معرفی روش پیکسی خارجی در آنالیز مرکب و کاغذ قدیمی

محمد لامعی‌رشتی*
فرح شکوهی - پروین اولیایی
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده: استفاده از روش‌های آنالیز هسته‌ای برای تعیین نوع و مقدار عنصرهای تشکیل دهنده اشیاء باستانی از سال ۱۳۷۱ در آزمایشگاه واندوگراف آغاز شد و اکنون سابقه‌ای ده ساله دارد. در این مقاله پس از مروری کوتاه بر سابقه استفاده از روش‌های آنالیز هسته‌ای در باستان‌سنجی، به‌طور خلاصه به‌کاربرد روش‌های پیکسی و پیکسی خارجی در مورد آنالیز مرکب و کاغذ قدیمی اشاره می‌شود. نتایج به‌دست آمده در مورد چند نمونه کاغذ و مرکب قدیمی ارائه شده است. هدف ما پاسخگویی به سؤال‌های زیر است:

۱. آیا می‌توان ترکیب مرکب (چه مرکب نوشته و چه مرکب چاپ) را از کاغذ تمیز داد؟

۲. چه تفاوت‌هایی بین عنصرهای تشکیل دهنده مرکب جدید و قدیم وجود دارد؟

برای نشان دادن توانایی این روش تعدادی از دست‌نوشته‌ها و همچنین تعدادی از مدارک چاپی مورد آنالیز قرار گرفتند. با توجه به تعداد محدود نمونه‌های آنالیز شده، هنوز برای تعیین دستورالعمل تشخیص بین مرکب‌های جدید و قدیم زود است، اما خطوط اصلی چنین دستورالعملی را می‌توان از این آزمایش‌ها به‌دست آورد:

الف - نمونه کاغذهای قدیمی نسبت به کاغذهای جدید دارای ناخالصی‌های زیادتری هستند به‌خصوص میزان گوگرد آنها قابل توجه است.

ب - مرکب‌های قدیمی حاوی مقدار کمتری از گوگرد و آهن نسبت به مرکب‌های جدید هستند در مقابل میزان عناصر میانی مرکب‌های قدیمی بسیار بیشتر از مرکب‌های جدید است.

ج - شناسایی عناصر موجود در مرکب و کاغذ به طور جداگانه امکان‌پذیر است. بنابراین امکانات بررسی جداگانه مرکب و کاغذ و تأثیر آنها بر یکدیگر و استفاده از این اطلاعات برای مرمت و بازسازی اسناد و همچنین شناخت اصالت آنها به‌کمک روش پیکسی خارجی فراهم می‌شود.

کلید واژه: ترمیم؛ تجزیه مرکب؛ تجزیه کاغذ؛ شناخت مرکب؛ شناخت کاغذ؛ پیکسی.

* دکترای فیزیک.

مقدمه

از سال ۱۹۵۶م.، استفاده از روش آنالیز هسته‌ای در باستان‌سنجی و باستان‌شناسی مورد توجه دانشمندان قرار گرفت.[1] در این سال در جلسه‌ای با شرکت ج. ر. اوپنهایمر، رئیس مؤسسه مطالعات پیشرفتهٔ پرینستون و ر. و. دادسون، رئیس بخش شیمی بروکیهون تصمیم گرفته شد که کنفرانسی با شرکت شیمیدان‌ها و باستان‌شناسان تشکیل شود و استفاده از روش‌های آنالیز هسته‌ای برای بررسی آثار باستانی به بحث گذاشته شود. نخستین نتایج آزمایش‌های آنالیز عنصری با روش‌های هسته‌ای مربوط به این سال‌هاست. از آن زمان تاکنون پژوهش‌های متعددی در سراسر جهان با این روش‌ها انجام شده است: بررسی کارهایی که در کشورهای مختلف انجام شده است، هدف این مقاله نیست، ولی جالب است یادآور شویم که یکی از اولین پژوهش‌ها مربوط به آنالیز عنصری نقره‌های دورهٔ ساسانی بوده است.[2]

روش پیکسی (PIXE: Proton Induced X-Ray Emission) (پرتو X گسیلی در اثر برانگیختگی با پروتون) در سال ۱۹۷۰م. کشف شد.[3] این روش که غیرمخرب، سریع و بس عنصری است برای نخستین‌بار در باستان‌شناسی کاربرد یافت.[4] از آن پس این روش و روش‌های برگرفته از آن به سرعت در باستان‌شناسی و باستان‌سنجی متداول شد و حتی موزهٔ لوور با خرید شتابدهنده‌ای مناسب آزمایشگاه ویژه‌ای تأسیس کرد.

1. G. Habotte, "Twenty-Five Years of Research in the Analysis of Archaeological Artifacts and works of Art", Nucl. Instr. Meth. B14 (1986), p. 10-15.
2. P. Meyers et al., "Major and Trace Elements in Sassanian Silver Adv. In chem. Series 138 (1974) p. 22-23.
3. T. B. Johansson et al., Nucl. Instr. Meth. 84 (1970) p. 141.
4. B. M. Gordan and H. W. Kraner, Radio-Anal. Chem.12(1972) p. 181.

اصولاً هدف از آنالیز اشیای باستانی پاسخ به یک یا چند سئوال زیر است:

۱. یافتن منشاء به منظور قرار دادن شیء باستانی در مجموعهٔ تاریخی - جغرافیایی خود.

۲. دستیابی به تکنولوژی ساخت.

۳. تعیین اینکه کدام قسمت از شیء اصلی و کدام قسمت ترمیم شده است و همچنین اصالت اشیا.

۴. تعیین روش‌های مرمت این اشیا.

روش‌های آنالیز در مورد اشیای باستانی باید ترجیحاً خصوصیات زیر را داشته باشند[۵]:

غیرمخرب: برای حفظ شکل ظاهری و تمامیت شیء مورد بررسی.

سریع: برای اینکه آنالیز تعداد زیادی از نمونه‌ها در مدت زمان کم امکان‌پذیر شود.

همگانی: قابل استفاده در مورد اشیای مختلف در اندازه‌های مختلف.

همه‌کاره: دستیابی به اطلاعات در مورد خواص اجزای کوچک و همچنین خواص کپه‌ای.

حساس و بس عنصری: دستیابی به بیشترین اطلاعات.

خوشبختانه روش پیکسی تقریباً دارای همه خواص بالاست. استفاده از روش پیکسی در ایران، چند سال پس از کشف این روش و با فاصله کوتاهی پس از نصب شتابدهنده واندوگراف آغاز شد و اولین نتایج عنصری در مورد نمونه‌های آب در سال ۱۳۵۶ چاپ شد.[۶] بنابراین وسایل و امکانات و همچنین تجربه کافی برای استفاده از روش‌های آنالیز هسته‌ای در باستان‌سنجی در آزمایشگاه واندوگراف موجود بود: این فعالیت از سال ۱۳۷۰ در آزمایشگاه آغاز شد و به تدریج با همکاری باستان‌شناسان توسعه یافت. از آن زمان این روش‌ها در مورد اشیای باستانی به‌کار گرفته شدند:

روش پیکسی متعارف: در این روش نمونه باید در خلاء تحت تابش قرار گیرد.

پیکسی با باریکه خارجی: در این روش باریکهٔ ذرات از محیط خلاء به محیط هوا منتقل می‌شود و نمونه در هوا تحت بمباران قرار می‌گیرد.

فلورسانس پرتو X تک انرژی (PIXRF): در این روش شتابدهندهٔ واندوگراف و هدفی اولیه، منبع تولید پرتو X تک انرژی هستند که در هوا با نمونه برخورد می‌کنند.

این مقاله پس از توضیح کوتاهی دربارهٔ آنالیز به روش پیکسی با باریکهٔ خارجی، به کاربرد آن در مورد آنالیز کاغذ و مرکب در آزمایشگاه واندوگراف می‌پردازد.

برای گسترش کارآیی روش‌های آنالیز عنصری در مورد موادی که نسبت به خلاء حساس هستند یا ابعادشان طوری است که در اطاقک خلاء جا نمی‌گیرند، تصمیم گرفته شد که برای آنالیز این قبیل نمونه‌ها، سیستم پیکسی خارجی راه‌اندازی شود. طی سال‌های گذشته، گاه‌گاهی از باریکهٔ پروتون خارجی در آزمایشگاه واندوگراف استفاده شده بود، اما این استفاده به یک یا چند نمونه خاص محدود بود. علاوه بر این، پنجره خروجی باریکه، لایه نازکی از بریلیوم بود که اگرچه از نظر استحکام و تحمل خلاء بسیار مناسب است، ولی در اثر برخورد باریکه پروتون، نوترون تولید می‌کند و از این نظر مناسب نیست.

در آزمایشگاه‌های خارجی، استفاده از باریکهٔ خارجی برای آنالیز عنصری سال‌هاست که معمول است و چندین آزمایشگاه در این زمینه فعالیت دارند. بررسی‌های متعددی دربارهٔ وسایل و آرایش آزمایشگاهی این مراکز انجام شده است.[۷]

یکی از کاربردهای پیکسی خارجی، آنالیز مرکب و کاغذ است. گروه‌های متعددی در آزمایشگاه‌های مختلف در این زمینه فعالیت داشته‌اند. به عنوان مثال به کار وسیع و کاملی که در مورد اولین کتاب چاپی (تورات گوتنبرگ) با این روش انجام شده است می‌توان اشاره کرد.[۸]

---

5. Ch. Lahanier et al., Nucl. Instr. Meth. B 14 (1986), p. 1-9.
6. P. Sioshansi et al., Nucl. Instr. Meth. 142 (1977) p. 285-287.

۷. برای نمونه نگاه کنید به:

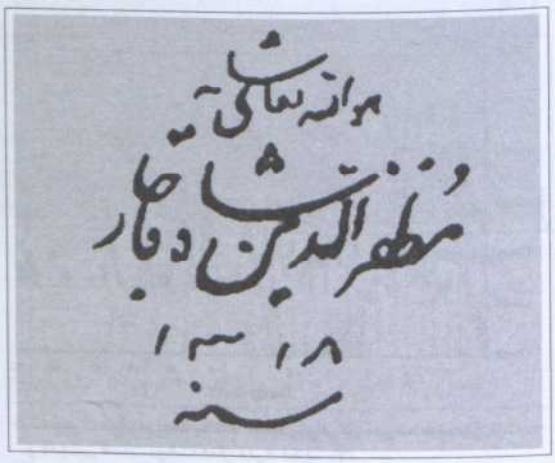
S. A. Johansson and J. L. Campbell, "PIXE" A Novel Technique for Elemental Analysis, Wiley, Chichester, 1988.

۸. برای نمونه نگاه کنید به:

- E. T. Williams, Nucl. Instr. Meth. B3, 1984, p. 211;
- A. Eldered et al, Nucl. Instr. Meth. B3, 1984, p. 579;
- B. H. Kusko et al., Nucl. Instr. Meth B3, 1984, p. 689.

همچنین یک گروه ایتالیایی[9] برای بررسی نوشته‌های کتاب‌ها وسایلی را طراحی کرده است که با دقت کافی می‌توان نقطه مورد نظر کتاب را در معرض بمباران پروتون‌ها قرار داد. بررسی‌های دیگری نیز در این زمینه موجود است که برای اطلاعات بیشتر می‌توان به آنها رجوع کرد.[10]

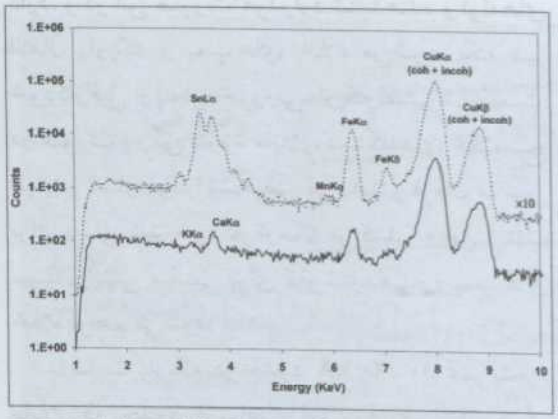
در آزمایشگاه واندوگراف، آنالیز کیفی بعضی از نمونه‌های مرکب چاپ برجسته (سربرگ‌های شاهان قاجار) و تذهیب‌ها با روش پیکسی انجام شده بود که در مقاله‌ای در دومین همایش سالانه حفاظت و مرمت اشیای تاریخی - فرهنگی ارائه شد.[11] در اینجا یک نمونه از سربرگ مظفرالدین شاه قاجار (تصویر ۱) و طیف‌های به دست آمده از قسمت سفید پاکت



تصویر ۱: سربرگ پاکت متعلق به مظفرالدین شاه قاجار.

و شکل چاپ برجسته آمده است (تصویر۲)، در حالی که در طیف پاکت سفید فقط عناصر آهن، کلسیم و پتاسیم دیده می‌شوند و در طیف مربوط به مرکب چاپ عناصر قلع و منگنز هم دیده می‌شوند. پیک بزرگ مس مربوط به باریکهٔ X تحریک کننده است.

با توجه به اهمیت مدارک نوشتاری در ایران و امکان استفاده از ابزار مدرن آنالیز عنصری، بر آن شدیم که امکانات انجام پیکسی خارجی را فراهم سازیم تا بتوانیم به بررسی مرکب‌ها و کاغذهای قدیم و جدید بپردازیم و موارد تفاوت و شباهت آنها را مشخص سازیم.



تصویر ۲: طیف‌های به دست آمده از سربرگ مظفرالدین شاه قاجار. قسمت سفید پاکت (طیف پایین) و قسمت چاپ برجسته (طیف بالا).

روش پیکسی خارجی

در روش پیکسی خارجی باریکهٔ پروتون از طریق یک پنجره نازک به هوا انتقال می‌یابد و نمونه در هوا (یا گاز دیگری مانند هلیوم یا نیتروژن) در مقابل بمباران پروتون‌ها قرار می‌گیرد. بقیه فرآیند عیناً به روش پیکسی شباهت دارد: یعنی عنصرهای نمونه با از دست دادن یکی از الکترون‌های مدارهای داخلی خود یونیزه می‌شوند و برای اینکه به حال پایه برگردند، پرتو X مشخصه خود را گسیل می‌کنند. آشکار ساز Si(Li) این پرتو X مشخصه را آشکار می‌کند. انرژی این پرتو X معرّف عنصر است و فراوانی آن به فراوانی آن عنصر در نمونه بستگی دارد.

در تصویر ۳، طرحی از آرایش وسایل آزمایش نشان داده شده است. باریکهٔ پروتون خارجی از واندوگراف دارای شدت تقریبی ۲۰nA - ۱۰ و انرژی E_p=۲ MeV است. پنجرهٔ خروجی باریکه، از جنس مایلار با پوشش دو طرفه آلومینیوم و ضخامت ۷ μm است. برای کاهش زمینهٔ مربوط به پرتوهای γ پرانرژی که در اثر برخورد پروتون‌ها با نگهدارنده آلومینیومی پنجره مایلار تولید می‌شوند، کلیماتوری از جنس گرافیت داخل لولهٔ انتقال باریکه و درست قبل از پنجره خروجی باریکه قرار داده شده است. چون همیشه احتمال پاره شدن پنجرهٔ خروجی نازک مایلار وجود

9. P. Del Camine et al., Nucl. Instr. Meth. B 75, 1993, p. 480.

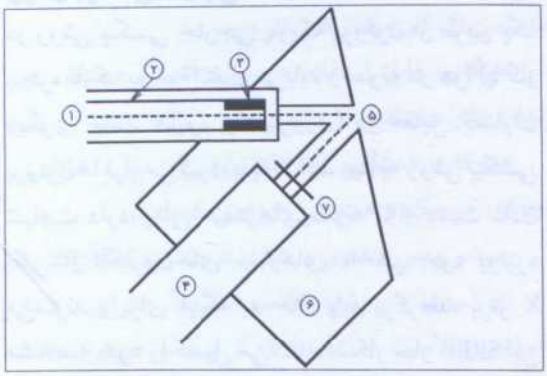
۱۰. برای نمونه نگاه کنید به:

- G. Demortier, Nucl. Instr. Meth. B 54, 1991, p. 334.
- M. Menu, Nucl. Instr. Meth. B75, 1993, p. 469.

۱۱. لامعی رشتی و همکاران، سخنرانی در «دومین همایش سالانه حفاظت و مرمت اشیای تاریخی - فرهنگی»، ۱۷ الی ۲۲ آبان ماه ۱۳۷۶، تهران.

دارد، و در این صورت هوا وارد شتابدهنده و لوله‌های انتقال باریکه و پمپ‌های خلاء می‌شود، یک شیر خودکار قبل از پنجره خروجی باریکه نصب شده است: در صورت پارگی پنجرهٔ مایلار، دستگاه‌های خلاءسنج افزایش فشار هوا را تشخیص می‌دهند و فرمان مناسبی برای بستن شیر خودکار ارسال می‌کنند. به این ترتیب سیستم ایمنی مناسبی برای کار شتابدهنده و پمپ‌های خلاء فراهم می‌شود.

با شدت باریکه در حدود nA ۲۰ - ۱۰، عمر پنجره مایلار در حدود ۸ ساعت است. برای اندازه‌گیری پرتوهای X تولیدی، از یک آشکار ساز Si(Li) ساخت کارخانه Canberra استفاده شد. قدرت تفکیک این



تصویر۳: آرایش وسایل آزمایش: ۱. باریکه پروتون؛ ۲. لوله انتقال باریکه؛ ۳. کلیماتور گرافیت؛ ۴. آشکارساز Si(Li)؛ ۵. محل نمونه؛ ۶. محفظه پلی‌اتیلن؛ ۷. فیلتر خندان.

آشکارساز برای خط K منگنز (چشمه ^{55}Fe) با انرژی E_x = ۵/۸۹ KeV برابر ۱۵۰eV است. چون در ترکیب کاغذ و مرکب عناصر سبک فراوان‌ترین عنصرها هستند و در عین حال اندازه‌گیری عناصر متوسط و سنگین هم مورد نظر است یک فیلتر «خندان» (Funny Filter) در مقابل آشکار ساز قرار داده شد. قطر این فیلتر 6mm و شعاع سوراخ وسط آن 2mm بود. فیلتر از جنس کپتون و با ضخامت m ۱۴۴ بود.

با احتساب افت انرژی پروتون در عبور از پنجره و هوای بین پنجره تا هدف، انرژی پروتون‌ها هنگام برخورد با نمونه ۷۵MeV بود. در این آزمایش‌ها از آرگون هوا برای اندازه‌گیری نسبی بار الکتریکی فرودی استفاده شده است.

نتایج تجربی

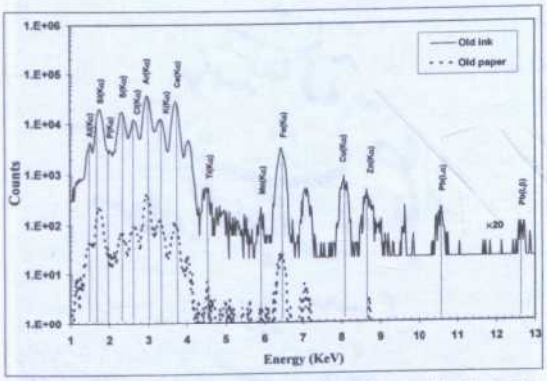
راه‌اندازی روش پیکسی خارجی، استفاده از این روش را برای آنالیز مرکب و کاغذهای قدیمی فراهم کرد.

هدف ما پاسخگویی به سئوال‌های زیر بود:

۱. آیا می‌توان ترکیب مرکب (چه مرکب نوشته و چه مرکب چاپ) را از کاغذ تمیز داد؟

۲. چه تفاوت‌هایی بین عنصرهای تشکیل دهنده مرکب جدید و قدیم وجود دارد؟

به این منظور تعدادی از پاکت‌های مربوط به دوران قاجاریه و همچنین تعدادی از مدارک چاپی آن زمان (روزنامه و سربرگ نامه و پاکت) مورد آنالیز قرار گرفتند که نتیجه بعضی از آنها را در اینجا می‌آوریم. درتصویر ۴ طیف مربوط به کاغذ سفید یکی از این مدارک (طیف پایین) و همچنین قسمت نوشته همان مدرک (طیف بالا) را نشان داده‌ایم.



تصویر۴: طیف مربوط به کاغذ سفید یکی از این مدارک (طیف پایین) و همچنین قسمت نوشته همان مدرک (طیف بالا).

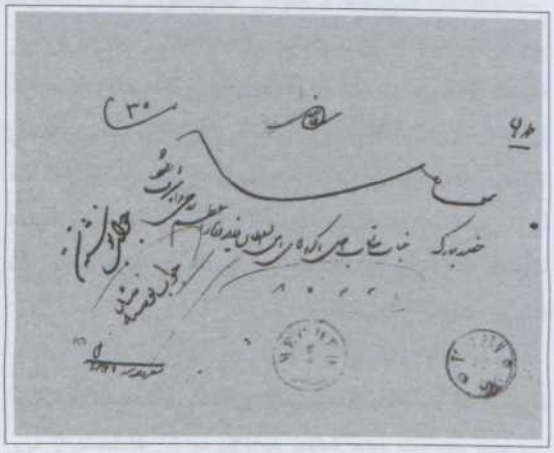
همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود تفاوت بین طیف‌ها کاملاً مشهود است. در حالی که در کاغذ فقط عناصر آلومینیوم، سیلیسیوم، گوگرد، کلر، پتاسیم، کلسیم، آهن و مقدار کمی تیتانیوم مشاهده می‌شوند. در قسمت نوشته، عناصر متوسط و سنگین دیگری مانند منگنز، مس، روی و سرب نیز دیده می‌شوند. همچنین نسبت غلظت این عناصر در کاغذ سفید و نوشته کاملاً متفاوت است.

در تصویر۵، تصویر پاکتی که برای امین السلطان صدر اعظم در ۶ رمضان ۱۳۰۵ هـ نوشته شده آمده است. به منظور مقایسه بهتر بین غلظت عناصر موجود در کاغذ و نوشته، نمودار ستونی شمارش عناصرمختلف را نسبت به آرگون - که فقط در هوا موجود است - در تصویر۶ نشان داده‌ایم.

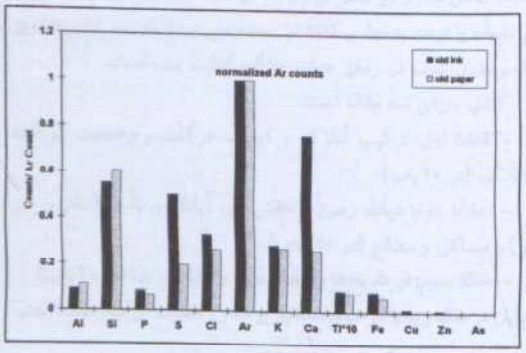
تصویر۵: پاکت مربوط به امین السلطان.

درتصویر۷ تصویر پاکتی را آورده‌ایم که روی آن جمله «جواب نوشته شد» به خط نستعلیق با مرکب جدید نوشته شده است.

درتصویر۸، نمودار ستونی عنصرهای مختلف مربوط به مرکب‌های جدید و قدیم و قسمت سفید پاکت نشان داده شده است. باز هم اختلاف بین این مرکب‌ها و کاغذ سفید زمینه کاملاً مشخص است.



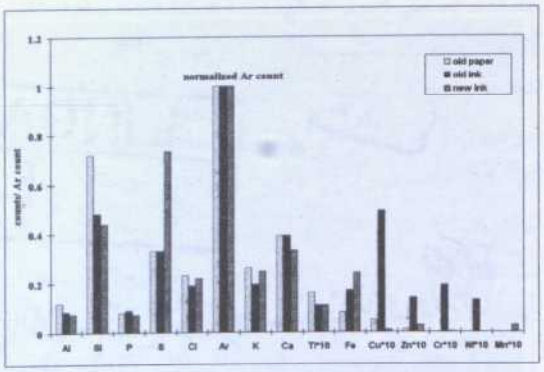
تصویر۷: پاکت (A) و نوشته قدیم که جمله «جواب نوشته شده» برای مقایسه با مرکب جدید روی آن نوشته شده است.



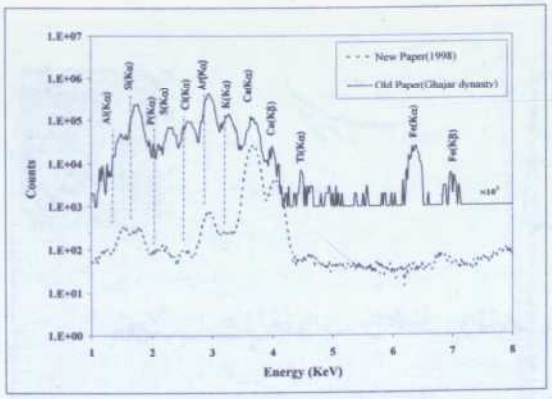
تصویر۶: نمودار ستونی پاکت مربوط به امین‌السلطان قسمت کاغذ (رنگ روشن) و قسمت نوشته (رنگ تیره).

بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به تعداد محدود نمونه‌های آنالیز شده، هنوز برای تعیین دستورالعمل تشخیص بین مرکب‌های جدید و قدیم زود است، اما خطوط اصلی چنین دستورالعملی را می‌توان از این آزمایش‌ها به‌دست آورد:



تصویر۸: نمودار ستونی مربوط به قسمت پاکت (A)، قسمت سفید، مرکب جدید و مرکب قدیم.



تصویر۹: طیف‌های مربوط به کاغذ قدیم (طیف بالا) و کاغذ جدید (طیف پایین).

الف - نمونه کاغذهای قدیمی نسبت به کاغذهای جدید دارای ناخالصی‌های زیادتری هستند (تصویر ۹)، به خصوص میزان گوگرد آنها قابل توجه است، اما باید این مشاهده کیفی را با آزمایش‌های بیشتری به خواص کمی تبدیل کرد.

ب - مرکب‌های قدیمی حاوی مقدار کمتری از گوگرد و آهن نسبت به مرکب‌های جدید هستند. در مقابل میزان عناصر میانی مرکب‌های قدیمی بسیار بیشتر از مرکب‌های جدید است. اما باز هم برای رسیدن به نتیجه نهایی آنالیز نمونه‌های بیشتری لازم است.

ج - شناسایی عناصر موجود در مرکب و کاغذ به‌طور جداگانه امکان‌پذیر است. بنابراین امکانات بررسی جداگانهٔ مرکب و کاغذ و تأثیر آنها بر یکدیگر و استفاده از این اطلاعات برای مرمت و بازسازی اسناد و همچنین شناخت اصالت آنها، به کمک روش پیکسی خارجی، فراهم می‌شود.