ژتری پلی فسفات سدیم – یک ماده تجزیه کننده بی خطر برای درمان اشیاء مسی به دست آمده از حفاری

وی. سی. شارما و بی. وی. خارباد

ترجمه : امید عودباشی

چکیده – *برداشتن رسوب های آهکی از سطح اشیاء مسی به دست آمده از حفاری با حفظ پاتین سبز رنگ آنها، می تواند گامی مؤثر در حفاظت آنها باشد. کالگن – ماده معمول مورد استفاده در این درمان – به شدت روی قشر سطحی تاثیر می گذارد، بنابراین در این مقاله ماده دیگری به نام تری پلی فسفات سدیم (STPP) ارزیابی شده است. کربنات قلیایی مس با هر دو محلول کالگن و STPP مورد آزمایش قرار گرفت و تغییرات فیزیکی مانند جوش زدن، رنگ محصولات واکنش و نیز طیف مادون قرمز آنها ثبت شد. در عین حال، تکه هایی از اشیاء مسی به دست آمده از حفاری با هر دو محلول درمان شدند و رنگ قطعات و طیف مادون قرمز آنها نیز قبل و بعد از عملیات ثبت شد. از نتایج چنین استنباط شد که کالگن به قشر سطحی پوشاننده اشیاء مسی حاصل از حفاری آسیب می رساند، در حالیکه STPP خود را به عنوان یک ماده تجزیه کننده مناسب و موثر نشان داد. برای ارزیابی عملی توان STPP ، چند شمایل برنزی که از حفاری به دست آمده بودند و دارای قشر خوردگی سبز رنگ بودند، با این ماده مورد درمان قرار گرفتند. نتایج حاصله بسیار رضایت بخش بود.*

۱ – مقدمه

اشیاء مسی به دست آمده از عملیات حفاری اغلب با یک قشر سبز آبی ، یکنواخت و نازک کربنات قلیایی مس مخلوط با رسوب آهکی یافت می شوند که یا سطحی یا غیر قابل برداشت (به راحتی) است. حفظ پاتین و از بین بردن رسوبات آهکی گامی مهم در محافظت از این اشیاء است، زیرا این پاتین از نظر باستان شناسی و تاریخ هنر مورد توجه صاحبنظران قرار دارد. پاکسازی به روش مکانیکی به عنوان روشی بی‌خطر عنوان شده است ولی بسیار دشوار است، زمان زیادی صرف می گند و برای رسوبات فرو رفته در فضاهای درزها و شکافهای پاتین مناسب نیست. درمان شیمیایی با کالگن – هگزا متا فسفات سدیم – زمان زیادی است که استفاده می شود. کالگن با تشکیل کمپلکسهای محلول کلسیم و منیزیم، رسوبات سخت را نرم می کند(۱و۲). در هر حال تجربه طولانی نشان می دهد که درمان با کالگن کم یا زیاد به پاتین سبز آبی صدمه می زند و گاهی آن را بطور کامل با بیرون آوردن لایه بد منظر اکسید مس (I) زیر آن، از بین می برد. چنین مشاهداتی توسط پلندرلیت (۲) گزارش شده است. بر طبق اطلاعات موجود، هیچ بررسی علمی بر روی این روش و اینکه کالگن چگونه روی قشر کربنات قلیایی مس تاثیر می گذارد، انجام نشده است.

بنابراین مطالعه ما به سمت نحوه تاثیر کالگن روی لایه کربنات قلیایی مس و نیز روش شیمیایی مشابه دیگری که بتواند لایه های آهک را بدون آسیب به پاتین بردارد، سوق گرفت.

اطلاعات وسیع درباره خواص مواد ژلاتین کننده را می توان در کتب و مقالات مربوط به صنعت ساخت شوینده‌ها یافت. تعدادی از مواد سازنده شوینده‌ها مانند سیتراتها ، تری پلی فسفات سدیم و EDTA (اتیلن دی آمین تتراستیک اسید) در مرمت جهت پاکسازی سطحی استفاده می‌شده‌اند. تری پلی فسفات سدیم (STPP) سالها برای ساخت شوینده‌ها مورد استفاده قرار می گرفته است. این ماده تجزیه کننده ای عالی برای Ca و Mg و دیگر یونهای فلزی است و شرایط قلیایی مناسبی در شست و شوی مطلوب را از نظر PH فراهم می کند (PH = ۹-۱۰).

STPP در برداشتن و معلق کردن ذرات جامد بسیار موثر است و از این ویژگی‌اش در بسیاری از قلمروهای فن‌آوری استفاده می شود (۴). همچنین ثابت شده است که STPP کربنات کلسیم را به وسیله مواد ژلاتینی قابل حل در آب از Ca، حل می کند(۵). این دسته از خواص STPP باعث شد تا به آن در درمان اشیاء مسی به دست آمده از زیر خاک توجه کنیم، در حالیکه دیگر پلی فسفاتها به خاطر ماهیت اسیدی یا قلیایی شان برای این کار مناسب نیستند. این مقاله در مورد بررسی تری پلی فسفات سدیم به عنوان ماده ای تجزیه کننده جهت عملیات روی اشیاء مسی ×ارج شده از زیر خاک و دارای پاتین کربنات قلیایی مس صحبت کرده و مقایسه نتایج را با کالگن بیان می کند.

۲- آزمایش‌ها

۲-۱- واکنش محلولهای آبی کالگن و STPP با کربنات قلیایی مس

PH محلولهای آبی ۱۰ ، ۵، ۲/۵، ۱ و ۰/۵ درصد وزنی - حجمی کالگن (آزمایشگاه‌های گلاکسو ، هند) و STPP (رابرت جانسن، هند) با یک دستگاه تجزیه کننده یونی ریز فرآیندگر و یک الکترود PH ترکیبی تخت (مرکز تحقیقات اوریون، آمریکا) اندازه گیری شد و ۲۵ میلی لیتر از هر محلول به ظرفهای آزمایش مختلف حاوی ۰/۲ گرم کربنات قلیایی مس (آزمایشگاه های گلاکسو، هند) افزوده شد. مخلوط در حین اضافه کردن محلول به هم زده شد و سپس در دمای اتاق به مدت ۸ ساعت نگهداری شد. سپس مخلوطهای واکنش از صافی گذرانده شدند، مواد جامد بازمانده با یک پمپ روی یک شیشه ساعت جمع شدند، با آب مقطر نیمه گرم شسته شدند، در آون در ۱۰۰ ^{oC} برای مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و اجازه داده شد تا در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل سرد شوند.

۲-۲- عملیات درمانی روی قطعاتی از اشیاء مسی به دست آمده از زیر خاک دارای پاتین سبز- آبی

به منظور مقایسه نتایج مطالعات آزمایشگاهی با نتایج حاصل از درمان اشیاء مسی هنری، قطعاتی از اشیاء مسی به دست آمده از حفاری محوطه رامایانا (سرینگورپورا، الله آباد، هند) در محلولهای آبی کالگن و STPP ، مانند آنچه در بخش ۲-۱ شرح داده شد ، غوطه ور شدند و به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند. سپس قطعات بیرون آورده شدند و به آرامی با یک برس نرم برس زده شدند. سپس به دقت با آب مقطر شسته شدند و در یک آون در ۱۰۰ ^{oC} به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و در دسیکاتور روی سیلیکاژل قرار گرفتند.

۲-۳- روش های ارزیابی

نمونه‌های جامد کربنات قلیایی مس و محصولات واکنش با کالگن و STPP، و نمونه های جدا شده از قطعات تاریخی قبل و بعد از درمان با کالگن و STPP بوسیله تراشیدن با یک تیغ نوک تیز، بوسیله طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از یک طیف سنج پرکین – المر ۷۸۳ آنالیز شدند، رنگ نمونه های جامد مورد بررسی قرار گرفت و بر طبق کتاب راهنمای رنگ متون تعیین شد(۶). جهت آنالیز مادون قرمز، نمونه ها با استفاده از یک هاون و دسته از جنس عقیق به خوبی ریز و آسیاب شدند و سپس با چند قطره روغن ناجول (پرکین – المر DD ۰۵۷) ترکیب شده و به شکل خمیر در آمدند. طیف IR نمونه ها با استفاده از تکنیک مول ثبت شد، پارامتر های طیف سنج مادون قرمز: پهنای شکاف ۳ و زمان اسکن ۱۲ دقیقه بود.

۳ – نتایج و بحث

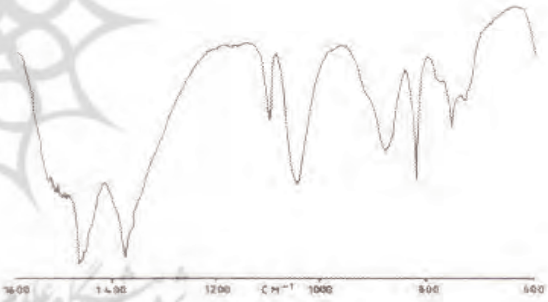
مواد تجزیه کننده کالگن و STPP بر این اساس ارزیابی شدند که نباید وضعیت ساختاری پاتین کربنات قلیایی مس را تغییر دهند و در عین حال رسوبات آهکی را از میان بردارند و هیچ باقیمانده ای روی سطح باقی نگذارند. برای فهم تغییر کربنات قلیایی مس در درمان با کالگن و STPP، تغییرات فیزیکی مانند جوش زدن و رنگ محصولات واکنش و نیز تغییرات شیمیایی ثبت شدند (جدول ۱). همه تغییرات پس از ۸ ساعت مورد بررسی قرار گرفتند، این مدت زمان به عنوان زمان مناسب جهت انجام واکنش، که خود پس از تعدادی آزمایش که در آنها کربنات قلیایی مس برای مدت ۲، ۴، ۶، ۸ و ۳۶ ساعت با کالگن و STPP واکنش داده بود، تعیین شده بود. مشاهده شد که پس از گذشت ۸ ساعت هیچ واکنش دیگری رخ نمی دهد.

محلولهای کالگن باعث جوشیدن و تصاعد گاز در کربنات قلیایی مس شدند. PH این محلولها نیز خاصیت اسیدی شان را آشکار کرد (جدول ۱). بطور کلی میزان PH بین ۵/۵ تا ۸/۵ برای پاکسازی سطحی برگزیده می شود، گرچه اغلب محلولهای قلیایی ملایم برای قابلیت پاک‌کنندگی بالایشان انتخاب شده اند(۳) . پولارد و همکارانش ذکر کرده اند که درمان اشیاء مسی با مواد قلیایی می تواند باعث تبدیل کوپریت به تنوریت شود که لکه های سیاه نامطلوبی روی بعضی از اشیاء مسی ایجاد می کند(۸).رنگ کربنات قلیایی مس در عملیات با کالگن در حالیکه جوش میزد به فیروزه‌ای روشن یا سبز کمرنگ تغییر کرد و تغییر رنگی در طول عملیات با STPP مشاهده نشد.

کربنات قلیایی مس دارای باندهای مادون قرمز اصلی در ۱۱۰۰، ۱۰۵۰ و ۸۷۵ (cm^{-1}) است. این باندها در طیف IR کربنات قلیایی مس تحت تاثیر کالگن وجود نداشت در حالیکه هیچ بهم ریختگی در کربنات عمل شده با STPP دیده نمی شد(نگاه کنید به تصاویر ۱، ۲- الف و ۲-ب). نتایج آنالیز مادون قرمز تایید کرد که کالگن باعث تغییر شیمیایی کربنات قلیایی مس می شود در صورتیکه محلولهای STPP هیچ اثری از تغییر را نشان نمی دهند. مطالعه قبلی بوسیله IR روی مالاشیت معدنی (کربنات قلیایی مس) باندها را در ۱۰۴۵ و ۸۷۵ مشخص می کند که به خاطر گروه هیدروکسی است در حالیکه گروه کربنات باندهایی در ۱۵۰۰، ۱۴۰۰، ۱۰۹۵، ۸۲۰، ۸۰۳، ۷۴۸ و ۷۱۰ می دهد (۹، ۱۰). ناپدید شدن باندها در ۱۰۴۵ و ۸۷۵ در تصویر ۲-الف نشان می دهد که گروه هیدروکسی کربنات قلیایی مس باید با کالگن واکنش

داده باشد. اندازه گیری های IR برای این قبیل تغییرات قابل تشخیص هستند.

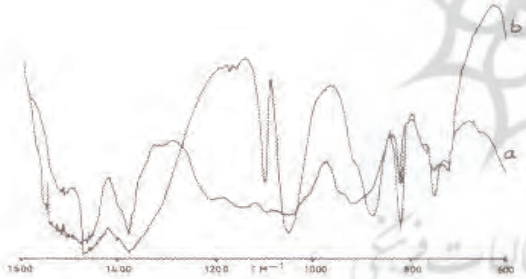
به منظور مقایسه مطالعات روی کانیهای سنتزی با نتایج درمان اشیاء مسی که از حفاری به دست آمده اند، چند قطعه با هردو محلول کالگن و STPP در غلظت مشابه استفاده شده در آزمایش بالا درمان شدند. قبل و بعد از درمان، رنگ و طیف مادون قرمز پاتین ثبت شد (جدول ۱). در قطعات درمان شده با کالگن تغییر رنگ از سبز آبی به سبز کمرنگ مشاهده شد و سطح پاتین با ایجاد فرورفتگی ها و ناصافی هایی در بعضی از نقاط آسیب دید، در صورتیکه این تغییرات در قطعات درمان شده با محلولهای STPP مشاهده نشد (تصویر ۳). طیف مادون قرمز نمونه ای که عملیات درمانی روی آن انجام نشده بود حضور کربنات قلیایی



تصویر ۱- طیف مادون قرمز کربنات قلیایی مس

مس و مقداری مواد خارجی غیر قابل تشخیص را نشان می دهد که بوسیله منحنی های اضافی در ۹۴۰ و ۸۶۰ آشکار شد (تصویر ۴ – الف).تمام باند های مهم IR کربنات قلیایی مس پس از عملیات با STPP بصورت سالم و آسیب ندیده پدیدار شدند ولی پس از عملیات با کالگن به وضوح تغییر در آنها مشاهده می شد منحنی های اضافی اشاره شده در بالا پس از درمان با STPP بر طرف شده بودند که نشان می دهد مقداری از رسوبات در این درمان از بین رفته اند . (تصویر ۴ – ب و ج).

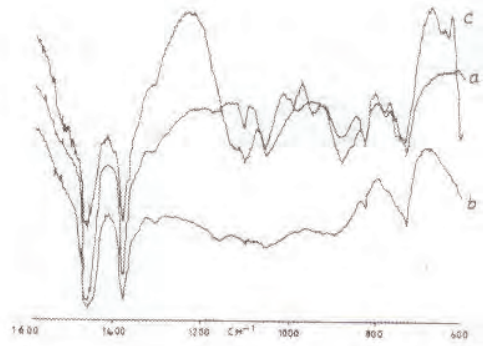
می توان از این مشاهدات نتیجه گرفت که کالگن به شدت به لایه پاتین کربنات قلیایی مس آسیب می زند در صورتیکهSTPP ماده شیمیایی مناسبی برای برداشتن رسوبات آهکی بدون آسیب زدن به لایه پاتین است.



تصویر ۲ – طیف مادون قرمز a – کربنات قلیایی مس تحت درمان با کالگن که باندها در ۱۰۴۵ و ۸۷۵ دیده نمی شوند. b - کربنات قلیایی

تصویر ۳ – عکس قطعات نمونه ، آنهایی که در سمت چپ قرار دارند ، درمان نشده اند و قشر سبز آبی دارند . آنها که در وسط قرار دارند با کالگن درمان شده اند (محلول آبی ۵ ٪) و صدماتی به قشر رویی وارد شده است . آنها که در سمت راست قرار دارند با STPP درمان شده اند (محلول آبی ۵ ٪) و هیچ صدمه یا رسوبی روی آنها مشاهده نمی شود .

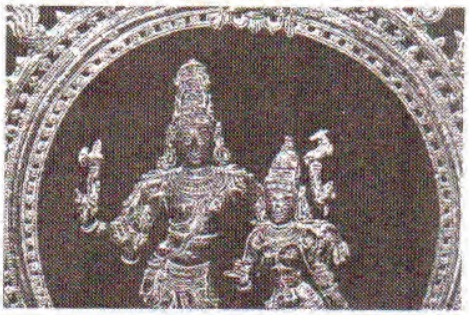
پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

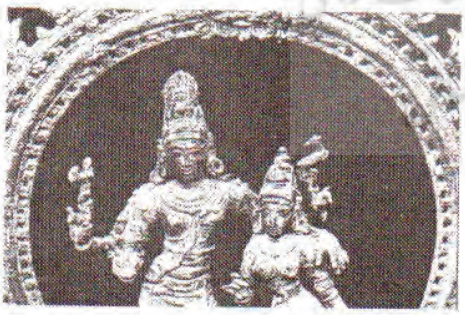


تصویر ۴ – طیف مادون قرمز (a) قشر سبزآبی درمان نشده از شی مسی به دست آمده از حفاری با منحنی اضافی در cm^{-1} ۹۴۰ و ۹۸۵ ، (b) قشر قطعه ی درمان شده با کالگن ، که باند ۱۰۹۵ ، ۱۰۴۵ و cm^{-1} ۸۷۵ در آنها دیده نمی شود ، (c) قشر قطعه درمان شده با که تمام منحنی های شناسایی و کربنات قلیایی مس در آن دست نخورده و بی عیب است .

۴ – درمان با STPP

به منظور سنجش توان عملی STPP در درمان اشیاء مسی به دست آمده از حفاری، ۲۰ شمایل برنزی متعلق به گنجینه، ریخته گری شده که عمدتا متعلق به دوره چولا (۹۰۰ تا ۱۳۰۰ م) بوده و بیش از ۵۰ سال پیش توسط گالری هنر تانجاوور از مناطق مختلفی در ناحیه تانجاوور در جنوب هند به دست آمده بودند، با STPP مورد درمان قرار گرفتند . تمام این شمایل‌ها با رسوبهای ضخیم سفید رنگ ناپایداری پوشیده شده بودند که جزییات ظریف آنها را از نظر مخفی کرده بود. الگو های XRD حضور رسوبهای آهکی چسبنده را تایید می کرد. روش درمان به شکل زیر بود. روی نقطه ای با ابعاد حدود cm^2 ۱۰ ضمادهای پنبه ای خیس شده در محلول ۵ درصد STPP برای رسوبهای با حجم زیاد استفاده شد در حالیکه محلولهای ۲/۵ و ۱ درصد برای رسوبهای نازکتر به کار رفتند. هر ضماد به مدت ۳۰ دقیقه در محل قرار داده شد و این کار در هر نقطه ۷، ۸ مرتبه و یا بیشتر انجام شد و برای از بین بردن رسوبهای نرم شده بطور کامل، بوسیله یک تیغ تیز و یک سوزن به انجام این کار کمک شد. برای از بین بردن رسوبهای عمیق و ریشه دار از ژل STPP استفاده شد . ژلها با استفاده از پاشیدن کربوکسی متیل سلولز در محلول ۰/۵ تا ۲ درصد STPP ساخته شدند . ژل با یک برس نرم روی شیء استفاده شد و اجازه داده شد تا خشک شود که حدود ۴۰ ساعت خشک شدن آن طول کشید. سپس لایه خشک شده کنده شد. شمایل در حمام آب جوش در چند مرحله شسته شد تا باقیمانده STPP از آن خارج شود و سپس در آون حدود ۸ ساعت در ۱۰۰ ^oC حرارت داده شد. پس از سرد شدن ، شیء با محلول ۲ درصد پلی وینیل استات در اتانول به عنوان لایه محافظ پوشیده شد . چنانکه در تصویر ۵ مشاهده می شود ، رسوبهای سخت سفید رنگ پوشاننده شمایلهای برنزی با استفاده از درمان با STPP بطور موفقیت آمیزی از بین رفته اند.





تصویر ۵ – شمایل برنزی گنجینه از دوره ی چولا (Chola) (قرن یازدهم میلادی) . تانجاوو ، جنوب هند .
بالا – همراه با رسوب هایی که جزئیات ظریف آن را پنهان کرده است . راست – پس از درمان با STPP

۵ – نتیجه گیری

نتایج به دست آمده تایید می کند که STPP ماده شیمیایی موثر و مناسبی برای درمان اشیاء مسی به دست آمده از حفاری حاوی پاتین سبز کربنات قلیایی مس است، در حالیکه کالگن به شدت به پاتین سبز کربنات قلیایی مس آسیب می رساند و برای درمان این اشیاء توصیه نمی شود . شمایل های برنزی درمان شده با STPP نشان می دهند که می توان بدون تاثیر گذاردن بر پاتین سبز، همه رسوبات سفید را خارج کرد و اجزاء نقوش سطحی می توانند به شکل حفظ شده در لایه پاتین ، سالم و آشکار مشاهده شوند.

جدول ۱ – تغییرات فیزیکی* در کربنات های قلیایی مس و قشر روی شی مس به دست آمده از حفاری پس از درمان با محلول های آبی کالگن و STPP در غلظت های مختلف

محلول کالگن با درصد وزنی- حجمی	PH	تغییرات در کربنات قلیایی مس (سبز پاستل)		تغییرات در قشر (سبزآبی) تکه ای از شی	
		جوش زدن	رنگ **	جوش زدن	رنگ **
۱۰	۵/۴	تند	فیروزه ای روشن	خیلی آرام	فیروزه ای روشن
۵	۵/۷	تند	فیروزه ای روشن	خیلی آرام	فیروزه ای کمرنگ
۲/۵	۵/۸	کمی تند	فیروزه ای کمرنگ	خیلی آرام	فیروزه ای کمرنگ
۱	۵/۹	کمی تند	سبز کمرنگ	ـــــ	سبز خاکستری
۰/۵	۶/۰	کمی تند	سبز کمرنگ	ـــــ	سبز خاکستری

محلول STPP با درصد وزنی- حجمی	PH	تغییرات در کربنات قلیایی مس (سبز پاستل)		تغییرات در قشر (سبزآبی) تکه ای از شی	
		جوش زدن	رنگ **	جوش زدن	رنگ **
۱۰	۸/۴	ـــــ	سبز نقاشی	ـــــ	سبز آبی
۵	۸/۶	ـــــ	سبز نقاشی	ـــــ	سبز آبی
۲/۵	۸/۷	ـــــ	سبز نقاشی	ـــــ	سبز آبی
۱	۸/۹	ـــــ	سبز نقاشی	ـــــ	سبز آبی
۰/۵	۹/۰	ـــــ	سبز نقاشی	ـــــ	سبز آبی

* . این تغییرات در محلول های آبی در دمای اتاق (۳۰ °C) به مدت ۸ ساعت مشاهده شدند .

** . شناسایی شده و مشخص شده بر طبق Methuen Handbook Of Colour (6) .

منابع

1- Farnsworth, M ,. The sodium metaphosphate in cleaning of bronzes , *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* 9 (1940) 21-24

2- Plenderleith, H. J., and Werner, A. E. A., The Conservation of Antiquities and Works of Art, 2nd edn, Oxford university Press (1971) 255.

3- Phenix, A., and Burnstock, A., The removal of surface dirt on painting with chelating agents , The conservator 16 (1992) 28-38

4- Van Wazer, J. R., (ed.), Phosphorus and its Compounds, Vol. II : Technology, Biological Function and Application, Interscience, New York (1961).

5- Morgenthaler, W. W., Sequestration in Detergency Theory and Test Methods, ed. W. G. Cutler and R. C. Davis, Marcel Dekker, New York (1975) Volume 5, Part II, 460.

6- Kornerup, A., and Wanscher, J. h., Methuen Handbook of Colour , 3rd edn, Eyre Methuen, London (1978).

7- Richy, W. D., Chelating agents – a review in conservation in Archaeology and the Applied Arts,. IIC, London (1975) 229-234

8- Pollard, A. M., Thomas, R. G., and Williams, P. A., Mineralogical changes arising from the use of aqueous sodium carbonate solutions for the treatment of archaeological copper objects , Studies in Conservation 35 (1990) 148-152

9- Goldsmith, J. A., and Ross, S. D., The infrared spectra of Azurite and malachite , Spectrochemica Acta 24A (1968) 2131-2137

10- Bessiere Moranda, J., Lorenzelli, V., and Lecomte, J., Determination and attribution of infrared active vibrations of some basic carbonates , Journal of Physics (Paris) 31 (1970) 309- 312

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی