

# رنگ سبز زنگار و مراحل تخریب آن در مکتوبات مذهب

ماندانا برکشلی

با سبز زنگار وبالاخره تخریب کامل تکیه گاه تغییر می یابد.

یکی از نکات قابل توجه که نگارنده را برابر آن داشت که بخش مهمی از تحقیقات اخیر خود را که در زمینه مواد و مصالح مورد استفاده در مینیاتور بوده است، معطوف به رنگ سبز زنگار نماید، عکس العمل متفاوت سبز زنگار در مینیاتورهای ایرانی نسبت به مینیاتورهای هم عصر خود در دیگر نقاط جهان بوده است. نتایج بررسی های علمی آزمایشگاهی اینجانب در مورد شناسایی ترکیبات شیمیایی زنگار در مینیاتورهای ایران منجر به اثبات نظریه ای شد که بر ادعای هنرمندان ایرانی قرن شانزدهم دوره صفویه مبنی بر استفاده زعفران در زنگار به منظور پیشگیری از تخریب زنگار صحه گذارده و به طریقۀ علمی آزمایشگاهی خصوصیت زعفران شناسایی و استدلال علمی عدم تخریب زنگار توسط زعفران برای اولین بار مطرح و در مجتمع علمی به اثبات رسیده است. مقاله ای که در پیش رو دارید مقدمه ای است که خوانندگان با پیشینه تاریخی و روند تخریبی زنگار آشنایی بیشتر یافته و زمینه اطلاعاتی را برای طرح نظریۀ «زعفران عامل بازدارنده تخریب زنگار» و در ادامه این نظریه «ردیابی زعفران در مینیاتورهای ایرانی» را به امید حق تعالی در شماره های بعدی فراهم سازد.

## قاریخچه رنگهای مس دار

تا قرن نوزدهم که صنعت رنگسازی توسعه پیدا کرد تنها تعداد

## چکیده

در این مقاله رنگ سبز زنگار که از دوره صفویه تا قاجار یکی از رنگهای رایج در مکتوبات مذهب بوده است از دیدگاه تاریخی و علمی مورد بررسی قرار گرفته است. روشهای مختلف تهیه رنگ زنگار با استناد به رساله ها و نوشه های 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 تکیه گاه کاغذی آن مورد بررسی دقیق و علمی قرار گرفته است.

## مقدمه

در میان کلیه آثار تاریخی و هنری، آثار کاغذی از ارزش و منزلت خاصی برخوردارند چرا که کاغذ از یک سو حامل اطلاعات و دانش ما نسبت به گذشته است و از سوی دیگر محمولی است برای ارائه آثار هنری ناب در قالب نسخه های مصور و مذهب. رنگ سبز زنگار در کشورها و دوره های 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 تکیه گاه خصوصاً تکیه گاههای کاغذی از خود به جای گذاشته است. میزان آثار تخریب از تغییر ظاهری تا قهوه ای شدن کامل قسمت رنگ شده

طعام پوشیده می شده است. نتیجه محصولات، این بار نیز مخلوطی از نمکهای بازی مس بوده است. در کنار استات و کربنات مس، کلرید بازی مس نیز شکل می گرفته است.<sup>(۱)</sup>

در اروپای غربی نیز معمولاً زنگار از آمیزش مس و آلیاژهای آن با سرکه فراهم می شده است. در روسیه و صربستان به جای سرکه از شیر ترشیده استفاده می کرده اند. این روش منجر به محصولات مختلف رنگی می شده است. تحقیقات نشان می دهد که ترکیبات شیمیایی این رنگ مشابه با رنگ مالاشیت است<sup>(۲،۳)</sup>.

زنگار توسط ایرانیها به هندیها معرفی شد چنان که تاقون پانزدهم هیج سند تاریخ مبنی بر استفاده از زنگار در هندوستان نمی بینیم. بر طبق نسخه خطی اسرارالخط<sup>(۴)</sup> هندیها برای تهیه زنگار، نوشادر (کلرید آمونیوم) را در ظرفی ریخته و به اندازه نصف آن براده های مس به آن اضافه می کردند. سپس سرکه را قطره قطره اضافه کرده و با دسته چوبی سر بهن آن را هم می زند تا زنگار به دست آید.

در ایران روشهای مختلفی در باب تهیه رنگ زنگار از متون دوره صفویه به دست آمده است. روش اول مشابه روشی است که به هندیها معرفی شده و از ترکیب مس و نوشادر و سرکه تهیه می شده است.<sup>(۵)</sup> به طور مثال مجnoon رفیقی هروی در رساله سوادالخط برای گرفتن زنگار این چنین می نویسد:

«یک رطل نوشادر و نیم رطل خرد مس در کاسه کن، و آب سرکه انگوری در روی چکان، و چوبی که سر آن چون سم شتر بوده باشد در آن کاسه صلايه می کن تا آنگاه که زنگار گردد»

روش دوم در چندین رساله مطرح شده است که مربوط به دوره های صفویه تا قاجار می باشد. در این روش تکه های مس و سرکه انگور کهنه را به یک نسبت در ظرفی ریخته و برای ۴۰ روز از بالای چاه بسته ای آویزان می کردن. صادق بیک افشار در رساله قانون الصور ساختن زنگار را به صورت شعر این چنین بیان می کند.<sup>(۶)</sup>

و بکن چاهی دو گذر جای نمناک صفائع کن تنک، لیک از مس پاک  
بریز از سرکه ناصاف چندان که گردد سرکه ها در خاک پنهان  
در آن جایی به بک مه کم و بیش بیوشان از کم و بیش میندش

محدوودی رنگ سبز با ثبات رنگی، رایج ای شیمیایی و قدرت پوششی رنگ متناسب مورد استفاده بود. اگرچه هنرمندان نسبت به طبیعت مغرب و عدم دوام رنگهای سبز سنتی مس دار آگاهی داشتند، با وجود این استفاده از این رنگها اکسانان تا اوایل قرن بیستم رواج داشت.

بعضی از این رنگها مثل مالاشیت (ثرمات بازی مس) و زنگار بازی و خنثی (استات مس در ترکیبات سبز نف) در ادوار کهن مورد استفاده بوده اند. در میان رنگهای سبز مس دار زنگار و مالاشیت برای رنگ آمیزی کتب و نسخ خطی روح بیشتری داشته اند. مالاشیت، همواره به عنوان یک رنگ با: وام و بی ضرر برای کاغذ و پارشم من شهرت داشته است. بر عکس، نوشت ترکیبات زنگار بعنوان یک ماده رنگی مغرب شناخته شده است.

متون قدیمی طرز تهییه های متفاوتی را برای سبز زنگار ذکر کرده اند. بستگی به نوع سرکه و افروزدن مواد متفاوتی چون ادرار، عسل و غیره ترکیبات مس دار متفاوتی می شود. این ترکیبات دارای رنگهای مختلف بوده و قابلیت انجلاسان نیز متفاوت است. اطلاعات کمی در مورد ترکیبات دقیق زنگار مورد استفاده در تذهیب نسخ خطی مربوط به قرون وسطی ندارد.

روشهای مختلف برای تهیه انواع رنگ سبز مس دار که در متون کهن بر همه آنها واژه زنگار اطلاق می شود، موجود است. روش متداول تهیه زنگار چنین بوده است که: یک محفظه بسته، صفحه

مسی را بر فراز سرکه داغ می آویختند. اند که بلورهای سبز رنگی روی صفحه مسی شکل گیرد. در تمام نسخهای العملها، واکنش فلز مس با یک آلیاژ مس (مفرغ یا بارنج) می شود، موجود است. سرکه در حضور اکسیژن و در غیاب دی اکسید کربن اند، سام می شده است. کل این فرایند در دمای بالا مثل توده پنهان یا رماله سورت می گرفته است. محصولات این فرایند مخلوط پیچیده ای از استات بازی و خنثی مس، مالاشیت و فلزهای اضافه دیگری می باشد. هنوز تشخیص داده نشده است و قابل توجه است که دسته ای از لدهای متنوع موجود مارا به رنگهای سبز مس دار مختلفی از قبیل سبز نمک (salt green) یا سبز اسپانیولی (spanish green) هدایت می کند. سبز نمک مشابه زنگار تهیه می شده با این تفاوت که سبزهای مس با عسل و نمک

که واکنش شیمیایی رنگ بصورت ماده رنگی انجام پذیرفته است.<sup>(1)</sup>

PIGMENT	FORMULA	DATING OF OBJECT
Verdigris (neutral)	Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> Coo) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	16.Cent.
Malachite	CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	15.,16.,18.Cent.
Para-Atacamite	Cu(OH)Cl.Cu(OH) <sub>2</sub> (Cu:59,5% Cl: 16,7%)	11.12.Cent
Copper-Chloride (unidentified)	Cu:55%, Cl: 15-16%	16.Cent.
Cerhardtite	Cu(NO <sub>3</sub> )OH.Cu(OH) <sub>2</sub>	15.16.Cent.
Langite	Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	16.Cent
Pseudo-Malachite+	Cu <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> Chalconatronite	16.Cent.
Copper Pigment (decomposed)	9-15%	16.Cent

پس از یک سال پنگر کان تمامی شود زنگار خاطر خواه نامی، روش سوم که در رساله های مختلف ذکر شده است، مشابه روش اول است با این تفاوت که به جای سرمه از ماست گوسفندي استفاده می شده است. میر علی هروی در رساله مداد الخطوط روش های مختلف ساخت زنگار را توضیح داده و در مورد روش سوم این چنین می نویسد:<sup>(7)</sup>

«خرده مس و سرمه انگور کهنه تنہ 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 سرمه آب ماست گوسفند کنند شاید، و چون خواهند که آن را حل کنند و با آن کتابت کنند در کاسه چینی با صمغ و انزروت حل کرده بکار ببرند»

### توکیبات شیمیایی سبز زنگار

هنوز کاملاً اثر عنصر های فلزی آلیاز شده با مس بر روی ترکیب و واکنش رنگ حاصله شناخته شده نیست. به علاوه قابل ذکر است که افزودنیهای مختلف و انواع مختلف سرمه مورد استفاده در زنگار نه تنها ترکیب استانها را حاصل می اورد بلکه نمکهای اسیدی مالئیک (malates) و اسید تارتاریک (tartrates) را نیز منجر می شود. ترکیبات شیمیایی و واکنش محصولات بدست آمده توسط دستورالعملهای قرون وسطی، دوره صفویه و دوره های بعد آن با انواع زنگارهای جدید متفاوت است. این طور به نظر می رسد که واره زنگار در منابع تاریخی برای محصولات مختلفی استفاده می شده به طوری که گاهی رنگ حاصله تقریباً در آب نامحلول قید شده و در جایی دیگر حلایت بالایی را در آب از خود نشان داده است. به نظر می رسد قابلیت انحلال یک کلمه کلیدی برای واکنش شیمیایی ترکیبات مسی بخصوص در محیط های آبی است.

همانطور که قبلاً گفته شد در منابع مربوط به روش های نقاشی، دستورالعملهای بسیاری در مورد تهیه رنگهای سبز مس دار قید شده است. این روشها تعداد زیادی نمکهای بازی مس را تولید می کند. آنالیز نمونه های اصلی نشان می دهد که ترکیبات غیرمعمول مسی بسیاری به جز مالاشیت و استات مس (زنگار) در قسمتهای سبز مذهب حضور دارند. اغلب این پدیده نشانه این است

### موائل تخریب زنگار

اگرچه دانش ما نسبت به مکانیزم شیمیایی تخریب کاغذ توسط رنگهای مس دار کامل نیست، اما تحقیقات انجام شده نتایج زیر را تأیید می کنند.

- تخریب در سه مرحله صورت می پذیرد:
- ۱- رنگ سبز از بافت کاغذ عبور می کند.

۲- در پشت کاغذ در منطقه رنگ شده ناحیه قهودای رنگ به جا می گذارد.

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

- عوامل مکانیکی زیر در مکانیزم تخریب نقش مؤثری دارند:

- ۱- فرسودگی طبیعی کاغذ
- ۲- ترکیب شیمیایی رنگ

۳- وجود ورقه های فلزی و امکان ایجاد واکنش شیمیایی با تکید کادو

الیافی که در ناحیه 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 تکیه گاه ایجاد می‌کند.

تعیین درجه 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 تکیه گاه کاغذی کاملاً مناسب است. بر عکس، 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<sup>(۸)</sup> 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 مقدمه 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.

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

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

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

ست

۴- تأثیر شدید آلودگی هوا و محیط و برابر، نگهداری بخصوص دما و رطوبت بر مراحل تخریب

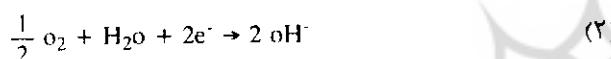
#### فرآیند تخریب رنگدانه

در مورد قسمتهای تخریب شده لایه رنگدانه نجزیه و تحلیل رنگدانه بسیار مشکل است. در بسیاری موارد، تشخیص ترکیبات مس در قسمتهای تخریب شده، غیرممکن است. سراکه واکنش بخشی از محصولات آمورفی رنگدانه مس با مس، نات، سلولز، آنها را غیرقابل تشخیص نموده است. توسط آزمایش... اینام شده با دستگاه‌های SEM و EDX، زنگار، مالاشهت و کلر، باری مس (مس ۵۵٪، کلر ۱۵٪) تشخیص داده شده است. اگرچه هیچ رابطه‌ای بین حضور کلر و مقدار تخریب پیدا نشده است. از طرف دیگر افزایش تخریب تکیه گاه کاغذی با کاهش مقدار مس باقیمانده در رنگدانه و افزایش مقدار مس در الیاف کاغذ همرا... است. آزمایشات انجام شده بر روی نمونه‌های رنگ مس دار در سمت تخریب شده نشان می‌دهد که با بالا رفتن تخریب، مقدار سر، باقیمانده در رنگدانه پایین می‌آید. در مواردی که مقدار تخریب به منتهای درجه می‌رسد مقدار مس بین ۸ تا ۱۰ درصد پایین می‌آید، که در اینصورت تشخیص نوع رنگ اصلی مورد استفاده، غیرممکن می‌شود، نکته قابل توجه این است که در تمام موارد... ای که مقدار منگنز در حد بالایی در لایه رنگ حضور داشته، تخریب به مراتب کمتریا اصلاً وجود نداشته است.

#### فرآیند تخریب تکیه گاه

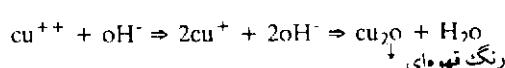
بر طبق تحقیقات مورفولوژی الیاف، ثابت توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)، تغییرات اساسی... سطوح شکاف خورده یا ریشه‌شدن الیاف، به ندرت در نمونه‌ای تخریب شده به چشم می‌خورد. اگرچه تحقیقاتی که در مورد برنس مقطعی الیاف انجام شده این موضوع را کاملاً روشن می‌سازد که بیشترین تخریب الیاف کاغذ در قسمت داخلی است و تغییر... شدید داخلی را که بیشتر تشکیل حفره‌های بزرگ مرکزی می‌دهد می‌توان دید. بر عکس

آن اذعان نمود این است که واکنش تخریب، یک مکانیزم کاملاً اسیدی یا یک فرایند کاملاً اکسیداسیون نیست.<sup>(۴)</sup> مشتقاتی که از واکنش فهلهینگ بطور واضح در نمونه‌های مورد آزمایش بدست آمده نشان دهنده این است که در مرحله نهایی روند تخریب حداقل بین مرز رنگدانه مس و لیف سلولز، pH قلیایی فعال است. اما بسیار بعید است که تخریب بر طبق مکانیزم قلیایی شروع گردد چراکه رنگها معمولاً از همان ابتداء در محلول اسیدی مثل سرکه تهیه شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد. پس می‌توان تصور کرد که در مرحله ابتدایی درجه پولیمریزاسیون DP سلولز توسط روند تخریب در شرایط اسیدی کاهش می‌یابد. علاوه‌اکسیداسیون سلولز تحت همین شرایط در حالی که  $Cu^{2+}$  شکل می‌گیرد، صورت می‌پذیرد. در شرایط رطوبتی و اکسیژن  $Cu^{2+}$  بی ثبات است و می‌تواند بر طبق واکنشهای (۱) و (۲) عکس العمل نشان دهد.



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 مرحله واکنش کاملاً قانع‌کننده بنظر می‌رسد. در خلال اتواکسیداسیون سلولز، کربوهیدراتهای احیاء شده شکل گرفته، چنانچه قبلًا توضیح داده شد، با مس دو ظرفیتی  $Cu^{2+}$  براساس قانون فهلهینگ، به واکنش خود ادامه می‌دهد.

محصولات این واکنش بدفعات در بسیاری از نمونه‌های تخریب شده توسط تکنیک گاز کرومومتوگرافی و روش‌های میکروسیمیایی ردیابی شده است.<sup>(۴)</sup> از این نتایج می‌توان فرض کرد که در مرحله نهایی روند تخریب، آخرین مرحله تخریب و قهقهه‌ای شدن کاغذ واکنشی شبیه به واکنش فهلهینگ را دارد.



در ابتداء می‌توان تصور کرد که اگر رطوبت کافی حضور داشته باشد، مس دو ظرفیتی  $Cu^{2+}$  تبدیل به محلول می‌شود. خوردگی فلز به صورت اتوکاتالیتیکالی (auto-catalytically)، اگر فلز مس با برنج در

واکنش می‌تواند پذید آید. زنجیره سلولز در شرایط اسیدی در قسمت اتصال زنجیره‌ای گلوكوزیدی شکسته می‌شود. در شرایط اسیدی و حتی در شرایط خنثی گروههای جدید انتهاهای تشکیل شده آلدئیدها هستند. در شرایط قلیایی گروههای جدید انتهاهای کربوهیدراتها هستند. قسمتهای غیرمعمولی آمورفی الیاف سلولز توسط هیدرولیز و اکسیداسیون، اول صدمه می‌بینند.

بر طبق مطالعات آرنی اتال<sup>(۱)</sup>، تأثیر اسیدیته و اکسیداسیون روی سلولز تجزیه شده مشکل می‌توان تخمين 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 دیولیمیریزه شدن زنجیره سلولز را کاتالیز کنند. به نظر می‌رسد که عوامل مکانیکی و سرعت واکنش انقدر تعیین کننده نمی‌باشند که pH در انتقال یون فلز و غلظت آن در فاز آبی تعیین کننده است.

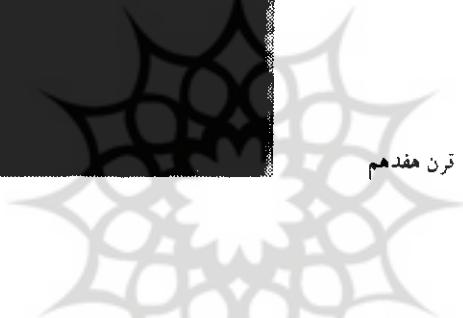
تأثیر متقابل یونهای مس با سلولز تحت شرایط اسیدی و قلیایی اتفاق می‌افتد. حجم مقدار سلولز که یونهای مس را جذب می‌کند بسیار مهم است. یون مس به سادگی با پروتون گروههای کربوهیدرات سلولز اکسیده شده یا قسمتی از سلولز اکسیده شده تحت شرایط مساعد مبادله می‌شود. اتصال مس به سلولز از طریق تشکیل کمپلکس یون فلزی با گروههای هیدروکسیل همچنین امکان پذیر است. بر طبق گزارشات اخیر، جذب نوری مس به طور قابل ملاحظه‌ای با تشکیل گروههای کربوهیدرات 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 تابه حال بدست آمده مکانیزم شیمیایی تخریب را بطور دقیق هنوز روشن نساخته است. مسئله‌ای که می‌توان بطور قطع به



تخریب زنگار در حاشیه یک نسخه سطی، قرن هفدهم



مشاهده میکروسکوپی زنگار



بررسی شده بر قدم 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 تهیه زنگار به بعد تخریبی آن اشاره شده است:<sup>(۱۲)</sup>

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

نکته قابل توجه و بسیار مهم این است که در بعضی از رسالات<sup>(۱۳)</sup> و متون قدیمی اساتید فن افزودن زعفران به زنگار رانه تنها به عنوان ایجاد رنگ دلپذیر پسته‌ای (فستقی) بلکه به عنوان عامل بازدارنده تخریب زنگار تجویز نموده‌اند. بطور مثال در رساله‌های «مرکب‌سازی و جلد سازی»<sup>(۱۴)</sup> «طلا و نقره و حل کردن آن»<sup>(۱۵)</sup> و «مداد الخطوط»<sup>(۷)</sup> 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 کردۀ‌اند که به زنگار، زعفران اضافه شود. بطور مثال میرعلی هروی در «مداد الخطوط» این توصیه را چنین عنوان می‌کند:<sup>(۷)</sup>

«.....اما چون مدتی کاغذ را زنگاری که به آب ماست گرفته باشند سوراخ کند تدیر 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 تهیه زنگار این چنین می‌نویسد:<sup>(۱۶)</sup>

«..... 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. اما چون مدتی ماند کاغذ را سوراخ کند و تدیر آن است که اندکی زعفران با آن مخلوط نمایند.»

البته بسیاری از هنرمندان، زعفران رانه به عنوان عامل بازدارنده تخریب زنگار بلکه به عنوان بدست آوردن رنگ سبز پسته‌ای توصیه به اضافه کردن آن به زنگار نموده‌اند. بطور مثال علی صیری در «گلزار صفا» چنین می‌گوید:<sup>(۱۶)</sup>

اور چون خط لب خود ای جانان

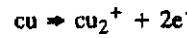
فستقی مسیل کسن بشنو از آن

زعفران داخل زنگار نما

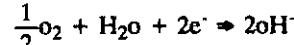
پس بدان رنگ کتابت فرماء

کنار یونهای مس دو ظرفیتی حضور داشته باشد تسریع می‌یابد. مس می‌تواند اکسیژن را دپولاریزه (depolarize) کرده چنانچه یونهای  $\text{OH}^-$  تشکیل گردد. معادلات<sup>(۳)</sup> تا<sup>(۷)</sup> مکانیزم واکنش پیشنهادی را شرح می‌دهد:

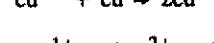
واکنش اولیه  
(۳)



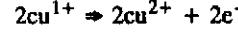
واکنش اتوکاتالیتیک  
(۴)



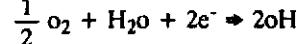
واکنش اتوکاتالیتیک  
(۵)



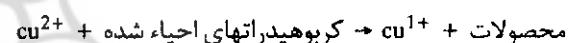
تسريع  
(۶)



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



می‌توان فرض نمود که خوردگی آلیاهای مس و تشکیل موضوعی هیدروکسید قلیایی، تخریب اکسیداسیون سلول را منجر می‌شود. این واکنش مسئول شکنندگی تکیه گاه کاغذی بوده و تازمانی 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 معادله<sup>(۸)</sup> بر اساس واکنش فهelinig عکس العمل نشان می‌دهد.



این واکنش همچنین توسط واکنش برگشت مس یک ظرفیتی  $\text{Cu}^{1+}$  به مس دو ظرفیتی  $\text{Cu}^{2+}$  که با معادلات<sup>(۶)</sup> و<sup>(۷)</sup> 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<sup>(۱۵)</sup> (cennini) در مورد زنگار چنین می‌گوید:

«زنگار به چشم زیبا می‌آید ولی دوامی ندارد» و یا تئوفیلوس<sup>(۱۱)</sup> (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

علمی نگارنده رادر چند سال اخیر در مورد زعفران که بر طبق توصیه‌های قدماً اهل هنر به رنگ زنگار در مینیاتورهای ایرانی اضافه شده است معطوف داشته و این ادعای تاریخی را بر اساس برسیهای علمی و آزمایشگاهی به اثبات رساند که انشاء... 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.
- 5- سلطان احمد مجذون رفیقی هروی، سواد الخط ، ۹۳۰-۹۲۶ هـق شماره ۵۲۶ کتابخانه ملی ملک
- 6- صادقی بیک افشار، قانون الصور، ۱۰۱۰ هـق شماره ۶۳۲۵ کتابخانه ملی ملک و شماره ۷۳۹۵ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران
- 7- میرعلی هروی، مداد الخطوط، ۹۰۰ هـق کتابخانه شخصی استاد رضامیل 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.
- 12- رساله در بیان کاغذ، مرکب و حل الوان، قرن نهم هجری، شماره ۴۷۶۷ کتابخانه مجلس.
- 13- نجیب مایل هروی، کتاب آرایی در تعلدن اسلامی، آستان قدس رضوی، ۱۳۷۲.
- 14- علی حسینی، «مرکب سازی و جلد سازی» بیان هایی از کشف الصنایع، عصر فاجار، شماره ۲۲۶۱ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران
- 15- رساله طلا و نقر و حل کردن آن، «عهد صفوی، شماره ۵۳۴۴ کتابخانه مدرسه غرب همدان»
- 16- علی صیری، گلزار صفا، ۹۵۰ هـق، میکروفیلم - شماره ۳۶۳۷ کتابخانه مرکزی دانشگاه تهران

به این ترتیب با مطالعه متون تاریخی در برۀ صفویه تا قاجار در مورد استفاده زنگار می‌توان اذعان نمود. هنرمندان ایرانی طبق توصیه‌های اسانید فن، زعفران را یا به سوان بست آوردن رنگ دلپذیر پسته‌ای و یا به انگیزه جلوگیری از سوراخ شدن کاغذ به زنگار اضافه نموده‌اند. حال اینکه این ادعای تاریخی پشتونه علمی دارد یا خیر؟ و اینکه آیا براستی رد پای زعفران، را می‌توان در سیز 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 بازدارنده تخریب زنگار بوده است کدام خصوصیت شیمیایی زعفران باعث این پدیده شده است؟ همگی سوالاتی 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

بر طبق متون تاریخی هنرمندان روشنها و مختلفی به منظور تهیه سیزهای مس دار مورد استفاده قرار داشتند چنان که ایرانیها از واکنش فلز مس با سرکه یا ماسنست گوشتند و مواد افزودنی چون نوشادر و صمع ازروت سبز زنگار را تهیه می‌کردند. متون تاریخی تشخیص عدم ثبات بعضی از رنگهای سبز مس دار 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 مرحله تخریب و قهقهه ای شدن کاغذ روند تخریب واکنشی شبیده و واکنش فهینگ را دارد. بعد تخریبی زنگار که اخیراً به صورت علمی و آزمایشگاهی بررسی شده بر قدم و اهل هنر ایرانی پنهان نیزه است. بر طبق رساله‌های تاریخی دوره صفویه می‌توان نتیجه گرفت که ایرانیها تنها ملتی بوده‌اند که نه تنها آثار تخریبی زنگار را طرح نموده‌اند بلکه استفاده از زعفران در زنگار را بعنوان یک عامل بیشکیری از تخریب زنگار توصیه نموده‌اند.

این سند تاریخی مقدمه‌ای بوده است که مطالعات و تحقیقات