رنگ سبز زنگار و مراحل تخریب آن در مکتوبات مذهب

ماندانا برکشلی

چکیده

در این مقاله رنگ سبز زنگار که از دورهٔ صفویه تا قاجار یکی از رنگهای رایج در مکتوبات مذهّب بوده است از دیدگاه تاریخی و علمی مورد بررسی قرار گرفته است. روشهای مختلف تهیهٔ رنگ زنگار با استناد به رساله‌ها و نوشته‌های تاریخی در ایران و دیگر نقاط جهان بحث و بررسی شده است. همچنین در این مقاله محصولات شیمیایی حاصل از ساخت رنگ و مراحل تخریب زنگار و تکیه‌گاه کاغذی آن مورد بررسی دقیق و علمی قرار گرفته است.

مقدمه

در میان کلیهٔ آثار تاریخی و هنری، آثار کاغذی از ارزش و منزلت خاصی برخوردارند چراکه کاغذ از یک سو حامل اطلاعات و دانش ما نسبت به گذشته است و از سوی دیگر محملی است برای ارائه آثار هنری ناب در قالب نسخه‌های مصوّر و مذهب. رنگ سبز زنگار در کشورها و دوره‌های تاریخی مختلف مورد توجه بسیاری بوده است. اگرچه خصوصیت تخریبی آن به خوبی بر هنرمندان آشکار بوده است، رنگ سبز زنگار در حاشیه و تذهیب نسخ خطی و مینیاتور استفاده بسیاری داشته و یکی از مهمترین رنگهای مورد استفاده بوده است که در بسیاری موارد آثار تخریبی بسیاری بر روی تکیه‌گاه خصوصاً تکیه‌گاههای کاغذی از خود به جای گذاشته است. میزان آثار تخریب از تغییر ظاهری تا قهوه‌ای شدن کامل قسمت رنگ شده با سبز زنگار و بالاخره تخریب کامل تکیه‌گاه تغییر می‌یابد.

یکی از نکات قابل توجه که نگارنده را بر آن داشت که بخش مهمی از تحقیقات اخیر خود را که در زمینهٔ مواد و مصالح مورد استفاده در مینیاتور بوده است، معطوف به رنگ سبز زنگار نماید، عکس‌العمل متفاوت سبز زنگار در مینیاتورهای ایرانی نسبت به مینیاتورهای هم عصر خود در دیگر نقاط جهان بوده است. نتایج بررسی‌های علمی آزمایشگاهی اینجانب در مورد شناسایی ترکیبات شیمیایی زنگار در مینیاتورهای ایران منجر به اثبات نظریه‌ای شد که بر ادعای هنرمندان ایرانی قرن شانزدهم دورهٔ صفویه مبنی بر استفاده زعفران در زنگار به منظور پیشگیری از تخریب زنگار صحه گذارده و به طریقهٔ علمی آزمایشگاهی خصوصیت زعفران شناسایی و استدلال علمی عدم تخریب زنگار توسط زعفران برای اولین بار مطرح و در مجامع علمی به اثبات رسیده است. مقاله‌ای که در پیش رو دارید مقدمه‌ای است که خوانندگان با پیشینهٔ تاریخی و روند تخریبی زنگار آشنایی بیشتر یافته و زمینهٔ اطلاعاتی را برای طرح نظریهٔ «زعفران عامل بازدارندهٔ تخریب زنگار» و در ادامهٔ این نظریه «ردپای زعفران در مینیاتورهای ایرانی» را به امید حق تعالی در شماره‌های بعدی فراهم سازد.

تاریخچه رنگهای مس دار

تا قرن نوزدهم که صنعت رنگسازی توسعه پیدا کرد تنها تعداد

محدودی رنگ سبز با ثبات رنگی، پایداری شیمیایی و قدرت پوششی رنگ متناسب مورد استفاده بودند اگرچه هنرمندان نسبت به طبیعت مخرب و عدم دوام رنگهای سبز سنتی مس‌دار آگاهی داشتند، با وجود این استفاده از این رنگها کماکان تا اوایل قرن بیستم رواج داشت.

بعضی از این رنگها مثل مالاشیت (کربنات بازی مس) و زنگار بازی و خنثی (استات مس در ترکیبات مختلف) در ادوار کهن مورد استفاده بوده‌اند. در میان رنگهای سبز مس‌دار زنگار و مالاشیت برای رنگ‌آمیزی کتب و نسخ خطی رواج بیشتری داشته‌اند. مالاشیت، همواره به عنوان یک رنگ با دوام و بی‌ضرر برای کاغذ و پارشمن شهرت داشته است. برعکس، انواع ترکیبات زنگار بعنوان یک ماده رنگی مخرب شناخته شده است.

متون قدیمی طرز تهیه‌های متفاوتی را برای سبز زنگار ذکر کرده‌اند. بستگی به نوع سرکه و افزودن مواد متفاوتی چون ادرار، عسل و غیره ترکیبات مس‌دار متفاوتی حاصل می‌شود. این ترکیبات دارای رنگهای مختلف بوده و قابلیت انحلالشان نیز متفاوت است. اطلاعات کمی در مورد ترکیبات دقیق رنگ زنگار مورد استفاده در تذهیب نسخ خطی مربوط به قرون وسطی در دست است.

روشهای مختلف برای تهیهٔ انواع رنگ سبز مس‌دار که در متون کهن بر همهٔ آنها واژه زنگار اطلاق می‌شود، موجود است. روش متداول تهیه زنگار چنین بوده است که در یک محفظه بسته، صفحهٔ مسی را برفراز سرکهٔ داغ می‌آویختند تا اینکه بلورهای سبزرنگی روی صفحهٔ مسی شکل گیرد. در تمام دستورالعملها، واکنش فلز مس با یک آلیاژ مس (مفرغ یا برنج) نسبت به سرکه در حضور اکسیژن و در غیاب دی‌اکسیدکربن انجام می‌شده است. کل این فرایند در دمای بالا مثل توده پهن یا زباله صورت می‌گرفته است. محصولات این فرایند مخلوط پیچیده‌ای از استات بازی و خنثی مس، مالاشیت و فلزهای اضافهٔ دیگری بوده که هنوز تشخیص داده نشده است و قابل توجه است که دستورالعملهای متنوع موجود ما را به رنگهای سبز مس‌دار مختلفی از قبیل سبز نمک (salt green) یا سبز اسپانیولی (spanish green) هدایت می‌کند. سبز نمک مشابه زنگار تهیه می‌شده با این تفاوت که صفحات مس با عسل و نمک طعام پوشیده می‌شده است. نتیجهٔ محصولات، این بار نیز مخلوطی از نمکهای بازی مس بوده است. در کنار استات و کربنات مس، کلرید بازی مس نیز شکل می‌گرفته است.[1]

در اروپای غربی نیز معمولاً زنگار از آمیزش مس و آلیاژهای آن با سرکه فراهم می‌شده است. در روسیه و صربستان به جای سرکه از شیر ترشیده استفاده می‌کرده‌اند. این روش منجر به محصولات مختلف رنگی می‌شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که ترکیبات شیمیایی این رنگ مشابه با رنگ مالاشیت است.[2،3]

زنگار توسط ایرانیها به هندیها معرفی شد چنان که تا قرن پانزدهم هیچ سند تاریخ مبنی بر استفاده از زنگار در هندوستان نمی‌بینیم. بر طبق نسخه خطی اسرارالخط[4] هندیها برای تهیهٔ زنگار، نوشادر (کلرید آمونیوم) را در ظرفی ریخته و به اندازهٔ نصف آن براده‌های مس به آن اضافه می‌کردند. سپس سرکه را قطره قطره اضافه کرده و با دسته چوبی سر پهن آن را هم می‌زدند تا زنگار به دست آید.

در ایران روشهای مختلفی در باب تهیه رنگ زنگار از متون دورهٔ صفویه به دست آمده است. روش اول مشابه روشی است که به هندیها معرفی شده و از ترکیب مس و نوشادر و سرکه تهیه می‌شده است.[5] به طور مثال مجنون رفیقی هروی در رسالهٔ سوادالخط برای گرفتن زنگار این چنین می‌نویسد:

«یک رطل نوشادر و نیم رطل خرده مس در کاسه کن، و آب سرکهٔ انگوری در وی چکان، و چربی که سر آن چون سم شتر بوده باشد در آن کاسه صلایه می‌کن تا آنگاه که زنگار گردد»

روش دوم در چندین رساله مطرح شده است که مربوط به دوره‌های صفویه تا قاجار می‌باشد. در این روش تکه‌های مس و سرکه انگور کهنه را به یک نسبت در ظرفی ریخته و برای ۴۰ روز از بالای چاه بسته‌ای آویزان می‌کردند. صادق‌بیک افشار در رسالهٔ قانون‌الصور ساختن زنگار را به صورت شعر این چنین بیان می‌کند.[6]

«بکن چاهی دوگز در جای نمناک — صفایح کن تنک، لیک از مس پاک
بریز از سرکهٔ ناصاف چندان — که گردد سرکه‌ها در خاک پنهان
در آن جایی بنه یک مه کم و بیش — بپوشان از کم و بیشش میندش

پس از یک ماه رنگرکان تمامی شود زنگار خاطر خواه نامی»

روش سوم که در رساله‌های مختلف ذکر شده است، مشابه روش اول است با این تفاوت که به جای سرکه از ماست گوسفندی استفاده می‌شده است. میرعلی هروی در رسالهٔ مدادالخطوط روشهای مختلف ساخت زنگار را توضیح داده و در مورد روش سوم این چنین می‌نویسد:(۷)

«خردهٔ مس و سرکهٔ انگور کهنه تند برابر یکدیگر به هم آمیخته در چاه آب آویزند تا چهل روز بر او بگذرد، پس چون بیرون آورند زنگار باشد در نهایت خوبی و اگر به عوض سرکه آب ماست گوسفند کنند شاید، و چون خواهند که آن را حل کنند و با آن کتابت کنند در کاسهٔ چینی با صمغ و انزروت حل کرده بکار برند»

ترکیبات شیمیایی سبز زنگار

هنوز کاملاً اثر عنصرهای فلزی آلیاژ شده با مس بر روی ترکیب و واکنش رنگ حاصله شناخته شده نیست. به علاوه قابل ذکر است که افزودنیهای مختلف و انواع مختلف سرکه مورد استفاده در زنگار نه تنها ترکیب استاتها را حاصل می‌آورد بلکه نمکهای اسیدی مالئیک (malates) و اسید تارتریک (tartrates) را نیز منجر می‌شود. ترکیبات شیمیایی و واکنش محصولات بدست آمده توسط دستورالعملهای قرون وسطی، دوره صفویه و دوره‌های بعد آن با انواع زنگارهای جدید متفاوت است. این طور به نظر می‌رسد که واژهٔ زنگار در منابع تاریخی برای محصولات مختلفی استفاده می‌شده به طوری که گاهی رنگ حاصله تقریباً در آب نامحلول قید شده و در جایی دیگر حلالیت بالایی را در آب از خود نشان داده است. به نظر می‌رسد قابلیت انحلال یک کلمه کلیدی برای واکنش شیمیایی ترکیبات مسی بخصوص در محیطهای آلی است.

همانطور که قبلاً گفته شد در منابع مربوط به روشهای نقاشی، دستورالعملهای بسیاری در مورد تهیه رنگهای سبز مس‌دار قید شده است. این روشها تعداد زیادی نمکهای بازی مس را تولید می‌کند. آنالیز نمونه‌های اصلی نشان می‌دهد که ترکیبات غیرمعمول مسی بسیاری به جز مالاشیت و استات مس (زنگار) در قسمتهای سبز مذهب حضور دارند. اغلب این پدیده نشانهٔ این است که واکنش شیمیایی رنگ بصورت مادهٔ رنگی انجام پذیرفته است.(۱)

PIGMENT	FORMULA	DATING OF OBJECT
Verdigris (neutral)	$Cu(CH_3Coo)_2.H_2o$	16.Cent.
Malachite	$CuCo_3.Cu(oH)_2$	15.,16.,18.Cent.
Para-Atacamite	$Cu(OH)Cl.Cu(OH)_2$ (Cu:59,5% Cl: 16,7%)	11.12.Cent
Copper-Chloride (unIdentIfIed)	Cu:55%, Cl: 15-16%	16.Cent.
Cerhardtite	$Cu(NO_3)OH.Cu(OH)_2$	15.16.Cent.
Langite	$Cu_4(OH)_6SO_4.H_2O$	16.Cent
Paseudo-Malachite+ Chalconatronite	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	16.Cent.
Copper Pigment (decomposed)	9-15%	16.Cent

مراحل تخریب زنگار

اگرچه دانش ما نسبت به مکانیزم شیمیایی تخریب کاغذ توسط رنگهای مس‌دار کامل نیست، اما تحقیقات انجام شده نتایج زیر را تأیید می‌کنند.

- تخریب در سه مرحله صورت می‌پذیرد:

۱ـ رنگ سبز از بافت کاغذ عبور می‌کند.

۲ـ در پشت کاغذ در منطقهٔ رنگ شده ناحیه قهوه‌ای رنگ به جا می‌گذارد.

۳- در آخرین مرحله کاغذ شکننده و با کوچکترین حرکت قسمت رنگ شده سوراخ می‌گردد.

- عوامل مکانیکی زیر در مکانیزم تخریب نقش مؤثری دارند:

۱ـ فرسودگی طبیعی کاغذ

۲ـ ترکیب شیمیایی رنگ

۳ـ وجود ورقه‌های فلزی و امکان ایجاد واکنش شیمیایی با تکیه کاه و

بست

۴ـ تأثیر شدید آلودگی هوا و محیط و ضرورت نگهداری بخصوص دما و رطوبت بر مراحل تخریب

فرآیند تخریب رنگدانه

در مورد قسمتهای تخریب شده لایهٔ رنگ تجزیه و تحلیل رنگدانه بسیار مشکل است. در بسیاری موارد تشخیص ترکیبات مس در قسمتهای تخریب شده، غیرممکن است. مراکه واکنش بخشی از محصولات آمورفی رنگدانه مس با مشتقات سلولز، آنها را غیرقابل تشخیص نموده است. توسط آزمایشات انجام شده با دستگاههای SEM و EDX، زنگار، مالاشیت و کلرید سازی مس (مس ۵۵٪، کلر ۱۶-۱۵٪) تشخیص داده شده است. اگرچه هیچ رابطه‌ای بین حضور کلر و مقدار تخریب پیدا نشده است. از طرف دیگر افزایش تخریب تکیه‌گاه کاغذی با کاهش مقدار مس باقی‌مانده در رنگدانه و افزایش مقدار مس در الیاف کاغذ همراه است. آزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های رنگ مس‌دار در قسمت تخریب شده نشان می‌دهد که با بالا رفتن تخریب، مقدار مس باقی‌مانده در رنگدانه پایین می‌آید. در مواردی که مقدار تخریب به منتها درجه می‌رسد مقدار مس بین ۸ تا ۱۰ درصد پایین می‌آید، که در اینصورت تشخیص نوع رنگ اصلی مورد استفاده غیرممکن می‌شود، نکتهٔ قابل توجه این است که در تمام مواردی که مقدار منگنز در حد بالایی در لایهٔ رنگ حضور داشته، تخریب به مراتب کمتر یا اصلاً وجود نداشته است.

فرآیند تخریب تکیه‌گاه

بر طبق تحقیقات مورفولوژی الیاف کاغذ توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)، تغییرات اساسی مثل سطوح شکاف خورده یا ریشه‌شدن الیاف، به ندرت در نمونه‌های تخریب شده به چشم می‌خورد. اگرچه تحقیقاتی که در مورد برش مقطعی الیاف انجام شده این موضوع را کاملاً روشن می‌سازد که بیشترین تخریب الیاف کاغذ در قسمت داخلی است و تغییرات شدید داخلی را که بیشتر تشکیل حفره‌های بزرگ مرکزی می‌دهد می‌توان دید. بر عکس الیافی که در ناحیهٔ رنگ شده هستند تقریباً سالم مانده و به هیچ وجه تخریب نشده‌اند. به نظر می‌رسد تخریب الیاف در ابتدا از لومن (lumen) شروع می‌شود و آزمایشات آنالیز عنصری، حجم زیادی از مس (حدود ۸ تا ۱۰ درصد) را در قسمت داخلی الیاف نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان فرض نمود که خصوصاً ترکیبات مس قابل حل در آب و جاذب الرطوبه مثل زنگار (استات مس، verdigris) بیشترین تخریب را در رنگدانه و تکیه‌گاه ایجاد می‌کند.

تعیین درجهٔ پولیمریزاسیون (DP) سلولز در نمونه‌های کاغذ مورد آزمایش کاملاً با نتایج آزمایشات مورفولوژی مطابقت دارد. درجه پولیمریزاسیون (DP) نمونه‌های کاغذی مربوط به قسمتهای رنگ نشده بین ۲۰۰ و ۵۰۰ است که این مقدار برای استحکام تکیه‌گاه کاغذی کاملاً مناسب است. برعکس، درجه پولیمریزاسیون نمونه‌های رنگ شده در قسمتهای تخریب شده به میزان قابل توجهی پایین بوده و در حد ۶۳ و ۷۶ درجه بوده است. درجه پایین پولیمریزاسیون در قسمتهای تخریب شده حاکی از عدم استحکام و عدم انعطاف کاغذ را روشن می‌سازد.

در نمونه‌هایی که تخریب بسیار بالایی داشته‌اند، حضور مس (Cu^{+1}) یک ظرفیتی در کنار مس (Cu^{+2}) دو ظرفیتی را توسط آزمایشات میکروشیمیایی[۸] نشان داده شده است. تشکیل ترکیبات مس با وجود مس یک ظرفیتی می‌تواند به این ترتیب توجیه شود که یک عمل احیاء بر روی مس طبیعی می‌تواند مس را به عدد اکسیداسیون ۲+ برساند. به عبارت دیگر مقدمهٔ فوق این نتیجه را در بردارد که اکسیداسیون سلولز و پس از آن احیای ترکیب مس دو ظرفیتی که از اصل، اساس رنگ مورد استفاده بوده است می‌تواند اتفاق افتد. توجیه این نکته با دو واکنش میسر است.

۱ـ در محیط اسیدی طی یک مکانیسم رادیکالی و به کمک کاتالیز استات مس کربوهیدراتها اکسیده و تجزیه می‌گردند.

۲ـ در محیط قلیایی اکسیداسیون تخریبی سلولز توسط یونهای مس کاتالیز می‌شود و منجر به تشکیل گروههای احیاء شده می‌گردد. این واکنش‌ها مطابق واکنش مشهور فهلینگ انجام می‌پذیرد.

بر طبق گزارشات علمی، آزمایشات نشان داده شده که هر دو

واکنش می‌تواند پدید آید. زنجیرهٔ سلولز در شرایط اسیدی در قسمت اتصال زنجیره‌ای گلوکوزیدی شکسته می‌شود. در شرایط اسیدی و حتی در شرایط خنثی گروههای جدید انتهایی تشکیل شده آلدئیدها هستند. در شرایط قلیایی گروههای جدید انتهایی کربوکسیلاتها هستند. قسمتهای غیرمعمولی آمورفی الیاف سلولز توسط هیدرولیز و اکسیداسیون، اول صدمه می‌بینند.

بر طبق مطالعات آرنی اتال[1]، تأثیر اسیدیته و اکسیداسیون را روی سلولز تجزیه شده مشکل می‌توان تخمین زد. تأثیر pH روی اکسیداسیون سلولز هنوز به طور کامل روشن نشده است و بستگی به نوع محیط اکسیدان دارد. انتقال یونهای فلزی مثل مس قابلیت این را دارند که در طیف وسیع pH عمل دپولیمریزه شدن زنجیرهٔ سلولز را کاتالیز کنند. به نظر می‌رسد که عوامل مکانیکی و سرعت واکنش آنقدر تعیین کننده نمی‌باشند که pH در انتقال یون فلز و غلظت آن در فاز آلی تعیین کننده است.

تأثیر متقابل یونهای مس با سلولز تحت شرایط اسیدی و قلیایی اتفاق می‌افتد. حجم مقدار سلولز که یونهای مس را جذب می‌کند بسیار مهم است. یون مس به سادگی با پروتون گروههای کربوکسیل سلولز اکسیده شده یا قسمتی از سلولز اکسیده شده تحت شرایط مساعد مبادله می‌شود. اتصال مس به سلولز از طریق تشکیل کمپلکس یون فلزی با گروههای هیدروکسیل همچنین امکان‌پذیر است. بر طبق گزارشات اخیر، جذب نوری مس به طور قابل ملاحظه‌ای با تشکیل گروههای کربوکسیل در سلولز که در نتیجه اکسیداسیون سلولز تحت شرایط قلیایی ایجاد می‌شود بالا می‌رود. به علاوه استات مس (زنگار) که کمی در آب محلول است در محیط آبی کمی اسیدی است. زنگار توسط الیاف سلولز بهتر از دیگر رنگدانه‌های مسی جذب می‌شود. مقدار جذب زنگار توسط سلولز شدیداً تحت تأثیر نوع افزاینده مورد استفاده مثل سرکه یا عسل می‌باشد.

واکنشهای شیمیایی تخریب

نتایجی که تا به حال بدست آمده مکانیزم شیمیایی تخریب را بطور دقیق هنوز روشن نساخته است. مسئله‌ای که می‌توان بطور قطع به آن اذعان نمود این است که واکنش تخریب، یک مکانیزم کاملاً اسیدی یا یک فرایند کاملاً اکسیداسیون نیست.[9] مشتقاتی که از واکنش فهلینگ بطور وضوح در نمونه‌های مورد آزمایش بدست آمده نشان دهندهٔ این است که در مرحلهٔ نهایی روند تخریب حداقل بین مرز رنگدانه مس و لیف سلولز، pH قلیایی فعال است. امّا بسیار بعید است که تخریب بر طبق مکانیزم قلیایی شروع گردد چرا که رنگها معمولاً از همان ابتدا در محلول اسیدی مثل سرکه تهیه شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد. پس می‌توان تصور کرد که در مرحلهٔ ابتدایی درجه پولیمریزاسیون DP سلولز توسط روند تخریب در شرایط اسیدی کاهش می‌یابد. بعلاوه اکسیداسیون سلولز تحت همین شرایط در حالی که cu_2o شکل می‌گیرد، صورت می‌پذیرد. در شرایط رطوبتی و اکسیژن cu_2o بی‌ثبات است و می‌تواند بر طبق واکنشهای (۱) و (۲) عکس‌العمل نشان دهد.

$$2cu^{1+} \rightarrow 2\ cu^{2+} + 2\ e^- \qquad (۱)$$

$$\frac{1}{2}\ o_2 + H_2o + 2e^- \rightarrow 2\ oH^- \qquad (۲)$$

همچنین در اینجا، ارزش pH افزایش یافته است. تشکیل موضعی هیدروکسید قلیایی (OH) همچنین امکان دارد، بهمین منظور، اتواکسیداسیون سلولز تحت شرایط قلیایی، توسط یونهای مس کاتالیز شده، به عنوان دومین مرحلهٔ واکنش کاملاً قانع‌کننده بنظر می‌رسد. در خلال اتواکسیداسیون سلولز، کربوهیدراتهای احیاء شده شکل گرفته، چنانچه قبلاً توضیح داده شد، با مس دو ظرفیتی cu^{2+} براساس قانون فهلینگ، به واکنش خود ادامه می‌دهد.

محصولات این واکنش بدفعات در بسیاری از نمونه‌های تخریب شده توسط تکنیک گاز کروموتوگرافی و روشهای میکروشیمیایی ردیابی شده است.[9] از این نتایج می‌توان فرض کرد که در مرحله نهایی روند تخریب، آخرین مرحلهٔ تخریب و قهوه‌ای شدن کاغذ واکنشی شبیه به واکنش فهلینگ را دارد

$$cu^{++} + oH^- \Rightarrow 2cu^+ + 2oH^- \Rightarrow \underset{\text{رنگ قهوه‌ای}}{cu_2o} + H_2o$$

در ابتدا می‌توان تصور کرد که اگر رطوبت کافی حضور داشته باشد، مس دو ظرفیتی cu^{2+} تبدیل به محلول می‌شود. خوردگی فلز به صورت اتوکاتالیتکالی (auto-catalytically)، اگر فلز مس یا برنج در

تخریب زنگار در حاشیه یک نسخه خطی قرن هفدهم

مشاهده میکروسکوپی زنگار

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

کنار یونهای مس دو ظرفیتی حضور داشته باشد تسریع می‌یابد. مس می‌تواند اکسیژن را دپولاریزه (depolarize) کرده چنانچه یونهای oH تشکیل گردد. معادلات (۳) تا (۷) مکانیزم واکنش پیشنهادی را شرح می‌دهد:

واکنش اولیه (۳)

$$cu \Rightarrow cu_2^{+} + 2e^{-}$$

(۴)

$$\frac{1}{2}o_2 + H_2o + 2e^{-} \Rightarrow 2oH^{-}$$

واکنش اتوکاتالیتیک تسریع (۵)

$$cu^{2+} + cu \Rightarrow 2cu^{1+}$$

(۶)

$$2cu^{1+} \Rightarrow 2cu^{2+} + 2e^{-}$$

(۷)

$$\frac{1}{2}\,o_2 + H_2o + 2e^{-} \Rightarrow 2oH^{-}$$

در حضور نمکهای قلیایی، هیدروکسید قلیایی در طی اکسیداسیون فلز به طور موضعی شکل می‌گیرد به این ترتیب

می‌توان فرض نمود که خوردگی آلیاژهای مس و تشکیل موضعی هیدروکسید قلیایی، تخریب اکسیداسیون سلولز را منجر می‌شود. این واکنش مسئول شکنندگی تکیه‌گاه کاغذی بوده و تا زمانی که به مقدار کافی رطوبت و فلز غیرخورده شده روی کاغذ حضور داشته باشد، ادامه می‌یابد، بعلاوه، در همین شرایط مس دو ظرفیتی بر طبق معادلهٔ (۸) بر اساس واکنش فهلینگ عکس‌العمل نشان می‌دهد.

محصولات + cu^{1+} ← کربوهیدراتهای احیاء شده + cu^{2+}

این واکنش همچنین توسط واکنش برگشت مس یک ظرفیتی cu^{1+} به مس دو ظرفیتی cu^{2+} که با معادلات (۶) و (۷) وجه تشابه دارد در حضور رطوبت کافی تسریع می‌یابد.

تخریب زنگار از دیدگاه تاریخی

عدم ثبات بعضی از رنگهای مس دار از قدیم توسط هنرمندان در طول تاریخ بخوبی تشخیص داده شده بود. بطور مثال سنینی [۱۵] (cennini) در مورد زنگار چنین می‌گوید:

«*زنگار به چشم زیبا می‌آید ولی دوامی ندارد*» و یا تئوفیلوس [۱۱] (Theophilus) استفاده از سبز نمک (salt green) در تذهیب کتب را هشدار می‌دهد: «*استفاده از سبز نمک در کتب مناسب نیست.*»

بعد تخریبی زنگار که اخیراً به صورت علمی و آزمایشگاهی بررسی شده بر قدما و اهل هنر ایرانی نیز پنهان نبوده است. بطور مثال در «رساله در بیان کاغذ، مرکب و حل الوان» متعلق به قرن پانزدهم بعد از شرح روش تهیهٔ زنگار به بعد تخریبی آن اشاره شده است:[۱۲]

«*..... امّا خاصیت او (زنگار) آن است که چون مدتی برآید کاغذ را سوراخ سازد، بر دوام و قوام آن اعتماد و اعتضادی نباشد.*»

نکتهٔ قابل توجه و بسیار مهم این است که در بعضی از رسالات[۱۳] و متون قدیمی اساتید فن افزودن زعفران به زنگار را نه تنها به عنوان ایجاد رنگ دلپذیر پسته‌ای (فستقی) بلکه به عنوان عامل بازدارندهٔ تخریب زنگار تجویز نموده‌اند. بطور مثال در رساله‌های «مرکب‌سازی و جلد سازی» [۱۴] «طلا و نقره و حل کردن آن» [۱۵] و «مداد الخطوط»[۷] بعد از شرح روشهای مختلف بدست آوردن زنگار به این نکته اشاره شده است که زنگار مخرب بوده و کاغذ را سوراخ می‌کند و برای این که از سوراخ شدن کاغذ جلوگیری شود توصیه کرده‌اند که به زنگار، زعفران اضافه شود. بطور مثال میرعلی هروی در «مداد الخطوط» این توصیه را چنین عنوان می‌کند:[۷]

«*..... امّا چون مدتی کاغذ را زنگاری که به آب ماست گرفته باشند سوراخ کند تدبیر آن است که اندک زعفران به آن ضم کنند تا پایدار بماند.*»

همچنین علی حسینی در «مرکب سازی و جلد سازی» بعد از شرح تمام روشهای تهیهٔ زنگار این چنین می‌نویسد:[۱۴]

«*..... نوع دیگر زنگار آن است که به عوض سرکه ماست کنند. چون خواهند که آن را حل نمایند آن را در کاسه چینی با صمغ و انزروت حل سازند و کتابت نمایند. امّا چون مدتی ماند کاغذ را سوراخ کند و تدبیر آن است که اندکی زعفران با آن مخلوط نمایند.*»

البته بسیاری از هنرمندان، زعفران را نه به عنوان عامل بازدارندهٔ تخریب زنگار بلکه به عنوان بدست آوردن رنگ سبز پسته‌ای توصیه به اضافه کردن آن به زنگار نموده‌اند. بطور مثال علی صیرفی در «گلزار صفا» چنین می‌گوید:[۱۶]

«*ور چون خط لب خود ای جانان*

فستقی میل کن بشنو از آن

زعفران داخل زنگار نما

پس بدان رنگ کتابت فرما»

به این ترتیب با مطالعه متون تاریخی دورهٔ صفویه تا قاجار در مورد استفاده زنگار می‌توان اذعان نمود که هنرمندان ایرانی طبق توصیه‌های اساتید فن، زعفران را یا به عنوان بدست آوردن رنگ دلپذیر پسته‌ای و یا به انگیزهٔ جلوگیری از سوراخ شدن کاغذ به زنگار اضافه نموده‌اند. حال اینکه این ادعای تاریخی پشتوانه علمی دارد یا خیر؟ و اینکه آیا براستی رد پای زعفران را می‌توان در سبز زنگار مورد استفاده در مینیاتورها و تذهیبات ایرانی ردیابی نمود؟ و آیا براستی زعفران از تخریب زنگار جلوگیری نموده، و بالاخره چنانچه بتوان به اثبات رساند که زعفران از دیدگاه علمی عامل بازدارندهٔ تخریب زنگار بوده است کدام خصوصیت شیمیایی زعفران باعث این پدیده شده است؟ همگی سئوالاتی است که توسط نگارنده از نظر علمی و آزمایشگاهی بررسی شده است و امیدواریم که در شماره‌های آینده نتایج تحقیقات و آزمایشات انجام شده را در این خصوص به حضور خوانندگان عزیز برسانیم.

نتیجه‌گیری

برطبق متون تاریخی هنرمندان روشهای مختلفی به منظور تهیه سبزهای مس‌دار مورد استفاده قرار داده‌اند چنان که ایرانیها از واکنش فلز مس با سرکه یا ماست گوسفندی و مواد افزودنی چون نوشادر و صمغ انزروت سبز زنگار را تهیه می‌کردند. متون تاریخی تشخیص عدم ثبات بعضی از رنگهای سبز مس‌دار توسط هنرمندان در طول تاریخ را نشان می‌دهد. آزمایشات انجام شده نشان می‌دهد که مکانیزم تخریبی زنگار از یک محیط اسیدی شروع شده و در مرحله نهایی pH قلیایی فعال و در آخرین مرحلهٔ تخریب و قهوه‌ای شدن کاغذ روند تخریب واکنشی شبیه به واکنش فهلینگ را دارد. بعد تخریبی زنگار که اخیراً به صورت علمی و آزمایشگاهی بررسی شده بر قدما و اهل هنر ایرانی پنهان نبوده است. بر طبق رساله‌های تاریخی دورهٔ صفویه می‌توان نتیجه گرفت که ایرانیها تنها ملتی بوده‌اند که نه تنها آثار تخریبی زنگار را مطرح نموده‌اند بلکه استفاده از زعفران در زنگار را بعنوان یک عامل پیشگیری از تخریب زنگار توصیه نموده‌اند.

این سند تاریخی مقدمه‌ای بوده است که مطالعات و تحقیقات علمی نگارنده را در چند سال اخیر در مورد زعفران که بر طبق توصیه‌های قدمای اهل هنر به رنگ زنگار در میناتورهای ایرانی اضافه شده است معطوف داشته و این ادعای تاریخی را بر اساس بررسیهای علمی و آزمایشگاهی به اثبات رساند که انشاءا... به امید حق تعالی در شماره‌های بعد همین مجله به آن خواهیم پرداخت.

منابع

1- G.Banik, "Discoloration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art," Restaurator, 10, 1989.

2- M.M. Naumova, S.A.Pisareva and G.O.NeehiPorenko, "Green copper pigments of old Russian frescoes," Studies in conservation 35, 1990.

3- M.M.Naumova and S.A. Pisareva, "A note on the use of blue and green copper compounds in paintings," Studies in conservation, 39, 1994.

4- O.P. Agrawal "A Study of the technique and materials of Indian illustrated manuscripts," ICOM, 1969.

۵ـ سلطان احمد مجنون رفیقی هروی، سواد الخط ، ۹۳۰-۹۲۶ هـ‍ق شماره ۵۲۶ ، کتابخانه ملی ملک

۶ـ صادق بیک افشار، قانون الصور، ۱۰۱۰ هـ‍ق شماره ۶۳۲۵ کتابخانه ملی ملک و شماره ۷۳۹۵ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران

۷ـ میرعلی هروی، مدادالخطوط، ۹۰۰ هـ‍ق کتابخانه شخصی استادرضامایل هروی

8- G.Banik and J. panahlo, "Some aspects concerning degradation of paper caused by green copper containing pigment", Wien, Austria, 1981.

9- G.Banik, H.Stachelberger and O.Wachter, "Investigation of the destructive action of copper pigments on paper and consequences for conservation, Science and technology in service of conservation"

10- D´Andrea Cennini, C. The Craftsman´s Hand Book (translated by D.V. Thompson Jr.). New York, Dover, 1954.

11- Theophylus, On Diverse Arts (translated by J.G. Hawthorne & C.S.Smith) , New York, Dover, 1979.

۱۲ـ رساله در بیان کاغذ، مرکب و حل الوان، قرن نهم هجری، شماره ۴۷۶۷ کتابخانه مجلس.

۱۳ـ نجیب مایل‌هروی، کتاب‌آرایی در تمدن‌اسلامی، آستان‌قدس رضوی، ۱۳۷۲.

۱۴ـ علی حسینی، «مرکب سازی و جلدسازی» بیان هایی از کشف الصنایع، عصر قاجار، شمارهٔ ۲۲۶۱ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران

۱۵ـ رساله طلا و نقر و حل کردن آن، «عهد صفوی، شمارهٔ ۵۳۴۴ کتابخانهٔ مدرسهٔ غرب همدان»

علی صیرفی، گلزار صفا، ۹۵۰ هـ‍ق ، میکروفیلم - شمارهٔ ۳۶۳۷ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران