



شناخت بست (پیونده) در رنگ نقاشی‌های تاریخی ایران به روش ATR-FTIR

امیرحسین کریمی^{۱*}، غلامرضا وطنخواه^۲

۱- دانشجوی دکتری، گروه مرمت آثار تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- استادیار، گروه مرمت آثار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۳/۲۰

چکیده

شناخت بست یا پیوند در رنگ نقاشی‌های تاریخی ایران یکی از جنبه‌های مهم در شناخت و حفاظت این آثار هنری است. اصل مهم در روند شناخت آثار هنری، اجرای روش شناسایی بدون تخریب اثر تاریخی یا تخریب نمونه‌ی برداشت شده از آن است. روش ATR-FTIR از روش‌های غیرتخریبی مرسوم در جهان برای شناخت مواد آلی در نقاشی است. در تحقیق حاضر برای بحث در مورد کارایی این روش در مورد بست‌های مرسوم در نقاشی ایران، به نمونه‌سازی و آزمایش نمونه‌های جدید و سپس آزمون این روش بر روی نمونه‌های تاریخی پرداخته شده است. در نتیجه‌ی این بررسی، می‌توان روش مذکور را برای شناخت و دسته‌بندی انواع بست‌ها در مرحله اولیه (هیدروکربن‌ها، پروتئین، روغن خشک‌شونده) کارآمد دانست، ولی شناخت جزئی‌تر بست‌های هر گروه نیاز به آزمایش با روش‌های دیگری وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: بست، نقاشی ایران، پروتئین، روغن‌های خشک‌شونده، ATR، FTIR.

Characterization of Paint Binder in Historical Persian Paintings by ATR-FTIR

A. H. Karimy*, Gh. Vatankhah

Department of Conservation, Art University of Isfahan, P.O.Box: 1744, Isfahan, Iran

Received: 04-05-2013

Accepted: 26-06-2013

Available online: 10-06-2014

Abstract

One of important aspects in the field of Art technology and conservation of Persian historical paintings is the characterization of binder (or binding medium) used in paints. The basic rule in this field is identification of historic materials without destruction of the works or the sample taken from them. ATR-FTIR (attenuated total reflectance-FTIR) is one of the common non-destructive methods for characterizing organic materials in paintings. In this paper samples prepared using common binders of Persian paintings, have been tested for the evaluation of ATR-FTIR method. In the second step real historic samples have been tested. Results showed that the method is efficient in classification of binders (to hydrocarbon, protein and drying oil groups), but is not perfectly successful in detailed identification. Detailed research needs other test methods. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 27-36©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Binder, Persian painting, Proteins, Drying oils, ATR, FTIR.

۱- مقدمه

شناسایی بست^۱ در رنگ نقاشی‌های تاریخی هم در روند مرمت نقاشی‌ها (به‌واسطه نقش آن در روند پاکسازی اثر با حلال‌ها) و هم در شناخت فنی آثار پیشینیان اهمیت بسیار دارد. شناسایی این بخش از ساختار نقاشی‌های تاریخی، معمولاً با آزمایش بر روی نمونه رنگ ممکن می‌شود. البته به دلیل ارزش آثار تاریخی و یکتایی هر اثر، تلاش در راه یافتن روش‌های غیرتخریبی بررسی و شناخت، همواره دغدغه کارشناسان حفظ و مرمت آثار تاریخی بوده است. در این تلاش ایده‌آل آن بوده که برای آزمون مواد هیچ‌گونه نمونه‌ای نیاز نباشد و یا حداقل پس از نمونه‌برداری اثر، نمونه تخریب نشود تا بتوان در آزمون‌های دیگر اطلاعات بیشتری از آن دریافت کرد.

یکی از راه‌های شناسایی مواد آلی تشکیل دهنده بست در نقاشی‌های تاریخی، به کارگیری روش طیف‌بینی است که از آن میان طیف‌بینی زیر قرمز جایگاه ویژه‌ای در بررسی آثار هنری دارد. همه پیوندهای کربن و هیدروژن ترکیبات آلی الگوی جذب تقریباً مشابهی (و نه دقیقاً یکسان) در محدوده زیر قرمز میانی نشان می‌دهند. البته ترکیبات آلی موجود در بست‌ها پیچیده است و فقط شامل پیوند کربن-هیدروژن نیست؛ بلکه پیوندهای کربن-کربن، کربن-اکسیژن، اکسیژن-هیدروژن و پیوندهای دیگر را نیز در برمی‌گیرد که همگی دارای الگوهای خاص جذب زیر قرمز هستند [۱]. نخستین ابزارهای طیف‌سنج میزان نمونه زیادی نیاز داشتند و قدرت تفکیک‌شان نیز مناسب نبود. گام بلند در تحول این ابزار با ابداع طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه^۲ برداشته شد [۲]. به مرور زمان با تکیه بر روش FTIR این نوع طیف‌بینی توسعه یافت و روش‌های فرعی زیادی از آن به وجود آمد. علاوه بر کاربرد میکروسکوپی FTIR به صورت عبوری یا انعکاسی، طیف‌بینی زیر قرمز نزدیک^۳، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز انعکاسی نشی^۴ (برای شناسایی نمونه‌های جامد)، طیف‌بینی تبدیل فوریه زیر قرمز بازتاب کامل تضعیف شده^۵، طیف‌بینی فوتوآکوستیک^۶ FTIR، طیف‌بینی زیر قرمز بازتابی الیاف نوری^۷، در

مورد نمونه‌های آلی در آثار هنری به کار رفته است.

استفاده از ATR-FTIR در شناسایی بدون تخریب نمونه و بدون آماده‌سازی، بر روی نمونه جامد و مایع قابل انجام است. در این روش شعاع زیر قرمز از یک چگالنده پرتو^۸ می‌گذرد تا قطر آن کاهش یابد و بر نقطه‌ای متمرکز شود. سپس از بلور ATR (معمولاً از جنس الماس، سلنید روی و یا ژرمانیم) می‌گذرد و درون کریستال بازتاب می‌یابد تا با سطح نمونه برخورد کند. این پرتو موج ناپایداری تولید می‌کند که در حد چند میکرومتر درون نمونه نفوذ می‌کند [۳-۶]. طیف حاصل از این روش از حیث نقاط اثر انگشت و محل ظهور پیوندها، تفاوت عمده‌ای با طیف جذبی معمول در FTIR ندارد.

در یک بررسی پیشین بر روی نمونه‌های هنری، از این روش در بررسی برهم‌کنش رنگ و بست در نمونه‌های رنگ روغنی با قدمت ۱۰ سال استفاده شده است [۴]. لرنر نیز در مقاله‌اش کارایی این روش را در مورد شناسایی بست و غلبه بر تداخل رنگدانه و پرکننده‌های مدرن بررسی می‌کند که یکی از اولین کاربردهای این روش در منابع هنری است [۵]. این روش البته در مورد نمونه‌های تاریخی غیر از نقاشی نیز به کار رفته است [۱۳، ۱۴]. طیف زیرقرمز البته همیشه اطلاعات مفیدی از لایه‌های قرارگرفته بر روی هم فراهم نمی‌کند، اگرچه سریع‌ترین روش برای تعیین دسته‌بندی مواد آلی است. یک محدودیت دیگر در این مورد آن است که انواع خاصی از بست‌ها (در یک گروه) می‌توانند طیف‌های کاملاً مشابهی ایجاد کنند و بنابراین، تفکیک آنها به‌سادگی ممکن نیست. در واقع تحلیل طیف‌های حاصل از نمونه‌ها و مقایسه آنها با یکدیگر اهمیت بسیار دارد، چون طیف این مواد به یکدیگر بسیار شبیه است [۱]. همچنین دقت در تداخل موادی که به جز بست در ساختار رنگ قرار دارند و کاستن از اثر این تداخل نیز اهمیتی دوچندان می‌یابد.

شناسایی بست آلی در FTIR معمولاً با مطابقت دادن طیف یک ترکیب معلوم با طیف مجهول قابل انجام است. این کار از آن جهت پیچیده است که برخی از رنگدانه‌ها نیز دارای پیوندهایی هستند که در ناحیه‌ی زیر قرمز میانی جذب دارند. شناسایی بست در چنین نمونه‌هایی با مشاهده بخش‌هایی از طیف صورت می‌گیرد که هیچ تداخلی از جذب مربوط به رنگدانه‌ها در آن بخش رخ نداده باشد. در بررسی حاضر نخست با بررسی نمونه‌های خالص بست، به تشخیص نقاط ظهور پیوند در نمونه‌های هر گروه و امکان تداخل طیف مواد با هم پرداخته می‌شود. سپس به شناسایی بست‌های تاریخی و امکان جداسازی ریزتر انواع بست‌ها می‌پردازیم. نکته دیگر اینکه به دلیل تاکید این تحقیق بر روش‌های با تخریب کمتر و یا غیرتخریبی، به‌کارگیری ATR-FTIR سنجیده خواهد شد.

اگرچه تاکنون بررسی‌های مختلفی با به‌کارگیری FTIR در

۱- آنچه در منابع انگلیسی Binder نامیده می‌شود، در فارسی با اصطلاحات مختلفی همچون بایندر و پیونده خوانده شده است. اما در متون مربوط به آثار هنری و در زبان نقاشان این ماده را بست، بستمان یا بستیمان نامیده‌اند. این اصطلاح برگرفته از لفظ قدیمی بستمان است که در رساله صفوی قاضی احمد منشی قمی (گلستان هنر) [۱] نیز آمده است. در متن حاضر به همین دلیل لفظ بست به جای Binder به کار رفته است.

2 - Fourier transform infrared spectroscopy

3 - Near infrared spectroscopy (NIR)

4- Diffuse reflectance IR Fourier transform spectrometry (DRIFT)

5 - Attenuated total reflectance- FTIR (ATR-FTIR)

6 - FTIR photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS)

7 - Fibre optics reflectance spectroscopy (FORS)

8 - Beam condenser

بست تخم مرغی به عنوان بست اصلی نقاشی‌های دیواری صفوی نام برده شده و دلیل انتخاب این اثر همین بود. نمونه سوم با بست احتمالا روغنی از رنگ شره کرده در نقاشی دیواری تعمیر مسیح در کلیسای سن استپانوس اصفهان^۱ که به نظر می‌رسد در تعمیرات دوره قاجار نقاشی‌های این بنا به آن افزوده شده، برداشته شد (تصویر ۳). در بخش نهایی روش استخراج در هر مورد، با نظر به بست احتمالی انتخاب شد. در نمونه هیدروکربن، استخراج با ۲۴ ساعت قرارگیری نمونه در آب مقطر انجام شد. در نمونه پروتئینی استخراج بست برای آزمون ATR با استفاده از آب و اتانول با به حال خود گذاشتن نمونه به مدت ۴ روز در حلال انجام شده است. در مورد نمونه روغنی آزمون بر روی بست استخراج شده از نمونه با تری کلرواتیلن به مدت ۲۴ ساعت انجام شده است.

۲-۲- روش کار

تمام طیف‌های عرضه شده در این بخش، با تصحیح خط زمینه^۲ آمده است. این بررسی مستقیماً با قرار دادن نمونه روی بلور طیف‌سنج انجام گرفت. طیف‌سنجی با دستگاه‌های Thermo Nicolet Nexus 470 و ATR از نوع Miracel Pike بر روی بلور سلنید روی، انجام و نتایج با نرم‌افزار Omnic پردازش و تصحیح زمینه شد. قدرت تفکیک طیف در همه موارد 4 cm^{-1} بوده و طیف در محدوده 500 تا 4000 cm^{-1} به صورت جذبی تهیه شده است. نتایج با تعداد اسکن ۳۲ از هر نمونه به دست آمده است.



شکل ۱: نمونه‌ی تاریخی اول، سند تاریخی دارای تزیین در حاشیه- ۱۳۱۳ قمری- محل نمونه برداری مشخص شده است.

۱- اگرچه اصل بنا و نقاشی‌های محراب آن مربوط به دوره صفوی است، اما بسیاری از نقاشی‌های دیگر بنا به نظر می‌رسد پس از این دوره به بنا افزوده شده باشد. در پژوهش‌های انجام شده روی این بنا نیز به تعمیرات مفصل انجام شده در آن اشاره شده است [۱۰]

2- Baseline correction

شناخت بست آثار هنری منتشر شده است، لیکن پژوهش جامعی در مورد بست‌های نقاشی ایرانی و شناسایی آن به این روش انجام نشده است. همچنین تاکنون در مورد مشکلات استفاده از این روش برای دستیابی به نتیجه دقیق و صحیح در نمونه‌های هنری تحقیقی انجام نشده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

برای مرحله اول بررسی‌ها، نمونه خالص هر بست تهیه شده از یک عطاری سنتی در بازار اصفهان بر روی لام شیشه‌ای کشیده شد و انتخاب بست‌ها در این آزمون بر اساس فهرستی که پیش از این در پژوهش دیگری بر اساس نتایج پیشین بر روی نقاشی‌های ایرانی و متون کهن نقاشی به زبان فارسی تهیه شده بود [۷]، انجام گرفت. نمونه‌های خالص بست‌های هیدروکربن که فهرست بست‌های نقاشی ایرانی [۷] وجود داشت، به صورت محلول در آب ساخته شد و سپس (به صورت فیلم کشیده شده روی شیشه) بررسی شد. این نمونه‌ها شامل صمغ عربی، صمغ درختی، سریش، انزروت و کتیرا بودند. نمونه‌های خالص بست‌های پروتئینی به همان صورتی که در نقاشی سنتی مورد استفاده قرار می‌گرفته است، به صورت مخلوط با آب ساخته شد. سپس به صورت فیلم کشیده شده روی شیشه بررسی شد. نمونه‌ها عبارت بودند از زرده تخم‌مرغ- سفیده تخم‌مرغ- سریشم چهارپایان، البته سریشم پوست خرگوش نیز برای مقایسه تفاوت و تشابه با سریشم معمولی بررسی شد. نمونه‌های خالص بست‌های روغنی که در فهرست بست‌های نقاشی ایرانی [۷] براساس رسالات قدیمی نقاشی ایران آمده بود، بدون حل کردن در هیچ حلالی بر روی شیشه کشیده شد. نمونه‌ها شامل روغن بزرک، روغن کتان، روغن کنجد و روغن گردو بودند.

برای مشاهده تاثیر فرسودگی و عوامل مخرب که در طول حیات اثر تاریخی در ساختار آن تغییر به وجود می‌آورند، نمونه‌های واقعی تاریخی نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های تاریخی از سه نقاشی که حدس زده می‌شد هر کدام مربوط به یک گروه از انواع بست‌ها (هیدروکربن، پروتئین و روغن) باشند، برداشته شد. اولین نمونه (به وزن 0.02 گرم) از یک قباله ازدواج تزیین شده با خط‌کشی سبز و آبی و طلا اندازی که تاریخ ۱۳۱۳ هجری داشت، برداشته شد (تصویر ۱). حدس در مورد هیدروکربن بودن نمونه به سبب آن بود که بر مبنای بررسی‌های پیشین انجام شده [۷]، در نسخ خطی و به خصوص تذهیب در متون کهن، صمغ‌های گیاهی عمده‌ترین بست مورد استفاده در این آثار هستند. دومین نمونه (به وزن 0.15 گرم) از یک نقاشی در آزاره کاخ تاریخی هشت‌بهشت (تصویر ۲) مربوط به دوره صفوی برداشته شد. هم در متون تاریخی و هم در مقالات جدید [۹، ۸]، از

شده که نمونه خالص برخی صمغ‌ها مانند کتیرا باند ضعیفی در 1735 cm^{-1} را نیز نشان می‌دهند. این باند وجود یک ترکیب استری در ساختار را ظاهر می‌کند [۲]. در این ناحیه صمغ عربی و صمغ درختی الگوی مشابه دارند و سه نمونه دیگر نیز الگوی تقریباً مشابهی را نشان می‌دهند. اما در هیچ‌کدام از نمونه‌های آزمون شده این پیوند خاص ظاهر نشده است (تصویر ۴). این نکته می‌تواند به آن دلیل باشد که کتیرا دارای دو بخش محلول و نامحلول در آب (تراگانترین^۲ و باسورین^۳) است [۱۲] و نمونه‌های تهیه‌شده برای مشابه‌سازی اجرای نقاشی، به صورت محلول در آب ساخته شدند. در نتیجه ترکیبات استری مذکور به دلیل انحلال اندک در آب، غلظت بسیار کمی داشته‌اند.

بر طبق نتایج به دست آمده از بست‌های گروه دوم، طیف تمام پروتئین‌ها نیز الگوی جذب مشخصی را ظاهر می‌کند. پروتئین‌ها دارای پیوندهای آمید نوع اول و دوم هستند که در نزدیکی 1650 و 1550 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. در این حالت یک ساختار پله‌ای که از 1450 cm^{-1} آغاز می‌شود در این نوع از مواد آلی دیده می‌شود. وجود آمید همچنین با پیوند N-H کششی که در نزدیکی 3350 cm^{-1} ظاهر می‌شود قابل تشخیص است که در مقالات پیشین تأیید شده است [۲]. نکته خاص در مورد این دسته از بست‌ها، تفاوت در طیف مربوط به زرده تخم‌مرغ با دیگر انواع بست‌های پروتئینی بود. در طیف مذکور تفاوت عمده‌ای در محدوده نزدیک به 3000 cm^{-1} (حوالی 2850 و 3050 cm^{-1}) دیده می‌شود. زرده تخم‌مرغ در محدوده C-H کششی و 2850 و 3050 cm^{-1} دیده می‌شود. پیوند C=O و C=O کششی در پروتئین‌ها یافت نمی‌شود [۱] و بین زرده تخم‌مرغ و نمونه‌های روغنی مشترک است. با به دست آمدن نشانه این دو پیوند می‌توان به وجود زرده تخم‌مرغ در نمونه پی برد (تصویر ۵).

مطابق با بررسی‌های انجام شده، روغن‌های خشک‌شونده حاوی اسیدهای چرب متفاوتی هستند که در طیف‌بینی زیر قرمز در 2926 و 2855 cm^{-1} گروه متیلن را ظاهر می‌کند. همچنین پیوند اولفینی C=C-H در 3020 cm^{-1} ظاهر می‌شود. در روغن‌های کهنه و خشک شده این پیک بسیار کوتاه ظاهر می‌شود. طیف روغن همچنین شامل یک پیک قوی و تیز نشان از کرنیل بین 1740 و 1750 cm^{-1} نیز هست که عامل استر را نشان می‌دهد. اگرچه این پیک امکان دارد به سمت عدد موجی پایین‌تر جابجا شود [۲]. در بررسی‌های حاضر پیک ضعیف بالاتر از 3000 cm^{-1} در روغن گردو ظاهر نشد، ولی باقی نشانه‌های روغن خشک‌شونده در تمام نمونه‌ها وجود داشت. به جز این در 1460 و 1160 cm^{-1} نیز دو باند کوتاه مربوط به C-O و O-H ظاهر شده است (تصویر ۶).



شکل ۲: نقاشی دیواری صفوی از ازاره‌ی اتاق جنوب غربی کاخ هشت بهشت، محل نمونه برداری مشخص شده است.



شکل ۳: غسل تعمید مسیح، نقاشی بر دیوار کلیسای سنت استپانوس اصفهان، محل نمونه برداری مشخص شده است.

۳- نتایج و بحث

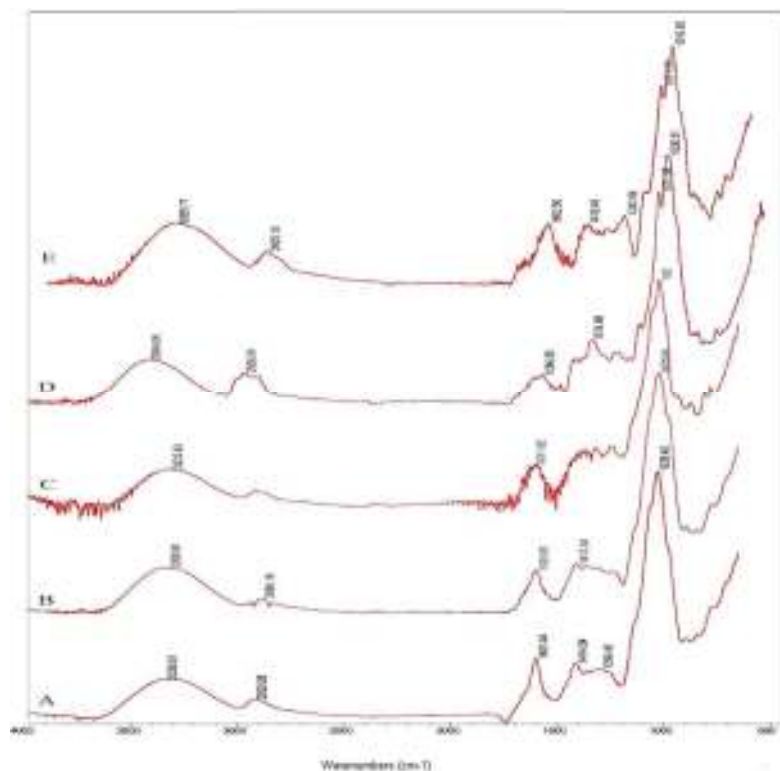
نتایج به دست آمده از بست‌های گروه هیدروکربن‌ها نشان‌دهنده آن است که در طیف حاصل از تمام بست‌های این گروه مشابهت زیادی وجود دارد. بر طبق بررسی‌های پیشین با طیف‌بینی زیر قرمز، از آنجا که صمغ‌ها و سلولز زنجیره‌های بلند قندها هستند و از لحاظ پیوندهای شیمیایی تعداد زیادی گروه‌های O-H متصل به کربن دارند، الگوی ویژه‌ای از دو باند قوی شاخص در 1080 و 3300 cm^{-1} مشخص‌کننده (O-H و C-O) را نشان می‌دهند. پلی‌ساکاریدها همچنین در 1620 cm^{-1} باندهای قوی را نشان می‌دهند که می‌تواند به حضور گروه کربوکسیلیک مرتبط باشد [۲]. در تمامی طیف‌های این گروه، همین نواحی شاخص با اندکی جابجایی^۱ وجود دارد (تصویر ۴).

برای به دست آوردن تفکیک جزئی‌تر بین بست‌های این گروه، تفاوت طیف‌ها بررسی شد، اما تفاوت خاصی بین این گروه از بست‌ها مشاهده نشد. در متون و مقالات پیشین هم تنها به این نکته اشاره

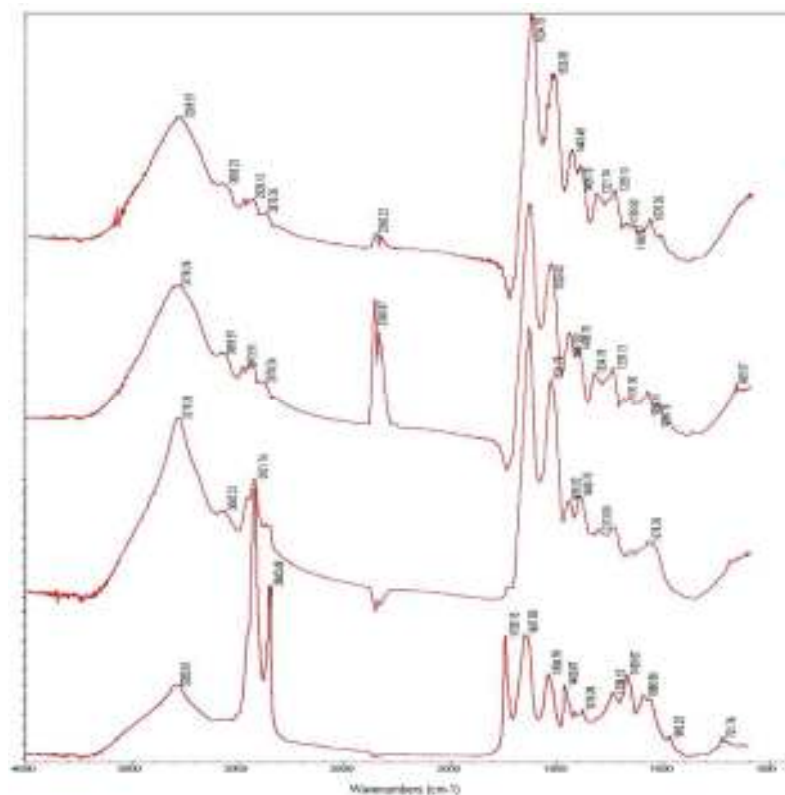
2 - Tragacanthin

3 - Bassorin

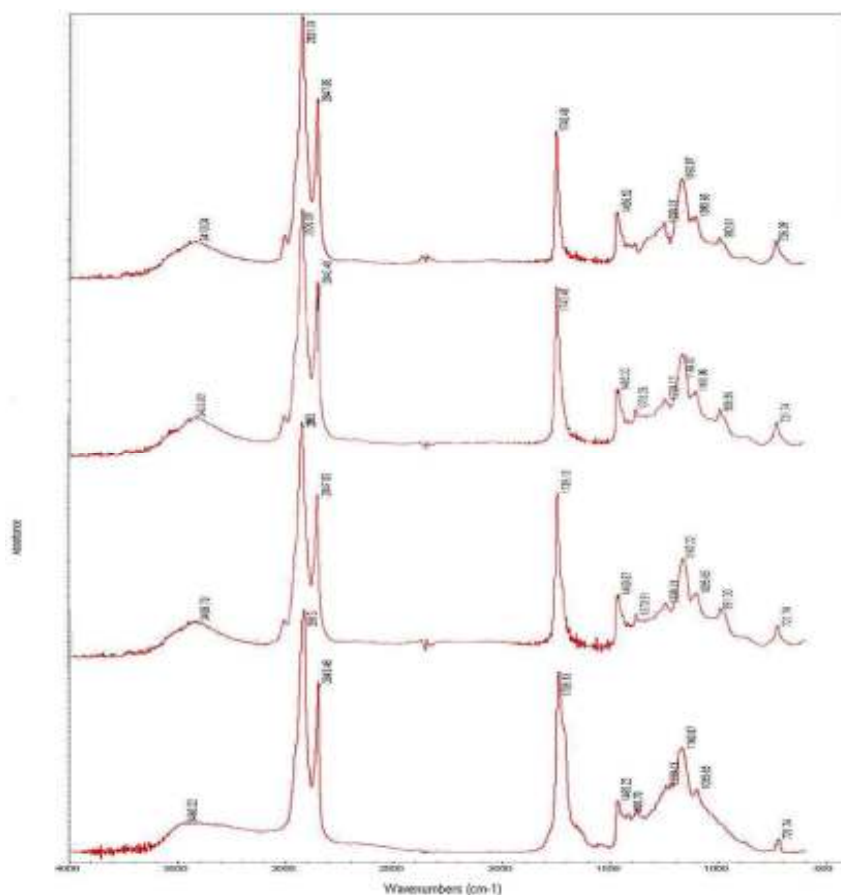
1 - Shift



شکل ۴ : طیف‌های به دست آمده از آزمون طیف‌بینی زیر قرمز بست‌های هیدروکربن با روش ATR-FTIR (A: صمغ عربی، B: صمغ درختی، C: سریش، D: انزروت و E: کتیرا).



شکل ۵ : طیف‌های به دست آمده از آزمون طیف‌بینی زیر قرمز بست‌های پروتئینی با روش ATR-FTIR (از پایین به بالا: زرده تخم‌مرغ، سفیده تخم مرغ - سریشم چهارپایان - سریشم پوست خرگوش).



شکل ۶: طیف‌های به دست آمده از آزمون طیف‌بینی زیر قرمز بست‌های روغنی با روش ATR-FTIR (از پایین به بالا: روغن بزرک، روغن کتان، روغن کنجد و روغن گردو)

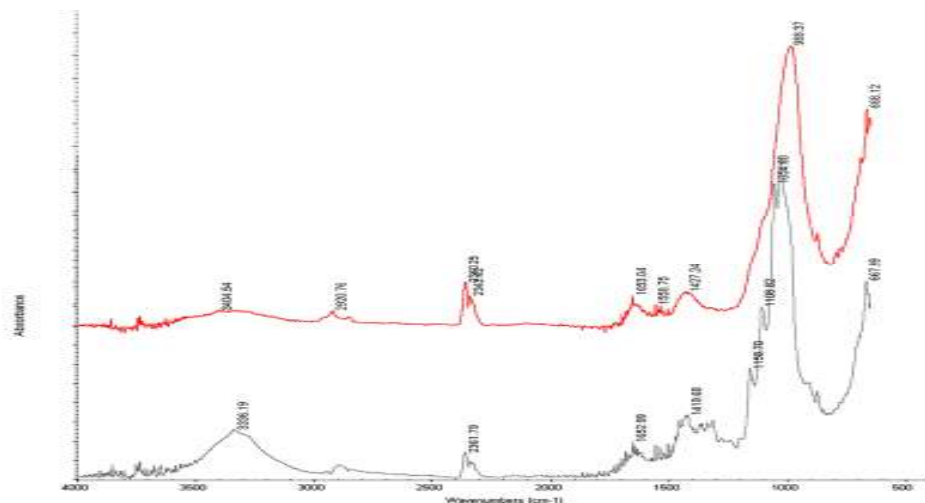
به کار رفته در آماده‌سازی سطح برای رنگ‌گذاری خاص نقاشی ایرانی انتخاب شدند. طیف دو رنگدانه لاجورد^۱ و گل سفید^۲ جداگانه و در کنار بست سریشم بررسی شد. در نمونه اول (فیلم رنگ لاجورد و سریشم در کنار سریشم به تنهایی)، مشاهده می‌شود که وجود رنگدانه تغییر اساسی در طیف مربوط به بست نداد و تنها در نزدیکی عدد موجی^۱ 1000 cm^{-1} شدت طیف بالا رفته است (تصویر ۸).

اما نمونه بعدی مربوط به کلسیت است که به صورت گل سفید در نقاشی ایرانی هم به عنوان ماده پرکننده بستر و هم رنگدانه کاربرد دارد. بررسی بر روی کلسیت به تنهایی و در حضور سریشم (تصویر ۹) نشان داد که این رنگدانه به واسطه وجود عامل کربنات در محدوده 1350 تا 1550 و 650 تا 900 cm^{-1} دارای جذب است. کربنات عاملی است که در ساختار رنگدانه‌های تاریخی چون سفیداب سرب، آزوریت و مالاکیت^۳ نیز حضور دارد.

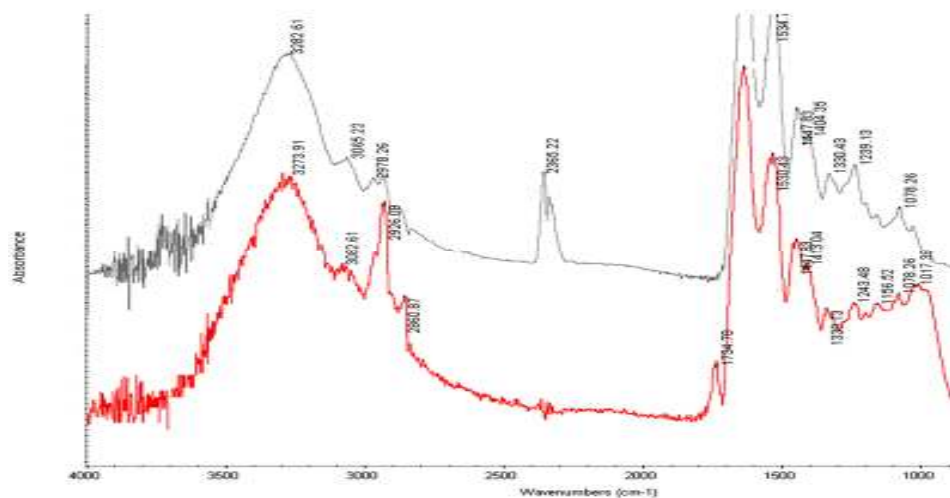
در قدم بعدی، برای سنجش توانایی روش در شناسایی بست، بدون جدا کردن بخش آلی از رنگدانه، چند نمونه مورد بررسی قرار گرفت. نخستین نمونه به رنگ آبی لاجورد در اثر تاریخی روی کاغذ (نمونه اول) تعلق داشت که دو طیف یکی به از کاغذ تاریخی بدون رنگ و دومی از روی سطح رنگ تهیه شد (تصویر ۷). در این دو طیف مشاهده شد که سلولز کاغذ که از دسته هیدروکربن‌ها است، هم در طیف کاغذ و هم در طیف رنگ بسیار مشخص ظاهر شده و طیف مواد رنگ‌زا (در این نمونه لاجورد) و بست را پوشانده است. نکته دیگر آنکه به دلیل شباهت ساختار سلولز و قندهای تشکیل‌دهنده بست‌های هیدروکربنی، تشخیص اینکه طیف ظاهر شده مربوط به کدام قسمت از نمونه است، با مشکل همراه می‌شود. در این مورد به نظر می‌رسد ضخامت لایه رنگ اهمیت بسیاری دارد و در صورت ضخامت کم رنگ، طیف کاغذ طیف رنگ را پوشش خواهد داد.

از آنجا که در بررسی نقاشی‌ها، ساختار مخلوط بست و رنگدانه مورد آزمون قرار می‌گیرد، همیشه احتمال تداخل طیف رنگدانه و بست وجود دارد. برای بررسی امکان تداخل رنگدانه‌ها و مواد تشکیل‌دهنده بستر اثر با بست در نقاشی‌های دیواری و تداخل در طیف بررسی شد. برای بررسی این پدیده، دو نمونه از رنگدانه‌ها و مواد

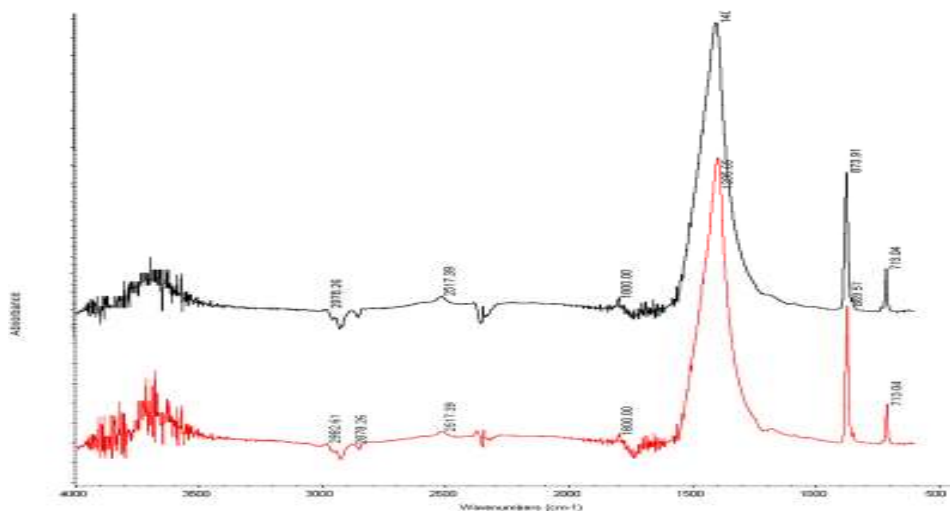
- 1-Ultramarine Blue(Lazurite) $(\text{Na,Ca})_8[(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}]_2(\text{S},\text{SO}_4)$
- 2-Calcite (CaCO_3)
- 3-Lead White $(\text{PbCO}_3\text{PbOH})_2$ Azurite $(\text{CuCO}_3(\text{OH})_2)$ Malachite $(\text{CuCO}_3(\text{OH})_2)$



شکل ۷: طیف ATR FTIR به دست آمده از رنگ آبی (لاجورد) روی کاغذ در نمونه تاریخی شماره یک بدون برداشت نمونه از روی کاغذ (قرمز) و طیف به دست آمده از پشت کاغذ نمونه‌ی تاریخی شماره یک (خاکستری).



شکل ۸: طیف ATR FTIR سریشم چهارپایان (خاکستری) و لاجورد با بست سریشم چهار پایان (قرمز).



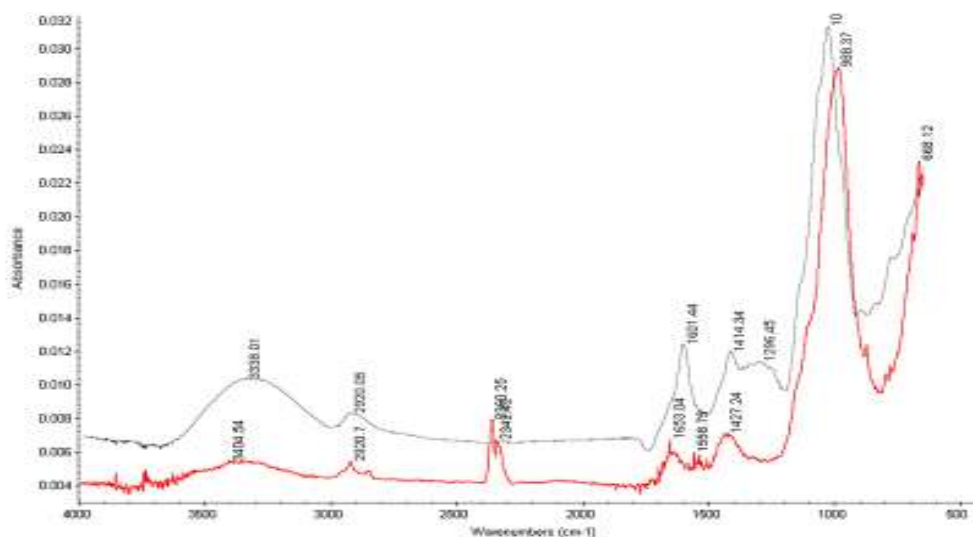
شکل ۹: طیف ATR FTIR کلسیت یا گل سفید (خاکستری) و فیلم رنگ کلسیت و سریشم (قرمز).

با این همه این تداخل نتوانسته طیف خاص مربوط به نمونه پروتئینی را بپوشاند و هنوز توان تشخیص بست وجود دارد. عامل سولفات در گچ و البته رنگدانه‌هایی چون سفید باریم^۱ موجود است. این آنیون در محدوده 1050 تا 1200 و 600 تا 680 cm^{-1} دارای جذب است. البته عامل سیلیکات که در بسیاری از رنگدانه‌های دارای منشا خاکی همچون انواع اُخرا^۲ و نیز در لاجورد وجود دارد، دارای جذب در محدوده 800 – 1200 cm^{-1} است [۲]. تفاوت دیگر در طیف حاصل از بست روغنی تاریخی و روغن بزرک تازه است (تصویر ۱۲). در نزدیکی عدد موجی 940 cm^{-1} در نمونه تاریخی پیک کوتاهی ظاهر شده که در روغن بزرک وجود ندارد. البته در نزدیکی این عدد موجی پیک کوتاهی در نمونه‌های روغن گردو و کنجد دیده می‌شود. پیوند یگانه کربن کربن نیز در همین فاصله ظاهر می‌شود [۶]. این نکته می‌تواند به اکسیداسیون روغن در طول زمان و اشباع شدن پیوندهای غیر اشباع آن مرتبط باشد. این ویژگی تفاوت ساختاری روغن تازه و تاریخی را به وجود می‌آورد.

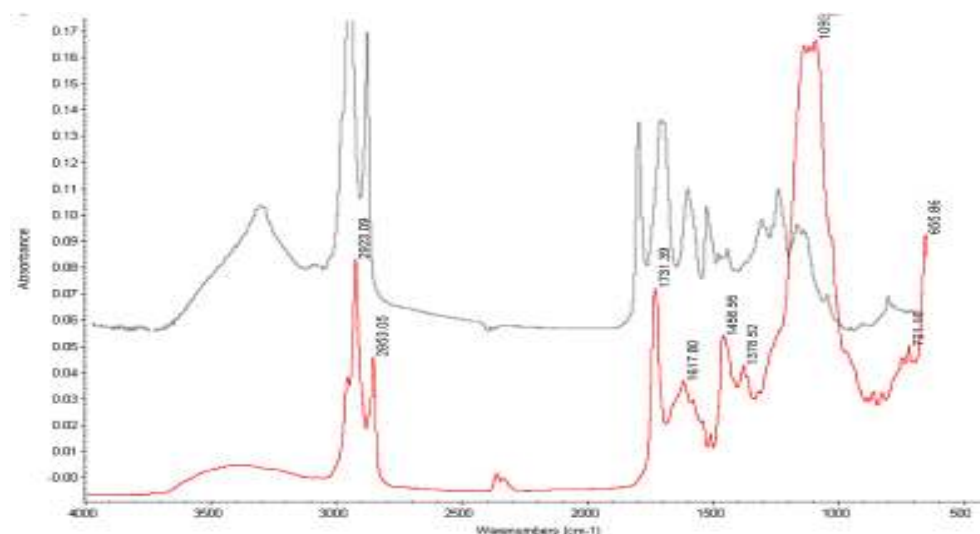
- 1- Barite (BaSO_4)
2- Red ochre

اگر نتایج طیف‌بینی مواد بست به تنهایی و نتایج مربوط به انواع ترکیبات رنگدانه، پرکننده و بست را مقایسه کنیم، ایجاد تداخل و پوشش داده شدن طیف ماده آلی دیده می‌شود. امکان تداخل طیف رنگدانه و بست در این آنالیزها احتمال تحلیل و نتیجه‌گیری اشتباه در مورد نقاشی‌های تاریخی را به وجود می‌آورد. بنابراین به نظر می‌رسد (در صورت امکان) روش استخراج ماده آلی پیش از آزمون، به دلیل اطمینان بیشتر برای تشخیص بست موفق‌تر خواهد بود. بر همین اساس برای بررسی نمونه‌های تاریخی روش استخراج انتخاب شده است. در نتایج این بخش مشاهده می‌شود که طیف بست‌های هر گروه با نمونه‌های شاهد گروه‌های مربوط همخوانی دارند (شکل‌های ۱۰ تا ۱۲).

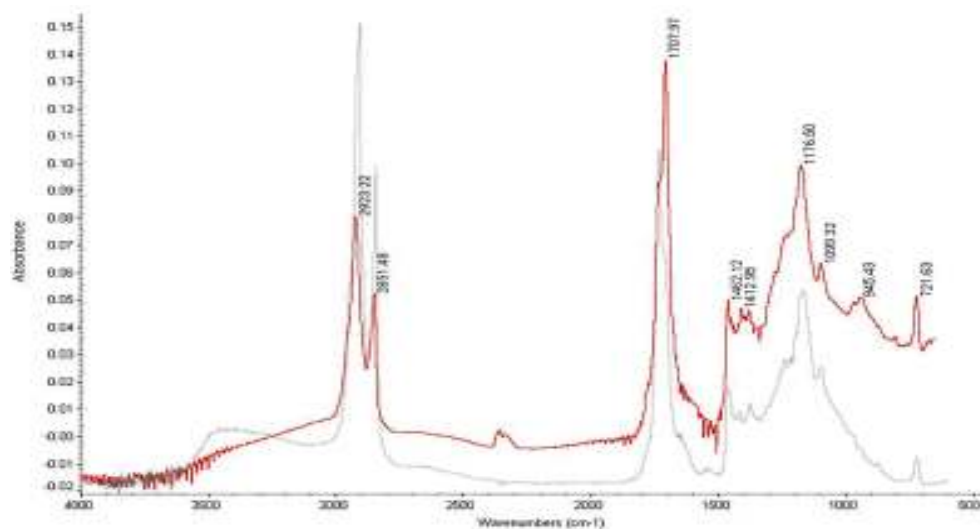
البته در یک مورد تفاوت فاحشی بین طیف‌های به‌دست آمده و طیف شاهد دیده می‌شود. در طیف مربوط به نمونه‌ی زرده‌ی تخم‌مرغ که استخراج با آب و اتانول انجام گرفت، در عدد موجی 1090 cm^{-1} نشانه‌ی از جذب بالا به چشم می‌خورد (تصویر ۱۱). به نظر می‌رسد این تفاوت به دلیل نحوه استخراج نمونه اتفاق افتاده است که باعث شده گچ وارد شده در نمونه‌برداری طیف را دچار اختلال کند. طیف شاهد نمونه خالص گچ در همین نقطه طیف بسیار بلند و تیزی نشان می‌دهد که حاصل وجود آنیون سولفات در گچ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) است.



شکل ۱۰: طیف ATR FTIR از نمونه بست استخراج شده با آب مقطر از رنگ آبی سند تاریخی ۱۳۱۳ قمری (خطوط قرمز رنگ) و طیف ATR FTIR نمونه شاهد صمغ عربی (خطوط خاکستری رنگ).



شکل ۱۱: طیف ATR FTIR از نمونه بست استخراج شده با آب و اتانول از رنگ سبز نقاشی دیواری صفوی کاخ هشت بهشت (خطوط قرمز رنگ) در مقایسه با طیف ATR FTIR نمونه شاهد زرده تخم مرغ.



شکل ۱۲: طیف ATR FTIR از نمونه بست استخراج شده با تری کلرو اتیلن از نمونه‌ی نقاشی دیواری قاجاری نمازخانه استغف (خطوط قرمز رنگ) در مقایسه با طیف ATR FTIR نمونه‌ی شاهد روغن بزرک.

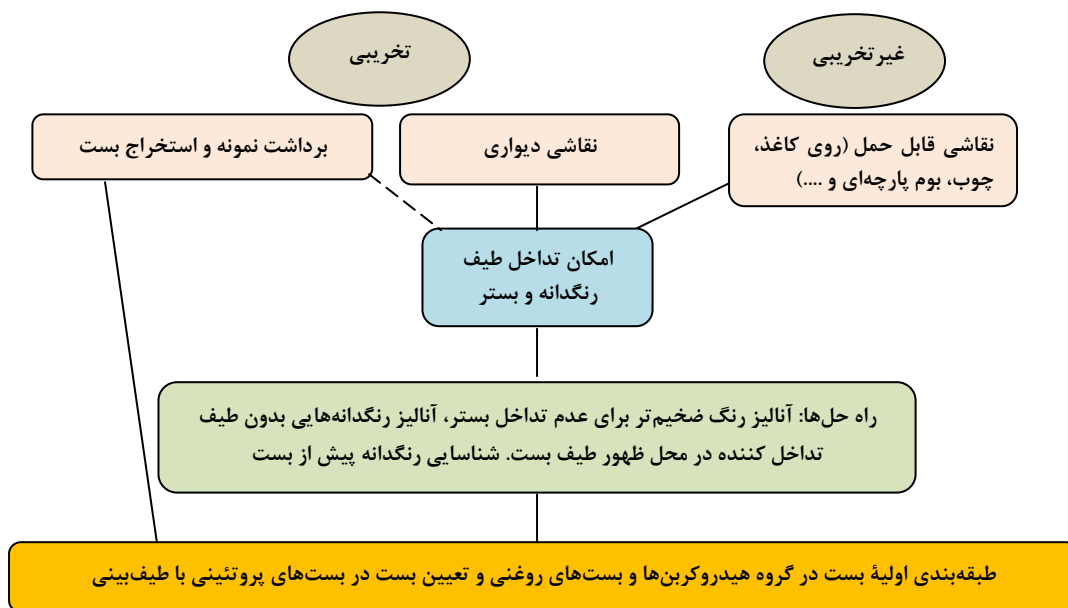
بستر قرارگیری رنگ را بیوشاند. برای تحلیل طیف‌ها، آگاهی از طیف بستر به تنهایی به عنوان شاهد لازم است. در میان رنگدانه‌ها باید رنگی انتخاب شود که از عدم تداخل طیف آن با بست آگاهی وجود دارد. در واقع باید رنگدانه‌ی نمونه‌ی مورد بررسی تشخیص داده شود تا بتوان محل ظهور طیف آن را پیش‌بینی کرد. از آنجا که در مورد آثار تاریخی و هنری تخریب اثر به هیچ وجه مطلوب نیست، این روش در مورد نقاشی قابل حمل می‌تواند بدون تخریب انجام شود. همچنین در مورد نمونه‌های برداشت شده از نقاشی‌های دیواری، این روش بدون تخریب نمونه قابل انجام است. نتایج نشان داد که روش ATR FTIR روشی کارآمد در شناسایی بست‌های نقاشی است. برای نمونه‌های آلی

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نمونه‌های تاریخی و جدید نشان داد که جذب زیر قرمز مواد غیرآلی (همچون رنگدانه‌های نقاشی) و یا مواد ناخواسته غیر از بست، مهم‌ترین مانع در تفسیر آسان طیف‌های حاصل از روش ATR FTIR است. نتایج مشخص کرد که سلولز موجود در کاغذ، گچ (سولفات کلسیم)، گل سفید (کربنات کلسیم) و دیگر رنگدانه‌های کربناته به عنوان موادی مهم در ساختار بستر نقاشی‌های ایرانی، در طیف‌های به دست آمده تداخل ایجاد نموده و تفسیر طیف را مشکل می‌سازند. برای دستیابی به موفقیت در شناسایی بدون تخریب، باید نمونه‌هایی با ضخامت کافی در لایه رنگ بررسی شوند تا طیف مربوط به رنگ، طیف

نیاز بسیار کوچک خواهد بود. (در پژوهش حاضر از نمونه‌هایی با وزن کمتر از ۰,۲ گرم برای شناسایی استفاده شد) در فرآیند استخراج باید عوامل تداخل کننده (مانند گچ بستر) با استفاده از حلال مناسب، تا حد امکان حذف شوند. به دلیل نمونه‌سازی آسان و سرعت نتیجه‌گیری، این روش می‌تواند آغازکننده بررسی بست‌ها در نقاشی باشد اما کاربرد آن به تنهایی در بسیاری از موارد کارایی ندارد. پیشنهاد می‌شود از این روش در کنار روش‌های تکمیلی استفاده شود. (شکل ۱۳)

جدا شده از رنگ، این روش در گروه‌بندی اولیه (هیدروکربن، پروتئین، روغن) موفق است، اما توان تفکیک جزئی‌تر بست‌ها را درون گروه‌های روغن و هیدروکربن ندارد. در گروه بست‌های پروتئینی، بست‌های سریشم و سفیده تخم‌مرغ شباهت عمده‌ای به هم داشتند، اما زرده تخم‌مرغ طیف آشکارا متفاوتی را نشان می‌دهد و قابل تفکیک است. در مورد بررسی غیرتخریبی نمونه‌ها با این روش، اگرچه امکان عملی وجود دارد، با در نظر گرفتن کلیه شرایط در صورت امکان، نمونه‌برداری و استخراج بست ترجیح دارد. اگرچه مسلماً نمونه مورد



شکل ۱۳: جمع‌بندی مسیر دستیابی به نتیجه در مورد بست‌های نقاشی به روش طیف‌بینی ATR FTIR.

۵- مراجع

1. R. Newman, Analysis of paint binders, in milk and eggs: The american revival of tempera painting, 1930-1950, Brandywine River Museum, 2002.
2. M. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, The Getty Conservation Institute, 1999.
3. G. Artioli, Scientific Methods and Cultural Heritage, an Introduction to the Application of Materials Science to Archaeometry and Conservation Science, Oxford University Press, 2010.
4. R. Mazzeo, S. Prati, M. Quaranta, E. Joseph, E. Kendix, M. Galeotti, Attenuated total reflection micro FTIR characterization of pigment-binder interaction in reconstructed paint films. *Anal Bioanal Chem.* 392(2008) 65-76.
5. T. Learner, The use of a diamond cell for the FTIR characterisation of paints and varnishes available to twentieth century artists, in IRUG2 Meeting Postprints (ed B. Pretzel), Victoria and Albert Museum, London, 1998, 7-2.
6. B. H. Stuart, Analytical Techniques in Material Conservation, John Wiley & sons, London, 2007.
7. A. H. Karimy, M. Hosseini, Binding Mediums in old Persian technical painting and calligraphy treatises. *J. Plast. Appl.* 10(2013), 63-80
8. H. Aslani, Research on Tempera painting in Isfahan School of wall painting, Congress of Isfahan school: The collection of essays on painting, Iran Academy of Art, 2007.
9. F. Koleini, Identification of binding medium used in wall paintings of Sukias house central hall. *Restor. Res.* 3(2008), 85-93.
10. A. Mehrabian, V. Hakhnazarian, Nor/Djulfa (Documents of Armenian architecture), Rome: OEMME; 1991
11. Q. MirAhmad Qumi, Garden of Arts (Gulistan i Hunar), Ed. A. Suhayli Khunsari, 2nd Ed., Tehran: Manouchehri, 2003
12. M. A. Mohammadifar M. Musavi, A. Kiumarsi, P. A. Williams, Solution properties of targacanthin (water-soluble part of gum tragacanth exudate from *Astragalus gossypinus*). *Int. J. Biol. Macromol.* 38(2006), 31-39.
13. P. Garside, S. Lahlil, P. Wyeth, Characterisation of historic silk by polarised attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy for informed conservation. *Appl. Spectrosc.* 59(2005), 1242-1247.
14. P. L. Lang, J. Cook, B. Fuller Morris, S. Cullison, S. Telles and T. Barrett, Characterisation of historic papers using attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 52(1998), 713-716.