

Nové postupy při ošetření geologických vzorků postižených degradací disulfidů železa (pyrit a markazit)

Boris Ekrť, Michal Novák, Jan Sklenář, Zuzana Gazdová

materialy

New Approaches in the Treatment of Geological Samples Affected by Iron Disulfide Degradation (Pyrites and Marcasites)

Abstract: Iron disulphide degradation poses a continuing threat to geoscience collections. Pyrite and marcasite are especially susceptible to oxidation, the products of which eventually totally destroy the specimens. Only a few efficient methods of acute conservation have been invented. Ethanolaminthioglycolate (ETG) in an alcohol solution is usually employed. ETG converts the degradation products into soluble complexes, allowing them to be washed away. However, the method is chemical- and time-consuming, and the results are rather disputable in most cases. Another ordinary method is based on the effect of ammonia gas, which neutralises the acidic degradation products and transforms them into less hygroscopic compounds. There is just one such method that has been widely employed: the Waller method, using a mixture of ammonium hydroxide with a humectant as the source of ammonia. Two new remedial conservation methods have been developed and proven during the preparation of comprehensive methodology for treating material containing degradable disulphides. The effectivity and other parameters of the new methods were tested and compared with conventional ammonia-gas methods. The first newly developed method, using dry ammonia gas treated under high pressure, was both the fastest and most effective. The second new method, using gaseous ammonia emanated from ammonium carbonate or hydrogen carbonate, was evaluated as being the most affordable, easy to use and safest method.

Key words: iron disulphide, pyrite, markazite, fossils, geoscience, museology, collection care, remedial conservation, ammonia method

Úvod

Vyšší obsah disulfidů železa – FeS₂ (pyrit, markazit) v mineralogických a zvláště v paleontologických vzorcích dlouhodobě přináší velké problémy spojené s jejich chemickou nestabilitou. Makroskopicky dochází u exemplářů ke změně barevnosti, tvaru a soudržnosti a celkově vede k vážnému poškození nebo úplnému zničení vzorku. Procesy degradace byly sledovány a zkoumány již od 18. stol. ale kvůli jejich složitosti, variabilitě a závislosti na mnoha faktorech

nejdou jejich mechanismy dodnes zcela známy.

Základním mechanismem je oxidace pyritu nebo markazitu v prostředí s vyšší relativní vlhkostí. Reakci lze vyjádřit zjednodušenou rovnicí: $2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + (n+m)\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4\cdot m\text{H}_2\text{O}$. Výsledkem reakce je vznik n-hydrátů síranů železnatých a kyseliny sírové. Oba produkty jsou silně hygroskopické a přinášejí tak do systému další vodu. Síran železnatý se vzrůstajícím obsahem vázané vody molárně expanduje, čímž vzorek mechanicky

RNDr. Boris Ekrť
Národní muzeum
boris_ekrt@nm.cz

Ing. Michal Novák, Ph.D.
Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze
Michal.Novak@vscht.cz

Mgr. Jan Sklenář, Ph.D.
Národní muzeum
Jan_sklenar@nm.cz

Bc. Zuzana Gazdová
Národní muzeum
zuzana_gazdova@nm.cz

poškozuje a otevírá tak cesty pro průnik kyslíku k ještě nezasažené hmotě pyritu či markazitu. Kyselina sírová leptá některé složky exemplářů (např. uhličitany). V průběhu reakce tedy nedochází k samovolné pasivaci, ale naopak k usnadnění dalších degradačních reakcí.

Řídicími a tudíž pro sbírky riskantními faktory degradace je v první řadě synergické působení kyslíku a vody (resp. vzdušné vlhkosti). Experimentálně bylo ověřeno, že za normálních podmínek tyto faktory samostatně nemají na nedegradovaný pyrit resp. markazit vliv. Při společném působení se však zvyšuje stupeň a rychlost procesů úměrně s množstvím O₂ a nebo s vyšší RH.¹ Poměr kyslíku a vody do značné míry determinuje i složení výsledných produktů.^{2,3} Howie⁴ experimentálně ověřil, že nestabilní pyritizované vzorky začínají reagovat a přijímat vzdušnou vlhkost, dosáhne-li RH hodnot v rozmezí 55–60 %. Pokud však vzorek obsahuje hygroskopické produkty degradace, přijímá vodu již i z prostředí s RH výrazně pod 50 %. Dalším velice významným faktorem je velikost povrchu pyritu či markazitu přístupného oxidaci. Experimentálně bylo ověřeno, že mikrokrystalický a zvláště framboidální pyrit je mnohem reaktivnější než jeho masivní krystaly.^{5,6,7} Rychlost reakcí je závislá na teplotě: s nárůstem o 10 °C se reakční rychlost dvojnásobí.^{8,9} Další faktory jako hodnoty pH či vliv sirmých bakterií jsou široce diskutovány¹⁰ ale jejich význam je druhořadý.

Sanační konzervace vzorků postižených degradací FeS₂

Pro sanační konzervaci již napadených exemplářů je na některých pracovištích používána metoda ETG¹¹ odstraňující produkty degradace v roztoku ethanolaminthioglykolátu v ethanolu a dále několik variant využívajících plynný amoniak, který převádí oxidační produkty (zejména kyselinu sírovou a n-hydráty síranu železnatého) na méně hygroskopické. Reakce je vyjádřena následující rovnicí:¹² $FeSO_4 \cdot nH_2O + H_2SO_4 \cdot mH_2O + 4NH_3 \rightarrow 2(NH_4) \rightarrow 2SO_4 + Fe(OH)_2 + (n+m-2)H_2O$.

Jako zdroj amoniaku byl nejprve používán hydroxid amonný (NH₄OH).¹³ Howie¹⁴ nicméně konstatoval, že tento způsob přináší pouze povrchovou neutralizaci a přináší nežádoucí zvýšení RH až na 70 %. Působení vody bylo eliminováno Wallerem¹⁵ pomocí hygroskopického polyethylenglykolu 400. Dobré výsledky přineslo i použití suchého amoniaku¹⁶ ale Wallerem¹⁷ nebylo později doporučováno kvůli bezpečnosti a relativně drahému vybavení. Proto byl v praxi více používán Wallerův postup a suchý amoniak byl používán jen výjimečně (např. v Hancock Museum v Newcastle).¹⁸

Experimentální testování tradičních a nových metod využívajících čpavek

Znamé metody neutralizace amoniakem jsou zde doplněny novými postupy. První novou metodou je působení amoniaku uvolňovaného při rozkladu uhličitanu a hydrogenuhličitanu. Druhou metodou je působení suchého amoniaku za vysokého tlaku. Účinnost obou nových metod byla srovnávána s metodou působení suchého amoniaku za normálního tlaku a s klasickou metodou uvolňování amoniaku z hydroxidu amonného.¹⁹

Pro indikaci působení reakce do hloubky vzorku byl použit indikátor navržený Wallerem²⁰ (obr. 1). Tvoří ho skleněná trubička naplněná směsí hydrátu síranu železnatého (Fe₂(SO₄)₃·nH₂O) v hmotnostním poměru 1:3 s jemným křemenným (sklářským) pískem o velikosti zrn pod 250 μm. Směs se naplní do skleněných trubiček a mírně se upěchuje. Ústí trubičky je vhodné uzavřít smotkem vaty či buničiny. Přibližný postup reakce (hloubka, do které proniknul amoniak) je indikován změnou barvy náplně trubičky z okrové na červenohnědou. Experimentálně bylo ověřeno, že postup reakce nezávisí na šířce trubičky. I když dosažená hloubka zcela neodpovídá hloubce průniku do vzorku, ukazuje ji alespoň proporcčně. Rychlost prostoupení exempláře plynem závisí na různých faktorech, jako je velikost vzorku, koncentrace a umístění produktů rozkladu, propustnost vzorku (četnost a roz-

- 1** WALLER, Robert. Pyrite oxidation studies. *Canadian Conservation Institute Newsletter*, Spring/Summer 1989, s. 10.
- 2** WALLER, Robert. An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. *Triennial Report, ICOM Committee for Conservation*, s. 625.
- 3** LARKIN, Nigel R. Pyrite Decay: cause and effect, prevention and cure. In: *The Newsletter of the Natural Sciences Collections Association*, August 2011, no. 21, s. 36.
- 4** HOWIE, Francis M. P. Storage environment and the conservation of geological material. *Conservator*, 1978, vol. 2, no. 1, s. 18.
- 5** HOWIE, Francis M. P. Museum climatology and the conservation of palaeontological material. In: BASSETT, Michael G. (ed.). *Curation of palaeontological collections. Special Papers in Palaeontology*, 1979, no. 22, s. 109–111.
- 6** KHAWAJA, Ikram U. Pyrite in the Springfield coal member (V), Petersburg Formation, Sullivan County, Indiana. *Geological Survey Special Report*, 1975, no. 9, s. 20.
- 7** PUGH, C. E., HOSSNER, Lloyd R. a DIXON, Joe B. Oxidation rate of iron sulphides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria. *Soil Science*, 1984, vol. 137, no. 5, s. 313.
- 8** MORTH, Arthur H. a SMITH, Edwin E. Kinetics of the sulphide to sulphate reaction. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 1966, vol 10, no. 1, s. 85.
- 9** SMITH, Edwin E. a SHUMATE, Kenesaw S. The sulphide to sulphate reaction mechanism. *Water Pollution Control, Research Series*, Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio, 1970, s. 18.
- 10** NEWMAN, Andrew. Pyrite oxidation and museum collections: A review of theory and conservation treatments. *The Geological Curator*, 1998, vol. 6, no. 10, s. 365.

- 11** CORNISH, Lorraine a DOYLE, Adrian. *Use of Ethanolamine Thioglycollate in the conservation of pyritized fossils. Palaeontology, 1984, vol. 27, Part 2, s. 421–424.*
- 12** WALLER, Robert. *An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987, s. 627.*
- 13** BANNISTER, Frederick A. *The preservation of pyrite and marcasite. Museums Journal, 1933, vol. 33, s. 73.*
- 14** HOWIE, Francis M. P. *Museum climatology and the conservation of palaeontological material. In: BASSETT, Michael G. (ed.). Curation of palaeontological collections. Special Papers in Palaeontology, 1979a, no. 22, s. 116.*
- 15** WALLER, Robert. *An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987, s. 625.*
- 16** HOWIE, Francis M. P. *Physical conservation of fossils in existing collections. Newsl.geol. Curators Grp, 1979b, vol. 2, no. 5, s. 276.*
- 17** WALLER, Robert. *An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987, s. 625.*
- 18** NEWMAN, Andrew. *Pyrite oxidation and museum collections: A review of theory and conservation treatments. The Geological Curator, 1998, vol. 6, no. 10, s. 367.*
- 19** WALLER, Robert. *An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987, s. 623–630.*
- 20** *Ibidem*, s. 626.
- 21** *Ibidem*, s. 623–630.
- 22** *Ibidem*, s. 626.
- 23** IRVING, Joy. *Ammonia. A practical guide to the treatment and storage of minerals. Natural Science Conservation Group Newsletter, 2001, no. 17, s. 21.*

místění 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 proreagovaný 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. Nejmenším rozměrem je myšlena nejkratší hrana nejmenšího ideálního kvádrů zahrnujícího celý vzorek.

Účinnost testovaných konzervačních metod byla porovnávána podle rychlosti a hloubky ošetření v detekčních trubicích. Zároveň byla vyhodnocena časová a finanční náročnost a bezpečnostní rizika.

Popis testovaných metod

1. Aplikace amoniaku uvolněného z vodného roztoku s přidávkem hygroskopického polyethylenglykolu 400

Tradiční, dosud téměř výhradně používaná metoda navržená Wallerem.²¹ Zdrojem amoniaku je jeho koncentrovaný vodný roztok (35% NH₃). Jako humectant zadržující v roztoku přebytečnou vodu je použit polyethylenglykol 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. Waller²² zvolil množství ustavující rovnovážné relativní vlhkosti 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 3–4krát, 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. Irving²³ oproti Wallerovi připouští PEG recyklovat maximálně dvakrát.

Detekční trubičky byly vloženy do uzavíratelného těsněného polypropylenového kontejneru spolu s nádobkou naplněnou roztokem NH₄OH smíšeného s PEG 400. Poměry byly přepočteny dle postupu Wallera²⁴ a Irvinga²⁵. Pro kontejner o objemu 5,6 litrů bylo použito 48,2 g PEG 400 a 9,6 ml 35% NH₄OH. Amoniak byl uvolňován při teplotě 25 °C a po dobu 50 hodin byly odečítány hodnoty.

2. Aplikace amoniaku uvolňovaného při rozkladu uhličitánu nebo hydrogenuhličitánu amonného

Nově vyvinutá metoda, oproti Wallerově postupu,²⁶ přináší výhody v podobě snazší a bezpečnější aplikace. Zdrojem amoniaku je bezvodá sůl – uhličitánu amonný (proměnlivá směs solí uhličitánu amonného a karbamátu amonného (H₂NCOONH₄), případně hydrogenuhličitánu amonný. Obě tyto soli se za pokojové teploty a normálního tlaku postupně rozkládají.



Úplným rozkladem 10 g bezvodého uhličitánu amonného (NH₄)₂CO₃ se teoreticky uvolní přibližně 3,5 g (přibližně 4,7 litru) amoniaku, v případě použití hydrogenuhličitánu (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 uhličitánu amonný,²⁷ který částečně přechází na hydrogenuhličitánu za současného uvolňování amoniaku. Po této počáteční reakci pak rychlost rozkladu klesá a v některých případech je nezbytné jej pro další pokračování rozkladu zahřát. Hydrogenuhličitánu amonný se rozkládá pomaleji,

rychlost rozkladu je však přibližně konstantní (obr. 2).

Detekční trubičky byly vloženy do uzavíratelného polypropylenového kontejneru o objemu 1,2 l spolu s 10 g práškového bezvodého uhličitanu amonného. Amoniak byl uvolňován při teplotě 25 °C a po dobu 168 hodin byly odečítány hodnoty.

3. Aplikace suchého plynného amoniaku za atmosférického tlaku

S použitím suchého plynného amoniaku za atmosférického tlaku experimentoval Howie²⁸, ale až na výjimky nebyl postup dále používán. Pro aplikaci je potřeba suchý amoniak v tlakové láhvi opatřené nerezovým redukčním ventilem.

Detekční trubičky byly vloženy do uzavíratelného polypropylenového kontejneru o objemu 5,6 l. Přívodní silikonovou hadičkou byl přiváděn suchý amoniak a druhou hadičkou byl plyn několik sekund odváděn do digestoře, aby se nádoba dobře propláchl plynem. Poté byl uzavřen přívod i odvod plynu. Amoniak se nechal působit při teplotě 25 °C a po dobu 17 hodin byly odečítány hodnoty.

4. Aplikace suchého plynného amoniaku za zvýšeného tlaku

Použití suchého plynného amoniaku za vysokého tlaku je nově navržená metoda. Pro aplikaci je potřeba suchý plynný amoniak v tlakové lahvi opatřené nerezovým redukčním ventilem a nerezová tlaková nádoba.

Detekční trubičky byly vloženy do nerezové tlakové nádoby o objemu 7 l. Přívodní tlakovou hadicí byl přiváděn suchý amoniak a druhou hadicí byl plyn několik sekund odváděn do digestoře, aby se nádoba dobře propláchl plynem. Poté byl uzavřen odvod plynu a nádoba byla natlakována na hodnotu 4 bar. Následně byl uzavřen přívod plynu. Amoniak se nechal působit při teplotě 25 °C a po dobu 17 hodin byly odečítány hodnoty.

Výsledky:

Srovnání rychlosti a hloubky ošetření u jednotlivých metod

Z měřených hodnot vyplývá, že rychlost a hloubka ošetření je u amoniaku uvolňovaného z uhličitanu amonného srovnatelná s ošetřením amoniakem uvolňovaném z hydroxidu amonného. Přibližná doba pro efektivní aplikaci je 3–4 dny. U amoniaku uvolňovaného z hydrogenuhličitanu amonného je rychlost výrazně nižší a hloubka ošetření je zhruba poloviční. Doba, po které dojde k maximálnímu průniku, je asi 7 dní, což je relativně dlouhá doba a bylo by nutno odnímat vzniklou vodu. Ošetření suchým amoniakem aplikovaným za normálního tlaku vykazuje oproti metodě používající amoniak z hydroxidu a z uhličitanu mnohonásobně vyšší rychlost a více jak dvojnásobnou hloubku působení. Ještě rychlejší a účinnější je tento způsob ošetření suchým amoniakem za zvýšeného tlaku. Maximálního průniku je dosaženo již po několika hodinách (obr. 3).

Výhody a nevýhody jednotlivých metod

ÚČINNOST A RYCHLOST OŠETŘENÍ: Jako nejúčinnější z hlediska hloubky a rychlosti ošetření se ukázala aplikace suchého amoniaku za vysokého tlaku a o něco méně za normálního tlaku. Aplikace hydroxidu amonného a uhličitanů amonných dosahovala podstatně nižších rychlostí a méně jak poloviční dosah do hloubky.

FINANČNÍ NÁROČNOST A DOSTUPNOST: Metoda ošetření suchým amoniakem je nejnáročnější na vstupní náklady (tlaková lahev, ventily, tlakové hadice, aplikační komora / nádoba, školení obsluhy). Velmi dostupný a levný je hydroxid amonný ale poměrně drahý a hůře dostupný je polyethylenglykol. Proto je ve výsledku nejlevnější a nejdostupnější metoda s uhličitanu amonnými.

NÁROČNOST OBSLUHY: Prakticky bylo odzkoušeno, že nejsnazší je aplikace uhli-

24 WALLER, Robert. An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. *Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987, s. 626.*

25 IRVING, Joy. Ammonia. A practical guide to the treatment and storage of minerals. *Natural Science Conservation Group Newsletter, 2001, no. 17, s. 19.*

26 WALLER, Robert. An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. *Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987.*

27 Resp. obsažený karbamát.

28 HOWIE, Francis M. P. Physical conservation of fossils in existing collections. *Newsl.geol. Curators Grp, 1979b, vol. 2, no. 5, s. 275.*

čítanů amonných. Je jedinou metodou, kterou lze použít i v terénních a transportních podmínkách. Následuje aplikace suchého amoniaku a nejméně pohodlná je aplikace hydroxidu amonného.

RIZIKA: Metoda ošetření suchým amoniakem s sebou nese obecná rizika práce s tlakovými lahvemi a vyžaduje bezpečnostní školení. Metoda používající hydroxid amonný a polyethylenglykol přináší riziko potřísnění pracovníka, kontaminace ošetřovaných vzorků a riziko zvýšení vlhkosti nebo evaporace depolymerizovaného polyethylenglykolu při nedodržení postupu. Relativně nejmenší rizika přináší metoda používající uhličitany amonné. Při všech postupech je nutno dbát zásad bezpečnosti práce s dráždivými plyny (amoniakem).

Celkově lze konstatovat, že tradičně používaný postup využívající pro ošetření hydroxid amonný s polyethylenglykolem²⁹ může být s úspěchem nahrazen novou metodou používající rozklad uhličitany amonného nebo při delší aplikaci i hydrogenuhličitany amonného. Nově navrhaná metoda je výrazně méně náročná na obsluhu, nese s sebou daleko méně rizik pro pracovníka i pro ošetřovaný exemplář a je možné ji aplikovat i v terénních a transportních podmínkách. Lze proto očekávat její mnohem masivnější využití v muzeologické praxi, nežli u tradičních postupů. Celkově nejúčinnější, ale dražší vlivem nákladů nutných na pořízení speciálního vybavení je nová metoda aplikace suchého čpavku za vysokého tlaku. Efekt vysokého tlaku přináší pro ošetřované vzorky dobré perspektivy díky většímu průniku čpavku do hloubky a zvýšení rozpustnosti amoniaku v kapalně fázi obsažené v ošetřovaném vzorku.

Poděkování

Výzkum byl financován Ministerstvem kultury ČR v rámci projektu NAKI DF12P01OVV031 „Metodika preventivní i akutní konzervace sbírkových předmětů z oblasti paleontologie a mineralogie ohrožených produkty degradace sulfidů“.

Autoři děkují Ing. Lence Váchové a Mgr. Martině Nohejlové za technickou pomoc při experimentech a oběma recenzentům za podnětné připomínky k textu.

Použité zdroje

- BANNISTER, Frederick A. The preservation of pyrite and marcasite. *Museums Journal*, 1933, vol. 33, s. 72–75.
- CORNISH, Lorraine a DOYLE, Adrian. Use of Ethanolamine Thioglycollate in the conservation of pyritized fossils. *Palaeontology*, 1984, vol. 27, Part 2, s. 421–424.
- HOWIE, Francis M. P. Storage environment and the conservation of geological material. *Conservator*, 1978, vol. 2, no. 1, s. 13–19.
- HOWIE, Francis M. P. Museum climatology and the conservation of palaeontological material. In: BASSETT, Michael G. (ed.). Curation of palaeontological collections. *Special Papers in Palaeontology*, 1979a, no. 22, s. 103–125.
- HOWIE, Francis M. P. Physical conservation of fossils in existing collections. *Newsl.geol. Curators Grp*, 1979b, vol. 2, no. 5, s. 269–280.
- HOWIE, Frank M. Pyrite and marcasite. In: HOWIE, Frank M. (ed.). *The care and conservation of geological material, minerals, rocks, meteorites and lunar finds*. Butterworth–Heinemann, 1992, Oxford, s. 70–84.
- IRVING, Joy. Ammonia. A practical guide to the treatment and storage of minerals. *Natural Science Conservation Group Newsletter*, 2001, no. 17, s. 18–32.
- LARKIN, Nigel R. Pyrite Decay: cause and effect, prevention and cure. In: *The Newsletter of the Natural Sciences Collections Association*, August 2011, no. 21, s. 35–43.
- MORTH, Arthur H. a SMITH, Edwin E. of the sulphide to sulphate reaction. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 1966, vol 10, no. 1, s. 83–92.
- KHAWAJA, Ikram U. Pyrite in the Springfield coal member (V), Petersburg For-

29 WALLER, Robert. *An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. Triennial Report, ICOM Committee for Conservation, 1987.*

mation, Sullivan County, Indiana. *Geological Survey Special Report*, 1975, no. 9, s. 1–24.

NEWMAN, Andrew. Pyrite oxidation and museum collections: A review of theory and conservation treatments. *The Geological Curator*, 1998, vol. 6, no. 10, s. 363–371.

PUGH, C. E., HOSSNER, Lloyd R. a DIXON, Joe B. Oxidation rate of iron sulphides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria. *Soil Science*, 1984, vol. 137, no. 5, s. 309–314.

SMITH, Edwin E. a SHUMATE, Kenesaw S. The sulphide to sulphate reaction mechanism. – *Water Pollution Control, Research Series, Ohio State University Research Foundation*, Columbus, Ohio, 1970, 115 s.

WALLER, Robert. An experimental ammonia gas treatment method for oxidised pyritic mineral specimens. *Triennial Report, ICOM Committee for Conservation*, 1987, s. 623–630.

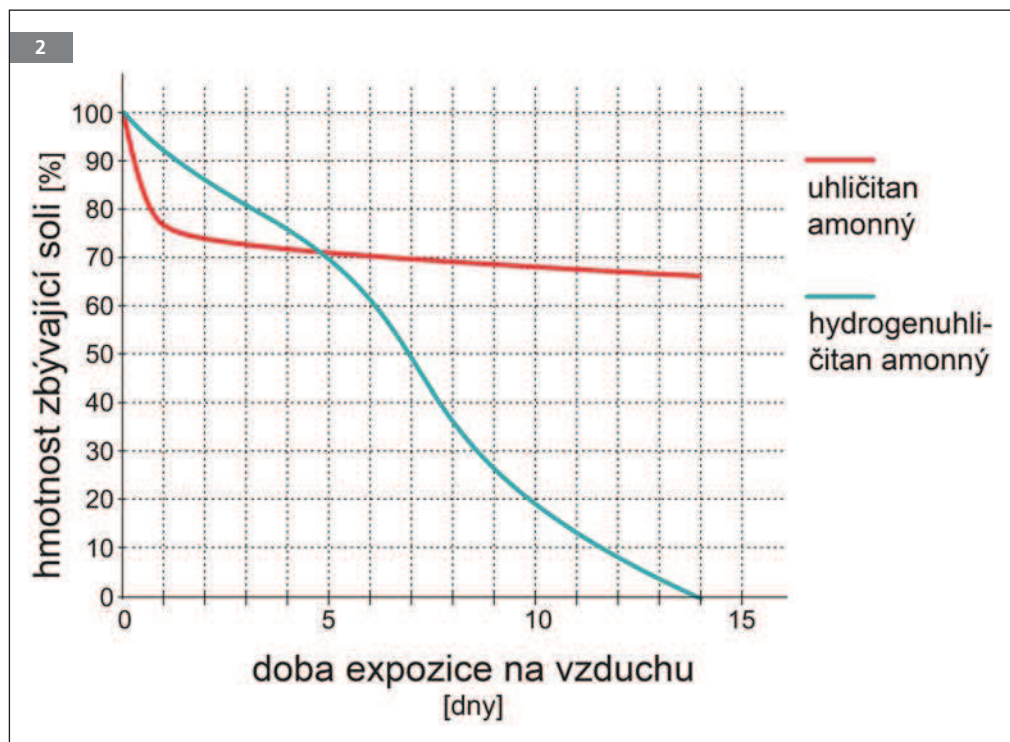
WALLER, Robert. Pyrite oxidation studies. *Canadian Conservation Institute Newsletter*, Spring/Summer 1989, s. 10.

Obrazová příloha



Obr. 1: Detekční trubička obsahující okrově zbarvený hydrát síranu železitého. Červenohnědě zbarvená horní polovina ukazuje hloubku postupu reakce.

Obr. 2: Diagram ukazující rozdíl v rychlosti rozkladu uhličitanu a hydrogenuhličitanu amonného.



Obr. 3: Srovnání rychlosti a dosahovaných hloubek ošetření u testovaných metod. Podrobnosti viz text.

