

CONSERVACIÓN Y RESTAURACION DE AMMONITES PIRITIZADOS DEL MUSEO GEOMINERO (IGME, MADRID)

Eleuterio Baeza y Silvia Menéndez

Museo Geominero. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), C/. Ríos

Rosas, 23. 28003 Madrid. e.baeza@igme.es; s.menendez@igme.es

INTRODUCCIÓN

La presencia de fósiles piritizados en los Museos de Historia Natural y la problemática y complejidad de su conservación se conoce desde hace décadas. De hecho, se continúan realizando estudios al respecto pero aún se está lejos de una solución definitiva. (Child, 1994; Collins, 1995; Howie, 1992; Rachel, 2002).

La piritita es uno de los sulfuros de hierro (FeS_2) más comunes, y se encuentra presente en rocas y fósiles con edades que varían desde el precámbrico hasta la actualidad y en cualquier tipo de roca (sedimentaria, ígnea o metamórfica), aunque existe otro polimorfo presente en la naturaleza: la marcasita, este es mucho menos frecuente. Además, también se encuentra una mezcla amorfa de piritita y marcasita conocida como melnikovita. Respecto a su inestabilidad en condiciones ambientales, ésta aumenta progresivamente de la piritita a la melnikovita pasando por la marcasita.

Las primeras citas en relación con el carácter inestable de la piritita aparecen ya en “De Lapidibus” (s. III a. C.) y posteriormente, autores clásicos como Aristóteles, Alberto Magno y Agrícola, ya describen algunos procesos de inestabilidad y sus efectos. Dichos efectos son tan frecuentes, que actualmente este tipo de alteraciones se conocen como “mal de la piritita”.

LAS COLECCIONES DEL MUSEO GEOMINERO

Los fondos patrimoniales que posee el Museo Geominero cuentan con una numerosa e importante recopilación de fósiles y de minerales procedentes de todas las Comunidades Autónomas españolas y de algunos célebres yacimientos extranjeros. En total, se incluyen más de 43.600 fósiles y cerca de 11.300 minerales y rocas.

El origen de una buena parte de las colecciones se remonta a mediados del siglo XIX gracias a la creación de la Comisión del Mapa Geológico de España por S. M. la Reina Isabel II. Desde la perspectiva de la tradición histórica en las investigaciones geológicas de España, la importancia que presenta este Museo es incuestionable. La valía patrimonial de sus colecciones también es indiscutible dado el alto valor histórico de los ejemplares que componen sus fondos.

Estas, entre otras razones, le hacen ser uno de los Museos más completos de España en el campo de la Geología. Y un referente a nivel nacional desde el punto de vista histórico, fundamentalmente, así

cómo a nivel internacional por el interés científico que presentan sus colecciones.

La existencia de un patrimonio paleontológico de interés excepcional en el Museo Geominero se conoce sólo desde fecha relativamente reciente. Es a partir de 1990, cuando tiene lugar el inicio de los trabajos para realizar el primer inventario de los fondos del Museo, ajustándose a la Ley 13/85 del Patrimonio Histórico Español. Durante buena parte de su historia, la institución no contó con un libro de registro o inventario de sus fondos o, al menos, no se tiene constancia de que éste haya existido en los últimos cincuenta años por lo que en muchos casos no se conoce la trayectoria de algunas piezas. En otros casos la información adicional (etiquetas, etc.) a la pieza es deficiente o se encuentra en mal estado de conservación.

Los ejemplares fósiles aquí estudiados se encuentran ubicados en las colecciones paleontológicas del museo, algunos se exhiben en la exposición permanente del museo, mientras otros están custodiados en los fondos. En todo caso, todos forman parte de dos de las cuatro colecciones que constituyen el total de la muestra paleontológica del Museo Geominero. Estas son, Colección de Flora e Invertebrados Fósiles Españoles y Colección de Fósiles Extranjeros. Ambas colecciones tienen un marcado significado histórico. En el primero de los casos debido a que aquí se encuentran agrupados entre otros, la mayoría de los ejemplares que se recopilaron desde la creación de la Comisión del Mapa Geológico de España. Y en el otro, la importancia estriba en que la mayoría de los materiales fueron reunidos en la segunda mitad del siglo XIX y primeros años del XX como fruto de los intercambios realizados con otros centros científicos o de carácter museístico no españoles.

ESTABILIDAD DE LOS EJEMPLARES

A pesar del comportamiento inestable de los sulfuros de hierro bajo condiciones ambientales normales, no todos los ejemplares de piritita o fósiles piritizados se comportan de la misma manera. En el caso de piezas formadas por grandes cristales (cubos, octaedros, pentágonos dodecaedros, cristales interpenetrados, etc.) no suele haber problemas de estabilidad. Pero las piezas sí suelen degradarse con facilidad cuando están constituidas por agregados microcristalinos que forman habitualmente nódulos o bien cuando el sulfuro se encuentra interstratificado con otros minerales.

La estabilidad de las piezas está, por tanto, directamente relacionada con el tamaño de grano, la textura o con la presencia de otros minerales inestables o higroscópicos coexistiendo en la misma pieza.

En cuanto a los mecanismos de alteración conocidos, la presencia de polvo o contaminantes ambientales, así como valores de humedad relativa (HR) altos (más del 60 %), desencadenan o aceleran notablemente el proceso de alteración. Los mecanismos de alteración son complejos y se basan en la presencia de oxígeno atmosférico y agua.

Los mecanismos son fundamentalmente de dos tipos:

- Electroquímicos, con la alteración de sulfuros a sulfatos mediante la reducción del oxígeno atmosférico, del vapor de agua y la liberación de metal reducido.
- Reacciones en superficie provocadas por la absorción de aire con oxígeno y agua y la generación de sulfatos y en casos extremos de ácido sulfúrico.

METODOLOGÍA DE INTERVENCIÓN

Resulta importante documentar y caracterizar bien cada ejemplar fósil: su estado de conservación, composición mineralógica, tamaño de grano, procedencia geográfica y geocronológica, datos del yacimiento, así cómo la historia de la pieza (fecha de recolección, condiciones ambientales, posibles tratamientos, documentación fotográfica, etc.) y en general, todos aquellos datos que nos sirvan para inferir su comportamiento futuro en relación con la estabilidad mineral.

Desde un punto de vista práctico, se debe diferenciar entre los fósiles en buen estado, en los que no se aprecia deterioro o es poco significativo y aquellos otros en los que la alteración es importante, ya que la metodología correcta será la de intervenir lo menos posible. Vamos, por tanto, a priorizar la conservación preventiva.

En el caso de una muestra piritizada donde no se aprecie alteración, aunque existan precedentes de la misma en otros ejemplares del mismo yacimiento, se llevarán a cabo tratamientos de conservación preventiva, especialmente el control de la HR y en ningún caso se aplicará tratamiento directo alguno. Si, por el contrario, las alteraciones son significativas se llevarán a cabo las intervenciones de restauración necesarias para estabilizar la pieza y devolver la unidad potencial a la misma si esta se hubiera perdido.

Como hemos visto, el tamaño de grano mineral, la textura y la presencia de otros minerales en la composición total serán determinantes a la hora de conservar el ejemplar, aunque el parámetro decisivo será la HR. Las piezas de composición microcristalina suelen alterarse para valores entre 30 y 60 % de HR. Por tanto se intentará mantener las piezas en torno al 30 % de HR. Con valores superiores al 60 % de HR se entiende que existe riesgo grave de deterioro. Por esto, en ningún caso, incluso con piezas aparentemente estables, se debe permitir que se sobrepase ese valor.

Es obvia también la importancia que presentan los métodos de almacenamiento que se utilicen. Pueden ser dinámicos, con eliminación de polvo, contaminantes ambientales y control de temperatura periódicos; o estáticos, consistentes en mantener las piezas en vitrinas lo más estancas posibles y controlar la HR con sustancias tampón como gel de sílice.

En cuanto a los métodos de intervención existe bastante información que se relaciona a continuación, de forma resumida:

- En los años 20 y 30 del siglo XX se eliminan los productos de oxidación y se aíslan los ejemplares con lacas y resinas (Radley y Bannister). Este método ralentiza el deterioro, pero no supone una

barrera efectiva sobre el proceso de alteración ni evita la modificación de los factores ambientales.

- En los años 60 se atribuye el proceso de deterioro a bacterias (*thiobacteria* sp.) y se tratan los ejemplares con bactericidas. Así como en los yacimientos había podido documentarse la acción de las bacterias, en los museos no pudo demostrarse. A pesar de ello se llevaron a cabo los tratamientos y se confió plenamente en la acción de los bactericidas, dejando totalmente de lado los factores ambientales dando como resultados finales el menoscabo y la pérdida de ejemplares de muchas colecciones.

- Durante los años 70 y 80 se valora especialmente un ambiente de conservación adecuado, con valores de HR bajos y temperaturas moderadas, teniéndose en cuenta además la problemática específica de los ejemplares según su lugar de procedencia. Así se consigue minimizar en gran medida los procesos de deterioro, aunque no sea un tratamiento eficaz sobre los ejemplares en mal estado.

Se han llevado a cabo numerosos tratamientos químicos con diversos productos, que no han dado buenos resultados a la hora de evitar las alteraciones. Los productos químicos utilizados son compuestos como el acetato de polivinilo, Butvar, resina epoxídica, metacrilato de butilo, ácido clorhídrico, inhibidores de corrosión en fase de vapor, bicarbonato sódico, etc. De todos estos tratamientos, son especialmente contraproducentes los que se realizan en medios acuosos, incluyendo tratamientos con ácidos y álcalis ya que se acelerarían enormemente los procesos de alteración. Sí es acertado, por el contrario, la limpieza en seco o mediante disolventes orgánicos como acetona o isopropanol, aunque su efectividad sea limitada, siempre que el estado de conservación no esté cercano al colapso.

Aunque aún no hay un método químico conocido, capaz de evitar la alteración de los ejemplares piritizados, sí puede ralentizarse el proceso. El tratamiento consiste básicamente en la eliminación y neutralización de los productos de alteración mediante dos tratamientos básicos:

- El tratamiento con Tioglicolato de etanolamina (Doyle 1984).
- La neutralización mediante vapores básicos de hidróxido de amonio y otros compuestos amoniacales (Waller 1987).

Por otra parte, la metodología de actuación con respecto a las reintegraciones se resume en el hecho de que únicamente se llevarán a cabo en casos muy concretos o de especial atención. Entre estos se halla el caso en el cuál el estado de deterioro de la pieza sea tal que no se distinga, o sea difícil de discernir la morfología o estructura original del fósil. Otro caso totalmente justificado para emprender la reintegración de una pieza será cuando la alteración pueda implicar un riesgo para mantener la morfología de ésta. En cualquier caso se utilizarán materiales inertes y protegidos por una resina, con un tono de color neutro para evitar confusiones.

En cuanto a las adhesiones, no suelen ser efectivas a menos que el proceso de alteración se detenga previamente, y menos aún si los adhesivos utilizados tienen un alto poder de merma durante el curado, como el nitrato de celulosa o se ven afectados por los productos de alteración generados en la muestra. Por tanto, entre otras, es preferible la consolidación por goteo o pincelado utilizando una resina estable e impermeable, así como un disolvente poco volátil y de baja tensión superficial.

Una solución alternativa para evitar perder ejemplares muy valiosos desde el punto de vista científico (por ejemplo holotipos), histórico o ambos, es la realización de un molde y su vaciado correspondiente en un material estable.

Ya que ningún compuesto utilizado en restauración puede garantizar la impermeabilidad al oxígeno atmosférico y al vapor de agua, es preferible utilizar Bedacril como capa barrera, siendo aún más recomendable el empleo de Parylene. El uso de dos productos combinados de distinta naturaleza es todavía más efectivo, pudiendo utilizarse de forma consecutiva, siempre que la pieza se encuentre relativamente estable.

En el caso de materiales muy deleznable no deberían tratarse por inmersión y menos aún aplicar vacío.

RESULTADOS ANALÍTICOS OBTENIDOS EN LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Para la caracterización de la alteración que afecta a los fósiles constituidos por sulfuros o con posibilidad de contener minerales inestables, formados por compuestos de hierro, hemos utilizado la técnica analítica de difracción de rayos X (DRX) por el método del polvo cristalino. El análisis ha sido medido en equipo X PERT PRO de PANALYTICAL. Tubo de cobre (40 Kv, 40 mA), monocromador de grafito, rendija automática y utilización del detector XCELERATOR (PTE-RX-004). Se ha utilizado el software High Score de Panalytical y la Base de datos ICDD. Esta técnica permite la toma de cantidades mínimas de muestra (análisis microdestrutivo), aunque en este caso y debido a la poca cantidad disponible se ha realizado microdifracción sobre portamuestras de silicio. Esto se ha llevado a cabo en los Laboratorios del IGME en Tres Cantos (Madrid).

Se han analizado los productos de alteración generados durante la conservación de los ejemplares en el museo, aunque en el resultado de los análisis se refleja una cierta contaminación de minerales formados originalmente en el yacimiento, como pirita, goethita, barita y rectorita. En general, los resultados analíticos muestran la presencia de sulfatos de hierro con diferentes grados de hidratación (Ver tabla 1).

Muestra	Mineral principal	Minerales secundarios	Minerales accesorios y trazas
719X	Ferricopiapita ($\text{Fe}^{2+}/3\text{Fe}^{4+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$)	Szomolnokita ($\text{Fe}^{2+} \text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$), Amarantita ($\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Pirita (FeS_2)	
2444C	Barita (BaSO_4)	Pirita (FeS_2), Rectorita ($(\text{Na,Ca})\text{Al}_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$)	
2151C	Pirita (FeS_2)		Szomolnokita, Rectorita
3017C	Calcita (CaCO_3)	Goethita, ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), Pirita (FeS_2)	

Tabla 1. Datos del análisis de los productos de alteración de las muestras más representativas.

Los compuestos más inestables (sulfatos hidratados) han aparecido en una muestra histórica (719X), que pertenece a la colección de Fósiles Extranjeros. Está fuertemente deformada y fracturada, con ampollas superficiales y gran cantidad de eflorescencias. Presenta una composición mayoritaria de ferricopiapita (masas anaranjadas) y secundaria de amarantina, y (agregados radiales) szomolnokita. A pesar de no existir documentación asociada a la pieza, es evidente que estos minerales se han formado en el ambiente del Museo ya que de lo contrario, y con el estado actual, la pieza no hubiese sido incorporada a una colección. (Figuras 1 y 2).

La variabilidad mineralógica que presentan originalmente las muestras analizadas da lugar a unas respuestas físisco-químicas frente a la alteración muy distintas, ya que el comportamiento frente a ésta, no será igual en el caso de que el fósil esté constituido por un mineral que por otro. Además, la mayoría de ellos presentan diferente composición mineralógica para un mismo ejemplar, por tanto, existirá un comportamiento diferencial respecto a la alteración dentro del seno del mismo. Véase el caso del ejemplar 2444C constituido originalmente por barita y rectorita. (Figura 3).

Por otro lado, en las muestras aparentemente estables, constituidas principalmente por calcita, la presencia de pequeños cristales regulares de pirita, diseminados en la masa, ha sido suficiente para fragmentar y llevar a un estado muy avanzado de destrucción el fósil sin necesidad de que se formen sulfatos hidratados (3017C). (Figura 4).

En las alteraciones más graves se ha observado la presencia de minerales de la arcilla con propiedades expansivas (rectorita), generalmente asociados a sulfatos. Estos aumentan su volumen al crecer, pero las arcillas expansivas se expanden cuando incorporan agua, que puede ser mucho después de haberse formado el fósil, ya sea en el yacimiento o en el museo. Esto se observa en el ejemplar (2151C) (Figura 5).

CONCLUSIONES

En la mayoría de los ejemplares estudiados el grado de alteración es mínimo por lo que no se considera necesario llevar a cabo intervenciones de restauración, ya que el proceso de alteración es moderado. Por el contrario sí es imprescindible seguir manteniendo unas condiciones de baja HR, evitando en todo caso variaciones bruscas por lo que se desaconseja su salida de vitrina (prestamos, exposiciones itinerantes, etc.).

En algunos casos además es necesario mantener las medias anuales de HR más bajas, en torno al 30 %.

En los casos más graves (sobre todo el ejemplar 719X) el tratamiento ha consistido en aislar la pieza y aplicar un cepillado superficial en seco y consolidarla en un ambiente confinado (carcasa temporal) con una resina estable y un disolvente poco volátil (por ejemplo Sinocril en xileno) pero sin efectuar vacío, ya que el alto grado de fracturación y la presencia de arcillas expansivas podría haber conducido a la fragmentación de algunas piezas durante el tratamiento (por ejemplo 2151 C).

Sería necesario conocer los campos de estabilidad en función de parámetros como la temperatura y la HR, de algunos de los compuestos hidratados que forman parte de nuestros ejemplares, pero no siempre están estudiados, (ni siquiera de forma experimental) para que en ese caso nos pudieran proporcionar las condiciones ambientales adecuadas.

La frecuencia de observaciones de estas piezas ha de programarse con un intervalo corto de tiempo. En todos los casos será necesario un seguimiento periódico y frecuente de las piezas piritizadas, dependiendo de su estado de conservación.

BIBLIOGRAFÍA

CHILD, R. (1994). Conservation of geological collections. Archetype Publications. Londres. 65 págs.

COLLINS, C. (1995). The care and conservation of palaeontological material. Butterworth-Heinemann. Oxford. 139 págs.

HOWIE, F. M. (1993). The care and conservation of geologically material. Minerals, rocks, meteorite and lunar finds. Butterworth-Heinemann. Oxford. 138 págs.

RACHEL (2002). Museum conservation of pyrite. Tesis Doctoral. University of Technology Sydney (Australia).

THOMSON, G. (1996) The Museum Environment. Butterworth & Co.

WALLER R.R. (1987) An experimental ammonia gas threatment metod for oxidized pyrite mineral specimen.Triennial Report ICOM.Comittee for Conservation, 625-30

PIES DE FOTOS

Figura 1.

719X *Maltoniceras* sp. Oxford Clay. Gran Bretaña.

Vista general de un ejemplar procedente de la formación Oxford Clay con presencia de sulfuros y varios sulfatos en distintos grados de hidratación.

Figura 2.

719X *Maltoniceras* sp. Oxford Clay. Gran Bretaña.

Detalle del ejemplar donde se observan cristales agregados radiales del sulfato de hierro amarantita.

Figura 3.

2444C *Uhligella balmeria*. Ricote, Murcia, (España).

Fracturación con pérdida superficial de la capa exterior de goethita, mostrando el núcleo de pirita criptocristalina y sulfuros alrededor.

Figura 4.

3017C *Colchidites* cf. *sarasini*. Caravaca, Murcia (España).

Detalle de los pequeños cristales de pirita alterados, en el interior de la masa de calcita que constituye el fósil.

Figura 5.

2151C *Hypophylloceras subalpinum*. Santa Eulalia, Mallorca, Baleares (España).

Detalle del pequeño tamaño y heterogeneidad en las formas cristalinas de pirita, con szomolnokita y rectorita.