Knowledge of Conservation and Restoration
www.journal.richt.ir
Original Article

Fading and Silver Mirroring in a Dry Plate Glass Negative

Hossein Beygi*[1], Mohsen Mohammadi Achachluei [2]

1. MA Student, Department of Conservation and Restoration, Faculty of Conservation and Restoration of Historical Objects, Art University of Esfahan, Esfahan, Iran
2. Assistant Professor, Department of Conservation and Restoration, Faculty of Conservation and Restoration of Historical Objects, Art University of Esfahan, Esfahan, Iran

Vol. 2, No. 1, Spring 2019
Received: 2018/10/17
Accepted: 2019/01/18
DOI:

Abstract

Dry plate glass negatives are important part of the cultural, historical and visual heritage in history of Iran. Structural changes due to factors affected them over time, can cause deterioration in the image. Identifying deteriorations in dry plate glass negatives can help to provide better solutions in preserving them. The investigation of sample by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and x-ray microprobe analyzer (XPMA) indicated that the technique of sample is gelatin and silver halide on glass, and the chemical damages are fading and silver mirroring. Improper washing after fixing and residual of hypo on the surface of image is the main cause of fading. The formation of the silver mirroring is due to the oxidation of silver ions in the emulsion layer and migrate to the surface of the negative.

Keywords: Glass negatives, Gelatin, Fading, Silver mirroring

Copyright © 2019,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited

Corresponding Author: Hossein Beygi, MA Student, Department of Conservation and Restoration, Faculty of Conservation and Restoration of Historical Objects, Art University of Esfahan, Esfahan, Iran, Email: hosseinbeygi69@gmail.com

فصلنامهٔ تخصصی دانش حفاظت و مرمت
سال دوم، شمارهٔ یک، بهار ۱۳۹۸
مقاله پژوهشی
www.journal.richt.ir

رنگ‌پریدگی و آیینه‌ای‌شدن در یک نمونه نگاتیو شیشه‌ای ژلاتینی

حسین بیگی[1*] ، محسن محمدی‌آچاچلویی[2]

۱. دانشجوی کارشناس‌ارشد، مرمت اشیای فرهنگی-تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
۲. عضو هیئت‌علمی و مدیر گروه مرمت اشیای فرهنگی-تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۲۸

چکیده

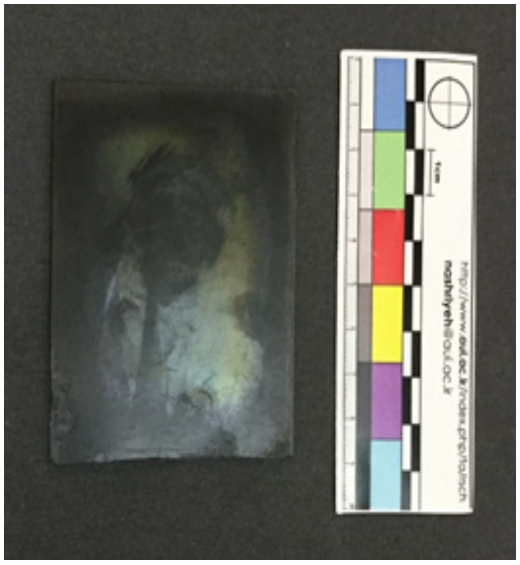
محصولات نگاتیو پایهٔ شیشه‌ای بخش مهمی از میراث فرهنگی، تاریخی و اسناد تصویری تاریخ ایران را تشکیل می‌دهند. تغییرات ساختاری در نگاتیوها، با توجه به عوامل مؤثر بر آنها و در طول زمان به تخریب تصویر منجر می‌شود. شناسایی آسیب‌های این‌گونه آثار کمک شایانی به یافتن راهکارهای حفاظتی و مرمتی برای نگاتیوهای پایه شیشه‌ای می‌کند. نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروپروب اشعهٔ ایکس (XPMA) در یک نمونهٔ مطالعاتی، نشان داد تکنیک ساخت نمونهٔ ژلاتین و هالید نقره روی پایهٔ شیشه است و آسیب‌های شیمیایی موجود شامل رنگ‌پریدگی و پدیدهٔ آیینه‌ای‌شدن است. شستشوی نامناسب پس از حمام ثبوت و باقی ماندن آن روی سطح اثر، عامل اصلی رنگ‌پریدگی و محوشدن تصویر است. آیینه‌ای‌شدن ناشی از اکسیدشدن یون‌های نقرهٔ موجود در لایهٔ امولسیون به‌وسیلهٔ آلودگی‌های محیط و انتقال آنها به سطح نگاتیو است.

واژه‌های کلیدی: نگاتیو پایهٔ شیشه، ژلاتین، آیینه‌ای‌شدن، رنگ‌پریدگی

نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناس‌ارشد، مرمت اشیای فرهنگی-تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
پست الکترونیک: hosseinbeygi69@gmail.com

مقدمه

با وجود قدمت کمی که نگاتیوها نسبت به دیگر آثار تاریخی دارند، امروزه اسناد فرهنگی-تاریخی مهمی میان جوامع پیشرفته به شمار می‌روند. در تاریخ عکاسی ایران محصولات نگاتیو پایهٔ شیشه‌ای ژلاتینه حجم عمده‌ای از نگاتیوها را شامل می‌شود. برای مثال آلبوم‌خانهٔ کاخ گلستان ۹ هزار محصول عکاسی پایهٔ شیشه‌ای دارد. مطالعه و شناسایی آسیب‌های این‌گونه آثار کمک بسیار زیادی به یافتن راهکارهای حفاظتی پیشگیرانه و مرمتی آنها می‌کند. در این پژوهش مطالعات ساختاری و بررسی آسیب‌های یک نمونه نگاتیو پایهٔ شیشه‌ای ژلاتینی متعلق به دورهٔ پهلوی اول انجام شد. نمونهٔ مدنظر متعلق به آلبوم خانوادگی یک مجموعهٔ شخصی است. تصویر نمونهٔ مطالعه‌شده پرترهٔ یک مرد را نشان می‌دهد. در سطح نمونه خراش و ریختگی امولسیون در قسمت چپ پایین نمونه مشاهده می‌شود. همچنین نواحی زرد مایل به قهوه‌ای در بالا و سمت چپ سطح نمونه دیده می‌شود که تخریب بصری به وجود آورده است (تصویر ۱ و جدول ۱).



تصویر ۱. تصویر نمونهٔ مطالعه‌شده

جدول ۱. مشخصات نمونهٔ مطالعه‌شده

طول	عرض	ضخامت	مالکیت	جنس
۸ cm (منتظم)	۶ cm (منتظم)	۲ mm	شخصی	شیشه

پیشینهٔ تحقیق

مطالعات متفاوتی در زمینهٔ فن‌شناسی و آسیب‌شناسی این نوع نگاتیوها صورت گرفته است. نگاتیوهای شیشه‌ای ژلاتینه از یک پایهٔ شیشه‌ای و لایهٔ امولسیون تشکیل شده‌اند. لایهٔ امولسیون حاوی ژلاتین و هالید نقره است (Lavedrine, 2009: 244- 247; James, 2015: 302).

پس از نوردهی نگاتیو در دوربین عکاسی مراحل ظهور و ثبوت برای چاپ نگاتیو انجام می‌گیرد. شست‌وشوی نامناسب بعد از استفاده از داروی ثبوت (تیوسولفات سدیم) و باقی ماندن بقایای آن روی تصویر، موجب رنگ‌پریدگی[1] و سفیدشدن تصویر می‌شود (Clark, et al, 2003: 15- 16; Lavedrine, 2009: 248- 249). نور نیز یکی از عواملی است که باعث رنگ‌پریدگی و سفیدشدن تصویر در طولانی‌مدت می‌شود (Lavedrine, 2003: 36).

یکی از آسیب‌های مهم در نگاتیوهای شیشه‌ای ژلاتینه پدیدهٔ آیینه‌شدن[2] است. آیینه‌شدن ناشی از حرکت یون‌های نقرهٔ موجود در امولسیون به سطح تصویر است که بیشتر در نگاتیوهای شیشه‌ای رایج است. این پدیده موجب می‌شود تصویر در بعضی نواحی به شکل قهوه‌ای، زرد و آبی (نسبتاً براق) دیده شود (Hendriks, 1991: 75-74; Di Pietro, 2002: 4).

مواد و روش‌ها

نسخهٔ پزیتیو نمونه برای مشاهدهٔ تغییرات بصری سطح نمونه و مشخص‌شدن نقاط آنالیزشده، تهیه شد. به همین جهت ابتدا با استفاده از نور عبوری از نگاتیو مطالعه‌شده عکس‌برداری انجام گرفت، سپس با استفاده از نرم‌افزار فتوشاپ [3] نسخهٔ CS6 پزیتیو به دست آمد.

تصویر ۲. تصویر نمونهٔ مورد مطالعه با استفاده از نور عبوری

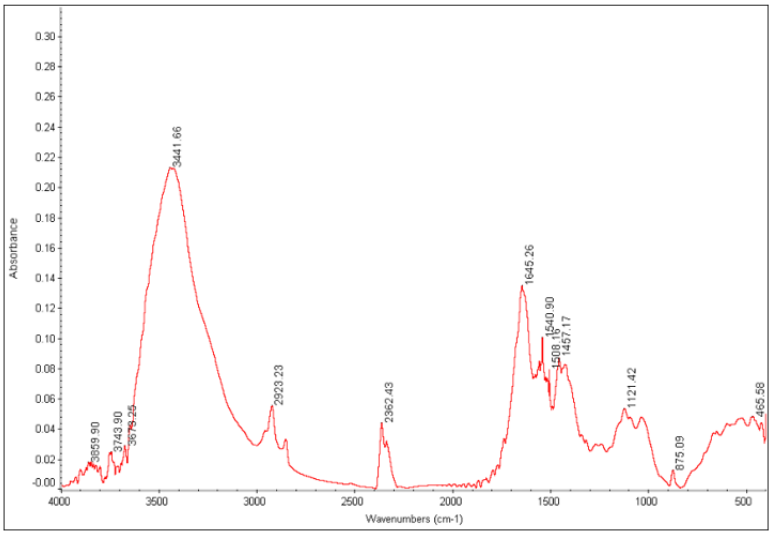
تصویر ۳. تصویر پزیتیو نمونهٔ مطالعه‌شده

از دستگاه nicolet nexus ۴۷۰ مجهز به نرم‌افزار OMNIC، ساخت شرکت Nicolet Thermo برای طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه[۴] (FTIR) برای شناسایی امولسیون در محدودهٔ ۴۰۰ cm^{-1} تا ۴۰۰۰ cm^{-1} استفاده شد. طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری ۴ cm^{-1} است. در این آزمایش از سمت چپ در قسمت پایین نمونهٔ مطالعه‌شده که دچار ریختگی شده بود، مقدار بسیار کمی از امولسیون تراشیده شد. آماده‌سازی نمونه به روش تهیهٔ قرص از نمونهٔ مخلوط با KBr تحت پرس به مدت ۱۰ دقیقه انجام گرفت.

از آنالیز غیرتخریبی میکروپروب اشعهٔ ایکس[۵] (XPMA) دستگاه هوریبا مدل XGT-7200 برای شناسایی کمی و کیفی عناصر نقاط مختلف نمونهٔ مطالعه‌شده استفاده شد. در این روش جداسازی و آماده‌سازی نمونه لازم نیست. نمونه داخل محفظهٔ دستگاه قرار گرفت و پنج نقطهٔ مختلف از سطح آن آنالیز شد.

یافته‌ها و بحث

طیف FTIR به‌دست‌آمده از نمونه در تصویر ۳ نشان داده شده است. نوار جذبی آمید نوع اول و دوم در ۱۶۴۵ cm^{-1} - ۱۵۶۰ cm^{-1} به ژلاتین مربوط است. این نوارهای جذبی در طیف شاخص ژلاتین ذکر شده است (Paris, et al, 2005: 532- 538). باند موجود در ناحیه‌های ۲۸۵۴ cm^{-1} و همچنین ۲۹۳۴ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش گروه‌های C-H در پروتئین نسبت داد (Ponez, et al, 2012: 245). نوار جذبی در ناحیهٔ ۱۲۵۸ cm^{-1} تا ۱۴۵۹ cm^{-1} به کشش ضعیف بین گروه C-N و گروه N-H در آمید نوع دوم مربوط است (Yin, et al, 2005: 4651). یک پیک پهن موجود در ناحیهٔ ۳۴۴۳ cm^{-1} را می‌توان به کشش‌ها گروه‌های N-H در آمید نوع A در ژلاتین نسبت داد (Al-Saidi, et al, 2012: 1170).



تصویر ۴. طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریهٔ لایهٔ امولسیون در نمونهٔ مطالعه‌شده

همچنین جذب‌های $۵۶۸\ cm^{-1}$ و $۶۰۴\ cm^{-1}$ به هیدروکربن‌های حاوی هالوژن مربوط است (Silverstein, et al, 2005: 107) که می‌تواند به ترکیبات هالوژن در ژلاتین مربوط باشد. امکان دارد به دلیل برهم‌کنش‌های گروه‌ها در کنار هم در ترکیبات تا حد ناچیزی محدودهٔ باندها جابه‌جا شود. با توجه به توضیحات ذکرشده تکنیک ساخت نمونهٔ مطالعه‌شده ژلاتین و هالید نقره روی نگهدارندهٔ شیشه است.

در بررسی آسیب‌های شیمیایی نمونه، رنگ‌پریدگی و سفیدشدن تصویر مشاهده شد. با توجه به تصویر ۶ تصویر رنگ‌پریده و سفید شده است که در قسمت‌های مشخص‌شده شدت آن بیشتر است. رنگ‌پریدگی در نگاتیوها به این معنی است که قدرت پوشانندگی یون‌های نقره در تصویر کم می‌شود، درنتیجه تنالیتهٔ قسمت‌هایی از تصویر پایین می‌آید و به اصطلاح رنگ‌پریده می‌شود. علت این امر شست‌وشوی ناقص بعد از حمام ثبوت است. بقایای مادهٔ ثبوت ($Na_2S_2O_3$) در این مرحله به‌خوبی زدوده نمی‌شود و باقی‌ماندهٔ آن در واکنش با نقره تصویر، رنگ زرد قهوه‌ای سولفید نقره را به وجود می‌آورد. به مرور زمان سولفید نقره اکسید شده و به سولفات نقره تبدیل می‌شود که سفیدرنگ است و باعث محو شدن تصویر می‌شود (Feldman, 1981: 3- 5; Lavedrine, 2003: 217-218; Lavedrine, 2009: 248- 249).

وجود سولفات حاصل از آنالیز اکسیدی عناصر در نقاط مشخص‌شده (شکل ۵)، نشان‌دهندهٔ بروز این آسیب است (جدول۲ و جدول ۴).

تصویر ۵. نقاط انتخابی برای آنالیز XPMA

تصویر ۶. رنگ پریدگی در نمونهٔ مورد مطالعه

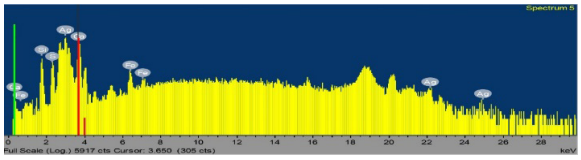
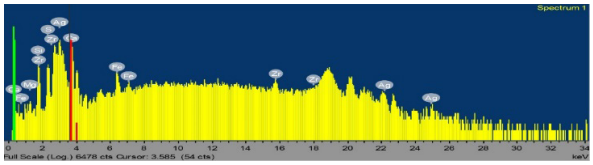
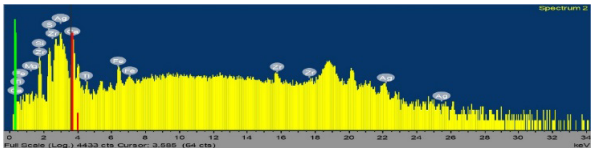
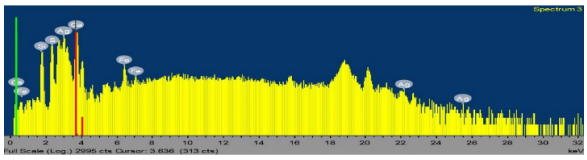
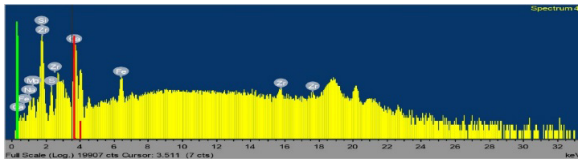
جدول ۲. آنالیز اکسیدی عناصر نقاط مختلف در سطح نمونهٔ مورد مطالعه

ناحیه / عنصر	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	SO_3	Ag_2O	ZrO_2	MgO	Na_2O
نقطهٔ ۱	٪۲۴/۵۲	٪۵۵/۶۸	٪۲/۶۷	٪۱۲/۶۶	٪۸/۱۲	٪۰/۷۶	٪ ۴/۸۲	-----
نقطهٔ ۲	٪۳۳/۳۶	٪۴۵/۰۹	٪۲/۴۱	٪۱۲/۲۴	٪۶/۹	------	------	-----
نقطهٔ ۳	٪۲۳/۵۵	٪۳۷/۵۵	٪۲/۱۲	٪۲۱/۰۹	٪۶/۱۳	٪۰/۶۸	٪۷/۷۱	-----
نقطهٔ ۴	٪۳۰/۴۳	٪۴۳/۰۶	٪۱/۷۷	٪۲۱/۸۶	٪۲/۸۸	-------	-------	-----
نقطهٔ ۵	٪۷۵/۵۵	٪۱۳/۱۹	٪۰/۲۹	٪۰/۸۲	------	٪۰/۰۴	٪۲/۵۸	٪۷/۵۱

جدول ۳. آنالیز عنصری نقاط مختلف سطح نمونهٔ مطالعه‌شده

عنصر / ناحیه	نقطهٔ ۱	نقطهٔ ۲	نقطهٔ ۳	نقطهٔ ۴	نقطهٔ ۵
Si	٪۱۴/۷۴	٪۲۰/۴۷	٪۱۴/۹۴	٪۱۹/۷۵	٪۶۳/۳۴
Ca	٪۵۵/۶۸	٪۵۶/۲۷	٪۴۸/۸۷	٪۵۸/۰۴	٪۲۴/۹۷
Fe	٪۳/۳۹	٪۳/۲۴	٪۲/۹۹	٪۲/۶۸	٪۰/۶۵
S	٪۶/۸۷	٪۶/۸۴	٪۱۲/۲۸	٪۱۳/۳۶	٪۰/۸۱
Ag	٪۱۴/۶۵	٪۱۳/۱۹	٪۱۲/۴۵	٪۶/۱۷	-----
Zr	٪۱/۰۵	-----	٪۱/۰۴	-----	٪۰/۱۱
Mg	٪۳/۶۴	-----	٪۶/۰۴	-----	٪۲/۴۱
Na	-----	-----	-----	-----	٪۷/۷

جدول ۴. طیف‌های حاصل ازآنالیز XPMA نقاط مدنظر

ناحیه	پیک XPMA
نقطهٔ ۱	
نقطهٔ ۲	
نقطهٔ ۳	
نقطهٔ ۴	
نقطهٔ ۵	

تصویر ۷. پدیدهٔ آیینه‌ای‌شدن در نمونهٔ مطالعه‌شده

پدیدهٔ آیینه‌ای‌شدن در سطح نمونه اتفاق افتاده است (تصویر ۷). آیینه‌ای‌شدن در گذر زمان موجب مخدوش‌شدن لایهٔ تصویر و از بین بردن آن می‌شود.

شکل‌گیری الگوهای مختلف پدیدهٔ آیینه‌ای‌شدن در نگاتیوهای شیشه‌ای ژلاتینه، به شرایط نگهداری آنها بستگی دارد. معمولاً این پدیده در نقاط تیرهٔ تصویر شکل می‌گیرد (تجمع یون‌های نقره در این نقاط بیشتر است). در رطوبت نسبی بالا شدت آیینه‌ای‌شدن افزایش می‌یابد. فرایند شکل‌گیری این پدیده در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحلهٔ اول، آلودگی‌های محیط و رطوبت به اکسیدشدن یون‌های نقرهٔ موجود در امولسیون و انتقال آنها به سطح نگاتیو منجر می‌شود. در مرحلهٔ دوم یون‌های نقره با گاز سولفور در محیط واکنش می‌دهد و موجب تشکیل سولفید نقره در سطح نگاتیو می‌شود (Luzeckyj, et al, 1999: 10; Di Pietro, 2004: 135; Lavedrine, 2003: 32-31). از نتایج آنالیز عنصری برای مطالعهٔ این پدیده استفاده شد (جدول ۳ و ۴). کلسیم، سدیم، منیزیم و زیرکونیم در نقاط مدنظر مربوط به ساختار شیشه است و به لایهٔ امولسیون ارتباطی ندارد. گوگرد ناشی از آلودگی‌های محیطی یا باقی‌ماندن داروی ثبوت روی نمونه است. نقاط ۱ و ۲ مربوط به قسمتی از نمونه است که پدیدهٔ آیینه‌ای‌شدن در آن اتفاق افتاده است. بیشتر بودن درصد نقره در این دو نقطه نسبت به دیگر نقاط آنالیزشده نشان‌دهندهٔ وجود پدیدهٔ آیینه‌ای‌شدن است.

نتیجه‌گیری

رنگ‌پریدگی و آیینه‌ای‌شدن از مهم‌ترین آسیب‌های شیمیایی موجود در نگاتیوهای شیشه‌ای ژلاتینه است که به مخدوش شدن تصویر منجر می‌شود. نمونهٔ موردمطالعه در این پژوهش دارای این دو آسیب است. شست‌وشوی نامناسب داروی ثبوت و باقی‌ماندن آن روی لایهٔ تصویر، مهم‌ترین عامل در بروز رنگ‌پریدگی است.آیینه‌ای شدن به‌دلیل اکسید شدن نقرهٔ موجود در امولسیون و انتقال یون‌های نقره به سطح تصویر اتفاق می‌افتد. در نواحی‌ای که این پدیده رخ داده، درصد عنصر نقره بیشتر از سایر نقاط سطح نگاتیو است. شرایط نگهداری نامناسب در بروز این پدیده تأثیر بسیاری دارد. با توجه به شناسایی این آسیب‌ها، اقدامات حفاظتی پیشگیرانه در نگاتیوهای شیشه‌ای ژلاتینی مانند کنترل آلاینده‌ها (مخصوصاً گاز سولفور) می‌تواند نقش به‌سزایی در سالم‌ماندن این‌گونه آثار داشته باشد.

سپاسگزاری

از تمامی عزیزانی که ما را در انجام این پژوهش یاری فرمودند، تشکر و قدردانی میکنیم.

تضاد منافع

سهم تمامی نویسندگان در این مطالعه یکسان است و هیچ‌گونه تضاد منافعی وجود ندارد.

پی‌نوشت‌ها

1. Fading
2. Silver mirroring
3. Photoshop
4. Fourier transform infrared spectroscopy
5. X-ray probe micro analyzer

فهرست منابع

Al-Saidi, G. S., Al-Alawi, A., Rahman, M. S., & Guizani, N. (2012). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of extracted gelatin from shaari (Lithrinus microdon) skin: effects of extraction conditions. 19(3), 1167 - 1173.

Clark, S., & Frey, F. (2003). *Care of photographs*. Amsterdam: European Comission on Preservation and Access.

Di Pietro, G. (2002). Silver mirroring on silver gelatin glass negatives (Doctoral dissertation, University_of_Basel).

Di Pietro, G. (2004). A local microscopic model for the formation of silver mirroring on black and white photographs. *In Proceedings of the International Conference on Metals Conservation* (pp. 126 - 136).

Feldman, L. H. (1981). Discoloration of black-and-white photographic prints. *Journal of applied photographic engineering*, 7(1), 1 - 9.

Hendriks, K. B. (1991). "On the mechanism of image silver degradation". *Sauvegarde et conservation des photographies, dessins, imprimés et manuscrits. Actes des journées internationales d'études de l'ARSAG, Paris 30 sept.-4 oct. 1991*. (pp. 73 - 77).

James, C. (2015). *The Book of Alternative Photographic Processes*. Boston: Cengage Learning.

Kanmani, P., & Rhim, J. W. (2014). Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films. *Food chemistry*, 148, 162 - 169.

Lavédrine, B., Gandolfo, J. P., Frizot, M., & Monod, S. (2009). *Photographs of the past: process and preservation*. Getty Publications.

Lavédrine, B., Lavidrine, B., Lavédrine, J., Gandolfo, J. P., & Monod, S. (2003). *A guide to the preventive conservation of photograph collections*. Getty Publications.

Luzeckyj, T., & Brückle, I. (1999). Immediate and long-term effects of the treatment of silver mirroring on the surface of photographs. *Topics in photographic preservation*, 8, 31 - 43.

Paris, C., Lecomte, S., & Coupry, C. (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: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(1- 3), 532538-.

Ponez, L., Sentanin, F. C., Majid, S. R., Arof, A. K., & Pawlicka, A. (2012). Ion-conducting membranes based on gelatin and containing LiI/I2 for electrochromic devices. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 554(1), 239-251.

Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds*. Hoboken: John wiley & sons.

Stulik, D., & Kaplan, A. (2013). *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Getty Conservation Institute.

Yin, Y., Li, Z., Sun, Y., & Yao, K. (2005). A preliminary study on chitosan/gelatin polyelectrolyte complex formation. *Journal of materials science*, 40(17), 4649 - 4652.