

MOŽNOSTI KONZERVACE A PREVENTIVNÍ OCHRANY SBÍRKOVÝCH PŘEDMĚTŮ OBSAHUJÍCÍ PYRITY

PETR KOTLÍK

Ústav chemické technologie restaurování památek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha
kotlikp@vscht.cz

Došlo 29.4.14, přepracováno 6.10.14, přijato 6.11.14.

Klíčová slova: památky, pyrit, markazit, degradace, oxidace, prevence, ochrana, nátěr

Obsah

1. Úvod
2. Péče o sulfidy železa ve sbírkách
 - 2.1. Zajištění nových nálezů v terénu
 - 2.2. Ošetření staršího materiálu ze sbírek
3. Preventivní ochrana před poškozením degradačními procesy
 - 3.1. Ochranné a zpevňující nátěry
 - 3.2. Pasivace povrchu
 - 3.3. Úprava prostředí
4. Závěr

1. Úvod

Sulfidy železa (hlavně pyrit a markazit, ale např. i pyrrhotin) představují důležitou součást řady předmětů muzejních a soukromých sbírek – mineralogických i paleontologických. V redukčních podmínkách, chudých na kyslík, avšak bohatých na organické materiály (ty mohou obsahovat až cca 0,5 % síry), v nichž obecně tyto sulfidy většinou vznikaly, jsou to látky chemicky stálé. Bohužel podmínky uložení či vystavení diskutovaných materiálů ve sbírkách (depozitářích i výstavních prostorech) se značně liší od podmínek, jimž byly vystaveny v přírodě, či dokonce v době vzniku¹. To je příčinou toho, že během delšího uchovávání tyto nestabilní materiály zpravidla postupně podléhají degradaci („nemoci pyritu“). Ta vede často ke vzniku produktů s větším objemem než původní pyrit, látek silně kyselého charakteru, ke změně barvy (ztrátě charakteristického lesku) i tvaru původního objektu²⁻⁴. Konečným (a samozřejmě nežádoucím) stavem bývá úplný rozpad sbírkového předmětu. Obvykle je tato degradace vysvětlována oxidací původních sulfidů. Mechanismus degradace je dosti komplikovaný a není dosud do detailu objasněn, i když obecně oxidační procesy převažují.

V degradačních produktech lze podle složení původního materiálu a podmínek, jimž byl vystaven, najít síran železnatý i železitý, velice často určité množství kyseliny sírové (pokud nemá možnost reagovat s některou složkou původního materiálu, obalu apod.; proces byl dříve někdy nazýván vitriolizací), někdy hydroxid železitý nebo oxid železitý v různém stupni hydratace (např. hematit, limonit), v některých případech volnou síru^{3,5-8}. Jedná se o děj silně exotermní. Existují názory, že může vyvolávat požáry a výbuchy v uhelných dolech, kde jsou sulfidy železa součástí horniny⁸.

Rychlost oxidace i složení produktů závisí na několika základních faktorech. Především na přítomnosti plynného kyslíku a vody (bylo zjištěno, že kyslík v síranech pochází z vody a ne z plynného prostředí⁹), dále na teplotě a pH prostředí^{4,10,11}, z fyzikálních faktorů má velký vliv velikost „reakční plochy“ – tedy velikost krystalů (zrn) i defekty v krystalické struktuře^{2,7,12}. Z výsledků některých prací¹³ se zdá, že vliv plynného kyslíku je významnější než vliv samotné vlhkosti. Někteří autoři zdůrazňují elektrochemický mechanismus oxidace (např.¹⁴⁻¹⁷). Většina prací se shoduje v tom, že významný vliv na oxidaci pyritů mají bakterie (především chemolitoautotrofní acidofilní bakterie rodu *Thiobacillus thiooxidans* a *Thiobacillus ferrooxidans*) (např.^{7,18-21}), které mohou výrazně přispívat především k oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} (cit.⁷). Oxidaci sulfidů v mineralogických či paleontologických nálezech v přírodních podmínkách ovlivňuje i složení a struktura okolní půdy, její schopnost propouštět vodu a plyny, případně ovlivňovat pH. Naopak ve sbírkách mohou jejich stabilitu vedle kvality prostředí ovlivnit látky (např. organické kyseliny) uvolňující se z dřevěných úložných skříní apod.

Podstatný vliv mají také přítomné soli s hygroscopickými vlastnostmi (především sodné soli – chlorid, dusičnan, uhličitán apod.), které podporují absorpci vody i při nízkých hodnotách relativní vlhkosti prostředí. Mohou být přítomny již v původních nálezech nebo jimi mohou být předměty kontaminovány dodatečně^{2,22} – při manipulaci, nevhodným ošetřením atd.

Z uvedeného je zřejmé, že lze jen obtížně předpokládat nalezení jednoduchého a vždy účinného postupu, jak degradaci sulfidů železa omezit, či dokonce zastavit. A to ani v prostředí sbírek, kde je možno do značné míry upravovat okolní podmínky tak, aby pro oxidaci „pyritů“ byly co nejméně příznivé, a tím méně v podmínkách přírodních. Snaha o uchovávání již existujících paleontologických nebo mineralogických sbírek obsahujících exponáty, kde sulfidy železa tvoří podstatnou část, i nových nálezů proto vyvolává potřebu se možnou ochranou těchto materiálů zabývat.

2. Péče o sulfidy železa ve sbírkách

Postupy péče o artefakty obsahující sulfidy železa můžeme rozdělit do dvou základních skupin – na ochranu čerstvých nálezů a na ochranu (pasivaci) předmětů již delší dobu umístěných ve sbírkách. V obou případech bude snaha zaměřena na omezení vlivu prostředí (především kyslíku a vody a přítomných bakterií) a na pasivaci (resp. ochranu) povrchu předmětů před dalším poškozením. Pro dlouhodobé zachování předmětů obsahujících pyritu bude důležité i odstraňování korozních produktů, které mohou další degradační procesy podporovat a zároveň mohou do značné míry měnit vzhled předmětů.

2.1. Zajištění nových nálezů v terénu

Základní zásady pro zajištění nových nálezů citlivých na vlhkost a přítomnost kyslíku, vycházející z praktických zkušeností, shrnují Brunton a spol.²³ Upozorňují především na nutnost uložení nálezů v podmínkách s nízkou relativní vlhkostí – doporučují co nejrychlejší uzavření v plastových obalech s vhodným vysoušedlem kondicionovaným na nízkou hodnotu RH. Uvádějí, že relativní vlhkost vzduchu pod 50 % bývá dostatečně bezpečná i pro dlouhodobé uchování většiny pyritických minerálů citlivých k oxidaci. Konstatují rovněž, že u některých minerálů včetně některých sulfidů (aniž by uváděli konkrétní druhy) se může objevovat kombinovaný vliv kyslíku a světla na jejich oxidaci, proto doporučují v těchto případech ukládání bez přístupu světla. Snižování relativní vlhkosti prostředí někdy naráží na problémy uchování předmětů, obsahujících vedle pyritů i zbytky organických látek nebo jíly. Jejich přesušení může vést k rychlému poškození nalezeného objektu². V takových případech je třeba volit kompromisní hodnotu vlhkosti prostředí, v němž jsou uloženy.

Účinnou ochranou by samozřejmě bylo i snížení obsahu kyslíku v „okolí“ nalezeného předmětu, toho je však možno dosáhnout podstatně obtížněji, než je tomu v případě vlhkosti.

2.2. Ošetření staršího materiálu ze sbírek

Čistění

Prvním krokem ochrany starších objektů obsahujících sulfidy železa bývá odstranění korozních produktů, případně dřívějších ochranných laků (nátěrů) nebo nebezpečných solí. To je velice důležité, protože většina korozních produktů není inertní, ale spolu s hygroskopickými solemi podporují další oxidační procesy dokonce i při relativně nízkých hodnotách vlhkosti vzduchu^{2,24}. Navíc kolísání vlhkosti vyvolává i objemové změny některých přítomných solí včetně různých forem síranů železa²⁵. Postup čistění samozřejmě závisí na stavu povrchu čistěného objektu. U dostatečně soudržných materiálů je možné použít mechanické postupy – čistění jemným kartáčkem, šetrné oškrabání²⁶ nebo účinnější mikropískování (microabrasion) jemně drčeným hydrogenuhlíčanem sodným nebo jiným abrazivem s přiměřenou tvrdostí (drčený korek, skleněný

prášek, polymerní granule apod.^{24,25,28–30}. Výhodné samozřejmě je použití látek neutralizujících vzniklé kyselé sloučeniny (především kyselinu sírovou, která napadá nejen vlastní objekt, ale i materiál obalů, podložky, popisných štítků atd.). To velice dobře splňuje právě zmíněný hydrogenuhlíčan sodný. Je vhodné vyhnout se vlhkým postupům, protože zvýšená vlhkost oxidační děje sulfidů železa podporuje.

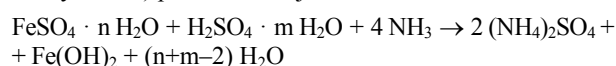
Rozpouštění degradačních produktů v HCl

Nejstarší z chemických metod, která byla dříve používána pro odstranění degradačních produktů sulfidů železa, vycházela z poznatku, že jsou (na rozdíl od původních solí) rozpustné v koncentrované kyselině chlorovodíkové²⁷. Gordon³¹ např. doporučuje ponoření objektů obsahujících pyrit nebo markazit na dobu cca 10 až 15 min do koncentrované bezbarvé kyseliny chlorovodíkové. Obarvení kapaliny ukazuje na probíhající reakci degradačních produktů obsahujících železo s kyselinou. Kyselina se opakovaně vyměňuje za novou, „čistou“, dokud se její obarvení nezastaví, tzn., dokud jsou na povrchu sulfidů rozpustné soli železa, jež s ní mohou reagovat. Po důkladném omytí vodou byl podle autora čistěný objekt opakovaným ponořováním do etheru zbaven zbytků kyseliny i vody. Na rozdíl od pouhého rozpouštění solí železa omýváním vodou, při použití silné kyseliny vzniká podstatně méně zásaditých solí, které jsou hygroskopické a mohou vlivem kolísání vlhkosti prostředí vážně poškozovat původní materiál³¹. Tato metoda není samozřejmě použitelná pro pyritizované fosilie obsahující uhličitánové součásti²². Ani v případech ostatních sulfidů však není dnes použití silné minerální kyseliny pro nebezpečí zavlečení chloridových aniontů doporučováno³².

Neutralizace degradačních produktů

Použití amoniaku

Jak bylo uvedeno výše, velmi nebezpečné jsou kyselé sloučeniny vznikající při oxidačních procesech sulfidů železa – především kyselina sírová. Tato velice silná anorganická kyselina chemicky napadá řadu přítomných složek. Je hygroskopická (obdobně jako některé její soli), což zvyšuje citlivost napadeného objektu k vodě i při relativně nízké vlhkosti prostředí. Její odpaření je v důsledku nízkého parciálního tlaku zanedbatelné. Řada konzervačních kroků sulfidů železa je proto zaměřena na její neutralizaci. Jednou z možností je ošetření napadených sulfidů amoniakem. Metoda spočívá v reakci amoniaku s produkty oxidace pyritu (zejména kyselinou sírovou a hydratovanými sírany železa) podle následující rovnice²³:



Vodný roztok amoniaku byl používán už ve 30. letech minulého století v Natural History Museum v Londýně. Po určité době ponoření byly ošetřované, neutralizované předměty důkladně opláchnuty vodou a sušeny – nejprve máčením v bezvodém alkoholu a poté zahříváním na teplotu nepřesahující 70 °C po dobu 2 hodin. Po kontrole kyselosti

byly případně hydratované oxidy železa odstraněny mechanicky³³.

Nevýhodou tohoto postupu je velké množství vody, se kterým přijde ošetřovaný objekt do kontaktu. Pokud není neutralizovaný objekt následně dostatečně rychle a účinně ošetřen, zvyšuje se riziko dalších oxidačních dějů. Roste i nebezpečí objemových změn hygroskopických složek původního předmětu (např. jílu) nebo degradačních produktů.

Určité zlepšení poskytuje neutralizace plynným amoniakem – předmět se v tomto případě umístí nad vodný roztok, ze kterého se plynný amoniak uvolňuje^{33,34}. Kontakt ošetřovaného předmětu s vodou je při tomto postupu menší. Hodnoty RH i v takovémto prostředí však mohou dosahovat až 70 %, a proto nebezpečí oxidačních procesů je omezeno jen do určité míry. Zároveň nelze vyloučit riziko kondenzace vody v jemných prasklinách částečně degradovaného materiálu jako důsledek hygroskopických vlastností produktů oxidace, což může vést ke zvětšování jejich objemu a dále až k celkové mechanické destrukci předmětu.

Toto riziko je možno dále snížit kombinací vodného roztoku amoniaku a vhodné hygroskopické látky (humektantu). Jejím přídavkem se sníží parciální tlak vodní páry v systému a nebezpečí kondenzace vody např. v prasklinách ošetřovaných předmětů se zmenší. Hodnota požadované relativní vlhkosti obvykle vychází ze zkušenosti – za přijatelnou bývá považována vlhkost přibližně 50 % (viz výše). Vhodné látky tohoto typu by měly kromě schopnosti dostatečného snížení parciálního tlaku vodní páry mít vysokou hygroskopicitu a nízkou viskozitu. Jako humektant mohou sloužit glycerol, některé druhy glykolů včetně polyethylenglykolu apod. Jeho přídavek snižuje RH až na 30 % (cit.^{4,24–26,35}).

Dalším zlepšením je použití suchého plynného amoniaku. Aby byl vliv vlhkosti maximálně omezen, je však zároveň vhodné ošetřovat dostatečně vysušený vzorek a nízkou vlhkost v jeho okolí udržovat v průběhu celé neutralizace i po ní (před další úpravou např. provedením ochranného nátěru). To samozřejmě celý proces neutralizace komplikuje a prodražuje. Ošetření plynným amoniakem je podle zkušeností z praxe účinné především pro neutralizaci povrchových vrstev, nezaručuje však ve všech případech neutralizaci kyselých látek v porézním systému uvnitř ošetřovaného materiálu²⁸.

Irving^{25,36} upozorňuje také na možné nebezpečí reakce amoniaku s některými minerály doprovázejícími pyrit, které by mohly vést mimo jiné i ke změně barvy objektu vyvolané vznikem barevných komplexů koordinačních sloučenin přechodových kovů.

Vedle amoniaku bylo uvažováno i o použití jiných neutralizačních látek bazického charakteru, např. organických aminů. Byl zkoušen např. roztok morfolinu v methy-lalkoholu (konc. 5 %). Jeho účinnost je však ve srovnání s plynným amoniakem menší a naopak riziko poškození zdraví větší. Jeho používání se nerozšířilo^{28,37}.

Použití ethanolamin thioglykolátu (ETG)

Od 80. let minulého století se postupně rozšiřovala metoda využívající kombinovaný efekt neutralizace kyselých složek degradačních produktů a zároveň rozpouštění

vzniklých solí železa, a to v bezvodém prostředí. Tuto možnost nabízí kombinace ethanolaminu a thio-glykolu^{4,29,38}. Komerčně dodávaný ethanolamin thioglykolát je rozpustný v bezvodém ethanolu nebo isopropanolu (používá se koncentrace 2–5 %). Při ponoření ošetřovaného objektu do tohoto roztoku na dobu několika hodin dochází k převádění rozpustných i nerozpustných degradačních produktů obsahujících železo do rozpustného purpurového komplexu thioglykolátu železa (mechanismus byl popsán v práci³⁹) a zároveň k neutralizaci kyselých látek. Průběh vzniku komplexu je možno kontrolovat barevnou změnou roztoku. Obvykle je nutno zásah po dokonalém opláchnutí předmětu a výměně neutralizačního roztoku několikrát opakovat. V případě, že by ponořování ošetřovaného předmětu bylo rizikové (špatný stav předmětu), je možné použít pasty, v níž je aktivní roztok zahuštěn vhodnou látkou. Cornish a Doyle²⁹ např. uvádějí jako vhodný materiál mletý sepiolit („mořská pěna“). Touto pastou se pokryje povrch ošetřovaného předmětu a ponechá několik hodin působit (překrytý polymerní folií, omezující odpařování těkavých složek). Vznikající rozpustné komplexy jsou kapilárními silami transportovány do pomalu vysychající pasty. Po vyschnutí se pasta odstraní štětcem nebo opakovaným oplachováním ethanolem nebo isopropanolem. Uvedený postup není tak účinný, jako přímé ponoření do roztoku, je však k ošetřovanému předmětu šetrnější.

3. Preventivní ochrana před poškozením degradačními procesy

Výše popsanými postupy lze sbírkové předměty obsahující pyrit zbavit degradačních produktů a neutralizovat degradačními pochody vzniklé kyselé sloučeniny. Nejedná se však o preventivní ochranu. Nejsou-li ošetřené předměty chráněny před dalším působením kyslíku, vody, bakterií apod., dříve či později se objeví korozní pochody znovu. Proto byly v minulosti (a jsou i dnes) hledány způsoby, jak působení vnějších podmínek na předměty obsahující sulfidy železa omezit. Vedle úpravy prostředí v depozitárních a výstavních prostorech je snaha o pasivaci povrchu či inhibici degradačních reakcí a především o vytvoření bariéry chránící povrch předmětu před kontaktem s vlhkostí, kyslíkem apod.

3.1. Ochranné a zpevňující nátěry

Již od konce 19. století se objevují snahy o použití vhodných látek, které by vytvořily na povrchu předmětů obsahujících pyritu bezbarvou transparentní vrstvu, bránící kontaktu sulfidů železa s okolním prostředím, hlavně s vodou či vodní párou a kyslíkem. Bather ve své práci²⁷ z roku 1908 uvádí použití šelaku nebo směsi kopálové pryskyřice a parafinu (rozpuštěných v benzínu nebo tetrachlormethanu) jako možnou ochranu před působením okolního prostředí. Další jím uváděná varianta je zaponový lak (roztok nitrocelulosa v amylacetátu). Při použí-

tí zmíněných prostředků je možno předpokládat určitý ochranný účinek vyvolaný povrchovým filmem, který vznikl po odpaření rozpouštědel. Prakticky pouze zpevnění však mohlo být dosahováno použitím dalšího prostředku – vodního skla (křemičitanu draselného), které není schopno na povrchu předmětu souvislý film vytvořit. Je však silně alkalické a může tedy po určitou dobu blokovat kyselé produkty oxidace pyritů a tím zpomalovat degradační procesy. Lze je tedy řadit spíše k pasivačním činidlům (viz dále). Pro depozitární účely bylo doporučováno rovněž ponoření vysušeného předmětu do roztaveného parafinu. Newman¹⁰, Bather²⁷, Howie⁴⁰ a Collinson⁴¹ citují starší práce, doporučující uložení fosilií obsahujících pyrity do minerálního nebo silikonového oleje, glycerolu nebo lněného oleje. Zároveň správně upozorňují na tendenci glycerolu absorbovat vodu, před níž má lázeň pyritické objekty naopak chránit. Zanedbatelné nejsou ani obtíže při čištění předmětů po každém vyjmutí z lázně. Citovaní autoři označují ukládání v uvedených lázních jako nevhodné.

Přehled některých přírodních látek použitelných pro ochranu pyritizovaných fosilií lze nalézt i v práci, kterou publikoval Radley²². Kromě již zmíněného kopálového nebo nitrocelulosového laku a parafinu uvádí i další, „běžný“ lak, blíže neurčeného složení, vorvaňovinu, želatínu nebo klíž a některé další látky (celuloid rozpuštěný v amylacetátu apod.). U žádného prostředku není konstatován jednoznačně ochranný účinek bez vedlejších důsledků na vzhled apod. (bělání, lepivost povrchové vrstvy atd.). Použití šelaku a vosku zmiňuje Howie⁴⁰.

S rozvojem polymerní chemie byly od poloviny minulého století tyto nepříliš účinné nátěry vytěsňovány laky ze syntetických polymerů – první zmínky jsou o fenolformaldehydové pryskyřici a roztocích polyvinylacetátu (v toluenu nebo acetonu)⁸. Howie²⁸ dokonce doporučuje použití vodní polyvinylacetátové disperze – v případě, kdy bude dále křehký fosilní objekt podroben proceduře vymývání vodorozpuštěných solí. Předpokládá, že tak vznikne na povrchu propustný a při tom dostatečně zpevňující film. Při citlivosti běžných polyvinylacetátových disperzí vůči vodě je však otázka, jak dlouhou životnost takový film ponořený do vody bude mít.

Postupně se stále více uplatňovaly vlhkosti odolnější polymery. Největší oblibu získaly komerční produkty obsahující polybutylmethakrylát a polyvinylbutyral, později polyakryláty prakticky zcela převážily^{2,8,29,33,40,42,44}. Akrylátové kopolymery doporučuje i Clouter³⁴, konkrétně blíže nespecifikované laky firmy Ronseal nebo produkt Paraloid (bez podrobnější informace o typu, ale s největší pravděpodobností typ B72, který je v praxi muzeí velice rozšířený). Polyvinylacetát označuje naopak pro uvedený účel jako nevhodný, neboť podle něho komerční produkty obsahují příměsi, jež mohou být pro fosilie nebezpečné.

Vedle pouhého ponoření nebo nátěru jsou zkoušeny a doporučovány i impregnace za sníženého tlaku, které dovolují hlubší průnik impregnační látky do struktury předmětu⁴⁰.

Požadavky na dobrý ochranný film později shrnují Costagliola a spol.⁴⁴. Podle nich by měl být transparentní,

reverzibilní (tzn. odstranitelný i po dostatečně dlouhé době) a chemicky stabilní. Nesmí reagovat s ošetřovaným materiálem, s kyslíkem, s vodou, měl by být odolný světlu – tedy především UV záření. Velice důležitá je hlavně dostatečně nízká propustnost pro vodní páru a kyslík. V uvedené práci autoři testovali už zmíněný akrylátový kopolymer Paraloid B72 (kopolymer methylakrylát/ethylmethakrylát), fluorovaný elastomer (směs dvou kopolymerů hexafluoropropylen/vinylidenfluorid s různými poměry monomerů) a silikonový lak Dri-Sil (polydimethylsiloxan). Všechny látky byly aplikované ve formě zředěných roztoků v organických rozpouštědlech. Vzorky pyritu ošetřené nátěry uvedených polymerů byly podrobeny urychlenému stárnutí v prostředí střídající se vlhkosti a teploty a působení UV záření. Autoři sledovali vliv uvedených vnějších podmínek na barvu samotného povrchového filmu i na jeho ochranný účinek (daný především malou propustností pro kyslík a vodní páru). Nejhorší ochranný účinek byl zjištěn u silikonového laku. Jevil se jako málo odolný UV záření (žloutnul) a neměl dostatečnou nepropustnost pro vodu. Navíc měl tendenci k odlupování od povrchu pyritu. Lepší výsledky byly zjištěny u akrylátového a fluorovaných kopolymerů. Autoři vyhodnotili jako nejúspěšnější ze zkoumaných látek směs dvou fluorovaných kopolymerů, avšak ani v tomto případě nebyl ochranný účinek po provedeném urychleném stárnutí absolutní. Propustnost filmů pro vodu byla zvýšena i vznikem jemných prasklin v polymerní vrstvě v průběhu umělého stárnutí, jak ukázaly mikrosnímky vzorků.

Je zřejmé, že polymerní nátěry na povrchu pyritických objektů – mineralogických i paleontologických – mohou tvořit účinnou bariéru omezující přístup kyslíku a vody a tím potlačovat oxidační reakce objekt poškozující. Dostatečně účinné však mohou být pouze filmy s minimální propustností pro plyny včetně vodní páry. Je zřejmé, že tomuto účelu nemohou sloužit látky, které nejsou schopny souvislý film vytvořit nebo zachovat jeho nepropustnost po dostatečně dlouhou dobu. Propustnost pro plyny závisí kromě chemického složení použitého polymeru hlavně na tloušťce filmu a jeho případné objemové kontrakci při vysychání (téměř výlučně jsou používány roztoky vysokomolekulárních polymerů). Pro dlouhodobou účinnost je rovněž významná odolnost použité látky proti vlivu vnějších podmínek. V polymerních filmech, které jsou málo odolné např. UV záření, kyslíku, citlivé na obsah vlhkosti apod., snadno vznikají drobné praskliny, jež propustnost zvyšují. Je rovněž známo, že v některých polymerech vzniká jemná síť prasklin např. i jsou-li vystaveny parám „vhodných“ rozpouštědel.

Požadavek na dostatečnou tloušťku ochranného filmu, zajišťující potřebnou nepropustnost je v protikladu k jeho estetickému působení. Silnější filmy mohou výrazně změnit vzhled ošetřených vzorků (zaoblováním hran, vyplňováním prohlubní, vznikem nepřírozeného lesku apod.). Je vhodnější používat méně koncentrované a tedy méně viskózní roztoky ve více vrstvách. Nízká viskozita podporuje rovněž schopnost látky pronikat do jemných prasklin, štěrbin apod. Nadměrný lesk je možno zmírnit přidáním mato-

vacích aditiv, jejich přísadů může ovšem v některých případech propustnost pro plyny zvýšit. Aplikace nátěrem nemusí být vždy dostatečně účinná (především u předmětů s velmi členitým povrchem), účinnější je ponoření, nejlépe za současného snížení tlaku nad hladinou⁴⁵. Použití vodných disperzí není pro ochranu pyritických předmětů z pochopitelných důvodů vhodné. Ošetřovaný předmět v tomto případě vystavujeme nežádoucímu kontaktu s vodou a navíc, filmy vzniklé z polymerních disperzí obsahují značné množství pomocných látek (surfaktantů apod.), které jejich propustnost pro vodní páru významně zvyšují.

Obvyklým požadavkem na materiál ochranných filmů je, jak již bylo řečeno, jejich pozdější možná odstranitelnost. Ta souvisí s dlouhodobou rozpustností polymeru. Z toho důvodu pro tento účel nejsou vhodné síťující polymery – např. epoxidové nebo polyesterové pryskyřice, polyisokyanátové polymery apod., i přesto, že některé mohou tvořit dlouhodobě stabilní filmy s malou propustností pro plyny včetně vodní páry.

3.2. Pasivace povrchu

Pasivace fyzikální

Bylo již dříve uvedeno, že v některých případech mají podíl na oxidačních reakcích pyritů i elektrochemické procesy. Proto se v literatuře objevil návrh zvláštního zacházení s vybranými typy pyritů – obsahujícími zvýšené množství uhlíku, jenž podporuje vodivost, a jehož přítomnost vytváří pro elektrochemické procesy příznivé podmínky. Předpokládá se, že v tomto případě hraje voda ještě významnější roli než při chemických oxidačních dějích, proto Newman¹⁰ doporučuje ukládání pyritických objektů s vysokým obsahem uhlíku při co nejnižší relativní vlhkosti prostředí, nejlépe pod 30 %. Byly navrhovány i speciální metody ochrany ovlivňující toto chování. Bang¹⁴ navrhuje snížit obsah uhlíku v pyritickém materiálu spálením pomocí plasmu (plasma-ashing). Dokládá, že se tím výrazně potlačí možnost elektrochemických procesů podporujících oxidaci. Metoda zatím nenašla širší uplatnění, také i proto, že takto ošetřený materiál zkréhne (byly tak upravovány především paleontologické nálezy – velrybí kosti) a vyžaduje dodatečné zpevnění¹⁰.

Bang¹⁴ navrhuje i katodickou ochranu pyritických objektů umístěním v proudě elektronů, Lalvani a Shami⁴⁶ doporučují přísadu malého množství mědi nebo stříbra (tedy kovových kationtů s redox potenciálem menším než u železa) k pyritickým kalům, který vyvolá pasivaci povrchu vůči elektrochemickým dějům vedoucím k oxidačnímu poškození původního materiálu.

Pasivace chemická

Araújo a spol.⁴⁷ studovali chemickou inhibici oxidačních procesů po umístění objektů obsahujících sulfáty železa v parách 2-isopropyl-5-methyl-1,4-benzochinonu (jedna z těkavých složek přírodního oleje z rostliny Černucha setá – *Nigella sativa*). Účinek této látky roste s časem, autoři proto usuzují, že její inhibiční účinnost je podmíněna urči-

tým stupněm oxidace.

Byla ověřována inhibiční účinnost některých dalších organických látek – např. diethylentriaminu a amylxantátu draselného – samotných i ve směsi⁴⁸ nebo triethylentetraaminu⁴⁹. Byly používány různé koncentrované vodné roztoky zkoumaných látek, kterými byl drcený pyritický materiál pasivován. Sledované látky vesměs oxidaci sulfidů potlačovaly. Autoři předpokládají, že ovlivňují elektrochemické chování povrchu pyritu ve vodném prostředí, anodickou i katodickou reakci.

Pasivací pyritů se zabývají ve velké míře práce zaměřené na potlačení kyselosti důlních a skalních vod, která je důsledkem oxidace pyritů v horninách, jež jsou s protékající vodou v kontaktu. V tomto případě není prvotním cílem zachování pyritických minerálů, ale potlačení vzniku a uvolňování kyselých látek snižujících nežádoucím způsobem hodnotu pH těchto vod. S přítomností vody je samozřejmě za těchto podmínek (na rozdíl od muzejních depozitářů apod.) třeba počítat. Předpokládá se tedy většinou aplikace aktivních látek ve vodném prostředí. Bohužel pro prostředí depozitářů sbírek a výstavní prostory, kde se snažíme naopak kontakt s vodou maximálně omezit, jsou uvedené postupy málo nadějně. Navíc není zřejmé, jak dlouhá bude životnost zde úspěšných metod.

Elsetinowa a spol.⁵⁰ ověřovali v obdobných podmínkách (důlní či skalní vody) účinnost uhlovodíkových sloučenin s dlouhými řetězci, které jsou nositeli hydrofobních vlastností. Předpokládají, že pokrytím částic pyritu vznikne bariéra bránící kontaktu ošetřeného povrchu s vodou. Autoři se chtěli vyhnout použití rozpouštědel, proto nanášeli uhlovodíky (ve vodě jen nepatrně rozpustné) mícháním vodné suspenze drceného pyritu a testovaného uhlovodíku. Zjistili, že uhlovodíky se dvěma dlouhými řetězci (two-tail lipids) potlačily oxidaci o cca 80 %, uhlovodík s jedním uhlíkatým řetězcem (kyselina stearová) účinný nebyl.

Nowak a spol.⁵¹ zkoumali možnost inhibice oxidační reakce účinkem povrchové aktivních látek nebo látek surfaktantům blízkých – laurylsíranu sodného (SDS), oleátu sodného (NaOL), *n*-oktanolu (*n*-OA), kvarterní amoniové soli dodecyltrimethylammonium chloridu (DTACl), 2-merkaptobenzthiazolu (MBT) a bis(2-etylhexyl) fosfátu (D2EHP). Všechny látky byly aplikovány ve formě vodných roztoků. Největší stupeň adsorpce na povrch a největší pasivační účinek byl zjištěn u MBT, NaOL a D2EHP. Autoři na základě svých měření konstatují, že uvedené tři látky mohou být pro inhibici oxidační reakce pyritů úspěšně použity.

Nyavor a Egiebor⁵² navrhuji pasivaci povrchu sulfidů železa fosfátováním, která podle jejich výsledků při urychleném testu (v prostředí peroxidu vodíku) rychlost oxidace také významně redukuje.

Pasivací povrchu pyritu se zabývá také práce Belzileho a spol.⁷ Porovnává pasivační účinek acetylacetonu a vodných roztoků huminové kyseliny, lignosulfonátu amonného, kyseliny šťavelové nebo křemičitanu sodného. Konstatuje, že ve všech případech rychlost oxidace v urychleném testu (v prostředí H₂O₂) poklesla, nejvíce

v případě kyseliny šťavelové. Její nevýhodou však je nutná vyšší teplota aplikace (65 °C) a toxický charakter. Zajímavé je, že účinek pasivace jednotlivých zkoumaných látek byl u dvou různých použitých typů pyritů odlišný.

3.3. Úprava prostředí

Vedle ochranných nátěrů a pasivace povrchu je možné omezit působení vnějších podmínek na pyritické minerály či paleontologické nálezy také úpravou prostředí, v němž jsou uloženy. Nejjednodušší ochranou tohoto typu je ukládání v sáčcích zhotovených z vhodné polymerní folie (často vícevrstvé) s nízkou propustností pro kyslík a vodu⁵³. Malou propustností pro kyslík vyniká z běžných polymerů především polyvinylalkohol, pro svou rozpustnost ve vodě bývá používán v kombinaci s jinými polymery ve vrstvených foliích. Množství kyslíku nebo vody uvnitř sáčků je možno udržovat na nízké hodnotě i vložením vhodných sorbujících materiálů⁵⁴. Problémem může být opětovné uzavírání sáčků např. v případě manipulace s předmětem. Vhodnější jsou proto plastové boxy s těsnícím víkem. Nízkou koncentraci vody a kyslíku lze opět zajistit vloženými absorberů⁴⁰. Boxy jsou rovněž lépe skladovatelné a účinněji chrání uložený předmět při manipulaci. Existuje samozřejmě rovněž možnost upravovat obsah vody a kyslíku ve větších objemech – ve speciálně konstruovaných či těsněných úložných skříních⁵⁵. Omezení oxidačních reakcí sulfidů železa lze dosáhnout i uložením v dusíkové atmosféře^{56,57}, např. ve výše zmíněných obalech či boxech. S rostoucím objemem úložných prostor ovšem rostou náklady na udržení potřebného mikroklimatu.

Samostatnou otázkou je omezení existence bakterií, podílejících se na degradačních procesech pyritu, markazitu atd. Vedle snížení množství kyslíku a vlhkosti (viz výše) někteří autoři navrhuji i aplikaci vhodných baktericidních prostředků. Howie⁴⁰ např. zmiňuje možnost potlačení existence bakterií uložením objektu v parách chlorovaného derivátu kresolu. Baktericidní účinky má i dříve zmíněná kvarterní amonná sůl, u níž byl předpokládán i určitý pasivační účinek.

4. Závěr

Stabilita pyritických materiálů v mineralogických nebo paleontologických sbírkách je dlouhodobým problémem správců sbírek. Oxidační a další reakce probíhající v přítomnosti kyslíku a vody, podporované některými dalšími vlivy, způsobují vážná poškození, která nezřídka vedou k úplnému zničení často jedinečných nálezů. Snaha o ochranu uvedených materiálů před tímto typem poškození se objevovala již koncem 19. století. Prohlubováním znalostí o průběhu chemických reakcí vedoucích k přeměně sulfidů se postupně vyvíjely i postupy a materiály, jež mohou tento problém pomoci řešit. Podstatný význam má samozřejmě prevence – úprava prostředí, ve kterém jsou pyritické předměty uchovávány (nízký obsah vlhkosti a zejména kyslíku). Pro starší předměty jsou důle-

žití i postupy a materiály, které umožní zbavit je degradačních produktů a preventivně zlepšit jejich odolnost do budoucna. Přes dílčí úspěchy však dosud neexistuje spolehlivý a vždy účinný proces ochrany. Proto se v současnosti věnuje výzkumu v této oblasti řada pracovišť u nás i v zahraničí.

Práce vznikla s podporou projektu Metodika preventivní i akutní konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů v programu NAKI financovaného MK ČR.

LITERATURA

1. Raiswell R., Canfield D. E.: *Am. J. Sci.* 298, 219 (1998).
2. Howie F. M. P.: *Newsl. Geol. Curators Group* 1, 497 (1977).
3. Czerewko M. A., Cripps J. C., Reid J. M., Duffell C. G.: *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 36, 331 (2003).
4. Larkin N. R.: *NatSCA News* 21, 35 (2011).
5. Watzlaf G. R., Hammack R. W.: *Proceedings of The West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, April 25-26, 1989.* (bez editora) str. 18. Viz. <http://wvmdtaskforce.com/proceedings/90/90HAM/90HAM.HTM>. Staženo 22. 4. 2014.
6. Blount A. M.: *Collect. Forum* 9, 1 (1993).
7. Belzile N., Maki S., Chen Y., Goldsack D.: *Sci. Total Environ.* 196, 177 (1997).
8. Howie F. M. P.: *Newsl. Geol. Curators Group* 1, 457 (1977).
9. Duncan S. J.: *Conservation Research Laboratory Report.* The British Museum, London 1986.
10. Newman A.: *Geolog. Curator* 6, 363 (1998).
11. Smith E. E., Shumate K. S.: *Sulphite to sulphate Reaction Mechanism.* Research Series, Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio 1970.
12. Khawaja I. U.: *Special Report No. 9.* Indiana Geological Survey, Bloomington 1975.
13. Novák M., Kotlík P.: *International Conference Cultural Heritage Conservation Science & Sustainable Development, Paříž, 22. – 25. října 2013.* Sborník abstraktů (bez editora), poster No. 20.
14. Bang B. S.: *Preprints of XIII Congress Surface treatment: Cleaning, Stabilization and Coatings, Copenhagen.* (Kejser U. B. ed.), IIC Nordic Group, Danish Section, Copenhagen, str. 65, 1994.
15. Holmes P. R., Crundwell F. K.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 263 (2000).
16. Rimstidt D. J., Vaughan D. J.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 873 (2003).
17. Chernyshova I. V.: *Russ. J. Electrochem.* 40 (69), 82 (2004).
18. Booth G. H., Sefton G. V.: *Nature* 226, 185 (1970).
19. Sasaki K., Tsunekawa M., Ohtsuka T., Konno H.: *Colloids Surf., A* 133, 269 (1998).

20. Hao J., Cleveland C., Lim E., Strongin D. R., Schoonen M. A. A.: *Geochem. Trans.* 7, 8 (2006).
21. Urík M., Littera P., Mikušová P.: *Chem. Listy* 107, 292 (2013).
22. Radley E. G.: *The Naturalist* 1929, 143.
23. Brunton C. H. C., Besterman T. P., Cooper J. A. (ed.). *Guidelines for the Curation of Geological Materials*. Geological Society, London 1985.
24. Waller R.: *Preprints of 8th Triennial Meeting, Sydney, 6-11 September, 1987*. (bez editora), str. 623, ICOM Committee for Conservation 1987.
25. Irving J.: *Natur. Sci. Conserv. Gr. Newsletter* 17, 18 (2001).
26. Birker I., Kaylor J.: *Proceedings of The 1985 Workshop on Care and Maintenance of Natural History Collections, Toronto 1985*. (Waddington J., Rudkin D. M. ed.), str. 21. The Royal Ontario Museum, Toronto 1986.
27. Bather F. A.: *Mus. J.* 8, 76 (1908).
28. Howie F. M. P.: *Newsl. Geol. Curators Group* 2, 269 (1979).
29. Cornish L., Doyle A.: *Palaeontology* 27, 421 (1984).
30. Andrew K. J.: *J. Can. Assoc. Conserv.* 24, 3 (1999).
31. Gordon S. G.: *Am. Mineral.* 32, 589 (1947).
32. King R. J.: *J. Russell Soc.* 1, 54 (1983).
33. Bannister F. A.: *Mus. J.* 33, 72 (1933).
34. Clouter F.: *The trouble with Pyrite 2011*. Viz. <http://www.sheppeyfossils.com/pages/pdf/the%20trouble%20with%20pyrite2.pdf>, staženo 10. 3. 2014.
35. Andrew K. J.: *J. Can. Assoc. Conserv.* 24, 3 (1999).
36. Irving J.: *Natur. Sci. Conserv. Gr. Newsletter* 13, 2 (2000).
37. Rixon A. E.: *Fossil animal remains: their preparation and conservation*. The Athlone Press of the University of London, London 1976.
38. Cornish L., Doyle M. A.: *The Geol. Curator* 3, 512 (1983).
39. Leussing D. L., Tischer T. N.: *Adv. Chem., Am. Chem. Soc.* 37, 216 (1962).
40. Howie F. M. P.: *Conserv.* 2, 1 (1978).
41. Collinson M. E.: *Fossil Plants of the London Clay. Část Pyrite Conservation*. J. Wiley, New York 1991. viz. <http://www.sheppeyfossils.com/pages/pdf/pyrite%20conservation.pdf>, staženo 10. 3. 2014.
42. Davidson A., Brown G. W.: *Collect. Forum* 26, 99 (2012).
43. Cornish L.: *Geol. Curator* 4, 451 (1987).
44. Costagliola P., Cipriani C., Manganelli Del Fá C.: *Eur. J. Mineral.* 9, 167 (1997).
45. Kotlík P.: *Stud. Conserv.* 43, 42 (1998).
46. Lalvani S. B., Shami M.: *J. Mater. Sci.* 22, 3503 (1987).
47. Araújo L. P. S., Santos D. M. F., Sequeira C. A. C.: *Mater. Sci. Forum* 587-588, 1008 (2008).
48. Chen Y., Belzile N., Goldsack D. E.: *Proceedings of Conference Mining and the environment II; Sudbury, 1999*. (D. Goldsack, N. Belzile, P. Yearwood, G. Hall, ed.), Vol. 2, str. 1063. Viz. <http://pdf.library.laurentian.ca/medb/conf/Sudbury99/NewTech/NTOP3.PDF>, staženo 28. 4. 2014.
49. Liu Y., Dang Z., Xu Y., Xu T.: *J. Anal. Methods. Chem.*, Article ID 387124 (2013). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/387124>, staženo 22. 4. 2014.
50. Elsetinow A. R., Borda M. J., Schoonen M. A. A., Strongin D. R.: *Adv. Environ. Res.* 7, 969 (2003).
51. Nowak P., Socha P., Cieslik T.: *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 48, 19 (2012).
52. Nyavor K., Egiebor N. O.: *Sci. Total Environ.* 162, 225 (1995).
53. Burke J.: *WAAC Newsletter* 14(2), 13 (1992). Viz. <http://cool.conservation-us.org/waac/wn/wn14/wn14-2/wn14-204.html>, staženo 22. 4. 2014.
54. Day J.: *Preprints of The 14th ICOM Triennial Meeting*, (bez ed.), ICOM Committee for Conservation, The Hague 2005.
55. Doyle A. M.: *Geol. Curator* 7, 329 (2003).
56. Walker R.: *Stud. Conserv.* 46, 141 (2001).
57. Burke J.: *A Technical Publication Series of the Society for the Preservation of Natural History Collections* 1, 1 (1996).

P. Kotlík (*Department of Chemical Technology of Monument Conservation, University of Chemistry and Technology, Prague*): **The Possibilities of Conservation and Preservation of Collections of Artefacts Containing Pyrites**

The objects containing Fe sulfides in mineralogical, archaeological or paleontological collections are often subject to degradation reactions which lead to their complete destruction. This „pyrite disease“ is supported particularly by high humidity, oxygen and some bacteria. The review presents basic methods of cleaning and removing corrosion products from the artefact surface and describes their protection. The attention is paid to protective polymer coatings and chemical surface passivation.