Journal of Research on Archaeometry 2024; 10 (1); 167-188

Journal of Reserarch on Archaeometry

DOI: http://dx.doi.org/10.61186/jra.10.1.397

Original Paper Open Access

Studying the Products and Factors Involved in Corrosion of Brass Alloy in Four Qajar Era Manuscripts

Mahboob Abdolalizadeh[1], Mohsen Mohammadi [2*], Omid Oudbashi[3]

1. PhD Candidate, Faculty of Conservation & Restoration, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
2. Assistant Professor, Faculty of Conservation & Restoration, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
3. Department of Conservation, University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden

Received: 2024/01/22 Accepted: 2024/06/2

Abstract

Copper and its alloys are prone to corrosion influenced by environmental factors. Corrosion can influence a lot of characteristics of historical artifacts, such as their apparent features and their visual appeal. It is common to observe proximity of metal and organic materials in historical artifacts, particularly in gilded manuscripts, where metal deterioration occurs from corrosive agents such as carboxylic acids, leading to greenish corrosion byproducts. This study examines four manuscripts from the Qajar era featuring metal decorations to identify the factors involved in corrosion of the metal areas. In the analyses conducted in this research FESEM-EDS, ATR-FTIR, Raman and pH measurement methods were used. The study identified a type of copper alloy in all four historical artifacts, which resembles brass. Based on samples derived from all four historical manuscripts, the adhesive agent that attached metal to the paper substrate was identified to be Arabic gum. The corrosion products were recognized as metal carboxylates, including copper and zinc carboxylates. Formates and acetates were also detected within the structure of the greenish corrosion byproducts. Areas with oily stains which were found in two of the samples, exhibited more pronounced corrosion, emphasizing the destructive impact of oil in formation of metal soaps, as also noted in the research literature. The corrosion byproducts in the metal areas have diminished the golden appearance of the decorations and penetrated the paper fibers. The acidity test revealed that the pH levels in the corroded areas were around one unit lower than in areas without metal presence. This difference is a significant factor in deteriorating the cellulose substrate through acid hydrolysis.

Keywords:

Qajar Era Manuscripts, Golden Color, Metal Corrosion, Brass Alloy, Metal Carboxylates.

* Corresponding Author: m.mohammadi912@yahoo.com

©2024 by the Authours.This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

پژوهه باستان‌سنجی ۱۴۰۳؛ ۱۰(۱): ۱۸۸-۱۶۷

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: http://dx.doi.org/10.61186/jra.10.1.397

دانشگاه هنر اسلامی تبریز ۱۳۷۸

مقاله پژوهشی

مطالعهٔ محصولات و عوامل خوردگی آلیاژ برنج به‌کاررفته در چهار نسخهٔ قاجاری

محبوب عبدالعلی‌زاده[۱]، محسن محمدی آچاچلویی[۲*]، امید عودباشی[۳]

۱. دانشجوی دکتری مرمت آثار فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳. مدرس ارشد، دپارتمان حفاظت و مرمت، دانشگاه گوتنبرگ، گوتنبرگ، سوئد

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۳

چکیده

مس و آلیاژهای آن تحت تأثیر عوامل محیطی خورنده دچار خوردگی شده و بسیاری از ویژگی‌های آثار تاریخی ازجمله ویژگی ظاهری و زیبایی را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد. هم‌جواری فلز و مواد آلی ازجمله مواردی است که در بسیاری از آثار تاریخی مخصوصاً نسخ دارای تذهیب مشاهده می‌گردد که در این نوع آثار، خوردگی فلز تحت تأثیر عوامل خورنده آلی مانند اسیدهای کربوکسیلیک اتفاق افتاده و محصولات خوردگی سبزرنگ ایجاد می‌گردد. در این پژوهش، چهار نسخه‌ی قاجاری دارای تزیینات فلزی جهت شناسایی عوامل مؤثر در خوردگی نواحی فلزی، موردمطالعه قرار گرفت. در آنالیزهای انجام‌شده در این پژوهش از FESEM-EDS، ATR-FTIR، Raman و pH متر استفاده گردید. با بررسی‌های انجام‌گرفته در هر چهار نسخه‌ی تاریخی، نوعی آلیاژ مس که شبیه به آلیاژ برنج بود شناسایی گردید. چسب استفاده‌شده جهت اتصال فلز به بستر کاغذی براساس چسب‌های استخراج‌شده از هر چهار نمونه‌ی تاریخی، صمغ عربی شناسایی گردید. محصولات خوردگی ایجادشده از نوع کربوکسیلات‌های فلزی ازجمله کربوکسیلات‌های مس و روی شناسایی گردید. فرمات و استات‌ها در ساختار محصولات خوردگی سبزرنگ تشخیص داده شد. نواحی دارای لکه‌های روغنی که در دو نمونه وجود داشت، دارای خوردگی شدیدتری بودند که تأثیر مخرب روغن بر ایجاد صابون‌های فلزی که در ادبیات پژوهش نیز به آن اشاره‌شده، مشخص گردید. محصولات خوردگی ایجادشده در نواحی دارای فلز منجر به از بین رفتن جلوه‌ی طلایی تزیینات شده و در بین الیاف کاغذ نفوذ کرده‌اند. در بررسی pH نمونه‌ها، نواحی دارای خوردگی نسبت به نواحی فاقد فلز حدود یک واحد اسیدی نشان داد که عامل مهمی در تخریب بستر سلولزی از طریق هیدرولیز اسیدی است.

واژگان کلیدی: نسخ قاجاری، رنگ طلایی، خوردگی فلز، آلیاژ برنج، کربوکسیلات فلزی.

* نویسندهٔ مسئول مکاتبات: m.mohammadi912@yahoo.com

©2024 by the Authours.This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

۱. مقدمه

بسیاری از اشیایی که در موزه‌ها به نمایش گذاشته می‌شوند از فلزات و آلیاژهای فلزی ساخته‌شده‌اند و یا دارای قطعات و ترکیب فلزی هستند. خوردگی ناشی از عوامل مختلف بر روی سطوح این آثار تاریخی، آن را در برابر تهدیداتی مانند تغییر رنگ، از بین رفتن مواد و غیره آسیب‌پذیر می‌کند و ازنظر ترمودینامیکی سطوح حاوی فلز تمایل به خوردگی دارند (Gençer, 2021). این سطوح بسته به‌قرار گرفتن در معرض نور، تغییرات دما، رطوبت نسبی، ساختار شیمیایی محیط، حشرات و میکروارگانیسم‌ها در طول زمان تخریب می‌شوند. تخریب می‌تواند به داخل آثار نفوذ کند؛ اما اولین نقطه حمله بدون شک سطح جسم است که در معرض محیط خارجی قرار می‌گیرد. آثار اگر تنها در معرض اتمسفر قرار گیرند به دلیل تشکیل لایه‌های تخریب با ترکیب شیمیایی متفاوت و جذب آسان آن‌ها به سطح، شروع به تخریب می‌کنند. مکانیسم برهم‌کنش و سینتیک این ترکیبات مخرب به ساختار فیزیکی و شیمیایی سطوح بستگی دارد. مداخله حفاظتی مناسب تنها در صورتی امکان‌پذیر است که ساختار شیمیایی فلز و محیط و مکانیسم برهم‌کنش این سطوح مشخص باشد (Gençer,2021). ساختار سطح و واکنش‌های شیمیایی مربوط به آن‌که ممکن است رخ دهد، باید شناخته شود تا فرایند خوردگی متوقف یا کند شود. فرایند خوردگی با توجه به نوع فلز یا آلیاژ مورداستفاده تحت تأثیر سایر عوامل محیطی به گونه‌های مختلفی تبدیل می‌شود. محصولات حاصل اغلب این دگرگونی‌ها را تسریع می‌کنند که منجر به تخریب کامل مواد می‌شود. صدمات مکانیکی نیز از دیگر موارد آسیب‌رسان هستند که می‌توانند تخریب عمده‌ای در آثار تاریخی ایجاد نمایند که این امر نیز در روند حفاظت آثار تاریخی باید بررسی‌شده و عوامل آسیب‌زا کنترل گردند. انواعی از آثار تاریخی وجود دارد که در آن از ترکیب فلز و مواد آلی استفاده‌شده است. ازجمله‌ی این موارد می‌توان به نسخ تذهیب شده با فلزات طلایی‌رنگ اشاره کرد. در بیشتر این نوع آثار برخلاف تصور، از طلا استفاده‌نشده است. در بسیاری از مطالعات، رنگ‌دانه‌های فلزی به شکل پودرهای مس–روی در آثار تاریخی یافت می‌شود و هدف از جایگزینی فلزات دیگر، مانند نقره و مس، به جای طلا، ایجاد همان اثر با هزینه کمتر است (Klaassen et al., 2019). به دلیل ارزان بودن نقره، از آن به‌جای طلا در تزیین سطوح آثار استفاده می‌کردند؛ البته در بسیاری از موارد نیز از نقره بدلی استفاده می‌شد. تولید نقره بدلی شامل مواد مختلفی ازجمله آلیاژهای پر قلع و قلع‌کاری سطح مس یا اجسام بر پایه‌ی مس که به‌طور گسترده مورداستفاده قرار می‌گرفت (Giumlia-Mair, 2020). استفاده از پودر برنج برای ساخت تذهیب‌های طلایی‌رنگ به‌ندرت مستند شده است و کاربرد آن تنها در مطالعات محدودی گزارش‌شده است. اطلاعات در مورد تکنیک کاربرد و دوام این نوع تذهیب، درواقع، هنوز کامل نیست (Gulotta et al., 2012). فلزات درگذشته کمتر به‌عنوان تکیه‌گاه برای نقاشی‌ها مورداستفاده قرار می‌گرفتند، احتمالاً به این دلیل بوده که برای مقاصد دیگر ارزش زیادی داشتند و به‌صورت پنل و صفحات بزرگ موجود نبودند. برای تهیه ورق، فلز به‌زحمت با دست کوبیده می‌شد و روش نوردکاری که روش آسان‌تری بود در اواسط قرن شانزدهم توسعه یافت (Duran et al., 2009).

عناصر آلیاژی مانند Sn، Zn، As، Sb و Pb می‌توانند تغییرات ظریف یا بزرگی را در رفتار مس در محیط‌های مختلف ایجاد کنند (Scott, 2002). آلیاژهای مس در طول تاریخ برای ساخت اشیاء هنری مختلف، از جواهرات گرفته تا مجسمه‌ها استفاده‌شده است (Leyssens, 2006). تذهیب سنتی بر کاربرد طلای خالص یا آلیاژهای طلا و یا استفاده از سایر مواد فلزی که قیمت کمتری داشتند (طلایی‌رنگ) و قادر به بازتولید ظاهر درخشان طلا بودند، مبتنی بود. متداول‌ترین مواد فلزی مورداستفاده برای تذهیب بدلی، نقره، قلع و آلیاژهای مس بودند (Gulotta et al., 2012). ازآنجایی‌که طلای خالص کمیاب بود و به‌سختی به دست می‌آمد، فلزکاران راه‌های ارزان‌تری برای ایجاد ظاهر طلایی در تزیین آثار پیدا کردند (Giumlia-Mair, 2020).

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات و دغدغه‌های مرمتگران خوردگی فلزات در نسخ تذهیب شده با فلزات طلایی‌رنگ است. خوردگی فلزات در این نوع آثار مکانیسم‌های پیچیده‌ای دارد. پلاستیک‌ها، چوب و لاستیک، ممکن است بخاراتی را منتشر

کنند که باعث خوردگی فلزات شود. در برخی موارد، حتی زمانی که انتشار قابل‌توجهی از بخار رخ نمی‌دهد، تماس بین مواد غیرفلزی و فلز ممکن است باعث خوردگی شود. این اثرات در فضاهای محدود، مانند قسمت‌های داخلی آثار یا فضای داخلی جعبه‌های مهروموم‌شده، بیشتر است. تهاجمی‌ترین بخارهایی که معمولاً یافت می‌شوند، بخارات اسید فرمیک و استیک و فرمالدئید هستند که عمدتاً از چوب و رزین‌های فنولیک به وجود می‌آیند. آمونیاک، اسید هیدروکلریک و هیدروفلوئوریک و ترکیبات گوگردی (به‌ویژه از لاستیک‌ها) نیز اثرات قابل‌توجهی دارند. افزایش دما یکی از دلایل احتمالی افزایش انتشار بخارات خورنده از برخی مواد است (Knotková-Čermákova & Vlčková, 1971). هدف اصلی پژوهش، شناسایی محصولات خوردگی ایجادشده در سطوح فلزی نسخ تاریخی قاجاری است. با توجه به اینکه تعداد زیادی از نسخ قاجاری دارای تزیینات فلزی وجود دارد که خوردگی فلز در آن‌ها منجر به تخریب‌شده است، شناسایی نوع محصولات خوردگی و عوامل مؤثر بر آن ضروری است. جهت ارائه‌ی هرگونه راهکارهای درمانی و حفاظتی در این نوع آثار، اولین قدم آسیب‌شناسی آثار تاریخی ذکرشده بوده که در این پژوهش سعی بر آن شده تا اطلاعات دقیقی از نوع خوردگی فلز در نسخ قاجاری دارای تزیینات فلزی ارائه گردد.

۲. پیشینه‌ی پژوهش

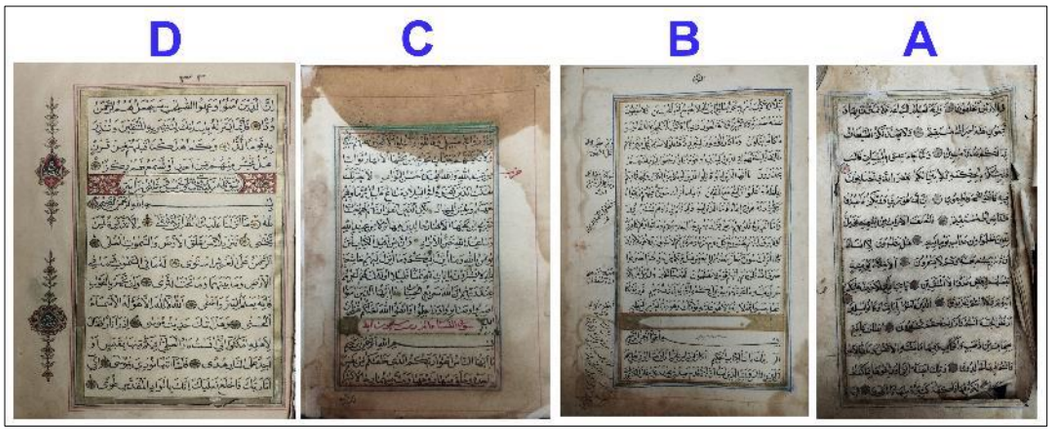
با توجه به نسخ به‌جای مانده از دوره قاجار که در آن‌ها از فلزات مختلف جهت تزیین و کتاب‌آرایی بهره گرفته‌اند، در بیشتر نسخ قاجاری اعم از اسناد ازدواج، اسناد حکومتی و کتب مختلف، فلز طلا یا فلزاتی که ظاهر طلایی را تداعی می‌کنند به کار گرفته‌شده‌اند. بااینکه این آثار ارزشمند هستند و بسیار حساس‌اند، مطالعات کمتری نسبت به تعداد آثار موجود در ایران انجام‌شده است. کارهای پژوهشی مفیدی که تابه‌حال انجام‌شده، به‌طور مختصر اشاره می‌گردد. آنالیز عنصری در نسخ قاجاری که توسط احمدی و همکاران انجام‌شده نشان داده است که عناصر قلع، مس و روی به‌عنوان عناصر اصلی آلیاژ به کاررفته در تزیین نسخ قاجاری هستند. در کنار این عناصر، درصد کمی سرب و طلا نیز شناسایی کرده‌اند. گفتنی است که در این پژوهش عناصر سرب و طلا تحت عنوان ناخالصی گزارش‌شده است (Ahmadi et al., 2014). کوچکزایی و همکاران در یک نسخه قرآن قاجاری که در آن تزیین فلزی در بخش جدول‌کشی حاشیه صفحات کارشده است، عناصر مس و روی را با استفاده از آنالیز XRF شناسایی کرده‌اند (Koochakzaei et al., 2022 a). در دو نمونه عقدنامه قاجاری نیز در قسمت‌هایی که فلز به‌عنوان تزیین به‌کاررفته است، حاجیانی و همکارشان عناصر مس و روی را به روش SEM-EDX شناسایی کرده‌اند (Hajiani & Abdullah Khan Gurji, 2008). برخلاف نتایجی که در چند پژوهش مبنی بر کاربرد آلیاژ برنج در نسخ قاجاری ثبت‌شده، در برخی از آثار نیز از فلز مس خالص در تزیینات کاغذ استفاده کرده‌اند که از آن جمله می‌توان به یک سند ازدواج قاجاری اشاره کرد (Abdolalizadeh et al., 2017). بررسی عناصر تشکیل‌دهنده فلز به‌کاررفته در خط جداول حاشیه، سر سوره‌ها و آیه‌ها در دوازده نسخه تاریخی توسط بحرالعلومی و همکارشان نشان داد که از آلیاژهای مختلفی در نقاط طلایی استفاده‌شده است. براساس آنالیز SEM-EDX آلیاژ طلا و نقره، مس و روی، مس و قلع شناسایی‌شده‌اند (Bahr al-Uloomi & Bahadri, 2013). البته تمام آثار دوره قاجار دارای فلزات طلایی‌رنگ نیستند. در بیشتر نسخ قاجاری، به‌طور مثال، همانند پنج نسخه‌ی قرآن که متعلق به موزه ملی قرآن کریم است تمامی تزیینات فلزی از جنس طلای خالص هستند که این نتیجه حاصل پژوهش رحیمی و همکارشان است (Rahimi & Abdollahkhan Gorji, 2019). با توجه به نتایج مطالعات انجام‌شده، در دوره قاجار هم از طلای خالص و هم از مس و آلیاژهای آن در تزیین آثار کاغذی استفاده می‌کردند. احتمالاً مبنای کاربرد نوع فلز در آثار، ارزش و جایگاه هنری آن بوده است که بر این اساس در برخی آثار طلای خالص استفاده‌شده که ارزش بالایی ازنظر زیبایی و محتوایی داشته و تحت مالکیت افراد شناخته‌شده و ثروتمند قرار داشته‌اند. در دیگر آثار نیز که ارزش کمتری داشته و یا تأمین هزینه‌ی کاربرد طلای خالص از عهده‌ی هنرمند خارج بوده است، از فلزات کم‌ارزش استفاده کرده‌اند. در رابطه با شناسایی محصولات

خوردگی در نسخ تاریخی دارای تزیینات طلایی‌رنگ مطالعات زیادی انجام‌نشده است. مطالعه‌ی مرتبطی که در ایران جهت شناسایی و بررسی روند تخریب کاغذ و آلیاژ برنج صورت گرفته، توسط احمدی و همکاران انجام‌شده است. براساس مطالعات ایشان، کربوکسیلات‌های مس به‌عنوان محصولات تخریبی سبزرنگ شناسایی شد. دلایل متعددی می‌تواند در تخریب رنگ‌دانه‌ها و تشکیل این محصولات مؤثر بوده باشد. با توجه به شرایط نگهداری و ویژگی این نسخه ها، آلاینده‌های کربنیلی آلی همراه با رطوبت نسبی بالا در محیط و ماهیت نسبتاً اسیدی کاغذ، می‌توانند از عوامل اصلی شکل‌گیری فرایندهای تخریب در این رنگ‌دانه‌های طلایی باشند. همچنین تخریب رنگ‌دانه‌ها باعث فرسودگی کاغذ در این نمونه‌ها شده است؛ که با توجه به آنالیزهای انجام‌شده، دو مکانیسم مهم اکسیداسیون سلولز با کاتالیزگر یون مس در محصولات تخریبی و هیدرولیز اسیدی سلولز، در کنار هم منجر به تخریب کاغذ شده است (Ahmadi et al., 2014). در رابطه با آلاینده‌هایی که خوردگی‌های شدید و وسیعی را در آثار تاریخی ایجاد می‌کنند مطالعاتی در راستای شناسایی نوع آلاینده‌ها و تأثیر آن بر فلزات انجام‌شده است؛ به‌طوری‌که بخارات اسیدهای آلی در خوردگی فلزاتی مانند مس، فولاد، نیکل، روی، آلومینیوم و منیزیم در فضاهای بسته و در طول نگهداری شناخته‌شده‌اند (Graedel et al., 1986; Bastidas & La Iglesia, 2007). مس، روی، سرب و برنج که هرکدام از این فلزات درگذشته به‌عنوان ابزار چاپ و صحافی و یا تکیه‌گاه در ساخت و صحافی کتاب کاربرد داشتند، معمولاً در آرشیوها وجود دارند. مطالعه‌ای در راستای خوردگی این فلزات در فضاهایی که بخارات اسید استیک در آن وجود دارد، انجام‌شده است. هدف اولیه این مطالعه مشاهده هرگونه تخریب روی سطح فلزات فوق‌الذکر بود که ممکن است در یک محیط با غلظت بالایی از اسید استیک رخ دهد. این مشاهدات با استفاده از میکروسکوپ PLM و SEM انجام شد. در مدت‌زمان ۳۳ روز که قطعات فلزی در معرض بخارات اسید استیک در یک محفظه مهروموم‌شده قرار گرفتند، سطح فلزات با محصولات خوردگی پوشیده شد. باگذشت زمان لایه ایجادشده ضخیم‌تر شده بود (Cohen, 2014). درنتیجه‌ی می‌توان گفت که احتمال خوردگی فلزات در آرشیوها و فضاهایی که آثار کاغذی در آن نگهداری می‌شود بسیار بالا بوده و نیاز به توجه زیادی دارند. بنابر مطالعات انجام‌شده در زمینه‌ی نسخ تاریخی دارای رنگ طلایی، آن‌هایی که دچار خوردگی و تخریب گسترده می‌شوند و نیز منجر به تخریب بستر کاغذی می‌گردند، از فلزاتی به‌غیر از طلای خالص تهیه‌شده‌اند؛ که در دوره‌ی قاجار تنوع زیادی از این نسخ ساخته‌شده است و آلاینده‌هایی با ماهیت آلی بر تخریب فلز و تشدید فرایندهای طبیعی اکسیداسیون کاغذ اثرگذار است. ازآنجایی‌که این پژوهش نیز به دنبال شناخت عوامل و محصولات خوردگی بخش‌های فلزی نمونه‌های قاجاری است، مطالعات دیگر پژوهشگران در این کار بسیار راهگشا خواهد بود.

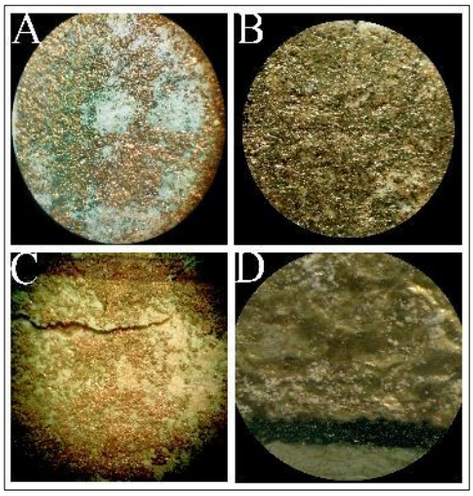
۳. مواد و روش‌ها

۳-۱. نمونه‌های تاریخی

نمونه‌های تاریخی که خوردگی فلز در بخش‌های طلایی‌رنگ ایجادشده، جهت مطالعه انتخاب گردید نمونه‌های انتخاب شده متعلق به مجموعه شخصی بوده که بعد از بررسی‌های اولیه و مشاهده خوردگی بخش‌های فلزی و نیز تخریب تکیه گاه کاغذی از نقاط موردنظر با رعایت اصول و عدم تخریب بصری، جهت آنالیز نمونه‌برداری انجام گردید. نمونه‌های تاریخی انتخاب‌شده چهار کتاب قرآن تاریخی متعلق به دوره‌ی قاجار بوده که کاربرد فلز در هر چهار مورد در جدول‌کشی حاشیه و اطراف متن، شروع سوره‌ها و اتمام آیات استفاده گردیده است (شکل ۱). هر چهار اثر دارای خط نسخ تحریری بوده و حاشیه‌ی صفحات جدول‌کشی شده است. وضعیت ظاهری آثار نشان‌دهنده‌ی بی‌توجهی و نگهداری آثار در مکانی با رطوبت زیاد است. کاغذ اثر C بسیار شکننده شده و بسیاری از صفحات مفقود و پاره شده بودند. وضعیت کاغذ بقیه‌ی آثار بهتر بوده و تنها در بخش‌های دارای فلز آسیب‌های زیادی مشاهده گردید. مشاهدات اولیه انجام‌شده با میکروسکوپ استریو، نشانگر آن است که بخش‌های طلایی‌رنگ نمونه‌های تاریخی، در سه نسخه‌ی A، B و C از پودر فلزی و در نسخه‌ی D از ورق فلزی استفاده‌شده است (شکل ۲).



شکل ۱: تزیینات فلزی به‌کاررفته در چهار کتاب تاریخی قاجاری، متعلق به مجموعه شخصی



شکل ۲: تصاویر بخش فلزی نمونه‌های تاریخی، ثبت‌شده با میکروسکوپ استریو

۲-۳. نمونه‌برداری جهت انجام آنالیز

جهت شناسایی چسب اتصال‌دهنده فلز به بستر کاغذی، با بررسی دقیق بخش‌های دارای فلز، از برخی نقاط که دچار خوردگی نشده بودند و ضخامت لایه فلز به دلیل تجمع چسب بیشتر بود نمونه‌ها با دقت زیاد برداشته شدند. با توجه به حساسیت آثار و توجه به عدم تخریب بصری نمونه‌های تاریخی نمونه‌برداری و استخراج چسب با احتیاط کامل انجام گردید. پس از نمونه‌برداری بخش فلزی داخل شیشه ساعت تراشیده و با آب مقطر مخلوط گردید. باگذشت ۴۸ ساعت نمونه به‌طور کامل در آب حل شد. پس از خشک شدن فیلم تشکیل یافته تراشیده و با KBr مخلوط شده و طیف آن ثبت گردید. جهت آنالیز میکروسکوپی از قسمت‌هایی خوردگی و سبزرنگ نمونه تهیه گردید. جهت عدم تخریب آثار از نواحی خردشده نمونه‌ها برداشته شد. برای بررسی عناصر سازنده‌ی فلز نمونه‌ها از بخش‌های سالم‌تر و در مقدار بسیار کم تهیه گردید. نمونه‌های موردنظر جهت بررسی محصولات خوردگی فلز از نواحی تخریب‌شده برداشته شد تا آسیب بصری در آثار تاریخی ایجاد نگردد. در (شکل ۳) مکان‌هایی که از آن‌ها نمونه تهیه‌شده با دایره‌های قرمزرنگ مشخص گردیده است.

شکل ۳: مکان‌های نمونه‌برداری شده در هر چهار اثر تاریخی

۳-۳. طیف‌سنجی FTIR

در رابطه با شناسایی محصولات خوردگی و نیز نوع چسب اتصال‌دهنده فلز به تکیه‌گاه کاغذی از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 670 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، همراه با ابزار ثبت طیف انعکاسی (ATR)، استفاده گردید. تمامی نمونه‌ها در شرایط یکسان بوده و در تهیه‌ی آن‌ها دقت لازم به عمل آمد. طیف نمونه‌ها در محدوده‌ی $۴۰۰cm^{-1}$–۴۰۰۰ با تفکیک‌پذیری $۴cm^{-1}$ ثبت گردید. قبل از آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه، کالیبره شد. آثاری که امکان نمونه‌برداری در آن‌ها وجود داشت با روش تهیه‌ی قرص با KBr طیف آن‌ها ثبت گردید. در مواردی که امکان نمونه‌برداری و تهیه‌ی قرص وجود نداشت و عمل نمونه‌برداری منجر به تخریب اثر تاریخی می‌گردید از طیف انعکاسی ATR استفاده گردید.

٤-۳. طیف‌سنجی رامان

طیف‌سنجی با دستگاه مدل TakRam N1-541 ساخت شرکت TEKSAN ایران در طول‌موج ۵۳۲ نانومتر و توان 5 میلی وات، در مدت‌زمان ۱۰ ثانیه و با ۵ تکرار انجام گردید. با توجه به اینکه در توان‌های بالاتر امکان سوختن نمونه وجود داشت، توان مناسب برای آنالیز ابتدا با چند تست تعیین گردید و سپس طیف نمونه‌ها تهیه شد. ازاین‌روش برای شناسایی نوع محصولات خوردگی فلز تشکیل‌شده در سطوح نمونه‌های تاریخی استفاده گردید. طیف نمونه‌ها در محدوده‌ی $۰cm^{-1}$–۴۰۰۰ با تفکیک‌پذیری $۴cm^{-1}$ بررسی گردید.

۵-۳. آنالیز عنصری و میکروسکوپی (FESEM-EDS)

جهت مشاهده تخریب، خوردگی و همچنین شرایط سطوح فلزی از تصویربرداری میکروسکوپی کمک گرفته شد. برای این کار از دستگاه FESEM مدل VEGA3 ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک استفاده گردید. این دستگاه مجهز به سیستم EDS و دارای آشکارساز SAMX ساخت کشور فرانسه بوده که در آنالیز عنصری نمونه‌های تاریخی و شناسایی نوع آلیاژ به‌کاررفته در تزیینات آثار استفاده گردید. با توجه به اینکه احتمال وجود عنصر طلا در ساختار فلز نمونه‌ها

وجود داشت، ازاین‌رو برای شناسایی عناصر آلیاژی نمونه‌های تاریخی، بدون اعمال پوشش بر سطح نمونه‌ها، آنالیز صورت گرفت. این آنالیز در آزمایشگاه شرکت دانش‌بنیان بیم گستر تابان انجام گردید.

٦-٣. آزمون اندازه‌گیری pH

pH نمونه‌های تاریخی در دو بخش از هر اثر تاریخی انجام گردید. ابتدا از بخش‌های فلزی دارای خوردگی و سپس از قسمت کاغذ بدون فلز، نمونه‌ها تهیه گردید. این کار جهت مقایسه میزان pH در بخش‌های بدون فلز با نقاطی که تزیین فلزی دارد انجام گردید. از روش استخراجی در آب سرد برای انجام آزمون استفاده گردید. پس از قرار دادن نمونه‌ها در داخل لوله‌آزمایش، به میزان ده برابر وزن آن‌ها آب مقطر اضافه گردید. جهت کنترل تأثیر محیط بر نتیجه‌ی آزمون، درپوش لوله‌ها محکم گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده‌شده سپس با دستگاه pH متر نتایج آن‌ها ثبت گردید.

٤. نتایج و بحث

٤-١. شناسایی آلیاژ به‌کاررفته در تزیینات طلایی

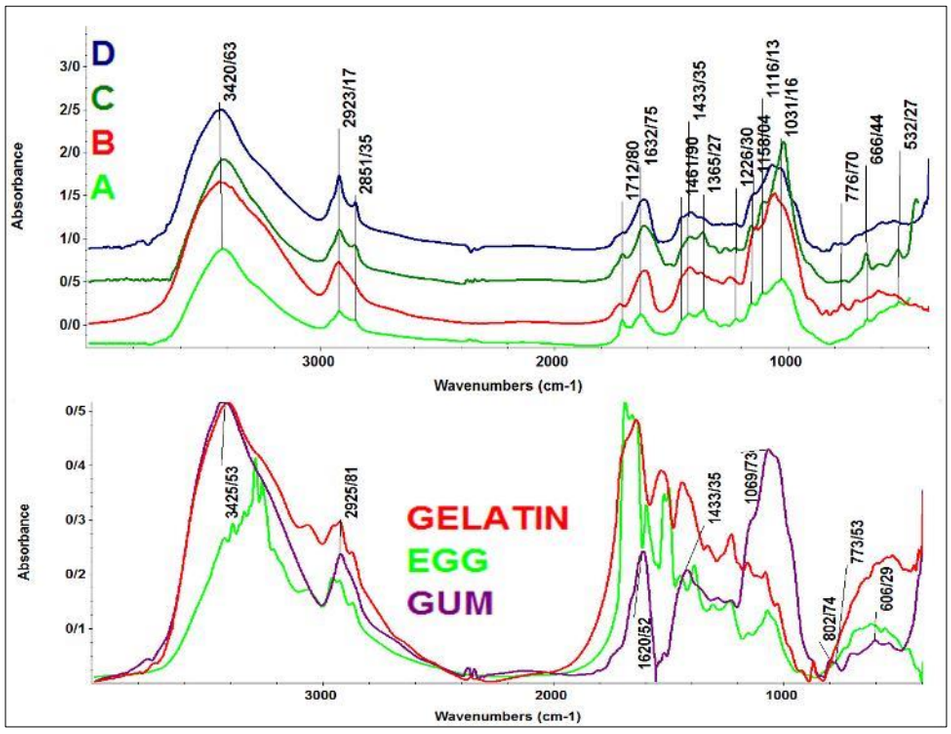
براساس نتایج، در هر چهار آلیاژ مقدار بیشتری مس شناسایی گردیده است. فلز طلا و روی نیز در هر چهار نمونه مقدار قابل‌توجهی را نشان دادند. عناصر آلیاژی در این نوع فلزات که در تذهیب آثار به‌کاربرده شده، براساس نمونه‌های تاریخی که توسط پژوهشگران بررسی‌شده‌اند متفاوت گزارش‌شده است. به‌طوری‌که مس و روی را به‌عنوان عناصر اصلی آلیاژ شناسایی کرده‌اند. کاربرد فلز در کتاب‌آرایی نمونه‌های موردمطالعه نیز گواه بر گستردگی استفاده از فلز است. در نمونه‌های موردبررسی در این پژوهش مقدار قابل‌توجهی طلا نیز در کنار عناصر مس و روی که عناصر اصلی آلیاژ برنج هستند وجود دارد. درگذشته آلیاژ مس و روی عموماً بیشتر از برنز برای ساخت طلای بدلی مطرح بود و دلیل رواج برنج می‌تواند این باشد که برنز به‌طور گسترده برای ظروف معمولی استفاده می‌شده و همچنین به این دلیل که برنج می‌تواند جایگزین خوبی برای طلا باشد (Karpenko, 2007). آلیاژ برنج، با مقدار روی بین ۱۰ تا ۱۸٪ رنگ زرد طلایی خوبی را نشان می‌دهد و جایگزین ارزان‌تری برای طلا است (Aceto et al., 2006). نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های فلز که در (جدول ۱) قابل مشاهده است، نشانگر نوعی آلیاژ برنج بوده که در ترکیب آن دیگر عناصر در مقادیر جزئی به‌عنوان ناخالصی در نظر گرفته می‌شود. در رابطه باوجود طلا در نتایج به‌دست‌آمده، مطالعه‌ای که کوچکزایی و همکاران در رابطه با تزیینات طلایی دیوارنگاره‌های خانه گوهریون تبریز انجام داده‌اند، در کنار عناصر روی و مس مقدار زیادی طلا شناسایی کرده‌اند (Koochakzaei et al., 2022 b). با مطالعه‌ای که در ادبیات پژوهشی انجام گردید، در کارهای انجام‌شده بیشتر عناصر روی و مس را ملاک مطالعه خود قرار داده‌اند. موسوی و همکاران حدود ۳ درصد سرب در تزیینات فلزی نسخ تاریخی شناسایی کرده‌اند (Ahmadi at al., 2014). عدم گزارش برخی عناصر در نتایج، توسط پژوهشگران احتمالاً این بوده که آن عناصر را در آنالیزهای خود لحاظ نکرده‌اند. در جدول نتایج، کلسیم شناسایی‌شده نیز به‌احتمال‌زیاد می‌تواند به ماده‌ی معدنی تحت عنوان پرکننده‌ی کاغذ مربوط باشد.

جدول ۱: نتایج آنالیز عنصری SEM-EDS از بخش فلز آثار، براساس درصد وزنی

	Fe	Co	Cu	Zn	Ag	Sn	Ca	Au	Pb	Bi	
metal-A	0.42	0.49	63.31	9.82	0.27	0.00	6.78	14.97	2.20	1.73	100%
metal-B	1.26	1.26	55.07	12.22	0.35	0.33	4.27	22.51	2.63	0.00	100%
metal-C	0.89	0.51	67.88	8.73	0.00	0.00	5.22	16.18	0.59	0.00	100%
metal-D	0.95	0.31	68.62	9.67	1.19	0.43	1.55	14.26	1.22	1.80	100%

۲-٤. شناسایی چسب به‌کاررفته جهت اتصال فلز به کاغذ

صمغ‌های گیاهی برای قرن‌ها به‌عنوان وسیله اتصال، برای نقاشی، نوشتن و تذهیب نسخه‌های خطی و اجرای ورق فلزی در تزیینات مورداستفاده قرار می‌گرفتند. عسل، شیر، نشاسته، صمغ‌ها و انواع ساکاریدها، از دوران باستان به‌عنوان بست و آهار استفاده می‌شده است. کربوهیدرات‌ها در مواد مختلفی وجود دارند که به‌عنوان ماده‌ی چسباننده و ورنی در نقاشی‌ها استفاده می‌شوند (Lee, 2002). در گذشته در آثار هنری استفاده از صمغ عربی که رایج‌ترین بست از نوع پلی ساکارید بوده و سفیده تخم‌مرغ، ژلاتین که ازجمله چسب‌های پروتئینی هستند بسیار رایج بوده است (Kouril et al., 2016). پس از قرار دادن نمونه‌ی چسب در داخل آب حدود ۴۸ ساعت زمان داده شد تا به‌طور کامل در آب حل گردد. از این طریق مشخص گردید که نمونه چسب‌های برداشته‌شده از نسخ تاریخی قابل‌حل در آب هستند. با توجه به این‌که چسب‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی باندهای جذبی ویژه‌ی مشخصی در برخی نواحی دارند، لذا ابتدا با هدف تعیین نوع چسب، از صمغ عربی، سفیده‌ی تخم‌مرغ و ژلاتین طیف تهیه گردید. لازم به ذکر است که مقایسه‌ی طیف‌های نمونه‌های تاریخی با ژلاتین و سفیده‌ی تخم‌مرغ، صرفاً جهت رد پروتئینی بودن چسب نمونه‌های تاریخی انجام گردید. با مقایسه‌ی طیف‌های ثبت‌شده از نمونه‌های تاریخی با طیف‌های شاهد، مشخص گردید که چسب نمونه‌های تاریخی از جنس پلی‌ساکارید بوده و به طیف صمغ عربی شباهت زیادی دارد (شکل ۴).



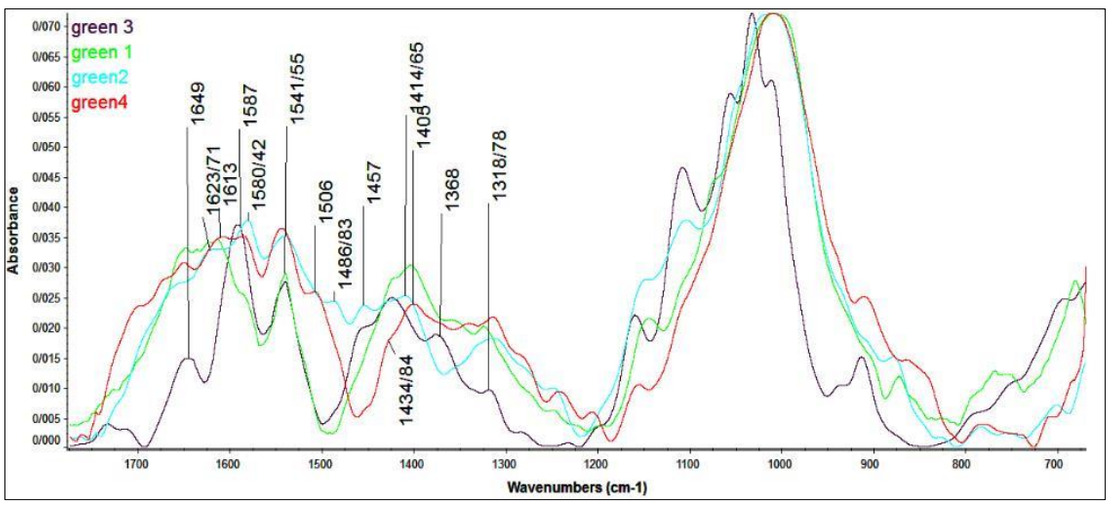
شکل ۴: مقایسه‌ی طیف‌های FTIR چسب استفاده‌شده جهت اتصال فلز به بستر کاغذی در نمونه‌های تاریخی با طیف‌های شاهد ژلاتین، سفیده‌ی تخم‌مرغ و صمغ عربی

در طیف چسب ثبت‌شده از نمونه‌های تاریخی، نوار جذبی به‌دست‌آمده در ۳۴۲۰cm^{-1} ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل (OH) است (Mohammed, 2015). نوار ۲۹۲۳cm^{-1} به حالت ارتعاشی پیوندهای C-H نسبت داده می‌شود. نوارهای جذبی موجود در ۱۶۳۲cm^{-1} و ۱۴۳۳cm^{-1} مربوط به حضور COOH (گروه کربوکسیلیک) است. اسیدهای کربوکسیلیک باند خمشی درون صفحه‌ای OH را در حدود ۱۴۳۰cm^{-1} نشان می‌دهند. نوارهای جذبی مشاهده‌شده بین ۸۰۰cm^{-1} و

۱۲۰۰ cm^{-1} نشان‌دهنده کشش C-O، C-C، C-O-C و حالت‌های خمشی C-O-H، C-H پلیمر است. در این ناحیه صمغ عربی نوارهای جذبی شدیدتری داشته و چسب‌های پروتئینی جذب‌های ضعیف‌تری دارند؛ که در (شکل ۴) به‌خوبی قابل‌مشاهده است. نوارهای شناسایی‌شده در ۷۷۶cm^{-1} صمغ عربی ممکن است به پیوند ۱–۴ گالاکتوز (galactose) و ۱–۶ پیوند مانوز (mannose) اختصاص داده شوند (Bashir & Haripriya, 2016). باندهای ویژه‌ی مربوط به گروه‌های آمین اولیه (۳۴۰۰cm^{-1} – ۳۵۰۰cm^{-1}) و ثانویه (۳۳۱۰cm^{-1} –۳۳۵۰cm^{-1}) بخش پروتئینی (گلیکوپروتئین) به دلیل مستتر شدن این نوارهای جذبی توسط جذب سطحی گروه‌های O-H واحدهای ساکاریدی قابل‌مشاهده نیستند (Abu-Dalo et al., 2012; Vasile et al., 2016). صمغ عربی از ساقه گونه‌های اقاقیا به دست می‌آید. ترکیب شیمیایی آن پیچیده است و عمدتاً حاوی پلی‌ساکارید و مقداری پروتئین است. ترکیب صمغ عربی بسته به گونه اقاقیا که صمغ از آن مشتق شده است، سن درخت، شرایط آب و هوایی و خاک تغییر می‌کند (Vercruysse et al., 2017).

۳-٤. شناسایی محصولات خوردگی فلز با FTIR

با توجه به طیف‌های حاصل‌شده از خوردگی‌های سبزرنگ فلز در نمونه‌های تاریخی که در (شکل ۵) نشان داده‌شده است، نوارهای جذبی تشکیل یافته در ۱۴۱۴cm^{-1}، ۱۵۸۷cm^{-1} و ۱۶۱۳cm^{-1} احتمالاً به کربوکسیلات‌های مس اشاره دارند. تشکیل این نوارها در مکان‌های اشاره‌شده توسط دیگر پژوهشگران نیز بررسی‌شده که بر این اساس کربوکسیلات‌های مس در حدود ۱۶۱۵cm^{-1}، ۱۵۸۶cm^{-1}، ۱۵۴۶cm^{-1} و ۱۴۱۴cm^{-1} می‌توانند ظاهر شوند (Klaassen et al., 2019). در رابطه با نوارهای جذبی ۱۶۱۳cm^{-1} و ۱۵۸۷cm^{-1} که در طیف‌های FTIR نمونه‌های تاریخی ثبت گردیده، این احتمال وجود دارد که در ابتدا یک گونه کربوکسیلات مس واسطه در ۱۶۱۳cm^{-1} تشکیل‌شده و متعاقباً به حالت اصلی تبدیل می‌شود که این نوار کربوکسیلات مس (II) بوده و با نوار شاخص در ۱۵۸۷cm^{-1} قابل‌شناسایی است (Boyatzis et al., 2023). کربوکسیلات‌های روی نیز در نوار جذبی حدود ۱۵۴۰cm^{-1} قابل تفسیر هستند (Ferreira et al., 2015) نوار جذبی موجود در ۱۵۴۱cm^{-1} به‌احتمال‌زیاد مربوط به کربوکسیلات روی بوده که در مورد طیف‌های ثبت‌شده در هر چهار نمونه صدق می‌کند. علاوه بر نوار جذبی ذکرشده نوارهای ۱۴۰۲cm^{-1} $\nu s(COO^-)$ و ۱۴۵۷cm^{-1} $\delta(C\text{-}H)$ نیز می‌تواند شاخصه‌ی کربوکسیلات‌های روی باشند که در طیف نمونه‌های تاریخی مشخص‌شده است (Hermans et al., 2014).



شکل ۵: طیف FTIR نمونه‌های تاریخی در نواحی دارای خوردگی فلز در هر چهار نسخه قاجاری

وجود این نوارها در طیف محصولات خوردگی سبزرنگ نمونه‌های تاریخی به‌احتمال حضور عنصر روی در ساختار آلیاژ اشاره دارند. ناگفته نماند که شناسایی تمامی باندهای کربوکسیلات‌های مس و روی به‌طور قطع بسیار دشوار است؛ زیرا تشابه زیادی بین باندهای کربوکسیلات‌های مس و روی وجود دارد (Qiu & Leygraf, 2011). بااین‌حال طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه یکی از روش‌های مناسب جهت شناسایی وجود و یا عدم وجود محصولات خوردگی از نوع کربوکسیلات‌ها، در مس و آلیاژهای مس است.

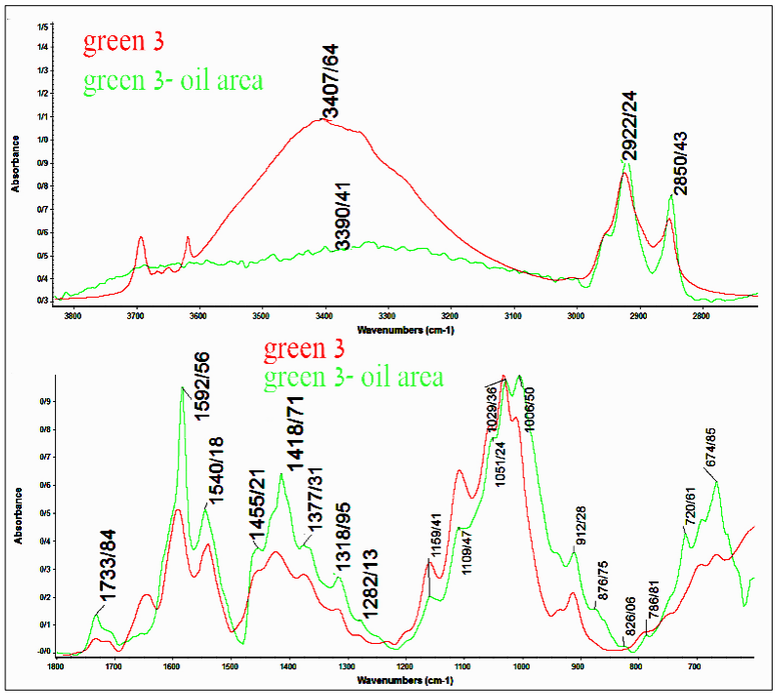
مهم‌ترین ویژگی طیف مادون‌قرمز کربوکسیلات‌ها ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن یون کربوکسیلات است که عموماً در محدوده‌های $۱۶۰۰cm^{-1}$ –۱۵۰۰ و $۱۴۲۰cm^{-1}$ –۱۳۸۰ رخ می‌دهد. در گروه کربوکسیلات هر دو نوار کشش نامتقارن $va(COO^-)$ (جذب قوی در حدود $۱۶۰۰cm^{-1}$ –۱۵۰۰) و کشش متقارن $vs(COO^-)$ (جذب ضعیف‌تر در حدود $۱۴۲۰cm^{-1}$ –۱۳۸۰) قابل‌شناسایی است (Boyatzis et al., 2023).

۱-۳-٤. تأثیر لکه‌های روغنی بر خوردگی فلز

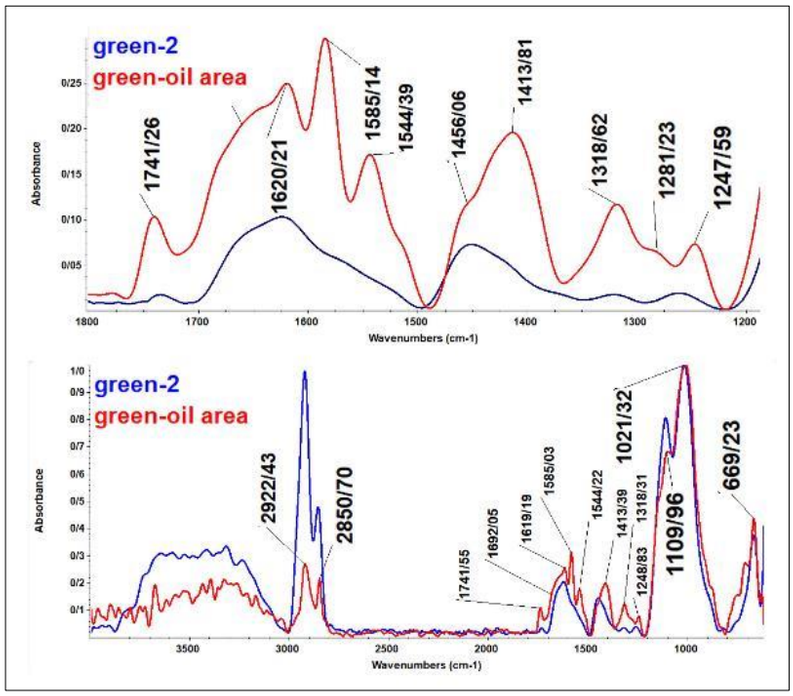
نمونه‌های تاریخی B و C دارای لکه‌های روغنی بودند که در این مناطق خوردگی فلز تشدید یافته بود (شکل ۶). جهت بررسی تأثیرات روغن بر میزان خوردگی براساس ادبیات پژوهشی و آنالیز نمونه‌ها با طیف‌سنجی FTIR مطالعه انجام گردید. طیف نمونه‌ها در محدوده‌ی $۴۰۰۰–۴۰۰cm^{-1}$ با تفکیک‌پذیری $۴cm^{-1}$ ثبت گردیده و بررسی شدند. در روند بررسی طیف‌های حاصل‌شده تفاوت‌هایی در نواحی جذبی مختلف مشاهده گردید. این تفاوت به تشکیل صابون‌های فلزی اشاره دارند. صابون‌های فلزی دسته وسیعی از ترکیبات شیمیایی و جزء نمک‌های کربوکسیلات فلزی هستند که با فرمول کلی M(RCOO)n مشخص می‌شوند. در این فرمول R یک اسید چرب با زنجیره‌ی بلند است (Cotte et al., 2017). جهت اثبات تأثیر مخرب روغن‌ها بر خوردگی فلز، Horovitz نوارهای مس را با روغن‌های کتان، خشخاش و گردو (روغن‌های مورداستفاده هنرمندان) پوشاند. پس از ۲۴ ساعت تا ۱۰ روز قرارگیری در دمای اتاق، همه نمونه‌ها سایه‌های مختلفی از سبز پیدا کردند. این احتمال وجود دارد که اسیدهای لینولنیک، اولئیک و سایر اسیدهای موجود در این روغن‌ها باعث بروز این واکنش شوند (Horovitz, 1986). قبلاً نیز خوردگی مس ناشی از اسید چرب مطرح‌شده است (Tilbrooke, 1980). همچنین صابون‌های مس بر روی برنزهای قرارگرفته در فضاهای بیرونی و پوشیده شده با روغن و موم شناسایی‌شده‌اند (Burmester et al., 1987). مطالعات بر روی برنزها و ورق مسی اتصال یافته با روغن، مسیرهای احتمالی واکنش مس/ اسید چرب و تشکیل نمک‌های مس را ارائه می‌دهند (Schrenk, 1994).

شکل ۶: خوردگی فلز تحت تأثیر لکه‌ی روغنی در نمونه‌های تاریخی (راست: نمونه‌ی C، چپ: نمونه‌ی B)

در طیف FTIR، تشکیل یک صابون با ناپدید شدن نوار بسیار وسیع مربوط به کشش O-H در ناحیه ۳۳۰۰cm-1 – ۳۵۰۰ و جایگزینی باندهای اختصاص داده‌شده به کشش C=O و C-O به ترتیب در حدود ۱۷۰۰cm-1 و ۱۳۰۰cm-1 و نوارهای نسبت داده‌شده به COO^- کشش نامتقارن و متقارن به ترتیب در حدود ۱۵۵۰cm-1 و ۱۴۰۰cm-1 مشخص می‌شود (Robinet & Corbeil, 2003) با توجه به طیف‌های FTIR ثبت‌شده از نواحی دارای لکه‌های روغنی در نمونه‌های تاریخی B و C (شکل ۷) و (شکل ۸) و مقایسه‌ی آن‌ها با طیف خوردگی فلز در نواحی بدون لکه روغنی، نوار جذبی مربوط به کشش O-H در ناحیه ۳۵۰۰cm-1 – ۳۰۰ نسبت به طیف خوردگی سبزرنگ که از همان منطقه و بخش بدون لکه روغنی ثبت گردیده کاهش را نشان می‌دهد. تشکیل و افزایش شدت باندها کششی C-O در ۱۳۱۸cm-1 و C=O در حدود cm-1 ۱۷۲۲ و ۱۷۴۱cm-1 در هر دو نمونه قابل‌مشاهده است. صابون‌های فلزی به‌دست‌آمده از یک اسید چرب با فلزات مختلف، عمدتاً براساس موقعیت کشش نامتقارن و متقارن COO^- و براساس تفاوت در ناحیه ۱۶۰۰cm-1 – ۱۱۰۰ قابل‌تشخیص است (Robinet & Corbeil, 2003). در رابطه با صابون‌های روی با توجه به نتایج مطالعه هرمانس و همکاران که در رابطه با کربوکسیلات روی در نقاشی‌های روغنی انجام داده‌اند، می‌توان نوار در حدود ۱۵۴۰cm-1 و ۱۵۴۴cm-1 در هر دو طیف ناحیه روغنی نمونه‌های تاریخی که به COO^- کششی نامتقارن، باند ۱۴۵۶ (به‌صورت شانه) که به CH_2 خمشی و باندهای ۱۴۱۳cm-1 و ۱۴۱۷cm-1 به COO^- کششی متقارن اشاره دارد، نسبت داد (Hermans et al., 2015). به‌طوری که باندهای اشاره‌شده در طیف نواحی روغنی نسبت به ناحیه فاقد روغن افزایش نشان می‌دهد که این امر نشانگر خوردگی بیشتر فلز در حضور روغن است. باند ۱۶۰۰cm-1 در طیف IR، مشخصه پیوند مس (II) — کربوکسیلات، تشکیل کربوکسیلات مس را در هنگام تماس مواد چرب یا رزینی با مس (II) استات یا آلیاژهای مس نشان می‌دهد (Gunn et al., 2002). نوار کششی نامتقارن COO^- صابون‌های مس در فرکانس بالاتری نسبت به صابون‌های روی و سرب، در حدود ۱۵۹۰cm-1 قرار دارد. فرکانس بالاتر کشش نامتقارن COO^- منعکس‌کننده ویژگی کووالانسی پیوند Cu-O است (Robinet & Corbeil, 2003). افزایش شدت نوارهای جذبی ۱۵۸۵cm-1 و ۱۵۹۵cm-1 در هر دو نمونه ثبت‌شده از ناحیه لکه‌ی روغنی از دیگر تفاوت‌های ایجادشده در طیف‌ها است. این نوارها می‌توانند نشانگر نوار کششی نامتقارن COO^- صابون مس باشد که در حضور روغن شدت پیداکرده است.



شکل ۷: طیف ATR- FTIR خوردگی ایجادشده در ناحیه‌ی دارای لکه‌ی روغنی اثر تاریخی C



شکل ۸: طیف ATR- FTIR خوردگی ایجادشده در ناحیه‌ی دارای لکه‌ی روغنی اثر تاریخی B

٤-٤. بررسی محصولات خوردگی با طیف‌سنجی Raman

در طیف‌های Raman ثبت‌شده از محصولات خوردگی فلز، نوارهای موجود در ۹۵۱cm-1، ۹۴۶cm-1، ۹۵۰cm-1 و ۹۴۵cm-1 که به ترتیب در طیف‌های آثار A، B، C و D مشاهده می‌گردد، نوار ویژه‌ی استات هستند (شکل ۹). نواحی ذکرشده به ارتعاش C-C متقارن گروه استات، نوارهای ۶۶۳cm-1، ۶۹۴cm-1 و ۷۰۲cm-1 به ارتعاش خمشی OCO استات، ۳۳۷cm-1، ۳۳۹cm-1، ۳۴۷cm-1 و ۴۰۹cm-1 به Cu-O کششی در کربوکسیلات‌ها و نوارهای موجود در بازه ۱۱۶cm-1 تا ۲۷۸cm-1 به ساختار شبکه کربوکسیلات‌ها مرتبط است. گروه O-H در کربوکسیلات‌ها نیز در بازه‌ی ۳۰۵۵cm-1 الی ۳۱۳۲cm-1 ایجاد گردیده است. نوار ۲۹۲۴cm-1 احتمالاً مربوط به کشش نامتقارن CH_2 در استات باشد.

قرار گرفتن آثار تاریخی در معرض اسید فرمیک (متانوئیک)، HCOOH، باعث تشکیل نمک‌های آن، فرمات‌ها (متانوآت-ها)، $HCOO^-$ بر روی مواد حساس می‌شود (Eggert & Fischer, 2021). در رابطه با فرمات‌ها، ارتعاش خمش خارج از صفحه‌ی CH در ۱۰۸۰cm-1 و ۱۰۸۸cm-1 ایجادشده و نوار مربوط به خمش درون صفحه CH در ۱۳۸۱cm-1 و ۱۳۹۶cm-1 وجود دارد. کشش متقارن OCO فرمات در بازه ۱۵۸۱cm-1 الی ۱۵۹۷cm-1 قرار دارد. نوارهای محدوده‌ی ۸۱۰cm-1، ۸۰۲cm-1، ۸۳۳cm-1 و ۷۹۵cm-1 به خمش OCO و ۱۵۸۱cm-1، ۱۵۸۹cm-1 و ۱۵۹۷cm-1 به کشش متقارن OCO فرمات اشاره دارد. فرمات ($HCOO^-$) یک آنیون چهار اتمی با سه پیوند شیمیایی از دو نوع مختلف (C-H و C-O) است که امکان تشخیص آسان توسط طیف‌سنجی ارتعاشی را فراهم می‌کند. با توجه به اینکه ($HCOO^-$) تنها یک اتم کربن دارد، پیوند C-C در آن وجود ندارد؛ بنابراین، عدم وجود ارتعاش کششی متقارن فعال رامان در طیف (حدود ۹۴۰cm-1 در استات)، امکان تشخیص آن را از کربوکسیلات‌های دیگر فراهم می‌کند (Eggert & Fischer, 2021).

خوردگی آثار مسی در محیط‌های موزه‌ای در ادبیات پژوهشی به‌خوبی شناخته‌شده است؛ که در آن تقریباً می‌توان هر یک از رایج‌ترین نمک‌های معدنی مس (مانند آتاکامیت، مالاکیت و غیره) را به‌عنوان یک محصول خوردگی پیدا کرد؛ اما خانواده ای از ترکیبات که در مورد خوردگی فلزات در محیط‌های موزه‌ای توجه قرارگرفته‌اند، خانواده نمک‌های آلی مس هستند. در این میان، گروهی که از اهمیت بیشتری برخوردار است، گروه استات‌ها هستند که برجسته‌ترین نام آن‌ها Verdigris

بوده و پس‌ازآن گروهی از فرمات‌ها (متانوات‌ها) قرار دارند (Prosek et al., 2014; Scott et al., 2001; Scott., 2002; Tétreault et al., 2003). علاوه بر این‌ها، گروه‌های دیگری نیز وجود دارند (به‌عنوان‌مثال اگزالات‌ها، سیترات‌ها، تارتارات‌ها و کربوکسیلات‌های با زنجیره بلند) که بسته به بافت اطراف جسم مسی، می‌توانند کم‌وبیش به‌عنوان محصولات خوردگی بیان شوند (Scott, 2002). نتایج طیف‌سنجی Raman که در (شکل ۹) قابل‌مشاهده است، به تفکیک در (جدول ۲) آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل‌شده، کربوکسیلات‌های فلزی شناسایی گردیده و نتایج طیف‌سنجی FTIR از محصولات خوردگی بار دیگر در اینجا تأیید گردید. نتایج (جدول ۲) به وجود فرمات و استات در محصولات خوردگی سبزرنگ اشاره دارد. وجود هر دو نوع فرمات و استات دقیقاً گویای قرارگیری آثار موردمطالعه در معرض گروه‌های آلاینده‌ی بر پایه‌ی استات و فرمات هستند.

اگرچه مطالعه کمپلکس‌های فلزی-آلی، به‌ویژه کربوکسیلات‌های فلزی، موضوعی محبوب در میان حفاظت‌گران آثار هنری است، شناسایی آن‌ها در زمینه‌های باستان‌شناسی به‌ندرت گزارش‌شده است. خوردگی فلزات تاریخی به‌طور سنتی مخلوطی از ترکیبات معدنی در نظر گرفته می‌شود؛ بنابراین توصیف آن اغلب به تکنیک‌های تحلیلی که قادر به تشخیص این ترکیبات هستند محدود می‌شود؛ درحالی‌که فلزات می‌توانند سریعاً با ترکیبات آلی واکنش دهند تا کمپلکس‌های فلزی-آلی را تشکیل دهند (Da Costa Carvalho, 2022). علی‌رغم فراگیر بودن بخارات اسید استیک، اسید فرمیک و فرمالدئید در محیط موزه و تنوع محصولات خوردگی که این آلاینده‌ها می‌توانند با مس ایجاد کنند، داده‌های مرجع در مورد خصوصیات آن‌ها کمیاب است (Robinet & Thickett, 2005). چندین سنجش انجام‌شده با کوپن‌های مس، در محیط‌های کنترل شده‌ی آلوده به بخارات استیک و یا اسید فرمیک، نشان داده است که استات‌ها و فرمات‌های مس محصولات اصلی خوردگی هستند. درعین‌حال، این سنجش‌ها نشان داده‌اند که شرایط مختلف می‌تواند منجر به تشکیل محصولات خوردگی شیمیایی متفاوت شود (Scott et al., 2001; López-Delgado et al., 2001). مواد چوبی که برای محافظت یا بهبود جنبه‌های زیبایی جسم فلزی استفاده می‌شوند و یا بخشی از آن هستند (مثلاً بخش‌های چوبی سلاح‌ها یا ابزارها) نیز می توانند منابع مهم آلودگی باشند؛ به‌ویژه زمانی که مستقیماً با شیء در تماس باشند (Deflorian, & Fedel, 2013). هنگامی که اشیاء ساخته‌شده از مس، آلیاژهای مس، یا مواد دیگر در محفظه‌های دربسته یا در مکان‌هایی با تهویه‌ی ضعیف و مرطوب نگهداری می‌شوند، مواد آلی فرار می‌توانند حتی تأثیر بیشتری بر خوردگی فلزات داشته باشند (Thickett & Lee,2004; Deflorian & Fedel, 2013; Eggert et al., 2008). خوردگی مس در اثر بخارات اسیدهای آلی را می‌توان به‌صورت زیر توضیح داد. هنگامی که مس در معرض رطوبت قرار می‌گیرد، سطح فلز خورده می‌شود و یک لایه اولیه از کوپریت را تشکیل می‌دهد. این فرآیند را می‌توان با بخارات اسیدی کاتالیز کرد. اولین واکنشی که اتفاق می‌افتد واکنش شماره یک خواهد بود؛ و ازآنجایی‌که اولین محصول خوردگی جامد $Cu(OH)_2.H_2O$ است، بر این اساس، مس باید طبق واکنش‌های ۲ و ۳ اکسید شود (Bastidas & La Iglesia, 2007; Bastidas et al., 2000).

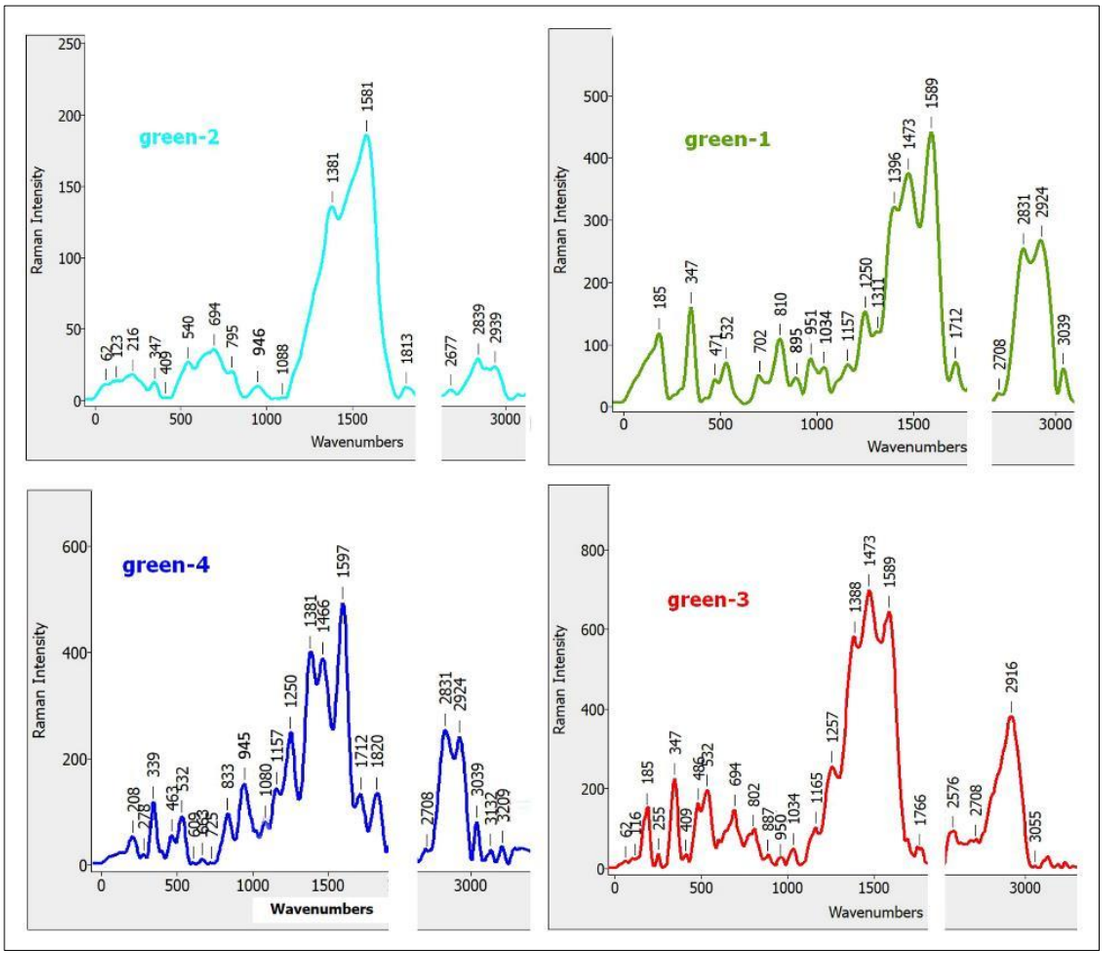
$$۱)\quad 4Cu + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cu^+ + 2H_2O$$
$$۲)\quad 4Cu^+ + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cu^{2+} + 2H_2O$$
$$۳)\quad O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

خوردگی مس در اسیدهای آلی دارای یک مکانیسم واکنش پیچیده است که عمدتاً در شرایط جوی موردمطالعه قرارگرفته است. واکنش‌های اصلی که می‌تواند در خوردگی مس در معرض اسیدهای کربوکسیل نقش داشته باشد را به‌صورت زیر می‌توان خلاصه نمود (Zuleta et al., 212).

$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e^{-}$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$
$$CuOH + X^{-} \rightarrow CuX + OH^{-}$$
$$CuO + 2X^{-} + H^{+} \rightarrow Cu(X_2) + OH^{-}$$
$$Cu(X_2) + Cu \rightarrow 2Cu(X)$$

(منظور از X گروه کربوکسیل است)

در مرحله نهایی مکانیسم ذکرشده، کمپلکس کربوکسیلات مس به سطوح ترک‌خورده حمله کرده و کمپلکس مس مجدداً تشکیل می‌گردد. واکنش نهایی تکرار می‌شود (Gil & Leygraf, 2007).



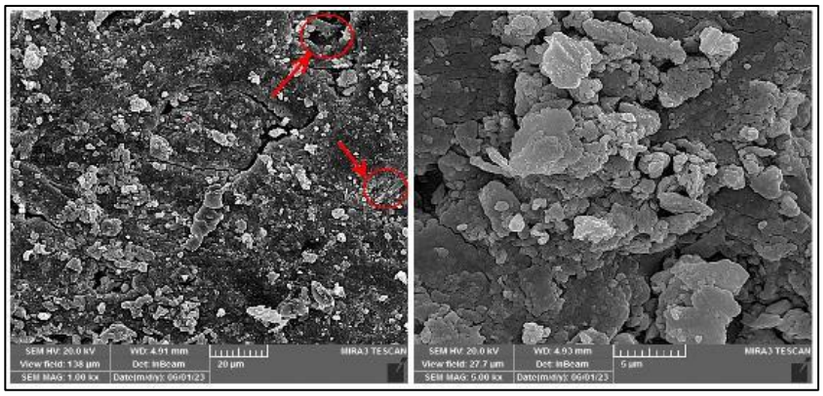
شکل ۹: طیف‌سنجی رامان از محصولات خوردگی بخش‌های فلزی در نمونه‌های تاریخی (بالا راست: نمونه تاریخی A، بالا چپ B، پایین راست: نمونه‌ی تاریخی C، پایین چپ D)

جدول ۲: نتایج طیف‌سنجی رامان محصولات خوردگی فلز در نمونه‌های تاریخی

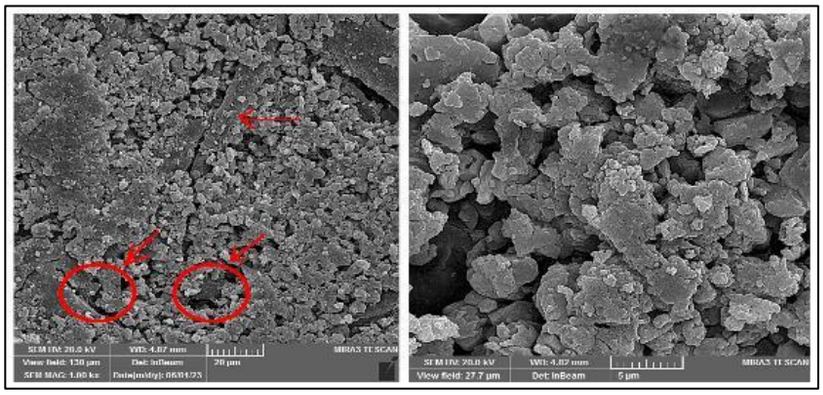
Green-1(A)	Green-2(B)	Green-3(C)	Green-4(D)	Assignments of Vibrations	reference
	123cm-1	۱۱۶cm-1		Carboxylate lattice	(Veiga et al., 2016)
۱۸۵cm-1		۱۸۵cm-1		Carboxylate lattice	(Veiga et al., 2016)
	۲۱۶cm-1		۲۰۸cm-1	Carboxylate lattice	(Carter Iii et al., 1991)
		۲۵۵cm-1	۲۷۸cm-1	Carboxylate lattice	(Veiga et al., 2016)
۳۴۷cm-1	۳۴۷cm-1	۳۳۷cm-1	۳۳۹cm-1	Cu-O stretch	(Carter Iii et al., 1991)
۴۰۹cm-1	۴۰۹cm-1	۴۰۹cm-1	۴۰۹cm-1	Cu-O stretch	(Carter Iii et al., 1991)
۴۷۱cm-1		۴۸۶cm-1	۴۶۳cm-1	Cu-O strech	(Veiga et al., 2016)
۵۳۲cm-1	۵۴۰cm-1	۵۳۲cm-1	۵۳۲cm-1	-	-
	۶۹۴cm-1	۶۹۴cm-1	۶۶۳cm-1	OCO plane bend Deformation of acetate anion	Veiga et al., 2016; Kosec &) Ropret, 2021; San Andrés et (al., 2010; Buse et al., 2019
۷۰۲cm-1				acetate OCO bending	(Conti et al., 2014)
۸۱۰cm-1	۷۹۵cm-1	۸۰۲cm-1	۸۳۳cm-1	formate OCO bending	(Carter Iii et al., 1991)
۸۹۵cm-1		۸۸۷cm-1	-	-	-
۹۵۱cm-1	۹۴۶cm-1	۹۵۰cm-1	۹۴۵cm-1	acetate C-C sym. stretch	(Trentelman et al., 2002)
۱۰۳۴cm-1		۱۰۳۴cm-1	۱۰۳۴cm-1	Formate CH out of plane bend	(Veiga et al., 2016)
۱۰۸۰cm-1	۱۰۸۸cm-1		۱۰۸۰cm-1	C–C stretching / Formate CH out of plane bend	(Conti et al., 2014; Aceto et al., 2010)
۱۱۵۷cm-1		۱۱۶۵cm-1	۱۱۵۷cm-1	-	-
۱۲۵۰cm-1		۱۲۵۷cm-1	۱۲۵۰cm-1	-	-
۱۳۱۱cm-1	-	-	-	-	-
۱۳۹۶cm-1	۱۳۸۱cm-1	۱۳۸۸cm-1	۱۳۸۱cm-1	formate CH in-plane bend	(Conti et al., 2014; San Andrés et al., 2010; Robinet & Thickett, 2005)
۱۴۷۳cm-1		۱۴۷۳cm-1	۱۴۶۶cm-1	C–O stretching + CH_2/CH_3 bending	(Conti et al., 2014; Aceto et al., 2010)
۱۵۸۹cm-1	۱۵۸۱cm-1	۱۵۸۹cm-1	۱۵۹۷cm-1	formate OCO asym. stretch	(Trentelman et al., 2002)
۱۷۱۲cm-1		۱۷۶۶cm-1	۱۷۱۲cm-1	CH strech	(Veiga et al., 2016)
	۱۸۱۳cm-1		۱۸۲۰cm-1	-	-
		۲۵۷۶cm-1		-	-
۲۷۰۸cm-1	۲۶۷۷cm-1	۲۷۰۸cm-1	۲۷۰۸cm-1	formate CH strech	(Conti et al., 2014; Trentelman et al., 2002)
۲۸۳۱cm-1	۲۸۳۹cm-1		۲۸۳۱cm-1	CH strech	(Veiga et al., 2016)
۲۹۲۴cm-1	۲۹۳۹cm-1	۲۹۱۶cm-1	۲۹۲۴cm-1	CH_2 asymmetrical stretching	(Aceto et al., 2010; San Andrés et al., 2010)
۳۰۳۹cm-1	۳۰۳۸cm-1	۳۰۵۵cm-1	۳۰۳۹cm-1	OH groups	(San Andrés et al., 2010)
			۳۱۳۲cm-1	OH groups	(San Andrés et al., 2010)
			۳۲۰۹cm-1	-	-

۵-٤. آنالیز میکروسکوپی FESEM

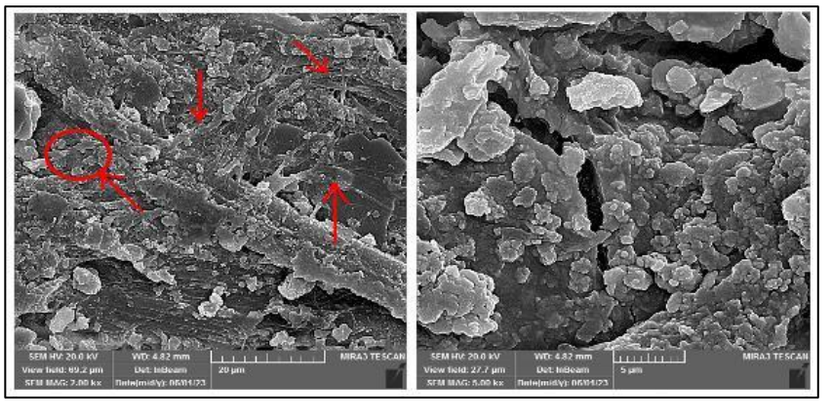
در تصاویر SEM ثبت‌شده از نواحی خوردگی فلز که در (شکل‌های ۱۰ تا ۱۳) نشان داده‌شده است، به‌وضوح مشخص است که محصولات خوردگی در سطوح نمونه‌ها تشکیل‌شده که با مشاهدات ماکروسکوپی تغییر رنگ در تزیینات آثار و از بین رفتن جلوه‌ی طلایی در نواحی خورده شده قابل‌رؤیت است. این محصولات خوردگی در حالت پودر به بستر کاغذی نفوذ کرده و تخریب ساختار سلولزی را افزایش می‌دهد. براساس تصاویر میکروسکوپی، بخش‌هایی که کمتر دچار خوردگی شده‌اند، محصولات خوردگی در سطح فلز بوده و نسبت به دیگر نواحی با خوردگی زیاد، کمتر در بین الیاف کاغذ نفوذ کرده است. آنچه از این تصاویر قابل دریافت است، آغاز خوردگی فلز در سطح‌رویی بوده و با تداوم عوامل مؤثر در خوردگی روند خوردگی فلز به سمت بستر کاغذی افزایش می‌یابد. با توجه به این‌که فلز در این نوع آثار توسط نوعی چسب به سطح چسبانده می‌شود، رفتار و روند خوردگی در نواحی مختلف احتمالاً متفاوت است؛ به‌طوری‌که در مورد صمغ عربی برخی پژوهش‌ها تا حدودی به عامل محافظ و کنترل‌کننده خوردگی فلز اشاره دارند (Kouril et al., 2016). در رابطه با نواحی با خوردگی کمتر، می‌توان با غلظت زیاد چسب و عدم اکسیداسیون آن مرتبط دانست که این موضوع نیاز به پژوهش بیشتری دارد. با مشاهدات ماکروسکوپی بخش‌های دارای فلز، در کنار نواحی خوردگی، نقاطی دچار خوردگی نشده‌اند. با توجه به نتایج آنالیز عنصری EDS که در (جدول ۱) مرتب‌شده است، در هر چهار نمونه مقدار قابل‌توجهی طلا شناسایی‌شده است. نقاط خورده نشده می‌تواند نشان‌دهنده‌ی طلا باشد که در روند خوردگی آلیاژ شرکت نکرده است. در تصاویر میکروسکوپی الیاف کاغذ با فلش و دایره نشان داده‌شده است. بقیه بخش‌ها نیز محصولات خوردگی فلز را نشان می‌دهند. پخش شدن محصولات خوردگی در بین الیاف در نمونه B و C بیشتر از دو نمونه دیگر مشاهده می‌گردد.



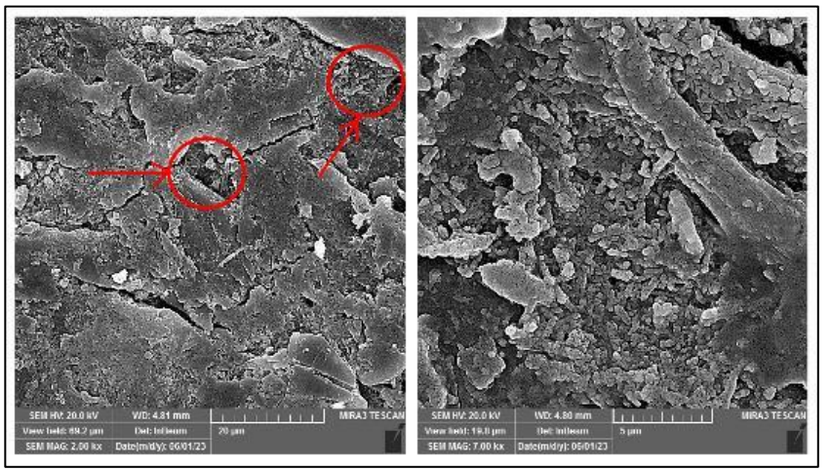
شکل ۱۰: تصاویر FESEM از محصولات خوردگی بخش فلزی در نمونه تاریخی A



شکل ۱۱: تصاویر FESEM از محصولات خوردگی بخش فلزی در نمونه تاریخی B



شکل ۱۲: تصاویر FESEM از محصولات خوردگی بخش فلزی در نمونه تاریخی C

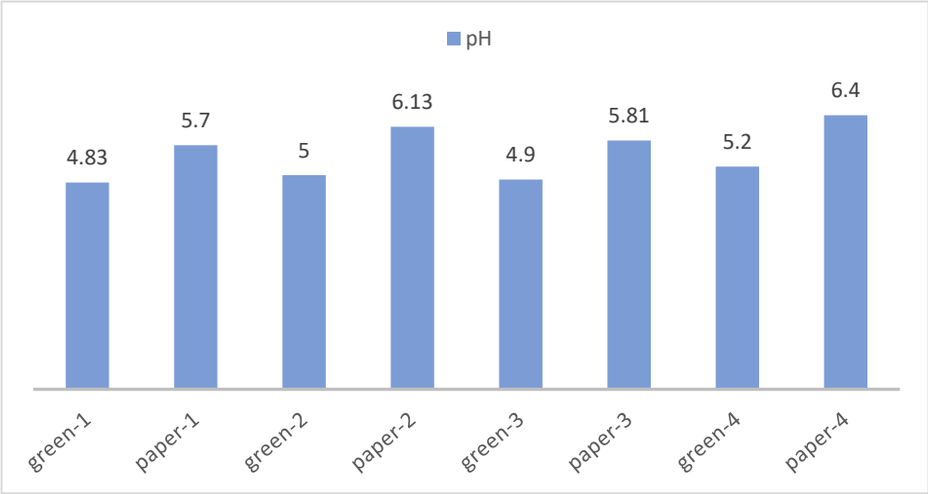


شکل ۱۳: تصاویر FESEM از محصولات خوردگی بخش فلزی در نمونه تاریخی D

٦-٤. آزمون pH نمونه‌ها در بخش‌های دارای خوردگی و فاقد فلز

اندازه‌گیری pH بخش‌هایی که در آن فلز خورده شده، در هر چهار نمونه‌ی تاریخی نشانگر کاهش pH در این نواحی بوده و اسیدی بودن این بخش‌ها حاکی از آن است که احتمالاً عواملی که باعث ایجاد خوردگی در فلز شده‌اند، ماهیت اسیدی داشته و نیز اکسیداسیون بیشتر ساختار سلولزی در این نواحی با توجه به نقش کاتالیزوری فلزات علی‌الخصوص مس در اکسیداسیون ساختارهای آلی و ایجاد گروه‌های اسیدی حاصل از اکسیداسیون می‌تواند عامل اسیدی بودن در نواحی با خوردگی سبزرنگ باشند. این امر با مقایسه مقدار pH بخش‌های دارای خوردگی سبزرنگ (green) با نواحی بدون فلز (paper) آشکار می‌گردد؛ زیرا طبق نتایجی که در (شکل ۱۴) نشان داده‌شده، نواحی با محصولات خوردگی سبزرنگ نسبتاً اسیدی‌تر هستند. مهم‌ترین دلیل آن به وقوع واکنش‌های اکسیداسیون ارتباط دارد که به‌طور مکرر بر روی بخش‌های انتهایی زنجیره‌های پلیمری مشاهده می‌شوند و منجر به کاهش درجه پلیمریزاسیون می‌گردد (Lee, 2002).

ازآنجایی‌که گروه‌های الکل اولیه موجود در پلیمر سلولز قابل اکسیداسیون به آلدئیدها و در ادامه به گونه‌های کربوکسیلیک اسید هستند، اکسیداسیون سلولز منجر به افزایش غلظت اسید در کاغذ می‌گردد (Zhou et al., 2015). با توجه به اینکه، خوردگی فلزات مخصوصاً مس، روی آثار هنری کاغذی معمولاً با اکسیداسیون سلولز کاتالیز شده با یون مس توضیح داده می‌شود که معمولاً با تغییر رنگ فلز و کاغذ اطراف آن و همچنین با از دست دادن استحکام مکانیکی منعکس می‌شود (Banik et al., 1982). به‌طورکلی می‌توان نتیجه گرفت که کاهش pH در نمونه‌های نواحی خوردگی به دلیل اکسیداسیون بیشتر سلولز در حضور فلز و درنتیجه‌ی تولید اسیدهای کربوکسیلیک بیشتر است.



شکل ۱۴: مقایسه pH در نمونه‌های تاریخی از نواحی دارای خوردگی فلز و نواحی بدون فلز

۵. نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌های FTIR و Raman به‌وضوح نشانگر تشکیل محصولات خوردگی بر پایه‌ی کربوکسیلات‌های فلزی مخصوصاً کربوکسیلات‌های مس و روی هستند. این نوع محصولات خوردگی معمولاً در فضاهای داخلی که غلظت آلاینده‌ها بیشتر باشد، ایجاد می‌گردند. فضاهای داخلی موزه‌ها، کتابخانه‌ها و حتی قفسه‌هایی که مجموعه‌داران نسخ تاریخی را در آن نگهداری می‌کنند، حاوی برخی آلاینده‌های آلی هستند که می‌توانند مستقیماً بر آثار فلزی تأثیر گذاشته و منجر به خوردگی آن‌ها گردند. در داخل فضاهای بسته که گردش هوای مناسب وجود نداشته باشد، امکان افزایش غلظت آلاینده‌های حاصل از تخریب مواد آلی وجود دارد. به‌احتمال‌زیاد همین مسئله در مورد نمونه‌های تاریخی موردمطالعه رخ‌داده است. طلا یک فلز نجیب است که در محیط‌های مختلف برخلاف مس و آلیاژهای آن دچار خوردگی نمی‌گردد؛ ازاین‌رو در نسخ تاریخی که طلا به‌کاررفته باشد خوردگی در آن رخ نمی‌دهد. درصورتی‌که طلا دارای ناخالصی باشد و دیگر عناصر مثل مس، روی، سرب نیز در آلیاژ باشد در محیط‌های خورنده، خوردگی در عناصر غیر از طلا حتماً رخ‌داده و سطح آن تغییر رنگ خواهد داد. برخلاف باور که انتظار استفاده از طلای واقعی در تذهیب می‌رود، نتایج آنالیز عنصری EDS در این مطالعه، به وجود نوعی آلیاژ برنج اشاره دارد. تأثیر آلاینده‌های محیطی، رطوبت و تخریب ساختار آلی کاغذ منجر به ایجاد خوردگی‌های سبزرنگ در بخش‌های دارای فلز در نسخ موردمطالعه شده است. در نسخ تاریخی دارای تزیینات فلزی، نتایج نشان داد که تماس بخش فلزی با چربی و روغن‌ها می‌تواند خوردگی فلزی را شدیدتر کرده و منجر به تشکیل صابون‌های فلزی گردد. براساس تصاویر میکروسکوپی FESEM محصولات خوردگی در بین الیاف کاغذی نفوذ کرده که حضور یون‌های فلزی آزاد منجر به تشدید اکسیداسیون ساختار سلولزی می‌گردد. این مسئله با تخریب شدیدتر کاغذ در نواحی دارای خوردگی فلزی در نمونه‌های موردمطالعه قابل‌مشاهده بود. به‌صورت کلی می‌توان گفت که نسخ تاریخی دارای تزیینات فلزی طلایی‌رنگ، شدیداً مستعد تخریب هستند و برهم‌کنش فلز و ساختار آلی کاغذ و همچنین وجود آلاینده‌های آلی، خوردگی فلز و تخریب بستر کاغذی را در پی دارد. مطالعات کمی در این زمینه صورت گرفته و داده‌های کمتری توسط پژوهشگران ثبت گردیده است که این موضوع منجر به نگرانی متخصصین حوزه حفاظت و مرمت آثار تاریخی شده است. لذا به انجام پژوهش‌های گسترده در شناسایی عوامل مخرب و راهکارهای درمان نیاز دیده می‌شود.

سپاسگزاری

از اساتید، مسئولین و عوامل محترم آزمایشگاه دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان که فرصت مطالعه را بر ما فراهم نمودند تشکر می‌نماییم.

مشارکت نویسندگان

در مقاله حاضر کلیه نویسندگان از سهم مشارکت یکسان برخوردار هستند.

فهرست منابع

AbdolAlizadeh M., Nemati Babaylou A., & Mohammadi M. A. (2017). Application of SEM-EDX in the identification of pigments in a Qajar document. National Conference on Pigments, Environment. Tehra [in Persian].

Abu-Dalo, M. A., Othman, A. A., & Al-Rawashdeh, N. A. F. (2012). Exudate gum from acacia trees as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. International Journal of Electrochemical Science, 7(10), 9303-9324.

Aceto, M., Agostino, A., Boccaleri, E., Crivello, F., & Cerutti Garlanda, A. (2010). Identification of copper carboxylates as degradation residues on an ancient manuscript. Journal of Raman Spectroscopy, 41(11), 1434-1440.

Aceto, M., Agostino, A., Boccaleri, E., Crivello, F., & Garlanda, A. C. (2006). Evidence for the degradation of an alloy pigment on an ancient Italian manuscript. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 37(10), 1160-1170.

Ahmadi, H., Abed, E. A., Mortazavi, M., & Mousavi, M. J. (2014). The study of gilding imitations in historic manuscripts: an investigation of degradation process of golden pigments and substrate paper [in Persian].

Bahr al-Uloomi, F., & Bahadri. (2013). golden or like gilded, A Study of Chrysographic Lines in a few Surviving Folios of the Quran. Baharestan, year 12, no 18 & 19 [in Persian].

Banik, G., Stachelberger, H., & Waechter, O. (1982). Investigation of the destructive action of copper pigments on paper and consequences for conservation. Studies in Conservation, 27(sup1), 75-78.

Bashir, M., & Haripriya, S. (2016). Assessment of physical and structural characteristics of almond gum. International Journal of Biological Macromolecules, 93, 476-482.

Bastidas, D. M., & La Iglesia, V. M. (2007). Organic acid vapours and their effect on corrosion of copper: a review. Corrosion engineering, science and technology, 42(3), 272-280.

Bastidas, J. M., López-Delgado, A., Cano, E., Polo, J. L., & López, F. A. (2000). Copper corrosion mechanism in the presence of formic acid vapor for short exposure times. Journal of the Electrochemical Society, 147(3), 999.

Boyatzis, S. C., Fragkos-Livanios, L., Giannoulaki, M., & Filopoulou, A. (2023). Infrared spectroscopy reveals the reactivity of fatty acids on copper surfaces and its implications for cultural heritage objects. Heritage Science, 11(1), 196.

Burmester, A., Koller, J., & Black, J. (1987, July). Known and new corrosion products on bronzes: their identification and assessment, particularly in relation to organic protective coatings. In Recent advances in the conservation and analysis of artifacts. Jubilee conservation conference, London 6-10 July 1987 (pp. 97-104).

Buse, J., Otero, V., & Melo, M. J. (2019). New insights into synthetic copper greens: the search for specific signatures by Raman and infrared spectroscopy for their characterization in medieval artworks. Heritage, 2(2), 1614-1629.

Carter Iii, R. O., Poindexter, B. D., & Weber, W. H. (1991). Vibrational spectra of copper formate tetrahydrate, copper formate dihydrate and three anhydrous forms of copper formate. Vibrational spectroscopy, 2(2-3), 125-134.

Cohen, E. H. (2014). Metals in an acetic acid environmeit Indoor Pollution in Libraries and Archives. Materials Science II.

Conti, C., Striova, J., Aliatis, I., Possenti, E., Massonnet, G., Muehlethaler, C., ... & Positano, M. (2014). The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 45(11-12), 1186-1196.

Cotte, M., Checroun, E., De Nolf, W., Taniguchi, Y., De Viguerie, L., Burghammer, M., ... & Susini, J. (2017). Lead soaps in paintings: friends or foes?. Studies in Conservation, 62(1), 2-23.

Da Costa Carvalho, L. (2022). Beyond Copper Soaps: Characterization of Copper Corrosion Containing Organics. Springer.

Deflorian, F., & Fedel, M. (2013). Electrochemical analysis of the degradation of lead alloy organ-pipes due to acetic acid. Journal of cultural heritage, 14(3), 254-260.

Duran, A., Herrera, L. K., De Haro, M. J., Perez-Rodriguez, J. L., & Justo, A. (2009). Study of degradation processes of metals used in some artworks from the cultural heritage of Andalusia, Spain. Revista de metalurgia, 45(4), 277-286.

Eggert, G., & Fischer, A. (2021). The formation of formates: a review of metal formates on heritage objects. Heritage Science, 9(1), 1-13.

Eggert, G., Wollmann, A., Schwahn, B., Hustedt-Martens, E., Barbier, B., & Euler, H. (2008). When glass and metal corrode together. In ICOM Committee for Conservation, 15th Triennial Conference, preprints, New Delhi. New Delhi: Allied Publishers (pp. 211-6).

Ferreira, E. S., Gros, D., Wyss, K., Scherrer, N. C., Zumbühl, S., & Marone, F. (2015). Faded shine…. The degradation of brass powder in two nineteenth century paintings. Heritage Science, 3, 1-11.

Gençer, G. M. (2021). The Importance of Corrosion Protection of Metal-Containing Historical Artifacts and Common Methods Used for Preservation. International Journal of Environment and Geoinformatics, 8(4), 514-520.

Gil, H., & Leygraf, C. (2007). Quantitative in situ analysis of initial atmospheric corrosion of copper induced by acetic acid. Journal of The Electrochemical Society, 154(5), C272.

Giumlia-Mair, A. (2020). Plating and surface treatments on ancient metalwork. Advances in Archaeomaterials, 1(1), 1-26.

Graedel, T. E., McCrory-Joy, C., & Franey, J. P. (1986). Potential corrosion of metals by atmospheric organic acids. Journal of the Electrochemical Society, 133(2), 452.

Gulotta, D., Goidanich, S., Bertoldi, M., Bortolotto, S., & Toniolo, L. (2012). Gildings and false gildings of the baroque age: characterization and conservation problems. Archaeometry, 54(5), 940-954.

Gunn, M., Chottard, G., Rivière, E., Girerd, J. J., & Chottard, J. C. (2002). Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media. Studies in conservation, 47(1), 12-23.

Hajiani, SH., & Abdullah Khan Gurji, M. (2008). Identification of colors used in three Qajar documents. restoration and research, second year, vol. 4 [in Persian].

Hermans, J. J., Keune, K., van Loon, A., & Iedema, P. D. (2015). An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 30(7), 1600-1608.

Hermans, J. J., Keune, K., van Loon, A., Stols-Witlox, M. J. N., Corkery, R. W., Iedema, P. D., & Iedema, P. (2014). The synthesis of new types of lead and zinc soaps: A source of information for the study of oil paint degradation. In ICOM committee for conservation 17th triennial conference preprints, Melbourne (pp. 15-19).

Horovitz, I. (1986). Paintings on copper supports: techniques, deterioration and conservation. The conservator, 10(1), 44-48.

Karpenko, V. (2007). Not all that glitters is gold: gold imitations in history. Ambix, 54(2), 172-191.

Klaassen, L., van der Snickt, G., Legrand, S., Higgitt, C., Spring, M., Vanmeert, F., ... & Janssens, K. (2019). Characterization and removal of a disfiguring oxalate crust on a large altarpiece by Hans Memling. Metal soaps in art: conservation and research, 263-282.

Knotková-Čermákova, D., & Vlčková, J. (1971). Corrosive effect of plastics, rubber and wood on metals in confined spaces. British corrosion journal, 6(1), 17-22.

Koochakzaei, A., Alizadeh Gharetapeh, S., & Jelodarian Bidgoli, B. (2022 a). Identification of pigments used in a Qajar manuscript from Iran by using atomic and molecular spectroscopy and technical photography methods. Heritage Science, 10(1), 30.

Koochakzaei, A., Hamzavi, Y., & Shojae Far, F. (2022 b). Identification of red, blue and golden pigments in Qajar Mural Painting anaclitic fire place in Goharion House in Tabriz. Journal of Color Science and Technology, 15(4), 287-299 [in Persian].

Kosec, T., & Ropret, P. (2021). Efficiency of a corrosion inhibitor on bare, oxidized and real archeological bronze in indoor polluted atmosphere-digital image correlation approach. Journal of Cultural Heritage, 52, 65-72.

Kouril, M., Jindrova, E., Jamborova, T., Stoulil, J., & Dernovskova, J. (2016). Contribution of protein and polysaccharide binders to corrosion of gold-imitating brass in illuminated manuscripts. Materials and Corrosion, 67(2), 130-140.

Lee, O. K. (2002). Mechanistic studies of the oxidation of lignin and cellulose models. The University of Maine.

Leyssens, K. (2006). Monitoring the conservation treatment of corroded cupreous artefacts: The use of electrochemistry and synchrotron radiation based spectroelectrochemistry (Doctoral dissertation, Ghent University).

López-Delgado, A., Cano, E., Bastidas, J. M., & López, F. A. (2001). A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours. Journal of materials science, 36, 5203-5211.

Mohammed, A. M. E. (2015). Estimation of the active components in gum Arabic collected from western Sudan. Int. J. Sci. Res, 80(9).

Prosek, T., Taube, M., Dubois, F., & Thierry, D. (2014). Application of automated electrical resistance sensors for measurement of corrosion rate of copper, bronze and iron in model indoor atmospheres containing short-chain volatile carboxylic acids. Corrosion Science, 87, 376-382.

Qiu, P., & Leygraf, C. (2011). Multi-analysis of initial atmospheric corrosion of brass induced by carboxylic acids. Journal of the Electrochemical Society, 158(6), C172.

Rahimi, F., & Abdollahkhan Gorji, M. (2019). Gold in Decorative Motif of Qajar Quran: Identifying Golden Color in Five Quran Manuscripts in National Quran Museum. Knowledge of Conservation and Restoration, 2(1), 36-47 [in Persian].

Robinet, L., & Corbeil, M. C. (2003). The characterization of metal soaps. Studies in conservation, 48(1), 23-40.

Robinet, L., & Thickett, D. (2005). Case study: Application of Raman spectroscopy to corrosion products. Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, 325-334.

San Andrés, M., De la Roja, J. M., Baonza, V. G., & Sancho, N. (2010). Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 41(11), 1468-1476.

Schrenk, J. (1994). The royal art of Benin: surfaces, past and present. Ancient & Historic METALS, 51.

Scott, D. A., Taniguchi, Y., & Koseto, E. (2001). The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates. Studies in conservation, 46(sup1), 73-91.

Scott, D. A. (2002). Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation. Getty publications.

Tétreault, J., Cano, E., van Bommel, M., Scott, D., Dennis, M., Barthés-Labrousse, M. G., ... & Robbiola, L. (2003). Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours. Studies in conservation, 48(4), 237-250.

Thickett, D., & Lee, L. R. (2004). Selection of materials for the storage or display of museum objects (pp. 1-30). London: British Museum.

Tilbrooke, D. (1980). The Fatty Acid Corrosion of Copper Alloys and Its Treament. ICCM bulletin, 6(3-4), 46-52.

Trentelman, K., Stodulski, L., Scott, D., Back, M., Stock, S., Strahan, D., ... & Garrett, S. J. (2002). The characterization of a new pale blue corrosion product found on copper alloy artifacts. Studies in conservation, 47(4), 217-227.

Vasile, F. E., Martinez, M. J., Ruiz-Henestrosa, V. M. P., Judis, M. A., & Mazzobre, M. F. (2016). Physicochemical, interfacial and emulsifying properties of a non-conventional exudate gum (Prosopis alba) in comparison with gum arabic. Food hydrocolloids, 56, 245-253.

Veiga, A., Teixeira, D. M., Candeias, A. J., Mirão, J., Rodrigues, P. S., & Teixeira, J. G. (2016). On the chemical signature and origin of dicoppertrihydroxyformate (Cu2 (OH) 3HCOO) formed on copper miniatures of 17th and 18th centuries. Microscopy and Microanalysis, 22(5), 1007-1017.

Vercruysse, K. P., Tyler, L. E., & Readus, J. (2017). Gum Arabic promotes oxidation and ester hydrolysis. bioRxiv, 199711.

Zhou, L., Yang, X., Xu, J., Shi, M., Wang, F., Chen, C., & Xu, J. (2015). Depolymerization of cellulose to glucose by oxidation–hydrolysis. Green Chemistry, 17(3), 1519-1524.

Zuleta, E. C., Baena, L., Rios, L. A., & Calderón, J. A. (2012). The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. Journal of the Brazilian Chemical Society, 23, 2159-2175.

احمدی، حسین؛ عابد اصفهانی، عباس؛ مرتضوی، محمد و سید جواد موسوی. (۱۳۹۳). شناخت تزیینات طلایی بدل در نسخ خطی تاریخی، بررسی روند تخریب رنگ‌دانه‌های طلایی و کاغذ تکیه‌گاه، دو فصلنامه علمی- پژوهشی مرمت و معماری ایران، سال چهارم، شماره هشتم.

بحرالعلومی، فرانک و رویا بهادری. (۱۳۹۰). طلا یا مانند طلا، بررسی تزیینات و نوشته‌های طلایی‌رنگ در اوراق بجای مانده از چند نسخه‌ی خطی قرآن از دوره‌ی صفویه تا قاجار، نامه بهارستان، سال دوازدهم، شماره ۱۸ و ۱۹.

حاجیانی، شیوا و مهناز عبدالله خان گرجی. (۱۳۸۷). شنا سایی رنگ‌های مورد ا ستفاده در سه ن سخه عقدنامه ع صر قاجار، مرمت و پژوهش، سال دوم، ش ۴.

رحیمی، فضه و مهناز عبدالله‌خان‌گرجی. (۱۳۹۸). طلا در آرایه‌های تزیینی قرآن قاجاری (شناسایی رنگ طلایی در ۵ نسخه خطی موزه ملی قرآن کریم)، فصلنامه‌ی تخصصی دانش حفاظت و مرمت، سال دوم، شماره یکم.

عبدالعلی‌زاده، محبوب؛ نعمتی بابایلو، علی و محسن محمدی. (۱۳۹۷). کاربرد SEM-EDX در شناسایی رنگدانه‌های آرایه‌های یک سند قاجاری، همایش ملی مواد رنگزا، محیط زیست و توسعه پایدار، تهران.

کوچکزایی، علیرضا؛ حمزوی، یاسر و فائزه شجاعی‌فر. (۱۴۰۰). شناسایی رنگدانه‌های قرمز، آبی و طلایی دیوارنگاره قاجاری مربوط به شومینه‌ی خانه‌ی گوهریون تبریز، نشریه‌ی علوم و فناوری رنگ، شماره‌ی ۴، دوره‌ی ۱۵، ۲۸۷-۲۹۹.