

شناخت تزئینات طلائی بدل در نسخ خطی تاریخی بررسی روند تخریب رنگدانه‌های طلائی و کاغذ تکیه‌گاه

حسین احمدی* عباس عابد اصفهانی** محمد مرتضوی*** سیدمحمدجواد موسوی****

چکیده

تخریب مرکب‌ها و رنگدانه‌ها در آثار کاغذی، همواره یکی از مشکلات پیش‌روی مرمتگران بوده است. بخشی از رنگدانه‌های آسیب‌پذیر، رنگدانه‌های فلزی است که رنگدانه‌های طلائی سهم عمده‌ای از آنها را در تزئینات کتاب‌آرایی ایران دربر می‌گیرند. در مواردی، تغییر رنگ و سبزشدگی در رنگدانه‌های طلائی و گاهی نیز، تخریب کاغذ مشاهده شده است. در این مقاله، رنگدانه‌های طلائی و تخریب آنها در سه نسخه خطی تزئینی از دوره قاجار مطالعه گردیده است. با روش آنالیز SEM-EDS، ترکیبی از آلیاژهای برنج، به عنوان رنگدانه‌های طلائی بدل شناخته شد. در جریان بررسی تخریب تزئینات، ترکیب کربوکسیلات‌های مس به عنوان محصولات تخریبی رنگدانه‌های طلائی از طریق روش طیف‌سنجی رامان شناسایی شد. وجود برخی از آلاینده‌های کربونیلی آلی و رطوبت زیاد در محیط نگهداری این نسخه‌ها، از عوامل ممکن در فرایند تخریب رنگدانه‌ها و تشکیل این محصولات سبز رنگ است. افزون‌بر هیدرولیز اسیدی سلولز، یون‌های مس نیز در محصولات تخریبی نقش یک کاتالیزور را در اکسیداسیون سلولز دارند و به این فرایند سرعت می‌بخشند. این موضوع در یکی از نمونه‌ها با روش جدید نشاندار کردن فلورسانسی همراه با تکنیک کروماتوگرافی ژل‌تراوا مشخص شد.

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

کلیدواژگان: نسخ خطی تزئینی، رنگدانه‌های طلائی، کربوکسیلات مس، آلاینده‌های کربونیلی آلی، تخریب کاغذ.

* استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

** دانشجوی دکتری مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان.

*** استادیار، دانشکده کارآفرینی هنر و گردشگری، دانشگاه هنر اصفهان.

**** کارشناس ارشد مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان.

مقدمه

بی‌شک تزئینات طلایی، بخش گسترده‌ای از تزئینات موجود در نسخ خطی را دربر گرفته‌اند. تنها بررسی چند نسخه خطی تاریخی با تزئینات رایج و معمول، می‌تواند مؤید این مطلب باشد که از رنگ‌های طلایی در تزئیناتی مثل تشعیر، حل‌کاری، افشان‌گری، جدول‌ها و سرلوح‌ها بیشتر استفاده می‌شود (نفیسی، ۱۳۸۳: ۷۰-۶۷). در بررسی نسخ خطی موجود در تعدادی از موزه‌ها و کتابخانه‌ها، وجود یک تخریب و دگرگونی در تزئینات طلایی مشاهده می‌شود که قبل از آن به ندرت با آن برخورد شده یا گزارشی درباره آن ارائه شده است. این تخریب و دگرگونی به صورت سبزشدگی، تغییر رنگ رنگدانه‌های طلایی در بعضی از نواحی تزئینات، دیده می‌شود. در بعضی نمونه‌ها نیز تزئینات طلایی بطور کلی به رنگ سبز، تغییر رنگ داده است. به گونه‌ای که در نگاه اول، شناخت این تغییر رنگ و دگرگونی تنها در صورت آگاهی از انواع تزئینات طلایی و تمیز دادن آنها از تزئینات دیگر، میسر است. علاوه بر اینها، کاغذ زیرین به‌عنوان تکیه‌گاه و محملی برای رنگدانه طلایی دچار تغییر رنگ به تیرگی، شکنندگی و در مواردی خردشدگی و ریختگی در نواحی تخریب طلایی، شده است. رنگ سبز تزئینات طلایی تخریب‌شده همراه با تغییر رنگ کاغذ در آن نواحی و شکنندگی و خردشدن کاغذ، بی‌شک به تخریب رنگدانه‌های سبز مس (زنگار) در نگارگری‌های تاریخی نیست و شاید در مواردی هم با این رنگدانه‌های زنگار، اشتباه در نظر گرفته شوند. این دگرگونی در تزئینات طلایی، در نگاه نخست با توجه به ماهیت پایدار رنگدانه‌های طلایی تا حدودی عجیب به نظر می‌رسد. چراکه در بیشتر رساله‌های قدیمی که در زمینه خوشنویسی و کتاب‌آرایی تألیف شده‌اند، به استفاده از فلز طلا با خلوص زیاد برای ورق طلا و آماده‌سازی پودر طلا از این ورق برای اجرای تزئینات طلایی، اشاره نموده‌اند (مایل هروی، ۱۳۷۲: ۵۲۹-۱۰۰). هانس وولف^۱ نیز، درباره کوبیدن طلا در ایران، این‌گونه شرح می‌دهد: «بیشتر زری که در ایران برای کوبیدن به کار می‌رود ناب است، به ندرت مس یا سیم به آن اضافه کنند و این برای آن است که رنگ آن سرخ یا سبز شود» (وولف، ۱۳۸۴: ۳۶). با مطالعه دستورالعمل‌های قدیمی در رسالات، بعضاً این احتمال داده می‌شود که عناصر دیگری مثل مس که برای ایجاد رنگ‌های متفاوت در طلا به آن افزوده می‌شده‌اند، به میزان زیاد استفاده شده و بعد از مدتی بر اثر تغییر شرایط این تزئینات، به رنگ سبز درآمده‌اند. در بخش اول تحقیق حاضر، شناسایی ترکیب اصلی آلیاژ به کار رفته

برای ساخت رنگدانه طلایی در نمونه‌های آسیب‌دیده، بررسی می‌شود. قسمت‌هایی از تزئینات طلایی که تخریب‌شده و به رنگ سبز درآمده‌اند، به‌عنوان محصولات تخریبی در نظر گرفته می‌شوند. عوامل مختلفی می‌توانند در تغییر و دگرگونی رنگدانه‌های طلایی بطور همزمان یا جداگانه، نقش داشته باشند. با شناسایی ترکیب شیمیایی محصولات تخریبی می‌توان برخی از واکنش‌های شیمیایی صورت‌گرفته را تشخیص داد و تا حد امکان، بعضی از عوامل تأثیرگذار در روند تخریب تزئینات طلایی را معرفی کرد. بنابراین در مرحله بعدی پژوهش، نوع ترکیب این محصولات تخریبی سبز رنگ شناسایی می‌گردند. البته کاغذ به‌عنوان تکیه‌گاه و بستری برای این‌گونه تزئینات نیز می‌تواند در روند تخریب تزئینات تأثیرگذار باشد (Banik, 1990: 100). همان‌طور که اشاره شد، کاغذ در بخش‌هایی که تخریب رنگدانه‌های طلایی رخ داده است، دچار تغییر رنگ، شکنندگی و خردشدگی شده است. بررسی‌ها نشان داده است که بعضی رنگدانه‌ها بر پایه عناصر فلزی مثل مس یا آهن، تأثیر بسزایی در روند تخریب سلولز در کاغذ دارند و به فرایند اکسیداسیون سلولز سرعت می‌بخشند (Daniels, 2006: 41; Banik et al, 1983: 3). در مرحله پایانی این تحقیق نیز، سعی می‌شود رابطه تخریب تزئینات طلایی و فرسودگی کاغذ و میزان تأثیر آن بر تخریب سلولز در کنار روند طبیعی پیرشدگی کاغذ، بررسی گردد.

پیشینه پژوهش

در سال‌های گذشته، مطالعه در زمینه شناسایی تزئینات طلایی و آسیب‌شناسی آن در نسخه‌ها و اسناد خطی ایران به ندرت صورت گرفته است. تنها در نمونه‌های اندکی، همراه سایر رنگدانه‌ها و مرکب‌های به کار رفته در این‌گونه آثار، شناسایی شده‌اند (حاجیانی و عبدالله‌خان گرچی، ۱۳۸۷: ۱۱۹; Hayez et al, 2004: 784; Purinton et al, 1991: 136). سال ۱۳۷۷ در مقاله‌ای ارائه‌شده در سومین همایش حفاظت و مرمت آثار تاریخی در تهران، تزئینات طلایی تخریب‌شده یک نمونه طومار کاغذی بررسی شد. پیرو این بررسی، ناخالصی‌های مس و آهن به میزان زیاد در ترکیب رنگدانه طلایی شناسایی شدند و دلیل اصلی تخریب کاغذ، حضور ناخالصی‌هایی نظیر ذرات مس در رنگدانه طلایی، معرفی گردید (عبدالله‌خان گرچی، ۱۳۸۳: ۷۷-۵۱). در تحقیقی دیگر، رنگ‌های طلایی در چند ورق پراکنده از قرآن در بازه زمانی صفویه تا قاجاریه، بررسی شدند و نتایج آنها در بعضی نمونه‌ها، آلیاژ طلا و نقره و در بعضی دیگر آلیاژهای فلزات مس، روی و قلع را نشان داد (بحرالعلوم و بهادری، ۱۳۹۰: ۱۵۷).

افشان طلا^۸ در تمام صفحات است. نسخه سوم، قرآن، شامل نیم جزء از جزء بیست و دو قرآن کریم است. این نسخه، وقف مسجد سنگی اسفیدواجان بوده که با توجه به تاریخ ذکرشده در آن، احتمالاً در سال ۱۲۹۵ ه.ق. کتابت شده است. همچنین تزئینات طلایی آن دربردارنده سرلوح در صفحه آغازین، جدول‌های دور متن و نقاط پایان آیات است.

بررسی‌های ابتدایی

- **تخریب تزئینات طلایی:** تغییر رنگ تزئینات در بعضی از قسمت‌های نسخه‌های خطی، بطور کامل رخ داده که تزئینات در تمام این قسمت‌ها سبز شده است (تصویر ۱). آن‌گونه که، ذرات طلایی تنها با بزرگ‌نمایی میکروسکوپ در آنها، دیده می‌شود (تصویر ۲). در جدول‌های متنی، بیشتر مشاهده می‌شود که رنگدانه‌ها دچار ریختگی شده‌اند و اثری سبز رنگ از آنها روی کاغذ برجای مانده است (تصویر ۳). در بعضی قسمت‌ها با بررسی دقیق تصاویر میکروسکوپی، این نکته محسوس است که ذراتی از رنگدانه که در تماس مستقیم با کاغذ هستند، بیشتر دچار تخریب و سبزشدگی شده‌اند و به عبارتی، تخریب از سطح زیرین رنگدانه‌ها شروع شده است (تصویر ۴). در نسخه خطی قرآن، سبزشدگی تزئینات طلایی بیشتر در صفحات ابتدایی و انتهای آن رخ داده و تزئینات طلایی در صفحات میانی بدون تغییر رنگ باقی‌مانده یا به میزان کمتری سبز شده‌اند.

- **تخریب کاغذ تکیه‌گاه:** کاغذ به‌عنوان بستری برای تزئینات طلایی در مناطقی که رنگدانه‌ها تغییر رنگ داده‌اند، تخریب و دگرگونی محسوسی دارد. در نسخه خطی بیاض، در دو برگ ابتدایی که تخریب تزئینات طلائندی بین سطور شدت دارد، کاغذ بسیار ترد و شکننده است و باعث شده که خردشدگی و ریختگی زیاد کاغذ در لبه‌های اوراق رخ دهد (تصویر ۵). دو برگ آغازین از این نسخه نیز که دارای تزئینات بین سطور بوده‌اند، به احتمال فراوان به دلیل تردی و شکنندگی زیاد، بطور کامل جدا شده و از بین رفته‌اند. در همه نسخه‌ها، تیره‌شدن کاغذ در محیط اطراف رنگدانه و قسمت پشت تزئینات، در نمونه‌ها قابل مشاهده است (تصویرهای ۱ و ۶). آن‌گونه که، نقش تزئینات طلایی به صورت تغییر رنگ و تیره‌شدن کاغذ در پشت آن، دیده می‌شود. پارگی و ریختگی کاغذ، در قسمت خطوط جدول‌های طلایی دور متن پدید آمده که در تمام نمونه‌ها دیده می‌شود (تصویر ۷). همچنین در نسخه خطی قرآن، ریختگی و سوراخ‌شدن کاغذ در نقاط پایان آیات و تزئینات سرلوح نیز رخ داده است (تصویر ۸).

گرهارد بنیک که مطالعات گسترده‌ای را در زمینه آسیب‌های رنگدانه‌های سبز مس در نسخ خطی تاریخی انجام داده است، در بررسی‌هایش ذراتی از جنس آلیاژ برنج آلفا^۲ را به‌عنوان تزئینات طلایی بدل^۳ در دو نسخه خطی متعلق به قرن‌های شانزدهم و هجدهم میلادی شناسایی کرده است. وی برای تخریب این رنگدانه‌های آلیاژی واژه خوردگی^۴ را به کار برده است و سعی کرده با شناسایی محصولات خوردگی رنگدانه، مکانیسم‌های تخریب را تشریح کند (Banik, 1983: 23-28; Banik, 1989: 61-73). او همکارانش (۲۰۰۶) نیز، در تحقیقاتشان ترکیبی از عناصر مس و روی را در مواردی همراه با درصد کمی قلع و طلا به‌عنوان جانشینی برای رنگدانه‌های طلایی در چند نسخه خطی تاریخی از قرن‌های نهم و دهم میلادی، در ایتالیا شناسایی کردند. آنها همچنین تخریب و سبزشدگی این رنگدانه‌های آلیاژی را در نسخه‌های خطی گزارش کرده‌اند و با شناسایی نمک‌های آلی مس به‌عنوان محصولات تخریبی این رنگدانه‌ها، شرایط و عوامل ممکن و مؤثر را در فرایندهای تخریب رنگدانه‌های طلایی بیان کرده‌اند (Aceto et al, 2006: 1160; Aceto et al, 2010: 1434).

نمونه‌های مورد مطالعه

تزئینات طلایی در تعداد زیادی از نسخه‌های خطی تاریخی قابل مشاهده است؛ ولی براساس موضوع تحقیق، نمونه‌های بررسی‌شده از میان نسخه‌هایی انتخاب شد که تزئینات طلایی در آنها تغییر رنگ داده و تخریب شده بودند. در بررسی‌های ابتدایی در چند موزه و مجموعه خصوصی، مشخص شد که نسخه‌هایی که سبزشدگی تزئینات طلایی در آنها رخ داده است، در بیشتر موارد متعلق به دوره تاریخی قاجار هستند. لذا برای بررسی و مطالعات آزمایشگاهی، سه نسخه خطی قاجاری که امکان نمونه‌برداری اندک در آنها فراهم بود، انتخاب شدند. اولین نسخه مورد بررسی، بیاض^۵ نام دارد که با توجه به ویژگی‌های نسخه‌شناسی، مربوط به اوایل دوره قاجار تشخیص داده شده و متعلق به موزه سلطان آباد اراک است. نوع تزئینات این نسخه شامل طلائندی بین سطور^۶ در صفحات آغازین، جدول‌های طلایی دور متن و افشان نقره^۷ در بیشتر صفحات است. نسخه دوم، گلشن راز نامیده می‌شود که شامل مثنوی گلشن راز از شیخ محمود شبستری است. تاریخ کتابت این نسخه سال ۱۲۹۶ ه.ق. است که در حال حاضر، در موزه سلطان آباد اراک نمایش داده می‌شود. نوع تزئینات این نسخه، تذهیب دو برگ آغازین، جدول‌های طلایی جداکننده مصرع‌ها و ابیات و

روش‌های آزمایشگاهی

- روش SEM-EDS^{۱۰}: برای بررسی رنگدانه‌های طلائی و شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده آنها، از روش دستگاهی SEM-EDS استفاده شد. این آزمایش، در مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران در کرج انجام شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل LEO 1400، ساخت شرکت LEO انگلستان و مجهز به دستگاه میکروآنالیز به روش EDS از نوع QEMSCAN ساخت شرکت Anaspec آفریقای جنوبی است. نظر به اینکه یکی از اهداف آنالیز عنصری تزیینات در نسخه‌ها، شناسایی احتمالی عنصر طلا در آنهاست، برای جلوگیری از همپوشانی پیک‌ها، پوشش کربن در تمام نمونه‌ها به کار رفت.

- روش طیف‌سنجی رامان^{۱۱}: شناسایی ترکیب و ماهیت محصولات سبز رنگ حاصل از تخریب رنگدانه‌های طلائی، از طریق آنالیز طیف‌سنجی رامان و استفاده از دستگاه Horiba Jobin Yvon LabRAM HR ساخت کشور فرانسه، با مشخصات و شرایط زیر صورت گرفت:

- منبع تحریک پرتو لیزر با طول موج‌های ۵۳۲، ۶۳۳ و ۷۸۵ نانومتر؛
 - توری‌های پراش 1800lines/mm و 600؛
 - قدرت تفکیک 4 cm^{-1} ؛
 - عدسی شیئی 50X و 80X؛
 - تکفام‌کننده با فاصله کانونی 800 mm و آشکارساز (CCD Peltier cooled Charge Coupled Device).
- طیف‌های این پژوهش با توری پراش 600lines/mm در طول موج‌های ۵۳۲ و ۶۳۳ نانومتر با توان کمتر از 2mW در مدت زمان ۱۲۰ ثانیه و با ۵ تکرار به دست آمده است.
- روش کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC)^{۱۱}: برای بررسی تخریب کاغذ تکیه‌گاه و میزان تأثیرپذیری آن از رنگدانه

طلائی، روش کروماتوگرافی ژل تراوا و نشان‌دار کردن فلئوئورسانسی به کار گرفته شد. در این شیوه، میزان توزیع وزن مولکولی و گروه‌های کربونیلی سلولز در نواحی مختلف کاغذ از جمله اطراف رنگدانه، شناسایی می‌شود. این آزمایش در دانشکده شیمی دانشگاه علوم کاربردی و منابع طبیعی وین اتریش انجام شد.

نتایج و بحث

- رنگدانه‌های آلیاژی مس

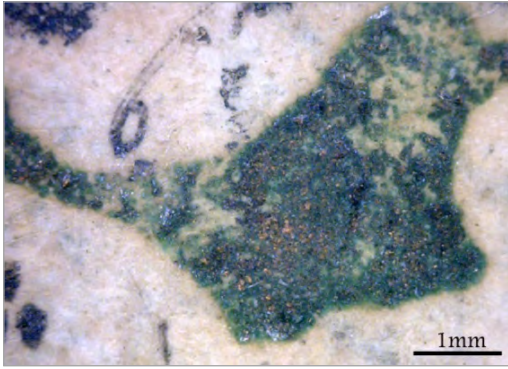
نتایج کلی آنالیزهای SEM-EDS نشان داد که عناصر مس، روی و قلع عناصر اصلی موجود در رنگدانه‌های طلائی را تشکیل می‌دهند (جدول ۱). این آنالیزها که در نواحی مختلفی از تزیینات طلائی انجام شد، درصدهای تقریباً مشابهی از این سه عنصر را در هر سه نسخه خطی نشان داد. بطوری که میانگین میزان مس ۸۱ تا ۹۰ درصد، روی ۴ تا ۱۰ درصد و قلع ۲ تا ۷ درصد وزنی است. همچنین در آنالیزها، مقادیر کمی از عنصر سرب (۱ تا ۳ درصد) در نسخه‌های خطی گلشن راز و قرآن و طلا (تا ۱ درصد) در نسخه خطی قرآن، شناسایی شدند که این عناصر می‌توانند به‌عنوان ناخالصی محسوب شوند.

نتایج آنالیز عنصری بیانگر این بود که به احتمال زیاد از یک آلیاژ فلزی سه‌تایی شامل مس، روی و قلع در ساخت رنگدانه‌های طلائی استفاده شده است. این ترکیب سه‌تایی قبلاً در آنالیز چند نمونه از نسخه‌های خطی، شناسایی شده است (بحرالعلوم و بهادری، ۱۳۹۰: ۱۶۳). افزون بر نمونه‌های بررسی شده در این تحقیق، در نمونه‌های متعددی که قبل از تزیینات طلائی بدل یا مشکوک به طلا آزمایش شده، نتایج حاصل نشان داده که از یک آلیاژ برنجی یا نزدیک به برنج، به‌عنوان جایگزینی برای فلز طلا در تزیینات استفاده شده است

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری SEM-EDS از رنگدانه‌های طلائی نسخه‌های خطی

نسخه خطی	شماره آنالیز ^{۱۲}	Cu	Zn	Sn	Au	Pb	Total Wt.%
بیاض	۱	۸۱,۸۸	۱۰,۵۲	۷,۶۰	-	-	۱۰۰,۰۰
	۲	۸۶,۴۷	۷,۲۹	۶,۲۴	-	-	۱۰۰,۰۰
گلشن راز	۱	۹۰,۱۲	۴,۸۸	۲,۰۱	-	۲,۹۹	۱۰۰,۰۰
	۲	۸۱,۱۸	۱۰,۰۷	۵,۸۲	-	۲,۹۳	۱۰۰,۰۰
قرآن	۱	۹۰,۹۴	۶,۱۰	۲,۰۶	-	۰,۹۰	۱۰۰,۰۰
	۲	۸۳,۱۶	۹,۰۸	۴,۸۴	۱,۰۲	۱,۹۰	۱۰۰,۰۰

(نگارندگان)



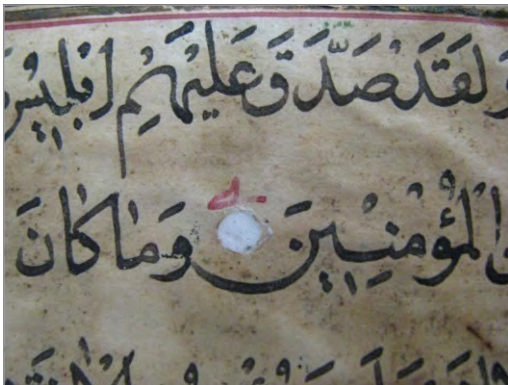
تصویر ۲. ذرات طلائی در تصویر میکروسکوپی، نسخه بیاض (نگارندگان).



تصویر ۴. سبزشدگی تزیینات طلائی از سطح زیرین رنگدانه‌ها، نسخه قرآن (نگارندگان).



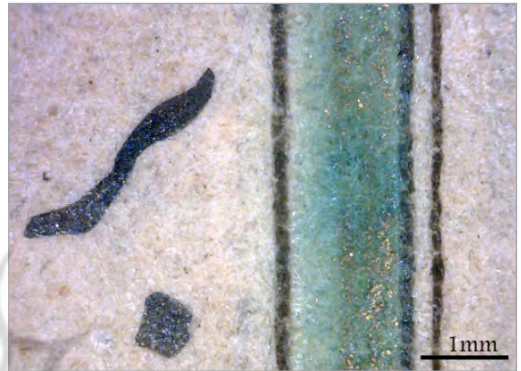
تصویر ۶. تغییر رنگ کاغذ بر اثر تخریب رنگدانه طلائی، نسخه گلشن راز (نگارندگان).



تصویر ۸. سوراخ شدن کاغذ در نقاط طلائی پایان آیات، نسخه قرآن (نگارندگان).



تصویر ۱. طلااندازی بین سطور در نسخه بیاض (نگارندگان).



تصویر ۳. ریختگی رنگدانه‌های طلائی، نسخه گلشن راز (نگارندگان).



تصویر ۵. خردشدگی و ریختگی شدید کاغذ، نسخه بیاض (نگارندگان).



تصویر ۷. پارگی کاغذ در جدول‌های دور متن، نسخه بیاض (نگارندگان).

(Banik 1983; Aceto et al 2006; Aceto et al 2010; Winter 2008). زیرا آلیاژهای برنجی به دلیل رنگ طلائی شان بسیار ارزشمند محسوب شده؛ حتی شاید بجای فلز طلا در نظر گرفته شوند. از طرفی آلیاژهای برنجی طلائی رنگ به دلیل خاصیت چکش‌خواری بالا، می‌توانند تا حد یک ورق بسیار نازک کوبیده شوند آن‌گونه که امکان تهیه پودر از آنها وجود دارد (Scott, 1966:100; Gettens et al, 2002: 6). شویه تهیه پودر از آلیاژهای برنجی، می‌تواند شبیه به شویه معروف به حل کردن طلا^{۱۳} باشد که در منابع متعددی همچون رسالات کتاب‌آرایی قدیمی آورده شده است. با این تفاوت که جایگزین ورقه‌های بسیار نازک طلا در این شویه، ورق‌های نازکی از جنس آلیاژ برنج است. شویه حل کردن یا تهیه پودر برای همه فلزات یکسان است؛ اما نویسندگان رساله‌های کتاب آرایی، این روش را با ارجاع به طلا توضیح می‌دهند (پورتر، ۱۳۹۰: ۱۱۸). در بعضی از منابع نیز گاهی به اشتباه، پودر برنز به‌عنوان رنگدانه‌های طلائی اشاره شده است که در واقع منظور اصلی آنها، پودر برنج است (Scott, 2002: 6; Eastaugh et al, 2004: 62).

کربوکسیلات‌های مس به‌عنوان محصولات تخریبی

محصولات تخریبی شکل گرفته در تزئینات طلائی، عمدتاً ظاهری سبز رنگ دارند و با توجه به ماهیت اولیه آنها که رنگدانه آلیاژی مس است، می‌توانند محصولات خوردگی نیز نامیده شوند. تفسیر طیف رامان از تزئینات طلائی تخریب‌شده در نسخه خطی بیاض (تصویر ۹)، بعضی از انواع کربوکسیلات‌های مس را نشان می‌دهد که به احتمال زیاد استات یا فرمات مس هستند. بایستی به این نکته توجه داشت که یکی از محصولات هیدرولیز سلولز در شرایط اسیدی، می‌تواند بنیان استات باشد. پیک محدودده ۴۱۵ در طیف نسخه بیاض مربوط به ارتعاش کششی پیوند Cu-O در کربوکسیلات مس است (Trentelman et al, 2002; Aceto et al, 2010). پیک‌های ۱۵۳۹، ۱۵۸۲ و ۱۷۳۳ در دو طیف، مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند COO در فرمات مس هستند (Ibid). پیک‌های قوی ۲۸۵۰ و ۲۸۵۱ نیز مربوط به ارتعاش کششی پیوند CH در فرمات مس است (Trentelman et al, 2002). پیک متوسط ۱۰۶۷ در نسخه قرآن، مربوط به ارتعاش خارج از صفحه پیوند CH فرمات است (Conti et al, 2014). پیک قوی ۱۴۴۰ در طیف نسخه بیاض، مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند COO در استات است و پیک ضعیف ۹۵۷ و پیک متوسط ۹۵۱ در دو طیف، مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-C

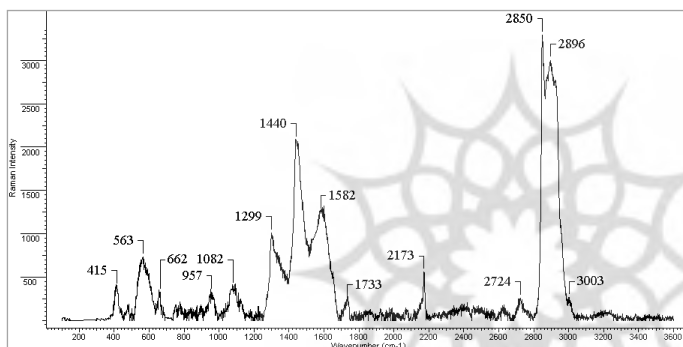
در استات مس است (Ibid). پیک‌های ۲۹۲۷، ۲۹۶۰، ۳۰۰۱ و ۳۰۰۳ در هر سه طیف، مربوط به ارتعاش کششی پیوند CH₃ در استات مس هستند (Andrés et al, 2010; Conti et al, 2014). طیف رامان از محصولات سبز رنگ در تزئینات نسخه گلشن راز (تصویر ۱۰)، به اندازه طیف نسخه بیاض روشن و گویا نیست؛ ولی می‌توان گفت که همان ترکیب محصولات در نسخه بیاض، یعنی استات و فرمات مس، قابل شناسایی‌اند. نتایج بررسی طیف رامان از محصولات سبز رنگ قرآن (تصویر ۱۱) نیز، احتمال وجود کربوکسیلات‌های مس را نشان می‌دهد که براین اساس، ترکیب محصولات تخریبی را در آن، اندکی متفاوت با دو نسخه بیاض و گلشن راز می‌توان در نظر گرفت.

در مجموع، با توجه به آنالیزهای رامان احتمال می‌رود در محصولات تخریبی هر سه نسخه کربوکسیلات‌های مس، استات مس و فرمات مس، وجود دارد (جدول ۲). گزارشات و علل تشکیل کربوکسیلات‌های مس در آثار هنری از جنس مس یا آلیاژهای آن، مانند مفرغ‌های تاریخی را محققان زیادی ارائه و بررسی کرده‌اند. در این باره، توافق کلی در این نکته وجود دارد که شکل‌گیری این محصولات بطور عمده به دلیل حضور ترکیبات آلی فرار (VOCs)^{۱۴}، شامل گروه‌های کربونیلی است که از منابع مختلفی تولید و منتشر می‌شوند (Scott, 2002; Hatchfield, 2005; Grzywacz, 2006). اگرچه ماهیت دقیق بسیاری از محصولات خوردگی شناسایی نشده‌اند، شواهد نشان می‌دهد که واکنش آلیاژهای مس با بخارات اسیدی حاصل از مواد به کار رفته در مخازن و ویتترین‌های نمایش، می‌توانند نقش مهمی را در تشکیل آنها داشته باشند (Trentelman et al, 2002: 217). عمده آلاینده‌های کربونیلی آلی^{۱۵} که مربوط به موزه‌ها و مجموعه‌هاست، عبارت‌اند از: فرمالدئید، استالدئید (آلدئیدها)، اسید فرمیک و اسید استیک (اسیدهای آلی) (Grzywacz, 2006: 3). آلاینده‌های آلدئیدی مثل فرمالدئید و استالدئید در محیط‌های موزه‌ای از چسب و پوشش‌دهنده‌های محصولات چوبی (تخته‌های چندلا) مانند اوره-فرمالدئید، فنل فرمالدئید، پلی وینیل استات و طیف گسترده‌ای از مواد به کار رفته در مخازن و ویتترین‌های موزه‌ای، منتشر می‌شوند. اسیدهای کربوکسیلیک مثل اسید فرمیک و اسید استیک نیز، یا از همین مواد بطور مستقیم یا به واسطه فرایند اکسیداسیون آلدئیدهای یادشده، تولید می‌شوند (Ibid: 3-12).

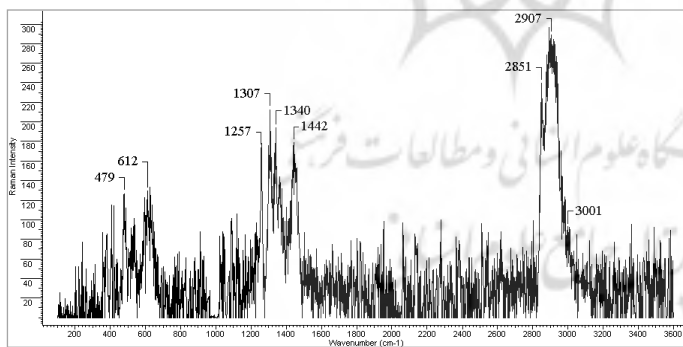
افزون بر اینها، باید اشاره نمود که آثار کاغذی ضمن جذب آلاینده‌های کربونیلی، در مراحل نیز این آلاینده‌ها را تولید می‌کنند. بطوری‌که با توجه به ویژگی‌ها و شرایط آثار

نقش یون‌های مس در تخریب کاغذ

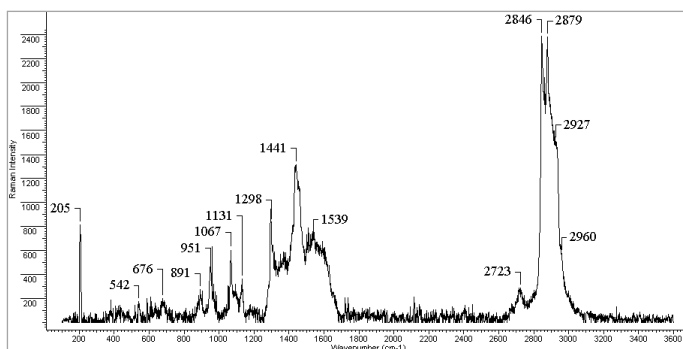
در نمونه‌های مورد بررسی، کاغذ در نواحی تزئینات، تخریب‌شده، تغییر رنگ داده و ترد و شکننده شده است و در برخی موارد نیز خردشدگی و ریختگی کاغذ مشاهده می‌شود. بطور کلی، دو مکانیسم شیمیایی مهم شامل هیدرولیز اسیدی (هیدرولیز کاتالیزشده با اسید)^{۱۸} و اکسیداسیون فلزی (اکسیداسیون کاتالیز شده با فلز)^{۱۹}، نقش مهمی در فرسودگی کاغذ در آثار و نسخه‌های خطی دارند. از میان فلزات نیز در بیشتر موارد آهن و مس، به‌عنوان عوامل فلزی کاتالیزکننده اکسیداسیون سلولز در کاغذ شناخته می‌شوند (Daniels, 2002: 116). بنابراین، یون‌های مس در محصولات تخریبی شناسایی شده می‌توانند نقش مهمی را کنار عوامل دیگر در تخریب کاغذ در نمونه‌های مورد بررسی داشته باشند.



تصویر ۹. طیف رامان از محصول تخریبی سبز رنگ در نسخه خطی بیاض (نگارندگان).



تصویر ۱۰. طیف رامان از محصول تخریبی سبز رنگ در نسخه خطی گلشن راز (نگارندگان).



تصویر ۱۱. طیف رامان از محصول تخریبی سبز رنگ در نسخه خطی قرآن (نگارندگان).

کاغذی، انواع مختلفی از ترکیبات آلی فرار طی مراحل تخریب سلولز مانند هیدرولیز یا اکسیداسیون از کاغذ خارج می‌شود (Hobaica, 2009: 48 ; Area, 2011:5324). البته بررسی‌ها نشان می‌دهد که فاکتورهای درونی در کاغذ مانند اسیدبته، یون‌های فلزی، لیگنین، محصولات تخریبی و فاکتورهای بیرونی مانند دما، رطوبت، اکسیژن، نور، غبار و آلاینده‌ها بر تخریب سلولز که در روند آن ترکیبات آلی فرار می‌توانند از کاغذ نشر و همچنین جذب آن شوند، تأثیر دارند (Strlič et al, 2005: 6; De Bruin et al, 2008: 217).

بررسی و شناسایی دقیق روند تخریب رنگدانه‌های آلیاژی در نمونه‌های مورد بحث، دشوار است. زیرا عوامل مختلفی در شرایط بیرونی متغیر، می‌توانند همزمان یا در فواصل زمانی جداگانه افزون بر عوامل و شرایط درونی

نسخه‌های خطی، در روند تخریب رنگدانه‌ها تأثیرگذار باشند. طبق اطلاعات اندکی که از وضعیت پیشین نگهداری این آثار وجود دارد، این نسخه‌ها در محیطی با رطوبت بالا و مکانی نامناسب نگهداری می‌شده‌اند. لکه‌های آب روی اوراق کاغذ و موج‌دار شدن و تغییر شکل آنها نیز، وجود رطوبت بالا و مرطوب شدن موضعی را در آثار نشان می‌دهند. رطوبت نسبی بالا خود یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در واکنش آلاینده‌های کربونیلی آلی با فلز مس به‌خصوص فرمالدئید و تشکیل فرمات مس در آثار تاریخی است (Grzywacz, 2006:11). این نسخه‌ها در قفسه‌های چوبی و میان نسخه‌های دیگر نگهداری می‌شده‌اند و احتمال وجود آلاینده‌های کربونیلی (ترکیبات آلی فرار) در آنها بسیار زیاد بوده است. وضعیت نسبتاً اسیدی کاغذ در نسخه‌ها (محدوده pH: ۵-۶) نیز عوامل درونی را در تخریب رنگدانه‌ها مؤثر نشان می‌دهد.

شناسایی استات مس در بخشی از محصولات تخریبی سبز رنگ، نشان دهنده واکنش اسید استیک با رنگدانه‌های طلائی است. این واکنش می‌تواند فرایندی شبیه به تهیه رنگ زنگار (روردیگریس)^{۱۷} و محصولاتی شبیه به این رنگدانه را دربر داشته باشد؛ چراکه برای تهیه زنگار، ورقه‌های مس یا آلیاژهای مس مثل برنج در محیطی حاوی بخارات اسید استیک قرار داده می‌شوند (Kühn, 1970:14).

جدول ۲. فرکانس رامان برای ارتعاشات مختلف کربوکسیلات‌های مس

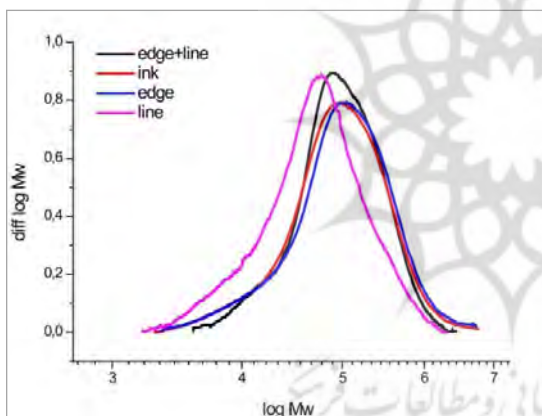
نوار رامان (cm^{-1})	Approximate assignment	مرجع
205	carboxylate lattice	Trentelman et al., 2002
415	ν (Cu-O)	Trentelman et al., 2002 Aceto et al., 2010
479, 542, 563, 612, 662	metal-water vibrations	Trentelman et al., 2002
676	δ (COO)	Conti et al., 2014
891	-	-
951, 957	ν (C-C)	Conti et al., 2014
1067	formate δ_{op} (C-H)	Trentelman et al., 2002
1082	ν (C-C)	Aceto et al., 2010
1131	-	-
1257	-	-
1298	-	-
1299	-	-
1307	-	-
1340	ν_s (CH ₃)	Trentelman et al., 2002 San Andrés et al., 2010
1441, 1442	ν_s (COO) or δ (CH ₃)	Conti et al., 2014 San Andrés et al., 2010
1440	ν_s (COO)	Conti et al., 2014
1539, 1582, 1733	formate ν_{as} (COO)	Trentelman et al., 2002 Aceto et al., 2010 San Andrés et al., 2010
2173	-	-
2724, 2723	$2 \times 1354 \text{cm}^{-1} (\nu_s \text{ (COO)}) = 2708 \text{cm}^{-1}$	Trentelman et al., 2002
2850, 2851	formate ν (C-H)	Trentelman et al., 2002
2896, 2907	-	-
2927, 2960, 3001, 3003	ν (CH ₃)	San Andrés et al., 2010 Conti et al., 2014

ν (stretching), δ (bending), s (symmetric), as (asymmetric), op (out-of-plane)

در گروه‌های اسید کربوکسیلیک حاصل از اکسایش سلولز، جایگزین شوند (Ibid: 117). در این قسمت، روش جدید نشاندار کردن فلوروسانسی با استفاده از یک معرف ^{۲۰} برای ارزیابی گروه‌های کربونیلی همراه با سیستم کروماتوگرافی ژل تراوا، امکان بررسی تأثیر فرایندهای تخریب سلولز را در ارتباط با ترکیبات فلزی رنگدانه فراهم کرد^{۱۱}. به دلیل میزان نمونه مورد نیاز برای آنالیز، ۵-۴ میلی‌گرم، شرایط

ترکیباتی مثل سلولز با گروه‌های هیدروکسیل اولیه، بعد از اکسید شدن به محصولات آلدئیدی و کتون‌ی تبدیل می‌شوند که با اکسید شدن بیشتر، اسیدهای کربوکسیلیک می‌گردند. از آنجایی که اسیدها هیدرولیز سلولز را کاتالیز می‌کنند، پس در بعضی موارد ممکن است که اکسیداسیون فلزی و هیدرولیز اسیدی، باهم بطور همزمان در کاغذ رخ دهند. در این واکنش، فلزات می‌توانند بجای یون‌های هیدروژن

با بررسی دقیق نتایج، نکته درخور توجه این است که کاغذ نواحی اطراف و مجاور رنگدانه تخریب شده نیز، تاحدی تحت تأثیر یون مس در تخریب سلولز آن نواحی قرار گرفته است. این تخریب و خردشدگی کاغذ در نواحی مجاور رنگدانه تخریب شده، به وضوح بیشتری در نسخه بیاض مشاهده می شود (تصویر ۵). با توجه به نگهداری نسخه ها در محیط مرطوب، می توان احتمال داد که یون های مس محلول به نواحی مجاور منتقل شده باشند. آب مورد نیاز برای انتقال یون های فلزی واسطه به بافت کاغذ، می تواند از خود کاغذ، رطوبت محیطی یا مرطوب شدن اتفاقی کاغذ فراهم شود (Henniges et al, 2006: 422). در تحقیقی که نمونه های مدل سازی شده از رنگدانه های مسی روی کاغذ، روند پیرسازی تسریعی را در شرایط مرطوب طی کردند، یون های مس به میزان زیادی به نواحی مجاور رنگدانه ها در کاغذ نفوذ کرده بودند. تا جایی که گزارش شده، در بعضی نواحی مجاور رنگدانه، تخریب بیشتری در کاغذ نسبت به نواحی در تماس مستقیم رنگدانه رخ داده است (Henniges et al, 2007: 197).



تصویر ۱۲. دیفرانسیل توزیع وزن مولکولی (MWD) ذرات نمونه برداری شده از قسمت های مختلف کاغذ (نگارندگان).

و امکان نمونه برداری تنها در نسخه خطی قرآن امکان پذیر بود و مطالعات در این بخش، روی این نسخه انجام گرفت. بررسی کاغذ در چهار ناحیه از ورق کاغذ بدین شرح است: کاغذ زیر رنگدانه طلائی تخریب شده، کاغذ زیر و اطراف رنگدانه طلائی تخریب شده، کاغذ اطراف مرکب و حاشیه سفید کاغذ.

نتایج آزمایش ها هم نشان داد که گروه کربونیل در کاغذ، تقریباً به میزان مشابهی، حدود $30 \mu \text{mol/g}$ ، در قسمت های نمونه برداری شده وجود دارد (جدول ۳). بنابراین، می توان نتیجه گرفت که گروه کربونیل موجود در این نمونه ها، صرف نظر از اینکه از ناحیه ای سالم یا با آسیب شدید نمونه برداری شده است، در وضعیت همگن و یکنواختی قرار دارد.

تمایز اصلی که بین نمونه ها از نواحی مختلف کاغذ مشاهده می شود، در وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی است. در این باره می توان به وضوح نتیجه گرفت که طول زنجیر سلولزی در کاغذ زیر رنگدانه تخریب شده و بطور قابل ملاحظه ای در مقایسه با کاغذ حاشیه سفید و بدون تزئینات، کوتاه شده است. در مقایسه M_w ، وزن مولکولی متوسط وزنی، در نمونه های آنالیز شده به تفاوت های بارزی ($\text{Kg/mol} 254-116$) برخورد می شود. آن گونه که فقط نمونه کاغذ حاشیه (بدون رنگدانه) و نمونه کاغذ اطراف مرکب، تقریباً همپوشانی دارند (منحنی های قرمز و آبی در تصویر ۱۲). با توجه به این نتایج، کاغذ ناحیه زیر رنگدانه بیشترین تخریب را دارد (منحنی صورتی در تصویر ۱۲). به دلیل اسیدی بودن کاغذ در این نسخه، احتمالاً هیدرولیز اسیدی سلولز علاوه بر نقش یون های مس در اکسیداسیون سلولز، تأثیر مهمی نیز بر کاهش وزن مولکولی متوسط وزنی و کوتاه شدن زنجیر سلولزی در نواحی زیر و اطراف رنگدانه داشته است.

جدول ۳. اطلاعات کلی آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوا و نشاندار کردن فلورسانسی در نمونه نسخه قرآن^{۲۲}

C=O $\mu\text{mol/g}$	PDI Mw/Mn	M_z Kg/mol	M_w Kg/mol	M_n Kg/mol	نمونه برداری ها
32,8	3,021	433	175	58	کاغذ زیر و اطراف رنگدانه طلائی (edge+line)
33,0	4,575	952	223	49	کاغذ اطراف مرکب (ink)
29,1	4,963	1082	254	51	کاغذ در حاشیه (edge)
32,0	4,026	359	116	29	کاغذ زیر رنگدانه طلائی (line)

(نگارندگان)

نتیجه‌گیری

سبزشدگی تزئینات طلایی، آسیب عجیب و غیر منتظره‌ای است که در برخی از آثار و نسخه‌های خطی تاریخی دیده می‌شود. نتایج آنالیزها برای شناسایی رنگدانه طلایی در سه نسخه خطی از دوره قاجار نشان داد که ماده به کار رفته برای ساخت این رنگدانه آسیب‌دیده، در واقع ترکیبی از مس، روی و قلع است که به عنوان جایگزینی برای ترکیبات فلز طلا در تزئینات طلایی به کار رفته است و می‌توان آن را از آلیاژهای برنج محسوب کرد. مشاهدات نشان می‌دهد این رنگدانه‌ها در بعضی قسمت‌ها بطور کامل سبز شده‌اند. روش طیف‌سنجی رامان، کربوکسیلات‌های مس را به عنوان محصولات تخریبی سبز رنگ شناسایی کرد. دلایل متعددی می‌تواند در تخریب رنگدانه‌ها و تشکیل این محصولات مؤثر بوده باشد. با توجه به شرایط نگهداری و ویژگی این نسخه‌ها، آلاینده‌های کربونیلی آلی همراه با رطوبت نسبی بالا در محیط و ماهیت نسبتاً اسیدی کاغذ، می‌توانند از عوامل اصلی شکل‌گیری فرایندهای تخریب در این رنگدانه‌های طلایی باشند. همچنین تخریب رنگدانه‌ها باعث فرسودگی کاغذ در این نمونه‌ها شده است که با توجه به آزمایش یکی از این نسخه‌ها، این گونه می‌توان تحلیل کرد که دو مکانیسم مهم، اکسیداسیون سلولز با کاتالیزگر یون مس در محصولات تخریبی و هیدرولیز اسیدی سلولز، در کنار هم، بر تخریب کاغذ در این نمونه تأثیر شایان توجهی داشته است.

سپاس‌گزاری

در پایان بسزاست از جناب آقای مهدی باباخانی؛ مدیر موزه سلطان آباد اراک و سرکار خانم ساغر حمیدی؛ مسئول گروه حفاظت آثار منقول سازمان میراث فرهنگی اصفهان، به دلیل همکاری صمیمانه‌شان در تهیه نسخه‌های خطی، تشکر و قدردانی کنیم.

پی‌نوشت

- 1- Hans Wolf
- 2- α -brass
- 3- Gilding Imitation
- 4- Corrosion

۵- در نسخه‌نویسی و کتاب‌آرایی، بیاض به چند معنی کاربرد دارد. در اینجا منظور گونه‌ای خاص از کتاب است که اوراق آن از طرف عرض شیرازه‌بندی شده باشد و از جانب طول باز و بست شود و مطالب آن متضمن ادعیه، زیارات یا گزیده‌ای از اشعار باشد. بیاض در قطع خرد و بغلی آن بیشترین کاربرد را داشته است (مایل هروی، ۱۳۷۲: ۵۸۷).

۶- طلااندازی بین سطور، پوششی زرین است که در میانه و فرجه سطرها عمل می‌شده و عموماً فراگرد پوشش مزبور دورگیری (تخریب) می‌گردیده و زمینه آن با گل و بوته نقش می‌شده است. در نسخه‌های هنری و نفیس، طلااندازی بین سطور بیشتر در دو یا چهار صفحه آغاز کتاب و دو یا چهار صفحه پایان آن به کار می‌رفته است (مایل هروی، ۱۳۷۲: ۶۹۷).

۷- افشان نقره: نوعی از افشان که از ذرات ریز و درشت نقره بر کاغذ پاشیده می‌شده است و نسبت به افشان طلا رواج کمتری داشته‌است زیرا ذرات نقره بر اثر گذر زمان و در مجاورت هوا سیاه می‌شود (مایل هروی، ۱۳۷۲: ۹۷۵).

۸- افشان طلا: افشانی که از ذرات طلا فراهم شده باشد. در دسته‌ای از نسخه‌ها تمام مطالب کتاب روی متن زرافشان، نوشته می‌شود و گاهی برعکس، حاشیه افشان و متن صفحه‌ها ساده است و گاهی متن و حاشیه هر دو افشان است (قلیچ‌خانی، ۱۳۸۸: ۶۳).

9- Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Spectrometer

10- Raman Spectroscopy

11- Gel Permeation Chromatography

۱۲- شایان یادآوری است که آنالیز ۱، طلاکاری جدول‌های متن و آنالیز ۲، تزئینات طلایی داخل متن است.

۱۳- روش معروف به زرحل یا حل کردن طلا در کتابت و نگارگری بدین ترتیب است که مفتول نازکی از طلا را میان دو چرم قرار می‌دهند و دور تا دور چرم را می‌دوزند. سپس آن قدر با چکش روی چرم می‌کوبند تا طلای داخل آن به ورقه‌ای بسیار نازک و شکننده، تغییر شکل دهد. پس از آن، طلای به‌دست آمده را همراه با صمغ درون کاسه چینی می‌سایند تا پس از مراحل شستن و ته‌نشینی ذرات، محلول طلا آماده بهره‌مندی گردد (قلیچ‌خانی، ۱۳۸۸: ۲۱۵).

14- Volatile Organic Compounds (VOCs)

15- Organic Carbonyl Pollutants

۱۶- سنجش اسیدیته در نمونه‌ها، به شیوه اندازه‌گیری سطحی (pH surface measure) در هفت نقطه متفاوت از هر نسخه خطی انجام شد (نوع دستگاه: مارک تجاری Metrohm Ω مدل pH Meter 744).

17- Verdigris

18- Acid-Catalyzed hydrolysis

19- Metal-catalyzed oxidation

20- Carbazole-9-Carbonyl-Oxy-Amine (CCOA)

۲۱- محلول DMAC/LiCl (0.9%, w/v) به‌عنوان حلال سلولز استفاده شده است. نمونه مورد آزمایش به صورت خودکار تزریق شده و در ستون‌های چهارگانه GPC جداسازی می‌شود و توسط آشکارسازهای فلورسنس، تفرق نور لیزر (MALLS) و ضریب شکست (RI)،

بررسی می‌گردد. توزیع وزن مولکولی و پارامترهای وابسته به پلیمر مرتبط با آن با برنامه‌های نرم‌افزاری محاسبه می‌شود.

۲۲- M_n : وزن مولکولی متوسط عددی، M_w : وزن مولکولی متوسط وزنی، M_z : وزن مولکولی متوسط $PDI:z$ شاخص پلی‌مولکولاریته، $C=O$: گروه کربونیل است.

منابع و مأخذ

- بحرالعلومی، فرانک و بهادری، رویا (۱۳۹۰). طلا یا مانند طلا، بررسی تزئینات و نوشته‌های طلایی رنگ در اوراق به‌جامانده از چند نسخه خطی قرآن (از دوره صفویه تا قاجاریه)، نامه بهارستان، سال دوازدهم، ش ۱۹-۱۸، ۱۶۸-۱۵۷.
- پورتر، ایو (۱۳۸۹). آداب و فنون نقاشی و کتاب‌آرایی، ترجمه زینب رجبی، چاپ اول، تهران: فرهنگستان هنر.
- حاجیانی، شیوا و عبدالله‌خان گرجی، مهناز (۱۳۸۷). شناسایی رنگ‌های مورد استفاده در سه نسخه عقدنامه عصر قاجار، مرمت و پژوهش: دوفصلنامه تخصصی مرمت اشیاء فرهنگی و بناهای تاریخی، سال دوم، (۴)، ۱۳۰-۱۱۹.
- عبدالله‌خان گرجی، مهناز (۱۳۸۳). بررسی‌های علمی، حفاظت و مرمت یک طومار کاغذی، مجموعه مقالات سومین و چهارمین همایش حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی - فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری، تهران: اداره کل موزه‌ها، سازمان میراث فرهنگی کشور.
- مایل هروی، نجیب (۱۳۷۲). کتاب‌آرایی در تمدن اسلامی، چاپ اول، مشهد: بنیاد پژوهش‌های اسلامی آستان قدس رضوی.
- نفیسی، نوشین‌دخت (۱۳۸۳). تاریخچه کتابت، چاپ دوم، تهران: دانشگاه پیام‌نور.
- وولف، هانس (۱۳۸۴). صنایع دستی کهن ایران، ترجمه سیروس ابراهیم‌زاده، چاپ دوم، تهران: علمی و فرهنگی.
- Aceto, M., Agostino, A., Boccaleri, E., Crivello, F. & Cerutti Garlanda, A. (2006). *Evidence for the degradation of an alloy pigment on an ancient Italian manuscript. Journal of Raman Spectroscopy*, 37: 1160-1170.
- Aceto, M., Agostino, A., Boccaleri, E., Crivello, F. & Cerutti Garlanda, A. (2010). *Identification of copper carboxylates as degradation residues on an ancient manuscript. Journal of Raman Spectroscopy*, 41: 1434-1440.
- Area, M.C. & Cheradame, H. (2011). *Paper aging and degradation: Recent findings and research methods. BioResources*, 6(4): 5307-5337.
- Banik, Gerhard. (1989). *Discoloration of green copper pigments in manuscripts and works of graphic art, Restaurator* 10: 61-73.
- Banik, G. (1990). *Green copper pigments and their alteration in manuscripts or works of graphic art*. In: *Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age*, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique (CRNS): Paris, pp. 89-102.
- Banik, G. (1983). *Microanalytical investigation of gilding materials in illuminated manuscripts. Mikrochimica Acta*, 1-2: 23-28.
- Conti, C., Striova, J., Aliatis, I., Possenti, E., Massonnet, G., Muehlethaler, C., Poli, T., & Positano, M. (2014). *The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy*, Retrieved March 02, 2014, from <http://onlinelibrary.wiley.com/enhanced/doi/10.1002/jrs.4455>

- Daniels, V. (2002). *Aging of paper and pigments containing copper: a review*, **The Broad Spectrum: Studies in the materials, techniques, and conservation of color on paper**. Stratis, H. K. & Salvesen B. (eds.), London: Archetype Publications, pp. 116-121.
- Daniels, V. (2006). *Chapter three: Paper*. **Conservation Science: Heritage materials.**: May E. & Jones M. (Eds.), Cambridge: RSC publishing, pp. 32-55.
- De Bruin, G., Steemers, T., Strlič, M., Kolar, J. & Kralj Cigić, I. (2008). *Knowledge transfer from a stakeholder perspective, research on organic volatiles in archival collections meets practice*. In: **Preprints, 8th European conference on research for protection, conservation and enhancement of cultural heritage**, Ljubljana, Kolar, J. & Strlič, M. (eds.), Ljubljana: National and university library, p. 217-218.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. & Siddall, R. (2004). **Pigment compendium, A dictionary of historical pigments**. London: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Gettens, R.J. & Stout, G.L. (1966). **Painting materials: A short encyclopedia**. New York: Dover Publications.
- Grzywacz, C. M. (2006). **Monitoring for gaseous pollutants in museum environments**. Los Angeles: Getty Conservation Institute Publications.
- Hatchfield, P. B. (2005). **Pollutants in the museum environment**. London: Archetype Publications.
- Hayez, V., Denoël, S., Genadry, Z. & Gilbert, B. (2004). *Identification of pigments on a 16th century Persian manuscript by micro-Raman spectroscopy*. **Journal of Raman Spectroscopy**, 35:781-785.
- Henniges, U., Prohaska, T., Banik, G. & Potthast, A. (2006). *A fluorescence labeling approach to assess the deterioration state of aged papers*. **Cellulose**, 13: 421-428.
- Henniges, U., Bürger, U., Banik, G., Rosenau, T. & Potthast, A. (2007). *Copper corrosion: Comparison between naturally aged papers and artificially aged model papers*. **Macromolecular Symposia**, 224(1): 194-203.
- Hobaica, S.C. (2009). *Volatile organic compound testing for books, papers and cellulose acetate laminated documents*. **Advances in Paper Conservation Research**. Horie, C.V. (ed.), London: British Library, pp. 48-50.
- Kühn, H. (1970). *Verdigris and copper resinate*. **Studies in Conservation**, 15: 12-36.
- Purinton, N. & Watters, M. (1991). A study of the materials used by medieval Persian painters. **Journal of the American Institute for Conservation**, 30(2): 125-144.
- San Andrés, M., De la Roja, J.M., Baonza V.G. & Sancho, N. (2010). *Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy*. **Journal of Raman Spectroscopy**, 41:1468-1476.
- Scott, D. A. (2002). **Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation**. Los Angeles: Getty Conservation Institute Publications.
- Strlič, M., Kolar, J. & Scholten, S. (2005). *Chapter 1: Paper and durability. Ageing and stabilization of paper*. Strlič, M. & Kolar, J. (eds.), Ljubljana: National and University Library, pp. 3-8.
- Trentelman, K., Stodulski, L., Scott, D., Back, M., Stock, S., Strahan, D., Drews, A.R., O'Neill, A., Weber, W.H., Chen, A.E. & Garrett, S.J. (2002). *The characterization of a new pale blue corrosion product found on copper alloy artifacts*. **Studies in Conservation**, 47: 217-227.
- Winter, J. (2008). **East asian paintings: Materials, structures and deterioration mechanisms**. London: Archetype Publications.

Received: 2014/02/26
Accepted: 2014/07/21



The Study of Gilding Imitations in Historic Manuscripts: An Investigation of Degradation Process of Golden Pigments and Substrate Paper

Hossein Ahmadi*

Abbas Abed Esfahani** Mohammad Mortazavi*** Mohammadjavad Mousavi****

Abstract

Degradation of inks and pigments has always been a major problem against Conservators. Some of the vulnerable pigments are metal pigments a major portion of which belongs to golden pigments in decorations of book-embellishing in Iran. In some cases, shades of green color are seen in golden pigments and sometimes paper degradation is also discernible. In this paper, golden pigment and its degradation were studied in three illuminated manuscripts from the Qajar period. SEM-EDS analyses indicated one type of brass alloy compositions as imitating golden pigments. Copper carboxylates were identified as degradation products of golden pigments by means of Raman Spectroscopy. Some sort of organic carbonyl pollutants and high humidity condition can possibly be effective in degradation of the pigments and formation of the greenish products. In addition to acid-catalyzed hydrolysis of cellulose, copper ions as catalyst in degradation products can accelerate oxidation of cellulose. This matter was investigated in one of the samples by Fluorescence Labeling in combination with Gel Permeation Chromatography (GPC).

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

Keywords: illuminated manuscripts, golden pigments, copper carboxylate, organic carbonyl pollutants, paper degradation

* Assistant Professor, Art University of Isfahan

** PhD Candidate, Art University of Isfahan

*** Assistant Professor, Art University of Isfahan

**** MA, Faculty of Restoration, Art University of Isfahan