

Neutralizace korozních produktů a stabilizace pyritizovaných paleontologických a mineralogických nálezů pomocí uhličitanu amonného

Památkový postup

Interní identifikační kód: 2016/Npam-PM/Sulfidy1

Ing. Michal Novák, Ph.D., doc. Ing. Petr Kotlík, CSc., RNDr. Boris Ekrt, Mgr. Jan Sklenář, Ph.D.

Předložený památkový postup byl vypracován na základě výzkumných prací při řešení projektu Metodika preventivní i akutní konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů, DF12P01OVV031, programu NAKI.

1 Úvodní konstatování

Rozklad pyritu je jedním z vážných problémů v péči o mineralogické a paleontologické sbírky. Z hlediska chemie se jedná o poměrně jednoduchou chemickou reakci – oxidaci sulfidů železa kyslíkem za přítomnosti vody. Zásadním problémem je fakt, že vznikající primární produkty rozkladu – kyselina sírová a síran železnatý – významným způsobem urychlují další poškození sbírkového předmětu. Oba produkty rozkladu jsou hygroskopické a způsobují tak další zavlhčení předmětu, které vytváří podmínky pro další rozvoj degradačních pochodů. Vlivem zvýšené vlhkosti předmětu může dojít například k aktivaci vodorozpuštěných solí, které se mohou dále podílet na poškození mechanismy známými i u stavebních materiálů (vznik výkvětů na povrchu, poškození působením krystalizačních tlaků). I samy produkty rozkladu pyritu schopné tvořit hydráty mohou v průběhu hydratace významně zvětšovat svůj objem a tím způsobit mechanické poškození nálezu. Kyselina sírová vznikající v prvním kroku degradačního procesu může navíc chemicky napadat okolní horninu a tím také značně přispět k urychlení poškození nálezu, může poškozovat obalový materiál předmětu, popisovací štítky apod.

Výše popsáný rozklad pyritu je jevem, se kterým se setkává většina institucí i soukromých osob – sběratelů vlastnicích mineralogické nebo paleontologické nálezy obsahující pyrit. V případě některých sbírek jsou počty předmětů vyžadujících neodkladný zásah velmi vysoké. K urychlení rozkladu pyritu ve sbírkových předmětech mohlo v minulosti dojít například v důsledku nevhodných dlouhodobě či krátkodobě působících podmínek v expozicích či v depozitářích. Přemístění napadených vzorků do prostředí s nižší relativní vlhkostí rychlost degradace významně zpomalí, avšak i v případě, že je napadený předmět přemístěn do vyhovujícího prostředí s nižší relativní vlhkostí, může jeho degradace dále pokračovat. Proto je nezbytné takový sbírkový předmět stabilizovat.

Pro zajištění dlouhodobé stability předmětu je nutno neutralizovat přítomnou kyselinu sírovou a současně převést produkty rozkladu na méně hygroskopické sloučeniny. Některé dosud používané metody jsou založené na ponoření ošetřovaných předmětů do roztoků vhodných aktivních látek. Tento postup je však možné aplikovat jen na předměty, jejichž soudržnost není zásadně narušena degradačními pochody, jinak hrozí jejich rozpad v důsledku

rozpuštění vodorozpustných produktů degradace. V současné době je hojně využívána metoda neutralizace pomocí plynného amoniaku. Jednotlivé používané varianty této metody se liší především zdrojem plynného amoniaku. Dva dosud využívané postupy jsou založené na parách amoniaku uvolňovaných z jeho vodného roztoku nebo suchém amoniaku z tlakové láhve.

Použití par amoniaku nad jeho vodným roztokem je z hlediska bezpečnosti méně náročné, vyžaduje však použití humectantu – látky snižující, resp. upravující relativní vlhkost prostředí nad vodným roztokem (např. polyethylenglykol 400). V jeho nepřítomnosti může docházet ke kondenzaci vlhkosti na povrchu předmětu či v jemných prasklinách nebo štěrbinách a vyvolaná rizika se příliš neliší od metod využívajících ponoření konzervovaného předmětu přímo do vodného roztoku. Obecně lze konstatovat, že aplikace postupů využívajících vodného prostředí a kapalin obecně vyžaduje vždy zvýšenou obezřetnost při jejich aplikaci a při následné manipulaci, aby nedošlo k nežádoucímu poškození restaurovaných předmětů.

Některé popsané nevýhody odstraňuje použití plynného suchého amoniaku z tlakové lahve. Nevýhodou jeho použití je nutnost pořízení nákladného zařízení (tlakové lahve, redukční ventily, dostatečně větraná digestoř atp.). Aby se neztratila výhoda bezvodého prostředí, je třeba ošetření provádět v boxech s minimální rel. vlhkostí vzduchu. Tato metoda klade poměrně vysoké požadavky i na kvalifikaci pracovníků (oprávnění manipulovat s tlakovými láhvemi) a na zajištění bezpečnosti na pracovišti.

2 Cíl památkového postupu

Využití pevné látky – uhličitanu amonného – jako zdroje amoniaku pro neutralizaci korozních produktů a stabilizaci pyrit obsahujícího exempláře. Výhodou tohoto postupu je jednodušší dávkování aktivní látky, snazší a bezpečnější manipulace s ošetřovaným materiálem omezující kontakt s vodou či vodnými roztoky a v případě silně napadených vzorků možnost jednoduché aplikace neutralizačního postupu již v průběhu transportu čerstvě vyzvednutého předmětu z místa jeho sběru.

3 Popis památkového postupu

3.1 Princip inovace

Změna zaváděná navrhaným postupem proti stávajícím metodám neutralizace amoniakem spočívá v odlišném zdroji amoniaku. Potřebný plyn je získáván rozkladem pevné látky – uhličitanu amonného – přímo v nádobě, v níž je ošetřovaný předmět umístěn. Uvolňující se amoniak má dostatečnou schopnost pronikat i do jemných prasklin a štěrbin.

3.2 Východiska – charakteristika nově zaváděných zdrojů amoniaku

Uhličitán amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ či hydrogenuhličitán amonný NH_4HCO_3 se za běžných podmínek samovolně rozkládají za uvolňování plynných produktů – amoniaku NH_3 , oxidu uhličitého CO_2 a vody H_2O . Úplným rozkladem 100 g uhličitanu amonného se uvolní 35,5 g amoniaku, 45,8 g oxidu uhličitého a 18,7 g vody. Uvolněný amoniak za normálních podmínek (atmosférický tlak, lab. teplota) představuje 46,8 litru plynu.

Obdobně úplným rozkladem 100 g hydrogenuhličitanu amonného se uvolní 21,5 g amoniaku, 55,7 g oxidu uhličitého a 22,8 g vody. Uvolněný amoniak za normálních podmínek

(atmosférický tlak, lab. teplota) představuje 28,3 litru plynu. Je tedy zřejmé, že hydrogenuhlíčitan je jako zdroj amoniaku méně výhodný, než uhličitán.

Rychlost rozkladu výše uvedených solí závisí především na teplotě okolí. S rostoucí teplotou se rychlost rozkladu zvyšuje. Pro většinu ošetřovaných předmětů je však rychlost rozkladu při běžné laboratorní teplotě dostačující.

Kromě amoniaku se rozkladem uhličitánu uvolňuje oxid uhličitý, jenž se korozních pochodů pyritu neúčastní a určité množství vody, se kterým je, jako s degradačním faktorem, v průběhu ošetření nutno počítat.

3.3 Postup

Ošetření se provádí ve vzduchotěsné nádobě či jiném dobře utěsněném obalu. Potřebné množství soli je možné umístit přímo do nádoby s ošetřovaným předmětem např. na Petriho misce. Lze rovněž předem připravit papírové sáčky či sáčky z netkané textilie s určitým množstvím soli zaručujícím uvolnění množství amoniaku nutné pro vyplnění konkrétního objemu a ty potom vkládat do obalů (nádob) s ošetřovanými předměty.

Protože se rozkladem uhličitánu uvolňuje i určité množství vody (v případě hydrogenuhlíčitánu je toto množství větší), je vhodné zároveň se solí do prostoru s ošetřovaným předmětem vložit i látky sorbující vodu (např. silikagel nebo absorbery RP agents firmy Mitsubishi Gas Chemical) a tím omezit její negativní vliv na korozní procesy.

V případě, že se veškerá sůl rozložila na plynné produkty a neutralizační proces není ukončen, je samozřejmě možné do obalu či nádoby s ošetřovaným předmětem další sůl přidat.

3.4 Přínos památkového postupu

Navrhovaný památkový postup představuje značné zjednodušení neutralizačního kroku, zvýšení šetrnosti vůči ošetřovanému předmětu i provádějícímu pracovníkovi. Jeho použití rovněž nevyžaduje speciální zařízení (tlakové lahve apod.), jejichž přítomnost na pracovišti se řídí speciálními předpisy pro prostředí i obsluhu a tudíž pro běžná muzea představují jisté komplikace.

Nově navrhovaný postup přináší rovněž značnou ekonomickou výhodu a to především ve srovnání s aplikací suchého plynu z tlakových lahví, kde je nutno počítat nejen s náklady na náplň, ale rovněž na jejich nájem a uskladnění, tedy s náklady nezávislými na objemu ošetřovaného sbírkového materiálu. Posledně uvedené vstupní náklady jinak nejefektivnější metodu ošetření amoniakem z lahví diskvalifikují pro menší vlastníky sbírek a sbírkové fondy, ve kterých jsou sulfidy kovů zastoupeny jen v malé míře. Postup může aplikovat i pracovník nezpůsobilý pro nakládání s tlakovými nádobami a vzhledem k nižší rizikovosti oproti metodě využívající vodný roztok a vyžadující průběžnou kontrolu dlouhodobého procesu, přináší úsporu pracovního času. Tím je dosaženo zvýšení efektivity vynakládaných mzdových prostředků. Úhrn snížení nákladů závisí na mnoha faktorech (charakter a především množství ošetřovaného materiálu, uspořádání aparatury, mzdové zařazení pracovníků aj.) a je proto obtížně vyčíslitelné. Hlavní výhody postupu stále spočívají

především v jeho jednoduchosti, velké dostupnosti a aplikovatelnosti mimo laboratoře včetně terénních prací a transportu.

3.5 Návrh uživatelů postupu

Primárně je památkový postup určen pro potřeby pracovišť spravujících geovědní sbírky v rámci přírodovědeckého muzea Národního muzea, tedy paleontologického a mineralogicko-petrologického oddělení.

Dalšími možnými uživateli jsou ovšem také vlastníci, správci a konzervátoři paleontologických a mineralogických sbírek objektů obsahujících pyrit, specializované firmy zaměřené svojí činností na shromažďování a prodej uvedených typů objektů, soukromí sběratelé.

4 Seznam použité související literatury

Bannister F. A.: Museum Journal 33., 72 (1933).

Howie F. M. P.: Physical Conservation of Fossils in Existing Collections. Newsl. Geol. Curators Group, 2, 269 (1979).

Brunton, C. H. C., Besterman T. P., Cooper J. A. (Eds.). Guidelines for the Curation of Geological Materials. Geological Society, London, 1985.

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).

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.

Andrew K. J.: Conservation of the Whitby Saurians. J. Can. Assoc. Conserv. 24, 3 (1999).

Irving J.: Ammonia A practical guide to the treatment and storage of minerals. Natur. Sci. Conserv. Group Newsletter, 2001, č. 17, str. 18.

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