

ARCHÄOLOGISCHES GLAS IN FEUCHTEN BÖDEN

Die „Verbräunung“ als mikrobiell induziertes Phänomen im Abbauprozess historischer Gläser – Ein Modellversuch.

Mangan ist das zweithäufigste Schwermetall nach Eisen in der Natur und ein essentielles Element für alle Lebewesen. Es kommt in mineralischer Form hauptsächlich als II-, III-, und IV-wertiges Oxid vor. Mikroorganismen spielen bei der Genese von Manganmineralien eine bedeutende Rolle, wobei schwerlösliche IV-wertige Minerale gebildet werden [1].

Hintergrund

Historische Gläser enthalten oft einen geringen Anteil an Mangan, der entweder in Folge unreiner Rohstoffe (Buchenasche) in die Glasschmelze gelangt ist oder als „Glasmacherseife“ zur Reduktion von Eisen(II) absichtlich zugefügt wurde.

An archaischen Kalium-Calcium-Gläsern, wie sie in Mitteleuropa vom 10.-15. Jahrhundert im Gebrauch waren, können mitunter schwarze oder braune Verfärbungen als lokale Mangan- oder Eisenanreicherungen auftreten.

Diese als „Verbräunung“ bekannten Verfärbungen entstehen infolge des Auslaugungsprozesses alkalischer Glasbestandteile.

Typische Ausbildungen sind braune Punktkorrosionen, flächige schwarze Schichten innerhalb der Lamellenkorrosion oder rechtwinklig zur Oberfläche des Glases hineinwachsende schwarze Dendriten (Abb.1).

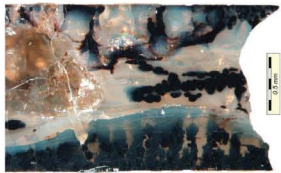


Abb.1: Glas aus dem 15. Jht. Dendriten und runde Mn-Einschlüsse

Forschungsbedarf

Auch wenn der Chemismus der dem Abbau zugrunde liegenden Prozesse gut untersucht wurde, ist weiterhin unklar, wie die strukturelle Variationsbreite der Korrosionserscheinungen archaischer Gläser, insbesondere in Bezug auf lokale Entmischungen und Glasauflösung, zustande kommt [2].

MIC

Die mikrobiell induzierte Korrosion (MIC) von anorganischen Materialien, wie Zement und Eisen, ist bereits seit einem Jahrhundert bekannt. Im Kulturgüterschutz ist das Thema für Glasmalereien in den 1990er Jahren intensiv diskutiert

worden [3]. Insbesondere Glas mit niedrigem SiO_2 -Gehalt stellt ein beliebtes Habitat für Mikroorganismen dar. Während Glasmalereien von xenotrophen Pilzen besiedelt werden können, weisen Bakterien einen höheren Wasserbedarf auf, der in Freibewitterung nicht befriedigt wird. Jedoch in wasserreichen Bodenschichten, im Übergangsbereich zwischen anoxischen zu oxischen Bedingungen, sind manganoxidierende und andere Bakterien aktiv.

Zusätzlich korrosionsfördernd wirken organische Säuren (Oxalsäure, Gluconsäure), die von nahezu allen Organismen ausgeschieden werden, mit z.T. komplexierenden Eigenschaften. Anorganische Säuren können von Sulfatoxidierern und Nitrifizierern gebildet werden (HNO_3 , HSO_4^-). In den extrapolymeren Substanzen (EPS), welche Mikroorganismen auf der Substratoberfläche produzieren, lagern sie Metabolite, gelöste Nährstoffe und auch bedeutende Mengen an Mangan und Eisen an [4].

Die meisten Bakterien, die Mangan oxidieren können, bedienen sich der chemoorganotrophen Ernährungsweise. Sie sind aerob. Einer der bestuntersuchten Organismen ist *Pseudomonas Putida* MnB1. Er kann MnO_2 auf enzymatischem Wege an seiner Zellwand anreichern.

Auch Organismen, die an der Nitrifizierung teilnehmen (*Nitrobacter*, *Nitrosomonas*) oder Actinomyceten (*Streptomyces*) sind sowohl für ihr Mn-Oxidationsvermögen, als auch für ihre zerstörerische Wirkung auf anorganische Materialien bekannt [5].

Büttelborn

Erste mikrobiologische Untersuchungen wurden an Bodenproben aus dem fränkischen Graberfeld Büttelborn (Lfd Hessen) durchgeführt. Im Grab 169, befand sich ein Becher aus Soda-Kalk-Glas mit hohem Mangangehalt.

Das anhaftende Sediment war im Kontaktbereich zum Glas flächendeckend dunkel verfärbt mit hohen Mangankonzentrationen (Abb.2). Die Proben wurden auf ein mangan- und eisenhaltigen Nährmedium ausgesetzt und mehrere Wochen inkuliert, worauf sich verschiedene Bakterienarten bildeten, welche in der Lage sind, Mangan als braune Flecken zu oxidieren. Vor dem Hintergrund erscheint es wahrscheinlich, dass chemoorganotrophe Bakterien auch einen bedeutenden Anteil an Verbräunungsphänomenen mittelalterlicher Pottasche-Gläsern haben.

Simulation

Mittels sensitiver Modellgläser, die bereits von der BAM und dem ISC zur Untersuchung chemischer Abbauprozesse verwendet wurden, ist auch eine Erforschung der Biokorrosion möglich [2]. Der Vorteil synthetischer Gläser liegt in der raschen Primärbesiedlung durch Bakterien, sowie der Vergleichbarkeit zu vergangenen Untersuchungen. Für die Kultivierung werden originale Böden gesucht, die mikroaerobes Wachstum syntropher Bakteriengesellschaften ermöglichen. Dazu werden Bodensäulen angefertigt, in die die Gläser sechs Monate in der Diffusionszone des Bodenwassers verbleiben.

Benefit

Die Befähigung der Bakterien, zur Bildung höherwertiger Manganminerale, ist für das Verständnis zum korrosionsfördernden Verhalten von Mikroorganismen besonders interessant, um adequate Reinigungsmethoden zu entwickeln. Verbräunungen an bisher untersuchten Kirchenfenstern aus der Freibewitterung weisen geringere Oxidationswerte auf, als die Werte archaischer Glasfunde [6]. Die restauratorische Behandlung beider Objektgruppen kann sich daher unterscheiden.

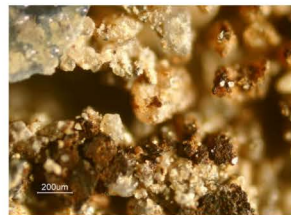


Abb.2: Bodenprobe mit Kontaktfläche zum Glas

Literatur

- [1] TEBÖ, B.M.: Geomicrobiology of manganese(II)oxidation, in: Trends in Microbiology, 13 (2005) 9.
- [2] DBU, Deutsche Bundesstiftung Umwelt: Projekt „Archaisches Glas“, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Az 15851-45, Osnabrück 2004.
- [3] DREWELLO, R.: Mikrobiell induzierte Korrosion von Silikatglas, Erlangen 1998.
- [4] KRUMBEIN, W.: Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass, in: Geom. J., 9 (1991).
- [5] DEPALMA, S.R.: Manganese oxidation by *Pseudomonas Putida*, Harvard University 1993.
- [6] DE BOURLEUF, E.V.: Étude du phénomène de brunissement de vitraux médiévaux, in: Actes du colloque, Université Paris Est 2011.

Stefan von Ende

HTW Berlin, Konservierung und Restaurierung/Grabungstechnik
Schwerpunkt Archaisch-Historisches Kulturgut
Wilhelmshofstraße 75A, D -12459 Berlin
S.G.von.Ende@Gmail.com