



Caracterización electroquímica del proceso de degradación de materiales piritosos en colecciones geológicas y paleontológicas: propuestas de tratamiento y conservación

Teresa SÁEZ-MÁÑEZ^{1*}, Antonio DOMÉNECH-CARBÓ², Anna GARCÍA-FORNER¹ & Carlos MARTÍNEZ-PÉREZ^{3,4*}

¹ Museu de la Universitat de València d'Història Natural. C/Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, España; tesama@alumni.uv.es, anna.garcia@uv.es

² Departamento de Química Analítica. C/ Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, España; Antonio.domenech@uv.es

³ Institut Cavanilles de Biodiversitat i Biologia Evolutiva. C/ Catedrático José Beltrán Martínez 2, 46980 Paterna, Valencia, España; Carlos.Martinez-Perez@uv.es

⁴ School of Earth sciences, University of Bristol, Life Sciences Building, 24 Tyndall Avenue, Bristol, BS8 1TQ, United Kingdom

* Corresponding authors

Sáez-Máñez, T., Doménech-Carbó, A., García-Forner, A. & Martínez-Pérez, C. 2020. Caracterización electroquímica del proceso de degradación de materiales piritosos en colecciones geológicas y paleontológicas: propuestas de tratamiento y conservación. [Electrochemical characterization of the pyrite material degradation process in geological and palaeontological collections: curational and treatment approaches]. *Spanish Journal of Palaeontology*, 35 (1), 77-88.

Manuscript received 25 May 2019

Manuscript accepted 10 January 2020

<https://doi.org/10.7203/sjp.35.1.17184>

© Sociedad Española de Paleontología ISSN 2255-0550

ABSTRACT

This work analyses the conservation and treatment problems of pyrite crystals and pyritised fossils specimens hosted at museums, highlighting the main factors that affect the preservation of this kind of materials. A practical intervention has been applied to geological and palaeontological pyrite specimens, after an electrochemical study to characterise the oxidation reaction that produces the degradation of the specimen to identify their decay stage. The electrochemical analysis has allowed the identification of three different stages (produced during their storage) featured by the presence and abundance of different reaction products. In addition, the identification of those oxidation stages has allowed the determination of the appropriate conservation treatment and its application to the studied specimens.

Keywords: museistic curation, fossil, pyrite, electrochemistry, decay.

RESUMEN

Este trabajo analiza los problemas de conservación y tratamiento de ejemplares paleontológicos y geológicos en los museos centrándonos en ejemplares piritizados, destacando los principales factores que afectan la preservación de este tipo de colecciones. Se ha realizado una intervención en ejemplares paleontológicos y geológicos en la cual han sido tratados para su adecuada conservación. Para caracterizar el proceso de degradación se ha realizado un estudio electroquímico sobre diversos ejemplares conservados en pirita y, de este modo, poder identificar estadios de la degradación presente de los ejemplares (producida en el curso del almacenamiento y conservación). La identificación de estos estados ha permitido determinar y aplicar el tratamiento de neutralización apropiado para la conservación preventiva de este tipo de colecciones.

Palabras clave: conservación museística, fósil, pirita, electroquímica, degradación.

1. INTRODUCCIÓN

Los museos, entendidos como entidades al servicio de la sociedad, son instituciones encargadas de preservar nuestro patrimonio histórico y natural, impulsadas en parte por la propia necesidad inherente del ser humano de saber y adquirir conocimiento. En este sentido, las colecciones de los museos de historia natural son fuentes esenciales de conocimiento científico, histórico, sociológico y patrimonial (Allmon, 2005). Es por eso que este tipo de colecciones se encuentran entre las mayores y más valiosas fuentes de información del mundo (Thomson, 2002). No obstante, en ocasiones son minusvaloradas, no reciben los fondos suficientes para su mantenimiento, y aparecen descritas como amenazadas, en peligro o en riesgo de degradación y desaparición (Dalton, 2003).

Atendiendo especialmente a las colecciones paleontológicas, éstas están constituidas mayoritariamente por ejemplares fósiles o fragmentos de los mismos, así como por replicas, moldes o documentación asociada. Sin embargo, la diversidad (entendida como presencia y cantidad de unos u otros grupos) y naturaleza de éstas colecciones paleontológicas, puede estar fuertemente influenciada por factores tales como la propia historia de la institución, la función científica desarrollada por cada centro, o por el propio estado de conservación de sus colecciones (Sanchíz, 1994). En este sentido, uno de los problemas más comunes y difundidos que afectan a las colecciones paleontológicas es el relacionado con ejemplares que presentan piritita como parte de su composición mineral, donde la degradación de este mineral de hierro puede acabar con la destrucción completa de los ejemplares y, por tanto, con una pérdida total de información (Braga *et al.*, 1982; Fellowes & Hagan, 2003; Caracanhas-Cavallari *et al.*, 2014; entre otras). Por lo tanto, conocer el estado de alteración de este mineral en los fósiles y poder aplicar medidas preventivas adecuadas, se plantean como aspectos importantes para poder actuar de forma eficiente para la conservación de este tipo de ejemplares.

Atendiendo a este problema, en el presente trabajo se ha realizado un estudio de caracterización y conservación de muestras de piritita y fósiles piritizados depositados en los fondos del Museo de la Universitat de València de Historia Natural mediante la aplicación de métodos electroquímicos para conocer el estado de alteración de la piritita, y de ese modo proponer tratamientos adecuados para las diferentes muestras.

2. ANTECEDENTES SOBRE LOS PROBLEMAS DE CONSERVACIÓN EN COLECCIONES PALEONTOLÓGICAS

Para avanzar en la conservación de los ejemplares paleontológicos es imprescindible conocer los materiales

que componen las colecciones, los agentes o factores de deterioro a los que son susceptibles, y analizar las posibles acciones a realizar a modo de conservación preventiva. Ya sea por el interés científico de las piezas, o por su valor económico, estas actuaciones preventivas suponen un menor costo que su reparación (si es posible), una vez comenzado el proceso de degradación. No obstante, es importante destacar que la conservación paleontológica no depende únicamente de los tratamientos a aplicar a los ejemplares, sino también de su naturaleza, de su mantenimiento, y de unas condiciones de almacenaje adecuadas para cada tipo de material.

Clásicamente, los factores que influyen en una colección paleontológica pueden dividirse en: (1) Factores Físicos (almacenaje y contenedores, vibraciones, barnices y adhesivos, eflorescencias salinas y recristalizaciones); (2) Factores Químicos (deterioro o enfermedad de Byne que afecta a materiales que presentan cobre, pH); (3) Factores Ambientales (humedad, temperatura, iluminación, concentración de oxígeno, contaminantes atmosféricos, gases y polvo); y (4) Factores Biológicos (agentes biológicos como hongos, mohos, líquenes o bacterias). En nuestro caso particular, además de algunos de los factores anteriormente comentados, debido a la naturaleza de los ejemplares, existen una serie de factores intrínsecos como son la asociación mineral presente, textura y composición de los constituyentes de la misma que pueden afectar de forma diferencial a su degradación. Es importante destacar que la degradación de los ejemplares con piritita de las colecciones de los museos es uno de los problemas que más daños causan y al que los conservadores paleontológicos y geológicos tienen que hacer frente con mayor asiduidad (Howie, 1977, 1979, 1992). Por lo tanto, conocer el estado de conservación, y/o el estado de degradación en el que se encuentran los ejemplares piritizados en las colecciones, es de vital importancia para proponer actuaciones preventivas eficaces y evitar la pérdida patrimonial que la destrucción de estos ejemplares puede suponer.

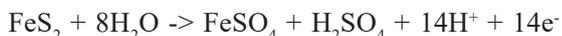
3. CASO DE ESTUDIO: LA DEGRADACIÓN DE LA PIRITA

Uno de los minerales más comunes de las colecciones geológicas, y que aparece con frecuencia en algunos grupos fósiles, es la piritita, o disulfuro de hierro (II) (FeS_2), siendo también uno de los minerales más abundantes del planeta dentro de su grupo (Birker & Kaylor, 1986; Howie, 1977, 1992; Waller, 1989; Newman, 1998; Fellowes & Hagan, 2003; Evangelou & Zhang, 1995; Larkin, 2011, Osborne *et al.*, 2012). En su estado natural, la piritita es un mineral de un color amarillo metálico pálido. Sus cristales presentan, frecuentemente, polimorfia, siendo

las morfologías más comunes la morfología cúbica, la piritohédrica, la octahédrica y combinaciones de estas y otras formas (Anthony *et al.*, 1990; Valentine-Baars, 2011), generalmente bien formados y fáciles de identificar, con tamaños que oscilan desde formas microcristalinas a tamaños decimétricos. Cuando los ejemplares fósiles se preservan en este mineral, lo más frecuente es encontrarlo en forma de granos finos o microcristales.

La composición química de la pirita, con los átomos de hierro y sulfuro formando disulfuros con dobles enlaces covalentes, hace que este mineral sea altamente susceptible a la degradación por oxidación (Howie, 1986, 1992; Waller, 1989; Fellowes & Hagan, 2003). Aunque este problema se conoce desde que comenzó el estudio de ejemplares de colecciones minerales (Bannister, 1933; Jerz & Rimstidt, 2004; Baeza & Menéndez, 2005; Valentine-Baars, 2011), la degradación no fue considerada como un proceso de oxidación hasta 1819 (Fellowes & Hagan, 2003), siendo este problema un tema central para muchos autores desde principios del siglo XX, y especialmente desde finales de los años 1960 (Fellowes & Hagan, 2003).

El término incorrecto de “enfermedad de la pirita” (no se trata de una enfermedad causada por bacterias u hongos; aunque su degradación puede producirse por bacterias como el *Thiobacillus ferrooxidans* a altos valores de HR >95%), utilizado para designar la degradación de este mineral durante el siglo XX (Hodgkinson & Martin, 2004), se trata de un proceso de naturaleza electroquímica (Larkin, 2011), siendo por lo tanto más correcto el uso de “oxidación de la pirita” o “degradación de la pirita” (Caracanhas-Cavalari *et al.*, 2014). En el mecanismo electroquímico, la oxidación se considera como una reacción catódica que se produce en determinadas zonas de la superficie del mineral y que va acompañada, en zonas próximas, de la reducción del oxígeno mediante la transferencia de 4 electrones (Lowson, 1982; Howie, 1986; Bang, 1994; Fellowes & Hagan, 2003). Según Waller (1987), la semirreacción de oxidación global puede representarse mediante:



Los sulfatos de hierro y el ácido sulfúrico formalmente resultantes de la reacción son productos higroscópicos, capaces de absorber agua de la humedad atmosférica. El sulfato de hierro forma parte de las eflorescencias superficiales y su concentración depende de los niveles de humedad relativa (HR) del medio, por lo que la presencia de ambos productos facilita a su vez, que se produzca en el futuro de nuevo la reacción (Newman, 1998).

Es importante destacar que, aunque es un problema bien conocido para la conservación de las colecciones, todavía no se ha encontrado una solución definitiva (Howie, 1992; Child, 1994; Collins, 1995; Rachel, 2002; Baeza & Menéndez, 2005).

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. Procedencias del material de estudio

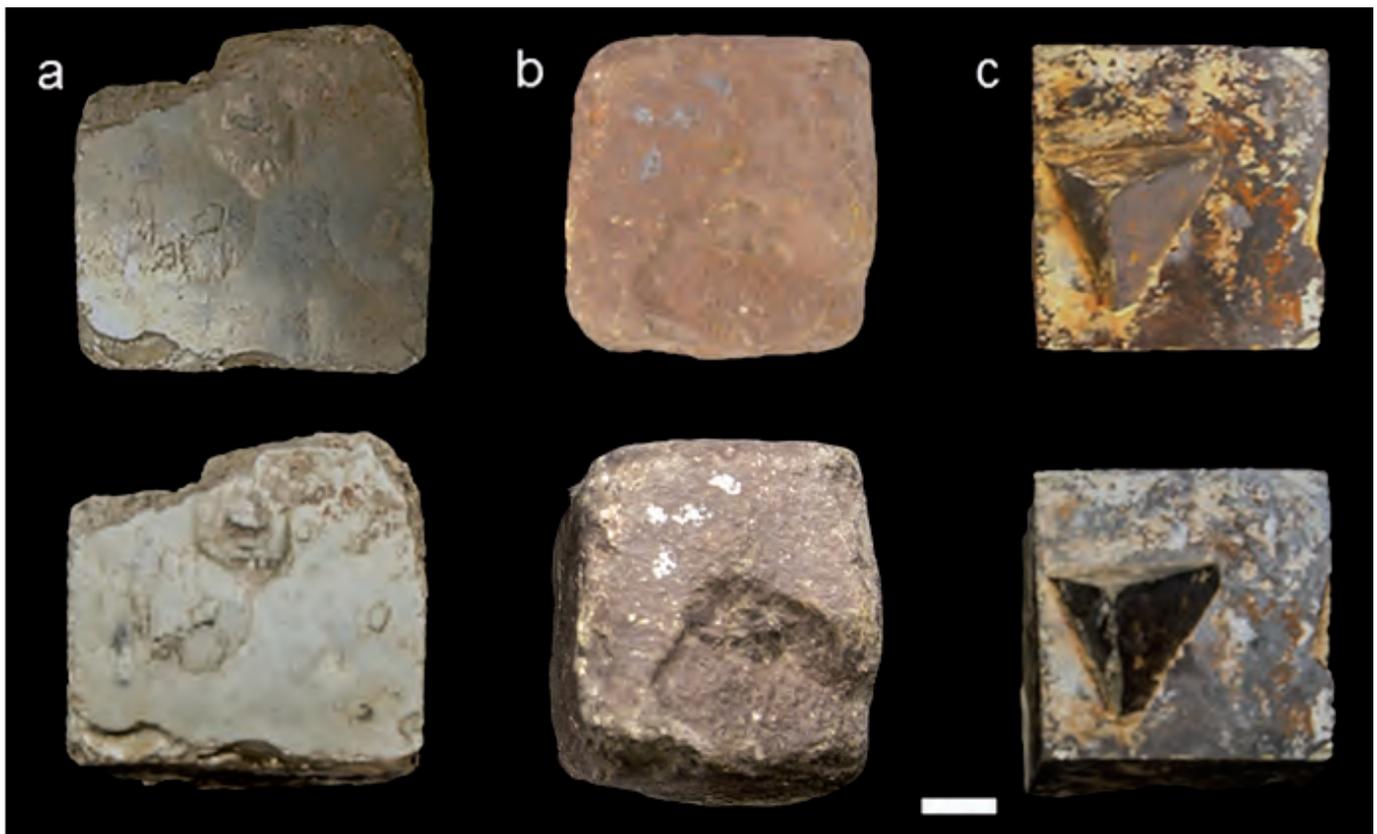
Para conocer el estado de los ejemplares de pirita ante su posible degradación, se han realizado una serie de experimentos con ejemplares de cristales macroscópicos de pirita y fósiles piritizados presentes en los fondos del Museo de la Universitat de València de Historia Natural. Los ejemplares provienen de antiguas colecciones sin registro, depositadas en cajas de almacenaje que no estaban sometidas a un control de las condiciones ambientales. Su estado alterado se observó durante un traslado de ejemplares. Esta falta de datos no permite analizar las condiciones iniciales de conservación ni los procesos que han dado lugar a la degradación de los ejemplares. Ambas colecciones presentan ejemplares en diferentes estados de degradación, tanto los cristales minerales como los ejemplares paleontológicos (ammonites).

Los ejemplares de cristales de pirita utilizados provienen de la Cuenca de Cameros, en la Cordillera Ibérica. Su principal característica es la perfección, alta calidad de los cristales y las múltiples morfologías que pueden presentar (Alonso-Azcarate *et al.*, 1995). Además, también son altamente conocidos por la espectacularidad de su tamaño (1-25 cm) (Font-Altaba, 1963). Los ejemplares utilizados han sido recolectados en arcillas del Cretácico inferior en el término de la localidad de Valdenegrillos (Alonso-Azcarate *et al.*, 1995, 1999, 2001, 2002). Estos ejemplares son cubos de caras lisas, de apariencia pura, pero que en ocasiones pueden presentar inclusiones como filosilicatos (illita y clorita) y cristales tabulares de cloritoide (Alonso-Azcarate *et al.*, 2002), ocasionalmente también puede aparecer calcopirita, esfalerita y óxidos de hierro. Entre los ejemplares de este estudio, se han seleccionado varios ejemplares en diferentes Estadios de Degradación de la Pirita (EDP), establecidos mediante diagnóstico visual (Tabla 1), presentado diferentes colores, brillos y texturas (rugosidades) (Fig. 1), para poder caracterizar cada uno de los estados sucesivos de degradación por los que pasa el mineral. El estudio se ha realizado sobre los ejemplares al presentar una estructura cristalina cúbica regular y homogénea. Este tipo de estructura está considerada altamente estable ante el proceso de degradación permitiéndonos, por tanto, caracterizar el proceso de degradación, eliminando otros factores como la textura (tamaños de cristal, distribución de tamaños, forma, orientaciones), composición, y minerales asociados presentes que pueden afectar a la reacción de oxidación y dificultar el análisis electroquímico para determinar la existencia de diferencias observables.

Por otro lado, se han seleccionado ejemplares piritizados de ammonites pertenecientes a la localidad de Cabra de Santo Cristo (Jaén) de edad Valanginiense (Cretácico inferior) (Braga *et al.*, 1982). Los restos fósiles analizados

Tabla 1. Listado de ejemplares de Pirita mineral analizados en el presente trabajo.

SIGLA (MGM)	Descripción visual del ejemplar	EDP-diagnosís visual
MGM-3192	Brillo platino-dorado. Superficie lisa. Marcas rojizas en superficie de 1-2 mm de diámetro.	EDP1
MGM-3191	Sin brillo. Superficie rugosa. Color rojo ladrillo y pequeñas áreas de menos de 1 mm de diámetro con coloración dorada (ventanas a un interior fresco no degradado).	EDP2
MGM-3195	Sin brillo. Superficie lisa. Color negro con eflorescencias blancas y amarillo-anaranjadas en la superficie de 2-5 mm de diámetro.	EDP3

**Figura 1.** Piritas minerales en estado original (arriba) y tras el tratamiento de neutralización (abajo) con vapor de amonio, así como sus Estados de Degradación de la Pirita (EDP). **a)** Pirita MGM-3192, EDP1. **b)** Pirita MGM-3191, EDP2. **c)** Pirita MGM-3195, EDP3. Escala = 1cm.

se encuentran generalmente fragmentados o deformados, y estos aparecen como núcleos piritizados difíciles de clasificar por su alteración (Company, 1982). Del mismo modo se han estudiado varios ejemplares fósiles de entre 1 y 3 cm de diámetro aproximado y colores que abarcan desde el negro al marrón/ocre sugiriendo distintos estados de degradación de la pirita que los compone (Fig. 2) (Tabla 2). Para estos ejemplares fósiles, se ha realizado el mismo estudio que en el caso de los ejemplares de pirita mineral

y los resultados obtenidos han sido comparados con los resultados de las muestras más significativas de la pirita mineral.

Finalmente, y tras los tratamientos de conservación propuestos tanto a los ejemplares fósiles como los minerales, se han repetido los análisis para comparar si se había producido algún tipo de cambio electroquímico en las superficies de los ejemplares tras dicho tratamiento preventivo.



Figura 2. Ammonites piritosos antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento con vapor de amonio, así como sus Estados de Degradación de la Pirita. **a)** Ammonites MGUV-36413, EDP2. **b)** Ammonites MGUV-36414, EDP3. **c)** Ammonites MGUV-36423, EDP3. **d)** Ammonites MGUV-36424, EDP3. **e)** Ammonites MGUV-36425, EDP3. **f)** Ammonites MGUV-36426, EDP3. Escalas = 1 cm.

Tabla 2. Listado de ejemplares fósiles de ammonites conservados en Pirita analizados en el presente trabajo.

SIGLA (MGUV)	Descripción visual del ejemplar	EDP- diagnosis visual
MGUV-36413	Sin brillo. Superficie lisa. De color ocre y marrón oscuro. Con parte de matriz en la superficie y depósitos de margas de color claro en zonas imbricadas (costillas, ombligos, fracturas tafonómicas, etc.).	EDP3
MGUV-36414	Sin brillo. Superficie rugosa. De color marrón oscuro-parduzco. Matriz margosa de color claro sobre la superficie en zonas imbricadas (costillas, ombligos, fracturas tafonómicas, etc.).	EDP2
MGUV-36423	Sin brillo. Superficie rugosa. De color marrón oscuro-parduzco. Con parte de matriz en la superficie y depósitos de margas de color claro en zonas imbricadas (costillas, ombligos, fracturas tafonómicas, etc.).	EDP3
MGUV-36424	Sin brillo. Superficie rugosa. De color marrón oscuro-parduzco. Matriz margosa de color claro sobre la superficie en zonas imbricadas (costillas, ombligos, fracturas tafonómicas, etc.).	EDP2
MGUV-36425	Sin brillo. Superficie lisa. De color marrón oscuro-parduzco. Ligera presencia de restos de matriz sobre las zonas imbricadas (costillas, ombligos, fracturas tafonómicas, etc.).	EDP2
MGUV-36426	Sin brillo. Superficie lisa. De color marrón oscuro-parduzco. Con restos de matriz margosa de color claro en las zonas imbricadas (costillas, ombligos, fracturas tafonómicas, etc.).	EDP2

4.2. Voltamperometría de inmovilización de partículas

Se ha analizado la respuesta electroquímica de las muestras seleccionadas mediante voltamperometría de partículas inmovilizadas (*voltammetry of immobilized particles*, VIMP) con el fin de poder clasificarlas en relación a sus diferentes estadios de oxidación. La voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (*voltammetry of immobilized particles*, VIMP) es una técnica electroquímica desarrollada por Scholz & Meyer (1998) que se basa en el registro de la respuesta voltamperométrica de un material sólido transferido por abrasión sobre la superficie de un electrodo inerte (grafito usualmente) que se pone en contacto con un determinado electrolito en el que el material es insoluble (Scholz & Meyer, 1998; Scholz *et al.*, 2014).

Además, se han estudiado las vías de la reacción que se producen en los diferentes ejemplares para observar las posibles consecuencias de los productos de oxidación. Para facilitar el estudio, se han establecido 3 grupos según el estado de degradación de la pirita (EDP), en relación a un diagnóstico visual del estado de los ejemplares previamente a los estudios electroquímicos. EDP1: reacción de oxidación en estado inicial con ejemplares limpios y dorados brillantes, sin apenas signos de fractura o desescamación; EDP2: estado de degradación intermedio con cambios de coloración evidente a marrones y aspecto superficial rugoso con desescamaciones y grietas, pero sin eflorescencias cristalinas; y EDP3: reacción de oxidación en estado avanzado con pérdida total de brillo y coloración original dorada (se observa negra) con presencia de eflorescencias y, en ocasiones, fracturas y/o rotura del ejemplar.

Para la caracterización electroquímica de la pirita y los diferentes EDP se ha utilizado un equipo de voltamperometría constituido por una celda electroquímica convencional, electrodos de grafito (grafito Alpino Maxim tipo HB, 3mmØ), una malla de Pt como electrodo auxiliar, y un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M NaCl) usando un potencióstato CH 1600. El electrolito utilizado ha sido H₂SO₄ 1.0 M en solución acuosa, así como troilita (polimorfo de FeS) como material de referencia (control) (reactivo Panreac). El procedimiento se ha basado en presionar un extremo del electrodo de grafito sobre la superficie del ejemplar, quedando parte de las partículas superficiales adheridas al electrodo sin causar daños graves ni alteraciones. Una vez obtenida la muestra, el electrodo así modificado se ha introducido en la celda electroquímica con el electrolito y se ha registrado su respuesta voltamperométrica siguiendo los procedimientos descritos por Scholz *et al.* (2014).

4.3. Métodos de conservación de la pirita

Para la conservación de ejemplares de pirita tradicionalmente se han usado dos tratamientos ante la posible degradación

por oxidación: el tratamiento con tioglicolato de etanolamina y el tratamiento con vapor de amonio (amoníaco). Ambos se basan en la neutralización de la acidez y de los productos de la reacción. De los dos tratamientos comentados, en este estudio se ha seleccionado el vapor de amonio debido a los resultados satisfactorios que ha mostrado como neutralizador del ácido sulfúrico resultante de la oxidación de los ejemplares con pirita en trabajos previos (Bannister, 1933; Rixon, 1976; Birker & Kaylor, 1986; Waller, 1987; Howie, 1992).

El tratamiento con vapor de amonio se ha basado en una solución al 10% (volumen/peso) de polietilenglicol (PEG 400) en amoniaco. La presencia de HR con valores superiores al 45-55% afectan gravemente a los ejemplares (Howie, 1979; Cornish & Doyle, 1984; Sanchíz, 1994; Valentine-Baars, 2011; Caracanhas-Cavallari *et al.*, 2014), y esta solución produce una atmosfera artificial con valores de HR cercanos al 30% (Waller, 1987; Howie, 1977, 1979; Birker & Kaylor, 1986), valor recomendado para su almacenamiento en casos graves.

Para el tratamiento, los ejemplares se han colocado sobre una superficie metálica, previamente protegida con plástico, y ésta sobre la disolución, de manera que los ejemplares entren en contacto con los vapores producidos, pero no con la solución líquida. Para ello, se ha cubierto todo el sistema con una campana de cristal, dentro de una cámara extractora de gases. El tratamiento se daba por concluido cuando la superficie del ejemplar o ejemplares se torna de color rojo ladrillo. Posteriormente, los ejemplares fueron limpiados por inmersión en alcohol (70%) durante 10 minutos, tanto para los ejemplares minerales como fósiles, siendo posteriormente secados exhaustivamente para eliminar toda la humedad ambiental que pudiera persistir.

5. RESULTADOS

La caracterización electroquímica de las muestras seleccionadas, con el fin de poder clasificarlas en relación a sus diferentes estadios de oxidación, mediante el uso de voltamperometría de inmovilización de partículas nos ha permitido identificar varios productos, y la proporción entre ellos, para cada uno de los diferentes EDP establecidos, y tanto para ejemplares minerales como fósiles conservados en pirita.

5.1. Resultados sobre los ejemplares minerales

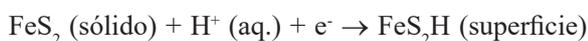
En primer lugar, se ha realizado el estudio sobre los cristales cúbicos y aparentemente homogéneo. Para las piritas, este hábito es considerado altamente estable ante el proceso de la degradación, siendo más susceptibles a la degradación las piritas que presentan textura microcristalina

o framboidal (Howie, 1979; Buttler, 1994; Baeza & Menéndez, 2005), las cuales suelen presentarse con frecuencia en los ejemplares fósiles utilizados (Company, 1982). Además, estos ejemplares, de cristales de pirita cúbicos y aparentemente homogéneos, no presentan compuestos carbonáticos en forma de matriz, factor que puede afectar a la reacción de oxidación (Bang, 1994), dificultando el análisis electroquímico para determinar la existencia de diferencias observables entre los diferentes estadios establecidos. De este modo, se ha pretendido caracterizar los diferentes Estados de Degradación de la Pirita, sin posibles interferencias ni factores físicos que influyan en el estudio, y así comparar los resultados con las características visuales que se podían apreciar.

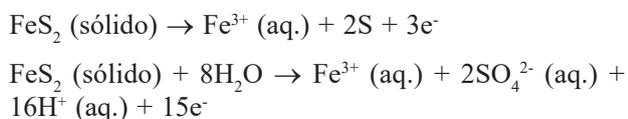
En relación a los ejemplares minerales en la Figura 3 se observan los resultados obtenidos en los voltamperogramas cíclicos del grupo control FeS (troilita) (Fig. 3a) y aquellos de los ejemplares incluidos en el estadio EDP1 (ejemplar MGM-3192) (Fig. 3b), EDP2 (ejemplar MGM-3191) (Fig. 3c), EDP3 (ejemplar MGM-3195) (Fig. 3d). En el análisis de cada estado se observa como los ejemplares de pirita mineral muestran unos picos particulares (C2, C3, A1, A4 y A5), correspondientes a diversos procesos electroquímicos (C=catódicos, A=anódicos), pudiendo relacionarse con los estados de degradación de la pirita establecidos como hipótesis inicial. Cuando comienza el barrido de potencial a 0.0 V vs. Ag/AgCl en dirección positiva, la pirita mineral EDP1 muestra un pico anódico próximo a +0.90 V (A1) precedido por una señal débil de oxidación cerca de 0.25 V (A2). En el barrido catódico se han registrado dos ondas catódicas débiles en 0.10 (C2) y -0.15 V (C3). Las señales A2/C2 parecen acopladas y pueden atribuirse a un proceso de oxidación reversible superficial que corresponderían al descrito mediante la siguiente ecuación:



Mientras que el proceso C3, aparentemente irreversible bajo nuestras condiciones experimentales (ya que no muestra picos anódicos acoplados), puede representarse como:



A su vez, el pico principal de oxidación A1, al ser el primero en aparecer cuando se hace el barrido anódico, puede atribuirse a las reacciones del tipo:

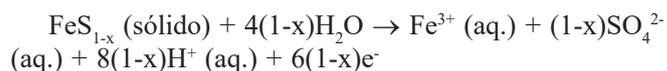


Hay que tener en cuenta que hay otras posibles especies minerales de hierro presentes, como son FeS,

mackinawita fase (FeS_{1-x}), pirrotita, (Fe_{1-x}S) o freigita (Fe_3S_4), entre otros (Rickard & Luther, 2007), las cuales serían responsables de los procesos de oxidación A4 y A5. La oxidación de FeS_2 a mackinawita puede representarse como:



Conociendo el papel del Fe(III) como catalizador de la química y la electroquímica de la oxidación de la pirita (Rickard & Luther, 2007); el proceso A4, que caracteriza los ejemplares de pirita oxidada, aunque hay otras especies químicas que pueden ser responsables de este proceso, puede representarse como:



En todo caso, la pirita mineral EDP1, no muestra señales evidentes de A4 y A5, únicamente un pico A4 desplazado ligeramente hacia la izquierda, lo que podría indicar un inicio de la degradación oxidativa del mineral (Fig. 3b). Sin embargo, el resto de ejemplares sí muestran ambos picos, observándose una relación proporcional de A4 y A5 diferente para la pirita en los diferentes estados EDP2 y EDP3. En estos estados las señales aparecen de la siguiente manera: $A4 \ll A5$ en el EDP2; y para la pirita mineral en EDP3 se produce la proporción contraria ($A4 \gg A5$). Esto puede interpretarse como representativo del paso del estado intermedio al estado altamente degradado a medida que se consume el Fe(III) y el S de la superficie del ejemplar y precipitan productos de la reacción de oxidación diferentes a aquellos generados en el estadio anterior (EDP2).

5.2. Resultados sobre los ejemplares fósiles

En el caso de los ejemplares fósiles piritizados, los resultados obtenidos mediante el estudio voltamperométrico se han comparado con los obtenidos en el estudio de los ejemplares de pirita mineral (Figs. 3e-3f). Esta comparación ha permitido agrupar los ejemplares fósiles en dos de los EDP. Todos los ejemplares fósiles muestran una relación de intensidades de la pareja C2/A2 inferior a la de los ejemplares de pirita mineral. Como se ha comentado, la relación C2/A2, puede atribuirse a reacciones en la superficie. En los ejemplares fósiles piritizados, se presentan áreas cubiertas por matriz. Esta, y posibles impurezas en los ejemplares podrían interactuar y ser la razón de una menor distancia entre las señales, lo cual podría ser un objetivo central de estudio de futuros trabajos.

En el caso de los ejemplares fósiles piritizados, se observa como aparecen los picos A4 y A5 en las proporciones esperadas para la caracterización de los

EDP presentes. Así, para el ejemplar MGUV-36413 mostrado, la relación entre los picos anódicos principales que representan la reacción de oxidación es $A4 \ll A5$ (Fig. 3e), característica de un estado intermedio EDP2, obteniéndose esta misma señal en el caso de la pirita mineral clasificada en ese mismo estado (Fig. 3c). Para el ejemplar figurado MGUV-36423, la relación entre los picos anódicos principales de la reacción es la opuesta, siendo $A4 \gg A5$ (Fig. 3f), siendo característica de un estado avanzado EDP3. Esta relación entre los picos anódicos principales que representan la reacción de oxidación $A4$ - $A5$ se ha podido detectar en todos los ejemplares fósiles estudiados. Por lo tanto, según lo anteriormente expuesto, la presencia de dichos picos y la relación entre los mismos permite determinar el estado de degradación de la pirita de los ejemplares, tanto en ejemplares minerales como fósiles, estableciendo el estado del proceso y permitiéndonos optimizar los tratamientos preventivos para la preservación futura de los ejemplares.

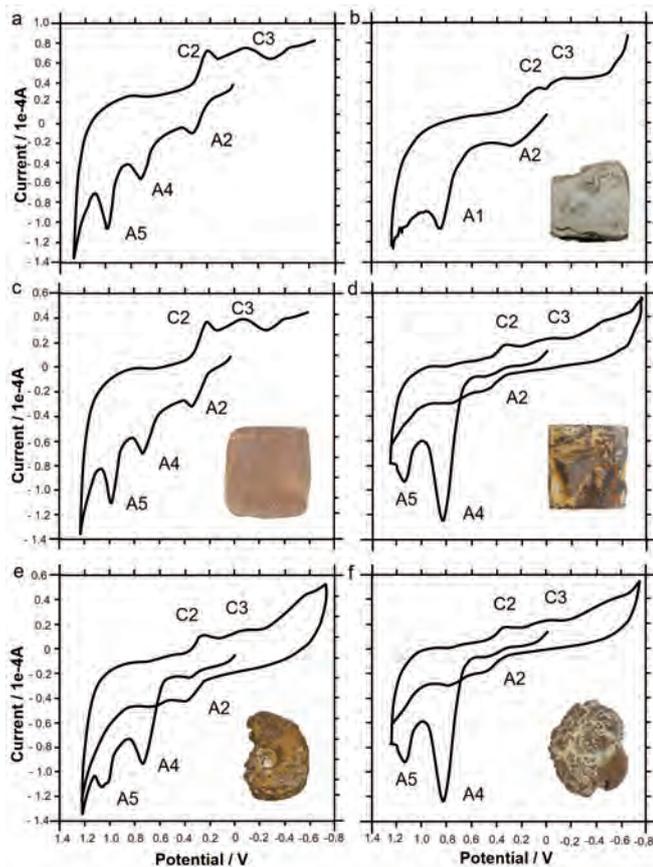


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de: (a) control FeS (troilita); (b) ejemplar de pirita MGM-3192 en EDP1; (c) ejemplar de pirita MGM-3191 en EDP2; (d) ejemplar de pirita MGM-3195 en EDP3; (e) ejemplar de ammonites MGUV-36413 en EDP2; (f) ejemplar de ammonites MGUV-36423 en EDP3. Velocidad de barrido de potenciales: $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

6. DISCUSIÓN

6.1. Caracterización electroquímica de los estados de degradación de la pirita

Mediante el análisis electroquímico de los diferentes ejemplares, se ha estudiado la naturaleza de la reacción de oxidación que ha tenido lugar, realizando una comparación entre las diferentes piezas (geológicas y paleontológicas) en relación a su grado de oxidación a través de métodos voltamperométricos de estado sólido (Doménech-Carbó *et al.*, 2013; Scholz *et al.*, 2014).

Nuestra caracterización electroquímica muestra que la pirita mineral en estado EDP1, no muestra señales evidentes de $A4$ y $A5$, mientras que el resto de ejemplares sí, observándose una relación proporcional diferente de las señales $A4$ y $A5$ para la pirita en EDP2 y EDP3. En estos estados las señales aparecen de la siguiente manera: $A4 \ll A5$ en el EDP2; y para la pirita mineral en EDP3 se produce la proporción contraria ($A4 \gg A5$). Comparando los resultados de los voltamperogramas de los ammonites con los de los cubos de pirita, se puede observar que en todos los casos aparecen las señales $A4$ y $A5$ pero con diferentes alturas relativas, lo que sugiere un patrón de oxidación similar con proporciones diferentes de mackinawita y pirrotita. Además, se pueden determinar los diferentes estadios a los que pertenecen los ejemplares, siendo para el ejemplar de ammonites MGUV-36413 y todos los que presentan curvas similares, un estado EDP2 y para el ejemplar de ammonites MGUV-36423 y todos los que presentan unas curvas similares, un estado EDP3, ya que según los resultados obtenidos para los ejemplares de pirita mineral la relación de alturas de los picos $A4$ y $A5$ se corresponde con dichos grupos.

Por tanto, se puede concluir que la presencia de las señales $A4$ y $A5$ va asociada al avance del proceso de degradación del mineral y permite establecer el grado de deterioro del ejemplar geológico. Según la relación de alturas relativas observadas para dichas señales y los grados de degradación obtenidos mediante diagnóstico visual (evidencias visuales de oxidación), se pueden relacionar estos tres grupos con: ejemplares con el proceso de oxidación en estado avanzado (EDP3), donde la proporción es $A4 \gg A5$ (Figs. 3d, 3f); ejemplares con el proceso de oxidación en estado intermedio (EDP2) donde la proporción es $A4 < A5$ (Figs. 3c, 3e); y ejemplares con el proceso de oxidación en estado inicial (EDP1) donde la proporción es $A4 \ll A5$, pudiendo en ocasiones atenuarse altamente respecto a otras curvas indicadoras de la reacción (Fig. 3b) cuando esta apenas ha comenzado.

Como se ha comentado, la presencia de Fe^{3+} sobre la superficie los ejemplares con pirita es un catalizador de la reacción de oxidación por su capacidad para captar el agua de la humedad ambiental, lo que retroalimenta el ciclo de

oxidación hasta estar completamente saturado. Este ciclo, una vez ha llegado a producir dichas señales, no cesará hasta la destrucción total del ejemplar si no se toman las medidas de conservación apropiadas y se le aplican los tratamientos de neutralización de productos oportunos.

A la espera de futuros estudios más detallados de los procesos voltamperométricos, y un conjunto más amplio de ejemplares de ammonites con procedencias diversas, nuestros datos sugieren que es posible caracterizar, al menos, dos tipos de alteración de los ejemplares fósiles (posiblemente asociados a diferentes proporciones de mackinawita y pirrotita), y también el grado de esta alteración de manera electroquímica sin intervenciones agresivas. Esto permitirá clasificar los fondos paleontológicos y geológicos de pirita electroquímicamente en tres grupos principales: los altamente susceptibles a la destrucción por degradación avanzada (EDP3); aquellos en los que la reacción se produce de manera constante por tener todavía superficie expuesta y oxidable, presentando coloración variable entre ocre (sin brillo) y rojo ladrillo (EDP2); y aquellos donde la reacción es lenta y se encuentra en estados iniciales, sin indicios visuales que permitan detectarla (EDP1). De este modo, conociendo el estado previo de cada uno de los ejemplares se puede proponer el tratamiento idóneo a realizar.

6.2. Neutralización del proceso de degradación

El tratamiento con vapor de amonio se ha realizado para todos los ejemplares, tanto de pirita mineral (Fig. 1), como los fósiles de ammonites (Fig. 2). Tras la neutralización y limpieza con cepillado de los diferentes ejemplares las superficies tratadas han mostrado evidentes cambios físicos. Así, los ejemplares minerales pertenecientes al grupo EDP1 han mostrado de nuevo un grado de brillo y lustre superior a las condiciones previas al tratamiento (Fig. 1a); los ejemplares de minerales y fósiles, pertenecientes al grupo EDP2 (Figs. 1b, 2a), han mostrado una mejoría en brillo y eliminación parcial de los productos de reacción de la superficie, apareciendo en ciertas áreas el color original del ejemplar, especialmente en los ejemplares fósiles. En el caso de los ejemplares del grupo EDP3 (Figs. 1c, 2b-2f), tanto fósiles como minerales, han mostrado una mayor dificultad de limpieza por cepillado, pudiendo eliminarse las eflorescencias, pero siendo difícil eliminar los productos de la reacción que han precipitado en la superficie.

Para evaluar la eficiencia del tratamiento, tras un periodo de 4 meses, se repitieron los exámenes voltamperométricos de los ejemplares tratados con vapor de amonio. Para ello se analizaron tres ejemplares de pirita mineral tratados (MGM-3191, MGM-3192, MGM-3195), estando representados los tres estados EDP. Tras la repetición de los análisis, no se han obtenido resultados ni se han

podido detectar las señales de los productos derivados de las reacciones de oxidación, indicando que el tratamiento de neutralización ha detenido el proceso en la superficie de los ejemplares aislándola del exterior.

6.3. Propuestas de conservación

A pesar de la aplicación de tratamientos de neutralización para su conservación, los ejemplares han de ser almacenados en condiciones adecuadas. La degradación de la pirita se produce con mayor frecuencia, y con una mayor tasa de reacción, cuando se dan condiciones de humedad superiores a 60% y temperaturas superiores al intervalo de 16°C a 24°C, siendo éstos, los factores que más influyen en la reacción de oxidación. Por ello, y atendiendo a condiciones aceptables en los museos, se recomienda que se almacenen y conserven a valores de HR de entre el 45-55%, incluso menores (30% o 40%) y nunca superiores, y temperaturas que se encuentren próximas a los 21°C (Morth & Smith, 1966; Smith & Shumate, 1970; Waller, 1987, 1989; Howie, 1992; Sanchíz, 1994; Newman, 1998), ya que son los factores más influyentes en la estabilidad de los ejemplares (Waller, 1987; Morth & Smith, 1966; Smith & Shumate, 1970; Blount, 1993; Caracanhas-Cavallari *et al.*, 2014).

Además, es recomendable un almacenamiento de manera individual, reforzando la estabilidad ambiental con el uso de elementos que mantengan los valores ambientales óptimos, usando, por ejemplo, gel de sílice (proporción 20kg/m³; Howie, 1979), y controlados periódicamente para evitar que el proceso cause daños mayores.

7. CONCLUSIONES

La degradación de la pirita en ejemplares depositados en colecciones paleontológicas y geológicas es un problema bien conocido por los conservadores, sin embargo, todavía no se ha encontrado una solución definitiva. En este sentido, la caracterización química del estado real de degradación de la pirita puede ser de gran importancia para poder proponer medidas de conservación adecuadas. En este trabajo, mediante el uso de voltamperometría de partículas inmovilizadas, se han caracterizado las reacciones químicas producidas durante la degradación de la pirita para los diferentes Estados de Degradación (EDP) establecidos. Los resultados de los análisis electroquímicos muestran en los ejemplares clasificados como EDP1 (estado inicial) la presencia de un pico anódico propio de la oxidación de la pirita (A4). En los ejemplares clasificados como EDP2 (estado intermedio de la degradación) destaca la aparición de dos picos anódicos característicos de la reacción en una proporción A4<<A5. Finalmente, los ejemplares clasificados en un estado avanzado de degradación o

EDP3 muestran la aparición de los picos anódicos A4 y A5 en proporción opuesta al estado intermedio (A4>>A5). Dado que estas señales son el reflejo de la proporción de los productos de reacción presentes en cada estadio del proceso oxidativo, estos resultados permiten identificar los diferentes estados de reacción y observar diferencias químicas entre ellos. Por lo tanto, esta metodología no invasiva con los ejemplares permite determinar el estado de alteración de cada uno de ellos para tomar las medidas de actuación oportunas para su correcta conservación.

Del mismo modo, tras la caracterización de los diferentes estados de oxidación, los ejemplares estudiados han sido tratados con un proceso de neutralización de los productos de la reacción con vapor de amonio, comprobando su eficacia mediante nuevos análisis voltamperométricos para confirmar que los diferentes productos de la reacción no estaban presentes tras los tratamientos. El análisis posterior confirma que el tratamiento de neutralización con vapor de amonio ha sido altamente satisfactorio.

Según lo anteriormente expuesto, nuestro trabajo muestra como un procedimiento sencillo y rápido permite clasificar el grado de alteración de muchos ejemplares con sulfuros, como la pirita, y pueden convertirse en una importante herramienta para determinar qué medidas de conservación deben acometerse, o en casos extremos e irreversibles, eliminar el ejemplar de la colección. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que los principales factores que condicionan y afectan a los ejemplares en pirita, son ambientales. Por ello, no es suficiente con analizar y aplicar tratamientos de neutralización a ejemplares en estado de degradación. Es necesario conservar los ejemplares, de manera preventiva, analizando su origen y las posibles alteraciones que se han sufrido en el mismo, su historial de conservación previo a la intervención (diferentes localizaciones del material en centro de depósito, condiciones ambientales y materiales de almacenaje, etc.) y adaptarlos en el futuro a las nuevas condiciones de conservación de cada ejemplar.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del proyecto a través del programa de “Ayudas a Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Paleontología 2017 (AJISEP-2017-07143)”. Nos gustaría agradecer al Museo de la Universidad de Valencia de Historia Natural por la cesión de sus instalaciones y ejemplares para el desarrollo del trabajo, así como al Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia por el uso de sus infraestructuras y equipamiento para los análisis electroquímicos realizados. Estamos altamente agradecidos por la colaboración y los

comentarios aportados al manuscrito inicial, por parte de los revisores Dr. Joaquín Bastida Curián (Universidad de Valencia) y Dra. Yael Díaz-Acha (Museo de Ciencias Naturales de Barcelona), que han permitido la mejora del presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Allmon, W.D. 2005. The importance of museum collections in paleobiology. *Paleobiology*, 31, 1-5; doi: 10.1666/0094-8373(2005)031<0001:TIOMCI>2.0.CO;2.
- Alonso-Azcarate, J., Rodas, M., Mas, R. & Velasco, F. 1995. Origen de las piritas de la cuenca de Cameros (La Rioja). *Geogaceta*, 18, 180-183.
- Alonso-Azcarate, J., Rodas, M., Bottrell, S.H., Raiswell, R., Velasco, F. & Mas, JR. 1999. Pathways and distances of fluid flow during low-grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameron Basin, Spain. *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 339-348; doi: 10.1046/j.1525-1314.1999.00202.x.
- Alonso-Azcarate, J., Rodas, M., Fernández-Díaz, L., Bottrell, S.H., Mas, J.R. & López-Andrés, S. 2001. Causes of variation in crystal morphology in metamorphogenic pyrite deposits of the Cameros Basin (N Spain). *Geological Journal*, 36, 159-170; doi: 10.1002/gj.889.
- Alonso-Azcarate, J., Rodas, M., Bottrell, S.H. & Mas, J.R. 2002. Los yacimientos de pirita de la Cuenca de Cameros. *Zubía Monográfico*, 14, 173-190.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C. 1990. *Handbook of Mineralogy, Volume 1*. Mineral Data Publishing. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- Baeza, E. & Menéndez, S. 2005. Conservación y restauración de ammonites piritizados del Museo Geominero (IGME, Madrid). Investigación en conservación y restauración. *II Congreso del Grupo Español del IIC*, p.47.
- Bang, B.S. 1994. Framboidal pyrite and associated organic matrices. A risky composite for preservation of fossils. *IIC Nordic Group, Danish Section, XIII Congress preprints*, p. 65-82.
- Bannister, M.A. 1933. The distinction of pyrite from marcasite in nodular growths. *Mineralogical Magazine*, 23, 179-187; doi: 10.1180/minmag.1932.023.138.04.
- Birker, I. & Kaylor, J. 1986. Pyrite disease: case studies from the Redpath Museum. *Proceedings of the 1985 Workshop on Care and Maintenance of Natural History Collections*, p. 21-27.
- Blount, A.M. 1993. Nature of the alterations which form on pyrite and marcasite during collection storage. *Collection Forum*, p. 1-16.
- Braga, J.C., Company, M., Linares, A., Rivas, P. & Sandoval, J. 1982. Contribución al conocimiento bioestratigráfico del Hauteriviense-Barremense en la región de Jaén. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 8, 677-689.

- Buttler, C.J. 1994. Environmental effects on geological material: pyrite decay. In: *Conservation of Geological Collections* (ed. Child, R.). Archetype Publications, London, 4-8.
- Caracanhas-Cavallari, D., Brincalepe-Salvador, R. & Rodriguez-Da Cunha, B. 2014. Dangers to malacological collections: bynesian decay and pyrite decay. *Collection Forum*, 28, 35–46; doi: 10.14351/0831-0005-28.1.35.
- Child, R. (ed.) 1994. *Conservation of Geological Collections*. Archetype Publications, London, 65.
- Collins, C. (ed.) 1995. *The Care and Conservation of Paleontological Material*. Conservation and Museology Series, Oxford, Utterworth-Heinmann Ltd, Oxford, 139.
- Company, M. 1982. Contribución a la bioestratigrafía del Valanginiense en las Cordilleras Béticas. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 8, 665-676.
- Cornish, L. & Doyle, A.M. 1984. Use of ethanolamine thioglycolate in the conservation of pyritized fossils. *Palaeontology*, 27, 421-424.
- Dalton, R. 2003. Natural history collections in crisis as funding is slashed. *Nature*, 5, 423-575; doi: 10.1038/423575a.
- Doménech-Carbó, A., Labuda, J. & Scholz, F. 2013. Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification. (IUPAC Technical Report). *Pure & Applied Chemistry*, 85, 609-631; doi: 10.1351/PAC-REP-11-11-13.
- Evangelou, V.P. & Zhang, Y.L. 1995. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 141-199; doi: 10.1080/10643389509388477.
- Fellowes, D. & Hagan, P. 2003. Pyrite oxidation: the conservation of historic shipwrecks and geological and palaeontological specimens. *Studies in Conservation*, 48, 26-38; doi: 10.1179/sic.2003.48.
- Font-Altaba, M. 1963. A study of distorted pyrite crystals from Spain. *Mineralogical Society of America. International Mineralogical Association Papers, Third General Meeting. Special paper*, 1, 186-189.
- Hodgkinson, E.S. & Martin, S. 2004. *Curation history and mineralisation of highly degraded pyrite fossil collection*. British Geological Survey Internal Report, IR/04/037: 34. (unpublished).
- Howie, F.M.P. 1977. Pyrite and conservation. Part 1: historical aspects. *Newsletter of the Geological Curators Group*, 1, 457-465.
- Howie, F.M.P. 1979. Museum climatology and the conservation of palaeontological material. In: *Curation of Palaeontology Collections* (ed. Basset, M.G.). Special Papers in Palaeontology, 22, 103-126.
- Howie, F.M.P. 1986. An electrochemical mechanism for the oxidation of pyrite in museum-stored specimens. In: *Proceedings of the 1985 Workshop on Care and Maintenance of Natural History Collections* (eds. Waddington, J. & Rudkin, D.M.). Life Science Miscellaneous Publications and the Royal Ontario Museum, Toronto, 28.
- Howie, F.M.P. 1992. Pyrite and marcasite. In: *The Care and Conservation of Paleontological Material* (ed. Collins, C.). Conservation and Museology Series, Oxford, Utterworth-Heinmann Ltd, Oxford, 70-84.
- Jerz, J.K. & Rimstidt, J.D. 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 701-714; doi: 10.1016/S0016-7037(03)00499-X.
- Larkin, N. 2011. Pyrite decay: cause and effect, prevention and cure. *NatSCA News*, 21, 35-43.
- Lowson, R.T. 1982. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, 82, 461-497; doi: 10.1021/cr00051a001.
- Morth, A.H. & Smith, E.E. 1966. Kinetics of sulphide to sulphate reaction. *Alizericarz Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, Pre-prints*, 10, 83-92.
- Newman, A. 1998. Pyrite oxidation and museum collections: a review of theory and conservation treatments. *Geological Curator*, 6, 363-372.
- Osborne, O.D., Pring, A., Popelka-Flicoff, R.S., Bennet, J.W., Stopic, A., Glascock, M.D. & Lenahan, C.E. 2012. Comparison of the relative comparator and k0 neutron activation analysis techniques for the determination of trace-element concentrations in pyrite. *Mineralogical Magazine*, 76, 1229-1245; doi: 10.1180/minmag.2012.076.5.04.
- Rachel, S. 2002. *Museum conservation of pyrite*. Ph.D. T. University of Technology Sydney, (unpublished).
- Rickard, D. & Luther, G.W. 2007. Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews*, 107, 514-562; doi: 10.1021/cr0503658.
- Rixon, A.E. 1976. *Fossil Animals Remains: Their Preparation and Conservation*. Athlone Press, London.
- Sanchíz, B. (ed.) 1994. *Manual de Catalogación y Gestión de las Colecciones Científicas de Historia Natural*. Manuales Técnicos de Museología, vol. no. 1. 80 pp.
- Scholz, F. & Meyer, B. 1998. Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. *Electroanalytical Chemistry*, 20, 1-86.
- Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R. & Doménech-Carbó, A. (eds.) 2014. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. 2nd Edition. Springer, Berlin-Heidelberg, doi: 10.1007/978-3-319-10843-8.
- Smith, E.E. & Shumate, K.S. 1970. The sulphate to sulphide reaction mechanism. *Water Pollution Control Research Series*, 129.
- Thomson, K.S. 2002. *Treasures on Earth: Museums, Collections, and Paradoxes*. Faber and Faber, London.
- Valentine-Baars, A. 2011. Investigative conservation of the Royal Cornwall Museum minerals. *The Geological Curator*, 9, 305-314.
- Waller, R. 1987. An experimental ammonia gas treatment method for oxidized pyritic mineral specimens. *ICOM Committee for Conservation: 8th Triennial Meeting*, p. 6-11.
- Waller, R. 1989. Pyrite oxidation studies. *Canadian Conservation Institute Newsletter*, 12.

