



شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در تزئین کتیبه کاغذی خانه انصارین تبریز

علیرضا کوچکزایی^{۱*}، علی نعمتی بابایلو^۱، لیلا دانشپور^۲

۱- دانشجوی دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- کارشناس مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران. صندوق پستی: ۴۵۶۷-۵۱۳۳۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲ تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۱۲/۲۰

چکیده

شناخت ماهیت مواد تشکیل دهنده آثار تاریخی، همواره به عنوان پیش‌زمینه اقدامات حفاظتی و بازساخت مواد و فنون تاریخی هنر ایرانی، اهمیت ویژه‌ای داشته است. از این‌رو در این تحقیق، اقدام به بررسی یک نمونه کتیبه خوشنویسی به جای مانده از خانه انصارین تبریز شد که به سبب نصب در محیط باز، در معرض عوامل مخرب متعددی بوده و از لحاظ ساختاری و ظاهری دچار آسیب‌های بسیاری شده است. هدف از این بررسی شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در نگارش و تزئین اثر بود و در این راستا از آزمون‌های نقطه‌ای، SEM-EDX، بررسی میکروسکوپی نور پلاریزان و طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. نتایج بررسی نشان داد که از مرکب کربنی جهت نگارش و رنگدانه‌های آبی لاجورد، سفیداب شیخ، قرمز سرنج، زرد لیتارژ همراه با پرکننده کربنات کلسیم، و آلیاژهای مس در رنگ طلایی استفاده شده است که پس از تخریب مس و تشکیل کربوکسیلات‌های آن، به صورت لایه‌ای سبز رنگ دیده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: کتیبه خوشنویسی، رنگدانه، آزمون نقطه‌ای، میکروسکوپ پلاریزان، SEM-EDX، FTIR.

Identification of Pigments Used in Decoration of Paper Inscription Related to Ansarin House of Tabriz

A. R. Koochakzai^{1*}, A. Nemati Babaylou¹, L. Daneshpoor²

¹ Conservation of Cultural- Historic Properties, Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, P.O.Box: 1744, Isfahan, Iran

² Conservation of Historic Objects, Tabriz Islamic Art University, P.O.Box: 4567-51335, Tabriz, Iran

Received: 23-12-2014

Accepted: 15-08-2015

Available online: 10-03-2016

Abstract

Material identification of historical objects has a great importance for better understanding and reproduction process of ancient arts as a basic prior to applying the appropriate conservation method. In this research an inscription related to Ansarin house of Tabriz was studied. It has used in open air space under environmental factors which has caused to structural and visual decays. The aim of the study was identification of pigments and ink of script and ornaments by application chemical spot tests, polarized light microscopy, SEM-EDX and FTIR spectrometry. Results have indicated the use of carbon ink in inscription and ultramarine blue (Lapis lazuli), white lead, red lead (minium), massicot (litharge) with chalk as filler and copper alloys as golden pigment. Corrosion products of copper alloys such as carboxylates, appears as a green layer on golden areas. J. Color Sci. Tech. 9(2016), 297-306©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Inscription, Pigment, Spot test, Polarized light microscopy, SEM-EDX, FTIR.

۱- مقدمه

طیف‌سنجی پراش انرژی^۱ و پراش پرتو ایکس، به طور گسترده برای بررسی رنگ‌های باستانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. محبوبیت این روش علاوه بر خصوصیات غیرتخریبی و هزینه نسبتاً کم، در کاربرد هم زمان آنها است که اجازه مطالعه کانی‌شناسی و خصوصیات شیمیایی نمونه‌ها را نیز فراهم می‌آورد [۳]. در بین این روش‌ها میکروسکوپ الکترون روبشی مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) با توجه به مشخص کردن عناصر ترکیب شیمیایی، کاربرد گسترده‌ای در مطالعه رنگدانه‌های تاریخی دارد [۴]. علاوه بر این، آزمون‌های نقطه‌ای^۲ و بررسی میکروسکوپی نور پلاریزان نیز اطلاعات بسیاری را پیرامون رنگدانه‌ها فراهم می‌آورند و از این‌رو کاربرد ترکیبی این آزمون‌ها و روش‌های دستگاهی در شناخت هر چه بهتر آن‌ها مفید خواهد بود. بر این اساس در این پژوهش نیز، از روش SEM-EDX همراه با آزمون‌های نقطه‌ای و بررسی میکروسکوپی نور پلاریزان به منظور شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در یک اثر تاریخی استفاده شد. این اثر یک کتیبه خوشنویسی به خط ثلث و به قلم محمدعلی بن میرزا محمد ملقب به طیب اصفهانی و مربوط به دوره قاجار است که در جریان تخریب خانه انصارین تبریز به جای مانده است. این بنا متعلق به حاج محمد انصارین از اساتید ادبیات عرب در اواخر دوره قاجار بوده که در سال ۱۳۸۴ شمسی با شماره ۱۴۵۰۲ در فهرست آثار ملی ثبت شد و متأسفانه در سال ۱۳۹۱ از این فهرست خارج و در اردیبهشت ۱۳۹۲ تخریب شد. کتیبه مذکور بر روی کاغذ و بر تکیه‌گاهی از مقوا ایجاد شده است. ساخت کتیبه‌ها به این شیوه در دوره قاجار به ویژه در شهرهای بزرگ همچون تبریز رونق بسیاری داشته و آثار متعددی از این شیوه به جای مانده است که نمونه‌هایی از آن در بقعه سید حمزه (ع) تبریز دیده می‌شود [۱۹]. این قبیل کتیبه‌ها از نظر فن‌شناسی، ترکیبی از روش‌های مختلف خوشنویسی، تذهیب و در برخی موارد تولید هستند و از این‌رو بررسی مواد و روش‌های ساخت آنها، در راستای بازشناسی مواد و فنون تاریخی مورد استفاده در هنر ایرانی، اهمیت ویژه‌ای دارد. از سوی دیگر با توجه به فرارگیری نمونه مورد مطالعه در فضای باز، تأثیر عوامل مخرب محیطی موجب تخریب ساختاری شدید و مخدوش شدن ویژگی‌های زیبایی‌شناسی آن شده است. از این رو حفاظت از این کتیبه با توجه به ارزش‌های نهفته در آن اهمیت زیادی می‌یابد و لازمه این اقدام، مطالعه ساختاری در راستای شناسایی مواد تشکیل‌دهنده اثر است. بر این اساس هدف از این پژوهش شناسایی رنگدانه‌ها و مرکب مورد استفاده در ایجاد و تزئین این اثر است و جهت دستیابی به این اهداف از آزمون‌های نقطه‌ای، بررسی میکروسکوپی نور پلاریزان، SEM-EDX و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه استفاده شده است.

رنگدانه‌ها به سبب قدرت ایجاد رنگ و پوشش و پایداری در برابر تغییرات عوامل محیطی، معمولاً در تمام رنگ‌های پالت نقاشان مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند. بسیاری از رنگدانه‌ها، حاصل از اکتشافات اخیر و پیشرفت دانش سنتز مواد در آزمایشگاه‌های شیمی هستند. با این وجود برخی از رنگدانه‌های طبیعی معدنی یا آلی از دوران باستان نیز شناخته شده‌اند. بسیاری از رنگدانه‌های غیرآلی در طول پانصد سال گذشته کشف شده‌اند و اولین سنتز بیش‌تر رنگدانه‌های آلی نیز به بیش از یکصد سال باز نمی‌گردد [۱]. شناسایی رنگدانه یکی از مهم‌ترین اهداف در بررسی علمی نقاشی‌ها، پارچه‌ها، نسخ و اسناد تزئین شده و سایر مواد تاریخی و باستان‌شناختی است [۲]. شناسایی رنگ و رنگدانه‌ها نه تنها از دیدگاه باستان‌شناسی، بلکه از منظر تاریخ هنر و درک تاریخی یک کار هنری، شناخت فرآیندهای تخریب و حتی توسعه روش‌های حفاظتی آثار تاریخی و رفع مشکلات تاریخ‌گذاری و انتساب به خالق اثر نیز حائز اهمیت است [۳، ۴، ۱]. علاوه بر این، بررسی عناصر تشکیل‌دهنده آثار هنری و اشیاء تاریخی، اولین نشانه‌های قابل اتکا برای شناخت منشاء مواد اولیه و فرآیند مورد استفاده در ساخت آنها را فراهم می‌آورد [۵]. بررسی‌های منابع کهن نشان می‌دهد که استفاده از دو نوع مرکب سیاه کربنی و آهنی-مازویی در هنر خوشنویسی و کتاب‌آرایی اسلامی معمول بوده است [۶] که کربن آن از سوزاندن مواد مختلف آلی به دست می‌آید [۷، ۸]. همچنین به استفاده از زنگار (سیز، لاجورد (آبی)، سرنج (نارنجی) و زرنج (زرد) به عنوان رنگدانه برای تزئین کتب و آثار خوشنویسی نیز اشاره شده است [۹] و برخی از این موارد به روش‌های مختلف همچون پراش پرتو ایکس^۱، بررسی با میکروسکوپ پلاریزان، فلورئوسانس فرابنفش در نگاره‌های ایرانی و هندوایرانی به اثبات رسیده‌اند [۸]. همچنین برای شناسایی رنگدانه‌ها در قرآن‌ها نیز از میکروسکوپ الکترون روبشی و طیف‌سنجی مادون قرمز بهره برده‌اند [۱۰]. از رامان^۲ نیز برای شناسایی انواع رنگدانه‌ها در چند نسخه قرآن و دیوان شعر و گفته‌های بزرگان متعلق به قرون نهم تا یازدهم هجری استفاده شده است [۱۱]. به طور کلی روش‌های متعددی شامل، طیف‌سنجی فلورئوسانس^۳ و پراش پرتو ایکس، (میکرو) رامان، (میکرو) زیر قرمز تبدیل فوریه^۴، گسیل پرتو ایکس در اثر تابش پروتون^۵ و طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس^۶ برای شناسایی رنگدانه یا مرکب استفاده شده است [۱۸-۱۲، ۴، ۳]. در این میان روش‌های تجزیه غیرتخریبی^۷ پرتو ایکس همچون میکروسکوپ الکترون روبشی همراه با

- 1- X-Ray Diffraction (XRD)
- 2- Raman Spectroscopy
- 3- X-Ray Fluorescence (XRF)
- 4-Micro-Fourier Transform Infra-Red (Micro-FTIR) Spectroscopy
- 5- Particle Induced X-ray Emission (PIXE)
- 6- Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)
- 7- Non-Destructive Testing (NDT)

8- Scanning Electron Microscope-EDX (SEM-EDX)

9- Spot Test

۲- بخش تجربی

۱-۲- نمونه مورد بررسی

اثر مورد بررسی، کتیبه خوشنویسی متعلق به دوره قاجار و به‌جای مانده از خانه انصارین تبریز با ابعاد $۷۴,۸ \times ۳۵,۲$ سانتی‌متر است (شکل ۱). متن کتیبه، مصرع "در بارگاه قدس که جای ملال نیست" از ترجیع‌بند محتشم کاشانی است که به قلم ثلث و خط محمدعلی‌بن میرزا محمد ملقب به طیب اصفهانی، بر زمینه کاغذی و تکیه‌گاه مقوایی نگارش شده است. تزئینات به کار رفته در اثر شامل حاشیه باریک با تزئین نواری و لچکی با طرح اسلیمی به رنگ سبز بر زمینه آبی است. همچنین زمینه کتیبه با طرح‌های اسلیمی و ختایی به رنگ‌های سبز، آبی، مشکی، زرد، سفید و قرمز مزین شده است که در این نوشتار، اقدام به بررسی آنها شده و موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۱ مشخص شده است.

۲-۲- تجزیه عنصری به روش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو

ایکس

جهت بررسی رنگ‌های سبز، سفید، زرد و قرمز از آزمون SEM-EDX استفاده شد. بدین منظور نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل MIRA 3 FEG ساخت جمهوری چک مجهز به آنالیزور طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) بررسی شدند.

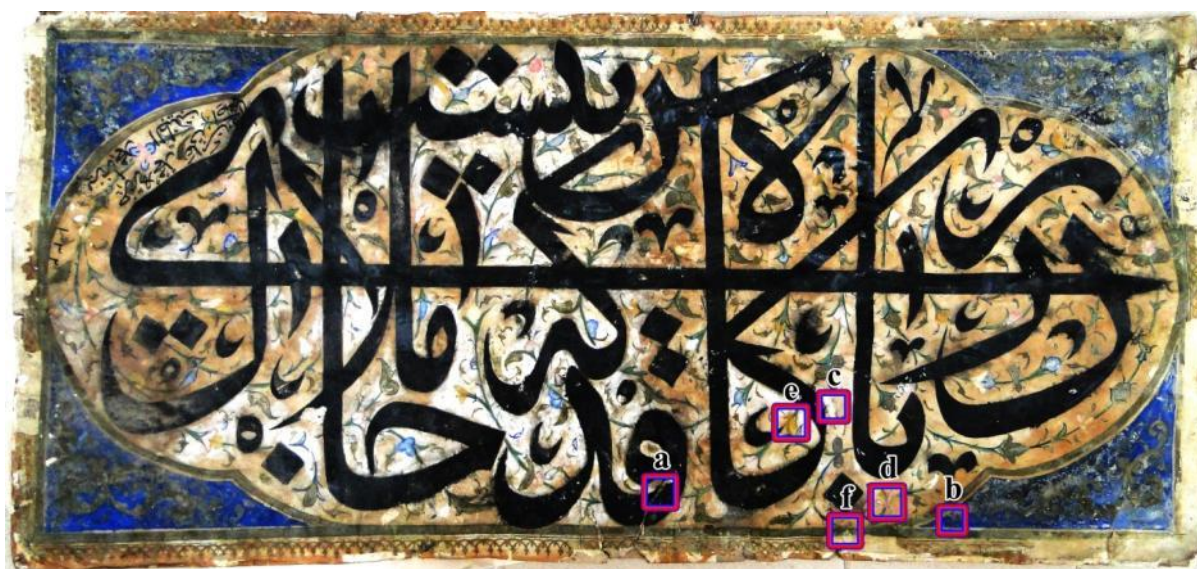
۳-۲- آزمون‌های نقطه‌ای

به‌منظور ارزیابی حضور کاتیون سرب در رنگ زرد از دو آزمون نقطه‌ای

با معرف‌های یدید پتاسیم و کرومات پتاسیم استفاده شد [۲۰]. همچنین احتمال حضور سولفات کلسیم به عنوان پرکننده در این نمونه، با آزمون نقطه‌ای شناسایی آنیون سولفات با استفاده از معرف کلرید باریم بررسی گردید [۲۰]. جهت بررسی احتمال حضور طلا در نمونه رنگ سبز، رفتار نمونه نسبت به اسید کلریدریک، اسید نیتریک و تیازاب سلطانی (ترکیبی شامل سه قسمت اسید کلریدریک و یک قسمت اسید نیتریک) ارزیابی شد. همچنین حضور مالاکیت در این نمونه، سفیدآب سرب در رنگ سفید زمینه و کربنات کلسیم به‌عنوان پرکننده رنگ زرد، با آزمون نقطه‌ای شناسایی آنیون کربنات و براساس روش Svehla (1979: 298) بررسی گردید [۲۰]. در نمونه رنگ آبی نیز، رفتار آن نسبت به اسید کلریدریک مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، پس از هیدرولیز نمونه، احتمال حضور آلومینیم با استفاده از هیدروکسید سدیم ارزیابی شد [۲۰]. به‌منظور شناسایی مرکب، علاوه بر بررسی خاکستر در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۵ دقیقه، حضور کاتیون آهن نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پس از نمونه‌برداری با اپلیکاتور، از آزمون نقطه‌ای با معرف فروسیانید پتاسیم و براساس روش Svehla (1979: 243-244) استفاده شد [۲۰].

۴-۲- بررسی میکروسکوپ پلاریزان

رنگدانه‌ها پس از نمونه‌برداری و آماده‌سازی به‌صورت پراکنده‌شده بر روی لام، به‌وسیله میکروسکوپ نوری پلاریزان BK-POL/BK-POLR ساخت شرکت Alltion کشور چین با بزرگنمایی ۱۰۰ تا ۴۰۰ برابر، مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۱: تصویر کتیبه خوشنویسی به‌جای مانده از خانه انصارین تبریز؛ نمونه‌های مورد بررسی: a: مرکب سیاه، b: آبی، c: سفید، d: قرمز، e: زرد، f: سبز.

۵-۲- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

به منظور بررسی لایه رنگ سبز از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. در این راستا، از دستگاه FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم افزار OMNIC، مجهز به ابزار ثبت انعکاسی PIKE MIRacle (ATR) با سطح آنالیزور بلور ZnSe، استفاده شد. در این روش طیف‌ها، طی ۶۴ پیمایش با تفکیک‌پذیری 2 cm^{-1} در محدوده 650 الی 4000 cm^{-1} و به روش طیف‌سنجی انعکاس کل تضعیف شده زیر قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR)، ثبت شدند. قبل از هر آزمون، دستگاه با طیف هوا به عنوان زمینه، کالیبره می‌شد.

۳- نتایج و بحث

رنگدانه‌های معدنی انواع بسیار متنوعی دارند که برخی از آنها همراه با ترکیب شیمیایی شناخته شده، در جدول ۱ ارائه شده است. به طور معمول هر یک از رنگدانه‌ها با رنگ و ۱ تا ۵ عنصر مختلف آن قابل شناسایی است. از این رو در ادامه با در نظر گرفتن پیشینه کاربرد رنگدانه‌های مختلف در هنر ایرانی [۱۸، ۱۷] و با استناد به نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی و ویژگی‌های رنگدانه‌های مورد مطالعه، اقدام به شناسایی آنها شده است. در این راستا، رنگ‌های سبز، زرد، قرمز و سفید زمینه با استفاده از آزمون SEM-EDX مورد بررسی قرار گرفتند؛ که نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: رنگدانه‌های معدنی و ترکیب شیمیایی آنها [۱].

رنگ	نام	ترکیب شیمیایی	نام	ترکیب شیمیایی
سفید	سفید آنتیموان	Sb_2O_3	سفید روی	ZnO
	سفید ژپس	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	سفید باریت (ثابت)	BaSO_4
	سفید تیتانیوم	TiO_2	سفید سنگ آهک	CaCO_3
	سفید سرب	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	لیتوپون	$\text{ZnO} + \text{BaSO}_4$
زرد	اکسید زیرکونیم	ZrO_2		
	زرد زرنیخ	As_2S_3	زرد استرانسیم	SrCrO_4
	زرد کادمیم	CdS	ماسیکوت	PbO
	زرد کرم	$2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$	زرد سرب و قلع	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4 / \text{PbSn}_2\text{SiO}_7$
	زرد اخراپی	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (20-70\%)$	زرد تیتانیوم	$\text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{TiO}_2$
	زرد کبالت	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	زرد روی	$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
آبی	زرد ناپل	$\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2 / \text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$		
	آزوریت	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	آبی منگنز	$\text{BaSO}_4 \cdot \text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$
	آبی نیلی	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	لاچورد فرنگی (مینای لاجوردی)	Co-glass ($\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + \text{CoO}$)
	آبی کبالت	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	اولترامارین	$\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$
قرمز	بنفش کبالت	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	آبی پروس	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
	آبی مصری	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$		
	قرمز کادمیم	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	رالگار	As_2S_3
	کادمیم ورمیلون	$\text{CdS} + \text{HgS}$	قرمز سرب (سرنج)	Pb_3O_4
سبز	قرمز کرم	$\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$	قرمز اخراپی	Fe_2O_3
	قرمز مولیبدات	$7\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$	ورمیلون (شنگرف)	HgS
	سولفات مس	$\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$	سبز امردال	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
	اکسید کرم	Cr_2O_3	سبز کرم	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$
سبز کبالت	کریزوکولا	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	مالاکیت	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
	سبز کبالت	$\text{CoO} \cdot 5\text{ZnO}$	زنگار	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{Cu(OH)}_2$

جدول ۲: نتایج آزمون SEM-EDX رنگدانه‌ها.

Line	Elt	سبز		سفید		زرد		قرمز	
		A%	W%	A%	W%	A%	W%	A%	W%
Ka	C	۶۷,۷۳	۴۸,۵۲	۵۷,۱۴	۲۹,۹۲	۳۰,۶۹	۲۰,۴۰	۱۵,۷۵	۵۳,۰۶
Ka	O	۲۴,۶۵	۲۳,۵۲	۳۵,۴۹	۲۴,۷۵	۴۹,۵۹	۴۳,۹۱	۱۳,۰۶	۳۳,۰۴
Ka	Mg	۰,۲۱	۰,۳۱	۰,۵۲	۰,۵۶	-	-	-	-
Ka	Si	۰,۲۱	۰,۳۶	۱,۱۰	۱,۳۴	۱,۰۰	۱,۵۶	-	-
Ka	Ca	۰,۲۸	۰,۶۶	۰,۶۳	۱,۱۰	۴,۹۶	۱۱,۰۰	-	-
La	Cu	۶,۸۷	۲۶,۰۳	۰,۶۳	۱,۷۴	۰,۶۶	۲,۳۳	-	-
Ma	Pb	۰,۰۵	۰,۶۰	۴,۴۹	۴۰,۵۹	۰,۲۰	۲,۲۴	۷۱,۱۹	۱۳,۹۰
Ka	N	-	-	-	-	۵,۹۲	۴,۵۹	-	-
Ka	Al	-	-	-	-	۰,۴۶	۰,۶۸	-	-
Ka	S	-	-	-	-	۵,۶۱	۹,۹۶	-	-
Ka	K	-	-	-	-	۰,۲۱	۰,۴۵	-	-
La	As	-	-	-	-	۰,۷۰	۲,۸۸	-	-
		۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰

نمونه نسبت به اسید و ویژگی‌های آن همخوانی دارد. در نور پلاریزان صفحه‌ای، لاجورد به صورت آبی تیره و گاهی آبی-بنفش مشاهده می‌شود (شکل B-۲). به طور معمول توزیع اندازه ذرات در آن متغیر است و با توجه به ابعاد درشت‌تر، بعضاً از نوع مصنوعی (اولترامارین مصنوعی) قابل شناسایی است. لازوریت به عنوان کانی تشکیل‌دهنده لاجورد به صورت خالص مشاهده نمی‌شود و معمولاً همراه با کلسیت و پیریت است که در تصویر میکروسکوپی نور پلاریزان در حالت متقاطع، این عدم خلوص مشهود است [۲۱].

۳-۳- رنگدانه سفید زمینه

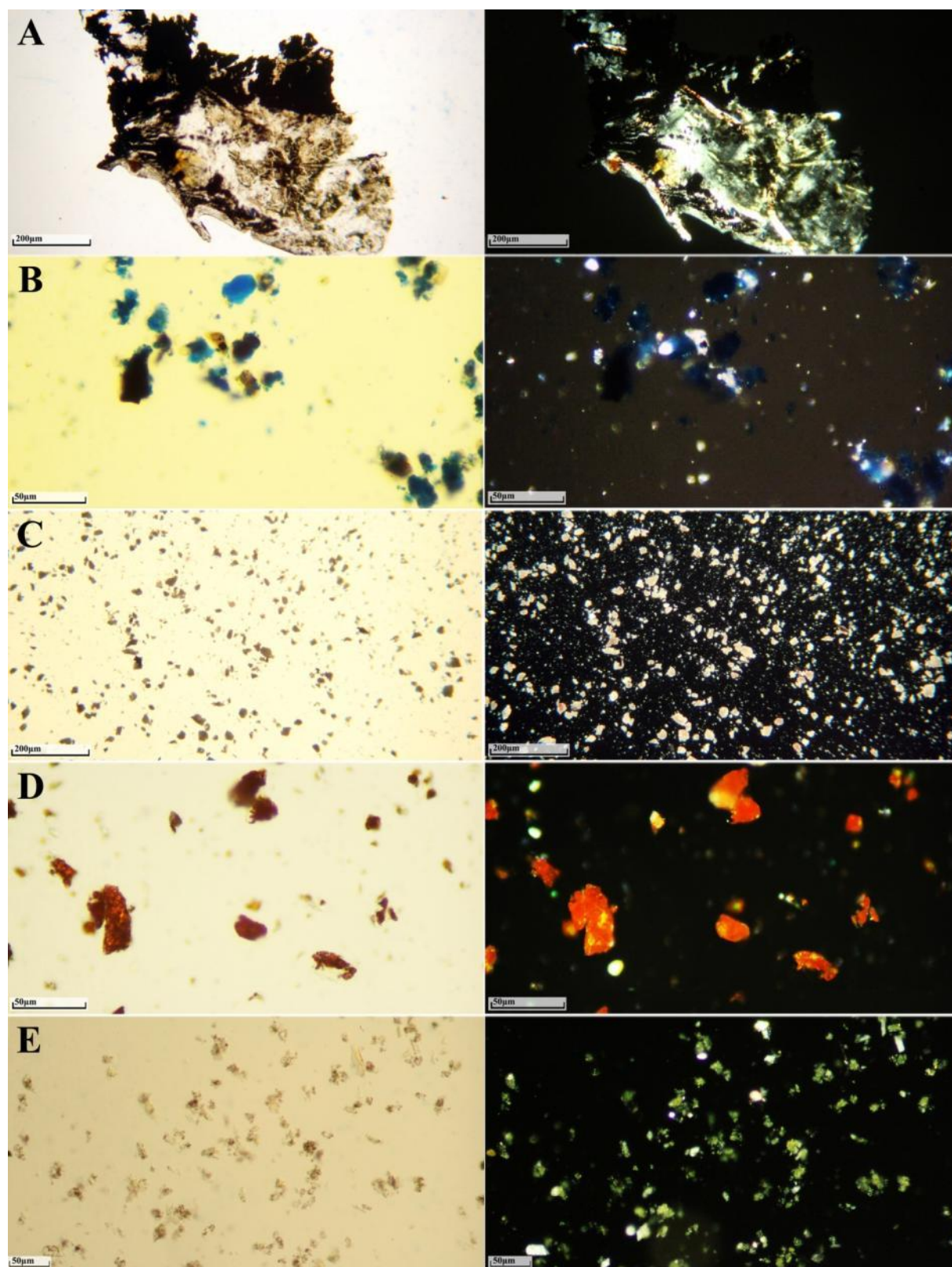
وجود بیش از ۴۰ درصد سرب در ساختار رنگ سفید، گویای استفاده از رنگدانه‌های سرب در این نمونه است (جدول ۲). از سوی دیگر آزمون نقطه‌ای، حضور آنیون کربنات را در آن نشان داد. از این رو رنگدانه مورد استفاده در این نمونه را می‌توان کربنات قلیایی سرب یا سفیداب شیخ دانست که مهم‌ترین رنگدانه سرب با حدود ۷۰ درصد کربنات سرب و ۳۰ درصد هیدرات سرب است [۲۴]. این رنگدانه که تحت عنوان سفید سرب نیز شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ است و ساختار آن با نتایج SEM-EDX و آزمون نقطه‌ای همخوانی دارد. کربنات قلیایی سرب در بررسی نور پلاریزان صفحه‌ای معمولاً به شکل بلورهای شفاف و بی‌رنگ دیده می‌شود. در نور پلاریزان متقاطع نیز شکست مضاعف زیاد با چند نوع تداخل رنگی در آن مشهود است [۲۱] (شکل C-۲).

۳-۱- مرکب سیاه

به طور کلی مرکب‌های سیاه مورد استفاده در نسخ ایرانی را می‌توان در دو گروه اصلی مرکب‌های کربنی و مرکب‌های مازویی-آهنی طبقه‌بندی کرد [۱۶]. بررسی مرکب کتیبه نشان از عدم حضور آهن در ساختار مرکب و همچنین مواد معدنی پس از حرارت‌دهی در کوره داشت و از این رو، نوع این مرکب را نمی‌توان مازویی-آهنی دانست. بررسی میکروسکوپی مرکب، نشان‌دهنده ذرات مات با خلل و فرج ریز و شکل‌های بی‌قاعده هستند که این ویژگی مربوط به سیاه کربنی حاصل از دوده شعله است [۲۱] (شکل A-۲). از این رو نوع مرکب مورد استفاده در این اثر، دوده‌ای یا کربنی بوده است. این نوع مرکب از دوده چراغ یا دوده کربن در محلول‌هایی از صمغ یا مواد گلوئینی تشکیل می‌شود [۲۲] و به دلیل ماهیت خنثی خود، از لحاظ شیمیایی بر کاغذ تأثیر مخرب نمی‌گذارد [۲۳].

۳-۲- رنگدانه آبی

در بررسی رنگدانه آبی، افزودن اسید به نمونه موجب تجزیه و تشکیل رسوب زرد رنگ که احتمالاً مربوط به گوگرد است و ایجاد بوی خاص H_2S در جریان واکنش شد. همچنین افزودن هیدروکسید سدیم به نمونه حل شده در اسید کلریدریک، ایجاد رسوب سفیدی را در پی داشت که به سبب واکنش هیدروکسید سدیم با کاتیون آلومینیم و تشکیل رسوب سفید آلومینیم هیدروکسید رخ می‌دهد [۲۰]. این موضوع گویای حضور آلومینیم در ساختار نمونه است و یکی از شاخص‌ترین رنگدانه‌های آبی آلومینیم‌دار، لاجورد است که با رفتار



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی در حالت نور پلاریزان صفحه‌ای (چپ) و متقاطع (راست): A: مرکب سیاه، B: رنگدانه آبی، C: رنگدانه سفید، D: رنگدانه قرمز، E: رنگدانه زرد.

۴-۲- رنگدانه قرمز

در تجزیه عنصری رنگ قرمز، حضور بیش از ۷۰ درصد سرب در ساختار نمونه، گویای استفاده از رنگدانه‌های بر پایه سرب است (جدول ۲). شاخص‌ترین رنگدانه قرمز دارای این عنصر، قرمز سرب یا تتراکسید سرب با فرمول Pb_3O_4 است. در حالت نور پلاریزان صفحه‌ای، قرمز سرب نیمه شفاف تا ذرات نارنجی-قرمز مات دیده می‌شود و در حالت متقاطع، رنگدانه با شکست مضاعف متوسط و انعکاس داخلی قرمز نارنجی و ذرات طلایی-قرمز قابل مشاهده است. البته برخی ذرات نیز تداخل رنگی سبز-آبی را ساطع می‌کنند [۲۱] (شکل ۲-D). تتراکسید سرب قرمز-نارنجی، با حرارت دادن سفید سرب تا خروج آب و دی اکسید کربن به صورت گاز از ساختار بلورها، تولید می‌شود. این رنگدانه تحت عنوان سرنج شناخته می‌شود و از کاربردهای رایج آن، استفاده در تذهیب در نسخ و مینیاتورها است و در برخی موارد به‌عنوان مرکب در نگارش نیز مورد استفاده قرار می‌گرفته است [۲۵].

۳-۵- زرد

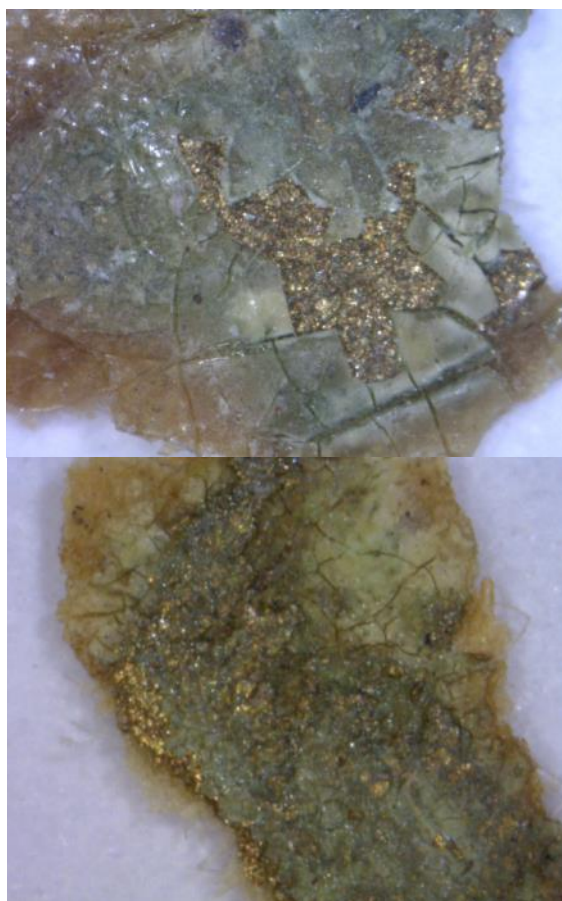
آزمون نقطه‌ای شناسایی سرب، گویای احتمال استفاده از رنگدانه زرد سرب یا لیتارژ در رنگ زرد است و ارزیابی SEM-EDX نیز با توجه به حضور سرب در نتایج آن، این احتمال را تأیید می‌کند. لیتارژ در حالت پلاریزان صفحه‌ای، به‌صورت زرد کم‌رنگ و بلورهای نیمه‌شفاف یا نیمه‌مات و در حالت متقاطع، با شکست مضاعف زیاد و چند تداخل رنگی مشاهده می‌شود [۲۱] (شکل ۲-E).

اما نکته قابل توجه در بررسی این نمونه، وجود ۱۱ درصد کلسیم و حدود ۱۰ درصد گوگرد در آن است، که احتمال استفاده از سولفات کلسیم به‌عنوان پرکننده رنگ را مطرح می‌کند. این در حالی است که آزمون نقطه‌ای کیفی شناسایی آنیون سولفات، میزان بسیار کمی از آن را در ساختار رنگدانه نشان می‌دهد که این موضوع، احتمال استفاده از سولفات کلسیم را رد می‌کند. در بررسی میکروسکوپی در حالت نور پلاریزان صفحه‌ای، علاوه بر ذرات لیتارژ، ذرات بی‌رنگ و شفاف نیز قابل مشاهده است که در حالت متقاطع با شکست مضاعف زیاد و متمایز از سایر ذرات دیده می‌شوند، که گویای خصوصیات کربنات کلسیم است [۲۱] (شکل ۲-E). آزمون نقطه‌ای کربنات بر روی این نمونه نشان‌دهنده، حضور این آنیون در ساختار آن است که گویای استفاده از کربنات کلسیم به‌عنوان پرکننده است. البته در مورد گوگرد نیز این نکته قابل توضیح است که پیک‌های $S-K\alpha$ و $Pb-M\alpha$ در آنالیز SEM-EDX دچار هم‌پوشانی می‌شوند که منجر به خطا در نتیجه آزمون خواهد شد [۲۶] و این موضوع توجیه‌کننده شناسایی میزان قابل ملاحظه سرب و میزان بسیار کم سولفات در

آزمون نقطه‌ای است. همچنین باید احتمال استفاده از زرد زرنیخ^۱ را با در نظر گرفتن حضور As نیز، مطرح کرد.

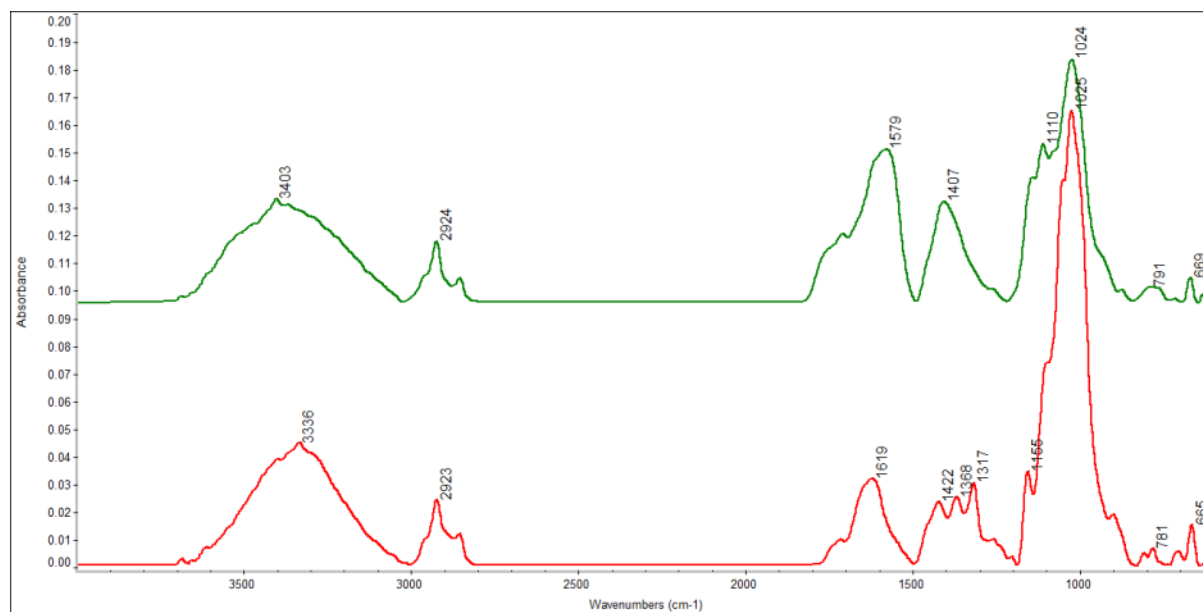
۳-۶- رنگدانه سبز (طلایی)

تجزیه عنصری رنگ سبز کتیبه، وجود بیش از ۲۶ درصد مس را نشان می‌دهد، که گویای احتمال استفاده از رنگدانه‌های سبز مس است. از سوی دیگر شناسایی کیفی کربنات با استفاده از آزمون نقطه‌ای، میزان بسیار کمی از این آنیون را در ساختار نمونه نشان داد که این میزان، احتمال استفاده از مالاکیت به‌عنوان شاخص‌ترین و قدیمی‌ترین رنگدانه سبز مس را بسیار تضعیف می‌کند [۲۴]. از این رو به منظور بررسی دقیق‌تر و مشاهده وضعیت ریخت‌شناسی لایه رنگ، از لوپ دیجیتال استفاده شد. ارزیابی لایه رنگ که در شکل ۳ ارائه شده است، گویای وجود رنگ طلایی در زیر لایه سبز است.



شکل ۳: وجود لایه طلایی زیر لایه رنگ سبز.

1- yellow orpiment



شکل ۴: طیف‌های ATR-FTIR لایه سبز (بالا) و رنگ طلایی (پایین).

تخریب آن، موجب سستی، پوسته‌شدن و ریختگی لایه رنگ می‌شود که در بخش‌های مربوط به لچکی کاملاً مشهود است (شکل ۵).



شکل ۵: تصویر تخریب ناشی از رنگ طلایی.

۴- نتیجه‌گیری

کتیبه‌های خوشنویسی با توجه به دربرگیری هنرهای مختلف از جمله خوشنویسی، تذهیب و در برخی موارد تجلید، بخش مهمی از آثار هنری و تاریخی ایران را تشکیل می‌دهند و از این رو مطالعه آنها همواره از اهمیتی خاص برخوردار بوده است. در بسیاری از این آثار

بررسی اثر اسید بر روی این رنگ همراه با انحلال آن بود که این موضوع گویای عدم استفاده طلا در آن است. به طور کلی در دوره قاجار استفاده از رنگدانه‌های طلایی رنگ بر پایه آلیاژ مس و روی که تحت عنوان طلای بدل نیز شناخته می‌شود، رایج بوده و پیش از این نیز در بررسی برخی از آثار کاغذی قاجاری گزارش شده است [۲۷]. از این رو جهت ارزیابی ساختاری، رنگ طلایی زیرین و سبز ایجاد شده به روش طیف‌سنجی ATR-FTIR مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۴). ارزیابی طیف لایه طلایی رنگ که پس جدایش لایه‌های سطحی ثبت شده است، نشان دهنده ساختار کربوهیدراتی تحت تأثیر کاغذ و بست رنگ می‌باشد. این در حالی است که بررسی نوارهای جذبی لایه سبز، تشکیل دو جذب شاخص در ۱۵۸۰ و 1410 cm^{-1} را نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات COO و گویای تشکیل کربوکسیلات‌های مس به‌عنوان محصول تخریب است [۲۸]. از این رو رنگ اولیه نواحی سبز رنگ، طلایی و مربوط به آلیاژهای مس بوده که پس تخریب در شرایط محیطی و تشکیل کربوکسیلات‌های مس به‌عنوان محصولات تخریب، به رنگ سبز دیده می‌شوند.

تشکیل کربوکسیلات‌های مس، به سبب وجود آلاینده‌های کربونیلی آلی و رطوبت بالا می‌باشد. این ترکیبات، تخریبی مشابه با سبز زنگار را در کاغذ ایجاد می‌کنند و از سوی دیگر نقش کاتالیزوری مس در اکسایش، موجب تغییر رنگ، تردی و شکنندگی شدید کاغذ در نواحی استفاده شده از رنگ طلایی می‌شود [۲۷]. از سوی دیگر

نتایج نشان دهنده استفاده از مرکب کربنی جهت نگارش و رنگدانه‌های آبی لاجورد، سفیدآب شیخ، قرمز سرنج، زرد لیتارژ همراه با پرکننده کربنات کلسیم در این نمونه است. علاوه بر این، از آلیاژهای مس (طلای بدل) به عنوان رنگدانه طلایی استفاده شده است، که کاربرد آن در دوره قاجار رونق بسیاری داشته است. تخریب این رنگدانه همراه با تشکیل کربوکسیلات‌های مس و در نتیجه ایجاد لایه‌ای سبز رنگ بر سطح رنگ اصلی بوده است.

که همراه با تذهیب نیز هستند، رنگدانه‌ها بخش بسیار مهمی از مواد تشکیل دهنده آن‌ها را شامل می‌شوند. شناسایی رنگدانه هم از منظر مطالعات تاریخ هنر و باستان‌شناسی و هم از نقطه نظر اقدامات حفاظتی حائز اهمیت است. بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی کتیبه کاغذی خانه انصارین تبریز به عنوان نمونه موردی این پژوهش، استفاده از میکروسکوپ نور پلاریزان، آزمون SEM-EDS، FTIR و آزمون‌های نقطه‌ای، اطلاعات قابل قبولی را در راستای شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در ایجاد آن، فراهم آوردند. این

۵- مراجع

1. R. Klockenkämper, A. von Bohlen, L. Moens, Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*. 29 (2000), 119-129.
2. C. E. Silva, L. Silva, H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira, Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal. Bioanal. Chem.* 386(2006), 2183-2191.
3. V. G. Josa, S. R. Bertolino, A. Laguens, J. A. Riveros, G. Castellano, X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina. *Microchem. J.* 96(2010), 259-268.
4. M. L. Franquelo, A. Duran, L. K. Herrera, M.C. Jimenez de Haro, J.L. Perez-Rodriguez, Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. *J. Mol. Struct.* 924-926 (2009), 404-412.
5. P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete. *Anal. Chim. Acta.* 497(2003), 209-225.
6. S. S. Blair, Islamic calligraphy. Edinburgh University Press, Edinburgh. 2006.
7. I. Binark, Turkish book-making arts: various materials, methods and tools, in *Türk kitap medeniyeti / Turkish book civilization*, A. Çeker (Ed), Kültür AS: Istanbul (2008), 37-47.
8. M. Barkeshli, Historical and scientific analysis of Iranian illuminated manuscripts and miniature paintings, in Contributions to the Symposium on the Care and Conservation of Middle Eastern manuscripts, R. Sloggett (Ed), Centre for Cultural Materials Conservation: The University of Melbourne (2008), 74-88.
9. G. Bosch, G. Petherbridge, The materials, techniques and structures of Islamic bookmaking, in Islamic bindings & bookbinding. A catalogue of an exhibition, The Oriental Institute, The University of Chicago, Chicago (1981) 21-84.
10. Y. Khan, S. Lewincamp, Characterisation and analysis of early Qur'an fragments at the Library of Congress, in Contributions to the Symposium on the Care and Conservation of Middle Eastern manuscripts, R. Sloggett (Ed), Centre for Cultural Materials Conservation: The University of Melbourne (2008), 55-65.
11. R. Sloggett, Raman analysis of pigments found in Middle Eastern manuscripts in the University of Melbourne collection, in Contributions to the Symposium on the Care and Conservation of Middle Eastern manuscripts, R. Sloggett (Ed), Centre for Cultural Materials Conservation: The University of Melbourne (2008), 89-99.
12. A. Nevin, I. Osticoli, D. Comelli, A. Gallone Galassi, G. Valentini, R. Cubeddu, Advances In The Analysis Of Red Lake Pigments From 15th and 16th C. Paintings Using Fluorescence And Raman Spectroscopy. in Proceedings of the 10th International Conference on the non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural and environmental heritage, Art'11, Florence, Italy (2011).
13. T. D. Chaplin, R. J. H. Clark, M. Martinon-Torres, A combined Raman microscopy, XRF and SEM-EDX study of three valuable objects: A large painted leather screen and two illuminated title pages in 17th century books of ordinances of the Worshipful Company of Barbers, London. *J. Mol. Struct.* 976(2010), 350-359.
14. H.G.M. Edwards, S.E.J. Villar, A.R. David, D.L.A. de Faria, Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques. *Anal. Chim. Acta.* 503 (2004), 223-233.
15. R. Haswell, L. Carlyle, K.T.J. Mensch, Van Gogh's painting grounds: Quantitative determination of bulking agents (Extenders) using SEM/EDX. *Microchim. Acta.* 155(2006), 163-167.
16. D. Agha-Aligol, F. Khosravi, M. Lamehi-Rachti, A. Baghizadeh, P. Oliayy, F. Shokouhi, Analysis of 18th-19th century's historical samples of Iranian ink and paper belonging to the Qajar dynasty. *Appl. Phys. A.* 89(2007), 799-805.
17. R.J.H. Clark, S. Mirabaud, Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy. *J. Raman Spectrosc.* 37(2006), 235-239.
18. V. Hayez, S. Denoël, Z. Genadry, B. Gilbert, Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 35(2004), 781-785.
19. A. Nematy Babaylou, H. Farahmand Broujeni. Card board inscriptions of south platform from Seyyed Hamzeh complex in Tabriz. in Proceedings of the 8th Symposium on conservation and restoration of historical artefacts and architectural decorations. Tehran, Iran (2007), 428-438.
20. G. R. Svehla, Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis. Longman Group Limited, London and New York, 1979.
21. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, Pigment compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments. Butterworth-Heinemann, Oxford. 2008.
22. P. Farhang, Encyclopaedia of materials. Iranian Foundrymen's Society, Tehran. 1987.

23. A. Liénardy, P. Van Damme, *Inter folia: manuel de conservation et de restauration du papier*. Institut royal du patrimoine artistique, Brussels, Belgium. 1989.
24. R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting materials: A short encyclopaedia*. Dover Publications, United States. 1966.
25. A. Baker, *Common medieval pigments. The cochineal*, University of Texas. 2004.
26. D. E. Newbury, Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-ray microanalysis. *Scanning*. 31(2009), 91-101.
27. H. Ahmadi, A. Abed Esfahani, M. Mortazavi, M. Mousavi, The study of gilding imitations in historic manuscripts: an investigation of degradation process of golden pigments and substrate paper. *Maremat & Me'mari-e Iran*. 4 (2014), 77-87.
28. R. Fausto, M. F.R. Moita, M. L. T. S. Duarte, An FT-IR spectroscopic study of the crystalline and columnar liquid-crystalline phases of copper (II) carboxylates. *J. Mol. Struct.* 349(1995), 439-442.