

ARCHEOLOGICKÝ ÚSTAV ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD
V BRNĚ

PŘEHLED VÝZKUMŮ 1976



BRNO 1978

Zu der erwogenen Stabilisierungsrichtung kann angeführt werden, dass die vorläufigen Proben bei ausgewählten Stücken und Mustern auf unserem Arbeitsplatz eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiven Bedingungen aufwiesen, die im Milieu der Kondensationskammer KK 260 gebildet wurden. Bereits die ersten bisherigen Ergebnisse deuten an, dass sich die Methode des Chlorideliminators für die Konservierung und den Schutz des archäologischen und musealen Materiales als günstig, verhältnismässig einfach und wirkungsvoll zeigt. Die Beglaubigung dieser Methode eventuell ihre Applikation mit weiteren Stabilisierungsmethoden wird auch in Zukunft Gegenstand unserer Forschung sein.

V Ý Z N A M P O U Ž I T Í A N T I K O R O Z N Í C H I N H I B I T O R Ů P Ř I K O N Z E R V A C I A R C H E O L O G I C K Ý C H K O V O V Ý C H N Á L E Z Ů

Ladislav P á g o , A Ú Č S A V B r n o

1. Úvod

Používání antikoročních inhibitorů na ochranu kovů lze v literatuře sledovat již od 2. pol. 19. století / Marangoni-Stephanelli 1872 /. Výzkum v této oblasti představuje až do současné doby stálý proces zkoušek při hledání nových a účinnějších inhibitorů. Rozsáhlejší studie, týkající se antikoročních inhibitorů a činitelů, které řídí jejich činnost, se vyskytují zejména v posledních desetiletích / Gatos 1956 /. Použití inhibitorů se postupně rozšiřuje i do jiných oborů studia kovových povrchů, s nemalým významem i při konzervaci archeologických a muzejních předmětů.

Inhibitory jsou přípravky, které v dnešní době zaujímají v mnoha odvětvích národního hospodářství významnou úlohu. Jde především o jejich použití do mořicích a odrezovacích lázní, kdy dochází ke zpomalení nebo zamezení rozpouštění kovu kyselinou, při čemž není ovlivněna rychlost rozpouštění vrstvy rzi. Při práci s inhibitory nedochází ke snížení jakosti přemořením zpracovávaného materiálu vlivem uvolňovaného vodíku. Vnikáním atomárního vodíku do mřížky kovu se zhoršují mechanické vlastnosti materiálu. Tyto přípravky jsou výhodné nejen tím, že šetří kovy, ale snižují i spotřebu použitých lázní, výskyt nežádoucích solí železa a docílí se lepších povrchů upravovaných předmětů. Vlastní význam inhibitorů v odrezovacích lázních spočívá tedy vedle důvodů ekonomických i ve zlepšování výsledcích praktických, především zmenšení úbytku kovu nebo jeho napadání, což je pro zpracování archeologického materiálu zásadním požadavkem.

V minulých letech byly zkoušeny i různé inhibitory anorganického původu, např. soli arsenu nebo rtuti. Pro jejich jedovatost byly však postupně nahrazovány jinými sloučeninami. Tuto zásadu je nutno respektovat i v konzervátorské praxi. Během výzkumu používání inhibitorů bylo prokázáno, že většina přísad nezabránila vnikání vodíku do kovu a dokonce některé látky tuto vlastnost podporovaly, např. sloučeniny arsenu.

Vývoj inhibitorů, které z počátku představovaly nejrůznější přísady čistých chemických látek i odpadních zplodin, směřoval k novým a účinnějším látkám, většinou organické povahy. Tyto látky obsahovaly např. dusík /aminy, nitrity, heterocyklické sloučeniny /, síru /sulfidy, merkaptany /, nebo se používal odpad při výrobě klihat, antracénový olej a další. Dříve používané inhibitory nezaručovaly většinou trvalé inhibiční vlastnosti.

Dnes se dává přednost inhibitorům stálého složení, především látkám chemicky čistým. Nejčastěji se používá inhibitorů typu DBS /dibenzylsulfoxid /, např. DBS 0, které jsou u nás známy pod obchodním názvem Ryphalgan /A, C a j. / /Jaroš 1957, Pelikán-1962 /. Inhibitor DBS a jeho obměny zabírají vývoji vodíku až na 99,4 % /Roneš-Trojánek 1959 /. Jeho výhodou také je používání poměrně malých množství do odrezovacích lázní /0,2 - 1g/litr /. Přesné množství inhibitoru v lázních je velmi důležité, neboť nadměrné množství způsobuje prodloužení odrezovací doby, menší pak méně výrazný inhibiční účinek. U čerstvě připravované odrezovací lázně se inhibiční účinek zvyšuje asi až po 24 hodinách. Dalším používaným inhibitorem je Resistin-K, roztok tmavohnědé barvy, přidávaný do odrezovacích lázní v množství 0,5 g na 1 litr lázně /dodává se asi 50 % vodný roztok /. Těmito inhibitory je postupně nahrazována dosud používaná thiomocovina, přidávaná v množství 4-5 gramů na 1 litr odrezovacího roztoku.

2. Rozdělení antikoročních inhibitorů

K bližšímu poznání účinku a významu inhibitorů je vhodné uvést několik teoretických poznámek. Koroze kovů v elektrolyticky vodivých kapalných prostředích je elektrochemické povahy. Bývá urychlována zejména v kyselinách, např. přítomnými nečistotami prostřednictvím tvorby lokálních článků. Vlastní kov slouží jako anoda, nečistoty tvoří pak katodu, čímž dochází k elektrolytickému rozpouštění kovu. Lokální článek vytvářejí i dva různé kovy v elektrolytickém kontaktu ponořené do vodivého roztoku, přičemž méně vzácný kov se stává anodou a koroduje, druhý je katodou a je proto chráněn.

Nečistoty nejsou však nezbytným důvodem k elektrochemickému působení koroze kovů. Koroduje-li např. jediný kov nebo slitina, pak jsou na jeho povrchu v činnosti lokální články. Některé části kovového povrchu slouží jako anody, jiné jako katody. To závisí na některých činitelích, jako jsou např. energetické poměry různých částí povrchu při nedokonalosti krystalické mřížky, deformace, rozdělení nečistujících látek na povrchu, podmínky okolí, přístup vzduchu, různých plynů a pod.

Podle způsobu provedení lze inhibici rozdělit na anodickou, katodickou a smíšenou. Inhibitory způsobující anodickou polarizaci se nazývají anodické. Nazývají se tak proto, že zmenšují obnažený povrch anody. Mezi anodické inhibitory patří např. soli alkalických kovů chromanů, fosforečnanů, uhličitánů, křemičtanů a další.

Většina korozních systémů je však řízena katodicky. Katodické inhibitory snižují korozní rychlost tím, že zmenšují plochu katody. Ta se zmenšuje, jakmile se na katodických místech tvoří nerozpustné sloučeniny, oslabující jejich činnost. Katodické plochy nejsou v průběhu koroze napadány, neboť kov sám se chemicky nezúčastňuje katodických reakcí. Z katodických inhibitorů možno uvést např. $ZnSO_4$, $Ca/HCO_3/2$, soli arsenu, některé sloučeniny niklu a četné sloučeniny hořčíku. Jsou-li v roztoku přítomny tyto látky, mohou se na katodických místech tvořit nerozpustné sloučeniny, izolující katodu od roztoku, a tím se plocha katody zmenší. Katodické inhibitory jsou někdy označovány jako bezpečné inhibitory, neboť jejich přítomnost v malém i velkém množství způsobuje vždy zmenšení koroze, což není obvyklé u inhibitorů anodických /Akimov 1953 /.

Třetí skupinu inhibitorů tvoří inhibitory všeobecné. Některé látky inhibují korozi kovů narušováním anodické i katodické reakce a vyvolávají současně anodickou i katodickou polarizaci. Do této skupiny spadají některé organické koloidy, tedy látky o vysoké molekulové váze, které jsou účinné hlavně v kyselých roztocích. Patří k nim např. želatina, sulfonovaný kliš, agar-agar, deriváty chinolinu, mnohé alkaloidy a jiné. Koncentrují se patrně na rozhraní mezi kovem a kapalinou. Vysokou viskozitou způsobují snižování difuzních rychlostí korozivních látek směrem ke kovovému povrchu a tím vytvářejí ochranné povlaky pro kov. Tyto inhibitory projevují velkou ochrannou vlastnost, i když jsou přidány do roztoku v malých množstvích, obvykle v setinách až desetínách procenta.

Pokusnými studii bylo zjištěno, že organické sloučeniny s obsahem dusíku /aminy, aniliny, pyridiny a j. /, které inhibují korozi železa /oceli /, představují katodické polarizátory. Uváděné i některé další otázky specifického působení některých korozních inhibitorů ukázaly, že inhibitory všeobecné inhibují korozi tím, že vyvolávají anodickou, katodickou nebo smíšenou polarizaci lokálních článků, jejichž činnost je příčinou koroze.

3. Působení inhibitorů při korozi

Z hlediska mechanismu působení inhibitorů lze na základě chemické povahy rozdělit inhibitory na anorganické a organické. Anorganické inhibitory mohou být jak anodické, tak katodické. Inhibitory anodické zpomalují nebo zastavují anodické reakce korodujícího kovu. Při jejich použití se uvažuje buď o tvorbě ochranných nerozpustných filmů na kovech nebo o adsorpci nebo chemisorpci inhibitorů na kovovém povrchu. V případě tvorby ochranných filmů působí většina sodných nebo draselných solí, které obsahují anionty tvořící málo rozpustnou sůl s uvažovaným kovem, jako anodické inhibitory. Někteří autoři zastávají názor, že inhibice chromanu nebo jinými oxidačními inhibitory je podmíněna především fyzikální a aktivovanou adsorpcí - chemisorpcí, s použitím valenčních sil povrchových kovových atomů. Chemisorpce vede ke tvorbě povrchových sloučenin, kdy povrchové kovové atomy zůstávají ve svých příslušných kovových mřížkách. Část chromanů je přidržována na kovovém povrchu fyzikální adsorpcí a může být propíráním vodou snadno odstraněna, část je pak poutána chemisorpcí. Oba uvažované případy jsou závislé na korozním prostředí i na experimentálních podmínkách.

Jak je patrné z těchto několika úvah, existují jisté problémy mezi teorií ochranného filmu a adsorpcí. Je to způsobeno tím, že koroze kovů a inhibice koroze jsou velmi komplikované procesy, které jsou dosud mimo rozsah experimentálních technik a možností.

Katodické inhibitory zpomalují nebo zastavují katodické reakce při korozi kovů, tj. redukci vodíkových iontů na volný vodík v kyselých roztocích a redukci volného kyslíku na hydroxyl v prostředí neutrálním a alkalickém. V neutrálních roztocích jsou takovými inhibitory pro železo např. již zmíněné soli zinku, niklu, manganu a chrómu, v kyselém prostředí soli arsenu, antimonu a rtuti. Kovový antimon resp. arsen se usazují na katodických plochách a snižují vývoj vodíku.

Organické inhibitory mají oproti inhibitorům anorganickým jistou přednost, neboť obvykle neprodělávají během inhibice chemické změny. Jako korozní inhibitory se používá různých organických sloučenin o nižší molekulové váze s polárními molekulami, obsahujícími prvky V. a VI. skupiny periodické tabulky. Z neznámějších možno uvést opět sloučeniny obsahující dusík /aminy, pyridiny, chinoliny a j./, kyslík /aldehydy, ketony a d. / a síru /merkaptany a j. / Organické inhibitory rostlinného i živočišného původu o vysoké molekulové váze /želatina, vaječný bílek, dextrin, agar-agar a j. / byly použity jako korozní inhibitory v kyselých i neutrálních prostředích. Jejich působení je závislé na koncentraci nebo koagulaci na rozhraní mezi kovem a kapalinou, čímž se vytváří ochranná vrstva pro kovový povrch.

4. Další možnosti inhibice archeologických kovů

V předcházejícím textu bylo uvedeno použití korozních inhibitorů v mořicích nebo odrezovacích lázních od nejstarších přípravků až k současným inhibitorům, se zaměřením především na archeologické nebo muzejní předměty. Kromě toho lze zesílit ochranu povrchu odrezovaných předmětů např. chemickou pasivací /fosfatizací, chromátováním a pod. /. Dále však je možno korozní odolnost zvyšovat resp. chránit povrch proti další korozi použitím inhibitorů v základním nátěru. Při práci s konzervačními hmotami je snaha využít příznivých chemických a elektrochemických účinků protikorozních přísad, jež působí inhibičně na povrchu kovu nebo stabilizují rez zbylou na něm, po mechanických úpravách, za současného zpomalení nebo potlačení všech korozních a jiných nežádoucích reakcí.

Do základního nátěru se někdy přidávají také inhibiční pigmenty, které svou pasivační schopností chrání kovový povrch proti korozi /Čupr-Pleva 1975, Lincke 1975 /. Do této kategorie patří

např. suřík / Pb_3O_4 / , suboxida olova / Pb_2O_3 / , některé chromany, sloučeniny zinku a další. Úprava uvedenými přípravky může přicházet v úvahu např. pro rozměrnější předměty, umístěné v podmínkách působení přímých atmosférických vlivů, které nelze dostatečně chemicky odrezit, příp. použít chemicky nebo elektrochemicky působícího stabilizátoru. Pracovní postup bude spočívat v mechanickém způsobu odstranění korozních zplodin až na zbytky rzi spojené s kovovým základem, na něž se pak s výhodou nanese základní miniový nátěr.

Jinou možností je úprava protikorozními nátěrovými prostředky s vhodným inhibítorem. Jejich inhibiční účinek způsobuje, že povrch předmětu bude lépe chráněn proti korozi a zmenší se nebezpečí šíření koroze pod nátěrem při event. lokálním poškození povlaku nebo při pronikání elektrolytu povlakem kovu. Z osvědčených přípravků možno uvést konzervační vosk KRNB, kde základními složkami jsou mikrokrytalický vosk a kovové mýdlo nafténových kyselin, působících jako inhibitor koroze. Další konzervační látkou je Silivosk, v podstatě směs parafinu, ceresinu a polyetylénu s přísadou stearanu hlinitého, který zastává úlohu inhibítora přilnavosti ke kovovému základu. Na něm se pak nemůže uplatnit chemisorpce vody, kdyby přece jen pronikla nosnou vrstvou parafinu a ceresinu. Silivosk má výrazné protikorozní vlastnosti. Podobné vlastnosti mají i další konzervační prostředky s filmovou a inhibiční složkou, např. Kortam PK.

Dosavadní zkušenosti ukazují, že dobré konzervační oleje příp. vazeliny rovněž zastávají v některých případech úlohu dočasné ochrany upravených kovových povrchů. Z našich výrobků splňuje uvedený požadavek např. konzervační olej Konkor s inhibiční přísadou derivátů imidazolu a imidazolinu. Pro některé druhy předmětů, např. s nekovovými částmi, nelze použít běžných upravovacích prostředků. V takových případech se mohou uplatnit vypařovací inhibitory, neboť při nich není třeba pracovat s roztoky, které by byly škodlivé pro nekovové části /Čupr-Págo 1977 /.

5. Závěr

Od vhodného inhibítora je možné očekávat potlačení rzi nebo zabránění nové korozi, neboť jeho účinkem se omezí především chemisorpce molekul vody na obnažené kovové mřížce. Při nesprávném použití inhibitorů může dojít k vyvolání nebo dokonce i ke zrychlení koroze. Proto je vhodné provádět v tomto směru zkoušky nejen u známých korozních systémů, ale hlavně u systémů neznámých. Tento požadavek se znásobuje zejména u inhibitorů anodických. Důkladný průzkum charakteru neinhibované koroze lze provádět např. pomocí měření korozní rychlosti a makro- i mikroskopického vyšetřování korodovaných povrchů. Laboratorní podmínky se volí tak, aby se co nejvíce přibližovaly skutečným provozním podmínkám.

Při zkoušení antikoročních inhibitorů je třeba věnovat pozornost zejména složení roztoku, změně teploty, podmínkám proudění, poměru povrchové plochy vzorku k objemu roztoku, době zkoušení, koncentraci kyslíku i jiných plynů a podobně. Existuje několik metod, jimiž lze zjistit významné informace o inhibítorech, z nichž však většina je jen obtížně dostupná běžným konzervátorským pracovištím, kromě uvažované spolupráce s některými výzkumnými ústavu, ústavu ČSAV a SAV, vysokými školami i dalšími institucemi.

V tomto sdělení je uvedeno teoretické zdůvodnění používání i praktický význam protikorozních inhibitorů, především s přihlédnutím k úpravě a ochraně archeologických kovových nálezů. V dílčích záchranných úkonech, např. při odrezování železných předmětů se zachovalým kovovým jádrem nebo při pasivaci povrchu kovů fosfatizací nebo chromátováním i při závěrečných konzervačních úpravách je žádoucí, aby lázeň, inhibiční přípravky a pracovní postupy byly zvoleny s přihlédnutím ke stavu zachování předmětů i způsobu jejich dalšího uložení. Konečný cíl však musí směřovat k účinné a dokonalé ochraně archeologických předmětů, s minimálními ztrátami upraveného materiálu, maximální účinností a spolehlivostí použité konzervační metody i zvolených přípravků.

L i t e r á t u r a :

- Marangoni C. - Stephanelli P. 1872 : J. Chem. Soc., 25, 116.
Akimov G.V. 1953 : Theorie a zkušební metody korose kovů, SNTL, Praha 142 - 144.
Gatos H.C. 1956 : Inhibition of metallic corrosion in aqueous media, Corrosion 12, č. 1, 23 - 32.
Jaroš M. 1957 : Nová úsporná mořící přísada DBS, Hutnické listy, 138.
Roneš J. - Trojáněk F. 1959 : Příprava kovového povrchu pod nátěry, SNTL, Praha, 106 - 107.
Pelikán J.B. 1962 : Nový inhibitor pro odrezovací lázně, Metodický list 1, Kabinet muzejní a vlastivědné práce při NM v Praze, 1-9.
Čupr V. - Pleva M. 1975 : Wirkung der Bleimennige in Beschichtungsstoffen, Defazet, Deutsche Farbenzeitschrift, J. 29, 4, 153 - 158.
Lincke G. 1975 : Wirkung der Bleimennige in Beschichtungsstoffen, Defazet, Deutsche Farbenzeitschrift, J. 29, 7, 286 - 288.
Čupr V. - Págo L. 1977 : Záchranné úpravy kovových archeologických nálezů, Studie Archeologického ústavu ČSAV v Brně, roč. V, svazek 1.

Die Bedeutung der Verwendung antikorrosiver Inhibitoren bei der Konservierung archäologischer Metallfunde. Die Inhibitoren sind Präparate, die in vielen Zweigen mit Vorteil verwendet werden und auch bei der Herrichtung archäologischer und musealer Metallgegenstände eine ziemlich grosse Bedeutung haben. In Beitz- oder Entrostungsbädern verursachen sie nämlich die Verlangsamung oder Verhütung der Metallauflösung durch die Säure und verhindern ebenfalls das Eindringen des atomaren Wasserstoffes in das Metallgitter, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften des präparierten Materiales verschlechtern würden.

Die früher angewandten Inhibitoren verhinderten meist nicht das Eindringen des Wasserstoffes in das Metallgitter. Die Inhibitorenentwicklung zielte von anorganischen Zusammensetzungen, z. B. Arsen- und Quecksilbersalzen zu wirkungsvolleren organischen Stoffen, die z. B. Stickstoff, Schwefel u. ä. enthielten. Heute begegnen wir in Entrostungsbädern am häufigsten wirkungsvolleren Inhibitoren des Types DBS, bei uns unter der Bezeichnung Ryphalgan bekannt. Ihr Vorzug besteht in einer sehr guten Wirkungskraft bei einer verhältnismässig kleinen Menge an verwendetem Präparat /0,2g/L/. Von weiteren kann Resistin - K /0,5g/L/ und der allmählich ersetzte Thioharnstoff /4-5g/L/ angeführt werden.

Um näher die Wirkung und die Bedeutung der Verwendung antikorrosiver Inhibitoren kennenzulernen seien einige theoretische Anmerkungen angebracht. Die Inhibition kann nach der Durchführungsart auf die anodische, kathodische und gemischte geteilt werden. Die anodischen Inhibitoren verlangsamen oder halten die anodischen Reaktionen des korrodierenden Metalles auf. Es wird entweder über die Entstehung von unlöslichen Schutzfilmen auf den Metallen oder von der Absorption oder Chemisorption der Inhibitoren auf der Metalloberfläche erwogen. Ähnlich verlangsamen oder bringen die kathodischen Inhibitoren zum Stillstand die kathodischen Reaktionen bei der Korrosion. Diese Aufgabe können verschiedene anorganische sowie organische Substanzen versehen.

Ausser der Anwendung antikorrosiver Inhibitoren in Entrostungsbädern kann der Schutz der Metalloberfläche durch Passivierung /Phosphattisierung, Chromatisierung u. ä./ verstärkt werden. Ferner kann man jedoch die Korrosions-Widerstandsfähigkeit durch Inhibitoren erhöhen, die im Grundanstrich enthalten sind. Dem Grundanstrich werden manchmal Inhibitionspigmente beigelegt mit einer Passivierungsfähigkeit die Metalloberfläche gegen Korrosion zu schützen /z. B. Pb_3O_4 , Pb_2O , einige Chromate u. ä./ . Die Appretur ist vor allem für grössere Gegenstände anwendbar, die der direkten atmosphärischen Wirkung ausgestellt sind und die man nicht ausreichend entrostet kann.

Eine andere Möglichkeit sind antikorrosive Anstrichmittel mit geeignetem Inhibitor. Von bewährten Präparaten können das mikrokristallische Konservierungswachs KRNB, ferner Silivosk, das ausser Konservierungsstoffen auch einen Zusatz des Aluminiumstearan als Inhibitor enthält, Kortam PK u. a. angeführt werden. Von Konservierungsölen mit Inhibitionszusatz ist es z. B. Konkor mit guten Antikorrosionseigenschaften. Für einige Arten von Metallgegenständen mit nichtmetallischen Bestandteilen bewähren sich besser Verdunstinhibitoren.

Abschliessend kann man konstatieren, dass das Studium dieser Problematik und ihre Applikation auf archäologische sowie museale Metallgegenstände zu einem wirksamen, vollendeten, langdauernden Schutz zielt, mit minimalen Verlusten des behandelten Materiales.

DŘEVA Z BÁZE POVODŇOVÝCH ULOŽENIN ŘEKY MORAVY U STRÁŽNICE

/okr. Hodonín /

Emanuel Opravil, AÚ ČSAV Brno

V souvislosti s rekonstrukcí vývoje vegetace údolní nivy řeky Moravy ve druhé polovině 1. tisíciletí n. l. zaznamenávám veškeré výchozy vrstev s rostlinnými fosiliemi. Na neregulovaném úseku řeky Moravy u Strážnice máme ještě vzácnou příležitost sledovat vrstevní profil povodňových uloženin v přirozených odkryvech nárazových břehů. Na bázi povodňových uloženin na povrchu podložních štěrkopísků nezřídka nalézáme rostlinné zbytky - nejčastěji kmeny a klády. Ing. Z. Prudič z VÚLHM Uher-ské Hradiště sledoval v r. 1976 při mimořádně nízkém vodním stavu bázi povodňových uloženin v uvedeném úseku a odebral 41 vzorků dřev, která předal k paleobotanické analýze. Vzorky pocházely z větví a kmenů většinou horizontálně uložených v hloubce cca 4-5 m. V jednom případě byl odebrán vzorek ze zašpičatělého kůlu, s největší pravděpodobností připlaveného; ostatní kulatina pochází z vývrátů více méně in situ uložených. Nasvědčuje tomu stejná orientace vývrátů a několik obnažených pařezů rovněž zcela in situ. Vyjma jednoho pařezu z hloubky 180 cm pochází ostatní dřeva z hloubky okolo 4 m; mocnost povodňových uloženin je tedy značná. Protože nálezy od Strážnice neprovází žádný jiný materiál, který by usnadnil datování, musíme se opírat o analogické nálezy z jiných míst v povodí: u Olomouce byly zaznamenány z doby bronzové /Otruba 1927/28 / a u Kvasic z 1. tisíciletí př. n. l. /Opravil 1976/. Nález od Strážnice bude asi obdobný kvasickému - můžeme předpokládat z doby okolo přelomu letopočtu nebo mladší. Pařez z vyšší polohy je pochopitelně nejmladší, z období s nižší intenzitou ukládání povodňových kalů.



PŘEHLED VÝZKUMŮ 1976.

- Vydává : Archeologický ústav ČSAV v Brně, sady Osvobození 17/19
Odpovědný redaktor : Akademik Josef Poulík
Redaktoři : Dr. A. Medunová, dr. J. Meduna, dr. J. Říhovský
Překlady : Dr. R. Tichý, E. Tichá
Kresby : doc. dr. B. Klíma, A. Životská
Na titulním listě : Bronzová přezka ze slovanského sídliště v Mutěnicích
Tisk : Moravské tiskařské závody, n.p. Olomouc, závod Guttwaldov, provoz 34 -
Kyjov
Evidenční číslo : ÚVTEI-73332
Vydáno jako rukopis - 450 kusů - neprodejné