

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

حسین احمدی* عباس عابد اصفهانی** محمد مرتضوی*** سید محمد جواد موسوی****

چکیده

۷۷

تخریب مركبها و رنگدانهها در آثار کاغذی، همواره یکی از مشکلات پیش‌روی مرمتگران بوده است. بخشی از رنگدانه‌های آسیب‌پذیر، رنگدانه‌های فلزی است که رنگدانه‌های طلایی سهم عمده‌ای از آنها را در تزئینات کتاب‌آرایی ایران دربر می‌گیرند. در مواردی، تغییر رنگ و سبزشدن‌گی در رنگدانه‌های طلایی و گاهی نیز، تخریب کاغذ مشاهده شده است. در این مقاله، رنگدانه‌های طلایی 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 طلایی بدل شناخته شد. در جریان بررسی تخریب تزئینات، ترکیب کربوکسیلات‌های مس به عنوان محصولات تخریبی رنگدانه‌های طلایی از طریق روش طیفسنجی رaman شناسایی شد. وجود برخی از آلینده‌های کربونیلی آلی و رطوبت زیاد در محیط نگهداری این نسخه‌ها، از عوامل ممکن در فرایند تخریب رنگدانه‌ها و تشکیل این محصولات سبز رنگ است. افزون بر 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 ژل تراوا مشخص شد.

کلیدواژگان: نسخ خطی تزئینی، رنگدانه‌های طلایی، کربوکسیلات‌های مس، آلینده‌های 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

بی شک 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، حل کاری، افسانه‌گری، جدول‌ها و سرلوح‌ها بیشتر استفاده می‌شود (نفیسی، ۱۳۸۳: ۶۷-۷۰). 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 سبزشدنی، تغییر رنگ رنگ‌دانه‌های طلایی در بعضی از نواحی تزئینات، دیده می‌شود. در بعضی نمونه‌های 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 به عنوان تکیه‌گاه و محملي برای رنگدانه طلایی دچار تغییر رنگ به تیرگی، شکنندگی و در مواردی خردشدنی و ریختگی در نواحی تخریب تزئینات طلایی، شده است. رنگ سبز تزئینات طلایی تخریب شده همراه با تغییر رنگ کاغذ در آن نواحی و شکنندگی و خردشدن کاغذ، بی‌شباهت 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 طلای فلزی تاحدودی عجیب به نظر می‌رسد. چراکه در بیشتر رساله‌های قدیمی که در زمینه خوشنویسی و کتاب‌آرایی تألیف شده‌اند، به استفاده از فلز طلا از این ورق برای اجرای تزئینات طلایی، اشاره نموده‌اند (مایل هروی، ۱۳۷۲: ۵۲۹-۱۰۰). هانس وولف^۱ نیز، درباره کوبیدن طلا در ایران، این گونه 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

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 این گونه آثار، شناسایی شده‌اند (حاجیانی و عبدالله‌خان گرجی، ۱۳۸۷: ۱۱۹؛ Hayez et al, 2004: 784؛ Purinton et al, 1991: 136 سال ۱۳۷۷ در مقاله‌ای ارائه شده در سومین همایش حفاظت و مرمت آثار تاریخی در تهران، تزئینات طلایی تخریب شده 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، معروف گردید (عبدالله‌خان گرجی، 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 (بحرالعلومی 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 ذکر شده در آن، احتمالاً در سال ۱۲۹۵ ه.ق. کتابت شده است. همچنین تزئینات طلایی آن در بردارنده 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 متنه، 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 سبزشدن شده‌اند و به عبارتی، تخریب از سطح زیرین رنگدانه‌ها شروع شده است (تصویر ۴). در نسخه خطی قرآن، سبزشدن 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 به عنوان 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 طلاندازی بین سطوح شدت دارد، کاغذ بسیار ترد و شکننده است و باعث شده که خردشدنگی و ریختگی زیاد کاغذ در لبه‌های اوراق رخ دهد (تصویر ۵). دو برگ آغازین از این نسخه نیز که دارای تزئینات بین سطوح بوده‌اند، به احتمال فراوان بهدلیل تردی و شکننده‌گی 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 گسترشده‌ای را در زمینه آسیب‌های رنگدانه‌های سبز مس در نسخ خطی تاریخی انجام داده است، در بررسی‌هایش ذراتی از جنس آلیاژ برنج آلفا^۹ را به عنوان تزئینات طلایی بدل^{۱۰} در دو نسخه خطی متعلق به قرن‌های شانزدهم و هجدهم میلادی شناسایی کرده است. وی برای تخریب این رنگدانه‌های آلیاژی واژه خوردگی^{۱۱} 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) و همکارانش (۲۰۰۶) نیز، در تحقیقاتشان ترکیبی از عناصر مس و روی را در مواردی همراه با درصد کمی قلع و طلا به عنوان جانشینی برای رنگدانه‌های طلایی در چند نسخه خطی تاریخی از قرن‌های نهم و دهم میلادی، در ایتالیا شناسایی کردند. آنها همچنین تخریب و سبزشدنگی این رنگدانه‌های آلیاژی را در نسخه‌های خطی گزارش کردند و با شناسایی نمک‌های آلی مس به عنوان 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 بررسی شده 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 سبزشدنگی 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^{۱۲} 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 طلاندازی بین سطوح^{۱۳} 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 مصوعات‌ها و ایات و

روش‌های آزمایشگاهی

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

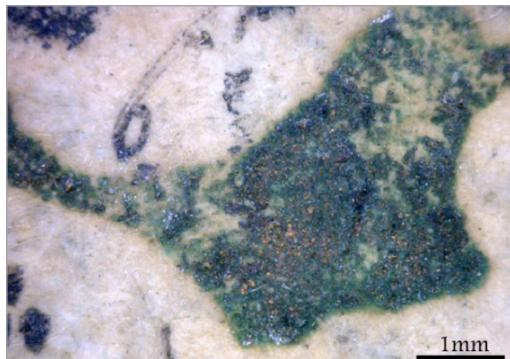
- **روش طیفسنجی رامان:** شناسایی ترکیب و ماهیت محصولات سبز رنگ حاصل از تخریب رنگدانه‌های طلایی، از طریق آنالیز طیفسنجی رامان و استفاده از دستگاه Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR ساخت کشور فرانسه، با مشخصات و شرایط زیر صورت گرفت:

- منبع تحریک پرتو لیزر با طول موج‌های ۵۳۲، ۵۳۳ و ۷۸۵ نانومتر؛
 - توری‌های پراش 1800lines/mm و 600؛
 - قدرت تفکیک 4 cm^{-1} ؛
 - عدسی شیئی ۸۰X و ۵۰X؛
 - تکفام‌کننده با فاصله کانونی ۸۰۰ mm و آشکارساز (CCD Peltier cooled Charge Coupled Device)؛
 - طیف‌های این پژوهش با توری پراش 600lines/mm در طول موج‌های ۵۳۲ و ۶۴۳ نانومتر با توان کمتر از 2mW در مدت زمان ۱۲۰ ثانیه و با ۵ تکرار به دست آمده است.
- **روش کروماتوگرافی ژلتراوا (GPC):** برای بررسی تخریب کاغذ تکیه‌گاه و میزان تأثیرپذیری آن از رنگدانه

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری SEM-EDS از رنگدانه‌های طلایی 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)



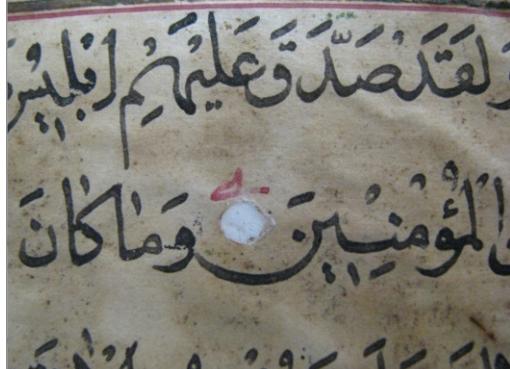
تصویر ۲. ذرات طلایی در تصویر میکروسکوپی، نسخه بیاض (نگارندگان).



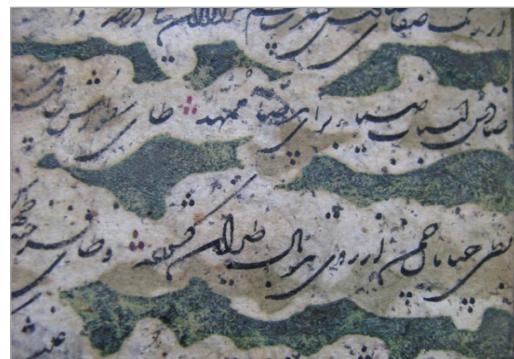
تصویر ۴. سبزشده تزئینات طلایی از سطح زبرین رنگدانه‌ها، نسخه قرآن (نگارندگان).



تصویر ۶. تغییر رنگ کاغذ برای تحریب رنگدانه طلایی، نسخه گلشن راز (نگارندگان).



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



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



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



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



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

در استات مس است (Ibid). پیکهای ۲۹۲۷، ۲۹۶۰، ۳۰۰۱ و ۳۰۰۳ در هر سه طیف، مربوط به ارتعاش کششی پیوند CH_3 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. دراین باره، تفاوت 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 ویترین‌های نمایش، می‌توانند نقش مهمی را در تشکیل آنها داشته باشند (Trentelman et al, 2002: 217) کربونیلی آلی^{۱۵} که مربوط به موزه‌ها و مجموعه‌های است، 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 پوشش‌دهندهای محصولات چوبی (تخته‌های چندلا) مانند اوره - فرمالدئید، فنل فرمالدئید، پلی وینیل استات و طیف گسترهای از مواد به کار رفته در مخازن و ویترین‌های موزه‌ای، منتشر می‌شوند. اسیدهای کربوکسیلیک مثل اسید فرمیک و اسید استیک نیز، با 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 مراحلی نیز این آلاینده‌ها را تولید می‌کنند. بطوری که با توجه به ویژگی‌ها و شرایط آثار

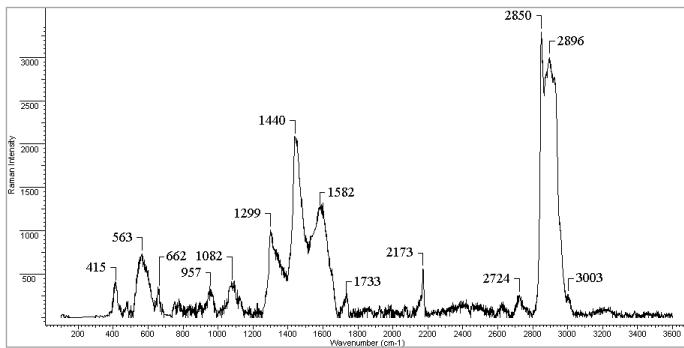
Banik 1983; Aceto et al 2006; Aceto et al 2010;) Winter 2008 بسیار ارزشمند محسوب شده؛ حتی شاید بجای فلز طلا در نظر گرفته شوند. از طرفی آلیاژهای برنجی طلایی رنگ به دلیل خاصیت چکش خواری بالا، می‌توانند تا حد یک ورق بسیار نازک کوبیده شوند آن‌گونه که امکان تهیه پودر از آنها وجود دارد (Scott, 2002: 100; Gettens et al, 1966:100). (6) ۲۰۰۲ شیوه تهیه پودر از آلیاژهای برنجی، می‌تواند شبیه به شیوه معروف به حل کردن طلا^{۱۶} باشد که در منابع متعددی همچون رسالات کتاب‌آرایی قدیمی آورده شده است. با این تفاوت که جایگزین ورقه‌های بسیار نازک طلا در این شیوه، ورقه‌ای نازکی از جنس آلیاژ برنج است. شیوه حل کردن یا تهیه پودر برای همه فلزات یکسان است؛ اما نویسنده‌گان رساله‌های کتاب‌آرایی، این روش را با ارجاع به طلا توضیح می‌دهند (پورتر، ۱۳۹۰: ۱۱۸). در بعضی از منابع نیز گاهی به اشتباه، پودر برنز به عنوان رنگدانه‌های طلایی اشاره شده است که در واقع منظور اصلی آنها، پودر برنج است (Scott, 2002: 6; Eastaugh et al, 2004: 62)

- کربوکسیلات‌های مس به عنوان محصولات تخریبی

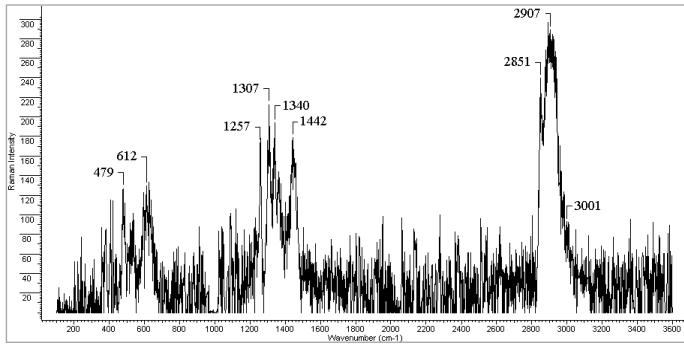
محصولات تخریبی شکل‌گرفته در تزئینات طلایی، عمدهاً ظاهری سبز رنگ دارند و با توجه به ماهیت اولیه آنها که رنگدانه آلیاژی مس است، می‌توانند محصولات خوردگی نیز نامیده شوند. تفسیر طیف رامان از تزئینات طلایی تخریب‌شده در نسخه خطی بیاض (تصویر ۹)، بعضی از انواع کربوکسیلات‌های مس را نشان می‌دهد که به احتمال زیاد استات یا فرمات مس هستند. باستی به این نکته توجه داشت که یکی از محصولات هیدرولیز سلوژ در شرایط اسیدی، می‌تواند بنیان استات باشد. پیک محدوده ۴۱۵ در طیف نسخه بیاض مربوط به ارتعاش کششی پیوند Cu-O در کربوکسیلات مس است (Trentelman et al, 2002; Aceto et al, 2010: ۱۵۳۹، ۱۵۸۲ و ۱۷۳۳ در ۲۸۵۱ و ۲۸۵۰). پیک‌های قوی پیوند COO در فرمات مس هستند (Ibid). پیک‌های قوی ۲۸۵۱ و ۲۸۵۰ در 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 در 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

نقش یون‌های مس در تخریب کاغذ

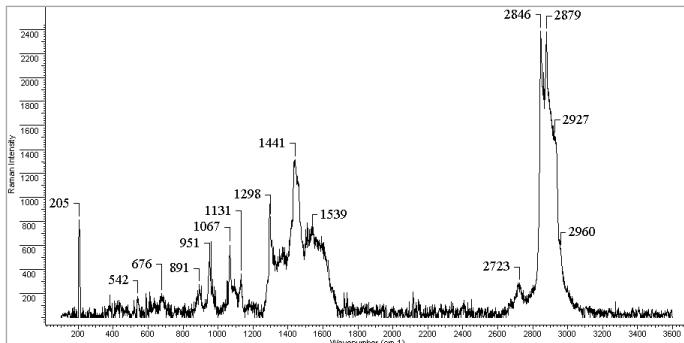
در نمونه‌های مورد بررسی، کاغذ در نواحی ترئینات، تخریب شده، تغییر رنگ داده و ترد و شکننده شده است و در برخی موارد نیز خردشیدگی و ریختگی کاغذ مشاهده می‌شود. بطور کلی، دو مکانیسم شیمیایی مهم شامل هیدرولیز اسیدی (هیدرولیز کاتالیز شده با اسید)^{۱۸} و اکسیداسیون فلزی (اکسیداسیون کاتالیز شده با فلز)^{۱۹}، نقش مهمی در فرسودگی کاغذ در آثار و نسخه‌های خطی دارند. از میان فلزات نیز در بیشتر موارد آهن و مس، به عنوان عوامل فلزی کاتالیز کننده 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 قران (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) (آبته بررسی‌ها نشان می‌دهد که فاکتورهای درونی در کاغذ مانند اسیدیتیه، 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 آلیازی 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 موج دار 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 کربونیای آلی با فلز مس به خصوص 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 کربونیایی (ترکیبات آلی فرار) در آنها بسیار زیاد بوده است. وضعیت نسبتاً اسیدی کاغذ در نسخه‌ها (حدوده pH ۵-۶) نیز عوامل درونی را در تخریب رنگدانه‌ها مؤثر نشان می‌دهد.

شناسایی استات مس در بخشی از محصولات تخریبی سبز رنگ، نشان‌دهنده واکنش اسید استیک با رنگدانه‌های طلایبی است. این واکنش می‌تواند فرایندی شبیه به تهیه رنگ زنگار (وردیگریس)^{۲۰} و محصولاتی شبیه به این رنگدانه را دربر داشته باشد؛ چراکه برای تهیه زنگار، ورقه‌های مس یا آلیازهای مس مثل برنج در محیطی حاوی بخارات اسید داده قرار داده می‌شوند (Kühn, 1970: 14).

جدول ۲. فرکانس رامان برای ارتعاشات مختلف کربوکسیلات‌های مس

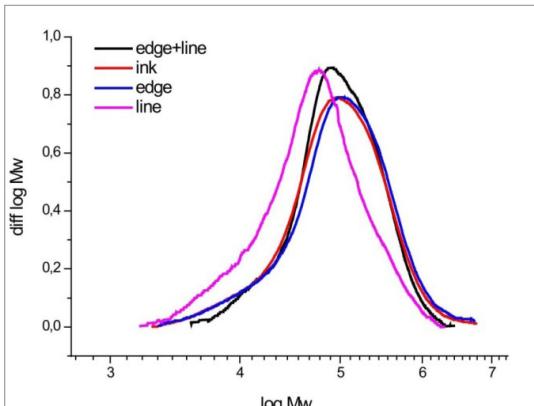
نوار رامان (cm^{-1})	Approximate assignment	مرجع
205	carboxylate lattice	Trentelman et al., 2002
415	ν (Cu-O)	Trentelman et al., 2002 Aceto et al., 2010
479, 542, 563, 612, 662	metal-water vibrations	Trentelman et al., 2002
676	δ (COO)	Conti et al., 2014
891	-	-
951, 957	ν (C-C)	Conti et al., 2014
1067	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 فلوئورسانسی 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^{۲۱}. به دلیل میزان نمونه مورد نیاز برای آنالیز، شرایط

ترکیباتی مثل سلولز با گروه‌های هیدروکسیل اولیه، بعد از اکسیدشدن به محصولات آلدئیدی و کتونی تبدیل می‌شوند که با اکسیدشدن 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 خردشیدگی کاغذ در نواحی مجاور رنگدانه تخریب شده، به وضوح بیشتری در نسخه بیاض مشاهده می‌شود (تصویر ۵). با توجه به نگهداری نسخه‌ها در محیط مرطوب، می‌توان احتمال داد که یون‌های مس محلول به نواحی مجاور منتقل شده باشند. آب مورد نیاز برای انتقال یون‌های فلزی واسطه به بافت کاغذ، می‌تواند از خود کاغذ، رطوبت محیطی یا مرطوب شدن اتفاقی کاغذ فراهم شود (Henniges et al, 2006: 422). در تحقیقی که نمونه‌های مدل‌سازی شده از رنگدانه‌های مسی روی کاغذ، روند پیرسازی تسریعی را در شرایط مرطوب طی کردند، یون‌های مس به میزان زیادی به نواحی مجاور رنگدانه‌ها 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 طلایی تخریب شده، کاغذ زیر و اطراف رنگدانه طلایی تخریب شده، کاغذ اطراف مرکب و حاشیه سفید کاغذ.

نتایج آزمایش‌ها هم نشان داد که گروه کربونیل در کاغذ، تقریباً به میزان مشابهی، حدود $30\text{ }\mu\text{mol/g}$ در قسمت‌های نمونه برداری شده وجود دارد (جدول ۳). بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که گروه کربونیل موجود در این نمونه‌ها، صرفنظر از اینکه از ناحیه‌ای سالم یا با آسیب شدید نمونه برداری شده است، در وضعیت همگن و یکنواختی قرار دارد.

تمایز اصلی که بین نمونه‌ها از نواحی مختلف کاغذ مشاهده می‌شود، در وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی است. در این باره می‌توان بهوضوحنتیجه گرفت که طول زنجیر سلولزی در کاغذ زیر رنگدانه تخربیشده و بطورقابل ملاحظه‌ای در مقایسه با کاغذ حاشیه سفید و بدون تزئینات، کوتاه شده است. در مقایسه M_w ، وزن مولکولی متوسط وزنی، در نمونه‌های آنالیزشده به تفاوت‌های بارزی (Kg/mol) 254-116 (در برخورد می‌شود. آن‌گونه که فقط نمونه کاغذ حاشیه (بدون رنگدانه) و نمونه کاغذ اطراف مرکب، تقریباً همپوشانی دارند (منحنی‌های قرمز و آبی در تصویر ۱۲). با توجه به این نتایج، کاغذ ناحیه زیر رنگدانه بیشترین تخربی را دارد (منحنی صورتی در تصویر ۱۲). به دلیل اسیدی‌بودن کاغذ در این نسخه، احتمالاً هیدرولیز اسیدی سلولز علاوه‌بر نقش یون‌های مس در اکسیداسیون سلولز، تأثیر مهمی نیز بر کاهش وزن مولکولی متوسط وزنی و کوتاهشدن زنجیر سلولزی در نواحی زیر و اطراف رنگدانه داشته است.

جدول ۳. اطلاعات کلی آنالیز کروماتوگرافی ژلتراوا و نشاندارکردن فلورسانسی در نمونه نسخه قرآن^{۲۲}

C=O μmol/g	PDI Mw/Mn	M _z Kg/mol	M _w Kg/mol	M _n Kg/mol	نمونه برداری‌ها
32,8	3,021	433	175	58	کاغذ زیر و اطراف رنگدانه طلایی (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 طلایی (line)

نتیجه‌گیری

سبزشدنگی تزئینات طلایی، آسیب عجیب و غیرمنتظره‌ای 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، درواقع 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 نسخه‌نوبسی 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 متن‌من ادعیه، زیارات یا گزیده‌ای از اشعار باشد. بیاض در قطع خرد و بغلی آن بیشترین کاربرد را داشته است (مایل هروی، ۱۳۷۲: ۵۸۷).

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

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

۸- افshan طلا: افshanی که از ذرات طلا فراهم شده باشد. در دسته‌ای از نسخه‌ها تمام مطالب کتاب روی متن زرافشان، نوشته می‌شود و گاهی بر عکس، حاشیه افshan و متن صفحه‌ها ساده است و گاهی متن و حاشیه هر دو افshan 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 می‌دوزن. سپس آن قدر با چکش روی چرم می‌کوبند تا طلا داخل آن به ورقه‌ای بسیار نازک و شکننده، تغییر شکل دهد. پس از آن، طلای بهدست آمده را همراه با صمغ درون کاسه چیزی می‌سایند تا پس از مراحل شستن و تهشیینی 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 Ω ، مدل Metrohm 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) به عنوان حلal سلولز استفاده شده است. نمونه مورد آزمایش به صورت خودکار تزریق شده و در ستون‌های چهار گانه GPC جداسازی می‌شود و توسط آشکارسازهای فلورسنسن، تفرق نور لیزر (MALLS) و ضربه 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 Z : PDI شاخص پلی‌مولکولاریت، C : گروه کربونیل است.

منابع و مأخذ

- بحرالعلومی، فرانک و بهادری، رویا (۱۳۹۰). طلا یا مانند طلا، بررسی تزئینات و نوشته‌های طلایی رنگ در اوراق به جامانده از چند نسخه خطی قرآن (از دوره صفویه تا قاجاریه)، نامه بهارستان، سال دوازدهم، ش ۱۸-۱۹، ۱۵۷-۱۶۸.
- 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 بنای‌های تاریخی، سال دوم، (۴)، ۱۱۹-۱۳۰.
- 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، نوشین دخت (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).

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