



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Sanační konzervace a stabilizace sbírkových předmětů s obsahem degradujících Fe-sulfidů metodou vysokotlaké aplikace suchého amoniaku**

Ekrt, Boris; Sklenář, Jan; Novák, Michal; Horáková, Tereza  
2023

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-521861>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 17.07.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# Sanační konzervace a stabilizace sbírkových předmětů s obsahem degradujících Fe-sulfidů metodou vysokotlaké aplikace suchého amoniaku

Památkový postup

RNDr. Boris Ekrť\*, Mgr. Jan Sklenář, PhD.\*, Ing. Michal Novák, PhD.\*\*, Ing. Tereza Horáková\*

\* Národní muzeum; \*\* VŠCHT Praha

Východiskem tohoto památkového postupu jsou výsledky a zjištění projektu *Metodika preventivní i akutní konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů* (program NAKI, DF12P01OVV031, viz např. Sklenář et al. 2015, Ekrť et al. 2015). Tento památkový postup je výsledkem navazujícího výzkumu a ověřovacích prací prováděných v rámci řešení cíle 2.VII.a institucionální podpory (IP DKRVO 2019-2023) poskytované Národnímu muzeu ze strany jeho zřizovatele, Ministerstva kultury ČR.

## 1 Úvodní konstatování

Rozklad Fe-sulfidů (pyrit a markazit) je dlouhodobý problém geovědních sbírek. Na jedné straně jde o mineralogické exempláře, kde Fe-sulfidy tvoří jejich podstatu nebo doprovodnou mineralogickou asociaci. Na straně druhé se jedná o paleontologické exponáty, u kterých jsou Fe-sulfidy často obsaženy v podobě mikrokystalů, framboidálních mikrokystalických agregátů přímo v hmotě fosilií, v jejich výplních anebo v okolní hornině. V této formě jsou dokonce reaktivnější a destrukce je tak významně rychlejší, než tomu je u makrokystalů nebo celistvých agregátů mineralogických exemplářů.

Degradace spočívá v oxidaci Fe-sulfidů v podmínkách vzdušné vlhkosti. Tímto procesem vznikají primární reakční produkty (především kyselina sírová), které samy o sobě chemicky degradují exempláře. Neméně podstatné je, že tyto produkty jsou východiskem pro tvorbu sekundárních produktů. Tyto, zpravidla hygroskopické, sloučeniny hrají v degradaci klíčovou úlohu: do systému přinášejí vodu, která spolu se síranovými anionty vytváří elektrolyt pro další elektrochemické procesy; svou krystalizací způsobují v exemplářích objemové změny. Při změnách relativní vzdušné vlhkosti obvykle dále rekrystalizují a periodicky mění objem. Důsledkem je tvorba prasklin, které znamenají ztrátu integrity exempláře a otvírají cestu další oxidaci uvnitř předmětů (podrobněji viz Sklenář et al. 2015, Novák et al. 2015). Bez vhodného konzervátorského zásahu nastartované chemické a elektrochemické reakce vyústí v nenávratné poškození, často v totální zničení sbírkových předmětů.

Jednou z mála metod účinné sanační konzervace je metoda využívající amoniak nebo jeho sloučenin. Metoda spočívá v neutralizaci kyseliny sírové a převedení hygroskopických síranů na stabilnější formy. Jednou z možností je použití suchého čistého amoniaku v plynné formě testovaná Howiem (Howie 1979). Metoda však dál nebyla prakticky využívána: pravděpodobně proto, že nebyla uveřejněna žádná metodika a kvůli požadavkům na laboratorní zázemí. Namísto ní byla používána metoda založená na amoniaku uvolněném z vodního roztoku (Waller 1987). Nežádoucím odparu vody bylo zabraňováno přidáváním humektantu –

polyethyenglykolu 400. Metoda používala relativně dostupné chemikálie, ale spolu s delší aplikací a nižší účinností přinášela také rizika v podobě kontaminací vzorků a personálu.

Ve stejné době byla vyvinuta metoda ošetření postižených exponátů v roztoku ethanolamin thioglykolátu (ETG). Ten neutralizuje kyselé produkty a nerozpustné sírany převádí na rozpustné komplexní sloučeniny vymývané do roztoku. Tato metoda byla v posledních letech používána nejhojněji, přináší však množství negativ. Je časově velmi náročná: proces lze považovat za úspěšně dokončený až při úplném vymytí všech produktů degradace, což je i po větším počtu aplikací v praxi často nereálné. Metoda rovněž přináší problémy s úbytkem hmoty, který společně s hydraulickými silami vznikajícími při namočení exponátů do kapaliny má velký vliv na integritu ošetřovaných předmětů. Samy sírany často nesou část informace o původním tvaru exempláře, která je jeho vymytím nenávratně ztracena. V neposlední řadě vzniká během konzervačního zásahu velký objem toxického roztoku, který je nutné likvidovat.

V poslední době byla vyvinuta metoda založená na ošetření v parách amoniaku, uvolněných z uhličitanu, popřípadě hydrogenuhličitanu (Novák et al. 2015). Tato metoda vykazuje podobnou účinnost jako postup navržený Wallerem (1987), je však uživatelsky výrazně přístupnější a má širší možnosti využití.

## 2 Cíl památkového postupu

Využití suchého amoniaku z tlakové láhve pro neutralizaci korozních produktů a stabilizaci exempláře obsahujícího pyrit, respektive produkty jeho degradace, zefektivnění metody aplikace amoniaku umožňující hromadné ošetření vzorků, zvýšení účinnosti (rychlosti a hloubkového dosahu), zamezení kontaktu s vodou či zvýšenou relativní vzdušnou vlhkostí při aplikaci.

## 3 Popis památkového postupu

### 3.1 Princip inovace

Inovace proti stávajícím metodám neutralizace amoniakem spočívá v aplikaci plynu pod tlakem 4 bar v tlakové nádobě.

### 3.2 Východiska – fyzikální parametry

Běžná tlaková lahev s amoniakem může zajistit tlak 8 bar. Nicméně z experimentů vyšel jako optimální tlak 4 bar, kdy je ošetření vzorků vysoce účinné, zároveň však jsou relativně nízké nároky na odolnost použité nádoby a celého tlakového systému. Doba aplikace se liší podle typu a velikosti exponátů od 5 min. do několika hodin, nejčastěji však okolo jedné hodiny. Prekondicionování vzorků (RH 45 %, 20 °C) bylo zvoleno podle běžných podmínek, ve kterých bývají předměty uloženy ve sbírkách. Tyto parametry zajišťují účinné ošetření a minimální změny podmínek, které obecně bývají nežádoucí. Prekondicionování vzorků při nižší RH (okolo 30 %) a vyšší RH (okolo 60 %) má podle provedených testů u některých exemplářů, resp. produktů degradace vliv na nižší účinnost metody. Ošetření vzorků pocházejících z odlišných podmínek, než byly zvoleny pro experimentální účely je možné, ovšem může v některých případech zapříčinit snížení účinnosti. Někdy může být změna podmínek pro prekondicionování méně žádoucí než použití parametrů, které se od doporučených liší. Každý materiál se chová odlišně v závislosti na svém složení, struktuře i sbírkové minulosti. Vždy je třeba odzkoušet

optimální (bezpečnou) dobu ošetření, která se bude lišit v závislosti na teplotně-vlhkostním stavu vzorku. Pro orientační zjišťování hloubky ošetření je možné použít indikační trubice naplněné směsí písku a síranu železitého, respektive jeho hydrátu ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; blíže viz Sklenář et al. 2015).

### 3.3 Druh ošetřovaného materiálu

Některé materiály vydrží v podmínkách suchého amoniaku dlouhou dobu, jiné jeví známky objemových změn způsobených vysycháním už po jedné hodině aplikace. Proto se v tomto postupu u rizikových materiálů doporučuje krátkodobá (několikaminutová) a případně opakovaná aplikace vysokotlakého amoniaku, která zajistí ošetření produktů degradace, ale neposkytuje dostatek času na vysychání exponátu. V tomto je velká výhoda vysokotlaké metody oproti nízkotlaké. Ošetření suchým amoniakem za atmosférického tlaku dosahuje úrovně maxima hloubkového dosahu ostatních metod zhruba po dvou hodinách, což pro některé materiály může představovat problém. Vysokotlaká metoda však této úrovně dosahuje v řádu minut a umožňuje úspěšně ukončit proces dříve, než se začnou projevovat nežádoucí jevy způsobené nadměrným vysušením. Na základě testování byl materiál rozdělen na tři skupiny (I–III) z hlediska rizik plynoucích z vysušení a pro každou je navržena doporučená doba aplikace. Metoda, stejně jako jiné založené na amoniaku, není vhodná pro materiál lepený kličem a také pro sádku (např. sádková lůžka a doplňky): je třeba zvážit, zda degradace lepidla nebo lůžka představuje nenahraditelnou ztrátu. Metoda není také vhodná v některých výjimečných případech, kdy např. sírany jemně vykreslují kontury měkkých tkání: může dojít ke ztrátě informace (viz také oddíl 3.6).

#### I. skupina – bez rizika; doporučená doba aplikace 60 minut a více

- hrubozrnné klastické materiály (slepence, pískovce)
- karbonáty, případně karbonáty s nižším obsahem jílovité složky (vápence, slínovce)
- druhotně mineralizované kosti (obvykle starší než čtvrtohorní), slabě i středně degradované
- jednotlivé makroskopické krystaly nebo jejich drúzy, případně celistvé mikrokrytalické agregáty pyritu nebo markazitu
- fosilie tvořené koncovými produkty degradace (limonitizované)
- pelosiderit
- exempláře spojené lepidly na bázi syntetických pryskyřic, nebo přichycené tmelem na bázi arabské gumy a plavené křídly

#### II. skupina – malé riziko; doporučená doba aplikace 15 minut (a případné opakování a úprava doby dle chování konkrétního materiálu)

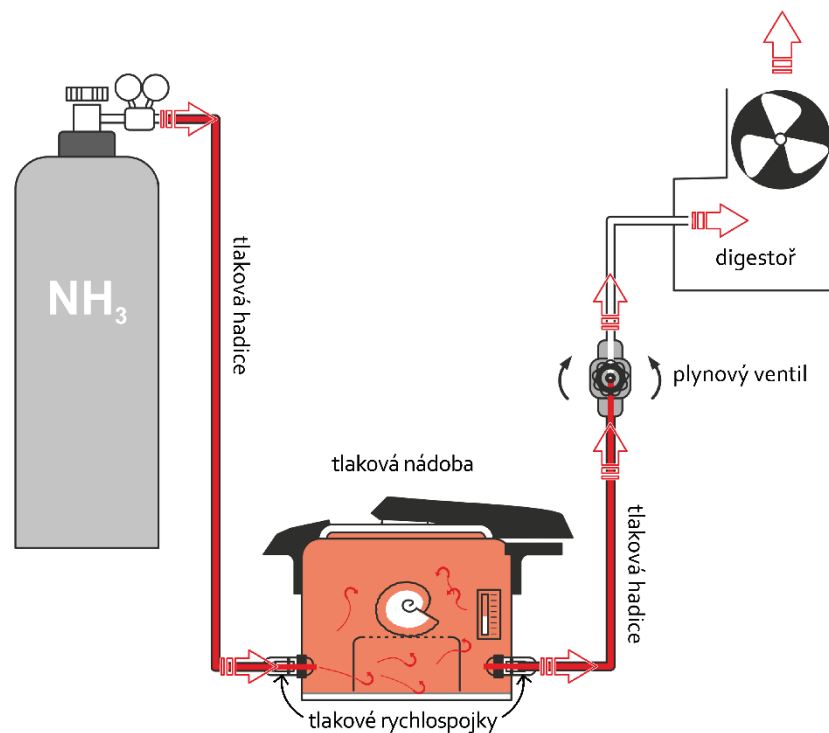
- jílovité prachovce
- silně bitumenní jílovce
- silně degradované fosilní kosti, jejichž hmotu z velké části tvoří meziprodukty degradace

#### III. skupina – zvýšené riziko; doporučená doba aplikace 5 minut a případné opakování a úprava doby dle chování konkrétního materiálu

- jílovce, prachovité jílovce a obecně exempláře s vysokým obsahem jílové složky (např. slabě bitumenní jílovce...)
- rostlinná uhelná hmota (xylit) tvořící fosilii, nebo její okolí anebo roztroušená v sedimentu
- slabě fosilizované kosti s obsahem organických substancí (obvykle čtvrtohorní)
- exempláře slepené kličem

### 3.4 Postup

Ošetření se provádí v tlakové nádobě, na kterou je připojena tlaková hadice pro přívod amoniaku z tlakové lahve opatřené redukčním ventilem. Nezávislá tlaková hadice s uzavíracím plynovým ventilem zajišťuje odvod plynů z nádoby. Celý tlakový systém včetně redukčního ventilu musí být složen z komponent odolných proti hloubkové korozi a jiné degradaci (nerez, teflon, silikon...atd).



Obrázek 1 Schéma zapojení sestavy k vysokotlaké aplikaci suchého amoniaku (Sklenář et al. 2015)

Aplikaci předchází detailní zjištění vlastností ošetřovaného materiálu (viz oddíl 3.3) a změření teplotních a vlhkostních podmínek prostředí, ve kterém se nacházel. Dle toho se zvolí vhodná doba aplikace a vyhodnotí případná rizika. V případě velkých odchylek od optimálních hodnot ( $T \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RH \sim 45 \%$ ) je vhodné uvážit několikadenní umístění objektu do prostředí s odpovídajícími stabilními klimatickými parametry (kondicionování). Tuto přípravu je ovšem vhodné provést i v případě použití všech dalších na plyném amoniaku založených metod, včetně metody neutralizace pomocí uhličitanu amonného (předchozí památkový postup – Novák et al. 2015).

Krok 1: Na redukčním ventilu u tlakové lahve se zkontroluje uzavření ventilu, který pouští plyn do hadic. Otevře se hlavní ventil u tlakové lahve (stačí 1 otáčka). Na redukčním ventilu se nastaví provozní tlak 4bar. Zkontroluje se, že je otevřen ventil u hadice odvádějící plyn z tlakové nádoby.

Krok 2: Exempláře se vloží do tlakové nádoby tak aby od sebe byly oddělené a mohl se k nim dostat plyn. Je možné k nim přiložit indikační trubici. Nádoba se uzavře a systém se na několik

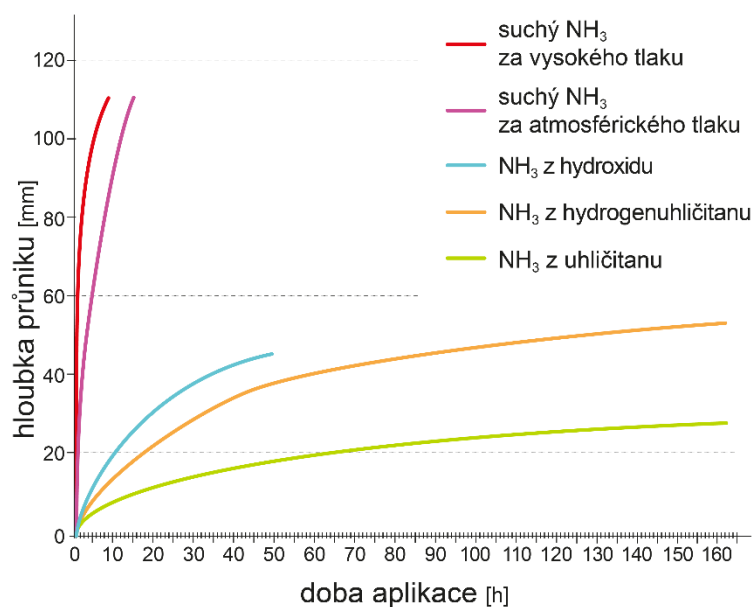
sekund propláchne amoniakem puštěným z tlakové lahve. Je nutné dbát, aby výpustní hadice a proudící plyn byl buď přímo nebo prostřednictvím zapnuté digestoře vyveden do venkovního prostředí, kde plyn nepřijde do styku s osobami. Poté se uzavře ventil na výstupu a nádoba se nechá napustit na tlak 4 bar. Pokud není zaznamenána netěsnost systému, nechá se plyn patřičnou dobu působit (viz oddíl 3.3).

Krok 3: Uzavře se uzavírací ventil na redukčním ventilu. Otevře se ventil na výstupní hadici z tlakové nádoby a amoniak se vypustí do venkovního prostředí. Systém (vstupní hadice-tlaková nádoba-výstupní hadice) se pomocí kompresoru na několik minut proplachuje čerstvým vzduchem.

Krok 4: Otevře se tlaková nádoba, exempláře se vyjmou, zkontroluje se, jestli byly dostatečně ošetřeny (pozor na dráždivý plyn unikající z pórů exempláře) a nedošlo k nežádoucím změnám. Poté je možné aplikaci opakovat (viz bod 3.3). Po skončení aplikace se exempláře ponechají několik hodin v dostatečně dobře větraném prostoru (digestoř), aby z nich vyprchaly zbytky amoniaku.

### 3.5 Přínos památkového postupu

Navrhovaný památkový postup představuje vysoce účinnou a rychlou metodu sanačního ošetření exemplářů postižených degradací pyritu. Metodu lze použít i pro předměty, u kterých degradační produkty tvoří podstatnou část jejich hmoty. Tedy případ, u kterého by bylo vyloučené použití metody vymývání degradačních produktů pomocí ETG.



Obrázek 2 Srovnání rychlosti a hloubky průniku amoniaku při použití různých metod (Ekrt et al. 2015)

Metoda přináší velmi účinné ošetření během krátkého času, což minimalizuje rizika nežádoucích objemových změn vzorku v důsledku vysušení při dlouhodobém umístění v parách amoniaku. V případě, že není dostatečně odzkoušené chování konkrétního materiálu, lze dobu ošetření zkrátit na několik minut. Pokud ošetření nebylo dostatečné, lze metodu provést opakovaně a bez dlouhých technologických přestávek dosáhnout patřičného efektu kumulativně.

### 3.6 Omezení památkového postupu

Nově navrhovaný postup sebou přináší některé nevýhody spojené s prací s tlakovými lahvemi. Klade poměrně vysoké požadavky na zajištění bezpečnosti na pracovišti a na kvalifikaci pracovníků, kteří musí mít oprávnění pracovat s tlakovými lahvemi (školení). Je nutno počítat s výdaji na nákup plynu, pronájem tlakové lahve, pronájem nebo nákup redukčního ventilu vhodného pro amoniak. Je nutné si pořídit tlakovou sestavu z nekorozivního materiálu. V neposlední řadě je nutné zařídit pracoviště tak, aby vypouštěný amoniak nepřišel do kontaktu s osobami a byl z laboratoře odváděn přímo do venkovního prostředí.

Stejně jako všechny metody sanační konzervace představuje i tato trvalý zásah do podstaty ošetřeného předmětu a je třeba aplikovat ji uvážlivě. Před aplikací je vždy třeba zvážit vhodnost pro ošetřovaný materiál, mít především na zřeteli, že ošetření (stejně jako u jiných metod založených na použití amoniaku) vede

- 1) k chemické přeměně části ošetřovaného materiálu,
- 2) ke změně barevnosti, která mění přirozený zjev exempláře a může vést ke snížení kontrastu nebo zřetelnosti: produkty ošetření jsou zpravidla tmavší, než původní sírany a zbarvují předmět do červena/červenohněda. U předmětů sloužících např. jako exponáty, jejichž upotřebením závisí na kontrastu a jsou přitom nahraditelné, stojí za zvážení, zda vzorek ošetřovat. Ve všech případech, stejně jako u ostatních invazivních konzervátorských zásahů, je před aplikací vhodné provést detailní fotodokumentaci,
- 3) ke změně chování při zvýšené vlhkosti: sloučeniny vzniklé přeměnou původních hydratovaných síranů (síran amonný, hydroxid železnatý) jsou chemicky relativně stabilní, ovšem vodou rozpustné. Nejde ovšem o zásadní problém, ani před ošetřením není možné vzorky vystavovat zvýšené vlhkosti vzduchu nebo kapalné vodě,
- 4) k slabé ztrátě soudržnosti u silně degradovaných vzorků. Takové vzorky je po ošetření třeba napustit vhodným konsolidantem (viz Sklenář et al. 2015).

## 4 Seznam použité související literatury

- Andrew K. J.: Conservation of the Whitby Saurians. *J. Can. Assoc. Conserv.* 24, 3 (1999).
- Bannister F. A.: The preservation of pyrites and marcasite. *Museum Journal* 33., 72 (1933).
- 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).



- Brunton, C. H. C., Besterman T. P., Cooper J. A. (Eds.). Guidelines for the Curation of Geological Materials. Geological Society, London, 1985.
- Ekrt, B., Novák, M., Sklenář, J., Gazdová, Z.: Nové postupy při ošetření geologických vzorků postižených degradací disulfidů železa (pyrit a markazit). – Muzeum: Muzejní a vlastivědná práce 53(2), 26–32, Praha, 2015.
- Howie F. M. P.: Physical Conservation of Fossils in Existing Collections. *Newsl. Geol. Curators Group*, 2, 269 (1979).
- Irving J.: Ammonia A practical guide to the treatment and storage of minerals. *Natur. Sci. Conserv. Group Newsletter*, 2001, č. 17, str. 18.
- Novák, M.; Kotlík, P.; Ekrt, B.; Sklenář, J.: Neutralizace korozních produktů a stabilizace pyritizovaných paleontologických a mineralogických nálezů pomocí uhličitane amonného.- Památkový postup. Praha, 2015.
- Sklenář, J., Ekrt, B., Sejkora, J., Kolesar, P., Gazdová, Z., Malíková, R., Nohejlová, M., Kotlík, P. Novák, M., Ďurovič, M., Říhová Ambrožová, J.: Metodika preventivní a sanační konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů. – Národní muzeum, Praha, 172 pp., ISBN: 978-80-7036-457-4, 2015.
- Waller R.: An Experimental Ammonia Gas Treatment Method,for Oxidized Pyritic Mineral Specimens. Preprints of 8th Triennial Meeting, Sydney, 1987. (bez editora), str. 623, ICOM Committee for Conservation 1987.

## 5 Seznam předcházejících publikací

- Ekrt, B., Novák, M., Sklenář, J., Gazdová, Z. (2015): Nové postupy při ošetření geologických vzorků postižených degradací disulfidů železa (pyrit a markazit). – Muzeum: Muzejní a vlastivědná práce 53(2), 26–32
- Sklenář, J., Ekrt, B., Sejkora, J., Kolesar, P., Gazdová, Z., Malíková, R., Nohejlová, M., Kotlík, P. Novák, M., Ďurovič, M., Říhová Ambrožová, J. 2015. Metodika preventivní a sanační konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů. – Národní muzeum, Praha, 172 pp., ISBN: 978-80-7036-457-4
- Novák, M.; Kotlík, P.; Ekrt, B.; Sklenář, J. (2015): Neutralizace korozních produktů a stabilizace pyritizovaných paleontologických a mineralogických nálezů pomocí uhličitane amonného.- [Památkový postup](http://restauro.vscht.cz/files/uzel/0041053/0001~~C0jMLcgvLiktAAA.pdf?redirected) [http://restauro.vscht.cz/files/uzel/0041053/0001~~C0jMLcgvLiktAAA.pdf?redirected] (14. 9. 2022)