



شناسایی رنگدانه لاجورد در نگاره‌های ایرانی با استفاده از روش‌های نشر پرتو ایکس القائی پروتون (PIXE) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)

مسعود باقرزاده کثیری

استادیار، گروه مرمت و باستان‌سنجی آثار تاریخی، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۴۵۶۷-۵۱۳۸۵
تاریخ دریافت: ۹۴/۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش نوع و ترکیب رنگ آبی بکار رفته به همراه دلیل اصلی بروز لکه‌های سفید رنگ در نگاره‌های منتخب از کتاب مصور یوسف و زلیخا مورد مطالعه قرار گرفته است. جهت نیل به این هدف، نگاره‌های منتخب این کتاب توسط روش‌های نشر پرتو ایکس القائی پروتون (PIXE) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که رنگدانه موجود در این نواحی آبی رنگ عمدتاً لاجورد می‌باشد. نتایج آزمایش‌ها همچنین وجود پرکننده‌های کربنات کلسیم و کربنات سرب را در نواحی مورد بررسی نشان دادند که وجود این پرکننده‌ها، دلیل عمده بروز لکه‌های سفید رنگ بر سطح نگاره می‌باشد. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی نیز نشان دادند که انحلال کربنات کلسیم در محیط اسیدی باعث بهم پیوستن مجموعه‌های کوچک این نمک و در ادامه، راندن این لخته‌های بزرگ‌تر به سطح نگاره شده است.

واژه‌های کلیدی: لاجورد، نگاره، نشر پرتو ایکس القائی پروتون، میکروسکوپ نیروی اتمی، رنگدانه.

Identification of Lazurite Pigment in Persian Miniatures by PIXE and AFM Methods

M. B. Kasiri

Faculty of Conservation and Archaeometry, Tabriz Islamic Art University, P. O. Box: 51385-4567, Tabriz, Iran
Received: 08-04-2015 Accepted: 12-07-2015 Available online: 11-12-2015

Abstract

In this work, the composition of blue paints in selected miniatures of Yūsof-o-Zalīkhā (Yusuf and Zulaikha) illustrated book related to Safavid period (Iran, 15th century) as well as the main reasons of their destruction have been investigated. The miniatures were analyzed by proton-induced X-ray emission (PIXE) and atomic force microscopy (AFM) analytical methods. It was found that the pigment of blue colors is mainly lazurite and the extender is the main cause of destruction of blue paints. PIXE analysis results showed the presence of the extenders; $PbCO_3$ and $CaCO_3$. The AFM images showed that dissolving the extender $CaCO_3$ in acidic media has united small aggregation of the salt and driven these bigger aggregations to the surface, makes them visible as white spots in the surface of the miniature. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 251-258©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Lazurite, Persian miniature, PIXE, AFM, Pigment.

۱- مقدمه

لاجورد (با نام لاپیس لازولی نیز شناخته شده است) سنگ نسبتاً کمیاب نیمه گرانبه‌ایی است که به دلیل رنگ آبی درخشانش، به عنوان بخشی از زیورآلات و جواهرات مورد استفاده قرار گرفته است. این سنگ عمدتاً از کانی لازوریت (۴۵٪-۲۵) تشکیل یافته است که یک کانی سیلیکاتی فلدسپاتی با فرمول شیمیایی $(Na, Ca)_2(Al, SiO_4)_2(S, SO_4, Cl)_{1-2}$ بوده و عمدتاً حاوی ناخالصی‌هایی از نوع کلسیت (سفید)، سودالیت (آبی) و پیریت (زرد فلزی)، می‌باشد. کانی لازوریت به رنگ آبی به همراه لکه‌های سفید کلسیت و زرد پیریت بوده و اغلب دارای ساختار دودکاهدرال می‌باشد. لازوریت فاقد ترک بوده و سختی آن ۵٫۵-۵ در مقیاس موهس می‌باشد. وزن مخصوص آن در حدود ۲٫۹-۲٫۷ و دارای ضریب شکست ۱٫۵ می‌باشد [۱].

اولین نمونه‌های کاربرد لاجورد مربوط به هزاره سوم پیش از میلاد در ایالت بدخشان افغانستان است که به صورت تکه سنگ تجارت می‌شد و از آن برای ساخت زیورآلات یافت شده در مکان‌های تاریخی مصری و سومری استفاده شده است. بخاطر رنگ شدید آبی و خواص فیزیکی مطلوب و دائم آن، لاجورد از زمان‌های قدیم به عنوان رنگدانه آبی رنگ نیز مورد استفاده بوده است. به عنوان مثال، بریسبارت و همکارانش شناسایی رنگ بنفش کدری را در یک نمونه نقاشی دیواری عصر مفرغ گزارش کرده‌اند [۲]. نتایج ارائه شده نشان دادند که لاجورد یکی از اجزاء تشکیل دهنده مخلوط رنگ مورد نظر بود که به همراه یک اکسید آهن قرمز رنگ و ماده بنفش ناشناخته‌ای در این ترکیب حضور داشت.

نمونه‌هایی از کاربرد لاجورد به عنوان رنگدانه آبی را می‌توان به ترتیب در یک نقاشی دیواری در یک مقبره افغان مربوط به قرون ۶-۷، چند نقاشی چینی متعلق به قرون ۹-۱۰، چند نقاشی دیواری هندی متعلق به قرون ۱۲-۱۱ [۳] و نقاشی‌های دیواری کلیسای سن سابا در رم که مربوط به نیمه اول قرن هجدهم میلادی می‌شوند [۴]. به همین ترتیب، اغلب رنگ‌های آبی موجود در نقاشی‌های جهان اسلام و نگاره‌های ایرانی مربوط به سده‌های میانی با استفاده از لاجورد به عنوان رنگدانه آبی و عمدتاً در ترکیب با طلا زینت یافته‌اند. شناخت ماهیت رنگ‌های به کار رفته در این آثار به همراه آسیب شناسی نقاط آسیب دیده می‌تواند اطلاعات با ارزشی در اختیار مرمت‌گران قرار داده و آنها را قادر سازد تا تصمیم درستی در انتخاب شیوه مرمت و محافظت آنها اتخاذ کنند [۵، ۶].

نشر پرتو ایکس القائی ذره‌ای^۱ (PIXE) روش غیرتخریبی مفیدی برای بررسی و تجزیه و تحلیل آثار با ارزش تاریخی می‌باشد. این روش اگرچه تنها شناسایی عنصری را ممکن می‌سازد اما امکان تمایز و اندازه‌گیری بین لایه‌ای در آثار هنری نیز وجود دارد [۷، ۸].

پیکسی یک روش شعاع یونی است که با بررسی نشرهای مشخصی از پرتو ایکس، امکان تعیین غلظت عناصر سازنده یک ماده را میسر می‌سازد [۹-۱۱]. پدیده نشر پرتو ایکس توسط اتم‌های سنگین یا همان نشر ذرات آلفا از منابع رادیواکتیو، برای اولین بار توسط چادویک در سال ۱۹۱۲ گزارش شد [۱۲]. در سالیان اخیر، استفاده از پرتوهای ذرات باردار نظیر پروتون‌ها [۱۳]، ذرات آلفا [۱۴] و دیگر یون‌های سنگین حاصل از شتاب‌دهنده‌ها، به عنوان وسیله‌ای برای تولید پرتو ایکس مشخصه در تجزیه و تحلیل غیرتخریبی عناصر ناچیز در انواع مختلفی از مواد، بسیار مورد توجه بوده است [۱۵]. زمانی که از پروتون به عنوان ذره باردار استفاده می‌شود این روش غیرتخریبی بوده و امکان اجرای آن در اتمسفر جو و یا هلیوم برای بررسی اشیای شکننده و یا بزرگ نیز فراهم می‌باشد [۱۶، ۱۷].

از روش شناسایی PIXE، به طور گسترده‌ای در مطالعه آثار تاریخی متشکل از مواد مختلف استفاده شده است. به عنوان مثال، جامه قرمز کریستوفر مقدس به ترتیب در دو انرژی متفاوت پروتونی، ۲٫۱ و ۳٫۹ MeV مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸]. با تفسیر طیف‌های حاصل، پژوهشگران ترتیبی از لایه‌های رنگ را شناسایی نمودند: سفید سرب ($Pb(OH)_2$ ، $2PbCO_3$) که در زیر لایه سولفید جیوه (HgS) وجود دارد که این ترکیب ظاهر قرمزی درخشان به جامه داده است.

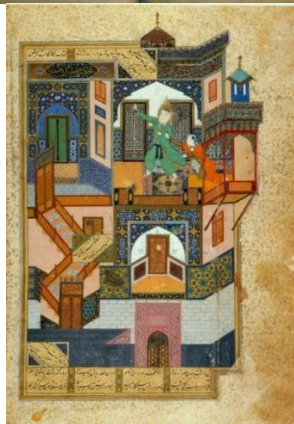
از PIXE همچنین برای تجزیه و تحلیل سفال‌های شیرینی رنگ تولید شده در سرزمین‌های شمالی ایتالیا و مرکزی اسلوانی استفاده شده است [۱۹]. نویسندگان این مقاله دو محل مختلف در اسلوانی را به عنوان منبع خاک رس مورد استفاده، شناسایی و بررسی نمودند. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که اختلاف قابل توجهی بین این دو منبع مختلف وجود ندارد و اختلاف ساخت این آثار سفالین به نوع سنگ آهک مورد استفاده در تهیه آنها مربوط می‌شود.

اولین کاربردهای روش PIXE برای شناسایی عنصری رنگدانه‌ها توسط تورنالا گزارش شده است [۲۰]. به عنوان نمونه، رنگدانه‌های به کار رفته در یک مینیاتور قرن چهاردهم با استفاده از این روش به همراه طیف‌سنجی میکرورامان شناسایی شدند [۲۱].

سطوح مواد مختلف را نیز می‌توان توسط روش‌های مختلف بررسی سطوح نظیر میکروسکوپی روبشی الکترونی^۲ (SEM) و میکروسکوپی نیروی اتمی^۳ (AFM) مورد تجزیه و تحلیل قرار داد که در نتیجه، اطلاعات باارزشی قابل دستیابی است [۲۲]. روش اخیر نقشه توپوگرافی سطح را تولید می‌کند که از آن می‌توان برای بررسی ساختار سطح مورد نظر در ابعاد مولکولی استفاده نموده و اطلاعات کاملی در خصوص واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته در سطح، از قبیل فرآیندهای تخریب سطحی، به دست آورد.

2- Scanning electron microscopy
3- Atomic force microscopy

1- Particle induced x-ray emission



شکل ۱: کتاب مصور یوسف و زلیخا که توسط عبدالرحمن جامی نوشته شده است.

تصاویر AFM نگاره‌های منتخب نیز توسط میکروسکوپ نیروی اتمی مدل استاندارد ARA-AFM، ساخت شرکت آرا پژوهش ایران، و در حالت تصویربرداری غیرتماسی ثبت گردیدند. ناحیه‌ای از نگاره‌ها به ابعاد $10 \mu\text{m}$ با سرعت ۱ خط بر ثانیه روبش گردید.

۳- نتایج و بحث

در این کار پژوهشی برای شناسایی ماهیت رنگدانه آبی به کار رفته در نگاره‌های کتاب مصور یوسف و زلیخا و آسیب‌های وارده به نواحی دارای رنگدانه آبی که به صورت لکه‌های سفید رنگی بر سطح نگاره‌ها ظاهر شده‌اند، از روش‌های دستگاهی نشر پرتو ایکس القایی پروتون و میکروسکوپی نیروی اتمی استفاده شد.

۳-۱- شناسایی رنگدانه آبی به کار رفته در نگاره‌های منتخب

اغلب رنگ‌های آبی موجود در نقاشی‌های جهان اسلام و نگاره‌های ایرانی مربوط به سده‌های میانی، با استفاده از لاجورد به عنوان رنگدانه آبی و عمدتاً در ترکیب با طلا زینت یافته‌اند. از این رو، فرض شد که رنگدانه آبی بکار رفته در تصاویر کتاب یوسف و زلیخا نیز لاجورد می‌باشد. برای اثبات این فرضیه، تعدادی از نقاط آبی رنگ نگاره‌های منتخب این کتاب با استفاده از روش آنالیز PIXE مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که در انتخاب نقاط مورد

از AFM می‌توان برای پایش تخریب کاغذ نیز استفاده نمود [۲۴]. به عنوان مثال، از این روش برای شناسایی واکنش‌های شیمیایی رخ داده در طی فرآیند پیرسازی تسریعی در دمای 80°C و رطوبت نسبی ۶۵٪، استفاده شده است [۲۳]. نتایج حاصل نشان دادند که در طی فرآیند پیرسازی، تکه‌تکه شدن الیاف به صورت تغییر در طول، عرض و ارتفاع آنها رخ می‌دهد. با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای صورت گرفته، تاکنون تحقیق جامعی در خصوص شناسایی ماهیت رنگ لاجورد به کار رفته در نگاره‌های ایرانی و بررسی علل بروز لکه‌های سفید بر سطح آن که به بیماری لاجورد معروف است صورت نگرفته است. بنابراین، در این کار تحقیقاتی نگاره‌هایی از کتاب مصور یوسف و زلیخا که تاریخ کتابت آن به قرن نهم هجری برمی‌گردد انتخاب، و به منظور شناخت ترکیب رنگ آبی به کار رفته در آن و نیز علت ایجاد تخریب در این نواحی آبی رنگ، با استفاده از روش‌های پیکسی و میکروسکوپی نیروی اتمی، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- نمونه مورد مطالعه

نمونه مورد مطالعه برای کاربرد روش‌های تجزیه دستگاهی در شناسایی و آسیب‌شناسی رنگ لاجورد در نگاره‌های ایرانی، کتاب مصور یوسف و زلیخا بود. این کتاب توسط عبدالرحمن جامی (۸۹۸-۸۱۷ ه.ق.) در عصر صفوی و در ۵۶ صفحه مصور گشته و دارای ابعاد 30×20 میلی‌متر می‌باشد. این کتاب در حال حاضر در موسسه مطالعات تاریخ معاصر ایران نگهداری می‌شود که وضعیت کلی آن به قرار زیر می‌باشد:

آسیب‌های شیمیایی به صورت زردشدگی به دلیل اسیدی بودن بالا، آسیب‌های زیستی به صورت وجود نقاط زرد و قهوه‌ای به دلیل کپک‌زدگی، که علاوه بر اینها، مناطق شکننده‌ای نیز در بعضی از نواحی رنگی مشاهده می‌شوند (شکل ۱).

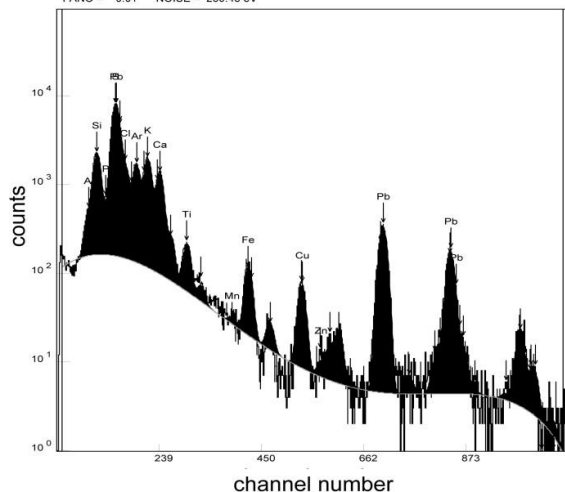
۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

برای شناسایی ماهیت رنگ آبی در نقاط منتخب نگاره‌ها از روش پیکسی استفاده شد. با استفاده از یک شتاب‌دهنده سه مگاولتی 9SDH2 Tandem Pelletron، شعاعی از پروتون‌ها به ابعاد 0.2 میلی‌متر و با انرژی 2.2 MeV تولید شد. پرتو ایکس تولید شده توسط آشکارساز Si(Li) که در یک زاویه 45° نسبت به جهت تابش قرار گرفته بود شناسایی شد. کالیبراسیون انرژی با استفاده از نمونه‌های خالص In، Cd، Se و Zn انجام گرفته و در مقدار $33,1097 \text{ eV}$ ثابت نگه داشته شد. سرعت شمارش نیز 5124 شماره بر ثانیه بود. از نرم‌افزار گوالف^۱ برای تفسیر نتایج به دست آمده استفاده شد [۲۵].

1- Guelph

نرم افزار گوالف موجود در دستگاه آنالیز قادر است تا غلظت نسبی عناصری را که در نقاط مورد بررسی شناسایی شدند بر اساس تعداد اتم های عنصر مورد نظر در نقطه تحت تابش محاسبه نماید که جدول ۱ مقادیر نسبی عناصر موجود در این نقاط را نشان می دهد.

Measurement date: 1-1-2067 Measurement time: 0h:41m:38s
Live time : 686 s Real time : 694 s Dead time : 1.2 %
ZERO = 111727.00 eV GAIN = 14856.50 eV/ch
FANO = 0.01 NOISE = 280.48 eV



شکل ۳: طیف پیکسی نقطه منتخب مربوط به صفحه اول مجلد کتاب.



شکل ۴: نقاط منتخب نگاره شماره ۱ از کتاب مصور یوسف و زلیخا.

بررسی سعی بر این بود تا از تداخل دیگر رنگ های به کار رفته در نگاره ها و در نتیجه، ایجاد خطا در نتایج آزمایش ها، اجتناب گردد.

در ابتدای امر، رنگ آبی صفحه اول مجلد این کتاب با استفاده از این روش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲). نقطه آبی رنگ نشان داده شده در این شکل تحت تابش شعاع پروتونی قرار گرفت که طیف پیکسی حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف حاصل حضور اتم های عناصر خاصی را به همراه شدت پرتو ایکس مربوط به هر یک از آنها نشان می دهد.

با در نظر گرفتن تاریخ نگارش کتاب، رنگدانه آبی به کار رفته در آن می تواند لاجورد و یا آبی پروس باشد. از آنجایی که غلظت عنصر آهن در طیف پیکسی حاصل بسیار اندک بوده و با توجه به فرمول شیمیایی آبی پروس که به صورت $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ می باشد رنگدانه مورد آزمایش نمی تواند آبی پروس باشد. از طرف دیگر، به علت بالا بودن غلظت آلومینیم، سیلیسیم و گوگرد در نقطه مورد بررسی، رنگدانه آبی به کار رفته در آن، لاجورد می باشد که در ترکیب با کائولینیت، کربنات سدیم و گوگرد به کار رفته است. بایستی خاطر نشان نمود که سدیم (Na) به علت دارا بودن وزن اتمی کمتر از حد تشخیص توسط روش پیکسی، در طی این آزمایش شناسایی نشده است.

شکل ۴ نقاط مورد آزمایش اولین نگاره منتخب این کتاب را نمایش می دهد. برای پی بردن به ماهیت رنگ آبی این نقاط، از روش آزمایش پیکسی با پروتون های حاوی انرژی ۲،۲ MeV استفاده شد.



شکل ۲: نقطه منتخب مربوط به صفحه اول مجلد کتاب.

جدول ۱: غلظت نسبی عناصر موجود در نقاط منتخب نگاره شماره ۱.

عنصر	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V
نقطه ۱	۱۸,۰۹۳	۴۰۰۲,۳۳۹	۱۲۹,۳۳۲	۶۲۵,۳۷۹	۴۲,۳۲۸	۲۳,۰۲۷	۲۳,۹۷۲	۱,۱۳۵	۰,۴۴۲
نقطه ۲	۱۴,۱۱۴	۳۷۳۱,۶۰۷	۱۳۲,۷۱۵	۶۰۳,۶۹۵	۳۹,۹۸۱	۲۳,۸۰۹	۲۳,۵۵۷	۱,۲۶۸	۰,۳۰۰
نقطه ۳	۱۳,۱۹۱	۱۳۳۶,۷۵۲	۲۴,۸۶۴	۸۸۳,۰۲۳	۳۳,۸۱۹	۱۲,۱۶۸	۱۹,۷۳۲	۱,۷۸۱	۰,۴۹۳
عنصر	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Au	Pb	
نقطه ۱	۰,۵۶۶	۰,۴۸۹	۵,۳۸۵	۰,۱۳۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۳۸۳,۸۶۹	
نقطه ۲	۰,۵۴۷	۰,۵۰۷	۷,۱۷۹	۱,۴۱۹	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۱,۵۴۷	۱۹۶,۰۶۵	
نقطه ۳	۱,۱۵۷	۰,۴۷۹	۶,۹۶۳	۱۸۰,۲۹۲	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۳۷۴,۲۹۸	

با استفاده از محاسبات نرم‌افزار گوالف، غلظت نسبی عناصر شناسایی شده در نقاط مورد نظر محاسبه شده و مقادیر آنها در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به غلظت نسبی بالای آلومینیم، کربن، سیلیسیم، و گوگرد در نقاط مورد بررسی نگاره شماره ۲، می‌توان به این نتیجه رسید که ماهیت رنگ آبی مورد استفاده در این تصویر نیز لاجورد می‌باشد.

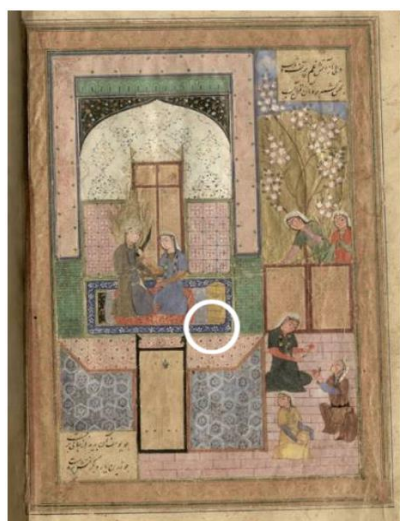
نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است که میزان عنصر گوگرد می‌تواند ته رنگ آبی را تحت تاثیر قرار دهد [۱]. این امر می‌تواند ماهیت تیره‌تر نقطه مورد آزمایش شماره ۲ را در مقایسه با نقطه شماره ۱ توجیه نماید جایی که این نقطه حاوی غلظت نسبی بالاتری از گوگرد می‌باشد. برای اثبات کامل ماهیت رنگ آبی بکار برده شده در نگاره‌های این کتاب، یکی دیگر از تصاویر آن انتخاب و با استفاده از روش پیکسی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (شکل ۶).

طیف حاصل از تجزیه نقطه آبی موجود در این نگاره نیز حضور تعدادی از عناصر را نشان داد که غلظت نسبی آنها محاسبه شده و در جدول ۳ آورده شده است.

این نتایج نشان دادند که غلظت نسبی آلومینیم، کربن، سیلیسیم، و گوگرد در نقاط مورد آزمایش بالا می‌باشد. از آنجایی که فرمول شیمیایی لازوریت به صورت $(Na, Ca)_8(Al, SiO_4)_6(S, SO_4, Cl)_{1-2}$ است رنگدانه بکار رفته در این نقاط آبی لازوریت یا همان لاجورد می‌باشد. غلظت بالای سرب به دلیل استفاده از $Pb(OH)_2$ و یا $PbCO_3$ به عنوان رنگدانه سفید (سفیداب شیخ) می‌باشد.

غلظت این عنصر در نقطه ۲ کمتر از غلظت آن در نقاط ۱ و ۳ می‌باشد که این امر توجیه کننده تیره‌تر بودن رنگ آبی در این نقطه در مقایسه با دو نقطه دیگر می‌باشد. عناصر پتاسیم و کلسیم نیز در ساختمان پرکننده کربنات پتاسیم و یا میکا حضور دارند و در نهایت، حضور آهن به دلیل وجود ناخالصی پیریت در ساختار لاجورد می‌باشد.

شکل ۵ نشان‌دهنده نقاط آبی مورد بررسی در دومین نگاره منتخب این کتاب می‌باشد. این نقاط نیز توسط روش PIXE و پروتون‌هایی با همان میزان انرژی به کار رفته برای نگاره اول، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.



شکل ۶: نقطه آبی منتخب نگاره شماره ۳ از کتاب مصور یوسف و زلیخا.



شکل ۵: نقاط آبی منتخب نگاره شماره ۲ از کتاب مصور یوسف و زلیخا.

جدول ۲: غلظت نسبی عناصر موجود در نقاط مورد بررسی نگاره شماره ۲.

عنصر	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V
نقطه ۱	۱۲,۵۷	۱۶۷۵,۶۶	۱۲۱,۳۶	۵۴۸,۵۱	۳۹,۵۴	۱۲,۵۷	۱۳,۳۰	۰,۷۰	۰,۱۷
نقطه ۲	۲۶,۷۰	۴۲۳۷,۴۵	۲۲۴,۰۴۵	۱۰۷۶,۸۹	۴۰,۸۷	۲۵,۸۰	۲۰,۹۲	۱,۱۴	۰,۰۰
عنصر	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Au	Pb	
نقطه ۱	۰,۳۴	۰,۲۳	۴,۷۸	۰,۹۸	۰,۰۲	۰,۰۰	۰,۰۰	۳۴۶,۶	
نقطه ۲	۰,۳۳	۰,۳۰	۹,۵۴	۲,۰۷	۰,۲۲	۳,۰۶	۰,۰۰	۵۸۵,۲۷	

جدول ۳: غلظت نسبی عناصر موجود در نقطه مورد بررسی نگاره شماره ۳.

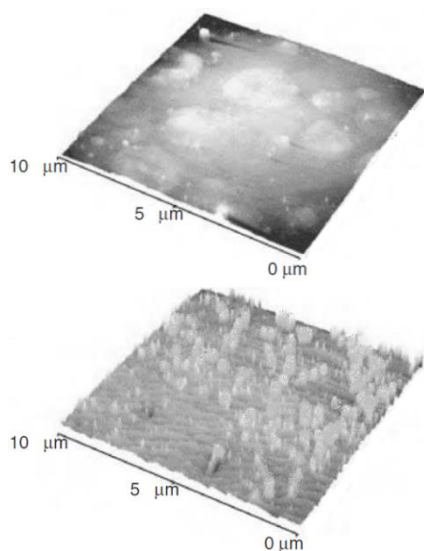
عنصر	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V
	۱۶,۵۷۲	۳۶۷۸,۱۲۸	۲۴۵,۶۴۶	۵۶۶,۶۴۴	۲۵,۸۸۲	۱۶,۶۳۷	۱۷,۶۴۹	۰,۷۹۷	۰,۰۰۰
عنصر	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Au	Pb	
	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۳,۵۴۵	۰,۴۵۱	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۱۰۵۷,۵۳۸	

اختلاف در اندازه رنگدانه‌ها (لاجورد و رنگدانه سفید) نیز ممکن است مانند پدیده فلوتینگ باعث دو رنگی شده که در صورت وجود رطوبت و اسیدی شدن محیط، لکه‌های سفید به صورت مشخص تری ظاهر شوند. بعضی از نواحی آبی رنگ نگاره‌های تحت بررسی کتاب مصور یوسف و زلیخا نیز از این بیماری رنج می‌برند. نتایج آزمایش‌های PIXE حضور پرکننده‌ها در این نقاط را به اثبات رساندند. پرکننده‌های شناسایی شده در این نقاط از نوع PbCO_3 , CaCO_3 و با میکا بودند. این امر به همراه اختلاف اندازه بین رنگدانه‌های به کار رفته، لاجورد و رنگدانه سفید، می‌تواند به تخریب رنگدانه آبی و ظهور لکه‌های سفید رنگ در سطح نگاره‌های این کتاب منجر شود.

۳-۳- مطالعه تخریب نگاره‌ها با استفاده از روش میکروسکوپی

نیروی اتمی

از روش میکروسکوپی نیروی اتمی برای تولید نقشه توپوگرافی سطح و بررسی ساختار آن در ابعاد ملکولی و نیز کسب اطلاعات در مورد واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته در سطح از قبیل فرآیندهای تخریب سطحی استفاده می‌شود. در این کار پژوهشی نیز برای شناخت بهتر چگونگی ایجاد نقاط سفید رنگ ظاهر شده بر روی نگاره‌های کتاب مصور یوسف و زلیخا، از روش میکروسکوپی نیروی اتمی استفاده شد.

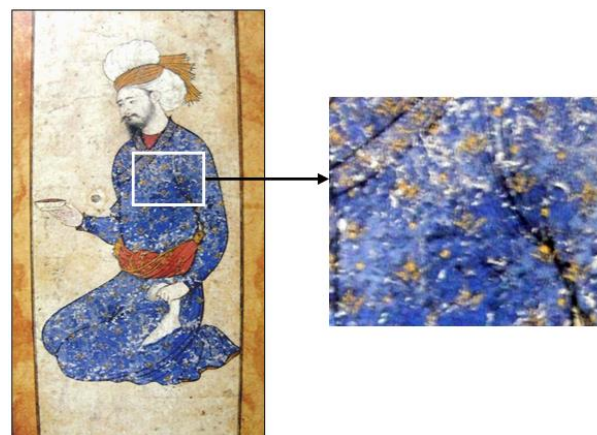


شکل ۸: تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی از نقاط آبی سالم (پایین) و نقاط مبتلا به بیماری لاجورد (بالا) نگاره‌های مورد مطالعه.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول شماره ۳ و با توجه به ساختار شیمیایی لازوریت به عنوان کانی اصلی تشکیل‌دهنده رنگدانه لاجورد، می‌توان به این نتیجه رسید که ماهیت رنگ آبی موجود در نقطه مورد آزمایش در این نگاره نیز لاجورد می‌باشد. علاوه بر آن، غلظت نسبی بالای سرب نیز بایستی ناشی از کاربرد پرکننده کربنات سرب و یا رنگدانه سفید کربنات قلیایی سرب یا همان سفیدآب شیخ باشد.

۳-۲- آسیب‌شناسی رنگ لاجورد (بیماری لاجورد)

در نگاره‌هایی که رنگ لاجورد در آنها به کار رفته است گهگاه دیده می‌شود که رنگ‌های لاجورد درخشش خود را از دست داده و با لکه‌های سفید رنگی پوشیده شده‌اند [۲۶] این تغییر در نگاره‌هایی که بست مورد استفاده در آنها صمغ عربی است به علت اسیدی شدن تکیه‌گاه کاغذی و واکنش با لاجورد که بازی می‌باشد صورت می‌گیرد. ممکن است این پدیده به دلیل واکنش پرکننده‌ای مانند کربنات کلسیم باشد. کربنات کلسیم موجود در رنگ بر خلاف آنچه که در مورد بی‌اثر بودن آن عنوان می‌گردد خنثی نبوده و به راحتی تحت تاثیر محیط‌های اسیدی قرار گرفته و انحلال آن منجر به تراوش به لایه‌های سطحی می‌شود (شکل ۷) [۲۷].



شکل ۷: بیماری لاجورد، مرد نشسته، رضا عباسی، ۱۱ ه. ق. (مأخذ: شاهکارهای نگارگری ایران، ۱۳۸۴).

پرکننده‌ای از نوع PbCO_3 ، CaCO_3 ، و یا میکا در نقاط تحت بررسی بودند. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی نشان دادند که انحلال پرکننده کربنات کلسیم در محیط اسیدی باعث بهم پیوستن مجموعه‌های کوچک این نمک و در ادامه، بازده این لخته‌های بزرگ‌تر به سطح نگاره شده است که در نتیجه، آنها را به صورت لکه‌های سفیدی که نشانه بیماری لاجورد می‌باشد در سطح نگاره ظاهر ساخته است. نتایج این کار پژوهشی توانایی روش PIXE و میکروسکوپی نیروی اتمی را در تجزیه و تحلیل رنگ‌های مورد استفاده در آثار تاریخی و آسیب‌شناسی آنها، بخوبی نشان داد.

تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله از مسئولین محترم دانشگاه هنر اسلامی تبریز و موسسه مطالعات تاریخ معاصر ایران بخاطر همه همکاری‌های صورت گرفته در به سرانجام رسیدن این پژوهش، قدردانی می‌نماید.

تصاویر AFM از دو نقطه مختلف به دست آمدند: یکی از تصاویر از محل ظهور نقاط سفید رنگ و دیگری از ناحیه آبی رنگی که سالم مانده بود (شکل ۸). همان‌طوری که در این تصاویر دیده می‌شود احتمالاً انحلال پرکننده کربنات کلسیم و کربنات سرب در محیط اسیدی باعث بهم پیوستن مجموعه‌های کوچک این نمک‌ها و در ادامه، راندن این لخته‌های بزرگ‌تر به سطح نگاره شده است که در نتیجه، آنها را به صورت لکه‌های سفیدی که نشانه بیماری لاجورد می‌باشند در سطح نگاره ظاهر ساخته است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمایش‌های PIXE نگاره‌های منتخب کتاب یوسف و زلیخا نشان داد که رنگدانه آبی مورد استفاده در این نگاره‌ها لاجورد می‌باشد که یکی از رنگدانه‌های پرکاربرد در زمان نگارش این کتاب (قرن نهم ه.ق.) بوده است. نتایج همچنین نشان‌دهنده وجود مواد

۵- مراجع

1. W. S. Taft, J. W. Mayer, The Science of paintings. Springer-Verlag, Inc., New York. 2000.
2. A. Brysbaert, Lapis Lazuli in an Enigmatic 'Purple' pigment from a thirteenth-century BC Greek wall painting. *Stud. Conserv.* 51(2006), 252-266.
3. S. L. Fisher, W. Samet, Painting conservation catalogue. American institute for conservation of historic and artistic works. 1997.
4. M. C. Gaetani, U. Santamaria, C. Seccaroni, The use of Egyptian Blue and Lapis Lazuli in the Middle Ages - The wall paintings of the San Saba Church in Rome. *Stud. Conserv.* 49(2004), 13-22.
5. B. H. Stuart, Analytical techniques in materials conservation. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.
6. A. H. Karimy, Gh. Vatankeh, Characterization of paint binder in historical persian paintings by ATR-FTIR. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 27-36.
7. I. M. Govil, Proton Induced X-ray Emission - A tool for non-destructive trace element analysis. *Curr. Sci.* 80(2001), 1542-1549.
8. A. Zucchiatti, A. Bouquillon, I. Katona, A. D'Alessandro, The 'Della robbia blue' a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian renaissance. *J. Archaeometry.* 48(2006), 131-152.
9. J. C. Dran, T. Calligaro, J. Saloman, Particle induced X-ray emission. In: Modern Analytical Methods in Art and Archaeology. E. Ciliberto, G. Spoto (eds.) John Wiley & Sons Inc. New York. 2000, 135-165.
10. T. Calligaro, J. C. Dran, J. Saloman, Ion beam microanalysis. In: Non-Destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials, K. Jannsens, R. Van Grieken (eds.), Elsevier. Amsterdam. 2004, 227-276.
11. J. Gazzola, M. Sanchez del rio, C. Solis, T. Calligaro, Particle-induced X-ray emission (PIXE) analysis of obsidian from Teotihuacan. *J. Archaeometry.* 52(2010), 343-354.
12. J. Chadwick, The γ rays excited by the β rays of radium. *Philos. Mag.* 24(1912), 594-600.
13. S. A. E. Johansson, T. B. Johansson, Analytical application of particle induced X ray emission. *Nucl. Instrum. Meth.* 137(1976), 473-516.
14. R. L. Watson, J. R. Sjurseth, R. W. Howard, An investigation of the analytical capabilities of X-ray emission induced by high energy alpha particles. *Nucl. Instrum. Meth.* 93(1971), 69-76.
15. F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huust, K. Kemp, Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis. *Nucl. Instrum. Meth.* 116(1974), 487-499.
16. R. L. Walter, R. D. Willis, W. M. Gutknecht, J. M. Joyce, Analysis of biological, clinical, and environmental samples using proton-induced X-ray emission. *Anal. Chem.* 46(1974), 843-855.
17. T. B. Johansson, R. Akselsson, S. A. E. Johansson, X-ray analysis - elemental trace analysis at 10-12 g level. *Nucl. Instrum. Meth.* 84(1970), 141-143.
18. C. Neelmeijer, Non-destructive ion beam analysis of art objects, <http://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=10944&pNid=0>, accessed online Apr. 2012.
19. M. Kos, Ž. Šmit, PIXE-PIGE analysis of 18th and early 19th century creamware from Slovenia and Northern Italy. *J. Cult. Herit.* 12(2011), 236-342.
20. T. Tuurnala, A. Hautajarvi, K. Harva, Nondestructive analysis of paintings by PIXE and PIGE. *Stud. Conserv.* 30(1985), 93-99.
21. L. Bussotti, M. P. Carboncini, E. Castellucci, L. Giuntini, P. A. Mandò, Identification of pigments in a fourteenth-century miniature by combined micro-Raman and PIXE spectroscopic techniques. *Stud. Conserv.* 42(1997), 83-92.
22. E. Kampasakali, B. Ormsby, A. Cosentino, C. Miliani, T. Learner, A preliminary evaluation of the surfaces of acrylic emulsion paint films and the effects of wet-cleaning

- treatment by atomic force microscopy (AFM). *Stud. Conserv.* 56(2011), 216-230.
23. G. Piantanida, M. Bicchieri, C. Coluzza, Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper. *Polymer.* 46(2005), 12313-12321.
24. G. Piantanida, F. Pinzari, M. Montanari, M. Bicchieri, C. Coluzza, Atomic force microscopy applied to the study of Whatman paper surface deteriorated by a cellulolytic filamentous fungus. *Macromolecular Symposia.* 238(2006), 92-97.
25. J. L. Campbell, J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, The guelph PIXE software package II. *Nucl. Instrum. Meth.* B95 (1995), 407-421.
26. P. Baraldi, L. Cannalire, M. P. Colombini, A scientific and historical investigation of italian scagliola. *Stud. Conserv.* 54(2009), 23-34.
27. H. J. Plenderleith, A. E. A. Werner, The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair, and restoration. Oxford University Press; 2nd Ed. 1972.