

ارزیابی تغییرات رنگی در لایه کوپریت تحت تأثیر مواد شیمیایی مورد استفاده در پاک‌سازی آلیاژهای مس تاریخی

احمد صالحی کاخکی* محمد مرتضوی** محمدعلی گل‌عدار*** حسن طلایی****

چکیده

مواد شیمیایی استفاده شده در پاک‌سازی اشیای برنزی تاریخی نه تنها می‌تواند باعث انحلال و تخریب لایه‌های پاتین شود بلکه در مواردی نیز ممکن است سبب تغییرات بصری در لایه‌های خوردگی شود. مطالعات انجام شده در زمینه مواد پاک‌سازی، بیشتر متمرکز بر میزان انحلال لایه‌های خوردگی بوده و کمتر تأثیرات بصری ناشی از مواد شیمیایی پاک‌سازی بر لایه پاتین بررسی شده است. از آنجاکه اشیای باستانی هم از نظر سندیت تاریخی و هم از جنبه‌های زیبایی‌شناسی مورد توجه هستند، ارزیابی میزان آسیبی که در نتیجه درمان‌های حفاظتی به هر یک از این دو جنبه وارد می‌شود، ضرورت دارد.

از این رو در مقاله حاضر، بررسی میزان تغییرات بصری (تغییرات رنگی) لایه پاتین بر اثر مواد شیمیایی پاک‌سازی، مورد مطالعه قرار گرفته است. بنابر اهمیت کوپریت به عنوان پاتین و یکی از محصولات خوردگی که در بسیاری از اشیای برنزی تاریخی دیده می‌شود، ارزیابی تغییرات رنگی اکسید مس (I)، Cu_2O ، تحت تأثیر مواد شیمیایی مورد استفاده در پاک‌سازی اشیای برنزی تاریخی بررسی شده است. بدین منظور، لایه کوپریت به صورت آزمایشگاهی با روش الکتروشیمیایی روی سطح مس ایجاد شد. سپس نمونه‌ها در محلول‌هایی از کالگون، دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$)، تترا سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید ($\text{Na}_4\text{-EDTA}$)، سدیم تری پلی فسفات (STPP)، سیتریک اسید، فرمیک اسید، گلیسرول قلیایی، نمک راشل قلیایی و آب مقطر غوطه‌ور شدند. رنگ لایه کوپریت قبل و بعد از یک ساعت غوطه‌وری در هر یک از محلول‌ها، با استفاده از رنگ‌سنج اندازه‌گیری شد.

در نهایت، نتایج به دست آمده نشان داد که $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، فرمیک اسید و سیتریک اسید، بیشترین تغییرات بصری را در سطح کوپریت ایجاد می‌کنند. نمک راشل قلیایی، گلیسرول قلیایی، $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ و آب مقطر، تغییرات رنگی کمتری را در لایه کوپریت پدید آورند. در این میان کالگون و STPP هم، کمترین تأثیر بصری را داشتند.

کلیدواژگان: پاتین کوپریت، برنزه‌های تاریخی، پاک‌سازی، رنگ‌سنجی، تأثیرات بصری.

مقدمه

هنگامی که آثار برنزی تاریخی زیر خاک دفن می‌شوند، معمولاً با محصولات خوردگی و همچنین قشری از خاک پوشیده می‌گردند (Scott, 2002: 35-38). محصولات خوردگی حجیم و لایه‌های سخت رسوبی می‌توانند با روش‌های مکانیکی برداشته‌شوند لیکن این کار ممکن است طاقت‌فرسا و وقت‌گیر باشد و در مواردی نیز، موجب آسیب به سطح شیء شود (Stelzner et al, 2008: 264). بنابراین بهره‌گیری از روش‌های شیمیایی به‌عنوان یکی از گزینه‌ها در پاکسازی آثار برنزی مطرح است. تاکنون بررسی‌های بسیاری در زمینه مواد شیمیایی مورد استفاده در پاکسازی لایه‌های رسوبی (Sharma et al, 1994; Stelzner et al, 2008) و همچنین پاکسازی محصولات خوردگی (Merk, 1978; Matteini et al, 1981; Goodburn-Brown, 1996; Huda, 2002) از آثار برنزی و آلیاژهای مس، انجام گرفته‌است. در این میان، برخی محققین تأثیراتی را که روش پاکسازی شیمیایی ممکن است روی آثار برنزی تاریخی داشته‌باشد، مورد توجه قرار داده‌اند (Sharma et al, 1994). در این آزمایش‌ها، میزان انحلال مس و محصولات خوردگی مختلف به‌ویژه اکسید مس (I)، Cu_2O ، کربنات بازی مس (مالاکیت)^۱ و رسوبات آهنی در محلول‌های شیمیایی مختلف مطالعه شده‌است (Huda, 2002; Stelzner et al, 2008 & Matteini et al, 1981). از سویی، مشخص شده‌است که برخی از محصولات خوردگی شناسایی شده روی آثار برنزی، تحت تأثیر موادی که در گذشته برای پاکسازی آنها استفاده شده، شکل گرفته‌اند (Scott 2002; Paterakis 2003, Pollard et al, 1990). بیشتر این مطالعات بر جنبه‌های شیمیایی پاکسازی متمرکز بوده در حالی که تغییراتی در ظاهر آثار نیز، اتفاق می‌افتد. باین همه از آنجا که یک اثر باستان‌شناختی علاوه بر سندیت تاریخی، از جنبه‌های زیبایی‌شناسی هم مورد توجه است (Caple, 2000: 29)، بنابراین تأثیرات بصری مانند تیره‌شدن یا تغییر رنگ سطح آثار برنزی در نتیجه مواد شیمیایی نیز، موضوعی است که باید آن را هم مدنظر قرارداد. تأثیرات بصری برخی مواد استفاده‌شده در حفاظت و مرمت آثار برنزی تاریخی مانند کربنات سدیم (Pollard et al, 1990; 150; Scott, 2002: 367) و بنزوتری آزول^۲ مشخص شده‌است (Faltermeier, 1998: 122). باین‌همه مطالعه در زمینه تغییرات رنگی پاتین و محصولات خوردگی در اثر مواد پاکسازی شیمیایی، به چند مورد محدود می‌شود. در این باره شارما و خاربا^۳ بیان کرده‌اند که کالگون، موجب تغییر رنگ کربنات بازی مس (مالاکیت) از سبز مایل به آبی به سبز کمرنگ می‌شود

(Sharma et al, 1994: 41). آنها تنها به بررسی تأثیرات کالگون و STPP بر لایه مالاکیت پرداختند. این در حالی است که کوپریت نیز به‌عنوان یکی از محصولات خوردگی مس در بسیاری از آثار برنزی و آلیاژهای مس تاریخی، حضور دارد. در تحقیقی که ماتینی و مولز^۴ روی نمونه‌های برنزی ریخته‌گری و اکسیدهای مس (CuO و Cu_2O) با تعدادی از محلول‌های شیمیایی انجام دادند، تیره‌شدن کوپریت از قرمز به قهوه‌ای، بر اثر استفاده از ترکیبی از $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ و $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ گزارش شده‌است (Matteini & Moles 1981: 4). حال آنکه در تحقیق دیگری که آن دو انجام دادند، تأثیر ترکیبی از $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ و $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ بیان شده آن‌چنان‌که تأثیر هر یک از این دو ماده، به‌طور مجزا مطرح نشده‌است. باین‌همه هر یک از این مواد نیز به‌تنهایی در پاکسازی استفاده می‌شوند از این رو، اطلاعاتی در مورد تغییرات رنگی که هر یک از این دو ماده می‌توانند سبب شوند، وجود ندارد. علاوه بر اینها، مواد شیمیایی دیگری نیز در پاکسازی آثار برنزی تاریخی استفاده می‌شود که تأثیرات بصری آنها بر لایه‌های خوردگی به‌ویژه کوپریت، مشخص نشده‌است. برای همین، تأثیرات بصری در نتیجه برهم‌کنش مواد شیمیایی پاکسازی و اکسید مس (I) با اندازه‌گیری دقیق میزان تغییرات، به‌درستی بررسی نشده‌است. با توجه به اینکه اکسید مس (I)، کوپریت، به‌عنوان پاتین و یکی از محصولات خوردگی، روی بسیاری از اشیای برنزی تاریخی به‌دست‌آمده از محیط‌های مختلف دیده می‌شوند، علاوه بر حفظ تمامیت مادی آنها، تغییر نیافتن جنبه‌های بصری آن نیز اهمیت فراوانی دارد. بنابراین در مقاله پیش‌رو نگارندگان، تغییرات رنگی اکسید مس (I)، Cu_2O ، را تحت تأثیر مواد شیمیایی مورد استفاده در پاکسازی اشیای برنزی تاریخی بررسی و ارزیابی کرده‌اند.

روش تحقیق

- تشکیل پاتین کوپریت (نمونه‌سازی)

برای بررسی و مطالعه تأثیرات بصری مواد مختلف پاکسازی روی کوپریت، به ایجاد سطحی نیاز بود که این ترکیب را داشته‌باشد. بدین‌منظور، لایه کوپریت به‌صورت مصنوعی بر سطح مس تقریباً خالص حدود ۹۸/۵٪ ایجاد شد. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مسی که در جدول ۱ ارائه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ مدل VEGA II TESCAN، ساخت کشور جمهوری چک مجهز به سیستم آنالیز عنصری^۶ مدل Rontec Quantax ساخت کشور آلمان، در مرکز پژوهش متالوژی شناسایی شدند.

مشخص شده (Stelzner et al, 2008; Sharma et al, 1994) و بدین منظور نیز استفاده می‌شوند لیکن بیشتر امکان دارد بخش‌هایی از پاتین کوپریت هم در معرض این مواد قرار گیرند. محلول‌های ۲٪ کالگون، سدیم تری پلی فسفات، فرمیک اسید، سیتریک اسید، $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ و $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ در آب مقطر تهیه شدند. نمک راشل قلیایی (۲۰ g/l) هیدروکسید سدیم + ۶۰ g/l تارتارات سدیم پتاسیم) و گلیسرول قلیایی (۶۰ g/l) هیدروکسید سدیم + ۱۶ ml/l گلیسرول) نیز، با نسبت‌های داده شده فراهم گشتند. در تهیه محلول‌ها از غلظت به نسبت پائین تر استفاده شد تا بتوان حداقل تأثیرات را ارزیابی کرد. غلظت نمک راشل قلیایی و گلیسرول قلیایی هم بنابر در نظر گرفتن غلظت رایج ۵٪ که برای مواد دیگر بیشتر استفاده می‌شود و کاهش ۲/۵ درصدی آنها، ۲٪ انتخاب شد. نمونه‌ها به مدت یک ساعت در هر یک از محلول‌ها در دمای محیط (۲۰°C) قرار گرفتند و پس از آن، با آب مقطر شستشو داده و سپس خشک شدند.

ارزیابی تغییرات رنگی؛ رنگ‌سنجی

تغییرات رنگی در لایه کوپریت قبل و پس از غوطه‌وری در هر یک از محلول‌ها با رنگ‌سنج Alpha® Colorimeter، مدل Color Tector, Salutron Messtechnik GmbH، اندازه‌گیری شدند. اختلاف رنگ ایجاد شده در سطح با بهره‌گیری از سیستم $\text{CIE L}^* a^* b^*$ (Commission Internationale de l'Éclairage) اندازه‌گیری شد. در این سیستم، L^* میزان روشنایی، a^* قرمز-سبز و b^* زرد-آبی است (Johnston-Feller, 2001: 35). اختلاف رنگ هم براساس معادله (۱) محاسبه شد (Ioanid et al, 2011: 224). در فرمول $\text{CIE L}^* a^* b^*$ پایین، ΔE^* اختلاف رنگ کلی، ΔL^* اختلاف در تیرگی-روشنی سطح، Δa^* میزان قرمزی-سبزی + (قرمز-سبز) و Δb^* میزان زردی-آبی + (زرد-آبی) را نشان می‌دهند (Johnston-Feller, 2001: 34-35). اختلاف مشخصه‌های رنگی (ΔC^*) سطح، براساس معادله (۲) و اختلاف در رنگ‌مایه براساس معادله (۳)، محاسبه شدند (Ibid: 35).

نمونه قبل از غوطه‌وری در هر مورد، به‌عنوان نمونه استاندارد در معادله (۲) استفاده شد. رنگ‌سنجی سطح نمونه‌ها سه بار انجام شد و میانگین آنها در محاسبات به کار رفت. تلاش پژوهشگران بر آن بود تا در محل‌های یکسانی از سطح، قبل

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1) \text{ معادله}$$

$$\Delta C^* = C^*_{(\text{sample})} - C^*_{(\text{standard})} \quad (2) \text{ معادله}$$

$$\Delta H^* = [(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2} \quad (3) \text{ معادله}$$

برای نمونه‌سازی، صفحاتی به قطر ۲ سانتی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر، از میله‌ای مسی تهیه شد. نمونه‌ها با رزین اپوکسی به‌صورتی مانت شدند که امکان برقراری جریان وجود داشته‌باشد. سطح نمونه‌ها با سنباده تا مش ۱۲۰۰، پولیش شدند. ایجاد لایه کوپریت به‌صورت الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه الکتروشیمیایی سما ۵۰۰، صورت گرفت. نمونه‌ها در محلول سولفات سدیم ۰/۱ مولار و تحت پتانسیل آندی ۴۰ mV/SCE، برای مدت ۱۶ ساعت قرار گرفتند (Leysen & Annemie, 2005). آنالیز سطح نمونه آماده‌شده با XRD، مدل D8 Advance دارای لامپ Cuka با طول موج ۱/۵۴ Å، ساخت شرکت Bruker axes آلمان، در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شد که کوپریت را به‌عنوان تنها محصول خوردگی روی سطح نشان داد (جدول ۲).

محلول‌های شیمیایی

طیف بسیاری از مواد شیمیایی در پاک‌سازی آثار برنزی تاریخی استفاده می‌شود. این درحالی است که باوجود ورود روش‌هایی مانند لیزر، همچنان استفاده از این مواد کم و بیش در آزمایشگاه‌ها و کارگاه‌های مرمتی ادامه دارد. اگرچه کاربرد برخی از این مواد تقریباً منسوخ شده با این حال چندین دهه است که کاربرد تعدادی از مواد شیمیایی هنوز ادامه دارد (Scott, 2002: 366; Shearman, 2010: 50). از میان مواد شیمیایی مورد استفاده در پاک‌سازی آثار برنزی تاریخی، رایج‌ترین آنها به‌ویژه موادی که در ایران بیشتر به کار می‌رود، انتخاب گردید^۷. در این بین، هم موادی که برای برداشتن رسوبات محیطی و هم موادی که برای پاک‌سازی محصولات خوردگی کاربرد دارند، بررسی شدند. زیرا اگرچه کارایی موادی مانند سدیم تری پلی فسفات^۸ یا کالگون^۹ در پاک‌سازی رسوبات محیطی به‌ویژه قشرهای آهکی،

جدول ۱. نتیجه آنالیز عنصری (wt%)؛ نمونه‌های مسی مورد استفاده در این آزمایش با بهره‌گیری از روش SEM-EDS

عناصر	Si	Sn	Cu	Zn	جمع کل
درصد وزنی (Wt%)	۰/۳۹	۰/۲۹	۹۸/۴۳	۰/۷۹	۱۰۰

(نگارندگان)

جدول ۲. نتیجه آنالیز سطح نمونه شبیه‌سازی شده به‌روش الکتروشیمیایی با استفاده از XRD

نام ترکیب	فرمول	شماره PDF	مقدار (W/W%)
کوپریت، سنتزی	Cu ₂ O	۰۵-۰۶۶۷	۵۳/۸
مس، سنتزی	Cu	۰۴-۰۸۳۶	۴۶/۲

(نگارندگان)

و بعد از غوطه‌وری، رنگ‌سنجی صورت‌پذیرد. انحراف معیار برای مقادیر اندازه‌گیری‌شده در هر مرحله، قبل و بعد از تأثیر محلول‌های شیمیایی، تغییرات کمی را در مقادیر اندازه‌گیری‌شده، نشان‌داد.

نمونه تاریخی

پس از بررسی تأثیرات بصری محلول‌های مختلف بر لایه کوپریت مصنوعی، تعدادی از محلول‌ها برای مقایسه روی سطح یک شیء تاریخی که تا سطح پاتین کوپریت به‌صورت مکانیکی پاک‌سازی شده بود، به‌مدت یک ساعت ضامدگذاری شد. محلول‌هایی که در این مرحله استفاده شدند، شامل سیتریک اسید، $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، کالگون و نمک راشل قلیایی بودند. انتخاب محلول‌ها براساس نتایج رنگ‌سنجی از محلول‌هایی که دارای بیشترین و کمترین تأثیرات بودند، انجام شد تا از این طریق بتوان آنها را با نتایج به‌دست‌آمده در شرایط آزمایشگاهی، مقایسه کرد.

نتایج و بحث

پارامترهای $\text{CIE L}^* \text{a}^* \text{b}^*$ و اختلاف رنگ لایه کوپریت

محاسبه‌شده براساس معادله (۱)، قبل و بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف، در جدول ۳ ارائه شده است. براساس نتایج مشخص شد که $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، فرمیک اسید و سیتریک اسید بیشترین تأثیرات بصری را بر لایه کوپریت دارند و شدت تغییر رنگ به‌اندازه‌ای است که با چشم انسان نیز قابل تشخیص است. ΔE^* محاسبه شده طبق معادله (۱) برای $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، فرمیک اسید و سیتریک اسید بیشترین مقدار را در مقایسه با سایر محلول‌ها دارند ($\Delta E^*_{(\text{EDTA-Na}^2)} = ۱۵/۸۵$ ، $\Delta E^*_{(\text{فرمیک اسید})} = ۱۴/۷۰$ ، $\Delta E^*_{(\text{سیتریک اسید})} = ۱۴/۶۲$)، رنگ قرمز کوپریت پس از غوطه‌وری در $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، به قهوه‌ای تیره تبدیل شد. ماتینی و مولز، در بررسی‌هایشان ترکیبی از $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ و $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ را مورد استفاده قرار دادند و تیره‌شدن کوپریت از قرمز به قهوه‌ای را بیان کرده‌اند (Matteini et al, 1981: 4). اما با توجه به این که ترکیبی از این دو ماده را به‌کاربرده‌اند، مشخص نشده که تغییر رنگ کوپریت بر اثر استفاده از کدامیک از این دو ماده بوده است. براساس تغییر رنگ شدید کوپریت بر اثر $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ در مدت زمان یک ساعت، فرایند تیره‌شدن (تغییر رنگ) کوپریت

جدول ۳. پارامترهای $\text{CIE L}^* \text{a}^* \text{b}^*$ و اختلاف رنگ کوپریت قبل و بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول‌های پاک‌سازی

ΔC	ΔH	ΔE	پارامترهای CIE Lab				مرحله	pH	محلول	
			انحراف معیار	L	انحراف معیار	a				انحراف معیار
-	-	-	۰/۴	۴۳/۲	۰/۴	۲۰/۴	۰/۶	۵/۲	کالگون	۱۲/۶
۰/۳۱	۰/۰۶	۰/۵۱	۰/۱	۴۲/۸	۰/۳	۲۰/۷	۰/۱	۵/۳		
-	-	-	۰/۳	۴۲/۸	۰/۴	۹/۸	۰/۲	۱/۸	نمک راشل قلیایی	۱۳
۳/۹۶	۱/۱۳	۴/۵۳	۰/۲	۴۰/۹	۰/۴	۱۳/۴	۰/۱	۳/۸		
-	-	-	۰/۲	۴۴/۲	۰/۹	۱۶/۴	۰/۴	۴/۴	سیتریک اسید	۲/۲
۶/۳۳	۸/۳۵	۱۴/۶۲	۰/۷	۵۴/۴	۰/۲	۱۸/۱	۰/۵	۱۴/۷		
-	-	-	۰/۱	۴۳/۶	۰/۴	۱۲/۶	۰/۴	۴/۲	فرمیک اسید	۲/۱۳
۹/۲۲	۵/۹۲	۱۴/۷۰	۱/۴	۵۳/۴	۰/۲	۱۷/۷	۰/۴	۱۳/۹		
-	-	-	۰/۲	۴۱/۶	۰/۵	۱۰/۵	۰/۰	۰/۳	گلیسرول قلیایی	۱۳/۱۶
۳/۰۳	۳/۳۱	۴/۴۹	۰/۰	۴۱/۶	۰/۰	۱۲/۹	۰/۰	۴/۱		
-	-	-	۰/۴	۴۶/۴	۰/۸	۱۵/۹	۰/۳	۳/۹	$\text{Na}_4\text{-EDTA}$	۱۲/۱۲
۴/۲۵	۳/۵۸	۵/۶۴	۰/۴	۴۵/۴	۰/۵	۱۸/۷	۰/۳	۸/۷		
-	-	-	۰/۵	۴۴/۷	۰/۳	۲۰	۰/۲	۴/۴	$\text{Na}_2\text{-EDTA}$	۴/۵۴
-۹/۵۹	۸/۱۹	۱۵/۸۵	۰/۵	۳۵/۱	۰/۳	۷/۸	۰/۲	۷/۶		
-	-	-	۰/۴	۴۲/۷	۰/۵	۱۰/۶	۰/۴	۲/۶	سدیم تری پلی فسفات	۱۲/۱۳
-۰/۲۲	۰/۵۷	۰/۶۴	۰/۲	۴۲/۵	۰/۵	۱۰/۵	۰/۲	۲/۰		
-	-	-	۰/۴	۴۶/۵	۰/۵	۱۴	۰/۶	۵/۶	آب مقطر	۶/۶
-۰/۸۱	۰/۹	۲/۳۳	۰/۵	۴۴/۵	۰/۵	۱۲/۹	۰/۶	۶/۱		

(نگارندگان)

نمک راشل قلیبایی، گلیسرول قلیبایی و $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ باعث تأثیرات بصری (تغییرات رنگی) کمتری در لایه کوپریت شدند. مقادیر ΔE^* در جدول ۱ ارائه شده و نمودار ستونی رسم شده براساس آن در تصویر ۵ نشانگر تفاوت تغییرات در این نمونه‌ها با گروه قبلی است.

مقدار ΔE^* در این گروه از ۵/۶۴ برای $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ تجاوز نمی‌کند. اگرچه ΔE^* برابر یک، به‌عنوان حداقل میزان قابل تشخیص با چشم انسان بیان شده است (Saunders, 1990: 70). اما همان‌گونه که جانستون-فلر^{۱۲} بیان کرده، این یک برداشت اشتباه است (Johnston-Feller, 2001: 34) و این مقدار آستانه، به رنگ ویژه و شرایط دیدن بستگی دارد (Nieder et al, 2011: 97). افزون بر اینها، تفاوت چشم‌گیری در درخشندگی نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری چنین محلول‌هایی دیده‌نشود.

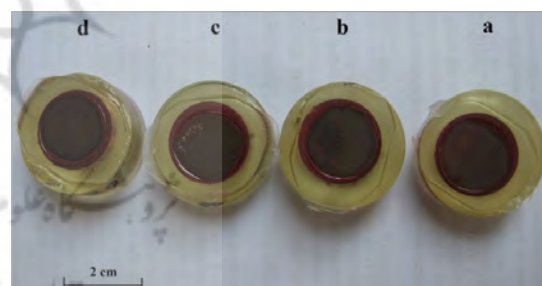
از طرفی، $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ نسبت به $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، تغییر رنگی بسیار کمتری را ایجاد کرد (تصویر ۴). بنابراین می‌توان گفت، تغییر رنگ در کوپریت از قرمز به قهوه‌ای که ماتینی و مولز بر اثر استفاده از ترکیبی از $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ و $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ آن را بیان کرده‌اند، مربوط به $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ است.

آب مقطر، کالگون و STPP، کمترین تغییرات رنگی را در مقایسه با سایر مواد مورد آزمایش سبب شدند. مقادیر ΔE^* برای کالگون و STPP کمتر از ۱ بود ($\Delta E^*_{\text{کالگون}} = ۰/۵۱$ ، $\Delta E^*_{\text{STPP}} = ۰/۶۴$). تفاوت در درخشندگی، خلوص رنگی (ΔC^*) و رنگ‌مایه (ΔH^*)، در این نمونه بسیار کم و قابل چشم‌پوشی است. این درحالی است که میزان تغییر رنگ در نمونه غوطه‌ور در آب مقطر، بیشتر از کالگون و STPP و در حدود ۲ مشخص شد. بنابر این که کوپریت از مواد نیمه‌رسانای نوع p است و در نتیجه، امکان انتقال یون‌ها از طریق لایه کوپریت وجود دارد (Scott, 1997: 93)، تغییر رنگ می‌تواند در نتیجه خوردگی بستر مس در آب مقطر و تشکیل محصولات خوردگی اکسیدی مس روی سطح کوپریت اولیه باشد (تصویر ۵).



تصویر ۳. تفاوت در رنگ کوپریت قبل از غوطه‌وری در سیتریک اسید به مدت یک ساعت (نگارندگان).

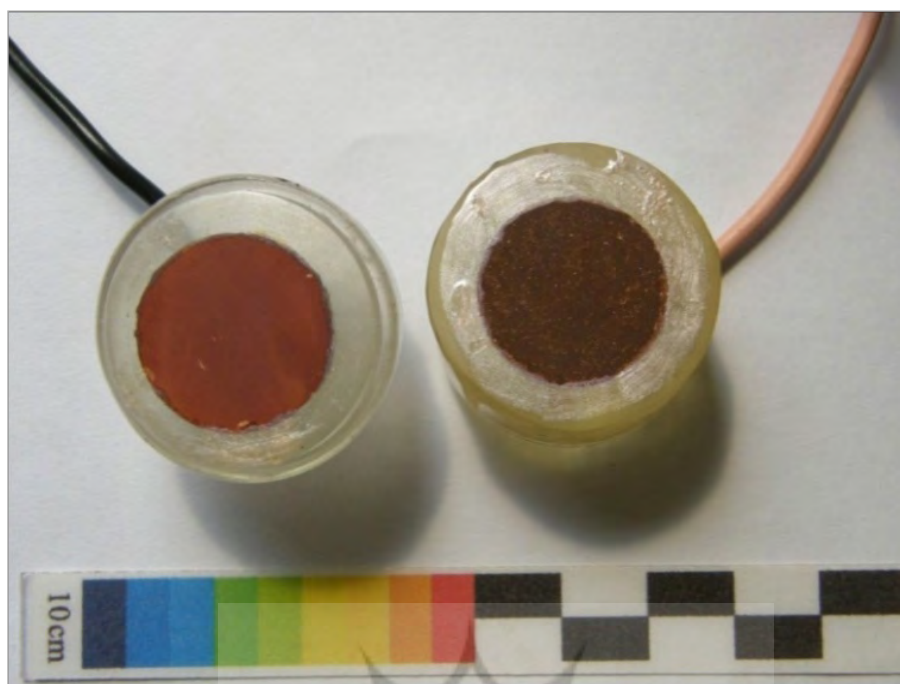
در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. نتایج بیانگر این بود که تیره‌شدن کوپریت بلافاصله پس از غوطه‌وری در $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ شروع می‌شود و این تغییرات در یک ساعت اول، شدت بسیار بیشتری دارد (تصویر ۱). فرمیک اسید و سیتریک اسید، تأثیر مشابهی روی لایه کوپریت داشتند و هر دو باعث تغییر رنگ از قرمز به قرمز روشن شدند. این موضوع، باتوجه به افزایش پارامتر درخشندگی (از ۴۳/۶ به ۵۳/۴ برای فرمیک اسید و از ۴۴/۲ به ۵۴/۴ برای سیتریک اسید)، در هر دو نمونه قابل توضیح است. محاسبه ΔL^* برای این دو نمونه نشان می‌دهد که سطح، نسبت به نمونه‌های اولیه روشن‌تر شده است ($\Delta L^*_{\text{سیتریک اسید}} = +۱۰/۲$ ، $\Delta L^*_{\text{فرمیک اسید}} = +۹/۸$). در برابر، درخشندگی سطح نمونه غوطه‌ور در $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است ($\Delta L^*_{\text{Na}_2\text{-EDTA}} = -۹/۶$). از سویی محاسبه اختلاف رنگ‌مایه برای $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، فرمیک اسید و سیتریک اسید مشخص می‌کند که اختلاف رنگ بین نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری نیز مربوط به رنگ‌مایه است ($\Delta H^*_{\text{سیتریک اسید}} = ۸/۳۵$ ، $\Delta H^*_{\text{فرمیک اسید}} = ۵/۹۳$ ، $\Delta H^*_{\text{Na}_2\text{-EDTA}} = ۸/۱۹$). نمونه غوطه‌ور در $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ نسبت به نمونه پیش از غوطه‌وری، کمتر قرمز است. باتوجه به مقادیر مثبت Δb^* نمونه‌های غوطه‌ور شده در فرمیک اسید و سیتریک اسید نسبت به نمونه‌های قبل از غوطه‌وری، زردتر است (تصویر ۲ و ۳).



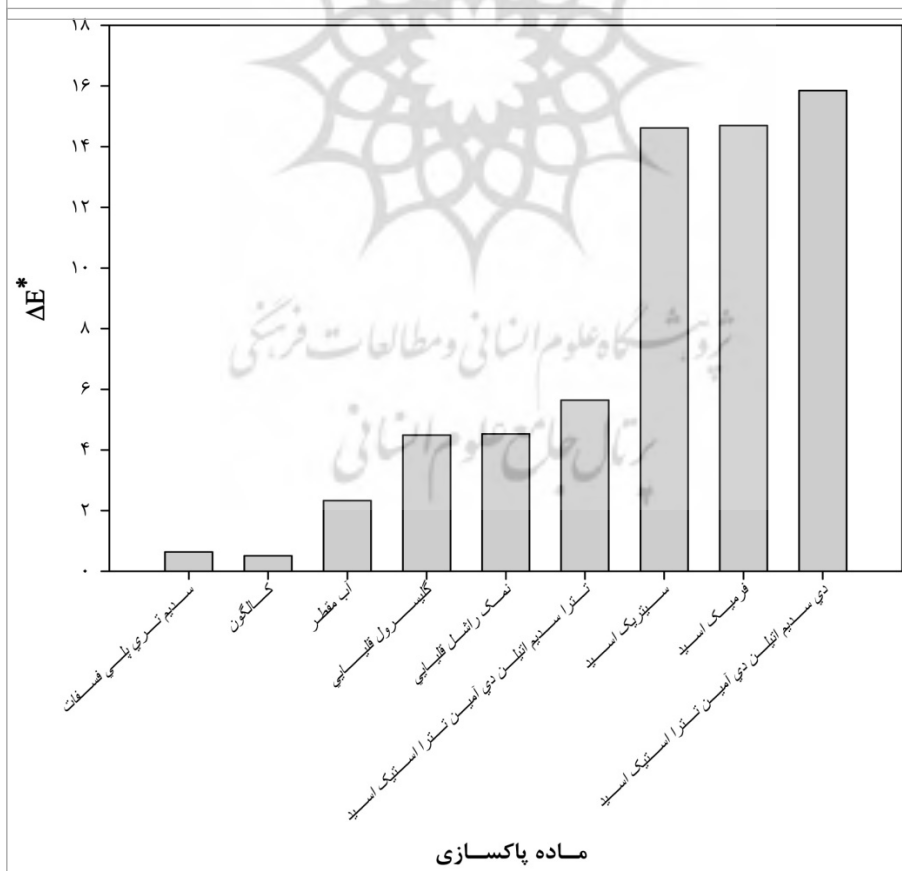
تصویر ۱. تغییر رنگ کوپریت پس از غوطه‌وری در $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ در بازه‌های زمانی مختلف: (a) ۳۰ دقیقه، (b) ۶۰ دقیقه، (c) ۹۰ دقیقه، (d) ۱۲۰ دقیقه (نگارندگان).



تصویر ۲. تفاوت در رنگ کوپریت بعد از غوطه‌وری در سیتریک اسید به مدت یک ساعت (نگارندگان).



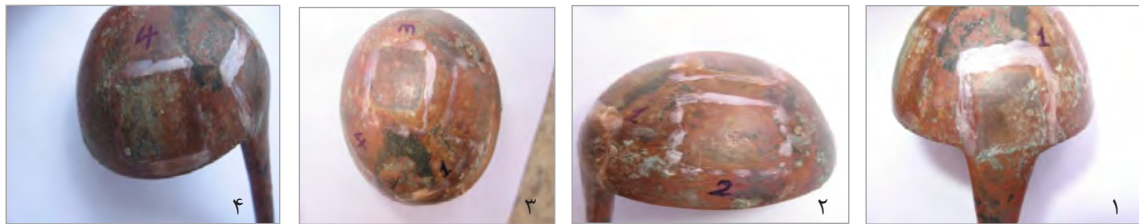
تصویر ۴. اختلاف رنگ لایه کوپریت بعد از غوطه‌وری در $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ (چپ) و Na_2EDTA (راست) به مدت یک ساعت (نگارندگان).



تصویر ۵. تفاوت رنگ ΔE^* ، در نتیجه غوطه‌وری در محلول‌های شیمیایی مختلف مورد استفاده در پاکسازی آثار برنزی تاریخی (نگارندگان).

رنگی که تحت تأثیر نمک راشل قلیایی قرار داشت، بسیار کمتر بود و در ناحیه‌ای که از محلول کالگون استفاده شد، تغییر محسوسی مشاهده نشد (تصویر ۶، شماره‌های ۲ و ۴). این نتایج، مطابقت بسیار خوبی با نتایج تأثیر محلول‌های شیمیایی بر کوپریت مصنوعی دارد.

علاوه بر اینها، بررسی محلول‌های پاک‌سازی شامل سیتریک اسید، $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، کالگون و نمک راشل قلیایی روی سطح پاتین کوپریت طبیعی نیز، نتایج مشابهی را نشان داد. تغییر رنگ پاتین کوپریتی روی سطح شیء تاریخی در نواحی‌ای که از سیتریک اسید و $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ استفاده شد، کاملاً محسوس بود (تصویر ۶، شماره‌های ۱ و ۳). از دیگر سو، تغییر



تصویر ۶. نمونه شیء تاریخی پس از تأثیر محلول‌های پاک‌سازی: ۱. سیتریک اسید، ۲. کالگون، ۳. $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، ۴. نمک راشل قلیایی (نگارندگان).

نتیجه‌گیری

توجه به بُعد زیبایی‌شناسی آثار فرهنگی - تاریخی در کنار سایر جنبه‌های آنها از قبیل تمامیت و اصالت این آثار همواره مدنظر پژوهشگران بوده است. در این میان بنابر نمایان بودن سطح اثر از ابتدای امر، تغییر در سطح و رنگ آثار پس از مرمت در بسیاری از موارد قابل تشخیص بوده است. لیکن این موضوع درباره آثار فلزی که بیشتر لایه‌های خوردگی در زیر لایه‌های رویی قرار دارد و در نتیجه آنچه به دست می‌آید برآیند تأثیرات حفاظتی و مرمتی است، به سادگی پس از مرمت قابل تشخیص نخواهد بود. این ارزیابی بیانگر این بود که مواد شیمیایی استفاده شده در پاک‌سازی آثار برنزی که بیشتر حفاظت‌گران آنها را به کار می‌برند، سبب تغییرات بصری در اکسید مس (I)، Cu_2O ، یکی از عمده‌ترین محصولات خوردگی مس و آلیاژهای آن در محیط‌های زیر خاک می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین تغییرات بر اثر استفاده از $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ که برای مدت زیادی است در مرمت آثار برنزی استفاده می‌شود، اتفاق می‌افتد. فرمیک اسید و سیتریک اسید نیز باعث تغییرات شدید رنگی در لایه کوپریت می‌گردند. تغییرات بصری ناشی از $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ، فرمیک اسید و سیتریک اسید به اندازه‌ای است که با چشم نیز قابل تشخیص است اما به دلیل اینکه قبل از پاک‌سازی، لایه کوپریت در آثار برنزی تاریخی بیشتر زیر قشر رسوبی قرار دارد و رنگ اولیه آن دیده نمی‌شود، این تغییرات محسوس نیست. مواد شیمیایی دیگر، تأثیرات بصری کمتری روی کوپریت داشت. در این میان تغییرات بصری سطح، در نتیجه کالگون و STPP، کمترین مقدار را داشت. از این رو می‌توان در پاک‌سازی رسوبات محیطی با اطمینان بیشتری از این دو ماده با کمترین تغییر بصری روی لایه کوپریت استفاده کرد. با این وجود، علاوه بر تأثیرات بصری در لایه کوپریت، همواره باید جنبه‌های دیگری از آسیب به اشیای تاریخی برنزی را بر اثر استفاده از محلول‌های شیمیایی همچون میزان انحلال، اهمیت محصولات خوردگی و رسوبات روی سطح شیء و حفظ جزئیات هنگام انتخاب روش پاک‌سازی در نظر گرفت. ضمن اینکه در پژوهش حاضر تغییرات رنگی در لایه نشانگر کوپریت به عنوان یکی از وجوه آسیب مورد توجه قرار گرفته است.

در پایان، بر اساس بررسی‌هایی که انجام شد، می‌توان گفت که تعدادی از اشیای برنزی تاریخی در موزه‌ها احتمالاً در حالت اصلی پاتین کوپریتی خود نیستند چراکه تغییرات رنگی در نتیجه استفاده از محلول‌های پاک‌سازی شیمیایی در گذشته، در آنها اتفاق افتاده است.

پی‌نوشت

- 1- Malachite
- 2- BTA
- 3-Sharma, V. C. & Kharbade, B. V.
- 4- Matteini M. & Moles
- 5- SEM
- 6- EDS

۷- مواد مورد استفاده، از نوع آزمایشگاهی و به‌صورت زیر انتخاب‌شد:

گلیسرول (Merck)، هیدروکسید سدیم (Merck)، تارتارات سدیم پتاسیم / نمک راشل (Merck)، فرمیک اسید (Merck)، سیتریک اسید (Merck)، $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ (Applichem)، $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (Carlo Ebra)، کالگون (Sigma-Aldrich)، سدیم تری پلی فسفات (Sigma-Aldrich).

8- STPP

۹- کالگون با فرمول سدیم هگزامتافسفات (پایه P_2O_5) در این آزمایش، مورد استفاده قرار گرفت.

۱۰- دی سدیم اتیلن دی آمین تترااستیک اسید که به‌صورت اختصار با $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ در متن آورده شده‌است.

۱۱- تترا سدیم اتیلن دی آمین تترااستیک اسید که به‌صورت اختصار با $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ در متن آورده شده‌است.

12- Johnston-Feller, R

منابع و مآخذ

- Caple, C. (2000). **Conservation Skills: Judgment, Method and Decision Making**. London: Routledge.
- Faltermeir, R. B. (1998). A Corrosion Inhibitor Copper-Based Artifacts, **Studies in Conservation**, Vol. 44: 121-128.
- Goodburn-Brown, D. (1996). The Effect of Various Conservation Treatments on the Surface of Metals from Waterlogged Sites in London, In **Archaeological Conservation and its Consequence**, Preprints of the Contributions to the Copenhagen Congress, 26-30 August 1996, Ashok, R. & Perry, S. (eds.), London: The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 59-64.
- Huda, K. (2002). A Note on the Efficacy of Ethylenediaminetetra-acetic Acid Disodium Salt as a Stripping Agent for Corrosion Products of Copper, **Studies in Conservation**, Vol. 47: 211-216.
- Ioanid, E. G., Ioanid, A., Rusu, D. E. & Doroftei, F. (2011). Surface Investigation of Some Medieval Silver Coins Cleaned in High-Frequency Cold Plasma, **Journal of Cultural Heritage**, Vol. 12: 220-226.
- Johnston-Feller, R. (2001). **Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedure**. Los- Angeles: The J. Paul Getty Trust.
- Leyssen, K. & Adriaens, A. (2005). Electrochemical Monitoring of the Storage or Stabilization of Archaeological Copper-Based Artifacts in Sodium Sesquicarbonate Solutions, In **14th Triennial meeting the huge 12-16 September 2005**, ICOM Committee for Conservation, Preprints Vol. 1, London: James & James/Earthscan, pp. 301-309.
- Matteini M. & Moles, A. (1981). Kinetic Control of the Reactivity of Some Formulations Utilized for the Cleaning of Bronze Works of Art, In **6th Triennial Meeting**, ICOM Committee for Conservation, Ottawa, pp. 1-7.



- Merk, L. E. (1978). A Study of Reagents used in the Stripping of Bronzes, **Studies in Conservation**, Vol. 23: 15-22.
- Nieder, E., Hendriks, E. & Burnstock, A. (2011). Colour Change in Sample Reconstructions of Vincent van Gogh's Ground due to Wax-Resin Lining, **Studies in Conservation**, Vol. 56: 94-103.
- Paterakis, A. B. (2003). The Influence of Conservation Treatments and Environmental Storage Factors on Corrosion of Copper Alloys in the Ancient Athenian Agora, **Journal of American Institute for Conservation**, Vol. 42, No. 8: 313-339.
- Pollard, A. M., Thomas, R. G. & Williams, P. A. (1990). Mineralogical Changes Arising from the Use of Aqueous Sodium Carbonate Solutions for the Treatment of Archaeological Copper Objects, **Studies in Conservation**, Vol. 35, No. 3: 148-152.
- Saunders, D. (1990). Detecting and Measuring Colour Changes in Paintings at the National Gallery, In **Appearance, Opinion, Change: Evaluation the Look of Paintings**, Papers given at a conference held jointly by the United Kingdom Institute for Conservation and the Association of Art Historians, June 1990, Victoria, T. (ed.), London: The United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 68-71.
- Scott, D. A. (2002). **Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation**. Los Angeles: Getty Trust Publications.
- Sharma, V. C. & Kharbade, B. V. (1994). Sodium Tripolyphosphate: A Safe Sequestering Agent for the Treatment of Excavated Copper Objects, **Studies in Conservation**, Vol. 39: 39-44.
- Shearman, F. (2010). Patina and Polychromy: Reconstruction Some Technical Histories for Small Egyptian Bronze Sculpture in the British Museum, In **Decorated Surfaces on Ancient Egyptian Objects: Technology, Deterioration and Conservation**, Proceedings of a conference held in Cambridge, UK, on 7-8 September 2007, Dawson, J., Rozeik, C. & Wright, M. M. (eds.), published by Archetype Publication Ltd in association with the Fitzwilliam Museum and Icon Archaeology, pp. 46-57.
- Stelzner, J. & Eggert, G. (2008). Calcium Carbonate on Bronze Finds: Safe Sequestering with Sodium Tripolyphosphate? **Studies in Conservation**, Vol. 53: 264-277.



پروہشگاہ علوم انسانی و مطالعات فرہنگی
پرتال جامع علوم انسانی



Received: 2012/11/12

Accepted: 2013/05/12

An Investigation of color Changes in Cuprite Layer due to Application of Chemical Reagents in the Cleaning of Archaeological Copper-Based Artifacts

Ahmad Salehi Kakhki* Mohammad Mortazavi**
Mohammad Ali Gol'ozar*** Hasan Talae****

Abstract

5 Chemical cleaning reagents used on archaeological bronze artifacts not only attack the corrosion products but also may cause some visual effects in the patina. There are few investigations on the visual effects of cleaning reagents and studies have mostly focused on dissolution corrosion products. Regarding archaeological objects as historical documents and aesthetic entities, it is essential to assess the level of treatment damages to both of these aspects. This paper surveys the visual effects (color changes) of cuprous oxide, Cu_2O , treated with traditional cleaning reagents. Artificial cuprite patina was formed electrochemically on almost pure copper. Samples were immersed in various solutions separately. Color measurement of cuprite patina was carried out using a colorimeter before and after 1-hour immersion. Solutions used were Calgon®, disodium ethylene diamine tetra-acetic acid ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$), tetrasodium ethylene diamine tetra-acetic acid ($\text{Na}_4\text{-EDTA}$), sodium tripolyphosphate (STPP), citric acid, formic acid, alkaline glycerol, alkaline Rochelle slat and distilled water. $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, citric acid and formic acid were found to cause the most visual impact on cuprite patina as it is possible for human eye to discriminate between the two colors. Alkaline Rochelle slat, alkaline glycerol, $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ and distilled water result in less color changes. Calgon® and STPP caused the least color changes which could be disregarded.

Keywords: Cuprite patina, Bronze artifacts, Cleaning, Colorimetry, Color change.

* Associate Professor, Restoration Faculty, Art University of Isfahan, Iran.

** Ph.D. candidate, Restoration Faculty, Art University of Isfahan, Iran.

*** Professor, Faculty of Metallurgy, Isfahan University of Technology, Iran.

**** Professor, Faculty of Letters and Humanities, University of Tehran, Iran.