

■ ارزیابی آسیب‌های شیمیایی موجود در دو عکس پایه کاغذی مربوط به سال‌های پایانی دوره قاجار و اوایل دوره پهلوی

محسن محمدی آچاچلویی | محمد حدادی

■ چکیده

عکس، از اسناد مهم در زمینه باز یافت تصویری فرهنگ و تمدن گذشته در تاریخ معاصر به شمار می‌رود. تغییرات ساختاری در عکس‌های تاریخی، با توجه به عوامل مؤثر بر آن‌ها در طول زمان، منجر به آسیب‌های تصویری متعددی می‌شود. تغییر ساختارهای تشکیل‌دهنده عکس، آسیب‌های بصری در آن را به دنبال خواهد داشت که می‌تواند موجب تغییرات مفهومی و زیبایی‌شناختی در آن گردد.

هدف: این پژوهش به بررسی تغییرات شیمیایی منجر به آسیب در دو عکس پایه کاغذی متعلق به سال‌های انتهایی دوره قاجار و اوایل دوره پهلوی می‌پردازد، که شامل معرفی عکس‌های مورد نظر، بررسی وضعیت آن‌ها و دلایل آسیب دیدن این عکس‌ها با توجه به آزمایش‌های انجام شده می‌باشد.

روش/ رویکرد پژوهش: ارزیابی‌ها و آزمایش‌ها، با استفاده از آزمایش SEM/EDS و FTIR بر روی نمونه‌ها انجام شد و بر اساس نتایج به دست آمده آسیب‌های موجود مورد بررسی قرار گرفتند.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج، معلوم شد که داروی ثبوت بیش از میزان مجاز بر روی عکس‌ها وجود دارد که این امر نشان‌دهنده شست‌وشوی ناکافی پس از ثبوت، در فرآیند ظهور عکس می‌باشد. باقی‌مانده این ماده، با نفوذ بر روی لایه تصویر در طول زمان، در حضور رطوبت، لکه‌های سولفیدی را تشکیل داده است. از طرف دیگر، تجزیه داروی ثبوت، باعث ایجاد نواحی زرد مایل به قهوه‌ای در تصاویر شده است و تجمع نقره در سطح محوشدگی تصاویر را موجب گردیده که در نمونه پهلوی از شدت بیشتری برخوردار است. استفاده از دی‌اکسیدتیتانیوم، به عنوان رنگدانه سفید در پایه کاغذ عکس مربوط به دوره پهلوی اول، انفصال لایه‌ها را تشدید کرده است. در واقع، عدم شست‌وشوی کافی پس از ثبوت و ضعف تکنیکی در مراحل تولید عکس و نگهداری آن مهم‌ترین عوامل اولیه شکل‌دهنده آسیب‌های کنونی در این تصاویر تشخیص داده شد.

کلیدواژه‌ها

عکس/پایه کاغذ/تخریب شیمیایی/ثبوت/قاجار/پهلوی

مطالعات آرشیوی

فصلنامه گنجینه اسناد: سال بیستم و دوم، دفتر دوم، تابستان ۱۳۹۱، ۱۰۵-۹۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۱ ■ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۲/۱۷

ارزیابی آسیب‌های شیمیایی موجود در دو عکس پایه کاغذی مربوط به سال‌های پایانی دوره قاجار و اوایل دوره پهلوی

محسن محمدی آچالویی^۱ | محمد حدادی^۲

مقدمه

عکاسی، به فرآیند ثبت تصویر بر اساس تغییرات مواد حساس به نور و عملیات بعدی آن جهت تداوم و حفظ تصویر ثبت شده گفته می‌شود (ایتون، ۱۹۵۷، ص ۱۱). عکس‌های اواخر قرن نوزده و اوایل قرن بیستم، اشیای چند لایه‌ای هستند که مجموعه‌ای از مواد آلی و معدنی آن‌ها را شکل داده است (Ricci and others, 2007). لایه حاوی تصویر در عکس‌های سیاه و سفید حاوی ذرات نقره (شکل دهنده تصویر) و عامل نگهدارنده آن (کولودیون، آلبومین و یا ژلاتین) می‌باشد (Abrusci and others, 2007). این لایه، بر روی ماده‌ای به‌عنوان پایه^۳ مانند فلز، شیشه، و یا کاغذ قرار می‌گیرد؛ که در این میان، کاغذ از ۱۸۳۴ به‌عنوان پایه عکس، و ژلاتین از ۱۸۷۸ به‌عنوان عامل نگهدارنده آن به‌کار رفته‌اند (لنگفورد، ۱۹۸۰، صص ۱۴-۷۰). کاغذ، شبکه‌ای از الیاف درهم‌رفته سلولزی دارای ساختار لایه‌ای به‌شمار می‌رود (روبرتس، ۱۹۹۶، ص ۲) و ژلاتین از پلی‌پپتیدهای با وزن مولکولی بالا تشکیل شده است که حاوی کولژن و مشتقات آن است (Abrusci and others, 2004a). تغییر ساختارهای تشکیل دهنده عکس، آسیب‌های بصری در آن را به‌دنبال خواهد داشت که می‌تواند موجب تغییرات مفهومی و زیبایی‌شناختی در آن شود. به‌همین جهت، شناسایی تغییراتی که این آسیب‌ها را به‌دنبال دارند برای حفاظت عکس از اهمیت خاصی برخوردار است (Vernallis, 1999). به‌همین منظور، دو نمونه عکس با پایه کاغذی مربوط به اواخر دوره قاجار و اوایل دوره پهلوی، جهت ارزیابی تغییرات ایجاد شده تصویری و دلایل آن‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

۱. دانشجوی دکترای مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان
mohsen.mohammadi@au.ac.ir
۲. کارشناس ارشد مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، کارشناس مرمت سازمان اسناد و کتابخانه ملی ایران
mohammad_hadadi2004@yahoo.com
3. Base



در پژوهش‌های صورت گرفته در ایران به بررسی اجمالی عوامل آسیب‌رسان به عکس‌های تاریخی پرداخته‌اند (ارجمند، ۱۳۷۸؛ نظارتی‌زاده، ۱۳۷۸)؛ ولی تاکنون در مورد جزئیات و فرآیندهای آسیب عکس‌های تاریخی در ایران اطلاعات قابل‌ذکری مشاهده نشده است.

در نمونه‌های خارج از ایران، ویژگی‌های امولسیون ژلاتین - نقره در تصاویر متحرک مورد شناسایی قرار گرفته است (Gaspard and others, 2007). آسیب‌های بیولوژیک ناشی از باکتری‌ها و قارچ‌ها در ژلاتین عکس‌ها و تصاویر متحرک، مطالعه و گونه‌های مخرب اینگونه آثار در آرشیوهای مختلف ارزیابی شده‌اند (Abrusci and others, 2004a; 2004b; 2004c; 2005; Lourenco, Sampaio, 2009; 2006; 2007). تخریب شیمیایی فروتایپ و آسیب ناشی از تغییرات نیترات سلولز بررسی شده و مهم‌ترین آسیب در اینگونه آثار، تجزیه نیترات سلولز در طول زمان دانسته شده است (Carretti and others, 2009).

راوینس و همکارانش (۲۰۰۸)، با بررسی ویژگی‌های سطحی به سنجش آسیب‌های تصویری در داگروتایپ‌ها پرداختند.

کاتانیو و همکارانش (۲۰۰۸) نیز پس از مطالعه عکس‌های مربوط به سال‌های ۱۸۹۰-۱۹۱۰، سولفیدی شدن را مهم‌ترین آسیب شیمیایی نمونه‌های مورد بررسی شناسایی کردند. البته، باقی ماندن تیوسولفات سدیم (به‌عنوان داروی ثبوت) بر روی عکس و تأثیرات آن به شکل سولفیدی شدن و محوشدگی، از چندین دهه قبل مورد توجه قرار گرفته و برای بهبود کیفیت چاپ عکس و طول عمر آن مورد پژوهش واقع شده است (Hickman, Weyerts, 1933; Crabtree and others, 1940).

کلی و مک‌کارت (۲۰۰۲) نیز با سنجش اجمالی آسیب‌های شیمیایی و فاکسینگ، راهکارهای نگهداری عکس‌های تاریخی را ارزیابی کرده و حفاظت پیشگیرانه را بهترین راهکار جلوگیری از تخریب عکس دانسته‌اند.

در متن حاضر، سعی شده است تغییرات و فرآیندهای تخریب در ساختار دو نمونه عکس، از طریق مطالعات آزمایشگاهی ارزیابی شده و علل این تغییرات ساختاری که موجب آسیب‌های تصویری و بصری در عکس‌ها شده، مورد بررسی قرار گیرد.

سؤال‌های پژوهش

۱. آیاروش یا تکنیک تولید عکس نقشی در پیدایش آسیب‌های وارد شده بعدی دارد یا خیر؟
۲. آیا باقی ماندن داروی ثبوت در عکس دارای نقش تخریبی در آن می‌باشد؟
۳. از نظر شیمیایی چه تغییراتی در نمونه‌های مورد مطالعه ایجاد شده است؟
۴. دلیل اصلی زردشدگی و محوشدگی تصویر در نمونه‌های مورد مطالعه چیست؟

عکس‌های مورد پژوهش

نمونه‌های مورد مطالعه، دو عکس با پایه کاغذی متعلق به سازمان اسناد و کتابخانه ملی ایران با شماره ثبت ۲۶۵۹ می‌باشند و احتمالاً پیش از این متعلق به مجموعه «یوسف صبح‌روان» بوده‌اند و اطلاعات دیگری در مورد ماهیت، اشخاص، و مکان تصاویر در دست نیست. نمونه الف، مربوط به اواخر دوره قاجار تشخیص داده شده و عکسی در ابعاد $۱۱/۵ \times ۱۳/۵$ سانتی‌متر است (شکل ۱)، که در کنارها دچار پارگی شده و در گوشه‌ها کمبودهایی مشاهده می‌شود. این عکس، بر یک تکیه‌گاه مقوایی چسبانیده شده که مدت زمان زیادی از این امر نمی‌گذرد. جنس مقوا نامرغوب بوده و امکان تأثیرات نامطلوب ناشی از تخریب در آن وجود دارد. همچنین، نواحی زرد مایل به قهوه‌ای در نیمه بالایی تصویر باعث تخریب بصری شدیدی شده و از وضوح تصویری آن کاسته است. وجود ترک‌ها و ریز ترک‌های زیاد در سطح عکس گویای تخریب لایه تصویر و ژلاتین می‌باشد و در بعضی نقاط لایه سفید بستر آن‌ها کاملاً مشخص است. در این میان، علاوه بر تأثیرات زردشدگی کاغذ پایه، تجمع آلاینده‌ها و عوامل آسیب در شکست‌ها و ترک‌های سطح تصویر موجب خوردگی لایه تصویر شده است (شکل ۲).



شکل ۱

نمونه عکس الف به ابعاد $۱۱/۵ \times ۱۳/۵$ سانتی‌متر که مربوط به اواخر دوره قاجار دانسته شده است (عکس از آرشیو سازمان اسناد و کتابخانه ملی ایران).

شکل ۲

تخریب تصویر در اثر ترک، نمایان شدن بستر سفید، تجمع آلودگی‌ها در ترک و خوردگی عکس

نمونه ب، در ابعاد $۱۲/۷ \times ۱۷/۹$ سانتی‌متر مربوط به اوایل دوره پهلوی تشخیص داده شده است. این عکس نیز جهت تثبیت فیزیکی، روی مقوای معمولی چسبانده شده است. تردی و شکنندگی، تغییررنگ به سمت قهوه‌ای به‌خصوص در لبه‌ها گویای افت ویژگی‌های فیزیکی و تخریب مقوای تکیه‌گاه می‌باشد (شکل ۳). لکه‌های حاشیه دورتادور

عکس احتمالاً ناشی از نوار چسبی است که قبلاً آن را بر روی سطح محکم می کرده‌است. لکه‌های قهوه‌ای رنگی نیز در نیمه پایینی تصویر به چشم می‌خورد، ولی زردشدگی تقریباً در تمامی تصویر به صورت یکنواخت رخ داده است. لکه‌های سیاه‌رنگ موجود نیز ناشی از آلودگی‌های محیطی است که به صورت سطحی قابل پاکسازی می‌باشند. سوراخ‌ها در لبه‌های پایین، بالا، و سمت چپ نشان‌دهنده استفاده از سوزن (یا چیزی شبیه آن) جهت اتصال عکس به تکیه‌گاه می‌باشد. این عکس، فقط در لبه پایینی دچار پارگی شده‌است. ترک‌های سطح این عکس بسیار کمتر از نمونه الف می‌باشد و تخریب تقریباً به صورت یکنواختی در سطح عکس به وجود آمده‌است. این امر، نشان‌دهنده تأثیر یکنواخت عوامل آسیب در نقاط مختلف سطح عکس در طول زمان است. همچنین، خوردگی لایه زلاتین و تصویر در سطح عکس نسبت به نمونه الف شدت بیشتری دارد؛ ولی به صورت یکنواخت در تمامی سطح عکس ایجاد شده‌است.



شکل ۳

پشت و روی نمونه عکس ب (عکس از آرشیو سازمان اسناد و کتابخانه ملی ایران) به ابعاد $17/9 \times 12/7$ سانتی‌متر مربوط به اوایل دوره پهلوی.

مطالعات آزمایشگاهی

۱. ابزار و شیوه کار

جهت بررسی تغییرات لایه روی عکس‌های مورد بررسی این پژوهش، از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه^۱ استفاده شد. در این آزمایش، آماده‌سازی نمونه‌ها، به روش تهیه قرص از نمونه مخلوط با KBr، تحت پرس ۱۰ تن، به مدت ۱۰ دقیقه انجام گرفت. طیف‌های مربوط، با دستگاه Nicolet ۴۷۰ Nexus امریکا، با تفکیک‌پذیری 4cm^{-1} و پیمایش ۳۲، در محدوده $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ ثبت شد. تفسیر نتایج طیف‌سنجی فروسرخ در مورد عکس‌های تاریخی پیش از این نیز مورد استفاده و سندیت آن‌ها مورد تأیید قرار گرفته‌است (Perron, 1989 ; Paris and others, 2005 ; Ricci and others, 2007 ; Cattaneo and others, 2008 ; Car-

1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

(retti and others, 2009). همچنین، این تکنیک برای تشخیص منبع استحصال ماده پروتئینی با موفقیت به کار رفته است (Paris and others, 2005). در متن حاضر ارجاع نوارهای جذبی، با توجه به منابع مطرح شده، صورت گرفته است.

جهت بررسی سطح و آنالیز نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ استفاده شد. در ارزیابی‌های SEM/EDS، نمونه‌ها پس از قرارگیری بر روی پایه با لایه نازک طلا پوشش داده شدند و در ادامه مورد بررسی میکروسکوپی قرار گرفتند. میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده مدل XL30 محصول Philips هلند، و دستگاه لایه‌نشانی طلای مورد استفاده مدل SCD005 محصول Bal-Tec سوئیس بود. آنالیز هم در سطح نمونه‌ها و هم در بخش‌های درونی لایه ژلاتین در لبه شکاف صورت گرفت. بررسی‌های EDX، به صورت تفاسیر کمی، پیش از این نیز در مطالعه عکس‌های تاریخی کارایی داشته است (Cattaneo and others, 2009; Carretti and others, 2008) که از دلایل آن می‌توان به میزان کم نمونه، یکدست نبودن تغییرات در نقاط آسیب‌دیده نسبت به سایر بخش‌های تصویری و عدم تراکم یکسان نقره به دلیل تفاوت سوژه‌های مختلف تصویری اشاره کرد.

۲. نمونه برداری

جهت آزمایش SEM/EDS نمونه برداری در ابعاد 1×1 میلی‌متر از لایه تصویر و ژلاتین و با استفاده از تیغ اسکالپل^۲ شماره ۲۳ صورت گرفت. همچنین، از سطح نمونه، با استفاده از تیغ اسکالپل، کمی تراشیده شد و برای آزمایش FTIR استفاده شد. نمونه برداری از قسمت‌هایی انجام شد که زردشدگی شدیدتری را نشان می‌دادند و لکه‌های مایل به قهوه‌ای به صورت بارزتری نمایان بودند.

برآیند و بحث

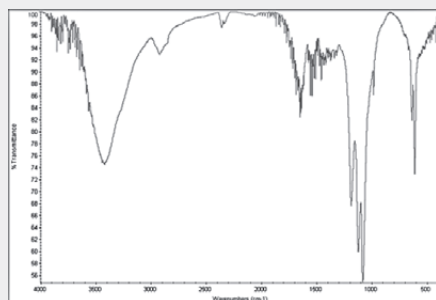
۱. بررسی‌های FTIR

طیف‌های FTIR به دست آمده از نمونه‌های مورد تحقیق در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. طیف‌های حاصل از نمونه‌های دو عکس مورد نظر تفاوت‌های جزئی با هم دارند که این امر نشان‌دهنده تشابه شرایط کنونی در نواحی آسیب‌دیده در هر دو عکس می‌باشد. در واقع، نوار جذبی 1560 cm^{-1} شاخصه پیوند $\text{C}=\text{O}$ امید نوع II در مواد پروتئینی است (Carretti and others, 2009) و به طور دقیق‌تر، نوارهای جذبی امید I و II در 1648 cm^{-1} و 1546 cm^{-1} مربوط به ژلاتین می‌باشد. این نوارهای جذبی در طیف شاخصه [شاخص] ژلاتین ذکر شده است (Zotti and others, 2008; Paris and others, 2005).

1. Scanning Electron
Microscope (SEM)
2. Scalpel



2005) که با توجه به عدم نوارهای جذبی آلبومین و کلودیون، وجود آنها منتفی است. در عکس‌های حاوی آلبومین از سفیده تخم مرغ استفاده می‌شد که وجود نوارهای جذبی کازئین شاخص آن است (Paris and others, 2005). از طرفی، نوار جذبی گروه O-NO₂ تشخیص کلودیون را میسر می‌کند (Carretti and others, 2009). معمولاً به کلودیون ماده‌ای به‌عنوان نرم‌کننده اضافه می‌شد که شامل کافور، روغن کرچک، و گلیسرول است. نوارهای جذبی این ترکیبات - که به ترتیب در 1725، 1750، 1715، و 1690 نشانگر وجود آنها در عکس‌های تاریخی است - در طیف‌های حاضر دیده نمی‌شود و نوار جذبی به‌صورت شانه‌ای در 1715 cm⁻¹، که شاخص عامل نرم‌کننده می‌باشد (Cattaneo and others, 2008) نیز در طیف نمونه‌ها دیده نمی‌شود و گویای خروج این عامل از ساختار عکس و یا نشانگر عدم استفاده از آنها در فرآیند تولید عکس می‌باشد. تُردی و خشکی ژلاتین، و ترک‌ها و ریز ترک‌های موجود نیز مؤید این مطلب است و دلیلی بر از بین رفتن عامل نرم‌کننده و یا خروج آن از ساختار عکس به‌شمار می‌رود. در این میان، طیف نمونه الف نشان‌دهنده تخریب شدیدتر ژلاتین نسبت به نمونه ب می‌باشد. این امر در نمونه الف و خوردگی لبه ترک‌ها مشخص‌تر است. نوارهای جذبی در 1189 cm⁻¹، 1123 cm⁻¹، و 1080 cm⁻¹ نشانگر ترکیبات سولفور می‌باشد (پاویا، لمپمن و کریز، 1996، صص 90-93 و 526-531). به‌علاوه، جذب‌های 411 cm⁻¹ و 637 cm⁻¹ شاخص هیدروکربن‌های حاوی هالوژن (کلر و برم) است (دایر، 1971، صص 59-60). این امر، هم می‌تواند مربوط به ترکیبات هالوژن‌دار در لایه تصویر و ژلاتین باشد و هم ممکن است ناشی از آلودگی‌های محیطی باشد که این امر با توجه به نتایج آنالیز SEM/EDS قوت می‌یابد.

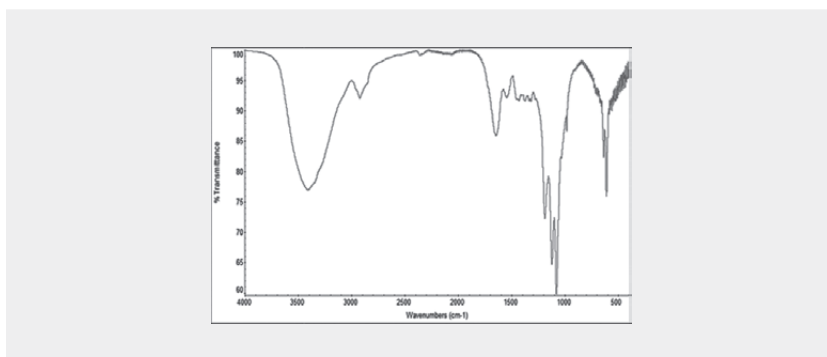


شکل ۴

طیف FTIR حاصل از نمونه عکس الف

شکل ۵

طیف FTIR حاصل از نمونه عکس ب



۲. مطالعات SEM/EDS

در نمونه الف، آنالیز سطح (جدول ۱)، نشان‌دهنده میزان نقره بالا در سطح لایه زلاتین عکس است که در مقایسه با بخش‌های درونی مشخص است (جدول ۲).

Element	Wt %
Na	2.78
S	16.67
Cl	8.89
Ag	24.44
Ca	47.22
Total	100.00

جدول ۱

برآیند آنالیز EDS در سطح لایه
تصویر در نمونه الف

Element	Wt %
Na	6.82
S	25.00
Cl	28.41
Ag	39.77
Total	100.00

جدول ۲

برآیند EDS آنالیز بخش‌های درونی
لایه تصویر در نمونه الف

این امر گویای مهاجرت نقره به سطح و تشدید زردشدگی^۱ و محوشدگی^۲ تصویر است. سدیم موجود در سطح و بخش‌های درونی میزان یکسانی را نشان می‌دهد؛ به علاوه، میزان گوگرد در سطح و در بخش‌های درونی بیش از آن است که ناشی از محیط تصور شود. وجود گوگرد و سدیم در بخش‌های درونی زلاتین از باقی‌مانده داروی ثبوت (تیوسولفات سدیم)

1. Yellowing
2. Fading

ناشی می‌شود. در واقع، در صورتی که میزان تأثیرات گوگرد کم باشد، مهاجرت نقره به سطح، در طول زمان، باعث آینه‌ای شدن تصویر می‌شود که در نمونه‌های مختلفی تاکنون مشاهده شده است (Di Pietro, 2002, pp. 6-19)؛ در صورتی که آینه‌ای شدن تصویر در نمونه‌های مورد بررسی مشاهده نمی‌شود. در نمونه‌ب نیز میزان نقره موجود در سطح (جدول ۳) بیشتر از بخش داخلی لایه ژلاتین (جدول ۴) است که گویای مهاجرت نقره به سطح می‌باشد. وجود گوگرد در سطح و در بخش داخلی ژلاتین، باقی ماندن داروی ثبوت در این نمونه را نیز نشان می‌دهد که ناشی از شست‌وشوی ناکافی در فرآیند چاپ عکس و باقی ماندن داروی ثبوت در آن است.

Element	Wt %
S	32.28
Cl	9.45
Ag	10.24
Ca	18.11
Ti	29.92
Total	100.00

جدول ۳

برآیند آنالیز EDS در سطح لایه
تصویر در نمونه‌ب

Element	Wt %
S	8.88
Cl	22.64
Ag	6.88
Ca	34.38
Ti	27.22
Total	100.00

جدول ۴

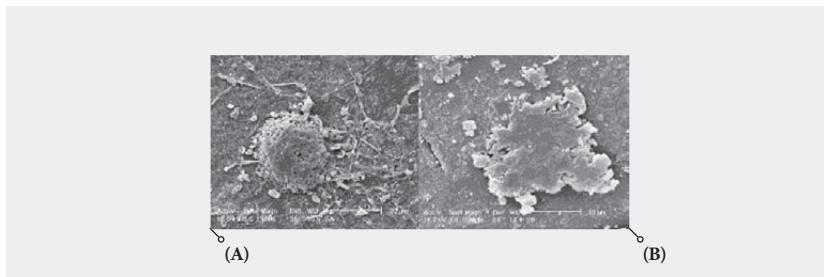
برآیند آنالیز EDS بخش‌های درونی
لایه تصویر در نمونه‌ب

وجود تیتانیوم در نمونه‌ب نشان‌دهنده استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم، به عنوان رنگدانه سفید پایه در عکس است و تاریخ نسبت داده شده به عکس را تأیید می‌کند. از طرفی، شناسایی تیتانیوم در آنالیز سطح، حاکی از خوردگی سطح و کاهش لایه ژلاتین می‌باشد که این مسئله با توجه به نفوذ کلسیم به بخش‌های درونی ژلاتین، محوشدگی و آسیب تصویری شدیدتر نمونه‌ب بدیهی به نظر می‌رسد. به همین ترتیب، میزان گوگرد بیش از میزانی است که بتوان آن را ناشی از عوامل محیطی دانست و عامل اصلی آن را می‌توان باقی‌مانده داروی ثبوت از فرآیند چاپ عکس برشمرد. در واقع، در عکس‌های سیاه و سفید، هالیدهای نقره، عامل حساس به نور محسوب می‌شوند که در مجاورت نور احیا شده و نقره فلزی تولید شده

به صورت سیاه خود را نشان می‌دهد (مقصودی، ثنایی، ۱۳۴۹، ص ۵۲). این واکنش، پس از ظهور مناسب باید متوقف گردد. به همین جهت، از تیوسولفات سدیم^۱ به عنوان داروی ثبوت استفاده می‌شود که طی آن، هالیدهای نقره اضافی با داروی ثبوت تشکیل کمپلکس داده و از ساختار خارج می‌شوند (ایتون، ۱۹۵۷، ص ۱۲۹). در واقع، باقی ماندن داروی ثبوت روی عکس، دلیل اصلی زردشدگی و ایجاد لکه‌های سولفیدی است. زردشدگی نیز بسیار شبیه سولفیدی شدن است و طی آن، تنالیت‌های میانه و بعضاً سطح تصویر با پوشش زرد مایل به قهوه‌ای پوشیده می‌شود. این آسیب‌ها، در اثر باقی ماندن داروی ثبوت، به دلیل شست‌وشوی ناکافی در عکس ایجاد می‌شوند. به این ترتیب که در مجاورت رطوبت محیط، سولفید نقره تشکیل شده و باعث تغییر رنگ به سمت زرد تا قهوه‌ای می‌شود (Lavedrine and others, 2000, pp. 7-8). در حالت مناسب، مقدار داروی هیپو (ثبوت) باقی مانده روی عکس نباید از پنج هزارم میلی گرم در اینچ مربع بیشتر باشد و آزمایش سولفید برای ترکیبات نقره باید منفی باشد (موزه ملی عکس، فیلم و تلویزیون انگلستان، ۱۹۸۸، ص ۱۶). با توجه به موارد فوق، شست‌وشوی ناکافی پس از ثبوت عکس دلیل اصلی تغییرات ایجاد شده به شمار می‌رود. از طرف دیگر، میزان کلر موجود را نمی‌توان باقی مانده از فرآیند تولید عکس دانست. در فرآیند ظهور در عکاسی، هالیدهای نقره موجود که نور خورده‌اند تحت تأثیر یک احیاکننده شیمیایی قرار می‌گیرند و پس از احیا به نقره فلزی سیاه‌رنگ تبدیل می‌شوند تا با توجه به تفاوت میزان نور مؤثر بر نقاط مختلف، تنالیت‌های متفاوت از تیره به روشن ایجاد شده و تصویر تشکیل گردد (جاکوبسون، ۱۳۳۸، صص ۲، ۱۷ و ۷۰). در فرآیند ظهور، از ترکیباتی مانند یدید پتاسیم و سولفیت پتاسیم و همچنین دسته‌ای از ترکیبات آروماتیک حلقوی استفاده شده است (جاکوبسون، ۱۳۳۸، صص ۷۰ و ۱۸۲; Gernsheim, 1955, p. 9). از طرفی، میزان کلر به حدی نیست که بتوان آن را ناشی از استفاده از کلرید نقره در تولید لایه تصویری عکس دانست، افزون بر اینکه این میزان کلر در سطح نمونه شناسایی شده، در صورتی که بلورهای کلرید نقره درون امولسیون عکاسی پخش می‌شوند و اگر این میزان کلر شناسایی شده مربوط به بلورهای کلرید نقره باشد، باقی ماندن تصویر در حالت کنونی آن، امری دور از انتظار بود؛ زیرا وجود آلودگی‌های محیطی در تصویر سطح نیز کاملاً مشهود است (شکل ۶) و میزان قابل ملاحظه کلسیم در هر دو نمونه مؤید آن است.

1. Na2S2O3.5H2O





شکل ۶

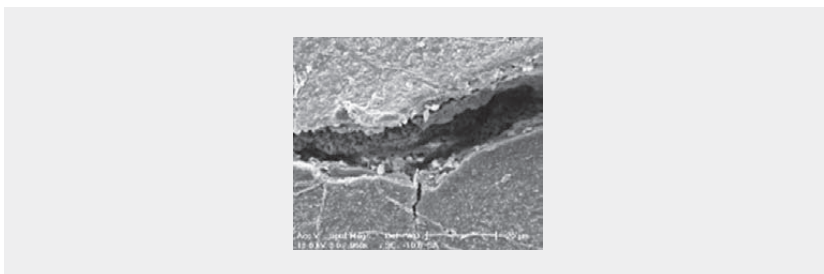
تصویر SEM از رسوب آلودگی‌های محیطی در روی عکس‌ها: (a) نمونه الف، (b) نمونه ب

همچنین، باقی ماندن کلر پس از ثبوت امری بعید است، زیرا داروی ثبوت به منظور حذف هالیدهای نقره اضافی که واکنش نداده‌اند، به کار می‌رود و محلول ثبوت خود باعث حذف کلر می‌شود و محلول تیوسولفات سدیم برای کلرزدایی از آب و خمیر کاغذ نیز کاربرد دارد (Lewis, 2002, p. 1027). در نتیجه، کلر در اثر آلودگی محیطی در عکس وجود دارد. این عوامل باعث خوردگی سطح ژلاتین شده‌اند که با تشدید غیر یکنواختی سطح، تأثیر سایر عوامل مخرب را تسریع کرده است. در نمونه الف، ترک‌ها و شکاف‌های زیادی در سطح ژلاتین دیده می‌شود (شکل ۷) که این امر در نمونه ب به میزان کمتر ولی به شکل شکاف‌های بزرگتری مشهود است (شکل ۸) و خوردگی ژلاتین در سطح نمونه ب بیشتر به چشم می‌خورد. این موارد کاهش انعطاف و آسیب‌پذیری بیشتر در نتیجه عدم عامل نرم‌کننده را تأیید می‌کند.



شکل ۷

ترک‌های سطح در نمونه الف که نشان‌دهنده تردی لایه ژلاتین است

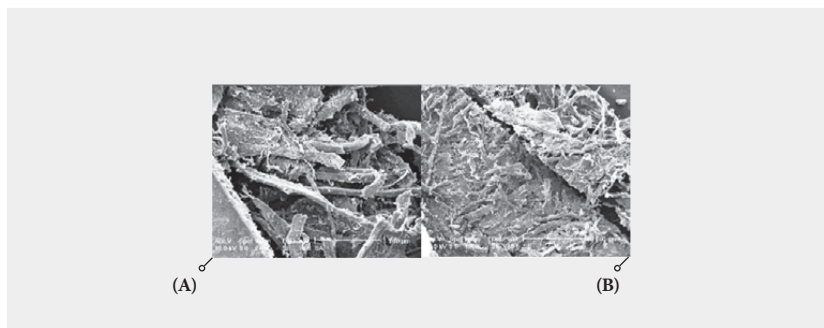


شکل ۸

شکاف در لایه تصویر در نمونه ب که گویای تخریب فیزیکی شدیدتر این نمونه است.

علاوه بر این، دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده به‌عنوان رنگدانه سفید پایه در نمونه ب، تحت تأثیر نور تشکیل عوامل اکسنده را تسریع کرده و باعث تشدید زردشدگی در طول

زمان گشته است؛ زیرا نور، شکست پیوند پیتیدی و تغییر ساختار پروتئین را تشدید می‌کند (Vicente and others, 2006). البته، تأثیرات تیتانیوم هم بر تصویر و هم بر کاغذ پایه، به صورت دو طرفه بوده است. مسئله مهم در این زمینه تخریب کاغذ پایه است که باید تغییرات درونی و تشکیل عوامل رنگی در ساختار کاغذ مورد توجه قرار گیرد. عناصر فلزی، افزودنی‌های کاغذ، و آلاینده‌ها با جذب نور در مجاورت اکسیژن و رطوبت باعث اکسیداسیون سلولز می‌گردند و تشکیل گروه‌های آلدئیدی و کتونی بر روی کربن در زنجیره سلولزی منجر به زردشدگی می‌شود. همچنین، محصولات فوتواکسیداسیون لیگنین مانند کتون‌های آروماتیک و کینون‌ها، به عنوان کروموفورهای ثانویه عمل کرده و به شدت منجر به زردی می‌شوند. البته، این ترکیبات بدون نور و در حضور عوامل اکسنده نیز به وجود می‌آیند (Carter, 1996). در این میان، هر چند دی‌اکسید تیتانیوم ترکیبی پایدار به شمار می‌رود، علاوه بر واکنش فوتواکسیداسیون، با پراکسیدها نیز واکنش می‌دهد (خواجه امینیان، ۱۳۸۶، ص ۷). به علاوه، دی‌اکسید تیتانیوم، به عنوان کاتالیزور برای تخریب ساختاری مواد آلی و پالایش آلودگی‌های محیط زیست در فرآیندهای اکسایش پیشرفته استفاده شده است (حدادی، ۱۳۸۹، ص ۲۶). به نظر می‌رسد که داروی ثبوت باقی مانده، دی‌اکسید تیتانیوم موجود در عکس، و تأثیرات عوامل محیطی در زردشدگی پایه عکس نقش داشته‌اند و این امر، علاوه بر آسیب پایه، تخریب تصویر را نیز شدت بخشیده است که به صورت محوشدگی شدیدتری در نمونه‌ب نسبت به نمونه‌الف نمود پیدا کرده است. پایه کاغذ، در هر دو نمونه، دچار جدایش الیاف گردیده است (شکل ۹) که این امر در نمونه‌الف شدیدتر است؛ و در مقابل، جدایش بین پایه کاغذ و لایه تصویر در نمونه‌ب شدیدتر است (شکل ۱۰). به نظر می‌رسد استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم، به عنوان رنگدانه سفید پایه، در نمونه‌ب، باعث تسریع تخریب در آن شده است؛ به گونه‌ای که هر چند این عکس نمونه جدیدتری نسبت به نمونه‌الف محسوب می‌شود، حد فاصل بین کاغذ و لایه رویی آن فرآیندهای انفصال را طی می‌کند و اگر این فرآیند ادامه یابد در طول زمان، علاوه بر تشدید محوشدگی در اثر تخریب شیمیایی، جدایش کلی لایه تصویر از پایه اجتناب‌ناپذیر خواهد بود.



شکل ۹

جدایش الیاف در کاغذ پایه عکس:
(a) نمونه‌الف، (b) نمونه‌ب

حدادی، محمد (۱۳۸۹). بررسی نقش محافظتی پوشش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محفظه‌های نگهداری آثار کاغذی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان.

خواججه‌امینیان، محسن (۱۳۸۶). ساخت و تثبیت نانوذرات TiO_2 روی بسترهای رشته‌ای به منظور خواص فتوکاتالستی، پایان‌نامه دکتری فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

دایر، جان آر (۱۹۷۱). کاربرد طیف سنجی جذبی در شیمی آلی (محمد هادی خورگامی، محمد رئوف درویش، مترجمان). تهران: دانشگاه تهران.

روبرتس، جان کریستوفر (۱۹۹۶). شیمی کاغذ (احمد میرشکرای، حسن صادقی فر، مترجمان). تهران: آبیژ.

لنگفورد، مایکل (۱۹۸۰). داستان عکاسی (رضا نبوی، مترجم). تهران: افکار.

مقصودی، رستم؛ ثنایی، غلامحسین (۱۳۴۹). روش شیمی تجزیه. تهران: دانشگاه تهران.

موزه ملی عکس، فیلم و تلویزیون انگلستان (۱۹۸۸). آرشیو نگهداری و مرمت عکس نگاتیو فیلم و میکروفیلم (اکرم قیطاسی، مترجم). تهران: بنیاد یادگارهای فرهنگی.

نظارتی زاده، منصوره (۱۳۷۸). نگاهی به مرمت عکس و نگاتیو، در مجموعه مقالات دومین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری. تهران: سازمان میراث فرهنگی کشور، ۱۶۴-۱۶۸.

- Abrusci, C; Allen, N.S; Del Amo, A; Edge, M; Gonzalez, Martin, A. (2004b). Biodegradation of motion picture film stocks, *Journal of Film Preservation*, 67, 37-54.
- Abrusci, C; Gonzalez, Martin, A; Del Amo, A.; Catalina, F; Bosch, P; Corrales, T. (2004a). Chemiluminescence study of commercial type-B Gelatins, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 535-544.
- Abrusci, C; Gonzalez, Martin, A; Del Amo, A; Catalina, F; Collado, J; Platas, G. (2005). Isolation and identification of bacteria and fungi from cinematographic films, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 58-68.
- Abrusci, C; Gonzalez, Martin, A; Del Amo, A; Corrales, A. T; Catalina, F (2004c). Biodegradation of type-B gelatines by bacteria isolation from cinematographic films. A viscometric study, *Polymer Degradation Stability*, 86, 283-291.
- Abrusci, C; Marquina, D; Del Amo, A; Catalina, F.(2007). Biodegradation of cinematographic gelatin emulsion by bacteria and filamentous fungi using indirect impedance technique, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60, 137-143.
- Abrusci, C; Marquina, D; Del Amo, A; Corrales, T; Catalina, F.(2006). A viscometric study of the biodegradation of photographic gelatin by fungi isolated from cinematographic films, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, 142-149.

- Carretti, Emiliano; Milano, Marco; Luigi, Dei; Baglioni, Piero(2009). Noninvasive physicochemical characterization of two 19th century English ferrotypes. *Journal of Cultural Heritage*, 10, 501–508.
- Carter, Henry A. (1996). The Chemistry of Paper Preservation Part 2. The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching, *Journal of Chemical Education*, 73, 11, 1068-1073.
- Cattaneo, Barbara; Chelazzi, David; Giorgi, Rodorico; Serena, Tiziana; Curzio, Merlo; Baglioni, Piero(2008). Physico-chemical characterization and conservation issues of photographs dated between 1890 and 1910, *Journal of Cultural Heritage*, 9, 277-284.
- Crabtree, J.I; Eaton, G.T; Muehler, L.E. (1940). the elimination of hypo from photographic images, *Journal of the Franklin Institute*, 230, 6, 701-725.
- Di Pietro, Giovanna(2002). Silver Mirroring on Silver Gelatin Glass Negatives, Inaugural DissertationI zur Erlangung des Würde eines Doktor der Philosophie, der Universität Basel
- Gaspard, S; Oujja, M; Rebollar, E; Abrusci, C; Catalina, F; Castillejo, M. (2007). Characterization of cinematographic films by Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 1612–1617.
- Gernsheim, Helmut(1955). *History of photography from the earliest use of the camera obscura in the eleventh century up to 1914*. London: Oxford University Press.
- Hickman, K; Weyerts, W.(1933). The photographic properties of silver sulfide: Part 3. The print-out effect—Photographic aspect, *Journal of the Franklin Institute*, 216, 5, 591-627.
- Kelly, Tony; McCarter, Glenn(2002). The care, use and storage of photographs and documents, *Digital Lucida for Ancestor*, 26, 2, 1-4, accessed on 12th May 2011 from <http://www.digital-lucida.com.au/>
- Lavedrine, Bertrand; Gandolfo, Jean Paul; Monod, Sibylle(2000). *A guide to preventive conservation of photograph collections*, Translated by Sharon Grevet, (2003), Los Angeles: Getty.
- Lewis, Richard. J.(2002). *Hawley,s condensed chemical dictionary*, 14th edition, Tehran: Nopardazan.
- Lourenço, Miguel J.L; Sampaio, Jose Paulo(2009), Microbial deterioration of gelatin emulsion photographs: Differences of susceptibility between black and white and

- colour materials, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 496-502.
- Paris, Celine; Lecomte, Sophie; Coupry, Claude(2005). ATR-FTIR spectroscopy as a way to identify natural protein-based materials, tortoiseshell and horn, from their protein-based imitation, galalith, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 532-538.
- Perron J.(1989). The use of FTIR in the study of photographic materials, in: Topics in Photographic Preservation (Vol 3). *The Photographic Material Group of the American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Work* (1989), pp. 112-119.
- Ravines, Patrick; Wichern, Christian M.; Chen, Jiuan-jiuan(2008). Optical and sureface metrology to study cultural haeritage: confocal topometry applied to the sureface study of photographic images, 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008, accessed on 12th May 2011from www.ndt.net/search/docs.php3?MainSource=65
- Ricci, Camilla; Bloxham, Simon; Kazarian, Sergei G.(2007). ATR-FTIR imaging of albumen photographic prints, *Journal of Cultural Heritage*, 8, 387-395.
- Vernallis, Kayley(1999). The Loss of Meaning in Faded Color Photographs, *Journal of the American Institute for Conservation*, 38, 3, 459-476.
- Vicente, J; Peris, Adelantado, J.V; Carbo, M.T.D; Castro, R.M; Reig, F.B. (2006). Characterization of proteinaceous glues in old paintings by separation of the o phtaldehyde derivatives of their amino acids by liquid chromatography with fluorescence detection, *Talanta*, 68, 1648-1654.
- Zotti, M.; Ferroni, A; Calvini, P. (2008). Microfungal biodeterioration of historic paper: Preliminary FTIR and microbiological analyses, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62, 186-194.

