

B. Metodika princípov rozhodovania Pamiatkového úradu SR vo veciach stavebnotechnického /alebo reštaurátorského/ zásahu

časť 5.
Archeológia

Vypracovala:
Edita Dziváková

Príloha č. 4 Konzervácia železných nálezov

Obsah

1.	KONZERVÁCIA ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZOV Z KOVU	3
1.1	POSTUPNOSŤ PRÁCE	3
1.2	BEZPEČNOSŤ PRI PRÁCI	8
2.	ŠPECIFIKÁ KONZERVÁCIE ŽELEZNÝCH MATERIÁLOV	9
2.1	ČISTENIE.....	10
2.2	KONZERVÁCIA.....	12
3.	ODPORÚČANÁ ODBORNÁ LITERATÚRA	23
4.	ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV	23
5.	ZDROJE OBRAZOVEJ A FOTOGRAFICKEJ PRÍLOHY	24

1. KONZERVÁCIA ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZOV Z KOVU

V priebehu archeologických výskumov sa často stretávame s nálezmi zo železa a jeho zliatin. V prípade železných nálezov dochádza po ich vyzdvihnutí z pôvodného prostredia k rapídному zrýchleniu procesu korózie, ktorá môže spôsobiť rozpad, resp. prinajmenšom značné poškodenie nálezu. Preto musí byť zodpovednosťou realizátora archeologického výskumu zabezpečenie starostlivosti o tento druh nálezov (odborné očistenie nálezu, konzervácia a vhodné uskladnenie). Nálezy je potrebné konzervovať krátko po vyzdvihnutí z ich pôvodného prostredia. Ak to nie je možné, je nutné z nálezov odstrániť hrubé nečistoty (kamene, hlinu) a premiestniť ich vo vhodných obaloch na konzerváciu alebo uskladnenie.

Účelom konzervácie kovových nálezov je spomalenie ich degradácie. V jej priebehu by mali byť dodržiavané nasledovné zásady:

- úroveň čistenia nálezu by mala byť determinovaná obdobím jeho využívania resp. vzniku – je dôležité z daného nálezu získať čo najviac informácií pred jeho konzerváciou, a to vizuálne alebo rôznymi metódami (zobrazovacími či analytickými)¹,
- počas konzervácie by mala byť zachovaná hmotná podstata nálezu,
- chemické postupy, ktoré sa pri konzervácii využijú, by mali byť reverzibilné.

Konzerváciu možno rozdeliť na sanačnú (priamy zásah do nálezu) a preventívnu (vytvorenie vhodného prostredia na uloženie nálezov za účelom ich maximálnej ochrany pred vonkajšími vplyvmi).

1.1 POSTUPNOSŤ PRÁCE

Konzervácia železných nálezov po ich vyzdvihnutí z pôvodného prostredia má nasledovnú postupnosť. Môže sa však meniť v závislosti od daného nálezu, keďže každý nález si vyžaduje individuálny prístup:

- zabezpečenie nálezu po vyzdvihnutí,
- prieskum nálezu a jeho odváženie pred ošetrovaním,
- konzervátorská dokumentácia nálezu,
- čistenie nálezu,
- konzervácia nálezu,
- lepenie, tmelenie a reštaurovanie nálezu (ak sú nutné),
- záverečná dokumentácia,
- uskladnenie.

Vyzdvihnutie nálezu z pôvodného prostredia

Ak by mohli byť nálezy pri čistení *in situ* poškodené (napr. ak sa na kove nachádza organický materiál), uskladnia sa takéto nálezy po vyzdvihnutí tak, aby boli uskladňovacie podmienky podobné podmienkam v pôvodnom prostredí uloženia. Následne sa rozhodne o ďalšom postupe ošetrovania. Nálezy sa prenášajú a aj uskladňujú vo vreckách s vhodným zložením. Nálezy je vhodné prepravovať

¹ Všetky informácie získané z nálezov pomáhajú archeológom pri interpretácii, preto je dôležitá komunikácia medzi archeológom, konzervátorom (reštaurátorom), prípadne chemikom, aby nedošlo k nezvratnému odstráneniu dôležitých stôp na nálezoch.

po vyzdvihnutí z pôdy v perforovaných (nie vzduchotesných) PE² vreckách, kam sa vkladajú vysušené alebo mierne vlhké (kovy nesušíme rýchlo a nie na priamom slnku). V prípade vysokej vlhkosti môže dôjsť k zvýšeniu rýchlosti korózie alebo k vzniku plesní. Suché kovové nálezy je možné prenášať aj v nekyslých papierových vreckách.³ Pri kovových nálezoch z kombinovaných kovov nie sú vhodné drevené prepravky alebo nádoby z acetátu celulózy (acetylcelulózy).⁴ Nepokúšame sa odstrániť koróziu alebo tesne prilnuté usadeniny na kovových nálezoch a ani ich nedrháme, pretože by sme mohli odstrániť výzdobu, resp. stratiť informácie o depozičných procesoch, ktorými nález prešiel.

Železo by malo byť udržiavané v relatívnej vlhkosti pod 12 % a ostatné kovy pod 35 %. Indikátorové prúžky vlhkosti možno použiť na sledovanie vlhkosti prenášaných nálezov. Na zachytenie vlhkosti používame silikagél. Ten sa nedáva priamo k nálezu, ale do vzduchotesnej plastovej škatule s kovovými nálezmi, ktoré sú v perforovaných plastových vreckách. Množstvo silikagélu závisí od hmotnosti nálezu – väčší nález vyžaduje viac silikagélu (platí, že hmotnosť použitého silikagélu by mala zodpovedať hmotnosti nálezu).⁵

Prieskum nálezu

Pred konzerváciou sa uskutoční prieskum nálezu s cieľom určenia jeho pôvodnej funkcie, obdobia vzniku a druhu materiálu, z akého je nález vyrobený.⁶ Pri prieskume je nutné dbať na správne určenie rozsahu jeho poškodenia a všímať si prítomnosť iných materiálov. Na základe materiálového zloženia sa ďalej aplikujú metódy a postupy špecifické pre jednotlivé druhy kovov. Pri kombinácii viacerých materiálov (alebo pri akýchkoľvek nejasnostiach ohľadom nálezu) by sa mal konzervátor obrátiť na príslušného odborníka (archeológa, reštaurátora), prípadne treba vykonať chemické analýzy zloženia daného nálezu. Nevhodný zásah do nálezu môže viesť k nenávratnému zničeniu cenných informácií o nálezu.

V súčasnosti využíva archeológia pri interpretácii archeologických nálezov a archeologických situácií aj informácie získané z nálezov pred ich konzervovaním. Na získanie týchto informácií sa používajú najskôr nedeštruktívne metódy a ak treba, tak aj deštruktívne metódy. Pri deštruktívnych metódach je dôležité správne zvolené miesto na odber vzorky. Všetky informácie o nálezoch získané pred konzerváciou prispievajú k interpretácii depozičných procesov, ktorými nález prechádzal. Súčasná

² PE vrecká neprepúšťajú do prostredia nálezov zmäkčovadlá, ale môžu prepúšťať stabilizátory (pôsobením svetelného žiarenia – UV žiarenia), preto nálezy v nich uskladnené nevystavujeme priamemu slnečnému žiareniu. Nevhodný materiál použitý pri prenose a uskladnení nálezov môže spôsobiť ich kontamináciu inými chemickými zlúčeninami (vylučovanými z obalových materiálov do prostredia). Ak nasleduje chemická analýza takýchto nálezov, môže dôjsť k skresleniu zloženia chemických látok v nálezoch, a tým k skreslenej interpretácii. PE vrecká sú vyrábané v dvoch modifikáciách ako HDPE (polyetylén s vysokou hustotou) a LDPE (polyetylén s nízkou hustotou). Lepšiu recyklovateľnosť majú výrobky z HDPE materiálu.

³ Hnedé papierové vrecká sú nekyslé, a tým vhodné na skladovanie nálezov. Recyklovaný papier sa bieli (preto má kyslý charakter) a nie je vhodný na skladovanie nálezov.

⁴ Pri dubovom dreve, drevotrieske s použitím PVA (polyvinylacetátu) a lepenkových škatuliach môže dôjsť k uvoľňovaniu kyseliny octovej (poprípade kyseliny mravčej), a tým k poškodeniu olova, ktoré sa môže nachádzať spolu so železom v niektorých kovových nálezoch.

⁵ *Guidelines On the Care of Archaeological Artefacts* [online]. Iceland: National Museum of Iceland, 2012, s. 5 [cit. 18. októbra 2023]. Dostupné na: https://swaag.org/members/SWAAG%20DIG%20DOCS/Word%20SWAAG%20pdfs/guidelines-on-the-care-of-archaeological-finds-for-archaeologists_june-2012.pdf

⁶ Prvotné zatriedenie kovových nálezov prebieha na základe vizuálneho určenia farebnosti: med' – červená (resp. po korózii zelená až hnedá); zlato a niektoré zliatiny medi – žltá; väčšina ostatných kovov – sivé (poprípade odtiene hnedej a čiernej). Nálezy zo železa majú spravidla skorodovaný povrch hnedej až oranžovej farby. Na presné určenie zloženia nálezu sa používajú vhodné metódy. Najbežnejší a najrýchlejší prístroj na zistenie chemického zloženia nálezu je XRF spektrometer. Ďalej sa využívajú rôzne chemické reakcie alebo inštrumentálne analytické metódy.

archeológia úzko spolupracuje s analytickými chemickými laboratóriami a využíva kvalitné technické vybavenie na určovanie materiálového zloženia nálezov.⁷ Svoje uplatnenie má aj traseológia⁸, pomocou ktorej je možné identifikovať a rozlíšiť pracovné a manipulačné stopy od náhodných alebo postdepozíčných stôp priamo na náleze.⁹

Konzervátorská dokumentácia nálezu

Prvým krokom je určenie cieľa a postupu pri ošetrovaní nálezu. Postup sa môže meniť v závislosti od novovzniknutých skutočností (napr. odoberanie vzoriek, preskúmanie druhov a vrstiev korózných zlúčenín, rozsah skorodovania a potreba očistenia a spevnenia nálezu). Počas ošetrovania a práce s nálezom sa môže pracovný postup modifikovať – celkový postup ošetrovania sa uvedie v záverečnej správe. Konzervátor vypracuje o konzervátorskom zásahu do nálezu podrobnú dokumentáciu. V rámci nej zaznamená základné údaje o náleze (prírastkové číslo, druh nálezu, počet kusov, hmotnosť nálezu pred zásahom, špecifikáciu lokality a výskumnej akcie, dátum vyzdvihnutia/získania nálezu a mená zodpovednej fyzickej/právnickej osoby, ktorá nález na konzerváciu dodala), zdokumentuje (aj fotograficky) stav nálezu pred zásahom, opíše postup konzervátorského zásahu (použité chemikálie, spôsoby ich aplikácie, pracovné postupy, použité čistiace nástroje alebo meracie prístroje) a zdokumentuje (aj fotograficky) stav nálezu po zásahu. Dokumentácia musí obsahovať meno konzervátora a dátum zásahu do nálezu.

Čistenie nálezu

Čistenie nálezov od korózie prebieha mechanicky, chemicky alebo kombinovane. Akýkoľvek druh čistenia sa vykonáva opatrne, aby sa nález neodborným zásahom neznehodnotil. Celý proces čistenia je potrebné vizuálne kontrolovať, aby boli odstraňované len korózne produkty vzniknuté na náleze. Ak treba, nálezy sa dezinfikujú parami etanolu alebo butanolu.

Mechanické čistenie sa vykonáva kefkami rôznej tvrdosti, vatovými tyčinkami (väčšinou na iný materiál na železe, napr. meď), drevenými alebo plastovými nástrojmi, skalpelom, rôznymi tryskovacími a ofukovacími prístrojmi. Používajú sa aj abrazívne materiály, napr. korund (kúsky oxidu hlinitého), mleté orechové škrupinky, zrazená krieda, balotina (sklenené guľičky) alebo jemný kremičitý piesok. Mechanické čistenie je viac preferované, aj keď je časovo náročnejšie a vyžaduje si manuálnu zručnosť. Ultrazvukové čistenie sa používa len na nálezy so stabilným jadrom, preferujú sa skôr ultrazvukové prístroje.¹⁰ Chemické čistenie je agresívnejšie ako mechanické a vyžaduje kontinuálnu vizuálnu kontrolu. Najpoužívanejšia chemikália na čistenie je komplexotvorné činidlo Chelatón 3. Na nálezy s nižšou výpovednou hodnotou sa na hrubé korózne vrstvy môže používať 20 obj. % roztoku 85 % kyseliny fosforečnej. Používajú sa aj elektrochemické metódy s vonkajším zdrojom napätia.

⁷ Najbežnejšie sú mobilné XRF zariadenia na nedeštruktívne stanovenie prvkového zloženia nálezu (okrem ľahkých prvkov) a XRD zariadenia na určenie zloženia korózných produktov na nálezoch. Ďalej sú používané optické, resp. elektrónové digitálne mikroskopy, ktoré na analýzu potrebujú odber vzorky z nálezu.

⁸ Traseológia má pôvod v trasológii (kriminalistická disciplína). Na rozdiel od trasológie neskúma pôvodcu stôp, ale pomocou mikroskopickej analýzy identifikuje stopy nájdené na náleze. Tieto stopy delí na náhodné, pracovné alebo korózne, a následne tieto stopy interpretuje. Na podloženie interpretácií slúžia experimentálne pokusy.

⁹ Napr. na železnom meči sa dá pomocou traseológie určiť, akým spôsobom vznikli zárezy na jeho povrchu. Môže ísť o zárezy po úderoch, ostrení alebo stopy hrdze. Tieto stopy sa počas odstraňovania korózných produktov na náleze v priebehu konzervácie úplne alebo čiastočne odstránia.

¹⁰ Napr. ultrazvukové perá, ktoré pôsobia len na určité miesto na náleze.

Na odstránenie lokálnych škvrn a fľakov sa používajú rozpúšťadlá. Na organické nečistoty (napr. farby, laky, vosky, oleje) sa aplikujú organické rozpúšťadlá (napr. acetón, benzín, etanol), na ostatné nečistoty sa aplikujú vodné rozpúšťadlá s prídavkom saponátu (detergentu) s neutrálnym tenzidom.¹¹

Po každej aplikácii chemických prípravkov (čistiacich látok a rozpúšťadiel) musí nasledovať dôkladný oplach v destilovanej alebo demineralizovanej vode a vysušenie nálezu.

Konzervácia nálezu

Niektoré druhy korózie majú pasivačný charakter a nemusia sa odstraňovať. Pri kovocho je dôležité odstrániť miesta s aktívnou koróziou a korózne produkty, ktoré nepriliehajú k povrchu kovu. Ak sa nedajú všetky korózne produkty odstrániť a na nálezoch sú miesta s aktívnou koróziou, treba nález stabilizovať – elektrolyticky, plazmochemicky alebo pomocou stabilizačných roztokov, do ktorých sa môžu pridať aj inhibítory korózie.¹² Najpoužívanejšou stabilizačnou metódou je desalinácia v destilovanej vode (teplota 60 – 70 °C). V prípade železných očistených nálezov s malou mierou korózie sa používa tanátovací roztok, ktorý zároveň vytvára ochrannú vrstvu.

Na záver sa ošetrené nálezy potrujú ochrannými nátermi – konzervačnými olejmi, lakmi, roztokmi alebo zahriatymi voskami, často aj s prídavkom inhibítora. Ochranné nátery sa aplikujú na nálezy viackrát. S ošetrenými nálezmi sa manipuluje v bavlnených rukaviciach.

Lepenie, tmelenie a reštaurovanie nálezu

Pred aplikáciou ochranných náterov sa nálezy môžu lepiť¹³ a tmeliť (obe činnosti vykonáva spravidla reštaurátor). Drobné lepenie a tmelenie môže realizovať aj konzervátor. Na tento účel sa väčšinou používajú roztoky Paraloidov v rôznych organických rozpúšťadlách s rôznou koncentráciou alebo disperzné lepidlá. Koncentrácie lakov sa volí podľa potreby – či ide o konsolidáciu nálezu alebo povrchovú ochranu a od koncentrácie laku závisí aj lesk ošetreného povrchu. Koncentrácia daného laku závisí od toho, na čo bude použitý. Ak chceme docieľiť vysoký lesk na náleze použijeme 20 % roztok Paraloidu v danom rozpúšťadle, pre nízky lesk sa aplikuje 10 % roztok a na konsolidáciu nálezu stačí 3 – 5 % roztok. S ošetrenými nálezmi sa manipuluje v bavlnených rukaviciach. Tmel sa vyrába pridaním farebne vhodného pigmentu do lepidla. Lepenie a tmelenie sa realizuje až po nanosení laku na časti už ošetreného nálezu.

Na takto ošetrené nálezy sa ako záverečná povrchová úprava nanášajú roztoky Paraloidov (laky) a vosky (umelé alebo prírodné), ktoré sa aplikujú zahriate. Laky a vosky sú rozpustené vo vhodných rozpúšťadlách a je možné do nich pridať inhibítory. Najčastejšie sa používa lak Paraloidu B72

¹¹ Saponáty (detergenty) obsahujú tenzidy. Tenzidy sú povrchovo aktívne látky, ktoré uľahčujú zmáčanie povrchu čisteného nálezu. Tenzidy sa podľa iónového charakteru delia na aniónové, kationové, amfolytické a neiónové (neutrálne). Saponáty s neutrálnymi tenzidmi sa používajú najčastejšie na čistenie kovov, lebo nie sú ovplyvnené pH a netvorí v roztoku ióny, čím sú neutrálne k povrchu kovov (nereagujú s ním). HAVLÍNOVÁ, A., ŠILHOVÁ, A., SELUCKÁ, A., et al. *Konzervování a restaurování kovů. Ochrana předmětů archeologického dědictví z kovů a jejich slitin*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2011, s. 300-301. ISBN 978-80-86413-70-9.

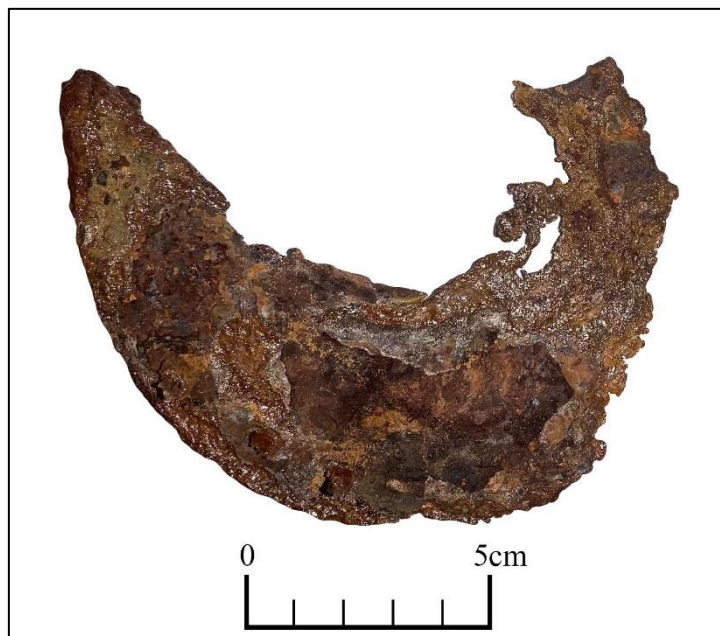
¹² Inhibitor spomaľuje rýchlosť korózie. Inhibítory môžu byť oxidačné látky, látky brzdiace anodické procesy na nálezoch a kationy ušľachtilých kovov. Ich koncentrácia sa pohybuje od 0,1 – 10 g/l. Pridávajú sa do roztokov alebo náterov. Na železné nálezy sa pri čistení používajú inhibítory dibenzylsulfoxid (DBS), tiomočovina a iné. HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 192-193.

¹³ Na lepenie kovov navzájom sa používajú akrylátové lepidlá, kyanoakrylátové lepidlá, lepidlá na báze kaučuku, epoxidové lepidlá, polyuretánové a silikónové lepidlá. Na menej namáhané spoje sa môže použiť aj hustý roztok Paraloidu B-72. Nesmú sa používať lepidlá na báze polyvinylacetátu (nebezpečenstvo uvoľnenia kyseliny octovej), ktoré môžu poškodiť niektoré kovy (olovo, meď a jej zliatiny). Pre medené zliatiny nie sú vhodné všetky druhy epoxidových lepidiel.

rozpustený v acetóne s rôznou koncentráciou. Koncentrácia roztokov sa udáva v jednotkách gram Paraloidu/liter daného rozpúšťadla (g/l). Konzervátor si volí organické rozpúšťadlo pre Paraloid podľa potreby. Etanol je najmenej toxický, ale Paraloid sa v ňom rozpúšťa pomaly. Paraloid rozpustený v acetóne sa rozpúšťa rýchlejšie, ale nanášaním ďalšej vrstvy na nález sa rozpúšťa predchádzajúca vrstva na ňom. Paraloid rozpustený v xyléne nerozpúšťa predchádzajúcu vrstvu, ale je viac zdraviu škodlivý. Odporúča sa ich aplikovať viacvrstvom (vždy po zaschnutí predchádzajúcej vrstvy). S už ošetreným nálezom sa manipuluje v bavlnených rukaviciach.



Obr. 1. Chloridová korózia na povrchu archeologického nálezu.



Obr. 2. Rozsiahla korózia na náleze.

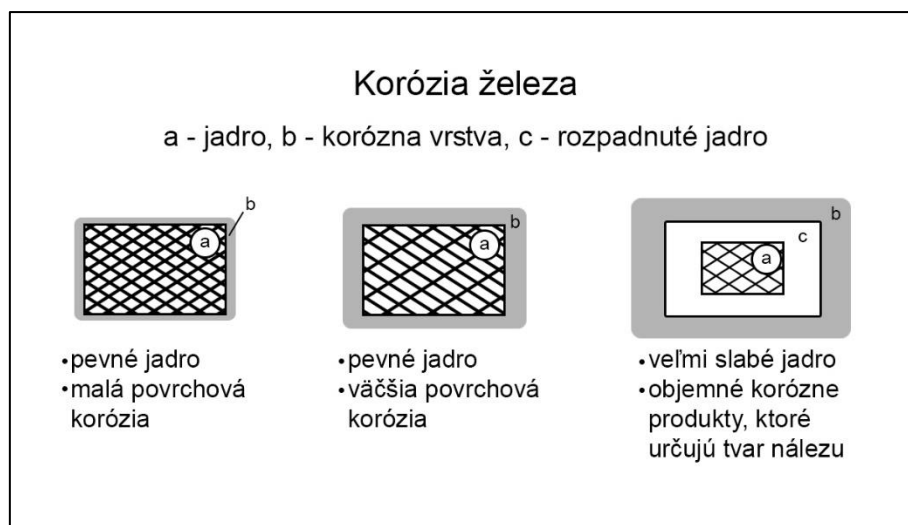
Záverečná dokumentácia

Po očistení a konzervácii sa zdokumentuje (aj fotograficky) stav nálezu. Dokumentácia musí obsahovať všetky informácie o postupoch a chemických prípravkoch použitých pri práci s nálezom a tiež hmotnosť nálezu po ošetrení. Dokumentácia musí byť čitateľná, dobre štruktúrovaná

a prehľadná. Obrazový materiál má mať dobrú grafickú kvalitu a obsahovať zábery pred a po zásahu na náleze.

Uskladnenie

Po definitívnom ošetroení sa nález vhodne uskladní (tzv. preventívna konzervácia). Počas jeho deponovania je potrebné dbať na vhodné skladovacie podmienky (najmä na primeranú vlhkosť a teplotu) a zamedziť prítomnosti rizikových látok, ktoré môžu spôsobiť druhotnú koróziu. Odporúča sa nálezy ukladať do ochranných obalov (LDPE alebo HDPE vrecká so silikagélom alebo papierové hnedé, t. j. nekyslé vrecká vložené v plastových škatuliach so silikagélom). Nálezy treba pravidelne kontrolovať. Kontrolu sa odporúča vykonávať každé dva roky, aby sa predišlo vzniku sekundárnej korózie¹⁴, a tým poškodeniu nálezov a eventuálne šíreniu korózie z postihnutého nálezu na iné nálezy. Systém kontroly nálezov sa nastaví v depozitárnom poriadku.¹⁵



Obf. 3. Stupne korózie a ich vplyv na železné jadro.

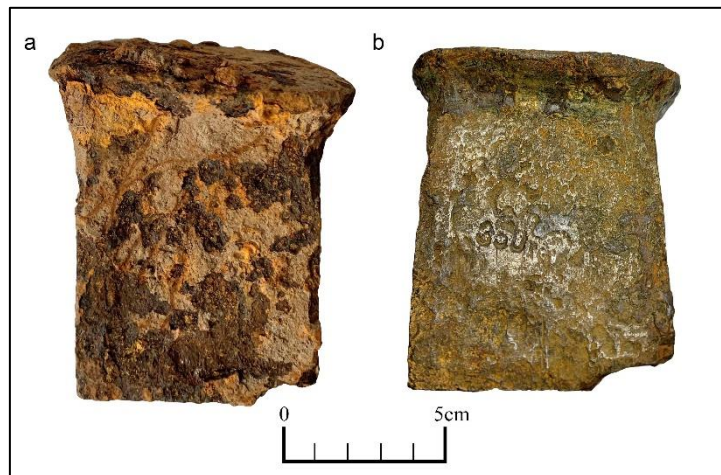
1.2 BEZPEČNOSŤ PRI PRÁCI

- Pri mechanickom čistení nálezov (ručne alebo elektricky) je nevyhnutné používať ochranu očí a dýchacích ciest. Na takýto druh práce sa odporúča používať digestor.
- Pri práci s nálezmi je vhodné používať rukavice.
- Pri práci s chemikáliami je nutné vedieť o aký druh chemikálie ide – či ide o horľavinu, dráždivú látku a vedieť, ako danú chemikáliu skladovať a pod. Vo všeobecnosti s chemikáliami pracujeme v rukaviciach a v ochrannom odevu. Používame nádoby určené výhradne na chemikálie. Nenadychujeme sa nad nádobami a nenechávame ich otvorené.
- Rozliate kyseliny a zásady je nutné ihneď spláchnuť dostatočným množstvom vody, prípadne zneutralizovať práškovou sódou a opäť spláchnuť vodou.
- Pri zasiahnutí očí chemikáliou sa oči opláchnu čistou vodou a podľa rozsahu zasiahnutia treba zväziť lekársku pomoc.

¹⁴ Sekundárna korózia môže na nálezoch vzniknúť nevhodným konzervovaním (nález nebol dostatočne očistený od aktívnej korózie, ochranné vrstvy neboli dostatočné), nevhodnými skladovacími podmienkami, inými faktormi alebo ich kombináciou. Včasnou stabilizáciou korózie napadnutých nálezov sa predíde ich hlbšiemu a závažnejšiemu poškodeniu a tiež prípadnému rozšíreniu daného poškodenia (napr. plesne) na iné nálezy.

¹⁵ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 52.

- Chemikálie skladujeme dobre uzavreté a na tmavom mieste, bez vplyvu priameho slnečného žiarenia a nie v blízkosti tepelných zdrojov.
- Pri práci s prchavými látkami treba pracovať vo vetraných priestoroch a po použití ich dôkladne uzavrieť.
- Kyselinu lejeme do vody, nikdy nie naopak. Keby sme liali vodu do koncentrovaných silných kyselín, voda sa zahreje a začne prskať a môže dôjsť k zraneniu.
- Mať v blízkosti práce s chemikáliami lekárničku prvej pomoci aj s práškovou sódou.



Obr. 4. Železný nález pred aplikáciou kyseliny fosforečnej (a) a po aplikácii kyseliny fosforečnej (b) s následnou vizualizáciou značky na náleze.

2. ŠPECIFIKÁ KONZERVÁCIE ŽELEZNÝCH MATERIÁLOV

Nálezy zo železa majú veľmi nízku koróznú odolnosť. Na ich povrchu sa preto vytvárajú korózne produkty, ktorých sfarbenie závisí od chemického zloženia korózie. Vzniknuté korózne produkty nálezy nechránia a korózný proces bez konzervačného zásahu pokračuje až do úplného zreagovania železa – môže viesť až k úplnému rozpadu nálezu. Korózia je spôsobená predovšetkým agresívnymi aniónmi, najmä chloridovými a sírnymi (oba sú stimulátory korózie železa) a vlhkým prostredím na vzduchu.

Na nálezoch možno sledovať chloridovú koróziu (typickú hlavne pre archeologické nálezy deponované v pôde), ktorej oranžovo až oranžovo-hnedo sfarbené korózne produkty sa ľahko oddeľujú od povrchu nálezu (obr. 1).

Tab. 1. Najčastejšie korózne produkty a minerály železa:¹⁶

Názov minerálu:	Chemický vzorec:	Farba ¹⁷ :
Wüstit	FeO	Sivočierna
Magnetit	Fe ₃ O ₄	Čierna
Hematit	Fe ₂ O ₃	Červená, čierna
Goethit alebo limonit	α-FeO(OH)	Čiernohnedá až svetložltá
Akaganeit	β-FeO(OH)	Jasná oranžová
Lepidokrokrit	γ-FeO(OH)	Oranžová až červená (vzniká aj ako sekundárna korózia počas desalinácie destilovanou vodou)
Jarosit	Fe ₃ K(OH) ₆ (SO ₄) ₂	Žltá
Vivianit	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Modrá až modrozelená
Siderit	FeCO ₃	Žltá až modročierna
Pyrit	FeS ₂	Žltá

Úlohou prieskumu železného nálezu je zistenie rozsahu korózie a úrovne zachovania železného jadra. V prípade povrchovej korózie je vhodné jej celkové odstránenie a následná úprava povrchu nálezu. Pri rozsiahlej korózii (obr. 2) a slabo zachovanom železnom jadre je vhodné odstránenie agresívnych aniónov z povrchu nálezu a jeho následná stabilizácia.

2.1 ČISTENIE

Korózia na železných nálezoch, na ktoré pôsobil oheň, býva červenej farby (hematit). Táto vrstva má ochranný charakter a neodstraňuje sa. Čierna korózna vrstva a modré sfarbenia korózných produktov na železných nálezoch majú tiež ochranný charakter a neodstraňujú sa. Oranžové sfarbenie indikuje prítomnosť chloridových aniónov, ktoré nemajú ochranný charakter a takúto koróziu treba z nálezov odstrániť. Uhličitanové vrstvy, vyskytujúce sa zväčša spolu s kamienkami a pôdnymi časticami, treba z nálezov odstrániť. Čierna patina vytvorená na povrchu nálezu sa neodstraňuje.¹⁸

Pred každým čistením archeologických nálezov je potrebné získať čo najviac informácií o náleze (prístrojmi a/alebo chemickými analýzami). Pri deštruktívnom odbere vzorky je dôležitý výber spôsobu a miesta odberu, ako aj množstvo potrebnej vzorky na vybrané analýzy. V prípade analytickej diagnostiky je potrebný aj odber tzv. štandardnej vzorky, ku ktorej sa odobratá vzorka prirovnáva.

Pri čistení nálezu sa odstraňujú tie korózne vrstvy, ktoré sa oddeľujú, tvoria nejednotný povrch a/alebo ich súčasťou je množstvo pôdných zložiek. Železné nálezy sa čistia len do dosiahnutia pôvodného povrchu – magnetitu, ktorý býva vďaka čiernemu sfarbeniu dobre identifikovateľný (obr. 3). Nález sa čistí opatrne a postupne, keďže počas čistenia sa môžu objaviť nové informácie (napr. nápisy, znaky, stopy po manipulácii a iné). Čistenie môže byť mechanické, chemické alebo

¹⁶ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 399.

¹⁷ Farby sú len orientačné.

¹⁸ Čierna patina je tvorená uholným prachom, ktorý sa vtiera spolu s olejom pôsobením tepla na povrch nálezu. HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 414.

kombinované. Chemické čistenie sa používa zväčša na odrezanie (zmäkčenie) silných korózných vrstiev na archeologických nálezoch s nižšou výpovednou hodnotou (napr. podkovy, klince a iné).

V prípade dezinfekcie nálezov sa používajú pary etanolu alebo butanolu. Preferuje sa však mechanické čistenie, ktoré zahŕňa čistenie kefkami so štetinami rôznej tvrdosti, skalpelom, brúsením, tryskovaním, mikrotryskovaním a leštením. Na čistenie sa môže použiť aj laser a ultrazvukové prístroje, v prípade prístrojovej vybavenosti aj plazmochemické ošetrovanie.¹⁹



Obr. 5. Druhotná korózia na desalinovaných nálezoch v destilovanej vode.

Pred chemickým ošetrovaním nálezu treba spraviť jeho dôkladný prieskum (skontrolovať či na náleze nie sú prítomné organické zvyšky alebo iné stopy) a následne podľa prieskumu zvážiť chemické ošetrovanie. Ak sa na orezanie korózie na náleze použije kyselina, je nutné jej pôsobenie kontinuálne sledovať. Aj po odrezaní korózných vrstiev kyselinou fosforečnou a pozornom sledovaní priebehu sa môžu na náleze objaviť cenné informácie pod koróznymi vrstvami (obr. 4). Na lokálne odstránenie hrubých korózných vrstiev sa dá použiť pasta na báze kyseliny fosforečnej. Na jej prípravu je potrebná buničitá vata alebo filtračný papier, ktoré nasýtíme kyselinou fosforečnou s vhodnou koncentráciou a necháme pôsobiť niekoľko hodín, kým nevznikne rôsolovitá hmota. Táto hmota sa následne nanáša špachtľou alebo rukou v gumovej rukavici na postihnuté miesto. Po zaschnutí pasty sa miesto opláčne 5 % roztokom kyseliny fosforečnej a celý proces sa zopakuje.²⁰ Po ukončení čistenia sa nálež opláčne destilovanou vodou a nechá vysušiť (pri teplote 120 °C).²¹

Pri chemickom čistení sa môžu použiť viaceré pracovné postupy. Pri malom znečistení sa používa teplá destilovaná voda, do ktorej sa nálež namočí, prípadne mechanicky dočistí a opláčne v destilovanej vode. Pri väčších znečisteniach sa nálež namočí do roztoku Chelatónu 3 (5 % roztok). V prípade prítomnosti hrubých a tvrdých korózných vrstiev na povrchu nálezu sa môže použiť roztok 85 % kyseliny fosforečnej s rôznou objemovou koncentráciou (najčastejšie 15 – 20 obj. %).²² Roztok s riedenou kyselinou fosforečnou slúži ako odstraňovač mohutných korózných vrstiev, ktoré poškodzujú nálež alebo deformujú jeho pôvodný tvar. Roztoky kyseliny fosforečnej sa používajú

¹⁹ Zariadenie na plazmochemickú redukciu patrí k drahším zariadeniam. Pri plazmochemickom ošetrovaní sa naruší korózna vrstva nálezu, čím je čistenie nálezu jednoduchšie. Táto metóda je vhodná na nálezy s pevným jadrom. Následne sa nálež desalinuje.

²⁰ PÁGO, L. *Úvod do muzejní konzervace a restaurování*. Brno: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 1986, s. 19.

²¹ Je potrebné dôkladne vysušiť nálež, aby sa odstránila voda aj z mikropórov nálezu.

²² Zloženie roztoku na chemické čistenie: 85 % kyselina orthofosforečná – 237 ml; n-butylalkohol – 37 ml; inhibítor (dibenzylsulfoxid alebo tiomočovina) – 0,2 g a destilovaná voda – 1000 ml. PÁGO, ref. 20, s. 18-19.

opatrne a pri nálezoch s vysokou koncentráciou hrubých korózných vrstiev (napr. klince, podkovy). Po čistení s kyselinou fosforečnou sa nález opláchne destilovanou vodou, vysuší v sušiarňi pri teplote 120 °C a zváži. Nález sa môže ďalej ošetriť alebo sa odloží do PE vrečka so silikagélom, ak bude konzervátorský zásah uskutočnený neskôr.



Obr. 6. Stanovenie chloridov vo vzorke pri správnom osvetlení.

2.2 KONZERVÁCIA

Pri nálezoch s malou mierou korózie sa korózia odstraňuje mechanicky. V prípade rozsiahlejších korózných vrstiev a plôch sa odstraňujú aktívne miesta korózie a nález sa stabilizuje. Stabilizáciou sa rozumie odstránenie agresívnych iónov (pri železných nálezoch hlavne chloridových, ale niekedy aj síranových iónov), ktoré spôsobujú korózne reakcie, a tým vedú k znehodnoteniu nálezu. Celkové odstránenie korózie z archeologických náleзов je možné len málokedy, preto treba vykonať ich stabilizáciu, ktorou sa nálezy zbavia nežiaducich iónov spôsobujúcich aktívnu koróziu, ktorá môže viesť k poškodeniu nálezu alebo až k jeho celkovému rozpadu.

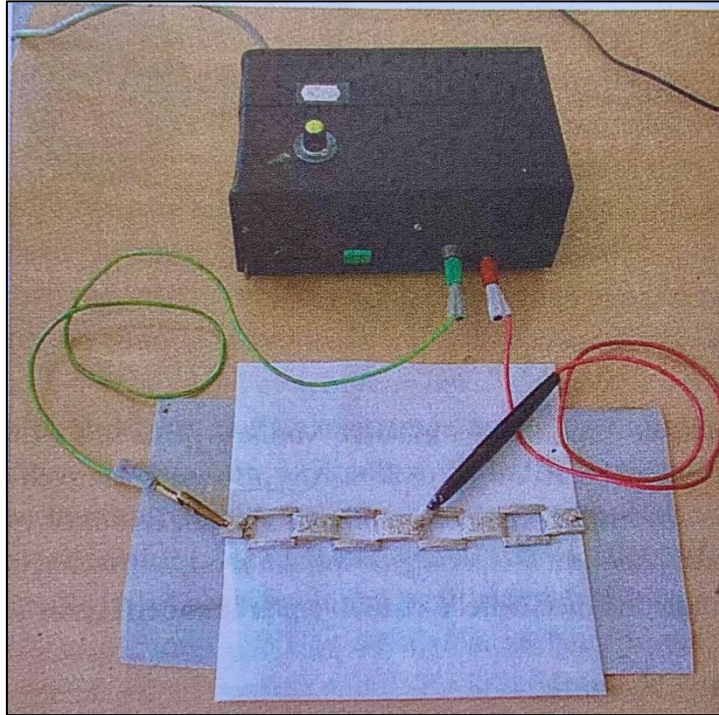
Stabilizácia železných náleзов sa najčastejšie vykonáva desalináciou, ktorou sa odstraňujú agresívne ióny (najčastejšie chloridové) a zastavuje/spomaľuje sa deštrukcia (rozpad) daného nálezu. Poznáme rôzne spôsoby desalinácie (deionizácie), pričom pri železných nálezoch ide o časovo náročný proces. Desalinačný proces prebieha približne v týždňových cykloch – raz za týždeň sa vymieňa destilovaná voda. Priebeh desalinácie sa kontroluje podľa odmeranej hodnoty agresívnych iónov (ich koncentrácie) v desalinovanej vzorke.²³ Nulová koncentrácia škodlivých iónov vo vzorke znamená ukončenie stabilizačného procesu. Po ukončení desalinácie sa povrch náleзов očistí mechanicky kefkou, opláchne v čistej destilovanej vode a vysuší. Ak sa pri desalinácii používajú chemické roztoky, tak sa nálezy po ukončení vymývajú v destilovanej vode počas jedného týždňa, kým pH nedosiahne hodnotu destilovanej vody (pH ~ 6).²⁴ Po ukončení stabilizácie sa pristupuje k ďalšiemu konzervačnému kroku, aplikácii ochranných náterov.

²³ Pred odberom vzorky je dôležité roztok dôkladne premiešať.

²⁴ V prípade destilovanej vody by pH malo mať hodnotu 7. Voda po čase nasaje zo vzduchu CO₂, čím sa jej hodnota pH zníži.

Metódy desalinácie:

- desalinácia destilovanou vodou,
- siričitanová metóda,
- desalinácia roztokmi hydroxidov,
- elektrolytická metóda.



Obr. 7. Lokálne elektrolytické čistenie nálezu.

Najšetrnejšou stabilizačnou metódou²⁵ pre železné nálezy je **desalinácia destilovanou vodou**, ktorá sa využíva na nálezy so stabilným jadrom. Používa sa pri nej destilovaná alebo demineralizovaná teplá voda (okolo 60 – 70 °C), do ktorej sa nález ponorí a zabráni sa prístupu vzduchu. Voda sa pravidelne vymieňa až do ukončenia desalinácie. Táto metóda je časovo náročná a hrozí vznik druhotnej korózie (oranžovožltý lepidokrokit). Druhotná korózia sa dá stanoviť aj vizuálne podľa oranžovo-hnedej sfarbenej vody (obr. 5). Preto nálezy po desalinácii, prípadne medzi výmenami destilovanej vody, ešte očistíme kefkou od prípadného práškoveho lepidokrokitu a následne opláchneme destilovanou vodou. Na ukončenie desalinácie sa odporúča spraviť test na prítomnosť chloridových (prípadne síranových) iónov v roztoku (ich neprítomnosť znamená ukončenie desalinácie nálezu). Ióny sa stanovujú po dôkladnom zamiešaní meraného roztoku a nabitím čistými pomôckami.²⁶ Chloridové ióny sa stanovujú v odobratej vzorke (asi 5 ml) 20 % roztokom dusičnanu strieborného (4 – 5 kvapiek), ktorý sa pridá do okysleného roztoku pridaním pár kvapiek koncentrovanej kyseliny dusičnej. Síranové ióny sa stanovujú vo vzorke (asi 5 ml) okyslením 2 kvapkami 10 % kyseliny chlorovodíkovej a následne stanovujú 5 – 7 kvapkami 2 % roztoku chloridu bárnateho. V oboch stanoveniach (chloridov aj síranov) vznik mliečneho zákalu vo vzorke znamená prítomnosť agresívnych iónov, a tým pokračovanie desalinácie v čistej destilovanej vode (60 – 70 °C).

²⁵ Označením deionizačných roztokov ako stabilizačných sa rozumie stabilizácia nálezov minimalizovaním ich aktívnej korózie.

²⁶ Neodporúčajú sa materiály z PVC, ktoré obsahujú chloridy, v dôsledku čoho môže dôjsť pri meraní k skresleniu výsledkov.

Až dosiahnutie prehľadnej farby stanovenej vzorky znamená ukončenie desalinácie.²⁷ Zákal vo vzorke sa odporúča pozorovať pri kvalitnom osvetlení oproti čiernemu pozadiu (obr. 6) v dostatočnom objeme vzorky (minimálne 1 cm³).²⁸ Nálezy sa po desalinácii vysušia v sušiarňi pri teplote 110 °C po dobu 3 – 5 hodín.²⁹



Obr. 8. Železný nález pred konzerváciou.

Pri **siričitanovej metóde** sa nález kladie do roztoku 0,1 M NaOH (hydroxidu sodného) a 0,05 M Na₂SO₃ (siričitanu sodného). Tento roztok sa udržuje zahriaty na 60 °C a nálezy sa doň vkladajú očistené. Nádoba s nálezmi sa prikryje, aby sa zabránilo prístupu kyslíka. Siričitanová metóda je najúčinnějšía na nálezoch bezprostredne vybraných z pôdy, na ktorých ešte nestihne prebehnúť ich oxidácia. Čím dlhšie sú nálezy vybrané z pôdy ponechané bez konzervácie, tým viac sa znižuje ich pórovitá štruktúra, ktorá umožňuje ľahšiu a účinnejšiu difúziu chloridových iónov do desalinačného roztoku. Deionizácia je ukončená, keď je koncentrácia chloridových iónov blízka nule. Prítomnosť chloridov sa stanovuje ako pri desalinačnej metóde s destilovanou vodou, resp. sa môžu použiť aj komerčné sady na stanovenie chloridov, prípadne selektívna chloridová elektróda pre potenciometrické stanovenie. Pre kvantitatívne stanovenie chloridových iónov sa môže využiť argentometrická a merkurimetrická titračná metóda.³⁰ Siričitanová desalinačná metóda je vhodná na nálezy s pevným jadrom. V prípade prítomnosti organických zvyškov alebo iných kovov na povrchu nálezu sa tieto miesta prekryjú lakom (napr. Paraloid B44).³¹ Pre svoju agresivitu nie je táto metóda vhodná na železné nálezy kombinované alebo obsahujúce vo svojom jadre aj iné kovy (napr. meď, striebro) alebo organické časti. Výhodou tejto metódy je, že pri nej nedochádza k sekundárnej korózii. Pôsobením siričitanového desalinačného roztoku dochádza k uvoľňovaniu korózných vrstiev, a tým k jednoduchšiemu dočisteniu nálezu. Po aplikácii tohto stabilizačného roztoku treba nálezy dôkladne vymyť v destilovanej vode a následne vysušiť v sušiarňi pri teplote 110 °C po dobu 3 – 5 hodín.

Desalinácia roztokmi hydroxidov je menej agresívna ako siričitanová metóda a účinnejšia ako desalinácia len v destilovanej vode. Pri deionizácii 0,2 % – 1 % roztokom hydroxidu lítneho v alkohole (metanol, etanol) sa nálezy do roztoku ponoria cca na 30 minút. Priebežne sa v roztoku meria koncentrácia chloridov. Desalinácia je ukončená pri negatívnej skúške na prítomnosť chloridov. Po ukončení desalinácie roztokom hydroxidu lítneho sa nález vylúhuje v destilovanej vode a následne suší (110 °C, po dobu 3 – 5 hodín). Druhým najčastejšie používaným desalinačným roztokom je 2 % (0,5 M) roztok hydroxidu sodného. Okrem uvoľňovania chloridových aniónov narúša korózne vrstvy na náleze, čím sa zjednoduší jeho následné čistenie. Ukončenie stabilizácie sa určuje na základe

²⁷ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 423-424.

²⁸ MAZÍK, M., et al. *Stanovení chloridových iontů v roztoku pomocí dusičnanu stříbrného* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2018, s. 6 [cit. 20. júna 2023]. Dostupné na: <https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2020/11/Chloridy-1.pdf>

²⁹ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 426.

³⁰ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 81, 425.

³¹ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 80-81.

koncentrácie chloridových iónov. Po dosiahnutí ich nízkych hodnôt sa roztok vymyje v destilovanej vode a následne vysuší v sušiarňi pri teplote 110 °C po dobu 3 – 5 hodín.³²



Obr. 9. Železný nález po aplikácii tanátovacieho roztoku.

K odstraňovaniu agresívnych iónov z nálezov sa používa aj **elektrolytická metóda**. Železný nález so zachovaným jadrom sa pripojí k zápornému zdroju napätia – stáva sa katódou. Ak nález nemá pevné jadro, tak sa kladie do kovového košíka a ten sa pripojí k zdroju ako katóda. Ako elektrolyt môžu byť použité rôzne roztoky: destilovaná voda, 2 – 3 % roztok NaOH (KOH) alebo elektrolyt s nasledovným zložením: 1 l destilovanej vody, 8 g KH_2PO_4 (dihydrogén fosforečnan draselný), 1 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (dodekahydrát hydrogén fosforečnan disodný), 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (benzoan sodný). Elektrochemická desalinácia prebieha pri napätí -1450 mV.³³ Pri desalinácii dochádza na katóde k redukčným dejom, počas ktorých sa uvoľňuje z nálezu vodík. Ten prechádza cez korózne vrstvy nálezu, čím ho čistí a zároveň rozrušuje korózne vrstvy, ktoré sa následne od povrchu nálezu ľahšie oddeľujú. Táto metóda však nedostatočne pôsobí na chloridové anióny v štrbinách nálezu, čo zvyšuje pravdepodobnosť pretrvávajúcej korózie aj po aplikácii metódy. Ďalším limitujúcim faktorom tejto metódy je, že nález musí mať pevné a celistvé jadro a je potrebná možnosť prístupu k nemu bez poškodenia samotného archeologického nálezu.³⁴ Ak je nález bez jadra, tak sa vkladá pri desalinácii do kovovej mriežky, ktorá funguje ako katóda. Elektrochemická desalinácia má preto väčší význam pri lokálnom čistení nálezov. Počas lokálneho čistenia nie je celý nález ponorený do elektrolytu. Prenos prúdu je zabezpečený cez tampón, vatu alebo filtračný papier, ktorý je namočený v elektrolyte a je prichytený na anódu (obr. 7). Uvedeným spôsobom sa dajú ošetriť jednotlivé znečistené miesta nálezu. Odporúča sa to najmä pre železné nálezy kombinované z rôznych materiálov. Tento spôsob sa využíva aj pri nálezoch z iných kovov.³⁵ Priebeh desalinácie musí byť neustále vizuálne sledovaný, aby nedošlo k poškodeniu nálezu. Priebežne sa chloridovou elektródou kontroluje koncentrácia chloridov v roztoku. Ak jej hodnota nestúpa, tak sa destilovaná voda vymení. Desalinácia sa ukončí pri negatívnej skúške. Následne sa nález vysuší v sušiarňi (110 °C po dobu 3 – 5 hodín).

³² SELWYN, L. Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge [online]. In: ASHTON, J., HALLAM, D. *International Conference on Metals Conservation*. Canberra: National Museum of Australia Canberra, 2004, s. 301 [cit. 25. júna 2023]. ISBN 1 876944 33 1.

Dostupné na:

https://www.nma.gov.au/_data/assets/pdf_file/0008/346058/NMA_metals_s3_p06_overview_archaeologica_l_iron.pdf

³³ GUILMINOT, E., et al. Electrolytic treatment of archaeological marine chloride impregnated iron objects by remote control. In: *Metal 07*. Basel: MDPI, 2007, Vol. 3, s. 38-43.

³⁴ PÁGO, ref. 20, s. 18.

³⁵ HAVLÍNOVÁ, ŠILHOVÁ, SELUCKÁ, et al., ref. 11, s. 73.



Obr. 10. Biela pleseň na náleze po aplikácii kontaminovaného tanátovacieho roztoku.



Obr. 11. Čierna pleseň na náleze po aplikácii kontaminovaného tanátovacieho roztoku.

Povrchové úpravy

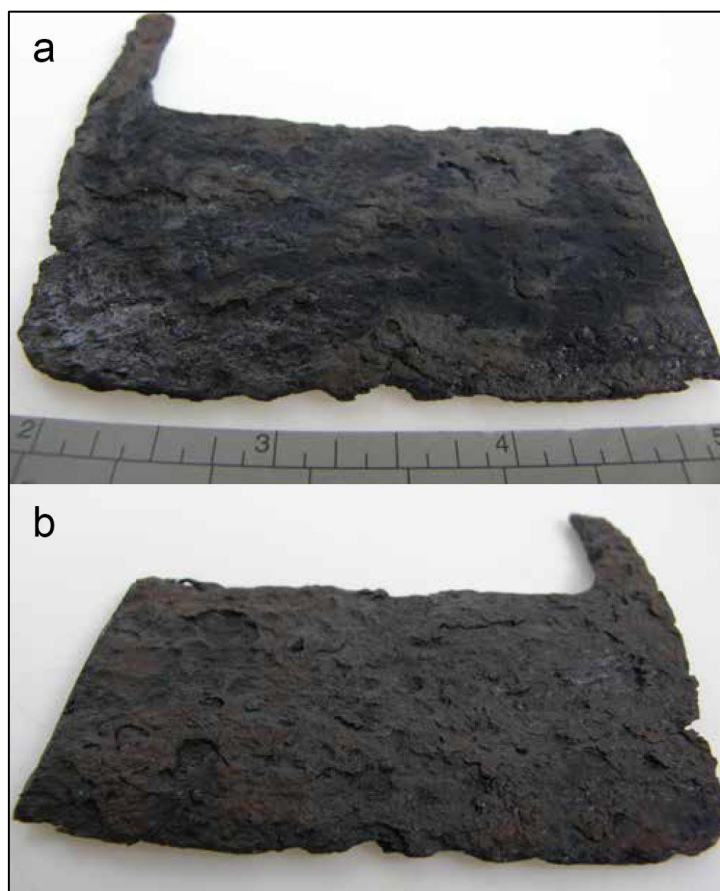
Po deionizácii nasledujú povrchové úpravy nálezu – **tanátovanie** alebo **pasivácia**. Nakoniec sa na nález nanášajú konzervačné **záverečné nátery**. Po týchto povrchových úpravách treba s nálezom pracovať v bavlnených rukaviciach.

a) Tanátovanie:

Roztok tanátu nález stabilizuje³⁶ a chráni pred vonkajšími vplyvmi. Pred jeho aplikáciou sa nálezy odmastia organickými rozpúšťadlami (napr. etanolom, acetónom). Po nanosení tanátovacieho roztoku sa povrch nálezu sfarbí na tmavomodro až tmavočierno (obr. 8 a 9). Na aplikáciu sa môže použiť

³⁶ Pod výrazom stabilizácia sa v tomto prípade rozumie premena prítomných aktívnych korózných produktov na náleze na neaktívne.

zakúpený prípravok³⁷ (napr. Chelade) alebo sa pripraví vlastný tanátovací roztok. Na nález sa nanáša zahriaty 15 – 20 % tanátovací roztok, ktorý sa nanáša v 3 – 5 vrstvách na povrch nálezu.



Obr. 12. Tanátovací náter aplikovaný pri nedostatočnom prístupe vzduchu (a) a pri dostatočnom prístupe vzduchu (b).

Na prípravu tanátovacieho 20 % roztoku je potrebných 250 g tanínu, ktorý sa postupne primiešava do teplej destilovanej vody. Po rozpustení sa nechá roztok schladiť na laboratórnu teplotu a pridá sa 150 ml etanolu, ktorý slúži ako zmáčadlo a zlepšuje prenikanie roztoku do pórov nálezu. Pridaním niekoľkých kvapiek 5 – 10 % roztoku kyseliny fosforečnej sa za stáleho miešania upraví pH tanátovacieho roztoku na hodnotu 2,2 – 2,4. Na meranie pH sa nepoužívajú indikátorové pH papieriky, ale pH elektródy. Roztok má najskôr svetlú farbu a po čase stmavne. Zarobený roztok treba skladovať uzavretý v chlade, na tmavom mieste. V roztoku je potrebné udržiavať stále množstvo etanolu. Tanátovací roztok obsahuje glukózu³⁸, ktorá môže spôsobiť pri nevhodnom skladovaní a následnej kontaminácii rast plesní. Pred použitím treba roztok vždy vizuálne skontrolovať. V prípade prítomnosti plesní v roztoku sa takto napadnutý prípravok nesmie použiť, pretože hrozí rozšírenie plesní na nález (obr. 10 a 11).

³⁷ V prípade zakúpeného prípravku postupujeme podľa priloženého návodu.

³⁸ Taníny sú z chemického hľadiska hydrolyzovateľné polyfenoly, ktoré na svojich hydroxylových skupinách obsahujú zvyšky sacharidov (glukózu a galaktózu).



Obr. 13. Kontrola tanátovacieho náteru pred aplikáciou záverečných konzervačných látok.

Tanátovací roztok sa aplikuje na nález zahriaty (teplota 40 – 60 °C), najskôr kefkou a následne sa vytvorená pena rozotiera po povrchu nálezu štetcom. Nález sa po tanátovaní dôkladne vysuší (24 hodín) s dostatočným prístupom vzduchu (obr. 12). Pred ďalšou aplikáciou tanátu sa vysušený nález jemne okefuje, čím sa zbaví prípadných nepriliehajúcich častí. Aplikuje sa 3 – 5 vrstiev tanátovacieho roztoku. Počet vrstiev závisí od stavu nálezu a charakteru koróznej vrstvy.³⁹ Po vyschnutí roztoku sa povrch nálezu otrie bielou látkou. Ak nie sú na látke žiadne stopy, tanátovací roztok bol aplikovaný správne (obr. 13).⁴⁰ Pre kvalitné ošetrenie nálezu tanátovacím roztokom je dôležitá jeho dostatočná predchádzajúca desalinácia (obr. 14). Po aplikácii tanátovacieho roztoku sa zmení povrch nálezu (sfarbí sa na tmavomodro až čierno), stopy alebo označenia zostanú na náleze viditeľné aj po sfarbení (obr. 15). Výhodou tanátovacieho roztoku je, že v prípade koróznej aktivity na náleze sa dá nález znovu ošetriť. Postihnuté miesta sa mechanicky odstránia a aplikuje sa na ne tanátovací roztok s vyššou koncentráciou (30 – 40 %). V prípade nálezov, kde tanátovací roztok po aplikácii preukazuje vizuálne defekty, je potrebné nález opakovane desalinovať a následne vysušiť (2 – 3 hodiny pri teplote 135 °C). Po vysušení sa mechanicky (napr. otryskovaním), chemicky alebo kombinovane odstráni závadný náter. Chemicky sa odstraňuje v zahriatej destilovanej vode (40 – 100 °C) upravenej na pH 8 – 12 s prídavkom etanolu a saponátu. Je možné použiť aj ultrazvukovú vaničku.⁴¹

³⁹ MAŽÍK, M. *Doporučené podmienky aplikácie prostriedkov stabilizácie rzi na bázi tanínů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017, s. 11-15 [cit. 21. novembra 2022]. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf

⁴⁰ V opačnom prípade je nutné skontrolovať a upraviť pH nálezu a aplikovať náter ešte raz. Ak nežiaduci stav pretrváva, je potrebné zvážiť prípravu nového tanátovacieho roztoku.

⁴¹ MAŽÍK, ref. 39, s. 14.



Obr. 14. Aplikácia tanátovacieho roztoku na nález bez predchádzajúcej stabilizácie.

b) Pasivácia⁴²:

Pasiváciou kovových nálezov, v tomto prípade železných nálezov, sa rozumie úmyselné vytvorenia ochrannej vrstvy na ich povrchu. Najbežnejšie formy pasivácie železných očistených a stabilizovaných nálezov sú fosfátovanie a chromátovanie.

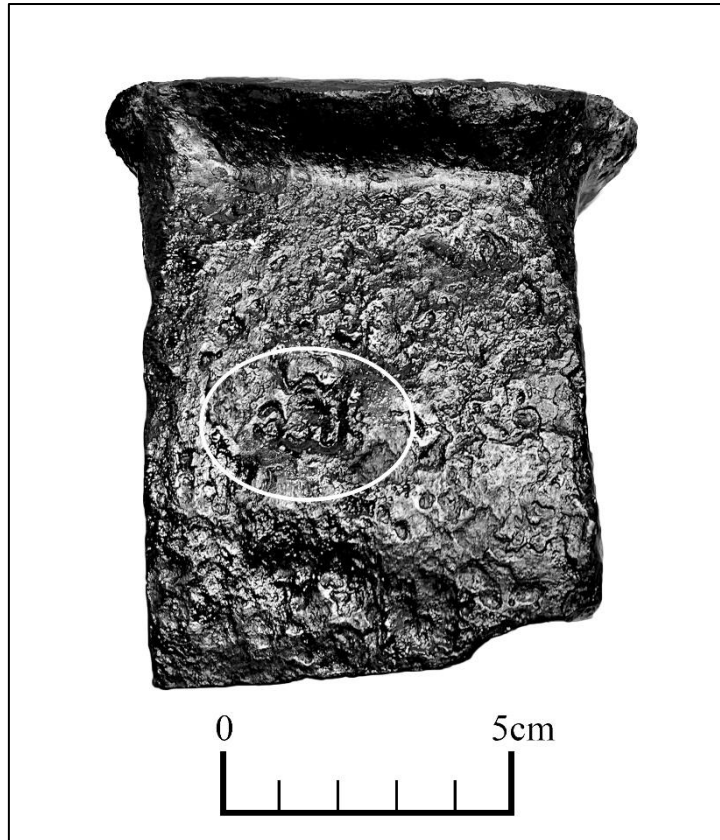
Na fosfátovanie sa používa 3 % roztok horúcej kyseliny fosforečnej, do ktorej sa na 2 – 3 minúty ponorí očistený a odmastený železný nález, ktorý sa následne dosuší v sušiarňi pri teplote 120 °C po dobu 2 – 3 hodín. Táto metóda sa používa len na nálezy s nižšou výpovednou hodnotou (napr. podkovy, klince) alebo pri vytváraní replík. Následne sa nález ďalej konzervuje.

Na chromátovanie sa používa 0,5 – 1 % roztok chromanu alebo dichromanu alkalických kovov (napr. dichróman draselný), do ktorého sa pri teplote 70 – 100 °C vloží nález na 1 – 2 minúty. Nález sa následne vysuší a ďalej konzervuje.⁴³

Pri ošetrovaní nálezu pasiváciou dochádza k výraznej farebnej zmene povrchu nálezu, preto tento spôsob ošetrovania treba zvážiť a používať len vo výnimočných prípadoch.

⁴² Fosfátovanie a chromátovanie patrí medzi pasivácie, pri ktorých sa na kovových nálezoch tvoria tzv. konverzné povlaky, t. j. málo rozpustné vrstvy vzniknuté chemickou reakciou aplikovanej látky so zložkami na povrchu nálezu.

⁴³ PÁGO, ref. 20, s. 19-20.



Obr. 15. Značka na náleze viditeľná aj po aplikácii tanátovacieho roztoku.

c) Záverečné konzervačné nátery:

Na záver sa môžu aplikovať povrchové ochranné nátery (laky a vosky), ktoré môžu obsahovať aj inhibítory korózie. Pri nálezoch s minimálnou koróziou stačí nález očistiť, desalinovať, vysušiť a potrieť len záverečnými ochrannými prípravkami ako sú laky a vosky (často aj s prídavkom inhibítora korózie). Ako konzervačné nátery sa používajú laky, hlavne Paraloid (B-72, B-44 alebo VEROPAL D 709), ktorý sa rozpúšťa vo vhodnom rozpúšťadle, najčastejšie v acetóne (5 – 10 % roztoky),⁴⁴ ale môžu byť použité aj iné rozpúšťadlá. Konzervátor si volí organické rozpúšťadlo pre Paraloid podľa potreby. Etanol je najmenej toxický, ale Paraloid sa v ňom rozpúšťa pomaly. Paraloid rozpustený v acetóne sa rozpúšťa rýchlejšie, ale nanášaním ďalšej vrstvy na nález sa rozpúšťa predchádzajúca vrstva. Paraloid rozpustený v xyléne nerozpúšťa predchádzajúcu vrstvu, ale je viac zdraviu škodlivý. Nález sa môže potrieť aj roztokom mikrokryštalického vosku (REVAX 30, COSMOLOID H 80) rozpusteného v benzíne. Môže sa aplikovať najskôr vrstva laku a po vysušení vrstva vosku. Následne sa nález nechá dôkladne vysušiť (obr. 16) a vhodne sa uskladní (obr. 17 a 18).

⁴⁴ Roztoky sú udávané v g/ml (hmotnosť rozpustnej látky na objem rozpúšťadla).



Obr. 16. Vysušený nález, ktorý bol predtým potretý tanátovacím roztokom a lakom.

Uskladnenie

Nálezy sa uskladňujú v PE (PP) vreckách spolu so sorbentmi vlhkosti (napr. silikagélom). Rizikové faktory pre železné nálezy sú – RV nad 50 %; sírany; sulfán; oxid siričitý; chloridy; ľudský pot a vysoké hodnoty teploty a RH a ich veľké výkyvy. Nálezy s aktívnou chloridovou koróziou podliehajú zvýšenej koróznej činnosti už pri RV nad 18 %; pri archeologickom železe RV pod 30 % môže spôsobiť olupovanie povrchu nálezov. Pri kombinovanom náleze kovu s kožou je odporúčaná teplota do 20 °C a RV by nemala klesnúť pod 35 % pre stratu pružnosti kože.⁴⁵

Tab. 2. Odporúčané rozmedzie dolných a horných hodnôt teplôt, relatívnej vlhkosti (RV) a rizikové faktory pre uskladnené železné nálezy a ich zliatiny. Z hľadiska konzervátorskej praxe je optimálna hodnota teploty prostredia 25 °C. Nebezpečné pre uskladnené nálezy sú výkyvy teplôt vyššie ako 5 °C a pri zmene teploty sa mení aj RV v miestnosti, preto je dôležitá ich pravidelná kontrola:

Materiál	Teplota [°C]	RH [%]	Tolerancia RH [%]
Železné nálezy	5 – 30	30 – 50	Do 55
Kovy v kombinácii s organickými materiálmi	5 – 20	35 – 50	Do 55

Ak sú nálezy uložené v depozitári, treba sledovať polutanty, ktoré ovplyvňujú koróziu kovových materiálov, používať vhodný mobiliár (nepoužívať drevotriesku, dubové drevo, nátery uvoľňujúce agresívne látky) a dostatočný úložný priestor (zabrániť dotyku dvoch kovov s rozdielnym elektrochemickým potenciálom).⁴⁶

⁴⁵ SELUCKÁ, A., MRÁZEK, M., ŠTĚPÁNEK, I., et al. *Metodika uchovávania predmetů kulturní povahy*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2018, s. 18, 94, 95. ISBN 978-80-87896-40-2.

⁴⁶ BRYCH, V., KADEŘÁBKOVÁ, J., VYKOUKOVÁ, J. Kovy. In: ŠTEFCOVÁ, P. *Preventívna ochrana zbierkových predmetov* [online]. Bratislava: Slovenské národné múzeum, n. d., s. 41 [cit. 20. novembra 2022]. ISBN 80-8060-193-3. Dostupné na: https://www.snm.sk/swift_data/source/dokumenty/Preventivna_ochran_zbierkovych_predmetov.pdf



Obr. 17. Vhodné materiály na skladovanie zakonzervovaných železných nálezov.

Pri železných a aj iných ošetrovaných nálezoch treba zabezpečiť vhodnú preventívnu konzerváciu počas skladovania, aby sa zabránilo degradácii. V dôsledku toho treba zabezpečiť kontinuálnu kontrolu prostredia, v ktorej sa nálezy nachádzajú, kontrolovať mikroklímu (relatívnu vlhkosť, teplotu, intenzitu osvetlenia a množstvo UV žiarenia) a udržiavať jej vyhovujúce hodnoty. Hlavne RH a teplota sú v prípade kovových nálezov parametre, ktoré musia byť kontinuálne monitorované. Na to slúžia kvalitné teplomery a vlhkomery, alebo aj finančne náročnejšie rádiomonitorovacie systémy. Tie sú založené na zbieraní dát v reálnom čase a dávajú informácie nielen o teplote a vlhkosti, ale aj o UV žiarení a intenzite osvetlenia (alarmom upozorňujú na prekročenie povolených meraných hodnôt). Využívajú sa aj jednoduchšie a finančne menej náročné meracie prístroje – analógové a vlasové vlhkomery, ktoré merajú relatívnu vlhkosť, teplotu a ukazujú hodnotu rosného bodu. Rosný bod je teplota, pri ktorej sa začnú tvoriť z vodnej pary vo vzduchu kvapky vody. Závisí od množstva vodných pár v ovzduší a od teploty vzduchu. Čím je teplota vzduchu a RH vyššia, tým je rosný bod vyšší. Pri teplote rosného bodu je vzduch maximálne nasýtený vodnými parami. Ak teplota klesne pod tento bod, nastáva kondenzácia, ktorá negatívne vplyva na kovové nálezy. Tieto parametre (vzťah teploty, RV a rosného bodu) ukazuje Mollierov diagram a hodnota rosného bodu (*dew point temperature*) sa dá zistiť aj na internete.⁴⁷ Dôležité je aj správne umiestnenie meracích prístrojov v miestnostiach (minimálne meter od zeme, ďalej od zdroja tepla a slnečného žiarenia, odvlhčovacích a zvlhčovacích prístrojov, ventilátorov a pod.).

⁴⁷ Dostupné na: http://hvac-calculator.com/dew_point.php?go=1&temp=30&hum=50



Obr. 18. Vhodné úložné priestory na skladovanie zakonzervovaných železných nálezov.

3. ODPORÚČANÁ ODBORNÁ LITERATÚRA

HAVLÍNOVÁ, A., ŠILHOVÁ, A., SELUCKÁ, A., et al. *Konzervování a restaurování kovů. Ochrana předmětů archeologického dědictví z kovů a jejich slitin*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2011. ISBN 978-80-86413-70-9.

4. ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

BRYCH, V., KADEŘÁBKOVÁ, J., VYKOUKOVÁ, J. Kovy. In: ŠTEFCOVÁ, P. *Preventívna ochrana zbierkových predmetov* [online]. Bratislava: Slovenské národné múzeum, n. d., s. 41-42. ISBN 80-8060-193-3. Dostupné na:

https://www.snm.sk/swift_data/source/dokumenty/Preventivna_ochran_zbierkovych_predmetov.pdf

Guidelines On the Care of Archaeological Artefacts [online]. Iceland: National Museum of Iceland, 2012. Dostupné na:

https://swaag.org/members/SWAAG%20DIG%20DOCS/Word%20SWAAG%20pdfs/guidelines-on-the-care-of-archaeological-finds-for-archaeologists_june-2012.pdf

GUILMINOT, E., et al. Electrolytic treatment of archaeological marine chloride impregnated iron objects by remote control. In: *Metal 07*. Basel: MDPI, 2007, Vol. 3, s. 38-43.

MAŽÍK, M. *Doporučené podmínky aplikace prostředků stabilizace rzi na bázi taninů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf

MAŽÍK, M., et al. *Stanovení chloridových iontů v roztoku pomocí dusičnanu stříbrného* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2018. Dostupné na: <https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2020/11/Chloridy-1.pdf>

PÁGO, L. *Úvod do muzejní konzervace a restaurování*. Brno: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 1986.

SELWYN, L. Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge [online]. In: ASHTON, J., HALLAM, D. *International Conference on Metals Conservation*. Canberra: National Museum of Australia Canberra, 2004, s. 294-306. ISBN 1-876944-33-1. Dostupné na: https://www.nma.gov.au/_data/assets/pdf_file/0008/346058/NMA_metals_s3_p06_overview_archaeological_iron.pdf

SELUCKÁ, A., MRÁZEK, M., ŠTĚPÁNEK, I., et al. *Metodika uchování předmětů kulturní povahy*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2018. ISBN 978-80-87896-40-2.

5. ZDROJE OBRAZOVEJ A FOTOGRAFICKEJ PRÍLOHY

Obr. 1. Chloridová korózia na povrchu archeologického nálezu, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 2. Rozsiahla korózia na náleze, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 3. Stupne korózie a ich vplyv na železné jadro, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 4. Železný nález pred aplikáciou (a) a po aplikácii kyseliny fosforečnej (b) s následnou vizualizáciou značky na náleze, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 5. Druhotná korózia na desalinovaných nálezoch v destilovanej vode, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 6. Stanovenie chloridov vo vzorke pri správnom osvetlení. Zdroj: MAŽÍK, M., et al. *Stanovení chloridových iontů v roztoku pomocí dusičnanu stříbrného* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2018, s. 7 [cit. 5. júla 2023]. Dostupné na: <https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2020/11/Chloridy-1.pdf>

Obr. 7. Lokálne elektrolytické čistenie nálezu. Zdroj: HAVLÍNOVÁ, A., ŠILHOVÁ, A., SELUCKÁ, A., et al. *Konzervování a restaurování kovů. Ochrana předmětů archeologického dědictví z kovů a jejich slitin*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2011, s. 73. ISBN 978-80-86413-70-9.

Obr. 8. Železný nález pred konzerváciou, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 9. Železný nález po aplikácii tanátovacieho roztoku, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.

Obr. 10. Biela pleseň na náleze po aplikácii kontaminovaného tanátovacieho roztoku. Zdroj: MAŽÍK, M. *Doporučené podmínky aplikace prostředků stabilizace rzi na bázi taninů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017, s. 6 [cit. 21. novembra 2022]. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf

- Obr. 11.** Čierna pleseň na náleze po aplikácii kontaminovaného tanátovacieho roztoku. Zdroj: MAŽÍK, M. *Doporučené podmínky aplikace prostředků stabilizace rzi na bázi taninů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017, s. 6 [cit. 21. novembra 2022]. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf
- Obr. 12.** Tanátovací náter aplikovaný pri nedostatočnom prístupe vzduchu (a) a pri dostatočnom prístupe vzduchu (b). Zdroj: MAŽÍK, M. *Doporučené podmínky aplikace prostředků stabilizace rzi na bázi taninů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017, s. 9 [cit. 21. novembra 2022]. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf
- Obr. 13.** Kontrola tanátovacieho náteru pred aplikáciou záverečných konzervačných látok. Zdroj: MAŽÍK, M. *Doporučené podmínky aplikace prostředků stabilizace rzi na bázi taninů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017, s. 13 [cit. 21. novembra 2022]. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf
- Obr. 14.** Aplikácia tanátovacieho roztoku na nález bez predchádzajúcej stabilizácie. Zdroj: MAŽÍK, M. *Doporučené podmínky aplikace prostředků stabilizace rzi na bázi taninů – „tanátování“* [online]. Brno: Technické muzeum v Brně, 2017, s. 8 [cit. 21. novembra 2022]. Dostupné na: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Tan%C3%A1ty_web.pdf
- Obr. 15.** Značka na náleze viditeľná aj po aplikácii tanátovacieho roztoku, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.
- Obr. 16.** Vysušený nález, ktorý bol predtým potretý tanátovacím roztokom a lakom, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.
- Obr. 17.** Vhodné materiály na skladovanie zakonzervovaných železných nálezov, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.
- Obr. 18.** Vhodné úložné priestory na skladovanie zakonzervovaných železných nálezov, Depozitár archeologických nálezov Pamiatkového úradu SR, Trnava. Autorka: Edita Dziváková.



Financované
Európskou úniou
NextGenerationEU

Plán obnovy a odolnosti SR, Komponent 2: Obnova budov
Reforma zvýšenia transparentnosti a zefektívnenia rozhodnutí
Pamiatkového úradu SR

PLÁN [OBNOVY]



MINISTERSTVO
KULTÚRY
SLOVENSKEJ REPUBLIKY



PAMIATKOVÝ ÚRAD
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

B. Metodika princípov rozhodovania Pamiatkového úradu SR vo veciach stavebnotechnického /alebo reštaurátorského/ zásahu

Časť 5. Archeológia

PRÍLOHA Č. 4 KONZERVÁCIA ŽELEZNÝCH NÁLEZOV

AUTORKA METODIKY

Edita Dziváková

REDAKCIA

Lucia Gdovinová
Martin Neumann

JAZYKOVÉ ÚPRAVY

Lucia Gdovinová
Martin Neumann

GRAFICKÁ ÚPRAVA

Alexandra Ištvánová

VYDAL

Pamiatkový úrad Slovenskej republiky
Cesta na Červený most 6, 814 06 Bratislava

Vydanie prvé
© 2023

www.pamiatky.sk