

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

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

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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 09-01-2024

Accepted: 09-04-2024

Available online: 06-05-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.5.7

Keywords:

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

ABSTRACT

This research aims to study two Qajar papier-mache penboxes to identify the pigments used in their decoration. Micro-Raman spectroscopy was employed with three laser-excitation wavelengths of 457, 532, and 785 nm 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 using 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, including 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.

*Corresponding author: * a.koochakzai@tabriziau.ac.ir





کاربرد طیف‌سنجی رامان در شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در دو قلمدان پاییه ماشه قاچاری

علیرضا کوچک‌زایی^{۱*}، پریراد معرفت‌ایزدی^۲

۱- دانشیار گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۱۵۳۸۵

۲- کارشناس مرمت آثار تاریخی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۱۵۳۸۵

چکیده

هدف از این تحقیق، مطالعه دو قلمدان پاییه ماشه قاچاری 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 ۷۸۵ nm استفاده شد. همچنین در یکی از رنگزها به دلیل پراکندگی رامان ضعیف، از میکروطیف‌سنجی 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 رنگدانه آبی)، سرنج، کربن سیاه و قرمز دانه برای تزئین 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 قاچار 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 قلمدان و سبک تزئینی ابوطالب مدرسی همدانی در دیگر اثر، تاریخ ساخت هر دو را به پس از میانه‌های قرن ۱۹ میلادی می‌رساند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۲۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۲/۱۷

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.5.7

واژه‌های کلیدی:

رنگدانه‌های تاریخی

شناسایی رنگدانه

پاییه ماشه

قلمدان

طیف‌سنجی رامان

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 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 (۷-۲). به طور کلی، رنگ‌ها جزء ضروری در مصنوعات مختلف از جمله منسوجات، نسخ خطی تذهیب شده، 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 (۹، ۸). 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 پایه ماشه‌سازی 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 رنگزایی مانند اولترامارین، نیل، سرخ، شنگرف، زرنیخ، سفیداب شیخ، سیاه کربن، قرمزانه، 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 (۱۱، ۱۰، ۷، ۲). با این گزارش جامعی در ارتباط با

شناسایی رنگدانه‌ها در قلمدان‌های پایه ماشه 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 رنگزاهای آلی دارند (۱۵-۱۳). روش‌های طیفسنجی مختلف، به‌ویژه روش‌های مبتنی بر پرتو ایکس، عملکرد مناسبی را در بررسی رنگدانه‌های معدنی نشان داده‌اند (۱۸-۱۶، ۴، ۳). 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 (۲۴-۱۹، ۷، ۲۰). در میان روش‌های مختلف، طیفسنجی رامان را می‌توان به‌عنوان یکی از موثرترین رویکردها برای شناسایی رنگزاهای معدنی و آلی در نظر گرفت (۲۵، ۱۷). 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 (۲۸-۲۶، ۱۷، ۱۰، ۷، ۲۰). این روش در بررسی رنگدانه‌های دیوارنگاره‌های تاریخی و دیگر آثار ایرانی نیز همواره به‌عنوان یکی از کلیدی‌ترین ابزارها به‌شمار رفته است (۳۲-۲۹، ۶). البته علاوه بر میکرورامان، نتایج مناسبی نیز بواسطه استفاده از طیفسنج بازتابی فیبر نوری نیز گزارش شده است (۳۶-۳۳). بر این اساس هدف این مقاله، شناسایی رنگدانه‌ها در دو نمونه قلمدان پایه ماشه مربوط به دوره قاجار است که بدین منظور از طیفسنجی میکرورامان و طیفسنج بازتابی به‌عنوان روش‌های غیرمخرب بهره می‌برد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- آثار مورد مطالعه

در این مطالعه دو نمونه قلمدان پایه 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 برای پوشش‌دهی هر دوی این آثار استفاده شده است (۱۲). در اثر شماره ۱ با ابعاد ۴۰×۲۲۰ mm و ارتفاع ۴۰ mm، نقوش تزئینی به فام‌های سبز، آبی، مشکی، نارنجی و قرمز مشاهده می‌شود که عموماً بر روی بخش مطالایی قرار گرفته‌اند. اثر شماره ۲ نیز با ابعاد ۳۸×۲۱۵ mm و ارتفاع ۳۷ mm، که دارای سطحی ابر و بادی به فام سبز است، از شیوه تزئینی ابوطالب مدرسی همدانی که از قلمدان‌سازهای بنام دوره قاجار بوده است، تبعیت می‌کند (۳۷) و در بخش‌هایی از آن رنگدانه‌های نارنجی-

استفاده شد و طیف‌ها با استفاده از لنز شیئی $10\times$ ، در محدوده $400-700\text{ nm}$ ، با زمان طیف‌گیری ۲،۵ و ۴ ثانیه اسکن و زمان کل آنالیز ۱۰ ثانیه 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 برای پردازش و دکانونولوشن از نرم‌افزار Originpro 2021 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

متداول‌ترین رنگدانه سیاه در آثار هنری ایرانی، عموماً سیاه کربن است (۳۸، ۲۴). 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 532 nm ، مناسب‌ترین طیف را ثبت کردند. با مشاهده پیک‌های شاخص در حدود 1350 و 1580 cm^{-1} که به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات نوارهای D و G هستند، می‌توان نتیجه گرفت که رنگدانه کربن سیاه برای ایجاد رنگ سیاه در هر دو اثر استفاده شده است (۳۹، ۲۴). این نوارها با بررسی‌های انجام شده بر روی مرکب‌های سیاه ایرانی نیز همخوانی دارد و گویای استفاده از کربن سیاه است (۲۴، ۷). 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 (۴۰). 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 (۳۱) و یا نقاشی‌های اوایل دوره اسلامی در نیشابور نیز گزارش شده است (۳۰). 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.

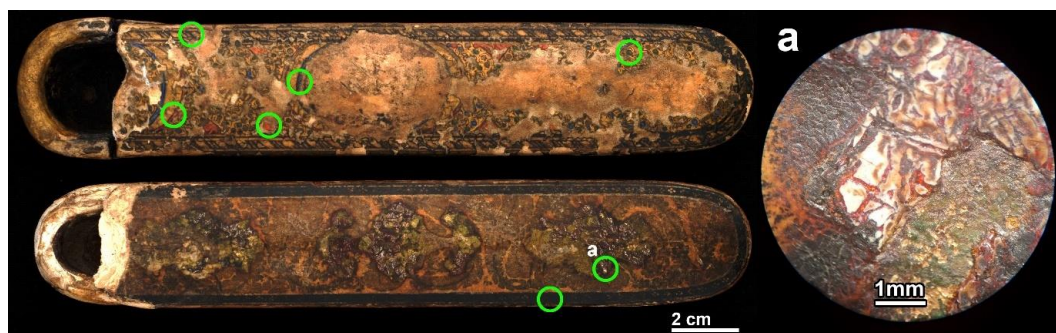
قرمز و سفید مشاهده می‌شود که سطحی برجسته را بر روی بخش مطالایی کار ایجاد کرده‌اند (شکل ۱). همان‌طور که در شکل یک قابل مشاهده است، برخلاف شیوه لایه‌چینی معمول، در این روش رنگدانه سفید به‌صورت غیریکنواخت بر روی ورقه طلائی قرار گرفته است و به واسطه قرارگیری پوشش شفاف متمایل به قرمز مابین خطوط سفید و روی سطح ورقه طلائی، تالوایی از بخش‌های سفید و درخشان طلائی-قرمز را بر سطح اثر ایجاد کرده است.

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 گریپینگ $1/1200\text{ mm}$ جهت طیف‌سنجی با لیزر تحریک 532 و 457 nm و یک گریپینگ $1/830\text{ mm}$ برای لیزر تحریک 785 nm استفاده شد. طیف‌های رامان با استفاده از یک لنز $50\times$ و صافی‌های $70-30\%$ درصد از توان لیزر ثبت شدند. البته در نمونه‌های نارنجی-قرمز، از فیلتر ۵ درصد درصد نیز برای اجتناب از تخریب رنگدانه بهره گرفته شد. تغییر فیلترهای مربوطه برای 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 cm^{-1} مربوط به یک صفحه سیلیکونی به عنوان مرجع، کالیبره شدند.

۲-۳- طیف‌سنجی انعکاسی

میکروطیف‌سنجی Abs-Tra-001 (ساخت شرکت تکنوران ایران) برای طیف‌سنجی انعکاسی استفاده شد. از صفحه تفلون به‌عنوان مرجع

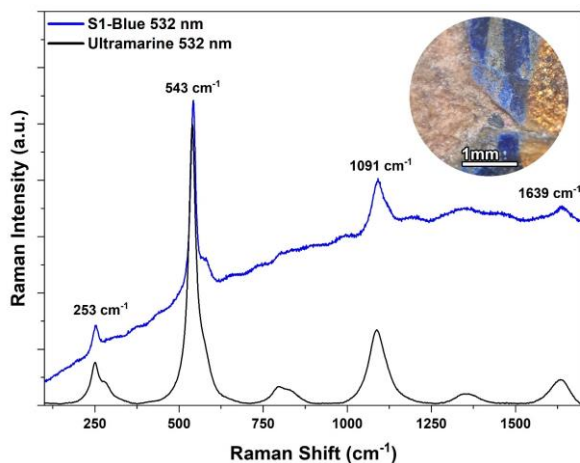


شکل ۱: قلمدان‌های مورد مطالعه (بالا: نمونه شماره ۱؛ پایین: نمونه شماره ۲)، به همراه موقعیت رنگدانه‌های مورد بررسی؛ بخش‌هایی از اثر شماره یک، وجود رنگدانه سفید بصورت برجسته را نشان می‌دهد (a).

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).

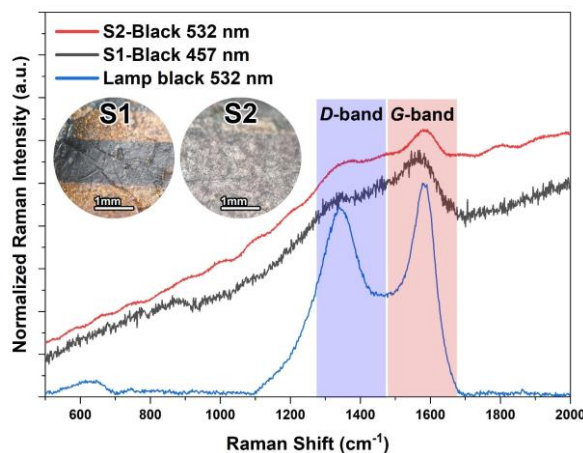
در طول موج‌های پایین همچون ۵۳۲ nm، همراه با تخریب این رنگدانه و شکل‌گیری ماسیکوت یا لیتارژ (PbO) است که در نتیجه آن پیک‌های مربوطه در حدود ۱۳۰، ۱۶۵ و ۳۶۵ cm^{-1} ایجاد شده‌است (۴۴، ۴۵).

در قلمدان شماره ۲، بخش‌های برجسته عموماً همراه با مشاهده رنگدانه سفید با خطوطی بعضاً قرمز و البته بدون الگوی خاص است. طیف رامان این رنگدانه سفید که با استفاده از لیزر تحریک ۷۸۵ nm ثبت شده‌است، 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 ۱۰۵۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود که ناشی از ارتعاشات کششی متقارن CO_3^{2-} بوده و شاخصه شناسایی سفید سرب یا همان سفیداب شیخ است (۴۶). 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 (۳۸). 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، ۳۸، ۴۷).



شکل ۳: طیف رامان ثبت شده از رنگدانه آبی در نمونه ۱ و طیف مرجع آبی اولترامارین، با استفاده از لیزر تحریک ۵۳۲ نانومتر.

Figure 3: Raman spectrum of blue pigment in sample 1 and reference spectrum of ultramarine blue, recorded using 532 nm laser excitation.

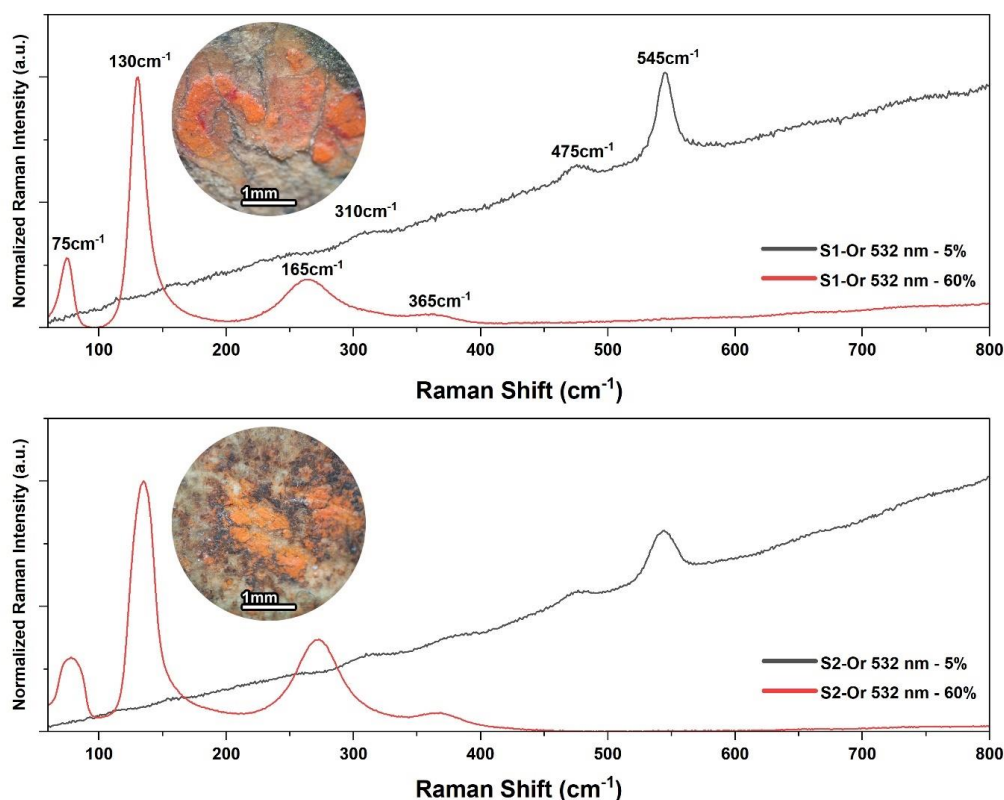


شکل ۲: طیف‌های رامان ثبت شده از رنگدانه‌های سیاه در نمونه‌های ۱ و ۲، به ترتیب با استفاده از لیزر تحریک ۴۵۷ و ۵۳۲ نانومتر به همراه طیف مرجع رنگدانه کربن سیاه.

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 فام آبی نیز مشاهده می‌شود. طیف رامان این رنگدانه با استفاده از لیزر تحریک ۵۳۲ nm که در شکل ۳ ارائه شده است، پیک شاخصی را در حدود ۵۴۳ cm^{-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 ۲۵۳ cm^{-1} و ۱۰۹۱ cm^{-1} مشاهده می‌شود که تأییدی بر شناسایی این رنگدانه به‌عنوان آبی اولترامارین است (۴۱).

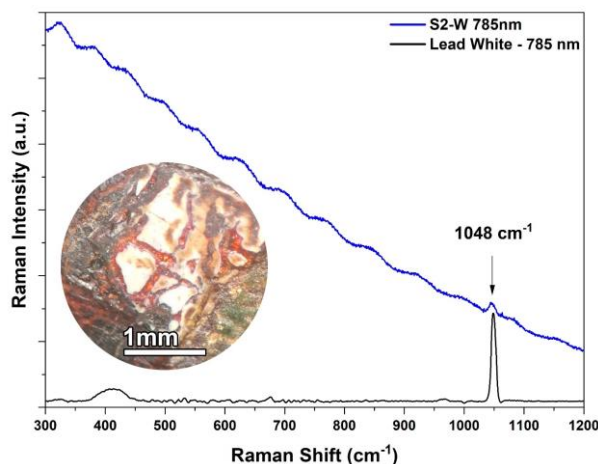
در بخش‌های مختلفی از هر دو قلمدان، رنگدانه‌هایی عموماً به فام نارنجی یا نارنجی-قرمز مشاهده می‌شود که در شکل ۴، طیف‌های رامان آنها ارائه شده‌است. با توجه به تغییر توان لیزر در بررسی این رنگدانه، دو طیف متفاوت در توان‌های مختلف قابل مشاهده بود. به عبارتی افزایش توان لیزر همراه با تغییر ساختاری رنگدانه‌ها بوده که هر دو طیف با توان‌های لیزر ۵ و ۶۰٪ در شکل ۴ ارائه شده‌است. نوار شاخص در طیف رامان این دو رنگدانه در توان ۵ درصد لیزر، در حدود ۵۴۵ cm^{-1} مشاهده می‌شود که مشخصه سرنج یا قرمز سرب است و در نتیجه کشش پیوند Pb(IV)-O رخ می‌دهد (۴۲). دیگر نوارهای مربوط به طیف قرمز سرب نیز در حدود ۳۱۰ cm^{-1} و ۴۷۵ cm^{-1} قابل مشاهده است (۴۳). افزایش توان لیزر به‌ویژه



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

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 هندرسون و گیل^۱ (۴۸)، 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 (۴۹). هندرسون و گیل (۴۸)، این دو ارتعاش را به ساختار $PbCrO_4 \cdot PbO$ نسبت دادند. علاوه بر این، نوارهای در حدود ۱۳۵ و 275 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاشات اکسید سرب است (۴۵، ۴۴) که در ساختار مورد اشاره آنها نیز وجود دارد. با این حال تخریب کرومات سرب نیز که می‌تواند تحت تأثیر حرارت ایجاد شده به واسطه لیزر ۴۵۷ nm رخ دهد نیز تشکیل PbO و در نتیجه ارتعاشات مورد اشاره را به همراه دارد. سبز کروم مورد اشاره از نیمه اول قرن ۱۹ میلادی معرفی و مورد استفاده قرار گرفته است (۴۹) و خود کرومات سرب نیز از دهه ۱۸۱۰ تولید شد (۵۰).

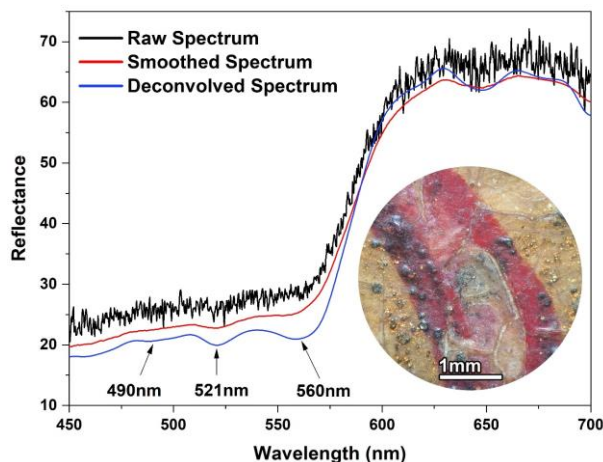


شکل ۵: طیف رامان ثبت شده با لیزر تحریک ۷۸۵nm از رنگدانه سفید به همراه طیف مرجع رنگدانه سفید سرب.

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

1- Henderson, Gil



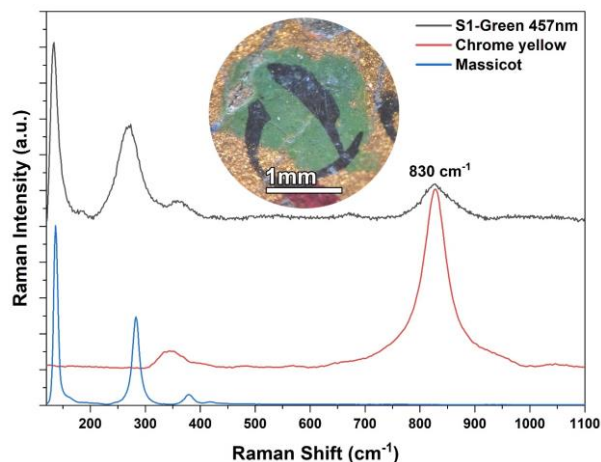
شکل ۷: طیف بازتابی در محدوده مرئی از رنگدانه قرمز در قلمدان شماره ۱ به همراه طیف دکانولت شده.

Figure 7: Reflectance spectrum in the visible range of red dye in pen-box number 1, along with a deconvolved spectrum.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله از طیف‌سنجی رامان با طول موج‌های مختلف لیزر تحریک برای شناسایی رنگدانه‌های مورد استفاده در تزئینات دو قلمدان پایبه 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، قرمز دانه، 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 میلادی/۱۳ هجری قمری می‌رساند. از سویی، دیگر قلمدان مورد بررسی نیز که دارای سبک ابوطالب مدرس همدانی است و وی نیز در همین بازه زمانی می‌زیسته است، دارای تاریخ ساختی پس از نیمه قرن ۱۳ هجری قمری 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 غیرتهاجمی، به‌ویژه روش‌های طیف‌سنجی اتمی همچون μ -XRF، فرصت شناسایی دقیق‌تر رنگدانه‌ها را فراهم خواهد کرد و



شکل ۶: طیف رنگدانه سبز اثر شماره ۱ ثبت شده با لیزر تحریک ۴۵۷ nm به‌همراه 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.

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 به‌دست نیاورد (۴۹).

در بخش‌هایی از نقوش سطح رویی اثر شماره ۱ و تمام سطح زیرین یا به‌عبارتی پشت اثر، یک رنگزای قرمز متمایز از بخش‌های نارنجی-قرمز قابل مشاهده است که طیف پراکندگی رامان مناسبی ارائه نکرد. از این‌رو برای شناسایی این رنگدانه از طیف‌سنج انعکاسی استفاده شد. طیف بازتابی این نمونه در محدوده مرئی در شکل ۷ ارائه شده است. ماهیت فیزیکی رنگدانه که به‌صورت 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 به‌طور 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 ۵۴۵-۵۴۰ nm و همچنین ۵۲۵-۵۲۰ nm و ۵۵۰-۵۶۵ نانومتر به ترتیب برای روناس و قرمز دانه گزارش می‌شوند (۳۵، ۵۱). برای تعیین موقعیت این نوارها از خود دکانولوشن فوریه استفاده شد. در طیف دکانولوت شده، دو نوار فرعی در حدود ۵۲۱ nm و ۵۶۰ nm و یک شانه در ۴۹۰ nm قابل مشاهده است که شاخصه رنگزای قرمز دانه است (۵۱). قرمز دانه یکی از پرکاربردترین رنگزاهای قرمز در آثار ایرانی است که علاوه بر تزئینات قلمدان، به‌عنوان مرکب در نگارش و یا تذهیب نسخ خطی و همچنین رنگرزی منسوجات کاربرد گسترده‌ای داشته است (۱۵، ۷، ۲۰).

پژوهش و نیز جناب آقای سرابی به واسطه در اختیار قرار دادن آثار مورد بررسی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

به‌عنوان مکمل طیف‌سنجی رامان، نتایج قابل اعتمادتری را مهیا می‌سازد که می‌تواند مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های دانشگاه هنر اسلامی تبریز در مسیر این

۵- مراجع

1. Silva CE, Silva LP, Edwards HGM, de Oliveira LFC. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal Bioanal Chem.* 2006;386(7):2183-2191. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0865-8>.
2. Koochakzai A, Alizadeh Gharetafeh 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 Sci.* 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. *Microchem J.* 2010;96(2):259-268. <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. *J Mol Struct.* 2009;924-926:404-412. <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: Int J.* 2000;29(1):119-129. [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. Koochakzai 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). *J Archaeol Sci: Rep.* 2022;45:103632. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103632>.
7. 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 Sci.* 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 J.* 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. *J 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. *J Cultural Heritage.* 2001;2(4):291-296. [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. *J Am Inst Conserv.* 1991; 30(2):125-144. <https://doi.org/10.2307/3179526>.
12. Koochakzai 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):1962-1969. <http://doi.org/10.3390/heritage4030111>.
13. Karapanagiotis I, Minopoulou E, Valianou L, Daniilia S, Chrysoulakis Y. Investigation of the colourants used in icons of the Cretan School of iconography. *Anal Chim Acta.* 2009;647(2):231-242. <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 Linternum archaeological park (Italy). *J Sep Sci.* 2012;35(21):2986-93. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200490>.
15. Koochakzai A, Oudbashi O. A courtly brocade belt belonging to Qajar period (1789–1925), Iran. *Heritage Sci.* 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. *J Mol Struct.* 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. *J Raman Spectrosc.* 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. *microchim Acta.* 2006;155(1):163-167. <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. *Conserv 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). *Microchem J.* 2016;126:113-120. <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. *J Cult 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. *Vib Spectrosc*. 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. *Microsc Microanal*. 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. *Anal Chim 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. *Spectrochim Acta Part A*. 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. *J Raman Spectrosc*. 2004;35(8-9):781-785. <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. *J Raman Spectrosc*. 2008;39(10):1482-1493. <https://doi.org/10.1002/jrs.2027>.
30. Reiche I, Röhrs S, Salomon J, Kanngießler 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):1025-1041. <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. *Archaeol Anthropol Sci*. 2018;10(1):175-195. <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. *J Archaeol Sci Rep*. 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. *Microchem J*. 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. *J Am Inst Conserv*. 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). *J Archaeol Sci*. 2014;41:541-555. <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. *Anal methods*. 2014;6(5):1488-1500. <https://doi.org/10.1039/C3AY41904E>.
37. Dupuis G, Elias M, Simonot L. Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy. *Appl Spectrosc*. 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 Sci*. 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 Sci*. 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. *Stud Conserv*. 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. *Spectrochim Acta Part A*. 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. *J Raman Spectrosc*. 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. *Anal 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. *J Raman Spectrosc*. 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 (Platnerite). *Miner*. 2020;10(5):468. <http://doi.org/10.3390/min10050468>.
47. Deneckere A, Leeflang 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. *Spectrochim Acta Part A*. 2011;83(1):194-199. <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. *Stud Conserv*. 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 19th C book bindings using vis-NIR spectroscopy. *Analytical Methods*. 2023;15(47):6603-6609. <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 Sci*. 2019;7(1):1-15. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0335-1>.

How to cite this article:

Koochakzaei A, Marefat-Izady P. Application of Micro-Raman Spectroscopy for Identifying Pigments in Qajar Papier-Mache Penboxes (Qalamdan). *J Color Sci Tech*. 2024;18(1):57-66. <https://dori.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.18.1.5.7> [In Persian].