

Metodika preventivní i sanační konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů

Mgr. Jan Sklenář, Ph.D., RNDr. Boris Ekrt; Mgr. Jiří Sejkora, Ph.D.; RNDr. Peter Kolesar;
Ing. Zuzana Gazdová; Mgr. Radana Malíková; Mgr. Martina Nohejlová

Národní muzeum – Přírodovědecké muzeum
Přírodovědecké muzeum, Cirkusová 1740, 193 00 Praha 9

doc. Ing. Petr Kotlík, CSc.; Ing. Michal Novák Ph.D.; doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič;
doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 166 28 Praha 6

Metodika vznikla jako výstup programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI), v rámci projektu „Metodika preventivní i akutní konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů“ (NAKI DF12P01OVV031, roky 2012 - 2015), financovaného prostřednictvím Ministerstva kultury ČR

Praha, 2015

Obsah

Obsah.....	2
1 Úvod	6
2 Cíle metodiky	7
3 Určení metodiky	7
4 Řídící faktory degradace sulfidů.....	8
4.1 Určující vnější faktory	8
4.1.1 Koncentrace kyslíku.....	8
4.1.2 Voda	9
4.1.3 Teplota.....	10
4.1.4 pH	11
4.1.5 Bakterie	11
4.2 Určující vnitřní faktory.....	12
4.2.2 Velikost povrchu a jeho fyzikální vlastnosti	12
4.2.3 Struktura a chemické složení.....	12
4.2.4 Přítomnost dalších minerálů	14
4.2.5 Stupeň degradace.....	15
5 Přehled sulfidů a obdobných minerálních fází	16
5.1 Hlavní Fe-sulfidy	16
5.1.1 Pyrit	16
5.1.2 Markazit.....	16
5.1.3 Pyrhotin	17
5.2 Další minerály vystupující v asociaci s Fe-sulfidy.....	17
5.2.1 Chalkopyrit	17
5.2.2 Arsenopyrit.....	17
<i>Arzén a arsenidy</i>	18
5.2.3 Arzén.....	18
5.2.4 Löllingit	18
5.2.5 Skutterudit a niklskutterudit	18
5.2.6 Gersdorffit	18
6 Rozpoznání degradace.....	19

6.1 Postupy rozpoznání degradace ve sbírkách	21
6.2 Charakter alteračních produktů	24
7 Odběr vzorků v terénu a raná péče.....	28
7.1 Odběr vzorků, balení a transport	28
7.2 Přechodná stabilizace hlubokým zmrazením	31
8 Doporučení k technikám zpracování sběrů	33
8.1 Řezání, broušení a leštění.....	33
8.2 Plavení sypkých materiálů.....	33
9 Povrchové a hloubkové čištění	35
9.1 Čištění povrchů od nečistot.....	35
9.1.1 Omývání povrchu exemplářů odplyněnou vodou.....	35
9.1.2 Čištění bez použití vody a odstranění částic nerozpustných ve vodě	37
9.2 Vymývání rozpustných produktů degradace.....	38
10 Metody vysoušení	40
10.1 Dehydratace vakuovou sublimací ledu – lyofilizace.....	40
10.2 Dehydratace ethanolem.....	43
10.3 Dehydratace sublimací ledu za atmosférického tlaku	44
11 Uložení	46
11.1 Základní klimatický režim vytvořený regulací klimatu v depozitáři	46
11.2 Lokálně upravené prostředí	47
11.2.1 Bariérové folie kombinované se sorbenty	47
11.2.2 Ochranné atmosféry.....	50
11.3 Uložení v silikonovém oleji.....	56
12 Preventivní konzervace pomocí inhibitorů.....	57
12.1 Diethylentriamin (DETA) nebo triethylentetramin (TETA) v kombinaci s 8-hydroxychinolinem (8HCH)	58
12.2 Diethylentriamin (DETA) nebo triethylentetramin (TETA) v kombinaci s 2-merkaptobenzthiazolem (MBT)	59
13 Sanační konzervace exemplářů zasažených degradací	60
13.1 Metody využívající amoniak	60
13.1.1 Expozice parám amoniaku uvolněným z vodného roztoku NH_3 s přísadkou humektantu – původní Wallerova metoda.....	61
13.1.2 Amoniak uvolňovaný při rozkladu uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu amonného.....	63

13.1.3 Ošetření suchým plynným amoniakem.....	66
13.2 Odstraňování produktů rozpadu disulfidů železa pomocí ETG	69
14 Konsolidace pryskyřicemi a polymery	73
15 Konzervování a restaurování papírových identifikačních štítků	
poškozených rozpadem sulfidů železa	77
15.1 Mechanismy degradace celulózové makromolekuly v prostředí sulfidů železa	77
15.2 Návrh konzervace a restaurování papírových identifikačních štítků	79
15.2.1 Fotografická dokumentace.....	80
15.2.2 Průzkum původního stavu.....	80
15.2.3 Mechanické čištění.....	81
15.2.4 Promývání vodou	81
15.2.5 Odkyselení papíru a vytvoření alkalické rezervy	82
15.2.6 Měření pH povrchu po odkyselení	83
15.2.7 Doklizení	83
15.2.8 Celoplošné zpevnění papírové podložky	84
15.2.9 Závěrečné lisování	87
15.2.10 Uložení do lepenkové krabice.....	87
15.3 Příloha	89
15.3.1 Stanovení povrchového pH papíru.....	89
15.3.2 Batofenantrolinový test na přítomnost iontů Fe^{2+}	89
15.3.3 Příprava odkyselovacích roztoků hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého.....	90
15.3.4 Příprava roztoku methoxy-magnesium-methylkarbonátu v methylalkoholu (MMM) ...	90
15.3.5 Příprava lepidel pro celoplošné zpevňování	91
15.3.6 Tuzemský dodavatel chemikálií, materiálů a přístrojů.....	92
15.3.7 Použité vybavení	92
16 Metody studia sulfidů a jejich alteračních produktů	93
17 Vhodné postupy dokumentace.....	97
17.1 Prostředky dvojrozměrné digitalizace.....	98
17.2 Prostředky trojrozměrné digitalizace	100
17.3 Další prostředky trojrozměrné dokumentace	100
18 Bezpečnost práce s chemickými látkami používanými v metodice	102
18.1 Základní informace o chemických látkách používaných v metodice.....	102
18.1.1 Plynný amoniak, bezvodý NH_3	102

18.1.2	Předpisy upravující nakládání s technickými plyny	103
18.1.3	Amoniak, vodný roztok 25-29% NH_4OH	104
18.1.4	Uhličitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	104
18.1.5	Hydrogenuhličitan amonný NH_4HCO_3	104
18.1.6	Monoethanolamin thioglykolát, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$	105
18.1.6	Polyethylenglykol 400 (PEG 400).....	105
19	Citovaná literatura	106

1 Úvod

Sulfidy kovů obsažené v exemplářích z geovědních oborů (paleontologie, mineralogie, petrologie) s sebou přinášejí vážné a dlouhodobé problémy způsobené svou degradací. Účinkem atmosférického kyslíku a vzdušné vlhkosti dochází k oxidaci sulfidů za vzniku síranů a kyseliny sírové. Všechny tyto produkty jsou silně hygroskopické a vážou na sebe další vzdušnou vlhkost, která vede k vytváření následných n-hydrátů síranů. Jejich krystalizace, spolu s leptavými účinky kyseliny sírové, vážně narušují integritu exemplářů. Tímto se dále otevírá přístup k ještě nepoškozeným částem a oxidace zde pokračuje. Tento řetězec vede často až k úplnému zničení předmětů. Produkty rozkladu navíc postihují i další sbírkový materiál deponovaný ve stejném úložišti. Nenahraditelné ztráty působí tato destrukce u taxonomických typů, publikovaných originálů a dalších unikátních či historicky významných vzorků pocházejících často z dnes už nepřístupných lokalit. Neřešený problém degradace zásadně ovlivňuje vypovídací hodnotu sbírek jako celku: předměty obsahující degradabilní sulfidy kovů, a zvláště pak předměty se známkami degradace, nejsou zařazovány do sbírek buď vůbec, nebo z nich jsou následně pro nezadržitelnou degradaci vyřazovány.

Protože je problém rozkladu sulfidů kovů velice složitý a variabilní, nebyla dosud nalezena univerzální metoda, která by těmto nežádoucím dějům zabránila. Pro dílčí problémy degradace byla hledána více či méně účinná řešení (viz úvodní části jednotlivých metodik).

Nikdy však nebyla vypracována komplexní metodika, která by efektivní postupy soustředila a dala úplný návod, jak nakládat s tímto ohroženým nebo již postiženým materiálem. Proto byla vytvořena a v rámci projektu aplikovaného výzkumu prakticky odzkoušena tato metodika.

Metodika je koncipována strukturovaně tak, že se v úvodních kapitolách věnuje rizikovým faktorům ve sbírkách, rozpoznávání probíhající degradace, lokalitám v ČR s vyznačením míry ohrožení vzorků degradací. Hlavní část se věnuje jednotlivým metodám preventivní i záchranné konzervace systematicky od metod sběru vzorků v terénu, přes jejich laboratorní zpracování až po vhodné metody uložení. Jsou zde zohledněny specifické přístupy k různě postiženému materiálu. V případě, že je to možné, je nabízeno více alternativ metod s ohledem na různou míru účinnosti, možná vedlejší rizika, ekonomickou náročnost a dostupnost.

2 Cíle metodiky

Cílem projektu je vytvoření komplexní metodiky zahrnující specifické dílčí postupy preventivní a akutní ochrany sbírkových předmětů, včetně záchrany vypovídací hodnoty těch, jejichž ztráta je již nevyhnutelná.

Výsledná metodika obsahuje nejen nejmodernější profesionální standardní řešení, ale tam kde je to možné, i alternativy s lepší finanční a technickou dostupností. Výsledná šíře postupů slouží k eliminaci ztrát v oblasti kulturního dědictví i vědeckých informací na všech stupních péče o sbírky z oblasti geologických věd.

Rozdílný charakter a intenzita degradace závisí mj. na vlastnostech, jež jsou specifické pro jednotlivé lokality, respektive horninová prostředí, ze kterých pochází materiál ve sbírkách řady muzeí a dalších institucí ČR. Proto byl pro výzkum a testování metod používán materiál z rozdílných lokalit v ČR. Tento soubor dostatečně reprezentativně pokrývá různé mineralogické, litologické i genetické případy a metodika je tak aplikovatelná na jakýkoli materiál z jiných částí světa. Globální dosah byl jednou z ambicí a cílů této metodiky.

3 Určení metodiky

Metodika představuje komplexní metodický aparát pro práci se sbírkovým materiálem obsahujícím sulfidy kovů, především silně degradabilní disulfidy železa. Nabízí široké spektrum metod, z nichž mnohé jsou využitelné i pro řešení problémů sbírkové péče v oblasti geovědních disciplín (paleontologie a mineralogie), které zasahují nad rámec vytyčeného cíle. Metodika zahrnuje postupy využitelné jak pro práci s materiálem již ve sbírce zařazeným, tak správné postupy pro získávání nového sbírkového materiálu na lokalitě a jejich následné zpracování.

Z výše uvedeného vyplývá poměrně široká využitelnost metodiky jak pro orgány státní správy v rámci rezortu kultury (příspěvkové organizace – muzea), tak i mimo něj: muzea s jinými zřizovateli, sbírky vysokých škol a dalších institucí vytvářejících či spravujících sbírky geovědního charakteru. Cílovým uživatelem metodiky je správce sbírky (kurátor), konzervátor, preparátor, dokumentátor, odborný geolog, paleontolog či mineralog. Mezi cílové uživatele rovněž řadíme soukromé zájemce o přírodní vědy – sběratele fosilií a minerálů, mají-li hlubší zájem o možnosti ochrany svých sbírek.

4 Řídící faktory degradace sulfidů

Sulfidy železa (pyrit, markazit, pyrhotin) jsou na vzduchu a v přítomnosti vody mimořádně reaktivní. Problémem je jednak oxidace železnatých kationů (Fe^{+2}) na železité (Fe^{+3}), jednak oxidace síry, která probíhá ve více stupních z disulfidu S_2^{-2} a sulfidu S^{-2} na sulfát S^{+6} . Příčné důvody oxidace mohou být molekulární, elektrochemické a bakteriologické nebo nejčastěji kombinace uvedených (Newman, 1998; Czerewko et al., 2003).

Oxidace pyritu a markazitu je komplexní proces, sestávající z řady dílčích reakcí. V závislosti na okolním prostředí se uplatňují různé reakční mechanismy a dílčí reakce. Mechanismus i kinetika oxidace pyritu byly četnými autory experimentálně sledovány za různých podmínek, jak na vzduchu, tak i ve vodném prostředí. Pokud jde o vnější faktory, v literatuře existuje shoda v tom, že silný vliv mají teplota a koncentrace oxidantu (ve vodném prostředí). Závislost na pH není jednoznačná, část autorů uvádí nevýrazný vliv pH, jiní naopak silnou závislost, s vyšší rychlostí při vyšším pH. Na druhé straně, vliv vlastností pyritu, ovlivňujících jeho reaktivitu, zůstává i přes velké množství zajímavých a detailních experimentálních dat neúplně jasný.

Řídícími vnějšími faktory degradace jsou: **přítomnost kyslíku** (ať již vzdušného či rozpuštěného ve vodě), **přítomnost vody, teplota, pH a činnost bakterií**. Určující vnitřní faktory jsou: **velikost povrchu** a jeho **topografie, vnitřní struktura a homogenita** objektů, **chemické složení** (odchylky od stechiometrie, substituce, přítomnost stopových prvků), dále **přítomnost dalších minerálů** ve vzorku a **stupeň degradace**.

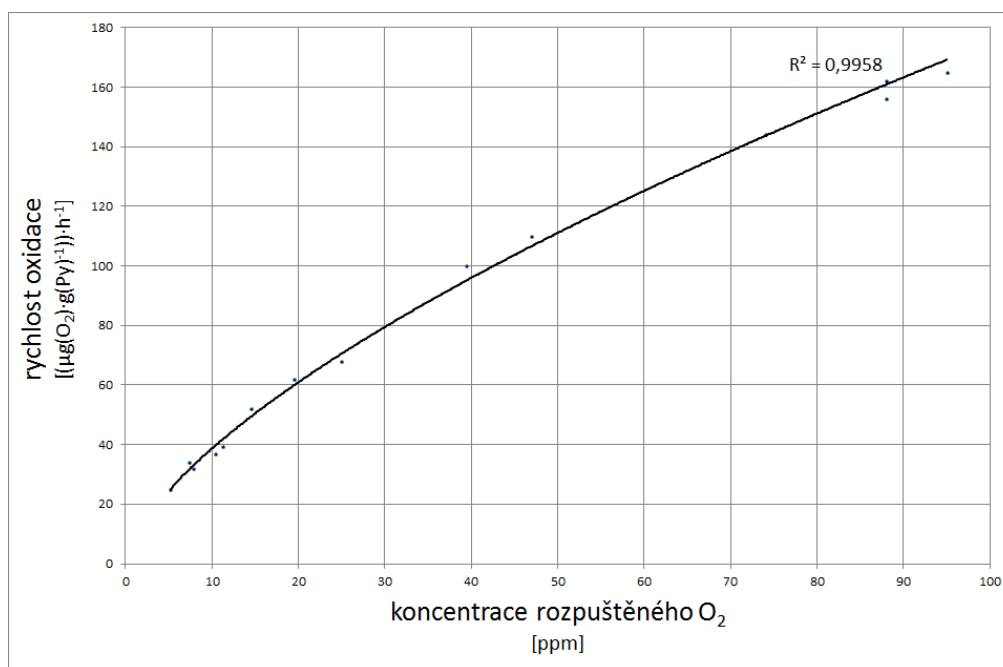
4.1 Určující vnější faktory

4.1.1 Koncentrace kyslíku

Kyslík hraje zcela zásadní úlohu tím, že se podílí na oxidačních dějích a představuje součást oxidačních produktů.

Při oxidaci na vzduchu nebyly k otázce vlivu koncentrace plynného kyslíku v okolní atmosféře nalezeny adekvátní literární údaje. Podle výsledků experimentů provedených na VŠCHT (Novák & Kotlík) samotné zvýšení koncentrace kyslíku v atmosféře obklopující vzorek na 30% nemá signifikantní vliv na rychlost koroze. K urychlování degradace v rámci laboratorních zkoušek byl využíván jako zdroj kyslíku peroxid vodíku. Na zvýšení rychlosti degradace se v tomto případě velkou měrou podílí plynná fáze peroxidu.

Ve vodném prostředí stoupá rychlost reakce s rostoucím obsahem rozpuštěného kyslíku, naopak přítomnost rozpuštěného dusíku ji slabě snižuje (Morth, Smith 1966; Smith, Shumate 1970). Ve vodném prostředí je oxidace pyritu kyslíkem mnohem pomalejší než trojmocným železem (Holmes & Crundwell 2000).



Obr. 4-1 Závislost rychlosti oxidace na koncentraci kyslíku ve vodě při teplotě 25°C. Na základě dat publikovaných v Morth a Smith (1966)

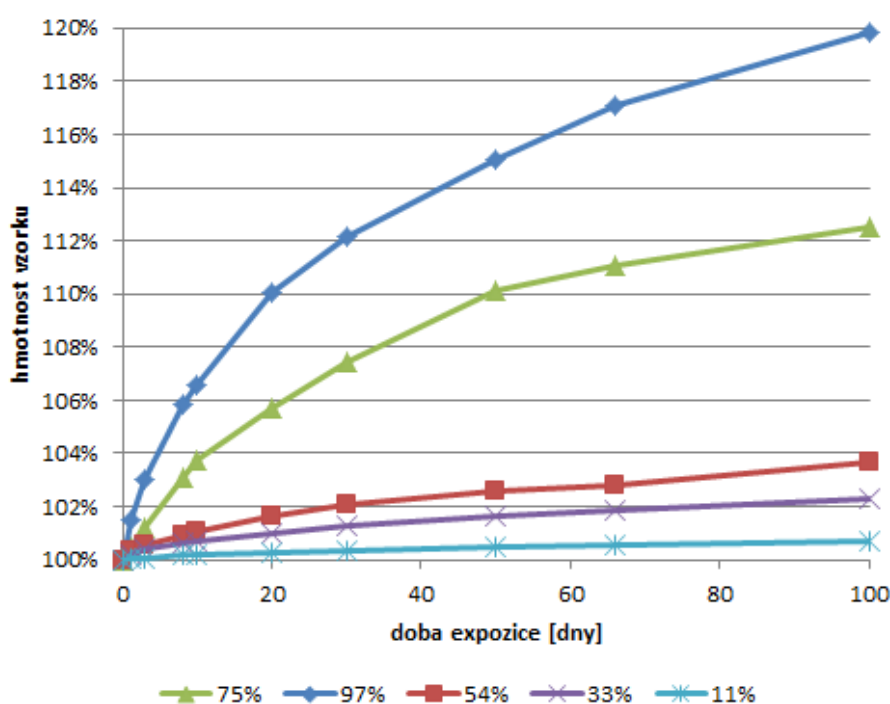
4.1.2 Voda

Přítomnost vody, resp. relativní vlhkost vzduchu (RH) je zřejmě, ve spojení s teplotou, pro reakční rychlost klíčová. Všechny reakce probíhají pouze za přítomnosti vody. Waller (1989) uvádí, že rychlost oxidace je, alespoň v rozmezí hodnot relativní vlhkosti od 10 do 60 % její exponenciální funkcí. Rychlost a charakter oxidace sulfidů za teplot nižších než 100 °C experimentálně ověřovali Steger a Desjardins (1978, 1980). Experimenty prováděli u pyritu, pyrhotinu a chalkopyritu, ale i galenitu, sfaleritu a chalkozínu. Při teplotě 52 °C a RH 68 % docházelo k poměrně rychlé oxidaci v řádu týdnů. U pyritu za 28 dní došlo k vzniku degradačních produktů, jejichž množství odpovídalo téměř 10 % vzorku.

Voda vytváří podmínky pro elektrolytické pochody (viz níže). Také rozpouští a vlivem difuzního toku odnáší reakční produkty (Morth et Smith, 1966, Smith et Shumate, 1970), čímž brání jejich případné inhibiční funkci, zvyšuje rychlost reakce vychylováním reakční rovnováhy ve směru reakčních produktů.

Voda se váže na sírany železa za vzniku hydrátů, čímž dochází k objemovým změnám a vytváření trhlin, které navíc umožňují další přístup vody a kyslíku a mají výrazný vliv na intenzitu elektrochemických pochodů. K přechodu na 7-hydráty doprovázenému nárůstem objemu až o polovinu dochází již při hodnotách RH okolo 60 % (Waller, 1987). Některé produkty degradace jsou značně hygroskopické, čímž se zvyšuje dotace vody i v relativně suchém prostředí (např. Newman, 1998, str. 363). Kyselina sírová, jeden z hlavních produktů oxidace sulfidu, je silně hygroskopická. Literatura udává, že relativní vlhkost (RH) nad 50% roztokem této kyseliny je rovna 37 %, nad roztokem 80 % se pak RH pohybuje okolo 1 % (Wilson, 1921). Z toho vyplývá, že pokud dojde k reakci pyritu za vzniku kyseliny sírové, bude následně i ve velmi suchém prostředí postupně docházet ke zvyšování vlhkosti na povrchu napadených předmětů.

Do jaké míry souvisí degradace sulfidů s vlhkostí v muzejních sbírkách, je stále otevřený problém a rozdíly mezi efektem vlhkosti na jednotlivé typy materiálu jsou výrazné. Nicméně při vlhkosti nad 60% vykazuje patrné degradační změny většina materiálu obsahujícího Fe-sulfidy. U vzorků s vysokým obsahem organického uhlíku uvádí Howie (1979b), že ke ztrátě stability dochází už v oblasti pod 50% RH, což má zřejmě elektrochemické příčiny. Pro materiál tohoto typu je optimální RH prostředí pod 30%. Pro většinu sbírek je ovšem reálné držet vlhkost maximálně při hranici 40%, nižší RH je udržitelné spíše jen v mikroklimatických podmínkách.



Obr. 4-2 Chování vzorků čistého pyritu v prostředí s normálním obsahem kyslíku v závislosti na relativní vlhkosti. Hmotnost slouží pro aproximativní vyjádření růstu degradačních produktů. Povšimněte si skokové změny v chování v oblasti nad 54% vzdušné vlhkosti.

Experimentální ověřování rychlosti koroze při různé relativní vlhkosti (VŠCHT - Novák & Kotlík) rovněž prokázalo silnou závislost. Byla také zjištěna poměrně výrazná skoková změna mezi nárůstem hmotnosti vzorků exponovaných při relativních vlhkostech nižších nebo rovných 54 % a nárůstem hmotnosti vzorků exponovaných při relativních vlhkostech nad 54 % (tedy 75 % a 97 %). Lze tedy usuzovat, že při relativní vlhkosti nad (přibližně) 55 % významně roste rychlost oxidace pyritu.

4.1.3 Teplota

Oxidace se při konstantní relativní vlhkosti zrychluje přibližně dvojnásobně s každými 10 °C zvyšující se teploty (Smith et Shumate, 1970), jak plyne obecně z Arrheniovy rovnice popisující závislost reakční rychlosti na teplotě.

4.1.4 pH

K vlivu pH na rychlost koroze existují vzájemně si protiřečící údaje. Na jedné straně, za alkalických podmínek se na korodovaném povrchu udržují produkty oxidace a zpomalují další degradaci (Howie, 1992 fide Newman, 1998). Na druhé straně, se zvyšující se hodnotou pH údajně rychlost reakce paradoxně strmě narůstá (Smith et Shumate, 1970; Howie, 1992; fide Newman, 1998), jedná se v zásadě o překvapivý, dosud ne zcela objasněný efekt. Je pravděpodobné, že v alkalickém prostředí má výraznější vliv i složení roztoku. V přítomnosti atmosférického kyslíku byla při vyšším obsahu uhličitánových iontů zjištěna rychlejší koroze. Je to vysvětlováno tvorbou rozpustných uhličitánových komplexů Fe^{2+} , které udržují Fe v roztoku, a zabraňují vysrážení povlaku na povrchu. (Jerz et Rimstidt 2004 a Caldeira et al. 2010)

Závislost reakční rychlosti na hodnotě pH nebyla zaznamenána při hodnotách $\text{pH} < 3$ (Nordstrom, 1982).

Liu et al. (2008b) sledovali rychlost oxidace osmi různých vzorků pyritu kyslíkem při pH 3 a 6. Změny rychlosti oxidace v závislosti na pH byly velmi malé, většina vzorků vykazovala poněkud rychlejší korozi při pH 6.

Hodnoty pH ovlivňují rovněž činnost mikroorganismů, které se podílejí na degradaci (viz níže).

4.1.5 Bakterie

Na proměně železnatých kationů, které jsou následně oxidovány na železitě, se v přírodních podmínkách mohou podílet i sirmé bakterie (zejména *Thiobacillus ferrooxidans*) (mj. Smith et Shumate, 1970; Pugh et al., 1984, Nordstrom, 1982. Ty jsou aktivnější ve vlhkém prostředí (obvykle je jejich aktivita významná až při hodnotách RH nad 95%). Na jejich aktivitu má rovněž vliv pH prostředí. Jejich podíl na degradaci narůstá v silně kyselých podmínkách, kde klesá vliv abiotických faktorů ($\text{pH} < 3,5$; viz např. Watzlaf, Hammack (1989)).

Po relativně krátkou dobu byl vliv bakterií na degradační pochody ve sbírkách považován za významný a byly proti nim preventivně nasazovány ve sbírkách i baktericidy („Cetrimide“, „Savlon“ (Rixon 1976)). V posledních desetiletích se bakterie vzhledem k svým nárokům a z toho vyplývající obecně podružné roli při degradaci sulfidů ve sbírkách dostaly na okraj zájmu; jejich vliv je pokládán za zanedbatelný (Newman 1998). Bakterie se dosud nedařilo z degradiujícího muzejního materiálu kultivovat (Newman 1998). Možnost počátečního (iniciačního) vlivu bakterií, např. ve vlhkých terénních vzorcích, nebyla zřejmě dosud testována.

Při experimentech provedených na VŠCHT (Ondrčková, Říhová Ambrožová, Urbanová) bylo naopak potvrzeno metodami kultivačními i pomocí metod molekulární biologie, že thionové bakterie se nacházejí na povrchu degradovaných vzorků. Lze tedy předpokládat, že se podílejí na jejich degradaci. Ukazuje se, že tyto bakterie jsou schopné přežívat na materiálu skladovaném přinejmenším v běžných pokojových podmínkách po desítky let a představují tak, navzdory dnes obecně přijímanému názoru, potenciální riziko ve chvíli zásadnějších klimatických výkyvů. Vzhledem k výše zmíněným nárokům bakterií jsou rizika

spojená s jejich činností nejvyšší na lokalitě, během sběru, transportu a v době před vybalením a ošetřením vzorků.

4.2 Určující vnitřní faktory

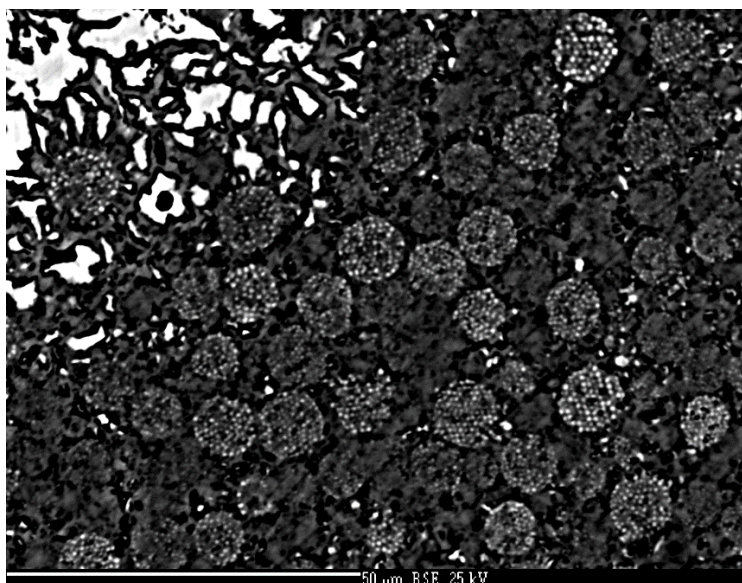
4.2.2 Velikost povrchu a jeho fyzikální vlastnosti

Řada autorů se zabývala vztahem mezi velikostí sulfidových (pyritových) částic a reaktivitou. Khawaja na základě řady experimentů stanovil tři kategorie pyritu podle jeho reaktivity: (1) nejreaktivnější – pyrit o zrnech do 10 μ m v asociaci s uhlíkem, (2) středně reaktivní – o velikosti zrn v intervalu 15–25 μ m za nízkého obsahu uhlíku a (3) nejstabilnější – nad 25 μ m bez přítomnosti uhlíku. Jak však naznačují výsledky pokusu popsaného Carucciem (1972), kdy byl celistvý pyrit namlet na velikost zrn do 0,5 μ m a ani po třech týdnech nejevil známky oxidace, nebude prostá velikost zrna (povrchu) patřit mezi hlavní řídicí faktory. Vysoce reaktivní jsou mikrokrytalické agregáty sulfidů železa s tzv. framboidální texturou (ad framboidální pyrit např. Wilkin et Barnes, 1997; Weber et al., 2004). Reakční rychlost je až dvojnásobná u framboidálního oproti masivnímu pyritu (Pugh et al., 1984). Důvodem je zřejmě velikost reaktivního povrchu framboidálních v porovnání se sulfidy makrokrytalickými, resp. elektrochemické příčiny spjaté se strukturou (viz níže). Framboidální pyrit se často vyskytuje ve fosíliích rostlin a v asociaci s uhlíkem obecně, v některých případech může při vystavení vysoké vzdušné vlhkosti probíhat jejich degradace v řádu dní.

Vlastnostmi povrchu pyritu na mikronové a molekulární úrovni se zabývá celá řada publikací. Přes velké množství zajímavých dat nebylo možné z dostupných údajů vyvodit vlivy na rychlost koroze.

4.2.3 Struktura a chemické složení

Struktura a chemická homogenita (přesněji nehomogenita) agregátů pyritu mají výrazný vliv na elektrochemické procesy v průběhu zvětrávání. Elektrochemické procesy mohou tvořit až 50 % oxidačního mechanismu (Howie, 1992; fide Newman, 1998). Zejména krystalické agregáty uspořádané do tvaru framboidních sféroidů mohou reagovat jako galvanické články poté, co do jejich struktury kapilárně pronikne voda (Bang, 1994). Tento efekt má zásadní vliv především při rozpadu zuhelnatělých vzorků (Bang, 1994), ke kterému dochází už při hodnotách relativní vlhkosti mezi 30 – 50%(!)



Obr. 4-3 Akumulace framboidů v pyritizovaném jádru křídového amonita, česká křídová pánev, svrchní turon. Snímek z elektronové mikrosondy.

Vlivu elektrochemických procesů na degradaci sulfidů se věnoval Kolesar (1998) a ukazuje se, že v řadě případů budou mít rozhodující vliv. Na základě elektrochemických procesů je možné porozumět vlivu topografie povrchu, vnitřní struktury či nehomogenit exemplářů na rychlost a charakter degradace. Nehomogenity a výraznější nerovnosti povrchu totiž předurčují rozmístění stabilních anodických a katodických domén, které pak mají vliv na soustředění degradačních procesů do některých partií předmětu. Elektrochemický charakter degradace Fe-sulfidů vysvětluje také vliv vlhkosti na průběh degradace, protože přítomnosti vody je zapotřebí k vytvoření elektrolytu ve vzorku.

Ačkoliv odchylky od ideální stechiometrie u pyritu obvykle nepřevyšují 1 %, je to postačující k signifikantním změnám elektrických vlastností. Přírodní pyrity jsou buď polovodiče typu p nebo typu n, přičemž někdy se oba typy vyskytují i v rámci jednoho zonálního krystalu (tzv. n-p-pyrity). Karasev et al. (1972) uvádí na základě studia velmi velkého počtu vzorků, že p-typ je v přírodě hojnější. Podle Abraitis et al. (2004) je rozsah vodivosti u přírodních pyritů mezi $0,02$ a $562 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Pyrity p-typu jsou většinou železem deficitní ($S/Fe > 2$) a mají často zvýšené obsahy As. Vznikly za nižších teplot a vykazují často kolloformní textury. Jejich vodivost je horší, střední hodnota je uváděna $0,5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Naopak pyrity n-typu jsou většinou sírou deficitní ($S/Fe < 2$). Vznikly za vysokých teplot a můžou obsahovat vyšší koncentrace Co a Ni. Jsou lépe vodivé, střední hodnota odpovídá $56 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Když se v roztoku nachází zrna různých sulfidů ve vzájemném vodivém kontaktu, probíhají mezi nimi elektrochemické (galvanické) reakce, přičemž se pyrit chová jako katoda a sulfidy s nižším potenciálem jako anoda (korodují). Pokud by se u pyritu vyskytly větší rozdíly v potenciálu v závislosti např. na minoritních či stopových prvcích, dala by se předpokládat podobná koroze i pro pyrit samotný. Ovšem Doyle & Mirza (1996) uvádí pouze nepatrné rozdíly v potenciálech 12 vzorků pyritu n-typu (naměřené hodnoty $0,558 - 0,699 \text{ V}$

vs. SHE). Podobně Vasil'yeva et al. (1990) měřili elektrodový potenciál velkého počtu vzorků pyritu ze široké palety geologických prostředí, s různým obsahem minoritních a stopových prvků. Vzorky zahrnovaly jak p- tak n-typy. U všech vzorků byl potenciál blízko -250 mV vůči nasycené AgCl-elektrodě. Doyle & Mirza (1996) nenalezli korelaci mezi elektrochemickými vlastnostmi a jakoukoliv další sledovanou vlastností – poměr S/Fe, vodivost, elektrodový potenciál, obsah stopových prvků.

Nejběžnější substituenty pro Fe v pyritu jsou Ni a Co. Na rozdíl od rozsáhle substituce železa není aniontová substituce extenzivní, ačkoliv Se, Te, Sb a As mohou zastupovat síru. Nejvýraznější je substituce As, je uváděna hodnota až 9,6 hm. %. Blanchard et al. (2007) došli počítačovými modely k závěru, že substituce probíhá tvorbou dianiontových skupin AsS a odvozují, že přítomnost arzenu by měla urychlit rozklad za oxidačních podmínek. Lehner et al. (2007) zkoumali vliv příměsí As, Co a Ni na kinetiku oxidace syntetických vzorků pyritu v roztoku při pH = 2, což má reprezentovat kyselé důlní vody. Pyrity s obsahem As byly shledány více reaktivními než pyrity s obsahem Ni nebo Co. Čistý syntetický pyrit byl nejméně reaktivní.

Pokud se týká obsahu minoritních a stopových prvků, existuje velké množství údajů, přehled novějších dat získaných moderními mikroanalytickými metodami uvádí Abraitis et al. (2004); většina těchto prací ale nediskutuje vztah chemického složení pyritu/markazitu vůči jeho odolnosti k degradačním procesům. Jedna z mála prací, kde je diskutován vliv stopových prvků na reakční rychlost je studie Caruccio (1972), která uvádí vyšší obsahy Ti ve vzorcích pyritu s nižším sklonem k degradaci a naopak ve vzorcích s vyšším sklonem k degradaci zvýšené obsahy Ag.

4.2.4 Přítomnost dalších minerálů

Při expozičních experimentech prováděných na uměle připravených standardních vzorcích (VŠCHT) byl sledován mimo jiné i vliv příměsí ve vzorku na rychlost koroze. Z výsledků lze usuzovat, že přítomnost vápence ovlivňuje stabilitu pyritu pozitivně (viz také Burt, Caruccio 1986). Dodané příměsi jílu a uhlí naopak neměly na rychlost koroze v rámci testovacích podmínek signifikantní vliv. Za přítomnosti jílových minerálů (silikáty) vznikají rovněž sírany obsahující hliník. Vazba mezi nimi a přítomností síranů hliníku v minerálních asociacích degradačních produktů je dobře patrná z analýz (viz Tab. 6-1). Z přítomnosti Al-síranů Blount (1993) dovozuje, že přítomnost jílových částic degradaci vzorků může napomáhat. Jisté je, že jílové složky navíc váží ve vzorcích vodu potřebnou k průběhu degradačních pochodů (Tacker 2008). Tyto minerály obsažené ve vzorku, stejně jako hygroskopické produkty degradace (viz níže), poskytují množství vody dostatečné pro průběh degradačních pochodů i v případě, že RH v místě uložení je udržováno na hodnotách hluboko pod 50% a jsou tedy v muzejním prostředí rozhodující.

V případě mineralogických vzorků mohou hrát v degradačních pochodech vliv i příměsí arzénu a arzenidů (viz oddíl 5.2). Do degradačního prostředí jejich přítomnost vnáší další prvky - zejména As, v menší míře i Co a Ni. Jejich degradační produkty - rozmanité hydratované arsenáty (Fe, Ca, Mg, Co, Ni apod.) svojí krystalizační silou mohou výrazně narušit uložené vzorky, podobně jako v případě hydratovaných Fe a Ca sulfátů.

4.2.5 Stupeň degradace

Z praxe je známo, že vzorky s již patrnými projevy koroze jsou zpravidla náchylnější k další degradaci. Markazit a pyrit zvětrávají na kyselinu sírovou a limonit – hydratovaný oxid železitý. Kyselina sírová v reakci se železem pak dá vzniknout síranům, respektive jejich mono, tetra a heptahydrátům. Kyselina ovšem může rovněž reagovat s okolní horninou za vzniku převážně ve vodě rozpustných síranů (Kolesar, 1998) – obvykle jsou to například sírany vápníku a hliníku.

Hydratace síranů železa má za následek značné objemové změny a přispívá tak velkou měrou k procesu degradace (Blount, 1993). Některé sírany s prudkými poklesy RH nekrytalizují, ale přecházejí ve ztuhlé koloidy s dosud nejistou úlohou v degradačních procesech (ibid.). V případě pokročilejšího stupně degradace často soudržnost vzorku udržují sírany krystalizované v prasklinách. To je, v kombinaci s krystalizací síranů z roztoků, důvodem rozpadu silně degradovaných vzorků v momentě vysušení.

Některé produkty degradace, zejména kyselina sírová a síran železitý jsou značně hygroskopické, čímž se zvyšuje dotace vody i v relativně suchém prostředí. Z toho vyplývá, že pokud dojde k reakci pyritu za vzniku kyseliny sírové, bude následně i v velmi suchém prostředí postupně docházet ke zvyšování vlhkosti na povrchu napadených předmětů (viz také výše). Zvláště při skokových nárůstech teploty může vlivem kondenzace docházet na povrchu vzorků k tvorbě gelů (viz Obr.4-4), které následně rekrystalizují.



Obr. 4-4 Síranový gel (vlevo nahoře) na povrchu kosterního pozůstatku želvy. Zbytek vzorku pokrývají různé krystalové formy sádrovce. Miocén, lokalita Ahníkov II. Snímek z 3D mikroskopu.

5 Přehled sulfidů a obdobných minerálních fází

Do následujícího přehledu byly vybrány minerální druhy podle jejich přítomnosti na vzorcích s Fe-sulfidy, které podléhají při uložení ve sbírkách degradačním jevům.

5.1 Hlavní Fe-sulfidy

5.1.1 Pyrit

FeS_2 , často s minoritními obsahy Ni, Co, As, Ag, Au, Tl a Zn

kubický

charakteristika: často krystalovaný, typické jsou rýhované krychle, osmistěny a dvanáctistěny pětiúhelníkové, často dvojčatí do prorostlic "železného kříže"; vzácněji byl zjištěn i ve formě protažených a jehlicovitých krystalů. Ještě častěji je zrnitý, kusový až celistvý, někdy paprscitě stébelnatý, mosazně žlutý se šedavým odstínem až zlatožlutý, hnědavý, na povrchu často pestře nabíhající, nejčastěji modře, zeleně a červeně, kovově lesklý, vryp černý s odstínem do hněda.

rozdílení od ostatních minerálů: pokud není zřetelně krystalovaný, lze ho od vzácnějšího markazitu jednoznačně odlišit pouze podle charakteru v odraženém světle (je izotropní) nebo pomocí rentgenové práškové difrakce.

degradace: spolu se vzácnějším markazitem hlavní příčina degradačních procesů na sbírkových předmětech. Obzvláště degradabilní je pyrit ve framboidálním uspořádání.

5.1.2 Markazit

FeS_2

ortorombický

charakteristika: krystaly bývají ostře pyramidální, ploše sloupcovité, mnohdy prorůstají v často velmi složité srostlice, seskupené v zoubkované nebo hřebenité útvary. Tzv. "kopinatý kyz" jsou cyklické pětinasobné srostlice krátce sloupcovitých krystalů, tato paterčata se dále komplikují tím, že tenké krystaly přirůstají rovnoběžně nad sebou. Tzv. "hřebenitý kyz" jsou paralelní srůsty četných dvojčat. Časté jsou také agregáty kusové, zrnité, stébelnaté nebo paprscité s ledvinitým povrchem, krápníkovité nebo tenké povlaky a impregnace. Barevně se od pyritu liší pouze málo, je rovněž mosazně až světle bronzově žlutý, bývá však poněkud světlejší a má šedozelený odstín. Lesk je kovový, vryp černý.

rozdílení od ostatních minerálů: pokud není zřetelně krystalovaný, lze ho od hojnějšího pyritu jednoznačně odlišit pouze podle charakteru v odraženém světle (je anizotropní) nebo pomocí rentgenové práškové difrakce.

degradace: spolu s hojnějším pyritem hlavní příčina degradačních procesů na sbírkových předmětech, obvykle náchylnější vůči degradačním procesům než pyrit (s výjimkou framboidů, viz výše).

5.1.3 Pyrhotin

Fe_{1-x}S (x v rozmezí 0 - 0,17), často s příměsí Ni nebo Co

monoklinický a hexagonální

charakteristika: jemně zrnitý nebo kusový, vzácněji tence až tlustěji tabulkovité krystaly, žlutohnědý až bronzově žlutý, kovově lesklý. Na čerstvém lomu žlutobílý, velmi rychle tmavne; vryp černý.

rozlišení od ostatních minerálů: od pyritu/markazitu se makroskopicky odlišuje barvou, případně tvarem krystalů, proti pyritu/markazitu je výrazně magnetický.

degradace: vůči degradačním procesům je vzhledem k nižšímu obsahu S zpravidla odolnější než pyrit/markazit; v obvyklých depozitárních podmínkách nepředstavuje jeho degradace vážný problém, jeho rozklad vyžaduje vysoké hodnoty rH. Jeho degradabilita ovšem vzrůstá s teplotou. Ohrožen může tedy být za havarijních podmínek.

5.2 Další minerály vystupující v asociaci s Fe-sulfidy

5.2.1 Chalkopyrit

CuFeS_2

tetragonální

charakteristika: pseudooktaedrické nebo pseudotetraedrické krystaly, častěji zrnitý nebo celistvý, mosazně až zlatavě žlutý, nenavětralý je barvou podobný pyritu, barva je však sytější a mívá slabý zelený odstín; často je pestře povrchově zabarvený (náběhové barvy fialové, modré a červenavé). Kovově lesklý se šedozeleým vrypem.

rozlišení od ostatních minerálů: od pyritu/markazitu se makroskopicky odlišuje výrazně žlutší barvou, tvarem krystalů a tvrdostí (je měkčí, lze ho rýpat ocelovou jehlou)

degradace: vůči degradačním procesům je zpravidla výrazně odolnější než pyrit/markazit; jeho rozklad v podmínkách uchovávání sbírkových předmětů nebyl zaznamenán.

5.2.2 Arsenopyrit

FeAsS

Monoklický, pseudoortorombický

charakteristika: dlouze i krátce protažené sloupcovité krystaly, rýhované podle osy c , zrnité až kusové agregáty, čerstvý je cínově bílý až ocelově šedý, nabíhá do žluta až černošeda. Má kovový lesk a tmavě šedočerný vryp.

rozlišení od ostatních minerálů: od pyritu/markazitu se zřetelně makroskopicky odlišuje šedou barvou, případně tvarem krystalů.

degradace: vůči degradačním procesům je zpravidla výrazně odolnější než pyrit/markazit; jeho rozklad vyžaduje vysoké hodnoty rH.

Arzén a arsenidy

5.2.3 Arzén

As

trigonální

charakteristika: miskovité útvary s hladkým i nezřetelně krystalickým povrchem, kusový, ledvinitý, jemnozrnný, vzácně drobné krystaly; za čerstva cínově bílý, velmi rychle tmavě nabíhající až do šedočerna. Lesk polokovový až kovový, vryp šedý

5.2.4 Löllingit

FeAs₂

ortorombický

charakteristika: vějířovité agregáty a krystaly podobné arsenopyritu, za čerstva skoro stříbřitě bílý, povrchovou oxidací získává ocelově šedou barvu. Kovově lesklý s černošedým vrypem.

5.2.5 Skutterudit a niklskutterudit

CoAs₂₋₃ a (Ni,Co)As₂₋₃

kubický

charakteristika: dobře vyvinuté izometrické krystaly, kusové, hroznovité, ledvinité až celistvé agregáty; světle šedý až cínově bílý, někdy červenavě až černě nabíhající. Silně kovově lesklý se šedočerným vrypem.

5.2.6 Gersdorffit

NiAsS

kubický

charakteristika: kusové, zrnité až hrubě lupenité masy, jen vzácně krystalované; krystaly jsou podobné pyritovým; ocelově šedý až cínově bílý, větráním nabíhá. Má kovový lesk a šedočerný vryp.

rozlišení od ostatních minerálů: od pyritu/markazitu se arzén a arsenidy zřetelně makroskopicky odlišují barvou, jednoznačné odlišení je možné pomocí chemických analýz nebo rentgenovou práškovou difrakcí.

degradace: zejména při vyšším RH a asociaci s pyritem/markazitem arzén a arsenidy podléhají rozkladu rychlostí obdobnou pyritu/markazitu.

6 Rozpoznání degradace

Sbírkové fondy obsahující sulfidy kovů je nutné podrobovat průběžné kontrole. Ve stabilních depozitárních podmínkách je kontrolu vhodné provádět alespoň se čtvrtletní periodou; po výkyvech klimatu a v méně stabilních podmínkách častěji. Proto, odhlédneme-li od nevhodnosti z hlediska mikroklimatického (viz oddíl 11), je krajně nevhodná obvyklá praxe dlouhodobého uskladnění ohroženého materiálu v uzavřených bednách.



Obr. 6-1 Projevy degradace probíhající v uzavřené bedně. Hnědé skvrny jsou vyvolány účinky kyseliny sírové, která se uvolňuje ze zasaženého exempláře

Materiál náchylný k rozkladu je těžké rozpoznat, některé vzorky jsou stabilnější než jiné. Záleží nejen na původu vzorku (tj. lokalitě a úrovni, ze které byl vzorek odebrán; viz mapu obvyklých zdrojových lokalit – příloha 2), ale i na jeho minulosti (tedy vystavení vnějším rizikovým faktorům – viz oddíl 4.1) a na jeho vnitřních vlastnostech (viz oddíl 4.2). Je proto důležité věnovat zvýšenou pozornost všem vzorkům obsahujícím sulfidy.

Obzvláště degradabilní jsou vzorky (obvykle zkameněliny) obsahující framboidální pyrit (viz část 4.2.3), popř. vtroušený jemnozrnný pyrit zřejmě framboidálního původu. V praxi se obvykle jedná o zkameněliny:

- z mořských jílovců (např. lokality Březno, Lenešice u Loun, Srnojedy u Pardubic, Štramperk – jílovce plaňavského souvrství),
- obsahující uhelnou hmotu či pocházející z prostředí s velkým podílem uhelné hmoty. Prouhelněné rostlinné vzorky z mořských jílovců (např. lokalita Pecínov-Rynholec u

Nového Strašecí) i sladkovodních karbonských bitumenních jílovcích (Nýřany, Hředle, Kounová aj.), cenomanských sladkovodních jílovců (Praha – Na Hutích) a pozůstatky obratlovců a rostlin z miocenních jílovců podkrušnohorských pánví (např. Ahníkov -důl Merkur, Spořice – důl Libouš).

Z mineralogických vzorků jsou extrémně degradabilní:

- takřka všechny vzorky pyritu i markazitu pocházející z podkrušnohorských hnědouhelných pánví (desítky lokalit např. Bílina, Braňany, Dolní Jiřetín, Dolní Rychnov, Duchcov, Komořany, Lipnice, Lomnice, Souš a Vintířov)
- výskyty pyritu v sedimentárních nekarbonátových horninách s hojnými vtroušenými kyzy (Mn-kyzové rudy v oblasti Chvaletice - Litošice - Morašice)
- kyzy bohaté Fe rudy, mnohdy s Hg nebo polymetalickou mineralizací v českém ordoviku - lokality Dědova hora, Krušná hora, Ejovice, Mníšek pod Brdy). Degradace se samozřejmě týká i zkamenělin z těchto ordovických lokalit.
- z hydrotermálních rudních výskytů jsou to zejména vzorky s obsahem markazitu, zmínit lze kyzové rudy severní části kutnohorského revíru, polymetalické rudy stříbrského rudního revíru nebo výskyty s uranovou mineralizací (Horní Sokolec a další). Degradaci jsou výrazně ohroženy i vzorky s obsahem markazitu z hydrotermálních žil s Ag-Bi-Co-Ni-(U) mineralizací (jáchymovský rudní revír, ložiska Měděnec, Michalovy Hory, Potůčky apod.), kde je situace obvykle komplikována přítomností arzenu/arsenidů, které v kyselém prostředí degradují obdobnou rychlostí jako markazit a velmi výrazně tak přispívají k rozpadu mnohdy unikátních vzorků s výskyty ryzího stříbra a minerálů stříbra (viz části 4.2.3 a 5.2).

Samostatným příkladem jsou extrémně degradací postižené výskyty pyritu v hydrotermální fluorit-hematit-křemenné mineralizaci na mineralogicky významném ložisku Hradiště u Kadaně, kde dochází k rozpadu vzorků fluoritu a barytu i jen s minoritním zastoupením pyritu. Obdobně extrémní degradaci podléhá jedna generace pyritu z polymetalických rud březohorského rudního revíru, vázaná na výskyty bělavého až světle žlutého prizmatického barytu mnohdy se zastoupením unikátní Ag-mineralizace; ostatní generace pyritu z tohoto revíru jsou degradačními procesy postiženy výrazně méně.

Degradace u mnohých vzorků probíhá poměrně dlouho nepozorovaně ve vnitřních, skrytých částech. Typická je taková degradace například pro částečně limonitizované zkameněliny ze svrchního turonu a coniacu oharské a labské oblasti české křídové pánve. U těchto exemplářů dochází často ke skokovému rozpadu až vlivem klimatického výkyvu, který způsobí přechod degradačních produktů, síranů, na hydráty vyššího stupně (viz část 4.2.5).

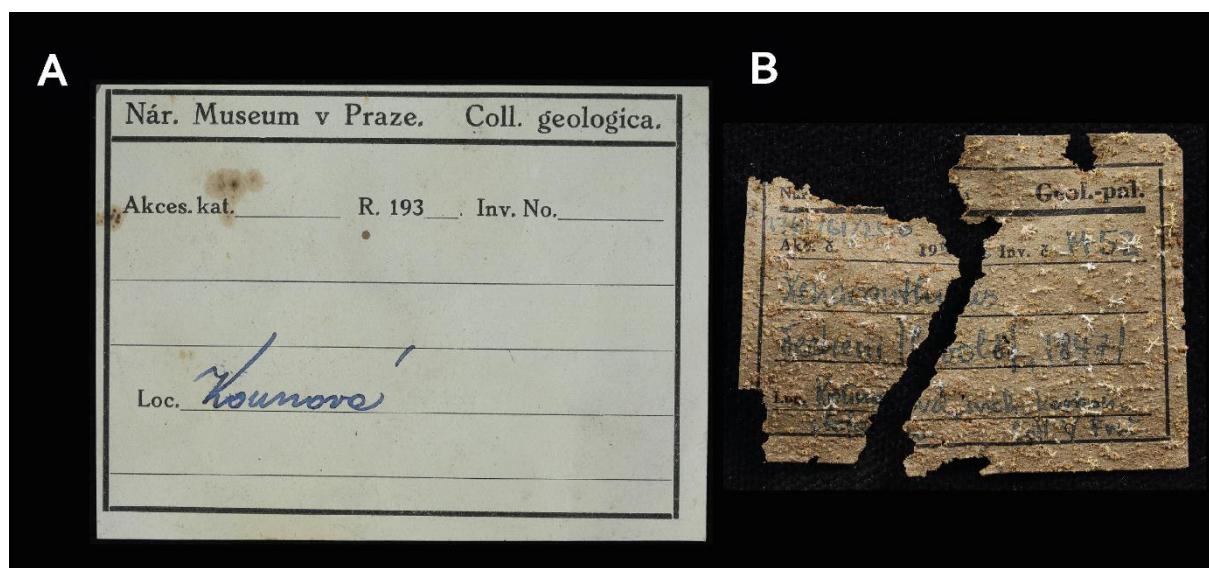
6.1 Postupy rozpoznání degradace ve sbírkách

První zjištěitelné projevy degradace souvisí se samotnou tvorbou kyseliny sírové a iontů železa. Ta je zaznamatelná:

1) **čichem** – z exemplářů se uvolňuje kovový až sírový, pronikavý zápach. Zkouška čichem pomůže často odhalit degradaci, která zatím nemá žádné jiné pozorovatelné projevy a probíhá ve skrytu pod povrchem vzorku.

POZOR: V případě čerstvě otevřených, dlouhodobě degradujících sbírkových fondů (obvykle v bednách) hrozí vdechnutí koncentrovaných par kyseliny, popř. prachu kontaminovaného produkty degradace.

2) **prohlídkou papírových obalů, dokumentace.** Zvláště v přímém dotyku se vzorkem a v drobných prostorách na rozhraní vzorek/papír, kde dochází k tvorbě mikroklimatu se zvýšenou RH, způsobuje unikající kyselina sírová degradaci papíru. Ta se zprvu projevuje nahnědlými skvrnkami a posléze až úplným rozpadem papíru (details viz kapitola 15). K degradaci papírovin dochází často dříve, než jsou změny pozorovatelné na samotném vzorku.



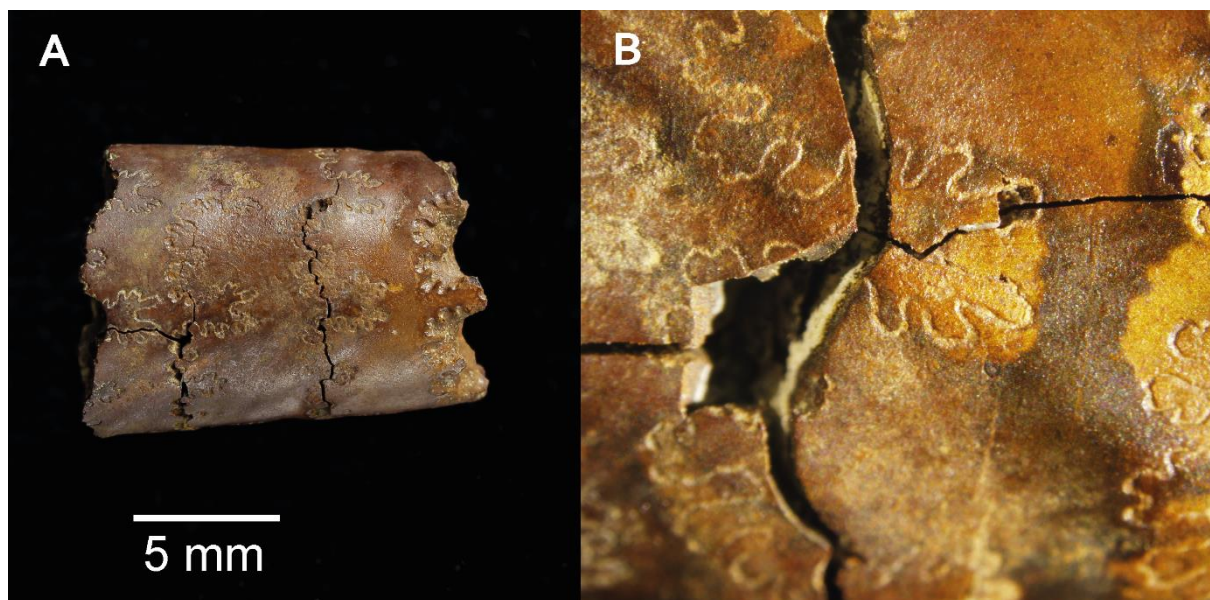
Obr. 6-2 Etikety zasažené degradačními produkty. A – etiketa s nepatrnými projevy degradace celulózy (levý horní roh). B – etiketa silně zasažená degradačními produkty s krystaly síranů na povrchu

Další změny jsou svázané s tvorbou, krystalizací a objemovými změnami síranů, jednotlivé projevy zde uvedené pod čísly 3–5 se zpravidla vyskytují společně:

3) dříve lesklé exempláře **ztrácejí povrchový lesk**. To je ukazatel významný především pro masivní celistvé krystaly sulfidů, drúzy sulfidů pocházejících z vápenců a vápnitých jílovců a masivním krystalickým pyritem tvořená jádra zkamenělin (ve sbírkách v ČR se jedná především o zkameněliny jurské a křídové fauny z lokalit v jižním Německu a Velké Británii).

4) ve vzorku **dochází k tvorbě trhlin**. Trhliny vznikají vlivem objemových změn doprovázejících krystalizaci a rekrystalizaci (často mnohonásobnou) síranů a jejich hydrátů (viz níže). V podmínkách depozitáře bez udržovaného klimatu, které jsou stále pro geovědní

sbírky, bohužel, většinou využívány, dochází ke změnám i vícekrát během ročního cyklu. Praskliny vzniklé degradací je třeba odlišovat od prasklin vzniklých během nevhodného vysoušení vzorků či jejich vyschnutí na lokalitě. Typické jsou takové praskliny pro některé jílovce či pelosiderity. V případě vzorků dříve ošetřených povrchovým nátěrem bývá při zvětšení patrné praskání, či tečení organického nátěru (např. přírodní pryskyřice, akrylátové hmoty, nitrolaky).



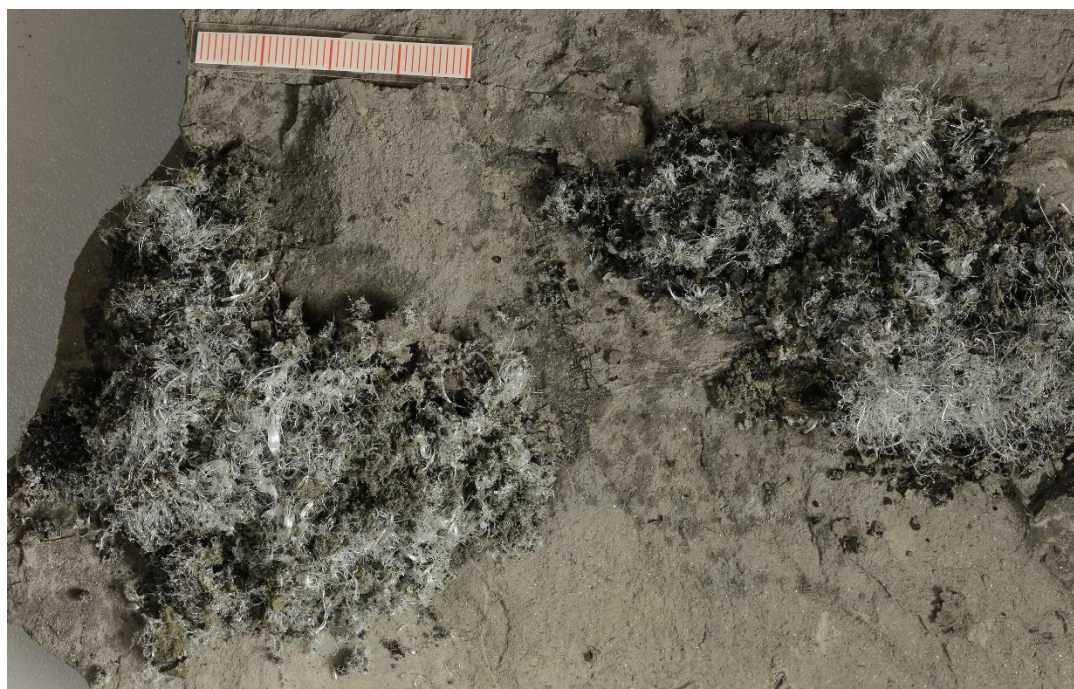
Obr. 6-3 Limonitizované ádro amonita s trhlinami vyvolanými objemovými změnami souvisejícími s krystalizací hydrátů síranů uvnitř fosilie. A – celkový pohled, B – detail

5) **tvorí se výkvěty** bílé, nažloutlé, žluté, v některých případech zelené barvy. Jedná se o sírany a jejich n-hydráty (viz níže) ukazující na pokročilou fázi degradace. Makroskopicky se obvykle jeví jako poprašek, popř. bělavé a žlutavé krusty, vzácněji vláknité agregáty nebo malé krystaly. Nezřídka se na povrchu vytvářejí enklávy pokryté různými minerály, zpravidla v závislosti na chemickém složení v daném místě a morfologii povrchu (v prohlubních často převládají jiné hydráty než na vyčnívajících místech).

U **degradujících vzorků klesá pH**. V místech probíhající degradace nebo výstupu degradačních produktů dosahuje hodnot obvykle ≤ 3 . K ujištění, zda v exempláři probíhají degradační pochody, je tedy možné použít indikátor pH. V praxi jsou však pachové a vizuální známky dostatečně nápadné ještě před tím, než je degradace zaznamenanatelná průkazným poklesem pH povrchu vzorku.



Obr. 6-4 Projevy silné degradace. Papír v blízkosti degradujících exemplářů je zcela rozložený, degradující exempláře jsou pokryty mikroskopickými krystaly sulfátů



Obr. 6-5 Projevy silné degradace. Původní uhelná hmota vzorku cenomanské rostliny je zcela roztrhána. Na povrchu jsou vláknité krystaly rozenitu

6.2 Charakter alteračních produktů

Pomocí optických technik, rentgenová difrakce a studia chemického složení bylo zjištěno, že alteračními produkty na vzorcích obsahujících pyrit, popř. markazit, jsou zejména hydratované Fe-sírany. Proti publikovaným předpokladům, že tyto minerály se vytvářejí ve sbírkách během deseti až sto let (Newman 1998) byl při experimentech řízené degradace v rámci tohoto projektu zjištěn vznik alteračních produktů již v řádu desítek až stovek dní.

Szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), **rozenit** ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a **melanterit** ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se vyskytují jako bílý, práškovitý povlak o síle až 1 cm na degradovaných vzorcích. V literatuře (Newman 1998) je uváděno, že stav hydratace závisí na relativní vlhkosti vzduchu; szomolnokit se vyskytuje v zimě, kdy je vlhkost 20 %; melanterit pak v létě, kdy je vlhkost vyšší; rozenit se vyskytuje obvykle se szomolnokitem nebo melanteritem, popř. s oběma. Během výzkumu v rámci tohoto projektu nebyl melanterit v alteračních produktech identifikován vůbec, rozenit byl pak zjištěn pouze na vzorcích z Pecínova (Sejkora et al. 2014) a Štramberka. Naproti tomu szomolnokit byl identifikován jako zcela převládající alterační produkt na vzorcích, ať již samostatně nebo ve směsích s romboklasem nebo halotrichitem; jeho agregáty mnohdy obsahují hojné nealterované drobné fragmenty Fe-sulfidů.

Minerální asociace zjištěné jako alterační produkty v muzejních sbírkách jsou velmi blízké některým asociacím zjištěným při zvětrávání Fe-sulfidů v přírodních podmínkách. Szomolnokit se vytváří při zvětrávání sulfidů v aridních oblastech, např. v Chile (Bandy 1938), Argentině, Utahu (Palache et al. 1951). Melanterit byl popsán z uhelných dolů v Nova Scotia, dále byl např. nalezen v černé břidlici na lokalitě Quebec (Berube et al. 1985). Experimentální práce ukázaly, že rozenit je stálý při vlhkosti menší než 70-80 %, zatímco melanterit jen při vyšší vlhkosti; szomolnokit se během experimentu při vlhkosti do 36 % neobjevil (Ehlers a Stiles 1965).

Romboklas ($\text{HFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) byl v rámci výzkumu pro přípravu metodiky zjištěn jako součást jemnozrnných alteračních produktů bílé barvy, společně se szomolnokitem, römeritem a coquimbitem. Synteticky připravené monominerální vzorky jsou žlutobílé až čiré destičkovité krystaly (Peterson et al. 2009); v přírodních podmínkách se vyskytuje výhradně v aridních oblastech, např. v Chile.

Römerit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) byl v rámci tohoto projektu zjištěn jako relativně hojné oranžové, narůžovělé nebo bělavě hnědavé alterační produkty. Na vzorcích vytváří monominerální agregáty (někdy s reliktami nealterovaných Fe-sulfidů) nebo vystupuje ve směsích s romboklasem.

Coquimbit ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) byl v rámci tohoto projektu zjištěn jako relativně hojné bílé nebo lehce narůžovělé alterační produkty, vytváří monominerální agregáty nebo vystupuje ve směsích s romboklasem.

Hojné výskyty coquimbitu v přírodě byly popsány na třech ložiskách v Chile, kde se vyskytoval společně s paracoquimbitem, voltaitem, szomolnokitem, römeritem, copiapitem a ostatními supergenními sírany (Bandy 1938).

Kornelit ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) je méně hydratovaný než coquimbit. Tvoří tabulkovité nebo jehličkovité krystaly nebo agregáty s radiálně vláknitou stavbou. V rámci tohoto projektu byl zjištěn jako hojný alterační produkt (bohaté skupiny bílých až nařezaných jehlicovitých krystalů) v experimentech řízené degradace Fe-sulfidů; na degradovaných sbírkových vzorcích identifikován nebyl.

V přírodních podmínkách je kornelit popsán jako supergení minerál vyskytující se společně s voltaitem a coquimbitem z maďarského dolu Szomolnok, dále byl popsán v asociaci s coquimbitem, römeritem, voltaitem a romboklasem na lokalitě Copper Queen Mine, Bisbee, AZ (Merwin a Posnjak 1937).

Alunogen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) a **halotrichit** ($\text{Fe}^{+2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) tvoří jehličkovité krystaly, které tvoří nadýchaný povlak obvykle bílé barvy. Obvykle se jehličky objevují jako nepravidelně orientované, společně s szomolnokitem, rozenitem a popř. melanteritem. Hliníkem bohaté vzorky v muzejních sbírkách nejsou nezvyklé. Hliník, který pravděpodobně pochází z jílových minerálů, také přispívá k rozkladu vzorků obsahující pyrit a markazit. V rámci tohoto projektu byl v alteračních produktech identifikován jako bílé vláknité monominerální agregáty nebo byl zjištěn v asociaci se szomolnokitem nebo romboklasem.

V přírodě se alunogen a halotrichit nacházejí jako produkty zvětrávání pyritu v sedimentárních horninách bohatých hliníkem. Nachází se hlavně v aridních oblastech. Tyto dva minerály se vyskytují společně s pickeringitem, epsomit, sádrovcem, melanteritem a dalšími železnatými sírany (Palache *et al.* 1951).

Quenstedtit ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se podle Newmana (1998) vyskytuje na vzorcích ve stopovém množství společně s halotrichitem, coquimbitem a rozenitem. V rámci našeho výzkumu nebyl identifikován.

Sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se podle Newmana (1998) vyskytuje jen jako vedlejší složka alteračních produktů ve vzorcích obsahující kalcit. Během výzkumu v rámci tohoto projektu byl zjištěn jeho relativně hojný výskyt na degradujících vzorcích z některých paleontologických lokalit (např. kostní materiál z podkrušnohorských hnědouhelných pánví). Ve srovnání s většinou ostatních hydratovaných síranů je relativně málo rozpustný.

Jarosit ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) byl mezi alteračními produkty na muzejních vzorcích předpokládán, jeho výskyt ale nebyl potvrzen (Newman 1998). V rámci našeho projektu byl ověřen jako součást rezavých rozpadavých práškovitých agregátů na degradovaných paleontologických vzorcích.

Natrojarosit ($\text{NaFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) byl během výzkumu v rámci tohoto projektu prokázán jako minoritní součást bělavých krust až povlaků (spolu s převládajícím sádrovcem) na degradovaném kostním materiálu z miocenních jílovců lokality Ahníkov II.

Copiapit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) byl během výzkumu v rámci tohoto projektu zjištěn ve formě žlutých celistvých, hroznovitých nebo jemně krystalických agregátů jako hojný alterační produkt v rámci experimentů řízené degradace Fe-sulfidů. V alteračních produktech na muzejních vzorcích dosud identifikován nebyl.

Tab. 6-1 Vybrané vzorky sulfidů a jejich degradační produkty

Číslo	Minerál/ Původní vzorek	Lokalita	Popis	Alterační produkt
01	pyrit	Hradiště, Kadaň, ČR	bílý povlak	szomolnokit
02	pyrit	Bulharsko	bílý povlak	szomolnokit
03	pyrit	jz. Praha - Lochkov, ČR	bílé vláknité krystaly	coquimbit, romboklas
04	pyrit	sv. Kadaň, ČR	bílý povlak	szomolnokit
05	pyrit	jz. Příbram, ČR	bílý povlak	szomolnokit
06	pyrit	Dolní Rychnov, jv. Sokolov, ČR	bílý povlak	coquimbit
07	pyrit	Horní Blatná, ČR	kulovité agregáty	niklhexahydrít
08	pyrit	Banská Bystrice, SR	bílé vláknité agregáty	szomolnokit, halotrichit
09	pyrit	Ruzyně, Praha, ČR	bílý povlak	szomolnokit, romboklas
10	pyrit	Rujana, SRN	bílý povlak	szomolnokit
11	pyrit	Stříbro, ČR	bílé agregáty	szomolnokit, romboklas
12	markazit	Komořany, ČR	bílé jehličkovité agregáty	szomolnokit
13	markazit	Komořany, ČR	oranžové agregáty	römerit
14	markazit	Komořany, ČR	narůžovělé agregáty	coquimbit
15	pyrit	Příbram, ČR	oranžové agregáty	römerit, romboklas
16	pyrit	Lozice, ČR	bílé jehličkovité agregáty	szomolnokit
17	markazit	Komořany, ČR	bílé agregáty	szomolnokit
18	markazit	Komořany, ČR	oranžové agregáty	römerit
19	pyrit	Běstvina, důl, ČR	bílé agregáty	farmakosiderit
20	pyrit	Příbram, ČR	narůžovělé agregáty	römerit
21	markazit	Hanover, SRN	bílý povlak	szomolnokit
22	pyrit	Manětín, s. Plzeň, ČR	žlutooranžové agregáty	römerit
23	markazit	Ledvice, ČR	narůžovělé agregáty	römerit
24	markazit	Ledvice, ČR	bílé agregáty	szomolnokit

25	pyrit	Duchcov, důl, ČR	bílé vláknité agregáty	halotrichit
26	pyrit	Chvaletice, ČR	bílý povlak	szomolnokit
27	pyrit	Předbořice, uran. důl, ČR	bílý povlak	szomolnokit
28	kost	Ahníkov II, ČR	bělavý poprašek, krusta	sádrovec, natrojarosit
29	jemně pyritizované uhlí	Pecínov (Nové Strašecí), ČR	bílé vláknité agregáty	rozenit
30	pyritizované jádro	Vrbice u Poděbrad, ČR	krusta bíle hnědavé barvy	römerit, romboklas
31	pyrit	Štramberk, Š-55? ČR ("Očekávaná")	bílý, žlutý a rezavý prášek	rozenit, szomolnikit, sádrovec
32	konkrece pyritu	Pecínov (Nové Strašecí), ČR	bílé krystaly a bílý prášek	halotrichit, romboklas
33	fosfatizovaná výplň, zbytky perleti, limonit	Machéroménil (Ardenne, FR)	rezavý prášek	jarosit

7 Odběr vzorků v terénu a raná péče

Terénní práce, způsob odběru, balení a transportu vzorků z lokality zůstávaly stranou zájmu všech dosud publikovaných prací věnovaných konzervaci disulfidů kovů, tím spíše obecnějších geovědních a muzeologických příruček. Jde o přirozený důsledek toho, že problematikou se běžně zabývají především specializovaní muzejní konzervátoři. Ti obvykle nemají s terénní prací zkušenosti a řeší téměř vždy až preventivní či sanační péči o dříve získané sbírkové předměty uložené v depozitářích nebo vystavené.

7.1 Odběr vzorků, balení a transport

Teoretická východiska

Pro iniciaci degradace je řídícím faktorem obsah kyslíku a jeho volných radikálů, zatímco relativní vlhkost je v počáteční fázi nepodstatná (Novák a Kotlík 2014; viz oddíl 4.1).

Tato skutečnost byla rozsáhle sledována u reálných vzorků nově získávaných na různých lokalitách. (např. Sejkora et al. 2014) Z praxe i laboratorních pokusů je velmi dobře patrné, že vzorky u nichž jednou došlo k vystavení nevhodným podmínkám a následkem toho k zahájení degradace, mají nadále výrazně větší sklon k rozpadu. Počáteční fáze práce se vzorkem rozhodujícím způsobem určuje míru, s jakou se uplatní základní degradační faktory a mechanismy: kyslík, voda a objemové změny spojené s krystalizací (viz kapitola 4).

Důležitým činitelem je proto horninová voda, která zpravidla obsahuje velké množství rozpuštěných síranových a uhličitánových aniontů, kationtů vápníku, železa, hliníku apod., tedy látek vzniklých rozpadem disulfidů a následnými reakcemi produktů rozkladu s horninovým prostředím. Tento roztok je přitom v trvale zvodnělém horninovém tělese často přirozeně odkysličený. Postupy, které jsou navrženy v tomto oddílu eliminují všechny následující rizikové faktory:

- a) Pronikání kyslíku do vzorku.
- b) Pozvolné nekontrolované vysychání horninové vody a následná krystalizace rozpuštěných solí, které způsobují ztrátu pevnosti, objemové a tvarové změny, stejně jako změny struktury povrchu vzorků. Správným postupům vysoušení je věnována samostatná kapitola (kapitola 10).
- c) Výkyvy klimatických podmínek – teplota, RH – v ideálním případě je při transportu vhodné zachovat podobné klimatické podmínky v jakých se vzorek nacházel v přírodním prostředí.

Materiál a vybavení

K vysoušení je používán předsušený silikagel v sáčkích z netkané textilie, popř. kombinované absorbéry O₂ a vlhkosti (RP-A, Mitsubishi – viz oddíl 11.2). K pohlcování kyslíku bez sorbce vody jsou používány sorbenty RP-K (*ibidem*).

Pro balení vzorků lze použít sáčky se zipovým uzávěrem, nebo mnohdy vhodnější LLDPE fólie („stretch“ fólie). V případě, že je žádoucí zabránit tvorbě kondenzátu u mírně vlhkých

vzorků, je možno použít sáčky ze semipermeabilní folie (např. Delta S_d Flexx, výrobce Dörken GmbH & Co. KG) s vysokou propustností pro vodní páru. Tato fólie ovšem nepředstavuje, ať již v suchém či vlhkém stavu, účinnou bariéru pro kyslík.

Je-li žádoucí zabránit přístupu kyslíku, je možné použít předpřipravené sáčky z O₂ bariérové fólie (Escal – viz oddíl 11.2). Pro přechodné uložení však není využití nákladné fólie ekonomicky efektivní. Na krátkodobé uložení pro potřeby transportu postačí dobře uzavřené neporušené sáčky z PET, případně duplikované.

Je vhodné, zvláště v letních měsících, využít pro transport vzorků přenosnou autochladničku.

Postup

Při získávání nových exemplářů/vzorků v terénu je třeba postup odběru a transportu přizpůsobit individuálnímu stavu materiálu. Důležitými parametry jsou:

- Stupeň poškození exempláře a okolní horniny.
- Typ horniny a typ zachování exempláře (odolnost exempláře vzhledem k okolní hornině).
- Velikost a distribuce disulfidů Fe, pokud je známo.
- Množství vody/vlhkosti obsažené ve vzorku.
- Předchozí prodělané podmínky v hornině odkud pochází (trvale redukční, oxidační, střídavé).
- Velikost vzorku.
- Aktuální klimatické podmínky.

Základním pravidlem prvotního zajištění vzorku je zachování podmínek, jaké na vzorek působily na lokalitě, případně jejich úprava směrem k hypoxické atmosféře.

POZOR: Aby níže popsaná opatření nebyla kontraproduktivní, je třeba vzorky po převozu bez zbytečného odkladu, v době do prvních dní zpracovat prostředky uvedenými v kapitolách 8–11. V opačném případě dochází – nejsou-li vzorky stabilizovány podle oddílu 7.2 – nejen k nastartování degradace, ale často rovněž k pomalé krystalizaci síranů z horninové vody. Výsledkem této krystalizace jsou velké krystaly síranů způsobující nenávratné poškození exemplářů.

Podle charakteru vzorku a prostředí, ze kterého byl odebrán, volíme jeden z následujících postupů:

1. **Vzorek viditelně nepoškozený** z horninového prostředí, které **nejeví známky oxidace**, z hloubky, kde lze předpokládat **trvalé nasycení vodou a redukční prostředí**, ideálně v jemnozrnných horninách s malými póry (aleurity, pelity, karbonáty).

Takovéto vzorky lze bez většího rizika transportovat a krátkodobě skladovat uzavřené ve strečové fólii nebo PET zipových sáčkích. Vzorek je vhodné chovat při teplotě blízké se teplotě horninového prostředí. Je třeba se vyvarovat vysušení povrchu vzorku či vystavení přímému slunci. O₂ absorbér není nutný.

POZOR: Vodou nasycené prachovce a jílovce jsou velice náchylné k deformacím. Zabalené vzorky je třeba ukládat pokud možno odděleně, ideálně v jedné vrstvě v pevné bedně. Je také možné je proložit pevnými přepážkami např. ze silného pěnového polyethylenu, který se na rozdíl od kartonu ve vlhku nebortí.



Obr. 7-1 Rozhraní mezi oxidovanou a redukční zónou může být v některých případech velmi snadno rozlišitelné. Oxidovaná podpovrchová partie je na snímku zbarvena oxidy do červena. Miocenní jílovce v povrchovém hnědouhelném dole, lokalita Ahníkov II.

2. Vzorek viditelně nepostižený z horninového prostředí, které nejeví známky oxidace, ale z **prostředí, které zřejmě nebylo trvale nasyceno vodou**, a nebyly zde trvale redukční podmínky.

Vzorek vložit do zipového PET sáčku či sáčku z paropropustné polyamidové fólie a přiložit O₂ absorbér (RP-K), nebo alespoň maximálně omezit množství vzduchu v sáčku. Je vhodné vzorek chovat při teplotě blízké se teplotě horninového prostředí. Je třeba se vyvarovat vysušení povrchu vzorku či vystavení přímému slunci.

3. Vzorek s viditelnými produkty degradace, pocházející z horninového prostředí s projevy oxidace. **Vzorek je vlhký či mokrý.**

Vzorek povrchově osušit buničinou a vložit do PET zipového sáčku. Vložit do chladnějšího prostředí, ale tak, aby se omezila kondenzace vlhkosti na fólii.

4. Vzorek s viditelnými produkty degradace, pocházející z horninového prostředí s projevy oxidace. **Vzorek je suchý.**

Uložit do dobře větraného prostředí, pokud je vysoká atmosférická vlhkost, raději uzavřít do sáčku z paropropustné polyamidové fólie s absorbérem vlhkosti, případně kyslíku.

7.2 Přejíchodná stabilizace hlubokým zmrazením

Čerstvé vzorky získané v terénu je nutno neprodleně zpracovat (analýzy, vysušení, konzervace). V opačném případě je třeba vzorky zajistit proti nekontrolovaným a nežádoucím změnám.

Naprostu suché vzorky nevyžadují zvláštní péči odlišnou od nakládání s materiálem uloženým ve sbírkách. Je třeba je uchovat ve stabilní „pokojové“ teplotě, nízké relativní vlhkosti 30–40% a dle možností v bezkyslíkatém prostředí.

Jednou z možností přejíchodné stabilizace vlhkých a mokrých vzorků je rychlé zmrazení.

Použití

- pro bezpečnou krátkodobou stabilizaci mokrých exemplářů před dalším zpracováním.
- použitelné pro jakékoli exempláře, které nepoškodí rychlé zmrazení.

Teoretická východiska

Zmrazení téměř inhibuje nežádoucí chemické reakce ve vzorku a zabrání iniciaci nebo pokračování rozkladných procesů. Rychlým jednorázovým zmrazením (laboratorní mrazák) dochází k vytvoření mikrokystalického hexagonálního ledu (I_h). Tato krystalizace geologický exemplář nepoškodí. (jsou takto běžně zmrazovány rostlinné i živočišné tkáně bez poškození buněčných stěn). Zvětšení objemu ledu (ca 8,7%) může mít vliv na soudržnost jílu a málo zpevněných jílovců či prachovců, ale u většiny zpevněných hornin nedochází ke zjevnému narušení. Během pomalého zmrazování dochází k růstu velkých krystalů, které svou krystalizační silou mohou exemplář poškodit.

K fázovému přejíchodu mezi kapalnou a pevnou vodou nemusí ani za normálního tlaku nutně dojít s překonáním teplotní hranice 0 °C. Při rychlém zmrazení, nedostatku krystalizačních jader (např. ionty rozpuštěných minerálů) a udržení rovnovážných podmínek v kapalině může dojít ke vzniku tzv. přechlazené vody o teplotě hluboko pod 0 °C. Ke krystalizaci pak dojde skokově po narušení rovnovážných podmínek – otřes, nebo jen dalším snižováním teploty. Tento jev by byl pro zmrazení exempláře spíše žádoucí. Při zmrazování teplé kapaliny může dojít ke krystalizaci dříve než při zmrazování chladnější kapaliny. Tento ((Mpembův) jev by mohl způsobit příliš rychlou krystalizaci a promrznutí povrchové části exempláře a zapříčinit poškození v důsledku rozdílného objemu ledu a vody. Proto je v metodice doporučováno předchlazení exempláře.

Při hodnocení vhodného mrazícího zařízení a odhadu rychlosti mrazení exemplářů je důležitým parametrem mrazící výkon uváděný u domácích mrazáků v kilogramech/24 hodin. Údaj je odvozen od mrazení potravin, které mívají obsah vody vyšší, než bývá běžně v horninách. U horniny lze předpokládat minimálně srovnatelné, spíše však vyšší rychlosti zmrazení. [Měrná tepelná kapacita: $c_{(vody)} = 4180$; $c_{(ledu)} = 2090$; $c_{(kamene)} = 800–1500 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

Doporučený postup

1. Mokrý vzorky vložit do označených PE zipových sáčků. Zabráni se tím volnému přístupu kyslíku a nechtěné sublimaci ledu (pokud tato není záměrem – viz oddíl 10.3)
2. Vložit do chladicího zařízení a chladit na teplotu o něco vyšší než 0 °C. Vzorek musí být rovnoměrně prochlazen v celém objemu a doba prochlazování (většinou stačí 24 hodin) je úměrná jeho velikosti. Smyslem tohoto kroku je snížení teplotního gradientu mezi povrchem a vnitřkem následně mrazeného vzorku a dosažení teploty blízké krystalizaci vody (viz teoretická východiska výše).
3. Vložit do mrazicího zařízení. Ideální je laboratorní mrazák dosahující teplot –60 až –80 °C, který zajistí velmi rychlé bezproblémové zmrazení.

Pokud není k dispozici, lze s vyšší mírou rizika použít i kvalitní pultový mrazák na potraviny s funkcí „superfrost“. (dosahované teploty pod –28 °C; deklarovaný mrazicí výkon přesahující 30 kg/24 hodin). Do mrazáku nesmí být najednou umístěn velký objem exemplářů, mrazení je pak pomalé a riskantní. Rychlost zmrazení lze optimalizovat vhodnou distribucí – exempláře určené ke zmrazení ukládat na dno (T je až o 6 °C nižší než v horní části) a již zmrazené exempláře přemístit výše – lze tak využít tepelné kapacity již zmrazeného materiálu. Po vložení nových vzorků aktivovat funkci Superfrost. Ta se obvykle po třech dnech sama deaktivuje.

Pro zpracování většího množství vzorků vyžadujících velkou prostorovou kapacitu mrazáku se osvědčuje kombinace obou mrazicích zařízení. Rychlé počáteční zmrazení je vhodné provést v menším laboratorním mrazáku a pro dlouhodobější uchovávání použít objemnější pultový mrazák. Před zpracováním metodou lyofilizace (viz oddíl 10.1) je nutné opětovné zmrazení na nízké teploty v laboratorním mrazáku.

Pozitiva

- rychlá stabilizace
- metoda umožňuje rozložit konzervátorské práce do delší doby
- při správném provedení nedochází ke změnám na exemplářích tvořených zpevněnými horninami

Negativa

- nezpevněné jíly mohou praskat podél vrstev, málo zpevněné prachovce se mohou rozpadat
- postup není vhodný pro dlouhodobé ukládání exemplářů

8 Doporučení k technikám zpracování sběrů

8.1 Řezání, broušení a leštění

Při mechanickém zpracování kamene (řezání, broušení, leštění) se jako chladicí médium zpravidla používá voda. Mimoto zde působí jako médium, které na sebe váže a odnáší prachové částice vznikající při zpracování. Voda se v některých zařízeních nahrazuje petrolejem, ale ten lze použít pouze pro neporézní horniny. Pórovité klastické horniny i karbonáty však petrolej saturují do sebe a z vnitřních částí horniny ho jde odstranit jen stěží. Přítomnost petroleje pak komplikuje případná další sanační opatření.

Teoretická východiska

Potenciálním rizikovým faktorem může být kyslík rozpuštěný v chladicím médiu. Vzhledem k jeho množství a době expozice (u řezání maximálně 10 minut) je toto riziko málo významné. Nicméně u tenkých řezů (první desetiny milimetrů), které jsou studovány pod mikroskopem, může započítí degradačních pochodů způsobit patrné změny. Proto je vhodné v této fázi doporučit:

Pokud to lze, jako chladicí médium použít ethanol (spíše u broušení a leštění).

Nelze-li ho použít (např. řezání), pak je vhodné do vodního média přidat desoxidant. Jeho volba je velmi závislá na povaze řezaného vzorku. Měl by být dobře rozpustný ve vodě, snadno odstranitelný ze vzorků.

Postup

1. Do zařízení (řezačka, bruska, leštička) dát vhodné médium, případně upravit vodní médium.

POZOR: ethanol nedávat do řezačky – riziko požáru!

2. Exemplář zpracovávat v co nejkratším čase. V případě kratších přestávek uložit rozpracovaný vzorek do těsného nepropustného obalu (strečová fólie) nebo do lázně s odplyněnou vodou (viz oddíl 9.1.1).
3. Výsledný produkt očistit v ethanolu nebo odplyněné vodě (odpovídající použitému chladicímu médiu).
4. Dobře vysušit v lázni ethanolu. (viz oddíl 10.2)
5. Stabilizovat povrch proti pronikání kyslíku a vlhkosti. U tenkých řezů standardně vlepít mezi skla pomocí kanadského balzámu (nověji používané syntetické pryskyřice mají omezenou životnost a nejsou odstranitelné). Nábrusy pokrýt vrstvou odstranitelného laku. V případě potřeby uložit do lokálně upraveného prostředí (viz oddíl 11.2).

8.2 Plavení sypkých materiálů

Při plavení (síťová separace vodou) paleontologického materiálu se občas zpracovává i materiál obsahující pyrit. Je třeba rozlišovat, jestli je pyrit obsažen v matečné hornině a pouze minoritně ve fosíliích (případ A) nebo jen v samotných fosíliích a nikoli v okolí (případ B). Podle toho se mírně adaptuje přístup k materiálu.

Teoretická východiska

Jako plavící médium používá voda, která je dobrým nositelem látek vyloučených z horninového prostředí. Tyto látky při změnách podmínek často velice rychle reagují a krystalizují na osychajícím výplavu anebo po nějakém čase i přímo v roztoku. Riskantní je hlavně jílovitý materiál s vysokým obsahem uhelné hmoty (například lokalita Ahníkov, viz viz mapa rizik – příloha 2). Zde je často obsaženo velké množství mikrokrytalického pyritu, který je často již částečně degradován. Je zde proto důležité omezit přenos iontů z výluhu do fosílií.

Jílová hmota se při plavení často desintegruje pomocí peroxidu vodíku (H_2O_2) nebo uhličitanu sodného (Na_2CO_3). Pro plavení materiálu obsahujícího Fe disulfidy je použití peroxidu vodíku naprosto nevhodné.

Postup

1. U *případu A* sypký materiál dobře vysušit na vzduchu. U *případu B* je toto nutno zvážit a případně vyzkoušet jak se nekontrolované vysušení projeví na exemplářích. Pokud je riskantní, potom nevysušet.
2. Namočít do kbelíků s vodou. V *případě A* jen na nezbytně dlouhou dobu aby došlo k rozdužení a nedošlo k saturaci výluhu do fosílií.
3. Proplavit vodou na sítěch.
4. U *případu A* nechat výplav dobře okapat, rozložit na plachtu a nechat rychle vysušit na vzduchu. U *případu B* záleží na vlastnostech a delikátnosti konkrétních vzorků. Většinou lze postupovat stejně jako u *případu A*, ale pokud to exempláře špatně snášejí (praskají, krystalizují na nich sírany), je doporučeno je vybrat z mokrého výplavu a nechat je kontrolovaně vysušet v laboratoři (viz kapitola 10). Případně transportovat mokré nevybraný výplav (viz oddíl 7.1) a celý i s fosíliemi kontrolovaně vysušit (viz kapitola 10).
5. Dobře vysušený výplav uložit do stabilních podmínek (viz kapitola 11) případně oddíl 7.2). U *případu A* exempláře z výplavu pokud možno co nejdříve vytrýdit.

9 Povrchové a hloubkové čištění

9.1 Čištění povrchů od nečistot

Vzorky sbírané v terénu je před dalším zpracováním nutno zbavit nečistot. Pokud to lze, tak i případných degradačních produktů, které by mohly podporovat další rozklad. Nečistoty se za normálních okolností odstraňují proudem vody a mechanickým čištěním kartáčky nebo ve vodě v ultrazvukové čistící vaně. Protože aplikace vody na exempláře obsahující FeS_2 a jejich degradační produkty může představovat riziko (viz část 4.1.2) jsou zde řešeny různé postupy eliminující nebo alespoň omezující nebezpečí degradace.

9.1.1 Omývání povrchu exemplářů odplyněnou vodou.

Použití

Exemplář je svou petrologickou povahou odolný vůči krátkodobému působení vody (nebobtná, nerozpadá se).

Exemplář byl sbírán v nevětrálním horninovém prostředí a není viditelně poškozen degradací.

Exemplář je nasycen větším množstvím vody (skalní vlhkostí).

Teoretická východiska

Na iniciaci rozpadu FeS_2 má zásadní vliv O_2 a jeho volné radikály (viz část 4.1.1). Proto je vhodné se při omývání vyvarovat expozici O_2 rozpuštěného ve vodě.

Množství O_2 rozpuštěného ve vodě za normálního tlaku lze podle Henryho pravidla vyjádřit vztahem :

$$c_{\text{O}} = r_{\text{O}} \cdot M_{\text{mO}} / k_{\text{HO}}$$

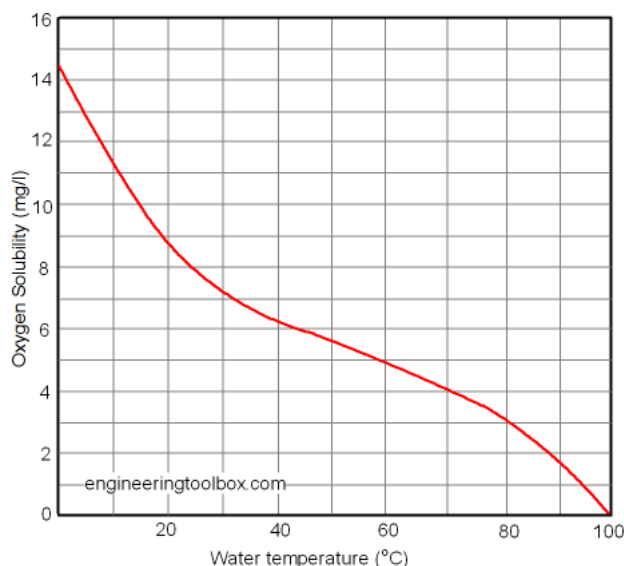
(c_{O} – rozpustnost plynu; r_{O} – poměr O_2 ve vzduchu; M_{mO} – molární hmotnost O_2 ; k_{HO} – konstanta pro rozpustnost O_2 v H_2O při $p=1\text{atm}$, $T=25^\circ\text{C}$ a poměru O_2 ve vzduchu=21 %;)

Množství O_2 rozpuštěného ve vodě je při $p=1\text{atm}$, $T=25^\circ\text{C}$ a poměru O_2 ve vzduchu=21%:

$$c_{\text{O}} = 0,21 \cdot 31,9988 / 756,7 = 0,0089 \text{ g/l}$$

Rozpustnost je přímo úměrná tlaku vzduchu a nepřímo úměrná teplotě vody. Protože je rozpustnost O_2 ve vodě vyšší než je rozpustnost N_2 , v celkovém množství vzduchu rozpuštěném ve vodě je podíl kyslíku 35,6 % (oproti 21 % ve vzduchu).

Množství O_2 rozpuštěného ve vodě v závislosti na teplotě při tlaku 1 atm udává diagram na Obr. 9-1.



Obr. 9-1 Rozpustnosti kyslíku ve vodě v závislosti na teplotě (převzato z www.engineeringtoolbox.com)

Z uvedené závislosti vyplývá, že po dosažení teploty varu vody (při $p = 1 \text{ atm}$) dojde k odstranění veškerého O_2 obsaženého ve vodě. Při snižování teploty pod 100°C dochází k opětovnému rozpouštění kyslíku. Nicméně kvůli nižší rychlosti rozpouštění se rovnováha ustavuje s určitým zpožděním.

Doporučený postup

1. Vodu odplyníme převařením a necháme zchladit na pokojovou teplotu nebo dle potřeby i na teplotu horninového prostředí. Při zchlazování je vhodné zabránit opětovnému rozpouštění plynů. (buď v uzavřené nádobě, nebo hladinu otevřené nádoby pokrýt potravinářskou fólií)
1. V mnoha případech postačuje odplyněná pitná voda z vodovodního řadu. Převařením se odstraní $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ale nikoli chloridy, sírany, dusičnany a křemičitany, které potenciálně mohou mít nepříznivý vliv na exemplář. Proto je nejvhodnější použít destilovanou vodu, kterou je ovšem rovněž nutné odplynit.
2. Exemplář omýt, dle jeho odolnosti i mechanicky (štětcem, kartáčkem nebo ultrazvukem).
3. Povrch nechat okapat a exemplář neprodleně uzavřít do sáčku aby se zabránilo nekontrolovanému vysychání i rozpouštění O_2 . Vzorek je nyní připraven pro další zpracování (zpravidla vysušení viz kapitola 10).

Pozitiva

- velmi levná a dostupná metoda, proveditelná i v terénních podmínkách
- pokud je exemplář již mokrá, aplikace na něj nemá žádný negativní vliv

Negativa

- nelze použít na silně alterované rozpadavé exempláře ani na málo zpevněné horniny
- neodstraní pevně přichycené a ve vodě nerozpustné součásti

9.1.2 Čištění bez použití vody a odstranění částic nerozpustných ve vodě

Použití

Pro exempláře ve snadno desintegrovatelných horninách (jíly, málo zpevněné jílovce a prachovce, extrémně pórovité a málo zpevněné horniny).

Exempláře již zjevně postižené rozpadem disulfidů a pravděpodobně obsahující hygroskopické expanzivní produkty.

Podle typu a stavu exempláře je třeba vybrat nejvhodnější postup. Lze je kombinovat.

Doporučené postupy – podle typu a stavu exempláře je třeba vybrat nejvhodnější; lze je kombinovat:

Mechanická preparace vibrační jehlou

Pozitiva

- selektivní odstranění, nepoškozuje se povrch okolo

Negativa

- pouze pro hrubé odstranění horninových zbytků a drúz degradačních produktů; pracné

Pískovací abrazní zařízení

Doporučení k obvyklému postupu

Jako abrazní médium je vhodné použít práškový NaHCO_3 . Obecná metodika práce s pískovacím zařízením a potřebné vybavení jsou popsány v metodické příručce Šariče a Budila (2010).

Pozitiva

- poměrně rychlé, plošné a jemné očištění povrchu; zbytky NaHCO_3 v dutinách vzorku svým vysokým pH neutralizují kyselé degradační precipitáty

Negativa

- poškozuje mikrostrukturu povrchu; nepoužívat na exempláře určené pro mikroskopické studium

Čištění proudem stlačeného vzduchu

Pozitiva

- šetrné očištění přisedlého prachu

Negativa

- neúčinné pro odolné a pevně přisedlé nečistoty

Omytí koncentrovaným technickým ethanolem

Doporučení k obvyklému postupu

1. povrch exempláře omývat štětcem namočeným v ethanolu
2. přebytek znečištěné kapaliny otírat buničinou
3. pokud je exemplář dostatečně zpevněný, lze ho zcela namočit do ethanolu a čištění případně zefektivnit použitím ultrazvuku

Pozitiva

- očištění málo rezistentních nečistot

Negativa

- po aplikaci může na povrchu exempláře dojít k barevným změnám (zešednutí, mapy)

9.2 Vymývání rozpustných produktů degradace

Vymývání rozpuštěných iontů odplyněnou destilovanou vodou.

Použití

Pro exemplář kde započaly degradační pochody, nicméně rozpuštěné ionty je možné bez rizika vyluhovat do vody.

Exemplář je svou petrologickou povahou odolný vůči několikaletnému působení vody (nebobtná, nerozpadá se). Toto je nutné předem vyzkoušet na konkrétním vzorku.

Exempláře, u kterých degradační produkty nenesou jejich hmotu a tvar a není zde velké množství produktů, které by hydratací příliš expandovaly a poškodily tak exemplář (např. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Toto je nutné předem vyzkoušet.

Doporučený postup

1. Odplynění destilované vody – viz část 9.1.1.
POZOR: Z důvodu dlouhé expozice zde není vhodné použití vody z vodovodního řadu.
2. Omýt povrch exempláře upravenou vodou, podle jeho odolnosti i mechanicky (štětcem, kartáčkem nebo ultrazvukem).
3. Exemplář zcela ponořit do nádoby s odplyněnou vodou o teplotě 15–22 °C, dolít po okraj aby mezi hladinou a víkem nebyl vzduch a vzduchotěsně uzavřít. Pokud se voda výrazně zakaluje, je třeba ji vyměnit za novou. Jinak nechat luhovat asi 24 hodin a poté vyměnit. Počet cyklů luhování závisí na objemu a porositě exempláře, většinou postačují tři cykly. Pokud to exemplář snese, lze luhování zefektivnit ultrazvukem – uzavřenou nádobu na omezenou dobu ponořit do média v ultrazvukové čistící vaně.
POZOR: Urychlení luhování vyšší teplotou je nevhodné, protože zvyšuje také reakční rychlost rozkladných procesů.

4. Exemplář nechat okapat a neprodleně uzavřít do sáčku aby se zabránilo nekontrolovanému vysychání i rozpouštění O_2 ve vodě obsažené ve vzorku. Vzorek je nyní připraven pro další zpracování (zpravidla vysušení – viz kapitola 10).

10 Metody vysoušení

Vysoušení mokrých či vlhkých exemplářů získaných v terénu je důležitým momentem, protože v této fázi dochází k iniciaci degradačních procesů. Doposud se standardně postupovalo tak, že vzorek byl před dalším ošetřením vysušen – zcela nekontrolovaně či v exsikátoru. Redukční prostředí v nepostiženém vlhkém vzorku je vysycháním narušeno, do vysychajících kapilár se dostává atmosférický kyslík, který společně s vodním prostředím vytváří ideální podmínky pro oxidaci nestabilních Fe disulfidů. Mimoto má rychlé vysychání za následek poškození povrchu vzorku mikrotrhlinami, které otevírají cestu dalšímu pronikání O_2 a zvyšují reakční povrch.

Jako jeden z nových postupů ošetření těchto exemplářů byla navržena a odzkoušena metodika dehydratace vakuovou sublimací ledu – tzv. lyofilizace:

10.1 Dehydratace vakuovou sublimací ledu – lyofilizace

Teoretická východiska

Podstatou metody je rychlé zmrazení mokrého vzorku na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a sublimace ledu za sníženého tlaku. Při velké rychlosti zmrazení vzniká mikrokryсталický led, který vzorek prakticky nepoškozuje. Metoda lyofilizace se běžně používá pro vysoušení biologických vzorků (např. hub), některých vlhkých archeologických nálezů (dřevo, textil apod.), krystalizace ani následné vysoušení nepoškozuje celkovou strukturu. Ani u geologických vzorků nebyly pozorovány žádné změny.

Předností tohoto postupu je, že pracuje s nízkou teplotou a pevnou fází vody, která prakticky neumožňuje průběh rozkladných reakcí FeS_2 a v průběhu procesu i tvarově stabilizuje exemplář vůči objemovým změnám, které způsobuje vysychání kapalné fáze. Dalším příznivým faktorem je, že při vysoušení je ve vakuu jen malé množství atmosférického O_2 , navíc se sníženým parciálním tlakem. Uvolněné vodní páry jsou z vakua odstraňovány namražením na mrazící jednotku lyofilizátoru, což vytváří prostředí s prakticky nulovou RH.

Doporučený postup

1. Očištěný mokrý exemplář uzavřít do PE zipového sáčku tak, aby uvnitř zbylo minimum vzduchu.
2. Vložit do laboratorního mrazícího zařízení do teploty kolem -60 až $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nechat důkladně promrznout. (exempláře o nejmenším rozměru do prvních centimetrů – 1 den, do prvních decimetrů – 2–3 dny) Zároveň nechat předmrazit i kovový nosič lyofilizátoru.
3. Připravit lyofilizační přístroj – zahřátí pumpy, předmrazení separátoru vlhkosti. (dle instrukcí ke konkrétnímu typu).
4. Do lyofilizátoru vložit předmrazený nosič a na něj umístit exemplář vyjmutý ze sáčku.
5. Uzavřít komoru a vytvořit vakuum.
6. Nechat vysoušet dostatečně dlouhou dobu. Celková doba vysoušení závisí především na objemu vzorku. Gradient vysoušení závisí na množství vody a to se liší podle

petrologické povahy exempláře. (pro přibližný odhad jsou zde uvedeny křivky vysoušení pro tři různé objemy pěti druhů rozdílných hornin – viz obr. 10-1)

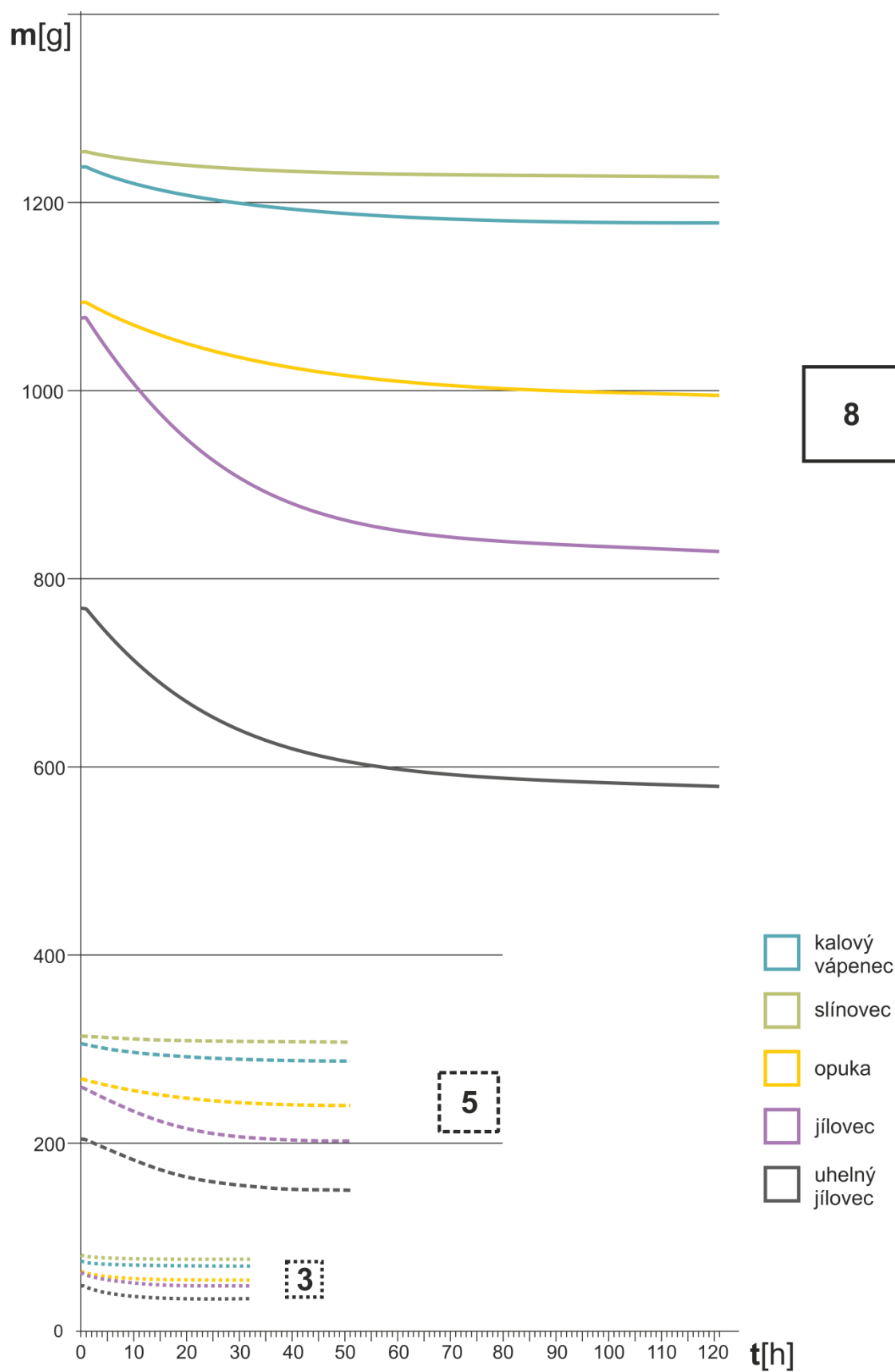
7. Pokud je potřeba se přesvědčit jestli byl proces dokončen, je možno exemplář ke konci aplikace po cca třech hodinách vážit a sledovat úbytek hmotnosti. Pokud jsou změny pouze v setinách gramů, můžeme vzorek považovat prakticky za vysušený.
8. Vysušený exemplář je vhodné minimálně po dobu vyrovnání teploty uložit v bezkyslíkaté resp. ochranné atmosféře (na prochlazeném vzorku by jinak zpětně kondenzovala atmosférická vlhkost).

Pozitiva

- snadné zpracování
- šetrná neinvazivní metoda s malým množstvím rizik

Negativa

- vysoké vstupní náklady na pořízení přístrojů
- stejně jako u jiných metod se u nepevněných jílových hornin v menší míře objevují prasklinky na povrchu



Obr. 10-1 Diagram srovnávající rychlosti vysoušení vybraných hornin lyofilizací – vyjádřeno ztrátou hmotnosti za jednotku času

10.2 Dehydratace ethanolem

Proces vysoušení exemplářů obsahujících FeS_2 může způsobit iniciaci nebo zhoršení rozkladných procesů vlivem pronikání kyslíku do vodou nasyceného vnitřního prostředí vzorku. Jednou z dostupných možností bezpečného vysoušení je dehydratace rozpouštědly.

Teoretická východiska, příprava, potřebný materiál

Jako dostupné rozpouštědlo odnímající vodu se při zpracování jiných vzorků obvykle používá aceton nebo ethanol. Kvůli zdravotním rizikům u acetonu je zde spíše doporučován ethanol.

Ethanol získaný destilací není čistý, s vodou tvoří azeotropickou směs obsahující asi 4,4 hmotnostními % H_2O . Pro počáteční fáze vysoušení je tento poměr naprosto dostačující. Čistý ethanol (99,9%) lze jednoduše připravit promícháním roztoku s bezvodou modrou skalicí, která se v nich nerozpouští, pouze odnímá vodu.

Doporučený postup

- Ponořit exemplář do plastové nádoby s technickým 95,6% ethanolem (případně acetonem) a uzavřít tak aby se v rozpouštědle nemohl rozpouštět kyslík. Nechat působit při pokojové teplotě.
- Pokud je to vzhledem k povaze exempláře možné, je vhodné krabičku ponořit do lázně v ultrazvukové vaně. Není doporučeno vystavovat vzorek vlivu ultrazvuku dlouhodobě. Ideálně nejdříve vyzkoušet na obdobném vzorku. Není-li možné jinak, tedy nejdříve vyzkoušet na ca 1–5s a zkontrolovat, jestli se vzorek nepoškozuje, případně jestli se z něj viditelně neuvolňují jeho součásti. Pokud je v pořádku, lze koupel kombinovat s krátkodobými účinky ultrazvuku (ca do 10s). Druhou možností je krátkodobé vystavení účinkům mikrovln v mikrovlnné troubě. Doba působení musí být maximálně několikasekundová, aby nedošlo k citelnému zvýšení teploty uvnitř vzorku. Lze ji však po bezpečném odstátí (ca ½ hod) opakovat, aby se vyrovnala mírně zvýšená teplota uvnitř vzorku.
- Po ca 24 hodinách vyměníme lázeň za čistou. Výměnu je třeba provést rychle, aby povrch exempláře neosychal a nebylo vzduchem přetrženo rozpouštědlo v jeho kapilárách. Počet výměn lázní závisí na objemu a porositě vzorku. U následujících lázní lze prodlužovat dobu působení (48 hodin, 72 hodin...)
- V poslední fázi je vhodné aplikovat lázeň v ethanolu o koncentraci 99,9%.
- Po předpokládaném ukončení vysoušení vyjmout vzorek z rozpouštědla a pokud možno rychle vysušit při pokojové teplotě. Neurychlovat zvýšenou teplotou. Vhodné je rychlé vysoušení ve vývěvě za sníženého tlaku ($p = -40$ až -80 kPa).

Pozitiva

- dostupná a v malém měřítku levná metoda
- první lázeň je možné aplikovat hned po sběru
- je možné naráz ošetřit i větší množství materiálu (srovnej s lyofilizací – oddíl 10.1)

Negativa

- problematická kontrola dokončení procesu
- O₂ rozpuštěný v ethanolu může mít nežádoucí vliv na iniciaci rozkladného procesu

10.3 Dehydratace sublimací ledu za atmosférického tlaku

Nejvhodnější metodou vysoušení je lyofilizace (viz oddíl 10.1), jejíž nevýhodou jsou vysoké vstupní náklady na pořízení přístroje. Pro vzorky, jež snesou ponoření, je vhodná rovněž metoda vysoušení v polárních rozpouštědlech (10.2). Ta je však těžko využitelná pro větší objemy vzorků. Proto byla navržena odzkoušena alternativní metoda mrazového sublimace za normálního atmosférického tlaku v pultovém mrazáku.

Teoretické předpoklady

Vzhledem k důrazu na nízké náklady není u této metody vůbec zvažováno drahé laboratorní hubokomrazicí zařízení. Na pracovištích, kde je k dispozici ho stejně není možno touto dlouhodobou procedurou blokovat. Konstrukčně vhodným a dostupným zařízením je pultový typ mrazáku. Při mrazení se těžší chladnější vzduch stratifikuje s klesající teplotou směrem ke dnu. U pultové konstrukce „neodtéká“ jako u skříňových typů při otevření a nedoléhajícím těsněním. Plynná fáze vody ze vzduchu kondenzuje na vnitřních stěnách mrazničky v místech kde je umístěn výparník. Relativní vlhkost vnitřní atmosféry se tak snižuje (na hodnoty RH v řádu jednotek %). V tomto prostředí dochází k sublimaci ledu ze zmrazených exemplářů. Při teplotách, které dosahují běžné pultové mrazáky (až $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$) již prakticky nemohou probíhat degradační reakce. Přestože jsou exempláře vystaveny kyslíku, k oxidaci při uvedených teplotách může docházet pouze sporadicky. U odzkoušených vzorků nebyly po ca jednom roce vysoušení po rozmrazení pozorovány žádné degradační změny s výjimkou mechanického rozpukání nezpevněných jílovitých hornin. Více viz teoretická východiska v oddílu 7.2.

Doporučený postup

1. Mokrý vzorky určené k sušení vložit do dobře propustných krabiček aby sublimovaná voda mohla volně odcházet do prostoru.
2. Vložit do chladicího zařízení a chladit na teplotu o něco vyšší než 0°C . Vzorek musí být rovnoměrně prochlazen v celém objemu a doba prochlazování (většinou stačí 24 hodin) je úměrná jeho velikosti. Důvodem tohoto kroku je snížení teplotního gradientu mezi povrchem a vnitřkem následně mrazeného vzorku a dosažení teploty blízké krystalizaci vody. Krystalizace vody je poté rovnoměrnější. Omezí se riziko zde nežádoucího Mpembova jevu.
3. Vložit do pultového mrazáku na potraviny (nejlépe s funkcí „superfrost“). Více viz krok č. 3 v oddílu 7.2. U postupu vysoušení sublimací je nezbytné, aby exempláře nebyly v kontaktu se stěnami a dnem mrazáku ani mezi sebou. Je třeba zde nechat prostor pro odvod par z exemplářů a jejich kondenzaci na zařízení. (pro oddělení i manipulaci jsou vhodné oddělovací koše) Mrazicí zařízení není vhodné často a na delší dobu otvírat, protože pronikající vzdušná vlhkost pak kondenzuje na zmrazených exemplářích.

4. Vytvořený led a sníh na stěnách ale i na povrchu exemplářů je nutno pravidelně odstraňovat.
5. Po několika měsících je třeba vzorky zbavené sněhu pravidelně vážit (po ca 14 dnech) a zjišťovat úbytek hmotnosti kvůli stanovení doby dokončení vysoušení.

Pozitiva

- dostupná a levná metoda

Negativa

- časově velice zdlouhavá metoda (měsíce až roky)
- v koncových fázích náročná na zjištění konce vysoušení, zvláště v případě že nejsou k dispozici přesné laboratorní váhy
- nezpevněné jíly mohou praskat podél vrstev, málo zpevněné prachovce se mohou rozpadat
- vyšší riziko porušení struktury vzorku než u metody lyofilizace (oddíl 04)

11 Uložení

Jak vyplývá z přehledu rizikových faktorů (oddíl 4.1), rozhodujícími vnějšími faktory degradace jsou kyslík, relativní vzdušná vlhkost (RH) a teplota. V případě RH mají vzhledem k chování produktů degradace obzvláštní význam denní i roční výkyvy RH (části 4.1.2, 4.2.5, 6.2). Sbírkový materiál obsahující sulfidy je možné ukládat buď v základním klimatickém režimu (depozitární objekt, místnost) či v lokálně upraveném prostředí. V praxi se osvědčuje kombinované uložení.

11.1 Základní klimatický režim vytvořený regulací klimatu v depozitáři

V tomto režimu můžeme přechovávat sulfidy s nejnižším stupněm ohrožení: tedy materiál tvořený méně degradabilními sulfidy (viz oddíly 4.2 a 5) a materiál z lokalit u kterých je empiricky doložená nižší degradabilita (viz mapa rizik – příloha 2) nejví-li exemplář známky dříve vyvolaných degradačních pochodů.

Vzhledem k dobrému provětrávání a snadné kontrole (viz oddíl 6.1) je ideální uskladnění v prachotěsných, ale vzduchopropustných zásuvkách.

Pro uskladnění volíme depozitář s centrálně udržovaným klimatem – RH do 50(max55)%. S maximálními denními výkyvy do $\pm 3\%$. Teplota 16–20 °C s denními výkyvy do ± 2 °C. S výhodou je teplota nižší (viz část 4.1.3), při vyzvednutí exempláře z depozitárních podmínek je však třeba zabránit skokovým změnám teploty, aby nedocházelo ke kondenzaci vody ze vzdušné vlhkosti. Sbírku je třeba podrobovat pravidelné kontrole (viz oddíl 6.1).

Nutné je sledování klimatického režimu depozitáře pomocí kalibrovaných přístrojů, ideálně elektronických čidel s dálkovým odečtem hodnot a schopností automatického upozornění na neobvyklé výkyvy hodnot. V běžné praxi ovšem postačí datalogger vybavený čidlem umožňujícím přesné měření relativní vlhkosti (tj. s chybou do 3 % RH), jsou-li hodnoty pravidelně odečítány a je-li sledován dlouhodobý trend. Vzhledem k významu prudkých výkyvů teploty a/nebo vlhkosti pro vývoj degradačních pochodů, je vhodné nastavit vhodný krok měření s ohledem na režim depozitáře, tedy probíhajících prací, způsobu větrání, vytápění apod. Obvykle je vhodné měření s krokem 1-2 hodiny. Z hlediska rizik při ukládání materiálu obsahujícího sulfidy jsou významné především hodnoty uvnitř depozitárního mobiliáře a je tedy vhodné provádět měření v něm. Je-li vysoké riziko větších klimatických výkyvů při otevření mobiliáře (v místnostech s nestabilním klimatem, okny, přímým větráním) je vhodné použít zařízení s dálkovým odečtem či s externí sondou zavedenou přímo do mobiliáře tak, aby bylo možné hodnoty odečítat bez zbytečného ovlivňování klimatického režimu uvnitř mobiliáře.

Monitoring klimatu je jedním ze zásadních a dnes již poměrně běžných prvků ochrany, ovšem bez možnosti ovlivňovat klima v místě uložení má jen omezený smysl. Postupy sloužící k udržování celkového či lokálního klimatu jsou nad rámec této metodiky. Možnosti měření a regulace teploty a relativní vzdušné vlhkosti diskutuje do větší hloubky Josef (2010).

11.2 Lokálně upravené prostředí

Výše uvedené podmínky představují dobrý standard, ovšem k dlouhodobému přechovávání silně degradabilních sulfidů (viz kapitola 5 a oddíl 6.1) nedostačují. Relativní vzdušná vlhkost okolo 40 %, jejíž celoroční udržování je již značně nákladné, dostačuje k tomu, aby probíhala degradace např. framboidálních pyritů nebo aby pokračovala degradace na již postižených vzorcích. Vhodné je rovněž zamezit přístupu kyslíku, popř. vytvořit atmosféru, která degradaci aktivně inhibuje. Podobných podmínek není možné dosáhnout v celém depozitáři. Vytváří se tedy lokálně za pomoci bariérových obalů.

V režimu lokálně upraveného prostředí (LUP) je vhodné uchovávat sbírkový materiál obsahující degradabilní sulfidy, vzorky, u kterých došlo k zahájení degradačních pochodů a nebyly dosud ošetřeny, nebo dlouhodobě ukládat vzorky očištěné a sanačně konzervované (viz kapitola 13).

11.2.1 Bariérové folie kombinované se sorbenty

Zahraniční instituce, jež se v uplynulých dvou desetiletích problematice uchovávání sulfidů věnovaly (Natural History Museum v Londýně, National Museums of Scotland, Milwaukee Public Museum), využívají k vytváření LUP speciálních bariérových fólií a kombinovaných absorberů O₂ a RH (tzv. „Revolutionary Preservation System“ Day 2005). Postup, stejně jako některé alternativní materiály, byl testován týmem připravujícím tuto metodiku.

Základem LUP je bariérová folie, která narozdíl od plastových vzduchotěsných krabic neztrácí těsnost při smrštění vnitřní atmosféry LUP. Výše uvedená pracoviště využívají transparentní bariérovou folii Escal (Carrio, Stevenson 2002, Day 2005). Dodavatelem je firma Keepsafe Microclimate Systems, UK. Uvádí, že vnější vrstva této vícevrstvé folie je z polypropylenu, vnitřní bariérová vrstva obsahuje keramické částičky na polyvinylalkoholovém substrátu. Tato struktura zajišťuje velice nízkou propustnost folie pro plyny, blízkou foliím s hliníkovou vložkou. Výrobce uvádí, že byla navržena speciálně pro použití s absorberem kyslíku pro ukládání muzejních objektů zvláště citlivých na přítomnost kyslíku. V základním provedení je dodávána v šířce 1 m na rolích po 5 m nebo po 100 m. Vzduchotěsného uzavření se dosahuje svařením folie. Tato folie má sice alternativy – podobné vlastnosti vykazuje rovněž transparentní folie GX-P-F (Pet) CPP (firma Toppan Printing, UK, zastoupení Düsseldorf), ale původní snaha nahradit drahou dovozovou fólii levnější, pokud možno tuzemskou alternativou nebyla úspěšná. Do testů zařazená transparentní tuzemská folie (vrstvený polyethylen/polyamid) není pro kyslík dostatečně nepropustná.



Obr. 11-1 Vytváření lokálně upraveného prostředí s pomocí fólie Escal velkoformátové zavařovačky.

K vytvoření vnitřního prostředí slouží absorbéry kyslíku a vlhkosti. Výše uvedené instituce používají absorbéry RP-A (O_2 + vzdušná vlhkost) a RP-K (čistý, „RH-neutrální“ O_2 absorbér). Absorbéry dodává firma Mitsubishi Gas Chemical Company v podobě sáčků s prodyšným obalem ve třech velikostech pro různě velké objemy vzduchu (300, 500 a 2000 ml). Absorbéry jsou jednorázové. Absorbéry typu RP-A jsou tvořeny směsí zeolitu (mordenit), aktivního uhlí, oxidu vápenatého a blíže nespecifikovaných nenasycených organických látek.

a

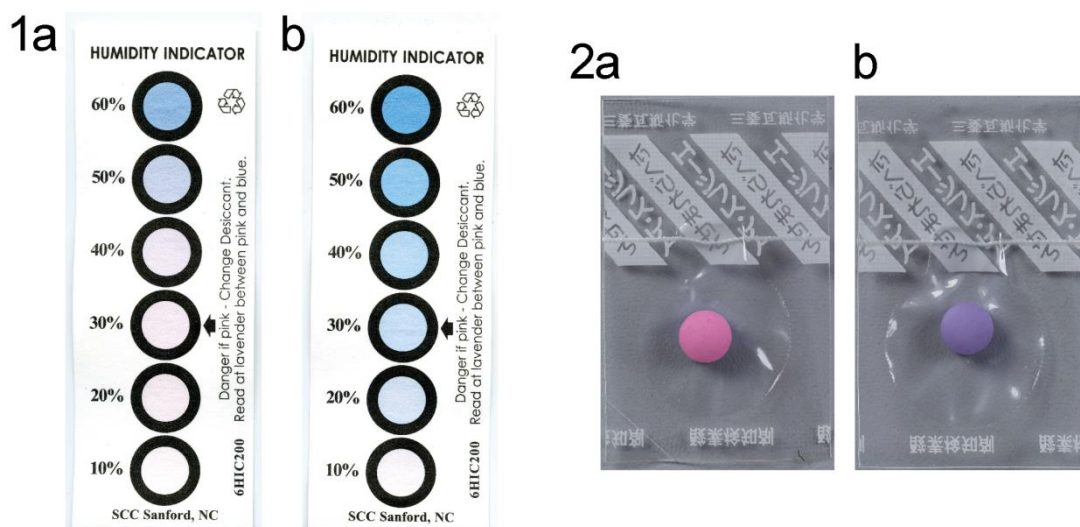


b



Obr. 11-2 Sáčkové absorbéry v balení pro úpravu 2000 ml vzduchu; a – kombinovaný absorbér O_2 a RH (RP-A), b – absorbér O_2 (RP-K)

Pro kontrolu těsnosti LUP mohou být vkládány papírové RH indikátory (viz např. Day 2005) a pro kontrolu disoxického vnitřního prostředí několik typů jednorázových indikátorů, z nichž nejběžnější je zřejmě „AGELESS-EYE“ nebo „S-EYE“ (rovněž výrobky Mitsubishi Gas Chemical Company). Tyto indikátory reagují na zvýšení obsahu O_2 nad horní stanovenou mez (ca 0,1 % O_2) změnou barvy z jasně růžové (kyslíkem nezasažený indikátor má vzhled ibuprofenu) přes odstíny fialové po namodralou (při obsahu kyslíku 0,5 % a vyšším). Vzhledem k parametrům propustnosti fólie pro vlhkost a kyslík není nutné spolu s O_2 indikátorem vkládat i RH indikátor. Tyto indikátory nejsou zcela spolehlivé a pro dosažení jistoty výsledku doporučují Carrió a Stevenson (2002) do LUP umístit indikátory dva.



Obr. 11-3 Indikátory RH a kyslíku. 1 – papírové indikátory RH, a – indikátor ukazující ca 50% vlhkost, b – indikátor ukazující ca 20% vlhkost; 2 – indikátory kyslíku typu AGELESS-EYE, a – indikátor ukazující atmosféru s obsahem kyslíku $\leq 0,1\%$, b – indikátor ukazující obsah kyslíku $\geq 0,5\%$

Postup

- 1) Exemplář zbavíme vlhkosti v exsikátoru pomocí silikagelu (artsorbu).
- 2) Z návinu odvineme dostatečné množství fólie Escal (nebo alternativy) a odstříhneme. Dbáme přitom na to, aby fólie byla mírně větší, neboť sorpcí kyslíku dochází k smrštění vnitřní atmosféry.
- 3) Exemplář obtočíme pěnovým polyethylenem (Mirelon, Plastazote), nebo vložíme do vysoké krabičky tak, aby křehký povrch vzorku či jeho ostré hrany nepřišly do styku s fólií.
- 4) Fólii svaříme čelistovou svářečkou na fólie tak, aby vznikl na jedné straně otevřený sáček odpovídající velikosti vzorku. Dbáme, aby sváry byly čisté a dobře plošně svařené.
- 5) Exemplář vložíme do sáčku spolu s absorbérem odpovídající velikosti, indikátorem vlhkosti, nebo, lépe, indikátorem kyslíku a pečlivě zatavíme. Je výhodné používat normované velikosti krabiček, resp. LUP tak, aby nebylo třeba pro výběr správné velikosti absorbéru pokaždé počítat vnitřní objem vzduchu. Je vhodné do LUP vložit lístek s datem zatavení.
- 6) Vytvořený bariérový sáček umístíme na konečnou lokaci. Hrozí-li nebezpečí otěru fólie o podložku, podložíme ji pěnovým polyethylenem.

POZOR: Při manipulaci a studiu vzorku je nutné omezit expozici exempláře vzdušné vlhkosti a nakládat s ním v podobných teplotních podmínkách v jakém byl uložen.

Pozitiva

- při správném postupu je vytvořeno prostředí s mizivým vlivem základních degradačních faktorů – RH a kyslíku

- stav objektu je do značné míry kontrolovatelný přes průhlednou fólii
- každý exemplář má vlastní mikroprostředí. Při vyjmutí jednoho z nich není narušeno klima u ostatních exemplářů.

Negativa

- finančně nákladné. Vytvoření jednoho takového plně vybaveného LUP si žádá náklady v rozmezí ca 250 až 1000 Kč. Nákladné je i potřebné vybavení.
- časově náročné. Vytvoření jednoho takového LUP zabere zkušenému pracovníkovi 15–40 min (podle náročnosti) → Ošetření větší sbírky není tímto způsobem reálné.
- zranitelné – poměrně snadno dojde k porušení těsnosti. V takovém případě pak může mít bariéra s nasycenými sorbenty i opačný účinek → nutnost pravidelné kontroly stavu LUP.
- funkční jen po omezenou dobu. Chemické indikátory O₂ stárnou v řádu let a jsou značně nespolehlivé, jiné prostředky k určení obsahu kyslíku v LUP jsou velice nákladné, v muzejní praxi již zcela nedostupné.
- po vyjmutí předmětu je obvykle nutné vytvořit LUP na novo.
- při vyjmutí exempláře dochází ke skokové změně RH prostředí, které u částečně degradovaných exemplářů může mít vážné následky.
- není vhodné pro větší exempláře.

11.2.2 Ochranné atmosféry

Pro dlouhodobé ukládání exemplářů obsahujících FeS₂ se v minulosti používaly metody napouštění konsolidanty a kontrola RH v depozitářích. Dlouhodobou praxí i zkouškami se ukázalo, že tento postup problém neřeší. Později byla navržena a omezeně používána metoda ukládání v lokálně upravených podmínkách v obálkách s O₂ a RH sorbenty (viz výše část 11.2.1). Tato metoda je sice funkční, ale v muzejní praxi pracující s velkým množstvím exemplářů je velice časově a finančně náročná a málo operativní.

Proto byla navržena metoda ukládání v ochranných atmosférách, která rychle, efektivně a relativně levně zabránila přístupu kyslíku a vzdušné vlhkosti k ohroženým exponátům. Řešení je koncipováno tak, aby bylo realizovatelné s běžně dostupnými prostředky, jeho aplikace byla snadná a exempláře byly snadno přístupné ke studiu. Ačkoli lze použít několik druhů plynů, pro své nejvhodnější chemické vlastnosti a nejlepší poměr cena/účinnost je doporučeno použití N₂.

Teoretická východiska

Požadavky na ochranné plyny: inertnost vzhledem k ukládanému materiálu, snadná dostupnost, hmotnost pokud možno větší než vzduch (snazší plnění), nízká cena, nehořlavost. Jako vhodná byla vybrána 3 média: potravinářský dusík, argon a potravinářský oxid uhličitý. Všechny mají čistotu vyšší než 99,9% a vzhledem k množství je buď nulový, nebo zanedbatelný obsah vody a kyslíku (viz Tab. 11-1). Plyny s vyšší čistotou nepřinášejí větší efekt, jejich použití pouze podstatně zvýší náklady.

Tab. 11-1 Testované ochranné plyny

PLYN	čistota	Příměsi H ₂ O; v m ³	Příměsi CO/ CO ₂ ; v m ³	Příměsi NO ₂ ; v m ³	Příměsi O ₂ ; v m ³	Relativní hustota (vzduch = 1)	Hustota kg/m ³ (15 °C, 101,3 kPa)
CO ₂ (E 290)	99, 900%	H ₂ O - 222 ml	CO - 10 ml	NO ₂ - 5 ml	O ₂ - 0 ml	1,529	1,870
N ₂ (E 941)	99, 998%	H ₂ O - 5 ml	CO - 10 ml	NO ₂ - 10 ml	O ₂ - 4 ml	0,967	1,185
Ar (4.6)	99, 996%	H ₂ O - 10 ml	CO ₂ - 1 ml	NO ₂ - 0 ml	O ₂ - 5 ml	1,380	1,691

Potřebný materiál a vybavení

Ochranné plyny

Dusík potravinářský (E 941)

Tlaková láhev.

Pozitiva

- nízká cena, při běžné teplotě není reaktivní, naopak byly prokázány jeho inhibiční účinky na oxidační pochody (viz oddíl 2a).

Negativa

- hustota se blíží hustotě vzduchu - obtížné plnění.

Argon.

Tlaková láhev.

Pozitiva

- inertní, vysoká hustota vůči vzduchu - snadnější plnění.

Negativa

- vysoká cena, hůře dostupný.

Oxid uhličitý potravinářský (E 290).

Tlaková láhev nebo alternativně zařízení na výrobu sodovky .

Pozitiva

- nízká cena, snadná dostupnost. Vysoká hustota vůči vzduchu - snadnější plnění. Vhodné spíše pro přechodnou aplikaci.

Negativa

- potenciálně reaktivní se vzorky obsahujícími vodu. Relativně vyšší obsah vody. Kvůli vysokému parciálnímu tlaku nevhodný pro plnění do polypropylénových vakuových krabiček pro dlouhodobé ukládání.

Obaly a příslušenství

vakuové dózy s podtlakovým ventilem

Osvědčily se patentované vakuové dózy Aladdin (výrobce DEM) používané převážně na potraviny. Vyrábějí se ve velikostech od 0,5 do 5,2 litrů a pokrývají dostatečnou škálu velikostí pro ukládání. Nejčastěji použitelná velikost pro trvalé ukládání je dóza o objemu 3,5 l (27×19 cm a výška 10 cm), pro transport vzorků z terénu o objemu 5,2 l (27×19 a výška 17 cm).

Dózy jsou vyrobeny z polypropylenu tloušťky 2,5 mm zajišťující dostatečnou pevnost a pružnost. Materiál je stabilní v rozsahu teplot od -40 do +110 °C. Těsnění i systém odsávacího přetlakového ventilu jsou silikonové. Víko je vybaveno datumkou, kde lze nastavit datum poslední kontroly. Pro odsávání vzduchu je dodávána ruční podtlaková pumpička Aladdin, která umožňuje odsávání nezávisle na elektrické energii.

odsávací „vakuové“ skladovací vaky

Alternativou pro zvláště velké exempláře. Jsou vybaveny ventilem pro odsátí přebytkového vzduchu vysavačem. Vyrábějí se v rozměrech 60×50, 80×60, 98×68, 100×70, 110×80. Je třeba volit vaky uzavíratelné na nepropustný dvojité zip nebo zamačkávací „perodrážku“.

velkokapacitní boxy a vzduchotěsné skříně pro uložení velkého množství materiálu

Tento způsob se pro běžnou práci s exempláři ukázal jako nerentabilní. Důvodem je velké množství ochranného plynu potřebného k promytí celého prostoru po každém otevření (čtyřnásobek jeho objemu). Lze o něm uvažovat pouze v případě ukládání exemplářů, u kterých žádný nebude potřeba dlouhou dobu studovat. Postup zde není blíže specifikován, může být odvozen od zde uvedených.

Vybavení pro aplikaci ochranné atmosféry

nádoba pro plnění vakuových dóz

Plastová nádoba s půdorysem o trochu větším než vakuová dóza a výškou o ca alespoň 10 cm větší.

další pomůcky na aplikaci plynu

Silikonová nebo gumová přísavka (průměr min. 50 mm max. 100 mm) a plastová či kovová trubička o průměru vhodném pro těsný průchod přísavkou. Plnicí silikonová hadička.

Vybavení pro monitoring ochranných atmosfér

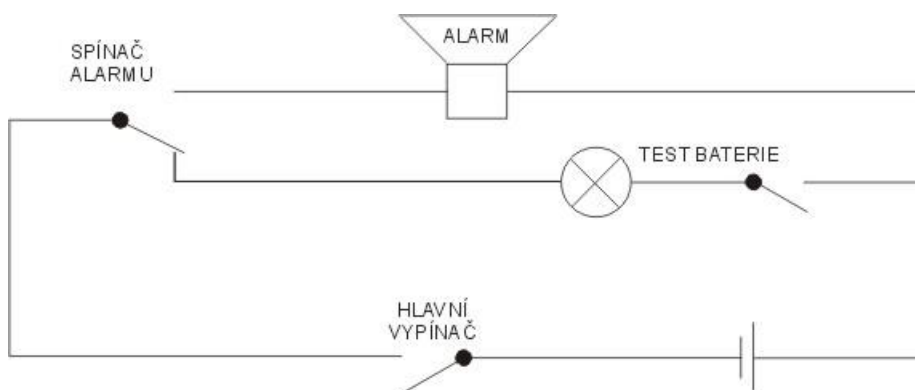
indikátor ochranného plynu.

Dosah hladiny plynu lze zhruba odzkoušet plamenem sporákového zapalovače, ale je nutné vést v patrnosti, že hoření ustává již při 15% obsahu O₂ ve vzduchu. V závislosti na použitém ochranném plynu, způsobu a rychlosti plnění dochází k jeho částečnému míchání s původní kyslíkatou atmosférou.

Pro přesnou kontrolu obsahu kyslíku je třeba použít laboratorní oxymetr.

alarm se spínačem aktivovaným při deformaci krabičky.

Vzduchotěsnost vakuových dóz je zcela zásadním předpokladem pro úspěšnou ochranu exponátů před oxidací. Bohužel ze zkušenosti z muzejní praxe je pravděpodobné, že případná netěsnost a vzrůst tlaku vzduchu v dóze nemusí být včas odhalen. Proto bylo navrženo jednoduché zvukové signalizační zařízení (a sestaven funkční prototyp), které zaznamená větší deformaci víka směrem ven a alarmem upozorní na možný průnik vzduchu do dózy.



Obr. 11-4 Schéma obvodu alarmu

Vybavení pro doplňkové kontrolování obsahu kyslíku v ochranné atmosféře

absorber kyslíku.

Použitím aktivního absorbéru bez předchozí úpravy atmosféry lze obsah kyslíku snížit až na 0,01 %. Je tak vhodným doplňkem pro zvýšení účinnosti uchování v ochranné atmosféře. Pro potravinářské účely se prodávají se ve formě sáčků s koloidně sráženým Fe.

Příklad: Ageless (Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan); ATCO (Standa Industries); Freshpax (Multisorb Technologies)

Absorbéry jsou vyráběny i ve formě samolepících štítků nebo jsou integrovány v obalových fóliích. Existují i speciální enzymatické systémy pohlcování kyslíku např. Bioka (Bioka Ltd.). Pro potřeby ochrany sbírkových předmětů jsou enzymatické systémy nevhodné.

indikátor kyslíku.

Relativně dostupnou a levnou variantou je komerčně používaný indikátor kyslíku pro potravinářský průmysl. Je rovněž nabízen pod názvem indikátor neporušenosti obalu. Většinou se používá v kombinaci s absorbérem kyslíku. Indikátor je navržen tak, že při koncentraci vyšší než konkrétní hodnota (např. 1%) nevratně změní barvu.

Příklad: Ageless-eye (Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan).

Doporučené postupy

Postup aplikace ochranné atmosféry do vakuových krabiček

1. Suché exempláře očistit od prachu ofouknutím ochrannou atmosférou z tlakové lahve nebo alespoň stlačeným vzduchem. Je výhodné exempláře sdružovat do dóz tak jak je předpokládána jejich společná potřeba ke studiu.

2. Připravit a případně očistit vakuovou dózu. Silikonové těsnění na obrubě víka a vnitřní část silikonového ventilku potřít silikonovým olejem, aby byla zaručena vzduchotěsnost. (bez tohoto ošetření některé dózy netěsní)
3. Vakuovou dózu s exempláři vložit do plnicí nádoby a na dózu i plnicí nádobu volně položit víka. V případě kratší varianty postupu vložit též absorbér O_2 a vlhkosti a případně indikátor obsahu O_2 .
4. Silikonovou hadičku zavést do plnicí nádoby a dále na dno vakuové dózy a pomalu napouštět plyn, až přesáhne okraj plnicí nádoby. Obsah O_2 v dóze změřit oxymetrem. Pokud není k dispozici, hlídat dobu napouštění a indikovat přetečení plynu plamenem. Poté plyn vpravovat dál ještě alespoň trojnásobnou dobu.
5. Vakuovou dózu uzavřít klipsy a podtlakovou pumpičkou odsát plyn přes podtlakový ventilek. Odsátí stačí jen malé, aby se v dóze vytvořil podtlak držící víko. Přílišné odsání způsobuje deformaci dózy, která při nárůstu atmosférického tlaku může dále vzrůstat a zkracovat životnost úložiště.
6. Krabíčku vyjmout a na několik dní nechat odstát, aby se plyny z pórů vzorku vyměnily s okolní ochrannou atmosférou. Pokud je zvolena kratší varianta a v dóze již byl při prvním plnění přiložen O_2 a RH absorbér, lze přejít na krok 11. Spotřeba drahých absorbérů je však vyšší.
7. Plnicí nádobu napustit ochranným plynem a vložit uzavřenou vakuovou dózu.
8. Kvůli snížení rizik je vhodné v této fázi pootevřít víko dózy a vpravit O_2 a RH absorbent a také indikátor kyslíku. Víko rychle uzavřít a pumpičkou odsát maximální množství vnitřního vzduchu.
9. Na podtlakový ventilek přiložit plnicí přísavku s hadičkou. Pomalu připouštět plyn a zároveň dříkem přísavky tlačit na podtlakový ventilek, aby se uvolnil přístup vzduchu. Propláchnutí ochrannou atmosférou lze takto libovolně opakovat.
10. Část ochranné atmosféry odsát vakuovou pumpou, aby vznikl mírný podtlak držící víko.
11. Na dózu volitelně upevnit mechanický indikátor nebo elektronický alarm upozorňující na deformaci víka při průniku okolní atmosféry (nafouknutí dózy).

Postup aplikace ochranné atmosféry do úložných vaků pro nadměrné exempláře

1. Dokonale suchý exemplář očistit od prachu ofouknutím ochrannou atmosférou z tlakové lahve nebo alespoň stlačeným vzduchem.
2. Vložit do úložného vaku vhodné velikosti a vytlačit přebytečný vzduch.
3. Silikonovou hadičkou do vaku pomalu napouštět dostatečné množství plynu, až se zcela propláchnou zbytky původní kyslíkaté atmosféry. (alespoň čtyřnásobek objemu původní atmosféry, která ve vaku zbyla)
4. Vak a odsávací ventil zajistit proti průniku vzduchu dovnitř. Nechat několik týdnů odstát, aby se plyny z pórů vzorku vyměnily s okolní ochrannou atmosférou.

5. Do vaku vložit dostatečné množství O_2 a RH absorbéru a na viditelné místo i indikátor obsahu O_2 . (u tohoto postupu jsou nutné vzhledem k velikosti exponátu a předpokládané postupné difuzi O_2 stěnou obalu)
6. Znovu vak důkladně propláchnout plynem a důkladně zajistit proti průniku vzduchu dovnitř.
7. Pravidelně kontrolovat těsnost obalu a indikátor kyslíku.

Pozitiva

- metoda používající běžně dostupné prostředky
- lze ji poměrně volně modifikovat podle dostupného materiálu
- uložení optimálně velkého množství exemplářů najednou
- možnost opakovaného použití úložné dózy/vaku
- výrazně nižší spotřeba drahých absorbérů
- výrazně nižší časové i finanční náklady na exemplář

Negativa

- práce s tlakovými lahvemi
- relativně vysoké vstupní náklady na pořízení ventilu a pronájem lahví
- obaloviny nejsou zcela nepropustné pro O_2 , existuje riziko samovolné ztráty těsnosti a je proto třeba monitorovat těsnost dóz a O_2 indikátor

11.3 Uložení v silikonovém oleji

Uložení v silikonovém oleji je vhodnou alternativou pro drobné zkameněliny prostoupené sulfidem, i takové, které mají podíl uhelné hmoty, jako jsou např. drobné plody, semena apod. Dodnes se často k podobnému účelu používá glycerol. Ten je ovšem hygroskopický a jak se ukázalo v praxi, degradaci dostatečně nezabraňuje.

Do uzavíratelné skleněné nádoby umístíme dobře vysušené exempláře (viz kapitola 10) a zalijeme je silikonovým olejem. Je-li třeba exempláře vyjmout za účelem studia, vyjmeme je z oleje pomocí pinzety a olej z nich vymyjeme pomocí toluenu.

Pozitiva

- nízké náklady
- malá časová náročnost při vytváření prostředí
- velká trvanlivost, malá potřeba monitorování

Negativa

- nesnadná práce se vzorky. Zdlouhavé, náročné a pro materiál často riskantní praní v toxickém rozpouštědle.
- zacházení s tekutinami, skladování tekutinových preparátů.
- nevhodné pro větší objekty (použitelné hlavně jen pro mesofosilie, objekty o velikosti v řádu milimetrů).

12 Preventivní konzervace pomocí inhibitorů

Použití inhibitorů k zamezení nebo přinejmenším podstatnému zpomalení rozkladu pyritu ve sbírkách je zcela nový a perspektivní přístup. Podle dosavadních výsledků lze očekávat zpomalení průběhu koroze o 1–2 řády.

Pozitiva

- jednoduchá aplikace
- možnost uchovávat takto ošetřené vzorky i při běžných pokojových podmínkách

Negativa

- prozatím nejasná dlouhodobá účinnost související s možnou chemickou degradací použitých inhibitorů
- u části vzorků změna vzhledu

Teoretická východiska a výsledky testů

Z perspektivních inhibitorů byly testovány: diethylenetriamin (DETA), triethylentetramin (TETA), 8-hydroxychinolin (8HCH), 2-merkaptobenzthiazol (MBT) a bis(2-etylhexyl)-fosfát (D2EHP). U všech těchto látek byl jako rozpouštědlo použit aceton p.a. U všech 5 testovaných látek byla prokázána účinnost, nejlepší výsledky byly dosaženy s diethylenetriaminem (DETA) a triethylentetraminem (TETA), jako nejméně účinný se jevil bis(2-etylhexyl)-fosfát (D2EHP). Spolu s těmito inhibitory byly testovány i rozšířenější voskové a akrylové impregnace.

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 12-1:

typ pyritu:	běžná atmosféra		peroxidová atmosféra	
	sedimentární	z uhlí	sedimentární	z uhlí
DETA	+++	+++	++	+
TETA	+++	+++	+	+
MBT	++	+	+	++
8HCH	++	+	++	++
D2EHP	++	+	0	+
DETA + MBT	+++	+++	++	+++
DETA + 8HCH	+++	+++	+++	+++
DETA + D2EHP	+++	+++	++	++
MBT + 8HCH	++	+	+	++
MBT + D2EHP	++	+	+	++
D2EHP + 8HCH	0	+	+	++
Paraloid B72	++	+	0	0
mikrokrystal. vosk	0	0	0	0
m.kr. vosk + parafín	+	0	0	0

Tab. 12-1 Vliv impregnačních různých látkami na degradabilitu pyritu

Účinnost je hodnocena vizuálně podle rozdílu intenzity koroze (množství viditelných oxidačních produktů na povrchu vzorku) vůči referenčnímu (neinhibovanému) vzorku:

0 - není signifikantní rozdíl vůči referenčnímu vzorku

+ - malý rozdíl, o něco slabší koroze než u referenčního vzorku

++ - výrazný rozdíl, podstatně slabší koroze než u referenčního vzorku

+++ - výrazný rozdíl, **vzorek nejeví žádné nebo pouze nepatrné známky koroze**

Výsledky potvrzují na jedné straně již známou nízkou účinnost akrylových a voskových impregnací, na druhé straně ukazují jako nejúčinnější kombinace inhibitorů DETA + 8HCH a DETA + MBT. DETA a TETA mají podle dosavadních výsledků prakticky stejnou účinnost a jsou tudíž zaměnitelné.

Na základě získaných dat lze doporučit následující způsob aplikace inhibitorů:

12.1 Diethylentriamin (DETA) nebo triethylentetramin (TETA) v kombinaci s 8-hydroxychinolinem (8HCH)

Chemikálie

diethylentriamin (DETA) nebo triethylentetramin (TETA)

8-hydroxychinolin

aceton

Postup

1. Připravit odděleně ca. 6–10% roztok diethylentriaminu (DETA) nebo triethylentetraminu (TETA) a ca. 6–10% roztok 8-hydroxychinolinu (8HCH), obojí v acetonu. Oba roztoky bezprostředně před použitím smíchat v poměru 1:1. Přitom dochází k chemické reakci mezi oběma látkami, roztok zčerná.
2. Vzorky zcela ponořit do roztoku. V případě velmi silně korodovaných a/nebo velmi nesoudržných a rozpadavých vzorků je nutné nejdříve na malém úlomku vyzkoušet, jestli vzorek ponor snáší.
3. Je vhodné aplikovat na suché vzorky, aby došlo k nasáknutí roztokem během co nejkratší doby (několik desítek minut až několik hodin, podle velikosti vzorků). Během aplikace se na vzorcích vytvoří lokálně nesouvislý černý povlak, který lze zčásti opláchnout, zčásti mechanicky odstranit.
4. Po uplynutí stanovené doby vyjmout vzorky z roztoku a krátce (několik vteřin) opláchnout acetonem a tvrdším štětcem odstranit černý povlak (pouze co jde). Poté nechat volně uschnout.
5. Mechanicky odstranit černý povlak kartáčem nebo pískovacím zařízením s měkkým médiem.

Pozitiva

- doposud nejúčinnější metoda využívající inhibitory
- vhodné na paleontologické exempláře kde není na závadu změna barvy

Negativa

- částečný vznik černého povlaku na povrchu vzorků (ty lze odstranit po uschnutí tryskáním, zčásti i kartáčem)
- není vhodné na porézní minerály (i po tryskání zůstávají zbytky povlaku v pórech a tím se jeví povrch tmavší než v původním stavu.

12.2 Diethylentriamin (DETA) nebo triethylentetramin (TETA) v kombinaci s 2-merkaptobenzthiazolem (MBT)

Chemikálie

diethylentriamin (DETA) nebo triethylentetramin (TETA)

2-merkaptobenzthiazol (MBT)

aceton

Postup

1. Připravit odděleně ca. 6-10% roztok diethylentriaminu (DETA) nebo triethylentetraminu (TETA) a ca. 6-10% roztok 2-merkaptobenzthiazolu (MBT), obojí v acetonu. Oba roztoky bezprostředně před použitím smíchat v poměru 1:1. (výchozí i výsledný roztok mají omezenou trvanlivost, po 2–3 dnech začínají tmavnout, postupně se stanou neprůhlednými, tmavě hnědými)
2. Vzorky úplně ponořit do roztoku. Při velmi silně korodovaných a/nebo velmi nesoudržných a rozpadavých vzorků je nutné nejdříve na malém úlomku vyzkoušet, zda vzorek ponor snáší.
3. Doba působení závisí na rozměrech, vlhkosti a nasákavosti vzorků. U suchých vzorků stačí k dokonalému nasáknutí roztokem inhibitoru několik desítek minut až několik hodin, u vlhkých vzorků 12 hodin (přes noc) až 48 hodin.
4. Po uplynutí stanovené doby vyjmout vzorky z roztoku a krátce (několik vteřin) opláchnout acetonem. Poté nechat volně uschnout.
5. Případný slabý povlak mechanicky odstranit kartáčem nebo pískovacím zařízením s měkkým médiem.

Pozitiva

- méně změněn vzhled vzorků, nevzniká černý povlak na povrchu. Pouze u některých vzorků se může objevit slabé celkové zabarvení do hněda anebo na povrchu vzniknout hnědé skvrny. (ty lze odstranit po uschnutí tryskáním, zčásti i kartáčem)

Negativa

- o něco nižší účinnost než u předchozí metody (oddíl 12.1)

13 Sanační konzervace exemplářů zasažených degradací

13.1 Metody využívající amoniak

Metody využívající amoniak jsou vedle metody ETG (viz oddíl 13.2) jediné, které řeší problém již degradací napadených exemplářů. V konzervátorské praxi se dosud využíval pouze jediný postup publikovaný Wallerem roku 1987. Níže jsou popsány další dva nové postupy, které ve srovnání s Wallerovou metodou přinášejí určité výhody.

Pozitiva všech NH₃ metod

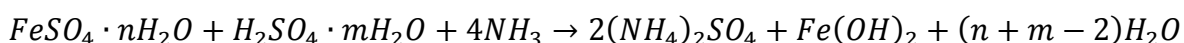
- vzorky není nutno namáčet do roztoků a rozpouštědel jako v případě ethanolamin thioglykolátu (ETG) - nižší riziko dezintegrace exempláře
- expozicí v parách amoniaku je možné ošetřovat více vzorků najednou (množství závisí na velikosti expoziční komory)
- ošetření je oproti metodě ETG méně časově náročné
- oproti metodě ETG zůstávají stabilizované produkty na místě. To je výhodné nesou-li morfologickou informaci.

Negativa všech NH₃ metod

- místa tvořená Fe-síraný po ošetření změni barvu; u jiných minerálů přítomných ve vzorcích a obsahujících přechodné kovy může po ošetření dojít ke změně barevnosti vlivem vznikajících barevných komplexů. Z toho důvodu je ošetření NH₃ vhodné spíše jen pro zkameněliny.

Teoretická východiska

Metody spočívají v reakci plynného amoniaku s produkty oxidace pyritu (zejména H₂SO₄ a n-hydrátů FeSO₄) podle následující rovnice (Waller, 1987):



Cílem je převedení oxidačních produktů na méně hygroskopické a následně jejich odstranění z povrchu, pokud to stav vzorku umožňuje a nezhorší se tím jeho vypovídací hodnota.

Indikace postupu reakce

Pro indikaci postupu reakce lze použít jednoduché zařízení navržené Wallerem (1987). Tento indikátor tvoří skleněná trubička naplněná směsí síranu železitého (dostupný zpravidla ve formě hydrátu, Fe₂(SO₄)₃·nH₂O) a jemného křemenného (sklářského) písku v hmotnostním poměru přibližně 1:3. Síran železitý se rozetře v třecí misce na jemný prášek, následně se smíchá s pískem o velikosti zrn pod 250 μm. Směs se následně naplní do skleněných trubiček a mírně se upěchuje (např. skleněnou tyčinkou či špejlí). Aby nedošlo k vysypání směsi, lze ústí trubičky uzavřít smotkem vaty či buničiny. Přibližný postup reakce (hloubka, do které proniknul amoniak) je indikován změnou barvy náplně trubičky z okrové

na černohnědou. Experimentálně bylo ověřeno, že postup reakce nezávisí na šířce trubičky. I když dosažená hloubka zcela neodpovídá hloubce průniku do vzorku, ukazuje ji alespoň proporčně. Rychlost prostoupení exempláře plynem závisí na různých faktorech, jako je velikost vzorku, koncentrace a umístění produktů rozkladu, propustnost vzorku (četnost a rozmístění prasklin a dalších nehomogenit), poměr množství produktů oxidace k množství vstupujícího amoniaku. Za předpokladu, že jsou vzorky izotropní a reakce v nich probíhá stejně rychle jako v indikační trubici, měl by být vzorek zcela zreagovaný ve chvíli, kdy výška sloupce zreagovaného materiálu v indikační trubici bude odpovídat polovině nejmenšího rozměru vzorku. V praxi se ponechává rezerva a ošetření je považované za úplné, pokud výška sloupce odpovídá nejmenšímu rozměru vzorku.

Příprava na aplikaci

Před ošetřením je nutné povrch vzorku očistit od produktů degradace okartáčováním, suchým štětcem nebo nejlépe mikropískovacím zařízením. Při použití mikropískovacího zařízení doporučuje Waller jako médium granulovaný korek (frakce 80) a provozní tlak 0,2 MPa. Při opatrné aplikaci je vhodným médiem rovněž hydrogenuhličitan sodný.

Po aplikaci

Pokud se po ošetření plynným amoniakem objeví na povrchu produkty reakce, očistí se kartáčkem nebo mikropískovacím zařízením. Zvláště v této fázi je vhodným médiem hydrogenuhličitan sodný, který má neutralizační účinky. Larkin (2011, str. 41) doporučuje vzorky po ošetření vyčistit alkoholem a vysušit. Pokud je vzorek po ošetření málo soudržný, použije se konsolidant (viz kapitola 14).

POZOR: produkty reakce s amoniakem jsou většinou ve vodě rozpustné. Ošetření čpavkem exempláře sice krátkodobě relativně stabilizuje (jsou zbaveny hygroskopických součástí a nestabilních komponent se sklonem k změně objemu), nemá charakter preventivní konzervace ve vztahu k zbývajícímu disulfidu. Je tedy nutné neprodleně po ošetření exemplář uložit v kontrolovaných podmínkách (viz kapitolu 11).

Vhodné varianty metod

13.1.1 Expozice parám amoniaku uvolněným z vodného roztoku NH_3 s přídavkem humectantu – původní Wallerova metoda.

Použité chemikálie

Zdrojem amoniaku je jeho koncentrovaný vodný roztok (35% NH_3). Jako humectant odstraňující přebytečnou vodu je použit polyetylenglykol 400 (PEG 400). Tato sloučenina byla Wallerem zvolena pro svou vysokou hygroskopicitu a nízký tlak nasycených par: téměř nepřechází do plynné fáze, což minimalizuje kontaminaci vzorků humectantem. Množstvím PEG se reguluje relativní vlhkost systému. Waller (1987) zvolil množství ustavující rovnovážné RH na 50 %. Použitý PEG lze použít opakovaně, musí však být zbaven vody zahřátím na 150°C. Během zahřívání je třeba PEG míchat, dokud unikají bubliny unikající vodní páry. Jednu várku PEG lze použít 3-4 krát, nebo dokud nepřestane být čirá a bezbarvá. Opakovaným zahříváním se totiž snižuje průměrný polymerační stupeň v důsledku štěpení polymeru, čímž se zvyšuje tlak nasycených par PEG, neboť platí, že čím nižší je průměrný

polymerační stupeň, tím vyšší je tlak nasycených par PEG. Irving (2001) oproti Wallerovi připouští PEG recyklovat maximálně dvakrát.

Postup aplikace

1. Vzorky umístit na otevřenou sítku nebo podepřenou mřížku do uzavíratelné expoziční komory, která se v ideálním případě umístí do digestoře. Pokud se nevejde, vybaví se dvěma vývody na plyny, kterými před otevřením víka vyfoukne amoniak do digestoře. Rozměrné vzorky, se mohou umístit do velkého plastového pytle, ideálně z laminovaného plastu s málo propustnou polyvinylidenchloridovou (PVdC) vrstvou. V případě ošetřování menších ploch většího vzorku lze použít plastový stan.
2. Na indikační skleněnou trubici (viz teoretická východiska) připevnit měřítko a umístit na viditelné místo do expoziční komory. Náklon trubice rychlost reakce neovlivňuje, ale její otevřený konec by měl být v úrovni nejvýše položeného vzorku.
3. Do mělké skleněné nebo nerezové misky odvážit několik set gramů PEG 400. Přidat 0,2 ml koncentrovaného 35% $\text{NH}_3(\text{aq.})$ na gram PEG 400. Resp. 4,4 ml PEG na 1 ml $\text{NH}_3(\text{aq.})$. Experimentálně ověřené množství pro exsikátor o rozměrech 30 × 30 × 45cm pro malé a střední vzorky je 330 ml PEG na 75 ml čpavku. Rychle a důkladně zamíchat a umístit do expoziční komory ideálně pod vzorek.
4. Po každých 24 hodinách odečítat výšku zreagovaného sloupce v indikační trubici. Když se postup zastaví a do dalšího dne nedojde ke změně, znamená to, že byl amoniak vyčerpán a je nutné vyměnit roztok za čerstvý. Irving (2001) uvádí dobu reakce až 10 dní, ale doporučuje výměnu roztoku už po 5 dnech (protože se NH_3 spotřebovává v reakci s oxidačními produkty, mění se složení parní fáze nad roztokem – roste v ní obsah vody, takže po čase začne RH stoupat). Sloupec by měl zreagovat cca do hloubky 30 mm, což pro malé a středně velké vzorky postačuje na průnik amoniaku mikroprasklinami doprostřed vzorku. U větších vzorků lze roztok vyměnit dříve než po pěti dnech, pokud nedojde ke změně výšky sloupce v indikační trubici.
5. Ošetření se ukončuje v okamžiku, kdy výška sloupce zreagovaného síranu v indikační trubici odpovídá střednímu rozměru vzorku.
6. Exmpláře se umístí do suchého (<50% RH), dobře větraného prostředí na několik dní, aby vyprchaly zbytky amoniaku. Doporučuje se přidat silikagel, kondicionovaný na udržování RH na úrovni 30-33 %. Postup kondicionování a potřebné množství silikagelu zpravidla uvádí výrobce. Další alternativou je použití nasyceného roztoku chloridu hořečnatého MgCl_2 , který při teplotě 20-25 °C nad nasyceným roztokem udržuje vlhkost 33 %. K soli umístěné v nádobě se širokým hrdlem (dostatečná plocha rozhraní kapalina-atmosféra) se přidá takové množství vody, aby nedošlo k rozpuštění veškeré soli. Rozpustnost chloridu hořečnatého se při teplotách 20-25 °C pohybuje kolem 55 g/l vody. Nádobu je vhodné umístit tak, aby bylo možné průběžně kontrolovat přítomnost nerozpuštěných krystalů soli. V případě potřeby je nezbytné přisypat do nádoby více soli, již přítomný roztok není třeba odstraňovat. Předsušený silikagel je možné kondicionovat na potřebnou vlhkost právě pomocí soli. Takto kondicionovaný silikagel je následně možné použít pro převozy či všude tam, kde je práce s roztokem soli problematická.

Pozitiva oproti ostatním NH₃ metodám

- používá se malé množství chemikálií a některé je možné recyklovat
- oproti ošetření suchým NH₃ relativně levná na vstupní náklady

Negativa oproti ostatním NH₃ metodám

- nižší hloubka ošetření než u metody s plynným NH₃
- práce s kapalinami - riziko kontaminace vzorků a potřísnění pracovníka
- větší riziko zvýšení vlhkosti nebo evaporace depolymerizovaného PEG při nedodržení postupu
- stejně jako v případě NH₃ z tlakové lahve ji nelze aplikovat v provizorních (terénních, transportních) podmínkách

13.1.2 Amoniak uvolňovaný při rozkladu uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu amonného

Níže je popsána nově vyvinutá metoda ošetření amoniakem uvolněným při rozkladu uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu amonného. Je snadno aplikovatelná a přináší dobré výsledky.

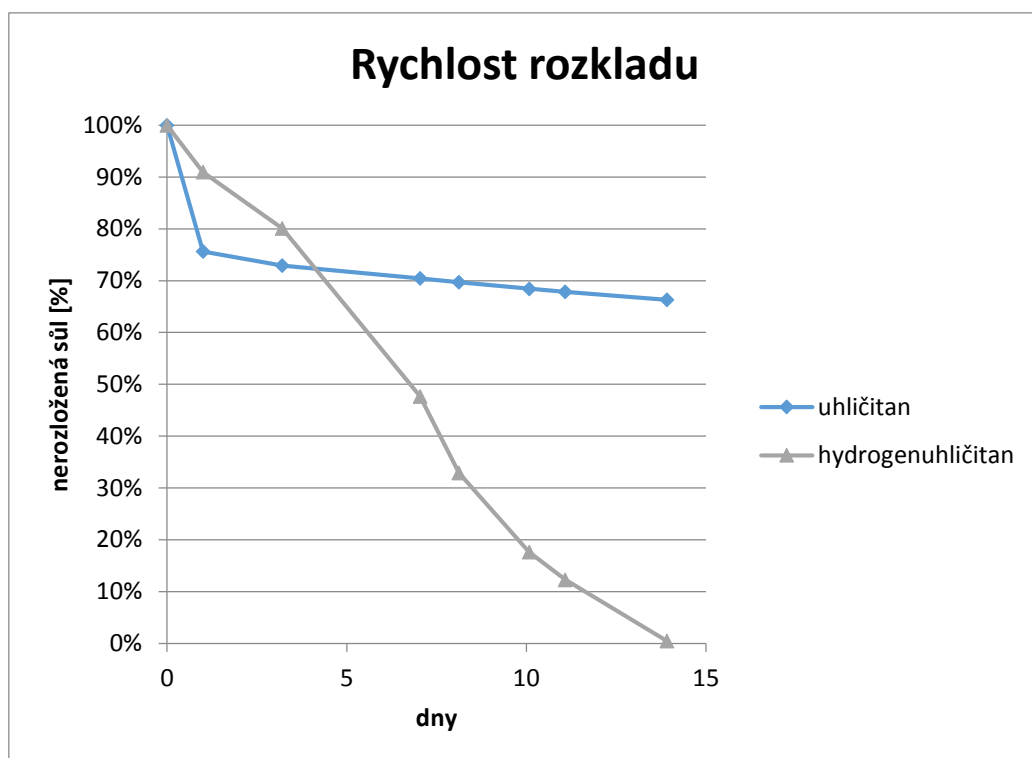
Použité chemikálie

Zdrojem amoniaku je bezvodá sůl – uhličitan amonný (proměnlivá směs solí uhličitanu amonného a karbamátu amonného (H₂NCOONH₄)), případně hydrogenuhličitan amonný. Obě tyto soli se za pokojové teploty a normálního tlaku postupně rozkládají.



Úplným rozkladem 10 g bezvodého uhličitanu amonného (NH₄)₂CO₃ se teoreticky uvolní přibližně 3,5 g (přibližně 4,7 litru) amoniaku, v případě použití hydrogenuhličitanu (NH₄)HCO₃ 10 g bezvodé soli poskytne cca 2,1 g (2,8 litru) plynného amoniaku. Vedle toho se rozkladem obou solí uvolňuje i oxid uhličitý (4,6 resp. 5,6 g – tj. cca 1,4 resp. 1,7 l) a voda (1,9 resp. 2,3 g).

V počátečních fázích se rychleji rozkládá uhličitan amonný (resp. obsažený karbamát), který částečně přechází na hydrogenuhličitan za současného uvolňování amoniaku. Po této počáteční reakci pak rychlost rozkladu klesá a v některých případech je nezbytné jej pro další pokračování rozkladu zahřát. Hydrogenuhličitan amonný se rozkládá pomaleji, rychlost rozkladu je však přibližně konstantní.



Obr. 13-1 Diagram ukazující rozdíl v rychlosti rozkladu uhličitanu a hydrogenuhličitanu amonného

Postup aplikace

1. Suché vzorky předvlhčit uložením do atmosféry o 50% RH na dostatečně dlouhou dobu, aby se vlhkost saturovala do hloubky (ca 24-48 hodin).

K tomuto účelu lze využít silikagel kondicionovaný na udržování RH na úrovni 50 % RH. Postup kondicionování a potřebné množství silikagelu zpravidla uvádí výrobce. Další možností je využití nasyceného roztoku dusičnanu hořečnatého $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, který při teplotě 20-25 °C nad nasyceným roztokem udržuje vlhkost 52-55 %. K soli umístěné v nádobě se širokým hrdlem (dostatečná plocha rozhraní kapalina-atmosféra) se přidá takové množství vody, aby nedošlo k rozpuštění veškeré soli. Rozpustnost dusičnanu hořečnatého se při teplotách 20-25 °C pohybuje kolem 125 g/l vody. Nádobu je vhodné umístit tak, aby bylo možné průběžně kontrolovat přítomnost nerozpuštěných krystalů soli. V případě potřeby je nezbytné přisypat do nádoby více soli, již přítomný roztok není třeba odstraňovat. V případě, že dojde k významnému snížení množství roztoku (krystalizace soli), je nezbytné doplnit do nádoby vodu a roztok následně dobře promíchat. Předsušený silikagel je možné kondicionovat na potřebnou vlhkost právě pomocí soli. Takto kondicionovaný silikagel je následně možné použít pro převozy či všude tam, kde je práce s roztokem soli problematická.

2. Vzorky umístit na otevřenou sítku nebo podepřenou mřížku do uzavíratelné expoziční komory, která se v ideálním případě umístí do digestoře. Pokud se nevejde, vybaví se dvěma vývody na plyny, kterými před otevřením víka vyfoukne amoniak do digestoře.

Rozměrné vzorky, se mohou umístit do velkého plastového pytle, ideálně z laminovaného plastu s málo propustnou polyvinylidenchloridovou (PVdC) vrstvou.

3. Na indikační skleněnou trubici (viz teoretická východiska) připevnit měřítko a umístit na viditelné místo do expoziční komory. Odklon trubice od vertikální pozice rychlost reakce neovlivňuje, ale její otevřený konec by měl být v úrovni nejvýše položeného vzorku.
4. Několik gramů uhličitanu či hydrogenuhličitanu amonného nasypat do mělké misky či do pytlíku z netkané textilie. Netkaná textilie musí být dostatečně hustá, aby nedocházelo k propadávání soli. Pro uvolnění přibližně stejného množství amoniaku, jako je obsaženo ve vodném roztoku používaném ve Wallerově metodě (viz 13.1.1) pro exikátor velikosti 30 × 30 × 45cm je potřeba přibližně 55 gramů uhličitanu amonného, resp. 90 gramů hydrogenuhličitanu amonného. Při používání menších boxů (objem přibližně 2 litry) je tedy zcela dostačující použití přibližně 10 g libovolné z obou solí (za předpokladu úplného rozkladu amonné soli).
5. Výšku zreagovaného sloupce v indikační trubici pravidelně odečítat (ca po 8 hodinách). V případě použití hydrogenuhličitanu amonného by nemělo dojít k zastavení reakce před úplným rozložením soli. V případě použití uhličitanu amonného může po několika dnech dojít k zastavení, či významnému zpomalení reakce v důsledku rozložení veškerého (méně stabilního) karbamátu amonného. V takovém případě je vhodné do misky přisypat další zvolenou sůl. Již přítomnou sůl není třeba odstraňovat.
6. Ošetření se ukončuje v okamžiku, kdy výška sloupce zreagovaného síranu v indikační trubici odpovídá střednímu rozměru vzorku. Experimentálně bylo ověřeno, že pro reakci síranu železitého v detekční trubičce do hloubky 40 mm jsou třeba přibližně dva dny v případě použití uhličitanu, přibližně sedm dní v případě použití hydrogenuhličitanu.
7. Exemplaře se umístí do suchého (<50% RH), dobře větraného prostředí na několik dní, aby vyprchaly zbytky amoniaku. Doporučuje se přidat silikagel, kondicionovaný na udržování RH na úrovni 30–33% (viz bod 6 postupu aplikace v části 13.1.1).

Pozitiva oproti ostatním NH₃ metodám

- oproti ošetření suchým NH₃ z tlakové lahve a Wallerově metodě je možné použití i v provizorních (terénních, transportních) podmínkách
- oproti ošetření suchým NH₃ i Wallerově metodě finančně nenáročná
- oproti Wallerově metodě odpadá riskantní práce s kapalinami (a to zcela v případě, že je pro předvlhčení vzorků použit kondicionovaný silikagel)
- oproti ošetření suchým NH₃ odpadá technicky a bezpečnostně náročná práce s tlakovými lahvemi

Negativa oproti ostatním NH₃ metodám

- průnik uvolňovaného plynného čpavku do ošetřovaných vzorků je pomalejší a nedosahuje stejné hloubky jako v případě aplikace plynného NH₃ z tlakové lahve
- při rozkladu vzniká kromě amoniaku i málo významné množství vody – v některých případech může být užitečné použít sorbent vlhkosti.

13.1.3 Ošetření suchým plynným amoniakem

S použitím suchého plynného amoniaku experimentoval Howie (1979b). Nebyl však následován, mimo jiné zřejmě proto, že nebyla uveřejněna žádná metodika. Z metod využívajících NH_3 přináší následující nově navržený postup nejlepší výsledky.

Použité chemikálie a vybavení:

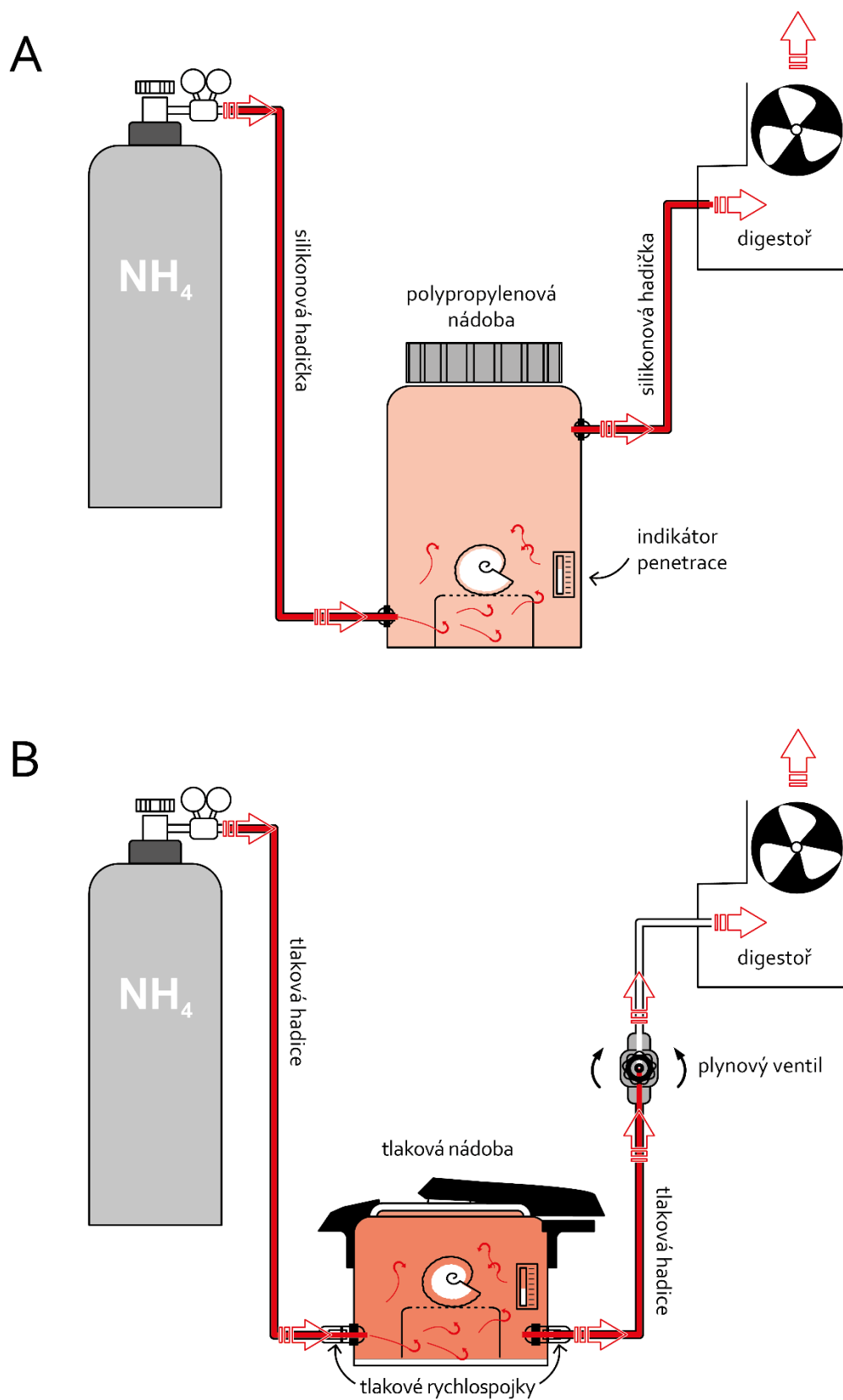
Suchý plynný NH_3 v tlakové lahvi opatřené nerezovým redukčním ventilem a případně průtokoměrem. Pro nízkotlakou variantu - uzavíratelný platový kontejner se silikonovými hadičkami pro přívod a odvod plynu. Pro vysokotlakou variantu – tlaková nádoba opatřená vysokotlakými hadicemi pro přívod a odvod plynu.

Postup aplikace:

1. Suché vzorky předvlhčit uložením do atmosféry o 50% RH na dostatečně dlouhou dobu, aby se vlhkost saturovala do hloubky (ca 24–48 hodin). Postup kondicionování viz bod 1 posupu aplikace v části 13.1.2.
2. Vzorky umístit na otevřenou sítku nebo podepřenou mřížku do uzavíratelného kontejneru nebo tlakové nádoby vybavených hadičkami pro přívod a odvod plynu. Přívod připojit k tlakové lahvi, odvod umístit do větrané digestoře. Rozměrné vzorky, je možné umístit do velkého plastového pytle, ideálně z laminovaného plastu s málo propustnou polyvinylidenchloridovou (PVdC) vrstvou.
3. Na indikační skleněnou trubici (viz teoretická východiska) připevnit měřítko a umístit na viditelné místo do kontejneru. Odklon trubice od vertikální pozice rychlost reakce neovlivňuje, ale její otevřený konec by měl být v úrovni nejvýše položeného vzorku.
4. Do kontejneru (nebo tlakové nádoby) pomalu napouštět NH_3 a vytlačený vzduch nechat volně odcházet do digestoře. Když se kontejner dostatečně propláchne, uzavřít přívod a odvod.
5. Výšku zreagovaného sloupce v indikační trubici odečítat každou hodinu.
6. Ošetření se ukončuje v okamžiku, kdy výška sloupce zreagovaného síranu v indikační trubici odpovídá střednímu rozměru vzorku. Experimentálně bylo ověřeno, že pro reakci síranu železitého v detekční trubičce do hloubky 40 mm je třeba přibližně 5 hodin. V tlakové nádobě dosáhne reakce za stejný čas do větší hloubky.
7. Kontejner nebo tlaková nádoba se propláchne proudem vzduchu. Exmpláře se umístí do suchého (<50% RH), dobře větraného prostředí na několik dní, aby vyprchaly zbytky amoniaku. Doporučuje se přidat silikagel, kondicionovaný na udržování RH na úrovni 30–33% (viz bod 6 postupu aplikace v části 13.1.1).

Pozitiva oproti ostatním NH_3 metodám

- průnik NH_3 do ošetřovaných vzorků je nejrychlejší a dosahuje největší hloubky ve srovnání s Wallerovou metodou a NH_3 uvolněným z uhličitanu
- při aplikaci nedochází k zanášení vody do prostředí
- oproti Wallerově metodě odpadá riskantní práce s kapalinami



Obr. 13-2 Schema aplikace NH_3 z plynové lahve. A – varianta za atmosférického tlaku, B – varianta za zvýšeného tlaku

Negativa oproti ostatním NH₃ metodám

- metoda náročná na vstupní náklady
- technicky a bezpečnostně náročná práce s tlakovými lahvemi
- spolu s Wallerovou metodou ji nelze aplikovat v provizorních (terénních, transportních) podmínkách

13.2 Odstraňování produktů rozpadu disulfidů železa pomocí ETG

ETG neboli ethanolamin thioglykolát je komplexační činidlo se zásaditým pH, dodávané ve formě bezbarvé kapaliny. Základní metodika jeho použití pro vzorky poškozené rozpadem pyritu byla vyvinuta a v roce 1984 publikována dvojicí Cornish a Doyle z NHM v Londýně.

Teoretická východiska

Důležité vlastnosti toho roztoku se dají shrnout do následujících bodů:

- Ethanolamin má zásadité pH a v roztoku reaguje s kyselými produkty oxidace pyritu (například s kyselinou sírovou) a vymývá je ze vzorku.
- Thioglykoláty reagují s rozpustnými i nerozpustnými sloučeninami železa (nejochotněji s těmi, které mají železo vázáno slabší vazbou – sírany; nikoliv se samotným sulfidem), které udržují v roztoku ve formě fialového ferrothioglykolátového komplexu.
- Ethanolamin thioglykolát je dobře rozpustný v ethanolu nebo isopropanolu, stejně jako komplexy vzniklé reakcí ETG a produktů oxidace pyritu. Není tedy nutné vystavovat vzorky kontaktu s látkami obsahující větší množství vody, což by mohlo být pro vzorky škodlivé.

Metoda spočívá v ponoření exempláře do zředěného roztoku ETG, ten váže produkty oxidace pyritu ve formě komplexu, který zůstává v roztoku. Vznikající ferrothioglykolátový komplex má výraznou fialovou barvu, která umožňuje sledovat průběh reakce a určit čas pro ukončení ošetření. Ferrothioglykolátový komplex je nestabilní a časem oxiduje za změny barvy z fialové na hnědou. Oxidovaná forma komplexu má tendenci se usazovat, proto je třeba vzorek z lázně vyjmout dříve než k přeměně dojde.

Cornish a Doyle uvádí ve svém článku z roku 1984 i variantu této metody pro vzorky, které by nevydržely ponor do kapaliny. Tato úprava spočívá v použití obkladů pastou tvořenou 2-5 % roztokem ETG a sepiolitu. Pasta se nanese na povrch vzorku, přikryje folií (elastomerovou nebo hliníkovou), aby se zpomalilo odpařování rozpouštědla. Po cca 4 hodinách se obklad odstraní a vzorek se buď opláchne rozpouštědlem (pokud je dostatečně stabilní) nebo se obloží novou vrstvou pasty, tentokrát bez obsahu ETG (jen rozpouštědlo a sepiolit). Účinnost této modifikace postupu je omezená, neboť do kontaktu s ETG přichází především povrch – účinná látka do větších hloubek nepronikne. Rovněž není možné zajistit spolehlivé vymytí komplexu z ošetřeného vzorku. Postup má význam jen pro čištění povrchu předmětů tvořených masivním pyritem, kde může vést k obnovení vzhledu. Ošetření však nepřináší jiný, než jen spíše „kosmetický“ účinek a v drtivé většině případů jej nelze doporučit.

POZOR: Metoda využívající ETG nemá preventivní účinek. Vzorky je nutné ihned po ošetření uložit ve zvláštních podmínkách (viz kapitolu 11).

Postup je vhodný pro:

- Materiál obsahující masivní disulfid, málo zasažený rozpadem pyritu, soudržný (vydrží ponor do kapaliny), izolovaný, s malým podílem porézní horniny. Typicky např.

pyritem tvořené fosílie z anglického gaultu, popř. jihoněmecké spodní jury, tedy materiál na kterém byla metoda po svém objevení zkoušena.



Obr. 13-3a Jádru amonita tvořené masivním pyritem před ošetřením



Obr. 13-3b Po ošetření (10 ponorů v 5% roztoku ETG)

Postup není vhodný pro:

- Limonitizovaný materiál (např. limonitizovaná jádra z tzv. gastropodových horizontů svrchní křídly např: Lenešice, Březno u Loun). Tyto zkameněliny bývají vyplněny oxidačními produkty, čištění není možné uspokojivě dokončit. Při krátkém nasazení metody je ovšem možné dosáhnout odstranění degradačních produktů z povrchu exempláře (viz obr. 13-4).
- Materiál, který je převážně tvořen oxidačními produkty -> riziko rozpadu vzorku během ponoru.
- Materiál pokrytý laky, pryskyřicemi nebo polymerními nátěry, popř. napuštěný konsolidantem -> zpomalení průběhu reakce, změny nátěru vlivem rozpouštědla (zmatnění, zkrěhnutí, částečné odstranění apod.). Pokud je možné nátěry odstranit a materiál je soudržný, lze o aplikaci ETG uvažovat.



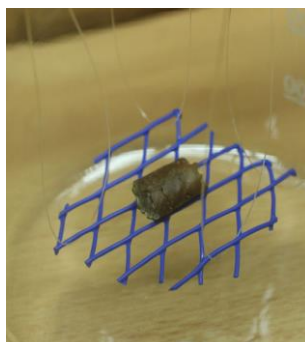
Obr. 13-4a Limonitizované jádro plže, Lenešice, před ošetřením



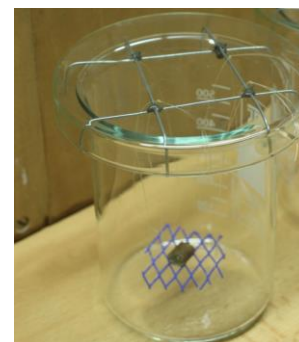
Obr. 13-4b Po ošetření. Sírany usazené na povrchu jsou odstraněny

Postup

- 2) Připravíme si potřebné množství roztoku (vzorek by měl být cca 5 cm pod hladinou a neměl by se dotýkat stěn vybrané nádoby). Ideálně vzorek umístíme na závěs (viz obr.13-5a–c) aby se k němu roztok dostal ze všech stran.

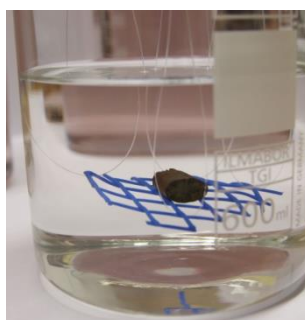


Obr. 13-5a



Obr. 13-5b

- 3) Ponoříme vzorek do roztoku po dobu maximálně 4 hodin. Pravidelně kontrolujeme a v případě intenzivního zabarvení (viz obr. 13-5d) vyjmeme dříve.



Obr. 13-5c



Obr. 13-5d

- 4) Vzorek opláchneme rozpouštědlem (ethanol/isopropanol, podle toho, které bylo použito pro přípravu roztoku ETG) a ponoříme do čistého rozpouštědla na trojnásobek doby ponoru v roztoku ETG (3–12 hodin).
- 5) V případě potřeby ponor opakujeme.
- 6) Po posledním ponoru v ETG a očištění v rozpouštědle necháme vzorek volně

oschnout na vzduchu.

7) Suchý vzorek uložíme v souladu s metodikou zařazenou v kapitole 11.

Poznámky:

- Více vzorků může být ošetřováno společně nebo lépe v samostatných nádobách (snadnější pozorování změn mezi jednotlivými ponory a rozhodnutí o ukončení ošetření).
- Ošetření by mělo být ukončeno ve chvíli, kdy se již roztok nezbarvuje do fialova nebo jen velmi slabě.
- V praxi se ukazuje, že i po mnoha opakováních (>10 ponorů) u degradací zasažených exemplářů stále dochází k uvolňování fialového komplexu v podobné míře jako na začátku.
- Po ošetření mohou křehčí vzorky vyžadovat konsolidaci (kapitola 14).

Pozitiva

- relativně bezpečná a jednoduchá aplikace
- odstranění (alespoň části) oxidačních produktů bez nutnosti nasazení mechanických prostředků
- nemění charakter jednotlivých minerálů vzorku, odstraňuje pouze sírany, je tedy vhodná i pro některé mineralogické vzorky.

Negativa

- materiál musí být v roztoku stabilní (nevhodné pro křehké kusy, nebo pokud jsou převážně tvořeny oxidačními produkty)
- potřeba více ponorů -> zdlouhavé
- velká spotřeba rozpouštědla -> nákladné
- velká produkce odpadů -> nešetrné k životnímu prostředí
- dobré výsledky jen u některých typů materiálu

14 Konsolidace pryskyřicemi a polymery

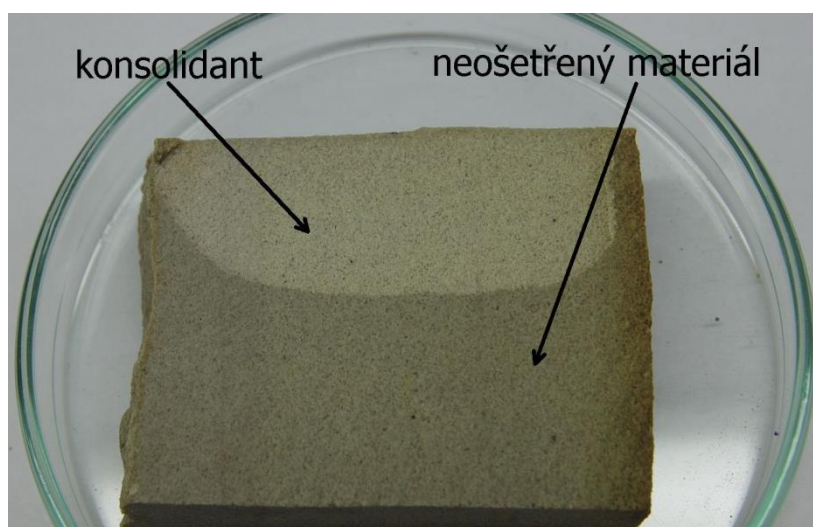
V minulosti byly pryskyřice a polymery, stejně jako vosky a parafiny využívány pro preventivní konzervaci vzorků obsahujících sulfidy. Obvykle byly aplikovány ve formě nátěrů, které měly za cíl izolovat vzorek od vlivu okolního prostředí. Z literární rešerše, empirických zkušeností i laboratorních zkoušek vyplývá, že toto ošetření nelze v případě vzorků obsahujících pyrit použít jako ochranné opatření bránící degradaci. Jedním z důvodů je nedosažitelnost dokonalé izolace vzorků od okolního prostředí tímto způsobem.

Své místo přesto polymery při konzervaci sbírkového materiálu mají – především jako zpevňující prostředky (konsolidanty) a lepidla.

Teoretická východiska

Úspěšnost konsolidace závisí na hloubce penetrace konsolidantu do vzorku. Ta je určena především porozitou materiálu a viskozitou použitého roztoku. U vzorku s vyšší porozitou, je-li homogenní, bude konsolidant pronikat do větší hloubky. Viskozitu je možné u akrylátových kopolymerů ovlivnit ředěním konsolidantu rozpouštědlem. Je ovšem třeba mít na zřeteli, že s klesající koncentrací polymeru v roztoku klesá i jeho pojivá schopnost. Je potom vhodné zvolit postup krokového zvyšování koncentrace.

Stanovení hloubky penetrace není jednoduché, protože ne u všech materiálů je hranice, kam až polymer pronikl, dobře vidět. Používají se buď spektroskopické metody (infračervená (IČ) nebo Ramanova spektroskopie), kterými se identifikuje přítomnost polymeru v materiálu. Další možností je měření tvrdosti. To vychází z předpokladu, že materiál napuštěný polymerem vykazuje vyšší pevnost než neošetřený. V některých případech postačuje ke zvýraznění hranice penetrace pouhé navlhčení řezu napuštěným vzorkem vodou (viz obrázek níže). Vzhledem k tomu, že se stanovení hloubky penetrace provádí v řezu, není možné ji stanovovat přímo na sbírkovém exempláři.



Obr. 14-1 Zkouška průsaku konsolidantu do jemnozrnného pískovce. Napuštěný a posléze rozříznutý zkušební vzorek napuštěný vodou

Před napouštěním je nutné, aby byl vzorek suchý, nejlépe předsušený v exsikátoru, jinak může dojít k uzavření vlhkosti uvnitř vzorku (vlhkost jako degradační faktor viz část 4.1.2). Obsahuje-li vzorek potenciálně degradabilní sulfidy či jeví-li vzorek známky degradace, je nutné, aby konsolidaci předcházelo očištění, neutralizační a stabilizační ošetření (viz kapitoly 9 a 13)

K napouštění exemplářů přistupujeme jen v odůvodněných případech, kdy není možné jiným způsobem vzorek uchránit před ztrátou integrity – viz „negativa“ níže. Správnou koncentraci konsolidantu zkoušíme, pokud možno, na testovacím vzorku podobné horniny, nejlépe ze stejné lokality.

Vhodné prostředky

- **akrylátové polymery a kopolymery** - např. běžně dostupný Paraloid B72 (výrobce Rhöm a Haas – kopolymer ethylmethakrylátu s methylakrylátem). Výhodou je především dlouhodobá stabilita, jednak výsledného nátěru i pelet, ve kterých je Paraloid dodáván. Dále dobrá rozpustnost v různých rozpouštědlech a možnost jejich kombinování (např. toluen, aceton, ethanol) a dobrá odstranitelnost.
- Pro zpevnění silikátových hornin lze doporučit i **organokřemičité látky** (estery – zpevnění zajišťuje jejich sesíťování – tvorba křemičitého gelu a chemická vazba k podkladu). Významnou nevýhodou je jejich neodstranitelnost z podkladu, výhodou velmi dobré zpevnění a hluboká penetrace.
- Pro mechanicky namáhané lepené spoje lze použít **epoxidové pryskyřice**, které tvoří vysoce pevný spoj bez ohledu na tloušťku vrstvy lepidla. Výhodou je jejich výborná přilnavost k podkladu, dobrá odolnost vůči vodě a malé smrštění po vytvrzení. Nevýhodou je pak neodstranitelnost a delší doba tvrdnutí (ve srovnání s kyanoakryláty – tzv. vteřinovými lepidly). Dalším možným použitím je tvorba tmelů a výplní. Zde se využívá schopnosti epoxidu pojmout velké množství plniva (s oblibou se epoxidy používají při výrobě umělého kamene).

POZOR: Pro lepení vzorků se sulfidy a zvláště pro jejich konsolidaci jsou nevhodné prostředky na vodní bázi. Obzvláště nevhodná (a zároveň velmi oblíbená) jsou lepidla tvořená disperzí PVAC (Herkules, Dispercoll, Rakoll aj.), která vnášejí do vzorku vlhkost, před úplným vytvrzením mají výrazně kyselou reakci (pH běžně dosahuje hodnot okolo 3), uzavírají dokonale jeho strukturu a jsou z ní zcela neodstranitelná. Pro své vlastnosti nejsou tyto materiály vhodné ani k lepení identifikačních štítků.

Možné způsoby konsolidace

- **povrchové (nátěr štětcem, postřik)** - výhodou je především snadná aplikace, nevýhodou pak nerovnoměrné pokrytí vzorku.

Pro povrchové zpevnění používáme zředěné roztoky konsolidantů (5–15 hm%) v závislosti na pórovitosti materiálu (čím menší póry tím méně koncentrovaný roztok).

Jako závěrečný krok lze doporučit přetření vzorku pouze čistým rozpouštědlem použitým v roztoku. Přebytný konsolidant však musí být z povrchu odstraněn ještě před jeho polymerací.

Pozor, navzdory obecně zažitě představě jsou laky nevhodné jako ochranný prostředek: nikdy zcela neizolují vzorek od okolního prostředí, **dochází ke zvýšení lesku povrchu a zhoršení čitelnosti detailů** na povrchu. Díky pokrytí povrchu je navíc **ztíženo nebo znemožněno použití některých metod, například mikroskopie, zvláště pak SEM.**

- **lokální (injektáž)** – vhodné pro špatně dostupná místa a malé vzorky (možnost přesnější aplikace menšího množství konsolidantu). Opět se používají 5–15 hm% roztoky, koncentraci volíme podle porozity a savosti materiálu.
- **ve hmotě (impregnace)** – neúčinnější metoda za předpokladu, že **vzorek vydrží ponor do kapalného média**. Lze provádět **za atmosférického tlaku** (prostým ponořením vzorku do nádoby s roztokem) nebo **za sníženého tlaku** (např. v exsikátoru nebo v polyethylenových pytlích s utěsněnými hadicemi pro přívod roztoku a odvod vzduchu).

Konsolidant by, alespoň v počáteční fázi napouštění, na napuštěném vzorku neměl vytvářet silný film – ten obvykle znamená pomalé pronikání roztoku do hloubky. Zpravidla je vhodné začít více ředěným konsolidantem, pronikne do větší hloubky.

Postup použití konsolidantů pro konkrétní vzorek

Podle stavu vzorku volíme jeden z následujících postupů:

- 1) Vzorku bezprostředně nehrozí ztráta integrity, je možné jí zamezit jinak (vhodnějším uložením) → aplikace jakýchkoliv konsolidantů a povrchových vrstev není vhodná
- 2) Vzorek v dobrém stavu (bez viditelných produktů rozpadu), fragmenty → slepení (níže)
- 3) Vzorek s patrnými produkty rozpadu → očištění (kapitola 9), preventivní chemické ošetření (kapitola 13), vysušení (kapitola 10), zpevnění povrchové, případně impregnace, pokud to stav vzorku umožňuje
- 4) Velmi poškozený vzorek (velké množství oxidačních produktů, křehký...) → očištění (kapitola 9), preventivní chemické ošetření (kapitola 13), vysušení (kapitola 10) → šetrné zpevnění (postřikem, případně injekční stříkačkou).

POZOR: Ve všech případech musí následovat uložení v adekvátních podmínkách v souladu s doporučeními kapitoly 11: samotné ošetření polymery v žádném případě nechrání vzorky před další chemickou degradací!

Pozitiva

- zvýšení pevnosti, odolnosti vůči otěru

- zde doporučované prostředky jsou dlouhodobě v praxi užívané a ověřené jako relativně stabilní

Negativa

- změna vzhledu materiálu (ztmavnutí, lesk). Při použití většího množství konsolidantu riziko překrytí jemných povrchových struktur.
- napuštění je zcela či z části nevratné (v závislosti na využitém prostředku a způsobu aplikace)
- znemožnění či vážné omezení využití instrumentálních metod pro účely výzkumu (např.: SEM)
- brání dalším, především sanačním konzervačním zásahům

Další možné aplikace pryskyřic a polymerů

Lepení

Zde je role výše uvedených polymerů nezastupitelná. V případě použití akrylátů je výhodou především stálost spoje a to jak mechanická (nedegraduje tolik jako přírodní látky), tak barevná (nežloutnou). Další velkou výhodou je značná reversibilita spojů lepených akryláty. Pokud předpokládáme velké mechanické namáhání spoje, lze doporučit použití epoxidových pryskyřic. Jejich nevýhodou je ale špatná až skoro nemožná odstranitelnost ze vzorku. Pro lepení vysoce kontaktních ploch málo porézních (nesavých) materiálů jsou vhodná kyanoakrylátová rychletuhnoucí lepidla.

Tmelení

Některé polymery (např. již zmiňovaný Paraloid B72) nebo pryskyřice (např. epoxidové pryskyřice) jsou schopné pojmout větší množství plniva při zachování svých pojivých schopností. Tyto polymery je možné použít jako tmely pro doplnění chybějících částí. V případě nižších nároků na mechanickou odolnost, je vhodnější použít Paraloid B72 kvůli jeho lepší odstranitelnosti. Jako plnivo je vzhledem k její chemické pasivitě vhodné použít skleněnou balotinu. Pro lepení a tmelení volíme vyšší koncentrace polymeru v roztoku tak, aby byla dosažena potřebná viskozita.

15 Konzervování a restaurování papírových identifikačních štítků poškozených rozpadem sulfidů železa

15.1 Mechanismy degradace celulózové makromolekuly v prostředí sulfidů železa

V mineralogických sbírkách jsou minerály ukládány do lepenkových krabiček, na jejichž dně je většinou umístěn papírový lístek s popisem a informacemi o uloženého minerálu. Pro tyto záznamy byly použity různé druhy záznamových prostředků. Samotný minerál je na tento lístek položen a je tak v přímém kontaktu s papírovou podložkou. V případě dlouhodobého uložení sulfidů železa (pyrit a markazit) jsou papírové štítky (a mnohdy i samotné lepenkové krabičky) nevratně poškozovány. Sulfidy železa jsou oxidovány a za současného působení vzdušné vlhkosti vzniká silná minerální kyselina - kyselina sírová a hydratovaný oxid železitý. Tyto sloučeniny jsou hlavní degradační činitelé pro papírovou podložku, ale i pro samotný záznamový prostředek (inkoust, razítko, tisk...).

Degradace celulózových a lignocelulózových materiálů probíhá dvěma základními mechanismy – tzv. kyselou hydrolýzou a oxidací. Glykosidická vazba v celulózové (i hemicelulózové) makromolekule je stabilní v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí. Naopak v kyselém prostředí podléhá tato vazba hydrolýze, která vede k postupnému zkracování polymerního řetězce (snížování polymeračního stupně) a ztrátě mechanických vlastností papíru. Je-li kyselou hydrolýzou rozrušeno 0,5 – 1 % glykosidických vazeb, je papír prakticky nepoužitelný. Hydrolýtický rozklad glykosidické vazby celulózové makromolekuly katalyzovaný vodíkovým kationtem probíhá v několika fázích. V první fázi reaguje katalyzující vodíkový kationt s kyslíkovým atomem glykosidické vazby, resp. s jeho volným elektronovým párem. Vzniká konjugovaná kyselina. V další fázi, která je velmi pomalá, dochází za přítomnosti molekuly vody ke štěpení vazby C1–O–C4 a krácení polymerního řetězce. V poslední fázi reakce se opět uvolňuje vodíkový kationt. Rychlost reakce je též ovlivňována přítomností aldehydových a karboxylových skupin. Například aldehydové skupiny na uhlíkovém atomu C6 glukopyranózového kruhu celulózy zvyšují rychlost hydrolýzy až sedmdesátkrát. Rychlost reakce zvyšují také aldehydové a karboxylové skupiny na atomech C2 a C3. Tyto funkční skupiny vznikají oxidací primárních a sekundárních hydroxylových skupin celulózové makromolekuly. Hemicelulózy podléhají kyselé hydrolýze snadněji než celulóza především díky svému amorfnímu charakteru. Navíc glykosidické vazby v glukomananech a glukuronoxylanech jsou šest až desetkrát reaktivnější než v celulóze. Glukuronoxylany v řetězci obsahují glukuronovou karboxylovou skupinu, která zvyšuje pravděpodobnost autohydrolýzy.

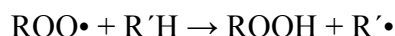
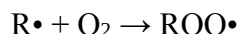
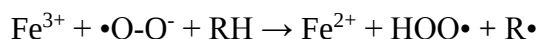
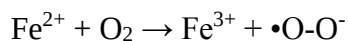


Obr. 15-1 Příklady etiket postižených produkty degradace sbírkových předmětů.

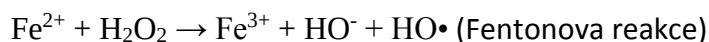
1,3 – etikety přiložené ke sbírkovému předmětu ve 40. až 50. letech 20. stol. jsou psané dokumentním inkoustem; 2 – etiketa roku 1898 uložená u stejného vzorku terciárního uhlí jako etiketa 3; 4 – etiketa z 2. pol. 20. století vyplněná propisovací tužkou. Hnědé skvrny jsou místa silně degradovaná vlivem kyseliny sírové, zvláště na obr. 3 a 4 jsou dobře patrné krystaly síranů pokrývající povrch papíru. Obr. 5,6 – snímky z elektronového mikroskopu, povrch etikety z obr. 4. Obr. 5 – detail celulóзовých vláken porušených kyselinou, Obr. 6 – detail povrchu s výkvěty síranů

Vedle účinku kyselin, respektive kyseliny sírové přichází do úvahy též katalytické působení kationtů kovů jako jsou Fe^{2+} a Fe^{3+} (ale též Cu^{1+} a Cu^{2+}). Při pH nižším než 5 jsou mobilní a působí jako oxidační činidlo, a nebo jako oxidačně-redukční katalyzátor. Železnaté ionty katalyzují oxidační degradaci celulózy následujícími mechanismy:

a) přímou tvorbou organických radikálů a jejich následnou oxidací na hydroperoxydy:



b) tvorbou peroxidu vodíku, který se rozkládá iontem Fe^{2+} na hydroxylový radikál a hydroxidový iont



Hydroxylové radikály jsou v přítomnosti vody pohyblivé a velmi reaktivní. Okamžitě jsou schopny odštěpit vodíkový atom z celulózy a tím se vytváří organické radikály. Mezi hlavní mechanismy degradace celulózové makromolekuly způsobené železitými ionty patří hydrolýza celulózové makromolekuly, její dehydratace, tvorba násobných vazeb mezi uhlíkovými atomy C_4 a C_5 a oxidace hydroxylové skupiny na atomu uhlíku C_6 na aldehydovou a následně až na karboxylovou skupinu.

15.2 Návrh konzervace a restaurování papírových identifikačních štítků

Navržený postup konzervace a restaurování poškozených papírových štítků vychází ze shora popsaných příčin jejich rozpadu a je rozdělen do následujících na sebe navazujících kroků:

1. Fotodokumentace původního stavu
2. Průzkum původního stavu
3. měření pH povrchu papíru
4. batofenantrolinový test (důkaz přítomnosti iontů Fe^{2+})
5. testy rozpustnosti záznamových prostředků ve vodě a methyalkoholu
 - a. Mechanické čištění
 - b. Promývání vodou
 - c. Odkyselení papíru a vytvoření alkalické rezervy

6. vodné metody
7. nevodné metody
 - a. Měření pH povrchu po odkyselení
 - b. Doklizení papírové podložky
 - c. Celoplošné zpevnění papírové podložky
8. podlepování japonským papírem
9. podlepení folií Filmoplast R.
 - a. Uložení popisky do lepenkové krabičky

15.2.1 Fotografická dokumentace

Fotografická dokumentace averzu i reverzu štítku nejen zachycuje stav před samotným konzervátorským a restaurátorským zásahem, ale i zaznamenané informace. V případě, kdy se štítek již rozpadá na jednotlivé fragmenty, poslouží tato dokumentace pro jeho případnou rekonstrukci. Více k fotodokumentaci viz oddíl 17.1.

15.2.2 Průzkum původního stavu

a) Testy rozpustnosti záznamových prostředků ve vodě a methyalkoholu

Jemný vatový tampón se navlhčí vodou (methyalkoholem), na vybraném místě se opatrně přiloží na záznam (inkoust, tisk, razítko...) a nechá se 5 až 10 sekund působit.

V případě, že na vatovém tampónu neulpívá barva, použitý záznamový prostředek je v těchto rozpouštědlech nerozpustný (Obr. 15-2).



Obr. 15-2 Testování rozpustnosti záznamových prostředků ve vodě

b) Měření pH povrchu papíru

Dle postupu, který je popsán v Příloze se změří pH na jednom místě štítku (v případě, že na štítku je například hnědá skvrna nebo jiná anomálie, doporučuje se změřit i toto místo - Obr. 15-3a, b). Výsledné pH se zaznamenají. V případě, že pH je nižší než 5,5 je nutno přistoupit k odkyselování papírové podložky.



Obr. 15-3a, b Měření pH papírové podložky identifikačního štítku dotykovou elektrodou

c) Bathofenantrolinový test (důkaz přítomnosti iontů Fe^{2+})

Přítomnost železnatých iontů železa v papírové podložce se stanoví bathofenantrolinovým testem, který je popsán v Příloze.

Jsou-li ionty železa v papírové podložce přítomny, je nutné je odstranit promytím vodou a odkyselením.

15.2.3 Mechanické čištění

Štítek se položí na papírovou podložku a povrchové nečistoty popřípadě zbytky (prach) z minerálů se opatrně z povrchu obou stran setřou jemným štětcem, popřípadě houbou Cleanmaster.

15.2.4 Promývání vodou

Pokud byla v papírové podložce potvrzena přítomnost iontů Fe^{2+} a použité záznamové prostředky jsou ve vodě nerozpustné, štítek se vloží mezi dvě polyesterové netkané textilie Hollytex a opatrně se tento sendvič vloží do destilované nebo demineralizované vody (fotografická miska) na 30 minut. Během této doby se voda 3 krát vymění. Štítek se po promytí vyjme i s netkanou textilií z vody a suší na filtračním papíru při laboratorní teplotě.

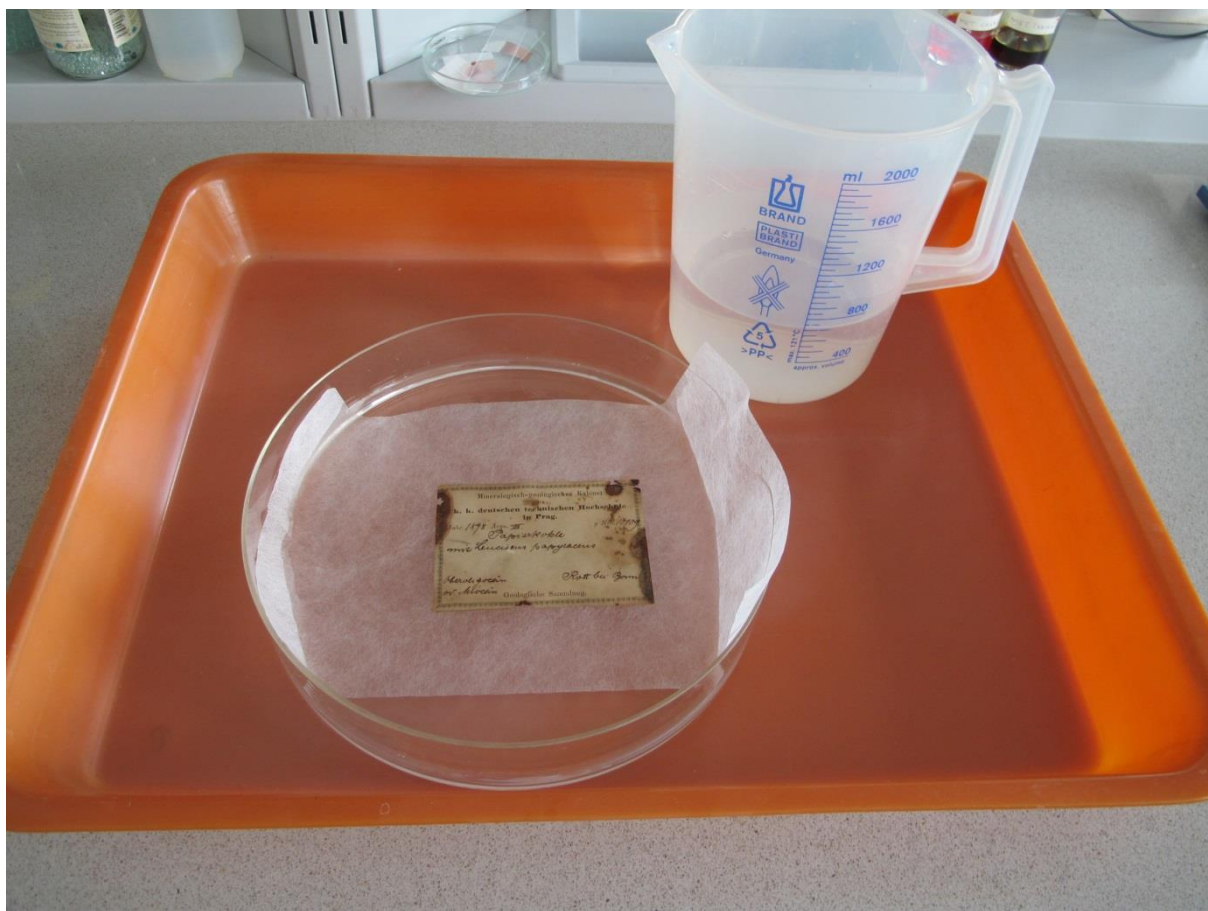
Po vyschnutí se opět batofenantrolinovým testem ověří účinnost odstranění železnatých iontů z papírové matrice.

15.2.5 Odkyselení papíru a vytvoření alkalické rezervy

V případě, že pH papírové podložky je nižší než 5,5 je nutné štítky odkyselit. Jsou doporučeny následující metody:

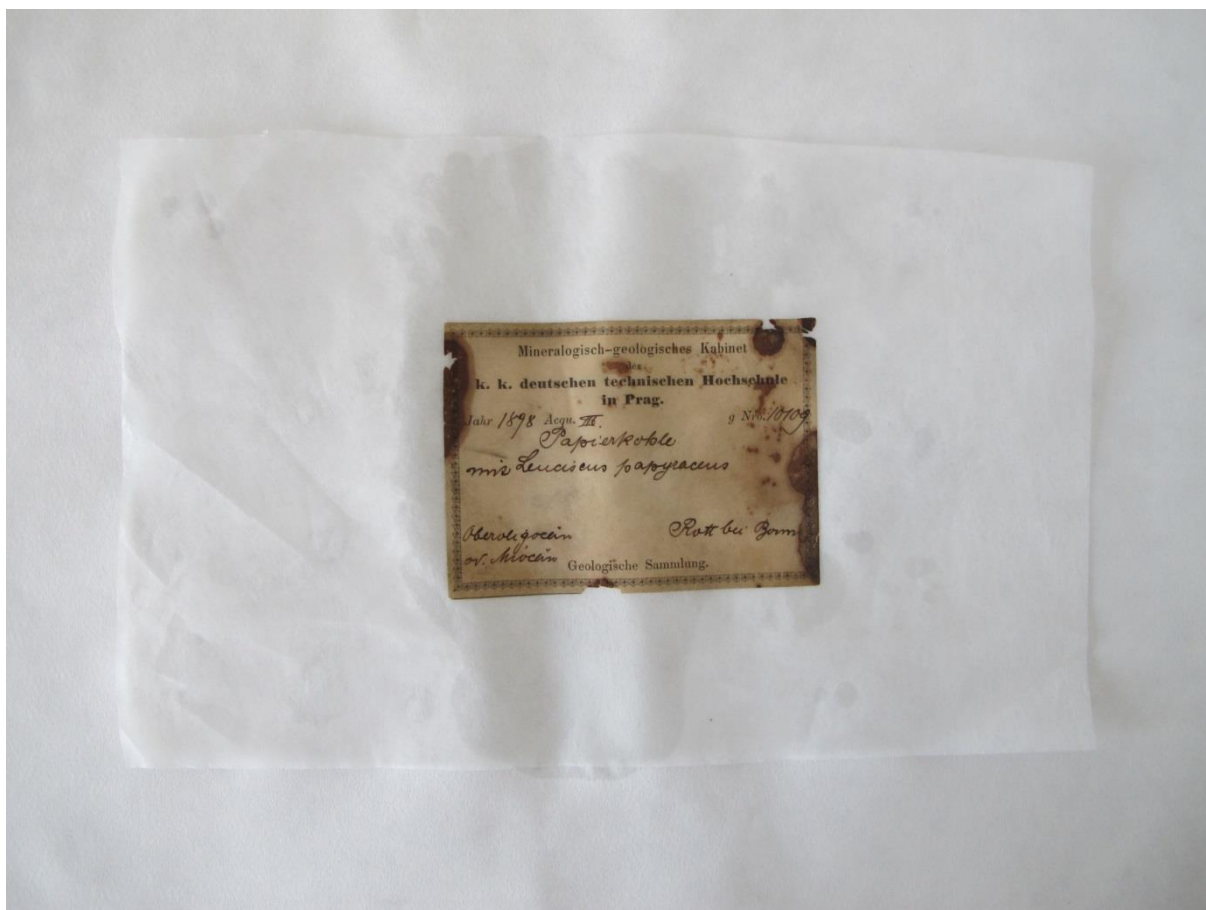
a) vodné metody – záznamové prostředky jsou stabilní ve vodném prostředí

Štítek se vloží mezi dvě polyesterové netkané textilie Hollytex a opatrně se tento sendvič vloží do roztoku hydrogenuhličitranů hořečnatého a/nebo vápenatého (fotografická miska) na 30 minut (Obr. 15-4).



Obr. 15-4 Odkyselování identifikačního štítku ve vodném roztoku hydrogenuhličitranů vápenatého a hořečnatého

Po uplynutí této doby se štítek i s netkanou textilií vyjme z odkyselovacího roztoku a suší se na filtračním papíru při laboratorní teplotě (Obr. 15-5).



Obr. 15-5 Sušení odkyseleného identifikačního štítku na filtračním papíru

b) nevodné metody – záznamové prostředky se ve vodě rozpouštějí

V tomto případě lze použít pro odkyselení štítků postřík 0,5–1% methylalkoholovým roztokem MMKK s následným rychlým vysušením. Je vhodnější nanášet odkyselovací roztok ze zadní strany štítku.

Variantou je postřík nebo nátěr zadní strany štítku suspenzí submikronových částic oxidu hořečnatého v perfluroheptanu (Bookkeeper).

POZOR: V obou případech je nutné práce provádět v digestoři. Pracovník musí mít ochranný oděv (plášť), rukavice a kvalitní respirátor.

15.2.6 Měření pH povrchu po odkyselení

Minimálně po 7 dnech po odkyselení je zapotřebí opět změřit pH papíru dle postupu uvedeného v Příloze. Je-li hodnota pH je nižší než 7, je nutné proces odkyselování opakovat. Výsledné pH se zaznamenají.

15.2.7 Doklizení

Identifikační štítky, které byly promývány vodou a odkyseleny, ale nejsou určeny k celoplošnému zpevnění (dobrý fyzický stav), musí být doklizeny.

Identifikační štítek se položí na netkanou textilií Hollytex a folii Melinex (nebo sklo). Z přední i zadní strany se natře 0,5% vodným roztokem Tylose MH 300 (příprava viz Příloha).

15.2.8 Celoplošné zpevnění papírové podložky

Křehké štítky nebo štítky ve fragmentální podobě je nutné celoplošně zpevnit. Pro tento účel jsou navrženy dva postupy:

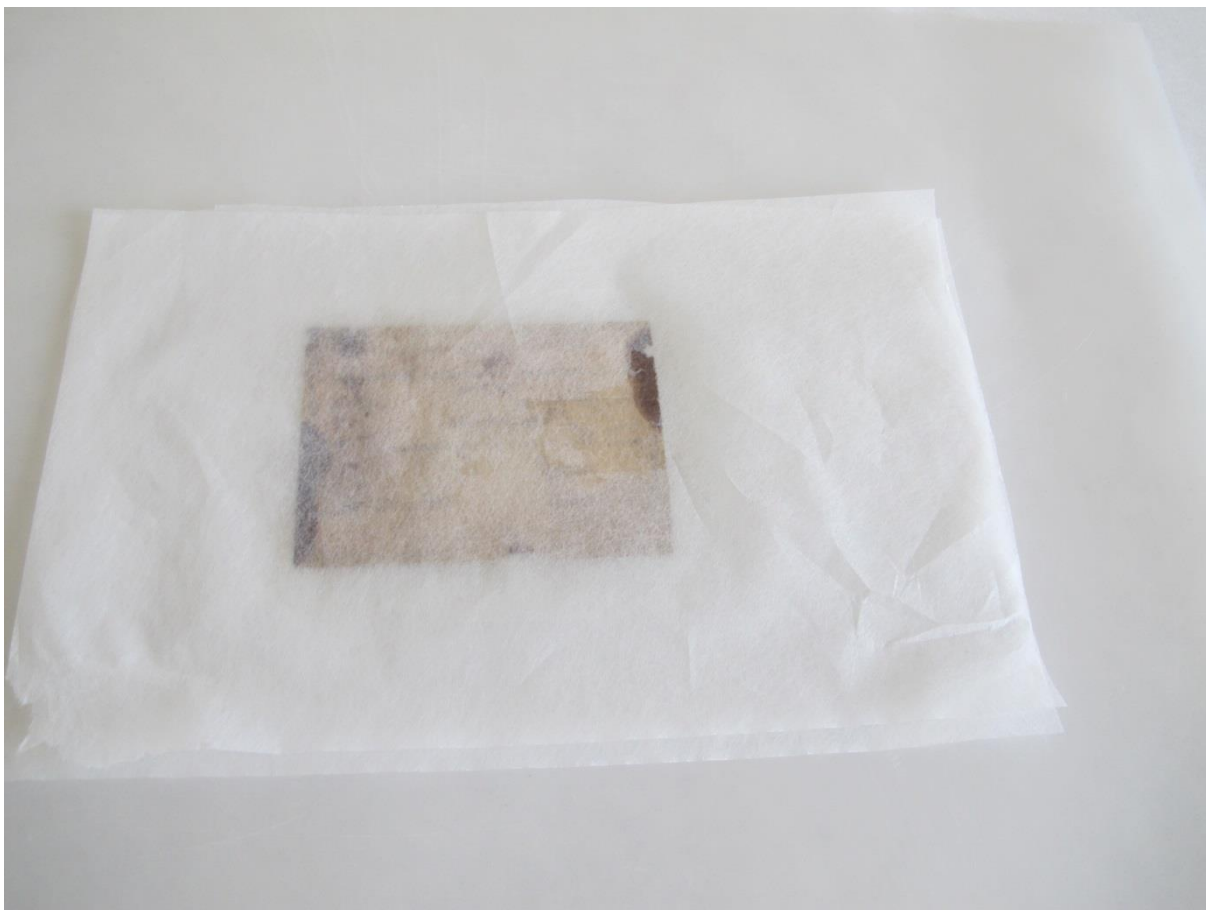
a) podlepování japonským papírem – záznamové prostředky stabilní ve vodném prostředí

Štítek se položí stranou s textem na netkanou textilií Hollytex a na skleněnou podložku nebo folii Melinex. Štítek se na netkané textilií mírně zvlhčí a štětcem vyrovná. Na takto vyrovnaný a navlhčený štítek se štětcem od středu štítku nanese slabá vrstva škrobového mazu nebo roztoku Tylose MH 6000. Na tuto tenkou vrstvu lepidla se opatrně položí japonský papír Tengujo o plošné hmotnosti 18 g/m² s přesahem cca 1cm na každou stranu tak, aby se nevytvořily na japonském papíru nerovnosti, sklady nebo bubliny. Popřípadě lze japonský papír položit na zadní stranu štítku přímo a lepidlo opatrně nanášet přes japonský papír (Obr. 15-6 a, b, c).



Obr. 15-6a, b, c Jednotlivé fáze jednostranného podlepování identifikačního štítku

Štětcem se opatrně japonský papír k originálu přihladí, překryje se netkanou textilií Hollytex (Obr. 15-7), vloží mezi filtrační papíry (2–3 vrstvy) a zalisuje (nebo zatíží mezi skleněnými deskami – obr. 15-8a, b). Filtrační papíry se 2–3 krát několikrát vymění za suché.



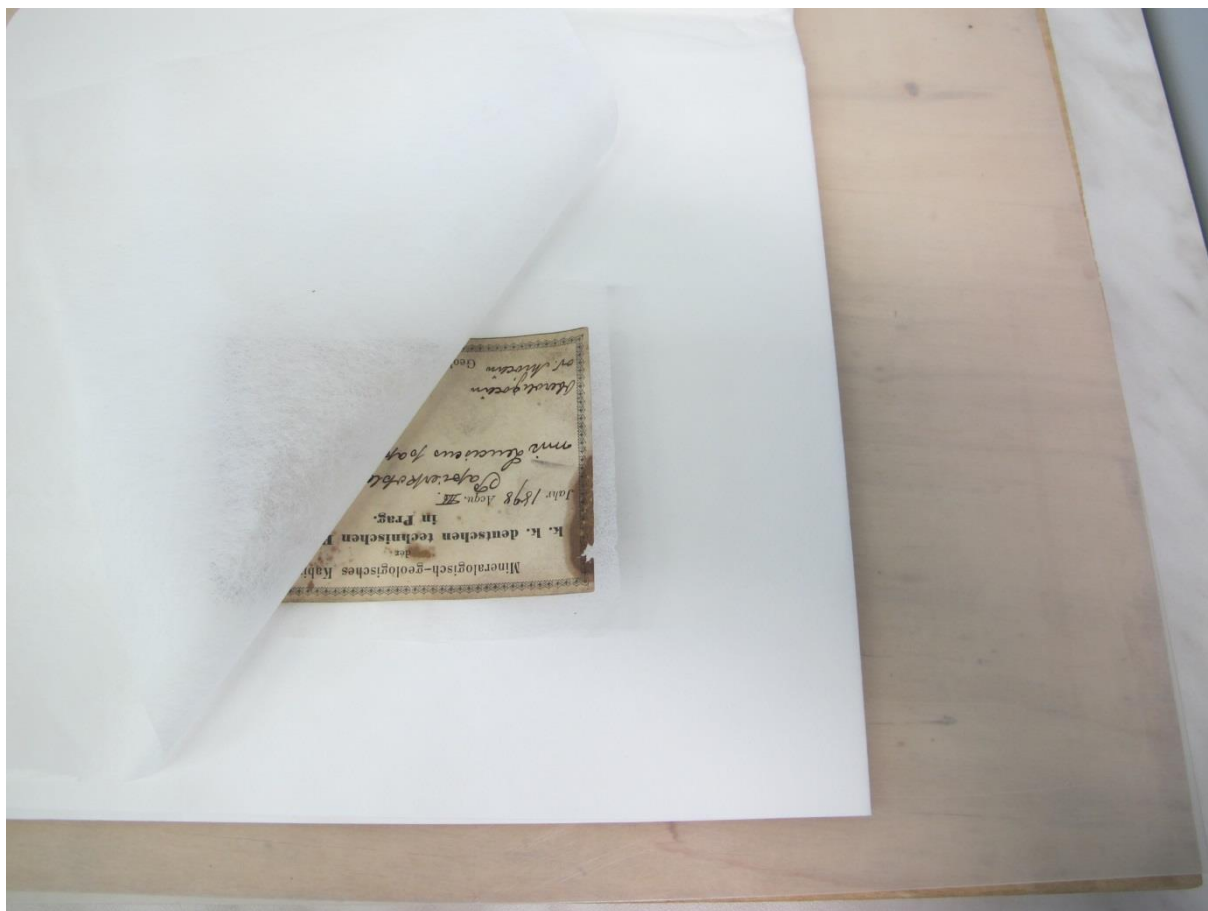
Obr. 15-7 Překrytí podlepené strany identifikačního štítku netkanou textilií



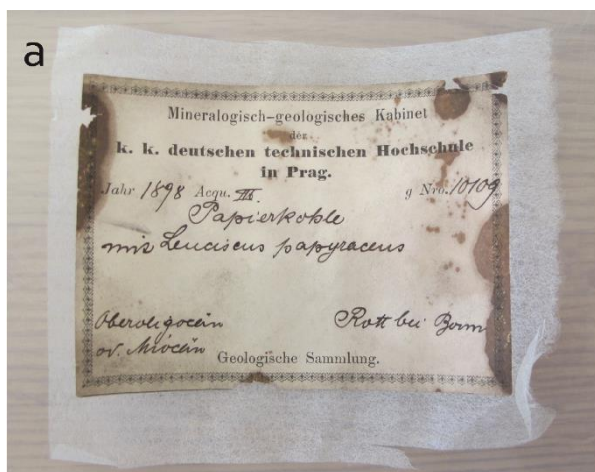
Obr. 15-8 a, b Sušení podlepeného identifikačního štítku mezi netkanou textilií a filtračními papíry

Poté se vlhké filtrační papíry odstraní a štítek vložený mezi netkané textilie se nechá do druhého dne vyschnout při teplotě okolí.

Následující den je netkaná textilie z obou stran odstraněna, japonský papír přesahující formát originálu je nůžkami nebo skalpelem odstraněn (Obr. 15-10 a, b).



Obr. 15-9 Sejmutí netkané textilie z usušeného a podlepeného identifikačního štítku



Obr. 15-10a, b Podlepený identifikační štítek před odstraněním přebytečného japonského papíru (a) a po jeho odstranění (b)

b) podlepení folií Filmoplast R - záznamové prostředky se ve vodě rozpouštějí

Štítek se položí stranou s textem na netkanou textilii Hollytex, na zadní stranu štítku se položí folie Filmoplast R (s přesahem cca 1cm na každou stranu) adhezní vrstvou k originálu a překryje se další vrstvou netkané textilie. Restaurátorskou pájkou (Hot Iron) se folie Filmoplast R přes netkanou textilii rovnoměrně nahřeje a mírným tlakem spojí s originálem. Po vychladnutí se folie přesahující formát originálu odstraní nůžkami nebo skalpelem.

15.2.9 Závěrečné lisování

V případě potřeby (deformace, zvrásnění) je konzervovaný a restaurovaný identifikační štítek vyrovnán lisováním. Štítek se umístí mezi netkanou textilii Hollytex a filtrační papíry a tento sendvič se vloží na 1–2 dny do vřetenového lisu nebo mezi skleněné, případně dřevěné desky, které se zatíží (Obr. 15-11).



Obr. 15-11 Závěrečné lisování mezi filtračními papíry

15.2.10 Uložení do lepenkové krabičky

Pokud i původní lepenková krabička vykazuje poškození nadměrnou kyselostí, je vhodné ji nahradit za novou, která bude vyrobena z lepenky splňující normu ISO 16245:2009 *Information and documentatiton – Boxes, file covers and other enclousures, made from cellulosic materials, for storage of paper and parchment documents (typ A nebo typ B).*

V případě méně rozsáhlého poškození se doporučuje, vnitřní stěny krabičky odkyselit postřikem odkyselovací suspenzí oxidu hořečnatého Bookkeeper.

Samotný restaurovaný a konzervovaný štítek je podložen alkalickým papírem (musí splňovat normu ČSN ISO 9706, plošná hmotnost do 80 – 150 g·m²) stejného formátu jako originál. Štítek podložený alkalickým papírem je vložen mezi dvě polyesterové folie Melinex (tloušťka 100 µm) a takto uložen do krabičky.

15.3 Příloha

15.3.1 Stanovení povrchového pH papíru

Princip

Povrchová kyselost papíru se stanoví přímo na vzorku pomocí pH metru s dotykovou (plošnou) elektrodou. Předností této metody je zachování měřeného vzorku.

Přístroje a pomůcky

- pH metr s přesností nejméně 0,05 pH,
- kombinovaná dotyková (plošná) elektroda,
- podložka z neabsorbujícího materiálu (např. sklo pokryté pryžovou, teflonovou nebo polyetylenovou fólií), která umožní dobrý kontakt elektrody se zkoušeným vzorkem,
- stopky.

Chemikálie

- destilovaná nebo deionizovaná voda, jejíž pH se po převaření a ochlazení pohybuje v rozmezí 6,2–7,3 a měrná vodivost nepřekračuje 0,1 mS/m,
- standardní tlumivé roztoky (pufry) pro kalibraci pH metru připravené podle návodu v ČSN ISO 6588 příloha A nebo dodávané s přesně udanými hodnotami pH.

Pracovní postup

Před začátkem měření se pH metr kalibruje podle návodu k obsluze přístroje. Očekávaná hodnota povrchového pH by měla ležet mezi hodnotami pH použitých standardních tlumivých roztoků.

Měřený vzorek se pokládá na suchou inertní podložku důkladně omytou v destilované vodě. Na jeho povrch se pipetou nanese kapka vody předepsané čistoty. Na smočené místo se přiloží dotyková kombinovaná elektroda. Po ustálení (cca 30 s) se odečte hodnota pH a kapka vody se okamžitě odsaje buničitou vatou. Pokud vznikne na místě měření barevná skvrna, lze tuto skvrnu (mapu) odstranit opatrným potírkáváním vatovým tamponem namočeným v etylalkoholu a odsátím barevných nečistot do podloženého filtračního papíru. Po ukončení měření se elektroda opláchne destilovanou vodou.

Mezi jednotlivými měřeními se elektroda uchovává podle pokynů výrobce a její správná funkce se ověřuje kalibrací standardními tlumivými roztoky.

15.3.2 Batofenantrolinový test na přítomnost iontů Fe^{2+}

Princip

Test používá chemickou sloučeninu nazvanou batofenantrolin (4,7-difenyl-1,10-fenantrolin), která reaguje s železnatými ionty za vzniku červeného komplexu. V analytické chemii se používá selektivní činidlo pro stanovení iontu Fe^{2+} vedle iontu Fe^{3+} .

Batofenantrolin je při 20 °C ve vodě prakticky nerozpustný. Této vlastnosti bylo využito při vypracování přímého důkazu přítomnosti Fe^{2+} v originálním inkoustu.

Příprava a aplikace testovacího proužku

Testovací proužky se připravují impregnací filtračního papíru nasyceným ethanolovým roztokem batofenantrolinu a usušením. Testovací papír se před aplikací zvlhčí vodou, přebytek vody se odsaje do filtračního papíru a testovací proužek se přiloží na plochu vzorku. Migrující železnaté ionty vybarví proužek do červena. Vzhledem k nízké rozpustnosti vzniklého komplexu ve vodě nedochází k jeho vybarvení na originálu. Intenzita červeného zbarvení je závislá v první řadě na koncentraci železnatých iontů, dále na době kontaktu s testovaným inkoustem a na přítlaku testovacího proužku. (Hnědé degradační produkty papíru také migrují do testovacího proužku a mohou ovlivnit červené zbarvení).

15.3.3 Příprava odkyselovacích roztoků hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého

a) příprava hydrogenuhličitanu hořečnatého:

10 g uhličitanu hořečnatého se promíchá v 1 litru destilované vody a probublává se oxidem uhličitým po dobu 2 hodin. Je možné také použít tlakovou láhev (sifonovou láhev) s bombičkami s oxidem uhličitým. Za optimální koncentraci je považována suspenze 4 g uhličitanu hořečnatého v 1 litru vody, která se probublává oxidem uhličitým až do vyčerení roztoku. Tato koncentrace zaručuje stabilitu hydrogenuhličitanu v roztoku.

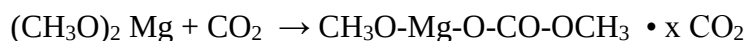
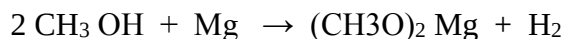
b) příprava hydrogenuhličitanu hořečnatého a vápenatého:

2 g uhličitanu vápenatého a 20 g uhličitanu hořečnatého se promíchá ve 2 litrech vody a probublává se oxidem uhličitým po dobu 2 hodin (sifonová láhev).

15.3.4 Příprava roztoku methoxy-magnesium-methylkarbonátu v methylalkoholu (MMMK)

Princip

Reakce přípravy methoxy-magnesium-methylkarbonátu:



Aparatura

topné hnízdo, varná baňka, zpětný chladič, oxid uhličitým

Příprava

30 g hořčíku pro Grignardovu syntezu (během přípravy je vhodné dávkovat hořčík do methylalkoholu ve 2–3 dávkách) se rozpustí v 1 litru methylalkoholu, zahřívá pod zpětným

chladičem, v okamžiku vzniku hydroxidu hořečnatého (bílý zákal) se roztok sytí oxidem uhličitým až do vyčerení roztoku.

Výsledná koncentrace roztoku je přibližně 24 %, pro samotné odkyselování se používají 0,5–1% (v/v) roztoky MMMK v methylalkoholu.

15.3.5 Příprava lepidel pro celoplošné zpevňování

Škrob

Příprava škrobového mazu:

Škrob se důkladně rozmíchá ve čtvrtinovém množství studené vody (v poměru objemů 1 : 1) a za stálého míchání se směs smíchá se zbývajících třemi čtvrtinami vroucí vody.

Největší chybou při přípravě škrobového mazu za tepla jsou shluky, které vznikají při nesprávném pracovním postupu nebo při nedostatečném míchání. Důkladné míchání je základní podmínkou dobré kvality lepidla!

Škrobové těsto je nutné vlévat do vroucí vody stejnoměrným tenkým proudem.

Vlévá-li se naopak vroucí voda na škrob rozmělněný ve studené vodě, přidává se najednou co nejrychleji, aby se roztok neochladil a udržela se teplota vhodná pro zmazovatění.

Mazy nejsou mikrobiologicky stálé, a proto je nutné je připravovat vždy čerstvé.

Étery celulózy

Při přípravě roztoků éterů celulózy o vyšších koncentracích hrozí nebezpečí vzniku shluků (aglomerátů), které se velmi pomalu rozpouštějí. Některé étery celulózy (např. metylcelulóza, metylhydroxyethylcelulóza, hydroxypropylcelulóza) jsou nerozpustné při vyšších teplotách. Této vlastnosti lze využít při přípravě koncentrovanějších roztoků. Rozpouštěný éter celulózy se pomocí laboratorní míchačky disperguje v 60–70 °C horké vodě (asi polovina požadovaného objemu), po 3–5 minutách míchání se přidá zbývajících voda o laboratorní teplotě a míchání pokračuje po dobu 1 hodiny.

Tylose MH 6000

Příprava 1% (w/v) vodného roztoku Tylose MH 6000 (methylhydroxyethylcelulóza):

10 g Tylose MH 6000 za intenzivního míchání vsypeme do 500 ml 60–70 °C horké destilované vody. Po několika minutách přidáme 490 ml vody o laboratorní teplotě a ještě cca 1–2 hodiny mícháme (v případě potřeby je možné tento roztok dále naředit studenou vodou).

Příprava 0,5% (w/v) vodného roztoku Tylose MH 300 (methylhydroxyethylcelulóza):

5 g Tylose MH 300 za míchání vsypeme do 995 ml studené destilované vody a ještě cca 1–2 hodiny mícháme.

15.3.6 Tuzemský dodavatel chemikálií, materiálů a přístrojů

Ceiba, s. r. o.

Jana Opletala 1265

250 01 Brandýs n. L. - St. Boleslav

Tel.: +420 326 911 044

Fax: +420 326 912 877

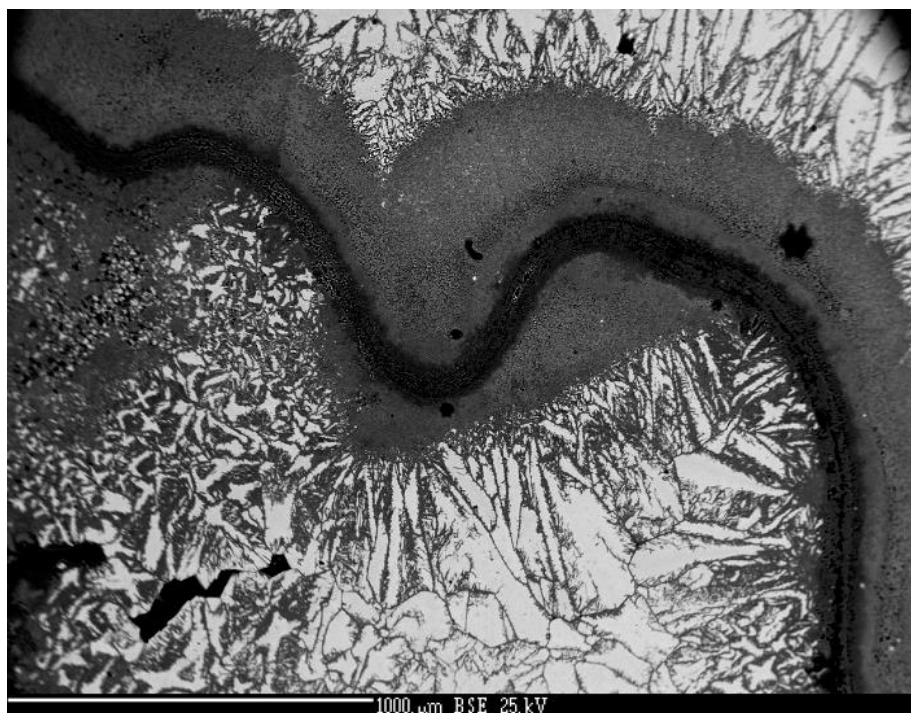
E-mail: info@ceiba.cz

15.3.7 Použité vybavení

- Houba Cleanmaster
- Polyesterová folie Hollytex 33 g·m²
- Tylose MH 6000
- Tylose MH 300
- Rýžový škrob
- Pšeničný škrob
- Bookkeeper spray
- Japonský papír Tengujo, 18 g·m²
- Folie Filmoplast R
- Alkalický papír dle ČSN ISO 9706
- Hot Iron (restaurátorská žehlička)

16 Metody studia sulfidů a jejich alteračních produktů

Při výzkumu vlastností degradovatelných sulfidů a jejich alteračních produktů se nejvíce využívá metod, které zkoumají fyzikální vlastnosti minerálů, struktury minerálů a jejich chemické složení. Důležité je využívat metody, které zaručují opakovatelnost získaných výsledků a využívají mezinárodní obecně akceptované databáze referenčních dat.

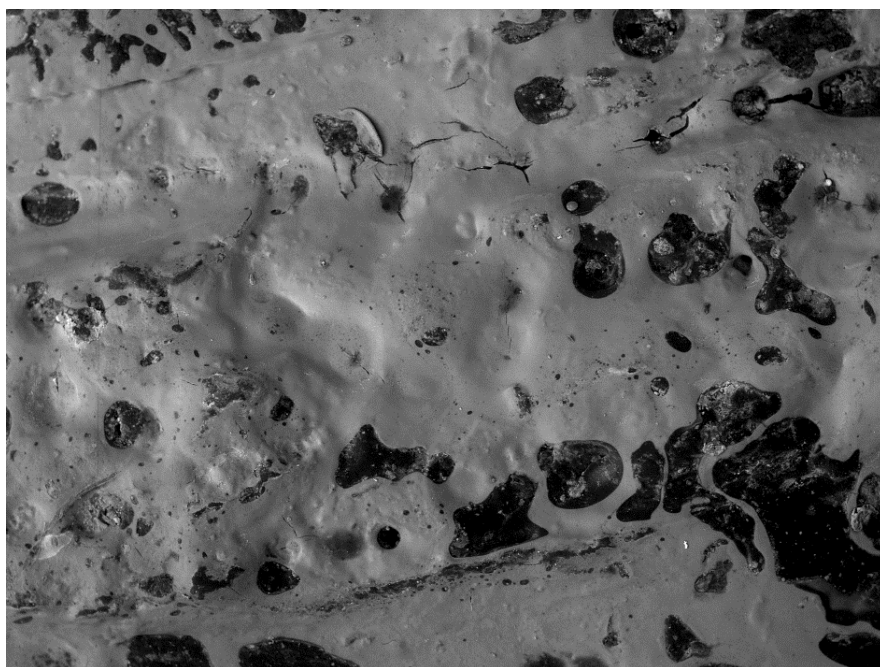


Obr. 16-1 Foto z elektronové mikrosondy; fosílie, pyrit a alterační produkty. Na snímku jsou dobře patrné nárůsty syngenetického framboidálního pyritu (šedé nepravidelné nárůsty na schránce) a krystalická výplň tvořená stejným minerálem v dutinách (bílé). Dobře patrné jsou projevy oxidace krystalů sledující jejich strukturu, resp. krystalové osy. V tomto případě se nejedná o degradační produkty vzniklé ve sbírkách, ale o výsledky oxidace vlivem srážkových vod pronikajících sedimentem. Nábrus schránky amonita, Lenešice, svrchní křída.

Nejjednodušší metodou pro studium morfologie a základních fyzikálních vlastností sulfidů a jejich alteračních produktů je pozorování vzorků v dopadajícím světle za pomoci **binokulárního mikroskopu**, který pracuje se zvětšením v rozmezí cca 2x – 200x, a bývá obvykle doplněn digitálním fotoaparátem nebo kamerou.

Využití mikroskopu je vhodné pro získání základní charakteristiky vzorku, studium detailní morfologie pak umožňuje **elektronová mikroskopie** využívající pro zobrazení detekci sekundárních (SE) nebo zpětně odražených (BSE) elektronů. Detektor sekundárních elektronů se většinou používá v režimu vysokého vakua k čemuž je zapotřebí pokrytí povrchu vzorků vodivým materiálem odvádějícím náboj (pokovení Au, Pt, Pd, Ir, Cr; napaření C). U moderních přístrojů jsou oba detektory schopné snímat v režimech vysokého i nízkého vakua. Výsledkem je kvalitní obraz povrchové morfologie neovlivněný atomovým složením materiálu a možnost vyšších zvětšení. Najde uplatnění při pozorování trojrozměrných

objektů, například pyritizovaných fosílií nebo alteračních produktů. BSE detektor zpětně odražených elektronů se častěji používá v režimu nízkého vakua (tzv. environmentální režim), a proto nevyžaduje nutně pokovení, ale s vyšším zvětšením klesá možnost zaostření. Pomocí detekce zpětně odražených elektronů je možné pozorovat rozdíly v relativní průměrné atomové hmotnosti, což lze uplatnit při studiu fázových vztahů ve vzorcích (např. hranice zrn sulfidů s odlišným chemickým složením). Více segmentovou konstrukci BSE detektoru lze využít pro vytváření 3D modelů povrchů a řezů v ose Z. Tuto možnost lze využít například při monitoringu expanze povrchu vzorku následkem degradace. Elektronová mikroskopie má některá omezení. Ze své povahy poskytuje obraz pouze v odstínech šedé barvy. Vzorek je umístěn ve vakuu a je proto potřeba zvážit, jestli tyto podmínky snese. Při snímání alterovaných vzorků přináší určité problémy evaporace kyseliny sírové a na ní navázaná voda.

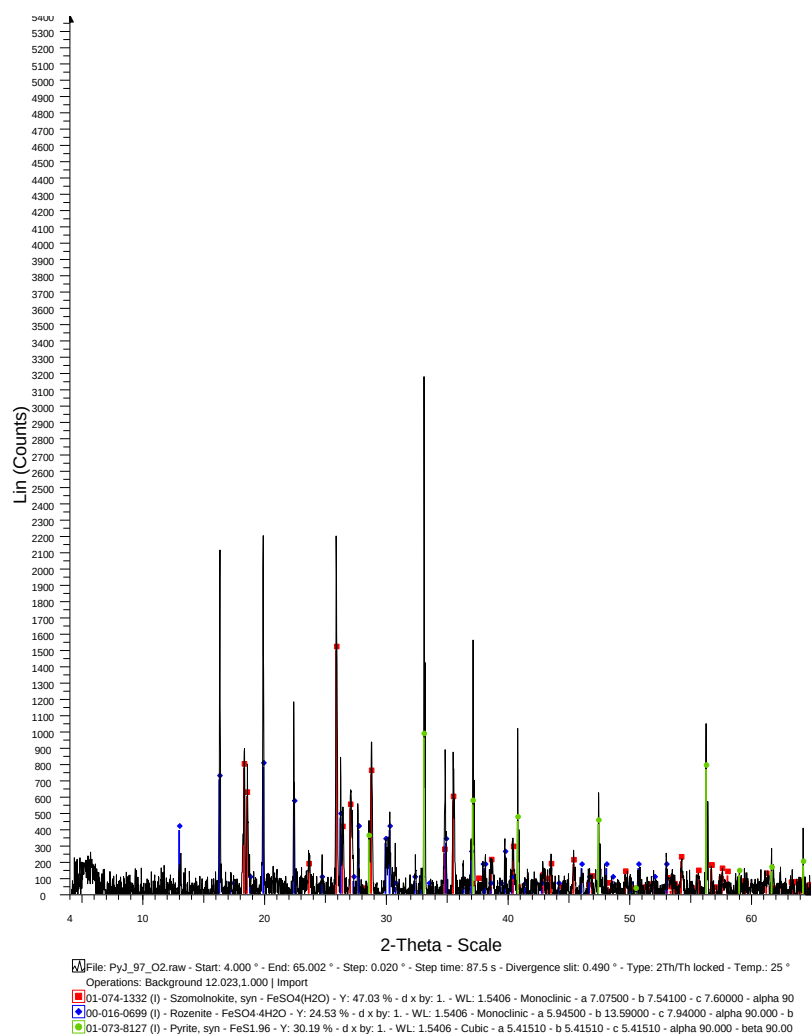


Obr. 16-2 Vzorek M885 na SEM Hitachi S-3700N. Zv. 40x, 15kV, low vacuum, WD 11,5, BSE 3D. Obrázek ukazuje pokryv vzorku syntetickým lepidlem a inhomogenity vzniklé při aplikaci i následně.

Další využívanou optickou metodou vhodnou pro výzkum degradovatelných sulfidů je studium v odraženém světle tzv. **rudní mikroskopie**. Pomocí této metody lze v naleštěných nábrusech od sebe navzájem odlišit na základě rozdílných optických vlastností např. pyrit od markazitu, které jsou v dopadajícím světle obtížně rozlišitelné.

Jednou z nejvíce využívaných metod pro determinaci degradovatelných sulfidů a zejména jejich alteračních produktů je **rentgenová prášková difrakční analýza (PXRD)**. Nejširší využití RTG difrakční analýzy se nachází v charakterizaci pevných látek, poskytuje informace o kvalitativním a kvantitativním fázovém složení pevných látek, o krystalických modifikacích těže sloučeniny, o velikosti elementárních krystalitů, o stupni krystalinity pevných látek, o strukturní dokonalosti, o textuře a struktuře krystalických materiálů. Data získaná za pomoci rentgenového difraktometru jsou porovnávána s referenčními hodnotami

v databázích difrakčních dat (ICDD) nebo v publikacích. Tato metoda odhalí různé fáze, je relativně časově nenáročná a pro analýzy je dostačující velmi malé množství vzorku (nejméně 0,1 mg). Nicméně při přípravě vzorků může u některých minerálů docházet k fázovým změnám, což může determinaci značně zkomplikovat.



Obr. 16-2 Difraktogram alteračních produktů pyritu.

Pro studium chemického složení minerálů je v současné době využívána hlavně **metoda elektronové mikroanalýzy (EPMA)**. Tato metoda umožňuje získávat informace o koncentracích jednotlivých prvků přítomných ve vzorku na základě srovnání intenzit jejich spektrálních čar v rentgenové oblasti s intenzitami stejných čar v příslušných standardech. K detekci rentgenového záření a jeho spektrálnímu rozkladu slouží energiově disperzní (ED) nebo vlnově disperzní (WD) spektrometry. Pomocí energiově disperzního spektrometru lze získat orientační semikvantitativní chemická data, hlavním analytickým nástrojem pro přesné kvantitativní určení chemického složení je analýza ve vlnově disperzním módu. Vzorky pro WD analýzu musí být zalité v nábrusech s rovným, naleštěným povrchem a musí na ně být nanášena vrstva vodivého materiálu (uhlík). I tato metoda má svoje limity, některé prvky

v proudu primárních elektronů těkají, proto je jejich analýza méně přesná. Tzv. lehké prvky (H, Li, Be) není možno pomocí této metod měřit vůbec. Dále není pomocí této metody možné stanovit některé důležité komponenty (např. skupiny OH⁻).

Pro zjištění prvků, které není možné zjistit pomocí elektronové mikroanalýzy je v současné době využíváno metody **laserová ablace**, která se nejčastěji používá ve spojení se spektrometrií indukčně vázaného plazmatu (ICP), ať už s optickou (ICP-OES) nebo hmotnostní (ICP-MS) detekcí. Výhodou laserové ablace je i možnost měřit velmi nízké obsahy většiny chemických prvků (jednotky až desítky ppm), které jsou pod detekčními limity elektronové mikroanalýzy.

Spektroskopické metody přinášejí další důležitá data při studiu alteračních produktů pyritu. Nejčastěji se využívá **infračervená a Ramanova spektroskopie**, kde z hlediska kvalitativní informace je možné srovnávat měřená spektra látek s knihovnamí spekter (např. RRUFF), a provádět tak identifikaci látek. Dále poskytují velice cenné informace a roli aniontových skupin a jejich vzájemných vazbách v krystalové struktuře alteračních produktů. Velkou výhodou je u Ramanovy mikrospektroskopie jednoduchá příprava preparátu, vzorky pro analýzu není zapotřebí nijak mechanicky upravovat ani zalívat do tablet a velikost analyzované plochy se pohybuje v řádu jednotek μm. Spektroskopické metody také umožňují získat informace o přítomnosti organických látek ve studovaných vzorcích (např. laky nebo pryskyřice použité při konzervačních zásazích v minulosti).

17 Vhodné postupy dokumentace

Vzhledem k povaze degradace disulfidů kovů a konzervátorských zásahů je třeba klást značný důraz na kvalitní dokumentaci exemplářů a k nim příslušejících záznamů (etikety, nápisy, přiložené poznámky). Detailní dokumentaci je třeba provádět zvláště v případě:

(A) hodnotných historických sbírkových předmětů za účelem zachování maxima jejich výpovědní hodnoty pro případ, že by v budoucnosti degradaci podlehly – ať již známky degradace jeví nebo ne

(B) exemplářů zvláštní vědecké ceny za účelem zachování maxima jejich výpovědní hodnoty pro případ, že by v budoucnosti degradaci podlehly – ať již známky degradace jeví nebo ne

(C) exemplářů sloužících pro zkoušky konzervátorských zásahů za účelem vyhodnocení jejich účinku a vlivu na celkový stav vzorku

(D) exemplářů ukládaných do lokálně upraveného prostředí za účelem omezení budoucí manipulace a s ní souvisejícímu vystavení změnám podmínek (viz oddíly 11.2 a 11.3)

Řada pracovišť dnes digitalizaci geovědních sbírek systematicky provádí. Vzhledem k riziku ztráty výpovědní hodnoty je vhodné sbírkové předměty obsahující disulfidy kovů upřednostnit. Při všech digitalizačních pracích je nutné postupovat tak, aby dokumentovaný materiál nebyl zbytečně vystavován změnám klimatických podmínek. Vzhledem k těmto nárokům a obvyklému velkému množství rozptýlených sbírkových předmětů obsahujících disulfidy není vhodné digitalizaci provádět ve vzdálených digitalizačních centrech, ale naopak, pokud možno, v místě uložení.

Získaná data ukládáme na chráněném zálohovaném úložišti. V současnosti se zvyšuje dostupnost bezpečných síťových úložišť. Je možné rovněž využít k zálohování lokální diskové pole. Vždy je vhodné data ukládat minimálně ve dvou kopiích uložených na dvou fyzicky vzdálených místech.

Veškerá data k předmětům je vhodné propojovat pomocí databáze (viz obr 17-1) obsahující metadata k předmětu. V rámci jedné databázové položky („digitální karty“) mohou pak být přístupná veškerá existující digitální data k předmětu. U předmětů obsahujících disulfidy kovů je pomocí kvalitní digitální databáze možné rovněž sledovat jejich historii. Údaje k předmětům je pak možné podle vlastností předmětů i jejich minulosti filtrovat či řadit. To výrazně usnadňuje například koordinaci konzervátorských zásahů. Takto získaná detailní data jsou nenahraditelná při studiu degradace a vyhodnocování vlivu změn prostředí stejně, jako konzervačních zásahů. Rovněž v případě destrukce či změn na předmětu vlivem degradace jsou tato data nenahraditelná.

17.1 Prostředky dvojrozměrné digitalizace

Základním prostředkem digitalizace zůstává kvalitní barevná fotografie. Dokumentaci provádíme digitálním fotoaparátem vybaveným velkým snímačem (alespoň „full frame“) a makroobjektivem. V praxi se u zrcadlovek osvědčují makroobjektivy ohniskových vzdáleností 50 a 100mm. Dokumentaci menších objektů a detailů pak provádíme mikroskopem (stereolupou) s fotonástavcem. Fotografie vždy pořizujeme s měřítkem umístěným v záběru. Je-li to vzhledem k zvětšení možné, přikládáme standardizovanou barevnou škálu, resp. dbáme na správné vyvážení bílé („white balance“). Správné podání barev je důležité vzhledem k potřebě rozlišení degradačních produktů a jejich změn stejně jako pro vyhodnocení aplikovaných postupů sanační konzervace. Snímky pořizujeme ve formátu RAW, popřípadě TIFF. V případě, že ani jeden z těchto formátů není s dostupným vybavením dosažitelný, pořizujeme fotodokumentaci ve formátu JPEG s minimální kompresí. Fotoaparátem s makroobjektivem můžeme z reprodukčního stativu snímat zároveň i etikety a další podobnou dokumentaci. Při snímání dokumentů tohoto charakteru dbáme obzvláštní opatrnosti, jsou-li zasaženy produkty degradace. V takovém případě je digitalizujeme bez jakékoliv zbytečné manipulace. Pro digitalizaci neporušených etiket a dalších papírových záznamových prostředků můžeme využít scanner. Scanujeme v barvě (ideálně TIFF, 600dpi, 24 bitová barevná hloubka).

Pro snímání detailů pod rozlišením stereomikroskopu používáme SEM v tzv. environmentálním režimu (viz oddíl 16). V případě opakovaného monitoringu postižených míst je vhodné si označit polohu umístění vzorku na stolku a uložit soubor se souřadnicemi snímaných bodů.

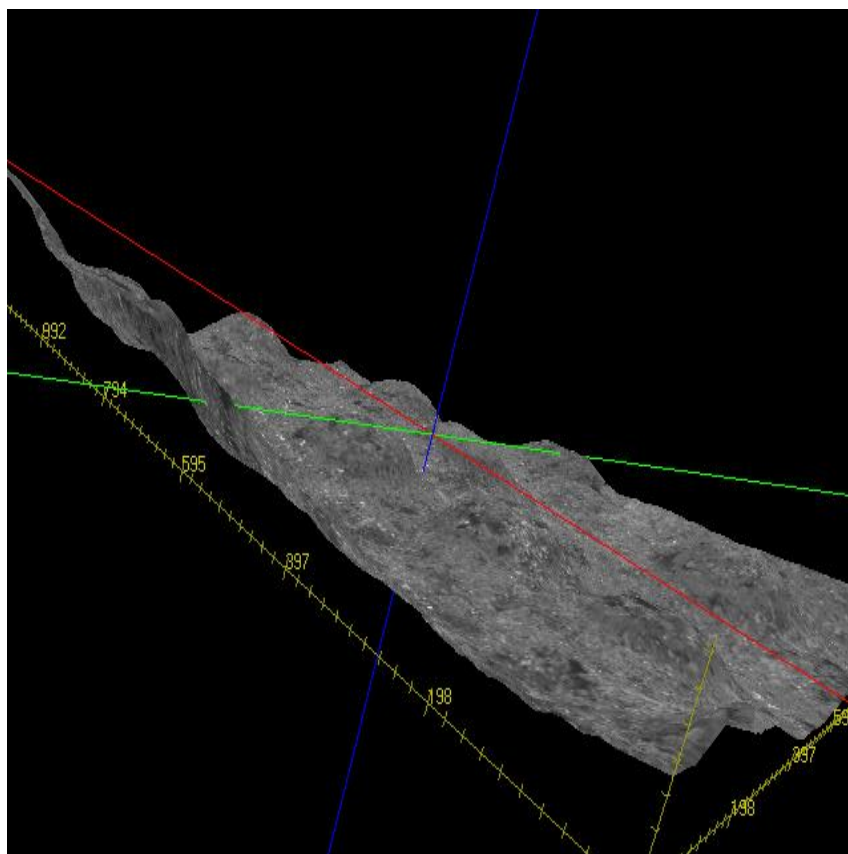
17.2 Prostředky trojrozměrné digitalizace

Vzhledem k značnému riziku destrukce sbírkového předmětu obsahujícího disulfidy kovů, pravděpodobnosti tvarových a objemových změn a s ohledem na potřebu minimalizace vystavování předmětů změnám prostředí spojeným s badatelskou činností je vhodné předměty digitalizovat trojrozměrně. Drobné exempláře či detaily povrchu snímáme 3D optickým mikroskopem, popř. 3D SEM. Prostředky trojrozměrné mikroskopické digitalizace jsou vhodné zvláště pro konzervátorskou dokumentaci (viz obr. 17-2). Pro snímání větších objektů je vhodný 3D stolní scanner a pro scanování rozměrných exemplářů pak mobilní ruční 3D scanner. Je vhodné zajistit skenování přístrojem, který současně s morfologií povrchu snímá rovněž jeho barevný rastrový obraz (viz obr. 17-3). Specifickým nástrojem trojrozměrné digitalizace je CT a microCT, které kromě rozlišení vnitřní stavby exempláře umožňuje rovněž získání velmi přesného trojrozměrného modelu. Ten je výrazně přesnější, než u všech metod založených na snímání povrchu. Získání dat pro přesný model je ovšem velmi zdoluhavé a přístroje jsou pro většinu institucí nedostupné.

Žádný obraz ani prostorový model nenahradí reálný objekt, který vždy bude nést největší výpovědní hodnotu a bude mít největší potenciál pro aplikaci nových výzkumných metod v budoucnosti.

17.3 Další prostředky trojrozměrné dokumentace

Ze zkamenělin, u nichž nedošlo k vážné ztrátě soudržnosti je možné zhotovit odlitky. Pro odlévání fosilií s obsahem disulfidů bývá někdy doporučována latexová disperze s obsahem amoniaku. Předpokladem je, že amoniak zde funguje obdobně jako ve Wallerově sanačním postupu (viz část 13.1.1). Potíž spočívá v tom, že obsah amoniaku v běžných latexových hmotách je velmi malý (vyšší desetiny procent), zároveň se z tuhnoucí latexové hmoty uvolňuje poměrně velké množství vody, jejíž obsah v latexové odlévací hmotě se pohybuje kolem 37%. Z těchto důvodů latexové hmoty nemohou sloužit ke konzervaci a nejsou vhodné ani k odlévání exemplářů ohrožených degradací disulfidů. Pro zhotovování odlitků je možné použít hmoty na silikonové bázi, je však třeba zohlednit stav předmětu. Některé exempláře je vhodné před zhotovením formy napustit konsolidantem (viz oddíl 14). Je však třeba předtím zvážit vhodnost tohoto postupu vzhledem ke komplikacím, které tento krok může působit při dalším nakládání s předmětem.



Obr. 17-2 3D mikrorelief galvanoplastického odlitku kraníální kosti karbonského obojživelníka pořízený pomocí elektronového mikroskopu (SEM)



Obr. 17-3 3D model stehenní kosti třetihorního nosorožce nalezené při terénním výzkumu. Zkamenělina silně poškozená vlivem degradace disulfidů železa. Ukázka výsledku dokumentace 3D ručním scannerem Viuscan se souběžným snímáním topografie i povrchového barevného rastru

18 Bezpečnost práce s chemickými látkami používanými v metodice

Následující soupis obsahuje základní informace týkající se některých (především toxických) chemických látek uváděných v metodice. Před zahájením práce s danými látkami doporučujeme seznámit se s kompletním bezpečnostním listem, který je povinen na vyžádání poskytnout dodavatel. Současně upozorňujeme na to, že zde uvedený výčet předpisů pro nakládání s danými látkami nemusí být úplný. Níže uváděné předpisy obsahují minimální požadavky, které však mohou být dále rozšířeny např. vnitřními předpisy jednotlivých pracovišť či dalšími obecnými právními předpisy týkajícími se bezpečnosti práce atp.

Pro případ potřeby uvádíme kontakt na Toxikologické informační centrum platný v době vydání metodiky.

Toxikologické informační centrum

Klinika pracovního lékařství VFN a 1. LF UK

Na Bojišti 1, 120 00, Praha 2

Přímé telefonní linky: **224 91 92 93** a **224 91 54 02**

www.tis-cz.cz

18.1 Základní informace o chemických látkách používaných v metodice

18.1.1 Plynný amoniak, bezvodý NH_3

Číslo CAS: 7664-41-7

Bezbarvý, velmi štiplavý, dráždivý toxický plyn, lehčí než vzduch. Bezvodý amoniak je prodáván ve formě zkapalněného plynu v tlakových lahvích. Dráždí dýchací cesty. Může působit chemické popálení pokožky a rohovky (s dočasnou poruchou vidění).

Věty o nebezpečnosti

- H280** Obsahuje plyn pod tlakem; při zahřívání může vybuchnout.
- H221** Hořlavý plyn.
- H331** Toxický při vdechování.
- H314** Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.
- H400** Vysoce toxický pro vodní organismy.
- H411** Toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky
- EUH071** Způsobuje poleptání dýchacích cest

Pokyny pro bezpečné zacházení pro prevenci

- P210** Chraňte před teplem/jiskrami/otevřeným plamenem/horkými povrchy. Zákaz kouření.
- P280** Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.

P260 Nevdechujte prach, dým, plyn, mlhu, páry, aerosoly.

P273 Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

Pokyny pro bezpečné zacházení pro reakci

P377 Požár unikajícího plynu: Nehaste, nelze-li únik bezpečně zastavit.

P381 Odstraňte všechny zdroje zapálení, můžete-li tak učinit bez rizika.

P303+P361+P353+P315

Při styku s kůží: Omyjte velkým množstvím vody a mýdla. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P304+P340+P315

Při vdechnutí: Přeneste postiženého na čerstvý vzduch a ponechte jej v klidu v poloze usnadňující dýchání. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

P305+P351+P338+P315

Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny, a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování. Okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.

18.1.2 Předpisy upravující nakládání s technickými plyny

Při práci s technickými plyny je nezbytné postupovat v souladu s následujícími předpisy:

- vyhláška č. 48/1982 Sb., kterou se stanoví základní požadavky k zajištění bezpečnosti práce a technických zařízení
- ČSN 01 8003 Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích
- ČSN 07 8304 Tlakové nádoby na plyny – Provozní pravidla

Tyto předpisy stanoví (mimo jiné) požadavky na pracoviště a pracovníky, kteří s tlakovými láhvemi manipulují. Mezi základní požadavky patří například povinnost zajistit tlakové láhve proti pádu, označit místnosti, ve kterých jsou umístěné, tabulkami s názvem příslušného plynu, překontrolovat před každou prací funkčnost a těsnost redukčních ventilů, těsnost aparatury a zajistit dostatečnou větratelnost místnosti. Pro bezpečný provoz tlakových lahví musí pracoviště vytvořit pokyny k obsluze včetně bezpečnostních zásad. Tyto pokyny by měly obsahovat přesná ustanovení dle požadavků výše uvedených předpisů a další požadavky, jako např. rozsah kontroly zařízení před použitím, údaje o vlastnostech používaných plynů apod. Všichni pracovníci, kteří s láhvemi jakkoliv manipulují, pak musí prokazatelně absolvovat před pověřením danou činností a následně pravidelně jednou za 3 roky školení o výše uvedených pokynech k obsluze. Pokud se jedná o pouhý odběr plynu z jednotlivých tlakových nádob, školení může provést osoba s teoretickými a praktickými znalostmi pro manipulaci a provoz tlakových lahví, tedy nejčastěji bezpečnostní technik nebo vedoucí daného pracoviště. Současně je třeba upozornit, že v případě připojení tlakových lahví na pevné rozvody technických plynů (typicky případ, kdy jsou tlakové láhve umístěny mimo laboratoř) musí pracoviště také zajišťovat pravidelné kontroly těchto rozvodů revizním technikem.

18.1.3 Amoniak, vodný roztok 25-29% NH_4OH

Číslo CAS: 1336-21-6

Kapalná, bezbarvá látka, s typickým velmi štiplavým zápachem. Látka je silně zásaditá i ve zředěných roztocích a bouřlivě reaguje s látkami kyselými. Páry dráždí dýchací orgány a oči, delší expozice může vyvolat edém plic a poškození očí. Působí dráždivě na pokožku.

Věty o nebezpečnosti

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

H400 Vysoce toxický pro vodní organismy

Pokyny pro bezpečné zacházení pro prevenci

P261 Zamezte vdechování par.

P273 Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.

Pokyny pro bezpečné zacházení pro reakci

P305+P351+P338

Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazené, a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.

P310 Okamžitě volejte Toxikologické informační středisko nebo lékaře.

18.1.4 Uhličitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

(proměnlivá směs uhličitanu amonného a karbamátu amonného $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$)

Bílá krystalická nebo prášková látka, s typickým štiplavým zápachem, rozpustná ve vodě. Při tepelném rozkladu (nad 58 °C) se uvolňuje plynný amoniak a oxid uhličitý, k rozkladu však částečně dochází i za běžné pokojové teploty.

Číslo CAS: 10361-29-2

Věty o nebezpečnosti

H302 Zdraví škodlivý při požití.

Pokyny pro bezpečné zacházení

Nejsou

18.1.5 Hydrogenuhličitan amonný NH_4HCO_3

Číslo CAS: 1066-33-7

Bílá krystalická nebo prášková látka, s typickým štiplavým zápachem, rozpustná ve vodě. Při tepelném rozkladu (nad cca 36 °C) se uvolňuje plynný amoniak, oxid uhličitý a voda. Při delší expozici může vyvolat nevolnost či zvracení.

Věty o nebezpečnosti

H302 Zdraví škodlivý při požití.

Pokyny pro bezpečné zacházení

Nejsou

18.1.6 Monoethanolamin thioglykolát, C₄H₁₁NO₃S

vodný roztok obsahující 40 % TGA

Číslo CAS: 126-97-6

Kapalná bezbarvá, mísitelná s vodou, s lehkým zápachem po zkažených vejcích.

Věty o nebezpečnosti

H301 Toxický při požití.

H315 Dráždí kůži.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

Pokyny pro bezpečné zacházení pro reakci

P301+P310

Při požití: Okamžitě volejte Toxikologické informační středisko nebo lékaře.

P305+P351+P338

Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny, a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.

18.1.6 Polyethylenglykol 400 (PEG 400)

Číslo CAS: 25322-68-3

Polymerní látka bez zápachu, za normální teploty viskózní kapalina. Je rozpustná ve vodě, acetonu, benzenu, glycerinu, glykolech a aromatických uhlovodících, mírně rozpustná v alifatických uhlovodících.

Věty o nebezpečnosti

H316 Dráždí kůži.

H320 Způsobuje podráždění očí

Pokyny pro bezpečné zacházení pro reakci

P305+P351+P338

Při zasažení očí: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny, a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.

19 Citovaná literatura

Abratis, P. K., Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J. 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing* 74, 41–59.

Bandy, M. C. 1938. Mineralogy of three deposits of northern Chile. *American Mineralogist* 23, 669–760.

Bang, B. S. 1994. Framboidal pyrite and associated organic matrices, a risky composite for preservation of fossils. In Kejser, U. B. (ed.), *Surface treatment: Cleaning, Stabilization and Coatings Pre-print, Copenhagen September 1994 IIC Nordic Group, Danish Section, XIII Congress, Copenhagen*, 7–11.

Berube, M. A., Locat, J., Chagnon, J. Y. 1985. Heaving of black shales in Quebec. Program with Abstracts. – Geological association of Canada, 10:A4.

Bicchieri, M., Pepa, S. 1996. The degradation of cellulose with ferric and cupric ions in a low-acid medium. *Restaurator* 17.

Blanchard, M., Alfredsson, M., Brodholt, J., Wright, K., Catlow, C. R. 2007. Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: a DFT study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 624–30.

Blount, A. M. 1993. Nature of the alterations which form on pyrite and marcasite during collection storage. *Collection Forum* 9 (1), 1–16.

Burt, R. A., Caruccio, F. T. 1986. The effect of limestone treatments on the rate of acid generation from pyritic mine gangue. *Environmental Geochemistry and Health*, 8 (3), 71–78.

Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Osseo-Asare, K. 2010. The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (6), 1777–1789.

Calvini, P., Gorassini, A. 2002. The degradating action of iron and copper on paper. A FTIR-Deconvolution anylysis. *Restaurator* 23.

Carrió, V., Stevenson, S. 2002. Assessment of materials used for anoxic microenvironments In Townsend, J et al. (ed.), *Conservation Science: Papers from the Conference held in Edinburgh*, 32–38.

Caruccio, F. T. 1972. Trace element distribution in reactive and inert pyrite. – *Proceedings of the 4th symposium in coal mine drainage*, Pittsburgh, 48–54.

Cornish, L., Doyle, A. 1984. Use of Ethanolamine Thioglycollate in the conservation of pyritized fossils. *Palaeontology* 27, 421–424.

Czerewko, M. A., Cripps, J. C., Reid, J. M., Duffell, C. G. 2003. The effects of storage conditions on the sulphur speciation in geological material. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 36, 331–342.

Daniels, V. 2000. The chemistry of Iron Gall ink. The Postprints of the Iron Gall Ink Meeting, Newcastle upon Tyne, University of Northumbria, 31-36.

- Day, J. 2005. Practical application of the Revolutionary Preservation (RP) System® for marcasite. *ICOM Committee for Conservation* 1, 435–442.
- Doyle, F. M., Mirza, A. H. 1996. Electrochemical oxidation of pyrite samples with known composition and electrical properties. *Elektrochem. Proc.* 96, 203–14.
- Đurovič, M. et al. 2002. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Paseka.
- Ehlers, E. G., Stiles, D. V. 1965. Melanterite–rozenite equilibrium. *American Mineralogist* 50, 1457–1461.
- Holmes, P. R., Crundwell, F. K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2), 263–274.
- Howie, F. M. P. 1979a. Physical conservation of fossils in existing collections. *Newsl.geol. Curators Grp* 2(5): 269–280.
- Howie, F. M. P. 1979b. Museum climatology and the conservation of palaeontological material. In Bassett, M. G. (Ed.), Curation of palaeontological collections. *Special Papers in Palaeontology* 22, 103–125.
- Howie, F. M. P. 1992. Pyrite and marcasite. In Howie, F. M. P. (ed.), *The care and conservation of geological material, minerals, rocks, meteorites and lunar finds*. Butterworth–Heinemann, Oxford, 70–84.
- Irving, J. 2001. Ammonia. A practical guide to the treatment and storage of minerals. *Natural Science Conservation Group Newsletter* 17, 18–32.
- Jerz, J., Rimstidt, J. D. 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 701–714.
- Josef, J. 2010. Úvod do preventivní konzervace. In: kolektiv autorů. *Úvod do muzejní praxe*, 161–244. Asociace muzejí a galerií České republiky. Praha.
- Karasev, A. P., Krasnikov, V. I., Pantaev, V. D., Seifullin, R. S., Sychugov, V. S., Favorov, V. A. 1972. Nekotorye elektrofizicheskie svoistva pirita vostochnogo Zabaikalia. *Akad. Nauk SSSR Geol. Geofiz.* 5, 64–71.
- Khawaja, I. U. 1975. Pyrite in the Springfield coal member (V), Petersburg Formation, Sullivan County, Indiana. *Special Report No. 9. Geological Survey Indiana*, 1–19.
- Kolar, J. 1997. Mechanism of autooxidative degradation of cellulose. *Restaurator* 18.
- Kolesar, P. 1998. Rozklad pyritu a markasitu ve sbírkách a možnosti konzervace. *Bulletin mineralogicko–petrologického oddělení* 6, 307–310.
- Larkin, N.R. 2011. Pyrite Decay: cause and effect, prevention and cure. *NatSCA News* 21, 35–43.
- Lehner, S., Savage, K., Ciobanu, M., Cliffel, D. E. 2007. The effect of As, Co and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: an electrochemical study of synthetic pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2491–2509.

- Liu, R., Wolfe, A. L., Dzombak, A., Horwitz, C. P., Stewart, B. W. 2008. Comparison of dissolution under oxic acid drainage conditions for eight sedimentary and hydrothermal pyrite samples. *Environmental Geology* 56(1), 171–182.
- Lojewska, J., Miskowiec, P., Lojewski, T., Proniewicz, L. M. 2005. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability* 88 (3), 512–520.
- Margutti, S. 2001. Conio G., Calvini P., Pedemonte E.: Hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator* 22.
- Merwin, H. E., Posnjak, E. 1937. Sulfate incrustations in Copper Queen Mine, Bisbee, Arizona. *American Mineralogist* 22, 567–571.
- Morth, A. H., Smith, E. E. 1966. Kinetics of the sulphide to sulphate reaction. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, Pre-prints 10 (1), 83–92.
- Neevel, J. G. 1995. Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks. *Restaurator* 16.
- Neevel, J. G. 2000. (Im)possibilities of the phytate treatment. The Postprints of the Iron Gall Ink Meeting, Newcastle upon Tyne, University of Northumbria, 125–134.
- Newman, A. 1998. Pyrite oxidation and museum collections: A review of theory and conservation treatments. *The Geological Curator* 6 (10), 363–371.
- Nordstrom, D. K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: Kittrick, J. A., Fanning, D. S. and Hossner, L. R. (eds), Acid sulfate weathering. *Soil Science Society of America, Special Publication* 10, 37–56.
- Novák, M., Kotlík, P. 2014. Vliv obsahu kyslíku a relativní vlhkosti na rozklad pyritu a markazitu. *Fórum pro konzervátory – restaurátory*, 25–27.
- Palache, C., Berman, H., Frondel, C. 1951. *The system of mineralogy Vol II. Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, etc.*, John Wiley and sons, New York, 1124 pp.
- Paulusová, H., 2005. Železogatové inkousty a koroze. In Sborník referátů z XII. Semináře restaurátorů a historiků v Praze 2003. Národní archiv.
- Peterson, R. C., Valyashko, E., Wang, R. 2009. The atomic structure of $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2$ and rhomboclase, $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *The Canadian Mineralogist* 47, 625–634.
- Pugh, C. E., Hossner, L. R., Dixon, J. B. 1984. Oxidation rate of iron sulphides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria. *Soil Science* 137 (5), 309–314.
- Rixon, A. E. 1976. *Fossil animal remains: their preparation and conservation*. Athlone Press, London, 304pp.
- Sejkora, J., Sklenář, J., Ekrť, B., Macek, I. 2014. Recentní vznik rozenitu na fosilní uhelné hmotě z lokality Pecínov u Nového Strašecí (Česká republika). *Bulletin mineralogicko–petrologického oddělení Národního muzea (Praha)* 22(2), 356–362.

Smith, E. E., Shumate, K. S. 1970. The sulphate to sulphide reaction mechanism. – *Water Pollution Control, Research Series, Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio*, 129 pp.

Steger, H. F., Desjardins, L. E. 1978. Oxidation of sulfide minerals, 4. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. *Chemical Geology* 23, 225–237.

Steger, H. F., Desjardins, L. E. 1980. Oxidation of sulfide minerals. V. Galena, sphalerite and chalcocite. *Canadian Mineralogist* 18, 365–372.

Stooshnov, A., Buttler, C. 2001. The treatment of specimen labels affected by pyrite decay. *The Geological Curator* 7 (5), 175–180.

Šarič, R., Budil, P. 2010. *Metodika preparace minerálů a fosilií za použití „Airabrasive unit“*. Česká geologická služba. Praha. [dostupná v PDF volně na: <http://www.geology.cz/extranet/sluzby/sbirky/preparace/metodika.pdf>]

Tacker, C. R. 2008. Reaction of pyrite and clays: experiments in AMD and „pyrite disease“. *Geological Society of America Abstracts with Programs* 40 (4), p. 24.

Vasil'yeva, E. G., Gorbatov, G. A., Kruglova, V. G., Shcherbak, O. V. 1990. The electrode potential of pyrite. *Geochemistry International* 27, 32–45.

Waller, R. 1987. An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineralspecimens. *Triennial Report, ICOM Committee for Conservation* 623–630.

Watzlaf, G. R., Hammack, R. W. 1989. The effect of oxygen, iron-oxidizing bacteria, and leaching frequency on pyrite oxidation. <http://wvmdtaskforce.com/proceedings/89/89WAT/89WAT.HTM> [on line 6. 2. 2012]

Weber, P. A., Stewartb, W. A., Skinnera, W. M., Weisenera, C. G., Thomasa, J. E., Smart, R. St. C. 2004. Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques, *Applied Geochemistr* 19, 1953–1974.

Wilkin, R. T., Barnes H. L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(2), 323–339.

Wilson, R. E., Fuwa T. 1921. Humidity Equilibria of Various Common Substances. – *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13, 326.