Identification of Copper-Arsenic Green Pigments in Some Paintings and Manuscript Decorations of the Qajar Period

Roya Bahadori

PhD in of Chemistry, Research Institute for the Conservation and Restoration of Historical-Cultural Objects, Cultural Heritage and Tourism Research Institute, Iran

Abstract

Synthetic green copper-arsenic pigments include two pigments: shale green ($CuHAsO_3$) and emerald green ($3Cu(AsO_2)_2.Cu(CH3CO)_2$) ,which were common in Europe in the ۱۸th and ۱۹th centuries. During the Qajar period, these two pigments were introduced to Iran due to trade with the West, and due to their cheapness and transparency, they quickly replaced other green pigments such as verdigris and malachite. The purpose of this study is to investigate the presence of these pigments in Qajar period paintings and to choose the best method to identify these two pigments. For this purpose, green was sampled from a painting on glass, a painting on wood, a mural, and a manuscript, all of which belonged to the Qajar period. To identify the pigments, instrumental methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) equipped with an ATR reflection cell, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy equipped with an X-ray dispersive X-ray (SEM/EDX) were used. The results proved the presence of emerald green in the painting behind the glass of the Rashvand Khaneh in Qazvin, the wall painting of the Karimkhani Citadel in Shiraz and the decorations used in a Quranic manuscript and Shaileh green in the painting on the wood of the Saqanfar in Babylon. The results also showed that the best and fastest method for analyzing these two compounds is FTIR, which can identify these two pigments with a minimum sample and distinguish them from each other due to their structural differences

Keywords: Pigment, Shaileh green, Emerald green, Qajar, FTIR

Knowledge and Conservation Restoration

Special Issue. Vol .1
No.2
March, 2018
Pages 1-12

https://journal.richt.ir/kcr

Corresponding Author

Roya Bahadori

Master of Art in Conservation of Historical Objects, Iran

Email
r.bahadori@richt.ir

Copyright © 2017,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.

شناسایی رنگدانه‌های سبز مس - آرسنیک در برخی از نقاشی‌ها و تزیینات نسخ خطی دوره قاجار

رویا بهادری

استادیار شیمی، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی–فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، ایران

چکیده

رنگدانه‌های مصنوعی سبز مس - آرسنیک شامل دو رنگدانه سبز شئله ($CuHAsO_3$) و سبز زمردی ($3Cu(AsO_2)_2.Cu(CH3CO)_2$)است که در قرون هجدهم و نوزدهم میلادی در اروپا متداول بوده‌اند. در دوره قاجار به دلیل مراودات با غرب این دو رنگدانه وارد ایران شدند و به دلیل ارزان بودن و شفافیت خیلی سریع جانشین سایر رنگدانه‌های سبز مثل وردیگریس و مالاکیت شدند. هدف از انجام این پژوهش تحقیق در خصوص وجود این رنگدانه‌ها در نقاشی‌های دوره قاجار و انتخاب بهترین روش جهت شناسایی این دو رنگدانه است. برای این کار از رنگ سبز یک نقاشی روی شیشه، یک نقاشی روی چوب، یک نقاشی دیواری و یک نسخه خطی که همگی متعلق به دوره قاجار بود نمونه‌برداری شد.

برای شناسایی رنگدانه‌ها از روش‌های دستگاهی مثل طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مجهز به سل انعکاسی ATR، پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به پاشندگی پرتو ایکس (SEM/EDX) استفاده شد.

نتایج وجود سبز زمردی را در نقاشی پشت شیشه‌خانه رشوند قزوین، نقاشی دیواری ارگ کریم‌خانی شیراز و تزیینات به‌کاررفته در یک نسخه خطی قرآنی و سبز شئله را در نقاشی روی چوب سقانفار بابل ثابت کرد. نتایج همچنین نشان داد که بهترین و سریع‌ترین روش آنالیز این دو ترکیب FTIR است که می‌تواند با حداقل نمونه این دو رنگدانه را شناسایی و به علت تفاوت ساختمانی، آن‌ها را از یکدیگر تشخیص دهد.

واژگان کلیدی: رنگدانه، سبز شئله، سبز زمردی، قاجار، FTIR

فصلنامه دانش حفاظت و مرمت

ویژه‌نامه: سال اول، شماره ۲
پاییز.۱۳۹۶
صفحات ۱-۱۱
https://journal.richt.ir/kcr

نویسنده مسئول
رویا بهادری
استادیار شیمی، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی–فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، ایران

رایانامه
r.bahadori@richt.ir

مقاله منتخب دهمین همایش دو سالانه حفاظت و مرمت اشیا فرهنگی و تاریخی و تزئینات وابسته به معماری
دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیر تجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

مقدمه

رنگ‌سازی قدیم ایران همچون بسیاری از فنون سنتی ما با ورود مواد نوین و وارداتی دچار دگرگونی شد. نقاشان ایرانی در هر دوره تاریخی از طیف خاصی از رنگدانه‌ها استفاده می‌کردند که بیشتر آن‌ها از طبیعت استخراج می‌شد و سپس در مراحل پیچیده و وقت‌گیری، رنگ را آماده‌سازی و در نقاشی‌ها به کار می‌بردند. اما با ورود به دوره قاجار و افزایش مراودات با اروپا بسیاری از رنگدانه‌هایی که در اروپا به تولید انبوه رسیده بود مثل آبی پروس، سبز زمردی، لاجورد مصنوعی، اخرای قرمز مصنوعی (قرمز مارس)، باریت و غیره وارد ایران شد که به نام رنگ‌های فرنگی نامیده می‌شدند. رنگدانه‌هایی مثل لاجورد و اخرا که پیش‌تر از منابع طبیعی تهیه می‌شد با روش‌های شیمیایی تولید و سایر رنگدانه‌ها برای اولین‌بار تولید شدند (کریمی، ۱۳۹۶). آرسنیک مس اسیدی ($CuHAsO_3$) که به آن سبز شئله می‌گویند اولین رنگدانه سبز مصنوعی از ترکیب مس و آرسنیک بود. این ماده را شیمیدان برجسته سوئدی کارل ویلهلم شیل (Carl Wilhelm scheel) در سال ۱۷۷۵.م تولید کرد و یک گروه از ترکیبات مس - آرسنیک است که بر اساس روش تولید، ترکیب آن‌ها متغیر است و رنگ آن از سبز کم‌رنگ تا سبز پررنگ تغییر می‌کند (Merck Index, 1983).

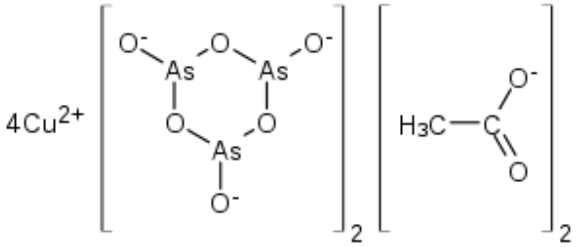
سبز شئله در نقاشی‌های دهه ۱۸۶۰-۱۸۰۰ در اروپا گزارش شده ولی تعداد آن محدود است. با ورود سبز زمردی به دلیل شفافیت آن کاربرد سبز شئله بسیار اندک شد. سبز زمردی اولین‌بار در سال ۱۸۱۴ در آلمان تهیه و خیلی سریع به علت سهولت کاربرد و شفافیت رنگ جانشین سبز شئله شد. استفاده از سبز زمردی در نقاشی‌های دهه ۱۸۳۰-۱۹۰۰ به مقدار زیاد در اروپا و آمریکا گزارش شده است (شکل ۱) (Mayer, 1969). سبز زمردی، یا مس استو آرسنیک دارای فرمول شیمیایی $3Cu(AsO_2)_2.Cu(CH3CO)_2$ است که سبز پاریسی هم نامیده می‌شود. این رنگدانه بسیار سمی در حدود ۱۸۰۰ .م کشف شد و در سال ۱۸۱۴ در شونیفورت آلمان به تولید انبوه رسید. تولید این ماده به دلیل تلاشی بود که برای بهتر کردن رنگدانه سبز شئله انجام شد. این رنگدانه ثبات نوری خوب و درخشش بالایی دارد و رنگ آن بین آبی - سبز تا سبز است، اما در اثر اسیدهای معدنی و بازهای گرم تجزیه می‌شود و در حضور سولفور تیره می‌شود. در قرن نوزدهم از این ماده در رنگ‌های روغنی، آبرنگ، مدادهای شمعی، پاستل و مدادرنگی استفاده شد (Reed, 1983). در اوایل قرن بیستم به‌عنوان رنگ‌دهنده در کاغذهای دیواری، پارچه، اسباب‌بازی و کف‌پوش به‌کاررفته است، اما کاربرد آن به علت سمیت بالا خیلی طولانی نبود (Harley, 1982). از دهه ۱۸۳۰ به اثرات سمی آن پی بردند و در خصوص استفاده از آن هشدارهای لازم داده شد؛ ولی کار با آن ادامه یافت و صدسال بعد یعنی در ۱۹۳۰ مرگ چندین کارگر در اثر کار با این ماده گزارش شد. از سبز زمردی به‌عنوان رنگدانه از ابتدای تولید آن در اوایل دهه ۱۸۰۰ تا دهه ۱۹۶۰ در اروپا و آمریکا استفاده شده است، اما کاربرد آن به‌عنوان حشره‌کش، قارچ‌کش و سم موش تا اوایل دهه ۱۹۸۰ ادامه پیدا کرد.

شکل ۱. کاربرد سبز زمردی در پارچه و نقاشی‌های قرن نوزدهم در اروپا

خواص شیمیایی

هر دو رنگدانه سبز شئله و سبز زمردی از نظر شیمیایی پایدار نیستند (شکل ۲). در اثر H_2S موجود در هوا و رنگدانه‌های سولفیدی به دلیل تشکیل اکسید مس، تیره می‌شوند. در اثر اسیدها و بازهای گرم تجزیه می‌شوند و حرارت به‌سرعت آن‌ها را تیره می‌کند. باوجود این در بست روغنی یا در جلا نسبتاً پایدار هستند و نسبت به نور از ثبات بالایی برخوردارند (Brill, 1980).

سبز زمردی در اسیدهای معدنی و بازها (سدیم، پتاسیم و آمونیوم هیدروکسید) محلول است. اگر آمونیاک (NH_3) به محلول اسیدی اضافه شود ابتدا رسوب آبی کم‌رنگ هیدروکسید مس ($Cu(OH)_2$) تشکیل می‌شود سپس در زیادی آمونیاک به علت تشکیل کمپلکس آبی پررنگ می‌شود. اگر سبز زمردی در زمان کوتاه با آب در تماس باشد نامحلول است، اما در اثر تماس طولانی مثلاً چندین روز با آب هیدرولیز اتفاق می‌افتد و آرسنیک آزاد و رنگدانه حل می‌شود (Bomford, 1990).



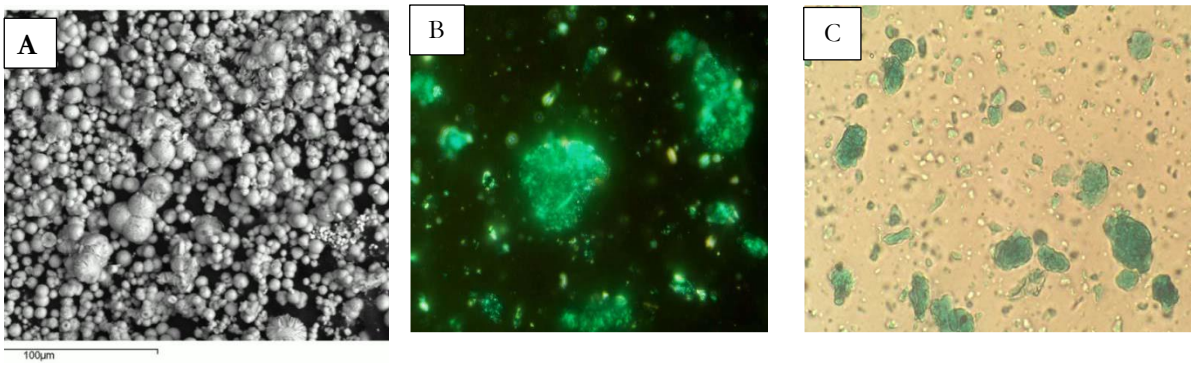
شکل۲. فرمول ساختمانی (راست) سبز شئله و (چپ) سبز زمردی

روش تهیه سبز زمردی

دو روش تهیه برای سبز زمردی به کار می‌رفته است که به روش‌های سولفات و استات معروف است. در روش استات از مخلوط‌کردن سدیم آرسنیک ($NaAsO_2$) و مس استات ($Cu(CH_3COO)_2$) و در روش سولفات از مس سولفات ($CuSO_4$)، سدیم آرسنیک ($NaAsO_2$) و استیک اسید (CH_3COOH) و سدیم کربنات (Na_2CO_3) استفاده می‌شده است. در هر دو روش ابتدا مس آرسنیک ($CuAsO_2$) تشکیل و سپس تبدیل به سبز زمردی می‌شود. زمان لازم برای تهیه آن بسته به مقدار مورد نیاز از یک ساعت تا چندین روز متغیر است. این رنگدانه یکی از درخشان‌ترین رنگدانه‌های معدنی به شمار می‌رود. برخی از انواع سبز زمردی ویژگی‌های بارزی دارند، دانه‌های آن‌ها در زیر میکروسکوپ نوری به‌صورت ذرات گرد و کوچک و همسان است و با بزرگ‌نمایی زیاد می‌توان ساختار شعاعی آن‌ها را مشاهده کرد. در مرکز بسیاری از ذرات هسته یا نقطه‌ای سیاه‌رنگ دیده می‌شود. شکست مضاعف این ذرات شدید است. البته در دیگر نمونه‌های سبز زمردی، ذرات شکل مشخصی ندارند (Fiedler & Bayard, 1997).

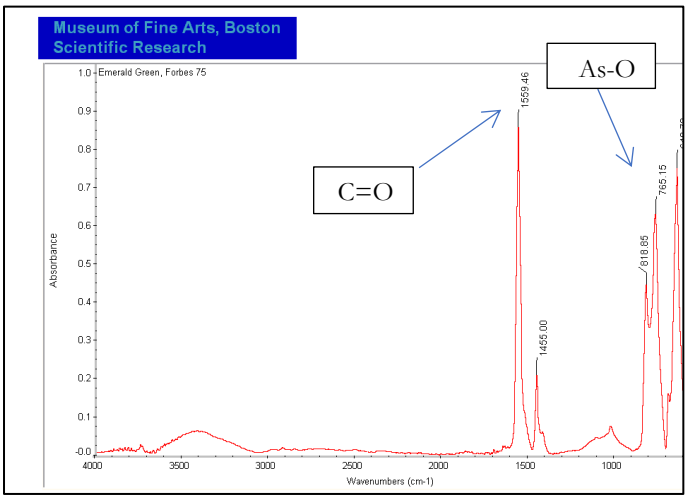
روش‌های شناسایی رنگدانه مس آرسنیک

یکی از روش‌های شناسایی رنگدانه‌های مس – آرسنیک استفاده از روش میکروسکوپ نوری و الکترونی است. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی این رنگدانه نشان‌داده‌شده است (Getty, 2000). سبز شئله به دلیل ساختمان آمورف در XRD شناسایی نمی‌شود؛ ولی سبز زمردی دارای ساختمان بلوری است و می‌توان آن را با این روش شناسایی کرد. این رنگدانه به‌وسیله طیف‌سنجی FTIR و رامان نیز شناسایی می‌شود (استوارت، : ۱۳۹۳ص ۱۹۴) (شکل ۳).



شکل ۳. ذرات سبز زمردی درA- نور معمولی، B- نور پلاریزه، بزرگنمایی۱۰۰برابر، C- تصویر میکروسکوپ الکترونی، بزرگنمایی۶۰۰برابر

در شکل ۴ طیف FTIR استاندارد سبز زمردی آمده است. در روش شیمیایی وجود آرسنیک را می‌توان با کلرید قلع (II) شناسایی کرد. در هیدروکسید پتاسیم (پتاس) این رنگدانه به رنگ اخرایی تبدیل می‌شود و علاوه بر این در اثر سولفوریک اسید ضعیف به رنگ آبی تبدیل می‌شود (شکل ۴). این رنگدانه سمی اگر در معرض رطوبت قرار گیرد به گاز سمی آرسین[1] (AsH_3) تجزیه می‌شود. روش‌های آنالیز عنصری مثل XRF و EDX نیز از روش‌های متداول برای شناسایی این دو رنگدانه است. برای تشخیص این دو رنگدانه نسبت آرسنیک به مس در سبز شئله یک است، اما در سبز زمردی مقدار آرسنیک بیشتر است (FitzHugh, 1997).



شکل ۴. طیف FTIR استاندارد سبز زمردی (The Conservation and Art Materials Encyclopedia Online)

پیشینه پژوهش

گزارش‌های بسیار زیادی از استفاده این دو رنگدانه در قرن‌های هجدهم و نوزدهم در اروپا و آمریکا وجود دارد (FitzHugh,1997)، اما در ایران مقالات اندکی از شناسایی این رنگدانه چاپ شده است. وجود رنگدانه سبز مس – آرسنیک در نقاشی‌های دیواری خانه بروجردی‌ها در کاشان که مربوط به دوره قاجاریه است با روش‌های XRD، FTIR و EDX/SEM ثابت شد، اما نوع رنگدانه سبز مس – آرسنیک مشخص نیست (بهادری، ۱۳۹۰). یکی دیگر از استفاده‌های این رنگدانه در قاب آیینه کاخ صاحبقرانیه است که مربوط به دوره قاجاریه است (شمس‌الدین، ۱۳۹۴). در این مقاله از روش SEM/EDX و میکروسکوپ نوری (LM) برای شناسایی آن استفاده شده است. در مقاله دیگری وجود این رنگدانه در نسخه خطی مربوط به اواخر دوره صفویه با روش پتروگرافی ثابت شده که البته در اواخر دوره صفویه هنوز این رنگدانه ساخته نشده بود (کابلی، ۱۳۹۴). سبز زمردی در نقاشی‌های مزار شیخ احمد جام که یکی از بناهای دوره تیموری در تربت‌جام است با روش SEM/EDX ثابت شد. در تزیینات این بنا که بر روی گچ انجام شده رنگ سبزی وجود دارد که دچار تخریب زیادی شده است. نویسنده معتقد است کاربرد این رنگ مربوط به دوران متأخرتر است (اسلامی و صیاد شهری، ۱۳۹۱). باتوجه‌به کاربرد وسیع این رنگدانه در کاغذهای دیواری، وجود سبز زمردی در کاغذهای دیواری خانه وثیق انصاری که مربوط به دوره قاجاریه بود ثابت نشد (کریمی و هلاکویی، ۱۳۹۱). علت آن است که از ابتدای تولید، این ماده در کاغذهای دیواری کاربرد نداشته؛ بلکه از ابتدای قرن بیستم یعنی اواخر قاجاریه و اوایل پهلوی به‌عنوان رنگ در کاغذدیواری به‌کاررفته است.

روش کار

ابتدا نمونه‌برداری دقیق از رنگ‌های به‌کاررفته در نقاشی صورت گرفت. برای انجام این کار تا جایی که امکان داشت لایه رنگ از تکیه‌گاه جدا شد، به‌طوری که نمونه‌ها شامل رنگ و لایه نازک زیر آن (لایه تدارکاتی) بود. اولین آزمایش، آنالیز طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) بود. طیف‌سنج‌های مورد استفاده در این مطالعه، Shimadzu IR Prestige و Brucker Tensor27 مجهز به سلول[2] ATR (سل ZnSe) بود. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، چند میلی‌گرم از نمونه با حدود ۲۰ برابر نمک پتاسیم برمید (KBr) در یک هاون عقیق ساییده شد و سپس تحت خلأ تبدیل به قرص شفاف باضخامت یک میلیمتر شد. طیف‌ها برای روش قرص در ناحیه cm^{-1} 4000-400، ۳۲ بار اسکن (جذب بر حسب عدد

موجی) باقدرت تفکیک cm^{-1} ۴ در دما و رطوبت اتاق ثبت شدند. در مواردی که امکان نمونه‌برداری وجود نداشت از سلول بازتابش کلی تضعیف شده (ATR) استفاده شد. دومین آزمایش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) بود. برای آماده‌سازی، نمونه‌ها به‌وسیله هاون عقیق تبدیل به پودر بسیار ریز شدند و سپس از آن‌ها لام تهیه شد. روش قرص که روش استانداردی دراین‌خصوص است، در اینجا به دلیل کم‌بودن میزان نمونه استفاده نشد. دستگاه مورد استفاده Seifert 3000T2T با تیوب مس (40kV, 30 mA) بود. نمونه‌های پودر شده از ۵–۸۰ پیمایش شدند. پیمایش در فواصل ۰/۰۲ با زمان توقف ۰/۴ ثانیه انجام شد. برای آنالیز عنصری نقطه‌ای از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به تجزیه شیمیایی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (SEM/EDX) استفاده شد. در این روش که به مقدار کمی نمونه نیاز دارد آماده‌سازی نیاز نیست. نمونه‌ها به‌صورت تکه کوچک یا پودر بر روی جا نمونه مخصوص فلزی قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده در این آنالیزها Tescan مجهز به دستگاه آنالیز عنصری Rontec بود.

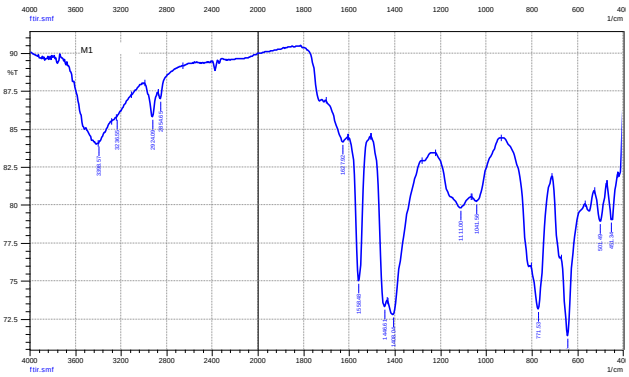
بحث

در این کار از چهاررنگ سبز در نقاشی پشت شیشه‌خانه رشوند در قزوین، نقوش دیواری ارگ کریم‌خانی شیراز، نقاشی روی چوب سقانفار بابل و تزیینات یک نسخه خطی اهدایی که همگی متعلق به دوره قاجار بود نمونه‌برداری شد. برای شناسایی رنگ سبز باتوجه‌به اندک بودن مقدار نمونه از روش‌های دستگاهی مختلف استفاده شد.

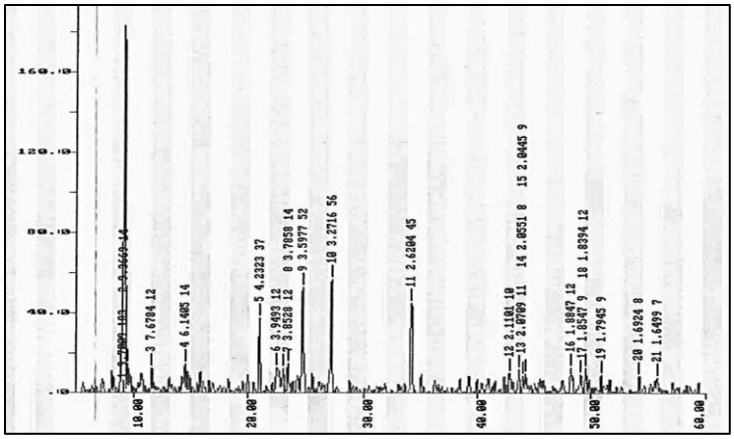
شناسایی رنگ سبز در نقاشی پشت شیشه‌خانه رشوند در قزوین

ساخت خانه رشوند در قزوین در دوره قاجار انجام شد و نقاشی‌های پشت‌شیشه یکی تزیینات وابسته به بنا در این خانه است که بر روی شیشه‌های ارسی کار شده‌اند (شکل ۵). ابتدا از رنگ سبز طیف FTIR گرفته شد. در طیف رنگ سبز نوارهای قوی ناحیه $1558\ cm^{-1}$ و ۱۴۴۶ و ۷۷۱ و ۶۴۰ و نوارهای ضعیف‌تر ناحیه $3398\ cm^{-1}$ –۳۲۰۰ و ۲۹۲۴ و ۵۰۱ و ۴۵۱ وجود سبز زمردی را ثابت کرد (شکل ۶). نوار ناحیه cm^{-1} ۲۹۲۴ مربوط به C-H کششی گروه متیل در استات است و نوارهای ناحیه $1558\ cm^{-1}$ و ۱۴۴۶ مربوط به گروه کربونیل (C=O) است. نوار ۶۴۰ و ۷۷۱ را می‌توان به وجود پیوند As-O نسبت داد (FitzHugh, 1997). برای اطمینان از وجود سبز زمردی از نمونه طیف XRD هم گرفته شد که با ترکیب مس – آرسنیک و کانی تری پکیت[۳] مطابقت داشت (شکل ۷).

شکل۵. تصویری از رنگ سبز به کار رفته در نقاشی پشت شیشه



شکل ۶. طیف FTIR رنگ سبز خانه رشوند



شکل ۷. طیف XRD سبز به کار رفته در خانه رشوند

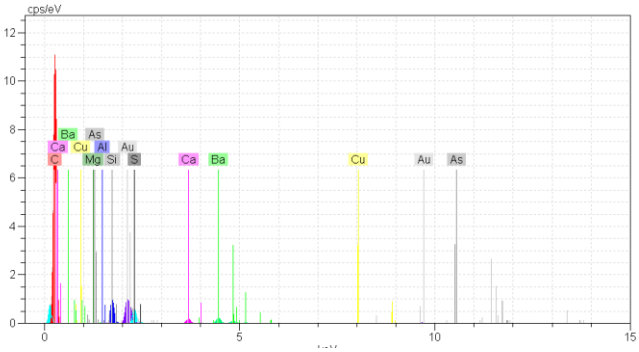
شناسایی رنگ سبز در نقوش دیواری ارگ کریمخانی

ارگ کریم خانی کاخ رسمی و پادشاهی کریم خان زند بوده است که ۲۴۰ سال پیش در سال۱۷۶۷ میلادی به دستور وی ساخته شد. این بنا در شمال شرقی شیراز و در میدان شهرداری قرار دارد. عوامل فیزیکی، شیمیایی و مهم‌تر از همه عوامل انسانی و عواقب ناشی از آتش‌سوزی و مستور شدن نقاشی‌ها در زیر لایه‌هایی از گچ و رنگ باعث شده است تا آسیب‌های فراوانی به نقاشی‌های دیواری وارد شود. مستور کردن تزیینات دیواری ارگ کریمخانی با گچ، درپی به قدرت رسیدن خان قاجار و نیز استفاده از این بنا به عنوان زندان در دوران پهلوی اول باعث فرسایش و تخریب این اثر شده است. محل نمونه‌برداری در کارگاه شماره ۳ ضلع جنوبی واقع در طبقه دوم بود که ابتدا سطح دیوار پاکسازی شد و سپس نمونه‌برداری انجام شد. شکل ۸ محل کاربرد رنگ سبز را نشان می‌دهد.

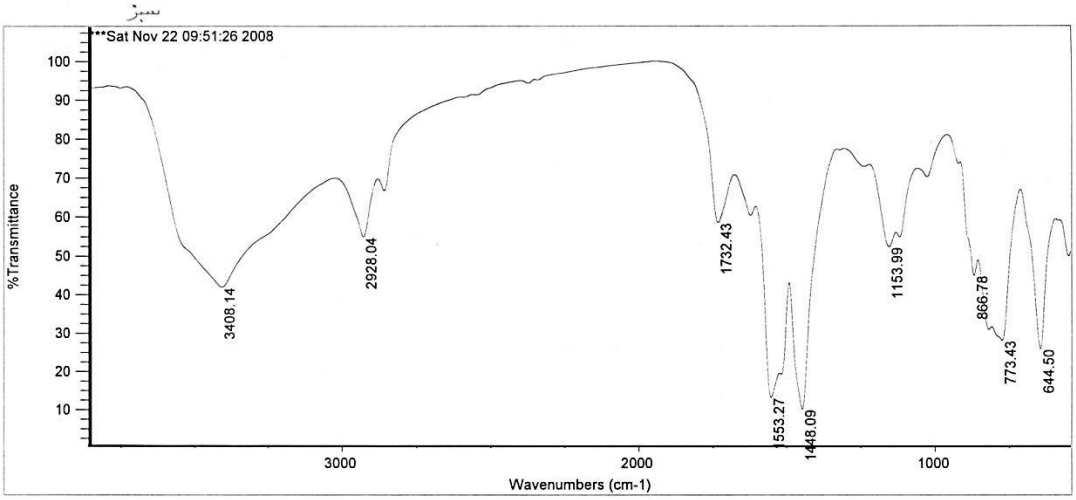
شکل۸- کاربرد رنگ سبز، در نقوش ارگ کریم خانی پس از پاکسازی

طیف EDX برش عرضی رنگ سبز وجود عناصر آرسنیک، باریم، گوگرد و مس را نشان داد، به‌طوری‌که مقدار آرسنیک بیشتر از مس است (شکل ۹)؛ بنابراین از مخلوط سبز مس - آرسنیک و باریم سولفات یا باریت[۴] در رنگ سبز استفاده شده است. وجود طلا در لایه رنگ به دلیل پوشش طلا است که برای ایجاد هدایت الکتریکی داده شده است. برای تشخیص نوع رنگدانه سبز مس - آرسنیک از نمونه طیف FTIR گرفته شد. نوارهای ناحیه ۱۵۵۳ cm^{-1} و ۷۷۳ وجود رنگدانه سبز زمردی را در این نقاشی ثابت کرد. نوارهای ناحیه ۱۱۵۳ و ۱۴۴۸ مربوط به لایه‌های تدارکاتی در زیر لایه رنگ است (شکل ۱۰).

Element	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	85.13	85.13	97.12
Magnesium	0.00	0.00	0.00
Aluminium	0.09	0.09	0.04
Silicon	1.42	1.42	0.69
Sulfur	1.07	1.07	0.46
Calcium	0.62	0.62	0.21
Copper	0.84	0.84	0.18
Arsenic	4.12	4.12	0.75
Barium	2.38	2.38	0.24
Gold	4.34	4.34	0.30
Total:		100.0 %	



شکل ۹. طیف EDX و نتایج آنالیز کمی برش عرضی لایه سبز



شکل ۱۰. طیف FTIR رنگ سبز به‌کاررفته در نقوش ارگ کریمخانی

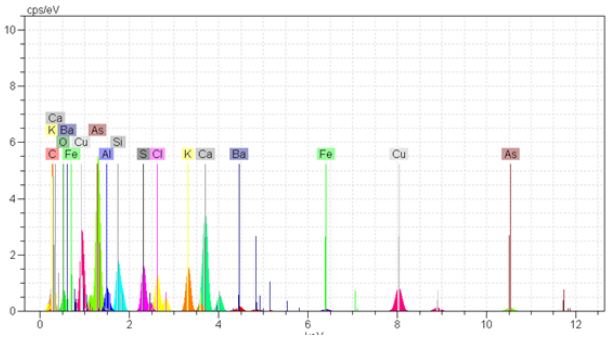
شناسایی رنگ سبز در نقاشی روی چوب سقانفار بابل

سقانفار کیجا تکیه از بناهای دوره قاجاریه در بابل است که عملکرد مذهبی دارد. این بنا دو طبقه است و سقف چوبی طبقه پایین با رنگ‌های آبی، قرمز، سبز، زرد، سیاه‌وسفید نقاشی شده است. این بنا در ضلع شمال غربی شهرستان بابل در محله حمزه کلاً واقع است که شامل تکیه و سقانفار است. تاریخ احداث بنا ۱۳۰۶ هجری قمری (۱۸۸۵ میلادی) و متعلق به دوره قاجاریه است. در شکل ۱۱ تصاویری از کاربرد رنگ سبز در تزیینات سقف چوبی آن آمده است (شکل ۱۱).

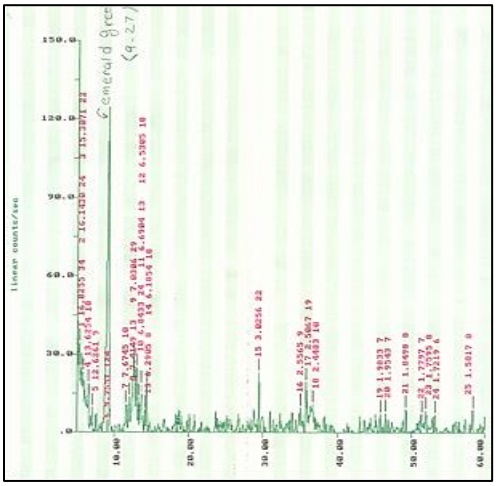
شکل ۱۱ . تصاویری از کاربرد رنگ سبز در نقاشی‌های روی چوب سقانفار بابل

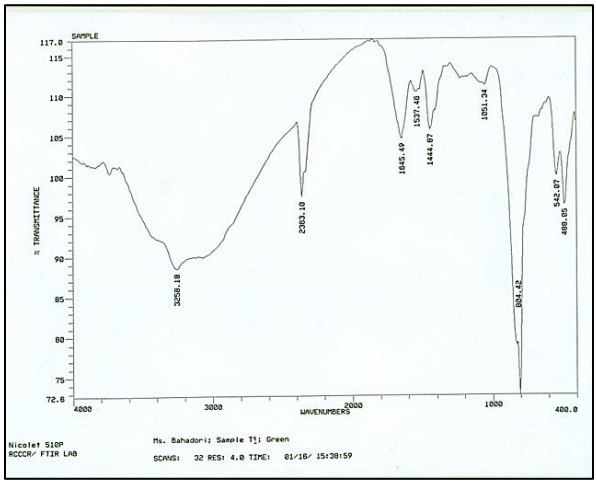
طیف EDX این رنگ نیز وجود مس و آرسنیک را با درصد تقریباً یکسان و بالا نشان داد که اثبات وجود سبز مس – آرسنیک بود (شکل ۱۲). در سبز شئله درصد مس و آرسنیک تقریباً یکسان است، درصورتی‌که در سبز زمردی مقدار آرسنیک بیشتر از مس است. وجود عناصری مثل کلسیم، سیلیسیم، باریم و گوگرد به علت کاربرد کلسیت ($CaCO_3$) و باریت ($BaSO_4$) در لایه تدارکاتی نقاشی است. طیف FTIR رنگ سبز باوجود نوار ناحیه ۸۰۴ cm^{-1} نشان می‌دهد در این نقاشی از سبز شئله استفاده شده است (شکل ۱۳). این نوار جذبی متعلق به پیوند As-O است. به دلیل عدم وجود گروه کربنیل (C=O) در ساختمان سبز شئله نوار ناحیه ۱۵۵۰ cm^{-1} در این ترکیب وجود ندارد. بدین ترتیب تنها راه تشخیص این دو ترکیب روش FTIR است. طیف XRD این رنگ نیز با کانی کمیاب‌تری پکیت (PDF:31-448) مطابقت داشت (شکل ۱۴).

Element	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	0.85	0.90	2.99
Oxygen	3.00	3.18	7.93
Aluminium	5.64	5.97	8.83
Silicon	11.48	12.17	17.28
Sulfur	7.28	7.72	9.60
Chlorine	6.62	7.02	7.90
Potassium	6.26	6.63	6.77
Calcium	14.22	15.07	15.00
Iron	0.64	0.68	0.48
Copper	19.88	21.06	13.22
Arsenic	16.75	17.75	9.45
Barium	1.74	1.84	0.53



شکل ۱۲. طیف EDX و نتایج نیمه کمی رنگ سبز

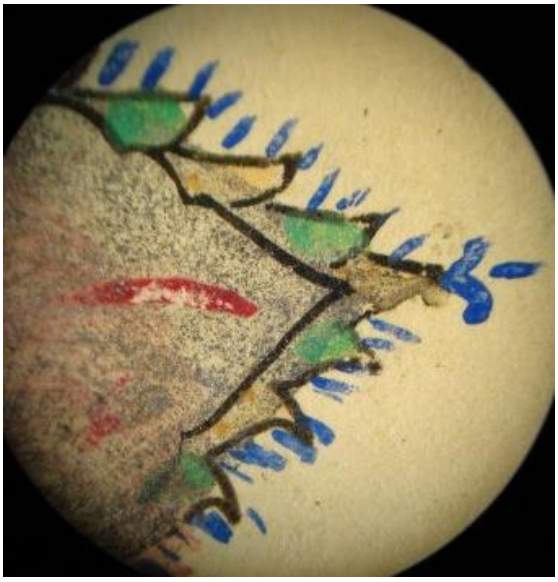




شکل ۱۳. طیف FTIR رنگ سبز نقاشی روی چوب سقانفار شکل ۱۴. طیف XRD رنگ سبز بکار رفته در نقاشی روی چوب سقانفار بابل

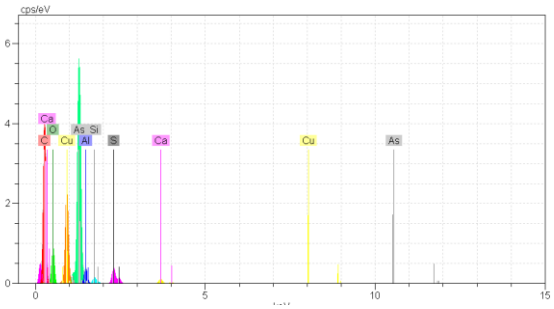
شناسایی رنگ سبز در تزیینات نسخه خطی قرآنی

یکی دیگر از رنگ‌های سبز، رنگ سبز به‌کاررفته در یک نسخه خطی قرآنی دوره قاجار بود. این نسخه خطی متعلق به یک مجموعه خصوصی بود و رنگ سبز همراه با رنگ‌های قرمز، آبی، نارنجی و نقره‌ای در حاشیه بالای صفحه به‌کاررفته بود (شکل ۱۵). بر روی این رنگ سبز دو آزمایش SEM/EDX و ATR-FTIR انجام شد. در آزمایش EDX وجود دو عنصر آرسنیک و مس وجود رنگدانه مس–آرسنیک را ثابت کرد (شکل۱۶). برای تشخیص نوع رنگدانه مس–آرسنیک از آن طیف ATR-FTIR گرفته شد. استفاده از سل ATR به دلیل عدم امکان نمونه‌برداری از رنگ بود، در این روش به طور مستقیم از رنگ بر روی کاغذ طیف‌گیری انجام می شود. به دلیل وجود نوارهای ناحیه cm^{-1} ۱۵۵۵و۱۴۴۹و ۷۵۹ این رنگدانه سبز زمردی بود(شکل۱۷) . نوارهای نواحی cm^{-1}۱۶۲۱ و۱۰۲۰ در طیف ATR-FTIR به علت وجود سلولز به کار رفته در الیاف کاغذ است.

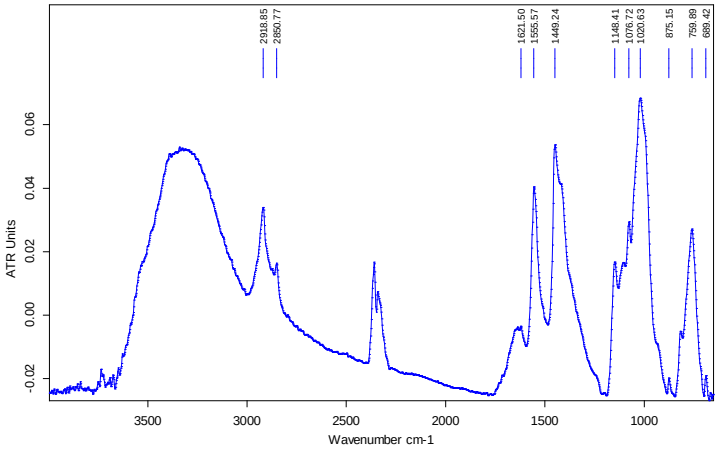


شکل۱۵. تصویرمیکروسکوپی از کاربرد رنگ سبز در تزیینات نسخه خطی قرآنی، بزرگنمایی ۴۰برابر

Element	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Carbon	54.92	54.92	68.30
Oxygen	30.12	30.12	28.12
Aluminium	0.54	0.54	0.30
Silicon	0.27	0.27	0.14
Sulfur	0.82	0.82	0.38
Calcium	0.36	0.36	0.14
Copper	0.89	0.89	0.21
Arsenic	12.07	12.07	2.41
Total:	100.0 %		



شکل ۱۶. طیف EDX و نتا یج نیمه کمی رنگ سبز بکار رفته در تزیینات نسخه خطی قرآنی



شکل ۱۷. طیف ATR-FTIR رنگ سبز به‌کار رفته در تزیینات نسخه خطی که نشان دهنده سبز زمردی و الیاف سلولزی کاغذ است.

نتیجه‌گیری

باتوجه‌به تولید انبوه دو رنگدانه سبز مس – آرسنیک یعنی سبز شئله و سبز زمردی در اواخر قرن هجدهم و اوایل قرن نوزدهم، کاربرد این رنگدانه‌ها در اروپا گسترش یافت و باتوجه‌به ارزان بودن و شفافیت آن‌ها علاوه بر نقاشی در کاغذهای دیواری، رومیزی، پارچه و اسباب‌بازی نیز استفاده شدند. در ایران نیز به علت مبادلات تجاری در دوره قاجار با اروپا، استفاده از رنگ‌های مصنوعی مثل سبز شئله، سبز زمردی، آبی پروس، لاجورد مصنوعی و غیره بسیار متداول شد. رنگدانه سبز به‌کاررفته در نقاشی پشت شیشه‌خانه رشوند در قزوین، نقوش ارگ کریم‌خانی شیراز، نقاشی روی چوب سقانفار بابل و تزیینات بکار رفته در یک نسخه خطی قرآنی که همگی متعلق به دوره قاجاریه بودند مثال‌هایی از کاربرد دو رنگدانه سبز مس – آرسنیک است. به نظر می‌رسد کاربرد این رنگدانه‌های سمی و ارزان در دوره قاجار بسیار زیاد بوده و نیاز به آنالیز نمونه‌های بیشتری است تا کاربرد این رنگدانه در نقاشی‌های قرن هجدهم تا بیستم ایران روشن‌تر شود. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود باتوجه‌به پایدار بودن این رنگدانه‌ها در برابر نور، این رنگ باگذشت زمان شفافیت خود را حفظ کرده و هیچ‌گونه تخریبی در این رنگ مشاهده نمی‌شود و به نظر می‌رسد شرایط محیطی این نقاشی‌ها عاری از اسیدها، بازها، آلودگی‌های سولفیدی و رطوبت بوده است. باتوجه‌به روش‌های مختلف پیشنهاد شده در منابع برای شناسایی این ماده روش FTIR سریع‌ترین و ارزان‌ترین روش برای شناسایی و تشخیص این دو رنگدانه از یکدیگر است که باوجود نوارهای مشخصه به‌راحتی می‌تواند این دو ترکیب را شناسایی کند و درصورتی‌که امکان نمونه‌برداری وجود نداشته باشد استفاده از سل ATR در FTIR می‌تواند به کار برده شود.

سپاسگزاری

از فرانک بحرالعلومی برای همکاری و ثبت طیف‌های ATR-FTIR و از عطیه مظفری، نسترن سادات خوشنویس و دکتر ابویی برای در اختیار قراردادن نمونه‌ها کمال تشکر را دارم.

پی‌نوشت‌ها

[1] Arsine
[2] Attenuated Total Reflection (ATR)
[3] Trippkeite
[4] Barite: $BaSO_4$

منابع

استوارت، ب. (۱۳۹۳). روش‌های تجزیه مواد در مرمت و حفاظت آثار تاریخی (مترجم: باقر زاده کثیری، م.). دانشگاه هنر اسلامی تبریز.

اسلامی، م.، صیاد شهری، ح. (۱۳۹۱). شناسایی رنگ‌های به کار رفته در نقاشی‌های مزار شیخ احمد جام و بررسی تخریب رنگ سبز. در مجموعه مقالات هشتمین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی–فرهنگی و تزیینات وابسته به معماری. تهران.

بهادری، ر.، بحرالعلومی، ف. (۱۳۹۰). بررسی‌های آزمایشگاهی بر روی نسخه‌ای خطی با ورق‌های چوبی: صحیفه سجادیه، کتابت ۱۱۱۲ق (کتابخانه مجلس شورای اسلامی، ش ۱۴). نامه بهارستان، ۱۶۹–۱۷۶.

شمس‌الدین، ش. (۱۳۹۱). بررسی فنی قاب آیینه‌های دوره قاجار و بررسی و مرمت قاب آیینه اهدایی به فرح دیبا (کاخ صاحبقرانیه) (پایان‌نامه، راهنما: م. ت. آشوری).

کریمی، ا. ح.، هلاکویی، پ. (۱۳۹۱). بررسی فن‌شناختی پوشش‌های دیواری کاغذی خانه وثیق انصاری اصفهان. در مجموعه مقالات هشتمین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی–فرهنگی و تزیینات وابسته به معماری (ص ۲۵۵). تهران.

Bomford,D., Kirby,J., Leighton, J., Roy,A., (1990) Art in the Making:Impressionism, National Gallery, London.

Brill, T. B. (1980). Light: its interaction with art and antiquities. Springer Science & Business Media.

FitzHugh, E. W. (1997). Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. National Gallery of Art.

Harley, R.D (1982) Artists' Pigments c. ۱۸۳۵-۱۶۰۰, Butterworth Scientific, London,
Harley, R. D. (1982). Artists' pigments, c. 1600-1835: A study in English documentary sources. (No Title).
Mayer R. (1969), A Dictionary of Art Terms and Techniques, Harper and Row Publishers, New York,
Reed, Kay, (1983)The Painter's Guide To Studio Methods and Materials, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ,
Art and Architecture Thesaurus Online, http://www.getty.edu/research/tools/vocabulary/aat/, J. Paul Getty Trust, Los Angeles, Website address Comment: Pigments Through the Ages: http://webexhibits.org/pigments/indiv/overview/emerald.html ref index: alpha = ۲-۱.۷۱, beta = ۸-۱.۷۷