrastmittel zu arbeiten, was jedoch bisher noch zu keinen befriedigenden Ergebnissen geführt hat.

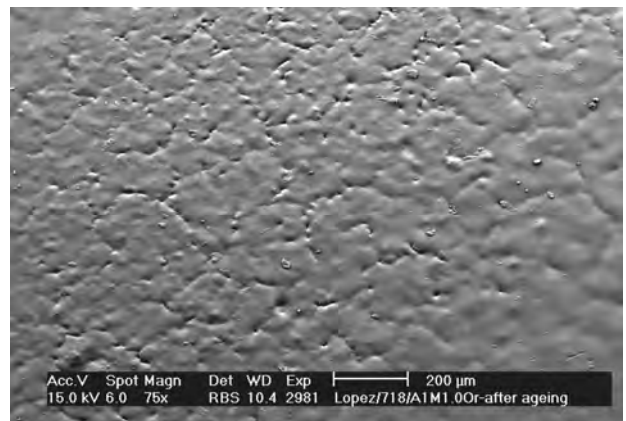
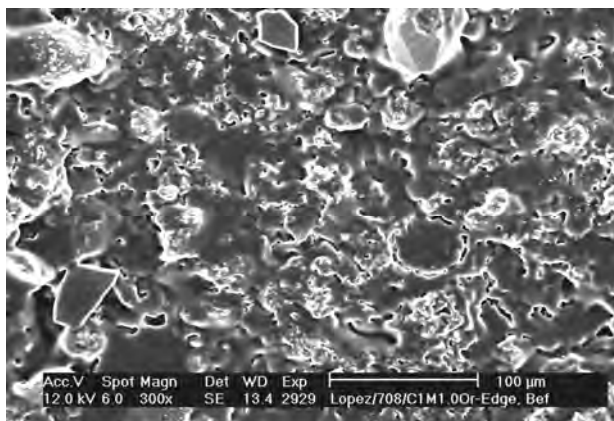
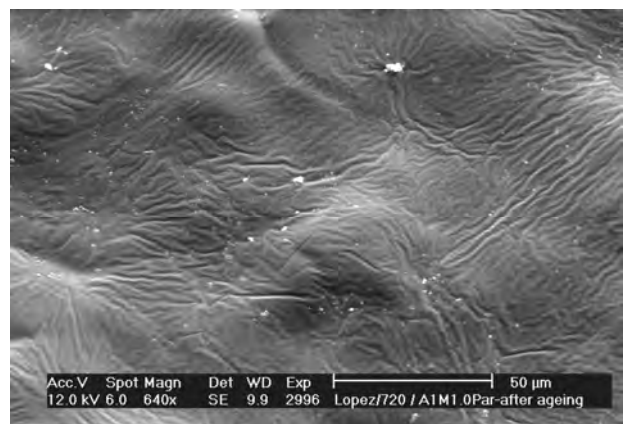
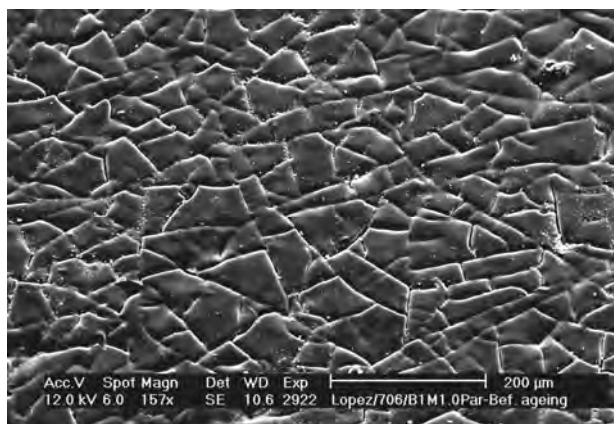
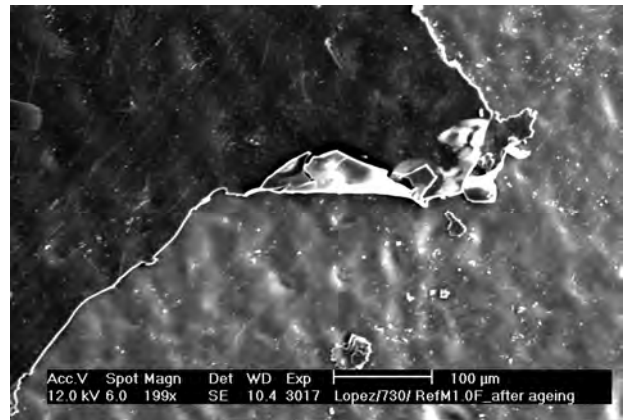
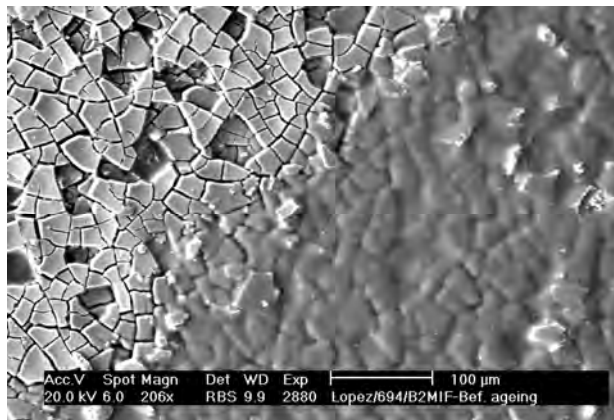


Bild 6.7: Bewertung von Festigungsmittel auf vorkorrodierten Modellgläsern, jeweils REM Oberfläche; Bildfolge:
 links: nach Auftrag, rechts: nach Alterung
 oben: Finish (zur Hälfte, andere Hälfte unbehandelt)
 Mitte: Paraloid B72
 unten: ORMOCER ORG

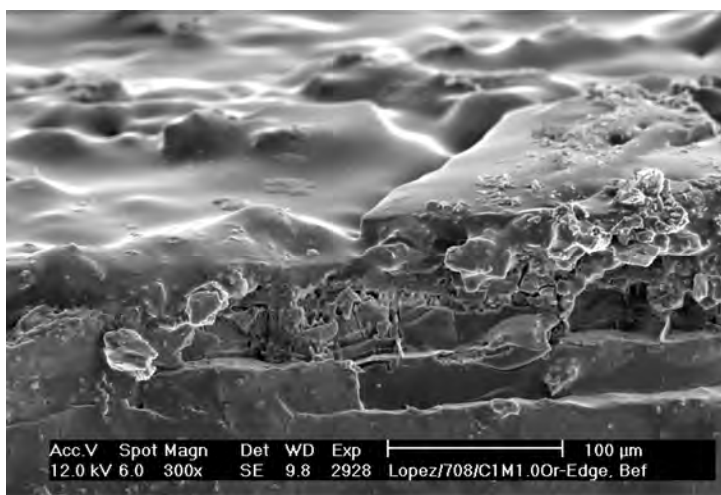
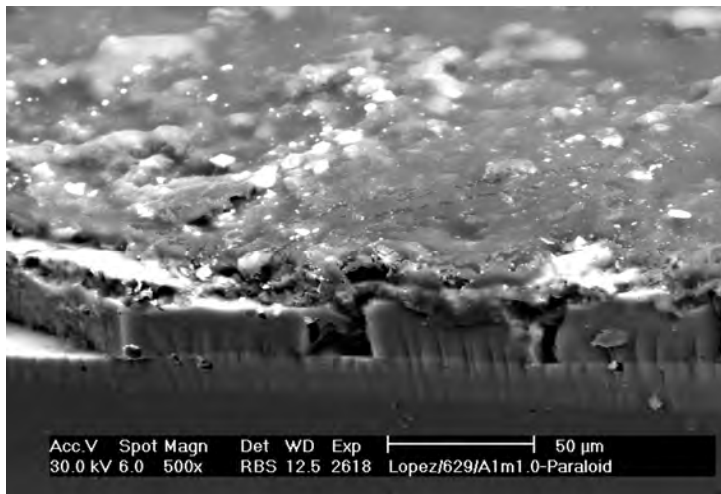
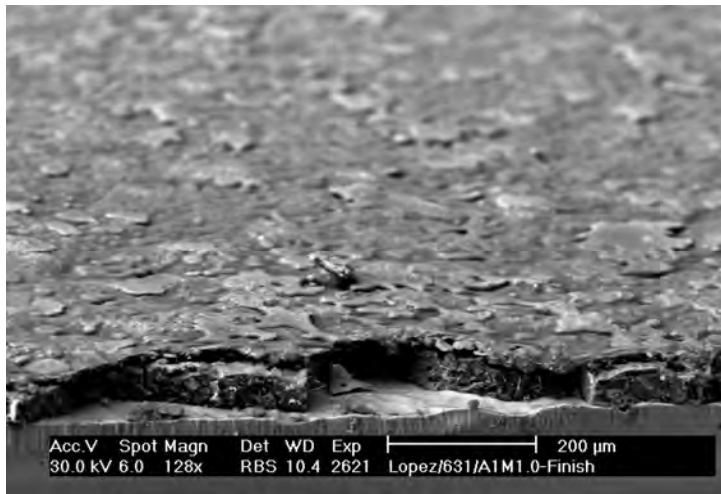


Bild 6.8: Bewertung von Festigungsmittel auf vorkorrodierten Modellgläsern, jeweils REM Querbruch
 oben: Finish
 Mitte: Paraloid B72
 unten: ORMOCER ORG

6.2.3 Bewertung von Konservierungsmaterialien auf Originalgläsern

Dr. A. Weisgerber, Westfälisches Museum für Archäologie in Münster, hat dem Fraunhofer ISC Originalgläser zur Verfügung gestellt, die seit 1995 unter natürlichen Bedingungen im Museum gealtert sind. Bild 6.9 zeigt einige herausragende Effekte:

- Der UV-Lack auf einer Glasprobe hat sich abgeschält und zeigt keine gute Haftung zu Glas.
- Die Probe, auf der Paraloid B72 mit dem Pinsel aufgetragen wurde, zeigt eine 100 µm dicke blättrige Verwitterungsschicht, in der das Konservierungsmaterial nicht ausgemacht werden kann.
- Von einer weiteren mit Paraloid B72 behandelten Probe (Tränkung mit Unterdruck) wurde ein REM Querschliff angefertigt: bei dem Polymer, das in dem Riss unter der Verwitterungsschicht eingeflossen ist, handelt es sich wahrscheinlich um dieses Paraloid (nicht um Einbettmittel), was für eine gute Festigung spricht.

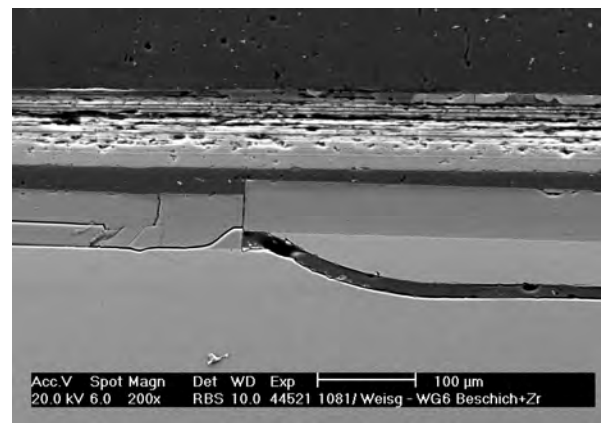
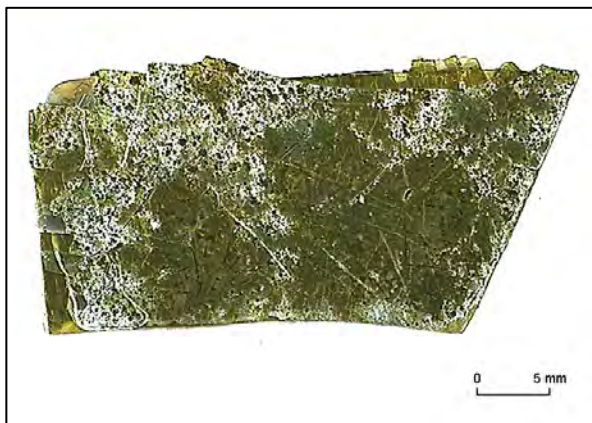
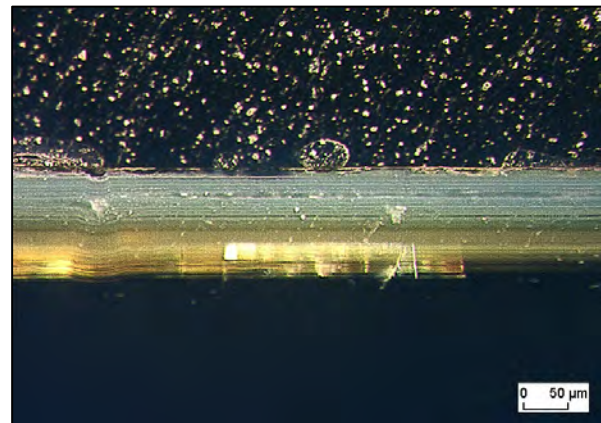
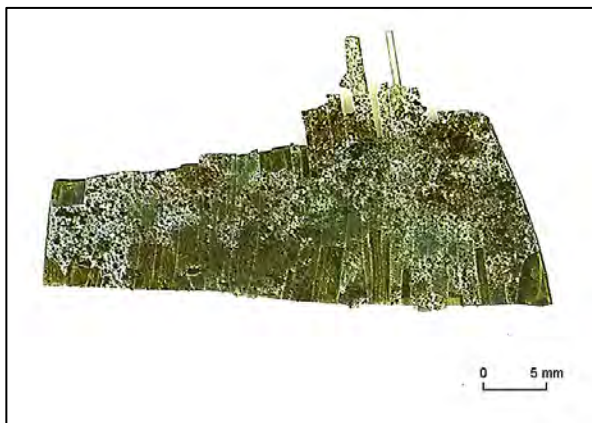
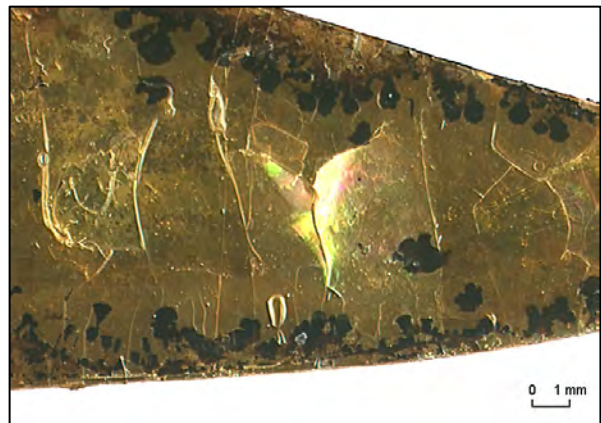


Bild 6.9: Bewertung von Festigungsmittel auf Originalgläsern; Bildfolge:
 oben: Beschichtung mit UV-Lack (Übersicht, Detail)
 Mitte: Beschichtung mit Paraloid B72, Pinselauftrag (Übersicht, LM Querschliff)
 unten: Beschichtung mit Paraloid B72, Tränkung mit Unterdruck (Übersicht, REM Querschliff)

6.3 Bewertung der Ergebnisse

Für jedes Reinigungsproblem muss die richtige Methode ausgewählt werden, wobei bei der Auswahl nicht nur der Reinigungserfolg entscheidend sein soll. Es ist wichtig, mögliche Schäden zu berücksichtigen, die eventuell erst nach Jahren sichtbar werden können.

Eine zu weitgehende Reinigung beschädigt die ausgelaugte Schicht, die das Glas vor weiterer Verwitterung schützt. Dies ist allerdings mit bloßem Auge gar nicht und im Lichtmikroskop selten erkennbar. Die hier vorgestellten Reinigungsversuche an Modellgläsern zeigen mögliche Schäden im REM Querschliff (abgeätzte Oberfläche, Abplatzungen nach Säurebehandlung). Scharfe Mittel (Essigsäure, Salzsäure, Titriplex) führen schnell und effektiv zu einer Aufhellung, die jedoch für das Glas ein großes Risiko darstellt. Diese Verfahren sollten nur in Ausnahmefällen angewendet werden.

Mechanische Reinigungsmethoden lassen sich einfacher kontrollieren, sind jedoch weniger effektiv. Dennoch sollte man nicht unterschätzen, dass mit harten Gegenständen (Metallschaber) und sogar manchmal mit einem Pinsel eine weiche korrodierte Glasoberfläche abgetragen werden kann. Kratzer sind außerdem bevorzugte Angriffspunkte für weitere Korrosion, was sich meist erst nach Jahren zeigt, wenn sich Kristalle in den Kratzern bilden. Einen Einblick in die Wirkung von mechanischen und chemischen Reinigungsmethoden gibt Bild 6.10.

An den in diesem Projekt ausgewählten unterschiedlichen Gläsern wurde demonstriert, dass jede Methode auf den Glastyp und das Schadensbild angepasst werden muss. Eine pauschale Gleichbehandlung eines gesamten Fundkomplexes birgt das Risiko, dass einzelne Fragmente stark geschädigt werden.

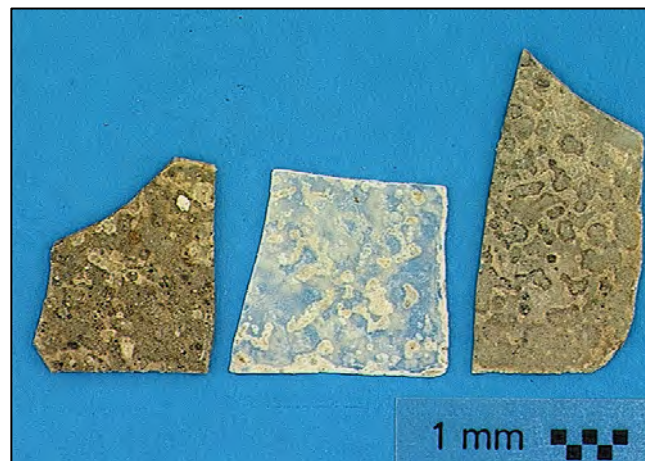


Bild 6.10: Ein Beispiel für die Wirkung verschiedener Reinigungsmethoden (Glas M1,0 aus einem alkalischen Boden): Im Ausgangszustand (links) ist das Glas nicht transparent und stark verwittert. Eine mechanische Reinigung (rechts) entfernt nur die losen Partikel von der Oberfläche. Eine chemische Reinigung (Mitte, mit Salzsäure) hellt das Glas war auf, macht es aber dennoch nicht wieder transparent.

Konservierungsmaterialien für Glas - Klebstoffe, Beschichtungen, Fertigungsmittel - wurden vielfach in früheren Projekten untersucht, auch wenn der Fokus meist auf Glasmalerei gerichtet war. Speziell für archäologische Gläser ist das Eindringverhalten in poröse Oberflächen entscheidend. Gerade dafür gibt es allerdings kein aussagekräftiges Testverfahren. In diesem Projekt wurden neue Wege begonnen (Computertomographie am Synchrotron), die allerdings noch genauer verfolgt werden müssen, bevor relevante Aussagen für die Praxis möglich sind.

7. Zusammenfassung

Das Forschungsprojekt "Archäologisches Glas"

Glasobjekte, die in Europa seit etwa 3.000 Jahren hergestellt werden, gehören zu den wertvollsten überlieferten Kulturgütern. Ein großer Teil der mittelalterlichen und nahezu alle älteren Stücke stammen aus archäologischen Ausgrabungen. Durch die Zeit, die antike Gläser im Boden verbracht haben, wurden sie zwar vor der vollständigen Zerstörung bewahrt, aber dennoch sind die Fundstücke durch die Einflüsse der Bodenlagerung auf verschiedene Arten geschädigt und teilweise stark korrodiert. Im Extremfall ist kein intakter Glaskern mehr vorhanden und das archäologische Glas ist vom Zerfall bedroht. Die bisher angewandten Restaurierungstechniken beruhen auf individuellen Erfahrungen von Restauratoren und auf Fallstudien, die jedoch grundsätzliche Fragen nicht beantworten können. So sind häufig die Langzeitfolgen der verwendeten Techniken und die optimalen Aufbewahrungsbedingungen nicht ausreichend bekannt.

Das Forschungsprojekt "Archäologisches Glas" widmete sich 3 Jahre lang der Bewertung von Reinigungsmethoden, von Konservierungsmaterialien und von Aufbewahrungsbedingungen für Glasobjekte. Zum ersten Mal wurden in Deutschland in interdisziplinärer Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Archäologen und Restauratoren die einzelnen Schritte von der Ausgrabung bis hin zur Ausstellung von Gläsern untersucht. Neue Lösungswege im Umgang mit diesen empfindlichen Objekten können jetzt aufgezeigt werden.

Schadensbilder nach Verwitterung im Boden

Archäologische Glasfunde zeigen komplexe, andersgeartete und zum Teil weitreichendere Schädigungen als beispielsweise mittelalterliches Fensterglas (Kirchenfenster), welches atmosphärischer Bewitterung ausgesetzt war. So können lamellenartige Korrosionsphänomene auftreten oder die Glassubstanz bis zum Kern durchkorrodiert sein. Großflächige Entfestigungen der erhaltenswerten Originalsubstanz und die Gefahr des umfassenden Verlustes von Originalmaterial bis hin zur Zerstörung des gesamten Fundobjektes sind die Folge.

An den hier vorgestellten Originalproben konnten neue Einblicke in die Struktur der Oberfläche und in die Morphologie von Verwitterungsschichten gewonnen werden. Lamellenartige Oberflächenschichten werden bedingt durch Variationen in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Lagen, diese sind wiederum eine Folge des komplexen Auflösungs- und Auskristallisierungsverhaltens von Umsetzungsprodukten.

Simulation im Labor

Schadensbilder archäologischer Gläser sind so vielfältig, dass sie keinen systematischen Ansatz zulassen, der aufzeigen könnte, welche Bodenbedingungen oder welche Glasparameter zu bestimmten Schäden führen. Im Labor können komplexe Vorgänge hingegen vereinfacht werden. Für das Versuchsprogramm wurden verschiedene Modellgläser, Bodentypen und Additive ausgewählt. Trotz der zahlreichen Versuche kann dies nur als ein Ausschnitt der Realbedingungen betrachtet werden.

Geringe Unterschiede im pH-Wert des Bodens können zu einer Änderung des Verwitterungsmechanismus führen und damit völlig veränderte Schadensbilder erzeugen. Außerdem führen kleine Änderungen in der Zusammensetzung der Gläser wiederum zu anderen Schadensbildern. Dies erklärt, dass bei Grabungen selbst im gleichen Fundkomplex Gläser mit sehr unterschiedlichem Erhaltungszustand aufgefunden werden. Dies erklärt auch, dass manchmal sogar auf dem gleichen Fragment kaum bewitterte Teile bzw. stark verwitterte Stellen nebeneinander dokumentiert werden.

Ein weiterer interessanter Aspekt, den man nur im Laborversuch verfolgen kann, ist die Entwicklung der Schadensbilder mit der Zeit. Es gibt Gläser, die sich innerhalb weniger Monate im Boden stabilisieren, indem sie eine ausgelaugte Verwitterungsschicht mit Kruste aufbauen. Für andere Modellgläser wurde gezeigt, dass sie sich kontinuierlich abschälen und immer dünner werden. Andere sind von Mikrorissen durchzogen und zerfallen in eine Vielzahl von Einzelfragmenten. Für die Praxis heißt das zum einen, dass vielleicht ein Teil der empfindlichen Gläser jetzt im Boden gar nicht mehr auffindbar ist, dass also die Fundstücke von heute nicht völlig deckungsgleich sind mit dem, was in den Boden gelangte. Zum anderen bedeutet dieses Ergebnis, dass die Frage nach "Notgrabung - ja oder nein?" nicht eindeutig beantwortet werden kann: manche Gläser sind sicher in ihrer Umgebung, andere sollten ausgegraben werden, bevor sie sich völlig zersetzen. Auch hier spielt wiederum die Glaszusammensetzung und der pH-Wert (sowie die Feuchtigkeit) des Bodens eine entscheidende Rolle.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Simulation einiger Schadensbilder bis auf die Substruktur der Verwitterungsschicht gelungen ist (z. B. bei lamellenartigen Schichten), dass andere Phänomene (braune Punktkorrosion) allerdings mit anderen Bedingungen (Mikroorganismen?) angegangen werden müssen.

Aufbewahrung und Transport

Insbesondere der Zeitraum direkt nach der Bergung ist kritisch für das Glas. Durch die Änderung des umgebenden Milieus (z. B. Wechsel von feuchtem Boden zu trockener Luft) kann sich innerhalb von Stunden das Schadensbild durch die Störung des Feuchtehaushalts (hier: Austrocknung) drastisch verschlechtern. Weitere Veränderungen sind auch bei der Aufbewahrung der Objekte in den Ausstellungsräumen von Museen oder in Magazinen möglich.

An Frischfunden konnte gezeigt werden, dass Abplatzungen innerhalb weniger Wochen auftreten, vor allem wenn die relative Feuchte unter 50 % sinkt. Zu feuchte Bedingungen (über 70%) führen allerdings zu einem Korrosionsfortschritt an empfindlichen Gläsern, was zu Kristallwachstum führt. Der mittlere Bereich der relativen Feuchte (und dieser ist primär für die Praxis relevant) kann nur schwer bewertet werden, da Effekte der Feuchteänderung im Glas nur schwer nachzuweisen sind. Eine neue Möglichkeit wurde in diesem Projekt erstmals erfolgreich versucht: durch Präzisionswaagen in klimatisierten Räumen wurde die Masseänderung der Gläser verfolgt. Demnach "atmet" die Verwitterungsschicht bereits innerhalb weniger Tage oder Wochen, was also der Erstbehandlung nach der Bergung und dem Transport besondere Bedeutung zukommen lässt. Wenn Schäden (Abplatzungen) auftreten, dann in erster Linie nach der Bergung, wenn die Bedingungen zu trocken sind.

Auch wenn die untersuchten Frischfunde keinen repräsentativen Querschnitt bieten, so soll doch erwähnt werden, dass nur 2 von 10 Proben empfindlich reagierten. Gläser ohne oder mit dünner Verwitterungsschicht sind relativ stabil und unkritisch bei der Erstbehandlung.

Reinigung und Konservierung

Bei der Reinigung und Konservierung muss zwischen wenig / kaum geschädigten und stark geschädigten Gläsern unterschieden werden, auch wenn dies in der Praxis schwer umzusetzen bzw. zu unterscheiden ist: eine braune Kruste kann dünn und für das Glas unbedenklich zu entfernen sein, oder es kann sich um eine poröse Verwitterungsschicht handeln, die erhalten werden muss, weil sie das Glas vor weiterem Angriff schützt.

Versuche an Modellgläsern haben gezeigt, dass eine Behandlung mit Säuren zwar zu einer Aufhellung von Gläsern, aber auch zu gravierenden Schäden führt. Ein drastischer Abtrag der Oberfläche ist gefährlich für empfindliche Gläser, auch bei Anwendung mechanischer Methoden.

Für die Konservierung poröser Oberflächen ist eine Festigung notwendig. In einem Einzelfall wurde eine Tränkung mit Paraloid B72 mit Unterdruck als positiv eingeschätzt. Für eine objektive Beurteilung solcher Maßnahmen fehlt es allerdings an zerstörungsfreien Prüfmethoden. Forschungsbedarf ist auch zu sehen im Hinblick auf den Nachweis von Festigungsmitteln in und auf korrodierten Gläsern.

Anhang Vorblatt

Anhang zu speziellen Kapiteln:

Zu Kapitel 2: Bibliographie

Zu Kapitel 3: Tabelle zu 3.1: Originalproben, Bearbeitungsübersicht
Übersicht der Originalproben des LDA
Übersicht der Originalproben des RGM
Übersicht der Originalproben des LVR

Zu Kapitel 4: RFA-Analysen
Chemische Analysen von Bodenproben
Kurzbericht zu mikrobiologischen Untersuchungen (Dr. Th. Warscheid)

Zu Kapitel 5: Glassensormessungen

Zu Kapitel 6: Fragebogen an Werkstätten

Allgemeiner Anhang:

A1 Liste der Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

A2 Programm zum Workshop in Bronnbach

A3 Programm zur Abschlussveranstaltung in Köln

A4 Pressespiegel

A5 Dank

Anhang zu Kapitel 2

Bibliographie

Stand August 2004

Stichworte:

- M** Glasverwitterung im Boden: Mechanismen und Schadensbilder
- A** Historische Gläser: Aufbewahrung, Lagerung, Transport
- Z** Historische Gläser: Zusammensetzung, Herkunft, Technologie
- R** Glasobjekte: Restaurierungsmethoden und Konservierungsmaterialien
- U** Untersuchungsmethoden für Gläser: Simulation, Modellgläser, spezielle Analysemethoden
- S** Sonstiges

Anmerkung:

Die Artikel, die sich direkt auf das Stichwort beziehen, sind mit **X** markiert, angrenzende Themen sind in mit x gedruckt.

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
NN 1984	Archaeology Section, United Kingdom Institute for Conservation Environmental standards for the permanent storage of excavated material from archaeological sites. Conservation Guidelines No.3, p. 4 (1984)	X		x			
Abdelouas et al. 1995	A. Abdelouas, J.-L. Crovisier, W. Lutze, R. Müller, W. Bernotat Structure and chemical properties of surfaces layers developed on R7T7 simulated nuclear waste glass altered in brine at 190 °C. Eur. J. Mineral Vol. 7, 1101-1113 (1995)		x		x	x	
Adams et al. 1996	F. Adams, A. Aerts, A. Adiaens, I. De Raedt, K. Janssens, O. Schalm Micro- and Surface Analysis in Art and Archaeology. Journal Analytical Atomic Spectrometry (1996) in press					X	
Ahmed & Youssof 1997	A.A. Ahmed, I.M. Youssof Attack on soda-lime-silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids. Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology, Vol. 70, 76-85 (1997)		x		x		
Albers & Lechner 1991	P. Albers, U. Lechner Zur chemischen Fixierung von Silanen auf Feststoffoberflächen. Werkstofftechnik, Kunststoffe, Vol. 81, 420 (1991)		x		x	x	
Alessandrinie & Tabasso 1993	G. Alessandrinie, M.L. Tabasso The protection of stone: the current situation in Italy and the Mediterranean countries. Science and Technology for Cultural Heritage, Vol. 2, 191-199 (1993)			x			
Alten 1988	H.I. Alten Changes in waterlogged medieval window glass. Materials Issues in Art and Archaeology, Material Research Society Symposium, Proceeding No. 123, 279-284 (1988)	x	X	x			

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Anderson et al. 1975	P.R. Anderson, F.R. Bacon, B.W. Byrum Effect of surface treatments on the chemical durability and surface composition of soda-line glass bottles Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 19, 251-262 (1975)			x			
André 1976	J.-M. André Keramik und Glas. Kennen - Restaurieren - Pflegen, Rembrandt Verlag Berlin, 1-130, ISBN 3-7925-0235-6 (1976)	x	x	X			x
Antonenko & Novikov 1981	N.J. Antonenko, A.V. Novikov Solution for removing polishing products from the glass surface. 1-6 (1981)			x			
Asmus 1975	J.F. Asmus Use of Lasers in the Conservation of stained Glass. Conservation in Archaeology and the Applied Arts, IIC Congress, Stockholm, 139-141 (1975)			x			
Bach et al. 1983	H. Bach, H. Knödler, R.R. Olson, G.G. Waldecker Vergleichende Tiefenprofilanalyse an Na ₂ O-SiO ₂ Schichten auf Glas mit verschiedenen Verfahren der Oberflächenspektroskopie. Glastechnische Berichte Vol. 56, No. 3, 71-72 (1983)					x	
Bacon & Raggon 1959	F.R. Bacon, F.C. Raggon Promotion of attack on glass and silica by nitrate and other anions in neutral solutions. Journal of American Ceramic Society, Vol. 42, No 4, 199-205 (1959)		x	x			
Bange et al. 2001	K. Bange, O. Anderson, F. Rauch, P. Lehuédé, E. Rädlein, N. Tado Koro, P. Mazzoldi, V. Rigato, K. Matsumoto, M. Farnworth Multi-method characterisation of soda-lime glass corrosion. Part 1: Analysis techniques and corrosion in liquid water. Glastechnische Berichte Glass Science Technology, Vol. 75/5, 127-141 (2001)		x			X	
Bange et al. 2002	K. Bange, O. Anderson, P. Lehédé, E. Rädlein, N. Tado Koro, P. Mazzoldi, V. Rigato, K. Matsumoto, M. Farnworth Mult-method characterisation of soda-lime glass corrosion. Part 2: Corrosion in humidity. Glass Science Technology, Vol. 75/1, 20-33 (2002)		x			X	
Barbey et al. 1996	P. Barbey, J. Sterpenich, G. Libourel Altération des vitraux: produits d'altération, états d'oxydation du manganèse, effets des traitements de surface. 2. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Bundesdenkmälern, 56-60 (1996)			x			
Bauer 1976	W.P. Bauer Der Einfluss von Reinigungsmethoden auf die Glasoberfläche (vorläufige Versuche und mikroskopische Untersuchungen). Verres Refract, Vol. 30, 62 (1967)		x		x	x	
Bauer 1984	W.P. Bauer Kontrolluntersuchung der Testscheibe A (Viacrylbeschichtung) und der Testscheibe D (Reinigungsmethoden) von Maria am Gestade. CVMa News Letter 37/38, 21 (1984)			x			
Bettembourg	J.M. Bettembourg Stained glass windows: problems on the conservation of stained glass. International Conference: Central Research Lab. for Objects of Art and Science, Amsterdam, 91-95			x			

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Bettembourg 1976	J.M. Bettembourg Protection des verres de vitraux centre les agents atmosphériques. Etude de films de résines synthétiques. Verres Refract., Vol. 30, No. 1, 87-91 (1976)			x			
Bettembourg et al. 1984	J.M. Bettembourg, J.-J. Burck, J. Driniere, J. Henry Effects of mastics on the behaviour of stained glass windows, Adhesives and Consolidants, 195-198 (1984)			x			
Bettembourg & Perrot 1976	J.M. Bettembourg, F. Perrot La restauration des vitraux de la facade occidentale de la cathédrale de Chartres. Verres Refract, Vol. 30, No. 1, 92-95 (1976)			x			
Biel & Klönk	J. Biel, D. Klönk Glas Handbuch der Grabungstechnik, Vertrieb: Gesellschaft für Vor- und Frühgeschichte in Württemberg und Hohenzollern e.V., Stuttgart, Kapitel 22.1.1.2, Fundbehandlung	x		x			
Bimson & Werner 1964	M. Bimson, A.E. Werner The danger of heating glass objects. Journal of Glass Studies, Vol. 6, 148-150 (1964)	x	x	x			
Biron & Belassene 1999	I. Biron, M. Belassene Reproduction de l'alteration des émaux peints Glass, ceramics and related materials, ICOM Committee for Conservation, Vol. II, 764-796 (1999)					x	
Böhm 1998	T. Böhm Einfluss der SO ₂ -Zudosierung bei der künstlichen Bewitterung von Glas. 27. GUS-Jahrestagung in Pfinztal, 7-1 - 7-10 (1998)		x			x	
Böhm 1998	T. Böhm The structure of gel-layers of corroded potash-lime-silicate glass. 6. International-Otto-Schott-Colloquium, Jena (1998)		x			x	
Böhm 1999	T. Böhm The influence of temperature, relative humidity and SO ₂ -concentration on weathering of glass. Proceedings of the 5 th ESG-Conference in Prague, published on CD-ROM (1999)		x			x	
Böhm et al. 1994	T. Böhm, J. Leißner, D.R. Fuchs Untersuchung der Gelschicht bei korrodierten Kalk-Kaliscatgläsern. 68 Glastechnische Tagung, 48-51 (1994)		x			x	
Böhm et al. 1995	T. Böhm, J. Leißner, J. Chudek Investigation of glass corrosion in acid solutions with Si-MAS-NMR. Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology, Vol. 68, 400-403 (1995)		x			x	
Böhm & Chudek 1997	T. Böhm, J.A. Chudek Structural Changes During Glass Corrosion. Fundamentals of Glass Science and Technology, 476-481 (1997)		x			x	
Böhme & Woelker 1994	D. Böhme, G. Woelker Chemische Entfernung von Kalkschleiern und Kalkkrusten auf Wandmalereien. Zeitschrift für Kunsttechnologie und Denkmalpflege, 78-85 (1994)			x			

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Bradley 1984	S. Bradley Strength testing of adhesives and consolidants for conservation purposes. Reprint of the Contribution to the Paris Congress, Adhesives and Consolidants, 22-25 (1984)			x			
Brill 1961	R.H. Brill The record of time in weathered glass. Archaeology 14, 18-22 (1961)		x				
Brill 1975	R.H. Brill Crizzling - A problem in glass conservation. IIC-Congress "Conservation in Archaeology and the Applied Arts", published by IIC London, 121-135 (1975)	x	x	x		x	
Brill 1978	R.H. Brill The use of equilibrated silican gel for the protection of glass with incipient crizzling. Journal of Glass Studies, Vol. 20, 100-118 (1978)	X	x	x			
Brill 1980	T.B. Brill Decomposition of Inorganic Pigments by Light Colour in glass and glaze. Plenum Press, 235-245 (1980)			x			
Brill 1999	R.H. Brill Chemical Analysis of early glasses. The Corning Museum of Glass, New York (1999)						X
Brill et al. 1998	R.H. Brill, B. Hanson, P.M. Fenn Some miscellaneous thoughts on crizzling. ICG San Francisco (1998)	x	x				
Brothwell & Pollard 2001	D.R. Brothwell, A.M: Pollard (Ed) Archaeological sciences. Wiley, New York (2001)	x	x	x		x	
Budd & Frackienicz 1962	S.U. Budd, J. Frackienicz The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attaching agents. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 3, No. 3, 116-120 (1962)		x				
Brinker et al. 1988	B.C. Brinker, D.R. Tallant, T.J. Headley, G.L. Tumer, R.J. Kirkyatrick The structure of leached sodium borosilicate glass. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 29, No. 3, 106-119 (1988)		x				
Carl & Amstutz 1958	J.D. Carl, G.C. Amstutz Three-dimensional liesegang rings by diffusion in a colloidal matrix, and their significance for the interpretation of geological phenomena. Bulletin of the geological society of America, Vol. 69, 1467-1468 (1958)		x				
Clark & Zoitos 1992	D.E. Clark, B.K. Zoitos Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors. Noyes Publications, New Jersey (1992)		X				
Cox & Pollard 1977	G.A. Cox, A.M. Pollard X-Ray fluorescence analysis of ancient glass: the importance of sample preparation. Archaeometry, Vol. 19, 45-54 (1977)					x	x
Cox & Ford 1989	G.A. Cox, B.A. Ford The influence of inhomogeneities in glass on the morphology of the weathering layers. Glass Technology, Vol. 30, No. 3, 113-114 (1989)		x				

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Cox & Khooli 1992	G.A. Cox, A.-R. Khooli The natural corrosion of glass: the formation an structure of plugs Glass Technology, Vol. 33, No. 2, 60-62 (1992)		x				
Cox & Ford 1993	G.A. Cox, B.A. Ford The long-term corrosion of glass by ground-water. Journal of Materials Science, Vol. 28, 5637-5647 (1993)		X				
Cronyn 1990	J.M. Cronyn The laments of archaeological conservation. Routledge, London (1990)		x				
Cüppers	B. Cüppers "Die Spuren der Scherben" Die Restaurierung von Glasfunden in der Museumswerkstatt (Zur 18. Blickpunkt-Ausstellung), 85-89			x			
Davis 1984	S. Davis A review of adhesives and consolidants used on glass antiquities. Reprints of the contributions to the Paris Congress, 191-194 (1984)			x			
Davison 1998	S. Davison Reversible fills for transparent and translucent materials. JAIC, Vol. 37, 35-47 (1998)			x			
Davison 2003	S. Davison Conservation and restoration of glass. Butterworth Heinemann, Oxford (2003)	x	x	x		x	x
Dilmore et al. 1978	M.F. Dilmore, D.E. Clark, L.L. Hench Chemical Durability of Na ₂ O-K ₂ O-CaO-SiO ₂ Glasses. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 61, No. 9-10, 439-443 (1978)		x				
Doménech-Carbó et al.	M.T. Doménech-Carbó, E. Aura-Castro, E. López-Ballester, V. Peris-Martinez, J.V. Gimeno-Adelantado, F. Bosch-Reig Study of alterations and characterization of manufacturing techniques in mediaeval glazed ceramic from Maines (Valencia).		x				
Doremus 1973	R.H. Doremus Glass Science. John Wiley & Sons, New York (1973)		x				
Doremus 1975	R.H. Doremus Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 19, 249-266 (1975)		x				
Doremus et al. 1983	R.H. Doremus, Y. Mehrotra, W.A. Lanford, C. Burman Reaction of water with glass: influence of a transformed surface layer. Journal of materials science, Vol. 18, 612-622 (1983)		x				
Down 1984	J.L. Down Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute. Reprint of the Contributions to the Paris Congress, Adhesive and Consolidants, 18-21 (1984)			x			
Down 1986	J.L. Down The yellowing of epoxy resin adhesives: report on high-intensity light aging. Studies in Conservation, Vol. 31, No. 4, 159-170 (1986)			x			
Drewello & Weißmann 1997	R. Drewello, R. Weißmann Microbially influenced corrosion of glass. Appl. Microbiol. Biotechnol., Vol. 47, 337-346 (1997)		x			x	

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Earl 1999	N.J. Earl The investigation of glass deterioration as a result of storage systems for waterlogged archaeological glass. in: Tennent , 96-113 (1999)	X	x			x	
Earl 1995	N.J. Earl Assessment of past - excavation storage systems for archaeological glass using FT-IR microscopy. Thesis, University of Wales, Department of History and Archaeology (1995)	X	x			x	
Earl & Watkinson 1993	N.J. Earl Turner, D.E. Watkinson Use of FT-IR microscopy to assess the relative efficiency of various storage environments for waterlogged archaeological glass. Conservation Science in the U.K., ed. N.H. Tennent, James & James London, 77-84 (1993)	X	x			x	
Eggert	G. Eggert "Glas, Glas, was ist das?" Die technische Untersuchung von Glasfunden in der Restaurierungswerkstatt (Zur 18. Blickpunkt-Ausstellung), 90-92		x		x	x	
Eggert & Fendel 1997	G. Eggert, H. Fendel "Kurzgefaßte Regeln zur Conservirung von Alterthümern" Anno 1888. Arbeitsblätter für Restauratoren Heft 2, Gruppe 15 Restauratorenberuf, 134-137 (1997)			x			
El-Shamy 1973	T.U. El-Shamy The rate-determining step in the dealcalisation of silicate glasses. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 14, No. 1, 18 ff. (1973)		x				
El-Shamy 1973	T.U. El-Shamy The chemical durability of K ₂ O-CaO-MgO-SiO ₂ glasses. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 14, No. 1, 1-5 (1973)		x				
El-Shamy et al. 1972	T.U. El-Shamy, J. Lewis, R.W. Douglas The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. Glass Technology, Vol. 13, No. 3, 81-87 (1972)		x				
El-Shamy & Moris 1975	T.U. El-Shamy, S.E. Morsi Chemical durability of Na ₂ O-CaO-SiO ₂ glasses in acid-solutions. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 19, 241-250 (1975)		x				
Ernsberger 1959	F.U. Ernsberger Attack of glass by chelating agents. Journal of American Ceramic Society, Vol. 42, No. 8, 373-375 (1959)		x	x			
Ernsberger 1980	F.U. Ernsberger The role of molecular water in the diffusive transport of protons in glasses. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 21, No. 4, 146-149 (1980)		x				
Errett et al. 1984	R.F. Errett, U. Lynn, R.H. Brill The use of silanes in glass conservation. Adhesives and Consolidants, Paris Congress, 185-190 (1984)			x			
Ethridge et al. 1979	E.C. Ethridge, D.E. Clark, L.L. Hensch Effects of glass surface area to solution volume ratio on glass corrosion. Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 20, No. 2, 35-40 (1979)		x				

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Felgenhauer-Schmiedt 1991	S. Felgenhauer-Schmiedt Hohlglasfunde des Mittelalters aus Niederösterreich, Teil 1 - Archäologische Bearbeitung. Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich, Vol. 7, 9-37 (1991)	x		x			
Ferrazzini 1976	J.C. Ferrazzini Vorteile und Technik der Anwendung von Cyanoacrylat-Monomer-Klebstoffen zur Sicherung der Malerei von Glasgemälden. Glastechnische Berichte, Vol. 49, No. 11, 264-268 (1976)			x			
Ferrazzini 1977	J.C. Ferrazzini Untersuchungen über eine neue in Chartres angewandte Methode zur Reinigung und Konservierung von mittelalterlichen Glasgemälden. Maltechnik Restauro, Vol. 83, 145-154 (1977)			x			
Fiorentino & Borrelli 1975	P. Fiorentino, L.V. Borrelli A preliminary note on the use of adhesives and fillers in the restoration of ancient materials with special reference to glass. Studies in Conservation, Vol. 20, 201-205 (1975)			x			
Fitz 1981	S. Fitz A new method of cleaning browned medieval glass. ICOM Committee for Conservation 6 th Triennial Meeting, Ottawa, paper 81/20/5, 1-6 (1981)			x			
Fletcher 1972	W.W. Fletcher The chemical durability of glass. A burial experiment at Ballidon in Derbyshire. Journal of Glass Studies, Volume XIV, 149-152 (1972)		x			x	
Fontaine 1999	C. Fontaine Conservation of glass at the Institut Royal du Patrimoine Artistique (Brussels): From the earthquake in Liège to the stained glass of Loppem. in: Tennent, 199-207 (1999)	x	x	x			
Freestone 1992	I.C. Freestone Theophilus and the composition of medieval glass. Material Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 267, 739-745 (1992)						x
Freestone 2001	I.C. Freestone Post-depositional changes in archaeological ceramics and glasses. Handbook of archaeological sciences (Eds: D.R. Brothwell, A.M. Pollard), John Wiley & Cons, 611-621 (2001)	x	x				x
Freestone et al. 1985	I.C. Freestone, N.D. Meeks, A.P. Middleton Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach. Archaeometry, Vol. 27, No. 2, 161-177 (1985)		x				x
Freestone et al. 1994	I.C. Freestone, A.P. Middleton, N.D. Meeks Significance of Phosphate in Ceramic Bodies: discussion of paper by Bollong et al. Journal of Archaeological Science, Vol. 21, 425-426 (1994)		x				x
Fuchs et al. 1991	D.R. Fuchs, H. Römich, H. Schmidt Glass sensors: Assessment of complex corrosive stresses in conservation research. Vandiver P.B., Druzik J., Wheeler G.S. and Freestone I.C., ed. Materials Issues in Art and Archaeology II, Symp. San. Francisco 1990, Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 185, 239-351 (1991)	x					

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Gaitzsch 1999	W. Gaitzsch Spätromische Glashütten im Hambacher Forst, Die Werkstatt des ECVA-Produzenten. Monographies instrumentum Vol. 9, 125-148 (1999)				x		
Gaitzsch 2003	W. Gaitzsch Ein Zentrum spätromischer Glasherstellung. Archäologie in Deutschland (AiD), Vol. 2, 8-13 (2003)				x		x
Gebel et al. 2002	A. Gebel, C. Römer-Strehl, G.H. Frischat Untersuchungen zum Gefüge, zur Zusammensetzung und zur Blei-Isotopie von hoch- und spätmittelalterlichen Bleiglasuren aus Südniedersachsen. Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte, Konrad Theiss Verlag, Vol. 71, 53-75 (2002)						x
Geilmann 1956	W. Geilmann Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV, Die Zersetzung der Gläser im Boden. Glastechnische Berichte, Heft 4, 29. Jahrgang, 145-168 (1956)		x				
Geilmann 1960	W. Geilmann Beiträge zur Kenntnis alter Gläser VI, Eine eigenartige Verwitterungserscheinung auf römischen Glasscheiben. Glastechn. Ber, Heft 8, 33. Jahrgang, 291-296 (1960)		x				
Geilmann et al. 1960	W. Geilmann, H.J. Berthold, G. Tölg Beiträge zur Kenntnis alter Gläser V. Die Verwitterungsprodukte auf Fensterscheiben. Glastechnische Berichte, Jahrgang 33, Heft 6, 213-219 (1960)		x				
Geotti-Bianchini & Riu 1995	F. Geotti-Bianchini, L. De Riu Infrared spectroscopic analysis of water incorporated in the structure of industrial soda-lime-silica glasses. Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology, Vol. 68, No. 7, 228-240 (1995)		x			x	
Gerlach 2002	S. Gerlach Ein fränkisches Gräberfeld bei Salz, Lkr. Rhön-Grabfeld. Erste archäologische Quellen zu den Ursprüngen des karolingischen "fiscus salz". Bericht der Bayerischen Bodendenkmalpflege, 41/42 2000/1 195-202 (2002)				x		x
Gerlach & Römich 2003	S. Gerlach, H. Römich Hygrisches Sorptionsverhalten von stark korrodierten Gläsern. Tagungsband der 77. Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Leipzig, 83-86 (2003)	x					
Gerlach et al. 2003	S. Gerlach, H. Römich, E. López-Ballester, F. Zanini, L. Mancini, L. Rigon Phase contrast microtomography for archaeological glasses. ELLETTRA highlights, 80-83 (2002-2003)			x		x	
Gerwin 1999	W. Gerwin Die Korrosion archäologischer Eisenfunde im Boden - Zusammenhänge mit Bodeneigenschaften. Arbeitsblätter für Restauratoren, Gruppe 19, Naturwissenschaftliche Untersuchungen, Vol. 1, Jahrgang 32, 173-182 (1999)		x				
Gin et al. 2001	S. Gin, I. Ribet, M. Couillard Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. Journal of Nuclear Materials 298, 1-10 (2001)		x			x	
Godon et al. 1988	N. Godon, J.H. Thomassin, J.C. Touray, E. Vernaz Experimental alteration of R7T7 nuclear model glass in		x			x	

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
	solutions with different salinities (90 °C, 1 bar): implications for the selection of geological repositories. Journal Materials Science, Vol. 23, 126-134 (1988)						
Griffiths & Feuerbach 2001	D.R. Griffiths, A.M. Feuerbach The conservation of wet medieval window glass: A test using an ethanol and acetone mixed solvent system. Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 40/2, 125-136 (2001)			X			
Hajra et al. 2003	M.G. Hajra, K. Mehta, G.G. Chase: Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence in glass fiber media. Separation and Purification Technology, Vol. 30, 79-88 (2003)	x	x				
Hamilton & Pantano 1997	J.P. Hamilton, C.G. Pantano Effects of glass structure on the corrosion behaviour of sodium-aluminosilicate glasses. Journal Non-Cryst. Solids, Vol. 222, 167-174 (1997)		x				
Harder et al. 1998	V. Harder, H. Geißler, F. Rauch, M. Hähnert Neue Ergebnisse der IR-spektroskopischen Bestimmung von Wasser bzw. Hydroxylgruppen in Alkali-Calciumsilicat-Gläsern sowie Untersuchung des Einflusses eines Fe ²⁺ -Gehaltes auf das Spektrum. 77. Glastechnische Tagung, Münster, Kurzreferate, 50-53 (1998)		x				
Hatchfield 2002	P.B. Hatchfield Pollutans in the museum environment. Archetype Publications, London (2002)	X					
Heimann 1986	R.B. Heimann Nuclear fuel waste management and archaeology: are ancient glasses indicators of long term durability of man made materials? Glass Technology, Vol. 27, No. 3, 96-101 (1986)		x			x	
Hench 1975	L.L. Hench Characterisation of Glass Corrosion and Durability Journal of Non-Cryst. Sol, Vol. 19, 27-39 (1975)		x				
Hendersen 1995	J. Hendersen The analysis of ancient glasses, Part I. Journal of Minerals, Metal & Materials Society, Vol. 47, No. 11, pp. 62-64 (1995)						x
Herlyn & Mehlhorn 1997	J.W. Herlyn, L. Mehlhorn WKI-Kurzbericht Nr. 20 (1997)		x		x	x	
Herold	K. Herold Konservierung von archäologischen Bodenfunden, Metall, Keramik, Glas. Österreichische Akademie der Wissenschaften, Philosophisch-Historische Klasse, Sitzungsberichte, 565. Band, 1-234, ISBN 3-7001-1789-2 (1990)			x			
Horie	C.V. Horie Reversibility of Polymer treatments, 3-1 - 3-6			x			
Huber & Lerber 2003	J. Huber, K. von Lerber Handhabung und Lagerung von mobilem Kulturgut. transcript Verlag, Bielefeld (2003)	X		x			
Illerhaus 1995	B. Illerhaus Fortschritte in der Computertomographie Restauro, Vol. 5, 334-349 (1995)					x	

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Iseghem et al. 2001	P. van Iseghem, E. Valcke, A. Lodding In-situ testing of the chemical durability of vitrified high-level waste in a Boom Clay formation in Belgium: discussion of recent data and concept of a new test. Journal of Nuclear Materials, Vol. 298, 86-94 (2001)		x			x	
Jacobs 2002	P. Jacobs Can X-Ray computed tomography contribute to cultural heritage and stone conservation through the non-destructive monitoring of deterioration and restoration processes? Art, 7 th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage 1-8 (2002)					x	
Jacobs et al. 1995	P. Jacobs, E. Sevens, M. Kunnen Principles of computerised X-Ray tomography and applications to building materials. The Science of the Total Environment, Vol. 167, 161-170 (1995)					x	
Janssens et al. 1996	K. Janssens, A. Aerts, L. Vincze, F. Adams, C. Yang, R. Utiui, K. Malmyvist, K.W. Jones, M. Radtke, S. Garbe, F. Lechtenberg, A. Knöchel, H. Wouters Corrosion phenomena in electron proton and synchrotron X-ray microprobe analysis of Roman glass from Qumran, Jordan. Journal of Nuclear Industr. and Meth. in Phys. Res., B 109/110, 690-695 (1996)					x	x
Janssens et al. 1996	K. Janssens, L. Vincze, A. Aerts, B. Vekemans, F. Adams, K. Jones, A. Knochl Microscopic Synchrotron Radiation Induced X-Ray Fluorescence Analysis. Microchimica Acta, Vol. 13, 87-115 (1996)					x	x
Jercinovic & Ewing	M.J. Jercinovic, R.C. Ewing Corrosion of geological and archaeological glasses Clark/Zoitos, 330-371		x				
Jupille 2001	J. Jupille Les surfaces du verre: structure et physico-chimie. C.R. Academie des Sciences Paris, t. 2, Série IV, 303-320 (2001)		x				
Kaiser et al. 1996	J.-P. Kaiser, S. Trümpler, P. Raschle Fungal Growth on Medieval Glass Pointings. Microbially influenced corrosion of materials (eds: E. Heitz et al.) Springer, Berlin, 353-357 (1996)		x		x		
Karl 1970	F.W. Karl Behandlung irisierender Glasuren keramischer Befunde. Arbeitsblätter für Restauratoren, Vol. 2, 30-33 (1970)			x			
Klein 2000	M.J. Klein Zylindrische Flaschen mit geometrischem Schliffdekor, Der Dekor einhenkeliger Flaschen Isings 126 mit Rippenhenkel. Annales, du 14 Congres, International Association for the History of Glass, 1168-171, SBN 90-72290-05-4 (2000)				x		
Knight 1996	B. Knight Excavated window glass: a neglected resource? Archaeological Conservation and its Consequence, ed. A. Roy & P. Smith, IIC Congress, 99-105 (1996)	x	x	x			
Koob 1986	S.P. Koob The use of Paraloid B72 as an adhesive: its application for archaeological ceramics and other materials. Studies in Conservation, Vol. 31, 7-14 (1986)			x			

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Krumbein et al. 1991	W.E. Krumbein, C.E. Urzi, C. Gehrman Biocorrosion and Biodeterioration of Antique and Medieval Glass. Geomicrobiology Journal, Vol. 9, 139-160 (1991)		x				
Krumbein et al. 1993	W.E. Krumbein, A.A. Gorbushina, C. Rudolph, C. Urzi Biological investigations on the questions of organic and inorganic eutrophication induced biocorrosions and biogenic deposits on late mediaeval church windows of the cathedral of Tours and St. Katharina in Oppenheim. Proceedings, 1 Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern, Karlsruhe, 266-275 (1993)		x				
Krumbein et al. 1996	W.E. Krumbein, A.A. Gorbushina, K. Palinska Microbiogenic Surface Changes of Ancient Glass, Model Glass and Glass Sensors. 2. Statuskolloquium des Deutsch-Französischen Forschungsprogramms für die Erhaltung von Baudenkmälern, 39-46 (1996)		x		x		
Lampopoulos et al. 2002	V. Lampopoulos, A. Leakov, A. Karampotsos "Ploughing" an unusual form of corrosion of archaeological glass from the eastern Mediterranean basin. 5 th Conference on Cultural Heritage Research in Cracow, Poland, 5 pages (2002)		x				
Leißner 1997	J. Leißner Schädliches Mikroklima in Vitrinen? Glaswelt, Vol. 11, 64-68 (1997)	x					
Leißner & Fuchs 1992	J. Leißner, D.R. Fuchs Glass sensors: A European study to estimate the effectiveness of protective glazings at different cathedrals. Proceedings of Congreso Internacional de Rehabilitacion del Patrimonio Arquitectonico y Edificacion, Islas Canarias, 285-290 (1992)	x					
Lemmens 2001	K. Lemmens The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass. Journal of Nuclear Materials, Vol. 298, 11-18 (2001)		x				
Löffler 1968	J. Löffler Relationen zwischen Glas und Luftfeuchtigkeit. Glastechnische Berichte, Vol. 41, 506-512 (1968)	x					
López 1998	E. López Laboratory test of consolidant materials for archaeological glass. Research report at Fraunhofer ISC, Bronnbach (1998)		x		x	x	
López-Ballester et al. 2000	E. López-Ballester, M.T. Doménech-Carbo, E. Aura-Castro, H. Römich Corrosion phenomena of archaeological glasses and their simulation in the laboratory. Archaeological glass, corrosion phenomena, model glasses, artificial ageing, SEM/EDX. I Jornades Hispàniques d'Historia del Vidre, Actes. Barcelona-Sitges, 353-358, ISBN 84-393-5597-1 (2000)		x				
López-Ballester & Römich 2001	E. López-Ballester, H. Römich Corrosion Phenomena of Archaeological Glasses and their Simulation in the Laboratory. Proceedings of the 3 rd International Conference "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin", Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alcala, CD-File 149. pdf, ISBN 84-8138-453-4 (2001)		x		x		

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
López-Ballester et al. 2002	E. López-Ballester, H. Römich, F. Mees, P. Jacobs, E. Cornelis, D. van Dyck, T. Dómenech-Carbo Micro-Tomografía de rayos X (mCT), Una nueva tecnica no destructiva para la caracterizacion de vidrio arqueologico. XIV Congreso de Conservacion y Restauracion de Bienes Cultruales, Volume I, Valladolid (2002)		x		x	x	
López-Ballester et al. 2002	E. López-Ballester, H. Römich, E. Cornelis, P. Jacobs, N.H. Tennent Special Corrosion Phenomena on Glass Objects. Proceeding of the 1 st International Conference Hyalos Vitrum Glass, history, technology and conservation of glass and vitreous materials in the Hellenic world, Athen, 251-255, ISBN 960-86733-1-3 (2002)		x		x	x	
Loukopoulou & Watkinson 1999	P. Loukopoulou, D. Watkinson Protective effects of paint layers on the surface of painted archaeological window glass. Glass, ceramics and related materials, ICOM Committee for Conservation, Vol. II, 782-786 (1999)		x	x			
Macquet & Thomassin 1992	C. Macquet, J.H. Thomassin Archaeological glasses as modelling of the behaviour of buried nuclear waste glass. Applied Clay Science, 17-31 (1992)		x				
Macquet & Thomassin 1994	C. Macquet, J.-H. Thomassin Super critical drying applied on severely corroded buried glasses. Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 2, 885-889 (1994)		x	x			
Marschner	H. Marschner Verwitterung und Konservierung von historischem Fensterglas Berichte aus dem Zentrallabor 133-134			x			
McGrail et al. 1984	B.P. McGrail, A. Kumar, D.E. Day Sodium diffusion and leaching of simulated nuclear waste glass. Journal of the American Society, Vol. 67 (7): 463-467, ISSN: 0002-7820 (1984)		x		x		
McGrail et al 1994	B.P. McGrail, D.M. Strachan, W.L. Bourcier Toward a consist and model for glass dissolution. Radioactive waste management and environmental restoration. Harwood Acad Publ GmbH, Reading, Vol. 19 (1-3): 129-145 (1994)		x		x		
McGrail et al. 1997	B.P. McGrail, W.L. Ebert, A.J. Bakel, D.K. Peeler Measurement of kinetic rate law parameters on a Na-Ca-Al borosilicate glass for low-activity waste Journal of Nuclear Materials, Vol. 249, 175-189 (1997)		x				
McGrail et al. 1999	B.P. McGrail, J.P. Icenhower, T. Thevuthasan, M. Engelhard, J.G. Darab, D.R. Baer, D.K. Shuh Alkali-hydrogen exchange reactions between Na-Al-Si glass and water at high values of chemical affinity: Implications for waste-disposal media. Journal of the American Chemical Society 218: 175-NUCL Part 1, ISSN: 0065-7727 (1999)		x				
McGrail et al. 2000	B.P. McGrail, P.K. Abraitis, D.P. Trivedi, F.R. Livens, D.J. Vaughan Single-pass-flow-through experiments on a simulated waste glass in alkaline media at 40 °C. Part I. Experiments conducted at variable solution flow rate to glass surface area ratio. Journal of Nuclear Materials, Vol. 280, 196-205 (2000)		x		x		

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
McGrail et al. 2000	B.P. McGrail, P.K. Abraitis, D.P. Trivedi, F.R. Livens, D.J. Vaughan Single-pass-flow-through experiments on a simulated waste glass in alkaline media at 40 °C. Part II. Experiments conducted with buffer solutions containing controlled quantities of Si and Al. Journal of Nuclear Materials, Vol. 280, 206-215 (2000)		x				
McGrail et al. 2001	B.P. McGrail, D.K. Shuh, D.L. Caulder, C.H. Booth, J.J. Bucher, P.G. Allen, N.M. Edelstein, W.W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, J.G. Darab, L.L. Davis, L. Li, H. Li, J.D. Vienna, D.M. Strachan, J. Icenhower, M. Karabulut, G.K. Marasinghe, C.S. Ray, D.E. Day Speciation of actinides and lanthanides in waste form glasses: Implications for vitrification and long-term stability. Journal of the American Chemical Society 221: 113-NUCL Part 2, ISSN 0065-7727 (2001)		x				
McGrail et al. 2002	B.P. McGrail, V. Shutthanandan, D.R. Baer, S. Thevuthasan, E.M. Adams, S. Maheswaran, M.H. Engelhard, J.P. Icenhower High energy ion beam studies of ion exchange in a Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ glass. Journal of applied physics, Vol. 91, No. 4) 1910-1920 (2002)		x			x	
Mitsui & Aoki 2001	S. Mitsui, R. Aoki Effect of a siliceous additive on aqueous alteration of waste glass with engineered barrier materials. Journal of Nuclear Materials, Vol. 298, 184-191 (2001)		x				
Moncrieff 1975	A. Moncrieff Problems and Potentialities in the conservation of vitreous materials. Conservation in Archaeology and the Applied Arts, IIC Congress, Stockholm, 99-105 (1975)			x			
Müller	W.M. Müller Corrosion phenomena of medieval stained glasses. 219-239		x		x	x	
Müller et al. 1982	S.C. Müller, S. Kai, J. Ross Curiosities in periodic precipitation patterns. Science, Vol. 216, 635-637 (1982)		x				
Müller et al. 1986	W.M. Müller Extreme Dunkelungen von Glasmalereien. Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology, Vol. 59, No. 4, 96-102 (1986)			x			
Müller et al. 1995	W.M. Müller, M. Torge, K. Adam Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the gel layer. Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology, Vol. 68, 286-292 (1995)		x				
Navarro 1999	J. Navarro Moving displays: Four methods used for mounting ceramics and glass objects in drawers. Glass, Ceramics and related materials, ICOM Committee for conservation, Vol. II 793-798 (1999)			x			
Newton	R.G. Newton Glass Deterioration and Preservation - some open Questions		x				
Newton 1966	R.G. Newton Some problems in the dating of ancient glass by counting the layers in the weathering crust. Glass Technology, Vol. 7, No. 1, 22-25 (1966)		X				

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Newton 1969	R.G. Newton Some further observations on the weathering crusts of ancient glass. Glass Technology, Vol. 10, No. 2, 40-42 (1969)		X				
Newton 1976	R.G. Newton Cleaning of glass News Letter, Vol. 18, 5-6 (1976)			X			
Newton 1981	R.G. Newton A summary of the progress of the Ballidon glass burial experiment. Glass Technology, Vol. 22, No. 1, 42-45 (1981)		X		X		
Newton 1992	R.G. Newton The future of the Ballidon glass burial experiment. Glass Technology, Vol. 33, No. 5, 179-180 (1992)		X		X		
Newton & Davison 1989	R.G. Newton, S. Davison Conservation of Glass Butterworths, London (1989)	X	X	X	X	X	X
Newton & Seddon 1992	R.G. Newton, A.B. Seddon The durability of silicate glass in the presence of a saturated leachant. Corrosion Science, Vol. 33, No. 4, 617-626 (1992)		X				
Oakley 1990	V. Oakley Vessel glass deterioration at the V&A museum: surveying the collection. The Conservator, Vol. 14, 30 (1990)	X	X	X			
Oakley 1999	V. Oakley Five years on: A reassessment of aspects involved in the conservation of glass objects for a new gallery at the Victoria and Albert Museum. in: Tennent, 217-228 (1999)	X		X			
Pantano et al. 1974	C.G. Pantano JR., A.E. Clark JR., L.L. Hench Multilayer Corrosion Films on Bioglass Surfaces. Journal of the American Ceramic Society-Discussions and Notes, Vol. 57, No. 9, 412-413 (1974)		X				
Paul 1990	A. Paul Chemistry of Glasses 2nd edition, London (1990)		X				
Pearson 1987	C. Pearson On-site storage and conservation. Conservation of marine archaeological objects, London: Butterworth, 105-116, ISBN 0-408-10668-9 (1987)	X		X			
Pilz 2000	M. Pilz Umweltsimulation im Grünen Gewölbe Dresden, Charakterisierung mit Hilfe von Glassensoren. Restauro 6, 422-427 (2000)	X				X	
Pilz & Troll 1998	M. Pilz, C. Troll Einfluss organischer Verbindungen auf die Verwitterung von korrosionsempfindlichen Silicatgläsern und -emails. Erweiterte Kurzfassung des Vortrages zum Sitzungsprotokoll des Fachausschusses I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Bronnbach (1998)	X					
Pina et al. 2000	C.M. Pina, M. Enders, A. Putnis The composition of solid solutions crystallising from aqueous solutions: the influence of supersaturation and growth mechanisms. Chemical Geology, Vol. 168, 195-210 (2000)		X				

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Polfer 1999	M. Polfer Artisanat et productions artisanes en milieu dural dans les provinces du nord-ouest de l'Empire romain. éditions monique meigoil montaguac, 125-149 (1999)				x		x
Prieto et al. 1990	M. Prieto, A. Putnis, L. Fernandez-Diaz Factors controlling the kinetics of crystallization: supersaturation evolution in a porous medium. Application to barite crystallization. Geological Magazine, Vol. 127, No. 6, 485-495 (1990)		x				
Prieto et al. 1994	M. Prieto, A. Putnis, L. Fernandez-Diaz, S. Lopez-Andres Metastability in diffusing-reacting systems. Journal of Crystal Growth, Vol. 142, 225-235 (1994)		x				
Putnis et al. 1995	A. Putnis, M. Prieto, L. Fernandez-Diaz Fluid supersaturation and crystallization in porous media. Geological Magazine, Vol. 132 No. 1, 1-13 (1995)		x				
Remillard et al. 1997	F. Rémillard, N. Herbert et M. Singer Maladie du verre de l'épave de l'amiral Phips Project Phips-Conservation du verre http://www.mcc.gouv.qc.ca (1997)		x				
Richter 1998	R.W. Richter Crizzling in Enamels - a museum laboratory study of the relevant factors and phenomena. ICG San Francisco, CD-R (1998)	x	x	x			
Rogers et al. 1993	P. Rogers, D.S. McPhail, J. Ryan A quantitative study of decay processes of Venetian glass in a museum environment. Glass Technology, Vol. 34, 67-68 (1993)	x	x				
Rölleke & Lubitz 1998	S. Rölleke, W. Lubitz Genetische Verfahren für die Untersuchung von Mikroorganismen. Restauro, Vol. 4, 254-259 (1998)		x			x	
Römich 1995	H. Römich Glasrestaurierung - Unterschiedliche Wege führen zum Ziel. Glaswelt, Vol. 4, 14-20 (1995)	x	x	x			
Römich 1997	H. Römich Laboratory testing of new cleaning techniques for stained glass and their application in the workshop. Interface between Science and Conservation (ed. Bradley, S.). British Museum, Occasional Paper Number 116, 165-171 (1997)			x			
Römich 1999	H. Römich Historic Glass and its interaction with the environment. Tennent, N. (ed.), The Conservation of Glass and Ceramics, James & James, London, 5-14 (1999)		x		x		x
Römich 1999	H. Römich Laboratory experiments to simulate corrosion on stained glass windows. Tennent, N. (ed.), The Conservation of Glass and Ceramics, James & James, London, 57-65 (1999)		x		x		
Römich 2000	H. Römich Reinigung von historischen Glasmalereien mit Lasertechnik. Abschlussband zu einem Forschungsvorhaben, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), Osnabrück, Fraunhofer IRB Verlag, ISBN 3-8167-5614-X (2000)			x			

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Römich 2003	H. Römich Studies of Ancient Glass and their application to Nuclear-Waste Management. MRS Bulletin, Vol. 28, No. 7, 500-504, ISSN 0883-7694, (2003)		x		x	x	
Römich 2004	H. Römich Schillernde Schichten Archäologie in Deutschland (AiD), Das Magazin, Vol. 4, 6-10 (2004)	x	x	x			
Römich & Fuchs 1992	H. Römich, D.R. Fuchs A new comprehensive concept for the conservation of stained glass windows. Bol. Soc. Esp. Ceram., Vol. 31-C, 137-141 (1992)			x			
Römich & Fuchs 1992	H. Römich, D.R. Fuchs Stained glass conservation: Innovative research and new materials. Proceedings of Congreso Internacional de Rehabilitacion del Patrimonio Arquitectonico y Edificacion, Islas Canarias, 277-280 (1992)			x			
Römich & Fuchs 1994	H. Römich, D.R. Fuchs New materials for the preservation of stained glass. Conservacion de Vidrieras Historicas (1994)			x			
Römich et al. 1998	H. Römich, D.R. Fuchs, J. Leißner Glass sensor studies for the evaluation of protective glazings on stained glass windows: a survey of results after 10 years experience. Proceedings of the XIXth CVMA-Colloquium, Stained Glass of Monumental Painting, Krakow, 223-231 (1998)	x					
Römich et al. 1998	H. Römich, J. Leißner, T. Böhm Monitoring of environmental effects with glass sensors. Proceedings of the UN/ECE-Workshop on the Quantification of Effects of Air Pollutants on Materials, Berlin, Vol. 24/99, 165-171 (1998)	x					
Römich et al. 1998	H. Römich, A. Aerts, K. Janssens, F. Adams Simulation of corrosion phenomena of glass objects on model glass. Proceedings of XVIII International Congress on Glass San Francisco, American Ceramic Society: Choudhary M.K., Huff N.T., Drummond C.H. (ed), published on CD-Rom (1998)	x	x			x	
Römich et al. 2000	H. Römich, E. Jägers, M. Torge, W. Müller, K. Adam Reinigung - eine Gradwanderung. Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalereien. Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 101-128 (2000)			x			
Römich & López-Ballester 2002	H. Römich, E. López-Ballester Research on Corrosion phenomena of Archaeological Glass. Proceeding of the 1 st International Conference Hyalos Vitrum Galss, history, technology and conservation of glass and vitreous materials in the Hellenic world, Athens, 241-247, ISB 960-86733-1-3 (2002)		x		x		
Römich et al. 2002	H. Römich, E. López-Ballester, F. Mees, P. Jacobs, E. Cornelis, D. van Dyck, T. Doménech-Carbo Micro-Computed tomography (mCT) as a new non-destructive tool for the characterisation of archaeological glasses. Proceeding of the 7 th International Conference on Non-destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage, Antwerp, Published by University of Antwerp, 1-12 (2002)		x			x	

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Römich et al. 2002	H. Römich, P. Mottner, F. Mees, E. Cornelis, T. Dómenech-Carbo Mikro-Computertomographie als zerstörungsfreie Analysemethoden zur Charakterisierung archäologischer Gläser. Tagungsband der 76. Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Bad Soden, 113-116 (2002)		x			x	
Römich et al. 2002	H. Römich, S. Gerlach, P. Mottner, F. Mees, P. Jacobs, D. van Dyck, T. Doménech-Carbo Results from burial experiments with simulated medieval glasses. Proceeding of the MRS Fall Meeting Symposium II, Boston, 1-12 (2002)		x		x		
Römich et al. 2003	H. Römich, P. Mottner, J. Hildenhagen, K. Dickmann, G. Hettinger, F. Bornschein Comparison of cleaning methods for stained glass windows. Lacona V Abstract, Osnabrück, Book published by Laser Center FH Münster, Germany, 26-28 (2003)			x			
Ryan et al. 1993	J.L. Ryan, D.S. McPhail, P.S. Rogers, V.L. Oakley Glass deterioration in the museum environment. Chemistry & Industry, 498-501 (1993)	x					
Ryan et al. 1996	J.L. Ryan, D.S. McPhail, P.S. Rogers, V.L. Oakley Glass Deterioration in the Museum Environment: A study of the Mechanisms of Decay using Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). Proceedings of the 11 th Triennial Meeting of ICOM, Edinburgh, 839-844 (1996)		x			x	
Sander-Cornwell & Schmidt-Ott 1993	E. Sander-Cornwell, K. Schmidt-Ott Vergleichende Untersuchungen von UV-härtbaren Glasklebstoffen. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 1, 67-71 (1993)			x			
Sanders & Hench 1973	D.U. Sanders, L.L. Hench Surface Roughness and Glass Corrosion. Ceramic Bulletin, Vol. 52, No. 9, 666-669 (1973)						
Schack 1998	C. Schack von Wittenau "Sick" Glasses - a case for the Veste Coburg. ICG San Francisco, CD-R (1998)	x			x		
Schalm et al. 1996	O. Schalm, K. Janssens, F. Adams, J. Albert, K. Peeters, J. Caen Une Etude Historique et Chimique de Peinture de Verre "Rouge Jean Cousin". Grisaille, Jean d'Argent, Saguine, Email et Peinture Vitraux a Froid, J. Barlet (ed.), Dossier de la Commission Royal e des Monuments, Sites e Fouilles, Vol. 3, 155-162, ISBN 2-9301112-51-4 (1996)			x			
Scharff et al. 2000	W. Scharff, C. Arnold, W. Gerwin, J. Huesmann, K. Menzel, A. Pötzsch, E. Tolksdorf-Lienemann, A. Tröller-Reimer Schutzarchäologische Funde aus Metall vor immissionsbedingter Schädigung. Konrad Theiss Verlag, Stuttgart (2000)		x				
Schmidt 1992	S. Schmidt Na'Formiatbildung auf Glasoberflächen - Untersuchung an historischen Objekten. Berliner Beiträge zur Archäometrie, Band 11, 137-183 (1992)	x					

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Schmitz et al. 1997	I. Schmitz, M. Schreiner, G. Freidbacher, M. Grasserbauer Topping-Mode AFM in Comparison to Contact-Mode AFM as a Tool for in-situ investigations of surface Reactions with Reference to Glass Corrosion. Analytical Chemistry, Vol. 69, No. 6, 1012-1018 (1997)		x			x	
Scholze 1982	H. Scholze Chemical durability of glasses. Journal Non-Crystal Solides, Vol. 52, 91-103 (1982)		x				
Scholze 1988	H. Scholze Glas-Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1988)		x				
Scholze et al. 1975	H. Scholze, D. Helmreich, J. Bakardjiev Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. Glastechnische Berichte, Vol. 48, No. 12, 237-247 (1975)		x				
Schreiner 1991	M. Schreiner Glass of the Past: The degradation and deterioration of medieval glass artificats. Mikrochimica Acta (Wien) II, 255-264 (1991)		x	x			
Schreiner & Sauter 1991	M. Schreiner, F. Sauter Hohlglasfunde des Mittelalters aus Niederösterreich Teil II - Chemische Untersuchungen. Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich, Vol. 7, 39-51 (1991)		x				x
Sease 1995	C. Sease First aid treatment for excavated finds. Conservation on archaeological excavations: with particular reference to the Mediterranean area, 31-50 (1995)	x		x			
Seibel 2000	F. Seibel Technologie römischer Glashütten im Rheinland Glass Science and Technology, Vol. 73, No. 1, N1-N6, ISSN 0946-7475 (2000)				x		x
Sellner & Camara 1979	Ch. Sellner, H.J. Oel, B. Camara Untersuchung alter Gläser (Waldglas) auf Zusammenhang von Zusammensetzung, Farbe und Schmelzatmosfera mit der Elektronenmikroskopie und der Elektronenspinresonanz (ESR). Glastechnische Berichte, Vol. 52, No. 12, 255-264 (1979)				x	x	x
Shashoua & Ling 1998	Y. Shashoua, D. Ling A comparison of Fynebord, Hxtal NYL 1 and Araldite 2020 Epoxy Adhesives for use in conservation of glass. Conservation News, Vol. 66, 33-36 (1998)			x			
Shaw 1965	G. Shaw Weathered Crusts on ancient Glass. New Scientist, 290-291 (1965)		x				
Sloan 1999	J.L. Sloan American opalescent window glass: Composition and deterioration issues. Glass, ceramics and related materials, ICOM Committee for Conservation, Vol. II, 803-808 (1999)		x	x			
Smets 1985	B.M.J. Smets On the mechanism of the corrosion of glass by water. Philips Tech. Rev., Vol. 42, No. 2, 59-64 (1985)		x				
Standigel et al. 1995	H. Staudigel, R.A. Chastain, A. Yayanos, W. Bourcier Biologically mediated dissolution of glass. Chemical Geology, Vol. 126, 147-154 (1995)		x				

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Stephan & Wedepohl 1997	H.-G. Stephan, K.H. Wedepohl Mittelalterliches Glas aus dem Reichkloster und der Stadtwüstung Corvey. Germania, 2. Halbband. Römisch Germanische Kommission des Deutschen Archäologischen Instituts, Frankfurt am Main, Verlag Philipp von Zabern, Mainz, Vol. 75, 673-715 (1997)						x
Strachan 2001	D.M. Strachan Glass dissolution: testing and modelling for long-term behaviour. Journal of Nuclear Materials, Vol. 298, 69-77 (2001)		x		x		
Strobl 1990	S. Strobl Glastechnik des Mittelalters Gentner Verlag, Stuttgart (1990)		x				x
Tabasso & Mecchi 1992	M.L. Tabasso, A.M. Mecchi Natural and artificial ageing for evaluating waterproofing treatments for marble. Materials de Construcccion, Vol. 42, No. 226, 5-25 (1992)			x			
Tennent 1979	N.H. Tennent Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: light ageing studies. Studies in Conservation, Vol. 24, 153-164 (1979)			x			
Tennent & Townsend 1984	N.H. Tennent, J. H. Townsend The significance of the refractive index of adhesives for glass repair. Reprint of the Contributions to the Paris Congress, Adhesives and Consolidants, 205-212 (1984)			x			
Tennent 1999	N.H. Tennent (Ed.) The Conservation of Glass and Ceramics. James & James, London (1999)	x	x	x	x	x	x
Tétreault 2003	J. Tétreault Airborne Pollutants in Museums, Galleries and Archives. Canadian Conservation Institute, Ottawa (2003)	x					
Tétreault & Starnatopovlov 1997	J. Tétreault, E. Starnatopovlov Determination of concentration of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures. Studies in Conservation, Vol. 42, 141-156 (1997)	x	x				
Thilmany 2003	J. Thilmany Conserving Historical Artifacts. The Alchemist, The chemWeb Magazine http://www.chemweb.com (2003)			x			
Thomassin et al. 1989	J.H. Thomassin, F. Boutonnat, J.C. Touray, P. Bailef Geochemical role of the water / rock ratio during the experimental alteration of a synthetic basaltic glass at 50 °C. An XPS and STEM investigation. Eur. Journal Mineral, Vol.. 1, 261-274 (1989)		x			x	
Thorseth et al. 1995	I.H. Thorseth, H. Furnes, O. Tumyr Textural and chemical effects of bacterial activity on basaltic glass: an experimental approach. Chemical Geology, Vol. 119, 139-160 (1995)		x				
Tite & Birnson 1987	M.S. Tite, M. Birnson Identification of Early Vitreous Materials. Recent Advances in the conservation and Analysis of Artifacts, 81-85 (1987)						x
Torge et al. 1998	M. Torge, W. Müller, O. Jann, D. Brödner, O. Wilke, M. Pilz Schadstoffbelastungen in Ausstellungsvitrinen und Simulation der Bedingungen im Labor. 27. GUS-Jahrestagung in Pfinztal, 16-1 - 16-14 (1998)	x					

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Troll et al. 1999	C. Troll, H. Römich, K. Dickmann, J. Hildenhagen Cleaning of corrosion crusts on stained glass windows with excimer laser. Glass, ceramics and related materials, ICOM Committee for conservation, Vol. II, 816-820 (1999)			x			
Vandiver 1992	P.B. Vandiver Corrosion and conservation of ancient glass and ceramics. D.E. Clark and B.K. Zaitos (eds): Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors, Noyes publications, New Jersey, 393-431 (1992)		x	x			
Vandiver 1995	P.B. Vandiver Corrosion of synthesized glasses and glazes as analogous for nuclear waste glass degradation. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 352, 395-412 (1995)		x				
VDI 1993	VDI-Richtlinie 3955/2 Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe: Exposition von Glassensoren. Beuth Verlag, Berlin (1993)					X	
Velde & Gendron 1980	B. Velde, C. Gendron Chemical composition of some gallo-roman glass fragments from central western France. Archaeometry, Vol. 22, No. 2, 183-187 (1980)						x
Verita 1992	M. Verita Ancient Venetian glass: an analytical confirmation of historical sources. XVI Internationaler Glaskongress, Bol. Soc. Esp. Ceram., Vol. 31c, No. 7, 155-160 (1992)		x				x
Verità 2001	M. Verità Glass, its Nature, Properties and Deterioration Mechanisms. Protection and conservation of the European cultural heritage. Research report No 14, 29-39, ISBN 92-894-0990-8 (2001)		x				
Verita & Toninato 1990	M. Verita, T. Toninato A comparative analytical investigation on the origins of the Venetian glassmaking. Rivista della Staz. Sper. Vetro, No. 4, 169-175 (1990)		x				x
Vong & Sermon 1997	M.S.W. Vong, P.A. Sermon Observing the breathing of silica sol-gel-derived anti-reflection optical coatings. Thin Solid Films, Vol. 293, 185-195 (1997)	X	x				
Walters & Adams 1975	H.V. Walters, P.B. Adams Effects of humidity on the weathering of glass. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 19, 183-199 (1975)	x	x				
Watkinson 1998	D.E. Watkinson First Aid for Finds. Virginia - 3 rd . ed, London: Rescue & UKIC Archaeology Section, Vol. XII, 108 p. ISBN 1-871656-28-1 (1998)	X		x			
Wedepohl 1997	K.H. Wedepohl Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany. Glastechnische Berichte, Glass Science and Technology, Vol. 70, No. 8, 246-255 (1997)						X
Wedepohl 1998	K.H. Wedepohl Mittelalterliches Glas in Mitteleuropa: Zusammensetzung, Herstellung, Rohstoffe. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. II. Mathematisch-physikalische Klasse, Nr. 1 (1998)		x				X

Referenz	Artikel	A	M	R	S	U	Z
Wedepohl 2003	K.H. Wedepohl Glas in Antike und Mittelalter. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (2003)						x
Wedepohl et al. 1995	K.H. Wedepohl, I. Krueger, G. Hartmann Medieval lead glass from north-western Europe. Journal of Glass Studies, Vol. 37, 65-82 (1995)						x
Wedepohl & Baumann 1998	K.H. Wedepohl, A. Baumann Die mittelalterliche Silberproduktion in Mitteleuropa mit Hinweisen aus der Isotopie von Bleigläsern. Freiberger Forschungsheft C475, 63-71 (1998)						x
Weijand	R. Weijand Challenges and solutions in the restoration of vessels glass. in: Tennent, 192-198 (1999)			x			
Weintraub 1998	S. Weintraub Crizzling: Microclimate control solutions. ICG San Francisco CD-R (1998)	x					
Weissmann & Drewello 1996	R. Weissmann, R. Drewello 23 Attack on Glass. Heitz et al. (eds) Microbially Influenced Corrosion of Materials, 339-352 (1996)		x			x	
Wicks 2000	G.G. Wicks Nuclear Waste Glasses: Corrosion Behaviour and Field Tests Clark/Zoitos, 218-268 (2000)						
Winter	A. Winter Altération des surfaces des verres anciens, Changes in the surfaces of ancient glass, Oberflächenveränderung an alten Gläsern. Gordon & Breach, New York - Maison D'Edition, s.c., Marcinelle, 229.1-229.12		x	x			
Wolff 2000	A. Wolff (Ed) Restaurierung und Konservierung historischer Glasmalerei. Verlag Philipp von Zabern, Mainz (2000)			x			
Wolters & Verweij 1981	D.R. Wolters, H. Verweij The incorporation of water in silicate glasses. Phys. and Chem. of Glasses, Vol. 22, 55-61 (1981)		x				

Anhang zu Kapitel 3.1

Übersicht der Originalproben des Landesdenkmalamtes (LDA)



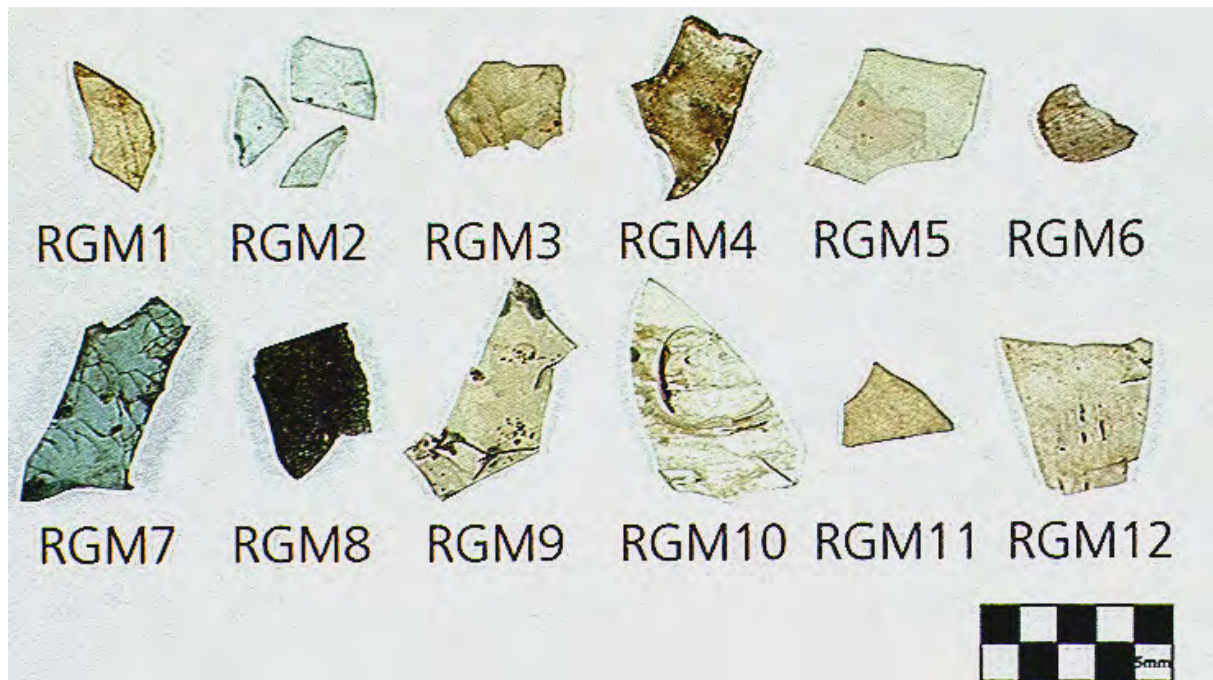
Anhang zu Kapitel 3.1

Übersicht der Originalproben des Landschaftsverbandes Rheinland (LVR)



Anhang zu Kapitel 3.1

Übersicht der Originalproben des Römisch-Germanischen Museums (RGM)



Anhang A1

Liste der Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Veröffentlichungen

López, E., Römich, H.:

Corrosion Phenomena of Archaeological Glasses and their Simulation in the Laboratory. Proceedings of the 3rd International Conference "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin". Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alcalá; CD: File 149.pdf (2001), ISBN 84-8138-453-4

Römich, H.:

Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses: an update Proceedings of the conference "The Surface: a Bug in New an Old Glasses – GS 2000", Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro, ISSN: 0391-4259 (2001), 9-14

López-Ballester, E., Doménech-Carbo, M.T., Aura-Castro, E., Römich, H.:

Corrosion phenomena of archaeological glasses and their simulation in the laboratory. 1st Jornades Hispàniques d'Historia del Vidre, Actes (ISBN 84-393-5597-1) (2002), 353-358

Römich, H., López-Ballester, E., Mees, F., Jacobs, P., Cornelis, E., van Dyck, D., Doménech-Carbó, T.:

Micro-computed tomography (mCT) as a new non-destructive tool for the characterisation of archaeological glasses. Proceedings of the 7th Int. Conf. on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage. Editor: University of Antwerp, CD-ROM (2002)

López, E., Römich, H., Cornelis, C., Jacobs, P. and Tennent, N.H.:

Special corrosion phenomena on glass objects. Hyalos, Vitrum, Glass – 1st Int. Conf. On History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World, Athens (2002) 251-255

Römich, H., López, E.:

Research on corrosion phenomena of archaeological glass. Hyalos, Vitrum, Glass – 1st Int. Conf. On History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World, Athens (2002) 241-247

Römich, H., Gerlach, S., Mottner, P., Mees, F., Jacobs, P., van Dyck, D. and Domenech Carbó, T.:

Results from burial experiments with simulated medieval glasses. Proceedings of the MRS Fall Meeting, Symposium II, Boston, December 2002, 1-12

Gerlach, S., Römich, H.:

Hygrisches Sorptionsverhalten von stark korrodierten Gläsern. Tagungsband der 77. Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, (2003) 83 – 86

Lopez Ballester, E.; Römich, H.; Mees, F.; Jacobs, P.; Cornelis, E.; Van Dyck, D.; Domenech Carbo, T.:

MICRO-TOMOGRAFIA DE RAYOS X (MCT), UNA NUEVA TECNICA NO DESTRUCTIVA PARA LA CARACTERIZACION DE VIDRIO ARQUEOLOGICO. Proc. of XIV Congreso de Conservacion y Restauracion de Bienes Culturales, Vol I, Valladolid, 28. November – 01. December 2002

Römich, H.:

Studies of Ancient Glass and Their Application to Nuclear-Waste Management. MRS Bulletin, July 2003, Volume 28, No. 7 (ISSN 0883-7694) 500-504

Römich, H.:

Schillernde Schichten. Archäologie in Deutschland (AiD) 4/2004, 6-10

Tagungsbeiträge

Römich, H. und López, E.:

Naturwissenschaftliche Herausforderungen bei der Restaurierung und Konservierung archäologischer Gläser. 75. Jahrestagung des Nordwestdeutschen Verb. für Altertumsforschung e. V., Soest, 11. - 15.09.2000

Römich, H.:

Verwitterung von Glas im Boden – Ursachen und Phänomene. Jahrestagung der Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie – ARCHAOMETRIE, Esslingen / Neckar, 18. – 19.09.2001

Römich, H.:

Challenges for the characterisation and conservation of archaeological glass. German-Greek Co-operation Workshop "New technologies for the preservation of cultural heritage", Bronnbach, 16. – 20.12.2001

Gerlach, S., Römich, H.:

Hygrische Sorptionsmessungen von stark korrodierten Gläsern. 77. Glastechnische Tagung, Leipzig, 26. – 28. Mai 2003

Römich, H.:

Schillernde Schichten: Archäologische Gläser und ihre Oberfläche. Symposium "High-Tech für die Vergangenheit!", Mainz, 19. – 21. September 2003

Römich, H.:

Archäologische Gläser: Schadensphänomene und Konservierungskonzepte, Jahrestagung der Gesellschaft für naturwissenschaftliche Archäologie / ARCHAOMETRIE (GNAA), Düsseldorf, 03. Oktober 2003

Römich, H.:

Bewertung des Mikroklimas in Museen und Vitrinen. Registrar-Tagung, Jüdisches Museum Berlin, 19. Jan. 2003

Römich, H., Mottner, P., Mees, F., Jacobs, P., van Dyck, D., Doménech-Carbó, T.:

Micro-computed tomography for the characterisation of archaeological glass. Workshop "Non-destructive methods for the characterisation of art objects", organised by COST G8, Bronnbach, 12.- 14. February 2004

López, E., Doménech-Carbó, M. T., Aura-Castro, E., Römich, H.:

Corrosion phenomena of archaeological glasses and their simulation in the laboratory. 1st Hispanic Conference on the History of Glass. Sitges, Spanien, 30.6. - 2.7.2000

Römich, H.:

Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses: an update. "The surface: a bug in new and old glasses" (GS-2000), Venice, Italy, 7.-9.11.2000

López, E., Römich, H., Cornelis, C., Jacobs, P. and Tennent, N.H.:
Special corrosion phenomena on glass objects. Hyalos, Vitrum, Glass – 1st Int. Conf. On History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World, Rhodes, 01. – 04.04.2001

Römich, H. und López, E.:
Research on corrosion phenomena of archaeological glass. Hyalos, Vitrum, Glass – 1st Int. Conf. On History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World, Rhodes, 01. – 04.04.2001

López, E., Römich, H.:
Corrosion Phenomena of Archaeological Glasses and their Simulation in the Laboratory. 3rd International Conference "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin", Alcalá de Henares, Spain, 09. – 14.07.2001

Römich, H., López-Ballester, E., Mees, F., Jacobs, P., Cornelis, E., van Dyck, D., Doménech, T. (invited):
Micro-computed tomography (mCT) as a new non-destructive tool for the characterisation of archaeological glasses. 7th Int. Conf. on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage, Antwerp, Belgium, 02. – 06.06.2002

Römich, H.:
Characterisation of archaeological glasses and results from burial experiments with simulation materials. Studiecentrum voor Kernenergie (SCK-CEN), Mol, 27. January 2003

Römich, H., Gerlach, S., Mottner, P., Mees, F., Jacobs, P., van Dyck, D., Doménech-Carbó, T. (invited):
Results from burial experiments with simulated medieval glasses. MRS Fall Meeting, Symposium II "Scientific basis for Nuclear Waste Management", Boston, USA, 02.-04.12.2002

Römich, H., Gerlach, S., Mottner, P., Lopez, E. (invited):
The decay of glass artefacts in the soil. Eastern Analytical Symp. (EAS), New Brunswick, USA, 17. – 19.11.2003

Allgemeine Hinweise

Anmeldung

Das beigefügte Formular gilt als verbindliche Anmeldung.
Bitte ausgefüllt bis zum **01. Juli 2003** zurückschicken.
Die Tagungsgebühr von 35,- € ist bei Beginn der Veranstaltung zu entrichten. Darin enthalten ist ein Abendessen „Kölsches Büfett“. Sie können zusätzlich ein Exemplar des Abschlussberichtes bestellen (40,- €).

Unterkunft

Bitte buchen Sie selbst Ihre Übernachtung.
Ein Hotelverzeichnis der Stadt Köln finden Sie unter <http://www.koeln.de>

Veranstalter

Projektkoordinator:

Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland e.V., Bonn, vertreten durch das Landesdenkmalamt Baden-Württemberg, Stuttgart

Projektpartner:

Römisch-Germanisches Museum der Stadt Köln
Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Bronnbach

Förderung:

Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), Osnabrück

Für weitere Fragen wenden Sie sich bitte an:

Frau Dr. Friederike Naumann-Steckner
Römisch-Germanisches Museum
Roncalliplatz 4
50667 Köln
Tel: 0221/221-22306
Fax: 0221/221-24030

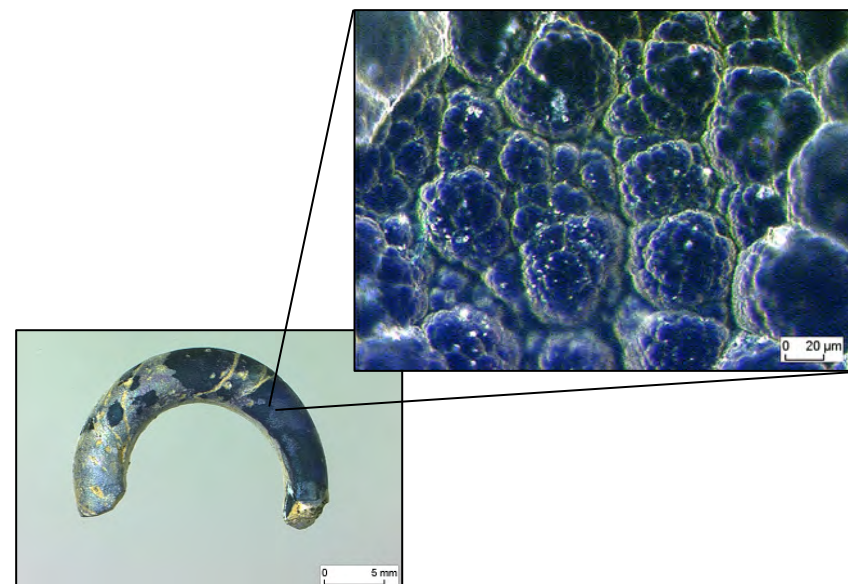
Frau Dr. Hannelore Römich
Fraunhofer ISC
Bronnbach 28
97877 Wertheim
Tel: 0931/4100-703
Fax: 0931/4100-799
e-mail: roemich@isc.fhg.de



Programm

Archäologisches Glas

Kolloquium zum Abschluss eines Forschungsprojektes



Glasing, Grabung Manching:
Übersicht und Detailaufnahme Oberfläche (optische Mikroskopie)

24. / 25. Juli 2003

**Römisch-Germanisches Museum
der Stadt Köln**



Das Projekt

Hintergrund

Glasobjekte, die in Europa seit etwa 3.000 Jahren hergestellt werden, gehören zu den wertvollsten überlieferten Kulturgütern. Ein großer Teil der mittelalterlichen und nahezu alle älteren Stücke stammen aus archäologischen Ausgrabungen. Durch die Zeit, die antike Gläser im Boden verbracht haben, wurden sie zwar vor der vollständigen Zerstörung bewahrt, aber dennoch sind die Fundstücke durch die Einflüsse der Bodenlagerung auf verschiedene Arten geschädigt und teilweise stark korrodiert. Im Extremfall ist kein intakter Glaskern mehr vorhanden und das archäologische Glas ist von Zerfall bedroht. Die bisher angewandten Restaurierungstechniken beruhen auf individuellen Erfahrungen von Restauratoren und auf Fallstudien, die jedoch grundsätzliche Fragen nicht beantworten können. So sind häufig die Langzeitfolgen der verwendeten Techniken und die optimalen Aufbewahrungsbedingungen nicht ausreichend bekannt.

Inhalt

Das Forschungsprojekt „Archäologisches Glas“ widmete sich 3 Jahre lang der Bewertung von Reinigungsmethoden, von Konservierungsmaterialien und von Aufbewahrungsbedingungen für Glasobjekte. Zum ersten Mal wurden in Deutschland in interdisziplinärer Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Archäologen und Restauratoren die einzelnen Schritte von der Ausgrabung bis hin zur Ausstellung von Gläsern untersucht. Neue Lösungswege im Umgang mit diesen empfindlichen Objekten können jetzt aufgezeigt werden.

Im Rahmen des Projektes standen den Glasexperten des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung (ISC), Außenstelle Bronnbach, Konservatoren und Restauratoren des Landesdenkmalamtes Baden-Württemberg und des Römisch-Germanischen Museums in Köln zur Seite, aus deren Sammlung viele Testobjekte stammen. Projektträger ist der Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland, für den die Abteilung Archäologische Denkmalpflege am Landesdenkmalamt Baden-Württemberg die Federführung übernommen hat.

Teilnehmer

Als Teilnehmer an der Abschlussveranstaltung sind Fachleute angesprochen, die sich mit archäologischen Gläsern, deren Restaurierung oder generell mit Konservierungsfragen bzw. Aufbewahrungsbedingungen archäologischer Funde befassen. Ebenso sind Denkmalpfleger, Museumscuratoren und Konservierungswissenschaftler als entsprechende Entscheidungsträger eingeladen.

Die Veranstaltung ist öffentlich. Die Einladung kann an interessierte KollegInnen weitergegeben werden. Wir bitten um baldige Anmeldung auf der beigefügten Antwortkarte.

Programm

Römisch-Germanisches Museum, Roncalliplatz 4, 50667 Köln

Donnerstag, 24. Juli 2003

- 14:00 Begrüßung
*Prof. Dr. H. Hellenkemper, Köln
Dr. C. S. Sommer, München
Prof. Dr. H. G. Horn, Düsseldorf
Dr. A. Weinmann, Osnabrück*
- 14:30 Das Forschungsprojekt
„Archäologisches Glas“
Dr. H. Römich, Bronnbach
- 14:45 Glasverwitterung im Boden
Mechanismen und
Schadensbilder
*Dr. P. Mottner, Dr. S. Gerlach,
Bronnbach*
- 15:30 Heißes Glas – kaltes Wasser:
Experimente zu Rissmustern auf
Glasfunden
Prof. Dr. G. Eggert, Stuttgart
- 16:15 Pause
- 16:45 Römisches Glas in Köln:
Sammlungen und Forschung
Dr. F. Naumann-Steckner, Köln
- 17:00 Führungen (bitte auswählen)
-Die Glassammlung im RGM
-Die Grabung unter dem
Kölner Dom
-Die Glasrestaurierungswerkstatt
am Kölner Dom
- 19:30 Gemeinsames Abendessen
(„Kölsches Büffet“)

Freitag, 25. Juli 2003

- 9:00 Römische Gläser in der
Archäologie: Ergebnisse und
Aufgaben
Dr. M. Klein, Mainz
- 9:30 Chemische Glastypen in Antike
und Mittelalter
*Prof. Dr. K. H. Wedepohl,
Göttingen*
- 10:00 Ausgrabung - Lagerung –
Transport
Dr. S. Gerlach, Bronnbach
- 10:20 Bewertung von
Reinigungsmethoden
Dr. S. Gerlach, Bronnbach
- 10:40 Konservierung:
Materialien und Methoden
Dr. H. Römich, Bronnbach
- 11:00 Pause
- 11:30 Bewertung von
Aufbewahrungsbedingungen
Dr. P. Mottner, Bronnbach
- 12:00 Zusammenfassung und
Ausblick
Dr. H. Römich, Bronnbach
- 12:45 Diskussion
- 13:00 Abschlussbemerkung des
Projektbeirates
- 13:30 Ende der Veranstaltung

Anhang A5

Dank

Folgende Projektpartner und deren Mitarbeiter waren an diesem Vorhaben beteiligt:

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung:

Dr. Noemi Carmona, Alexandra Forst, Dr. Sandra Gerlach, Dr. Esmeralda Lopez, Gabriele Maas, Dr. Peter Mottner, Christine Müller, Katrin Nawroth, Dr. Hannelore Römich, Peter Tur, Gabriele Ulm

Landesdenkmalamt Esslingen:

Prof. Dr. Dieter Planck, Dr. C. Sebastian Sommer, Anette Lerch, Ariane Brückel-Keefer

Römisch-Germanisches Museum Köln:

Prof. Dr. Hansgerd Hellenkemper, Dr. Friederike Naumann-Steckner, Klaus Bungarten

Bei folgenden Institutionen und Ansprechpartnern bedanken wir uns für die Überlassung oder Bearbeitung von Proben, sowie die Unterstützung bei Analysen oder Sensorstudien:

Peter Meinschmidt, Frank Hoyer, Fraunhofer-Institut für Holzforschung (WKI), Braunschweig

Ursula Joos, Dr. Stefan Gerlach, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Würzburg

Dr. Peter Steppuhn, Hansestadt Lübeck, Bereich Archäologie, Lübeck

Dr. Wolfgang Gaitzsch, Rheinisches Amt für Bodendenkmalpflege, Bonn

Stephanie Gasteiger, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München

Martin Höpfner, Museen der Stadt Aschaffenburg

Ulrich Lappe, Thüringisches Landesamt für Archäologische Denkmalpflege

Dr. Thomas Warscheid, LBW Mikrobiologie in der Konservierung, Wiefelstede

Andreas Weisgerber, Zentralmagazin, Münster

Gabriele Wagner, Dresden

Dr. Susanne Sievers, Römisch-Germanische Kommission, Ingolstadt

Hartmut Kaiser, Zentrales Fundarchiv Raststatt des Archäol. Landesmuseum Baden-Württemberg

Dr. Bieler, Manfred Klemisch, Bayerisches Landesanstalt für Weinbau und Gartenbau, Veitshöchheim

Dr. Heiligmann, Archäol. Landesmuseum Baden-Württemberg, Konstanz

Peter Heinrich, Württembergisches Landesmuseum Stuttgart

Herr Kemkes, Württembergisches Landesmuseum Stuttgart

Hanspeter Ihle, Braith-Mailli-Museum, Biberach

Tanja Raeder, Museum für Ur- und Frühgeschichte, Freiburg