

الكيمياء وتنظيف المواد الأثرية

Chemistry and the Archaeological Materials Cleaning

١، ٤ طبيعة عملية التنظيف

Nature of Cleaning Process

إنّ أهم اهداف عملية الترميم والصيانة تتمثل في زيادة الثبات الكيميائي للقطعة الأثرية المعالجة أو لإطالة عمر القطعة الأثرية، وتعدّ عملية التنظيف جزءاً مهماً من عملية التثبيت وإطالة عمر الاثر؛ لأن الأوساخ على القطعة الأثرية قد تكون بؤرة محفزة للتلف (كما في حالة أملاح الكلوريد على الأثار البرونزية أو العفن على المواد العضوية كالورق والنسيج والأخشاب). وفي أحيان أخرى يكون التنظيف عملية تمهيدية ضرورية للمعالجة اللاحقة كما في حالة تنظيف بعض الأسطح قبل طلاؤها أو لصقها (نيوي وآخرون، ٢٠٠٥م: ١٤٩).

والتنظيف هو تفاعل كيميائي وفيزيائي باستطاعته نزع الاتساخات في حالتها السائلة، أو الصلبة، أو مزيج بينهما، من على أسطح المواد الأثرية. وتتطلب الحिطة والحذر والصبر، والخبرة العملية (Jedrejewska, 1977: 102)، ومن أين يبدأ ومتى يتوقف، وما هو الشكل النهائي الذي يجب أن تصله القطعة الأثرية الخاضعة للتنظيف.

وتتضمن عملية التنظيف: إزالة الترسبات أو المواد الغريبة التي تراكمت على سطح القطعة الأثرية وليست جزءاً منها، مثل: البقع، والأملاح المترسبة، والشحم، والهباب، وهي المواد التي لم تكن موجودة ضمن مادة الأثر أساساً بل التصقت بها فيما بعد، والتخلص من نواتج تلف مادة

القطعة الأثرية مثل: صدأ المعادن، وبقايا الورنيش التالف على اللوحات الزيتية، وطبقات الأحجار والخشب التالفة، وهي المواد التي تتحت عن الاندماج أو الارتباط الكيميائي لمادة الأثر نفسها مع المواد الكيميائية الموجودة في البيئة المحيطة، مثل: الغازات في الوسط الغازي، والأملاح في التربة المشبعة بالماء، أو في البحر.

وترتبط الاتساعات بالسطح ارتباطاً فيزيائياً بواسطة قوى فان دير فالس (Van der Waals force)، (انظر الفصل الأول). ومن أمثلتها التصاق الغبار والأثرية على أسطح المواد الأثرية دون اتحاد أو اندماج كيميائي، وقد يكون ارتباطاً كيميائياً ناتجاً عن تفاعل أو تباطؤ أو اتحاد بين المكونات الكيميائية للاتساعات أو الترسيبات ومكونات القطعة الأثرية أو بين الأخيرة وبين المكونات والأيونات المتلفة الموجودة في الوسط المحيط ويكون الناتج في صورة مركبات جديدة على أسطح المواد الأثرية كما في حالة باتينا المعادن والأحجار الأثرية.

ويمكن فهم عملية التنظيف على أنها مقارنة بين قوة التصاق Adhesion الأوساخ على السطح، وقوة التماس Cohesion جزيئات السطح معاً، مما يعني أن الأوساخ الملتصقة أو المرتبطة ميكانيكياً بسطح المادة الأثرية يسهل التخلص منها بالتنظيف السطحي دون الإضرار بالسطح (إلا إذا كان السطح مسامياً وعلقت الأوساخ في المسامات)، أما الأوساخ الملتصقة على سطح ضعيف الالتصاق تصبح صعبة الإزالة. ولهذا عند تنظيف سطح يجب أن يؤخذ في الاعتبار طبيعة الأوساخ نفسها وطبيعة السطح المراد تنظيفه (نيوي وآخرون، ٢٠٠٥م: ٢٦). وتعتمد تقنيات التنظيف، سواء الميكانيكية منها أو الكيميائية، على كسر الرابطة بين الأوساخ والسطح.

٤,٢ التنظيف الكيميائي بالماء

Chemical Cleaning by Water

٤,٢,١ كيمياء الماء Water Chemistry

يتكون الماء كيميائياً من جزيئات Molecules، وكل قطرة واحدة من الماء تحتوي على الملايين من هذه الجزيئات. ويحتوي جزيء الماء الواحد على ثلاث ذرات Atoms مرتبطة ببعضها، ذرتي هيدروجين وذرة أكسجين H₂O. والماء النقي لا يحتوي على الأكسجين والهيدروجين فحسب، بل

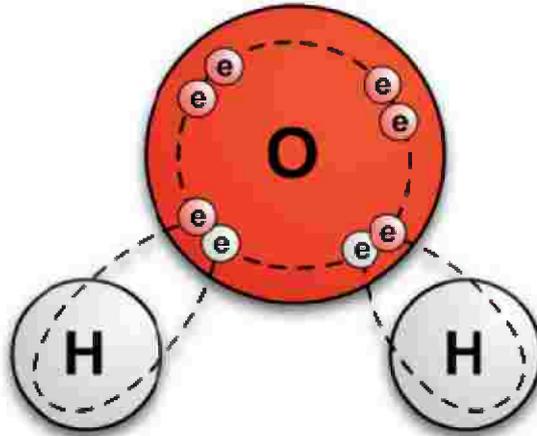
يحتوي على مواد أخرى ذائبة، ولكن بنسب صغيرة جداً. لذا، فإنه يمكن القول بأن الماء يحتوي على عديد من العناصر الذائبة، إلا أن أغلب عنصرين فيه، هما الهيدروجين والأكسجين.

والماء في صورته النقية سائل عديم اللون والرائحة، يستوي في ذلك الماء المالح والماء العذب. إلا أن طعم الماء يختلف في الماء العذب، عنه في الماء المالح. فبينما يكون الماء العذب عديم الطعم، فإن الماء المالح يكتسب طعماً مالحاً؛ نتيجة ذوبان عديد من الأملاح به.

وحزيقات الماء في حركة دائمة، وتعتمد الحالة التي يكون عليها الماء (غازية أو سائلة أو صلبة) على سرعة حركة هذه الحزيقات. فعند انخفاض درجة الحرارة، إلى درجة تساوي أو تقل عن الصفر المتوي، تفقد حزيقات الماء طاقتها، وتقل حركتها، ويزيد ترابطها بالروابط الهيدروجينية، بما يزيد من الفراغات بين حزيقات الماء. ويرتبط كل جزيء مادة في هذه الحالة، بأربعة حزيقات مجاورة بروابط هيدروجينية في شكل ثلاثي الأبعاد، كما في حالة الجليد. ومعظم المواد تنكمش بالبرودة، إلا أن الماء حينما يبرد - ينكمش حتى ٤ درجات مئوية - ثم يبدأ بعدها في التمدد بزيادة انخفاض درجة الحرارة، ويُعد الماء مثلاً للخروج على القاعدة العامة في العلاقة بين درجة الحرارة والكثافة. فعند انخفاض درجة الحرارة إلى ما تحت الصفر المتوي، يتحول الماء إلى ثلج، ويقل عدد حزيقات الماء المترابطة، ويزيد الفراغ بينها. مقارنة بمثيلاتها الموجودة في الحجم نفسه من الماء فتتمدد في الحجم وتقل كثافتها، وتطفو على هيئة قشرة الجليد فوق سطح الماء.

قطبية الماء: ترتبط خواص الماء، وأهمها قطبيته، ببنيته الجزيئية، وهي تحكم طريقة تعامل حزيقاته مع بعضها ومع المركبات الأخرى. والمعروف، كما ذكر في الفصل الأول، أنه عند تشكيل الروابط المشتركة بين ذرتي الهيدروجين (H_2) وذرة الأكسجين (O) فإنه لا يتم تقاسم الإلكترونات بشكل عادل إذ إن حاجة ذرة الأكسجين الشديدة للإلكترونات تجعل الإلكترونات تغادر ذرات الهيدروجين لتلتحق بذرة الأكسجين (شكل ٣٣)، وتصبح ذرة الأكسجين سالبة كهربياً وذرتا الهيدروجين موجبتين كهربياً. ويتم توزيع الإلكترونات حول ذرة الأكسجين بحيث تكون ذرتا الهيدروجين على جانب واحد من الأكسجين جاعلتني الجزيء قطبياً، فلو كان الجزيء عطيماً، سيكون لا قطبياً حتى لو كانت الرابطة قطبية لأن الناتج سيكون متساوياً ومتعاكساً. وتفسح ذرة الأكسجين المشحونة بشحنة سالبة مكاناً لروابط هيدروجينية بين حزيقات الماء، وتسمح قطبية

حزيمات الماء وقابليته لتشكيل روابط هيدروجينية بإذابة أو تليين أو زيادة حجم المواد العضوية التي تحوي حزيماتها كمية كافية من المجموعات القطبية مثل مجموعة الهيدروكسيل (OH)، مثل: عديد فينيل الكحول، وبولي إيثيلين الجليكول، والنشا، بخلاف الخشب والجلد والكثير من المواد ذات التركيب العضوي. كما أن قطبية الماء الكبيرة هي أحد أسباب قدرة الماء على إذابة المركبات الأيونية كالألاح التي لا تستطيع أغلب المذيبات العضوية التعامل معها (نيوي وآخرون، ٢٠٠٥م: ٩٨).



الشكل (٣٣). قطبية الماء كما توضحها الرابطة التساهمية بين ذرة الأكسجين وذرتي الهيدروجين.

٤,٢,٢ الماء وتنظيف المواد الأثرية

الماء هو السائل الأكثر أهمية في سوائل التنظيف، ويتميز بثلاث ميزات مهمة جعلته أكثر استخداماً لغرض التنظيف، وهي: أنه رخيص الثمن، وسهل الحصول عليه، وغير ضار بصحة من يستخدمه كغيره من المواد الكيميائية. ولكنه عادة لا يستخدم بمفرده كمذيب للانساحات ومزيل لها بل تضاف إليه مواد أخرى تحسن من خواصه. ويعدّ الماء سائل تنظيف بطيء التطاير ومذيباً قسطياً يذيب عدداً كبيراً من المركبات العضوية وغير العضوية، وكثيراً من الأملاح، مثل: أملاح النترات، والبيكربونات، وكل الكلووريدات ما عدا كلوريد الفضة، وكلوريد الرصاص، وكل الكربونات، والكبريتيدات، والفوسفات البسيطة، ما عدا أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم.

وتزيد قدرة الماء على الإذابة بارتفاع درجة الحرارة فهناك من الأملاح ما لا تذوب إلا بالماء الساخن مثل البروميديات واليوديدات. كما يمكن للماء أن يزيل بعض الأثرية والمواد الأخرى العالقة بالمواد الأثرية دون أن يذيبها وذلك عن طريق الإزاحة. وقد يضاف إلى الماء مواد حمضية أو قلوية، أو صوابين ومنظفات صناعية، أو مذيبات عضوية، لزيادة فاعليته. ويستخدم بأسلوب الغمر أو الرش أو البخار (علي، ٢٠٠٣م: ١٢١).

شروط استخدام الماء ويشترط في جميع الحالات أن يكون الماء مقطراً وغير أيوني أو على الأقل لا يحتوي على أملاح الكالسيوم أو الماغنسيوم (عيد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٢). لكن للماء مشاكله، فإذا بقيت كمية ضئيلة جداً من الماء في الطبقة التالفة من المعدن على سبيل المثال عاصبة إذا لم تكن الأملاح قد أزيلت بشكل جيد، فإنها تتسبب في بدء عملية التلف من جديد، ففي أسفل بؤرة التلف تكون الفتحة ضيقة جداً تمنع الماء من الخروج، كما أن الروابط الكيميائية تمتد من الجسم الصلب إلى جزيئات الماء وتمنع الماء من الخروج. وتزيد فاعلية الماء بزيادة درجة حرارته أو تسخينه لزيادة سرعة ذوبان الأوساخ.

ولما كان الماء مذيباً فعالاً للمركبات الأيونية، فلا شك أن ماء الصنبور يحتوي على أيونات مختلفة، مثل: أيونات الكالسيوم، والصدوديوم، والكبريتات، والكربونات... وغيرها. ويدعى هذا النوع من الماء بالماء العسر Hard water، وهو غير قابل للتصين أي عدم القدرة على تكوين رغوة. ولأن الماء المستخدم في أغراض الصيانة لا بد أن يكون مقطراً، فيمكن الحصول على الماء المقطر من خلال طريقتي:

(أ) التبخير Distillation، وتتم الطريقة الأولى بغلي الماء ثم تجميع البخار الناتج وتكثيفه لتحويله إلى سائل باستخدام جهاز التقطير.

(ب) التقطير والإزالة بالتأين Deionization، فيتم باستخدام أعمدة تتكون من راتنجين مختلفين أحدهما لإزالة الأيونات الموجبة والآخر لإزالة الأيونات السالبة. وهذان الراتنجان غير قابلين للذوبان، ويمكن اعتبارهما مهبطاً ومصعداً ضخمين، أحدهما راتنج حمضي يسمى براتنج

الأيون الحمضي (الهيدروجين H) والآخر يسمى راتنج الأيون القلوي (الهيدروكسيد OH) (نيوي وآخرون، ٢٠٠٥م: ١٠٣).

ويستخدم الماء في تنظيف أغلب المواد الأثرية العضوية وغير العضوية منها، حيث يستخدم في إزالة الاتساخات من على أسطح الآثار الحجرية في صورة منفردة، أو بإضافة منظفات صناعية أو مذيبات عضوية إليه. كما يستخدم في إذابة وإزالة الأملاح القابلة للذوبان في صورة كمادات، أو الغسيل المباشر بالماء في صورة حمامات مائية، أو باستخدام أجهزة رذاذ الماء التي تدفع إلى سطح الحجر إذا كانت حالته تسمح بذلك (عبد الهادي، ١٩٩٧م: ٩٧).

توظيف الماء في إزالة الأملاح: تستخدم الكمادات Poultices في الحالات التي يراد فيها استخلاص الأملاح من خلال الأسطح غير الملونة، ودون تعريض الأجزاء الملونة لتأثير الماء، أو في الحالات التي يكون مطلوباً فيها استخلاص الأملاح من بعض الكتل الحجرية دون غيرها (الإزالة الموضوعية للإملاح) (شاهين، ١٩٩٤م: ٢٤٤). ويمكن استخدام العديد من الكمادات، مثل كمادات عجينة ورق النشاف، وكمادة عجينة الرمل المغسول والطين بنسبة ٤-١، وكمادة الرمل المغسول فقط، وكمادة الورق الياباني، وكمادة عجينة ورق الجرائد المغسول والمغلي جيداً. ويتم تغطية سطح الحجر بالكمادة حيث تتحرك المياه من المادة إلى داخل مسام الحجر حيث الأملاح التي تذوب فيه وتتحرك إلى الخارج، وترفع الكمادة، وقبل أن يجف السطح تماماً توضع الكمادة التالية (علي، ٢٠٠٣م: ١٢٧). وتكرر هذه العملية إلى أن يتم التأكد من استخلاص الأملاح وذلك بإجراء اختبار التأكد من الإزالة التامة للأملاح بأخذ كمية من ماء المادة أو ماء الغسيل وإضافة قطرات من حمض الهيدروكلوريك عليها، ثم نضع بعد ذلك قطرات من محلول نترات الفضة أو بضع بللورات منه في هذا الماء، فإذا تعكر الماء وأصبح لونه أبيض دل ذلك على أن الملح مازال موجوداً أما إذا حدث عكس ذلك، وظل الماء صافياً دل ذلك على أنه قد تم تخليص الحجر من الملح.

أما طريقة الحمامات المائية فتشجدي مع القطع الأثرية الحجرية الصغيرة، التي تحتوي على الأملاح، حيث تجهز أحواض خصيصاً لهذا الغرض بطريقة يسهل معها تصريف الماء عندما يراد تغييره، ثم تغطي بالماء العذب وتبقى به إلى أن يستخلص ما بها من أملاح تماماً. ويتعين تغيير الماء

من وقت لآخر إلى أن يثبت أن الماء أصبح خالياً هو الآخر من الأملاح التي كانت مخزنة بالكتل الحجرية.

وفي حالة الكتل الحجرية المثبتة بالجدران، فتغسل إذا كانت حالتها تسمح بذلك باستخدام تيار من الماء المندفِع، وتُحك سطوحها بفرشاة ناعمة، ثم تُترك لتجف وحتى تتحرك إلى الخارج كمية أخرى من الأملاح إلى السطح الخارجي ثم تُغسل مرة أخرى، وهكذا إلى أن يتم استخلاص الأملاح تماماً (عبد المعز شاهين، ١٩٩٤م: ٢٤٤).

وفي حالة الآثار الفخارية، فيمكن أن تُغمر في الماء المضاف إليه قدر من المذيبات العضوية كالأستيون أو التولوين أو الكحول. والآثار الفخارية التي لا تسمح حالتها بالغمر فإنه يمكن تنظيف أسطحها من نواتج التلف باستخدام فرشاة ذات شعر ناعم تغمس عدة مرات في الماء المخلوط بالأستيون والتولوين (عبد الهادي، ١٩٩٧م: ١٤٩). ويستخدم الماء لتنظيف الآثار المعدنية مما يترسب على أسطحها، أو يعلق بها من التكلسات وبقايا التربة، أو الغبار والأتربة، كما يستخدم في إزالة ما يمكن إذابته من نواتج الصدأ، ويدخل كمكون أساسي في المحاليل الحمضية والقلوية التي تستخدم في التنظيف الكيميائي للآثار المعدنية المختلفة.

ويستخدم الماء في إذابة وإزالة الكثير من المواد التي تسبب اتساخات على المنسوجات الأثرية مثل الأملاح المعدنية خاصة أملاح الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم وكل النترات والبيكربونات.

٤,٣ التنظيف الكيميائي بالمذيبات العضوية

Chemical Cleaning with Organic Solvents

المذيب Solvent هو سائل يعمل على تذويب مادة أخرى أو مواد أخرى ليكون محلولاً، ويمنح هذا المحلول الحالة الفيزيائية الخاصة به، فالمذيبات القطبية مثل الماء والأمونيا لها عزم قطبي، وبالتالي لها القدرة على إذابة المركبات الأيونية، أو المركبات التساهمية التي يمكن أن تتأين. أما المذيبات غير القطبية مثل البنزين ليس لديها عزم قطبي، وبالتالي لا يمكن لها أن تذيب المركبات القطبية ولكن لها

القدرة على تذويب المركبات التساهمية غير القطبية (العلي، ٢٠٠٧م: ٦٩٣). ويجب أن يكون المذيب عاملاً بالنسبة للمذاب حتى لا يحدث تفاعل وينتج مركبات جديدة.

والمذيبات العضوية هي مواد كيميائية عضوية في صورة سوائل تتميز بقدرتها على إذابة الكثير من المواد العضوية، ومن بينها المواد الدهنية دون أن تتغير من صفاتها الكيميائية، كما يتميز معظمها بسرعة التبخر والتطاير، ومن أمثلتها: الإيثيل، الكحول الإيثيلي، والتولوين، والأسيتون وبعض سوائل التنظيف، ومزيجات البقع وغيرها الكثير. وتتميز أيضاً بأنها مواد سريعة الاشتعال، مثل: الهيدروكربونات، والكحولات، والكيبتونات.

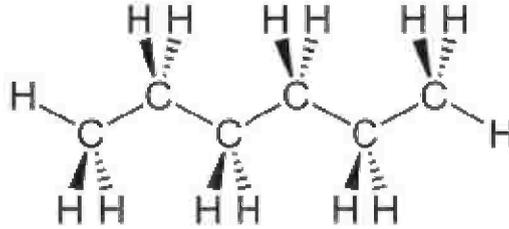
ويساعد تقسيم المذيبات إلى قطبية ولا قطبية على تطبيق فكرة أن "الشبيه يذيب الشبيه"، كما يساعد على اكتشاف خواص المجموعات في الجزيئات العضوية. وإذا كان الشبيه يذيب الشبيه، فهذا يعني أننا يمكن أن نستخدم مذيباً عضوياً لتنظيف أوساخ عضوية كالشحم، والورنيش القلم، والدهان، والصمغ والقطران ... إلخ.

ولما كان هذا النوع من الأوساخ موجوداً عادة على سطوح مصنوعة من مواد عضوية، فمن الصعوبة بمكان اختيار مذيب يكون فاعلاً وآمناً في الوقت نفسه، لكن المواد التي تصنع منها الأدوات أو السطوح تحوي عادة جزيئات عملاقة ذات روابط رئيسة أو ثانوية قوية تربطها معاً، وهي أصعب في التحلل من الأوساخ ذات الجزيئات الصغيرة (نيوي وآخرون، ٢٠٠٥م: ٧٧). ومن الضروري خلال عملية التنظيف أن تكون المذيبات العضوية المستعملة بشكل عام غير خطيرة على مادة السطح، الذي قد يكون من البروتين أو السيليلوز، وإذا كانت هناك مواد إضافية تغطي السطح كالأصباغ أو الورنيش أو الزيوت الأساسية، فالأمر يصبح أكثر صعوبة. هناك ثلاث مجموعات كبرى تنتمي إليها أغلب المذيبات العضوية المستخدمة في مجال الترميم والصيانة. هذه المجموعات، هي:

أولاً: مذيبات الهيدروكربونات اللاقطية

Non-polar Hydrocarbon Solvents

تكون الهيدروكربونات في حالة سائلة فقط عندما تكون جزيئاتها ثقيلة؛ لأنها تتفاعل فقط بواسطة قوى فان ديرفالس Van der Waals forces. ويعدّ الهكسان Hexane (C_6H_{14}) أخف الهيدروكربونات ذات السلسلة المستقيمة (الشكل ٣٤)، أقل هذه المركبات قابلية للتطاير بما يكفي ليستخدم في تنظيف المواد الأثرية. ومن مساويء الجزيئات الهيدروكربونية أنها قابلة للاحتراق رغم أنها تستعمل أحياناً في التنظيف. وهي مفيدة لتخفيف أو إذابة الترسبات الشحمية التي تنتمي للمركبات الهيدروكربونية، وبذلك تتحقق مقولة أن الشبيه يذيب الشبيه.



الشكل (٣٤). التركيب البنائي لمذيب الهكسان.

ويعدّ البنزين (C_6H_6) Benzene من مركبات الهيدروكربونات الأروماتية، التي يجب احتناجها؛ لأن بخاره شديد السمية، أما التولوين Toluene ($C_6H_5-CH_3$)، وهو أقل سمية من أكثر المذيبات استعمالاً في بعض اللواصق القوية، فيمكن استعماله في إذابتها، كما أنه فعال لإزالة القطران الحاوي على العديد من المركبات الأروماتية. ويستخدم الأكرالين Xylene، وهو سائل هيدروكربوني قابل للاشتعال، مذيباً جيداً للعديد من المواد المطاطية.

وهناك مذيبات مجموعة الهيدروكربونات الهالوجينية، ومن المعروف أن مجموعة العناصر المولفة من الكلور (Cl)، والفلور (F)، والبروم (Br)، واليود (I)، تعرف باسم الهالوجينات Halogens، فإذا تم استبدال ذرة هيدروجين في مركب هيدروكربوني بذرة هالوجين، يصبح المركب أقل قابلية للاشتعال لكنه يظل ساماً. وتعدّ مركبات الهيدروكربونات الحاوية على الفلور والكلور، أكثر قابلية للتطاير من

الهيدروكربونات التي لم يتم فيها الاستبدال ذات الكتلة الجزيئية نفسها؛ لأن قوى التجاذب بين الجزيئات في الهيدروكربونات المحتوية على الكلور، أو الفلور، ضعيفة جداً، حيث تكون ذرات الكربون محاطة كلياً بشكل أو بآخر بذرة هالوجين، التي تستحوذ على الإلكترونات، وبذلك تكون السطوح الخارجية مشحونة بشحنة سالبة، وهي تلغي إلى حد ما قوى التجاذب بين الجزيئات (نيوي وآخرون، ٢٠١٥م: ٨٤).

وتعدّ قابلية التطاير في الهيدروكربونات، المحتوية على الكلور المستخدمة في التنظيف الجاف، صفة مفيدة؛ لأن المنسوجات المنظفة تجف بسهولة بإمرار تيار من الهواء الدافئ عبرها، ويعدّ الكحول الأبيض Ethanol (C₂H₅OH) مثلاً أقل قابلية للتطاير، ويستغرق وقتاً أطول ليحف بعد الاستعمال.

ثانياً: المذيبات القطبية الحاوية على الأكسجين

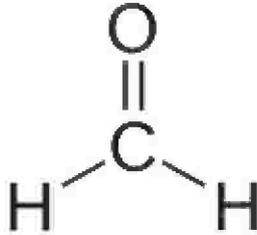
Polar Solvents Containing Oxygen

تظهر القطبية في الجزيئات بسبب توزع الشحنة الكهربائية غير المنتظم، وسبب هذا الخلل هو الحاجة الماسة لوصول المدار الأخير لحالة التشبع لكي يحتوي على ثمانية إلكترونات في مداره عند تشكيل الرابطة التساهمية. ويتميز الأكسجين بشكل خاص بهذه الخاصية. ويحتوي العديد من المذيبات القطبية على الأكسجين. ومن أهم المذيبات العضوية القطبية المستخدمة في الترميم:

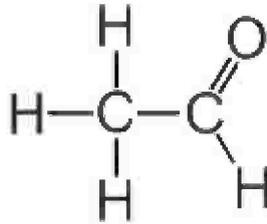
الكحولات (R-O-H)، مركبات قطبية تمتاز بخاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها حيث إنها تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل التي تعمل على تزايد التماسك بين الرابطة. وبسبب هذه الروابط يمكن أن تتمكن الكحولات من الامتزاج بسهولة مع الماء. أما في الجزيئات ذات سلاسل الهيدروكربونات الكبيرة، فإن الجزء اللاقطبي لا يتحانس مع الماء، وبالتالي لا يمتزج معه، وذلك بالنسبة للكحولات ذات الكتل الجزيئية العليا؛ لأنها ذات جزيئات أكبر وأثقل تلتصق معاً. وتكون بذلك أكثر لزوجة من الكحولات العادية كالإيثانول (Ethanol (C₂H₅OH) والبروبانول (Propanol (CH₃CH₂CH₂OH)، وتحتاج لطاقة أكبر لفصل الجزيئات وتشتيتها في الهواء، ولها درجة غليان أعلى، وقدرة أقل على التطاير وهي بطيئة التبخر.

الإثيرات (R-O-R) Ethers حيث R- رمز مجموعة هيدروكربون، ويمكن أن تكون كل R مختلفة عن الأخرى. وهنا أيضاً يشحن الأكسجين بشحنة سالبة، وتوزع الشحنة الموجبة على مجموعتي R مما يعني أن التأثير القطبي ضعيف. ولذلك يكون الإثير متطابقاً وضعيف الامتزاج بالماء على الرغم من أنه يمكن أن يذوب بوجود كمية صغيرة من الكحول. وتعدّ الإثيرات مذيبيات جيدة لكنها سريعة التطاير مما يجعلها غير مناسبة لإزالة الورنيش، وتتمتع أحياناً بالتنظيف السريع لسطح حساس للمذيبيات لأن سرعة تطايرها تمنعها من التغلغل وإذابة السطح. ويجب أن تستخدم دائماً بحذر لقابليتها الكبيرة للاشتعال، كما أنها، وبسبب تأثيراتها المخدرة، يجب استخدام شفاط الهواء في مكان الاستخدام.

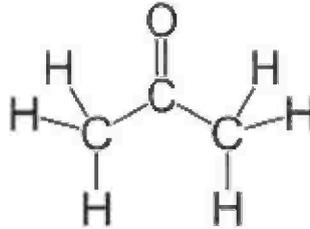
الكيتونات (R-CRO) Ketones والألدهيدات (R-CHO) Aldehydes حيث المجموعة المميزة هي مجموعة الكربونيل C=O Carbonyl، وتظهر الرابطة المزدوجة وجود كثافة عالية في الإلكترونات بين الذرات، وكالعادة يحصل الأكسجين على أكبر حصة منها، وتشحن ذرة الأكسجين بالشحنة السالبة، أما ذرة الكربون فتكون موجبة. وتكون هذه المركبات الحاوية على مجموعة كربونيل شديدة القطبية. وتزداد القطبية أو تنقص وفقاً لنوع المجموعة المتصلة بالكربون، فإذا شغلت إحدى الروابط الاحتياطية بالهيدروجين، فيسمى المركب عندئذ بالألدهيد Aldehyde وأكثرها قطبية الفورمالدهيد (الشكل ٣٥). وفيه يكون التجاذب قوياً جداً لدرجة أن الفورمالدهيد $\text{Formaldehyde (CH}_2\text{O)}$ نادراً ما يوجد على شكل جزيء واحد، بل على شكل بوليمر مؤلف من مجموعة من الجزيئات. أما الأسيتالدهيد $\text{Acetaldehyde (CH}_3\text{CHO)}$ (الشكل ٣٦) والأسيتون $\text{Acetone (CH}_3\text{)}_2\text{CO}$ (الشكل ٣٧) فهي أقل قطبية.



الشكل (٣٥). التركيب البنائي للفورمالدهيد.



الشكل (٣٦). التركيب البنائي للاسيتالدهيد.



الشكل (٣٧). التركيب البنائي للأسيتون.

وليس هناك أية إمكانية لتشكيل روابط هيدروجينية بين هذه الجزيئات؛ لأن ذرات الهيدروجين فيها مرتبطة بشكل غير مباشر بالأكسجين، وهي بذلك غير متعظمة للإلكترونات. أما ذرة الأكسجين السالبة فهي مكان مناسب لتشكيل الروابط الهيدروجينية من أشكال أخرى من الجزيئات، ولذلك يمتزج الأسيتون بالماء ويعدّ مذيئاً جيداً للمواد ذات الروابط الهيدروجينية كالصمغ النيتروسيللوزي.

ويعتمد الأساس العلمي لاستخدام المذيبات العضوية على إذابة الاتساحات وتحويلها إلى سائل يمكن تحريكه وإزالته، حيث تبدأ الاتساحات في المراحل الأولية في الانتفاخ والتحول إلى مادة هلامية gel ثم الإذابة. ومن المذيبات التي تستخدم في تنظيف المواد الأثرية المختلفة: الأسيتون، والتولوين، والبنزين، والتراي (ثلاثي) كلوروايثيلين، ورابع كلوريد الكربون. واستخدام خليط من هذه المذيبات خاصة في الاتساحات السطحية المعقدة تكون أكثر فاعلية حيث إنه ينظم عملية التبخير ودرجة التحلل. ويتم التنظيف باستخدام الفرش، أو قطع الأسفنج. وفي الحالات التي تتطلب أن يبقى المذيب فترة طويلة على السطح تستخدم مادة ماصة تساعد على ربط المذيب بالسطح من

هذه المواد: الجيلاتين العضوي organic gel، أو الطفلة الماصة، مثل: الكاولين، أو السيبوليت Sepiolite كما يمكن استخدام لب السيليلوز، أو الورق الياباني (علي، ٢٠٠٣م: ١٢١).
وتستخدم المذيبات في إذابة الاتساخات والبقع من على أسطح العديد من المواد الأثرية، مثل: النسيج، والمخطوطات، واللوحات الزيتية. وفي حالة المخطوطات الأثرية، لا بد قبل البدء في تنظيفها باستخدام المذيبات العضوية أن يتم اختبار مدى حساسية الأحبار والألوان على سطح الورق لهذه المذيبات المستعملة؛ لأن بعض المذيبات تؤثر على بعض الأحبار، مثل: مذيب الفورمالدهيد، وثنائي ميثيل الفورمالدهيد، كذلك فإن الحجر الأحمر حساس للمعالجات بصفة عامة. وغالباً ما يتم التنظيف الموضعي. ويمكن استخدام المذيبات العضوية منفردة، أو في صورة مخاليط، فيمكن مزج بعضها مع بعض، مثل: التولوين، والهكسان وغيرها، حيث تزيد من تأثير بعضها البعض في إزالة البقع (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٤٤).

ومن المذيبات شائعة الاستخدام في عملية التنظيف لسطح وخلفيات اللوحات الزيتية الكحول الأبيض (الإيثانول Ethanol)، الذي له القدرة على إزالة مقدار كبير من الأثرية والاتساخات الموجودة، والثابتة على أسطح اللوحات الزيتية دون تأثير على طبقة الورنيش القديمة. كما يستخدم الكحول المعدني Mineral spirit، أو النفثا Naphtha، أو التترالين Tetralin، في إزالة السخام grime، إن وجد على أسطح اللوحات الزيتية (الفاقي، ٢٠٠٤م: ١٥٣). وكذلك يستخدم الكحول النقي، أو المضاف إليه قليل من الماء حسب الحاجة، في تنظيف أسطح الجلود الأثرية. ويفضل التولوين خاصة مع الرق الملون الحساس للمعالجة بالمحاليل المائية، أو المصاب بالفطريات نظراً لقدرة البنزين على إزالة البقع الفطرية، ومقاومته للفطريات في الوقت نفسه (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٥٨).

وقد يضاف قدر من المذيبات العضوية إلى الماء في تنظيف بعض الأسطح الأثرية، كإضافة الأستون، أو التولوين، أو الكحول، إلى الماء في تنظيف الآثار الفخارية حتى لا يتسبب في تلفها، حيث تغمر الآثار الفخارية، التي تسمح حالتها بذلك في حوض يحتوي على ماء نقي، وأستون، أو تولوين، أو كحول فترة من الوقت لإزالة نواتج التلف التي لا تزول بالماء وحده (عبد الحمادى، ١٩٩٧م: ١٤٩).

وبخلاف استخدامها في التنظيف، وإذابة الاتساخات، وإزالة البقع من على أسطح المواد الأثرية، تستخدم المذيبات في إذابة اللواصق والراتنجات التقوية. وقد تستخدم كوسيلة مساعدة في نظرية الجلود الأثرية مع إضافة بعض المواد الأخرى إليها، مثل استعمال محلول اليوريا في الكحول بنسبة ١٠٪، مع عدم الإسراف في المعالجة حتى لا تؤدي إلى زيادة رخاوة الجلد. كما يستعمل لنفس الغرض محاليل زيت الخروع، أو البرافين، أو زيت العظم في الأستون، أو معلقها في الكحول (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٥٨). وقد تستخدم المذيبات كعامل مساعد أو مرحلي في تقوية جدران خلايا الأخشاب الأثرية التي كانت مدفونة في تربة مشبعة بالماء، أو مغمورة فيه، ومنع انكماشها أو انهيائها. حيث توضع الأخشاب في محلول نشادري لفوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) بنسبة ٥٪ لمدة أسبوع للتخلص من اللون الأسود الذي يكسو الخشب نتيجة لتكون بعض الراتنجات والتانات على سطح الخشب في أثناء وجود الخشب في الماء. ويلي ذلك غمر الخشب في حمامين متتاليين من الكحول النقي (٩٥٪ تقريباً) حيث يتم استبدال الماء بالكحول داخل الخشب وقد تستغرق هذه العملية عدة أسابيع. يعقب ذلك غمر الخشب في حمامات متتالية من الإثير الجاف، ثم الغمر في محلول اثيري لراتنج الدامار، ويترك الخشب ليحجف حيث يتبخر الإثير، ويبقى داخل الخشب الراتنج دون حدوث انكماش (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٢٨٥). وقد يوضع الخشب في كحول نقي عالي من الماء لمدة طويلة، وقد تكرر العملية عدة مرات حتى يتم إحلال الكحول محل الماء داخل الخشب، ثم يغمر الخشب بعد رفعه مباشرة في إثير لمدة يومين ليحل الإثير محل الكحول داخل الخشب، ثم يترك الخشب لكي يتبخر الإثير ببطء في الجو العادي، يتبع ذلك غمر الخشب في محلول ٣٪ من محلات الفينيل المبلعمة Poly vinyl acetate.

وتستخدم المذيبات العضوية في تنظيف المنسوجات الأثرية لعدة أسباب أهمها:

- عندما لا تتحمل المنسوجات الغسيل بالماء أو المنظفات المائية.
- إذا كانت ألوان الأصباغ على المنسوجات تتأثر في المحاليل المائية.
- في حالة البقع التي، لا تزول بالمحاليل المائية القلوية أو الحمضية أو المحتوية على صوابين، أو منظفات مخلقة (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٠). ولا تنسب المنظفات في طراوة المنسوجات، وبالتالي لا يكون هناك انكماش، أو تغير في أبعاد المنسوج وشكله.

• كما أن المذيبات العضوية أكثر سرعة في التطاير، وبالتالي سرعة جفاف المنسوجات بعد التنظيف.

ومن المذيبات العضوية الفعالة في تنظيف المنسوجات الأثرية ثلاثي كلور الايثلين (Trichloro ethylene)، وثنائي كلور الإيثيلين (Dichloro ethylene)، وزيت التربينتين المعدني، وهو مذيب عضوي لا يؤثر على الأصباغ ويضاف إليه الماء ليكون مستحلباً يعرف بصابون التنظيف الجاف (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٠).

ومن المذيبات العضوية المستخدمة في تنظيف المواد الأثرية: الأسيتون، والكحول، والتولوين، وثلاثي كلوريد الأيثلين.

١- الأسيتون (CH₃COCH₃) Acetone

مركب كيميائي عضوي يتبع لعائلة الكيتونات، ويعدّ أبسط ممثل لهذه العائلة. والأسيتون سائل عديم اللون قابل للاشتعال ودرجة غليانه ٥٦,٥°م. ويعدّ الأسيتون Acetone مذيباً عضوياً مهماً، وعادة ما يُعدّ المذيب المفضل لأغراض التنظيف، كما أنه مذيب جيد لمعظم المواد الراتنجية والبلاستيكية والألياف الصناعية، وهو المذيب المثالي لتخفيف راتنجات الألياف الزجاجية، وراتنجات البوليستر، والفينيل والمواد اللاصقة، وإذابة الإيوكسي، والغراء الحيواني قبل التصلب، وفي تنظيف أدوات الألياف الزجاجية. كما أنه يستخدم كعنصر متطاير لبعض الدهانات والورنيش، ويعدّ مفيداً في إعداد وتجهيز المعدن قبل طلاءه أو دهانه.

٢- الكحول Alcohol

"الغول" وهو الاسم العربي لما تعارف الكثيرون على تسميته بالكحول Alcohol، ومنه الكحول الايثلي C₂H₅(OH) على سبيل المثال، ويظهر فيه استخدام "ال" التعريف التي لا تستخدم عادة في اللغة الإنجليزية، هو مصطلح يطلق في الكيمياء العضوية على جميع المركبات التي تحتوي المجموعة الوظيفية الهيدروكسيل (OH) مرتبطة بسلسلة هيدروكربونية مفتوحة أو حلقية، يرمز له بالرمز (R-OH)، حيث (OH) مجموعة الهيدروكسيد و(R-) هي السلسلة المفتوحة أو الحلقية.

والكحولات مركبات قطبية تمتاز بخاصية تكوين الرابطة الهيدروجينية بين جزيئاتها، حيث إنها تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل، التي تعمل على تزايد التماسك داخل الرابطة. وتمتاز هذه

المركبات بدرجة غليان وكثافة مرتفعتين، وتذوب في المذيبات القطبية كالماء، حيث إنهما تكوّن مع الماء روابط هيدروجينية، وتتميز كذلك بأنهما كلما زادت كتلتها الجزيئية تقل درجة ذوبانها في الماء وتزداد درجة غليانها وانصهارها وكثافتها. وتنقسم الكحوليات تبعاً لعدد مجموعات الهيدروكسيل إلى:

- (أ) كحوليات أحادية الهيدروكسيل حيث ترتبط مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون طرفية لا يرتبط بها مباشرة أكثر من ذرة كربون واحدة. ومن أمثلتها: الكحول الميثيلي أو الميثانول (OH_2CH)، والإيثيلي أو الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).
- (ب) كحولات ثنائية الهيدروكسيد، حيث ترتبط مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون يرتبط بها ذرتا كربون مثل إزوبروبانول $[(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{OH}]$.
- (ج) كحولات ثلاثية الهيدروكسيل، حيث ترتبط مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ترتبط بثلاث ذرات كربون، مثل: الترسيبوتانول $[\text{HO}-\text{CH}_2]_2 \text{CH}-\text{OH}$
- (د) كحولات عديدة الهيدروكسيل، مثل: الجلوكوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) والجليسرول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)، والجلسرين ($\text{C}_3\text{H}_5[\text{OH}]_3$).

٣- التولوين Toluene

وهو من المذيبات التي تستخدم في مجال تنظيف المواد الأثرية، وهو مادة عضوية مذيية عديمة اللون، وذات رائحة خاصة، وهو من الهيدروكربونات الأروماتية. ويستخدم كيميائياً كبديل عن البنزين السام. وتستعمل كوسيلة لعدد كبير من المركبات بما فيها العقاقير، والصبغات، والمنظفات، والعطور والراتنجات المخلقة.

والتولوين سائل ينتمي إلى البنزين، ويسمى أيضاً البنزين الميثيلي Methylbenzene وصيغته الكيميائية ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). يحتوي جزيء التولوين على ست ذرات كربون مرتبة على شكل حلقة مع خمس ذرات هيدروجين ومجموعة ميثيل (CH_3). ويصنع التولوين بمعالجة النفط، أو تقطير قطران الفحم الحجري. ويستخدم الكيميائيون التولوين كمادة خام لإنتاج مواد كيميائية أخرى، مثل: حمض البنزويك $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ Benzoic acid. ويستخدم حمض البنزويك كمادة حافظة في المواد

الغذائية، والمشروبات، ومستحضرات التجميل. كما أن المطهر المعروف بكلورامين (ت) T-Chloramine مصنوع أيضا من التولوين. ويستخدم صنّاع الدهانات التولوين مذيّبًا للدهان. ويدخل التولوين كذلك في صناعة الكثير من الصبغات والعطور. وتشتترط الأنظمة الصحية في بعض الدول أن تقل كمية التولوين في الهواء الذي يتنفسه العمال؛ لأن زيادة التعرض للتولوين تؤدي إلى تلف جلد البشرة، والعيون، والجهاز العصبي المركزي.

وتجدر الإشارة هنا إلى ضرورة التعرف على مخاطر التعامل مع هذه المذيبات عند استعمالها أو خلط بعضها مع بعض، أو تخفيف المقتنيات أو الأدوات المستعملة، أو تخزينها، الأمر الذي يتطلب مكاناً خاصاً ذا تهوية جيدة، أو مكاناً بارداً قدر الإمكان، وبعيداً عن المصادر المباشرة للحرارة، وذلك خوفاً من تعرضها للاشتعال. وتعدّ نقل المذيبات من الأمور التي يجب أخذ الحذر فيها؛ ويفضل الحصول عليها من أقرب مكان ممكن. وكل المذيبات سامة، ولكن بدرجات متفاوتة، والتعرض لها يمكن أن يؤدي إلى تلف في الأعضاء الحيوية للإنسان، لذا يجب تجنب استنشاقها، فبعض المذيبات تؤدي إلى التخدير المؤدي إلى النعاس، كما أن بعضها الآخر يسبب بعض الاضطرابات العصبية، ويمكن أن تتسبب بطريقة مباشرة، أو غير مباشرة، في تهيج الجلد (عبد المقصود، ٢٠٠٤م: ٣٥).

٤,٤ التنظيف الكيميائي بالمنظفات الصناعية

Chemical Cleaning with Synthetic Detergents

هناك بعض المواد التي لا يستطيع الماء أن يذيبها، مثل: الاتساخات أو المواد الدهنية على الأسطح، لهذا تضاف إلى الماء الصوابين Soaps، أو المنظفات Detergents، التي لها القدرة على إذابة هذه المواد. وتعدّ الصوابين من الناحية الكيميائية أملاحاً للأحماض العضوية، وتنتج هذه الأحماض من الشحوم الحيوانية والزيت النباتية، وتعرف باسم الأحماض الدهنية Fatty acids. وتختلف هذه النوعية من الأحماض عن الأحماض العضوية، والمثال على ذلك أن حمض الأوليك أو

الزيتيك (الزيت) Oleic acid يتكرب كيميائياً من $(C_{17}H_{33}COOH)$ إذا ما قارناه بمحمض الخليك Acetic acid (CH_3COOH) فسنرى أن الفرق بينهما هو أن جزئي الكربوكسيل $(COOH)$ مرتبط بمجموعة هيدروكربون طويلة $C_{17}H_{33}$ في حالة حمض الأوليك، ومجموعة قصيرة في حالة حمض الخليك.

وتستخدم المنظفات الصناعية Detergents في مجال تنظيف الآثار المختلفة من الاتساخات والبقع التي تشوه سطحها، وهي مواد تتكون من سلسلة من الهيدروكربونات، التي تربطها مجموعات قطبية، وتذوب في الماء والزيت. وتقسم إلى:

أ) **منظفات موجبة الشحنة Cationic detergents**، تستخدم في إزالة المواد غير العضوية، حيث تدمص بواسطة هذه المواد على السطح، وإن كانت غير نشطة في إزالة الأثرية. وهذه المنظفات تستخدم في تنظيف المنسوجات الأثرية، حيث تكسيبها الطراوة وتقي الأصواف من التلبد، وترجع طريقة عمل هذه المنظفات لسهولة تكوين بعضها للرغوة في الماء، كما أنه يسهل تكوينها للمستحلبات مع المواد الدهنية والراتنجية (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٨).

ب) **منظفات سالبة الشحنة Anionic detergents**، وهي منظفات تحتوي جزيئاتها على شحنات سالبة تستقطب الاتساخات الموجبة التكهرب، ومن أمثلة هذه المنظفات أملاح الكيريتات للكحولات الدهنية Fatty alcohol sulphate. وهي منظفات جيدة ولكنها تتفاعل مع الحجر الدوليتي والحجر الجيري وتكون أملاح الكالسيوم غير القابلة للذوبان، أو تكون مركباً صابونياً للكالسيوم والمغنسيوم فتعمل على تقوية الأثرية وتثبيتها.

ج) **منظفات معادلة غير أيونية Non-ionic detergents**، وهي منظفات لا تحمل جزيئاتها أية شحنة كهربية وتعتمد من أفضل المنظفات لما لها من قدرة على تحويل الدهون والزيوت إلى مستحلبات يسهل إزالتها. وتزيد فاعلية هذا النوع من المنظفات بتبليبل أو تطرية السطح، كما أنها تتميز بأنها لا تتطاير بسهولة (علي، ٢٠٠٣م: ١٢٢؛ عبد الهادي، ١٩٩٧م: ٩٦). وهي فعالة في إزالة البقع الدهنية واللونية من على أسطح المنسوجات الأثرية غير أنه من

عيوبها أنها تذيب إلى حدٍ ما الصيغات لذلك يفضل استخدامها عند درجات الحرارة المنخفضة، ويعتمد عملها على النقع (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٧).

والصابون من المنظفات الصناعية التي تستخدم في تنظيف المنسوجات الأثرية، وتكمن فاعليته في القدرة على تحويل المواد الدهنية إلى مستحلب دهني، وذلك بتفاعل الدهون مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم الناتج عن تميؤ الصابون أو تحلله المائي، وهذا المستحلب المتكون قابل للذوبان والإزالة بالماء. وهناك مواد مساعدة تضاف إلى الصابون، مثل: المواد المساعدة على التطرية (البلل) wetting agents، وهي مواد تخفض قوة التوتر السطحي للماء Water surface tension ليصبح قادراً على أن يبلل الأجسام المراد تنظيفها، وخلال عملية البلل تتم إزالة المواد العالقة والاتساحات، حيث تتعلق في الرغوة أو تتحول إلى مواد ذائبة يمكن إزالتها بالماء. وتستخدم الصوابين في محاليل دافئة أو ساخنة، ويتم الشطف الجيد بعد الغسيل في ماء ساخن، أو ماء جارٍ للتخلص من آثار الصوابين من المواد الأثرية المعالجة، أو من على أسطحها (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٣).

ومن الصوابين السائلة أو المنظفات الصناعية التي تستعمل أحياناً في تنظيف وإزالة الاتساحات من على أسطح المخطوطات الأثرية ما يلي:

- ليزابول "ن" Lissapol (N) – (ICI)
- أكروبول "ن" Arkopol (N) – (Hoechst)
- ليراليت "ن" Leralate (N) – (Bayer)
- ميتابول "ن" Metapol (N) – (Keegan)
- نيكانيل ٩٠٧ و ٩١٠ (Nekani 907, 910) (BASF.)

وهي منظفات غير أيونية، ويفضل استعمال النوع الأول منها مع الماء البارد أو الدافئ لغسيل الأوراق، وقد يضاف ثلاثي عديد فوسفات الصوديوم Sodium tripolyphosphate، وهو يحول الماء العسر إلى يسر، حيث يتكون مركبات معقدة راسية مع أملاح الكالسيوم والمغنسيوم. وقد تضاف مواد أخرى مثل كربوكسي ميثيل السليلوز -CH₂- Carboxymethyl cellulose C.M.C. (COOH) الذي يزيد من كفاءة محلول التنظيف، ويزيد من فاعليته، وتشمل هذه التركيبة:

- إضافة ٥ جرام من Lissapol
- إضافة ٠,٥ - ١ جرام من ثلاثي عديد فوسفات الصوديوم Sodium triopolyphosphate
- إضافة ٠,٥ جرام كبروكسي ميثيل السليلوز C.M.C.
- إضافة ١ لتر ماء Water 1litre

وتقوم هذه المحاليل المائية للمنظفات الصناعية بالتحلل خلال الاتساعات الملتصقة بسطح الورق فتفصل بينها وبين السطح، لتقع الاتساعات في محلول التنظيف، ويمكن إزالتها بالشطف، حيث تحوّل هذه المنظفات الزيوت والدهون غير الذائبة في الماء إلى مستحلبات قابلة للذوبان في الماء ويمكن فصلها. كما تذيب هذه المحاليل الأملاح القابلة للذوبان في الماء لتحوّلها إلى محاليل يمكن فصلها والتخلص منها، كذلك تلين وتسهل إزالة بعض الرواسب. وبعد الغسيل يتم الشطف الجيد والتأكد من عدم وجود أية آثار من محلول التنظيف والكيمائيات المستخدمة في التنظيف (في الورق أو محلول الشطف).

وتستخدم رغوة صابون الجلسرين المتعادل (بدون ماء) في تنظيف أسطح الجلود الأثرية، أو استعمال عجائن التنظيف التجارية، مثل: عجائن تنظيف ورق الحائط وغيرها (Saddle soap paste, Wall paper paste) (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٥٨).

وتستخدم المنظفات الصناعية في تنظيف المنسوجات الأثرية في الحالات التي لا يكفي الماء فيها لإزالة الاتساعات والبقع. كما يمكن استخدام المنظفات الصناعية، لإزالة العوالق والمواد الغريبة المتراكمة على أسطح اللوحات الزيتية (الفاقي، ٢٠٠٤م: ١٥٣).

٤,٥ التنظيف الكيميائي بمحاليل الأحماض والقلويات

Chemical Cleaning by Acids and Alkalies Solutions

ينبغي في البداية الإشارة إلى كيفية تكوّن المحاليل الحامضية والقلوية، أو بعبارة أخرى متى يصبح الماء حامضياً أو قلويّاً. ويمكن القول في البداية أن ذرات الهيدروجين الواصلة بين جزيئات الماء ترتبط برابطة تساهمية مع ذرة الأكسجين الخاصة بها، ورابطة هيدروجينية مع ذرة الأكسجين الخاصة

بالجزء القريب منها. وعند تحطم زوج الجزيئات يتشكل جزيئان منفصلان من الماء (H_2O) منفصلين، وفي أحيان أخرى إلى جزيء الهيدرونيوم (H_3O^+) وجزيء الهيدروكسيد (OH^-)، وفي هذه الحالة يأخذ جزيء الهيدرونيوم (H_3O^+) الشحنة الموجبة الإضافية في نواة الهيدروجين ويصبح بذلك أيون موجب، أما الجزيء الذي حوسر نواة الهيدروجين فما زال يحمل إلكترونات ويصبح أيوناً يحمل الشحنة السالبة (OH^-)، كما في المعادلة:



ويعتمد تكوّن الأيونات على درجة الحرارة لأنها تحكم تحطم الروابط، ويعتمد ارتباطها من جديد على درجة التركيز؛ لأنها تحكم تواجد الأيونات السالبة والموجبة. ويحدث التوازن الكيميائي في الماء المقطر عند درجة حرارة $25^\circ C$ وتركيز 10^{-7} مليون من المول في اللتر لكل نوع من الأيونات الموجبة (H_3O^+) والسالبة (OH^-) (Hydroxide)، ويمكن أن يحدث خلل في التوازن الكيميائي هذا بالتأثير الخارجي المناسب مما يترتب عليه أن تنتج حالة الحموضة Acidity أو القلوية Alkalinity، ويتمثل اختلال التوازن في اختلاف تركيز كل من أيونات الهيدرونيوم الموجبة (H_3O^+) وأيونات الهيدروكسيد السالبة (OH^-)، ففي الحالة الحامضية يزداد تركيز أيون الهيدرونيوم (Hydronium) الموجب (H_3O^+) بمئات أو آلاف المرات، أما في حالة القلوية فيزداد تركيز أيون الهيدروكسيد السالب (OH^-).

الرقم الهيدروجيني (pH Value) وكما ذكر سابقاً أن تركيز الأيونات الموجبة للهيدرونيوم (H_3O^+) والأيونات السالبة للهيدروكسيد (OH^-) في الماء المقطر 10^{-7} مليون من المول في اللتر، ويمكن أن يكتب على شكل 10^{-7} ، ويتم وصف الأرقام بعدد الأصفار في الرقم، فإذا كان أكبر من الواحد يُعطى إشارة (+) (أي أن 10000 تكتب على شكل 10^4)، ويتم استخدام مقياس لدرجة حموضة وقلوية محلول ما يصف تركيز أيونات الهيدروجين وبالتحديد الأيونات الموجبة (H_3O^+) يسمى بالرقم الهيدروجيني (pH Value)، ويتم وصف المحاليل الحامضية بالأرقام فكل ما هو أقل من 7 أي أن الـ $pH = 6$ يعني أن المحلول حامضي، وبإعادته إلى أصله نجد أنه يعني تركيزاً قدره 10^{-7} مول/لتر لأيونات (H_3O^+) الموجبة، و 10^{-6} تعني 10^{-6} . وأن هذا التركيز يعني أنه أكثر تركيزاً من 10^{-6} بعشر مرات، أي أن محلولاً فيه الـ $pH = 6$ هي أكثر تركيزاً

بأيونات (H_3O^+) بعشر مرات من محلول pH = ٧، ومحلل pH = ٥ أكثر تركيزاً بعشر مرات من محلول pH = ٦، وأكثر بمئة مرة من محلول pH = ٧، وهكذا، وهذا يعني أن الأحماض هي محاليل يكون تركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) أعلى من $10^{-٦}$ مول/لتر. ويؤثر ازدياد أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) مباشرة على نسبة أيونات الهيدروكسيد (OH^-). أي أنه عندما يصبح الماء حامضياً فإن أعداد أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) لا تزداد فحسب بل تنقص أعداد الهيدروكسيد (OH^-) أيضاً، وتكون النسبة بين الهيدرونيوم (H_3O^+) والهيدروكسيد (OH^-) ١:١ عندما تكون pH = ٧.

وهناك أحماض توصف بأنها أحماض قوية، وهي أحماض معدنية، مثل: حمض الكبريتيك (H_2SO_4)، والهيدروكلوريك (HCl)، والنيتريك (HNO_3)، وهي كاملة التأيّن عند ذوبانها في الماء، حيث تعطي وفرة من أيون الهيدروجين، الذي بقياسه يعطي نسبة عالية من الحموضة. وهناك أحماض توصف بأنها أحماض ضعيفة، وهي الأحماض العضوية، مثل: حمض الخليك (CH_3COOH)، والكربونيك (H_2CO_3)، والفورميك ($HCOOH$)، والفسفوريك (H_3PO_4). وهذه الأحماض غير كاملة التأيّن عند ذوبانها في الماء، حيث تتأين وتعطي نسبة أقل من أيون الهيدروجين، والذي بقياسه يعطي أيضاً نسبة حموضة أقل منه في حالة الأحماض القوية (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٨٦).

ومن القلويات أيضاً ما يوصف بأنها قلويات قوية، مثل: هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$) وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH)، وهي قلويات كاملة التأيّن عند ذوبانها في الماء، وتعطي وفرة من أيونات الهيدروكسيد (OH^-)، التي بقياسها تعطي نسبة قلوية عالية. وهناك قلويات توصف بأنها قلويات ضعيفة مثل هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH)، وهي قلويات غير كاملة التأيّن وتعطي نسبة أقل من أيونات الهيدروكسيد، والتي بقياسها تعطي نسبة قلوية أقل منه في حالة القلويات القوية.

١, ٥, ٤ التنظيف بالمحاليل الحمضية

تتفاعل الأحماض مع الروابط الهيدروجينية للبروتينات والدهون وتكسرها مما يسهل إزالتها. وهناك الكثير من المحاليل الكيميائية الحمضية التي يمكن أن تستخدم في التنظيف الكيميائي للمواد

الأثرية المختلفة، ففي حالة الأسطح الحجرية يستخدم محلول مخفف من حمض الهيدروكلوريك لا يزيد عن ٥٪ في إزالة كربونات الكالسيوم (CaCO_3)، التي تتكون على أسطح الكتل الحجرية، حيث تبلل الأسطح الحجرية بمحلول الحمض وينتظر حتى يتم التفاعل. ومن الضروري استخدام أقل قدر ممكن من الحمض، وأن يبدأ العمل في مساحة صغيرة، ثم ينتقل بعدها إلى مساحة أخرى. وبعد أن تلين طبقة كربونات الكالسيوم يتم إزالتها يدوياً باستخدام مشروط غير حاد، ثم تغسل أماكن المعالجة بالماء المقطر للتخلص من آثار الحمض، ويمكن أن يكشف عن ذلك بمحلول نترات الفضة (AgNO_3). ويتعين عدم الإفراط في استخدام الأحماض في حالة الأحجار الجيرية والرخام والحجر الرملي الذي يحتوي على الجير كمادة رابطة لحبيباته (شاهين، ١٩٩٤م: ٢٤٦).

ولا تستخدم الأحماض المعدنية القوية، في حالة الصور الجدارية وخاصة الملونة منها، مثل: حمض الكبريتيك، والهيدروكلوريك، والنيتريك ويستبدل عنها بالأحماض العضوية الضعيفة، مثل: الخليك، والفورميك، ويتعادل السطح بعد ذلك ويغسل جيداً بالماء المقطر (علي، ٢٠٠٣م: ١٢١).

أما محاليل الأحماض القوية، مثل: حمض الكبريتيك، والهيدروكلوريك، والنيتريك، تؤثر في الأقمشة الكتانية والقطنية بصورة مثلفة، كما أنها تؤثر وتذيب كثيراً من الأصباغ العضوية، لذلك يفضل عدم استعمالها، وتستعمل بدلاً عنها الأحماض العضوية، مثل: حمض الخليك Acetic acid (CH_3COOH).

وتستخدم محاليل حمضية عديدة في تنظيف الآثار المعدنية، فيستخدم محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) ١٠-١٢٪ لمدة ١٢ ساعة تقريباً، وذلك لإزالة التكلسات المتكونة على أسطح الآثار الفضية والنحاسية من كربونات الكالسيوم ونواتج الصدأ المختلفة والمختلطة بحبيبات الرمال. وقد يتطلب الأمر الغمر لمدة أطول قد تصل إلى أسبوع، وذلك بناء على درجة كثافة وتماسك هذه التكلسات. يذيب الحمض هذه التكلسات وعندما يتوقف التفاعل، يرفع الأثر ويغسل جيداً بماء الصنبور وإذا بقيت طبقة سميكة من التكلسات تزال ميكانيكياً.

ويستخدم محلول حمض الفورميك (OOHCH)، في إزالة الأملاح المتصلدة على أسطح الآثار الذهبية بفعل التربة، وذلك بوضعها في ٥٪ من محلول هذا الحمض داخل إناء زجاجي لمدة

ثلاثين دقيقة على أن يتم ذلك داخل غرفة تبخير أو مكان جيد التهوية (ماكدوال، ١٩٨٦م: ٢٥).

وفي حالة العملات والآثار الفضية، يتم تغيير المحلول كل ثلاثين دقيقة حتى يتم إزالة طبقات الصدأ والتكلسات. ويتم غمر الآثار الفضية بعد ذلك في ١٥٪ من ثيوكيرينات الأمونيوم لمدة ساعة في المرة الواحدة للتخلص من أي من كلوريد الفضة وكبريتيد الفضة أو كليهما (ماكدوال، ١٩٨٦م: ١٨).

كما يستخدم هذا الحمض في صورة محلول أيضاً لإذابة وتحلل مركبات النحاسيك المتكونة كصدأ على الآثار النحاسية والبرونزية، أو مركبات النحاس المتكونة على أسطح الآثار الفضية، حيث لا تتأثر الفضة به، وفي تفكيك وفصل الآثار والعملات الملتصقة بعضها ببعض، وذلك بوضعها في محلول ٢٥٪ من هذا الحمض لمدة ٧٢ ساعة يتخللها الغسيل بالفرشاة مع تغيير المحلول كل ٢٤ ساعة. ولما كان حمض الفورميك (OOHCH) يتفاعل ببطء فيجب مراعاة عدم ترسب النحاس الناتج عن أملاح النحاس مرة أخرى على الآثار التي يجري علاجها. ويفضل استخدام هذا الحمض في مكان جيد التهوية، أو في وجود جهاز شافط للهواء.

ويستخدم حمض الستريك ($H_3C_6H_5O_7$) في شكل محلول مخفف (٢-٥٪) عند درجة حرارة من ٦٠-٨٠^oC (Plenderleith and Werner, 1977: 246)، وذلك لفصل الآثار الملتصقة مع بعضها بنواتج الصدأ. كما يستخدم في إزالة نواتج الصدأ الخضراء، وفي إذابة وتحلل كلوريدات النحاس المتكونة على أسطح العملات الفضية، أو كلوريدات النحاسيك القاعدية على أسطح العملات النحاسية والبرونزية (Macleod, 1987: 25).

وأحياناً ما يؤدي استخدام المحلول إلى تحلل طبقة أكسيد النحاسوز وأكسيد النحاسيك، لذا يؤخذ في الاعتبار ميله إلى نزع طبقة الباتينا (Moncrief and Weaver, 1983: 94). وعند العلاج به يتغير لون المحلول خلال دقائق قليلة، وبعد ساعتين، إلى لون بني باهت. وغالباً ما يتخلف عن العلاج به طبقة من بلورات المعدن فوق السطح نتيجة تفاعل الحمض مع مركبات المعدن، ويمكن إزالتها بالفرشاة. وقد تضاف مادة الثيوريا Thiourea كمانع للصدأ مما يحسن من فاعليته كثيراً. وحمض الستريك غير كاف في علاج وثبات الآثار المعدنية مدة طويلة، ويفضل أن يعقبه الغمر في

١٪ محلول سيسكوي كربونات الصوديوم Sodium Sesquicarbonate، والتي تقوم، بالإضافة إلى قدرتها على إزالة الكلوريدات، ومعادلة تأثير الحمض بهيئة البيشة اللازمة لإزالة كميات كبيرة من النحاس في صورة سترات نحاس (Macleod, 1987: 28-33).

ومن الأحماض الأخرى التي تستخدم في التنظيف الكيميائي للآثار المعدنية: حمض الفسفوريك أو الأورثوفسفوريك (Orthophosphoric Acid (H_3PO_4))، وذلك لإزالة أكاسيد الحديد بتكوين مركبات قابلة للذوبان (Moncrief and Weaver, 1983: 94). وحمض الخليك (CH_3COOH) لإزالة الترسبات الكلسية. وينبغي بعد التنظيف بالأحماض غسل الآثار المعدنية جيداً في حمامات مائية متعددة مع الغليان لفترة مناسبة لإزالة جميع آثار الكيماويات المستخدمة في أثناء التنظيف وتخفيفها تماماً.

وبالنسبة للآثار المصنوعة من الرصاص (Lead Pb) التي غالباً ما تكون مغطاة بطبقة من الصدأ على هيئة كربونات؛ فيمكن استخدام أي نوع من الأحماض لإزالته، غير أن استخدام محلول حمض النيتريك (HNO_3) المخفف، مع أنه يزيل الصدأ بسرعة، إلا أن هذا الصدأ يعاود الظهور من جديد بعد سنوات قليلة، حتى في حالة تغطية الآثار بطبقة من الشمع الواقي. كما أن حمض الخليك (CH_3COOH) لا يعطي نتائج جيدة، فالصدأ لا يلبث أن يعود سريعاً، وزيادة على ذلك فإن الرصاص يتأثر بأبخرة حمض الخليك بدرجة كبيرة، خاصة في وجود ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، الناتج عن تفاعل الحامض مع كربونات الصدأ.

ومن أكثر المحاليل الحمضية التي تستخدم في علاج الآثار المصنوعة من الرصاص محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف، الذي يتبع بمحلول خلات الأمونيوم ($C_2H_7NO_2$)، وذلك لكون خلات الأمونيوم تذيب ناتج الصدأ ثاني أكسيد الرصاص، الذي لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك، وفي الوقت نفسه تحمي الرصاص من تأثير بقايا حمض الهيدروكلوريك، التي ربما تظل موجودة في الأثر بعد انتهاء عملية التنظيف (شاهين، ١٩٨٧م: ١٨٣). وتبدأ العملية بغمر الأثر في محلول مخفف من حمض الهيدروكلوريك (١٠٪)، ويستمر الغمر حتى يتوقف التفاعل. وبعد ذلك يتم غمر الأثر في ١٪ من محلول مادة التانين الساخن لعدة دقائق، ويتم تكرار ذلك ثلاث مرات، وفي كل مرة يتم تغيير محلول مادة التانين، ثم يتم غمر الأثر ولمدة ساعة إلى ساعتين في محلول ١٠٪

من خللات الأمونيوم، الذي يُضاف إليه ٠,٢ ٪ بالوزن من مادة الأجار Agar، ثم يُغمر الأثر بعد ذلك أربع مرات، كل مرة لمدة دقائق معدودة، في محلول التانين، ولكن البارد هذه المرة (Stambolov, 1985: 145). وتنجح هذه الطريقة في إزالة أكاسيد الرصاص وكربونات، أو أية ترسبات بحرية، أو أية ترسبات من كربونات الكالسيوم المتكلسة، أو كربونات وكبريتيد الرصاص وأكاسيده، وأكسيد الحديدك. وهي من طرق العلاج الجيدة للآثار الرصاصية خفيفة التآكل والصدأ، حيث تعطي الرصاص المظهر المقبول، شريطة أن يتم شطف الأثر بعد العلاج لإزالة أية بقايا من حمض الهيدروكلوريك. وتعدّ هذه الطريقة من الطرق المقبولة في علاج الآثار المصنوعة من الرصاص، حين يصعب علاجها أو تنظيفها ميكانيكياً؛ خشية أن يتسبب ذلك في مزيد من التلف.

أما الآثار المصنوعة من القصدير (Sn) التي تعاني من صدأ كثيف في صورة طبقات سمكية فيمكن إذابة طبقات الصدأ الكثيفة بغمرها في محلول مخفف من حمض الهيدروكلوريك (HCl)، ومن الممكن أن ينتج عن استخدام هذا الحمض تلف على المدى البعيد؛ لذا يفضل تجنب استخدامه (Stambolov, 1985: 152).

وفي حالة الآثار الحديدية التي تعاني من أيون الكلور النشط يوصي بغمرها في محلول يحتوي على حمض الفوسفوريك ٢٥٠-٥٠٠ جم مضافاً إليه ٥-٢٠ جم من كربونات الصوديوم، أو كربونات البوتاسيوم، و٣-١٠ جم من أكسيد الزنك، أو أكسيد الماغنسيوم، إضافة إلى ٠,٥-٢ جم منظف غير أيوني، وتضاف كل هذه المكونات إلى ٥٠٠-٧٠٠ سم^٣ من الماء (Stambolov, 1985: 129).

كما يمكن غمر الأثر في محلول (٣٪) من حمض الستريك (C₆H₈O₇)، ثم التسخين حتى درجة (١٨٠ م°)، ويتم مراقبة مستوى معدل الأس الهيدروجيني بصورة منتظمة، وبمجرد أن يزيد الرقم الهيدروجيني في المحلول عن (pH 4.5)، يتم رفع الأثر وغسله بالماء الساخن (Stambolov, 1985: 129).

ومن المحاليل الأخرى التي تستخدم في تنظيف الآثار الحديدية، محلول حمض التانيك (C₇₆H₅₂O₄₆) Tannic acid، وحمض الأوكساليك (H₂C₂O₄) Oxalic acid بنسبة ٩٪، ومحلول

الأمونيا (NH_4OH)، والكالسيوم (هيكساميتافوسفات الصوديوم)، ومحلول حمض الإيثيلينديامينتترايستيك (EDTA)، وأغلب هذه المحاليل يستخدم في إزالة الترسبات من على أسطح الآثار الحديدية، وكذلك إذابة نواتج الصدأ المصاحبة لها. كما هو متبع بعد العلاج الكيميائي، ينبغي أن يتبع بالغسيل والشطف الجيد في ماء مقطر، ويفضل أن يكون الماء دافئاً، ثم التحفيف في حمامات من الكحول أو الأثير؛ للتخلص من بقايا ماء الغسيل أو الشطف، وذلك قبل أن يتم عزلها بغطاء واقٍ مناسب لها لحمايتها من الملوثات أو الأكسدة الجوية.

وفي حالة المنسوجات الأثرية، لا تستعمل بالطبع الأحماض القوية في عملية التنظيف لخطورتها، وقوتها المتلفة على المنسوجات والأصباغ التي عليها، ويستعمل بدلاً منها الأحماض العضوية، مثل حمض الخليك (CH_3COOH)، وهو من أكثر الأحماض استخداماً لهذا الغرض، ولأنه سهل التطاير، يترك النسيج قبل أن يسبب تلفاً للسليولوز في منسوجات القطن والكتان، وقد يستخدم حمض الفورميك (HCOOH) كبديل لحمض الخليك عندما يقتضي الأمر استخدام حمض أقوى منه. وكذلك يمكن استخدام حمض الهيدروفلوريك (HF) في إزالة الصدأ، أو بقع الصدأ (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٣٢٥).

٢، ٥، ٤، التنظيف بالمحاليل القلوية

أولاً: التنظيف بالمحاليل القلوية للمواد السليكاتية والمعدنية

تستخدم القلويات في تنظيف المواد الأثرية المختلفة، ومن الأمثلة على ذلك: استخدام محلول ثيوكربونات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) بنسبة ١٠٪ في الماء (شاهين، ١٩٩٤م: ٢٤٦)، أو محلول من كبريتات الأمونيوم $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ بنسبة ٥-١٠٪ في الماء (علي، ٢٠٠٣م: ١٢٩) لإزالة أملاح كبريتات الكالسيوم من على أسطح الآثار السيليكاتية.

وتستخدم القلويات الضعيفة في تنظيف الصور الجدارية، مثل: أمينات الأمونيوم Ammonium amines، والبيريدين Pyridine (C_5H_5N) وهي مواد تستخدم في تكسير الروابط الهيدروجينية للدهون والانساختات، ويمكن أن تستخدم وتعمل بفاعلية في غياب الماء (علي ٢٠٠٣: ١٢٢).

وتستخدم المحاليل القلوية مصاحبة للمحاليل الحمضية في تنظيف الآثار الحديدية للتخلص من أيون الكلور المتلف، حيث يتم غمر الأثر الحديدي في البداية في محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) (٥-١٠٪) لمدة تتراوح بين (١٠-١٢ ساعة)، ثم يعقب ذلك الغمر في محلول حمض السبتريك (١٠٪) لمدة من (٥- ١٠ دقائق)، بعدها يتم إخراج الأثر من المحلول الحمضي، ثم تنظيفه بالفرشاة لإزالة نواتج الصدأ المنفككة، ويتم تكرار الخطوة الأخيرة (الغمر في الحمض مع التنظيف اليدوي)، حتى يتم إزالة كل نواتج الصدأ، ثم يُعاد وضع الأثر مرة أخرى في محلول هيدروكسيد الصوديوم ٥٪؛ بهدف معادلة التأثير الحمضي (Stambolov, 1985: 128).

وفي دراسة قام بها الزهراني (Al-zahrani, 1999) عن ميكانيكية طرق غسل الآثار الحديدية المستخدمة في التخلص من أيون الكلور المتلف، حيث حددت الدراسة أن أفضل طرق استخلاص الكلور من الآثار الحديدية تتمثل في غسل الأثر الحديدي في محلول هيدروكسيد الصوديوم في جو معزول (في وجود غاز النيتروجين) لمدة (٣٠ دقيقة)، وعلى مدار (٤٠ يوماً). وهذا المحلول له القدرة على إزالة ما بين (٩٧٪ إلى ١٠٠٪) من الكلوريدات الموجودة على سطح الحديد. وفي حالة الآثار الحديدية، التي تكون في حالة من التآكل الشديد، ولكنها تحتفظ بشكلها الخارجي وبالقليل من المعدن الأصلي لها، فيوصى بعلاجها في محلول مائي من سيسكوي كربونات الصوديوم Sodium sesquicarbonate للتخلص من الكلوريدات الذاتية، ثم تقويته بعد ذلك بمادة مقوية من الراتنجات الصناعية، وتغطيته بغطاء واق من الشمع دقيق البللورات.

أما الآثار المصنوعة من الرصاص فتغمر في محلول ١٠٪ من خلات الأمونيوم ($C_2H_7NO_2$) الذي يفيد في إزالة أكسيد الرصاص الرباعي ($2PbO.PbO_2$)، وقد يفيد في وقاية الرصاص من أية بقايا لحمض الهيدروكلوريك متخلفة عن مرحلة سابقة من العلاج، مع الأخذ في الاعتبار ألا تطول مدة الغمر؛ حتى لا يتسبب هذا المحلول في تآكل الرصاص. وأغلب الحالات لا تتطلب هذه المرحلة الأخيرة من العلاج. ولو تم إزالة كل نواتج الصدأ من على الأثر، فإن غمره في

محلول (٥٪) من الـ tetraacetic acid Ethylenediamine (EDTA) يكون ذا تأثير كبير. ويتم الغمر في هذا المحلول لمدة ساعة أو ساعتين، وفي بعض الحالات عندما يكون أحجام الأثار كبيرة، يتم الغمر أطول من ذلك. وبعد الانتهاء من الغمر، يتم شطف الأثر في ماء الصنبور الجاري شطفاً جيداً، ثم يجفف بعد ذلك بالكحول أو الأثير، لإزالة بقايا الماء التي تتخلف عن عملية الشطف.

والآثار المصنوعة من القصدير يمكن تنظيفها من الأملاح والأكاسيد المتكونة على أسطحها، عن طريق علاجها بكمومات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، أو من خلال إيقاف فاعلية المصعد، أو ما يسمى بعملية خمول (Passivation)، وذلك بغمرها في هيدروكسيد الصوديوم (٥٪) عند درجة حرارة (20°C) ولمدة ثوان. وتشمل عملية الخمول المنتظم لطبقة من أكسيد القصدير رقيقة ومنتظمة على السطح. وهناك طريقتان للعلاج يمكن اتباعهما في ذلك (Stambolov, 1985: 147)، وهما:

الطريقة الأولى تشمل الخطوات التالية:

- تحضير محلول يحتوي على ٣ جم/لتر ماء من كرومات الصوديوم Sodium chromate (Na_2CrO_4)، و ١٠ جم/لتر من هيدروكسيد الصوديوم Sodium Hydroxide (NaOH)، و ٢ جم/لتر ماء من منظف غير أيوني. ويتم التأكد من قيمة الرقم الهيدروجيني وضبطه عند قيمة (11-12 pH).
 - تسخين المحلول السابق لدرجة حرارة تتراوح بين ($90-95^\circ\text{C}$)، ثم غمر الأثر في هذا المحلول لمدة ٣-٥ ثوان.
 - غسل الأثر بعد ذلك في الماء البارد والساخن (عند 95°C) بصورة متبادلة ومتكررة.
- الطريقة الثانية لا تختلف كثيراً عن الأولى، وتشمل:
- تحضير محلول يحتوي على (٣ جم/لتر) ماء من كرومات الصوديوم، و (١٠ جم/لتر) من هيدروكسيد الصوديوم، و ٣,٥ جم/لتر ماء من منظف غير أيوني.
 - غمر الأثر في المحلول الساخن عند درجة حرارة من ($85-90^\circ\text{C}$)، لمدة (١٠-١٥ ثانية).
 - يغسل الأثر في الماء البارد ثم الساخن (عند 95°C) بصورة متبادلة ومتكررة.

التنظيف الكهروكيميائي للآثار المعدنية

ونواتج الصدأ على أي معدن يمكن أن تزال بغمره في محلول موصل كهربي Electrolyte يكون فيه على إتصال بمعدن آخر ذي جهد كهربي أكثر سالبية وأقل إيجابية. والفرق في الجهد الكهربي بين المعدنين سوف يجتزل أيونات المعدن في نواتج الصدأ بينما يتأكسد المعدن الآخر. ولكي تكون هذه الطريقة فعالة ومؤثرة فإنها تتطلب أن يحتفظ الأثر المعدني باللب المعدني أو الخامة الأساسية له Metallic core. وتستخدم هذه الطريقة لاختزال نواتج صدأ العملات والآثار البرونزية والفضية وليست مناسبة إذا لم تكن الخامة المعدنية السليمة Sound metallic core ما زالت موجودة.

وتشمل هذه الطريقة وضع الأثر المعدني المراد علاجه في إناء عميق من الاستنلس stainless steel أو اليورسلين وغمره بحبيبات الزنك في حالة العملات النحاسية، أو البرونزية، أو بودرة النحاس في حالة العملات الفضية، أما الإلكتروليت فيكون محلول الصودا الكاوية ١٠٪ في حالة الآثار النحاسية والبرونزية، ومحلول حمض النيتريك ٥٪ في حالة الآثار الفضية وسبائكها. وفي حالة الصودا الكاوية فإن فاعليتها تقل بمرور الوقت لذا فقد تستخدم بتركيز يصل إلى ٢٠٪ مع الآثار كثيفة الصدأ، ومن المفضل تغيير المحلول من حين لآخر بدلاً من رفع تركيزه. وفي ظل هذه الظروف يحدث التفاعل فيتولد غاز الهيدروجين H_2 على الأثر في صورة فقاعات على السطح أسفل طبقة الصدأ، ويميل إلى نزع هذه الطبقة إلى المحلول. وقد يتم التسخين حتى درجة الغليان لمدة ساعة أو نحو ذلك، حيث يساعد هذا على سرعة التفاعل. وفي وقت الغليان يضاف الماء المقطر حسب ما تتطلب الحالة للحفاظ على مستوى المحلول، كما يستخدم العلاج الميكانيكي بالفرشاة من حين لآخر. وقد يوضع المحتوى الذي يشمل الأثر المعدني في حمام بخار لمدة ساعة، وتؤخذ نفسها الاحتياطات للحفاظ على مستوى المحلول مع التنظيف الميكانيكي. ويستمر العلاج أو التنظيف حتى يتم استهلاك أو نضاد الإلكتروليت أو توقف فاعلية الزنك، وفي هذه الحالة يتم استبداله بحبيبات جديدة ومحلول إلكتروليتي جديد ويمكن تكرار ذلك حتى يتم اختزال نواتج الصدأ. ويمكن تنشيط، أو تجديد فاعلية حبيبات الزنك المستهلكة وجعلها صالحة للاستخدام مرة أخرى، وذلك بتنظيفها بمحلول حمض هيدروكلوريك مخفف، ثم شطفها في ماء مقطر، ثم تجفيفها بعد ذلك.

وعند الوصول إلى درجة الاختزال المرضية، يُغسل الأثر جيداً بالماء المقطر، ثم يجري اختبار وجود الأملاح، ولا يجوز ترك أية بقايا من طبقة الصدأ، أو أية آثار للكلووريد الذي يتسبب في مزيد من انتشار الصدأ عاجلاً، أو آجلاً. بعد ذلك يجفف الأثر بوضعه في حمامات متتالية من الكحول النقي، والأثير على التوالي، ثم يغطى بعد ذلك بطبقة واقية من الشمع أو أي طلاء واق مناسب. ويجب التحذير من التعرض للأبخرة أو السائل المستخدم، كما يجب ارتداء قفازات من المطاط والتنظيف الميكانيكي في أثناء العلاج يجب أن يتم بعناية؛ حتى لا تتسبب الفرشاة في طمس أية زخارف أو كتابات.

وقد تحدث بعض التعديلات لهذه الطريقة نتيجة لظروف معينة ففي حالة الآثار المغطاة بطبقة حجرية مختلطة مع طبقة الصدأ يكون من الضروري علاجها في محلول هيكساميتا فوسفات الصوديوم (الكالجون Calgon) قبل إجراء عملية الاختزال الكهروكيميائي. وإذا تطلبت الحالة العلاج الموضوعي فإن تحلل نواتج الصدأ يمكن أن يتم بالتطبيق المتكرر لمسحوق الزنك وحمض الكبريتيك ١٠٪ في حالة الآثار البرونزية، أو مسحوق النحاس وحمض النيتريك ٥٪ في حالة الآثار الفضية، حيث يتم إضافة الحمض في صورة قطرات وخلطها مع كمية صغيرة من المسحوق والتقليب بقضيب زجاجي.

ثانياً: التنظيف بالمحاليل القلوية للمواد الأثرية العضوية

في حالة المواد الأثرية العضوية تستعمل محلول لكتات البوتاسيوم ٧٪ في الماء، وقد يضاف إليه القليل من البارانيترفينول Paranitrophenol، لعلاج الجلود الأثرية المعرضة لحموضة عالية (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٦٠). كما يستخدم محلول برمنجنات البوتاسيوم (KMnO₄) ٣٪ في الماء لعلاج الجلود المستخرجة من الحفائر، حيث تؤكسد البرمنجنات المواد العضوية المتحللة والمدمصة على الجلد من البيئة المحيطة. ويتبع هذه المعالجة، العلاج بمحلول بيكرينيت الصوديوم (NaHSO₃)، الذي يمتزج البرمنجنات الزائدة، وبالتالي يزيل اللون البنفسجي والبيني المتكون عن البرمنجنات في المعالجة الأولى.

وفي حالة الجلود المستخرجة من الحفائر المغطاة بالأتساخات، والرواسب الحجرية، التي عادة ما تكون ملتصقة بالجلد ومشملة على الصلصال أو الطين، يتم غمرها في محلول ٥-١٠٪ بيكرونات

الصوديوم (NaHCO_3) في الماء ليتحلل الجلد جيداً، ويتبع ذلك الغمر في ١٪ حمض الهيدروكلوريك (HCl). ونتيجة للتفاعل بين الحمض والبيكربونات، يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون Carbon dioxide (CO_2)، الذي ينزع ويزيل الاتساخات من على السطح، بينما الزيادة من الحمض تذيب أية رواسب حجرية إن وجدت. وبعد التنظيف، يترك الجلد ليحفظ ببطء شديد، وقبل الجفاف الكامل يدعك الجلد بالزيت والجلسرين؛ ليظل محتفظاً بالمحتوى المائي الضروري لحيويته (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ٦٤).

وفي حالة المخطوطات قد تستخدم بعض القلويات لأغراض تختلف بعض الشيء عن عمليات التنظيف المباشر، مثل عمليات التبييض، ومن هذه المواد التي تستخدم لهذا الغرض مادة الكلورامين "ت" (Chloramin T) ويستخدم بتركيز ٢٪ (أى ٢ جم في ١٠٠ سم^٣ ماء)، ويستعمل دافئاً عند درجة ٦٠°م. ويتم استعماله بوضع قطرات من المحلول الدافئ على البقعة، ثم توضع البقعة بين ورقتي نشاف، أو لوحين من الزجاج لمدة زمنية، وتكرر العملية حتى الحصول على النتيجة المطلوبة، ثم الشطف بالماء في النهاية مرة واحدة تكفي (عبد الحميد، ١٩٨٤م: ١٣٩).

وقد تستعمل مادة كلوريت الصوديوم (NaClO_2) في تبييض الورق عن طريق غمره في محلول مائي ٢ جم/لتر من هذه المادة، ثم إضافة ٢٥ سم^٣ من الفورمالين كمصدر لغاز ثاني أكسيد الكلور المسؤول المباشر عن عملية التبييض للورق، وعند الوصول للنتيجة المرجوة يرفع الورق ويتم غسله في ماء جاري. وفي الحالات الشديدة يستعمل محلول هيبوكلوريت الصوديوم (NaOCl_2) ١٠-٥٪. وعند الوصول إلى النتيجة المطلوبة يغمر الورق في محلول يوقف تأثير التبييض (محلول ملح ثيوكبريتات الصوديوم Sodium thiosulphate ٢٪)، ثم الشطف الجيد؛ لتخليص الورق من آثار الملح (عبد الحميد ١٩٨٤م: ١٤٠). وقد يستعمل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) حيث ينتج عن تحلله أكسجين نشط يقوم بعملية التبييض، ويمكن تنشيط التفاعل بإضافة قليل من النشادر (NH_4OH). كما يمكن استعمال محلول ٥٪ برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) المضاف إليه حمض الفوسفوريك (H_3PO_4 Phosphoric acid).

ومعظم المواد التي تنسب في تلوث المنسوجات الأثرية وتبقعها يمكن إزالتها باستخدام نسبة صغيرة من محاليل المواد القلوية؛ لأن أغلب هذه الملوثات ذات طبيعة حمضية، لذلك فهي

تذوب في القلويات مكونة أملاح قابلة للذوبان في الماء أو تكوّن معها صوابين، والبعض الآخر يكون مستحلباً مع المواد القلوية، ثم يغسل هذا المستحلب بالماء وبالتالي يتم التنظيف. والنشاط الأيوني للقلويات دور مهم في فاعليتها، فكلما زاد معدل الأيون الهيدروجيني عن (pH=10) كانت عمليات التنظيف أكفاً إلا أنه قد يؤدي إلى تفتك وضعف النسيج وخاصة في حالة الألياف البروتينية (صوف أو حرير)، بينما يكون تأثير المحلول ضعيفاً كلما قل الأيون الهيدروجيني إلى (pH=7). لذلك يجب تثبيت الأيون الهيدروجيني خلال عمليات التنظيف باستخدام المحاليل المنظفة عند الدرجة المطلوبة فقط (عبد الحميد، ١٩٨٤ م: ٣٢٣).

ومن القلويات التي تستخدم في تنظيف المنسوجات الأثرية محلول مادة البوراكس ملح الصوديوم لحمض البوريك ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)، حيث يكون مع الماء محلولاً قلويّاً ذا رقم هيدروجيني ثابت تقريباً. كما قد يستخدم مخلوط مكون من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم بنسبة ١:١، والذي يعطي رقم هيدروجيني (pH=10) ولا يتغير كثيراً بزيادة التركيز ويمكن أن يعدّ مكوناً من حمض الكربونيك وملح من أملاحه وهو كربونات الصوديوم (Na_2CO_3).

ومن القلويات الأخرى، التي تستخدم في تنظيف المنسوجات الأثرية، محلول النشادر (NH_3) بنسبة ٠,١٪ - ١٪ الذي يستخدم بأمان مع كل من المنسوجات القطنية والصوفية والحريرية ومنسوجات التيل، وهذا المحلول يتميز بتطايره دون أن يسبب تلفاً للمنسوجات.