

سرشناسه	: همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی (نخستین: ۱۳۹۱؛ تبریز)
عنوان و نام پدیدآور	: برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی.../ به کوشش مهدی رازانی، بهرام آجورلو.
مشخصات نشر	: تبریز: دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ۱۳۹۳.
مشخصات ظاهری	: ۴۱۵ ص: مصور(رنگی)، جدول، نمودار: ۲۲×۲۹ س.م
شابک	: 978-600-93946-8-5
وضعیت فهرست نویسی	: قیبا
موضوع	: باستان‌سنجی -- ایران -- کنگره‌ها
موضوع	: آثار فرهنگی -- ایران -- نگهداری و مرمت -- کنگره‌ها
شناسه افزوده	: آجورلو، بهرام، ۱۳۵۴ - گردآورنده
شناسه افزوده	: رازانی، مهدی، ۱۳۶۳ - گردآورنده
شناسه افزوده	: همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی (دومین: ۱۳۹۲؛ تبریز)
رده بندی کنگره	: ۸۱۳۹۳۸/۷۵/۷CC
رده بندی دیویی	: ۹۳۰/۱۰۲۸
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۷۵۶۵۵۲



برگزیده‌ی مقالات اولین و دومین همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی
در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز
۱۳۹۱-۱۳۹۲

مهدی رازانی و بهرام آجورلو (به ویرایش)

ناشر: دانشگاه هنر اسلامی تبریز، نشر الکترونیک

نوبت چاپ اول: ۱۳۹۳

تعداد صفحه و قطع: - وزیر

امور فنی و نظارت بر آماده سازی: مؤسسه فرهنگی میراث مهر آفرین
(با همکاری: سحر احمد خان بیگی، نگار کاظمی پور و سمیرا جعفری)

تبریز، خیابان آزادی، میدان حکیم نظامی، صندوق پستی، ۴۵۶۷-۵۱۳۸
کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱؛ تلفن: ۰۴۱)۳۵۴۱۹۹۷۰
research@tabriziau.ac.ir

نشر اشعه‌ی ایکس القایی پروتون (PIXE)، روشی غیر تخریبی برای تجزیه و تحلیل مواد در باستان سنجی

مسعود باقرزاده کثیری

استادیار دانشگاه هنر اسلامی تبریز
(مکاتبات : m.kasiri@tabriziau.ac.ir)

چکیده

درک صحیح از ساختار مواد در سطح مولکولی اطلاعات ارزشمندی در اختیار باستان‌شناسان و متخصصین امر حفاظت قرار داده و امکان اتخاذ روش‌های صحیح حفاظت را فراهم می‌سازد. این مقاله اصول روش طیف سنجی انتشار اشعه‌ی ایکس القایی پروتون (PIXE) را در اندازه‌گیری مقادیر اندک مواد بیان می‌کند. روش‌های آماده سازی نمونه به همراه چگونگی تفسیر طیف حاصل بیان شده است. به‌عنوان مثالی از کاربرد این روش، سه تصویر متعلق به کتاب یوسف و زلیخا منسوب به دوره صفوی (قرن دهم هجری) با استفاده از این روش مورد بررسی قرار گرفتند تا منشأ رنگ آبی به‌کار رفته در آنها مشخص شود. نتایج حاصل نشان دادند که منشأ رنگ آبی به‌کار رفته در این تصاویر لاجورد است که یکی از رنگدانه‌های معمول مورد استفاده در آن دوران است. این کار پژوهشی توانایی بالقوه‌ی روش (PIXE) را در شناسایی منشأ رنگ‌های به‌کار برده شده در آثار تاریخی، شناخت چگونگی تهیه این مواد و آسیب‌شناسی صدمات ایجاد شده، نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: لاجورد، نگاره، پیکسی، رنگدانه آبی، آسیب‌شناسی
نقاشی.

۱- مقدمه

در یک بیان ساده، باستان‌سنجی شامل کاربرد روش‌های علمی برای تجزیه و تحلیل مواد و آثار باستانی است. درک روشن از حالات ماده و مکانیزم تخریب آثاری که با گذشت

زمان و یا در نتیجه‌ی تماس با عوامل مخرب محیطی، مستعد آسیب هستند بسیار مهم است. شناخت حالات ماده در سطح مولکولی نیز می‌تواند اطلاعات با ارزشی برای باستان‌شناسان و متخصصان حفاظت و مرمت آثار فراهم آورده و آنها را قادر سازد تا روش مناسبی را در حفاظت و یا مرمت مواد اتخاذ کنند (Pollard et al., 2007).

نشر اشعه‌ی ایکس القائی ذره‌ای (PIXE) یک روش شعاع یونی است که با بررسی نشرهای مشخصی اشعه‌ی ایکس، امکان تعیین غلظت عناصر سازنده‌ی یک ماده را میسر می‌سازد (Calligaro et al., 2004; Dran et al., 2000). پدیده‌ی نشر اشعه‌ی ایکس توسط اتم‌های سنگین یا همان نشر ذرات آلفا از منابع رادیواکتیو، برای اولین بار توسط چادویک گزارش شد (۱۹۱۲). در سالیان اخیر، استفاده از اشعه‌های ذرات باردار نظیر پروتون‌ها (Johansson and Johansson, 1976)، ذرات آلفا (Watson et al., 1971) و دیگر یون‌های سنگین از شتاب دهنده‌ها به‌عنوان وسیله‌ای برای تولید اشعه‌ی ایکس مشخصه در تجزیه و تحلیل غیر تخریبی عناصر ناچیز در انواع مختلفی از مواد، بسیار مورد توجه بوده است (Folkmann et al., 1974). زمانی که از پروتون به‌عنوان ذره‌ی باردار استفاده می‌شود این روش غیر تخریبی بوده و امکان اجرای آن در اتمسفر جو و یا هلیوم برای بررسی اشیای شکننده و یا بزرگ نیز فراهم است (Walter et al., 1974).

امکان استفاده از اشعه‌های حاوی ذرات باردار خارج از شتاب دهنده وجود داشته که در این حالت اشعه‌ی مورد نظر در فضای خارج از شتاب‌دهنده بر روی نمونه مورد نظر متمرکز می‌گردد. اشعه‌های خارجی همچنین امکان نمونه برداری در اتمسفر جو را فراهم می‌سازند. در برخی موارد، برای جلوگیری از تخریب نمونه از اتمسفر هلیوم برای این کار استفاده می‌گردد. اشعه‌ی تولید شده توسط یک شتاب‌دهنده دارای ابعادی در حدود چند میکرومتر است. نشان داده شده است که با استفاده از آشکارساز فوتون (Si) Li با وضوح بالا و اشعه‌های پروتونی با انرژی MeV، روش پیکسی به‌اندازه کافی برای تجزیه و تحلیل چند عنصری حساس است (Johansson et al., 1970). نشان داده شده است که با این روش، بسیاری از عناصر را به‌طور هم‌زمان و در مقادیر ۱۰-۱۲ گرم می‌توان شناسایی نمود. از آن زمان، مقالات متعددی در مورد شناسایی آسان مقادیر اندکی از انواع مختلف عناصر با وزن اتمی حداقل ۱۲، شامل عناصر موجود در جدول تناوبی از سدیم تا اورانیم (شکل ۱)، به‌صورت نمونه‌هایی در حالات فیزیکی مایع، جامد و لایه‌های نازک (فیلترهای آئروسول) گزارش شده‌اند.

نشر القائی اشعه ی ایکس القائی پروتون ... (۳)

Elements Detectable by Proton Induced X-ray Emission (PIXE)

PIXE Limits of Detection in PPM (unless noted otherwise)
 LODs based upon trace element analysis for 1g of solid material in high organic matrix, assuming no interferences.

H	Elements Detectable by Proton Induced X-ray Emission (PIXE)																He						
Li	Be	PIXE Limits of Detection in PPM (unless noted otherwise)																B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	LODs based upon trace element analysis for 1g of solid material in high organic matrix, assuming no interferences.																Al	Si	P	S	Cl	Ar
162	175																	46.8	29.0	32.1	22.8	33.7	33.7
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
12.2	8.6	2.3	2.1	1.89	0.573	0.495	0.4	0.219	0.237	0.498	0.55	0.574	0.659	0.572	0.473	1.34							
1.87	2.19	2.29	2.26	2.56	4.32	8.25	12.51	18.23	18.27	19.98	11.56	12.2	9.39	18.43	7.45	7.54							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
2.92	5.25	1.82	1.31	0.86	1.68	1.34	1.34	1.13	1.54	2.23	1.69	1.52	1.85										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
2.92	5.25	1.82	1.31	0.86	1.68	1.34	1.34	1.13	1.54	2.23	1.69	1.52	1.85										
Fr	Ra	Ac	Not measured by PIXE																				
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			1.78	2.91	2.47	1.62	1.51	1.51	1.16	1.1	1.21	0.751	0.975	0.819	0.813	0.815							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							
			6.0		3.84																		

شکل ۱: عناصر مشخص شده به رنگ زرد با روش پیکسی قابل شناسایی هستند.

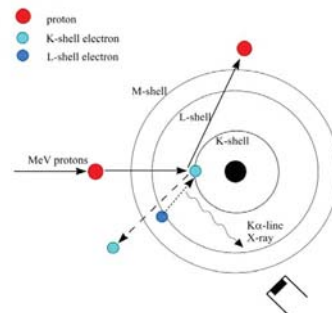
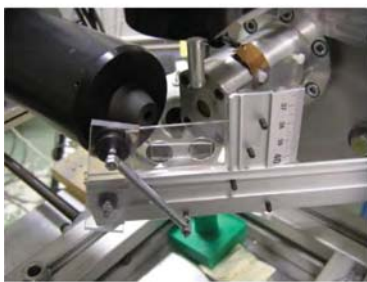
روش پیکسی دارای مزیت آنالیز مواد، بدون نیاز به مراحل وقت گیر هضم نمونه است که در نتیجه امکان بروز خطا به دلیل مراحل مختلف نمونه برداری را به حداقل کاهش می دهد. این روش شامل دو مرحله است. در وحله اول گونه های اتمی موجود در نمونه از روی مقادیر انرژی پیک های مشخصه مشاهده شده در طیف نشری اشعه ی ایکس شناسایی شده و در ادامه، مقادیر عناصر موجود در نمونه از روی شدت پیک های مشخصه در طیف اشعه ی ایکس تعیین می شوند.

۲- اصول روش پیکسی

از دیدگاه تئوری می توان دریافت که به احتمال زیاد شعاع پروتونی با لایه های الکترونی داخلی مواد برهم کنش دارد. داخلی ترین لایه ی الکترونی، پوسته ی K، لایه ی بیرونی تر، پوسته ی L، و همینطور پوسته های M، N، O قرار دارند. به عنوان مثال، زمانی که یک الکترون از پوسته ی K توسط پروتونی با انرژی چند میلی الکترون ولت به بیرون پرتاب می گردد یک جای خالی در پوسته ی K ایجاد می شود. برای اینکه میزان انرژی اتم ها در کمترین مقدار ممکن نگه داشته شود یک الکترون از پوسته ی خارجی تر نسبت به پوسته ی K (... M، L) به پایین سقوط می کند تا این جای خالی را در پوسته ی K پر نماید که این اختلاف میزان انرژی مربوط به پوسته های الکترونی به صورت یک تابش اشعه ی ایکس ظاهر می گردد. از آنجایی که فضای خالی بین پوسته های K و L (یا M و N) کاملاً مشخص است (بر اساس تئوری کوانتوم، الکترون های موجود در اربیتال های اتمی بایستی سطوح

(۴) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

انرژی کاملاً مشخصی را پر نمایند) فوتون ساطع شده به صورت اشعه‌ی ایکس دارای انرژی مشخصی خواهد بود. زمانی که یک الکترون از پوسته‌ی L خارج می‌شود ترجیحاً الکترونی از پوسته‌ی M جای خالی به وجود آمده را پر نموده و اختلاف انرژی موجود بین پوسته‌های L و M به صورت یک اشعه‌ی ایکس منتشر خواهد شد (Govil,2001) (شکل ۲).



شکل ۲. شمای کلی روش پیکسی (چپ) و طیف سنج پیکسی (راست)

با توجه به نمادگذاری زی بن^۱، اشعه‌های ایکس ناشی از انتقال الکترونی از پوسته‌ی L به پوسته‌ی K معمولاً با نماد K_{α} و انتقال الکترونی از پوسته‌ی M بصورت K_{β} نشان داده می‌شود.

معمولاً پروتن‌هایی با انرژی ۲-۳ الکترون ولت به کار برده شده و اشعه‌های ایکس القائی با استفاده از یک آشکارساز حالت جامد جمع‌آوری می‌شوند. کمترین میزان انرژی قابل تشخیص با استفاده از آشکارساز در حدود ۱ کیلو الکترون ولت است که در نتیجه، عناصری با عدد اتمی بزرگتر از ۱۱ را می‌توان به صورت همزمان از طریق خطوط K یا L آنها شناسایی نمود. غلظت‌ها را نیز می‌توان از روی تجزیه و تحلیل طیف اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی مورد مطالعه به دست آورد. انرژی اشعه‌های ایکس منتشر شده مختص عناصر موجود در نمونه هستند. در این رابطه، شدت اشعه‌های ایکس مختص عنصر مورد نظر، غلظت آن را نشان می‌دهد. حد تشخیص این روش در محدوده‌ی $1 \mu\text{g g}^{-1}$ است، که این روش را به وسیله‌ای مناسب برای شناسایی و اندازه‌گیری عناصر جزئی نمونه‌ها مبدل می‌سازد.

۳- آماده‌سازی نمونه

در مورد اغلب نمونه‌ها، یک ماده حائل مورد نیاز خواهد بود. این ماده بایستی دارای

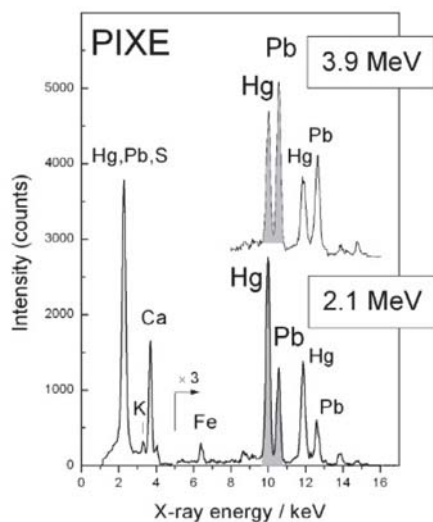
مقاومت مکانیکی، هدایت الکتریکی و حرارتی و خلوص بالا بوده و در مقابل اشعه‌هایی با شدت بالا مقاوم باشد. همچنین بایستی در تماس با نمونه‌ی مورد آزمایش واکنشی ایجاد ننماید. طیف زمینه‌ی منتج از این ماده‌ی حائل بایستی کمترین شدت ممکن را داشته باشد که در نتیجه، نمونه‌ی متشکل از عنصر مورد نظر کمترین میزان الکترون‌های ثانویه و اشعه‌های پروتونی را تولید خواهد نمود. برای این منظور معمولاً از کربن، بور، بریلیم یا مواد پلاستیک مانند استفاده می‌کنند. از آنجایی که بسیاری از اشعه‌های ایکس خاص ناشی از این مواد حائل توسط آشکارساز بریلیم و دیگر جاذب‌های مسیر جذب می‌شوند شدت آنها در کمترین مقدار ممکن ظاهر می‌شود.

۴- تفسیر طیف پیکسی

تفسیر طیف‌های پیکسی در مواردی که نمونه‌ی مورد مطالعه تنها حاوی چند عنصر است، مشکل نیست. با این حال، در بسیاری از موارد عملی از قبیل شناسایی نمونه‌های تاریخی، مخلوطی از عناصر جزئی و ناچیز در نمونه حضور دارند. هر یک از این عناصر ممکن است به دلیل انتقالات پوسته‌های L ، K و M که به زیرمجموعه‌ی پیک‌های مسئول انتقالات L_{γ} ، L_{β} ، L_{α} ، K_{β} ، K_{α} تقسیم می‌شوند، باعث تشدید پیک‌هایی در طیف شده که بعضی از آنها را می‌توان تفسیر نمود. بنابراین در طیف یک نمونه‌ی حقیقی، میتعداد زیادی از پیک‌های بزرگ و کوچک را مشاهده نمود. بسیار محتمل است که تعدادی از پیک‌های اشعه‌ی ایکس با یکدیگر تداخل و همپوشانی داشته باشند. این امر نتیجه‌گیری و تفسیر داده‌ها را پیچیده می‌سازد. حتی زمانی که تعداد عناصر در نمونه‌ی مورد آزمایش کم است، استفاده از برنامه‌های نرم افزاری برای رمزگشایی از پیک‌های هم پوشانی شده مفید است. هنگامی که اندازه‌گیری‌های روزمره روی گستره‌ای از نمونه‌هایی با ترکیب متفاوت انجام می‌گیرد بایستی از نرم افزارهای تفسیر طیف کمک گرفته شود. برنامه‌های متعدد (Von Espen et al., 1977; Nass et al., 1978) و کد رایانه‌ای گوپیکس^۲ (Campbell et al., 1995) برای این امر مفید هستند.

شکل ۳ طیف پیکسی مربوط به جامه‌ی قرمز کرسٹوفر مقدس را که به ترتیب در دو انرژی متفاوت پروتونی، $2/1$ MeV و $3/9$ MeV ثبت شده است نشان می‌دهد (Neelmeijer, 2012). با تفسیر این طیف، پژوهشگران ترتیبی از لایه‌های رنگ را شناسایی نمودند: سفید سرب (Pb) که در زیر لایه‌ی سولفید جیوه (Hg, S) وجود دارد که این ترکیب،

ظاهر قرمزی درخشان به جامه داده است (جدول ۱).



شکل ۳. طیف پیکسی جامه ی قرمز کریستوفر مقدس که در دو انرژی متفاوت پروتونی، ۲/۱ و ۳/۹ MeV ثبت شده است.

اشعه‌ی پروتن ۲/۱ MeV عموماً با اتم‌های لایه‌ی بالایی سولفید جیوه (HgS) برهم‌کنش دارد. با افزایش انرژی پروتن، در این مورد در انرژی ۳/۹ MeV، اتم‌های سرب قرار گرفته در لایه رنگ زیرین نیز در طیف اشعه‌ی ایکس حاصل مشارکت می‌نمایند.

جدول ۱. غلظت نسبی عناصر موجود در جامه ی قرمز کریستوفر مقدس			
Ca	Pb	Hg	E_p (MeV)
۷/۸	۱/۳۲	۹/۵۶	۱/۲
۹/۴	۱/۵۷	۹/۳۵	۳/۹

نتایج نشان دهنده‌ی اشعه‌های ایکس کلسیم نیز بودند که علاوه بر بتونه‌ی گچی، می‌توانند ناشی از مواد رنگی به کار رفته نیز باشند. تابش‌های اشعه‌ی ایکس با انرژی کمتر ($E_{Ca-K} = 7/3$ keV) توسط اتم‌های جیوه و سرب به شدت جذب می‌شوند. از این‌رو، شدت اشعه‌ی ایکس Ca-K در تفسیر نتایج مورد استناد قرار نگرفتند.

نشر القائی اشعه ی ایکس القائی پروتون ... (۷۷)

۴-۱- مثالی از کاربرد روش پیکسی در مطالعات باستان‌سنجی
پیکسی روشی غیر تخریبی برای تجزیه و تحلیل نقاشی‌ها و آثار با ارزش تاریخی است. اگرچه این روش تنها به آنالیز عناصر موجود در نمونه می‌پردازد با این حال می‌توان از آن برای تمایز و اندازه‌گیری لایه‌های موجود در ضخامت یک کار هنری نیز بهره جست (Stuart, 2007). به‌عنوان نمونه‌ای از موارد کاربرد، از این روش برای شناسایی رنگ‌های آبی به‌کار رفته در تصاویر کتاب مصور یوسف و زلیخا استفاده شده است. این کتاب توسط عبدالرحمن جامی در عصر صفوی مصور گشته است. این کتاب در ۵۶ صفحه دارای ابعاد ۲۰۰×۳۰۰ میلیمتر است (شکل ۴).



شکل ۴: کتاب مصور یوسف و زلیخا که توسط عبدالرحمن جامی نوشته شده است.

این کتاب در حال حاضر در موسسه مطالعات تاریخ معاصر ایران نگهداری می‌شود که وضعیت کلی آن به‌قرار زیر است:

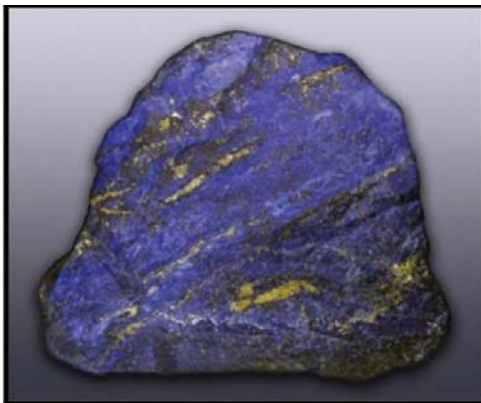
آسیب‌های شیمیایی: زردشدگی به دلیل اسیدیت‌های بالا
آسیب‌های بیولوژیکی: وجود نقاط زرد و قهوه‌ای به دلیل کپک‌زدگی
همچنین مناطق شکننده‌ای در بعضی از نواحی رنگی مشاهده می‌شوند.
سه تصویر از این کتاب انتخاب شدند تا با استفاده از روش شناسایی پیکسی ماهیت رنگ آبی موجود در آنها مورد بررسی قرار گیرد.

۵- شناسایی رنگ آبی در تصاویر منتخب کتاب

لاجورد (با نام لاپیس لازولی^۳ نیز شناخته شده است) سنگ نسبتاً کمیاب نیمه

(۸) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

گرانبهایی است که به دلیل رنگ آبی درخشانش به عنوان بخشی از زیورآلات و جواهرات مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۵).



شکل ۵. لاجورد که به دلیل رنگ درخشان خود یک سنگ نیمه گرانبهها بوده است.

اولین نمونه‌های لاجورد مربوط به هزاره سوم پیش از میلاد در ایالت بدخشان افغانستان است که به صورت تکه سنگ تجارت می‌شد که از آن برای ساخت زیورآلات یافت شده در سایت‌های تاریخی مصری و سومری استفاده شده است (شکل ۶).



شکل ۶. نمونه‌های باستانی از کاربرد لاجورد، یک مدال بین النهرینی متعلق به ۲۹۰۰ پیش از میلاد (راست) و یک کیوتر با تکه‌های طلا متعلق به شوش، ۱۲۰۰ قبل از میلاد (چپ)

لاجورد سنگی است که عمدتاً از کانی لازوریت (۲۵٪-۴۵٪) تشکیل یافته است. لازوریت یک کانی سیلیکاتی فلدسپاتی با فرمول شیمیایی $(\text{Na,Ca})_8(\text{Al,SiO})_6(\text{S,SO}_4,\text{CL})_{1-2}$ بوده و عمدتاً حاوی ناخالصی‌هایی از نوع کلسیت (سفید)، سودالیت (آبی)، و پیریت (زرد فلزی)

است (شکل ۷).



شکل ۷. کانی لازوریت حاوی ناخالصی‌ها

کانی لازوریت به رنگ آبی بوده و حاوی لکه‌های سفید کلسیت و زرد پیریت است. همچنین، این کانی اغلب دارای ساختار دودکاهدرال^۴ است. لازوریت فاقد شکافتگی بوده و سختی آن در مقیاس موهس ۵-۵/۵ است. وزن مخصوص آن در حدود ۲/۷-۲/۹ و ضریب شکستش ۱/۵ است.

به‌خاطر رنگ شدید آبی و خواص فیزیکی مطلوب و دائم آن، لاجورد از زمان‌های قدیم به‌عنوان رنگدانه‌ی آبی رنگ نیز مورد استفاده بوده است. نمونه‌هایی از کاربرد آن به‌عنوان رنگدانه‌ی آبی عبارت است از:

یک نقاشی دیواری در یک مقبره‌ی افغان مربوط به قرون ۶-۷

چند نقاشی چینی متعلق به قرون ۹-۱۰

چند نقاشی دیواری هندی متعلق به قرون ۱۱-۱۲

و نقاش‌های ایتالیایی که از قرون ۱۴-۱۵ به جا مانده‌اند.

به‌همین ترتیب، اغلب رنگ‌های آبی موجود در نقاشی‌های جهان اسلام و نگاره‌های ایرانی مربوط به سده‌های میانی با استفاده از لاجورد به‌عنوان رنگدانه‌ی آبی و عمدتاً در ترکیب با طلا زینت یافته‌اند. از این‌رو، فرض می‌شود که رنگدانه‌ی آبی به‌کار رفته در تصاویر کتاب یوسف و زلیخا نیز لاجورد باشد. برای اثبات این فرضیه، تعدادی از نقاط آبی

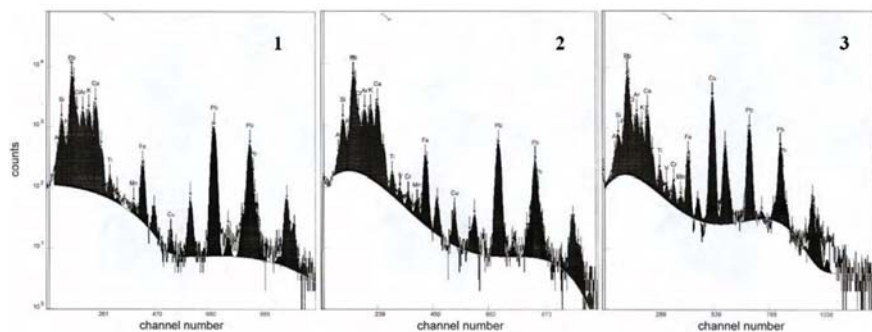
(۱۰) همایش ملی کاربرد تحلیل‌های علمی در باستان‌سنجی و مرمت میراث فرهنگی

رنگ تصاویر منتخب این کتاب با استفاده از روش آنالیز پیکسی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۸ نقاط مورد آزمایش اولین تصویر منتخب این کتاب را نمایش می‌دهد. برای پی بردن به ماهیت رنگ آبی این نقاط، از روش آزمایش پیکسی با پروتن‌های حاوی انرژی ۲/۲ مگا الکترون ولت استفاده شد.



شکل ۸. نقاط منتخب تصویر شماره ۱ از کتاب مصور یوسف و زلیخا

شکل ۹ طیف پیکسی نقاط مورد بررسی را نشان می‌دهد. این طیف‌ها حضور تعدادی از عناصر را نشان می‌دهند که غلظت نسبی آنها را می‌توان از روی شدت پیک‌های مربوطه محاسبه نمود.



شکل ۹. طیف پیکسی نقاط منتخب مربوط به تصویر شماره ۱

نشر القائی اشعه ی ایکس القائی پروتون ... (۲۰۱۱)

نرم افزار موجود در دستگاه آنالیز می تواند غلظت نسبی عناصری را که در نقاط مورد بررسی شناسایی شدند، محاسبه نماید. جدول ۲ مقادیر نسبی عناصر موجود در نقاط مورد بررسی را نشان می دهد.

جدول ۲. غلظت نسبی عناصر موجود در نقاط منتخب تصویر شماره ۱

عنصر	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V
نقطه ۱	۱۸.۰۹۳	۴۰۰۲.۳۳۹	۱۲۹.۳۳۲	۶۲۵.۳۷۹	۴۲.۳۲۸	۲۳.۰۲۷	۲۳.۹۷۲	۱.۱۳۵	۰.۴۴۲
نقطه ۲	۱۴.۱۱۴	۳۷۳۱.۶۰۷	۱۳۲.۷۱۵	۶۰۳.۶۹۵	۳۹.۹۸۱	۲۳.۸۰۹	۲۳.۵۵۷	۱.۲۶۸	۰.۳۰۰
نقطه ۳	۱۳.۱۹۱	۱۳۳۶.۷۵۲	۲۴.۸۶۴	۸۸۳.۰۲۳	۳۳.۸۱۹	۱۲.۱۶۸	۱۹.۷۳۲	۱.۷۸۱	۰.۴۹۳
عنصر	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Au	Pb	
نقطه ۱	۰.۵۶۶	۰.۴۸۹	۵.۳۸۵	۰.۱۳۰	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۳۸۳.۸۶۹	
نقطه ۲	۰.۵۴۷	۰.۵۰۷	۷.۱۷۹	۱.۴۱۹	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۱.۵۴۷	۱۹۶.۰۶۵	
نقطه ۳	۱.۱۵۷	۰.۴۷۹	۶.۹۶۳	۱۸۰.۲۹۲	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۳۷۴.۲۹۸	

نتایج فوق نشان دادند که غلظت نسبی آلومینیوم (Al)، کلر (Cl)، سیلیس (Si)، و سولفور (S) در نقاط مورد آزمایش بالا است. از آنجایی که فرمول شیمیایی لازمیت به صورت $(Na,Ca)_8(Al,SiO)_6(S,SO_4,Cl)_{1-2}$ است. رنگدانه‌ی به کار رفته در این نقاط آبی لازوریت یا همان لاجورد است. باید توجه نمود که سدیم (Na) با استفاده از این روش قابل شناسایی نیست.

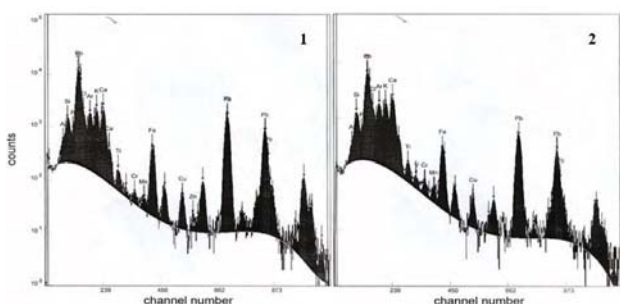
غلظت بالای سرب به دلیل استفاده از $Pb(OH)_2$ و یا $PbCO_3$ به عنوان رنگدانه‌ی سفید است. غلظت این عنصر در نقطه‌ی ۲ کمتر از غلظت آن در نقاط ۱ و ۳ است که این امر دلیل تیره تر بودن رنگ آبی در این نقطه در مقایسه با دو نقطه‌ی دیگر است. عناصر پتاسیم (K) و کلسیم (Ca) در ساختمان پرکننده‌ی کربنات پتاسیم (K_2CO_3) و یا میکا حضور دارند و در نهایت، حضور آهن (Fe) به دلیل وجود ناخالصی پیریت در ساختار لاجورد است.

شکل ۱۰ نشان دهنده‌ی نقاط آبی مورد بررسی در دومین تصویر منتخب این کتاب است. این نقاط نیز توسط روش پیکسی و پروتن‌هایی با انرژی ذکر شده برای تصویر اول مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.



شکل ۱۰. نقاط آبی منتخب تصویر شماره ۲ از کتاب مصور یوسف و زلیخا

طیف پیکسی نقاط مورد بررسی تصویر شماره ۲ در شکل ۱۱ نشان داده شده است. طیف‌های مذکور حضور برخی از عناصر و شدت نسبی پیک‌های اشعه‌ی ایکس مربوطه را نشان می‌دهند.



شکل ۱۱. طیف پیکسی نقاط منتخب مربوط به تصویر شماره ۲

با استفاده از محاسبات نرم افزاری، غلظت نسبی عناصر شناسایی شده در نقاط مورد نظر محاسبه شده و مقادیر آنها در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. غلظت نسبی عناصر موجود در نقاط مورد بررسی تصویر شماره ۲									
عنصر	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V
نقطه ۱	۱۲,۵۷	۱۶۷۵,۶۶	۱۲۱,۳۶	۵۴۸,۵۱	۳۹,۵۴	۱۲,۵۷	۱۳,۳۰	۰,۷۰	۰,۱۷
نقطه ۲	۲۶,۷۰	۴۲۳۷,۴۵	۲۲۴,۰۴۵	۱۰۷۶,۸۹	۴۰,۸۷	۲۵,۸۰	۲۰,۹۲	۱,۱۴	۰,۰۰
عنصر	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Au	Pb	
نقطه ۱	۰,۳۴	۰,۲۳	۴,۷۸	۰,۹۸	۰,۰۲	۰,۰۰	۰,۰۰	۳۴۶,۶	
نقطه ۲	۰,۳۳	۰,۳۰	۹,۵۴	۲,۰۷	۰,۲۲	۳,۰۶	۰,۰۰	۵۸۵,۲۷	

نشر القائی اشعه ی ایکس القائی پروتون ... (۱۳)

با توجه به غلظت نسبی بالای آلومینیوم (Al)، کلر (Cl)، سیلیس (Si)، و سولفور (S) در نقاط مورد بررسی تصویر شماره ۲، می‌توان به این نتیجه رسید که ماهیت رنگ آبی مورد استفاده در این تصویر نیز لاجورد است.

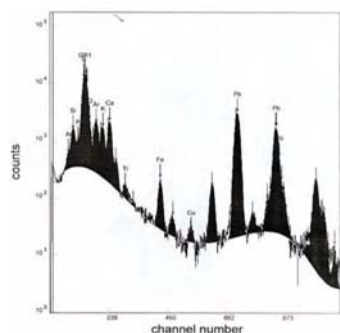
نشان داده شده است که میزان سولفور (S) ته رنگ آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Taft and Mayer, 2000). این پدیده می‌تواند طبیعت تیره‌تر نقطه‌ی مورد آزمایش شماره ۲ را در مقایسه با نقطه‌ی شماره ۱ توجیه نماید جایی که حاوی غلظت نسبی بالاتری از سولفور است.

برای اثبات کامل ماهیت رنگ آبی به کار برده شده در تصاویر این کتاب، یکی دیگر از تصاویر آن انتخاب و با استفاده از روش پیکسی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (شکل ۱۲).



شکل ۱۲. نقطه ی آبی منتخب تصویر شماره ۳ از کتاب مصور یوسف و زلیخا

طیف حاصل از آنالیز نقطه‌ی آبی موجود در این تصویر نیز حضور تعدادی از عناصر را نشان می‌دهد (شکل ۱۳) که غلظت نسبی آنها نیز محاسبه شده و در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۱۳. طیف پیکسی نقطه ی منتخب مربوط به تصویر شماره ۳

جدول ۴. غلظت نسبی عناصر موجود در نقطه ی مورد بررسی تصویر ۳

<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>
۱۶,۵۷۲	۳۶۷۸,۱۲۸	۲۴۵,۶۴۶	۵۶۶,۶۴۴	۲۵,۸۸۲	۱۶,۶۳۷
<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
۱۷,۶۴۹	۰,۷۹۷	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۳,۵۴۵
<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Au</i>	<i>Pb</i>	
۰,۴۵۱	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۱۰۵۷,۵۳۸	

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول شماره ۳ و با توجه به ساختار شیمیایی لازوریت به‌عنوان کانی اصلی تشکیل دهنده‌ی رنگدانه‌ی لاجورد می‌توان به این نتیجه رسید که ماهیت رنگ آبی موجود در نقطه مورد آزمایش در این تصویر نیز لاجورد است. علاوه بر آن، غلظت نسبی بالای سرب نیز بایستی ناشی از کاربرد پرکننده‌ی کربنات سرب ($PbCO_3$) باشد.

۵- ۱- نتایج تجزیه و تحلیل نقاط منتخب کتاب توسط روش پیکسی کاربرد روش تجزیه و تحلیل پیکسی در بررسی ماهیت رنگ آبی موجود در تصاویر منتخب کتاب مصور یوسف و زلیخا نشان داد که: لاجورد یکی از رنگدانه‌های آبی اصلی مورد استفاده در نگاره‌های ایرانی سده‌های میانی و نقاشی‌های جهان اسلام است. رنگدانه‌ی آبی اصلی به‌کار رفته در تصاویر این کتاب نیز لاجورد است که رنگدانه‌ی مورد استفاده در زمان نوشتن این کتاب بود. در تهیه رنگدانه‌ها از پرکننده‌ها به‌طور عمده استفاده می‌شد. پرکننده‌های مورد استفاده در نقاط مورد بررسی این کتاب کربنات سرب، کربنات کلسیم و میکا بودند.

۶- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، اصول روش تجزیه و تحلیل نشر اشعه‌ی ایکس القایی پروتن (PIXE)، روش‌های آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری‌های پیکسی و تجزیه و تحلیل طیف‌های به‌دست آمده در این روش مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. به‌عنوان مثالی از کاربرد این روش در مطالعات باستان‌سنجی، نتایج آزمایش‌های پیکسی مربوط به سه تصویر منتخب از کتاب مصور یوسف و زلیخا منسوب به دوران صفوی ارائه گردید که طی آنها، ماهیت رنگ آبی موجود در این تصاویر بررسی گردید. نتایج نشان دادند که

نشر القائی اشعه ی ایکس القائی پروتون ... (۵) (۱۵)

ماهیت رنگ آبی ناشی از وجود لاجورد است که در زمان نگارش کتاب مذکور به عنوان رنگدانه‌ی آبی به کار می‌رفت. همچنین معلوم گشت که در تهیه‌ی رنگدانه‌ها از پرکننده‌ها نیز استفاده می‌شد. پرکننده‌های مورد استفاده در تصاویر بررسی شده‌ی این کتاب کربنات سرب، کربنات کلسیم و میکا بودند. نتایج این کار پژوهشی توانایی روش پیکسی را در تجزیه و تحلیل رنگ‌های مورد استفاده در آثار تاریخی به خوبی نشان داد.

تشکر و قدردانی

نویسنده‌ی مقاله از دانشگاه هنر اسلامی تبریز به خاطر همه‌ی همکاری‌های صورت گرفته در به سرانجام رسیدن این پژوهش قدردانی می‌نماید.

پی‌نوشت‌ها

- 1 - Siegbahn
- 2 - Gupix
- 3 - Lapis lazuli
- 4 - Dodecahedral

منابع

Calligaro T., Dran J.C., and Saloman J., (2004), Ion beam microanalysis, in Non-Destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials (eds K. Jannsens and R. Van Grieken), Elsevier, Amsterdam (246-227276).

Chadwick J., (1912). The γ rays excited by the β rays of radium, Phil. Mag., 24, 594–600.

Dran J.C., Calligaro T., and Saloman J., (2000). Particle induced X-ray emission, in Modern Analytical Methods in Art and Archaeology (eds E. Ciliberto and G. Spoto), John Wiley & Sons Inc., New York, , 135–165.

Folkmann F., Gaarde C., Huust T. and Kemp K., (1974). Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis, Nucl. Instrum. Methods, 116, 487–499.

Govil I.M., (2001). Proton Induced X-ray Emission – A tool for non-destructive trace element analysis, Current Science, 80(12), 1542–1549.

Johansson S.A.E., and Johansson T.B.,(1976).Analytical application of particle induced X ray emission, Nucl. Instrum. Methods, 137, 473–516.

Johansson T.B., Akselsson R. and Johansson S.A.E.,(1970). X-ray analysis – elemental trace analysis at 10-12 g level, Nucl. Instrum. Methods, 84, 141–143.

Campbell J.L., Maxwell J.A. and Teesdale W.J.,(1995). The guelph PIXE software package II, Nucl. Instrum. Methods, B95, 407–421.

Nass M.J., Lurio A. and Ziegler J.F.,(1978). Computer analysis of X-ray spectra, Nucl. Instrum. Methods, 154, 567–571.

Neelmeijer C., (2012). Non-destructive ion beam analysis of art objects, at: <http://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=10944&pNid=0#example> (13.04.2012)

Pollard, A.M., Batt, C., Stem, B. & young, S.M.M. .(2007). Analytical Chemistry in Archaeometry, New York: Cambridge University Press.

Stuart B.H., (2007). Analytical techniques in materials conservation, John Wiley & Sons, Ltd.,.

Stuart B.H., (2004). Infrared spectroscopy: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Ltd.

Taft W.S. and Mayer J.W., (2000). The Science of Paintings, Springer-Verlag New York, Inc.,.

Von Espen R., Nullens H. and Adams F.,(1977). A computer analysis of X-ray fluorescence spectra, Nucl. Instrum. Methods, 142, 243–250.

Walter R.L., Willis R.D., Gutkneck W.M. and Joyce J.M.,(1974).Analysis of biological, clinical, and environmental samples using proton-induced X-ray emission, Anal. Chem., 46, 843–855.

Watson R.L., Sjurseht J.R. and Howard R.W.,(1971). An investigation of the analytical capabilities of X-ray emission induced by high energy alpha particles, Nucl. Instrum. Methods, 93, 69–76.

Proton Induced X-ray Emission; A Non-Destructive Analysis Instrument in Archaeometry

Masoud B. Kasiri *

Assistant Professor, Department of
Archaeometry, Tabriz
Islamic Art University

Abstract

An understanding of the state of materials at a molecular level can provide valuable information for archaeologists and conservators, enabling them to decide on a conservation procedure. This paper describes the principle of the Proton Induced X-ray Emission (PIXE) technique for the trace element analysis. It also describes briefly the ways of sample preparation for PIXE measurement as well as the analysis of spectra obtained. As an example of application, three pictures of Yūsof-o-Zalīkhā book related to Safavid period (Iran, 15th century) were analyzed by this technique to find out more about the nature of the blue colors used. The results showed that the nature of blue color in the pictures is lapis lazuli; a widely used blue pigment at that time. This study demonstrated the potential of PIXE analytical method in the realizing the nature of colors in the artworks and understanding the ancient techniques of pigments preparing and the pathology of damages.

Keywords

Iranian Painting, Lapis lazuli, Lazurite, PIXE Analysis, Sample préparation

* Correspondent: m.kasiri@tabriziau.ac.ir