

Using Spectroscopic and Microscopic Methods in the Study of the Identification Characteristics of Paint Materials Produced Based on Traditional Persian Recipes: Cinnabar Red

Ali Nemati-Babaylou*, Alireza Koochakzaei, Leila Malekifar

Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, P.O. Code: 5164736931, Tabriz, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14-12-2023

Accepted: 12-02-2024

Available online: 11-03-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.3.5

Keywords:

Pigment identification

Cinnabar

Persian Recipes

Optical microscope

SEM-EDX

Raman

Reflectance spectrophotometer

ABSTRACT

Cinnabar was one of the most common red pigments throughout history and was obtained naturally and artificially. Considering this pigment's importance and wide application in Persian artworks, this research will attempt to study the identification characteristics of natural and artificial cinnabar by microscopic and spectroscopic methods. Therefore, the research tries to answer the question, what are the identifying characteristics of the cinnabar resulting from its making methods in old Persian recipes? Natural cinnabar was prepared from the historical bazaar of Tabriz, and artificial kind was made based on different old Persian recipes from the 12th to the 19th centuries. After applying the necessary processes on samples, including acid washing with pomegranate juice and lemon juice, the identification characteristics of the pigment in pure form and combination with gum and animal glue binders were investigated using a polarized light microscope, Raman spectroscopy, SEM-EDX, and reflective spectrophotometer. The results show that despite the difficulty of separating artificial and natural cinnabar with a light microscope, they separate by SEM images based on their morphology differences. Also, EDX analysis makes it possible to identify them according to the ratio of sulfur to mercury due to impurities in natural cinnabar. Analysis of the Raman spectrum with an emphasis on the 253 cm⁻¹ band can be an important indicator for identifying cinnabar pigments without interfering with binding effects. However, the distinction between natural and synthetic pigments requires statistical analysis.

*Corresponding author: * a.n.babaylou@tabriziau.ac.ir





استفاده از روش‌های طیف‌سنجی و میکروسکوپی در بررسی شاخصه‌های شناسایی رنگدانه تولیدی براساس دستورالعمل‌های سنتی ایرانی: قرمز شنگرف

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

۱- دانشیار، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱

۲- کارشناسی ارشد باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱

چکیده

اطلاعات مقاله

شنگرف یکی از رایج‌ترین رنگدانه‌های قرمز در طول تاریخ بوده و به طور طبیعی و مصنوعی به دست می‌آید. با توجه به اهمیت و کاربرد گسترده این رنگدانه در آثار هنری ایرانی، این تحقیق سعی می‌کند با روش‌های میکروسکوپی و طیف‌سنجی، ویژگی‌های شناسایی شنگرف طبیعی و مصنوعی را مورد بررسی قرار دهد. بنابراین، این پژوهش در پی پاسخ به این سوال است که شاخصه‌های شناسایی رنگ شنگرف تولید شده بر اساس دستورالعمل‌های سنتی ایرانی چیست؟ شنگرف طبیعی از بازار تاریخی تبریز تهیه و شنگرف مصنوعی بر اساس دستورالعمل‌های مختلف از رساله‌های ایرانی قرون ۱۲ تا ۱۹ میلادی ساخته شد. پس از طی فرایندهای لازم همچون اسیدشویی با آب انار و آب لیمو، شاخصه‌های شناسایی رنگدانه به صورت خالص و در ترکیب با بست‌های صمغ و سریشم با استفاده از میکروسکوپ نور پلاریزه، طیف‌سنجی رامان، SEM-EDX و طیف‌سنج انعکاسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد با اینکه دشواری تفکیک شنگرف مصنوعی و طبیعی با میکروسکوپ نوری، تفاوت مورفولوژی شنگرف طبیعی و مصنوعی در تصاویر SEM به خوبی نمایان می‌شود. همچنین آنالیز EDX نمونه‌های طبیعی و مصنوعی با توجه به وجود ناخالصی در شنگرف طبیعی امکان شناسایی آنها را با توجه به نسبت گوگرد به جیوه فراهم می‌کند. تحلیل طیف رامان با تاکید بر نوار 253 cm^{-1} می‌تواند شاخص مهمی برای شناسایی رنگدانه شنگرف بدون دخالت تاثیرات بست باشد. اما تفکیک رنگدانه طبیعی و مصنوعی نیاز به تحلیل‌های آماری دارد.

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/۲۱

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.3.5

واژه‌های کلیدی:

شناسایی رنگدانه

شنگرف

رساله‌های رنگ‌سازی ایرانی

میکروسکوپ نوری

SEM-EDX

رامان

طیف‌سنج انعکاسی



۱- مقدمه

شنگرف از رایج‌ترین رنگدانه‌های قرمز در دوره‌های مختلف تاریخ هنر بوده است. این ماده معدنی طبیعی موسوم به سینابار، کانی اصلی فلز جیوه و یگانه کانه آن با مصارف تجاری است (۱). تولید شنگرف از منابع طبیعی با خرد و آسیاب کردن سینابار، از دیرباز رایج بوده و علاوه بر آن از حرارت دادن گوگرد و جیوه در شرایط خاص نیز به دست می‌آید. باتوجه به اهمیت و کاربرد وسیع این رنگدانه در آثار هنری ایرانی، در این پژوهش، تلاش خواهد شد به مطالعه شاخصه‌های شناسایی شنگرف طبیعی و مصنوعی به روش‌های میکروسکوپی و طیف‌سنجی پرداخته شود. بنابراین پژوهش در پی پاسخ به این سوال است که شاخصه‌های شناسایی رنگ شنگرف حاصل از روش‌های ساخت آن در متون کهن ایرانی چیست؟

سینابار با فرمول HgS که به صورت رگه‌ها و آغشته سازندها، در مجاورت سنگ‌های آتشفشانی جدید و چشمه‌های آب گرم نهشته می‌شود، تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ثابت رنگی دارد، اما در دمای ۳۸۶ درجه سانتی‌گراد به سولفید سیاه رنگ تبدیل شده و با سرد شدن مجدد قرمز رنگ می‌شود (۲). وزن مخصوص آن $8,19 \text{ N/m}^3$ و سامانه بلوری آن هگزاگونال بوده و رنگ آن در زیر نور عبوری به صورت کدر و به فام قرمز - نارنجی است. این کانی در طبیعت به همراه کانی‌های سولفید فلزات سنگین نظیر پیریت، ماراکاسیت، استیپنیت و در کنار ژیبوم، کلسیت و دولومیت یافت می‌شود. شنگرف رنگدانه‌ای نسبتاً پایدار بوده و اثر تیره‌کنندگی خاصی بر رنگ‌های دیگر ندارد و با انواع بستها^۱ هم سازگار است. با این وجود، در مقابل نور خورشید تیره می‌گردد (۳)، همچنین بسته به مقدار جیوه بین ۳۱۵ تا 345 ± 2 درجه سانتی‌گراد (در برخی منابع ۳۹۹،۸۵) به متاسینابار تبدیل می‌شود. متاسینابار نیز بین ۴۷۰ تا ۴۸۱ درجه سانتی‌گراد به هایپرسینابار تبدیل می‌شود. هایپر سینابار تا ۷۸۸ یا ۸۰۴ درجه سانتی‌گراد پایدار است، که هنوز به جیوه بستگی دارد (۴).

شنگرف به دلیل ویژگی‌های شگفت‌انگیز و لازمی که برای کیمیاگری داشته، نقش مهمی را در تاریخ علم ایفا کرده است و به دلیل ویژگی‌های خاص رنگی آن، به بهترین انتخاب برای رنگدانه قرمز تبدیل شده است. اولین استفاده از آن در تزیین ظروف زینتی توسط چینی‌ها مربوط به ۷۰۰۰ سال قبل است. اما زمان اولین سنتز آن مشخص نیست (۵). کهن‌ترین شواهد کاربرد سینابار در سرتاسر جهان در زمینه‌های تدفین، مذهبی و تا حدی کمتر در فضاهای مسکونی بوده است. از جمله اینکه در آمریکای جنوبی، این رنگدانه بدین منظور در ترکیب با هماتیت به کار رفته است (۱).

رنگدانه طبیعی شنگرف همواره و همه جا در دسترس نبوده و

نیست و از سویی رنگدانه مصنوعی شنگرف به دلیل عدم وجود ناخالصی، می‌تواند ویژگی‌های چشمی بهتر و یکسانی را نسبت به رنگدانه طبیعی ارائه دهد. اما روش تهیه آن برای رسیدن به فام مناسب و مورد انتظار هنرمند حائز اهمیت است. از این رو، ساخت آن به شیوه مصنوعی همواره در طول تاریخ مورد توجه و حائز اهمیت بوده است. قدیمی‌ترین اسناد درباره طرز تهیه شنگرف مصنوعی دست نوشته‌ای یونانی به زبان لاتین از قرن هشتم میلادی است که حصول شنگرف را از طریق یکی کردن گوگرد و جیوه دانسته است. تقریباً هم‌زمان با آن جابر ابن حیان نیز از ماده‌ای قرمز رنگ، حاصل از ترکیب جیوه و گوگرد صحبت کرده است (۶). در نسخ کهن، برای سینابار واژه زنجیره به معنی "خون اژدها" به کار رفته و رنگ آن از سیاه مایل به قرمز، تا قرمز مایل به قهوه‌ای توصیف شده است (۷). این رنگدانه در هنر ایرانی و اسلامی علاوه بر نقاشی در خوشنویسی هم برای ساختن مرکب سرخ رنگ بکار رفته و در منابع کهن ایرانی بهترین نوع آن را فرنگی و رومی دانسته‌اند (۸-۱۰).

بررسی و تحلیل رنگدانه‌ها و نیز مطالعه و شناسایی آنها و سایر مواد هنری در آثار تاریخی و هنری همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است (۲۰-۱۱). این اقدام در راستای بررسی تاریخ فناوری‌های هنری و نیز امر تجارت مواد هنری حائز اهمیت است. گلیزیو (۴) شرح دقیقی از ویژگی‌های شنگرف و کاربردهای آن در گذشته داده است. شنگرف به عنوان یک رنگدانه حائز اهمیت در هنر ایرانی مورد توجه پژوهشگران بوده است. به همین دلیل ضمن شناسایی آن در آثار ایرانی قرون پنجم تا چهاردهم هجری/ دوازدهم تا نوزدهم میلادی (۲۴-۲۱)، پژوهشگران تلاش کرده‌اند با شناخت روش‌های کهن ساخت، ضمن باز تولید شنگرف و مقایسه آن با رنگدانه‌های موجود در نسخ قدیمی، به مطالعه تفاوت فام‌های مختلف حاصل از روش‌های مختلف ساخت با استفاده از روش‌های رنگ‌سنجی پرداخته‌اند (۲۵). همچنین این رنگدانه با استفاده از ابزارهای مختلف از جمله SEM-EDX، Raman، XRF و FTIR در آثار تاریخی و هنری کشورهای مختلف همچون چین (۲۶)، مصر (۲۷)، کلمبیا (۲۸)، مکزیک (۲۹)، صربستان (۳۰)، اسپانیا (۳۱، ۳۲)، ژاپن (۳۳)، ایتالیا (۳۴)، ترکیه (۳۵)، فلسطین (۳۶) و سایر نقاط دنیا شناسایی و گزارش شده است. علاوه بر کاربرد شنگرف به عنوان یک رنگدانه خالص قرمز، کاربرد آن در ساخت رنگ‌های ترکیبی همچون نارنجی همراه با هماتیت، سرنج یا سایر رنگ‌ها در آثار تمدن اسلامی گزارش شده است (۳۷، ۱۱). از مهم‌ترین ابزارهای شناسایی این رنگدانه طیف‌سنجی رامان است. بوتیچلی و همکارانش (۳۸) با هدف دستیابی به منشأ شنگرف در آثار تاریخی اروپا، به تحلیل نتایج آنالیز میکرورامان بر روی نمونه‌هایی از این رنگدانه از معادن اسپانیا، اسلوانی، ایتالیا، روسیه، چین و برخی معادن کوچک اروپایی در قیاس با نمونه سنتزی سیگما/آلدریچ پرداخته‌اند. تحلیل آماری نتایج

۱- در فرهنگ مواد هنری به عامل چسباننده ذرات رنگدانه به یکدیگر در یک رنگ ماده، بست یا پیونده گفته می‌شود (کریمی و وطن‌خواه، ۱۳۹۳)

شده است که در یک ظرف ریخته و در آتش قرار می‌دادند. نسبت جیوه به گوگرد در اکثر متون یک به یک و در برخی متون متفاوت گزارش شده است. همچنین پس از ساخت رنگدانه، فرایند اسیدشویی با آب لیمو، آب انار و در یک مورد سرکه گزارش شده است.

بعد از آزمایشات متعدد برای کسب بهترین نتیجه در تهیه سنگرف مصنوعی، نسبت جیوه به گوگرد به صورت حجمی یک به یک در نظر گرفته شد. غیر از این دو عنصر سایر مواد گزارش شده در رساله‌ها برای ساخت سنگرف نتیجه مطلوبی ایجاد نمی‌کرد. به همین دلیل در ساخت رنگدانه مصنوعی تنها از گوگرد و جیوه استفاده شد. ابتدا زیر هود در یک لوله آزمایش، یک میلی‌گرم جیوه ریخته و معادل حجمی آن نیز گوگرد اضافه شد. سر لوله آزمایش، با استفاده از ورق آلومینیومی محکم شده و یک سوراخ با استفاده از یک سوزن بزرگ، بر روی آن تعبیه شد. لوله آزمایش به مدت چهار ساعت بر روی شعله قرار گرفت. زمان معیاری است که بطور دقیق در رساله‌ها بیان نشده، اما در برخی موارد به نیم روز حرارت دادن، اشاره شده است. *ایستاو* (۵۱) نیز این زمان را در حد چندین ساعت بیان کرده است. در ساعت اولیه، لایه سیاه رنگی بر روی سطح داخلی شیشه شکل گرفت و به دنبال آن دود سیاه از سوراخ تعبیه شده خارج شد. با گذشت زمان، همان‌طور که در رساله‌ها اشاره شده است، دود سفیدی در جریان حرارت‌دهی نمونه‌ها ایجاد شد. در این مرحله سر لوله با استفاده از یک ورق دیگر مسدود شد و حرارت‌دهی تا پایان ۴ ساعت، ادامه پیدا کرد. سپس پودر حاصل که تقریباً به رنگ خاکستری بود، داخل بوتله چینی ریخته شد و داخل کوره با حرارت 360°C به مدت چهار ساعت قرار گرفت. بعد از سرد شدن، ماده حاصل که پودری قرمز رنگ بود، برای ساخت رنگ و مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

در فرایند آماده‌سازی رنگ، نوع اسیدی که در رساله‌ها برای شستشوی رنگدانه مصنوعی پس از ساخت گزارش شده، متفاوت است. در بعضی متون بعد از ساییدن کامل، به استفاده از آب انار برای شستشو توصیه شده است. اما برخی متون به استفاده از آب لیمو ترش یا سرکه توصیه کرده‌اند که در ادامه رنگدانه با آب شسته شده و خشک می‌شود و در نهایت نیز با استفاده از هاون سنگی کاملاً ساییده می‌شود. در این پژوهش نیز دو فرایند شست و شو با آب انار و آب لیمو، مورد استفاده قرار گرفت. رنگدانه طبیعی با بست صمغ عربی آماده شده و رنگدانه مصنوعی پس از ساخت به صورت جداگانه با دو نوع بست سریشم و صمغ عربی مخلوط شد. نمونه رنگ‌های آماده شده بر روی لام پیاده شد تا در بررسی آزمایشگاهی، مورد استفاده قرار گیرد. مجموعاً ۷ نمونه تهیه شد که مشخصات آنها در جدول ۲ ارائه شده است.

آنالیز نشان داده که نمونه‌های چینی دارای ناخالصی سلنیم بوده و در حدود 252 cm^{-1} قوی‌ترین نوار را ایجاد می‌کنند که به خوبی موجب تفکیک آن از سایر نمونه‌ها می‌شود. همچنین این مطالعه نشان داد که میزان خلوص سنگرف تاثیر بسزایی در شناسایی رنگدانه با استفاده از رامان داشته و امکان تفکیک نمونه‌های طبیعی و مصنوعی را به دلیل وجود ناخالصی در نمونه‌های طبیعی فراهم می‌کند. پژوهشگران ایتالیایی کاربرد سنگرف در موزاییک‌های کلیسای سنت سوزانا از دوره حکومت روم (۳۹) و یک ظرف باستانی (۴۰) را با استفاده از طیف‌سنجی رامان اثبات کرده‌اند.

هرچند شناسایی سنگرف به عنوان یکی از رنگ‌های پرکاربرد قرمز در آثار تاریخی و هنری و نیز منشأ آنها و روش‌های آماده‌سازی و ساخت آن مورد توجه بوده است، اما به مساله شناسایی و تفکیک نمونه‌های طبیعی از مصنوعی به ویژه نمونه‌های حاصل از دستورالعمل‌های کهن کمتر پرداخته شده است. بر همین اساس این پژوهش در راستای تحلیل منشأ طبیعی یا مصنوعی سنگرف بر اساس دستورالعمل‌های ایرانی ساخت آن می‌تواند راهگشای پژوهش‌های دیگر باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش، دو نوع سنگرف، شامل طبیعی و مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه طبیعی سنگ معدنی سیناباز از بازار تاریخی تبریز خریداری شد. برای تهیه سنگرف مصنوعی از جیوه و گوگرد (مرک آلمان) استفاده شد. آب لیموی ترش و آب انار که در مراحل اسیدشویی مورد نیاز است، از میوه آنها با فشار سرد به دست آمد. سریشم و صمغ عربی به عنوان پیونده از آزمایشگاه دانشکده حفاظت آثار فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز تهیه شد. این مواد نیز از صنف عطاری در بازار تاریخی تبریز تهیه شده‌اند.

۲-۲- روش‌ها

سنگرف طبیعی پس از طی مراحل سابیدن و شستشو آماده استفاده در ساخت نمونه رنگ‌ها شد. برای تهیه سنگرف مصنوعی، ابتدا براساس منابع موجود، مواد و فرایند تولید سنگرف بررسی و استخراج شد. بدین منظور به بررسی منابع و رساله‌های کهن در دسترس از قرن ششم تا قرن سیزدهم هجری پرداخته شد و رنگدانه بر اساس دستورالعمل‌های ارائه شده در آنها در آزمایشگاه سنتز شد (جدول ۱).

مواد به کار رفته برای ساخت سنگرف مصنوعی در تمام متون، تقریباً یکسان بوده و تنها اختلاف اندکی در نسبت مواد و همچنین در نحوه آماده‌سازی رنگدانه برای تهیه رنگ دیده می‌شود. به طور اختصار در همه متون از جیوه و گوگرد و در برخی متون در کنار آنها از گل و لای جوی، موی سر انسان و گل ختمی برای تهیه سنگرف نام برده








جدول ۱: دستورالعمل ساخت رنگدانه شنگرف در رساله‌های کهن ایرانی.

Table 1: The recipes of cinnabar making in Persian old texts.

	The Text	Date	Pigment Making	Paint Making	Ref.
1	Javahir Namah-i Nizami	1195	Combine mercury and sulfur and ignite it until it changes color to red.	-	(9)
2	Arayes al-javaher va nafayes al-atayeb	1300	Vermilion is created by mixing mercury and sulfur.	-	(10)
3	Savad al-Khatt	1503	Combine mud, mallow flower, human hair, and bran, then fill half of a glass after rubbing. After grinding sulfur and mercury (1:1) together, pour it into a sealed glass and create a hole in the lid. Slowly heat it for half a day until the black smoke completely dissipates. Once the white smoke appears, seal the container until it liquefies.	-	(41)
4	Midad al-Khotot	1528-29	Same to 3	To prepare the pigment, it should be brayed on a stone with sour pomegranate juice, added drop by drop, until it becomes very soft. Then it should be left in a bowl for two or three hours to collect its essence. Pour off the liquid and transfer the remaining sediment at the bottom of the bowl into a new, smooth pottery to dry. Afterward, mix it with animal glue or gum before using it.	(42)
5	Golzare Safa	1543	-	The pigment is brayed on a stone with sour pomegranate juice added drop by drop until it becomes very soft. It is then soaked in water in a bowl for one or two hours, and the sediment at the bottom of the bowl is poured into completely dry pottery to dry. It is then mixed with gum.	(43)
6	Adab al-Mashq	16 th century	Grind sulfur and mercury (1:1) together, pour it into a sealed glass with a hole in the lid, and heat it until the black smoke dissipates completely. Once the white smoke appears, seal the container until it liquefies.	-	(44)
7	Qanoon al-Sovar	16 th century	Mix three to four shekels of mercury with three shekels of sulfur and grind them together until they become ash. Then heat it in a sealed jar for half a day.	-	(45)
8	Khat va Morakkab	16 th century	-	Same to 5	(8)
9	Hilyat al-Kottab	1596	-	After grinding and washing the pigment thoroughly, it is treated with lime juice and allowed to dry. Finally, it is combined with gum Arabic before use.	(46)
10	Golestan-e Honar	17 th century	-	Grind the cinnabar, bray it in water, filter it, and then mix it with gum Arabic.	(47)
11	Resaleh dar Bayane Sakhtane Morakkabe Alvan	Safavid	It is derived from the fusion of sulfur and mercury through the process of heating.	Same to 5	(48)
12	Resale-ye Tala va Noghreh Va Hall Kardane Anha	18 th -20 th centuries	It is derived from the fusion of sulfur and mercury through the process of heating.	Same to 4	(49)
13	Morakkab Sazi va Jeld Sazi	19 th century	Similar to the Medad-al Khutoot, the proportion of mercury can be half that of sulfur.	-	(50)

جدول ۲: مشخصات نمونه‌های مورد مطالعه.

Table 2: The samples and their making methods.

Sample	Making process	The Paint Figure	L*, a*, b*
TP	We purchased natural cinnabar from the market and ground it completely in a stone mortar.		54.6±0.98 35.52±0.69 22.10±0.51
MP	The lab-made synthetic vermilion, after cooling from the furnace, was thoroughly ground in a stone mortar until it reached a flour-like consistency without any hardness felt.		29.39±0.92 24.37±0.74 18.32±0.6
T	After grinding, washing, and drying, natural cinnabar was mixed with gum and then applied as a thick layer on a glass slide using a brush.		43.11±0.4 34.19±0.55 26.21±0.97
A	Similarly, after grinding, washing, and drying, the artificial vermilion was mixed with gum and applied as a thick layer on a glass slide using a brush.		34.16±0.33 22.48±0.12 16.83±0.34
C	The powdered artificial vermilion was washed twice with lemon juice and water, then combined with animal glue and applied as a thick layer on a glass slide using a brush.		40.61±0.51 24.80±0.31 21.49±0.52
AT	The powdered artificial vermilion was washed twice with pomegranate juice and water, then mixed with animal glue and applied as a thick layer on a glass slide using a brush.		37.26±0.56 20.79±0.16 15.58±0.22
AM	After being washed twice with pomegranate juice and water, the powdered artificial vermilion was mixed with gum Arabic and applied as a thick layer on a glass slide using a brush.		38.87±0.50 23.36±0.22 20.36±0.58

شیوه پلاریزه ساده (PPL) و مقاطع (XPL) و با بزرگ‌نمایی $100\times$ ثبت شدند.

۲-۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX)

برای ارزیابی شکل بلورهای رنگدانه و نیز ترکیب عنصری آن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FEG-SEM) مدل MIRA3 ساخت کمپانی Tescan کشور چک و مجهز به طیف‌سنج تفرق انرژی پرتو X (EDX) استفاده شد. نمونه‌ها پیش از بررسی با استفاده از یک لایه ۱۵ nm طلا پوشش داده شد و با ولتاژ ۱۵ KV مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۳-۲-۴ طیف‌سنجی انعکاسی

میکروطیف‌سنج Abs-Tra-001 (ساخت شرکت تکنوران ایران) برای طیف‌سنجی انعکاسی استفاده شد. از PTFE به عنوان مرجع سفید استفاده شد و طیف‌ها با استفاده از یک عدسی شیئی $10\times$ در محدوده ۴۰۰-۸۰۰ nm، با زمان طیف‌گیری ۳s و ۵s پیمایش و زمان کل آنالیز ۱۵s ثبت شدند.

۲-۳-۲-۵ رنگ‌سنجی

رنگدانه‌ها و نمونه‌ها برای بررسی ویژگی چشمی با سیستم $L^*a^*b^*$ CIE رنگ‌سنجی شدند. بدین منظور در هر نمونه تعداد حداقل ۸ نقطه با

۲-۳-۲-۱ بخش دستگاهی

۲-۳-۲-۱-۱ طیف‌سنجی میکرورامان

برای طیف‌سنجی رامان از میکروسکوپ رامان سری Kymera 328i محصول تجهیزات آزمایشگاهی Oxford کشور انگلستان استفاده شد. طیف‌ها با استفاده از لیزر تحریک ۷۸۵nm، لنز شیئی $40\times$ ، زمان پرتو دهی ۰.۵s و ۶ جمع، ثبت شدند. در ثبت طیف‌ها از گریتنینگ 820 nm استفاده شد. به منظور بررسی طیف‌های رامان، از نرم افزار Originpro 2021 و با دو رویکرد ارزیابی موقعیت و پهنای پیک حدود 250 cm^{-1} در شنگرف و همچنین آنالیز مؤلفه اصلی (PCA) استفاده شد. در این بررسی، هر ۷ نمونه ارائه شده در جدول ۲ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. به منظور ارزیابی پیک ۲۵۰، از واپس‌نش طیف‌ها با استفاده از مدل لورنتس-گالس استفاده شد و موقعیت و پهنای پیک (FWHM) برای نمونه‌های مختلف ارزیابی شد. برای آنالیز PCA نیز از مشتق اول طیف‌ها و استفاده از ماتریس کوواریانس بهره گرفته شد و پنج مؤلفه اصلی ابتدایی ارزیابی و نمودار دوبعدی بر اساس بیشترین سهم مؤلفه‌ها از واریانس کل ترسیم شد.

۲-۳-۲-۲ میکروسکوپ‌های پلاریزان

برای بررسی خواص نوری بلورهای رنگدانه، از میکروسکوپ نوری BX51 ساخت شرکت OLYMPUS ژاپن استفاده شد. بدین منظور سوسپانسیونی از رنگدانه در آب مقطر تهیه و بصورت یک قطره بین لام و لامل جهت بررسی آماده شد. تصاویر در حالت عبوری و به دو

شکل‌گیری شش وجهی‌هایی با بازتاب‌های گوناگون از نور می‌شود. این بازتاب‌ها رنگ‌های نارنجی تا قرمز تیره را در نور پلاریزه نشان می‌دهد. ناخالصی‌های موجود در رنگدانه طبیعی به صورت ذرات بی‌رنگ قابل مشاهده است. ذرات شنگرف مصنوعی (شکل ۱: a, b) به رنگ سرخایی و قرمز تیره با لبه‌های هموار و گردتر دیده می‌شود که به نظر کوچک‌تر از ذرات طبیعی هستند (۲۰ در ۲۰ میکرومتر و کمتر از آن). اثرات تف جوش در این رنگدانه در سطح و لبه‌های آن دیده شده و همچنین سنتز آن، ذرات ریزتری را ایجاد می‌کند که در اطراف ذرات بزرگ‌تر دیده می‌شوند.

در بررسی نتایج حاصل از SEM در نمونه شنگرف طبیعی، ذرات بصورت دانه‌های درشت و با لبه‌های تیز قابل رویت هستند. در شنگرف مصنوعی این دانه‌ها بصورت ریزتر، لبه‌های گردتر دیده شده و همانند تصاویر میکروسکوپ نوری، ذرات ریز در اطراف ذرات بزرگ‌تر نمایان است. تفاوت مورفولوژی نمونه‌های طبیعی و مصنوعی در تصاویر SEM می‌تواند ناشی از حضور ساختارهای دیگر سینابار همچون متاسینابار با سیستم تتراهدرال و هایپرسینابار با سیستم هگزاگونال در ساختار شنگرف طبیعی باشد (۵۱). این ساختارها کمتر در شنگرف مصنوعی دیده می‌شوند اما تف جوش شنگرف مصنوعی موجب شکل‌گیری ذرات گرد می‌شود که به خوبی در تصاویر SEM نمایان و متمایز می‌شود.

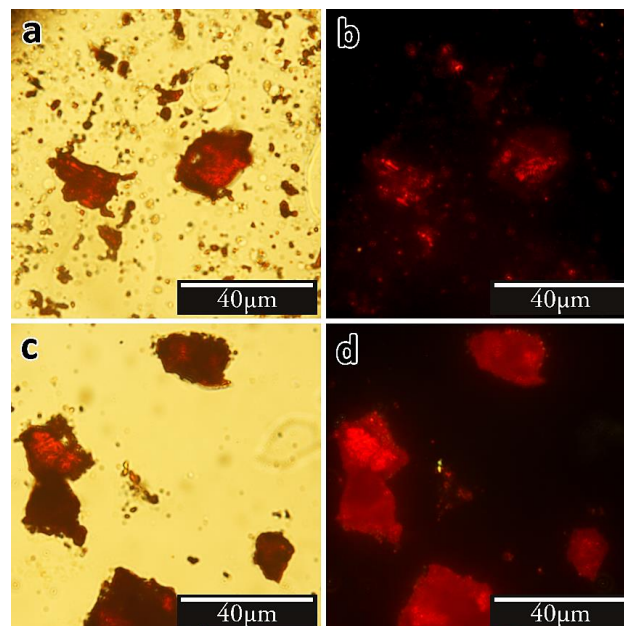
۱- ضریب شکست نور شنگرف در وبگاه انجمن بین‌المللی گوهر (۵۲) ۲،۹۰۵-۳،۲۵۶ و در وبگاه دایره‌المعارف برخط مواد هنری و حفاظت (۵۳) ۲،۸۱۹-۳،۱۴۶ گزارش شده است.

استفاده از دستگاه رنگ‌سنج قابل حمل مدل NH310 ساخت کشور چین متصل به نرم‌افزار CQCS3 مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با انحراف معیار کمتر از ۱ گزارش شدند. قبل از انجام رنگ‌سنجی دستگاه با صفحه استاندارد سفید (PTFE) کالیبره شد.

۳- نتایج و بحث

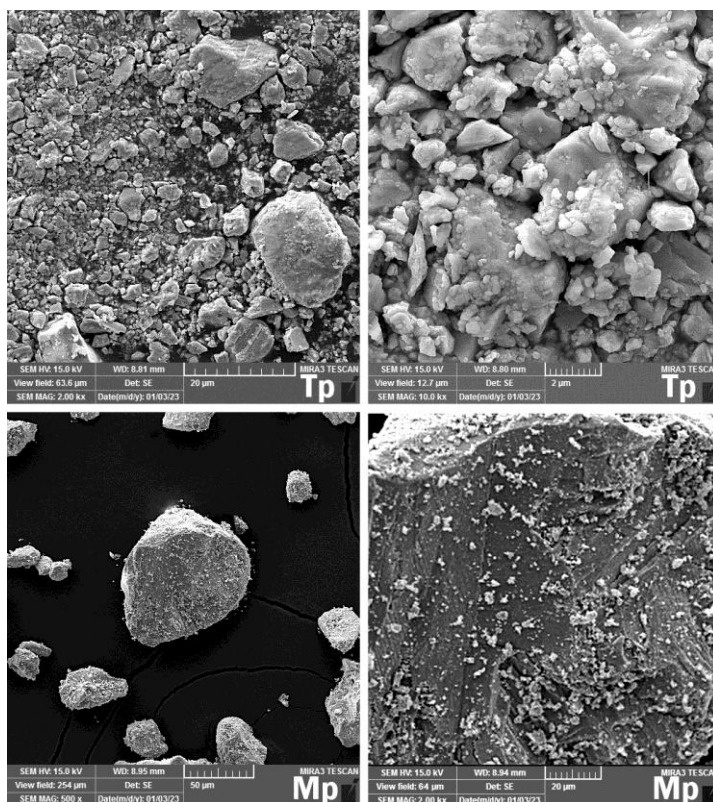
در بررسی رنگ‌سنجی نمونه‌ها (جدول ۲) بطور کلی رنگدانه طبیعی روشنایی، سرخی و زردی بیشتری از رنگدانه مصنوعی نشان می‌دهد. این تفاوت به خوبی در ترکیب این رنگدانه‌ها با بست صمغ نیز نمایان است. پس از شستشوی رنگدانه مصنوعی با آب‌لیمو و آب انار، ویژگی چشمی نمونه رنگ‌های ساخته شده با آن نسبت به نمونه رنگ ساخته شده بدون شستشو، به سمت افزایش روشنی، سرخی و زردی بهبود یافته و به نمونه رنگ طبیعی (T) نزدیک‌تر شده است. در این میان شستشو با آب لیمو نتایج بهتری را نسبت به آب انار نشان می‌دهد.

بررسی میکروسکوپی نمونه شنگرف طبیعی (شکل ۱: c, d)، ذراتی به ابعاد ۴۰ در ۲۰ میکرومتر و کوچک‌تر از آن به رنگ قرمز تا نارنجی با لبه‌های ناهموار را نشان می‌دهد که باتوجه به ضریب شکست نور^۱ در نواحی مختلف ممکن است لبه‌های آن تیره‌تر دیده شوند. به دلیل ضریب شکست متوسط، این رنگدانه برجستگی بالایی دارد و شکست‌های مخروطی شکل در انتهای ذرات دیده می‌شود. شنگرف دارای رخ منشوری است که به خوبی در نمونه مورد بررسی دیده می‌شود. این ویژگی‌ها موجب می‌شود تا بلورهای آن شفاف، نیمه‌شفاف و مات دیده شوند که ناشی از ساختار تریگونال آن بوده و موجب



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی نور پلاریزه ساده (PPL، چپ) و متقاطع (XPL، راست) نمونه شنگرف مصنوعی (a, b) و طبیعی (c, d).

Figure 1: The samples PPL (Left) and XPL (Right) microscopy images, artificial Cinnabar (a, b), natural Cinnabar (c, d).



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های شنگرف طبیعی (Tp) و مصنوعی (Mp).

Figure 2: The samples SEM images, natural Cinnabar (Tp), artificial Cinnabar (Mp).

جدول ۳: نتایج آنالیز عنصری رنگدانه شنگرف طبیعی و مصنوعی به روش

EDX

Table 3: The EDX analysis results of natural and artificial Cinnabar.

Elt	Natural Cinnabar		Artificial Cinnabar	
	W %	A %	W %	A %
C	14.08	50.33	4.64	29.07
O	3.80	10.19	1.85	8.68
Na	1.06	1.97	0.00	0.00
Al	1.09	1.72	0.00	0.00
S	16.60	22.23	13.77	32.33
Hg	63.37	13.56	79.74	29.92
	100	100	100	100

هچنین نوار ضعیفی در حدود 285 cm^{-1} مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به ارتعاشات کششی سولفید جیوه است (۵۵، ۵۶). در شکل ۳ b پلات دوبعدی پراکندگی نمونه‌های رنگ بر اساس موقعیت و پهنای پیک در میانه ارتفاع (FWHM) ترسیم شده که تفکیک نمونه‌های طبیعی و مصنوعی را به‌همراه داشته است. در شکل ۳ c مشتق اول طیف‌ها در محدوده مورد بررسی ارائه شده است. با توجه

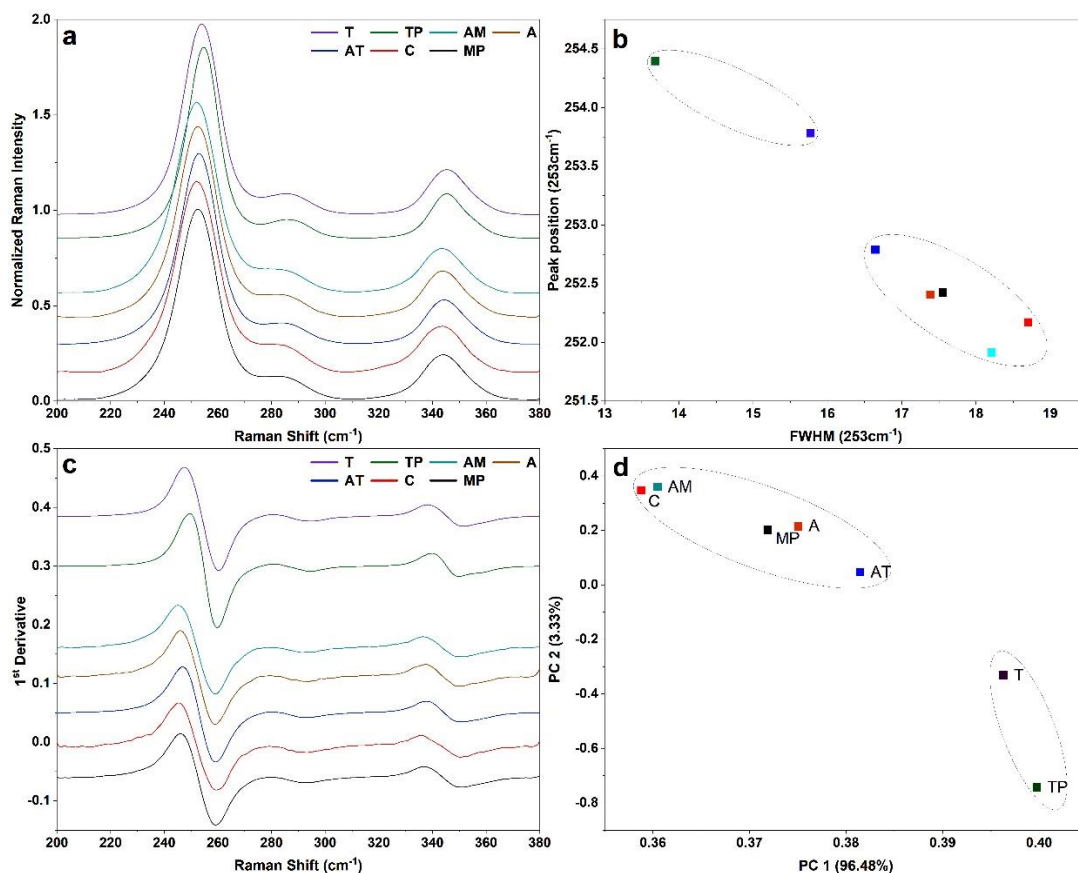
نتایج آنالیز EDX رنگدانه‌های طبیعی و مصنوعی، در جدول ۳ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود نسبت اتمی گوگرد به جیوه در رنگدانه مصنوعی، تقریباً برابر با یک است که با فرمول آن HgS ، مطابقت دارد. همچنین در حالت معمول، نسبت جرمی جیوه به گوگرد با توجه به جرم اتمی ۲۰۰ و ۳۲ در آنها، در حدود شش است که با توجه به اطلاعات بدست آمده در نمونه سنتز شده، نسبت ۸۵ به ۱۴ (wt. %)، عددی منطقی را نشان می‌دهد. با اینحال در نمونه طبیعی این نسبت در حدود ۴ می‌باشد، که احتمالاً ناشی از وجود ناخالصی‌های دیگر حاوی این عناصر است. بر این اساس، چنانچه سیولادینه و همکارانش (۵۴) نیز نشان داده اند وجود برخی ناخالصی‌های خاکی اعم از سیلیس و آلومینیم و نیز عدم تناسب نسبت درصد اتمی سولفور و جیوه با ساختار شنگرف را می‌توان معیاری دیگر در تشخیص رنگدانه‌های طبیعی از نوع مصنوعی آن دانست.

از طیف‌سنجی رامان نیز به منظور بررسی نمونه‌های طبیعی و مصنوعی استفاده شد که طیف‌های مربوطه در بازه ۲۰۰ تا 380 cm^{-1} در شکل ۳ a ارائه شده است. در بررسی اولیه، اختلاف چندانی در موقعیت و شکل مشاهده نمی‌شود. دو پیک شاخص در این نمونه‌ها در حدود 253 cm^{-1} و 345 cm^{-1} دیده می‌شوند که ناشی از ارتعاش کششی HgS بوده و شاخصه شناسایی شنگرف هستند.

اینحال آنچه مشخص است، بست و نیز شستشو با مواد اسیدی همچون آب انار و آبلیمو تاثیر چندانی بر ویژگی‌های طیفی این نمونه‌ها نداشته است. چنانچه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، طیف‌های رنگ‌های مورد بررسی، جذبی را در محدوده ۴۵۰ تا ۵۵۰ nm نشان می‌دهند. در نمونه‌های مصنوعی، بازتاب از حدود ۵۵۰ nm تشدید شده و از حدود ۶۲۰ nm به بیشترین میزان بازتاب رسیده است. با اینحال در نمونه طبیعی، این محدوده جذب در بیش از ۵۵۰ nm نانومتر نیز ادامه داشته و افزایش بازتاب از حدود ۵۶۵ nm آغاز و پس از محدوده ۶۳۵ nm نانومتر، به اوج خود می‌رسد. علاوه بر طیف‌های بازتابی، خود واپیچش فوریه طیف‌ها نیز، نتایج مورد اشاره را تأیید کرده و جذب در محدوده بیشتری را در نمونه طبیعی نشان می‌دهد که می‌تواند به‌عنوان معیاری برای تفکیک رنگدانه‌های طبیعی و مصنوعی مورد استفاده قرار گیرد.

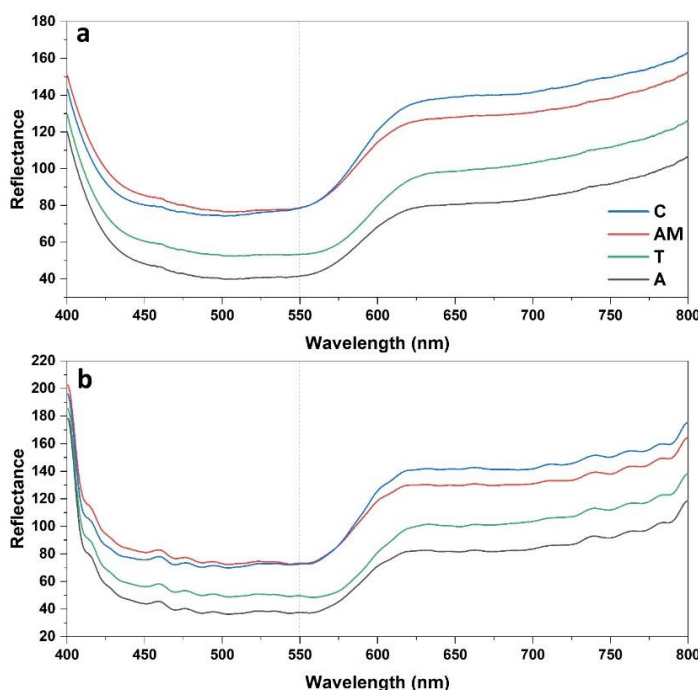
به مشتق طیف‌ها، آنالیز مولفه اصلی (PCA) بر روی آنها انجام گرفت که نتایج مربوطه در شکل ۳ d قابل مشاهده است. پلات PCA در اساس دو مولفه اصلی اول PC1 و PC2 به ترتیب با ۹۶٫۴۸ و ۳٫۳۳ درصد از واریانس کل، تفکیک مناسب رنگدانه‌های طبیعی و مصنوعی را بدون در نظر گرفتن نوع بست و فرایند فرآوری منجر شده است. بر این اساس باید ادعان داشت که این روش طیف‌سنجی، صرفاً امکان تفکیک نمونه‌های طبیعی و مصنوعی را میسر کرده و قادر به استخراج اطلاعات قابل ملاحظه‌ای درباره فرایند تولید یا نوع بست نمی‌باشد.

علاوه بر طیف‌سنجی رامان، از طیف‌سنج انعکاسی نیز برای بررسی نمونه‌های رنگ، استفاده شد. بررسی نمونه‌های ساخته شده با شن‌گرف طبیعی و شن‌گرف مصنوعی به شیوه‌های گوناگون، اختلافات جزئی را در طیف دو رنگدانه طبیعی و مصنوعی نشان می‌دهد؛ با



شکل ۳: طیف‌های رامان نمونه‌ها (a) و پلات دو بعدی براساس موقعیت و پهنای پیک 253 cm^{-1} (b)؛ مشتق اول طیف‌های نمونه‌های بررسی شده (c) و آنالیز مولفه اصلی مشتق‌ها (d).

Figure 3: Raman spectra of samples (a) and their 2D plots based on the situation and width of 253 cm^{-1} pick (b); The first derivative of samples spectra (c) and their PCA (d).



شکل ۴: طیف‌های طیف‌سنج انعکاسی از سطح رنگ‌های مورد بررسی (a) و خود واپیچش فوریه طیف‌ها (b).

Figure 4: a: The FORS spectra of samples surfaces; b: Fourier self-deconvolution of spectra.

از طریق ترسیم پلات دوبعدی پراکندگی نمونه‌های رنگ بر اساس موقعیت و FWHM امکان‌پذیر است. همچنین آنالیز PCA بر روی داده‌های رامان، تفکیک مناسب رنگدانه‌های طبیعی و مصنوعی را بدون در نظر گرفتن نوع بست و فرایند فرآوری فراهم می‌کند. بر این اساس باید اذعان داشت که این روش طیف‌سنجی، صرفاً امکان تفکیک نمونه‌های طبیعی و مصنوعی را میسر کرده و قادر به استخراج اطلاعات قابل ملاحظه‌ای درباره فرایند تولید یا نوع بست نیست. نتایج طیف‌سنجی انعکاسی نیز نتایج رامان را تایید می‌کند. بر این اساس می‌توان اذعان داشت که شنگرف طبیعی و مصنوعی با استفاده از روش‌های میکروسکوپی و طیف‌سنجی رامان و انعکاسی، قابل تفکیک بوده، اما امکان شناسایی روش فراوری رنگدانه با این روش‌ها میسر نیست.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان نامه نویسنده سوم به راهنمایی نویسندگان اول و دوم در رشته باستان‌سنجی است که در دانشگاه هنر اسلامی تبریز به انجام رسیده است. بدین وسیله از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز تقدیر می‌شود.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی شنگرف طبیعی و مصنوعی با نور پلاریزه نشان داد که ذرات نمونه طبیعی دارای ابعاد بزرگ‌تری از نمونه سنتزی بوده و اثرات تفجوش در نمونه مصنوعی آن را از نمونه طبیعی که دارای رخ منشوری و بازتاب‌های نارنجی تا قرمز تیره است تفکیک می‌کند. همچنین وجود ناخالصی در نمونه طبیعی که به صورت ذرات بی‌رنگ نمایان می‌شود امکان شناسایی آن را از نمونه مصنوعی فراهم می‌کند. همین دو مساله در تصاویر و نتایج آنالیز SEM-EDX نیز قابل مشاهده است. چنانچه ضمن تفاوت در ریخت‌شناسی نمونه‌های طبیعی و مصنوعی، وجود ناخالصی‌هایی همچون آلومینیم و سدیم در نمونه طبیعی آن را از نمونه مصنوعی تفکیک می‌کند. نسبت اتمی گوگرد به جیوه در رنگدانه مصنوعی، که تقریباً برابر با یک است که در نتایج آنالیز EDX به خوبی نمایان است. اعداد حاصل برای نسبت جرمی نیز، که شش به یک برای جیوه و گوگرد است، عددی منطقی به نظر می‌رسد که در نمونه طبیعی با توجه به وجود ناخالصی‌ها نسبت حاصل منطبق با نسبت جرمی جیوه به گوگرد نیست. بر این اساس وجود برخی ناخالصی‌ها و نیز عدم تناسب نسبت درصد اتمی سولفور و جیوه با ساختار شنگرف را می‌توان معیاری دیگر در تشخیص رنگدانه‌های طبیعی از نوع مصنوعی آن دانست. با وجود دو نوار قوی در طیف رامان نمونه‌های شنگرف در نواحی 253 cm^{-1} و 345 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی HgS، تفکیک نمونه مصنوعی و طبیعی

۵- مراجع

- Li T, Xie YF, Yang YM, Wang CS, Fang XY, Shi JL, He QJ. Pigment identification and decoration analysis of a 5th century Chinese lacquer painting screen: a micro-Raman and FTIR study. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*. 2009;40(12):1911-8. <https://doi.org/10.1002/jrs.2340>
- Patnaik P. *Handbook of inorganic chemicals*: McGraw-Hill New York; 2003.
- Terrapon V, Béarat H, editors. A study of cinnabar blackening: new approach and treatment perspective. Conference paper: The 7th International Conference on Science and Technology in Archaeology and Conservation at Petra, Jordan; 2010.
- Gliozzo E. Pigments—Mercury-based red (cinnabar-vermilion) and white (calomel) and their degradation products. *Archaeological and Anthropological Sciences*. 2021;13(11):210. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01402-4>
- Gettens RJ, Stout GL. *Painting materials: a short encyclopedia*: Courier Corporation; 2012.
- Gettens RJ, Feller RL, Chase WT. Vermilion and cinnabar. *Studies in Conservation*. 1972;17(2):45-69.
- Frost RL, Edwards HG, Duong L, Klopogge JT, Martens WN. Raman spectroscopic and SEM study of cinnabar from Herod's palace and its likely origin. *Analyst*. 2002;127(2):293-6. <https://doi.org/10.1039/B109368C>
- Aqili Rostamdari H. Khat va Morakkab (Calligraphi and Ink). In: Hirawi NM, editor. *The art of bibliography in islamic civilization*. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. 323-343.
- Juhari Nayshaburi MiAa-B. *Javahir Namah-i Nizami*. Daryadel IAaM, editor. Tehran, Iran: Public Relations of Written Heritage Research Institute; 2005.
- Kashani AIQ. Arayes al-javaher va nafayes al-atayeb. Afshar I, editor. Tehran, Iran: Almaei Publication; 2007.
- Koochakzai 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>.
- Koochakzai A, Hamzavi Y, Mousavi Ma-SS. Characterization of the mural blue paintings in ornamental motif of Ali Qapu palace in Isfahan, Iran, using spectroscopic and microscopic methods (a case study). *J Archaeol Sci: Reports*. 2022;45:103632. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103632>.
- Koochakzai A, Hamzavi Y, Shojae Far F. Identification of red, blue and golden pigments in Qajar Mural Painting anaclitic fire place in Goharion House in Tabriz. *J Color Sci Tech*. 2022;15(4):287-99. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1400.15.4.3.4> [in persian].
- Koochakzai 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>
- Koochakzai A, Nemati Babaylou A, Daneshpoor L. Identification of pigments used in decoration of paper inscription related to Ansarini house of Tabriz. *J Color Sci Tech*. 2015;9(4):297-306. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1394.9.4.3.2> [in persian].
- Mobasher Maghsoud E, Koochakzai A. An overview of traditional pigments (part II): ultramarine Blue and Emerald Green. *J Stud Color World*. 2023;12(4):369-85. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.4.5.6> [in persian].
- Mobasher Maghsoud E, Koochakzai A. An overview of traditional pigments (Part I): white lead and red lead. *J Stud Color World*. 2022;12(3):209-22. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1401.12.3.1.0> [in persian].
- Firooznia A, Ashrafi A, Bahrololoumi F. Identification of the materials and pigments used in the rooms of the Dormiani-home (from the Qajar dynasty). *J Res Archaeom*. 2020;6(1):47-66. <http://dx.doi.org/10.29252/jra.6.1.47>.
- Gholamzade Kalaei A, Samanian K. Structural analysis of materials and techniques of Plinth Ornaments of Safavid Era: A case study of Shah Abbas II Mausoleum in Qom. *J Visual Appl Arts*. 2018;10(20):117-31. <https://doi.org/10.30480/vaa.2018.617>.
- Abbasi J, Bahadori R, Bozorgmehr MA, Beheshti SI, Bahrololoumi F. Identification of materials and pigments used in mural painting of rahim abad historic garden & mansion in birjand. *J Res Archaeom*. 2017;2(2):63-76. <http://dx.doi.org/10.29252/jra.2.2.63>.
- Bagherzadeh Kasiri M, Naghbi S. Identifying the structure of pigments used in the context of manuscripts related to Safavid period. *richt-kcr*. 2019;2(1):1-12.
- Holakoeei P, Karimy A-H, Saeidi-Anaraki F, Vaccaro C, Sabatini F, Degano I, Colombini MP. Colourants on the wall paintings of a mediaeval fortress at the mount Sofeh in Isfahan, central Iran. *J Archaeol Sci: Reports*. 2020;29:102065. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102065>
- Nikoei Z, Samanian K. Identification of green and red pigments used at mural painting of zandieh in shiraz by instrumental methods. *J Color Sci Tech*. 2020;14(1):49-61. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1399.14.1.5.3> [in persian].
- Naghbi S, Bagherzadeh Kasiri M, editors. Identifying pigments used in historical manuscripts using analytical methods. 1st Iranian Applied Chemistry Seminar; 2016 22-23 August; Tabriz, Iran: Tabriz University.
- Noghani S, Modarresi P, Jafari R. Evaluation of different vermilion treatment methods presented in art treatises of the 16–17th Centuries. *Honar-Ha-Ye-Ziba: Honar-Ha-Ye-Tajassomi*. 2021;26(2):61-9. doi: <https://doi.org/10.22059/jfava.2021.303982.666491>.
- Liu J-H, He Y, Ke W, Hwang M-c, Chen KY. Cinnabar use in Anyang of bronze age China: Study with micro-raman spectroscopy and X-ray fluorescence. *J Archaeol Sci: Reports*. 2022;43:103460. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103460>.
- Schiavon N, Panganiban P, Valadas S, Bottaini C, Barrocas Dias C, Manhita A, Candeias A. A multi-analytical study of Egyptian funerary artifacts from three Portuguese museum collections. *Heritage*. 2021;4(4):2973-95. <https://doi.org/10.3390/heritage4040166>.
- Prieto G, Wright V, Burger RL, Cooke CA, Zeballos-Velasquez EL, Watanave A, et al. The source, processing and use of red pigment based on hematite and cinnabar at Gramalote, an early Initial Period (1500–1200 cal. BC) maritime community, north coast of Peru. *J Archaeol Sci: Reports*. 2016;5:45-60. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2015.10.026>.
- Argote DL, Torres G, Hernández-Padrón G, Ortega V, López-García PA, Castaño VM. Cinnabar, hematite and gypsum

- presence in mural paintings in Teotihuacan, Mexico. *J Archaeol Sci: Reports*. 2020;32:102375.
30. Mioč U, Colombari P, Sagon G, Stojanović M, Rosić A. Ochre decor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinča, Serbia. *J Raman Spectrosc*. 2004;35(10):843-6. <https://doi.org/10.1002/jrs.1221>.
 31. Domingo I, García-Borja P, Roldán C. Identification, processing and use of red pigments (hematite and cinnabar) in the Valencian Early Neolithic (Spain). *Archaeom*. 2012;54(5):868-92. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2011.00650.x>.
 32. Rodanés-Vicente JM, Cuchí-Oterino JA, Minami T, Takahashi K, Martín-Gil J, Lorenzo-Lizalde JJ, Martín-Ramos P. Use of cinnabar in funerary practices in the Central Pyrenees. Analysis of pigments on bones from the prehistoric burial of the Cueva de la Sierra cave in Campodarbe (Huesca, Spain). *J Archaeol. Sci. Rep*. 2023;48:103849. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2023.103849>
 33. Minami T, Takeuchi A, Imazu S, Okuyama M, Higashikage Y, Mizuno T, et al. Identification of source mine using sulfur, mercury, and lead isotope analyses of vermilion used in three representative tombs from Kofun period in Japan. *J Archaeol. Sci. Rep*. 2021;37:102970. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102970>
 34. 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). *J Archaeol Sci*. 2014; 41:541-55. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.09.020>.
 35. Akyüz T, Akyüz S, Güleç A. Scientific face of the artwork: investigation of the pigments and plasters of the wall paints of some ottoman mosques by FTIR and EDXRF Techniques. *Glob. J Humanit Soc Sci*. 2016;3:75-80. <http://dx.doi.org/10.18844/gjhss.v2i1.282>.
 36. Martens W, Frost R, Klopogge J, Edwards H. Where did the cinnabar from Herod's palace originate? *Acta Univ. Carol., Geol*. 2002;46(1):55-6.
 37. Dominguez-Vidal A, de la Torre-Lopez MJ, Rubio-Domene R. In situ noninvasive Raman microspectroscopic investigation of polychrome plasterworks in the Alhambra. *Analyst*. 2012;137(24):5763-9. <https://doi.org/10.1039/C2AN36027F>.
 38. Botticelli M, Maras A, Candeias A. μ -Raman as a fundamental tool in the origin of natural or synthetic cinnabar: Preliminary data. *J Raman Spectrosc*. 2020;51(9):1470-9. <https://doi.org/10.1002/jrs.5733>.
 39. Boschetti C, Corradi A, Baraldi P. Raman characterization of painted mortar in Republican Roman mosaics. *J Raman Spectrosc*. 2008;39(8): 1085-90. <https://doi.org/10.1002/jrs.1970>.
 40. Longo S, Capuani S, Granata F, Neri F, Fazio E. Clinical computed tomography and surface-enhanced Raman scattering characterisation of ancient pigments. *Acta IMEKO*. 2021;10(1):15-22.
 41. Rafiqi Hirawi M. Savad al-Khatt. In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993 p. 161-83.
 42. Hirawi MA. Midad al-Khotot. In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. p. 87-103.
 43. Seyrafi. Golzare Safa. In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. p.239-57.
 44. Rafiqi Hirawi M. Adab al-Mashq. In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993 p. 185-207.
 45. Afshar SB. Qanoon al-Sovar. In: Hirawi NM, editor. The Art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. p. 344-56.
 46. Unknown. Hilyat al-Kottab. In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. p. 499-505.
 47. Monshi Qomi QM-AISa-DH. Golestan-e Honar. Khansari AS, editor. Tehran, Iran: Manoochehri Publication; 2004.
 48. Unknown. Resaleh dar Bayane Sakhtane Morakkabe Alvan (a Chapter on Colorful Inks Making). In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. p. 507-13.
 49. Unknown. Resale-ye Tala va Noghreh Va Hall Kardane Anha (a Chapter on Gold and Silver and their Color Making). In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. p. 529-31.
 50. Hossaini A. Morakkab Sazi va Jeld Sazi (Ink Making and Bookbinding). In: Hirawi NM, editor. The art of bibliography in islamic civilization. Mashhad, Iran: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993.
 51. Eastaugh N, Walsh V, Chaplin T, Siddall R. Pigment compendium: a dictionary of historical pigments: Routledge; 2007.
 52. Society IG. Refractive indices and double refraction values 2022 [Available from: <https://www.gemsociety.org/article/table-refractive-index-double-refraction-gems/>]
 53. Cinnabar [Internet]. 2022 [cited .[۲۴/۰۶/۲۰۲۲ Available from: <https://cameo.mfa.org/wiki/Cinnabar>].
 54. Čiuladienė A, Luckutė A, Kiuberis J, Kareiva A. Investigation of the chemical composition of red pigments and binding media. *Chemija*. 2018;29(4). <http://dx.doi.org/10.6001/chemija.v29i4.3840>.
 55. Edwards HG, Wolstenholme R, Wilkinson DS, Brooke C, Pepper M. Raman spectroscopic analysis of the enigmatic Comper pigments. *Anal. Bioanal. Chem*. 2007;387:2255-62. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1113-y>
 56. Frost R, Martens W, Klopogge J. Raman spectroscopic study of cinnabar (HgS), realgar (As₄S₄), and orpiment (As₂S₃) at 298 and 77K. *Neu Jb Mineral, Mh*. 2002:469-80. <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2002/2002-0469>.

How to cite this article:

Nemati-Babaylou A, Koochakzadei AR, Malekifar L. Using Spectroscopic and Microscopic Methods in the Study of the Identification Characteristics of Paint Materials Produced Based on Traditional Persian Recipes: Cinnabar Red. *J Color Sci Tech*. 2024;18(1):25-36. <https://doi.org/10.17358/779.1402.18.1.3.5>[In Persian].