

## مروری بر ماهیت و کاربرد رنگدانه سفید باریم در صنعت و هنر

مهدی رازانی<sup>۱\*</sup>، محدثه السادات ناصر اهری<sup>۲</sup>

۱-استادیار، دانشکده حفاظت از آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

۲-کارشناسی ارشد، دانشکده حفاظت از آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۱/۰۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۰۰/۰۳/۲۵ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۳/۲۹ در دسترس بصورت الکترونیک: ۰۰/۰۹/۲۲

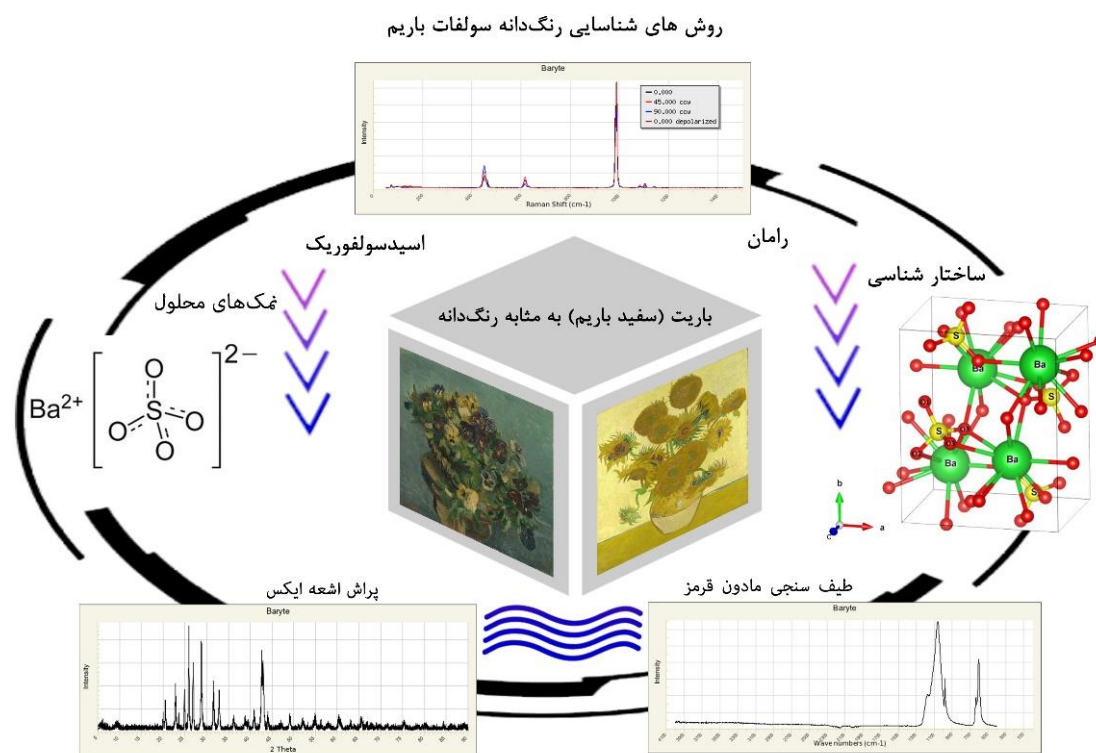
### چکیده

مواد رنگی برحسب منشأ و انحلال‌پذیری و پوشش‌دهی خود به دو دسته رنگدانه‌ها با ساختار معدنی و ماده رنگزا با ساختار آلی تقسیم می‌شوند. سولفات باریم از اواخر سده هجدهم میلادی به‌عنوان رنگدانه سفید، چه به‌صورت تنها و چه در ترکیب با رنگدانه‌های دیگر به‌کاربرده شده است. این مقاله با هدف بررسی ماهیت و کاربرد این رنگدانه نگارش شده است و در طی آن ضمن ارائه مختصری از تاریخچه رنگدانه‌ها به بررسی مهم‌ترین خواص فیزیکی و شیمیایی گونه‌های رنگدانه سفید پرداخته شده است. به علاوه سعی شده تمامی خواص ساختاری، فیزیکی، شیمیایی و چشمی رنگدانه باریم سولفات که موضوع اصلی این مقاله است به همراه طرز تهیه و روش‌های شناسایی و آسیب‌شناسی آن مورد بررسی قرار گیرد. نتایج مطالعات انجام شده حاکی از آن است که هرچند استفاده از رنگدانه مذکور به نسبت سایر رنگدانه‌های سفید، متأخرتر بوده است لیکن تولید و سهولت استفاده، به واسطه خواص جالب توجه آن موجب وسعت کاربرد آن در هنر و صنعت گردیده است.

### واژه‌های کلیدی

رنگدانه، باریت سفید، رنگدانه سفید، میراث فرهنگی.

### چکیده تصویری





## A Review of Artistic and Industrial Characteristic and Application of Brite

Mehdi Razani\*, Mohaddeseh Sadat NaserAhary

Faculty of cultural materials conservation, Tabriz Islamic Art University, P. O. Box: 5164736931, Tabriz, Iran.

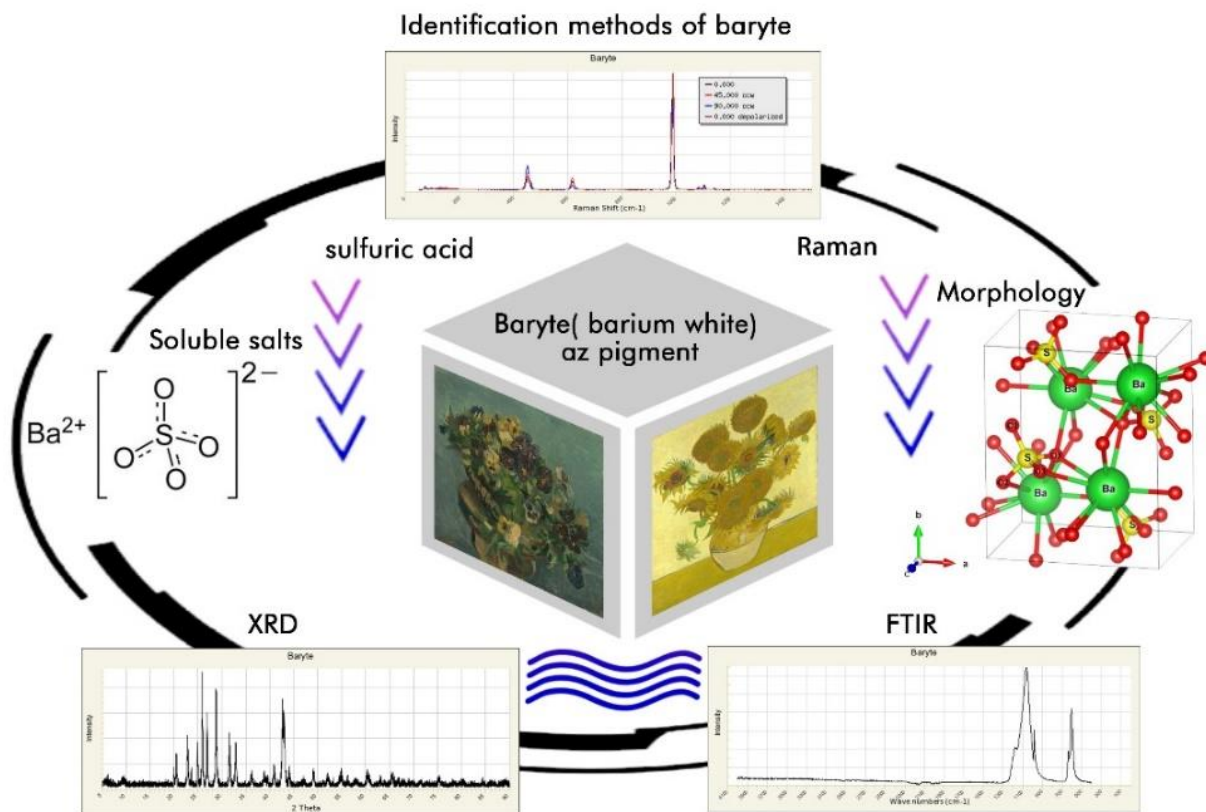
### Abstract

According to the origin and the solubility in the coating, Colored materials are divided into inorganic pigments and organic dyes. Since the late 18th century, Barium sulfate has been used as a white pigment in different supports, either unaccompanied or combined with other pigments. The present paper aims to review the Characteristics and application of barite. In addition to representing a brief history of this pigment, white pigments' most important physical and chemical properties have been studied. Also, all of the structural, physical, chemical, and visual properties of barium sulfate pigment, which is the main issue of this article, with the preparation, identification, and diagnosis methods, have been studied. Although this pigment was used later than the other white pigments, its production and convenience of application have expanded usage in art and industry due to its attractive properties.

### Keywords

Pigment, White barite, White pigment, Cultural heritage.

### Graphical abstract



۱- مقدمه

در بیان علمی به موادی که منجر به ایجاد فام در یک سامانه پوششی می‌شوند ماده رنگی گفته می‌شود. مواد رنگی برحسب منشأ و انحلال پذیری در پوشش خود به دودسته رنگدانه‌ها و مواد رنگزا تقسیم می‌شوند. رنگدانه‌ها به واسطه حل نشدن در محیط کاربری خود علاوه بر ایجاد رنگ در پوشش، نقش‌هایی از قبیل: ایجاد مقاومت مکانیکی، مقاومت در برابر خوردگی و بهبود طول عمر پوشش را بر عهده دارند [۳-۱]. از زمان‌های بسیار قدیم، نقاشان انواع مختلفی از مواد آلی را برای مخلوط کردن با رنگدانه‌های معدنی امتحان کرده‌اند. این اجزا می‌توانند به‌طور هم‌زمان در لایه‌های مختلف رنگ وجود داشته باشند و شناخت مواد تشکیل‌دهنده رنگدانه‌ها را دشوار کنند [۴]. هرچند شناسایی رنگدانه‌ها و بست‌ها<sup>۱</sup> از مهم‌ترین وظایف در زمینه میراث فرهنگی و هنری نقاشی به منظور ایجاد اقدامات مناسب در جهت مرمت و حفاظت است [۵]. اما موضوع این مقاله شناسایی رنگدانه‌ها نیست. با بررسی منابع به‌خصوص در میان پژوهش‌های صورت گرفته در ایران مشخص گردید که تاکنون مطالعات خاصی روی رنگدانه سولفات باریم انجام نشده است. در همین راستا سعی بر آن بود که در مقاله حاضر به‌طور خاص به بررسی رنگدانه سفید باریم پرداخته و نقاط قوت و ضعف آن شناسایی گردد. بدون شک خواص رنگ رابطه مستقیمی با خصوصیات شیمیایی و ساختاری ماده رنگزا دارد؛ بنابراین پاسخ دلیل، به‌عنوان مثال: سفید بودن یک رنگ از نظر دانشمندان علوم طبیعی و تاریخی کاملاً متفاوت است. مورخان به دنبال نمادگرایی از رنگ‌ها و دلایل فکری هستند که باعث شد نقاش از یک ماده مخصوص در یک زمینه خاص استفاده کند اما دانشمندان علوم طبیعی به دنبال منشأ رنگ‌ها در ماده‌ای هستند که روند پیدایش طبیعی و یا منشأ مصنوعی آن را منعکس می‌کند [۶].

در نتیجه با توجه به پیشرفت روزافزون در صنعت و به‌خصوص صنعت نفت و پزشکی و صنایع الکترونیک، نیاز به باریت و فرآورده‌های آن بیشتر احساس شده [۷] و همچنین به دلیل مفید شناخته شدن وجود سولفات باریم در رنگ‌ها برای اهداف خاص دیگر، از جمله افزایش مقاومت در برابر حمله خوردنده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. در این مقاله مروری به‌طور خلاصه به ماهیت کاربرد رنگدانه سفید باریم در صنعت و هنر، روند پیدایش و همچنین تفاوت آن با سایر رنگدانه‌های سفید و نیز افق‌های پیش رو در رابطه با توسعه خواص این رنگ پرداخته شده است.

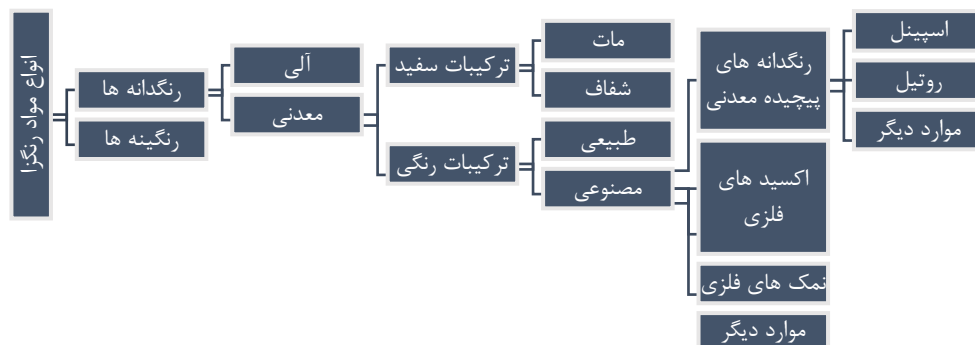
۲- تاریخچه رنگدانه‌ها

زمین از سنگ‌های فراوانی تشکیل شده است این سنگ‌ها در اثر هوازدگی دچار تغییراتی شده و در حالت‌های مختلف خاکدانه، سنگ‌دانه و رنگدانه دیده می‌شوند. در این میان رنگدانه‌ها و عوامل رنگزایی که ریشه طبیعی و معدنی دارند نیز از هوازدگی سنگ‌های اولیه‌ای که پودر آن‌ها رنگی است از بیش از ۲۵ هزار سال قبل توسط انسان تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

رنگدانه‌ها ترکیبات شیمیایی هستند که نور را در محدوده طول موج مرئی (۷۴۰-۳۸۰ نانومتر) جذب می‌کنند. رنگ تولیدشده نیز به دلیل ساختار مخصوص مولکول‌ها (کروموفور) است. این ساختار انرژی را جذب کرده و الکترون، از یک مدار خارجی به یک مدار بالاتر برانگیخته می‌شود. انرژی جذب‌نشده منعکس شده و یا شکسته می‌شود تا توسط چشم دریافت شود [۸].

عوامل رنگزای طبیعی شامل ترکیبات آلی و معدنی هستند. رنگ‌های آلی حاوی ترکیبات کربنی بوده و همین ویژگی یکی از عواملی است که سبب تمایز آن‌ها با رنگدانه‌های معدنی می‌شود. از سویی با توجه به پیشرفت علم و شناخت بیشتر مواد، به دلیل وجود فلزات سنگین سمی در برخی از ترکیبات معدنی، تعدادی از آن‌ها محدود یا کاملاً ممنوع شده‌اند. رنگدانه‌های معدنی بر اساس رنگ، منشأ، روش تولید و ویژگی مواد رنگدانه طبقه‌بندی می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، رایج‌ترین دسته‌بندی‌ها برای طبقه‌بندی رنگدانه‌ها بر اساس ساختار شیمیایی آن‌هاست.

<sup>۱</sup> بست (Binder Medium) عبارت است از هر گونه مواد چسبنده و چسباننده ای که در نقاشی موجب اتصال رنگدانه‌ها به یکدیگر و به سطوح می‌گردد این عامل چسبنده می‌تواند انواع طبیعی و مصنوعی را داشته باشد و عمدتاً تکنیک نقاشی‌ها با استفاده از نوع بست آنها نام گذاری می‌شود مانند تکنیک رنگ و روغن که به معنای استفاده از رنگدانه‌ها به همراه بست روغنی است.



شکل ۱- نمودار طبقه‌بندی مواد رنگزا [۹]

در ترکیبات رنگ دیده می‌شوند [۱۴]. بیشترین استفاده از رنگدانه سفید مربوط به شکل بلوری دی‌اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ ) با بالاترین شاخص شکست (۲/۷۶) است که به‌عنوان روتیل شناخته می‌شود. شکل بلوری دیگری از ( $TiO_2$ )، به نام آناتاز، گاهی اوقات در پوشش‌ها استفاده می‌شود، اما ضریب شکست پایین (۲/۵۵)، آن را به یک رنگدانه با بهره‌وری نوری کم تبدیل می‌کند. اولین رنگدانه سفید تجاری "سرب سفید" یا کربنات سرب پایه بود که به‌طور گسترده تا حدود سال‌های ۳۰-۱۹۲۵ استفاده می‌شد [۱۵]. این رنگدانه که از مخلوط دو فاز بلوری سروسیت  $PbCO_3$  (با مارک C) و هیدروکروسایت  $Pb_3[CO_3]_2[OH]_2$  (با مارک HC) در نسبت‌های متغیر تشکیل شده است [۱۶] یک ترکیب محلول در آب سمی بود و استفاده از آن در پوشش‌ها از دهه ۱۹۶۰ به بعد محدود شد. این رنگدانه به دلیل ضریب شکست حدوداً (۱/۹۴)، با دی‌اکسید تیتانیم جایگزین شد که قدرت پوشانندگی آن بیش از هشت برابر کارآمدتر از سفید سرب بود [۱۵]. سایر رنگدانه‌های سفید پایه سربی شامل سفید فسفات سرب، سفیدمتاسیلیکات سرب، هیدروکسید کلرید سرب، فسفیت سرب و سفید سولفات سرب هستند که نمک‌های اسید فسفریک  $PO_4^{3-}$ ، متاسیلیکات‌ها  $SiO_3^{2-}$ ، سولفات‌ها  $SO_4^{2-}$  و فسفیت‌ها  $PO_3^{3-}$  را در ترکیبات خود دارند. رنگدانه‌ی سفید اکسید روی با تمام رنگدانه‌های معدنی سازگار است به این معنی که تغییر رنگ نمی‌دهد [۱۴]. دیگر رنگدانه‌های با پایه روی در ساختار خود بنیان‌های فسفاتی و سولفاتی دارند که ویژگی‌های متفاوتی به آن‌ها بخشیده است. ساختارهای بلوری رنگدانه‌های سفید پایه سیلیسیم از جمله سیلیکا، به‌جز استیسیویت، آرایه‌های چهارضلعی سه‌بعدی متصل هستند که هر کدام از آن‌ها از یک اتم سیلیکون تشکیل و توسط چهار اتم اکسیژن هماهنگ شده‌اند [۱۵]. کائولین نمونه دیگری از رنگدانه‌های آلومینوسیلیکاتی در حالت طبیعی آن، یک پودر نرم و سفید متشکل از ماده معدنی کائولینیت بوده که در زیر میکروسکوپ الکترونی، از بلورهای پلاستیکی تقریباً شش ضلعی تشکیل شده است کائولن که در طبیعت یافت می‌شود معمولاً حاوی مقادیر مختلفی از مواد معدنی دیگر مانند مسکویت، کوارتز، فلدسپات و آناتاز است که نوع خام آن اغلب توسط رنگدانه‌های هیدروکسید آهن زردرنگ می‌شود. سایر رنگدانه‌های سفید شامل گیبسایت، سفید آنتیموان، سفید اکسید قلع، سفید اکسید زیرکونیم، سفید بیسموت اکسید کلراید هستند در جدول ۱ ویژگی‌های این رنگدانه‌ها از جمله میزان ماتی، سمیت و جذب روغن به همراه ترکیبات شیمیایی جمع‌بندی شده است میزان سمیت رنگدانه‌ها بین ۱-۴ مشخص شده است که ۱ نشان‌دهنده رنگدانه‌های بی‌خطر و ۴ نشان‌دهنده‌ی رنگدانه‌های سمی است. همچنین میزان ماتی رنگدانه‌ها به چهار دسته‌مات، نیمه‌مات، نیمه‌شفاف و شفاف طبقه‌بندی شده است که به ترتیب ۱ نشان‌دهنده مات‌ترین رنگ و ۴ برای رنگدانه‌های شفاف است. مقادیر H و L در میزان جذب روغن به ترتیب نشان‌دهنده‌ی میزان جذب روغن بالا و کم هستند [۱۷].

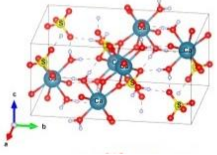
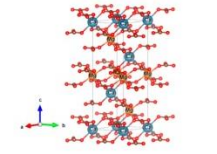
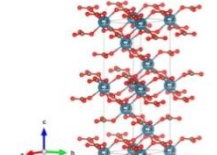
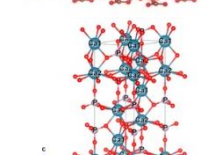
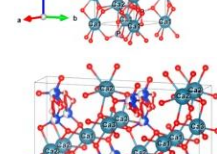
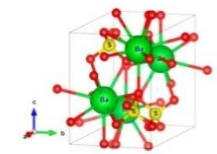
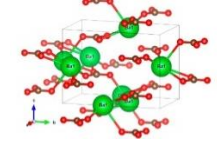
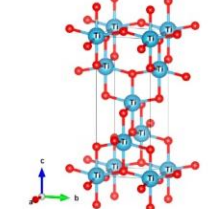
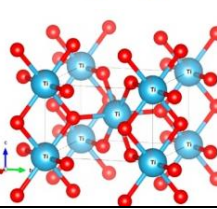
رنگدانه‌های آلی طبیعی توسط موجودات زنده مانند گیاهان، حیوانات، قارچ‌ها و میکروارگانیسم‌ها و رنگدانه‌های آلی مصنوعی در آزمایشگاه‌ها تولید می‌شوند. رنگدانه‌های معدنی را می‌توان در طبیعت یافت و یا با سنتز تولید کرد [۸]. در اعصار پیش از تاریخ، بشر از طریق تصاویر نقاشی شده، چه به‌صورت نقش‌های دستی ساده و چه به‌صورت نقوش هنری زیبا و یا دیوارنگاره اثر خود را بر محیط گذاشته است. رنگدانه‌های<sup>۱</sup> اولیه از خاک آسیاب شده ساخته می‌شدند و هنگام ترکیب با آب یا چربی اثر بهتری داشته و از آن‌ها برای رنگ‌آمیزی سطوح استفاده می‌شد [۱۰]. این رنگ‌ها به‌طورمعمول حاصل ترکیب کردن حداقل دو ماده (رنگ و بست) هستند. به همین ترکیب دوتایی گاه مواد بهبوددهنده، پرکننده یا پدیدآورنده کیفیت‌های خاص افزوده می‌شده است تا جلوه‌های موردنظر نقاش به دست آید. البته مواد خام چندی از این رنگ‌ها از گیاهان تهیه می‌شده است، اما هیچ ماده‌ای بدون دست‌کاری و فرآوری قابل‌استفاده نبوده است [۱۱]. رنگدانه‌هایی که به پراکندگی نور در پوشش‌ها کمک می‌کنند، به‌عنوان رنگدانه‌های سفید شناخته می‌شوند. آن‌ها با پراکندگی تمام طول‌موج‌های نور، به دلیل ضریب شکست پایین (۱/۵ تا ۲)، هر سه نوع سلول مخروطی حساس به رنگ را در چشم انسان تقریباً برابر و با روشنایی بالا تحریک می‌کنند که در نهایت سبب سفید دیده شدن این رنگ‌ها می‌شود. پودر آهک و جسو اولین سفیدهای استفاده‌شده در دوران ماقبل تاریخ بودند [۱۲]. اگرچه طبق تعریف، رنگدانه‌ها نامحلول هستند، اما در عمل ممکن است تا حدی در حلال‌های آلی حل شوند افزایش اندازه مولکولی باعث کاهش حلالیت می‌شود، بنابراین به‌طور کلی رنگدانه‌هایی که مرکب از چند جزء هستند، در برابر حلال‌ها از مقاومت خوبی برخوردارند. باین‌حال، افزایش اندازه مولکول تأثیرات دیگری مانند کاهش قدرت رنگ‌آمیزی و افزایش هزینه‌ها را در پی خواهد داشت [۱۳].

## ۲- گونه‌شناسی رنگدانه‌های سفید

با توجه به تمرکز مقاله بر روی رنگدانه سولفات باریم و نیز جایگاه رنگدانه مذکور در میان سایر رنگدانه‌های سفید، یک طبقه‌بندی از گونه‌های مختلف این رنگدانه‌ها به‌عنوان بخش مهمی از مطالعات، بر اساس عناصر پایه آنها ذکر شده است. همان‌گونه که در بخش تاریخچه ذکر شد رنگدانه‌های سفید با منشأ معدنی و طبیعی جزء اولین رنگدانه‌های مورد استفاده بودند. یکی از این رنگدانه‌ها، کربنات کلسیم بوده که رایج‌ترین شکل طبیعی و بلوری آن کلسیت است. این ماده عمدتاً در سنگ‌های رسوبی مانند گچ و سنگ آهک و همچنین در سنگ‌های دگرگونی و حتی گاهی اوقات در سنگ‌های آذرین نیز وجود دارد و ماده اصلی تشکیل‌دهنده رسوبات غار، سنگ مرمر عقیق و سایر مواد است انواع رنگدانه‌های با پایه کلسیم شامل ژپس، گل سفید، سفید استخوان و مرجان و دولومیت است. در یک تفکیک کلی از بنیان‌های این رنگدانه‌ها نمک‌های اسیدی همچون سولفات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و سیلیکات‌ها

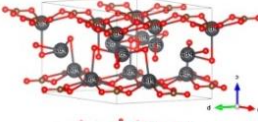
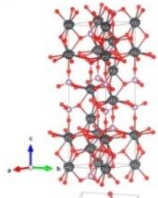
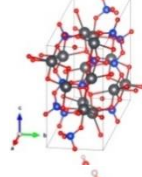
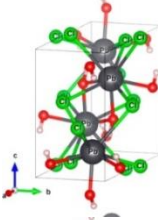
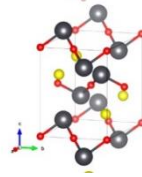
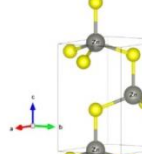
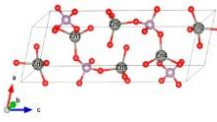
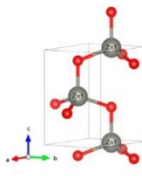
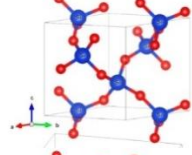
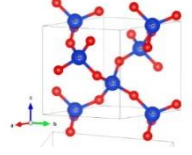
<sup>۱</sup> از این پس منظور از رنگدانه، رنگدانه‌های معدنی است.

جدول ۱- انواع رنگدانه‌های سفید / ۱۷-۲۰.

ساختار مولکولی	جذب روغن (g/100g)	میزان مانی	سمیت	ترکیب شیمیایی	نام جایگزین	نام رنگدانه	پایه رنگی
	۱۸-۲۲	۱-۳	۱	CaSO <sub>4</sub>	آلباستر	ژپیس	پایه کلسیم
	۱۲-۱۴	۱-۴	۱	Ca.Mg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	آنکریت هانیتیت	دولومیت	
	-	۱	۲	CaCO <sub>3</sub>	گل سفید	سفید کربنات کلسیمی	
	-	-	۱	Ca <sub>3</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	تویت	سفید استخوان	
	H	۴	۱	CaH <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Si	-	سفید کلسیم سیلیکات هیدراته	
	۱۵-۲۵	۲-۳	۱	BaSO <sub>4</sub>	باریت	سفید سولفات باریم	پایه باریم
	۱۵-۲۵	۳	۴	BaCO <sub>3</sub>	نمک باریم	سفید کربنات باریم	
	۱۸-۳۰	۱-۲	۱	TiO <sub>2</sub>	آناتاز	سفید تیتانیوم	پایه تیتانیوم
	۱۸-۳۰	۱-۲	۱	TiO <sub>2</sub>	روتیل	سفید تیتانیوم	



(ادامه جدول ۱)

ساختار مولکولی	جذب روغن (g/100g)	میزان ماتی	سمیت	ترکیب شیمیایی	نام جایگزین	نام رنگدانه	پایه رنگی
	۱۰-۲۲	۲	۳	[PbCO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .Pb[OH] <sub>2</sub>	هیدروسروسیت	سفیداب سرب	پایه سرب
	-	-	۳	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	سفید فسفات سرب	
	L	۱	۳	PbSiO <sub>3</sub>	آلاموسیت	سفید متاسیلیکات سرب	
	-	-	۳	PbCl[OH]	لوریونیت	هیدروکسید کلرید سرب	
	۱۰-۲۲	۲	۳	PbSO <sub>4</sub>	سرب سفید	سفید سولفات سرب	
	۱۱-۱۳	۱-۲	۱	ZnS	وورتزیت	سفید سولفید روی	پایه روی
	-	۱	۱	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	فسفات روی	
	۱۰-۲۲	۲	۱	ZnO	اکسید روی	سفیداب روی	
	L	۱-۴	۱	SiO <sub>2</sub>	کوارتز	سیلیکا	پایه سیلیسیم
	۲۶-۵۵	۱-۴	۱	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [OH] <sub>4</sub>	هیدروکسید سیلیکات آلومینیم	کائولن	

(ادامه جدول ۱)

پایه رنگی	نام رنگدانه	نام جایگزین	ترکیب شیمیایی	سمیت	میزان ماتی	جذب روغن (g/100g)	ساختار مولکولی
پایه آلومینیم	گیبساتیت	هیدروکسید آلومینیم طبیعی	Al(OH) <sub>3</sub>	۱	۳-۴	۳۳-۵۵	
پایه استرانسیم	سفید سرامیکی	استرانسیم تیتانات، تاوسونیت	SrTiO <sub>3</sub>	۱	۱-۲	-	
پایه آنتیموان	آنتیموان تری اکسید	سنارمونیت	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳	۱	۸-۱۲	
پایه زیرکونیم	سفید اکسید زیرکونیم	سفید زیرکون	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	
پایه قلع	سفید اکسید قلع	کاسیتريت	SnO <sub>2</sub>	۱	۱	-	
پایه بیسموت	سفید بیسموت اکسید کلراید	بیسموکلایت	BiOCl	۱	-	-	

### ۳- باریت (سفید باریم) به مثابه رنگدانه

تاریخ استفاده از باریت به عنوان رنگدانه به طور رسمی در سال ۱۷۸۲ با گزارش گایتون دو مروو<sup>۱</sup> از تحقیقات خود در مورد سرب سفید آغاز می شود [۲۱]. باریت از نام یونانی باروس به معنی سنگین گرفته شده [۷] و متداول ترین کانی باریت داری است که ذخایر آن در تمام مناطق جهان یافت می شود. بزرگ ترین تولیدکننده باریت چین و دیگر تولیدکنندگان عمده باریت در خاورمیانه و شرق، هند و ایران هستند [۲۲]. باریت به صورت اتفاقی و گاهی در مقادیر بزرگ رگه‌ای یا لایه‌ای تمرکز می‌یابد. این تمرکز می‌تواند تنها یا در ترکیب با کانه‌هایی نظیر فلئورین، سلسنتین، کوارتز، گالن، اسفالریت، کلسیت، دولومیت، سیدریت در برش‌های مختلف لایه‌های زمین‌شناسی دیده شود. شکل غالب باریت به صورت رگه‌ای و پرشدگی

شکاف‌هاست، چنانچه در ماسه‌سنگ‌ها و سنگ‌های آهکی گاه رگه‌های مشخصی را تشکیل می‌دهد [۷]. در سال ۱۷۷۴ ک.وشیل<sup>۲</sup> بعد از کشف اکسید باریم خاطر نشان کرد: وقتی اسیدسولفوریک به اکسید باریم محلول در آب اضافه شد، رسوبی تشکیل می‌شود [۲۲] که در اوایل دهه ۱۸۰۰ نام باریتس بر حالت اکسیدی آن قرار داده شد؛ اما هیچ نشانه‌ای مبنی بر این‌که سولفات باریم به عنوان یک رنگدانه در قرن‌های شانزدهم و هفدهم در نظر گرفته شده باشد وجود ندارد این محصول طبیعی برای اولین بار به عنوان رنگدانه هنرمندان در حدود سال ۱۷۸۲ پیشنهاد شد، اما عمده ترین معرفی مواد طبیعی و مصنوعی آن در تجارت احتمالاً در دوره ۱۸۱۰ تا ۱۸۲۰ انجام شده است [۲۳]. شکل ۲، جمع‌بندی کاملی از انواع رنگدانه های سفید استفاده شده در نقاشی‌های لهستانی را در دوره های مختلف نشان می‌دهد.

<sup>2</sup> Carl Wilhelm Scheele 1772

<sup>1</sup> Guyton de Morveau

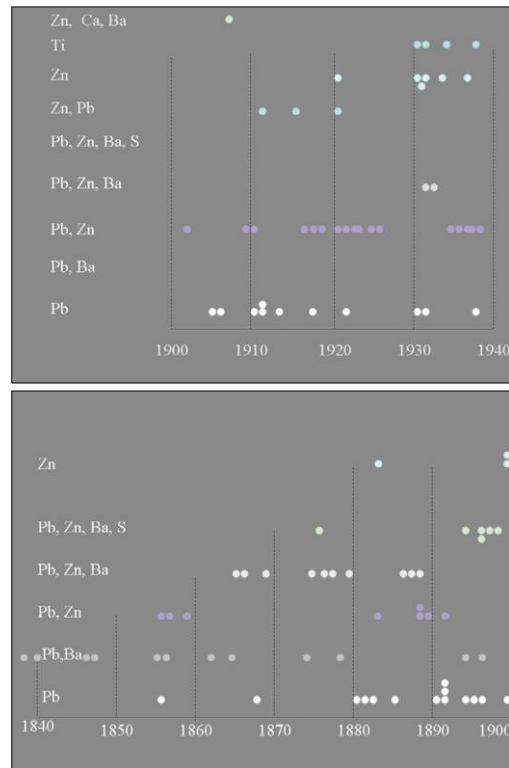
زیرقمرز را جذب نکرده و باعث اختلال در درخشش سایر رنگدانه‌ها نمی‌شود. این رنگدانه مصنوعی به اندازه کافی مات نیست که بتوان آن را به همراه روغن برای پوشش سفید سطوح به کار برد [۱۸]. سفیدی تجدید پذیر و خلوص بالای سولفات باریم مصنوعی منجر به استفاده از آن در کاشی‌های سفید استاندارد برای طیف‌سنجی بازتابی شده است. در عکاسی، سولفات باریم به‌عنوان زمینه سفید برای چاپ‌های رنگی استفاده می‌شود زیرا شفافیت خوبی فراهم کرده و در نتیجه رنگ‌های واقعی تولید می‌شود [۲۰]. امروزه عیارهای متفاوتی از باریت و بلنک فیکس وجود دارد ولی اغلب آن‌ها حاوی ۹۸٪ یا بیشتر باریم سولفات هستند [۱۸]. رنگدانه سفید باریم در تکیه‌گاه‌های مختلف چه به‌صورت تنها و به رنگ سفید و چه در ترکیب با رنگدانه‌های دیگر به کار برده شده است. ونگوگ از باریم سولفات برای بوم‌سازی تابلوهای خود استفاده کرده که تصویر ۴، شامل تابلوی سبد بنفشه‌ها<sup>۱</sup>، گل‌های آفتاب‌گردان<sup>۲</sup> و پرتله گوگن<sup>۳</sup> نمونه‌هایی از این نقاشی‌ها هستند [۲۷].



شکل ۳- کانی، سنگ و رنگ‌دانه باریت [۲۵، ۲۶].



شکل ۴- تابلو نقاشی‌های ونگوگ از باریم سولفات جهت بوم‌سازی در این تابلوها استفاده شده است.



شکل ۲- یک نمونه از رنگ‌های سفید استفاده‌شده در نقاشی‌های لهستانی مربوط به دوره های: ۱۸۳۸ - ۱۹۰۰ ب - ۱۹۰۱ - ۱۹۳۸ سفید سرب (Pb)، سفید سرب با سفید باریم (Ba, Pb)، سفید سرب با سفید روی (Zn, Pb)، سفید روی همراه با سفید سرب (Pb, Zn)، سفید روی خالص (Zn)، مخلوط‌های سفید تیتانیوم (Ti)، مخلوطی از سرب و روی و سفید باریم (Ba, Zn, Pb)، سفید روی با گچ و باریت (Ba, Ca, Zn, Pb)، لیتوپون (S, Ba, Zn, Pb)، سفید سرب با گچ و سفید باریم مخلوط شده (Ba, Ca, Pb) [۲۵].

باریت یک ماده بی‌اثر سنگین است ولی به دلیل ضریب شکست و شفافیت آن، قدرت پوشانندگی کافی برای کاربرد به مثابه رنگدانه ای ایده آل را ندارد همچنین میزان جذب روغن باریت پایین است و بسیاری از رنگدانه‌ها هنگامی که با این رنگدانه مخلوط می‌شوند روغن کمتری جذب می‌کنند [۱۸]. برتری اصلی سفید سولفات باریم، بی‌اثر بودن شیمیایی و خاصیت غیرسمی آن است. سولفات باریم در حال حاضر کاربرد گسترده‌ای در پوشش‌های صنعتی، به‌ویژه آسترهای خودرو دارد. باین حال، استفاده اولیه از باریت‌های خام در حفاری‌های نفتی است. سولفات باریم مرکب در رنگ‌های معروف به «لیتوپون» نیز دیده می‌شود. لیتوپون یک رنگدانه سفید است که مخلوطی از سولفید روی و سولفات باریم است [۲۴].

نمونه‌های کانی و سنگ و رنگدانه باریت در شکل ۳ دیده می‌شود. بلنک فیکس نامی است برای سولفات باریم مصنوعی که از رسوب دادن محلول کلرور باریم توسط سولفات سدیم به دست می‌آید [۱۸] که از حدود دهه ۱۸۲۰ به عنوان یک رنگدانه سفید ثابت و پایدار، ساخته و فروخته می‌شود [۲۰]. خواص این ماده شبیه باریت است ولی درجه نرمی ذرات و قدرت پوشانندگی آن از مواد طبیعی بیشتر است [۱۸]. بلنک فیکس در برابر اسیدها، مواد قلیایی و عوامل جوی مقاوم است. پرتوهای فرابنفش تا

<sup>1</sup> Basket with Pansies  
<sup>2</sup> Cut Sunflowers  
<sup>3</sup> Portrait of Gauguin



۴- ساختار شناسی

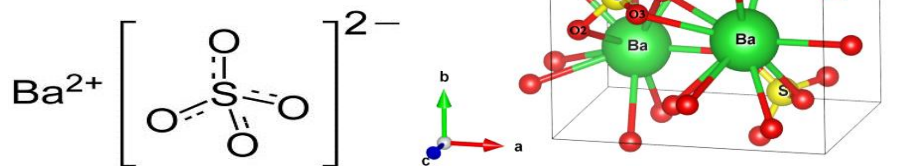
سولفات باریم با فرمول شیمیایی  $BaSO_4$ ، از یون های  $Ba^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  تشکیل شده است بلورهای بی‌رنگ یا سفید با وزن مولکولی نسبی  $233/4$  و تراکم  $4/49$  گرم در میلی‌لیتر هستند [۲۸]. هر چه کاتیون بزرگ‌تر باشد عدد کوئوردیناسیون نیز بالاتر است [۲۹] به‌عنوان مثال کاتیون Ba با ۱۲ اتم هم‌هنگ می‌شود [۳۰-۳۳]. با این وجود، دامنه‌های مختلفی از فواصل Ba-O وجود دارد، بنابراین نزدیک‌ترین اتم‌های O نسبت به Ba را می‌توان در فواصل ۰.۸، ۱.۰ یا ۱.۲ دسته‌بندی کرد [۳۴]. همان‌طور که در ساختار باریت دیده می‌شود، شکل ۵، زاویه مجاور اتم باریم (O3-S-O3) باریک‌تر از  $109/63$  درجه است، درحالی‌که زاویه (O1-S-O3) پهن‌تر و طول پیوند دو SO(3) مربوط به اولی بیشتر از SO(1) و SO(2) است. زاویه باریک مشاهده شده و طول پیوند طولانی نتیجه جابجایی دو اتم O(3) به سمت اتم باریم است که باعث کاهش نیروی دافعه بین اتم باریم و اتم گوگرد می‌شود. جابجایی اتم‌های اکسیژن ساختار چهارضلعی  $SO_4$  را تحریف کرده و اعوجاج آن نشان می‌دهد که

هر اتم اکسیژن  $SO_4$  با نیروی پیوند یکسانی از یون‌های فلزی اطراف ساختارها محدود نشده است [۳۵]. ساختار بلوری باریت، شکل ۶، توسط وود و جیمز (۱۹۲۵)<sup>۱</sup> تعیین و توسط سهت (۱۹۶۳)<sup>۲</sup> و کولویل و استاودامر (۱۹۶۷)<sup>۳</sup> تخلیص شده است [۳۱]. بلورهای  $BaSO_4$  ارتورومبیک هستند و ماهیت آن‌ها متخلخل بوده و تمایل به جذب یون‌های خارجی دارند که می‌توانند هم‌زمان رسوب کنند [۳۶]. پارامترهای واحد ( $Z = 4$ ) برای باریت  $a = 8/88101 \text{ \AA}$ ،  $b = 7/15505 \text{ \AA}$  و  $c = 5/45447 \text{ \AA}$  و  $V = 346/599 \text{ \AA}^3$ ، میانگین فاصله  $\langle M-O \rangle$  و  $2/935$  و میانگین فاصله  $\langle S-O \rangle$   $1/471 \text{ \AA}$  است. مواد معدنی باریت دارای گسستگی کامل در [۰۰۱]، به مقدار کمتر در [۲۱۰] و در [۰۱۰] ناقص هستند [۲۸].

<sup>1</sup> James & Wood (1925)

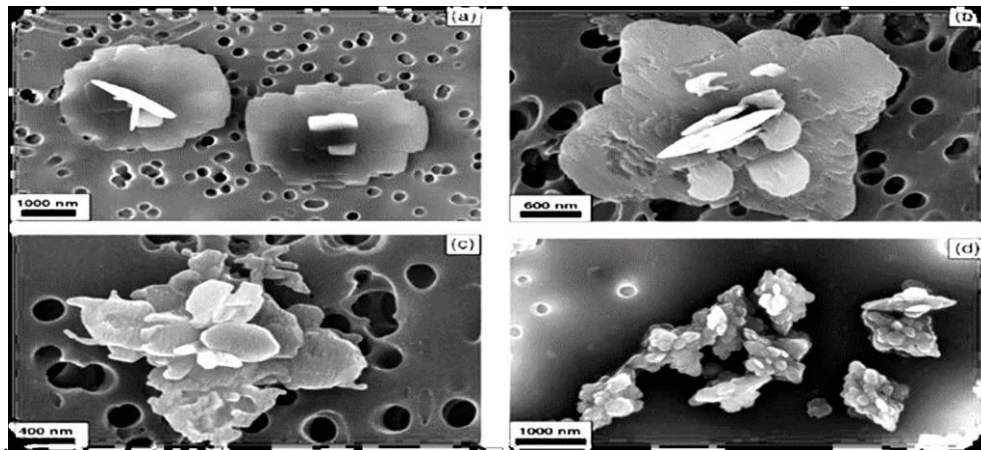
<sup>2</sup> Saht (1963)

<sup>3</sup> Colville & Staudhammer (1967)



Phi (O3-S-O3) = 107.8732(0) deg.  
 Phi (O1-S-O2) = 111.8630(0) deg.  
 Bond: l(S-O3) = 1.48649(0) Å  
 Bond: l(S-O1) = 1.46761(0) Å  
 Bond: l(S-O2) = 1.47011(0) Å

شکل ۵- ساختار بلوری باریت در امتداد محور c [۳۵].

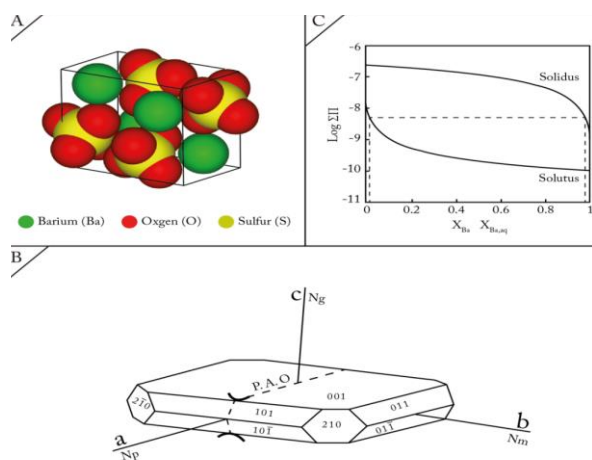


شکل ۶ - ساختار بلوری باریم سولفات [۲۸].

اندازه‌گیری حلالیت میلی‌گرم  $BaSO_4$  در هر ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب آب که توسط کهلراوش<sup>۲</sup> انجام شده در جدول ۲ بیان شده است. جهت تأیید اینکه این مقادیر از یک نویسنده به نویسنده دیگر زیاد متفاوت نیستند، داده‌های کووان و وینتریت (۱۹۷۶)<sup>۳</sup> نیز ذکر شده است [۲۸].

با توجه به خواص فیزیکی بیان شده، خواص شیمیایی بدین نحو است. سولفات باریم به دلیل حلالیت ضعیف آن در آب شناخته شده است. همچنین در الکل‌ها محلول نبوده و فقط در اسیدهای غلیظ محلول است [۴۳]. باریت ماده بی‌اثر سختی است که در برابر گرما و مواد شیمیایی و نور بسیار مقاوم است و مقدار کمی از آن می‌تواند رنگ‌های سفید حاوی سرب و روی را در مقابل عوامل جوی مقاوم کند [۱۸].

این ماده با پودر آلومینیم واکنش شدیدی نشان داده و به دلیل خاصیت حل‌نشدنی آن در آب و خواص ماتی‌رادیویی در تصویربرداری‌های پزشکی و رادیویی کاربرد دارد [۴۳]. در صورت ترکیب این ماده با آلومینیم و گرم شدن آن‌ها ممکن است واکنش انفجاری رخ دهد. در طی این آتش‌سوزی، سولفات باریم اکسیدهای گوگرد سمی تولید می‌کند. ساخت نادرست این ماده که ناشی از تهیه غیرقانونی و آلودگی آن توسط کربنات‌های محلول در آب است نیز می‌تواند باعث مرگ شود [۴۴].



شکل ۷- سلول قراردادی باریت (A)، صفحات بلوری باریت (B) نمودار

Lippman<sup>۴</sup> برای محلول جامد ایده‌آل  $BaSO_4$

$\Pi$  مجموع محصولات قابل حل به‌عنوان  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$  تعریف شده، که در آن  $[Ba^{2+}]$ ،  $[SO_4^{2-}]$  فعالیت‌های این یون‌ها در فاز آبی است [۴۰].

<sup>۲</sup> Kohlrausch

<sup>۳</sup> Cowan and Weintritt (1976)

<sup>۴</sup> یک نمودار گرافیکی، که حالت‌های تعادل جامد/حل شده را برای یک محلول جامد دوتایی داده شده در تعادل با یک محلول آبی حاوی دو یون جایگزین نشان می‌دهد [۴۱].

استرانسیم تا حد زیادی رایج‌ترین ناخالصی در باریت طبیعی است [۳۸]، بیشتر باریت‌های طبیعی حاوی مقدار کمتر از ۷٪ مول ( $SrSO_4$ ) هستند [۲۹، ۳۷]. ترکیبات متوسط این دو بسیار نادر است. نمودار Lippman ابزاری قدرتمند برای مطالعه محلول‌های آبی-محلول‌های جامد متعادل است. شکل ۷ چنین نموداری را برای یک محلول جامد  $SO_4$  (Sr, Ba) ایده‌آل نشان می‌دهد. این تصویر از نمودار نتیجه نسبت‌های زیاد بین محصولات  $BaSO_4$  و  $SrSO_4$  است که برای باریت  $KS = -10/05$  و برای سلسیت  $KS = -63/6$  ثبت شده است. خطوط افقی را می‌توان بین منحنی‌های انجماد و انحلال رسم کرد و بدین ترتیب بین ترکیبات فاز جامد و فاز آبی حالت‌های تعادل ترمودینامیکی ممکن فراهم می‌شود. طبق این نمودار، یک محلول آبی (خطوط خط‌چین) حتی با نسبت باریم به استرانسیم بسیار کم در تعادل با جایگزین ضعیف فاز جامد باریم (تقریباً باریت خالص) خواهد بود [۴۰].

## ۵- ویژگی‌ها و خواص فیزیکی و شیمیایی رنگدانه

بیش از سی سال پیش، وسس (۱۹۴۶) منحنی‌های بازتاب را برای هر دو رنگدانه طبیعی و مصنوعی در محدوده ۴۰۰ نانومتر تا ۹۴۰ نانومتر منتشر کرد. به دلیل ضریب شکست متوسط سولفات باریم، این رنگدانه به خوبی در رنگ‌های روغنی ادغام نمی‌شود، واقعیتی که در قرن هجدهم توسط موروا<sup>۱</sup> در بحث اصلی خود در مورد امکان استفاده از این ماده معدنی به‌عنوان رنگدانه به آن اشاره کرد [۲۱].

در نتیجه سولفات باریم بیشترین کاربرد اولیه خود را در آبرنگ و سایر رنگ‌های سنتی مبتنی بر آب مانند آن‌هایی که شامل کازئین و چسب هستند، پیدا کرد [۴۲]. رنگدانه‌های سولفات باریم طبیعی و مصنوعی در برابر تغییر رنگ، هم هنگام قرار گرفتن در معرض نور و هم با تعامل با سایر رنگدانه‌ها بسیار پایدار هستند و تا حدی به دلیل نامحلول بودنشان در آب (کمتر از ۳ ppm)، سمی نیستند. کمبود خصوصیات سمی این ترکیب یکی از دلایل اصلی معرفی آن به‌عنوان رنگدانه سفید برای هنرمندان بود [۲۳].

سولفات باریم خالص به صورت پودر سفید، بدون بو، نقطه ذوب ۱۵۸۰ درجه سانتی‌گراد و نقطه جوش ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و ضریب شکست ۱/۶۳۷ یافت می‌شود [۴۳]. در ترمودینامیک، حلالیت یک کمیت فیزیکی است که S نشان دهنده بیشینه غلظت جرم ماده حل شده در حلال، در دمای مشخص است که بر اساس گرم بر لیتر یا مول بر لیتر بیان می‌شود. محلول به‌دست آمده در نهایت اشباع می‌شود.  $BaSO_4$  در واقع نمک سولفاتی است که کمترین حلالیت را دارد. نتایج حاصل از

<sup>۱</sup> Morveau

جدول ۲- میزان حلالیت  $BaSO_4$  در ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب آب به‌عنوان تابعی از دما تهیه شده توسط کهلراوش و کووان و وینتریت [۲۸].

دما (°C)	۰	۳/۳۳	۱۰	۱۸	۲۶/۷۵	۳۰	۳۴	۵۰
(mg) $BaSO_4$	۰/۱۱۵	۰/۲۰۷	۰/۲۰	۰/۲۲۶	۰/۲۶۶	۰/۲۸۵	۰/۲۹۱	۰/۳۳۶

اسیدسولفوریک نمی‌توان سولفات باریم را برای ترکیب با رنگدانه‌ها یا استفاده در تولید کاغذ مناسب ساخت. اگر اسیدسولفوریک به آهستگی به محلول سولفید باریم اضافه شود، ترکیبی به دست می‌آید که دارای بافتی خشن و رنگی ضعیف است.

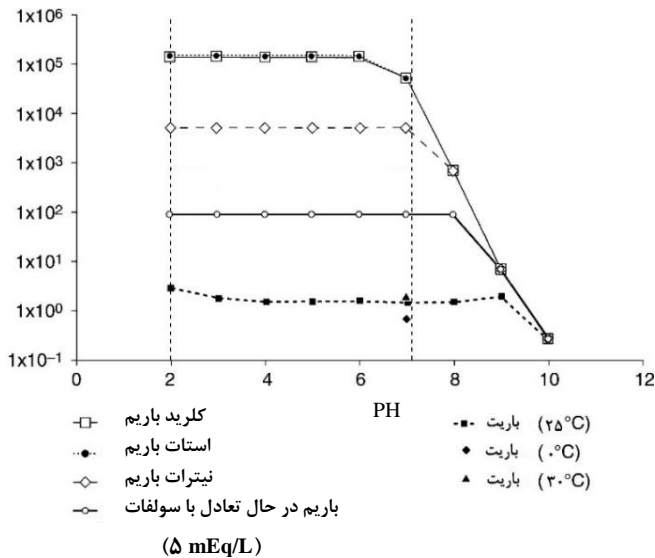
حلالیت باریت به‌عنوان تابعی از افزایش حلالیت آن با توجه به شکل ۸ در محلول‌های با قدرت یونی بالا، در pH پایین کمی افزایش می‌یابد. افزایش دما همچنین حلالیت باریم را افزایش می‌دهد، اما این اثر در شرایط طبیعی مرتبط با محیط‌زیست و فیزیولوژیکی ناچیز است [۴۵].

### ۶- ترکیب‌بندی

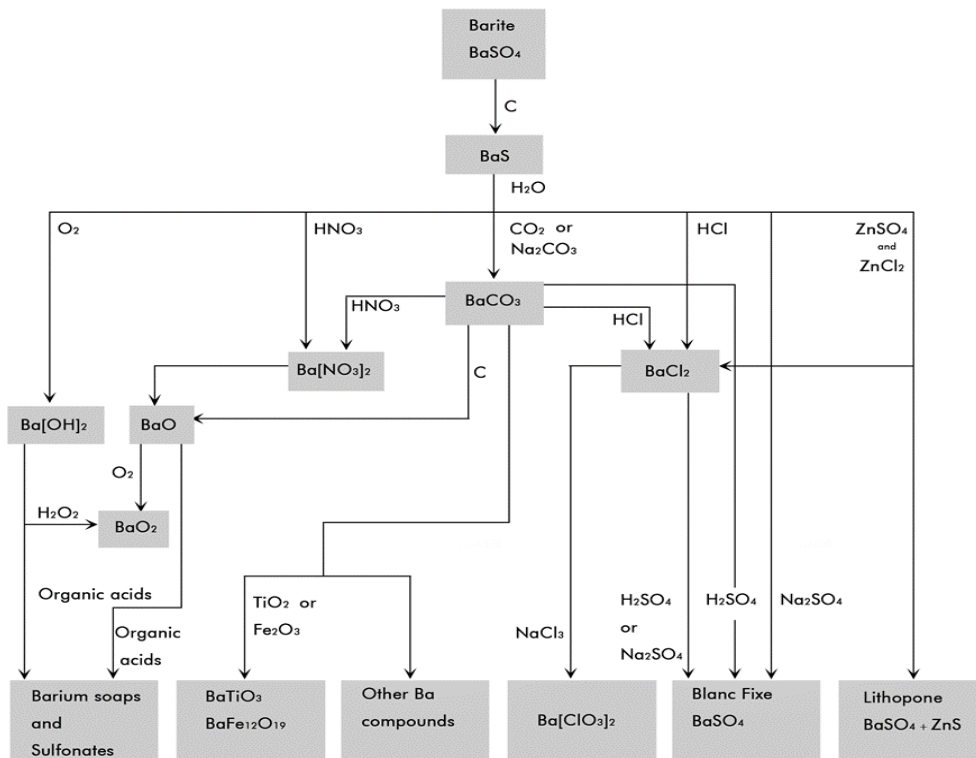
جهت دست‌یابی به رنگدانه باریت می‌توان از ترکیبات سولفات روی و کلرید روی با سولفید باریم استفاده کرد همچنین کربنات باریم در حضور اسیدسولفوریک سبب تولید بلنک فیکس می‌شود که به‌عنوان رنگدانه مصنوعی یا پرکننده استفاده می‌شود. شکل ۹ چگونگی تبدیل باریت به سایر ترکیبات باریم را نشان می‌دهد [۴۶].

### ۷- طرز تهیه

ساخت سولفات باریم از ماده معدنی باریت که به‌سختی استخراج می‌شود آغاز شده و سپس محصول درشت، خرد و مرطوب می‌شود تا ظرافت لازم را به دست آورد [۴۷]. در ابتدای این فرآیند باریت با کربن کاهش می‌یابد و به آن سولفید باریم محلول در آب اضافه می‌شود که عمدتاً به‌عنوان واسطه برای تولید سایر ترکیبات باریم و لیتوپون استفاده می‌شود [۴۶]. روش دیگر جهت فرآوری سولفات باریم خالص، واکنش کربنات باریم یا کلرید باریم با اسیدسولفوریک است. با واکنش محلول سولفید باریم با



شکل ۸- حلالیت ترکیبات مختلف باریم در طیف وسیعی از مقادیر pH [۴۵].



تصویر ۹- مسیرهای تولید منتهی به ترکیبات مختلف باریم که از باریت شروع می‌شود [۴۶].

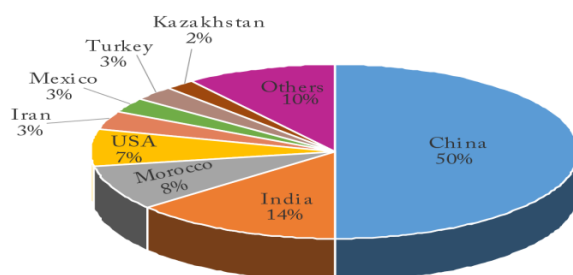
باریت با اندازه ذرات بسیار ریز (مرحله میکرونیزه) را می‌توان با فرآوری در یک آسیاب جهشی به دست آورد. این ماده هم‌اکنون با اندازه ذرات متوسط به میزان ۰/۱ تا ۰/۲ میکرون در دسترس است [۲۳]. حداکثر میزان تولید باریت در جهان ۸/۳×۱۰۶ تن بود (۱۹۸۱). با این حال، تنها ۸-۷٪ از آن برای تولید سایر ترکیبات باریم استفاده می‌شد. در یک بررسی بین سال‌های ۱۹۹۸ تا ۲۰۱۶ بیشترین میزان تولید باریت جهان مربوط به چین (۵۰٪) و سه درصد از تولیدات آن در ایران بود (شکل ۱۰) [۴۰، ۴۶].

## ۸- روش‌های شناسایی رنگدانه سولفات باریم

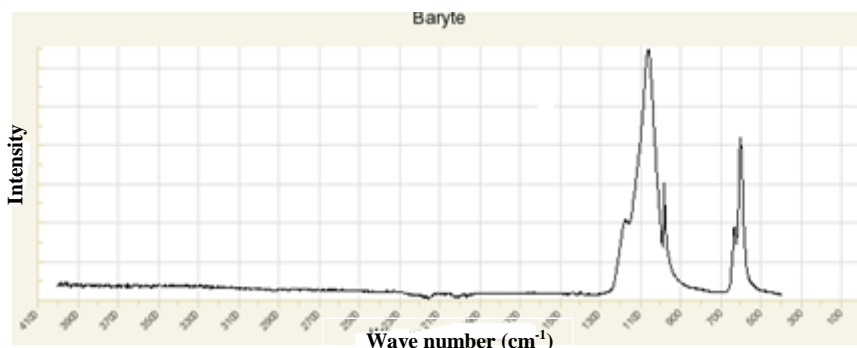
### ۸-۱- طیف‌سنجی زیرقرمز و رامان

طیف‌سنجی زیر قرمز، IR، روشی برای شناسایی مولکول‌ها و بخصوص گروه‌های عاملی مولکول‌هاست. هر ماده‌ای، طیف زیر قرمز مخصوص به خود را دارد که مختص همان مولکول می‌باشد. سولفات باریم نیز دارای مجموعه‌ای مشخص و واضح از نوارهای جذب زیرقرمز است که به راحتی از سایر رنگدانه‌های سفید قابل تشخیص است اما مواد معدنی گروه باریت دارای ساختارهای یکسانی هستند، بنابراین طیف آن‌ها به یکدیگر شبیه خواهد بود، اما ویژگی‌های طیفی دیگر با مقادیر کم در نتیجه ارتباط با کاتیون‌های مختلف جبران می‌شوند [۲۹]. سولفات‌های باریم طبیعی و مصنوعی را نمی‌توان به طور قاطع توسط زیرقرمز تشخیص داد، هرچند، همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، نوارهای جذب محصول طبیعی، گسترده‌تر هستند.

از طرف دیگر، اگر روش ترکیب برعکس شود یعنی سولفید باریم به محلول اسیدسولفوریک اضافه شود، مجدداً یک ترکیب ناخوشایند از نظر رنگ و بافت حاصل می‌شود. در همین راستا می‌توان با اضافه کردن هم‌زمان سولفید باریم و اسیدسولفوریک در یک ظرف واکنش مجهز به همزن و همچنین حفظ مقدار pH بین ۰/۵ و ۳ در طی فرآیند تولید فرآورده مناسبی به دست آورد. این روند برعکس روش‌های شناخته‌شده فعلی که در آن واکنش در حضور بیش از حد ترکیبات قلبایی باریم رخ می‌دهد و هیچ تجمع قابل توجهی از اسید آزاد مجاز نبوده و یا واکنش فقط بین کلرید باریم و اسیدسولفوریک اتفاق می‌افتد است. افزودن یک اسید یا مخلوطی از اسیدها می‌تواند به نمک‌های باریم یا نمک‌های محلول در همان اسید یا مخلوط اسیدها، محدوده pH ۰/۵ تا ۳ را به بخشی از ترکیبات باریم که در ساخت سولفات باریم استفاده می‌شوند بدهد. این افزودنی ممکن است به طور کامل به بخشی از ترکیبات باریم مورد استفاده در ساخت، یا به بخشی از آن و تا حدی به اسیدسولفوریک مورد استفاده برای رسوب سولفات باریم اضافه شود. از جمله اسیدهایی که می‌توان استفاده کرد اسید کلریدریک، اسید فسفریک یا اسید هیدروفلوئوریک یا مخلوطی از این مواد است. اگر در طول فرآیند تولید مقدار pH بیشتر از ۳ شود، باریم سولفات خشک بافتی خشن خواهد داشت در حالت کلی با افزایش مقدار pH بافت خشن‌تر و علاوه بر این رنگ سفید نهایی نیز نامناسب خواهد بود [۴۸]. گاهی برای بهبودی سفیدی باریم سولفات مقادیر کمی آبی اولترامارین به آن اضافه می‌شود. در انتهای کار ذرات باید دوباره با آب شسته شوند تا اسید باقیمانده از بین برود. سپس خشک‌شده و غربال می‌شوند و در نهایت عمل بسته‌بندی انجام می‌گیرد.



شکل ۱۰- میزان تولید باریت بین سال‌های ۱۹۹۸ تا ۲۰۱۶ [۴۰].



شکل ۱۱- باندهای اصلی جذب رنگدانه‌های سولفات باریم در طیف مادون‌قرمز [۲۵].

مشخص‌ترین نوارها در  $1075$ ،  $1120$  و  $1185$  و نوار تیز کوچک در  $985$   $\text{cm}^{-1}$  قرار دارند [۴۹، ۵۰].

این دو از لیتوپون ( $\text{BaSO}_4 / \text{ZnS}$ ) قابل تفکیک نیستند مگر اینکه طیفها در ناحیه عدد موج کمتر از  $400$   $\text{cm}^{-1}$  (طول موج‌های طولانی‌تر از  $25$  نانومتر) مورد بررسی قرار گیرند [۵۱].

$V_2=461$   $\text{cm}^{-1}$

اگر اکسید روی به جای سولفید روی وجود داشته باشد، نوار جذب شاخص بین  $500$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  کاهش می‌یابد از آنجاکه طیف زیرقرمز سولفات باریم ممکن است با سولفات سرب پایه اشتباه گرفته شود و انجام آنالیزهای دیگر ضروری است [۲۳].

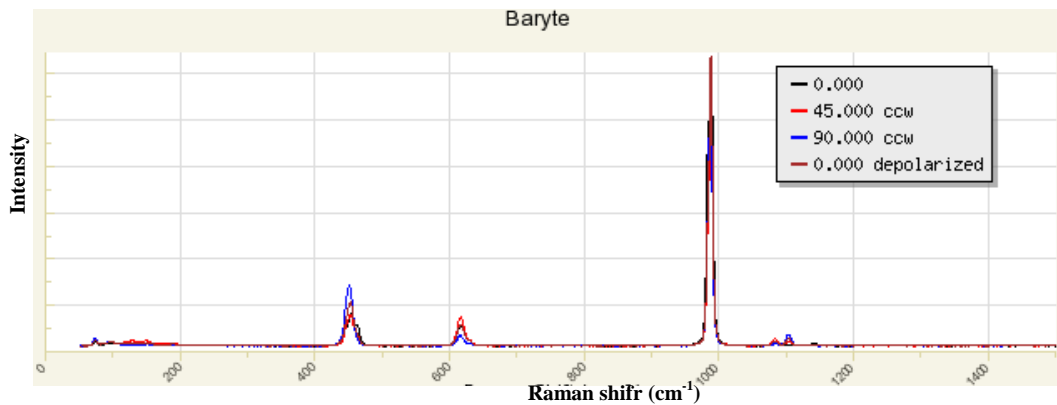
$V_3=1085$   $\text{cm}^{-1}$ ،  $1143$   $\text{cm}^{-1}$  و  $1167$   $\text{cm}^{-1}$

$V_4=619$   $\text{cm}^{-1}$ ،  $648$   $\text{cm}^{-1}$

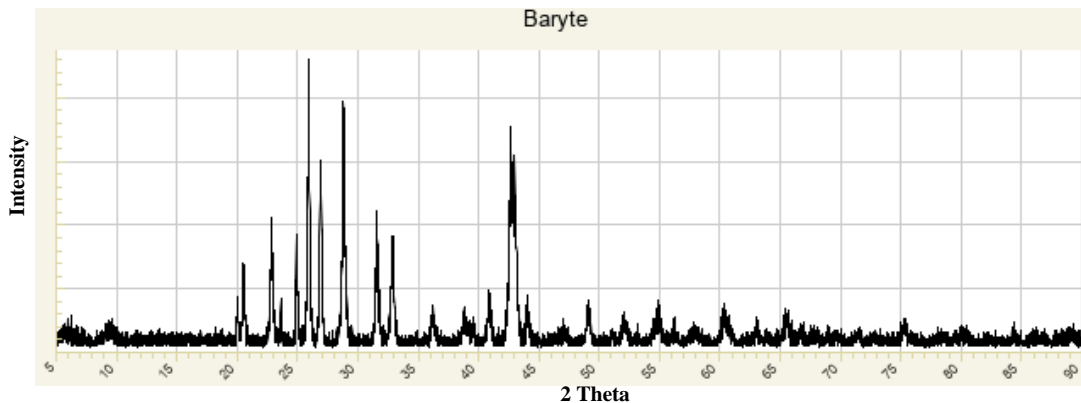
اساس کار رامان بر اساس تفرق ایجاد شده به واسطه برخورد طول موج از یک لیزر یا پرتوی از یک لیزر است. طیف رامان باریت، شکل ۱۲، شامل یک باند شدید  $\nu_1$  است که مربوط به کشش متقارن چهارضلعی  $\text{SO}_4$  در

**۸-۲- الگوی پراش پرتو ایکس**

فاصله  $d$  و شدت خطوط اصلی پراش پرتو ایکس سولفات باریم در تصویر ۱۳ جدول ۳ آورده شده است. اگرچه رنگ دانه طبیعی سولفات باریم همان الگوی پراش رنگ‌دانه مصنوعی را دارد، اما می‌توان انتظار داشت که برخی گسترش خطوط را پیدا کند، به ویژه در XRD همچنین ممکن است برخی ناخالصی‌ها در باریت شناسایی شود



شکل ۱۲ - طرح طیفی رامان رنگدانه سفید باریم [۲۵].

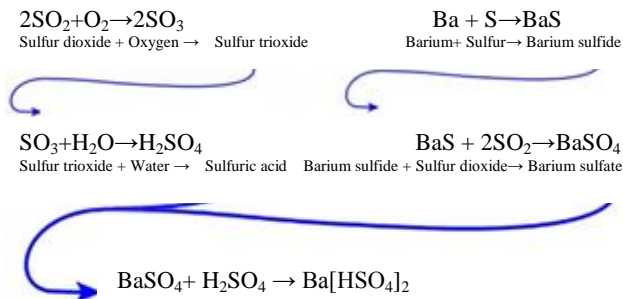


D (A)	I	D (A)	I
۲/۷۲	۴۷	۴/۴۳	۱۷
۲/۴۸	۱۴	۴/۳۳	۳۶
۲/۲۱	۲۷	۳/۸۹	۵۷
۲/۰۵	۲۳	۳/۴۴	۱۰۰
۱/۷۵	۹	۳/۳۱	۶۷
۱/۶۷	۱۴	۳/۱۰	۹۷
۱/۵۹	۸	۲/۸۳	۵۳

شکل ۱۳ - داده‌ها و نمودار پراش پرتو ایکس برای سولفات باریم (باریت) [۲۳، ۲۵].



## ۹- آسیب‌شناسی



(Solution) (20-50° C).

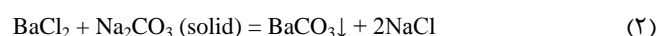
شکل ۱۴- واکنش سولفات باریم و تغییرات شیمیایی آن با اقتباس [۵۳].

## ۹-۱- اسیدسولفوریک

با توجه به روند رو به افزایش آلاینده‌های محیطی، عوامل مخربی همچون  $\text{SO}_x$  ها،  $\text{NO}_x$  ها،  $\text{CO}_x$  ها در محیط‌های شهری و پرتردد رو به فزونی گذاشته است. این آلاینده‌ها با وجود رطوبت در هوا می‌توانند به اشکال گوناگونی از اسیدها تبدیل شوند که بر سطوح آثار هنری تأثیر مخربی ایجاد می‌نمایند. اسیدسولفوریک که یکی از این اسیدهای مخرب در محیط‌های آلوده شهری هست در باران‌های اسیدی دیده می‌شود. طبیعتاً اسیدسولفوریک در بناهای تاریخی و فضاهای سرپسته با افزایش حجم آلاینده  $\text{SO}_x$  و افزایش رطوبت به واسطه بازدیدکنندگان از طریق واکنش (شکل ۱۴) تولید می‌گردد. اسیدسولفوریک ایجادشده بر روی سطوح آثار هنری و تاریخی می‌تواند باعث تخریب گردد اما با نگاهی به احتمالات و واکنش‌پذیری سولفات باریم در مقابل اسیدسولفوریک نتیجه می‌تواند به صورت شکل ۱۴ باشد. واکنش در دمای بین ۲۰ الی ۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد که دمایی معمولی است. نتیجه واکنش  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$  است که به صورت ساختار بلورهای قابل مشاهده خواهد بود.

## ۹-۲- نمک‌های محلول

نمک‌های محلول یکی از عوامل آسیب‌رسان به آثار تاریخی فرهنگی می‌باشند که چه به صورت فیزیکی همچون تبلور سطحی، پوسته‌پوسته کردن آثار و غیره به صورت شیمیایی و در واکنش با سایر عناصر شیمیایی باعث تخریب می‌شوند. نمک‌های محلول به وفور در ساختار مواد ساختمانی یافت شده و با حل شدن در حضور رطوبت در لایه‌های مختلف آرایه‌های دیواری باعث ایجاد واکنش شیمیایی و یا تخریب فیزیکی می‌شوند. در خصوص رنگدانه سولفات باریم نمک‌های محلول قابلیت واکنش مستقیم بسیار محدودی دارند اما در صورتی که سولفات باریم به شکلی در مجاورت اسیدکلریدریک قرار گیرد (واکنش ۱) قابلیت تجزیه و واکنش با نمک‌های محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  را دارد که در خصوص واکنش با سولفات سدیم واکنشی برگشت‌پذیر بوده و عملاً نتیجه برگشت واکنش خود سولفات باریم است (واکنش ۲). اما در واکنش با کربنات سدیم در حضور اسیدکلریدریک کلرید سدیم و کربنات باریم نتیجه واکنش خواهد بود (واکنش ۳) [۵۳].



## ۱۰- نتیجه‌گیری

پیرو آنچه در متن مقاله مشاهده گردید سولفات باریم یک رنگدانه با میزان پوشش دهی کم در سطوح است و استفاده از آن به عنوان رنگ پوششی با مشکلاتی مواجه است. این رنگدانه می‌تواند به طور طبیعی از معادن متعددی که در کشور وجود دارد به دست آید و همچنین می‌تواند به صورت مصنوعی تولید شود در گونه مصنوعی این رنگدانه برای بهبود پوشاندگی رنگ در سطح از سولفید روی استفاده می‌شود اما همچنان ویژگی‌های بهینه یک رنگدانه ایده‌آل در مقیاس هزینه ای آن چندان جالب توجه نیست. به علاوه در رابطه با این ماده می‌دانیم که ترکیبات باریم در کاربری‌های مختلفی همچون: تقویت ساختار انواع چوب و استفاده در امر حفاظت و مرمت دیوارنگاره‌های تاریخی و فرهنگی و اسیدزدایی کاغذهای اسیدی شده و همچنین در امر استحکام بخشی سنگ‌های تاریخی و یادمانی استفاده می‌شود از این رو سوال جدید که از پس این تحقیق مروری در رابطه با سفید باریم پیش خواهد آمد و می‌تواند خلا دانشی موجود برای انجام تحقیقات بعدی باشد آن است که آیا می‌توان همچنان با تغییر ابعاد رنگدانه در ابعاد نانو برخی خواص آن را همانند قدرت پوشاندگی تحت تاثیر قرار داد آیا دیگر ویژگی‌های رنگدانه‌ی موردنظر با تولید آن در مقیاس نانو نیز تغییر خواهند نمود. این امر از نظر اقتصادی و صنعتی نیز نیازمند مطالعه است و بایست مزایا و معایب این تغییر ابعاد رنگدانه و خواص آن مورد مطالعه قرار گیرند، به علاوه تغییرات حاصل شده در رابطه با به کارگیری این رنگدانه در امر حفاظت و مرمت آثار تاریخی و فرهنگی نیازمند بررسی و مطالعه برهم کنش سازنده این ماده جدید و موارث فرهنگی است.

## تشکر و قدردانی

این مقاله جهت یکپارچه‌سازی مطالعات انجام‌شده روی رنگدانه سولفات باریم و بررسی نقاط قوت و ضعف این رنگدانه سفید نگارش گردیده است بدین وسیله از دانشکده حفاظت آثار فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز به جهت فراهم کردن امکانات مادی و معنوی انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌گردد.

1. M. Vijay, C. J. Patel, " *Understanding coatings raw materials*", Hanover: Vincentz Network, **2015**.
2. R. Talbert, " *Paint technology handbook*", Boca Raton: CRC press, **2008**.
۳. م. امیری، م. ابراهیمی، م. عطایی فرد، "مروری بر مطالعات صورت گرفته در زمینه نانورنگدانه‌های هیبریدی بر پایه رس"، ۱۰، ۴۴-۲۹، **۱۳۹۹**.
4. C. Cardell, L. Rodriguez-Simon, I. Guerra, A. Sanchez-Navas, "Analysis of nasrid polychrome carpentry at the hall of the Mexuar Palace, Alhambra complex (Granada, Spain), combining microscopic, chromatographic and spectroscopic methods", *Archaeometry*. 51, 637-657, **2009**
5. N. Navas, J. Romero-Pastor, E. Manzano, C. Cardell, "Benefits of applying combined diffuse reflectance FTIR spectroscopy and principal component analysis for the study of blue tempera historical painting", *Anal. Chim. Acta*. 630, 141-149, **2008**
6. D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Appl. Clay Sci.* 22, 223-236, **2003**
۷. ا. خوشخو، "کنسارهای باریت ایران"، نشریه سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۱۶۳، ۱-۳، **۱۳۸۷**.
8. F. Delgado-Vargas, A. Jiménez, O. Paredes-López, "Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 40, 173-289, **2000**.
9. T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, "Pigment, Inorganic", *Encyclopedia of color science and technology*, Springer, New York, NY, [https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8\\_180-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_180-1), **2013**.
10. J. Barnett, S. Miller, E. Pearce, "Colour and art, a brief history of pigments", *Opt. Laser Technol.* 38, 445-53, **2006**.
11. A. Karimi, "An attempt to trace the evolution of the manufacture of pigments in Iran and the history of studies in this field", *J. Hist Sci.* 21; 233-49, **2018**.
12. M. Douma, " *Pigments through the Ages*", <http://www.webexhibits.org>, Accessed **2020**.
13. H. Nobb, " *Colour4Free A resource for information concerning colour science*", Available at: <http://www.colour4free.org.uk/BooksHtml/H23ColorantTypes.htm>. Accessed **2020**.
14. A. Roy, " *Artist's pigments: a handbook of their history and characteristics*", Vol. 2. **1986**.
15. P. B. Gordon, " *Surface coating*", <https://www.britannica.com/technology/surface-coating>, Accessed December 19, **2020**.
16. V. Gonzalez, D. Gourier, T. Calligaro, K. Toussaint, G. Wallez, M. Menu, "Revealing the origin and history of lead-white pigments by their photoluminescence properties", *Anal. Chem.* 89, 2909-2018, **2017**.
17. D. Myers. "The color of art site map - pigments, paints and formulas", <http://www.artiscreation.com>, **2020**.
18. R. Gettens, G. Stout, H. Farahmand, H. Bakhshandehfar, " *Painting materials: a short encyclopaedia*", Courier Corporation, **1966**
19. M. Colombini, I. Degano, " *Pigments and binders*", the *Encyclopedia of Archaeological Sciences*, 10, 1-5, **2018**.
20. X. Zhang, K. Lawrence, " *Barium sulfate*" The Conservation and art materials encyclopedia online (CAMEO), [http://cameo.mfa.org/wiki/Barium\\_sulfate](http://cameo.mfa.org/wiki/Barium_sulfate), 2021.
21. R. D. Harley, " *Artists' pigments*", A study in English documentary sources, 2nd ed, 1600-1835, **1982**.
22. H. Choudhury, R. Cary, " *World health organization. barium and barium compounds*", World Health Organization, **2001**.
23. RL. Feller, " *Artist's pigments: a handbook of their history and characteristics*", National gallery of art, Vol. 1, **1986**.
24. M. Wachowiak, G. Trykowski, I. Żmuda-Trzebiatowska, " *White, yellow and green pigments on Polish artist's palettes in the period 1838-1938*", *Proc. Lacona 11th (Laser in Conservation of Artworks)*. **2016**.
25. B. Downs, " *Baryte R050375*", <https://rruff.info/Barite/R050375>, **2020**
26. "Barium sulfate, chemistry learner, It's all about chemistry", <https://www.chemistrylearner.com/barium-sulfate.html>, **2020**.
27. R. Haswell, U. Zeile, K. Mensch, "Van Gogh's painting grounds: an examination of barium sulphate extender using analytical electron microscopy-SEM/FIB/TEM/EDX", *Microchimica. Acta*, 161, 363-369, **2008**.
28. A. Arbaoui, M. Hacini, "Barium Sulphate Deposits", *Energy Procedia*, 157, 879-891, **2019**.
29. M. Lane, "Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals", *Am. Mineral.* 92, 1-8, **2007**.
30. F. Hawthorne, R. Ferguson, "Anhydrous sulphates; I, Refinement of the crystal structure of celestite with an appendix on the structure of thenardite", *Can. Mineral.* 13, 181-187, **1975**.
31. R. J. Hill, "A further refinement of the barite structure", *Can. Mineral.* 15, 522-526, **1977**.
32. S. Jacobsen, J. Smyth, R. J. Swope, R. Downs, "Rigid-body character of the SO<sub>4</sub> groups in celestine, anglesite and barite", *Can. Mineral.* 36:1053-60, **1998**.
33. M. Brigatti, E. Galli, L. Medici, "Ba-rich celestine: new data and crystal structure refinement", *Mineral. Mag.* 61, 447-451, **1997**.
34. S. Antao, "Structural trends for celestite (SrSO<sub>4</sub>), anglesite (PbSO<sub>4</sub>), and barite (BaSO<sub>4</sub>): Confirmation of expected variations within the SO<sub>4</sub> groups", *Am. Mineral.* 97, 661-665, **2012**.
35. M. Miyake, I. Minato, H. Morikawa, S. Iwai, "Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite", *Am. Mineral.* 63, 506-510, **1978**.
36. J. Anthony, " *Handbook of mineralogy*", Mineral Data Publishing, **1990**.
37. JS. Hanor, "Barite-celestine geochemistry and environments of formation", *Rev. Mineral. Geochem.* 40, 193-275, **2000**.
38. S. Bouhleh, " *Thèse de 3ème cycle*", Univers, Toulouse III (inédit), **1982**.
39. M. Prieto, A. Putnis, L. Fernandez-Diaz. "Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: zoning in (Ba, Sr) SO<sub>4</sub>". *Geol. Mag.* 130, 289-299, **1993**.
40. M. Essalhi, D. Mrani, A. Essalhi, A. Toummite, H. Ali-Ammar, " *Evidence of a high quality barite in Drâa-Tafilet region*", Morocco: A nonupgraded potential, *J. Mater. Environ. Sci.* 9, 1366-78, **2018**.
41. AS. Marfunin, editor, " *Advanced mineralogy*": Mineral Matter in Space, Mantle, Ocean Floor, Biosphere, Environmental Management, and Jewelry: Volume 3. Springer Science & Business Media, **1998**.
42. G. F. A. Stutz, "The testing of paint pigments for transparency to ultraviolet radiation in ZnO", *J. Franklin. Inst.* 202, 89- 99, **1926**.
43. PM. Dibello, JL. Manganaro, ER. Aguinardo, T. Mahmood, CB. Lindahl, " *Barium compounds*", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **2000**.
44. C. LaRoche, "Hazards of copper sulfate" sciencing.com, <https://sciencing.com/hazards-copper-sulfate-7609349.html>, **2020**.
45. C. Menzie, B. Southworth, G. Stephenson, N. Feisthauer, "The importance of understanding the chemical form of a metal in the environment: the case of barium sulfate (barite)", *Hum. Ecol. Risk Assess.* 14, 974-991, **2008**.

46. R. Kresse, U. Baudis, P. Jäger, HH. Riechers, H. Wagner, J. Winkler, Wolf HU, "*Barium and barium compounds*", Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, **2000**.
47. T. C. Patton, "*Barium sulfate natural*", Pigment Handbook, vol. I, ed. T. C. Patton, 275 – 280, **1973**.
48. WI. Ephraim, WW. Stanley, inventors, "*Manufacture of barium sulphate*", United States patent US 2,285,242, **1942**.
49. R. Newman, "Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials", J. Am. Inst. Conserv. 19, 42-62, **1979**.
50. P. Tarte and G. Nizet, "*Etude infrarouge de quelques composés du type  $K_2SO_4$  ET  $BaSO_4$* ", Spectrochim. 503 – 513, **1964**.
51. RA. Nyquist, RO. Kagel, "*Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds*", Academic press; **2012**.
52. N. Buzgar, A. Buzatu, IV. Sanislav, "*The raman study on certain sulfates*". Analele Stiintifice ale Universitatii Al. I. Cuza; 55:5-23, **2009**.
53. M. Pirak, M. Gorji, R. Vahidzadeh, R. Bahadori, "Analysis of erosion caused by soluble salts in historical monuments", JRA. 1 , 51-73, **2016**.