

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: کاربرد طیف سنجی رامان در شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در دو قلمدان
پاپیه ماشه قاجاری

نویسندگان: علیرضا کوچکزایی، پریرزاد معرفت ایزدی

JCST-2401-1218

شماره مقاله:

۱۴۰۲-۱۰-۲۰

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳-۰۱-۲۰

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۲-۰۱-۲۱

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

Accepted Manuscript

Title: Application of micro-Raman Spectroscopy for Identifying Pigments in Qajar Papier-Mache Penboxes (Qalamdan)

Authors: Alireza Koochakzaei, Parizad Marefat-Izady

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 09-01-2024

Revises date: 08-04-2024

Accepted date: 09-04-2024

Please cite this article as:

Koochakzaei AR, Marefat-Izady P. Application of micro-Raman Spectroscopy for Identifying Pigments in Qajar Papier-Mache Penboxes (Qalamdan). J Color Sci Tech. (2024): JCST-2401-1218.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



کاربرد طیف سنجی رامان در شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در دو قلمدان پاییه ماشه قاجاری

علیرضا کوچکزابی^{۱*}، پریزاد معرفت ایزدی^۲

۱. دانشیار گروه مرمت و باستان سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز (کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳)، ایران

۲. کارشناس مرمت آثار تاریخی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز (کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳)، ایران

* نویسنده مسئول مکاتبات، ایمیل: Alireza.k.1989@gmail.com; a.koochakzai@tabriziau.ac.ir

چکیده

هدف از این مقاله، مطالعه دو قلمدان پاییه ماشه قاجاری در راستای شناسایی رنگدانه‌های استفاده شده در تزئین آنها است. برای شناسایی رنگدانه‌ها، از طیف‌سنجی میکرورامان با سه طول موج لیزر تحریک ۴۵۷، ۵۳۲ و ۷۸۵nm استفاده شد. همچنین در یکی از رنگرها به دلیل پراکندگی رامان ضعیف، از میکروسپکتروفتومتر انعکاسی بهره گرفته شد. نتایج این مطالعه نشان داد که در این قلمدان‌ها که با استفاده از روغن کمان پوشش داده شده‌اند، از رنگدانه‌های آبی اولترامارین، سبز کروم (ترکیب کرومات سرب و رنگدانه‌ای آبی)، سرنج، کربن سیاه و قرمز دانه استفاده شده است. علاوه بر این، شواهدی نیز از استفاده از سفیداب شیخ به‌ویژه در بخش‌های برجسته شده و مطلا یافت شد. تمام رنگدانه‌های شناسایی شده، از موارد متداول در هنر ایران و دوره قاجار بوده و این مطالعه می‌تواند به شناخت کاربرد آنها در تزئینات هنری و میراث فرهنگی کمک بسزایی کند. از سویی وجود سبز کروم در یک اثر و سبک تزئینی ابوطالب مدرسی همدانی در دیگر اثر، تاریخ ساخت هر دو را به پس از میانه‌های قرن ۱۹م. می‌رساند. واژگان کلیدی: رنگدانه‌های تاریخی، شناسایی رنگدانه، پاییه ماشه، قلمدان، طیف‌سنجی رامان

Application of micro-Raman Spectroscopy for Identifying Pigments in Qajar Papier-Mache Penboxes (Qalamdan)

Alireza Koochakzai^{1,*}, Parizad Marefat-Izady²

1. Associate Professor, Department of Conservation and Archaeometry, Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, P.O. Box, Tabriz, 15385-4567, Iran.

2. B.A. in conservation and restoration of cultural properties, Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, P.O. Box, Tabriz, 15385-4567, Iran.

Abstract

This paper aims to study two Qajar papier-mache penboxes in order to identify the pigments used in their decoration. Micro-Raman spectroscopy was employed with three laser-excitation wavelengths of 457, 532, and 785nm to identify these pigments. Additionally, due to weak Raman scattering in one of the pigments, reflectance microspectrophotometry was utilized. The results of this study demonstrated that these penboxes, which were coated with oil-resin varnish (Kaman-oil), used ultramarine blue, chrome green (mixture of lead chromate and a blue pigment), red lead, carbon black, and cochineal pigments for decoration. Furthermore, evidence of the use of white lead, especially in the highlighted areas for attaching golden leaf, was found. All the identified pigments are commonly found in Iranian art and the Qajar period, and this study can greatly contribute to understanding their application in artistic decorations and cultural heritage. Conversely, the inclusion of chrome green in one penbox and the ornamental technique attributed to Abu-Talib Modaresi Hamadani in the other suggests that both works were likely created after the mid-19th century.

Keywords: Historical pigments, Pigment identification, Papier-mache, Penbox (Qalamdan), Raman spectroscopy

۱. مقدمه

شناسایی رنگدانه‌ها همواره یکی از مهم‌ترین موضوعات مورد توجه محققان در حوزه مطالعه آثار تاریخی بوده است (۱). این مطالعات اطلاعات ارزشمندی در مورد اصالت آثار هنری و تاریخی، انتساب آنها به هنرمندان خاص، منشاء آنها، تاریخ تقریبی خلق آنها و نیز بینش‌هایی در مورد پالت نقاشی هنرمندان دوره‌های تاریخی ارائه می‌دهد. بنابراین شناسایی رنگدانه‌های تاریخی، نقش مهمی را در

مقاله پذیرفته شده

توسعه اطلاعات تاریخ هنر، ایفا می‌کنند. علاوه بر این، تشخیص این رنگدانه‌ها نقش مهمی نیز در انتخاب رویکردهای حفاظتی و شناسایی یا پیش‌بینی آسیب‌های وارد شده به آثار هنری خواهد داشت (۲-۷).

به طور کلی، رنگ‌ها جزء ضروری در مصنوعات مختلف از جمله منسوجات، نسخ خطی تذهیب‌شده، نقاشی‌های دیواری و طیف گسترده‌ای از اشیاء تاریخی دیگر بوده‌اند. در واقع، رنگ‌ها بر روی سطوح مختلف به کار رفته‌اند که منجر به خلق آثار هنری بسیار جذاب، به‌ویژه در تزئین اشیاء کاربردی شده است. در هنر ایران نیز رنگ‌ها در تزئین بخش قابل توجهی از اشیاء هنری و تاریخی، نقش بسزایی داشته‌اند. گروهی از این اشیاء، پایه‌ماشه‌ها و به‌ویژه قلمدان‌های تاریخی هستند که استفاده از آنها خصوصاً در دوره قاجار، گسترش قابل توجهی یافت (۸، ۹). این نوع از آثار با توجه به تنوع مواد تشکیل‌دهنده از جمله پایه عموماً کاغذی، لایه تزئینی رنگ و پوشش نهایی، از جمله اشیاء حائز اهمیت در مطالعات ساختاری است که اطلاعات قابل توجهی را در ارتباط با فناوری و هنر پایه‌ماشه سازی در ادوار مختلف تاریخی فراهم می‌آورد. همانطور که ذکر شد، یکی از مهم‌ترین شاخه‌های مطالعه در این آثار نیز، شناسایی عوامل رنگزا در آنها است. با اینحال بر خلاف دیگر آثار هنری-تاریخی ایرانی، همچون نمونه‌های متعدد نقاشی یا آثار تذهیب شده، مطالعه این آثار از جنبه‌های مختلف، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. این موضوع ضرورت بررسی جامع این نوع آثار را از جمله از منظر شناسایی عوامل رنگزا، بیش از پیش آشکار می‌کند.

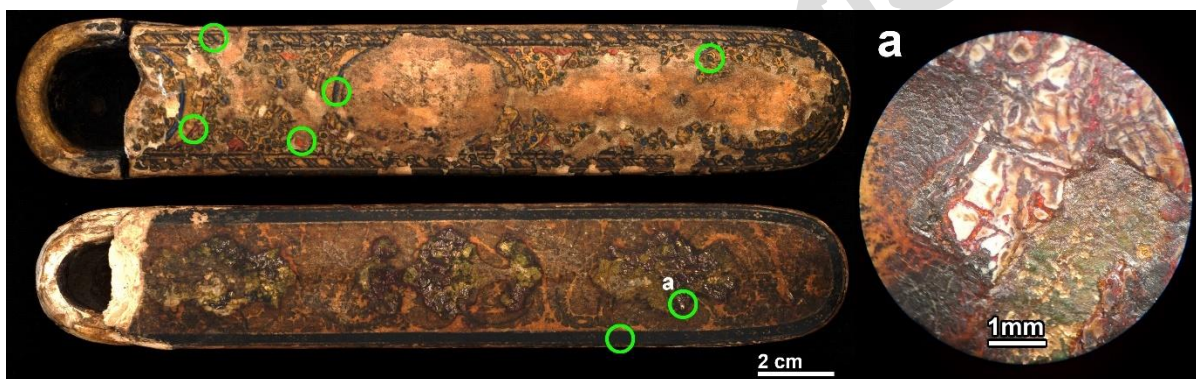
تا به امروز مطالعات متعددی بر روی نسخه‌های خطی تذهیب شده، نقاشی‌های دیواری و دیگر آثار هنری تاریخی ایران انجام شده است تا مواد به کار رفته در خلق آنها با تأکید بر رنگدانه‌ها، شناسایی شود. بررسی نسخه‌های خطی مصور دوره‌های قاجار و صفوی نشان می‌دهد که هنرمندان اغلب از رنگزاهایی مانند اولترامارین، نیل، سرنج، شنگرف، زرنیخ، سفیداب شیخ، سیاه کربن، قرمزدانه، آزریت و مالاکیت در پالت‌های خود برای تصویرسازی نسخه‌های خطی استفاده می‌کردند. از سوی دیگر، رنگدانه‌های سبز زمردی، رئالگار، آتاکامیت و رنگدانه‌های مختلف دیگر گهگاه در تصویرسازی نسخه‌های خطی به کار رفته‌اند. علاوه بر این، برخی گزارش‌ها نیز استفاده از مخلوط رنگدانه‌های مختلف را نیز در این نسخ تاریخی نشان داده است (۲، ۷، ۱۰، ۱۱). با این گزارش جامعی در ارتباط با شناسایی رنگدانه‌ها در قلمدان‌های پایه‌ماشه تاریخی مشاهده نشد و تنها بررسی‌های فنی، معطوف به شناسایی پوشش نهایی در تعدادی از قلمدان‌های معاصر و تاریخی با استفاده از تصویربرداری فنی و طیف‌سنجی FTIR بوده است که گویای استفاده از شلاک، رزین آلکیدی و روغن کمان در آنها بود (۱۲).

به طور کلی روش‌های مختلفی برای شناسایی رنگزاهای در آثار هنری-تاریخی استفاده شده است؛ از جمله روش‌های مبتنی بر کروماتوگرافی که کاربردهای گسترده‌ای در شناسایی رنگینه‌های آلی دارند (۱۳-۱۵). روش‌های طیف‌سنجی مختلف، به‌ویژه روش‌های مبتنی بر اشعه ایکس، عملکرد مناسبی را در بررسی رنگدانه‌های معدنی نشان داده‌اند (۳، ۴، ۱۶-۱۸). در کنار این موارد، روش‌های تصویربرداری چندطیفی و فراطیفی نیز به دلیل سهولت استفاده، در بررسی طیف گسترده‌ای از آثار تاریخی از جمله نقاشی‌ها، منسوجات و نسخه‌های خطی به کار رفته‌اند (۲، ۷، ۱۹-۲۵). در میان روش‌های مختلف، طیف‌سنجی رامان را می‌توان به‌عنوان یکی از موثرترین رویکردها برای شناسایی رنگ‌های معدنی و آلی در نظر گرفت (۱۷، ۲۶). استفاده از این روش عملکرد بسیار مناسبی در شناسایی رنگزاهای مورد استفاده در آثار کاغذی و نسخ خطی تاریخی ایرانی مربوط به دوره‌های صفوی و قاجار داشته است (۲، ۷، ۱۰، ۱۷، ۲۷-۲۹). این روش در بررسی رنگدانه‌های دیوارنگاره‌های تاریخی و دیگر آثار ایرانی نیز همواره به‌عنوان یکی از کلیدی‌ترین ابزارها به‌شمار رفته‌است (۶، ۳۰-۳۳). البته علاوه بر میکرورامان، نتایج مناسبی نیز بواسطه استفاده از اسپکتروفتومتر بازتابی فیبر نوری نیز گزارش شده است (۳۴-۳۷). بر این اساس هدف این مقاله، شناسایی رنگدانه‌ها در دو نمونه قلمدان پایه‌ماشه مربوط به دوره قاجار است که بدین منظور از طیف‌سنجی میکرورامان و اسپکتروفتومتر بازتابی به‌عنوان روش‌های غیرمخرب بهره می‌برد.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. آثار مورد مطالعه

در این مطالعه دو نمونه قلمدان پاییه ماشه منسوب به دوره قاجار و متعلق به مجموعه خصوصی سرابی در تبریز، مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه قبلی بر روی این آثار با استفاده از روش‌های تصویربرداری فنی و طیف‌سنجی FTIR نشان داده بود که از روغن کمان جهت پوشش‌دهی هر دوی این آثار استفاده شده است (۱۲). در اثر شماره ۱ با ابعاد $220 \times 40 \text{ mm}$ و ارتفاع 40 mm ، نقوش تزئینی به رنگ‌های سبز، آبی، مشکی، نارنجی و قرمز مشاهده می‌شود که عموماً بر روی بخشی مطلائی قرار گرفته‌اند. اثر شماره ۲ نیز با ابعاد $215 \times 38 \text{ mm}$ و ارتفاع 37 mm ، که دارای سطحی ابر و بادی به رنگ سبز است، از شیوه تزئینی ابوطالب مدرسی همدانی که از قلمدان‌سازهای بنام دوره قاجار بوده است، تبعیت می‌کند (۳۸) و در بخش‌هایی از آن رنگدانه‌هایی نارنجی-قرمز و سفید مشاهده می‌شود که سطحی برجسته را بر روی بخش مطلائی کار ایجاد کرده‌اند (شکل ۱). همانطور که در شکل یک قابل مشاهده است، برخلاف شیوه لایه‌چینی معمول، در این روش رنگدانه سفید به صورت غیر یکنواخت بر روی ورقه طلائی قرار گرفته است و بواسطه قرارگیری پوشش شفاف متمایل به قرمز مابین خطوط سفید و روی سطح ورقه طلائی، تالوویی از بخش‌های سفید و درخشان طلائی-قرمز را بر سطح اثر ایجاد کرده است.



شکل ۱. قلمدان‌های مورد مطالعه (بالا: نمونه شماره ۱؛ پایین: نمونه شماره ۲)، به همراه موقعیت رنگدانه‌های مورد بررسی؛

بخش‌هایی از اثر شماره یک، وجود رنگدانه سفید بصورت برجسته را نشان می‌دهد (a)

Figure 1. The studied pen boxes (top: sample 1; bottom: sample 2), the position of the investigated pigments, and the bulked area using a white pigment in sample 1 (a)

۲-۲. طیف‌سنجی میکرورامان

جهت طیف‌سنجی رامان، با توجه به وجود پوشش روغنی بر سطح آثار مورد مطالعه که بر میزان فلورسانس ایجاد شده در طیف‌گیری تأثیرگذار است، سه لیزر تحریک مختلف، شامل 457 ، 532 و 785 nm برای ثبت بهترین نتیجه، مورد استفاده قرار گرفت. سیگنال‌های پراکندگی رامان در دمای اتاق با استفاده از میکروطیف‌سنج رامان Kymera 328i محصول شرکت Andor انگلستان به دست آمد. یک گریٹینگ 1200 1/mm جهت طیف‌سنجی با لیزر تحریک 532 و 457 nm و یک گریٹینگ 830 1/mm برای لیزر تحریک 785 nm استفاده شد. طیف‌های رامان با استفاده از یک لنز $50 \times$ و فیلترهای 30 – 70% از توان لیزر ثبت شدند البته در نمونه‌های نارنجی-قرمز، از فیلتر 5% درصد نیز جهت اجتناب از تخریب رنگدانه بهره گرفته شد. تغییر فیلترهای مربوطه جهت ثبت مناسب‌ترین طیف صورت گرفت. برای ثبت هر طیف، سیگنال‌ها طی ۶ تکرار ۴ ثانیه‌ای جمع‌آوری شدند. طیف‌ها با استفاده از پیک مشخص $520/5 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به یک صفحه سیلیکونی به عنوان مرجع، کالیبره شدند.

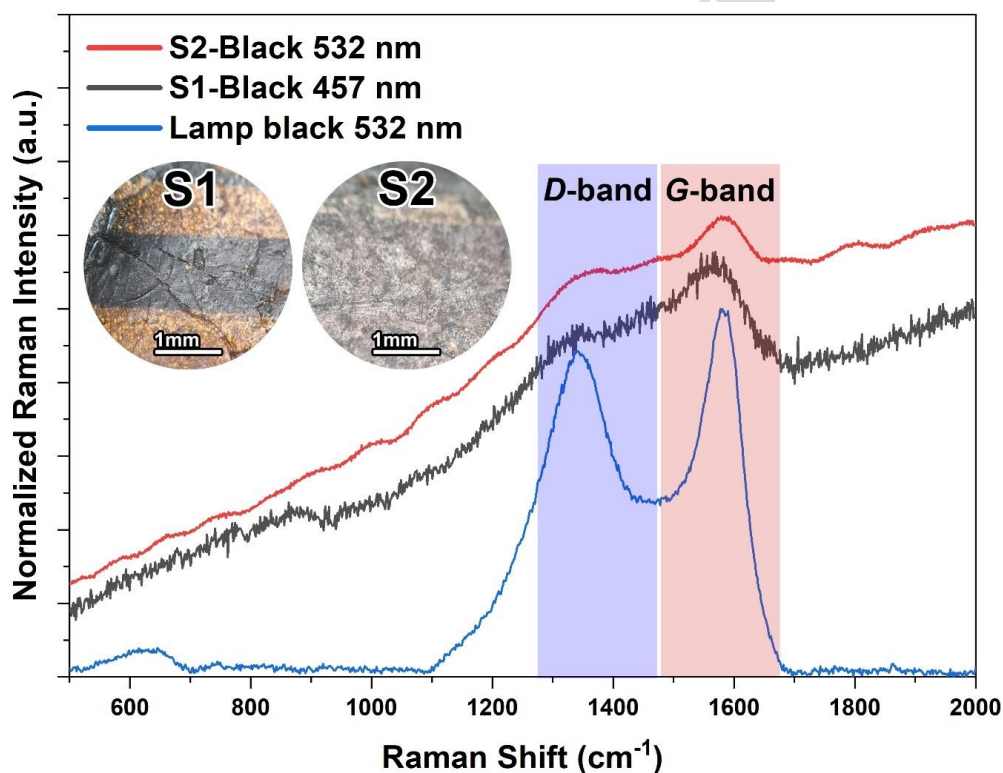
۲-۳. اسپکتروفتومتری انعکاسی

میکرواسپکتروفتومتر Abs-Tra-001 (ساخت شرکت تکنوران ایران) برای اسپکتروفتومتری انعکاسی استفاده شد. از صفحه تفلون به‌عنوان مرجع استفاده شد و طیف‌ها با استفاده از لنز شیئی $10 \times$ ، در محدوده 400 – 700 nm ، با زمان طیف‌گیری $2/5$ و 4 اسکن و

زمان کل آنالیز ۱۰s برای هر طیف جمع‌آوری شدند. از این روش برای بررسی رنگدانه قرمز در نمونه شماره ۱ استفاده شد و ۵ نقطه آنالیز و میانگین طیف آنها گزارش شد. همچنین جهت پردازش و دکانونولوشن از نرم افزار Originpro 2021 استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

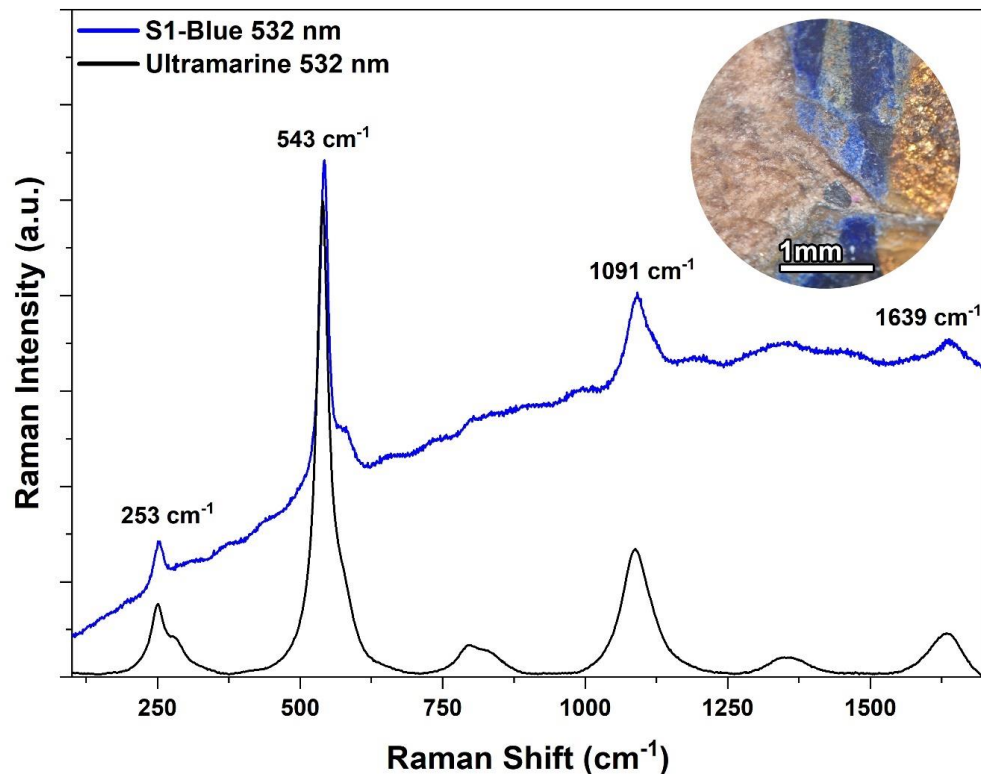
متداول‌ترین رنگدانه سیاه در آثار هنری ایرانی، عموماً سیاه کربن است (۲۴، ۳۹). شکل ۲ طیف رامان رنگدانه‌های سیاه در دو اثر مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به بررسی طول موج‌های مختلف لیزر تحریک، برای نمونه‌های ۱ و ۲ به ترتیب طول موج‌های ۴۵۷ و ۵۳۲nm، مناسب‌ترین طیف را ثبت کردند. با مشاهده پیک‌های شاخص در حدود ۱۳۵۰ و 1580 cm^{-1} که به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات باندهای D و G هستند، می‌توان نتیجه گرفت که رنگدانه کربن سیاه در ایجاد رنگ سیاه در هر دو اثر استفاده شده است (۲۴، ۴۰). این نوارها با بررسی‌های انجام شده بر روی مرکب‌های سیاه ایرانی نیز همخوانی دارد و گویای استفاده از سیاه کربن است (۲، ۷، ۲۴). کربن سیاه، علاوه بر مرکب یا استفاده در تذهیب نسخ خطی، به‌عنوان رنگ سیاه در طیف گسترده‌ای از آثار تاریخی ایرانی نیز مورد استفاده قرار گرفته است. برای مثال این رنگدانه در تزئینات کاغذهای دیواری خانه وثیق انصاری در اصفهان مربوط به قرن نوزده میلادی نیز گزارش شده است (۴۱). البته استفاده از آن در نقاشی‌های دیواری قدمت بیشتری دارد و شواهدی از استفاده از آن در نقاشی‌های دیواری سلجوقی در کوه صفا در اصفهان (۳۲) و یا نقاشی‌های اوایل دوره اسلامی در نیشابور نیز گزارش شده است (۳۱). این موارد گویای گستره استفاده از این رنگدانه در طیف متنوعی از آثار و با اهداف مختلف است که محدود به یک دوره زمانی خاص نیز نبوده است.



شکل ۲. طیف‌های رامان ثبت شده از رنگدانه‌های سیاه در نمونه‌های ۱ و ۲، به ترتیب با استفاده از لیزر تحریک ۴۵۷ و ۵۳۲ نانومتر به‌همراه طیف مرجع رنگدانه کربن سیاه

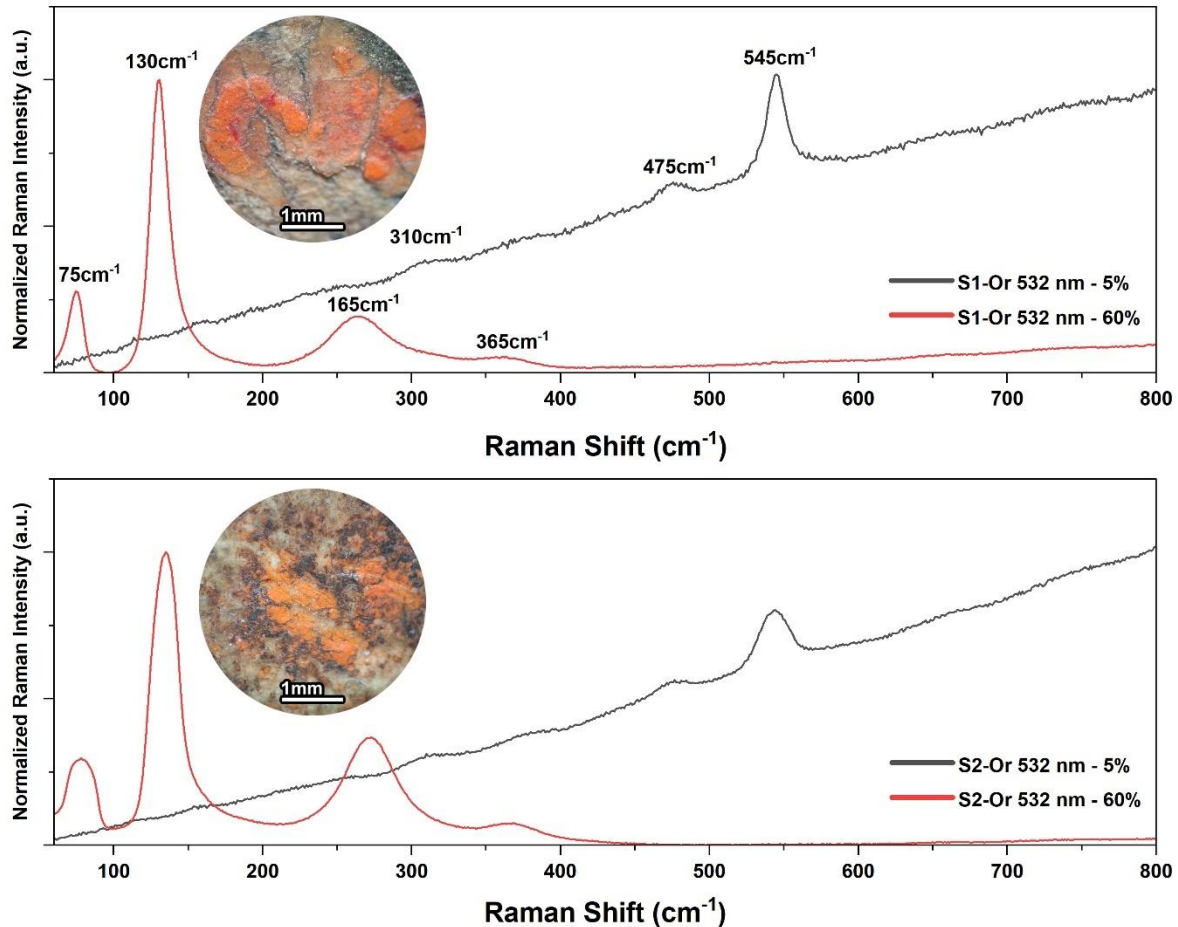
Figure 2. Recorded Raman spectra of black pigments in samples 1 and 2, using 457 and 532 nm laser excitation, along with a reference spectrum of lamp black pigment

در قلمدان شماره ۱، بخش‌هایی به رنگ آبی نیز مشاهده می‌شود. طیف رامان این رنگدانه با استفاده از لیزر تحریک 532nm که در شکل ۳ ارائه شده است، پیک شاخصی را در حدود 543cm^{-1} نشان می‌دهد که شاخصه شناسایی رنگدانه آبی اولترامارین است (۶). این نوار معمولاً به ارتعاشات کششی متقارن S_3^- در اولترامارین نسبت داده می‌شود. همچنین ارتعاش خمشی S_3^- و اولین اورتون ارتعاش کششی در اولترامارین نیز به ترتیب در 253cm^{-1} و 1091cm^{-1} مشاهده می‌شود که تأییدی بر شناسایی این رنگدانه به عنوان آبی اولترامارین است (۴۲).



شکل ۳. طیف رامان ثبت شده از رنگدانه آبی در نمونه ۱ و طیف مرجع آبی اولترامارین، با استفاده از لیزر تحریک 532nm نانومتر
Figure 3. Raman spectrum of blue pigment in sample 1 and reference spectrum of ultramarine blue, recorded using 532nm laser excitation

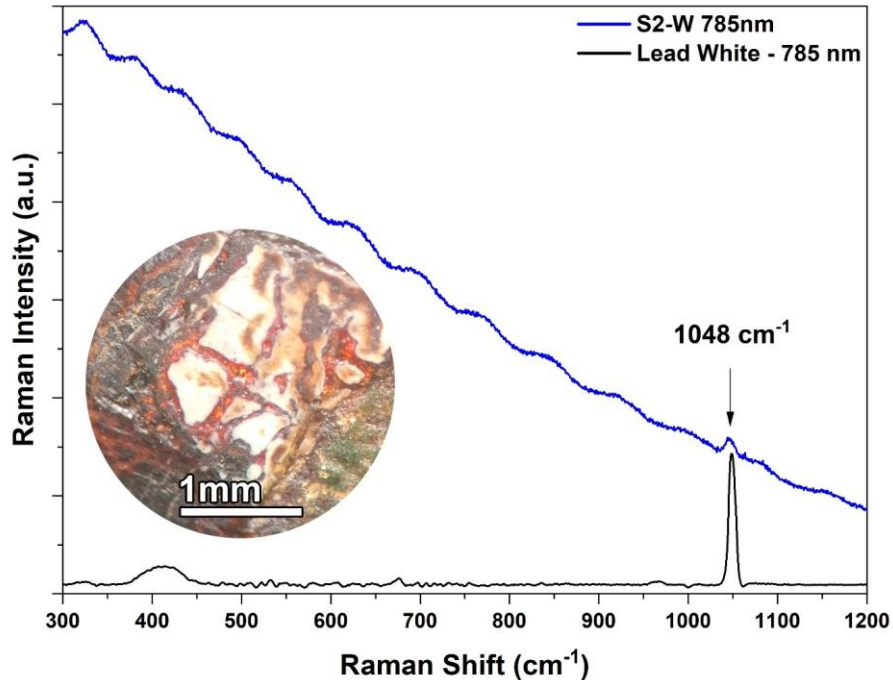
در بخش‌های مختلفی از هر دو قلمدان، رنگدانه‌هایی عموماً به رنگ نارنجی یا نارنجی-قرمز مشاهده می‌شود که در شکل ۴، طیف‌های رامان آنها ارائه شده است. با توجه به تغییر توان لیزر در بررسی این رنگدانه، دو طیف متفاوت در توان‌های مختلف قابل مشاهده بود. به عبارتی افزایش توان لیزر همراه با تغییر ساختاری رنگدانه‌ها مورد بوده که هر دو طیف با توان‌های لیزر ۵ و ۶۰٪ در شکل ۴ ارائه شده است. نوار شاخص در طیف رامان این دو رنگدانه در توان ۵٪ لیزر، در حدود 545cm^{-1} مشاهده می‌شود که مشخصه سرنج یا قرمز سرب است و در نتیجه کشش پیوند $Pb(IV)-O$ رخ می‌دهد (۴۳). دیگر نوارهای مربوط به طیف قرمز سرب نیز در حدود 310cm^{-1} و 475cm^{-1} قابل مشاهده است (۴۴). افزایش توان لیزر به ویژه در طول موج‌های پایین همچون 532nm ، همراه با تخریب این رنگدانه و شکل‌گیری ماسیکوت یا لیتارژ (PbO) است که در نتیجه آن پیک‌های مربوطه در حدود 165 ، 130 و 365cm^{-1} ایجاد شده است (۴۵، ۴۶).



شکل ۴. طیف‌های رامان ثبت شده با لیزر تحریک ۵۳۲ نانومتر از رنگدانه‌های نارنجی نمونه ۱ (بالا) و نمونه ۲ (پایین) با دو فیلتر متفاوت توان لیزر

Figure 4. Recorded Raman spectra using 532 nm laser excitation of orange pigments in sample 1 (top) and sample 2 (bottom) with two different laser power filters

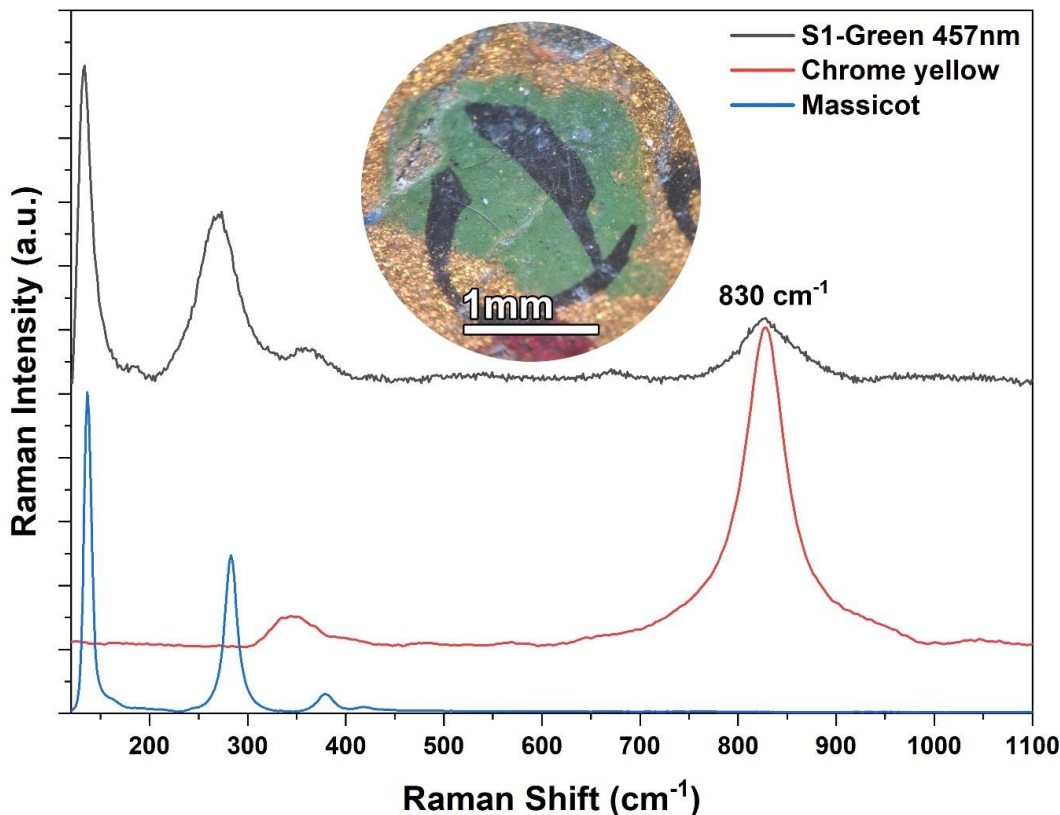
در قلمدان شماره ۲، بخش‌های برجسته عموماً همراه با مشاهده رنگدانه سفید با خطوطی بعضاً قرمز رنگ و البته بدون الگوی خاص است. طیف رامان این رنگدانه سفید که با استفاده از لیزر تحریک ۷۸۵nm ثبت شده است، در شکل ۵ قابل مشاهده است. بررسی دیگر طول موج‌های لیزر، لومینسانس بالا و در نتیجه عدم مشاهده پیک مشخصی را در این بخش‌ها به همراه داشت که گویای وجود میزان بالای ترکیبات آلی در این قسمت‌ها بود. در طیف این رنگدانه، پیک شاخص در حدود 1050 cm^{-1} مشاهده می‌شود که ناشی از ارتعاشات کششی متقارن CO_3^{2-} بوده و شاخصه شناسایی سفید سرب یا همان سفیداب شیخ است (۴۷). سفید سرب از دیرباز رنگدانه‌ای پرکاربرد در هنر ایران بوده است. منابع تاریخی و مطالعات مختلف آن را به‌عنوان رنگدانه سفید شاخص و اصلی در دستورالعمل‌های سنتی تولید رنگدانه معرفی کرده‌اند (۳۹). این رنگدانه به‌صورت خالص یا ترکیبی، در طیف گسترده‌ای از آثار ایرانی از جمله نسخ خطی، نقاشی‌های دیواری و سه پایه‌ای و دیگر آثار هنری شناسایی و گزارش شده است که گویای اهمیت آن در تاریخ هنر ایران است (۲، ۷، ۱۱، ۳۹، ۴۸).



شکل ۵. طیف رامان ثبت شده با لیزر تحریک ۷۸۵nm از رنگدانه سفید به همراه طیف مرجع رنگدانه سفید سرب

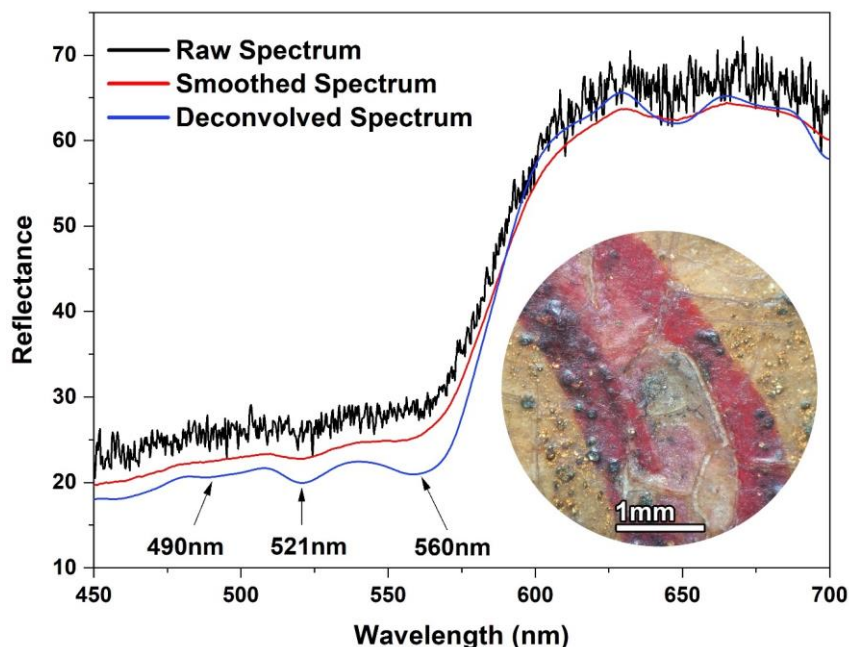
Figure 5. Raman spectrum of white pigment and reference spectrum of lead white, recorded using nm785 laser excitation

در بخش‌هایی از نقوش اثر شماره ۱، رنگ سبز نیز قابل رویت است که طیف رامان آن در شکل ۶ ارائه شده است. ثبت طیف رامان این رنگدانه با توجه به وجود پوشش روغن کمان، با چالش‌های جدی مواجه بود و ارزیابی ۳ طول موج مختلف لیزر، تنها امکان ثبت طیف با لیزر تحریک ۴۵۷nm را نشان می‌داد. ارزیابی این طیف همانطور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، پیک مشخصی را در حدود ۸۳۰ نشان می‌دهد. بررسی Gil, Henderson (۴۹)، نشان داده است که پیک مشخص سبز کروم، مشابه به نمونه مورد بررسی در حدود ۸۳۰ و ۳۵۰ مشاهده می‌شود. این ارتعاشات مربوط به کرومات سرب است که عموماً به عنوان رنگدانه زرد شناخته می‌شود و معمولاً در ترکیب با یک رنگدانه آبی که عموماً آبی پروس بوده، سبز کروم را تشکیل می‌دهند (۵۰). Gil, Henderson (۴۹)، این دو ارتعاش را به ساختار $PbCrO_4 \cdot PbO$ نسبت دادند. علاوه بر این، نوارهای در حدود ۱۳۵ و ۲۷۵ نیز مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات اکسید سرب است (۴۵، ۴۶) که در ساختار مورد اشاره آنها نیز وجود دارد. با اینحال تخریب کرومات سرب نیز که می‌تواند تحت تأثیر حرارت ایجاد شده به واسطه لیزر ۴۵۷nm رخ دهد نیز تشکیل PbO و در نتیجه ارتعاشات مورد اشاره را به همراه دارد. سبز کروم مورد اشاره از نیمه اول قرن ۱۹ م. معرفی و مورد استفاده قرار گرفته است (۵۰) و خود کرومات سرب نیز از دهه ۱۸۱۰ تولید شد (۵۱). بر این اساس تولید این قلمدان را نیز باید پس از این تاریخ دانست، هرچند ذکر این نکته نیز ضروریست که این رنگدانه، چندان در بین هنرمندان مقبولیت نداشته و در تولید آثار هنری ظریف، جایگاه مناسبی را به دست نیاورد (۵۰).



شکل ۶. طیف رنگدانه سبز اثر شماره ۱ ثبت شده با لیزر تحریک ۴۵۷nm به همراه طیف مرجع رنگدانه زرد کروم و ماسیکوت
Figure 6. Raman spectrum of green pigment in sample 1, recorded with 457 nm laser excitation, along with reference spectra of chrome yellow and massicot

در بخش‌هایی از نقوش سطح رویی اثر شماره ۱ و تمام سطح زیرین یا به عبارتی پشت اثر، یک رنگزای قرمز متمایز از بخش‌های نارنجی-قرمز قابل مشاهده است که طیف پراکندگی رامان مناسبی ارائه نکرد. از این رو جهت شناسایی این رنگدانه از اسپکتروفتومتر انعکاسی استفاده شد. طیف بازتابی این نمونه در محدوده مرئی در شکل ۷ ارائه شده است. ماهیت فیزیکی رنگدانه که به صورت روحی (تا حدودی نیمه شفاف) دیده می‌شود، در کنار عدم پراکندگی مناسب رامان در هر سه لیزر مورد استفاده، احتمال آلی بودن این رنگدانه قرمز را تقویت می‌کند. دو رنگدانه قرمز آلی رایج در آثار ایرانی به طور معمول قرمز دانه و روناس هستند (۱۵). بر اساس طیف بازتابی رنگدانه‌های روناس و قرمز دانه، دو باند فرعی $n \rightarrow \pi^*$ معمولاً در ۵۱۰-۵۱۵ nm و ۵۴۰-۵۴۵ nm و همچنین ۵۲۰-۵۲۵ nm و ۵۶۵-۵۵۰ nm نانومتر به ترتیب برای روناس و قرمز دانه گزارش می‌شوند (۳۶، ۵۲). برای تعیین موقعیت این باندها از خود دکانولوشن فوریه استفاده شد. در طیف دکانولوت شده، دو باند فرعی در حدود ۵۲۱ nm و ۵۶۰ nm و یک شانه در ۴۹۰ nm قابل مشاهده است که شاخصه رنگ قرمز دانه است (۵۲). قرمز دانه یکی از پرکاربردترین رنگینه‌های قرمز در آثار ایرانی است که علاوه بر تزئینات قلمدان، به عنوان مرکب در نگارش و یا تذهیب نسخ خطی و همچنین رنگرزی منسوجات کاربرد گسترده‌ای داشته است (۲، ۷، ۱۵).



شکل ۷. طیف بازتابی در محدوده مرئی از رنگدانه قرمز در قلمدان شماره ۱ به همراه طیف دکانولت شده
Figure 7. Reflectance spectrum in the visible range of red dye in pen-box number 1, along with a deconvolved spectrum

۴. نتیجه گیری

در این مقاله از طیف‌سنجی رامان با طول موج‌های مختلف لیزر تحریک جهت شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در تزئینات دو قلمدان پایه ماشه قاجاری استفاده شد. نتایج بررسی نشان از عملکرد مناسب و غیرتهاجمی طیف‌سنجی میکرو رامان در شناسایی رنگدانه‌ها داشت، هرچند با توجه به تنوع مواد و البته پوشش روغنی سطح آثار، شناسایی، همواره با چالش‌های جدی مواجه است و در این میان بهره‌گیری از لیزرهای تحریک مختلف، امکان شناسایی و ثبت طیف را محتمل‌تر خواهد کرد. نتایج حاصل از طیف‌سنجی رامان در این بررسی، گویای استفاده از رنگدانه‌های قرمز سرب یا سرنج، سفید سرب یا سفیداب شیخ، آبی اولترامارین، قرمزدانه، کربن سیاه و سبز کروم در تزئین بخش‌های مختلف این دو قلمدان بود. هرچند اکثر این رنگدانه‌ها از موارد معمول در دوره قاجار است، اما شناسایی رنگدانه سبز کروم در یکی از قلمدان‌ها، به شناسایی و تکمیل بهتر پالت هنرمندان دوره کمک بسزایی می‌کند و از سویی با اولین تاریخ معرفی این رنگدانه، قدمت اثر مورد مطالعه را به پس از نیمه قرن ۱۹ م. ۱۳ ه. ق. می‌رساند. از سویی، دیگر قلمدان مورد بررسی نیز که دارای سبک ابوطالب مدرس همدانی است و وی نیز در همین بازه زمانی می‌زیسته‌است، دارای تاریخ ساختی پس از نیمه قرن ۱۳ ه. ق. است. با اینحال تکمیل پالت تاریخی هنرمندان ایرانی، مستلزم گسترش مطالعات بر روی آثار منقوش این دوره است و این مطالعه تنها بخش کوچکی از این داده‌های مورد نیاز را فراهم می‌آورد. در پایان باید خاطر نشان کرد که بدون شک بهره‌گیری از دیگر روش‌های غیر تهاجمی، به‌ویژه روش‌های طیف‌سنجی اتمی همچون μ -XRF، فرصت شناسایی دقیق‌تر رنگدانه‌ها را فراهم خواهد کرد و به‌عنوان مکمل طیف‌سنجی رامان، نتایج قابل اعتمادتری را مهیا می‌سازد که می‌تواند مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه هنر اسلامی تبریز در مسیر این پژوهش و نیز جناب آقای سربابی جهت در اختیار قراردادن آثار مورد بررسی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تعارض منافع: هیچ گونه تعارض منافی برای گزارش، وجود ندارد.

1. Silva CE, Silva LP, Edwards HGM, de Oliveira LFC. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(7):2183-91. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0865-8>.
2. Koochakzaei A, Alizadeh Gharetapeh S, Jelodarian Bidgoli B. Identification of pigments used in a Qajar manuscript from Iran by using atomic and molecular spectroscopy and technical photography methods. *Heritage Science*. 2022;10(1):30. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00665-x>.
3. Josa VG, Bertolino SR, Laguens A, Riveros JA, Castellano G. X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina. *Microchemical Journal*. 2010;96(2):259-68. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.010>.
4. Franquelo ML, Duran A, Herrera LK, Jimenez de Haro MC, Perez-Rodriguez JL. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. *Journal of Molecular Structure*. 2009;924-926:404-12. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.11.041>.
5. Klockenkämper R, Von Bohlen A, Moens L. Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*. 2000;29(1):119-29. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001/02\)29:1%3C119::AID-XRS400%3E3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1%3C119::AID-XRS400%3E3.0.CO;2-W).
6. Koochakzaei A, Hamzavi Y, Mousavi Sultanzadeh M. Characterization of the mural blue paintings in ornamental motif of Ali Qapu palace in Isfahan, Iran, using spectroscopic and microscopic methods (a case study). *Journal of Archaeological Science: Reports*. 2022;45:103632. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103632>.
7. Koochakzaei A, Mobasher Maghsoud E, Jelodarian Bidgoli B. Non-invasive imaging and spectroscopy techniques for identifying historical pigments: a case study of Iranian manuscripts from the Qajar era. *Heritage Science*. 2023;11(1):157. <https://doi.org/10.1186/s40494-023-01011-5>.
8. Panjehbashi E, Amani Rad F. A Study of the Dog's Drawing in Paintings by Agha Najafali of the Mohammad Shah Qajar Period. *Glory of Art (Jelve-y Honar) Alzahra Scientific Quarterly Journal*. 2021;13(1):18-32. <https://doi.org/10.22051/jjh.2020.29674.1476>.
9. Shayestehfar M, Shayestehfar Z, Khazae R. Women Figure Illustrations on Persian Qalamdans (pen cases) in Nasser Khalili Collection. *Journal of Woman in Culture and Arts* 2012; 4(2):127-48. <https://doi.org/10.22059/jwica.2012.24397>.
10. Bruni S, Cariati F, Casadio F, Guglielmi V. Micro-Raman identification of the palette of a precious XVI century illuminated Persian codex. *Journal of Cultural Heritage*. 2001;2(4):291-6. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(01\)01131-1](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(01)01131-1).
11. Purinton N, Waiters M. A Study of the Materials Used by Medieval Persian Painters. *Journal of the American Institute for Conservation*. 1991;30(2):125-44. <https://doi.org/10.2307/3179526>.
12. Koochakzaei A, Nemati Babaylou A, Jelodarian Bidgoli B. Identification of Coatings on Persian Lacquer Papier Mache Penboxes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Luminescence Imaging. *Heritage*. 2021;4(3):1962-9. <http://doi.org/10.3390/heritage4030111>.
13. Karapanagiotis I, Minopoulou E, Valianou L, Daniilia S, Chryssoulakis Y. Investigation of the colourants used in icons of the Cretan School of iconography. *Analytica Chimica Acta*. 2009;647(2):231-42. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.012>.
14. Corso G, Gelzo M, Chambery A, Severino V, Maro AD, Lomoriello FS, et al. Characterization of pigments and ligands in a wall painting fragment from Litternum archaeological park (Italy). *Journal of Separation Science*. 2012;35(21):2986-93. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200490>.
15. Koochakzaei A, Oudbashi O. A courtly brocade belt belonging to Qajar period (1789–1925), Iran. *Heritage Science*. 2023;11(1):29. <https://doi.org/10.1186/s40494-023-00875-x>.
16. Chaplin TD, Clark RJH, Martínón-Torres M. 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. *Journal of Molecular Structure*. 2010;976(1):350-9. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.03.042>.

17. Clark RJH, Mirabaud S. Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006;37(1-3):235-9. <https://doi.org/10.1002/jrs.1473>.
18. Haswell R, Carlyle L, Mensch KTJ. Van Gogh's Painting Grounds: Quantitative Determination of Bulking Agents (Extenders) Using SEM/EDX. *Microchimica Acta*. 2006;155(1):163-7. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0536-7>.
19. Cosentino A. Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method. *Heritage Science*. 2014;2(1):8. <https://doi.org/10.1186/2050-7445-2-8>.
20. Cosentino A. Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination. *Conservar Património*. 2015(21):53-62. <http://doi.org/10.14568/cp2015006>.
21. Daniel F, Mounier A, Pérez-Arantegui J, Pardos C, Prieto-Taboada N, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Castro K. Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain). *Microchemical Journal*. 2016;126:113-20. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.044>.
22. Dyer J, Verri G, Cupitt J. *Multispectral imaging in reflectance and photo-induced luminescence modes: A User Manual*: British Museum; 2013.
23. Grabowski B, Masarczyk W, Głomb P, Mendys A. Automatic pigment identification from hyperspectral data. *Journal of Cultural Heritage*. 2018;31:1-12. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.01.003>.
24. Koochakzai A, Ghaffari T. Identification of traditional black Persian inks by spectroscopic and spectral imaging techniques: Presenting a flowchart method. *Vibrational Spectroscopy*. 2023;127:103545. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103545>.
25. Koochakzai A, Jelodarian Bidgoli B, Naserahari M. A Multi-Analytical Approach to Identify Colorants in the Qajar Painted Wooden Decorative False Ceilings, From Northwest Iran. *Microscopy and Microanalysis*. 2024;ozae029. <https://doi.org/10.1093/mam/ozae029>.
26. Edwards HGM, Villar SEJ, David AR, de Faria DLA. Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques. *Analytica Chimica Acta*. 2004;503(2):223-33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.057>.
27. Muralha VS, Burgio L, Clark RJ. Raman spectroscopy analysis of pigments on 16–17th c. Persian manuscripts. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;92:21-8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.020>.
28. Hayez V, Denoël S, Genadry Z, Gilbert B. Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2004;35(8-9):781-5. <https://doi.org/10.1002/jrs.1192>.
29. Burgio L, Clark RJH, Muralha VSF, Stanley T. Pigment analysis by Raman microscopy of the non-figurative illumination in 16th- to 18th-century Islamic manuscripts. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2008;39(10):1482-93. <https://doi.org/10.1002/jrs.2027>.
30. Reiche I, Röhrs S, Salomon J, Kanngießner B, Höhn Y, Malzer W, Voigt F. Development of a nondestructive method for underglaze painted tiles—demonstrated by the analysis of Persian objects from the nineteenth century. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009;393(3):1025-41. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2497-7>.
31. Holakooei P, de Lapérouse J-F, Rugiadi M, Carò F. Early Islamic pigments at Nishapur, north-eastern Iran: studies on the painted fragments preserved at The Metropolitan Museum of Art. *Archaeological and Anthropological Sciences*. 2018;10(1):175-95. <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0347-7>.
32. Holakooei P, Karimy A-H, Saeidi-Anaraki F, Vaccaro C, Sabatini F, Degano I, Colombini MP. Colourants on the wall paintings of a mediæval fortress at the mount Sofeh in Isfahan, central Iran. *Journal of Archaeological Science: Reports*. 2020;29:102065. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102065>.
33. Amadori ML, Vagnini M, Vivani R, Anselmi C, Chaverdi AA, Callieri P, et al. Advances in characterization of colourful residues unearthed in Persepolis West craft zone using microscopic and spectroscopic techniques. *Microchemical Journal*. 2021;167:106304. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106304>.
34. Bacci M, Picollo M, Trumpy G, Tsukada M, Kunzelman D. Non-invasive identification of white pigments on 20th-century oil paintings by using fiber optic reflectance spectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation*. 2007:27-37. <https://doi.org/10.1179/019713607806112413>.

35. Cheilakou E, Troullinos M, Kouli M. Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS). *Journal of Archaeological Science*. 2014;41:541-55. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.09.020>.
36. Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, Idone A, Gulmini M, Picollo M, et al. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical methods*. 2014;6(5):1488-500. <https://doi.org/10.1039/C3AY41904E>.
37. Dupuis G, Elias M, Simonot L. Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2002;56(10):1329-36. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.
38. Khalili ND, Robinson BW, Stanley T. *Lacquer of the Islamic Lands*: Nour Foundation; 1996.
39. Knipe P, Eremin K, Walton M, Babini A, Rayner G. Materials and techniques of Islamic manuscripts. *Heritage Science*. 2018;6(1):55. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0217-y>.
40. Tomasini EP, Gómez B, Halac EB, Reinoso M, Di Liscia EJ, Siracusano G, Maier MS. Identification of carbon-based black pigments in four South American polychrome wooden sculptures by Raman microscopy. *Heritage Science*. 2015;3(1):19. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0049-y>.
41. Holakooei P, Karimy A-H, Vaccaro C. A multi-analytical approach to the examination of nineteenth-century European wallpapers in Vasiq-Ansari House in Isfahan, Iran. *Studies in Conservation*. 2014;59(3):150-60. <https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000091>.
42. Osticioli I, Mendes NFC, Nevin A, Gil FPSC, Becucci M, Castellucci E. Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009;73(3):525-31. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.028>.
43. Bioletti S, Leahy R, Fields J, Meehan B, Blau W. The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009;40(8):1043-9. <https://doi.org/10.1002/jrs.2231>.
44. Marucci G, Beeby A, Parker AW, Nicholson CE. Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts. *Analytical Methods*. 2018;10(10):1219-36. <https://doi.org/10.1039/C8AY00016F>.
45. Benquerença M-J, Mendes NFC, Castellucci E, Gaspar VMF, Gil FPSC. Micro-Raman spectroscopy analysis of 16th century Portuguese Ferreirim Masters oil paintings. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009;40(12):2135-43. <https://doi.org/10.1002/jrs.2383>.
46. Costantini I, Lottici PP, Castro K, Madariaga JM. Use of Temperature Controlled Stage Confocal Raman Microscopy to Study Phase Transition of Lead Dioxide (Plattnerite). *Minerals*. 2020;10(5):468. <http://doi.org/10.3390/min10050468>.
47. Deneckere A, Leeftang M, Bloem M, Chavannes-Mazel CA, Vekemans B, Vincze L, et al. The use of mobile Raman spectroscopy to compare three full-page miniatures from the breviary of Arnold of Egmond. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011;83(1):194-9. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.016>.
48. Niknejad M, Karimy A-H. Lead White or Lead Whites? Reconsideration of Methods of sefidāb-i-sorb Production in Iran. *Studies in Conservation*. 2019;64(1):1-9. <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1457290>.
49. Gil MP, Henderson E, Burdge J, Kotze E, McCarthy W. Detecting emerald green in 19thC book bindings using vis-NIR spectroscopy. *Analytical Methods*. 2023;15(47):6603-9. <https://doi.org/10.1039/D3AY01329D>.
50. Eastaugh N, Walsh V, Chaplin T, Siddall R. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*: Routledge; 2008.
51. Kühn H, Curran M. Chrome yellow and other chromate pigments. *Artists' pigments; A handbook of their history and characteristics*. 11986. p. 187-217.
52. Fonseca B, Schmidt Patterson C, Ganio M, MacLennan D, Trentelman K. Seeing red: towards an improved protocol for the identification of madder-and cochineal-based pigments by fiber optics reflectance spectroscopy (FORS). *Heritage Science*. 2019;7(1):1-15. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.