

استخدام التقنيات الطيفية فى فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة بمقبرة

(إيري- ان - كا - بتاح) بمنطقة سقارة الأثرية.

Using Multi-analytical techniques for characterization and examination the components of some pigment materials in the tomb of (Iri-An-Ka-Ptah) in the Saqqara archaeological area.

مها أحمد عبدالفتاح محمدالعدل¹

maha_ahmed.3030@yahoo.com

إشراف

أ.و/ جمال عبد الجبير محبوب
أستاذ ترميم الآثار المتفرغ - جامعة الفيوم
gam00@fayoum.edu.eg

أ.و/ محمد كمال خلف
عميد كلية الآثار جامعة الفيوم.
mkk00@fayoum.edu.eg

وأشرف يوسف عويس

مدير عام ترميم سقارة
ashrafowais@yahoo.com

1 - أخصائي ترميم آثار بمتحف جامعة الزقازيق/ باحثة ماجستير بكلية الآثار - جامعة الفيوم

(استخدام التقنيات الطيفية فى فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

المخلص:

الهدف الرئيسي من العمل الحالي هو فحص وتحليل بعض المواد الملونة من مقبرة إيري- ان - كا - بتاح (أحد الحرفيين) بمنطقة سفارة، ويعود تاريخ هذه المقبرة إلى عهد الاسرة الخامسة من عصر الدولة القديمة. تم إجراء الفحص والتحليل لمجموعة من عينات المواد الملونة المتساقطة من اللوحات الجدارية باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية المتنوعة؛ حيث تم استخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) المزود بوحدة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS)، وتحليل حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل باستخدام الرامان الطيفي، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه FTIR. وكشفت النتائج عن تحديد التركيب الكيميائي للمواد الملونة، حيث أشار تحليل العينات أن المادة الملونة الحمراء هو الهيماتيت، والمادة الملونة الصفراء هو الجوثيت، والمادة الملونة الخضراء هو الملاكيت، والمادة الملونة الزرقاء هي الأزرق المصري (Cuprorivaite).

الكلمات الدالة:

المواد الملونة، مقبرة إيري- ان - كا - بتاح، استخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) المزود بوحدة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS)، حيود الأشعة السينية (XRD)، الرامان الطيفي، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR، هيماتيت، جوثيت، ملاكيت، أزرق مصري.

Abstract

The main objective of the present work is to characterize some pigments from the tomb of Iri-An-Ka-Ptah (a craftsman) in the Saqqara archaeological area, This tomb dates back to the Fifth Dynasty of the Old Kingdom. Examination and analysis of pigment samples falling from wall paintings was carried out using a group of various analytical techniques; Scanning electron microscopy (SEM) equipped with an Energy dispersive X-ray detector (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results revealed the determination of the chemical composition of the pigments materials, The analysis of the examined samples indicated that the the red pigment was identified as Hematite, the yellow pigment as Goethite, the green pigment as Malachite, and the blue pigment as Egyptian blue (Cuprorivaite).

Keywords

Pigment materials, Tomb of Iri-An-Ka-Ptah, SEM-EDS, XRD, Raman spectroscopy, FT-IR, Hematite, Goethite, Malachite, Egyptian blue.

المقدمة Introduction:

كثيرا ما كانت نضرة الألوان وبهاؤها في تصاوير المقابر المصرية القديمة و نقوشها موضع التأويل حتى لقد إفترض أحيانا أن المواد الملونة التي إستخدمت كانت من أنواع لا توجد الآن بل حتى لا نعرف طبيعتها، ولكن الأمر ليس كذلك إذ هي مواد قد حُلَّت مراراً فوجد إنها باستثناء عدد قليل إما مواد معدنية سحنت سحناً ناعماً، أو صناعية حُضرت من مواد معدنية، وهذا السبب الأول في بقائها بحالة جيدة⁽¹⁾. ومن أهم المواد الملونة التي تم استخدامها الملونات الحمراء والأكثر شيوعاً والمستخدمه في مصر القديمة هي ألوان الحديد الأرضية التي توجد بشكل طبيعي، وتحتوي على أكاسيد الحديد، مثل الهيماتيت Fe_2O_3 اوالمغرة الحمراء، يعتبر اللون الأصفر من اقدم الألوان الموجودة في التصوير المصرى القديم وإستخدام بكل غزير في الدولة القديمة، وزاد إستخدامه في الدولة الحديثة وخاصة بداية الأسرة الثامنة عشر، وهناك العديد من الألوان الصفراء التي إستخدمت في مصر القديمة منها المغرة الصفراء وهي عبارة عن مركب غير عضوى واللوان الأصفر نتيجة تواجد اكسيد الحديد المائى واكثر انواع المغرة الصفراء انتشارا ونقاء هو الذى يتواجد فيه اكسيد الحديد فى صورة معدن الجوثيت $(FeO(OH))^{(2)}$ ، مادة اللون الأخضر التي إستخدمت على نطاق واسع فى النقوش الجدارية هي الملاكيت (كربونات النحاسيك القاعدية $CuCO_3.Cu(OH)_2$) إحدى خامات

(1) - الفريد لوكاس: المواد والصناعات عند قدماء المصريين، ترجمة: زكى إسكندر؛ محمد زكرياغيم، مكتبة مديولى، الطبعة الأولى، عام 1991، ص558.

(2) - منى فوادعلى : ترميم الصور الجدارية، مكتبة زهراء الشرق، الطبعة الأولى، 2003، ص53.

(استخدام التقنيات الطيفية فى فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

النحاس الطبيعية في سيناء والصحراء الشرقية⁽¹⁾، استخدام كذلك اللون الأزرق المصري في اللوحات الجدارية للمقابر والمعابد في مصر القديمة منذ الأسرة الرابعة في عصر الدولة القديمة (2600-2480 قبل الميلاد) وحتى العصر اليوناني الروماني⁽²⁾. الأزرق المصري هو مركب كيميائي محدد بالصيغة $CaCuSi_4O_{10}$ ⁽³⁾، وهي عبارة عن سيليكات نحاس صناعية، يتم تحضيرها عن طريق تسخين خليط من المركبات التي تحتوي على السيليكون (السيليكا كرملة) والكالسيوم (الطباشير أو الجير) ومصدر للنحاس (معادن النحاس أو برادة البرونز) ومادة صهارة مثل الصودا، ينتج عن هذا منتج غير متجانس يتكون في الغالب من الكوبوريفايث الأزرق المصنوع، يُعزى اللون الأزرق القوي للكوبوروريفايث إلى Cu^{2+} ذو البنية الجزيئية المستوية المربعة⁽⁴⁾. يتم

(1) - هدى عبدالحميد إسماعيل: دراسة علمية لعلاج وصيانة الصور الجدارية داخل المتاحف تطبيقاً على بعض اللوحات الجدارية بالمتحف المصري، رسالة دكتوراه، قسم الترميم، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2004، ص36.

(2)- Jaksch. H., Seipel. W., Weiner.K. L., Goresy. A. E; Egyptian blue — Cuprorivaite a window to ancient Egyptian technology, Naturwissenschaften, vol.70,1983, pp.525.
<https://doi.org/10.1007/BF00376668>

(3)- Berke, H. ; The invention of blue and purple pigments in ancient times, Chemical Society Reviews, Vol.36(1), 2007, P17.

(4)- Lau, D., Kappen, P., Strohschnieder, M., Brack, N., Pigram, P. J.; Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 63(11), 2008, P.1284.

تسخين المكونات إلى درجات حرارة تتراوح بين 800 و 900 درجة مئوية⁽¹⁾.

الهدف الرئيسي من تحليل الآثار والأعمال الفنية هو تحديد تركيبها البنائي وعناصرها الكيميائية الهامة، حيث أن تشخيص وتحليل المواد الملونة يمكن علماء الآثار من تحديد تقنيات الرسم وتتبع تطورها علي مر العصور لدعم دراسات علم الآثار ذات الصلة بالتأريخ والأصالة، وكذلك للكشف عن تدهور المواد وإمكانية فهم آلياته، والتوصل إلى الأساليب المناسبة للصيانة والترميم وتقييم فاعليتها⁽²⁾.

يستخدم الميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM على نطاق واسع في الفحص المورفولوجي ومعرفة التركيب والكيميائي للآثر، خاصةً عند دمجها مع وحدة الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX⁽³⁾؛ ومن المزايا الرئيسية لتحليل SEM-EDX عدم الحاجة إلى التحضير الأولي، وبالتالي فهو غير مدمر للعينات القيمة، دقة القياس النانوية التي يتم الحصول عليها بواسطة SEM الحديث، تنوع المنطقة التي يمكن فحصها (من عدة عشرات من

(1) - Berke, H. ; The invention of blue and purple pigments in ancient times, Op.Cit , P.17.

(2)- Papiaka. Z. E., Philippidis.A., Siozos.P., Vakondiou. M., Melessanaki. K., Anglos. D.; A multi-technique approach, based on mobile/portable laser instruments, for the in situ pigment characterization of stone sculptures on the island of Crete dating from Venetian and Ottoman period, Heritage Science, Vol.4(1),2016, P.P 1.

(3)-Mahmoud, H. M.; Characterization of Pigments. The Encyclopedia of Archaeological Sciences, 2018, 1-6.

السنتيمترات إلى النانومتر) عن طريق ضبط التكبير، التحليل النوعي والكمي الذي يتم إجراؤه عن طريق اقتران SEM بوحدة EDX⁽¹⁾. ويعد تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) أحد أهم الطرق التحليلية في تحديد مكونات الصور الجدارية، والمواد التي تدخل في تركيب كل من أرضيات التحضير وطبقات الشيد، ومواد التلوين⁽²⁾، وتستخدم تقنية لـ XRD لتحديد وتقدير الأطوار البلورية في الخلائط المعقدة⁽³⁾، كما يعد الرامان الطيفي اليوم أداة راسخة للفحص الجزيئي لمواد التراث الثقافي، وخصائص الرامان المتعددة مثل الدقة المكانية العالية، والدقة الجزيئية، والقدرة على إجراء التحليل في الموقع والتنوع الشديد من حيث مجالات التطبيق (والتي تشمل المعادن والأحجار والألوان العضوية وغير العضوية ونواتج تلفها والوسائط الرابطة والورنيش والزجاج ومعالجات الصيانة) إلى جانب ميزته الغير متلفة، كل هذا جعل الرامان الطيفي أداة متعددة الاستخدام ولا غنى عنها عند علماء التراث

(1)- Moropoulou, A., Zendri, E., Ortiz, P., Delegou, E. T., Ntoutsis, I., Balliana, E., Ortiz, R; Scanning microscopy techniques as an assessment tool of materials and interventions for the protection of built cultural heritage. Scanning, 2019.P1-20.

(2)- Abdel Aal. Sh.; Investigation and Identification of Mural paintings' materials and techniques in AIN EL- LEBEKHA, Egypt-Part ONE, Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies, Vol.9(2), 2019, pp. 171-181.

(3)- Janssens, K., Van der Snickt, G., Vanmeert, F., Legrand, S., Nuyts, G., Alfeld, M., De Wael, K. (2017). Non-invasive and non-destructive examination of artistic pigments, paints, and paintings by means of X-ray methods. Analytical Chemistry for Cultural Heritage,. In: Mazzeo R. (eds) Analytical Chemistry for Cultural Heritage. Topics in Current Chemistry Collections. Springer, Cham, P. 77-128 .

التقافي⁽¹⁾. يعتبر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR) في نطاق الأشعة تحت الحمراء الوسطى ($4000-600 \text{ cm}^{-1}$) أحد أكثر التقنيات استخداماً في دراسة المواد الأثرية⁽²⁾، ربما أحد أسباب نجاح هذه التقنية هو أنها تسمح بتحليل سريع بتكلفة منخفضة مقارنةً بالتقنيات الأخرى⁽³⁾.

الوصف الأثري Archaeological Description:

تقع مقبرة إيرى- ان - كا - بتاح (أحد الحرفيين) بمنطقة سقارة، ويعود تاريخ هذه المقبرة إلى عهد الأسرة الخامسة من عصر الدولة القديمة، وهى تقع بالقرب من الطريق الصاعد لهرم الملك "أوناس"، وتوجد بجوار مقبرة سخنيثيو - نفر - سشم - بتاح، وهى تتكون من حجرة واحدة شبه منحرفة يبلغ طول جدارها الشمالى 2m، وطول جدارها الجنوبى 3,55m

(1)- Casadio. F., Daher C., Bellot-Gurlet. L. ; Raman Spectroscopy of cultural heritage Materials: Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities, and Data Processing. In: Mazzeo R. (eds) Analytical Chemistry for Cultural Heritage, Topics in Current Chemistry Collections, Springer, Cham, 2017, pp.161. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52804-5_5

(2)- Prati. S., Joseph. E., Sciutto. G., Mazzeo, R. ; New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. Accounts of Chemical Research, Vol.43(6), 2010, pp. 792-801.

(3)- Sarmiento.A., Pérez-Alonso. M., Olivares. M., Castro, K., Martínez-Arkarazo, I., Fernández, L. A., Madariaga, J. M. ; Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis, Analytical and bioanalytical chemistry, Vol.399(10), 2011, pp.3601-3611.

ويبلغ متوسط إرتفاع جدرانها 1,90m، والحالة العامة للمقبرة سيئة حيث تعاني من شقوق كبيرة فى السقف والجدران، وتساقط طبقات الشيد وما عليها من ألوان.⁽¹⁾

المواد وطرق الدراسة :Materials and Methods

مواد الدراسة :Study Materials

تم أخذ عدد من العينات من الأجزاء المتساقطة من جدران المقبرة لفحصها وتحليلها.

طرق الدراسة :Study Methods

تم استخدام الميكروسكوب الإلكتروني الماسح المزود بوحدة تشتيت الأشعة EDX ماركة TESCAN VEGA3 مع Accelerating Voltage(200eV- 30keV) وقاذف إلكترونات من Tungsten heated cathode وقوة تكبير من 2x إلى 100,000x، وتم التحليل بالمركز القومى للبحوث بالقاهرة، كما تم التحليل باستخدام حيود الأشعة السينية XRD ماركة Bruker D8 Discover عند ظروف تشغيل أنبوبة أشعة النحاس Cu-K α وطول موجى 1.54 Å وجهد تشغيل عند-40kV 40mA، وتم التحليل بكلية النانو تكنولوجى جامعة القاهرة - فرع الشيخ زايد. كما تم استخدام جهاز Raman ماركة Lab RAM HR Evolution Raman microscopes

⁽¹⁾- Moussa.A, Junge.F: Two Tombs of Craftsmen, Berlin & Mainz, 1st edition, 1975, pp 31-36.

حيث تم التحليل باستخدام Green Laser عند طول موجي 532nm، وتم التحليل بكلية النانو تكنولوجي جامعة القاهرة - فرع الشيخ زايد. وتحليل FTIR تم باستخدام جهاز ماركة Bruker Alpha-Version 7.2 بالمركز القومي للبحوث.

النتائج Results:

تم فحص وتحليل اربعة عينات باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني المساح المزود بوحدة تشتيت الأشعة وكانت النتائج كالاتي:

عينة مادة الملون الأحمر؛ تم فحص وتحليل عينة اللون الأحمر باستخدام SEM-EDX صورته رقم(3)، وُجد أن العينة تتكون من عناصر (Fe،Al ، C، Ca،O ،Na ،Cl)، مما يشير إلى أن عينة مادة الملون الأحمر قد تكون تتكون من الهيماتيت (أكسيد الحديد Fe_2O_3)، والهاليت (كلوريد الصوديوم NaCl)، والكالسيت (كربونات الكالسيوم $CaCO_3$)، شكل رقم (1).

عينة مادة الملون الأصفر؛ تم فحص وتحليل عينة الملون الأصفر باستخدام SEM-EDX صورة رقم(4)، وُجد أن العينة تتكون من عناصر (Fe،Mg ،Si ،Al ،C ،S ، Ca،O)، مما يشير إلى أن العينة قد تكون تتكون من الجوثيت (أكسيد الحديدوز $FeO(OH)$)، والجبس (كبريتات الكالسيوم المائية $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)، و الكوارتز (ثاني أكسيد السيلكون SiO_2)، و الكالسيت (كربونات الكالسيوم $CaCO_3$)، وسليكات الألومنيوم المائية

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) نتيجة وجود طبقة من رواسب الأتربة على سطح طبقة اللون، وكبريتات المغنسيوم $MgSO_4$ ، شكل رقم (2).

عينة مادة الملون الأخضر؛ تم فحص وتحليل عينة مادة الملون الأخضر باستخدام SEM-EDX صورة رقم (5)، وُجد أن العينة تتكون من عناصر (Cu, Mg, Ca, Fe, Si, Al, Cl, C, O, Na)، مما يشير إلى أن مادة الملون الأخضر قد تكون تتكون من الملاكيت (كربونات النحاسيك القاعدية $(Cu_2CO_3(OH)_2)$ ، والكوارتز (ثاني أكسيد السيلكون SiO_2)، والكالسيت (كربونات الكالسيوم $CaCO_3$)، والجوثيت (أكسيد الحديدوز $FeO(OH)$) كشوائب مع الملاكيت، وسليكات الألومنيوم المائية ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) نتيجة وجود طبقة من رواسب الأتربة على سطح طبقة اللون، وأملاح المغنيسيت (كربونات المغنسيوم $MgCO_3$)، شكل رقم (3).

عينة مادة الملون الأزرق تم فحص وتحليل عينة مادة الملون الأزرق باستخدام SEM-EDX صورة رقم (6)، وُجد أن العينة تتكون من عناصر (C, Si, S, Cu, O, Ca)، مما يشير إلى أن مادة الملون الأزرق قد تكون تتكون من الكوبرورفيت (سليكات النحاس والكالسيوم $CaCuSi_4O_{10}$)، والجبس (كبريتات الكالسيوم المائية $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)، والكالسيت (كربونات الكالسيوم $CaCO_3$)، والكوارتز (SiO_2)، شكل رقم (4).

-: X-Ray Diffraction Analysis التحليل بطريقة حيود الأشعة السينية

تم تحليل خمس عينات تم جمعها من أجزاء اللوحات الحجرية المنقوشة المتساقطة لتحليلها باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية بطريقة المسحوق وكانت النتائج كما يلي :-

عينة الشيد:

أُخذت هذه العينة من كسر الشيد المتساقطة من جدران المقبرة، ويتضح من نمط حيود الأشعة السينية (شكل رقم 5) أن العينة تتكون من الجبس ($\text{Gypsum CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كارت رقم (6-0046) بنسبة 50.9%، والكالسيت (CaCO_3) كارت رقم (5-0586) بنسبة 49.1%.

-: عينة المادة الملونة الحمراء:-

أُخذت هذه العينة من طبقات الشيد المتساقطة من جدران المقبرة، وبدراسة نمط حيود الأشعة السينية لمادة اللون الأحمر (شكل رقم 6)، وجد أن مادة اللون تتكون من الهيماتيت (أكسيد الحديد Fe_2O_3) كارت رقم (13-534) بنسبة 6.7%، ويتواجد فيها بصفة أساسية الهاليت (كلوريد الصوديوم NaCl) كارت رقم (5-0628) بنسبة 86.5%، والكالسيت (كربونات الكالسيوم CaCO_3) كارت رقم (5-0586) بنسبة 6.8%.

ويتضح أن المادة الملونة الحمراء تتكون من الهيماتيت، وأن العينة تعاني من تبلور أملاح هيجروسكوبية من نوع الكلوريدات (NaCl).

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

عينة المادة الملونة الصفراء:-

أُخذت هذه العينة من طبقات اللون المتساقطة من جدران المقبرة، وبدراسة نمط حيود الأشعة السينية لمادة اللون الأصفر (شكل رقم 7)، وجد أن مادة اللون تتكون من الكالسيت (كربونات الكالسيوم CaCO_3) كارت رقم (5-0586) بنسبة 54.1%، والجوثيت (أكسيد الحديدوز FeO(OH)) كارت رقم (17-0536) بنسبة 28.9%، والكوارتز (SiO_2) كارت رقم (5-0490) بنسبة 17.0%.

ويتضح أن المادة الملونة الصفراء تتكون من الجوثيت، وتواجد معدن الكالسيت يحتمل أن يكون مصدره إضافة المصري القديم مسحوق الحجر الجيري إلى مادة اللون الأصفر، أو نتيجة تبلور أملاح كربونات الكالسيوم الغير قابلة للذوبان في الماء على سطح طبقة اللون، فضلاً عن أن الكورتز يشار إلى وجوده كشوائب أو نتيجة عملية النزح الداخلي لطبقة الشيد أو المونة المستخدمة.

عينة المادة الملونة الخضراء:-

أُخذت هذه العينة من طبقات التصوير المتساقطة من جدران المقبرة، وبدراسة نمط حيود الأشعة السينية لمادة اللون الأخضر (شكل رقم 8)، وجد أن مادة اللون تتكون بصفة عامة من الجبس (كبريتات الكالسيوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كارت رقم (6-0046) بنسبة 45.7%، والملاكيث (كربونات النحاسيك القاعدية $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) كارت رقم (10-0399)

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

بنسبة 29.2%، والكالسيت (كربونات الكالسيوم CaCO_3) كارت رقم 5- (0586) بنسبة 25.1%.

ويتضح أن المادة الملونة الخضراء تتكون من الملاكيت، طبقة الشيد من الجبس، فضلاً عن وجود تبلور لألاح كربونات الكالسيوم الغير قابلة للذوبان في الماء على سطح طبقة اللون.

عينة المادة الملونة الزرقاء:-

أُخذت هذه العينة من طبقات التصوير المتساقطة من جدران المقبرة، وبدراسة نمط حيود الأشعة السينية لمادة اللون الأزرق (شكل رقم 9)، وجد أن مادة اللون تتكون من الكوبرورفيت (سليكات النحاس والكالسيوم $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) كارت رقم (12-512) بنسبة 67.4%، والكالسيت (كربونات الكالسيوم CaCO_3) كارت رقم (5-0586) بنسبة 30.2%، كما يتواجد معدن الكوارتز (ثاني أكسيد السيلكون SiO_2) كارت رقم (5-0490) بنسبة 2.4%. ويتضح من خلال نتائج تحليل XRD أن المادة الملونة الزرقاء المستخدمة هي الأزرق المصري (سليكات النحاس والكالسيوم $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$).

ثالثاً: التحليل باستخدام Raman Spectroscopy:

تم تحليل عينات الألوان باستخدام جهاز Raman باستخدام Green laser عند طول موجي 532 nm، وذلك من خلال اسقاط شعاع من الليزر

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

على العينة المراد فحصها، فيعطى شرط يدل على التركيب الكيميائي والمعدنى لهذه النقطة، ويعتبر التحليل باستخدام الرامان من أدق و أفضل أنواع التحاليل، وذلك لأنه:

- تحليل غير متلف للعينة.
- له القدرة على تحليل العينات المواد الصلبة أو السائلة.
- يقوم بفحص العينات المتبلورة والغير متبلورة.

وكانت النتائج كالتالى:

عينة المادة الملونة الحمراء؛ كما هو موضح بالشكل (10)، يتضح من أماكن القمم ومطابقتها مع عينة قياسية أن مادة الملون الأحمر تتكون من الهيماتيت ذو التركيب الكيميائي Fe_2O_3 .

عينة المادة الملونة الصفراء؛ كما هو موضح بالشكل رقم (11)، يتضح من أماكن القمم ومطابقتها مع عينة قياسية أن المادة الملونة الصفراء تتكون من الجوثيت ذو التركيب الكيميائي $(FeO.OH)$.

عينة المادة الملونة الخضراء؛ كما هو موضح بالشكل رقم (12)، يتضح من أماكن القمم ومطابقتها مع عينة قياسية أن المادة الملونة الخضراء تتكون من الملاكيت ذو التركيب الكيميائي $(CuCO_3.Cu(OH)_2)$.

عينة المادة الملونة الزرقاء؛ كما هو موضح بالشكل رقم (13)، يتضح من أماكن القمم ومطابقتها مع عينة قياسية أن المادة الملونة الزرقاء يتكون من الأزرق المصري ذو التركيب الكيميائي $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$.

تحليل الوسيط اللوني باستخدام بالأشعة تحت الحمراء FTIR:-

تفسير أطياف FTIR لعينة قياسية من الغراء الحيواني:

تم استخدام مطيافية (FTIR) Fourier transform infrared لتحديد المجموعات الوظيفية العضوية في مسحوق الغراء الحيواني، وتم الحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء من خلال الفحص بين 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} ، نجد أن النطاق بين 3437.49 cm^{-1} - 3845.36 cm^{-1} نتيجة وجود مجموعة Amide (-NH-CO) والتي يتم تعيينها بـ N-H stretching، النطاق عند 2925.48 cm^{-1} نتيجة C-H stretching bands، والنطاق عند 1644.02 cm^{-1} نتيجة رابطة Amide I C=O، النطاق عند 1515.67 cm^{-1} بسبب C-N stretching و N-H bending (AmideII)، النطاق عند 1464.67 cm^{-1} نتيجة C-H bending (AmideIII)، شكل رقم (14).

تم تحليل ثلاث عينات (المادة الملونة الصفراء، المادة الملونة الخضراء، المادة الملونة الزرقاء) لمعرفة نوع الوسيط اللوني المستخدم في التلوين شكل رقم (15)، وبالنقارنة مع نتائج تحليل العينة القياسية كانت النتائج كالتالي:

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

وجد أن النطاق عند 3412.142 cm^{-1} يشير إلى وجود مجموعة Amide (-NH-CO)، والتي يتم تعيينها بـ N-H stretching، والنطاق عند 2927.836 cm^{-1} يشير إلى وجود مجموعة C-H stretching (مجموعات الميثيلين)، والنطاق عند 1628.247 cm^{-1} يشير إلى مجموعة الكربونيل (Amide I) C=O stretching band، والنطاق عند 1428.097 cm^{-1} يشير إلى C-H bending (Amide III)، مما يشير إلى أن الوسيط اللوني الذي أُستخدم قد يكون الغراء الحيواني.

الخلاصة Conclusion:-

من خلال الدراسة التحليلية السابقة يتضح أن؛ المادة الملونة الحمراء تتكون من الهيماتيت (أكسيد الحديد Fe_2O_3)، والمادة الملونة الصفراء تتكون من الجوثيت (أكسيد الحديدوز FeO(OH))، ويتضح أن المادة الملونة الخضراء تتكون من الملاكيت (كربونات النحاسيك القاعدية $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)، وأن المادة الملونة الزرقاء المستخدمة هي الأزرق المصري (سليكات النحاس والكالسيوم $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)، وطبقة الشيد المستخدمة تتكون من الجبس (كبريتات الكالسيوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، والوسيط اللوني المستخدم الغراء الحيواني، والمقبرة تعاني من التجوية الملحية خاصة تبلور أملاح هيجروسكوبية من نوع الكلوريدات (NaCl)، وكذلك أملاح كربونات الكالسيوم الغير قابلة للذوبان في الماء.

جدول يوضح نتائج التحاليل لمواد الملونة لمقبرة ايري ان كا بتاح.

التحليل العينة	XRD	SEM-EDX	Raman	النتائج
المادة الملونة الحمراء	Fe ₂ O ₃	Cl , Na, O, Ca, C, Al, Fe	.Fe ₂ O ₃	الهيماتيت Fe ₂ O ₃
المادة الملونة الصفراء	FeO(OH)	O, Ca, S, C, Al, Si, Mg, Fe	FeO(OH)	الجوثيت أكسيد الحديدوز FeO(OH)
المادة الملونة الخضراء	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	Na, O, C, Cl, Al, Si, Fe, Ca, Mg, Cu	Cu ₂ CO ₃ (OH)	الملاكييت كربونات النحاسيك القاعدية Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂
المادة الملونة الزرقاء	CaCuSi ₄ O ₁₀	Ca, O, Cu, S, Si, C	CaCuSi ₄ O ₁₀	الكوبرورفيت سليكات النحاس والكالسيوم CaCuSi ₄ O ₁₀

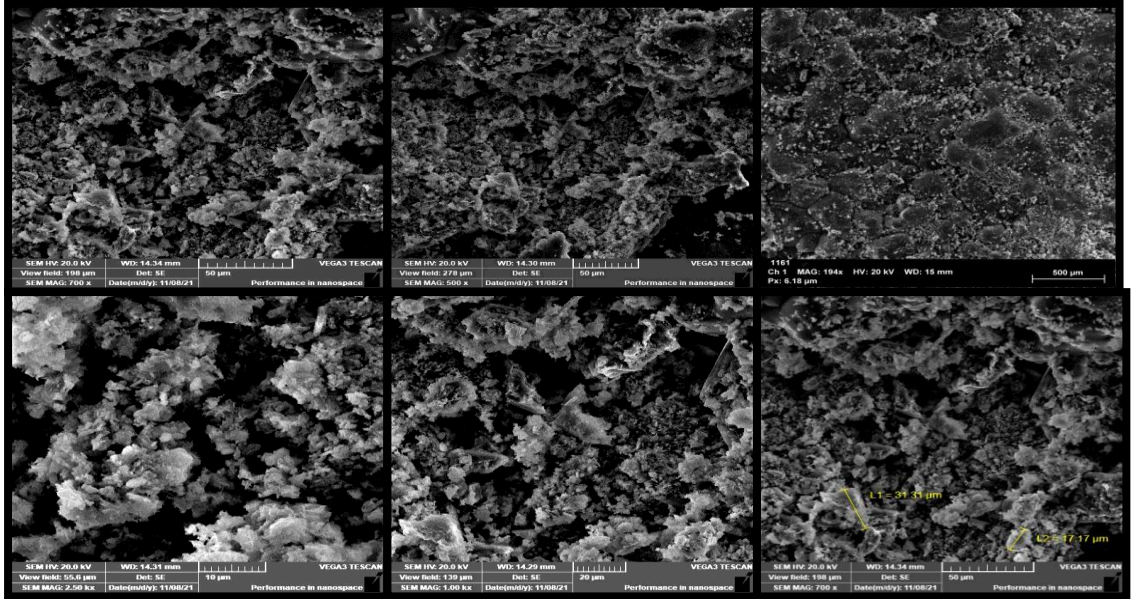
(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد



صورة رقم (1) تمثل رسم تصويري لإيري-ان - كا - بتاح على باب وهمى، ويظهر فى الصورة فقدان فى طبقة الألوان والشيد.

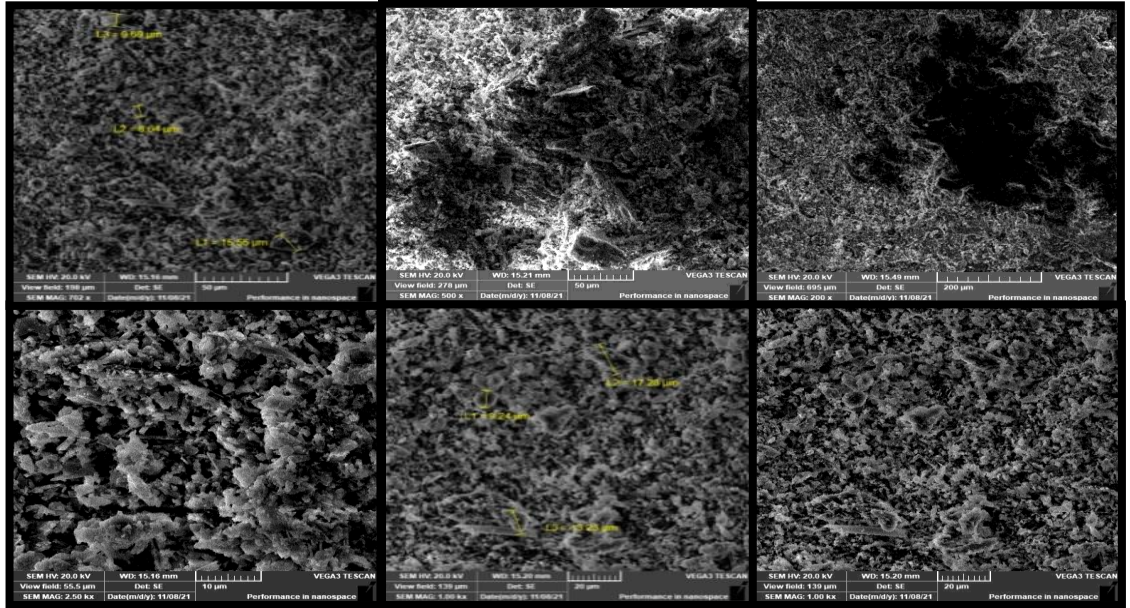


- صورة رقم(2) توضح تبلور الأملاح على طبقة الألوان بمقبرة إيري- ان -
كا - بتاح.

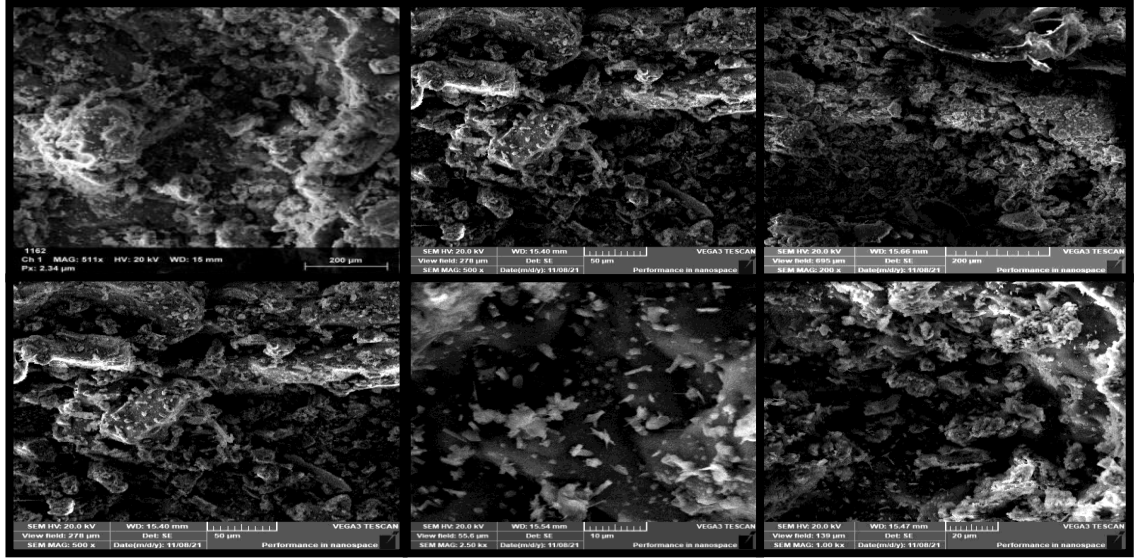


صورة رقم (3) توضح شكل المادة الملونة الحمراء بإستخدام SEM بتكبير من 194x حتى 2.50kx. ويظهر في الصورة أن العينة تعاني من تبلور الأملاح .

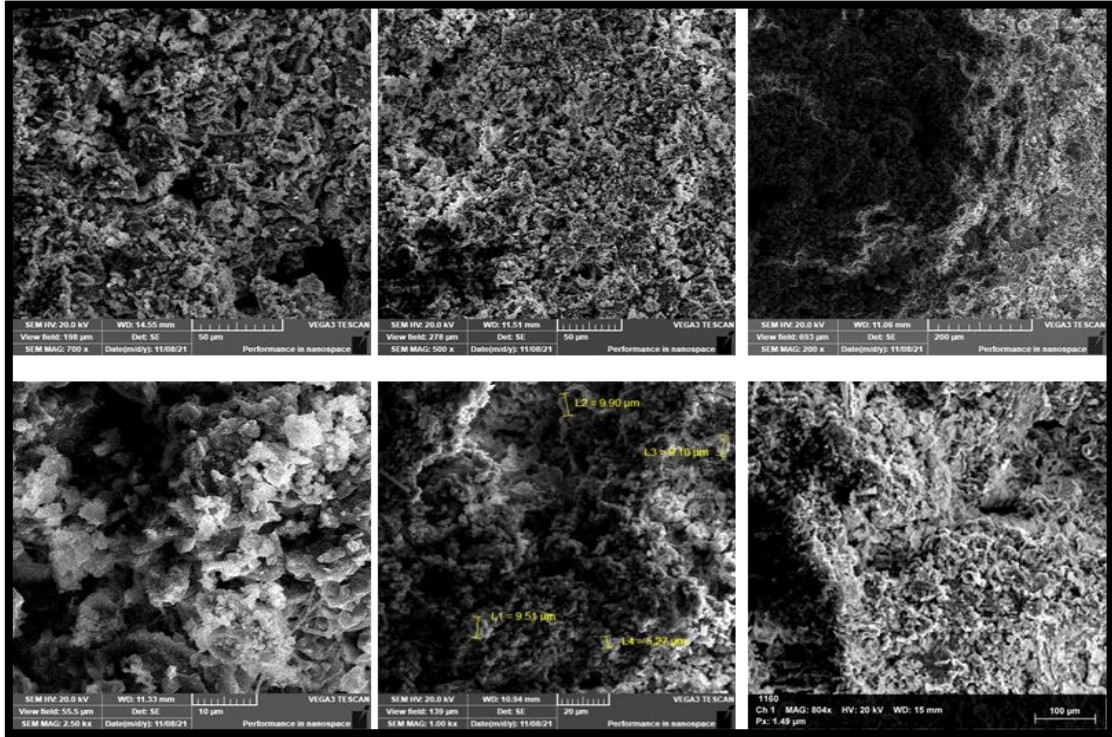
(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد



صورة رقم (4) توضح شكل المادة الملونة الصفراء بإستخدام SEM بتكبير من 200x حتى 2.50kx. ويظهر في الصورة تبلور الأملاح بين حبيبات المادة الملونة.



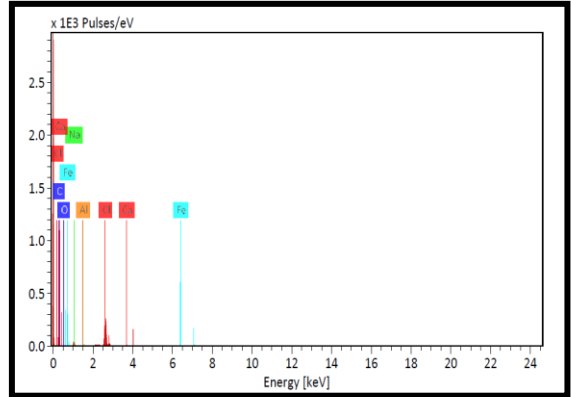
صورة رقم (5) توضح شكل المادة الملونة الخضراء بإستخدام SEM بتكبير من 200x حتى 2.50kx. ويظهر في الصورة تبلور الأملاح على حبيبات المادة الملونة.



صورة رقم (6) توضح شكل مادة اللون الأزرق المصري باستخدام SEM بتكبير من 200x حتى 2.50kx. ويظهر في الصورة حجم حبيبات المادة الملونة.

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Chlorine	17	25403	51.71	69.45	56.57	1.80	3.49
Sodium	11	2740	13.10	17.59	22.10	0.97	7.38
Oxygen	8	230	5.14	6.90	12.46	1.89	36.87
Calcium	20	780	1.90	2.55	1.84	0.12	6.33
Carbon	6	14	1.85	2.48	5.96	2.17	117.45
Aluminium	13	176	0.72	0.96	1.03	0.10	14.05
Iron	26	13	0.04	0.06	0.03	0.01	27.98
Sum		74.46	100.00	100.00			

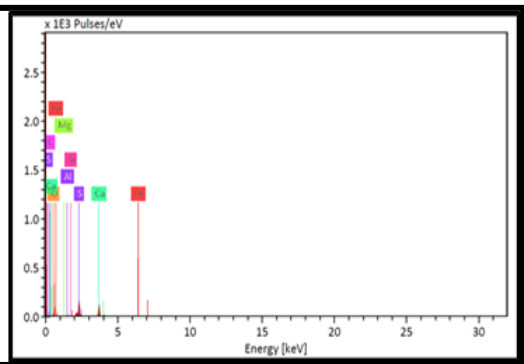


ب

أ

شكل رقم (1) يوضح (أ) نمط العناصر المكونة للمادة الملونة الحمراء (ب)
يوضح نسب هذه العناصر.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	4461	12.41	56.36	72.60	2.01	16.19
Calcium	20	13606	7.38	33.51	17.23	0.25	3.43
Sulfur	16	10783	1.24	5.64	3.62	0.07	5.81
Carbon	6	166	0.72	3.28	5.63	0.32	44.50
Aluminium	13	134	0.11	0.52	0.40	0.04	33.54
Silicon	14	163	0.10	0.45	0.33	0.04	35.64
Magnesium	12	44	0.04	0.20	0.17	0.01	18.73
Iron	26	4	0.01	0.05	0.02	0.01	51.54
Sum		22.01	100.00	100.00			

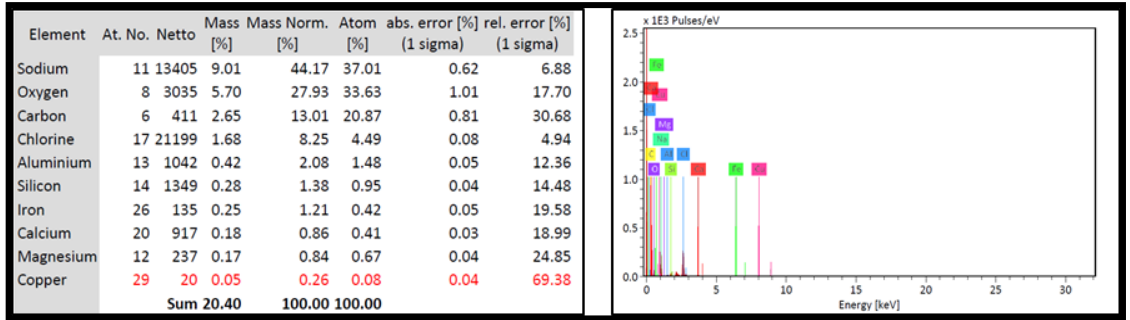


ب

أ

شكل رقم (2) يوضح (أ) نمط العناصر المكونة لمادة الملون الأصفر (ب)
يوضح نسب هذه العناصر.

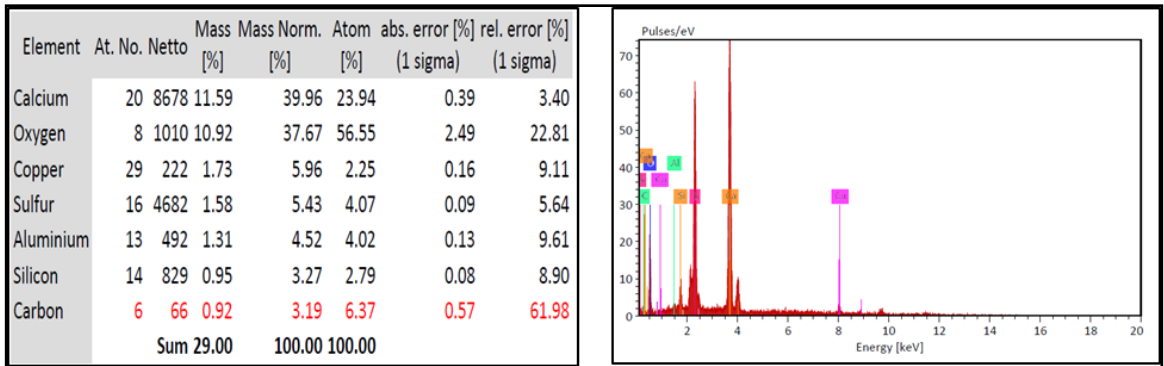
(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد



ب

أ

شكل رقم (3) يوضح (أ) نمط العناصر المكونة للمادة الملونة الخضراء (ب)
يوضح نسب هذه العناصر .

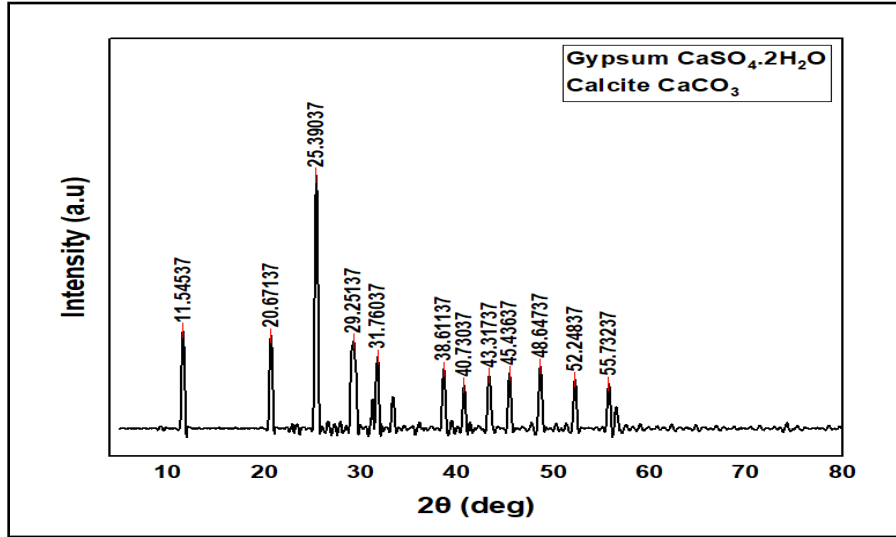


ب

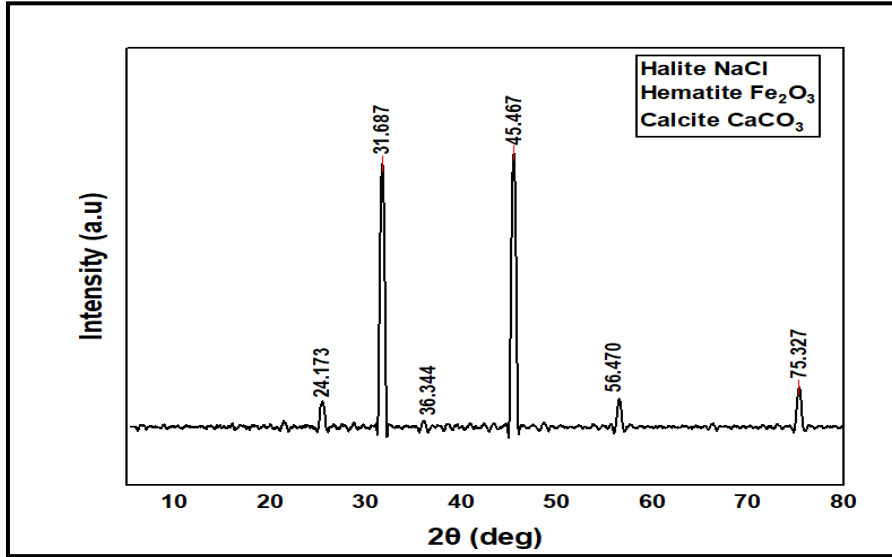
أ

شكل رقم (4) يوضح (أ) نمط العناصر المكونة لمادة اللون الأزرق (ب) يوضح
نسب هذه العناصر .

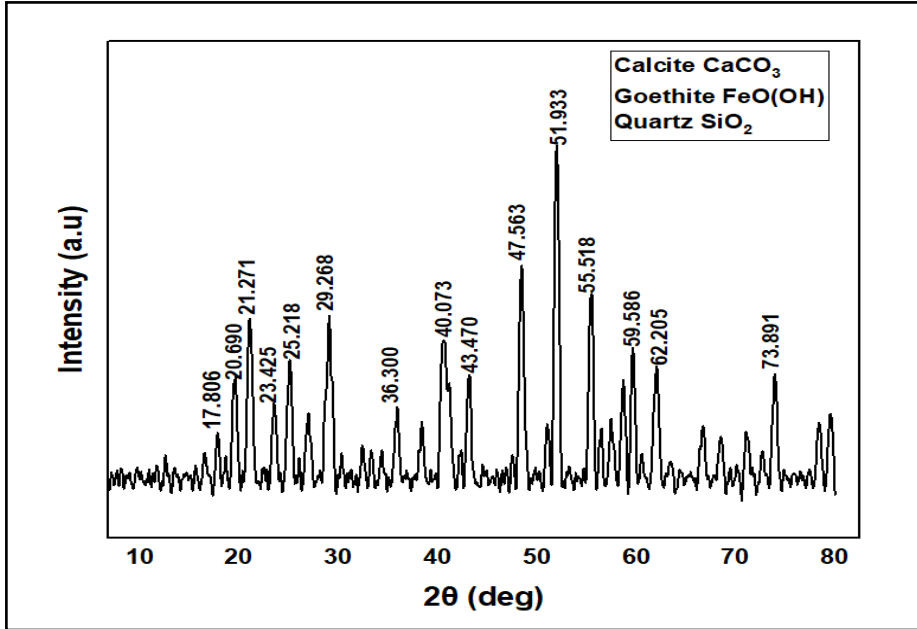
(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد



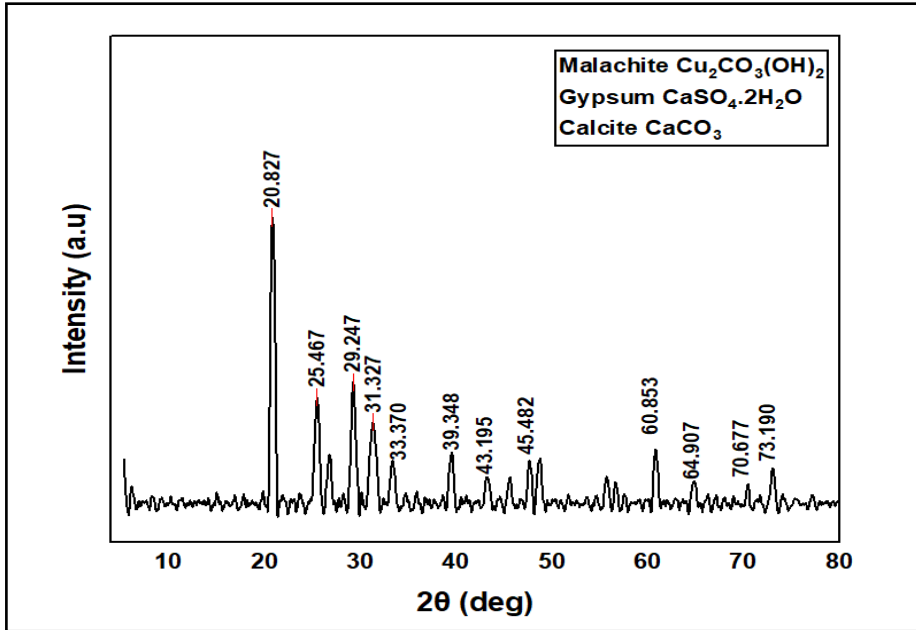
شكل رقم (5) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة الشيد من مقبرة ايري ان كا بتاح بمنطقة سقارة.



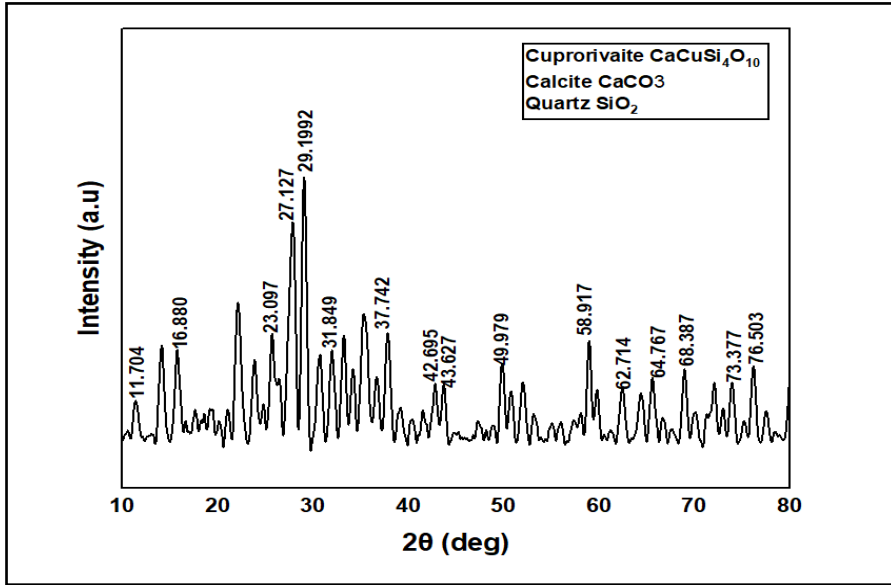
شكل رقم (6) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة المادة الملونة الحمراء من مقبرة ايري ان كا بتاح بمنطقة سقارة.



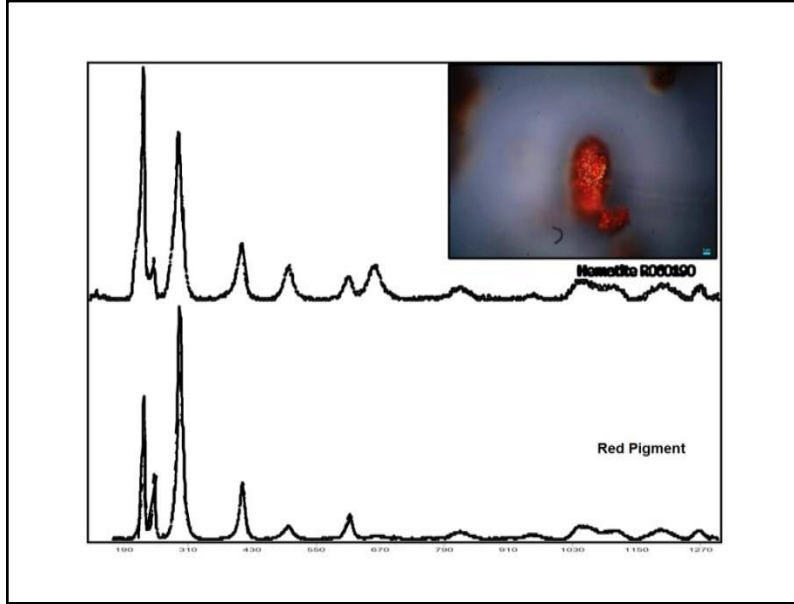
شكل رقم (7) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة المادة الملونة الصفراء من مقبرة إيري ان كا بتاح بمنطقة سقارة.



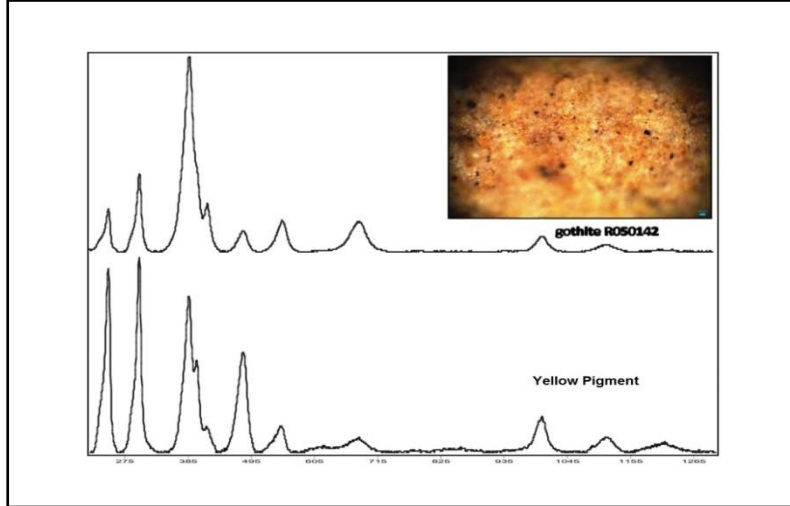
شكل رقم (8) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة المادة الملونة الخضراء من مقبرة ايري ان كا بتاح بمنطقة سقارة.



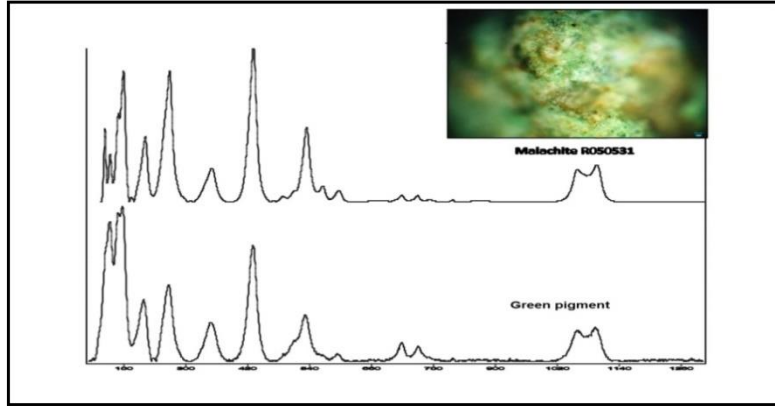
شكل رقم (9) يوضح نمط حيود الأشعة السينية لعينة المادة الملونة الزرقاء من مقبرة ايري ان كا بتاح بمنطقة سقارة.



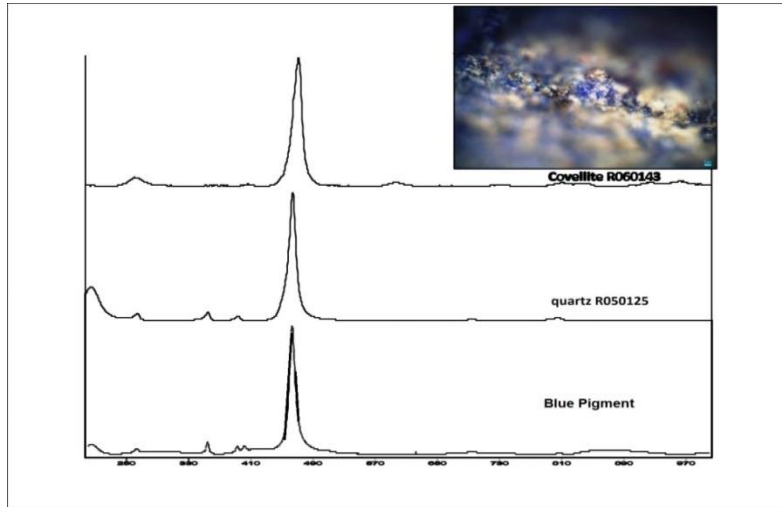
شكل رقم (10) يوضح Raman spectra لعينة المادة الملونة الحمراء ومقارنتها مع أطيف قياسية لملون أحمر الهيماتيت.



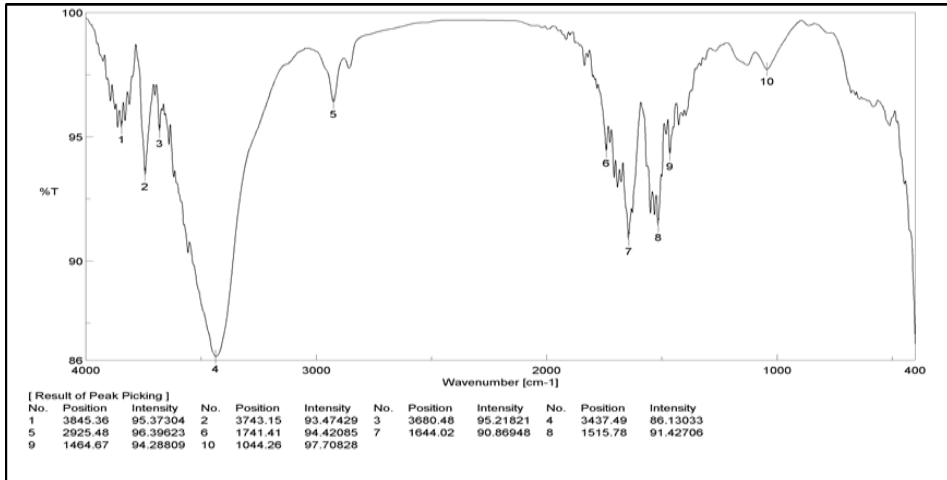
شكل رقم(11) يوضح Raman spectra لعينة المادة الملونة الصفراء ومقارنتها مع أطيف قياسية لملون أصفر الجوثيت.



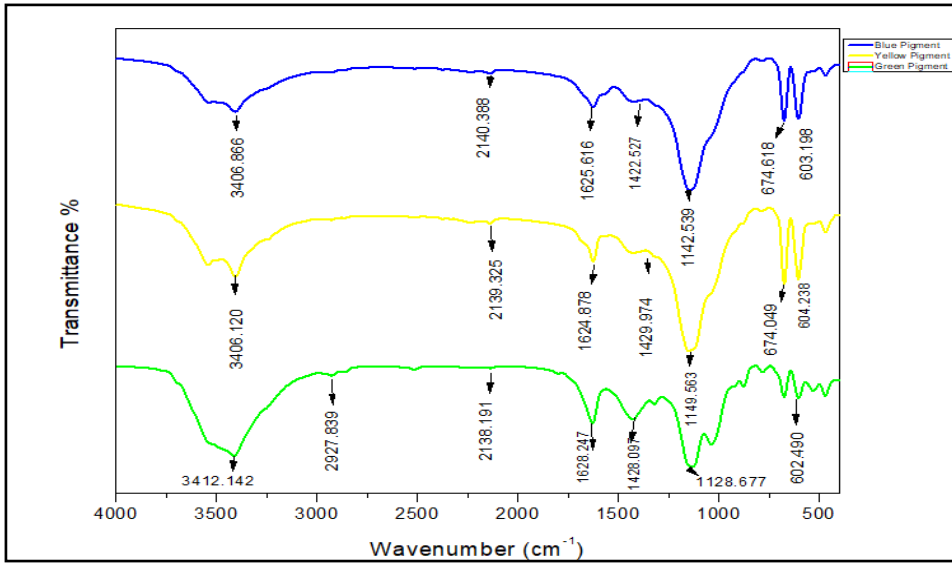
شكل رقم(12) يوضح Raman spectra لعينة المادة الملونة الخضراء ومقارنتها مع أطيف قياسية لملون أخضر الملاكيت.



شكل رقم(13) يوضح Raman spectra لعينة المادة الملونة الزرقاء ومقارنتها مع أطيف قياسية لملون الأزرق المصري.



شكل رقم (14) يوضح FTIR Spectra لعينة قياسية من الغراء الحيوانى.



شكل رقم (15) يوضح FTIR Spectra لمجموعة من الألوان الموجودة بالمقبرة للتعرف على الوسيط اللوني.

المراجع:-

المراجع العربية:

1. الفريد لوكاس: المواد والصناعات عند قدماء المصريين، ترجمة: زكى إسكندر؛ محمد زكرياغنيم، مكتبة مدبولي، الطبعة الأولى، عام 1991.
2. منى فؤادعلى : ترميم الصور الجدارية، مكتبة زهراء الشرق، الطبعة الأولى، 2003.
3. هدى عبدالحميد إسماعيل: دراسة علمية لعلاج وصيانة الصور الجدارية داخل المتاحف تطبيقا على بعض اللوحات الجدارية بالمتحف المصرى، رسالة دكتوراه، قسم الترميم ، كلية الآثار، جامعة القاهرة، 2004 .

المراجع الأجنبية:

1. Papliaka. Z. E., Philippidis.A., Siozos.P., Vakondiou. M., Melessanaki. K., Anglos. D.; A multi-technique approach, based on mobile/portable laser instruments, for the in situ pigment characterization of stone sculptures on the island of Crete dating from Venetian and Ottoman period, Heritage Science, Vol.4(1),2016.
2. Mahmoud, H. M.; Characterization of Pigments, The Encyclopedia of Archaeological Sciences, 2018.
3. Moropoulou, A., Zendri, E., Ortiz, P., Delegou, E. T., Ntoutsis, I., Balliana, E., Ortiz, R; Scanning microscopy techniques as an assessment tool of materials and interventions for the protection of built cultural heritage.

Scanning, 2019.

<https://www.hindawi.com/journals/scanning/2019/5376214/>

4. Abdel Aal. Sh.; Investigation and Identification of Mural paintings' materials and techniques in AIN EL- LEBEKHA, Egypt-Part ONE, Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies, Vol.9(2), 2019.
5. Janssens, K., Van der Snickt, G., Vanmeert, F., Legrand, S., Nuyts, G., Alfeld, M., De Wael, K. (2017). Non-invasive and non-destructive examination of artistic pigments, paints, and paintings by means of X-ray methods. Analytical Chemistry for Cultural Heritage,. In: Mazzeo R. (eds) Analytical Chemistry for Cultural Heritage. Topics in Current Chemistry Collections. Springer, Cham.
6. Casadio. F., Daher C., Bellot-Gurlet. L. ; Raman Spectroscopy of cultural heritage Materials: Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities, and Data Processing. In: Mazzeo R. (eds) Analytical Chemistry for Cultural Heritage, Topics in Current Chemistry Collections, Springer, Cham, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52804-5_5
7. Prati. S., Joseph. E., Sciutto. G., Mazzeo, R. ; New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. Accounts of Chemical Research, Vol.43(6), 2010.
8. Sarmiento.A., Pérez-Alonso. M., Olivares. M., Castro, K., Martínez-Arkarazo, I., Fernández, L. A., Madariaga, J. M. ; Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis, Analytical and bioanalytical chemistry, Vol.399(10), 2011.

(استخدام التقنيات الطيفية في فحص ودراسة مكونات بعض المواد الملونة.....) مها أحمد

9. Moussa.A, Junge.F: Two Tombs of Craftsmen, Berlin & Mainz, 1st edition, 1975.
10. Jaksch, H., Seipel, W., Weiner, K.L. et al. ; Egyptian blue — Cuprorivaite a window to ancient Egyptian technology, Naturwissenschaften, vol.70,1983.
<https://doi.org/10.1007/BF00376668>
11. Berke, H. ; The invention of blue and purple pigments in ancient times, Chemical Society Reviews, Vol.36(1), 2007.
12. Lau, D., Kappen, P., Strohschnieder, M., Brack, N., Pigram, P. J.; Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.63(11), 2008.