

Pyrite inclusions in amber –
invaluable scientific material... and a headache
Jurga Bagdzevičienė, Jūratė Senvaitienė,
Sigita Bagužaitė-Talačkienė

The Palanga Amber Museum has one of the largest amber collections in Europe, numbering over 30 thousand exhibits. Seven years ago, staff realised that unique pieces of amber started cracking, coming off in layers and crumbling to pieces. At the Pranas Gudynas Centre for Restoration, various research methods were employed – a microchemical qualitative analysis, pH measurement, infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis – to reveal pyrite as the culprit; it is a thermodynamically unstable material that oxidizes when exposed to

oxygen and humidity. To solve the problem of how to preserve the amber, it became apparent that there was no one, unequivocal answer as to what materials could guarantee pure air with no chemical pollutants for the amber with pyrite inclusions kept in storage and the exposition display cases. The rational option would most probably be to combine various absorbents, however future cooperation between the Gudynas Centre for Restoration and PAM curators is necessary to create a reliable preventative conservation methodology.

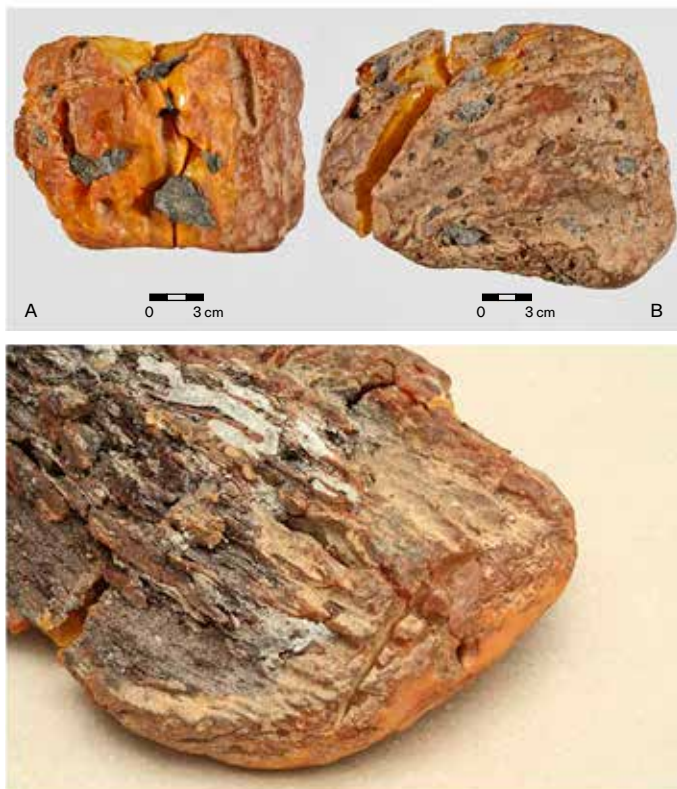
Pirito intarpai gintare – neįkainojama mokslinė medžiaga ir... galvos skausmas

Jurga Bagdzevičienė, Jūratė Senvaitienė,
Sigita Bagužaitė-Talačkienė

Palangos gintaro muziejuje sukauptas vienas didžiausių gintaro rinkinių Europoje – per 30 tūkstančių eksponatų, o jo inkluzų kolekcija moksliniu požiūriu laikoma viena vertingiausių pasaulyje. Prieš septynetą metų muziejininkai pastebėjo gluminantį reiškinį: unikalūs gintaro gabalai, kai kurie dirbiniai ir inkluzų pavyzdžiai ėmė skilinėti, atsisluoksniuoti, trupėti. Nedelsiant buvo kreiptasi į Prano Gudyno restauravimo centro specialistus. Straipsnyje dalijamės 2014–2021 m. atliktų gintaro su neorganiniais intarpais tyrimų ir konservavimo metodikos kūrimo patirtimi.

GINTARAS IR NETIKĖTI EKSPONATŲ DEFEKTAI

Baltiškasis gintaras – paleogeno periodo įvairių spygliuočių medžių, tarp jų ir pušų *Pinus succinifera*, fosiliniai sakai. Gintaras susidarė sakams polimerizuojantis, oksiduojantis, izomerizuojantis, fermentizuojantis ir fosilizuojantis. Manoma, kad gintaras pradėjo formuotis prieš 50–60 mln. metų. Gintaro cheminė sudėtis ir fizinės savybės priklauso nuo telkinio vietos, geologinės jos istorijos, diagenezės procesų, paleoklimato ypatybių ir paleobotaninės



1 il.
Suskilę gintaro gabalai:
A – ApGr-16459; ED-62162;
PGm-2955,
B – ApGr-12508; ED-
24512/8; PGm-2837,
C – ApGr-20950; ED-
128785; PGm-2957

1
Pastorelli G., *Archeological Baltic Amber: Degradation Mechanisms and Conservation Measures*: PhD Thesis, Universiteta di Bologna, 2009, http://amsdottorato.unibo.it/2259/1/Pastorelli_Gianluca_tesi.pdf.

2
Katinas V., *Baltijos gintaras*, Vilnius: Mokslas, 1983;
Mills J. S., White R., *The organic chemistry of museum objects*, London: Butterworth-Heinemann, 1999, p. 96–110;
Archeologinio gintaro radinių konservavimas, 4 d.: *Muziejinių eksponatų priežiūra*, 1 kn.: *Archeologinių radinių konservavimas*. Nuo lauko darbų iki

saugojimo muziejuose, sud. B. Kunkulienė, J. Senvaitienė, J. Lukšėnienė, Vilnius: Lietuvos muziejų asociacija, Lietuvos dailės muziejus, 2014, p. 476–490;
Shashoua Y., *Degradation and inhibitive conservation of Baltic amber in museum collections*: Report of The National Museum of Denmark, 2002, www.natmus.dk.

3
Podėnas S., „Baltic amber inclusions and their investigations in Lithuania“, *Baltic Amber*, ed. by A. Butrimas, Vilnius: Publishing Office of Vilnius Academy of Fine Arts, 2001, p. 21–26.

4
Pastorelli G., *op. cit.*

įvairovės.¹ Gintarą sudaro cheminių junginių mišinys, daugiausia terpenoidų ir fenolių, nedaug alkoholių, rūgščių, riebalų, retai – aminorūgščių. Baltijos gintaro cheminės sudėties ypatumas – didelis sukcinato rūgšties kiekis, svyruojantis nuo 3 iki 8 proc., todėl ši gintaro rūšis vadinama sukcinitu.²

Apie 8–9 proc. baltiškojo gintaro aptinkama su inkluzais – gyvūnų ir augalų liekanomis. Gyvūninių inkluzų didžiausią dalį, apie 86–92 proc., sudaro įvairūs vabzdžiai; voragyvių yra apie 7,5–13 proc.; retai aptinkama didesnių bestuburių ir smulkių stuburinių gyvūnų liekanų, tik apie 0,1–1,7 proc. Augalų inkluzai labai reti – 0,4 proc. Itin gausu gintaro su medienos ir medžių žievės intarpais, todėl šie nėra skaičiuojami.³ Gintare pasitaiko neorganinių intarpų, patekusių iš aplinkos fosilizuojantis sakams: esama piritito (FeS_2), halito (NaCl) ir anhidrito (CaSO_4) kristalų.⁴

Palangos gintaro muziejaus lankytojus stebina įvairios gintaro morfologinės formos – lašai, varvekliai, kamieninio ir gruntinio gintaro gniutulai, išpūdingo dydžio, formų, spalvų niuansų unikalūs gintaro gabalai, gintaro dirbiniai ir, žinoma, gintaro inkluzų pavyzdžiai. Tačiau Prano Gudyno restauravimo centro specialistus 2014 m. atgabenti gintarai nustebino savo būkle: unikumai, dirbiniai ir kai kurie inkluzų pavyzdžiai suskilę, besisluoksniuojantys, trupantys, pažeidimų priežastys nesuprantamos (1 il.).

TYRIMAI IR IŠVADOS

Pirminė apžiūra mikroskopu parodė, kad gintaro gabalų paviršiuje ir plyšiuose – gintaro vidiniuose sluoksniuose – yra neorganinės kilmės darinių, sudarytų iš tamsiai pilkos, šviesiai pilkos ir balkšvos medžiagos mišinių. Kai kurie gintaro gabalai turi augalų lapų, medienos struktūros atspaudų ir įspaudų, be to, aptikti pavieniai kvarco grūdėliai, kurie gintaro susidarymo metu greičiausiai pateko iš grunto (2 il.).

Detalių tyrimų tikslas – nustatyti neorganinės kilmės darinių cheminę sudėtį, išsiaiškinti gintaro skilinėjimo priežastis ir pasiūlyti konservavimo metodą gintaro destrukcijai stabilizuoti. Žvelgiant į perspektyvą ir numatant ilgalaikį gintaro eksponatų saugojimą buvo būtina nustatyti prevencinio konservavimo sąlygas.



2 il.
Gintaro dirbinys (ApGr-57;
ED-8066; PGd-57):
A – suskilęs dirbinys;
B – augalų lapų struktūros
atspaudai ir įspaudai,
fotografuoti pro mikroskopą

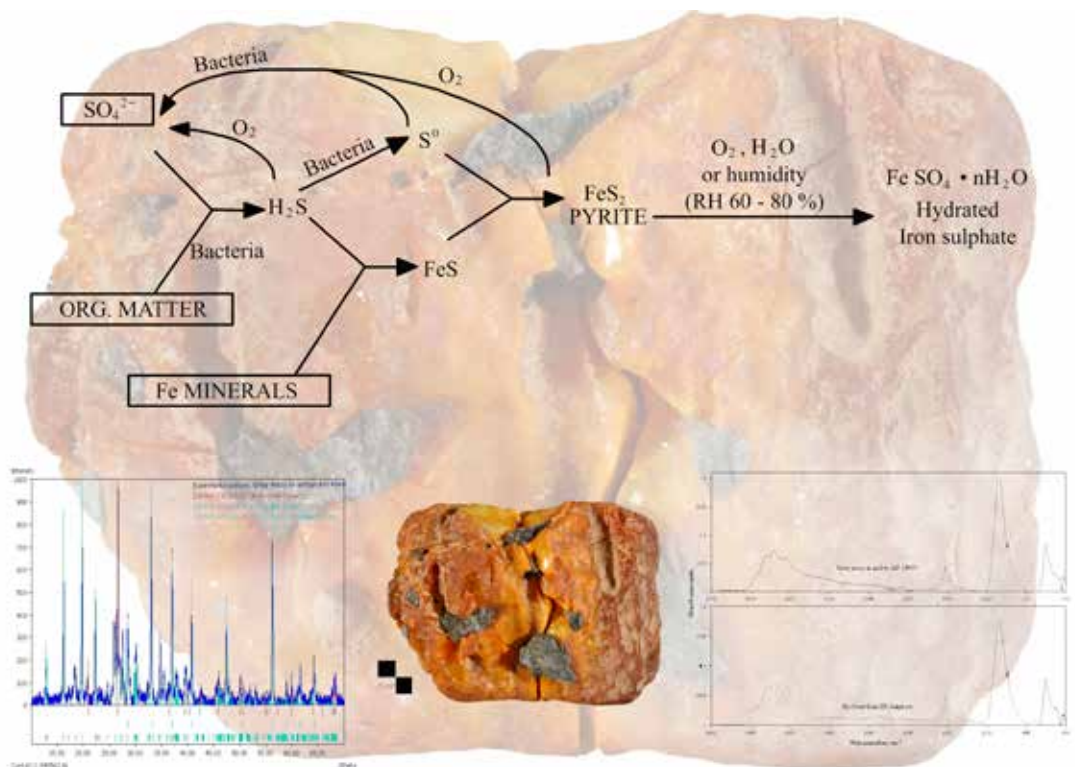
Derindami įvairius tyrimo metodus – mikrocheminę kokybinę analizę, pH matavimą, infraraudonąją spektroskopiją (FTIR) ir rentgeno difrakcinę analizę (XRD) – pirmiausia identifikavome ant gintaro gabalų paviršiaus ir gintaro vidiniuose sluoksniuose aptiktos nevienalytės medžiagos cheminę sudėtį, ją apibūdino. Šioje medžiagoje nustatėme tris fazes, priskirtinas piritui, geležies(II) sulfatui hidratui ir

kvarcui – silicio dioksidui. Be to, išmatavę šios medžiagos vandeninio tirpalo pH vertę, nustatėme, kad medžiaga labai rūgšti, pH svyruoja tarp 2,69 ir 3,15. Gautieji rezultatai rodo, kad būtina gilintis į piritu susidarymo mechanizmą ir galimą piritu destrukciją.

Piritas (FeS_2) – mineralas, randamas magminėse, nuosėdinėse ir metamorfinėse uolienose, aptinkamas mineraluose, fosilijose, taigi ir gintaro struktūroje. Kristalinės – kubinės ir oktaedrinės – formos piritas, dėl savo spalvinio panašumo į auksą dar vadinamas „kvailių auksu“, yra gana stabilus. Kita piritu atmaina dimorfinė – tamsiai pilkos spalvos markazitas – nestabili, gebanti greitai oksiduotis ir sudaryti geležies oksidus, hidroksidus ir sulfatus. Markazitas aptinkamas nuosėdinėse uolienose.⁵

Organinės gyvūninės ir augalinės medžiagos gali mineralizuotis ir virsti piritu jūros nuosėdų aplinkoje, kurioje daug sieros, geležies ir mažai deguonies. Organinių medžiagų mineralizavimosi schema sudėtinga, proceso metu vyksta bakterinė sulfatų redukcija, kurios galutinis produktas yra piritas (3 il.). Akivaizdu, kad ir gintaro gyvūniniai bei augaliniai intarpai natūraliai mineralizavosi jūros nuosėdų aplinkoje, sudarydami piritą.

3 il.
Organinių medžiagų
mineralizacijos ir geležies(II)
sulfato hidrato susidarymo
iš piritu schema



5
Nigel L., *Pyrite Decay: cause and effect, prevention and cure*, NatSCA News, 2011, Issue, 21, p. 35-43.



4 il.
Gintaro (ApGr-11313;
ED-21228/4; PGm-3346)
paviršiuje susidariusios
baltos spalvos miltelių
sankaupos rodo, kad vyksta
pirito destrukcija

Piritas yra termodinamiškai nestabilus, veikiamas deguonies ir drėgmės jis linkęs oksiduotis. Piritu oksidacija dar vadinama piritu liga arba piritu destrukcija (angl. *pyrite disease*, *pyrite rot*, *pyrite decay*). Tai – sudėtingas, daugiapakopis procesas, kurio mechanizmas dar nėra visiškai išaiškintas, tačiau žinoma, kad galutiniai piritu destrukcijos produktai yra geležies sulfatas ir sieros rūgštis.

Piritu oksidacijos produktus galima atpažinti iš specifinio sieros junginių kvapo ir baltos, geltonos ar pilkos spalvos kristalinių miltelių sankaupų gintaro eksponatų paviršiuje (4 il.).

Drėgnoje aplinkoje, kurios santykinis oro drėgnis RH 60–80 proc., piritas lėtai oksiduoja ir sudaro kristalinį geležies(II) sulfato hidratą, kurio tūris yra net 4 kartus didesnis nei piritu. Maža to, geležies(II) sulfato hidratas sukuria labai rūgščią aplinką, kuri dar labiau greitina piritu oksidaciją; tai – autokatalizės procesas.⁶

Bandydami išsiaiškinti Palangos gintaro muziejaus eksponatų su piritu inkluzais pažeidimų priežastis supratome, kad turime pažvelgti į bent dešimties metų mikroklimato duomenis, fiksuotus muziejuje.

2010–2015 m. Palangos gintaro muziejaus pastatas buvo iš esmės rekonstruojamas: keičiamas stogas, langai, durys, šiltinami pamatai, montuojama nauja oro vėdinimo sistema, naujai pritaikomos ekspozicinės erdvės, įrengta eksponatų saugykla. Dėl finansavimo pertrūkių darbai buvo vykdomi keliais etapais. Tačiau pastato rekonstrukcijos metu muziejaus darbas nenutrūko, nei eksponatai, nei darbuotojai nebuvo išskeldinti. Anaiptol, ne kartą buvo keičiama nuolatinė ekspozicija, priimami lankytojai ir ekskursijos, muziejiniškai dirbo įprastus darbus, ne kartą eksponatus pernešė į vis kitoje vietoje įrengiamą saugyklą.

Iš mikroklimato parametrų matavimų, 2010–2014 m. atliktų Palangos gintaro muziejuje, akivaizdu, kad patalpų santykinis oro drėgnis smarkiai svyravo, RH vertės kito 40–60 proc. intervale. Gretindami šiuos duomenis su gintaro mineralinių inkluzų tyrimų rezultatais padarėme išvadą, kad gintaro eksponatų gedimo priežastis – drėgna aplinka: vykstant piritu oksidacijai ima formuotis didelio tūrio baltos spalvos geležies sulfato hidratas, kurio kristalai auga, plečiasi užimdami daug didesnę tūrį nei piritas ir išsprogdina gintarą; gintaras ima skilinėti ir trupėti.

6
Nigel L., *op. cit.*; Newmen A., „Pyrite oxidation and Museum collections: A review of theory and conservation treatments“, *The Geological Curator*, 1998, nr. 6 (10), p. 363–371.

7

Verveniotou E., *Pyrite-Related Bibliography*, ICOM-CC, 2013.

8

Nigel L., *op. cit.*; Newmen A., *op. cit.*; Verveniotou E., *op. cit.*; Fellowes D., Hagan P., „Pyrite oxidation: the conservation of historic shipwrecks and geological and palaeontological specimens”, *Studies in Conservation*, 2003, nr. 48 (supplement-1), p. 26–38; Becherini F., Del Favero L., Fornasiero M. et al., „Pyrite Decay of Large Fossils: The Case Study of the Hall of Palms in Padova, Italy”, *Minerals*, 2018, nr. 8 (40), https://www.researchgate.net/publication/322707773_Pyrite_Decay_of_Large_Fossils_The_Case_Study_of_the_Hall_of_Palms_in_Padova_Italy; Shinya A., Bergwall L., „Pyrite Oxidation: Review and Prevention Practices”, *Preprints of the 67th annual meeting Society of Vertebrate Paleontology*, Austin, 2007; Yingchun L. L., Adriana R., „Conservation of amber at the Metropolitan Museum of Art”, New York, USA: Regalrez 1126 as a consolidant and adhesive for amber and copal, *Studies in Conservation*, 2014, vol. 59, nr. S1, p. S100–S103; Tetreault J., „Guidelines for selecting Materials for Exhibit, Storage and Transportation”, <https://formacomp.files.wordpress.com/2010/02/guidelines-for-selecting-materials.pdf>; „Control of Damage to Museum Objects by Optical Radiation”, *International Commission of Illumination*, Technical Report, 2004 CIE 157: 2004.

9

„The Museum Handbook”, Part I: „Museum Collections”, 2016, p. 4:24, <https://www.nps.gov/museum/publications/mhi/mhi.pdf>.

10

„European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment Project”, <https://data.jrc.ec.europa.eu/collection/airmex> [žiūrėta 2022 01 20].

11

Doyle A. M., „A Large Scale ‘Microclimate’ Enclosure for Pyritic Specimens”, *The Geological Curator*, 2003, vol. 7, nr. 9, p. 329–336.

Paleontologiniai, įvairios kilmės fosilijų, ir geologiniai, uolienų ir mineralų, rinkiniai yra neįkainojama mokslinė medžiaga, leidžianti studijuoti ir atskleisti Žemės gyvybės istoriją. Peržvelgę 2013 m. išleistą Tarptautinės muziejų tarybos konservavimo komiteto (ICOM-CC) bibliografijos sąrašą, kuris apima 1933–2009 m. straipsnius apie piritą, supratome, kad šios medžiagos degradacija yra viena iš svarbiausių problemų, su kuria susiduria saugantieji paleontologinius ir geologinius rinkinius.⁷ Palangos gintaro muziejaus gintaro eksponatų irimo problema – ne išimtis.

Spręsdami problemą, ieškojome optimalių atsakymų. Pirmiausia kėlėme klausimą, ar pašalinti gintare įsiterpusį yrantį piritą? Vis dėlto, įvertindami piritą, kaip mokslinės medžiagos, svarbą priėjome prie išvados, kad piritą ir jo degradacijos produktų šalinti negalima. Buvo būtina sukurti tokią konservavimo metodiką, kuri eliminuotų piritą skilimą katalizuojančius veiksnius, neutralizuotų autokatalizę skatinančius piritą oksidacijos produktus, paverstų juos tirpiaisiais junginiais. Metodikos idėja kilo restauravimo technologijų ekspertei Janinai Lukšėnienei, nuosekliausiai nagrinėjusiai užsienio šalių patirtį, kaip suvaldyti iš dalies mineralizuotų paleontologijos eksponatų aktyvų degradacijos procesą.⁸

Laboratorinius eksperimentus atlikome su nedidelėmis gintaro atplaišėlėmis, turinčiomis piritą; kaip konservantą pasirinkome etanolamino tioglikolatą (ETG), ištirpintą etanolyje. ETG efektyviai neutralizuoja sieros rūgštį ir sudaro tirpius kompleksinius junginius su geležies druskomis. Antruoju etapu jau neutralizuoti piritą skilimo produktai buvo įgirdyti hidrintų stireno oligomerų „Regalrez[®]1094“ tirpalu vaitspirite ir taip izoliuoti nuo drėgmės ir deguonies. Tolimesnis žingsnis – gintaro konsolidavimas terpentininio damaros tirpalu. Tai daug metų P. Gudyno restauravimo centre naudojamas konservavimo procesas, kuriuo patikimai sutvirtinami pažeisti archeologiniai gintaro dirbiniai. Paskutinis etapas: suklijuojami suskilę gintaro gabalai ir atskilę fragmentai. Priklausomai nuo fragmentų dydžio, tinkamos tokios medžiagos: didesnėms nuoskiloms suklijuoti naudojamas akrilato kopolimeras „Paraloid B72“, mažesniems fragmentams pakanka

koncentruoto terpentininio damaros tirpalo. Nedideli įtrūkimai užpildomi gintaro dulkių ir damaros tirpalo mišiniu. Galiausiai gintaro gabalų, dirbinių ir inkluzų paviršius padengiamas plonu mikrokristaliniu vašku „Cosmoloid H80“ sluoksniu ir švelniu audiniu nupoliruojamas.

ILGALAIKIS PROBLEMOS SPRENDIMAS – PREVENČINIS KONSERVAVIMAS

Optimalios gintaro saugojimo ir eksponavimo sąlygos – pastovi temperatūra $T = 18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ir santykinis oro drėgnis $RH = 40 \pm 5 \text{ proc.}$, neryški, daugiausia 100 liuksų, šviesa be ultravioletinės spinduliuotės.⁹ Šių sąlygų būtina griežtai laikytis saugant gintarą su piritu intarpais.

Rekomenduojamas saugias normas palai kome oro kondicionieriais, drėkintuvais, modernizuodami langus, vėdinimo sistemas, keisdami senas lempas naujais LED ir kitokiais šviestukais. Tačiau muziejų mikroklimatas yra ne tik temperatūra, oro drėgnis ir apšviestumas, bet ir patalpų oro kokybė; šis veiksnys vis dar nesulaukia deramo dėmesio. Oro teršalai – lakūs ir aktyvūs cheminiai junginiai – į muziejų patalpas patenka iš lauko, jų nemažai išskiria interjerų apdaila, ekspozicijų ir saugyklų įrangai naudojamos medžiagos. 2010 m. atliktas ES mokslininkų tyrimas atskleidė, kad žalingų oro teršalų kiekis patalpose yra dažnai didesnis nei lauke.¹⁰ Atrodo, geriausias sprendimas būtų eksponatus rodyti ir saugoti sandariose vitrinose ir konteineriuose, į kuriuos nepatektų dulkių, suodžių, lakių organinės ir neorganinės kilmės teršalų, kuriuose būtų lengvesnė mikroklimato parametru kontrolė. Vis dėlto būtina nepamiršti, kad agresyvių cheminių junginių išskiria ir senstančios, degraduojančios eksponatų medžiagos. Sandariose vitrinose teršalų koncentracija palengva didėja dėl nuolat vykstančių eksponatų medžiagų savaiminės destrukcijos procesų, o gintaro su piritu intarpais atveju – dėl lakiųjų rūgščių produktų, kurie dar labiau skatina ir greitina gintaro pažeidimus, susidarymo.

Svarstydami, kaip saugoti gintaro eksponatus, atkreipėme dėmesį į adsorbentus, akytas, labai didelio savitojo paviršiaus medžiagas, gebančias sugerti dujų pavidalo teršalus. Muziejų praktikoje jau naudojami drėgmės ir deguonies gėrikliai, pvz., „Art-Sorb[®]“, „Ageless“, „Zeolite“ produktai.¹¹

Vienas iš dabar plačiai įvairiose pramonės ir cheminės sintezės srityse naudojamų adsorbentų yra ceolitas – mineralas, priskiriamas karkasinės sandaros šarminių arba žemės šarminių metalų aliumosilikatų hidratams, kurie tiek formuojasi natūraliai gamtoje, tiek gali būti susintetinti.

Ceolitai pasižymi mikroporinga struktūra, kuri leidžia filtruoti molekules pagal jų dydį. Todėl ceolitai priklauso vadinamajai molekulinio sieto medžiagų grupei. Parinkus tinkamą molekulinio sieto dalelių dydį galima atskirti skirtingo dydžio molekules. Dėl savo savybės adsorbuoti vandenį ir kitas mažos molekulinės masės medžiagas, pavyzdžiui, azoto oksidą (NO_2), sieros dioksidą (SO_2), amoniaką (NH_4OH), sieros sulfidą (H_2S), anglies dvideginį (CO_2), jie gerai tinka naudoti kaip adsorbentai. Svarbu dar ir tai, kad ceolitai pasižymi grįžtamosiomis savybėmis: visus adsorbuotus junginius galima desorbuoti – pašalinti kaitinant, nepažeidžiant ceolito struktūros. Tokių savybių kiti adsorbentai, pvz., aktyvintosios anglis, neturi, dujines medžiagas jos sugeria negrįžtamai chemisorbcijos būdu; chemisorbcijos procesas vyksta akimirksniu, tačiau sugertų medžiagų desorbcija neįmanoma.¹² Taigi lyginant su kitais, ceolitai yra pigūs ir efektyvūs adsorbentai.

Muziejų patalpų ore dažnai aptinkama acto ir skruzdžių rūgščių, formaldehido, tolueno, kitų lakiųjų organinių junginių, išsiskiriančių

iš statybinių ir apdailos medžiagų. Ieškant optimalaus lakiųjų medžiagų adsorbento buvo atlikti eksperimentai su grynąja ir aktyvintąja anglimis, silikageliu, gamtiniu ir sintetiniu ceolitu; pasirinktas įvairių modifikacijų ceolitas su skirtingo dydžio dalelėmis: Z2, dalelių dydis 0,5–1,5 mm; Z6, dalelių dydis 3–1 mm ir kt. Be to, tyrimai atlikti su archyvams skirtu kartonu, kuriame įterpta sintetinio ceolito.¹³ Testo rezultatai parodė, kad geriausia lakiųjų organinių medžiagų adsorbcija pasižymi grynoji ir aktyvintoji anglis. Kitų adsorbentų, pvz., ceolitų, sugerties efektyvumas yra tik vidutinio arba žemo lygio. O įvairių rūšių silikagelis, kuris muziejų vitrinose dažniausiai naudojamas kaip drėgmės pertekliaus gėriklis, turi nedidelę filtravimo gebą. Svarbu pažymėti, kad kai kurie adsorbentai, prisisotinę teršalų, gali imti veikti kaip teršalų emisijos šaltiniai.

Akivaizdu, kad šiandien neturime viena-reikšmio atsakymo, kokios medžiagos galėtų garantuoti gintarui su piritu inkluzais gryną, be cheminių teršalų orą saugyklose ir ekspozicijų vitrinose. Tikriausiai būtų racionalu derinti įvairius adsorbentus. Mūsų pirminiai bandymai įtikinamai rodo, kad ceolitas gana gerai sugeria dujines medžiagas, tačiau patikimai prevencinio konservavimo metodikai sukurti būtinas tolimesnis P. Gudyno restauravimo centro specialistų ir Palangos gintaro muziejaus saugotojų bendradarbiavimas.

12
Schieweck A., „Adsorbent media for the sustainable removal of organic air pollutants from museum display cases“, *Heritage Science*, 2020, nr. 8, p. 12, <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/track/pdf/10.1186/s40494-020-0357-8.pdf>.

13
Doyle A. M., *op. cit.*