دریافت مقاله: ۹۱/۰۸/۲۲
پذیرش مقاله: ۹۲/۰۲/۲۲

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

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

چکیده

مواد شیمیایی استفاده‌شده در پاک‌سازی اشیای برنزی تاریخی نه‌تنها می‌تواند باعث انحلال و تخریب لایه‌های پاتین شود بلکه در مواردی نیز ممکن است سبب تغییرات بصری در لایه‌های خوردگی شود. مطالعات انجام‌شده 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 شده‌است. ازآنجاکه اشیای باستانی هم ازنظر سندیت تاریخی و هم از جنبه‌های زیبایی‌شناسی مورد توجه هستند، ارزیابی میزان آسیبی که درنتیجه درمان‌های حفاظتی به هر یک از این دو جنبه وارد می شود، ضرورت‌دارد.

ازاین‌رو در مقاله حاضر، بررسی میزان تغییرات بصری (تغییرات رنگی) لایه پاتین براثر مواد شیمیایی پاک‌سازی، مورد مطالعه قرار گرفته‌است. بنابر اهمیت کوپریت به‌عنوان پاتین و یکی از محصولات خوردگی که در بسیاری از اشیای برنزی تاریخی دیده‌می‌شود، ارزیابی تغییرات رنگی اکسید مس (I)، Cu_2O، تحت تأثیر مواد شیمیایی مورد استفاده در پاک‌سازی اشیای برنزی تاریخی بررسی شده‌است. بدین‌منظور، لایه کوپریت به‌صورت آزمایشگاهی با روش الکتروشیمیایی روی سطح مس ایجادشد. سپس نمونه‌ها در محلول‌هایی از کالگون، دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (Na_2-EDTA)، تترا سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (Na_4-EDTA)، سدیم تری پلی‌فسفات (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.

درنهایت، نتایج به‌دست‌آمده نشان‌داد که Na_2-EDTA، فرمیک اسید و سیتریک اسید، بیشترین تغییرات بصری را در سطح کوپریت ایجادمی‌کنند. نمک راشل قلیایی، گلیسرول قلیایی، Na_4-EDTA و آب مقطر، تغییرات رنگی کمتری را در لایه کوپریت پدیدآورند. در این میان کالگون و STPP هم، کمترین تأثیر بصری را داشتند.

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

* دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.
** دانشجوی دکتری، مرمت اشیای تاریخی- فرهنگی، دانشگاه هنر اصفهان. m.mortazavy@aui.ac.ir
*** استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.
**** استاد، دانشکده ادبیات و علوم انسانی، دانشگاه تهران.

مقدمه

هنگامی که آثار برنزی تاریخی زیر خاک دفن‌می‌شوند، معمولاً با محصولات خوردگی و همچنین قشری از خاک پوشیده‌می‌گردند (Scott, 2002: 35-38). محصولاتِ 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 درزمینه مواد شیمیاییِ 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. دراین میان، برخی محققین تأثیراتی را که روش پاک‌سازی شیمیایی ممکن است روی آثار برنزی تاریخی داشته‌باشد، مورد توجه قرارداده‌اند (Sharma et al, 1994). در این آزمایش‌ها، میزان انحلال مس و محصولات خوردگی مختلف به‌ویژه اکسید مس(I)، Cu_2O، کربناتِ بازی مس (مالاکیت)[1] و رسوبات آهکی در محلول‌های شیمیایی مختلف مطالعه شده‌است (Huda, 2002; Stelzner et al, 2008 & Matteini et al, 1981). ازسویی، مشخص شده‌است که برخی از محصولات خوردگی شناسایی‌شده روی آثار برنزی، تحت تأثیر موادی که درگذشته برای پاک‌سازی آنها استفاده‌شده، شکل‌گرفته‌اند (Scott 2002; Paterakis 2003, Pollard et al, 1990). بیشتر این مطالعات بر جنبه‌های شیمیایی پاک‌سازی متمرکز بوده درحالی‌که تغییراتی در ظاهر آثار نیز، اتفاق‌می‌افتد.

بااین همه ازآنجا که یک اثر باستان‌شناختی علاوه‌بر سندیت تاریخی، از جنبه‌های زیبایی‌شناسی هم مورد توجه است (Caple, 2000: 29)، بنابراین تأثیرات بصری مانند تیره‌شدن یا تغییر رنگ سطح آثار برنزی درنتیجه 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[2] مشخص شده‌است (Faltermeier, 1998: 122). بااین‌همه مطالعه درزمینه تغییرات رنگی پاتین و محصولات خوردگی دراثر مواد پاک‌سازی شیمیایی، به چند مورد محدودمی‌شود. در این‌باره *شارما و خاربد*[3] بیان‌کرده‌اند 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 درحالی است که کوپریت نیز به‌عنوان یکی از محصولات خوردگی مس در بسیاری از آثار برنزی و آلیاژهای مس تاریخی، حضوردارد. در تحقیقی که *ماتینی و مولز*[4] روی نمونه‌های برنزی ریخته‌گری و اکسیدهای مس (Cu_2O و CuO) با تعدادی از محلول‌های شیمیایی انجام‌دادند، تیره‌شدن کوپریت از قرمز به قهوه‌ای، براثر استفاده از ترکیبی از Na_2-EDTA و Na_4-EDTA گزارش شده‌است (Matteini & Moles 1981: 4). حال‌آنکه در تحقیق دیگری که آن دو انجام‌دادند، تأثیر ترکیبی از Na_2-EDTA و Na_4-EDTAبیان‌شده آن‌چنان‌که تأثیر هر یک از این دو ماده، به‌طور مجزا مطرح نشده‌است. بااین‌همه هر یک از این مواد نیز به‌تنهایی در پاک‌سازی استفاده‌می‌شوند ازاین‌رو، اطلاعاتی درمورد تغییرات رنگی که هر یک از این دو ماده می‌توانند سبب‌شوند، وجودندارد. علاوه‌بر اینها، مواد شیمیایی دیگری نیز در پاک‌سازی آثار برنزی تاریخی استفاده‌می‌شود که تأثیرات بصری آنها بر لایه‌های خوردگی به‌ویژه کوپریت، مشخص نشده‌است. برای همین، تأثیرات بصری درنتیجهٔ برهم‌کنش مواد شیمیایی پاک‌سازی و اکسید مس (I) با اندازه‌گیری دقیق میزان تغییرات، به‌درستی بررسی نشده‌است. باتوجه‌به اینکه اکسید مس (I)، کوپریت، به‌عنوان پاتین و یکی از محصولات خوردگی، روی بسیاری از اشیای برنزی تاریخیِ به‌دست‌آمده از محیط‌های مختلف دیده می‌شوند، علاوه‌بر حفظ تمامیت مادی آنها، تغییرنیافتن 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 ارزیابی‌کرده‌اند.

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 مسِ تقریباً خالص حدود ۹۸/۵% ایجادشد. ترکیب شیمیایی نمونه‌های مسی که در جدول ۱ ارائه‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[5] مدل VEGA II TESCAN، ساخت کشور جمهوری چک مجهزبه سیستم آنالیز عنصری[6] مدل Rontec Quantax ساخت کشور آلمان، در مرکز پژوهش متالوژی شناسایی‌شدند.

برای نمونه‌سازی، صفحاتی به قطر ۲ سانتی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر، از میله‌ای مسی تهیه‌شد. نمونه‌ها با رزین اپوکسی به‌صورتی مانت‌شدند 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، صورت‌گرفت. نمونه‌ها در محلول سولفات سدیم ۰/۱ مولار و تحت پتانسیل آندی ۴۰ mV/SCE، برای مدت ۱۶ ساعت قرارگرفتند (Leyssen & Annemie 2005). آنالیز سطح نمونه آماده‌شده با XRD، مدل D8 Advance دارای لامپ Cukα با طول موج ۱/۵۴ °A، ساخت شرکت Bruker axes آلمان، در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام‌شد که کوپریت را به‌عنوان تنها محصول خوردگی روی سطح نشان‌داد (جدول۲).

محلول‌های شیمیایی

طیف بسیاری از مواد شیمیایی در پاک‌سازی آثار برنزی تاریخی استفاده‌می‌شود. این درحالی است که باوجود ورود روش‌هایی مانند لیزر، همچنان استفاده از این مواد کم و بیش در آزمایشگاه‌ها و کارگاه‌های مرمتی ادامه‌دارد. اگرچه کاربرد برخی از این مواد تقریباً منسوخ شده بااین‌حال چندین دهه است که کاربرد تعدادی از مواد شیمیایی هنوز ادامه‌دارد (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 به‌کارمی‌رود، انتخاب‌گردید[۷]. در این بین، هم موادی که برای برداشتن رسوبات محیطی و هم موادی که برای پاک‌سازی محصولات خوردگی کاربرددارند، بررسی‌شدند. زیرا اگرچه کارآیی موادی مانند سدیم تری پلی‌فسفات[۸] یا کالگون[۹] در پاک‌سازی رسوبات محیطی به‌ویژه قشرهای آهکی، مشخص‌شده (Stelzner et al, 2008; Sharma et al,1994) و بدین‌منظور نیز استفاده‌می‌شوند لیکن بیشتر امکان‌دارد بخش‌هایی از پاتین کوپریت هم در معرض این مواد قرارگیرند. محلول‌های ۲% کالگون، سدیم تری پلی‌فسفات، فرمیک اسید، سیتریک اسید، Na_2-EDTA[۱۰] و Na_4-EDTA[۱۱] در آب مقطر تهیه‌شدند. نمک راشل قلیایی (۲۰g/l هیدروکسید سدیم + ۶۰g/l تارتارات سدیم پتاسیم) و گلیسرول قلیایی (۶۰g/l هیدروکسید سدیم + ۱۶ml/l گلیسرول) نیز، با نسبت‌های داده‌شده فراهم‌گشتند. در تهیه محلول‌ها از غلظت به‌نسبت پائین‌تر استفاده‌شد تا بتوان حداقل تأثیرات را ارزیابی‌کرد. غلظت نمک راشل قلیایی و گلیسرول قلیایی هم بنابر درنظرگرفتن غلظت رایج ۵% که برای مواد دیگر بیشتر استفاده‌می‌شود و کاهش ۲/۵ درصدی آنها، ۲% انتخاب‌شد. نمونه‌ها به‌مدت یک ساعت در هریک از محلول‌ها در دمای محیط (۲۰°C) قرارگرفتند و پس از آن، با آب مقطر شستشو داده و سپس خشک‌شدند.

جدول۱. نتیجه آنالیز عنصری(wt%)؛ نمونه‌های مسی مورداستفاده در این آزمایش با بهره‌گیری از روش SEM-EDS

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

(نگارندگان)

جدول۲. نتیجه آنالیز سطح نمونه شبیه‌سازی شده به‌روش الکتروشیمیایی با استفاده از XRD

نام ترکیب	فرمول	شماره PDF	مقدار (%W/W)
کوپریت، سنتزی	Cu_2O	۰۵-۰۶۶۷	۵۳/۸
مس، سنتزی	Cu	۰۴-۰۸۳۶	۴۶/۲

(نگارندگان)

ارزیابی تغییرات رنگی؛ رنگ‌سنجی

تغییرات رنگی در لایه کوپریت قبل و پس از غوطه وری در هریک از محلول‌ها با رنگ‌سنج Alpha® Colorimeter، مدل Color Tector, Salutron Messtechnik GmbH، اندازه‌گیری شدند. اختلاف رنگ ایجادشده در سطح با بهره‌گیری از سیستم 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) محاسبه‌شد (Ioanid et al, 2011: 224).

در فرمول 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 نشان‌می‌دهند (Johnston-Feller, 2001: 34-35). اختلاف مشخصه‌های رنگی (ΔC^*) سطح، براساس معادله (۲) و اختلاف در رنگ‌مایه براساس معادله (۳)، محاسبه‌شدند (Ibid: 35).

نمونه قبل از غوطه‌وری در هرمورد، به‌عنوان نمونه استاندارد در معادله (۲) استفاده‌شد. رنگ‌سنجی سطح نمونه‌ها سه بار انجام‌شد و میانگین آنها در محاسبات به‌کاررفت. تلاش پژوهشگران برآن بود تا در محل‌های یکسانی از سطح، قبل

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

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

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

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 شده‌بود، به‌مدت یک ساعت ضمادگذاری شد. محلول‌هایی که در این مرحله استفاده‌شدند، شامل سیتریک اسید، Na_2-EDTA، کالگون و نمک راشل قلیایی بودند. انتخاب محلول‌ها براساس نتایج رنگ‌سنجی از محلول‌هایی که دارای بیشترین و کمترین تأثیرات بودند، انجام‌شد تا از این طریق بتوان آنها را با نتایج به‌دست‌آمده در شرایط آزمایشگاهی، مقایسه‌کرد.

نتایج و بحث

پارامترهای CIE L^* a^* b^* و اختلاف رنگ لایه کوپریتِ محاسبه‌شده براساس معادله (۱)، قبل و بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف، در جدول ۳ ارائه شده‌است.

براساس نتایج مشخص‌شد که Na_2-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 Na_2-EDTA، فرمیک اسید و سیتریک اسید بیشترین مقدار را در مقایسه با سایر محلول‌ها دارند ($\Delta E^*_{(EDTA\text{-}Na_2)}$=۱۵/۸۵، $\Delta E^*_{(فرمیک\ اسید)}$=۱۴/۷۰، $\Delta E^*_{(سیتریک\ اسید)}$=۱۴/۶۲). رنگ قرمز کوپریت پس از غوطه‌وری در Na_2-EDTA، به قهوه‌ای تیره تبدیل‌شد. ماتینی و مولز، در بررسی‌هایشان ترکیبی از Na_2-EDTAو Na_4-EDTA را مورد استفاده قراردادند و تیره‌شدن کوپریت از قرمز به قهوه‌ای را بیان‌کرده‌اند (Matteini et al, 1981: 4). اما باتوجه‌به این که ترکیبی از این دو ماده را به‌کاربرده‌اند، مشخص‌نشده که تغییر رنگ کوپریت براثر استفاده از کدامیک از این دو ماده بوده‌است.

براساس تغییر رنگ شدید کوپریت براثر Na_2-EDTA در مدت زمان یک ساعت، فرایند تیره‌شدن (تغییر رنگ) کوپریت

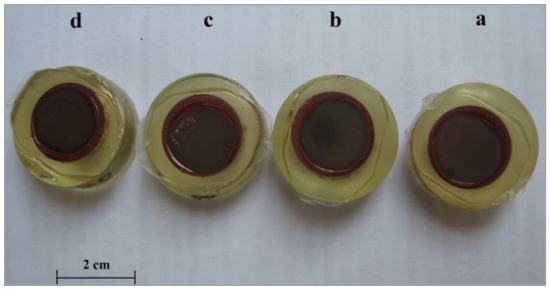
جدول۳. پارامترهای CIE L^* a^* b^* و اختلاف رنگ کوپریت قبل و بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول‌های پاک‌سازی

محلول	pH	مرحله	پارامترهای CIE Lab						ΔE	ΔH	ΔC
			b	انحراف معیار	a	انحراف معیار	L	انحراف معیار			
کالگون	۱۲/۶	پیش از غوطه‌وری	۵/۲	۰/۶	۲۰/۴	۰/۴	۴۳/۲	۰/۴	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۵/۳	۰/۱	۲۰/۷	۰/۳	۴۲/۸	۰/۱	۰/۵۱	۰/۰۶	۰/۳۱
نمک راشل قلیایی	۱۳	پیش از غوطه‌وری	۱/۸	۰/۲	۹/۸	۰/۴	۴۲/۸	۰/۳	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۳/۸	۰/۱	۱۳/۴	۰/۴	۴۰/۹	۰/۲	۴/۵۳	۱/۱۳	۳/۹۶
سیتریک اسید	۲/۲	پیش از غوطه‌وری	۴/۴	۰/۴	۱۶/۴	۰/۹	۴۴/۲	۰/۲	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۱۴/۷	۰/۵	۱۸/۱	۰/۲	۵۴/۴	۰/۷	۱۴/۶۲	۸/۳۵	۶/۳۳
فرمیک اسید	۲/۱۳	پیش از غوطه‌وری	۴/۲	۰/۴	۱۲/۶	۰/۴	۴۳/۶	۰/۰	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۱۳/۹	۰/۴	۱۷/۷	۰/۲	۵۳/۴	۱/۴	۱۴/۷۰	۵/۹۲	۹/۲۲
گلیسرول قلیایی	۱۳/۱۶	پیش از غوطه‌وری	۰/۳	۰/۰	۱۰/۵	۰/۵	۴۱/۶	۰/۲	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۴/۱	۰/۰	۱۲/۹	۰/۰	۴۱/۶	۰/۰	۴/۴۹	۳/۳۱	۳/۰۳
Na_4-EDTA	۱۲/۱۲	پیش از غوطه‌وری	۳/۹	۰/۳	۱۵/۹	۰/۸	۴۶/۴	۰/۴	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۸/۷	۰/۳	۱۸/۷	۰/۵	۴۵/۴	۰/۴	۵/۶۴	۳/۵۸	۴/۲۵
Na_2-EDTA	۴/۵۴	پیش از غوطه‌وری	۴/۴	۰/۲	۲۰	۰/۳	۴۴/۷	۰/۵	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۷/۶	۰/۲	۷/۸	۰/۳	۳۵/۱	۰/۵	۱۵/۸۵	۸/۱۹	-۹/۵۹
سدیم تری پلی فسفات	۱۲/۱۳	پیش از غوطه‌وری	۲/۶	۰/۴	۱۰/۶	۰/۵	۴۲/۷	۰/۴	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۲/.	۰/۲	۱۰/۵	۰/۵	۴۲/۵	۰/۲	۰/۶۴	۰/۵۷	-۰/۲۲
آب مقطر	۶/۶	پیش از غوطه‌وری	۵/۶	۰/۶	۱۴	۰/۵	۴۶/۵	۰/۴	-	-	-
		پس از غوطه‌وری	۶/۱	۰/۶	۱۲/۹	۰/۵	۴۴/۵	۰/۵	۲/۳۳	۰/۹	-۰/۸۱

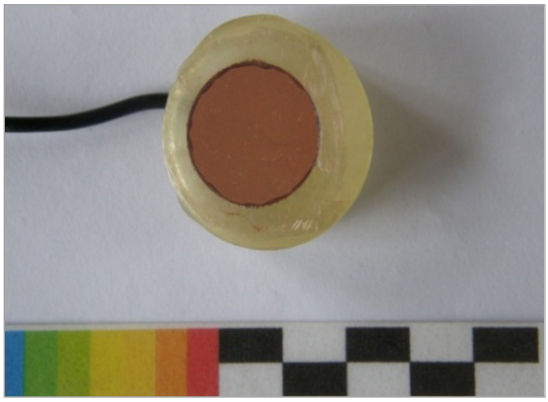
(نگارندگان)

در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه بررسی‌شد. نتایج بیانگر این بود که تیره‌شدن کوپریت بلافاصله پس از غوطه‌وری در Na_2-EDTA شروع‌می‌شود 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، باتوجه‌به افزایش پارامتر درخشندگی (از ۴۳/۶ به ۵۳/۴ برای فرمیک اسیک و از ۴۴/۲ به ۵۴/۴ برای سیتریک اسید)، در هر دو نمونه قابل توضیح است. محاسبه ΔL^* برای این دو نمونه نشان‌می‌دهد که سطح، نسبت‌به نمونه‌های اولیه روشن‌تر شده‌است ($\Delta L^*_{\text{فرمیک اسید}}$ = +۱۰/۲، $\Delta L^*_{\text{سیتریک اسید}}$ = +۹/۸). دربرابر، درخشندگی سطح نمونهٔ غوطه‌ور در Na_2-EDTA به‌طور قابل توجهی کاهش یافته‌است ($\Delta L^*_{Na2\text{-}EDTA}$ = −۹/۶). ازسویی محاسبه اختلاف رنگ‌مایه برای Na_2-EDTA، فرمیک اسید و سیتریک اسید مشخص‌می‌کند که اختلاف رنگ بین نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری نیز مربوط به رنگ‌مایه است ($\Delta H^*_{\text{سیتریک‌اسید}}$=۸/۳۵، $\Delta H^*_{\text{فرمیک‌اسید}}$=۵/۹۳، $\Delta H^*_{Na2\text{-}EDTA}$=۸/۱۹). نمونه غوطه‌ور در Na_2-EDTA نسبت‌به نمونه پیش از غوطه‌وری، کمتر قرمز است. باتوجه‌به مقادیر مثبت Δb^*، نمونه‌های غوطه‌ورشده در فرمیک اسید و سیتریک اسید نسبت‌به نمونه‌های قبل از غوطه‌وری، زردتر است (تصویر ۲ و ۳).



تصویر ۱. تغییر رنگ کوپریت پس از غوطه‌وری در Na_2-EDTA در بازه‌های زمانی مختلف: (a) ۳۰ دقیقه، (b) ۶۰ دقیقه، (c) ۹۰ دقیقه، (d) ۱۲۰دقیقه (نگارندگان).



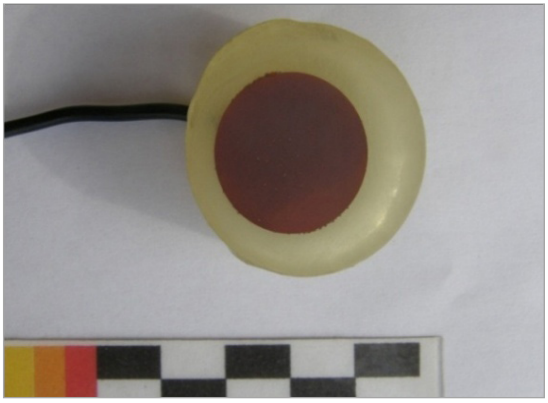
تصویر ۲. تفاوت در رنگ کوپریت بعد از غوطه‌وری در سیتریک اسید به‌مدت یک ساعت (نگارندگان).

نمک راشل قلیایی، گلیسرول قلیایی و Na_4-EDTA، باعث تأثیرات بصری (تغییرات رنگی) کمتری در لایه کوپریت شدند. مقادیر ΔE^* در جدول ۱ ارائه‌شده و نمودار ستونی رسم‌شده براساس آن در تصویر ۵ نشانگر تفاوت تغییرات در این نمونه‌ها با گروه قبلی است.

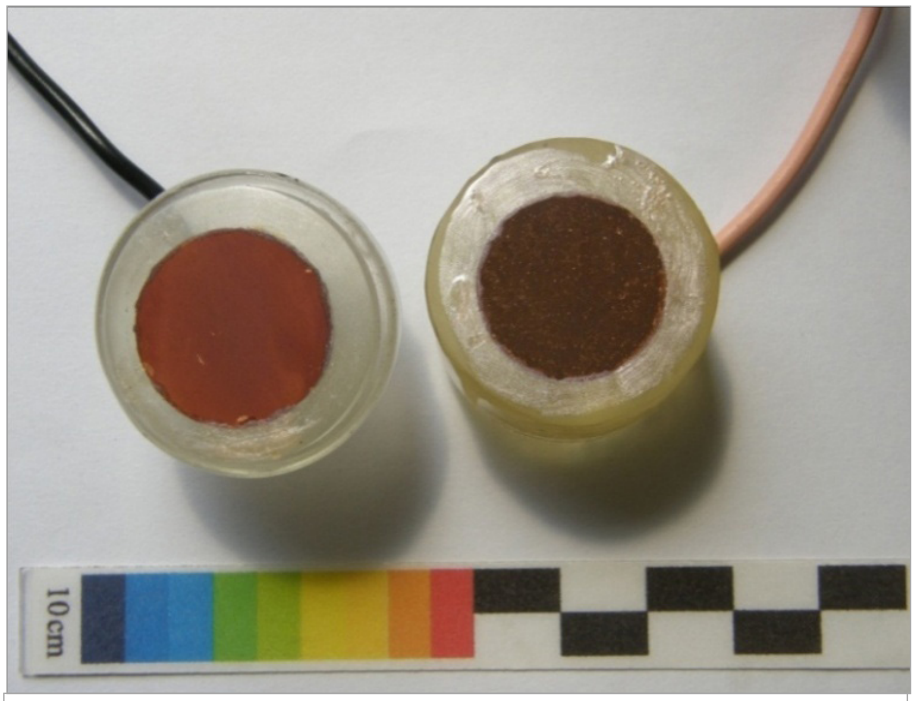
مقدار ΔE^* در این گروه از ۵/۶۴ برای Na_4-EDTA تجاوزنمی‌کند. اگرچه ΔE^* برابر یک، به‌عنوان حداقل میزان قابل تشخیص با چشم انسان بیان شده‌است (Saunders, 1990: 70). اما همان‌گونه که *جانستون- فلر*[۱۲] بیان‌کرده، این یک برداشت اشتباه است (Johnston-Feller, 2001: 34) و این مقدارِ آستانه، به رنگ ویژه و شرایط دیدن بستگی‌دارد (Nieder et al, 2011: 97). افزون‌بر اینها، تفاوت چشم‌گیری در درخشندگی نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری چنین محلول‌هایی دیده‌نشد.

ازطرفی، Na_4-EDTA نسبت‌به Na_2-EDTA، تغییر رنگی بسیار کمتری را ایجادکرد (تصویر ۴). بنابراین می‌توان‌گفت، تغییر رنگ در کوپریت از قرمز به قهوه‌ای که ماتینی و مولز براثر استفاده از ترکیبی از Na_2-EDTA و Na_4-EDTA آن را بیان‌کرده‌اند، مربوط به Na_2-EDTA است.

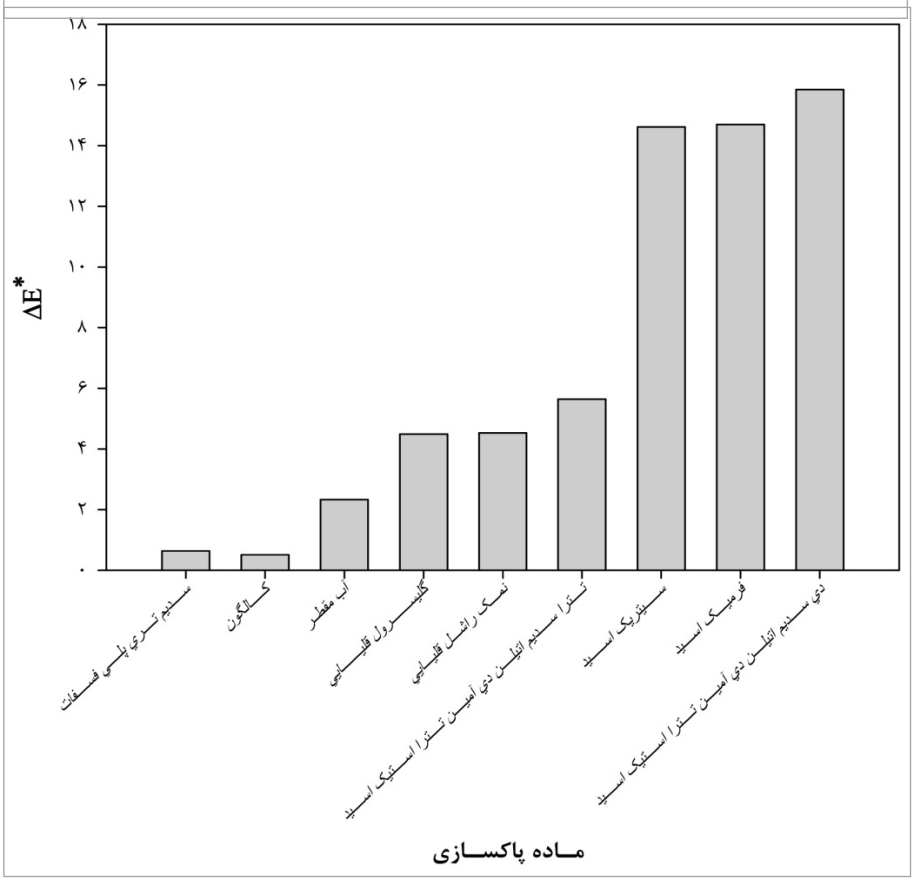
آب مقطر، کالگون و STPP، کمترین تغییرات رنگی را درمقایسه با سایر مواد مورد آزمایش سبب‌شدند. مقادیر ΔE^* برای کالگون و STPP کمتر از ۱ بود ($\Delta E^*_{(\text{کالگون})}$=۰/۵۱، $\Delta E^*_{(STPP)}$=۰/۶۴). تفاوت در درخشندگی، خلوص رنگی (ΔC^*) و رنگ‌مایه (ΔH^*)، در این نمونه بسیار کم و قابل چشم‌پوشی است. این درحالی است که میزان تغییر رنگ در نمونه غوطه‌ور در آب مقطر، بیشتر از کالگون و STPP و درحدود ۲ مشخص‌شد. بنابر این که کوپریت از مواد نیمه‌رسانای نوع p است و درنتیجه، امکان انتقال یون‌ها ازطریق لایه کوپریت وجوددارد (Scott, 1997: 93)، تغییر رنگ می‌تواند درنتیجه 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 به‌مدت یک ساعت (نگارندگان).

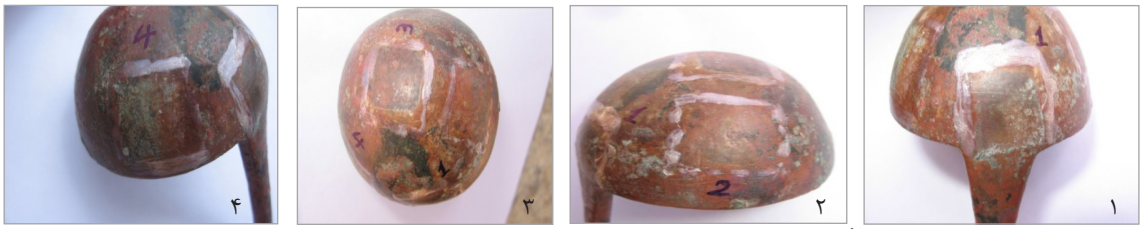


تصویر۴. اختلاف رنگ لایه کوپریت بعد از غوطه‌وری در Na_4-EDTA (چپ) و Na_2EDTA (راست) به‌مدت یک ساعت (نگارندگان).



تصویر۵. تفاوت رنگ*ΔE، درنتیجه غوطه‌وری در محلول‌های شیمیاییِ مختلف مورد استفاده در پاک‌سازی آثار برنزی تاریخی (نگارندگان).

علاوه‌بر اینها، بررسی محلول‌های پاک‌سازی شامل سیتریک اسید، Na_2-EDTA، کالگون و نمک راشل قلیایی روی سطح پاتین کوپریت طبیعی نیز، نتایج مشابهی را نشان‌داد. تغییر رنگ پاتین کوپریتی روی سطح شئ تاریخی در نواحی‌ای که از سیتریک اسید و Na_2-EDTA استفاده‌شد، کاملاً محسوس بود (تصویر۶، شماره‌های ۱ و ۳). از دیگرسو، تغییر رنگی که تحت تأثیر نمک راشل قلیایی قرارداشت، بسیار کمتر بود و در ناحیه‌ای که از محلول کالگون استفاده‌شد، تغییر محسوسی مشاهده‌نشد (تصویر۶، شماره‌های ۲ و ۴). این نتایج، مطابقت بسیار خوبی با نتایج تأثیر محلول‌های شیمیایی بر کوپریت مصنوعی دارد.



تصویر۶. نمونه شیء تاریخی پس از تأثیر محلول‌های پاک‌سازی: ۱. سیتریک اسید، ۲. کالگون، ۳. Na_2EDTA، ۴. نمک راشل قلیایی (نگارندگان).

نتیجه‌گیری

توجه‌به بُعد زیبایی‌شناسی آثار فرهنگی- تاریخی درکنار سایر جنبه‌های آنها ازقبیل تمامیت و اصالت این آثار همواره مدنظر پژوهشگران بوده‌است. دراین میان بنابر نمایان‌بودن سطح اثر از ابتدای امر، تغییر در سطح و رنگ آثار پس از مرمت در بسیاری از موارد قابل تشخیص بوده‌است. لیکن این موضوع درباره آثار فلزی که بیشتر لایه‌های خوردگی در زیر لایه‌های رویی قراردارد و درنتیجه آنچه به‌دست می‌آید برآیند تأثیرات حفاظتی و مرمتی است، به‌سادگی پس از مرمت قابل تشخیص نخواهدبود. این ارزیابی بیانگر این بود که مواد شیمیایی استفاده‌شده در پاک‌سازی آثار برنزی که بیشتر حفاظت‌گران آنها را به‌کارمی‌برند، 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 نشان‌داد که بیشترین تغییرات براثر استفاده از Na_2-EDTA که برای مدت زیادی است در مرمت آثار برنزی استفاده‌می‌شود، اتفاق‌می‌افتد. فرمیک اسید و سیتریک اسید نیز باعث تغییرات شدید رنگی در لایه کوپریت می‌گردند. تغییرات بصری ناشی از Na_2-EDTA، فرمیک اسید و سیتریک اسید به‌اندازه‌ای است که با چشم نیز قابل تشخیص است اما به‌دلیل اینکه قبل از پاک‌سازی، لایه کوپریت در آثار برنزی تاریخی بیشتر زیر قشر رسوبی قراردارد و رنگ اولیه آن دیده‌نمی‌شود، این تغییرات محسوس نیست. مواد شیمیایی دیگر، تأثیرات بصری کمتری روی کوپریت داشت. دراین میان تغییرات بصری سطح، درنتیجه کالگون و STPP، کمترین مقدار را داشت. ازاین‌رو می‌توان در پاک‌سازی رسوبات محیطی با اطمینان بیشتری از این دو ماده با کمترین تغییر بصری روی لایه کوپریت استفاده‌کرد. بااین‌وجود، علاوه‌بر تأثیرات بصری در لایه کوپریت، همواره باید جنبه‌هایِ دیگری از آسیب به اشیای تاریخی برنزی را براثر استفاده از محلول‌های شیمیایی همچون میزان انحلال، اهمیت محصولات خوردگی و رسوبات روی سطح شیء و حفظ جزئیات هنگام انتخاب روش پاک‌سازی درنظرگرفت. ضمن‌اینکه در پژوهش حاضر تغییرات رنگی در لایه نشانگر کوپریت به‌عنوان یکی از وجوه آسیب مورد توجه قرار گرفته‌است.

درپایان، براساس بررسی‌هایی که انجام‌شد، می‌توان گفت که تعدادی از اشیای برنزی تاریخی در موزه‌ها احتمالاً در حالت اصلی پاتین کوپریتی خود نیستند چراکه تغییرات رنگی درنتیجه استفاده از محلول‌های پاک‌سازی شیمیایی در گذشته، در آنها اتفاق افتاده‌است.

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)، Na_4-EDTA (Applichem)، Na_2-EDTA (Carlo Ebra)، کالگون (Sigma-Aldrich)، سدیم تری پلی‌فسفات (Sigma-Aldrich).

8- STPP

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

۱۰- دی سدیم اتیلن دی آمین تترااستیک اسید که به‌صورت اختصار با Na_2-EDTA در متن آورده شده‌است.

۱۱- تترا سدیم اتیلن دی آمین تترااستیک اسید که به‌صورت اختصار با Na_4-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- Augeles: 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.

Maremat & Me'mari-e Iran
Vol. 3, No. 6, Fall & Winter 2013-2014

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 Talaee******

Abstract

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 (Na_2-EDTA), tetrasodium ethylene diamine tetra-acetic acid (Na_4-EDTA), sodium tripolyphosphate (STPP), citric acid, formic acid, alkaline glycerol, alkaline Rochelle slat and distilled water. Na_2-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, Na_4-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.