Knowledge of Conservation and Restoration
www.journal.richt.ir
Original Article

Identifying the Structure of Pigments Used in the Context of Five Manuscripts Related to Safavid Period

Masoud B. Kasiri*[1], Sepideh Naghibi[2]

1. Associate Professor, Department of Restoration and Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran
2. MA in Archaeometry, Department of Restoration and Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran

Vol. 2, No. 1, Spring 2019
Received: 2018/09/8
Accepted: 2019/02/17
DOI:

Abstract

Studying various aspects of the manuscripts may be important in explaining the actual values of work, and the ways of protecting these values. Therefore, in this research 10 paint samples (blue and red) from the five manuscripts related to Safavid period (16th century) were analyzed to explore their nature and structure. First, the related literature regarding the frequent types of the paints in Safavid period and their preparing recipe were thoroughly reviewed. Then, after sampling of the paints, the analytical techniques including scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to identify red and blue pigments structure. Obtained results confirmed that all the used red and blue pigments in these five manuscripts were of mineral origin. Moreover, the results proved that all of the red pigments used in this manuscript were of vermilion, ocher and red lead (Lead oxide), while the blue pigments are of ultramarine type. Also, the strong peak of FTIR at 2340 cm-1 proved that the ultramarine pigment used is of natural type.

Keywords: FTIR, Lead oxide, Manuscripts, Pigments, Safavid period, SEM-EDX, Ultramarine, Vermilion

Copyright © 2019,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited

Corresponding Author: Masoud B. Kasiri, Associate Professor, Department of Restoration and Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran,
Email: m.kasiri@tabriziau.ac.ir

فصلنامهٔ تخصصی دانش حفاظت و مرمت
سال دوم، شمارهٔ یک، بهار ۱۳۹۸
مقاله پژوهشی
www.journal.richt.ir

شناسایی رنگ‌دانه‌های آبی و قرمز به‌کاررفته در پنج نسخهٔ خطی منسوب به دورهٔ صفوی

مسعود باقرزادهٔ‌کثیری*[1]، سپیده نقیبی[2]

۱. دانشیار گروه مرمت و باستان‌سنجی آثار تاریخی، دانشکدهٔ هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران
۲. کارشناس‌ارشد باستان‌سنجی، دانشکدهٔ هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

در این پژوهش، نوع و ساختار شیمیایی ۱۰ نمونه‌رنگ آبی و قرمز مربوط به پنج نسخهٔ خطی دورهٔ صفوی تعیین شده که هدف آن شناسایی رنگ‌دانه‌های معمول در تذهیب آثار مکتوب هم‌عصر است. این مسئله در بحث فن‌شناسی مطالعات حفاظت و مرمت علمی و صحیح این آثار بسیار ارزشمند خواهد بود. در مرحلهٔ اول، بررسی تاریخی و کتابخانه‌ای در زمینهٔ نوع و چگونگی تهیهٔ رنگ‌های استفاده‌شده در نسخ خطی در دورهٔ زمانی مدنظر انجام شد و در مرحلهٔ بعد، پس از نمونه‌برداری از نسخ و آماده‌سازی آنها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی‌ـطیف‌سنجی پراش انرژی اشعهٔ ایکس (SEM-EDX) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی رنگ‌دانه‌ها استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی و آنالیز رنگ‌های مطالعه‌شده، بیانگر این است که تمام نمونه‌رنگ‌های قرمز و آبی به‌کاررفته در این پنج نسخه، معدنی بوده‌اند. همچنین، نتایج نشان داد رنگ‌دانه‌های قرمز استفاده‌شده در این نسخ شنگرف (ورمیلیون)، اخرا و سرنج بوده و تمام رنگ‌دانه‌های آبی آزمایش‌شده، لاجورد مصنوعی (اولترامارین) هستند. همچنین حضور نوار جذبی ضعیف در محدودهٔ عدد موجی $2340\ cm^{-1}$ در طیف FTIR رنگ‌های آبی، نشان‌دهندهٔ استفاده از نوع طبیعی اولترامارین است.

واژه‌های کلیدی: رنگ‌دانه، FTIR، SEM-EDX، نسخه‌های خطی، دورهٔ صفوی، شنگرف، لاجورد مصنوعی، سرنج

نویسنده‌مسئول: مسعودباقرزادهٔ‌کثیری،دانشیار گروه‌مرمت‌وباستان‌سنجی آثار تاریخی،دانشکدهٔ‌هنرهای کاربردی،دانشگاه‌هنر اسلامی تبریز،تبریز،ایران
پست الکترونیک: m.kasiri@tabriziau.ac.ir

مقدمه

محققان خارجی و داخلی دربارهٔ هنرمندان و سیر هنری ایران در دوران صفوی تحقیقات زیادی انجام داده‌اند که بیشتر آنها برمبنای آثار هنرمندانی است که در موزه‌های دنیا در دسترس پژوهشگران بوده و تصاویر آن نیز منتشر شده است. موضوع بیشتر این نوشته‌ها بررسی سبکی و تطبیقی آثار با یکدیگر، هویت‌یابی هنرمندان آن دوران و تحول مکاتب هنری است. کمتر تحقیقی در این میان به آنچه می‌توان فن و تکنیک هنر آن دوران نامید، اشاره دارد. معرفی یک اثر خطی براساس ویژگی‌های ظاهری و متن آن و در صورت وجود اطلاعاتی همچون عنوان اثر و مؤلف یا کاتب و نیز تاریخ تحریر آن می‌تواند به شناخت بخشی از ارزش‌های مادی و غیرمادی نهفته در اثر کمک کند. از طرف دیگر شناسایی رنگ‌دانه‌های موجود در این آثار مکتوب نه تنها از دیدگاه باستان‌شناختی، بلکه از منظر تاریخ هنر، شناخت فرایندهای تخریب و حتی توسعهٔ روش‌های حفاظتی آثار تاریخی و رفع مشکلات تاریخ‌گذاری و انتساب به خالق اثر نیز حائز اهمیت است (قربانی و همکاران، ۱۳۹۵؛ Josa, et al., 2012). آنچه آثار مکتوب ایرانیان را زبانزد کرده است، بی‌شک کیفیت برجستهٔ آنها و سالم ماندنشان در طول تاریخ است. دستیابی به این کیفیت و حفظ آن مستلزم رعایت اصول خاصی بوده که در زمینهٔ تهیه مواد اولیه یعنی انواع کاغذها و رنگ‌ها وجود داشته است. برای عمل‌آوری رنگ‌ها مراحل پیچیده‌ای طی می‌شد؛ چراکه در غیر این صورت، کیفیت، خلوص و فام مناسب به دست نمی‌آمد (سعیدی، ۱۳۷۴). در بهترین نمونه‌های نگارگری ایرانی، خلوص رنگ‌ها و ظرافتی که در سطوح آنها مشاهده می‌شود، نشانگر دقت زیاد در عمل‌آوری رنگ‌ها است (فرهمندبروجنی، ۱۳۷۵). با توجه به کاربرد انواع رنگ در تزیین و نوشتار آثار هنری، نسخ خطی و اسناد تاریخی، چند نمونه از نسخه‌های خطی متعلق به دورهٔ صفوی که در تذهیب آنها از رنگ استفاده شده است، مطالعه شد. با توجه به اینکه مخلوط رنگ‌ها، شیوهٔ تولید و منبع تهیهٔ آنها می‌تواند روی رنگ حاصل‌شده تأثیر بگذارد، شناسایی سادهٔ رنگ‌دانه‌ها با چشم غیرمسلح، قابل‌اعتماد و استناد نیست و از طرف دیگر نیز بررسی‌های آزمایشگاهی دربارهٔ مواد استفاده‌شده در تصویرسازی نسخه‌های ایرانی هنوز در حد مطلوب عرضه نشده است؛ ازاین‌رو، باید دربارهٔ این مواد و فنون، پژوهش‌های بنیادی انجام پذیرد.

پیشینهٔ تحقیق

حاجیانی و عبدالله‌خان گرجی در یک کار تحقیقاتی با استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه[1] (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی-طیف‌سنجی پراش انرژی اشعهٔ ایکس[2] (SEM-EDX) به مطالعه در این زمینه پرداخته‌اند. طبق نتایج آزمایش‌های شیمیایی و دستگاهی، رنگ دانهٔ قرمز مورد استفاده در سه عقدنامهٔ قاجاری، شنگرف شناسایی شده و در هر سه نسخه نیز پرکننده‌های سفید نظیر سولفات باریم و سفید سرب به کار رفته است. مرکب سیاه دوده، رنگ روحی نیل و آبی پروس و رنگ سفید قلع نیز ازجمله رنگ‌دانه‌های به‌کاررفته در این قباله‌ها است (حاجیانی و عبدالله‌خان‌گرجی، ۱۳۸۷).

موسوی هم در مقاله‌ای به بررسی رنگ‌دانهٔ طلایی در نسخه‌های خطی دورهٔ قاجار پرداخته است. نتایج نشان داد رنگ‌دانهٔ طلایی در این نسخه‌ها فلزی بوده و ترکیب اصلی آن آلیاژی از عناصر مس، روی و قلع است و ازاین‌رو استفاده از آلیاژ فلزی برپایهٔ مس شبیه به برنج، به‌عنوان طلای بدل ثابت شد (موسوی و همکاران، ۱۳۹۳).

هایاکاوا و همکاران، رنگ‌دانه‌های به‌کاررفته در یک جفت از شش پانل تاشو متعلق به اوگاتا کورین[3] (گنجینهٔ ملی ژاپن) را با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس اشعهٔ ایکس (XRF) و رادیوگرافی اشعهٔ ایکس بررسی کرده‌اند. در گذشته اعتقاد بر این بود که در این صفحه نمایش تاشو از یک نوع مادهٔ رنگی (آبی آزوریت و سبز مالاکیت) استفاده شده است. اما این تحقیقات نشان داد برای هر نوع رنگ، سه نوع مادهٔ متفاوت به کار رفته است (Hayakawa, et al., 2008).

اورنا و ماتیوز نیز به شناسایی رنگ‌دانهٔ به‌کاررفته در کتاب انجیل گلاجور با میکروسکوپ نوری پلاریزان[4] (PLM) و پراش اشعهٔ ایکس[5] (XRD) پرداخته و به این نتیجه رسیدند که کتاب مدنظر از سوی دو نقاش

متفاوت کار شده است. هنرمند اول از رنگ‌دانهٔ آبی آزوریت و هنرمند دوم از آبی اولترامارین استفاده کرده است (Orna and Mathews, 1981).

سوگیهارا و همکاران، با استفاده از XRF قابل‌حمل، رنگ‌دانه‌های به‌کاررفته در نقاشی طوماری را که در موزهٔ هنر توکوگاوا در ژاپن نگهداری می‌شود، تجزیه‌وتحلیل کردند و به این نتیجه رسیدند که چهار نوع رنگ‌دانهٔ سفید در این اثر به کار برده شده که اجزای اصلی آنها سرب، کلسیم و جیوه بوده است. همچنین این نکته آشکار شد که رنگ‌دانه‌های ساخته‌شده شامل سرب که عمدتاً برای طراحی چهرهٔ انسان به‌کار رفته‌اند با رنگ‌های استفاده‌شده در دیگر قسمت‌های رنگی تفاوت دارند (Sugihara, et al., 2001).

در دیگر کار پژوهشی صورت‌گرفته در این زمینه، ساختار رنگ‌دانهٔ آبی به‌کاررفته در نقاشی‌های کتاب مصور یوسف و زلیخا بررسی و شناسایی شده است (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۴). نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی با طیف‌سنجی نشر اشعهٔ ایکس القایی پروتن[۶] (PIXE) و میکروسکوپ نیروی اتمی[۷] (AFM) نشان دادند که رنگ‌دانهٔ مطالعه‌شده لاجورد است.

در پژوهشی دیگر ۱۶ نمونه از رنگ‌های آبی، قرمز و سبز به‌کاررفته در جدول‌کشی، علامت آیه و مرکّبِ ۶ نسخهٔ خطی منسوب به دورهٔ صفوی از طریق روش‌های شیمی تر، SEM-EDX، طیف‌سنجی لیزری رامان و FTIR مجهز به سلول انعکاسی (ATR) مطالعه و بررسی شدند. براساس نتایج به‌دست‌آمده معلوم شد که لاجورد، نیل، آزوریت و سفید سرب (کربنات بازی سرب) در رنگ‌های آبی، شنگرف، سرنج و روناس (آلیزارین) در رنگ‌های قرمز و زنگار و سفید سرب در رنگ‌های سبز تزئینات و مرکب این نسخ قرآنی مورداستفاده قرار گرفته است. (بهادری و بحرالعلومی، ۱۳۹۶)

در پژوهش حاضر، به بررسی ۱۰ نمونه‌رنگ (از هر نسخه یک نمونه رنگ آبی و یک نمونه رنگ قرمز) به‌کاررفته در تذهیب ۵ نمونه نسخهٔ خطی دورهٔ صفوی، که متعلق به کتابخانهٔ مرکزی تبریز هستند، پرداخته و ساختار شیمیایی آنها با استفاده از مطالعات آزمایشگاهی شناسایی شد. بر همین اساس، سؤال اصلی این پژوهش به‌صورت شناسایی ساختار شیمیایی رنگ‌دانه‌های به‌کاررفته در این کتب مطرح و فرض شد که روش‌های شناسایی منتخب، روش‌هایی کارآمد برای پاسخ به این سؤال هستند. براساس مرور منابع فوق که به شناسایی رنگ‌دانه‌های به‌کار رفته در تزئین آثار مکتوب پرداخته‌اند، معلوم شد که بیشتر روش‌های FTIR و SEM-EDX به‌عنوان روش‌های کارآمد تجزیهٔ مواد در این حوزهٔ مطالعاتی استفاده شده‌اند.

بخش تجربی

معرفی نمونه‌های بررسی‌شده

نمونه‌های مطالعه‌شده در این پژوهش، شامل ۱۰ نمونهٔ رنگی از ۵ نسخهٔ خطی هستند که همگی متعلق به دورهٔ صفوی بوده و در گزینش آنها سعی شد تا نکات زیر مدنظر قرار گیرند:

- تمامی نمونه‌ها مربوط به قرن دهم هجری باشند.
- تمامی نمونه‌ها دو رنگ مشترک (آبی و قرمز) استفاده‌شده در تزئینات داشته باشند.
- صفحات نسخه‌های خطی، تزئینات رنگی مشابه داشته باشند.

در جدول ۱ به‌صورت اجمالی به معرفی این کتب پرداخته شده است. لازم به ذکر است که برای تذهیب صفحات این نسخه‌های خطی، بیشتر رنگ‌های آبی، قرمز و طلایی به کار رفته که با توجه به نتایج پژوهش‌های پیشین (Sugihara, et al., 2001)، رنگ‌دانهٔ طلایی استفاده‌شده در این نسخه‌ها از نوع فلزی و ترکیب آلیاژی از عناصر طلا و مس است که به همین دلیل از بررسی و شناسایی آن صرف‌نظر شد.

جدول ۱. مشخصات نسخه‌های مطالعه‌شده

ش. اموال	نام کتاب	مؤلف	محرر	ابعاد (cm)	رنگ‌های به‌کاررفته	تاریخ نگارش
۱۲۳	دیوان نوایی	نوایی جغتایی	عالم‌الدین	۱۶×۲۴	طلایی، آبی، قرمز، زرد، مشکی	۹۵۹ ه.ق
۱۳۱	سبحةالابرار	جامی	-	۱۷×۲۳	آبی، طلایی، قرمز، مشکی	۹۵۲ ه.ق

ش. اموال	نام کتاب	مؤلف	محرر	ابعاد (cm)	رنگ‌های به‌کاررفته	تاریخ نگارش
۲۷۷	دیوان جامی	جامی	-	۱۵×۲۵	آبی، قرمز، طلایی	۹۴۴ ه.ق
۵۳۴	گلستان سعدی	سعدی شیرازی	عبدالواحد شیرازی	۱۱×۱۷	آبی، طلایی، قرمز، سبز، سفید	۹۷۵ ه.ق
۵۳۵	مناظرالانشاء	خواجه جهان	محمد	۱۱×۱۸	آبی، قرمز، طلایی	۹۹۸ ه.ق

نسخهٔ اول تزیینات رنگی و طلایی و کادربندی در حاشیه است؛ در حالی که نسخهٔ دوم که به خط نستعلیق نگاشته شده، تزیینات آبی و طلایی و قرمز در قسمت سرلوح کتیبه‌ای دارد. نسخهٔ سوم نیز دارای تزیینات آبی، طلایی و قرمز در قسمت سرلوحه است؛ در نسخه‌های چهار و پنج هم در قسمت سرلوحه تزیینات آبی و قرمز و طلایی دیده می‌شود.

روش نمونه‌برداری و دستگاه‌های استفاده‌شده

نخستین گام برای بررسی‌های آزمایشگاهی، نمونه‌برداری از محل‌های مدنظر در نسخه‌های خطی بود. برای شناسایی رنگ، از هر ۵ نسخهٔ خطی، یک نمونه‌رنگ آبی و یک نمونه‌رنگ قرمز از نواحی آسیب‌دیده به میزان خیلی‌کم و با استفاده از پنس و بیستوری نمونه‌برداری شد. تمام مراحل نمونه‌برداری بدون تماس مستقیم پوست و با دستکش انجام گرفت تا حتی‌الامکان از آلوده‌شدن نمونه و تشخیص نادرست، جلوگیری به عمل آید. به‌طورکلی در انجام آزمایش‌ها تلاش شد از روش‌های غیرتخریبی و یا با حداقل تخریب استفاده شود. تمام نمونه‌های رنگ آبی در این پژوهش با حرف (B) و تمام نمونه‌های رنگ قرمز با حرف (R) مشخص شدند.

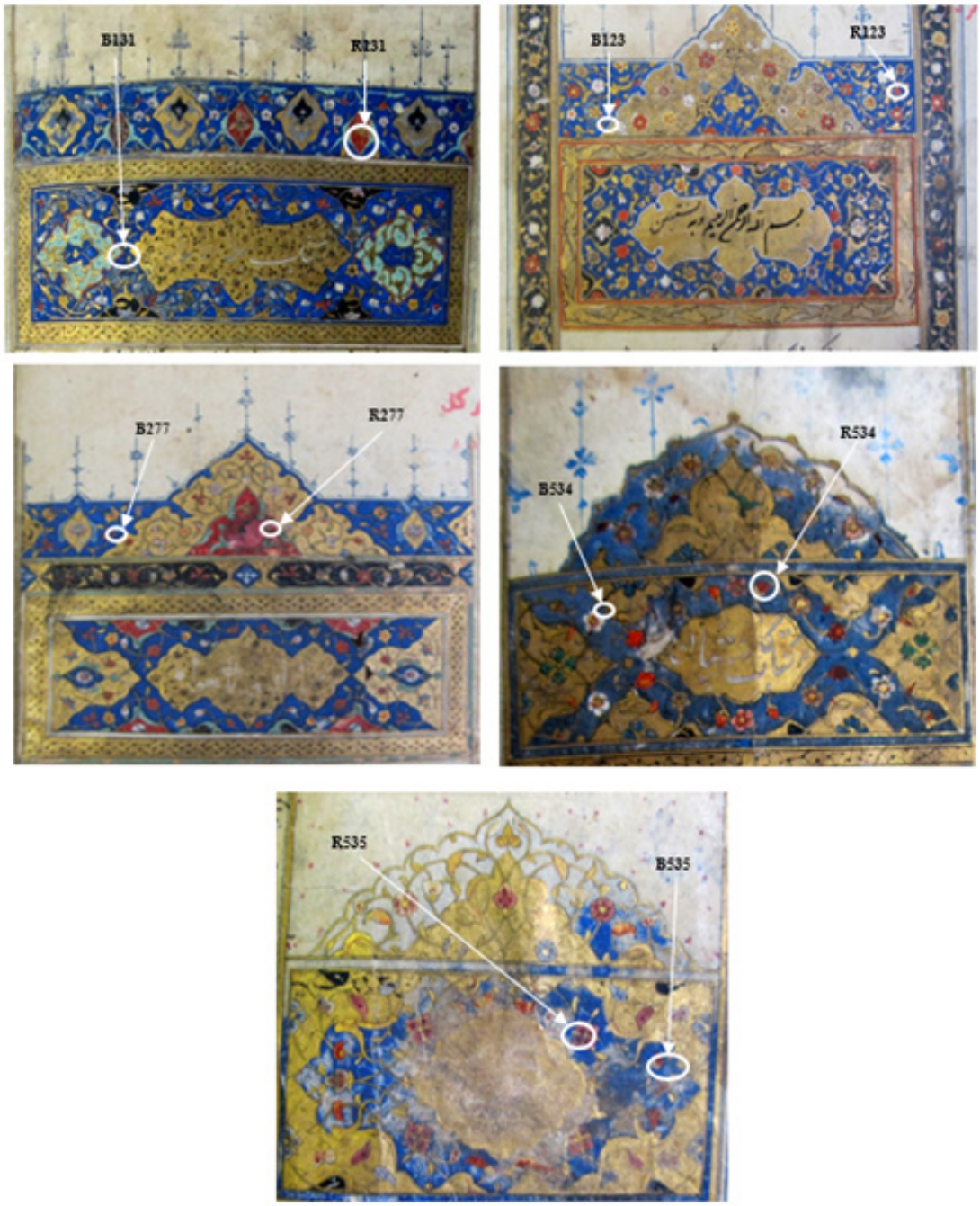
برای شناسایی رنگ‌دانه‌ها از روش آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی-طیف‌سنجی پراش انرژی اشعهٔ ایکس (SEM-EDX) و به‌منظور آنالیز ترکیب رنگ‌ها، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. جدول ۲ مشخصات دستگاه‌های مدنظر را که برای شناسایی رنگ‌دانه‌ها استفاده شدند، نشان می‌دهد.

جدول ۲. مشخصات دستگاه‌های استفاده‌شده برای شناسایی رنگ‌دانه

آنالیز	مدل دستگاه	محل انجام آنالیز
SEM–EDX	Tescan کشور چک MIRA3 FEG-SEM	دانشگاه تبریز
FT-IR	FT/IR کشور ژاپن680 JASCO 2002	دانشگاه هنر اسلامی تبریز

نتایج و بحث

رنگ‌دانه‌های معدنی انواع بسیار متنوعی دارد که برخی از آنها دارای ترکیب شیمیایی شناخته‌شده‌ای است. در ادامه، با در نظر گرفتن پیشینهٔ کاربرد رنگ‌دانه‌های مختلف در هنر ایرانی و با استناد به نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی پیشین و ویژگی‌های رنگ‌دانه‌های به‌کاررفته در این دوره، از روش‌های SEM-EDX و FTIR برای شناسایی رنگ‌های مدنظر استفاده شد. در ادامه به بحث و بررسی نتایج به‌دست‌آمده پرداخته شده است.



تصویر ۱. محل نمونه‌برداری رنگ قرمز و آبی از نسخ خطی مطالعه‌شده، ردیف ۱ راست (۱۲۳)، ردیف ۱ چپ (۱۳۱)، ردیف ۲ راست (۵۳۴)، ردیف ۲ چپ (۲۷۷)، و ردیف ۳ (۵۳۵)

مطالعه و شناسایی رنگ‌دانه‌های قرمز

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد از تمام نسخه‌های خطی مطالعه‌شده، نمونه‌های رنگ آبی و قرمز اخذ شد که تصویر ۱ محل نمونه‌برداری از هرکدام از این نسخ خطی را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آنالیز SEM-EDX که در جدول ۳ آمده است، نوع و میزان عناصر موجود در نمونه‌رنگ قرمز مشخص شد. همان‌طور که در این جدول نیز دیده می‌شود حضور بارز عنصر سرب به میزان ۴۲/۲ درصد در نمونه R123 و ۵۹ درصد در نمونه R535، گویای استفاده از رنگ‌دانه‌ای بر پایهٔ سرب است که از بین رنگ‌دانه‌های حاوی سرب، یعنی: قرمز سرب، قرمز مولیبدات، زرد کروم و زرد قلع، از سرب تتراکسید با فرمول شیمیایی Pb_3O_4 در این قسمت استفاده شده است. این رنگ‌دانه تحت‌عنوان

سرنج شناخته می‌شود و به وفور در تذهیب نسخه‌های خطی و مینیاتور به کار می‌رود.

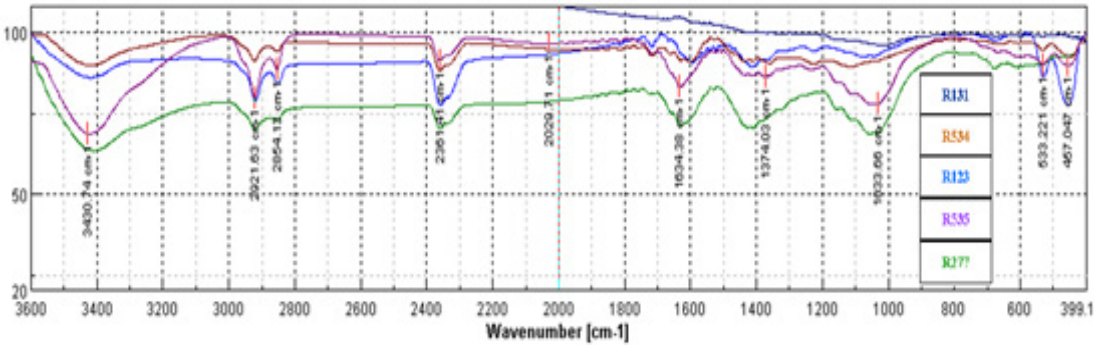
با بررسی نتایج آنالیز دستگاهی و مقادیر عناصر مختلف در نمونهٔ R131، با توجه به اینکه مقدار جیوه و گوگرد نسبت به دیگر عناصر موجود در نمونه بیشتر است و نیز با در نظر گرفتن فرمول شیمیایی شنگرف (HgS)، به احتمال زیاد این رنگ‌دانه شنگرف است (Križnar, et al., 2007). در نتایج آنالیز نمونهٔ R534 عنصر سرب نیز وجود دارد که به‌احتمال زیاد مخلوطی از سرنج و شنگرف است که این عمل ترکیب رنگ‌دانه‌ها در دوران صفوی بسیار متداول بوده است. همچنین مطالعهٔ نتایج آنالیز EDX در نمونهٔ R277 نشان‌دهندهٔ آن است که این رنگ‌دانهٔ قرمز با توجه به میزان عنصر آهن و آلومینیوم موجود در آن جزو رنگ‌دانه‌های قرمز آهن‌دار و از نوع اخرا است (Mahmoud, 2012). در قدیم برای جایگزینی ورمیلیون از مخلوط سرنج و مغره استفاده می‌کردند و رنگ‌دانهٔ قرمز دیگری که استفاده می‌شده، اکسید آهن بوده است. این رنگ‌دانه به دو شکل بی‌آب Fe_2O_3 و آب‌دار $Fe_2O_3.nH_2O$ از دوران پیش‌ازتاریخ به‌عنوان مادهٔ رنگی کاربرد داشته است (جتتنز و استات، ۱۳۷۸). حضور آلومینیوم به میزان ۲/۲۲ درصد نیز می‌تواند به‌علت استفاده از زاج ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$) در آماده‌سازی رنگ باشد.

جدول ۳. نتایج آزمون SEM-EDX رنگ‌دانه‌های قرمز (%W)

Element	R131	R277	R535	R534	R123
C	۳۹/۶۳	۴۷/۵۶	۹/۷۱	۲۹/۴۲	۳۳/۵۸
N	۱/۷۸	۰/۰۰	۱/۳۲	۱/۸۳	۲/۰۱
O	۳۲/۶۲	۴۲/۴۳	۱۶/۴۶	۱۰/۵۴	۱۵/۳۳
Na	۰/۴۲	۳/۲۱	۰/۵۹	۰/۵۱	۰/۷۶
Mg	۰/۲۵	۰/۰۵	۰/۴	۰/۳۷	۰/۳۷
Al	۰/۵۹	۲/۲۲	۰/۶۲	۰/۶۳	۰/۴۴
Si	۱/۵۳	۰/۴۴	۰/۶۲	۱/۱۵	۱/۱۶
P	۰/۳۱	۰/۰۸	۰/۵۷	۰/۴۶	۰/۳۷
S	۴/۸۲	۰/۴۶	۰/۰۰	۱۳/۸۷	۰/۰۰
Cl	۰/۴۸	۰/۶۴	۰/۰۰	۰/۶۵	۱/۳۹
K	۰/۵۴	۱/۰۰	۶/۵۱	۰/۲۹	۰/۵۵
Ca	۱/۸۶	۱/۴۱	۳/۵۱	۰/۵۲	۰/۶
Fe	۰/۴۰	۰/۵۰	۰/۳۰	۰/۳۷	۱/۲۸
Hg	۱۴/۷۶	-	-	۳۵/۳۶	-
Pb	%---W	-	۵۹/۴۰	۴/۰۲	۴۲/۱۶

برای شناسایی دقیق‌تر رنگ‌دانه‌های استفاده‌شده در این نسخ خطی و نیز تکمیل نتایج به‌دست‌آمده از مطالعات SEM-EDX، از مطالعهٔ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. نمودار ۱ مقایسهٔ طیف‌های به‌دست‌آمده برای نمونه رنگ‌های قرمز را نشان می‌دهد. در طیف نمونهٔ R131، که با توجه به نتایج بررسی‌های SEM-EDX به‌عنوان شنگرف شناخته شد، هیچ باند مشخصی مشاهده نمی‌شود. این نوع رنگ‌دانه در ناحیهٔ بین cm^{-1} ۴۰۰۰-۵۰۰ هیچ ارتعاشی تولید نمی‌کند و فرکانس ارتعاش پیوندی آن، در ناحیهٔ مادون‌قرمز دور است (Miguel, et al., 2012). در طیف نمونهٔ R534 پیک تیز در محدوده cm^{-1} ۵۳۲ نیز مربوط به رنگ‌دانهٔ قرمز سرب است (استوارت، ۱۳۹۳). این رنگ‌دانه با فرمول شیمیایی Pb_3O_4، همان سرب تتراکسید است که پیوندهای Pb-O در ساختار بلوری چهاروجهی آن، نور مادون

قرمز را در محدودهٔ اعداد موجی cm^{-1} ۵۳۰- cm^{-1} ۴۵۰، جذب می‌کنند. علاوه بر آن، باندهای مربوط به نمونهٔ R123 و R535 در محدودهٔ cm^{-1} ۵۳۰ و cm^{-1} ۴۵۵ نیز مربوط به رنگ‌دانهٔ قرمز سرب است (پاویا و همکاران، ۱۳۹۰). در طیف نمونهٔ R277 با توجه به اینکه این رنگ‌دانه در بخش قبلی و در آنالیز SEM-EDS به‌عنوان اخرا که یک رنگ‌دانهٔ طبیعی خاکی، مشتمل بر سیلیس و خاک رس است شناسایی‌شده بود، وجود باند عبوری قوی Si-O در محدوده cm^{-1} ۱۰۵۶ و نیز وجود باند ضعیف مربوط به اکسید آهن در محدودهٔ cm^{-1} ۶۸۵، شناسایی مرحلهٔ قبل را تأیید می‌کند (جتتنز و استات،۱۳۷۸، Mazzocchin et al., 2003).



نمودار ۱. مقایسهٔ طیف‌های FTIR نمونه‌رنگ‌های قرمز

مطالعه و شناسایی رنگ‌دانه‌های آبی

با بررسی نتایج آنالیز دستگاهی SEM-EDX و مقادیر عناصر مختلف در نمونه‌های رنگ آبی که در جدول ۴ آورده شده و با توجه به اینکه مقدار Fe در این نقاط بسیار کم است، احتمال اینکه آبی مذکور، آبی پروس ($Fe_4(Fe[CN]_6)_3$) باشد رد می‌شود. لاجورد با فرمول شیمیایی $(Na.Ca)_8(Al,SiO_4)_6(S,SO_4,Cl)_{1-2}$ شامل کائولن، کربنات سدیم و گوگرد است و با توجه به حضور مقادیر بالای عناصر سدیم، سیلیسیوم، گوگرد و آلومینیوم، رنگ آبی مدنظر به‌احتمال زیاد، لاجورد طبیعی و یا مصنوعی (اولترامارین) است. عناصر پتاسیم و کلسیم نیز در ساختمان پرکنندهٔ کربنات پتاسیم و یا میکا حضور دارد و حضور آهن نیز به دلیل وجود ناخالصی پیریت در ساختار لاجورد (لازوریت) است. نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است میزان عنصر گوگرد می‌تواند ته رنگ آبی را تحت‌تأثیر قرار دهد (باقرزادهٔ‌کثیری، ۱۳۹۴;Taft and Mayer, 2000). این امر می‌تواند ماهیت تیره‌تر بودن نمونهٔ B131 را در مقایسه با نمونهٔ B123 توجیه نماید (شکل ۱).

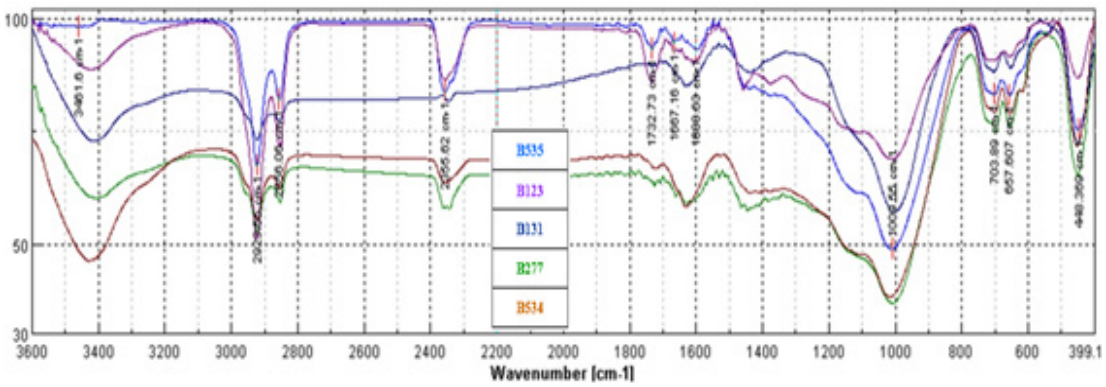
نمونه‌رنگ‌های آبی نسخ خطی مطالعه‌شده با دستگاه FTIR نیز بررسی شدند (نمودار ۲). در طیف FTIR نمونهٔ B535 باند پهنی در محدودهٔ cm^{-1} ۳۴۲۸ دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش پیوندهای هیدروژنی O-H است و پیک متوسط محدودهٔ cm^{-1} ۱۰۱۴ نیز به ارتعاشات کششی پیوند Si-O مربوط می‌شود. در حالی که دو باند ضعیف در محدودهٔ cm^{-1} ۲۹۲۳و cm^{-1} ۲۸۵۴ به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H مربوط است. حضور این نوع پیوندهای مربوط به ترکیبات حاوی کربن، می‌تواند دلیلی بر استفاده از مواد آلی چون کتیرا باشد که در کاغذسازی ایرانی استفاده داشته است. اولترامارین یک باند قوی در ناحیهٔ cm^{-1} ۹۰۰-۱۱۰۰ ایجاد می‌کند که ناشی از پیوندهای Si-O-Si و Si-O-Al است که بر این اساس و با توجه به طیف‌های FTIR این نمونه‌ها (نمودار ۲)، تمام رنگ‌دانه‌های آبی موجود به‌احتمال‌زیاد آبی لاجورد هستند (Miguel, et al., 2012; Rusu, et al., 2016; Afifi, 2011).

باید خاطرنشان کرد که طبیعی یا سنتزی‌بودن نمونه‌های لاجورد با آنالیزهای عنصری غیرقابل‌تشخیص است؛ چراکه تمام عناصر این دو نوع رنگ‌دانه مشابه یکدیگرند. از طرف دیگر، با توجه به مطالعاتی که با روش طیف‌سنجی مادون‌قرمز روی نقاشی‌های ایتالیایی مربوط به قرن ۱۶ م. صورت گرفته، معلوم شده است تمام لاجوردهای طبیعی، باند جذبی در محدودهٔ cm^{-1} ۲۳۴۰ ایجاد می‌کنند (Derrick, at al., 2000).

جدول۴. نتایج آزمون SEM-EDX رنگ‌های آبی (%W)

Element	B131	B277	B535	B123	B534
C	۴۰/۳۴	۲۸/۷۳	۲۵/۰۲	۳۱/۶۳	۱۴/۱۹
N	۶/۹۵	۲/۷۸	۴/۵۶	۲/۴۵	۱/۵۸
O	۳۴/۶۸	۴۱/۹۰	۴۰/۸۷	۴۴/۴۰	۴۰/۷۸
Na	۱/۷۰	۵/۶۷	۴/۱۹	۵/۸۹	۱۰/۵۳
Mg	۱/۳۵	۰/۲۱	۰/۳۷	۰/۱۴	۰/۳۶
Al	۳/۰۵	۶/۱۵	۵/۹۹	۵/۳۹	۱۱/۱۴
Si	۴/۹۱	۹/۱۹	۱۱/۱۳	۵/۴۶	۱۱/۴۳
P	۰/۲۲	۰/۱۵	۰/۲۵	۰/۰۷	۰/۱۸
S	۱/۷۲	۲/۱۴	۱/۷۰	۲/۲۱	۳/۸۴
Cl	۰/۳۸	۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۳۵	۱/۵۲
K	۱/۳۵	۰/۶۸	۲/۸۹	۰/۵۴	۰/۹۵
Ca	۲/۸۱	۱/۹۳	۲/۱۰	۱/۲۰	۳/۰۳
Fe	۰/۵۴	۰/۲۱	۰/۶۸	۰/۲۶	۰/۴۷

اورنا و همکاران نیز طبق مطالعاتی که روی رنگ‌دانه‌های نسخ خطی ایتالیایی قرن ۱۴ م. انجام داده‌اند، به این نتیجه رسیدند که نوار جذبی منحصربه‌فرد تمام رنگ‌دانه‌های لاجورد طبیعی در محدودهٔ $۲۳۴۰\ cm^{-1}$ بوده است (Orna, et al., 1989). آنالیزهای بعدی انجام‌شده در مؤسسهٔ گِتی[۸] نیز باند جذبی فوق را در نمونه‌های دیگری از سده‌های پانزدهم و شانزدهم شناسایی کرد؛ به‌طوری‌که آزمایش‌های سی نمونه از رنگ‌دانهٔ اولترامارین نشان داد باند جذبی در این محدوده، فقط روی نمونه‌های اولترامارین طبیعی مشاهده می‌شود که به احتمال زیاد حضور یون سولفور S^{+6}، باعث ایجاد این باند جذبی شده است (Derrick, at al., 2000; Orna, et al., 1989; Favaro, et al., 2012). همان‌طور که در طیف‌های FTIR رنگ آبی موجود در نمودار ۲ دیده می‌شود، این باند جذبی در رنگ‌های آبی نسخ خطی مطالعه‌شده نیز دیده می‌شود که می‌تواند نشان دهد رنگ‌دانهٔ اولترامارین به‌کاررفته در این نسخ از نوع طبیعی است.



نمودار ۲. مقایسهٔ طیف‌های FTIR نمونهٔ رنگ‌دانه‌های آبی

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از تحلیل بررسی و آنالیز رنگ‌های قرمز و آبی نمونه‌های مطالعه‌شده با روش SEM-EDX، و همچنین نتایج حاصل از بررسی‌های FTIR، نشان می‌دهد تمام نمونه‌رنگ‌های قرمز و آبی این پنج نسخهٔ خطی، معدنی بوده است. طبق نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز SEM-EDX، بیشترین عنصری که در نمونه‌های R123 و R535 مشاهده می‌شود سرب و کم‌ترین میزان مربوط به عنصر گوگرد است که نشان از حضور رنگ‌دانهٔ سرنج است، در نمونه‌های R131 و R534 بیشترین عناصر، گوگرد و جیوه و کم‌ترین مقدار به منیزیم و آهن مربوط است که نشان از به کار رفتن رنگ‌دانهٔ شنگرف در این نقاط است. نتایج SEM-EDX رنگ‌دانه‌های آبی نیز درصد بالایی از سدیم، آلومینیوم و سیلیسیوم را در مقابل درصد پایینی از فسفر نشان می‌دهد. این نتایج مشخص می‌کند تمام رنگ‌دانه‌های آبی نسخ، اولترامارین (لاجورد مصنوعی) هستند. نتایج به‌دست‌آمده از مطالعات SEM-EDX با استفاده از مطالعات طیف‌سنجی از طریق دستگاه FTIR نیز تأیید شد. همچنین حضور باند جذبی ضعیف در محدودهٔ عدد موجی ۲۳۴۰ cm^{-1} در تمام طیف‌های FTIR رنگ‌دانه‌های آبی، نشان‌دهندهٔ طبیعی‌بودن رنگ‌دانهٔ اولترامارین به‌کاررفته در تذهیب این آثار است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از مسئولان محترم دانشگاه هنر اسلامی تبریز و کتابخانهٔ مرکزی تبریز به خاطر همکاری‌های صورت‌گرفته در به سرانجام رسیدن این پژوهش، قدردانی می‌کنند. گفتنی است که این مقاله برگرفته از پایان‌نامهٔ کارشناسی‌ارشد باستان‌سنجی سرکار خانم سپیده نقیبی است که در دانشگاه هنر اسلامی تبریز انجام گرفته است.

تضاد منافع

سهم تمام نویسندگان در این مطالعه یکسان است و هیچ‌گونه تضاد منافعی وجود ندارد.

پی‌نوشت‌ها

1. Fourier-transform infrared spectroscopy
2. Scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy
3. Ogata Korin
4. Polarized light microscopy
5. X-ray diffraction
6. Proton induced x-ray emission spectroscopy
7. Atomic force microscopy
8. Getty

فهرست منابع

استوارت، باربارا اچ. (۱۳۹۳). روش‌های تجزیه مواد در مرمت و حفاظت آثار تاریخی. ترجمهٔ مسعود باقرزادهٔ‌کثیری. تبریز: دانشگاه هنر اسلامی تبریز.

باقرزادهٔ‌کثیری، مسعود. (۱۳۹۴). شناسایی رنگ‌دانهٔ لاجورد در نگاره‌های ایرانی با استفاده از روش‌های نشر پرتو ایکس القایی پروتون (PIXE) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM). *علوم و فناوری رنگ*، دورهٔ ۹، ش ۳، پاییز، ص ۲۵۸-۲۵۱.

بهادری، رؤیا؛ بحرالعلومی، فرانک. (۱۳۹۶). شناسایی رنگینه‌ها و رنگ‌دانه‌های به‌کاررفته در تزیینات و مرکب نسخ خطی قرآنی دورهٔ صفوی. *گنجینهٔ اسناد*، س ۲۷، شمارهٔ ۱(۱۰۵)، بهار، ص ۱۲۵-۱۰۴.

پاویا، دونالد؛ لمپمن، گری و کریز، جورج. (۱۳۹۰). نگرشی بر طیف‌سنجی. ترجمهٔ برهمن موثق. چ دهم. تهران: انتشارات علمی و فنی.

جتتنز، رادرفورد ج و استات، جورج ال. (۱۳۷۸). فرهنگ فشردهٔ رنگ‌دانه‌های هنری. ترجمهٔ حمید فرهمندبروجنی و رضا بخشنده‌فر. اصفهان: حمید فرهمندبروجنی.

حاجیانی، شیوا؛ عبدالله‌خان‌گرجی، مهناز. (۱۳۸۷). شناسایی رنگ‌های مورداستفاده در سه نسخهٔ عقدنامهٔ عصر قاجار. *دوفصلنامهٔ مرمت و پژوهش*، س ۲، ش ۴، بهار و تابستان، ص ۱۳۰-۱۱۹.

سعیدی، سیتا. (۱۳۷۴). بررسی فن‌شناسی و آسیب‌شناسی رنگ در نقاشی ایرانی دورهٔ صفوی و ارائهٔ یک روش حفاظتی در مورد رنگ نقاشی روی کاغذ (کاربرد پراکسیدهیدروژن روی رنگ سفید آب شیخ). پایان‌نامهٔ کارشناسی‌ارشد مرمت اشیای تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان.

فرهمندبروجنی، حمید. (۱۳۷۵). نقاشی مینیاتور در هند. *هنرنامه*، ش ۴.

قربانی، مهدی؛ سامانیان، کورس؛ افشارپور، مریم و ثابت‌جازاری، علی‌اصغر. (۱۳۹۵). معرفی و مقایسهٔ روش‌های استحکام‌بخشی اسناد کاغذی و پیشنهاد کاربرد نانوالیاف سلولزی به‌منظور حفاظت از این آثار. *گنجینهٔ اسناد*، س ۲۶، ش۴(۱۰۴)، زمستان، ص ۱۳۱-۱۱۰.

احمدی، حسین؛ عابداصفهانی، عباس؛ مرتضوی، محمد و موسوی، سیدمحمدجواد. (۱۳۹۳). شناخت تزیینات طلایی بدل در نسخ خطی تاریخی؛ بررسی روند تخریب رنگ‌دانه‌های طلایی و کاغذ تکیه‌گاه. *دوفصلنامهٔ مرمت و معماری ایران*، س ۴، ش ۷، بهار و تابستان، ص ۸۸-۷۷.

Afifi, H. A. (2011). Analytical investigation of pigments, ground layer and media of cartonnage fragments from Greek roman period.*Mediterranean Archaeology & Archaeometry*, 11(2), 91 - 98.

Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (2000). Infrared spectroscopy in conservation science. *Getty Publications*.

Favaro, M., Guastoni, A., Marini, F., Bianchin, S., & Gambirasi, A. (2012). Characterization of lapis lazuli and corresponding purified pigments for a provenance study of ultramarine pigments used in works of art. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 402(6), 2195- 2208.

Hayakaw, Y., Shirono, S., Miura, S., & Matsushima, T. (2008). Analysis of pigments used in a Japanese paining. *International Centre for Diffraction Data*.

Josa, V. G., Bertolino, S. R., Laguens, A., Riveros, J. A., & Castellano, G. (2010). X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina. *Microchemical ournal*, 96(2), 259268-.

Križnar, A., Muñoz, M. V., Paz, F., Respaldiza, M. A., & Vega, M. (2008). Non-destructive XRF analysis of pigments in a 15th century panel painting. *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel*, May, 2008.

Mahmoud, H. H. M. (2012). A multi-analytical approach for characterizing pigments from the tomb of djehutyemhab (TT194), Elqurna necropolis, Upper Egypt. *Archeometriai Műhely*. Giza, Egypt.

Mazzocchin, G. A., Agnoli, F., & Colpo, I. (2003). Investigation of roman age pigments found on pottery fragments. *Analytica Chimica Acta*, 478(1), 147 - 161.

Miguel, C., Lopes, J. A., Clarke, M., & Melo, M. J. (2012). Combining infrared pectroscopy with chemometric analysis for the characterization of proteinaceous binders in medieval paints. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 119, 32 - 38.

Orna, M. V., Lang, P. L., Katon, J. E., Mathews, T. F., & Nelson, R. S. (1989). Applications of infrared microspectroscopy to art historical questions about medieval manuscripts. *In Archaeological chemistry IV* (pp. 265288-).

Orna, M. V., & Mathews, T. F. (1981). Pigment analysis of the Glajor Gospel book of VCLA. *Studies in Conservation*, 26(2), 57 - 72.

Rusu, R. D., Simionescu, B., Oancea, A. V., Geba, M., Stratulat, L., Salajan, D., ... & Cotofana, C. (2016). Analysis and structural characterization of pigments and materials used in Nicolae Grigorescu heritage paintings. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 168, 218 - 229.

Sugihara, K., Tamura, K., Satoh, M., Hayakava, Y. , Hirao, Y. , Miura, S., Yotsutsuji, H., & Tokugawa, Y. (2001). Analysis of pigments used in scroll paintings of a national treasure “Tale of Genji” using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*, 44, pp 432.

Taft, W. S., Mayer, J. W. (2000). The Science of Paintings. Springer-Verlag, Inc., New York.