

## شناسایی رنگدانه‌های قرمز، آبی و طلایی دیوارنگاره قاجاری مربوط به شومینه خانه گوهریون تبریز

علیرضا کوچکزایی<sup>۱\*</sup>، یاسر حمزوی<sup>۱</sup>، فائزه شجاعی فر<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۵۱۳۳۵

۲- کارشناس، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۵۱۳۳۵

### چکیده

هدف از این پژوهش شناسایی عوامل رنگی در بقایای دیوارنگاره یک شومینه تاریخی مربوط به دوره قاجار و در خانه گوهریون تبریز است. در این راستا پس از نمونه برداری از رنگ‌های آبی، قرمز و طلایی بخش‌های مختلف دیوارنگاره، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (SEM-EDS) جهت شناسایی عناصر موجود در ساختار نمونه، طیف‌سنجی میکرو رامان و زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) جهت بررسی خصوصیات ساختاری و میکروسکوپ نوری پلاریزه (PLM) با هدف بررسی خصوصیات نوری نمونه‌ها در دو حالت ساده و متقاطع استفاده شد. بر اساس نتایج حاصل، در این دیوارنگاره قاجاری از ترکیبی از سرنج، زرنیخ (اورپیمنت) و سفیدآب شیخ در ایجاد نقش گل با تنالیت‌های مختلفی از رنگ قرمز استفاده شده و در بخش‌هایی از حاشیه دیوارنگاره نیز لکه‌هایی از سرنج قابل مشاهده بود. عامل ایجاد رنگ آبی، اولترامارین (مصنوعی) است و در رنگ آبی آسمانی از ترکیبی از این رنگدانه و گچ استفاده شده است. ارزیابی رنگ طلایی نیز نشان دهنده استفاده از آلیاژی از طلا و مس به صورت ورقه‌ای است که در بخش کتیبه همراه با تشکیل محصولات تخریب مس به صورت کریوکسیلات می‌باشد که دلیل تغییر رنگ این بخش‌ها به رنگ سبز است. همچنین تشکیل صابون سرب در بخش‌هایی که از سفیدآب شیخ استفاده شده بود، مشاهده شد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۹/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۱۲

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.3.4

### واژه‌های کلیدی:

طیف‌سنجی میکرو رامان

SEM-EDS

رنگدانه

دیوارنگاره قاجاری

خانه گوهریون تبریز

## Identification of Red, Blue and Golden Pigments in Qajar Mural Painting Anaclitic fire Place in Goharion House in Tabriz

Alireza Koochakzaei\*, Yaser Hamzavi, Faezeh Shojaefar

Faculty of cultural materials conservation, Tabriz Islamic Art University, P.O. Box: 4567-51335, Tabriz, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 11-12-2020

Accepted: 02-05-2021

Available online: 19-02-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.3.4

### Keywords:

Micro-Raman spectroscopy

SEM-EDS

Pigment

Qajar mural painting

Goharion house in Tabriz

### ABSTRACT

*This study aims to identify the pigments of mural painting remains on a historical fireplace related to the Qajar era in Goharion house, Tabriz. In addition to sampling, the blue, red, and golden pigments of different portions of the mural, scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) for identifying elements in the sample structure, micro Raman and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for investigations of structural properties and then polarized light microscopy (PLM) for examinations of optical properties of the samples in both PPL and XPL were used. It was found that a mixture of red lead, orpiment, and white lead was used to paint flowers with red tones. There are also spots of red lead on the edge of the mural. The blue pigment was ultramarine (synthetic), and a combination of this pigment and gypsum was used in sky blue. The golden color analysis showed the use of gold and copper alloy in the form of sheets. Degradation of golden pigment in the inscription part has resulted in the formation of copper degradation products in the form of carboxylate, which is the reason for its color change to green. Lead soap formation was also observed in areas where white lead was used.*

\*Corresponding author: [a.Koochakzaei@tabriziau.ac.ir](mailto:a.Koochakzaei@tabriziau.ac.ir); [Alireza.k.1989@gmail.com](mailto:Alireza.k.1989@gmail.com)



## ۱- مقدمه

شناسایی رنگدانه یکی از مهم‌ترین اهداف در بررسی علمی نقاشی‌ها و سایر مواد تاریخی است [۱]. به‌طور کلی شناسایی رنگ از جنبه‌های متعددی از جمله درک تاریخی یک اثر هنری، شناخت فرآیندهای تخریب آن و حتی توسعه روش‌های حفاظتی و نیز رفع مشکلات تاریخ‌گذاری و انتساب به خالق اثر دارای اهمیت است [۲-۴]. همچنین شناخت عناصر موجود در یک اثر هنری یا تاریخی، اولین نشانه‌های قابل پذیرش جهت درک منشاء مواد اولیه و فرآیند مورد استفاده در فرآوری آن‌ها را فراهم می‌سازد [۵]. از این‌رو اهمیت مطالعه و شناخت مواد مورد استفاده در نقاشی‌های تاریخی به‌جای مانده از گذشته امری آشکار است. بر این اساس در این پژوهش رنگدانه‌های مورد استفاده در دیوارنگاره قاجاری مربوط به یک شومینه که در خانه گوهریون تبریز قرار دارند، مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به شرایط نامناسب محل یافت این قطعات، اثر مورد نظر به خانه گوهریون منتقل و بر اساس ویژگی‌های شومینه‌های قاجاری، بخش‌های مفقود آن بازسازی شده است. با توجه به ویژگی‌های معماری خانه صدقیانی که آن را یکی از شاخص‌ترین بناهای دوره قاجار در تبریز ساخته، مطالعه شواهد و ویژگی‌های آن اطلاعات قابل توجهی را در زمینه هنر دوره قاجار در شهر تبریز فراهم می‌آورد. از این‌رو شناسایی این رنگدانه‌ها حائز اهمیت خواهد بود. به‌طور کلی روش‌های متعددی همچون طیف‌سنجی فلورسانس (XRF) و پراش اشعه ایکس (XRD)، رامان (Raman)، زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR)، نشر پرتو ایکس القائی پروتون (PIXE)، تفرق پرتو ایکس (EDS)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ نور پلاریزه (PLM) برای شناسایی رنگدانه‌ها استفاده شده است [۳، ۴، ۶-۱۳]. در کنار این موارد می‌توان به روش‌های مختلف تصویر برداری نیز اشاره کرد که معمولاً نیاز به نمونه برداری در چنین مواردی وجود ندارد [۱۴، ۱۵]. هر چند در برخی موارد مستلزم تکمیل نتایج با استفاده از روش‌هایی است که پیش از این اشاره شد. گزارش در زمینه شناسایی رنگدانه‌های تاریخی بسیار متنوع و متعدد است، از جمله ون لون و همکارانش (۲۰۱۷)، بر اساس بررسی تصویربرداری فلورسانس پرتو ایکس، استفاده از اورپیمنت سنتزی را در پالت نقاشی رامبرانت گزارش کردند که این اولین شناسایی این رنگدانه در آثار این هنرمند است [۱۶]. هرادیل و همکارانش (۲۰۰۷) نیز با استفاده از روش‌های مبتنی بر پرتو ایکس، اقدام به شناسایی زرد ناپل و رنگدانه‌های زرد بر پایه سرب و آنتیموان و ارزیابی و گزارش اختلاف آنها با زرد بر پایه سرب و قلع در نقاشی‌های اروپایی کردند [۱۷].

کریمی (۱۳۹۶) در گزارشی به منظور ترسیم سیر تحول استفاده از رنگدانه در نقاشی ایرانی، نه تنها به گسترش واردات رنگدانه‌های

اروپایی در دوره قاجار به ایران اشاره دارد بلکه در مواردی به ورود این رنگ‌ها به رساله‌های رنگ‌سازی ایرانی در این دوره نیز اشاره می‌کند که گویای افزایش تنوع رنگدانه‌ها در دوره قاجار به بعد است [۱۸]. در همین راستا علیزاده (۱۳۹۱)، به بررسی هنر نقاشی دوره اول قاجار در ایران پرداخت. بر اساس این بررسی لیستی از رنگدانه‌های مورد استفاده در نقاشی‌های دوره قاجار ارائه شد که شامل سفداب شیخ، گل سفید (کلسیت)، سولفات باریم، اکسید روی، اخرا، اومبر، زرنیخ، سرنج، شنگرف، زرد کرومات سرب، زنگار، سبز سیلو، آزوریت، اولترامارین، آبی پروس و یا پودر یا ورق‌هایی از نقره، طلا و طلای اکلیکی یا فرنگی بودند [۱۹]. در مورد ارزیابی رنگدانه‌ها در آثار هنری دوره قاجار شهر تبریز نیز بر اساس بررسی یک کتیبه کاغذی متعلق به خانه انصارین تبریز رنگدانه‌های آبی اولترامارین، سفیدآب شیخ، قرمز سرنج، زرد لیتارژ و آلیاژ برنج به عنوان رنگ طلایی گزارش شده است [۲۰]. در بررسی سایر دیوارنگاره‌های ایران نیز می‌توان به گزارش هلاکویی و کریمی (۲۰۱۵) اشاره کرد که سبز آتاکامیت، قرمز سرنج و آبی اسمالت در مخلوط با اولترامارین را در مسجد جامع ابرکوه شناسایی کردند که بر بستری از هانتیت اجرا شده بود [۲۱]. بررسی رنگدانه‌های مورد استفاده در خانه وثیق انصاری مربوط به دوره قاجار در شهر اصفهان نیز نشان دهنده استفاده از زرد کروم، آبی اولترامارین، ورقه‌های فلزی برنج، رنگ سبز با پایه مس و همچنین یک رنگ آلی (احتمالاً قرمزخانه) بود. همچنین برای ایجاد سایه‌هایی با تنالیته قهوه‌ای از ترکیبی از سرنج، کربن سیاه (دوده) و کلسیت استفاده شده بود [۲۲]. در بررسی دیگر بر روی یک نقاشی در روستای پوده اصفهان با استفاده از روش‌های مختلف آنالیز، رنگدانه‌های قرمز سرب، آبی اولترامارین، زرد کرم، طلایی پودر برنج و سبز لامریت به عنوان محصول تخریب سبز زمردی شناسایی شد که بر اساس نوع رنگدانه‌های شناسایی شده، قدمت اثر به اواسط قرن نوزدهم تا اواسط قرن بیستم نسبت داده شد [۲۳]. با این حال مطالعه نقاشی، محدود به شناسایی رنگدانه نیست و تلاش‌های متعددی در راستای بررسی و شناسایی بست‌های مورد استفاده در نقاشی‌های ایران نیز صورت گرفته است [۲۴-۲۶].

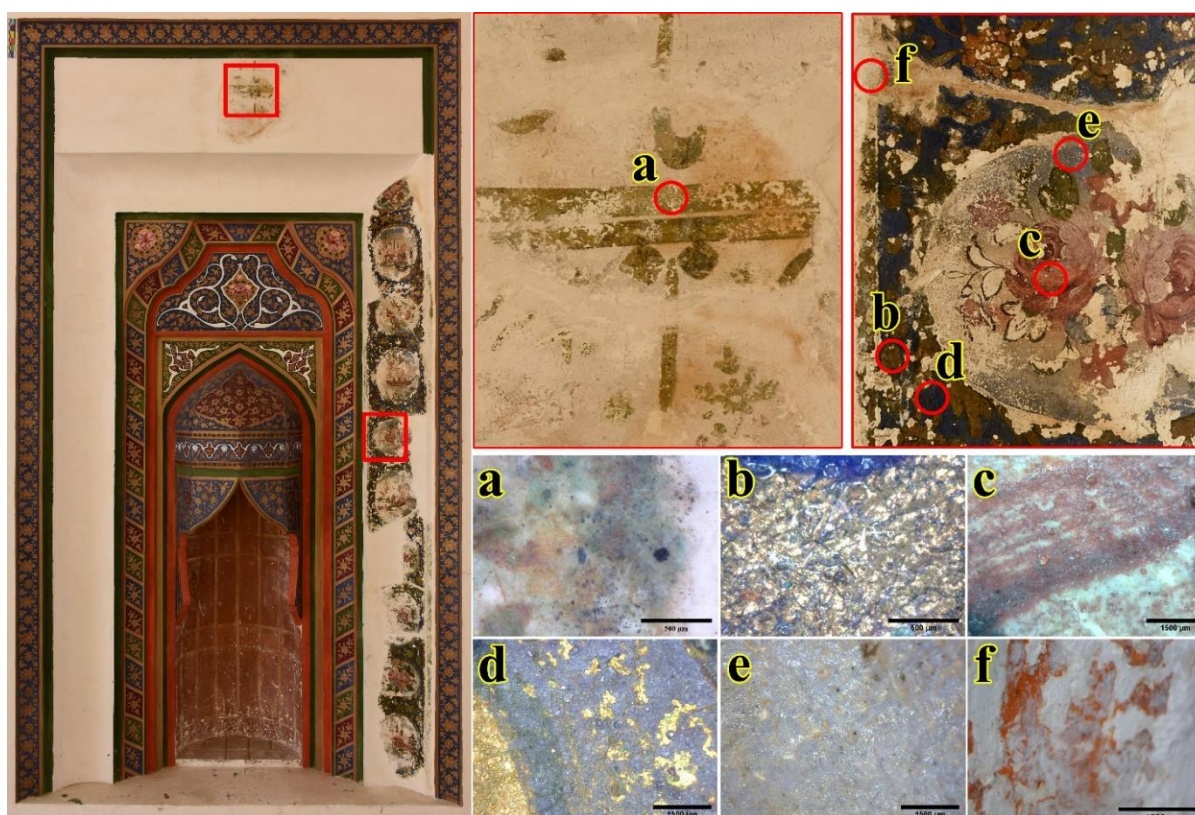
بر این اساس همان‌طور که ذکر شد، شناسایی رنگدانه‌ها نه تنها اطلاعات قابل توجهی در زمینه تاریخ هنر ایران فراهم می‌آورد، بلکه زمینه‌های تشخیص فرآیندهای تخریب آنها در راستای ارائه راهکارهای مطلوب درمانی را نیز به همراه داشته و امکان تشخیص قدمت اثر را نیز فراهم می‌آورد. از این رو هدف از این پژوهش شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در دیوارنگاره قاجاری بجای مانده از شومینه خانه صدقیانی تبریز بوده که در حال حاضر در خانه گوهریون نصب گردیده است. جهت دستیابی به این هدف از بررسی میکروسکوپی نور پلاریزه، طیف‌سنجی تفرق پرتو ایکس، طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری و میکرو رامان استفاده شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- معرفی اثر و نمونه‌های مورد بررسی

اثر مورد مطالعه در این پژوهش، یک شومینه تاریخی مربوط به دوره قاجار است که در حال حاضر در خانه گوهریون (دانشکده معماری و شهرسازی دانشگاه هنر اسلامی تبریز) نگهداری می‌شود. این اثر بقیایی از یک دیوارنگاره به تاریخ ۱۲۸۰ (ق.ه)، یعنی بیست و یکمین سال سلطنت ناصرالدین شاه است که در سال ۱۳۹۴ از زیر سقف خانه صدقیانی به صورت چند قطعه مجزا پیدا شد و با الگوبرداری از دیوارنگاره‌ها و شومینه‌های هم دوره خود، پس از انتقال به خانه گوهریون مرمت و بازسازی شد. ارتفاع کل شومینه در حدود ۳ متر است که در مرمت‌های مورد اشاره، دور تا دور آن حاشیه سبز رنگ با گیاهان طلایی کار شده است و کتیبه نیز که شامل جمله "هو یا علی مددی" به تاریخ ۱۲۸۰ است در بالای شومینه نصب شده است. این دیوارنگاره دارای طرح‌هایی از طبیعت

در قاب‌های دایره‌ای شکل است که از رنگ‌های متنوعی در ایجاد نقوش آنها استفاده شده است. بر این اساس هدف این بررسی نیز شناسایی عامل ایجاد رنگ‌های طلایی زمینه و کتیبه (که در بخش‌هایی از کتیبه سبز رنگ دیده می‌شود)، آبی زمینه لاجوردی و آسمانی و دو نوع رنگ قرمز است که موقعیت نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۱ قابل مشاهده است. البته در این اثر رنگ‌های سبز، قهوه‌ای و دورگیری‌های مشکی نیز قابل مشاهده است که موضوع این پژوهش قرار نگرفتند و در برخی موارد نیز در فرآیند مرمت‌های قبلی به اثر اضافه شده‌اند. جهت نمونه‌برداری، پس از پاکسازی سطحی اثر، از اسکالپل استفاده شد. به منظور آنالیز SEM-EDS نمونه‌هایی با سطح حدود  $1\text{mm}^2$  و همراه با لایه گچ زیرین و برای آنالیز میکرورامان و بررسی میکروسکوپ نور پلاریزه، نمونه‌ها به صورت تراش سطحی و به شکل پودر برداشته شد تا در حد امکان از تداخل رنگدانه با لایه‌های زیرین کاسته شود.



شکل ۱: شومینه مورد مطالعه که تنها حاشیه سمت راست و کتیبه بالای آن تاریخی هستند به همراه موقعیت نمونه‌های طلایی-سبز کتیبه (a)، طلایی زمینه حاشیه (b)، قرمز گل‌های زمینه حاشیه (c)، آبی زمینه حاشیه (d)، آبی آسمانی (e) و لکه‌های نارنجی کناره دیوارنگاره (f).

**Figure 1:** The fireplace under study, which only the right edge and the upper inscription are original, along with the position of the samples: Golden-green for inscription (a), golden for background (b), red for flowers (c), blue for background (d), sky blue (e) and orange spots (f).

## ۲-۲- ابزار و روش کار

در این پژوهش جهت شناسایی عناصر موجود در ساختار رنگدانه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج تفرق انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) استفاده شد. بدین منظور نمونه‌ها جهت ارزیابی احتمال حضور طلا، بدون پوشش‌دهی مورد بررسی قرار گرفتند. در این راستا از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت TESCAN کشور چک با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ KeV استفاده شد.

علاوه بر این، جهت بررسی ساختاری و شناسایی رنگدانه‌ها، طیف رامان با استفاده از طیف‌سنج میکرو رامان مدل تکرام محصول شرکت تکسان ایران، مجهز به لیزر با طول موج ۵۳۲ nm و به کمک لنز شیئی ۶۰X (LWD) ثبت شد. بدین منظور نمونه‌های رنگدانه ابتدا به صورت پودر بر روی لام قرار گرفته و پس از تنظیم نقطه مورد نظر در مرکز کانونی لنز، آنالیز طی ۱۵ ثانیه و با ۴۰ و ۶۰ درصد توان لیزر انجام گرفت.

جهت بررسی میکروسکوپ نوری نیز نمونه‌ها پس از جداسازی اولیه، به صورت سوسپانسیون در آب مقطر، بین لام و لامل قرار گرفتند و ویژگی‌های نوری آنها در مواردی که مورد نیاز بود، با استفاده از میکروسکوپ نور پلاریزه مدل BX-51 شرکت الیمپوس کشور ژاپن به صورت نور عبوری و در هر دو حالت نور پلاریزه ساده (PPL) و متقاطع (XPL) بررسی شدند و خصوصیات آنها با خصوصیات نمونه‌های مرجع گزارش شده، مورد مطابقت قرار گرفت.

در نمونه رنگ طلایی- سبز بخش کتبیبه شومینه، به نظر رنگ سبز مشاهده شده نتیجه تخریب رنگ اصلی بوده است. بدین منظور جهت بررسی ماهیت محصولات خوردگی، در کنار نتایج SEM-EDS از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بهره گرفته شد. علاوه بر این، در نمونه رنگ قرمز گل (c)، بخش‌هایی که تنالیته سفید- صورتی نسبتاً سیلیکی داشتند نیز با استفاده از طیف‌سنجی FTIR مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا از دستگاه FTIR مدل FT/IR-680Plus محصول شرکت Jasco کشور ژاپن به روش قرص KBr استفاده شد. طیف‌های زمینه و نمونه برای خوردگی طلایی طی ۳۲ پیمایش، با تفکیک‌پذیری  $4\text{cm}^{-1}$  و برای رنگ سفید-صورتی طی ۶۴ پیمایش با تفکیک‌پذیری  $2\text{cm}^{-1}$  ثبت شدند.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- طیف‌سنجی تفرق انرژی پرتو ایکس (EDS)

نتایج طیف‌سنجی EDS رنگدانه‌های مورد مطالعه، در جدول ۱ ارائه شده است. بررسی رنگ طلایی زمینه حاشیه اثر (b)، حدود ۳۴ درصد طلا نشان می‌دهد. به طور معمول، دو احتمال استفاده از طلا یا آلایزهای مس (بویژه برنج) به صورت پودری یا ورقه‌ای جهت ایجاد

رنگ طلایی در نمونه‌های تاریخی مطرح است که در این نمونه با توجه به شکل ۱ (b) به صورت ورقه‌ای استفاده شده‌اند. بر این اساس نتایج نشان از استفاده از آلایز طلا با میزان ۳۴ درصد، حدود ۷ درصد مس و ۳ درصد روی جهت ایجاد این ورقه‌های طلایی دارد. هر چند کاربرد برنج به صورت پودر یا ورق، در دوره قاجار متداول بوده است و در آثار متعددی از این دوره گزارش شده است [۲۸، ۲۷، ۲۲، ۲۰]، اما نتایج این بررسی گویای استفاده از آلایز با عنصر غالب طلا و میزانی مس برای این امر است. در بررسی نتایج آنالیز EDS خطوط نگارش کتبیبه اثر (a) که با رنگ طلایی- سبز مشاهده می‌شد نیز بیش از ۴۲ درصد طلا، حدود ۲۰ درصد مس و ۳ درصد روی مشاهده می‌شود که گویای استفاده از آلایز از طلا همراه فلز مس است که به واسطه تخریب این لایه و تجمع محصولات خوردگی مس، در اکثر نقاط به رنگ سبز دیده می‌شود.

اما ارزیابی نتایج EDS رنگ قرمز زمینه حاشیه شومینه (c)، بیش از ۲۲ درصد سرب را نشان می‌دهد که این موضوع گویای احتمال استفاده از قرمز سرب یا سرنج در این نمونه است. با این وجود در این نمونه بیش از ۶ درصد آرسنیک نیز وجود دارد. علاوه بر آرسنیک، میزان گوگرد موجود در نمونه نیز قابل ملاحظه است که البته بخش قابل توجهی از آن مربوط به ساختار سولفات کلسیم (گچ) می‌باشد. حضور هم‌زمان آرسنیک و گوگرد، احتمال استفاده از سولفیدهای آرسنیک همچون زرنیک (اورپیمنت) و یا رآلگار را به عنوان عامل رنگی محتمل نشان می‌دهد که توانایی ایجاد تنالیت‌های رنگی زرد تا قرمز را دارا می‌باشند [۲].

بررسی رنگدانه آبی (d) نیز نشان دهنده حضور سدیم، آلومینیم، سیلیسیم و گوگرد در ساختار این رنگدانه می‌باشد که عناصر شاخص رنگدانه لاجورد یا اولترامارین ( $\text{Na}_8\text{-10Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2\text{-4}$ ) است [۲۰]. با این وجود حضور بیش از ۱۳ درصدی آهن نیز قابل توجه است که احتمال استفاده از آبی پروس را مطرح می‌کند که گویای ضرورت ارزیابی بیشتر است.

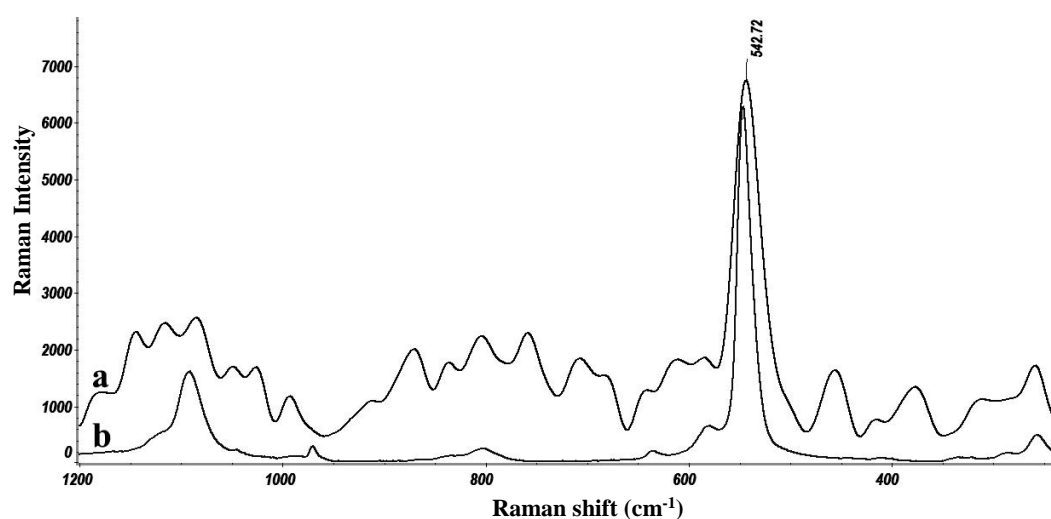
### ۳-۲- طیف‌سنجی میکرورامان

از طیف‌سنجی میکرو رامان برای بررسی رنگ‌های قرمز (c و f) و آبی (d و e) استفاده شد. طیف میکرو رامان رنگدانه آبی لاجوردی زمینه حاشیه شومینه که در شکل ۱ با کد d مشخص شده بود، در شکل ۲ ارائه شده است که پیک شاخصی در  $543\text{cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که این پیک شاخصه رنگدانه اولترامارین است [۲۹، ۳۰]. همچنین در این شکل، طیف نمونه با طیف شاهد لاجوردیت یا لاجورد (بر گرفته از پایگاه RRUFF) نیز مقایسه شده است که تشابه قابل توجهی را نشان می‌دهد و تأییدی بر نتایج ذکر شده است.

جدول ۱: نتایج حاصل از طیف‌سنجی تفرق انرژی پرتو ایکس (EDS) نمونه‌های مورد مطالعه بر اساس درصد وزنی و اتمی.

Table 1: Results of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of the studied samples based on weight and atomic percentage.

Elt	(d) آبی		(c) قرمز		(b) طلایی		(a) سبز-طلایی	
	W%	A%	W%	A%	W%	A%	W%	A%
Na	۱۷,۲۴	۲۳,۲۶	-	-	-	-	5.80	۱۲,۷۲
Mg	۷,۳۹	۹,۳۰	-	-	-	-	۰,۸۱	۱,۶۷
Al	۸,۳۷	۹,۳۰	۰,۷۰	۱,۴۸	-	-	۰,۸۴	۱,۵۸
Si	۱۱,۸۲	۱۲,۷۹	۳,۴۹	۵,۹۳	۲,۹۸	۷,۲۷	۲,۲۱	۴,۰۴
P	۳,۴۵	۳,۴۹	-	-	-	-	۰,۲۵	۰,۳۵
S	۱۹,۲۱	۱۸,۶۰	۲۵,۷۲	۳۹,۰۴	۱۲,۹۶	۲۷,۷۳	۱۳,۵۱	۲۱,۳۲
Cl	۴,۹۳	۴,۶۵	-	-	۴,۱۹	۸,۱۸	۱۰,۷۳	۱۵,۳۵
K	۳,۹۴	۳,۴۹	-	-	-	-	-	-
Ca	۱۰,۳۴	۸,۱۴	۲۴,۸۸	۳۰,۱۴	۱۱,۶۳	۱۴,۵۵	۲۰,۳۴	۲۵,۷۰
Fe	۱۳,۳۰	۶,۹۸	۴,۸۹	۴,۴۵	۱,۳۶	۱,۵۹	-	-
Cu	-	-	۸,۰۲	۶,۱۲	۲۰,۲۸	۲۲,۰۴	۷,۲۴	۵,۷۹
As	-	-	۶,۷۱	۶,۴۲	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	۳,۱۸	۳,۴۱	۲,۹۶	۲,۲۸
Sn	-	-	۲,۹۴	۰,۹۹	۰,۹۶	۰,۴۵	۰,۸۱	۰,۳۵
Pb	-	-	۲۲,۶۴	۵,۴۴	-	-	-	-
Au	-	-	۰,۰۰	۰,۰۰	۴۲,۴۷	۱۴,۷۷	۳۴,۵۰	۸,۸۶
	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰



شکل ۲. (a): طیف میکرو رامان ۵۳۲ nm نمونه رنگ آبی با کد d در مقایسه با (b): طیف لازوریت (RRUFF ID: R040023) و مشاهده پیک شاخص آن در  $543 \text{ cm}^{-1}$ .

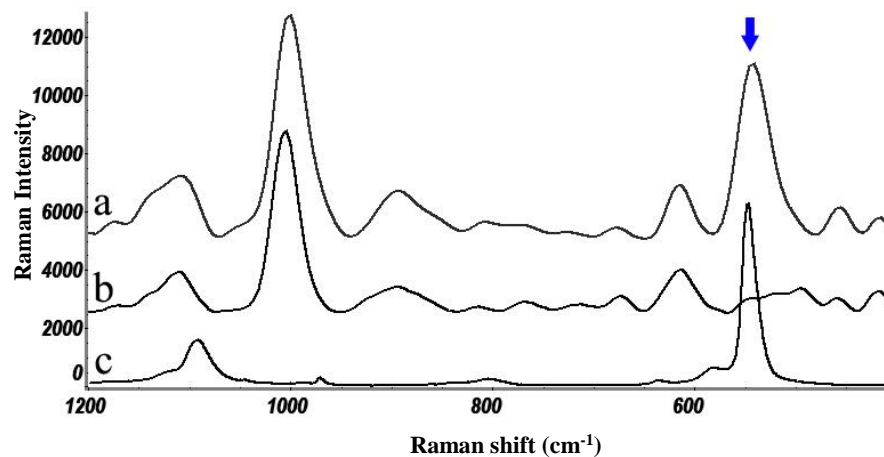
Figure 2: (a):  $\mu$ -Raman spectrum (excitation laser wavelength: 532 nm) of blue pigment with code "d" compared to (b): ultramarine spectrum (RRUFF ID: R040023) and observation of its index peak at  $543 \text{ cm}^{-1}$ .

جهت بررسی دقیق‌تر از برازش طیف میکرو رامان نمونه با استفاده از تابع گواسی استفاده شد. پیک‌های مشخص در محدوده‌های ۱۳۸، ۱۵۲، ۱۹۹، ۲۸۳، ۲۹۴، ۳۲۰، ۳۵۰ و  $380\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور اورپیمنت در نمونه مورد مطالعه است [۳۰] که تشابه طیف نمونه و این رنگدانه کاملاً مشهود است. لذا بر اساس تصور اولیه مبنی بر ظاهر قرمز رنگ نمونه که گویای احتمال استفاده از آلگار بود، نتایج حاصل نشان‌دهنده حضور اورپیمنت در این رنگ است.

همان‌طور که ذکر شد، رنگ قرمز گل (c)، ترکیبی از رنگدانه‌های مختلف با تنالیته‌های رنگی متعدد است. بررسی طیف میکرو رامان این رنگ با تمرکز بر بخش‌های قرمز رنگ آن در شکل ۵ صورت گرفته است. در این طیف، پیک‌های شاخصی در ۱۳۹، ۲۸۲ و  $378\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است که بر اساس گزارش کایانی و همکارانش (۲۰۱۶)، مربوط به ساختار قرمز سرب یا سرنج است. البته در رامان با لیزر ۶۳۸ و ۷۸۵ nm، این رنگدانه پیک شاخصی در حدود  $548\text{ cm}^{-1}$  نیز ایجاد می‌کند که شدت این پیک در رامان ۵۳۲ nm، مشابه نمونه مورد مطالعه، به شدت کاهش می‌یابد و گاهی چندان قابل رویت نیست [۳۳]. علاوه بر این نمونه، در حاشیه اثر نیز نقاط نارنجی رنگی دیده می‌شد که در شکل ۱ با کد f مشخص شده است. این نقاط پس از لایه برداری پوشش گچی نمایان شد که ارزیابی طیف میکرو رامان آن، نتایج مشابه با قرمز سرنج را نشان می‌دهد (شکل ۵).

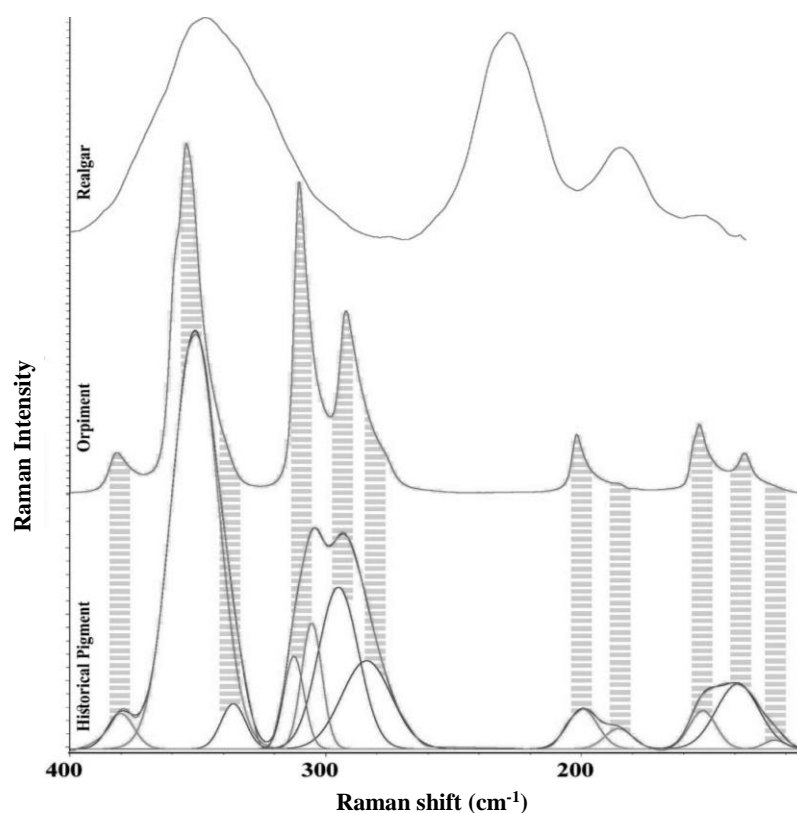
علاوه بر رنگ آبی لاجوردی زمینه، رنگ آبی آسمانی (شکل ۱-e) نیز با استفاده از طیف‌سنجی میکرو رامان بررسی شد. ارزیابی این رنگدانه در شکل ۳ نیز پیک مشخصه اولترامارین را در حدود  $543\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که گویای استفاده از این رنگدانه در این بخش از دیوارنگاره می‌باشد. با اینحال علاوه بر این، پیک‌های مشخصی در حدود ۱۰۰۵ و  $1120\text{ cm}^{-1}$  نیز مشاهده می‌شود که از شاخص‌های طیف رامان گچ یا سولفات کلسیم است [۳۲، ۳۱]. بر این اساس طیف میکرو رامان رنگ آبی آسمانی، گچ و لاجورد (بر گرفته از پایگاه RRUFF) در شکل ۳ با یکدیگر مقایسه شده‌اند که این موضوع نشان از استفاده از سولفات کلسیم در کنار لاجورد برای ایجاد یک تنالیته روشن از رنگ آبی دارد.

ارزیابی رنگ قرمز گل با استفاده از EDS، عناصر سرب، آرسنیک و گوگرد را نشان داد که گویای احتمال استفاده از ترکیبی از رنگدانه‌های مختلف، با توجه به تنالیته قرمز-قهوه‌ای تا صورتی-سفید در بخش‌های مختلف گل است. از شاخص‌ترین رنگدانه‌های سولفیدی آرسنیک می‌توان به آلگار ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ) و اورپیمنت یا همان زرنیخ ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) اشاره کرد [۲]. بررسی طیف میکرو رامان نمونه قرمز با تمرکز بر بخش‌هایی که تنالیته قهوه‌ای در آن بیشتر دیده می‌شد، در شکل ۴ ارائه شده است که ارتعاشات شاخص سولفید آرسنیک را نشان می‌دهد. در این شکل طیف‌های مربوط به آلگار و اورپیمنت (هر دو برگرفته از پایگاه RRUFF) در مقایسه با نمونه مورد مطالعه، بررسی شده‌اند.



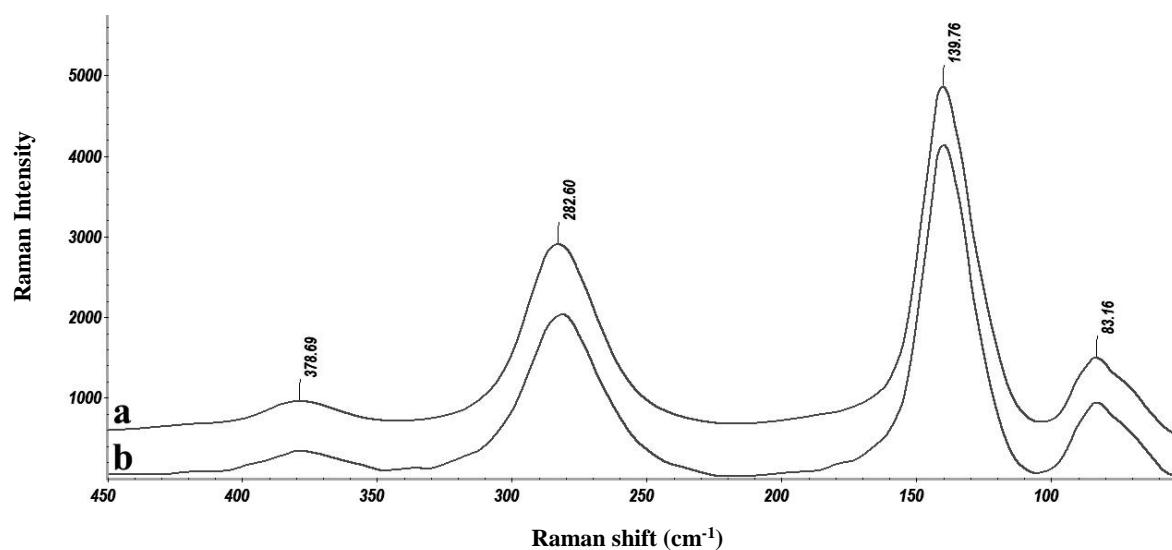
شکل ۳: (a): طیف میکرو رامان ۵۳۲ nm نمونه رنگ آبی آسمانی با کد e در مقایسه با (b): طیف سولفات کلسیم و (c) لازوریت (RRUFF ID: R040023).

Figure 3: (a):  $\mu$ -Raman spectrum (excitation laser wavelength: 532nm) of blue sky pigment with code "e" compared to (b): gypsum and (c): ultramarine spectra (RRUFF ID: R040023).



شکل ۴. بالا: طیف رامان ۵۳۲ nm رآلگار (RRUFF ID: R060107)، وسط: اورپیمنت (RRUFF ID: R060116)، پایین: نمونه رنگ قرمز گل در بخش‌هایی با تنالیته قرمز - قهوه‌ای با کد c همراه با برازش با استفاده از تابع گوسی.

**Figure 4:** Top-down: Raman spectra (532 nm) of realgar (RRUFF ID: R060107), orpiment (RRUFF ID: R060116), and red-brown pigment in flowers (sample c), with Gaussian peak deconvolution..



شکل ۵: طیف میکرو رامان ۵۳۲ nm مربوط به (a): رنگدانه‌های قرمز در بخش گل اثر با کد c و (b): رنگدانه قرمز-نارنجی حاشیه دیوارنگاره با کد f که هر دو ساختار قرمز سرب یا سرنج را نشان می‌دهند.

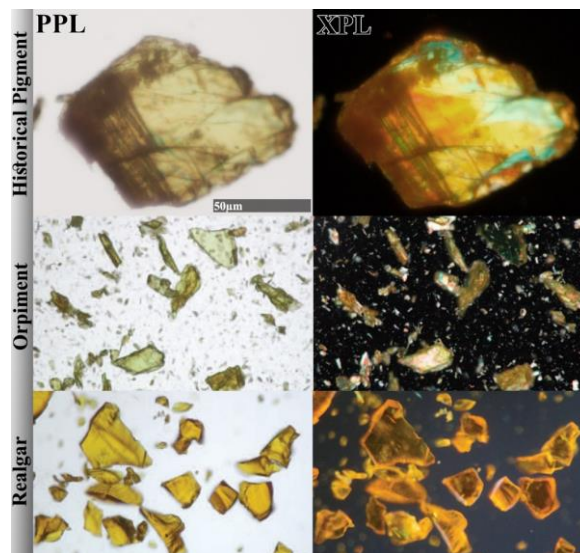
**Figure 5:**  $\mu$ -Raman spectra (532 nm) related to (a): red pigments in flowers (sample c) and (b): red-orange pigment on the edge of the fireplace (sample f), both of which indicate red lead.



خصوصیات اورپیمنت که مورد اشاره قرار گرفت نشان می‌دهد [۳۴].  
 بررسی رنگدانه آبی لاجوردی زمینه حاشیه نیز با استفاده از میکروسکوپ نور پلاریزه در شکل ۷، خصوصیات اولترامارین را نشان می‌دهد. در نور پلاریزه ساده، اولترامارین به صورت آبی تیره و گاهی آبی-بنفش مشاهده می‌شود و در نور متقاطع با توجه به ایزوتروپ بودن ساختار آن، معمولاً تنها به رنگ آبی دیده شده و چند رنگی و تداخل رنگی خاصی مشاهده نمی‌شود. علاوه بر این، اندازه ذرات اولترامارین مصنوعی بسیار کمتر از نوع طبیعی آن بوده و حداکثر ۳۰ میکرومتر گزارش شده و با توجه به ابعاد نمونه مورد بررسی می‌توان نوع این رنگدانه را لاجورد مصنوعی یا اولترامارین سنتزی دانست [۲۰، ۳۴].

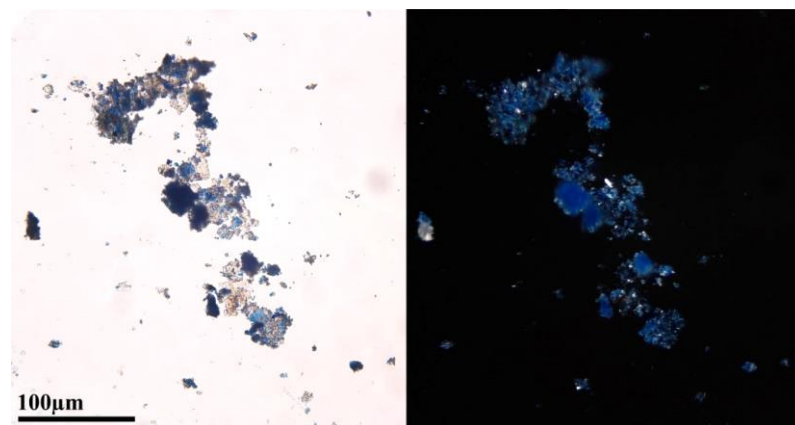
### ۳-۳- بررسی با میکروسکوپ نور پلاریزه

بررسی رنگدانه احتمالی زرنیخ با استفاده از PLM و در هر دو روش PPL و XPL که در شکل ۶ ارائه شده است، با توجه به چند رنگی و رخ رنگدانه، تأییدی بر استفاده از زرنیخ در ترکیب رنگ قرمز گل می‌باشد. در بررسی PPL، رنگدانه به رنگ زرد کاهی با رلیف شدید دیده می‌شود و در XPL نیز تداخل رنگی صورتی، سبز تا آبی مشاهده می‌شود که این خصوصیات بر اساس پژوهش ایستو و همکارانش [۳۴] از ویژگی‌های شاخص رنگدانه اورپیمنت است و ارزیابی خصوصیات میکروسکوپی آن با نمونه‌های شاهد رآلگار و اورپیمنت برگرفته از پژوهش آنها نیز، تشابه قابل ملاحظه‌ای را با



شکل ۶: بررسی رنگدانه موجود در ترکیب رنگ قرمز نمونه c (بالا) با استفاده از میکروسکوپ نور پلاریزه در دو وضعیت PPL و XPL و مقایسه آن با نمونه‌های شاهد رآلگار (پایین) و اورپیمنت (وسط) [۳۴].

Figure 6: Investigation of the properties of red pigment in sample c (top) using plane-(PPL, left) and cross-(XPL, right) polarized light and comparing with the control samples of realgar (bottom) and orpiment (middle) [34].



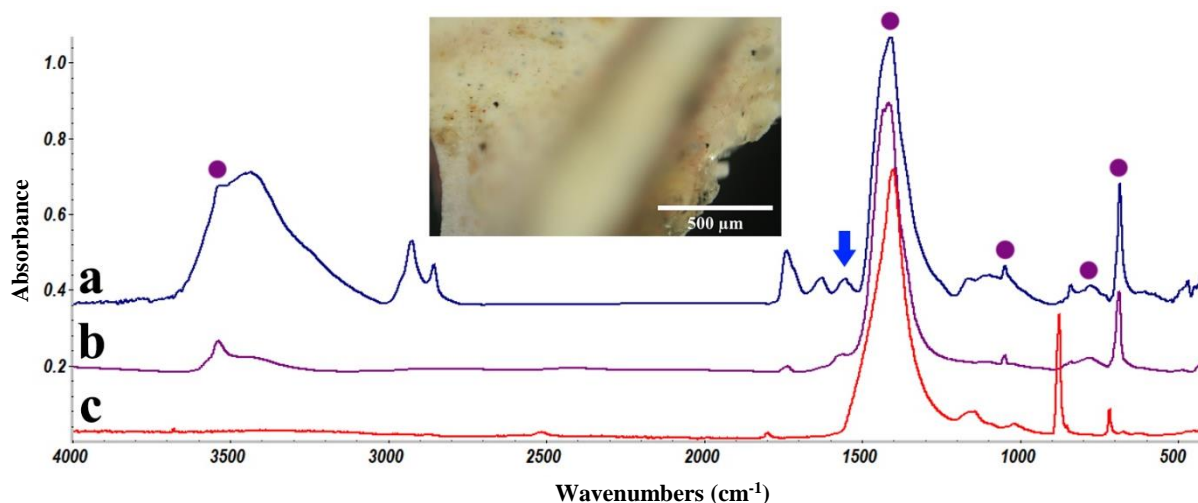
شکل ۷: بررسی خصوصیات رنگدانه آبی (d) با استفاده از نور پلاریزه ساده (چپ) و متقاطع (راست).

Figure 7: Investigation of the properties of blue pigment (d) using plane-(PPL, left) and cross-(XPL, right) polarized light.

[۳۶]. اما در این میان نوار جذبی دیگری نیز در حدود  $1540 \text{ cm}^{-1}$  نیز قابل مشاهده است که عموماً مربوط به کربوکسیلات‌های سرب در نقاشی رنگ روغن است [۳۷]. به‌عبارتی این نوارهای جذبی با افزایش عمر اثر و ایجاد کربوکسیلات‌های فلزی به واسطه مجاورت رنگدانه و روغن ایجاد می‌شوند و گویای تشکیل صابون سربی در این نمونه است و نباید با ارتعاشات مربوط به پروتئین اشتباه گرفته شود [۳۸]. در ارتباط با نمونه طلایی کتیبه اثر (a) نیز ارزیابی با استفاده از میکروسکوپ دیجیتال دستی، نقاط طلایی رنگی را زیر لایه سبز رنگ نشان می‌دهد که گویای رنگ اولیه و اصلی اثر است (شکل ۱). به منظور شناسایی ماهیت ساختاری این محصولات خوردگی سبز رنگ، از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد که طیف حاصل در شکل ۹ ارائه شده است. بررسی این طیف وجود ارتعاشات  $\text{COO}^-$  را در حدود  $1590 \text{ cm}^{-1}$  و  $1410 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد [۳۹] که گویای احتمال تشکیل کربوکسیلات مس به عنوان محصول تخریب مس در این نواحی است. وجود آلاینده‌های کربونیلی در محیط نگهداری و رطوبت نسبی بالا از جمله دلایل اصلی شکل‌گیری این محصولات در این نوع رنگدانه گزارش شده‌اند [۲۸]. با این حال پوشش یا عامل چسباننده روغنی نیز در صورت مجاورت با ترکیبات مس و وجود شرایط محیطی نامناسب، امکان تشکیل کربوکسیلات‌های مس را دارا می‌باشند [۴۰].

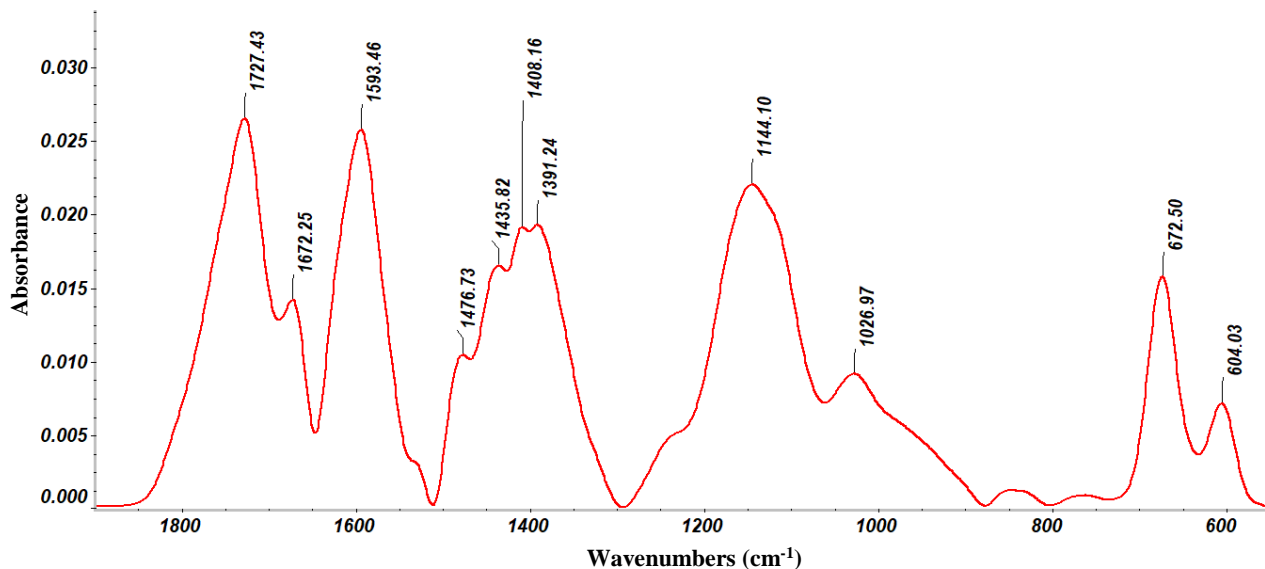
### ۳-۴- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

جهت بررسی بخش‌های سفید مایل به صورتی در گل قرمز (c) از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی این نمونه در شکل ۸ ارائه شده است. بررسی طیف این نمونه ارتعاشاتی در  $681$ ،  $838$ ،  $1045$ ،  $1405$ ،  $1736$  و  $3540 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که نوارهای جذبی شاخص کربنات قلیایی سرب یا سفیدآب شیخ است [۳۵] که البته  $1736 \text{ cm}^{-1}$  تحت تأثیر بست روغنی نقاشی تشدید شده است. با این وجود هر چند سرب در آنالیز EDS رنگ قرمز به میزان قابل توجهی وجود دارد اما با توجه به شناسایی سرنج در این رنگ، نمی‌توان این سرب را مشخصاً به سفیدآب شیخ نسبت داد و از طرفی تشابه بالای نوارهای جذبی سفیدآب شیخ و کلسیت و به عبارتی احتمال وجود کربنات کلسیم در این نمونه را نیز نادیده گرفت. بر این اساس طیف FTIR نمونه با کلسیت (برگرفته از پایگاه RRUFF) و سفیدآب شیخ در شکل ۸ مقایسه شده‌اند. آنچه را می‌توان به عنوان یک شاخص تفکیک کلسیت از سفیدآب شیخ در طیف FTIR دانست، وجود نوار جذبی  $872 \text{ cm}^{-1}$  در کلسیت و عدم مشاهده آن در سفیدآب شیخ است که این موضوع را می‌توان معیاری برای تأیید استفاده از سفیدآب شیخ در این رنگ دانست. علاوه بر این، نوار جذبی در حدود  $1630 \text{ cm}^{-1}$  نیز وجود دارد که در نقاشی‌های تاریخی حاوی روغن و سفیدآب شیخ گزارش شده است



شکل ۸: (a) طیف FTIR نمونه رنگ سفید-صورتی در گل‌های قرمز دیوارنگاره در مقایسه با (b) سفیدآب شیخ و (c) کلسیت (RRUFF ID: R040170).

Figure 8: FTIR spectrum of the white-pink pigment (a) of red flowers compared to lead white (b) and calcite (c) (RRUFF ID: R040170).



شکل ۹: طیف FTIR از محصولات خوردگی سبز رنگ طلایی کتیبه شومینه؛ ارتعاشات COO<sup>-</sup> در 1593cm<sup>-1</sup> و 1408cm<sup>-1</sup> قابل مشاهده است.

Figure 9: FTIR spectrum of green corrosion products of the golden color; vibrations of COO<sup>-</sup> are observed at 1593cm<sup>-1</sup> and 1408cm<sup>-1</sup>.

برای روشن شدن بخش‌هایی از گل که به رنگ سفید-صورتی دیده می‌شود، استفاده کرده است که دارای ظاهری نسبتاً صیقلی است. ارزیابی این بخش از رنگ با استفاده از طیف‌سنجی FTIR، نوارهای جذبی مشخصی را در ۱۷۳۶، ۱۴۰۵، ۱۰۴۵، ۸۳۸، ۶۸۱، ۳۵۴۰ cm<sup>-1</sup> نشان داد که مربوط به ارتعاشات سفیدآب شیخ است. از این رو جهت رنگ‌گذاری گل با تنالیت‌های مختلف قرمز، از ترکیبی از رنگدانه‌های مختلف سرنج، زرنیخ و سفیدآب شیخ استفاده شده است که نوار جذبی ۱۵۴۰ cm<sup>-1</sup> در بخش‌های حاوی سفیدآب شیخ، گویای تشکیل صابون سربی و دلیلی بر ایجاد ظاهر صیقلی در این نقاط است که عموماً با افزایش عمر نقاشی‌های رنگ روغن، امکان ایجاد آن وجود دارد. علاوه بر این، بر اساس طیف میکرو رامان رنگ قرمز دیگری که در برخی نقاط کناره‌های شومینه مشاهده شد، می‌توان این رنگدانه را نیز، قرمز سرب یا سرنج دانست. در کنار رنگ قرمز، بررسی رنگ آبی تیره در زمینه دیوارنگاره شومینه نیز با توجه به نتایج EDS، که عناصر شاخص اولترامارین را نشان می‌داد، گویای استفاده از این رنگدانه در این دیوارنگاره است که طیف سنجی میکرو رامان آن نیز با توجه به پیک شاخص حدود ۵۴۳ cm<sup>-1</sup>، این موضوع را تأیید می‌کند. همچنین بررسی میکروسکوپی نمونه، با توجه به ابعاد ذرات این رنگدانه که عموماً ابعادی کمتر از ۳۰ میکرومتر را دارا هستند، نشان دهنده استفاده از لاجورد مصنوعی در این دیوارنگاره است. حضور این رنگدانه را با توجه به طیف‌سنجی میکرو رامان، می‌توان در آبی آسمانی نقاشی نیز مشاهده کرد که البته جهت روشن شدن تنالیت از سولفات کلسیم یا گچ در کنار آن استفاده شده است به گونه‌ای که ارزیابی طیف میکرورامان این رنگ، علاوه بر پیک ۵۴۳ cm<sup>-1</sup> مربوط به اولترامارین، پیک‌های شاخص گچ را نیز در حدود ۱۰۰۵ و ۱۱۲۰ cm<sup>-1</sup> نشان

بر اساس یافته‌های حاصل از طیف‌سنجی EDS، در این دیوارنگاره در بخش‌های طلایی از آلیاژی بر پایه طلا و مس به صورت ورقه‌ای استفاده شده است. این درحالی است که تصور اولیه بر استفاده از برنج با توجه به گستره کاربرد آن در هنر دوره قاجار بود. به‌طور کلی استفاده از طلا در نقاشی ایران سبقت طولانی دارد و عموماً برای بهبود خصوصیات رنگی آن با فلزات دیگر مخلوط می‌شود. از جمله مشابه با نمونه مورد مطالعه، جهت ایجاد یک رنگ گرم‌تر در طلا، از مس در کنار آن و یا در مواردی از نقره به‌منظور ایجاد یک تنالیت رنگی سردتر استفاده شده است [۴۱].

همچنین رنگ قرمز در این نمونه ترکیبی از رنگدانه‌های مختلف از جمله اورپیمنت یا زرنیخ است. این موضوع با توجه به حضور آرسنیک و گوگرد در آنالیز EDS امری مشخص است و پیک‌های شاخص این رنگدانه پس از برازش طیف میکرو رامان نمونه نیز همخوانی کامل با طیف شاهد اورپیمنت از خود نشان می‌دهد. از طرفی خصوصیات میکروسکوپی رنگدانه نیز تأیید کننده این موضوع است. با این حال زرنیخ به‌طور معمول به‌عنوان رنگدانه زرد مورد استفاده قرار می‌گیرد و در این نمونه نیز با توجه به بررسی میکرو رامان در بخش‌هایی با تنالیت قرمز-قهوه‌ای قابل مشاهده است. با این وجود همانطور که ذکر شد، رنگ قرمز در این نمونه ترکیبی از زرنیخ و رنگدانه‌های دیگر است که بر اساس ارزیابی EDS و حضور میزان بالایی از سرب، احتمال استفاده از سرنج امری مشهود است. بر این اساس ارزیابی طیف میکرو رامان نمونه در بخش‌هایی که تنالیت قرمز رنگی را نشان می‌دهند، پیک‌های ۲۸۱، ۱۳۹ و ۳۷۸ cm<sup>-1</sup> را نشان داد که گویای استفاده از سرنج در بخش‌های قرمز رنگ گل است. علاوه بر این با توجه به سایه روشنی که در گل ایجاد شده است، مشخص است که هنرمند از یک رنگ سفید

رنگی مختلف قرمز-قهوه‌ای تا صورتی-سفید جهت ایجاد سایه روشن در گل شده است. قرارگیری سفیدآب شیخ در کنار روغن برای مدت طولانی، تشکیل صابون سربی را نیز به همراه داشته است که منجر به ایجاد یک سطح صیقلی در بخش‌های روشن گل شده است. همچنین پس از لایه‌برداری گچ‌های مورد استفاده در مرمت‌های قبلی، نقاتی به رنگ قرمز-نارنجی در حاشیه دیوارنگاره مشهود بود که بررسی آنها با استفاده از طیف‌سنجی میکرو رامان، ویژگی‌های طیف قرمز سرب (سرنج) را نشان داد. در رنگ آبی نیز عناصر شاخص اولترامارین در طیف EDS شناسایی شد که طیف میکرو رامان نیز با توجه به پیک مشخص  $543 \text{ cm}^{-1}$ ، حضور اولترامارین در این رنگ را تأیید می‌کند که بررسی میکروسکوپی آن گویای احتمال استفاده از اولترامارین سنتزی است. از این رنگدانه در کنار گچ نیز جهت ایجاد یک رنگ آبی آسمانی در دیوارنگاره استفاده شده است. که این نتایج گستره انتخاب رنگ توسط هنرمند در دوره قاجار را نشان می‌دهد، به گونه‌ای که در پژوهش سه رنگدانه مختلف صرفاً برای ایجاد یک رنگ قرمز در گل شناسایی شدند.

#### تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مادی و معنوی دانشکده حفاظت آثار فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.

می‌دهد. به‌طور کلی سابقه استفاده از این رنگ‌ها در دیوارنگاره‌های ایرانی به مراتب بیشتر از دوره قاجار است. به عنوان نمونه مواردی از استفاده از زرد زرنیخ، قرمز سرنج و آبی اولترامارین در نقاشی‌های دیواری قلعه شاه دژ در کوه صفا اصفهان مشاهده شده است [۴۲]. علاوه بر دیوارنگاره‌ها، عموماً از این رنگدانه‌ها در تزئینات نسخ خطی ایرانی، از جمله چند نسخه خطی مربوط به قرن ۱۷ میلادی نیز استفاده می‌شده است [۴۳] که این موضوع گویای گستره استفاده از این رنگدانه‌ها در هنر ایرانی می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت شناسایی عوامل رنگی در آثار تاریخی-هنری، در این پژوهش نیز رنگدانه‌های مورد استفاده در دیوارنگاره قاجاری شومینه خانه گوهریون تبریز مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفت. بر اساس آنالیز طیف‌سنجی تفرق انرژی پرتو ایکس، در هر دو نوع رنگ طلایی در متن حاشیه اثر و کتیبه فوقانی آن، از آلیاژی از طلا همراه با مس جهت گرم‌تر شدن رنگ طلا، استفاده شده است. آنچه بر اساس طیف‌سنجی FTIR مشخص است، تخریب این رنگ به واسطه شرایط محیطی و تشکیل کربوکسیلات مس سبز رنگ بوده که منجر به مشاهده این رنگ طلایی در کتیبه اثر، به رنگ سبز شده است. بررسی رنگ قرمز در گل‌های متن حاشیه شومینه نیز نشان از استفاده از سرنج در کنار زرنیخ و سفیدآب شیخ دارد که منجر به تشکیل تنالیت‌های

#### ۵- مراجع

1. C. E. Silva, L. P. Silva, H. G. Edwards, L. F. de Oliveira, Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal Bioanal Chem.* 386 (2006), 2183-2191.
2. 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.
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. A. Nevin, I. Osticoli, D. Comelli, A. Gallone Galassi, G. Valentini, R. Cubeddu, Advances In the analysis of red lake pigments from 15<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> C. Paintings using fluorescence and raman spectroscopy. Proc. 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 2010 pp. Pages
7. T. D. Chaplin, R. J. H. Clark, M. Martínón-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 17<sup>th</sup> century books of ordinances of the Worshipful Company of Barbers, London. *J. Mol. Struct.* 976(2010), 350-359.
8. 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.
9. 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.
10. D. Agha-Aligol, F. Khosravi, M. Lamehi-Rachti, A. Baghizadeh, P. Oliyai, F. Shokouhi, Analysis of 18<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> century's historical samples of Iranian ink and paper belonging to the Qajar dynasty, *Appl. Phys. A.* 89(2007), 799.
11. 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.
12. V. Hayez, S. Denoël, Z. Genadry, B. Gilbert, Identification of pigments on a 16<sup>th</sup> century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 35(2004), 781-785.
13. M. B. Kasiri, Identification of lazurite pigment in Persian miniatures by pxe and AFM methods. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 251-258.
14. B. Grabowski, W. Masarczyk, P. Głomb, A. Mendys,

- Automatic pigment identification from hyperspectral data. *J. Cult. Heritage*. 31(2018), 1-12.
15. A. Cosentino, Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method. *Heritage Sci*. 2(2014), 8.
  16. A. Van Loon, P. Noble, A. Krekeler, G. Van der Snickt, K. Janssens, Y. Abe, I. Nakai, J. Dik, Artificial orpiment, a new pigment in Rembrandt's palette. *Heritage Sci*. 5(2017), 26.
  17. D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, V. Grúnwaldová, I. Fogaš, C. Miliiani, Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows. *J. Cult. Heritage*. 8(2007), 377-386.
  ۱۸. ا. کریمی. کوشش برای ترسیم سیر تحول ساخت رنگدانه‌های نقاشی در ایران و تاریخچه مطالعات این عرصه. *تاریخ علم*. ۱۵(۱۳۹۶)، ۲۳۳-۲۴۹.
  ۱۹. س. علیزاده. بررسی و فن‌شناسی تحول هنر نقاشی در دوره اول قاجاری. *فصلنامه نگره*، ۲۲(۱۳۹۱)، ۷۳-۸۴.
  20. A. R. Koochakzaei, A. Nemati Babaylou, L. Daneshpoor. Identification of pigments used in decoration of paper inscription related to Ansarin house of Tabriz. *J. Color Sci. Tech*. 9(2016), 297-306.
  21. P. Holakoei, A. H. Karimy, Micro-Raman spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry on the characterization of the Persian pigments used in the pre-seventeenth century wall paintings of Masjid-i Jāme of Abarqū, central Iran. *Spectrochim. Acta Part A*. 134(2015), 419-427.
  22. P. Holakoei, A. H. Karimy, C. Vaccaro, A multi-analytical approach to the examination of nineteenth-century European wallpapers in Vasiq-Ansari House in Isfahan, Iran. *Stud. Conserv*. 59(2014), 150-160.
  23. P. Holakoei, A. H. Karimy, G. Nafisi, Lammerite as a Degradation product of emerald green: scientific studies on a rural persian wall painting. *Stud. Conserv*. 63(2018), 391-402.
  24. A. H. Karimi, A. Abed Esfahani, M. Shirdavani. Study on efficiency of wet chemical tests in identification of common binding mediums of Persian painting. *J. Stud. Color World*. 2(2013), 3-14.
  25. Z. Haghghi, A. Karimy, R. Vatankhah. Characterization of organic binding medium in historical wall paintings of sukias house in isfahan by fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. *J. Color Sci. Tech*. 9(2015), 75-82.
  26. A. H. Karimy, Gh. Vatankhah. Characterization of Paint Binder in Historical Persian Paintings by ATR-FTIR. *J. Color Sci. Tech*. 8(2014), 27-36.
  27. P. Knipe, K. Eremin, M. Walton, A. Babini, G. Rayner, Materials and techniques of Islamic manuscripts. *Heritage Sci*. 6(2018), 55.
  28. S. M. Mousavi, H. Ahmadi, A. Abed-Esfahani, M. Mortazavi, M. Aceto, Identification and Analytical Examination of Copper Alloy Pigments Applied as Golden Illuminations on Three Persian Manuscripts. *Restaurator. Int. J. Preserv. Lib. Archival Mater*. 36(2015), 81-100
  29. L. Burgio, R. J. H. Clark, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochim. Acta Part A*. 57(2001), 1491-1521.
  30. G. Marucci, A. Beeby, A. W. Parker, C. E. Nicholson, Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts. *Anal. Methods*, 10(2018), 1219-1236.
  31. A. Giakoumaki, I. Osticioli, D. Anglos, Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS-Raman system. *Appl. Phys. A*. 83(2006), 537-541.
  32. E. Stanzani, D. Bersani, P. P. Lottici, P. Colomban, Analysis of artist's palette on a 16<sup>th</sup> century wood panel painting by portable and laboratory Raman instruments. *Vib. Spectrosc.* 85(2016), 62-70.
  33. M. C. Caggiani, A. Cosentino, A. Mangone, Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database. *Microchem. J*. 129(2016), 123-132.
  34. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments. (Butterworth-Heinemann, 2008).
  35. L. Rampazzi, C. Corti, Are commercial pigments reliable references for the analysis of paintings?. *Int. J. Conserv. Sci*. 10(2019), 207-220.
  36. L. de Viguier, P. A. Payard, E. Portero, P. Walter, M. Cotte, The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds. *Prog. Org. Coat*. 93(2016), 46-60.
  37. E. J. Henderson, K. Helwig, S. Read, S. M. Rosendahl, Infrared chemical mapping of degradation products in cross-sections from paintings and painted objects. *Heritage Sci*. 7(2019), 71.
  38. J. Van der Weerd, A. Van Loon, J. J. Boon, FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil. *Stud. Conserv*. 50(2005), 3-22.
  39. 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.
  40. M. Gunn, G. Chottard, E. Rivière, J. J. Girerd, J. C. Chottard, Chemical Reactions Between Copper Pigments and Oleoresinous Media. *Stud. Conserv*. 47(2002), 12-23.
  41. N. Purinton, M. Waiters, A study of the materials used by medieval persian painters. *J. Am. Inst. Conserv*. 30(1991), 125-144.
  42. P. Holakoei, A. H. Karimy, F. Saeidi-Anaraki, C. Vaccaro, F. Sabatini, I. Degano, M. P. Colombini, Colourants on the wall paintings of a mediæval fortress at the mount Sofeh in Isfahan, central Iran. *J. Archaeol. Sci. Rep*. 29(2020), 102065.
  43. V. S. F. Muralha, L. Burgio, R. J. H. Clark, Raman spectroscopy analysis of pigments on 16-17<sup>th</sup> c. Persian manuscripts. *Spectrochim. Acta Part A*. 92(2012), 21-28.

**How to cite this article:**

A. R. Koochakzaei, Y. Hamzavi, F. Shojaefar, Identification of red, blue and golden pigments in qajar mural painting anaclitic fire place in goharion house in Tabriz. *J. Color Sci. Tech*. 15, 4(2022), 287-299.

**DOR:** 20.1001.1.17358779.1400.15.4.3.4