

An overview of Traditional Pigments (Part II): Ultramarine Blue and Emerald Green

Elmira Mobasher Maghsoud, Alireza Koochakzaei*

Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran, P. O. Code: 5164736931, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 23- 11- 2022

Accepted: 19 -02 -2023

Available online: 12 -03-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.5.6

Keywords:

Painting

Pigment degradation

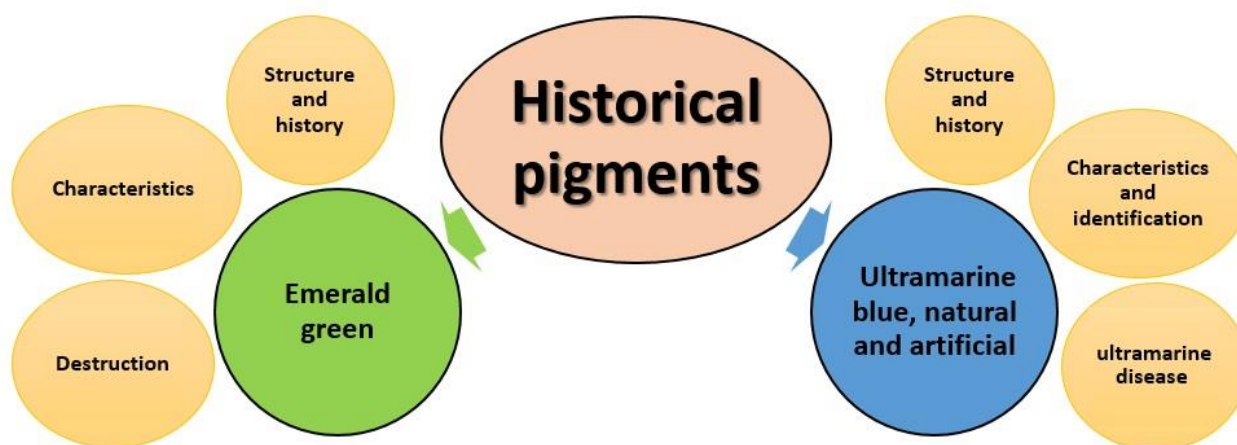
Ultramarine blue

Emerald green

Archaeometry

ABSTRACT

The passage of time and the progress of humanity is always directly related to the increase of human desire for creative creation artworks. The presence of pigments in cultural heritage is one of the things that has a creative expression in the artworks. Moreover, it contains valuable information about the evolution process of history and humanity. In the previous part of the review, studies of pigments, white lead, and red lead were investigated. In continuation of scientific studies, the present review provides a comprehensive point of view on traditional pigments, emerald green and ultramarine blue. For this purpose, by collecting and reviewing the current knowledge of this field, researchers have evaluated pigments from some points of view, including their structure, application, evolution throughout history, general pigment properties, preparation, and synthesis methods. Furthermore, optical properties, particle characteristics and some chemical properties, identification methods, and types of degradation in these pigments were examined. This research tries to strengthen the scientific and technical investigation of historical pigments based on valid scientific data.



Corresponding author: a.koochakzaei@tabriziau.ac.ir
alireza.k.1989@gmail.com



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



مروری بر رنگدانه‌های سنتی (بخش دوم): آبی اولترامارین و سبز زمردی المیرا مبشر مقصود^۱، علیرضا کوچکزایی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.
۲- استادیار، گروه مرمت و باستان سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

چکیده

همواره گذر زمان و پیشرفت بشریت، ارتباط مستقیمی با افزایش تمایل به آفرینش خلاقانه آثار هنری داشته‌است. حضور رنگدانه‌ها در آثار تاریخی یکی از مواردی است که نمود خلاقانه در آثار دارد و حاوی اطلاعات ارزشمندی از فرآیند تکامل تاریخ و بشریت است. در بخش قبلی مطالعات مروری بر رنگدانه‌ها، به بررسی سفید سرب و قرمز سرب پرداخته شد. در ادامه مطالعات قبلی، بررسی حاضر بینش‌های جامعی در زمینه رنگدانه‌های سنتی سبز زمردی یا امرالد و آبی اولترامارین ارائه می‌دهد. در جهت نیل به این مقصود پژوهشگران با گردآوری و بررسی دانش فعلی این حوزه به ارزیابی رنگدانه‌ها از منظر ساختار، کاربرد، سیر تحول در طول تاریخ، فرآیند فرآوری و روش‌های سنتز، خواص نوری، ویژگی ذرات و برخی خواص شیمیایی، روش‌های شناسایی و انواع تخریب در آن‌ها پرداخته‌اند. این پژوهش سعی دارد روند بررسی علمی و فنی رنگدانه‌های تاریخی را بر اساس داده‌های علمی قابل استناد، تقویت نماید.

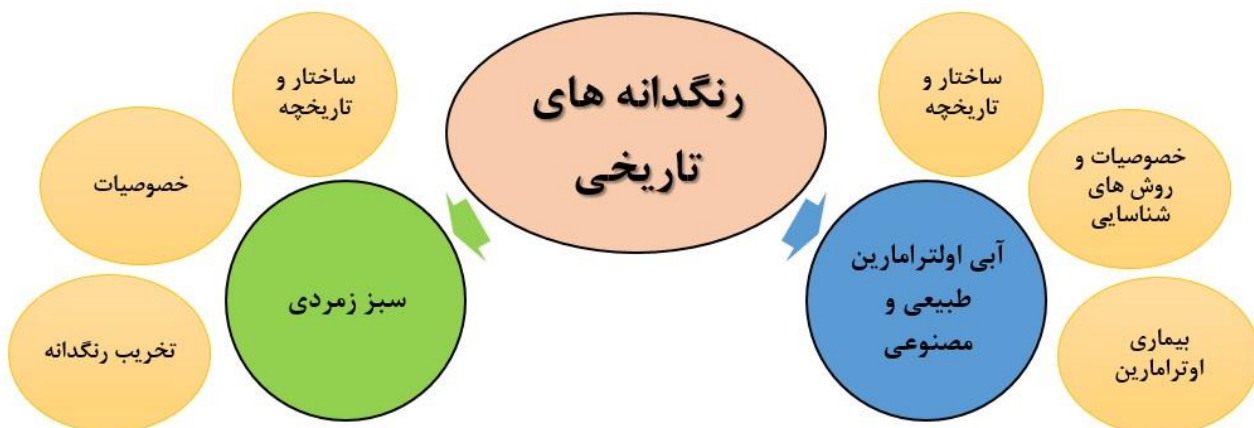
اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۳۰
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۱
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.5.6

واژه‌های کلیدی:

نقاشی
تخریب رنگدانه
آبی اولترامارین
سبز زمردی
باستان‌سنجی



۱- مقدمه

آثار تاریخی که در آنها از رنگ استفاده شده است، بخش قابل توجهی از گنجینه‌های میراث فرهنگی به شمار می‌روند و رنگ، یکی از مهم‌ترین عواملی است که این آثار را منحصربه‌فرد می‌سازد. به‌طور کلی هر اثر تاریخی و فرهنگی، مجموعه‌ای پیچیده از ترکیبات ناشناخته و ناهمگن است که همواره تحت تأثیر شرایط مختلف، دچار تخریب و دگرگونی می‌شوند [۱، ۲].

در این میان رنگ‌ها نیز که خود از عوامل ایجاد ارزش در این آثار هستند، مستثنی از این فرآیندهای تخریب نیستند. بر این اساس شناخت ماهیت رنگ در آثار تاریخی همواره از موضوعات موردتوجه پژوهشگران مختلف بوده است. مطالعات مواد رنگی در تمدن‌های مختلف باستانی و بررسی فرآیندهای دخیل در شکل‌گیری ماهیت رنگ می‌تواند شامل توصیف مواد خام، تجزیه و تحلیل فرآیند استخراج، حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی، تولید و درنهایت تهیه و استفاده باشد که در کنار آن شناخت فرآیندهای تخریب و تأثیر عوامل مختلف محیطی نیز از نکات موردتوجه است. هر یک از این اقدامات، می‌تواند اطلاعات جامعی در اختیار متخصصان و کارورزان هر دوره تاریخی قرار دهد و دانش فنی و علمی جوامع باستانی را آشکار سازد [۳]. در طی سال‌های گذشته، مطالعات تاریخ‌گذاری و اصالت‌سنجی آثار بر اساس شناسایی رنگدانه‌ها نیز، رشد فزاینده‌ای در این حوزه داشته است که قابلیت پاسخ به بسیاری از سؤالات مجهول میراث فرهنگی را دارد. علاوه بر این موارد، حفاظت بهینه و مناسب این آثار نیز مستلزم درک ساختار مواد تشکیل‌دهنده از جمله رنگدانه‌ها است که موضوع برخی دیگر از مطالعات بوده است [۴، ۵].

در حالت کلی، مواد رنگزای به‌کاررفته در آثار، در دو دسته قرار می‌گیرند که شامل رنگدانه و رنگینه‌ها هستند. رنگدانه‌ها ذرات جامد معدنی هستند که معمولاً به همراه بست رنگ (که در آن نامحلول هستند) استفاده می‌شوند و از نظر فیزیکی و شیمیایی نیز تحت تأثیر آن قرار نمی‌گیرند. اما رنگینه‌ها^۱ که دارای منشأ آلی هستند، برخلاف رنگدانه‌ها، در حین استفاده بدون واسطه بر روی سطوح مختلف اعمال می‌شوند. علاوه بر آن، باید بین رنگینه‌ها و بستر موردنظر نیز میل ترکیبی وجود داشته باشد [۶، ۷].

تنوع عوامل مواد رنگزا و بعضاً شباهت خصوصیات آن‌ها به هم به‌گونه‌ای است که گاهی پژوهشگران بدون داشتن دانش اولیه و تخصصی، دچار خطاهای مختلف در شناسایی می‌شوند. از این‌رو شناخت صحیح از ماهیت ساختاری، ویژگی‌ها و دگرگونی‌های محتمل در رنگدانه‌ها، پیش‌زمینه هر نوع اقدام مطالعاتی با هدف شناسایی رنگدانه در آثار تاریخی است. بر این اساس هدف از مطالعه پیش‌رو، ایجاد این شناخت از طریق مرور ادبیات این حوزه و مطالعات

صورت گرفته پیرامون آن تا به امروز است. در بخش اول این نوشتار، رنگدانه‌های قرمز سرب و سفید سرب موردبررسی قرار گرفتند [۷] و در ادامه، پژوهش پیش رو به تفصیل به بررسی دو رنگدانه دیگر می‌پردازد که شامل اولترامارین، به‌عنوان یکی از شاخص‌ترین رنگدانه‌های آبی غیر آلی که با واکنش‌هایی پیچیده سنتز می‌شود [۸] و سبز زمردی یا همان امرالد، به‌عنوان یکی از محبوب‌ترین رنگدانه‌های سبز طی دو قرن گذشته است. این دو رنگدانه به‌طور هم‌زمان در اوایل قرن ۱۹ سنتز شده‌اند که البته اولترامارین طبیعی، سابقه بسیار طولانی‌تری دارد و شواهد متعددی از گستره استفاده از این رنگدانه‌ها در آثار تاریخی و هنری وجود دارد که بر اهمیت مطالعه آن‌ها می‌افزاید.

۲- آبی اولترامارین

۱-۲- تاریخچه و ساختار

از گذشته‌های دور به‌ویژه در دوران قرون وسطی و رنسانس، اولترامارین به‌عنوان یک رنگ‌دانه ارزشمند و پرمصرف برای هنرمندان شناخته می‌شد که در انواع طبیعی و مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تا اوایل قرن ۱۹، این رنگدانه به‌طور سنتی از سنگ لاجورد استخراج می‌شد و پس از آن، تولید اولترامارین مصنوعی رواج یافت [۹-۱۱]. در ابتدا اولترامارین که به معنای آن‌سوی دریا است، به‌طور طبیعی در کشورهای مختلف کوهستانی از سنگ‌های لاجورد و به‌عنوان کانی لازوریت (کلمه‌ای نشأت گرفته از زبان فارسی [۱۲])، استخراج می‌شد که طی فرآیند دشوار و زمان‌بر شامل خرد و آسیاب کردن سنگ لاجورد و همچنین ورز دهی با دست، تهیه می‌شد. ماده معدنی لاجورد اساساً یک سنگ آهک حاوی دانه‌های مکعبی آبی لازوریت است که بخش اساسی رنگدانه است. تجزیه و تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس نشان داده است که نمونه‌های لازوریت ممکن است حاوی فورستریت، مسکویت و ولاستونیت نیز باشند که از خمیره^۲ سنگ لاجورد نشأت می‌گیرند [۱۳-۱۹].

هرچند که بعضاً اولین استفاده‌های شناخته‌شده از رنگ‌دانه لاجورد را به برخی از نقاشی‌های غارهای مربوط به قرن ششم و هفتم میلادی در افغانستان منسوب می‌دانند، اما در ادامه این رنگدانه از طریق جاده ابریشم به مناطق دیگر نیز صادر شده است [۹]. بالاین‌حال، برخی گزارش‌ها، گویای استفاده گسترده از اولترامارین در نقاشی‌های دیواری چینی، مانند غارهای قیزیل، دانهوانگ و یونگانگ مربوط به قرن سوم تا پنجم میلادی است [۲۰، ۲۱، ۱۴].

این رنگدانه بر اساس رساله‌های تولید رنگ‌های آبی که در نسخه‌های خطی مسلمانان استفاده می‌شد، بیشترین کاربرد خود را از قرن یازدهم به بعد یافت و در ادامه نیز در قرن چهاردهم و پانزدهم،

² Matrix¹ Dyes

تولید تجاری این رنگدانه گسترش یافت و در نهایت اولترامارین مصنوعی جایگزین لازوریت یا اولترامارین طبیعی در بسیاری از موارد از جمله نقاشی‌های دیواری، نقاشی‌های تزئینی معماری و مجسمه‌سازی شد [۳۲-۳۴، ۱۱]. فرآیند تهیه اولترامارین مصنوعی شامل ۴ مرحله فعال‌سازی خاک رس، مخلوط کردن و گرم کردن مواد خام، اکسید شدن و در نهایت تصفیه و خالص‌سازی است. در همین راستا، مواد خام مورد استفاده در این فرآیند می‌تواند شامل خاک رس کائولینیتی، فلدسپات، کربنات سدیم بی‌آب، گوگرد، زئولیت‌ها، سودالیت‌ها و یک عامل احیاکننده مانند روغن یا زغال سنگ باشد. بسته به نسبت سیلیس به آلومینا، رنگ محصول نهایی می‌تواند از آبی مایل به سبز کم‌رنگ تا بنفش متفاوت باشد [۱۹، ۳۵، ۳۶]. در حالت کلی می‌توان فرآیند آماده‌سازی و تولید رنگدانه اولترامارین مصنوعی را در شکل ۲ ارائه کرد.

۲-۲- بررسی ویژگی‌های نوری و بلوری اولترامارین (طبیعی و مصنوعی)

۲-۲-۱- لازوریت یا اولترامارین طبیعی

لازوریت یا اولترامارین طبیعی، با ساختار پیچیده و چندشکلی (مکعبی^۴ و راست لوزی^۵) شناخته می‌شود که معمولاً به صورت بلورهای شیشه‌ای کوچک و توده‌های دانه‌ای در کنار هم ظاهر می‌شوند. برخلاف اولترامارین مصنوعی، ذرات اولترامارین طبیعی اندازه‌های نامنظم و شکل‌های متفاوت دارند [۱۴، ۱۹، ۳۴، ۳۶، ۴۰].

^۱ قفس‌های سودالیت ساختارهای سه‌بعدی هستند که از هشت شش‌ضلعی و شش چهارضلعی با Al^{3+} و Si^{4+} در گوشه‌ها تشکیل شده‌اند.

^۲ Jean Baptiste Guimet

^۳ Friedrich August Kottig

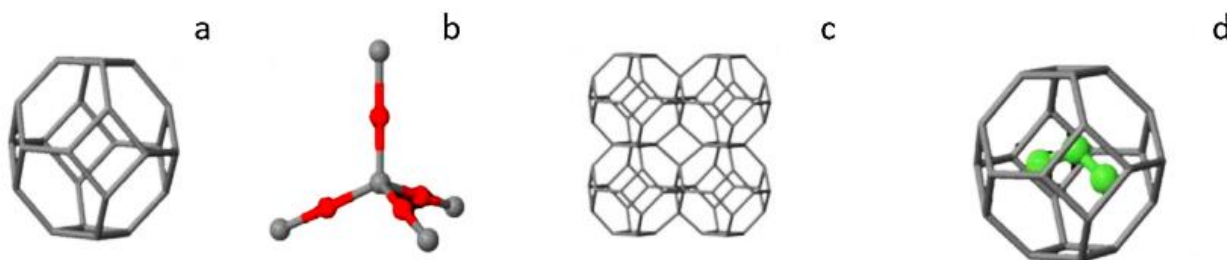
^۴ Cubic system

^۵ Orthorhombic system

در نسخه‌های خطی تذهیب شده مورد استفاده قرار گرفت [۱۶، ۱۹]. در اواخر قرن شانزدهم، قیمت اولترامارین که قدرت رنگی بسیار بیشتری نسبت به اسمالت دارد، بیش از ۳۵۰ برابر قیمت اسمالت، آزوریت و نیل بود [۱۶، ۱۸، ۲۲]. تا پایان قرن هجدهم نیز، این رنگدانه به دلیل هزینه حمل‌ونقل بالا، کاهش منابع استخراج آن و نیاز به فرآوری‌های بعدی، حتی گران‌تر از طلا بود [۱۳، ۲۳، ۲۴]. در نتیجه این رنگدانه در یک بازه زمانی، ارزش شمایل‌نگاری به خود گرفت و استفاده آن تنها محدود به نقاشی‌هایی با صحنه‌های مذهبی و مربوط به شخصیت‌های برجسته مانند حضرت مسیح و مریم شد؛ اما پس از آن، سایر شواهد تاریخی نشان می‌دهد که برای نقاشی‌های اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم (از جمله توسط هنرمندان پورتوریکویی امپرسیونیست و پست امپرسیونیست) این رنگدانه، جزو رنگدانه‌های معمول بوده است [۹، ۱۶].

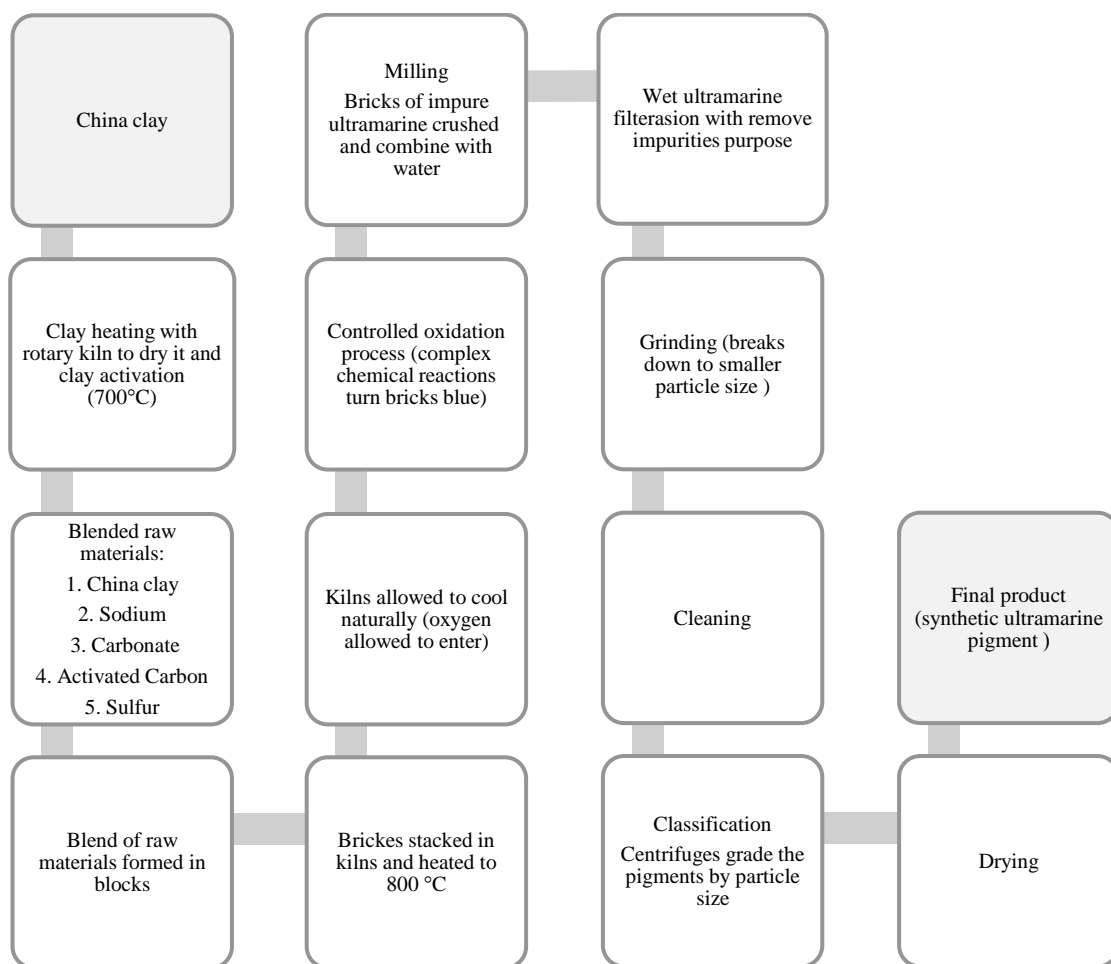
از نظر شیمیایی، اولترامارین یک آلومینوسیلیکات سدیم حاوی سولفیدها و پلی سولفیدهای سدیم با ترکیب شیمیایی $(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2) \cdot x \cdot Na_2S_n$ است که ساختار بلوری آن در شکل ۱ c قابل مشاهده است و اصطلاحاً دارای سودالیت یا قفس β^1 است (شکل ۱ a-b). ماده معدنی رنگدانه آبی اولترامارین نیز، $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$ است. رادیکال‌های پلی سولفید (S_3^-)، مخصوصاً آن دسته از رادیکال‌های پلی آنیون گوگرد به دام افتاده در ساختار β که در ساختارهای آلومینوسیلیکات سودالیت قرار دارند (شکل ۱ d)، مسئول ایجاد رنگ آبی این رنگدانه هستند؛ اما حضور رادیکال‌های (S_2^-) و تتراسولفور (S_4^-) می‌تواند رنگ را به ترتیب به سمت زرد یا قرمز تغییر دهد [۹، ۱۰، ۱۵، ۲۴-۳۱].

در دهه ۱۸۲۰، دانشمندان اروپایی فعالیت‌هایی را برای سنتز این رنگدانه و تولید آبی اولترامارین مصنوعی آغاز کردند. ژان بابتیست گیمت^۲، در فرانسه و فردریش آگوست کوتیگ^۳ در آلمان، به‌طور مستقل فرآیندهای مشابهی را برای سنتز و تولید اولترامارین مصنوعی توسعه دادند و بلافاصله پس از اختراع آن در سال ۱۸۳۰،



شکل ۱: طرح‌واره یک قفس β ، با هر گوشه یک چهاروجهی آلومینا یا سیلیس (a)، ساختار سه‌بعدی آلومینا یا چهاروجهی سیلیس (b)، ساختار بلوری لازوریت (c) رادیکال S_3^- داخل قفس β (d) [۱۰].

Figure 1: Schematic overview of a β -cage, with every corner an alumina or silica tetrahedron (a) 3-D structure of alumina or silica tetrahedron (b), crystal structure of lazurite (c) radical S_3^- inside β -cage (d) [10].



شکل ۲: فرآیند آماده‌سازی و تولید اولترامارین مصنوعی [۳۷-۳۹].

Figure 2: Ultramarine blue preparation and production process [37-39].

مسطح دارند به‌صورت نقاط روشن در یک زمینه تاریک ظاهر می‌شوند. از آنجایی که عموماً کلسیت به‌عنوان یک ناخالصی، در رنگدانه اولترامارین مصنوعی وجود ندارد، بنابراین به‌واسطه شناسایی کلسیت می‌توان بین اولترامارین طبیعی و مصنوعی تمایز قائل شد. در نور پلاریزه مسطح، لازوریت دارای رنگ آبی شدید و حتی گاهی تقریباً آبی-بنفش است و در نور بازتابی، به رنگ آبی مات ظاهر می‌شود. همچنین این رنگدانه بدون خاصیت چندرنگی^۳ است. به‌طور معمول در شکل ذرات، نشانه‌هایی از خرد شدگی وجود دارد که ناشی از خرد کردن سنگ لاجورد و تبدیل آن به رنگدانه است و بنابراین این رنگدانه در واقع خرده‌هایی با زوایای طبیعی و تیز هستند و اغلب در سطوح آن، شکستگی‌های صدفی^۴ دیده می‌شود. در نور پلاریزه متقاطع، با توجه به ساختار مکعبی بلورهای لازوریت، این رنگدانه به‌صورت همسانگرد مشاهده می‌شود. باین حال، تغییرات ساختار بلوری در کانی‌های طبیعی سودالیت که لازوریت نیز جزو آن‌ها است،

هرچند بلورنگاری^۱ پرتو ایکس نشان داده است که لاجورد یک ترکیب بلوری است و در برخی موارد نیز بلورهای این کانی با سیستم تبلور مکعبی تشکیل می‌شوند، اما شکل بلوری مشخص در ذرات این رنگدانه نادر است و این ذرات اغلب مسطح و گاهی اوقات همراه با یک شکستگی صدفی شکل^۲ هستند. معمولاً در ساختار لازوریت، مقدار قابل توجهی ناخالصی‌های معدنی بلوری وجود دارد. این ناخالصی‌ها عمدتاً شامل برخی کانی‌های سیلیکاتی و کلسیت هستند که عمدتاً بی‌رنگ بوده و به‌صورت مخلوط با ذرات آبی دیده می‌شوند. همچنین ممکن است سودالیت، پیریت و هائوئین نیز در نمونه‌های مورد بررسی شناسایی شود. نسبت این ناخالصی‌ها، بسته به کیفیت ماده معدنی و فرآیند استخراج متفاوت است [۱۴، ۳۶]. از طرف دیگر، هر بلور کلسیتی که کنار رنگدانه وجود دارد، دارای دو شکستگی شدید است و با چرخاندن آنالیزور میکروسکوپ پلاریزان، ذراتی که جهت‌گیری مناسبی در نور پلاریزان

³ pleochroic

⁴ conchoidal fracture

¹ Crystallography

² Conchoidal fracture

باید توجه داشت که ذرات بزرگ‌تر، معمولاً دچار فرآیند به هم چسبیدگی^۳ می‌شوند. اولترامارین مصنوعی نیز با توجه به سیستم بلوری مکعبی، در نور پلاریزه متقاطع، همسانگرد به نظر می‌رسد و دانه‌های گرد کوچک و یکنواخت آن در هنگام مشاهده در زیر میکروسکوپ مات‌تر از رنگدانه طبیعی دیده می‌شوند. باوجود این تفاوت رنگ، ضریب شکست این دو اختلاف چندانی باهم ندارد و به‌طور تقریبی در حدود ۱/۵ است که ضریب شکست نسبتاً پایینی به شمار می‌رود. ذرات آبی این رنگدانه به دلیل سیستم بلور مکعبی‌شان، برخلاف ذرات رنگدانه‌هایی مانند آزریت، دارای ضریب شکست مضاعف^۴ نیستند. در واقع هنگامی که رنگدانه در حالت متقاطع (XPL) زیر میکروسکوپ پلاریزان بررسی می‌شود، دچار خاموشی کامل شده و در حالت ساده (PPL) نیز، ذرات یکنواخت و به رنگ آبی مایل به بنفش دیده می‌شوند [۴۲، ۴۱، ۳۶، ۳۴، ۲۷، ۱۸، ۱۴]. در شکل (b) نمونه‌ای از تصاویر میکروسکوپی اولترامارین مصنوعی قابل مشاهده است.

۳-۲- سایر روش‌های شناسایی و تفکیک اولترامارین طبیعی و مصنوعی

علاوه بر ارزیابی خصوصیات نوری و میکروسکوپی ذرات، روش‌های دیگری نیز در منابع مختلف جهت شناسایی و یا بعضاً تفکیک انواع رنگدانه‌های اولترامارین پیشنهاد شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به آنالیزهای^۵ FORS و XRF اشاره کرد [۱۸].

¹ Caustic alkalis

² Reckitt's

³ Agglomerates

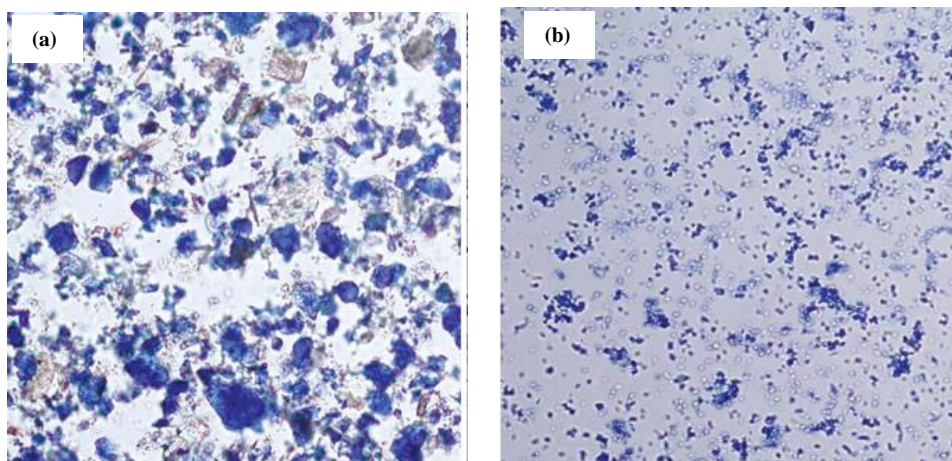
⁴ Birefringent

⁵ Fiber Optics Reflectance Spectroscopy

باعث تغییرات فازی می‌شود که اغلب آن‌ها را «شبه مکعبی» می‌سازد که متعلق به سیستم بلوری اورتورومبیک است [۳۶، ۱۴]. در شکل (a) نمونه‌ای از تصویر میکروسکوپی اولترامارین طبیعی قابل مشاهده است. اولترامارین طبیعی پایداری بالایی در برابر نور دارد و این پایداری را می‌توان در آثار تاریخی مختلف مشاهده کرد؛ به‌طوری‌که پس از گذشت سال‌ها همچنان در این آثار، رنگ آبی شدید و خالصی مشابه با رنگدانه‌های تازه استخراج‌شده، دیده می‌شود. در حرارت و دماهای بالا، اولترامارین رنگ آبی خود را از دست می‌دهد و در نتیجه آن، یک توده شیشه‌ای مایل به سفید-زرد از سیلیس باقی می‌ماند. این رنگدانه معمولاً تحت تأثیر آمونیاک یا قلیاهای سوزآور^۱ قرار نمی‌گیرد، بجز مواردی که به‌طور بلندمدت و شدید در تماس با این مواد باشد. باین‌حال این رنگدانه به‌راحتی توسط اسیدهای معدنی رقیق مانند HCl، HNO₃ یا H₂SO₄ تجزیه می‌شود [۳۶، ۲۸، ۲۷، ۱۴].

۲-۲- اولترامارین مصنوعی

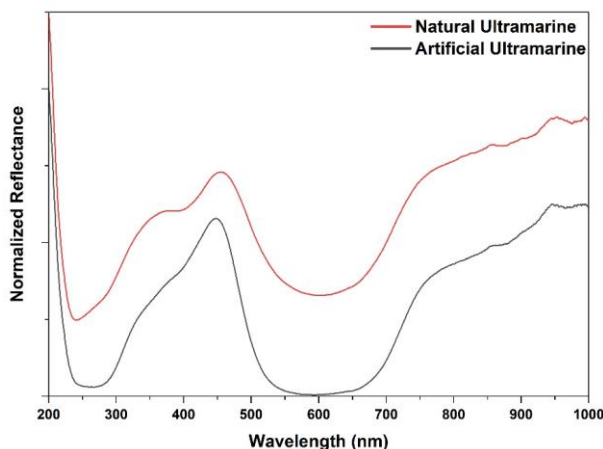
اولترامارین مصنوعی در حقیقت ماده مصنوعی کانی لازوریت و دارای سیستم بلوری مکعبی است. اولترامارین مصنوعی عموماً ذرات کوچک، گرد و یکنواخت دارد و معمولاً دارای ناخالصی کمتری نسبت به نوع طبیعی خود است. باین‌حال مطالعات پراش پرتو ایکس برخی نمونه‌های تجاری، مقادیر ناچیزی کلسیت و سودالیت را در آن‌ها نشان داده است [۳۶، ۳۴، ۲۷، ۱۹، ۱۵]. اندازه ذرات این رنگدانه، عموماً از نوع طبیعی آن بسیار کوچک‌تر است؛ به‌عنوان مثال شرکت ریکیت^۲ اندازه ذرات اولترامارین مصنوعی تولیدی خود را در حدود ۰/۵ تا ۵ میکرومتر گزارش کرده است؛ باین‌حال ذراتی به بزرگی ۳۰ میکرومتر نیز در برخی نمونه‌های قدیمی شناسایی شده است. البته



شکل ۳: تصویر میکروسکوپی نور پلاریزه (PLM) ذرات آبی اولترامارین طبیعی و (b) ذرات آبی اولترامارین مصنوعی [۴۲].

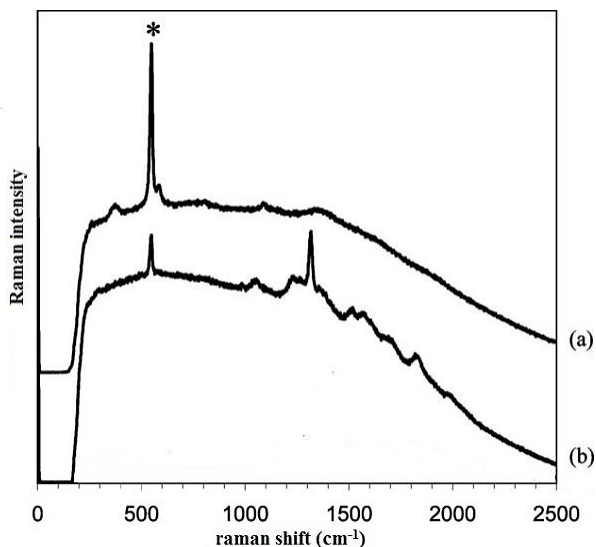
Figure 3: Polarized light microscopy (PLM) image of (a) natural ultramarine blue particles, and (b) synthetic ultramarine blue particles [43].

ظروف شیشه‌ای و حتی در مواقعی که مواد مورد بررسی را نمی‌توان از ظرف خارج کرد، معرفی شده است [۵۰]. در سال‌های اخیر در کنار این روش‌ها، توجه به روش‌های غیر تخریبی مبتنی بر تصویربرداری فنی و چند طیفی نیز در شناسایی رنگدانه‌های هنری گسترش یافته است. طبق بررسی‌های کاستنیتو^۳ (۲۰۱۴)، اولترامارین در تصاویر UVR به صورت تیره، در UVF با فلورسانس سفید و در IRFC به رنگ قرمز دیده می‌شود و از این رو می‌توان از این روش‌ها در بررسی و شناسایی اولیه این رنگدانه نیز بهره برد [۵۱، ۵۲].



شکل ۴: طیف بازتابی فیبر نوری اولترامارین طبیعی و اولترامارین مصنوعی در محدوده UV-NIR [۵۳].

Figure 4: UV-Vis-NIR FORS spectra of natural ultramarine and artificial ultramarine [53].



شکل ۵: طیف رامان به دست آمده از (a) اولترامارین مصنوعی و (b) لاجورد طبیعی [۵۴].

Figure 5: Raman spectra acquired from (a) synthetic ultramarine and (b) a natural lapis lazuli pigment [54].

طیف‌سنجی بازتابی فیبر نوری^۱ یک روش غیرتهاجمی در بررسی آثار هنری است که با امکان ثبت طیف انعکاسی به‌طور کلی، جهت شناسایی انواع رنگدانه، تجزیه و تحلیل تغییرات رنگ نقاشی‌ها، تذهیب نسخ تاریخی، محصولات تخریب و بررسی وضعیت سلامت آثار پیشنهاد شده است [۴۵، ۴۴، ۱۸، ۵۰]. اولین کاربرد آن در بررسی نقاشی‌های گالری ملی لندن در اوایل دهه هشتاد [۴۴] و سپس در بررسی نقاشی‌های دیواری ایتالیایی به‌عنوان یک روش تحلیلی جدید گزارش شده است. [۴۶، ۴۷]. با توجه به ابعاد و وزن، این دستگاه را می‌توان به راحتی حتی در شرایط نامناسب و دشوار برای طیف‌گیری در محل استفاده کرد [۴۴]. در شکل ۴ نمونه‌ای از طیف بازتابی فیبر نوری مربوط به رنگدانه اولترامارین ارائه شده است که طیف‌های این دو رنگدانه یکسان و به میزان زیادی با یکدیگر هم‌پوشانی دارند. همانطور که در این شکل مشخص است، طیف اولترامارین انعکاسی شاخص را در حدود ۴۵۵ نانومتر با یک شانه در حدود ۳۷۵ نانومتر نشان می‌دهد و بیشترین جذب نیز در محدوده مرئی، در حدود ۶۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. XRF نیز زمینه آنالیز عنصری نمونه‌ها را فراهم آورده و استفاده ترکیبی از این دو ابزار اطلاعات قابل قبولی در مورد ماهیت رنگدانه در اختیار قرار می‌دهد. علاوه بر این، در راستای بررسی تمایز بین اولترامارین طبیعی و مصنوعی در آثاری با مضمون نقاشی‌های دیواری، ترکیبی از شیوه‌های مختلف از جمله^۱ SEM-EDX، LIBS، Raman و FORS نیز مؤثر گزارش شده است و استفاده از یک ابزار آزمایشگاهی واحد برای دستیابی به این تمایز، به یک چالش جدی در میان پژوهشگران تبدیل شده است [۳۳]. در دیدگاهی دیگر، برخی گزارش‌ها طیف‌سنجی رامان را یک ابزار مناسب برای تشخیص اولترامارین طبیعی و مصنوعی بیان کرده‌اند [۴۸، ۴۹]. والتر^۲ و همکارانش (۲۰۲۲) نیز آنالیزهای عنصری و مولکولی را راهکاری مناسب جهت تفکیک این دو دانسته‌اند و بررسی محدوده ۱۲۰۰ تا cm^{-1} از ۲۰۰۰ را در طیف‌های رامان، یک راه ساده و کارآمد برای تشخیص این دو نوع از اولترامارین بیان کرده‌اند [۹]. عموماً در طیف رامان حاصل از هر سه لیزر تحریک با طول موج‌های ۵۳۲، ۶۳۸ و ۷۸۵ نانومتر، اولترامارین دارای یک پیک شاخص و قوی در حدود 548 cm^{-1} است که مربوط به S^{2-} به‌عنوان عامل اصلی رنگ آبی است و عموماً از طریق این پیک قابل شناسایی است. علاوه بر این، ناخالصی‌هایی چون کلسیت نیز که در نوع طبیعی این رنگدانه وجود دارد را می‌توان در حدود 1090 cm^{-1} تشخیص داد [۲۴، ۲۶]. در راستای درک بهتر، نمونه‌ای از طیف رامان اولترامارین مصنوعی و طبیعی در شکل ۵ قابل مشاهده است که اختلافات واضحی را پس از محدوده 1200 cm^{-1} نیز نشان می‌دهند. در برخی گزارش‌ها نیز طیف‌سنجی رامان قابل حمل SSE، به‌عنوان روشی مناسب برای شناسایی غیرتهاجمی رنگدانه‌های تاریخی باقی‌مانده در

¹ Laser Induced Breakdown Spectroscopy

² walter

³ Cosentino

ذرات رنگدانه نسبت می‌دهد که در واقع به‌عنوان عامل اصلی محوشدگی رنگدانه اولترامارین در نقاشی‌های دیواری شناخته می‌شود. دیدگاه دوم اما بر تشکیل ریزترک‌ها بین ذرات رنگدانه اولترامارین و بست آلی تمرکز دارد که باعث پراکندگی نور ورودی می‌شود. در واقع در اینجا، پراکندگی نور منجر به از دست دادن شفافیت می‌شود؛ این در حالی است که برخلاف نظریه قبلی، ذرات رنگدانه همچنان رنگ خود را حفظ می‌کنند. به‌طور کلی، دلیل حساسیت لایه‌های رنگ اولترامارین به این ترک‌ها را به تمایل ترکیبی پایین ذرات آب‌دوست اولترامارین با بست آلی آب‌گریز، نسبت می‌دهند [۶۸-۶۴، ۳۰-۱۵، ۲۷، ۱۰].

۳- سبز زمردی یا امرالد

۳-۱- تاریخچه و ساختار

سبز زمردی با ساختار شیمیایی $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ ، یک رنگدانه سنتزی سبز و درخشان است که مدل بلوری آن در شکل ۷ ارائه شده است.

بر اساس استفاده از روش‌های ذکر شده تا به امروز گزارش‌های متعددی در زمینه شناسایی اولترامارین در آثار تاریخی منتشر شده است که در جدول ۱ به برخی از آن‌ها اشاره شده است. این حجم از گزارش اولترامارین در آثار تاریخی، گویای گستردگی استفاده و محبوبیت این رنگدانه بین هنرمندان بوده است.

۲-۴- بیماری اولترامارین

لایه‌های رنگ آبی اولترامارین با بست روغنی، در طول زمان تحت تأثیر یک تغییر رنگ برگشت‌ناپذیر قرار می‌گیرند که اغلب از آن به‌عنوان بیماری اولترامارین^۲ یاد می‌شود (شکل ۶). این پدیده ابتدا توسط پتکوفر در اواخر قرن نوزدهم شناسایی شد که با علائمی مانند از بین رفتن جزئیات لایه رنگ در اثر هنری و تغییر رنگ به خاکستری مایل به زرد تا سفید یا تغییر رنگ به آبی خاکستری روشن همراه بود. در واقع این بیماری، برهم‌کنش بین بست آلی و رنگدانه اولترامارین است که رنگدانه به‌عنوان یک کاتالیزور برای شکست ساختار عمل می‌کند. این شکست منجر به ایجاد ترک‌های ریز در لایه رنگ می‌شود که بر ظاهر نقاشی اثر می‌گذارد. دیدگاه‌هایی که در طول زمان در مورد این پدیده ارائه شده است را می‌توان در دو دسته اصلی تقسیم کرد. دیدگاه اول، تغییرات رنگی ایجاد شده در لایه‌های رنگ را به از بین رفتن خصوصیت رنگی خود

جدول ۱: اولترامارین در آثار تاریخی.

Table 1: ultramarine in artworks.

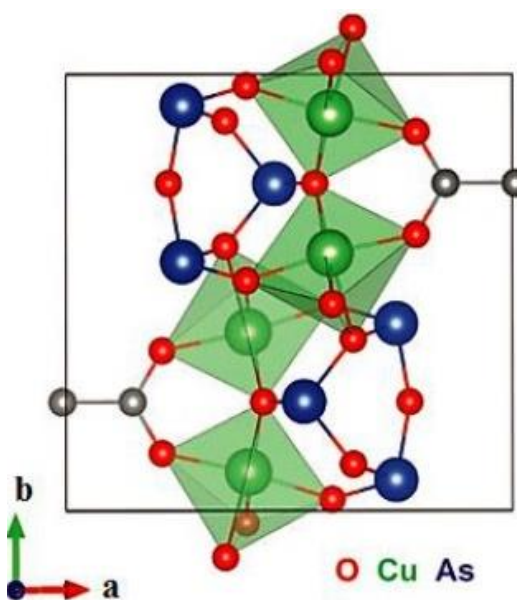
| | |
|--|------|
| figurative wall painting in Poudeh village(central Iran) | [50] |
| the palette of impressionist and post-impressionist Puerto Rican artists | [16] |
| Female Nude Paintings of Liu Kang's | [51] |
| Ornamentation of Urban Façade as Iran's Valuable Cultural Heritage (Case Study: Paein Khiaban) | [52] |
| Plasters and mortar from wall paintings of Annunciation Church (Tortorici, Sicily) | [35] |
| decoration of paper inscription related to Ansarin house of Tabriz | [53] |
| Qajar Mural Painting anaclitic fire place in Goharion House in Tabriz | [54] |
| 15th-century Venetian illuminated manuscripts | [18] |
| a 15th-century Mallorcan altarpiece from the Oratorio de Santa Ana in Alcúdia, Spain | [55] |
| physiochemical Characterization of Coptic Jesus Christ Icon, church of Saint Mercurius | [56] |
| mural blue paintings in ornamental motif of Ali Qapu palace in Isfahan, Iran | [12] |
| physiochemical Characterization of Coptic Jesus Christ Icon, church of Saint Mercurius | [20] |
| The Wooden Gamsil with Inscription of " Botajeon" in the collection of the Dongguk University Museum | [57] |
| oil painting by Kees van Dongen | [23] |
| three oil paintings from the early 20th century | [15] |
| The Decorative Plaster Relief In The Baroque Villa Of The Argotti Botanic Gardens, Floriana, Malta | [58] |



شکل ۶: نمونه‌ای از بیماری اولترامارین: نقاشی رنگ‌روغن «زن در حال تمیز کردن فلزات»، اثر یان استین، سی (۱۶۵۰-۱۶۶۰). موزه رایکس آمستردام. دامن آبی بیشتر مدل‌سازی خود را از دست داده و به شکل غیرعادی دیده می‌شود [۱۰].

Figure 6: An example of ultramarine sickness: Woman scouring Metalware, Jan Steen, (1650-1660), oil paint on panel, Rijksmuseum Amsterdam. The blue skirt has lost most of its modelling and clearly stands out as anomalous [10].

زمردی در وهله اول از مخلوط کردن و حرارت دادن زنگار مس با سرکه و آرسنیک سفید و سپس آسیاب کردن رسوب حاصل در روغن بزرک تهیه می‌شد. در نهایت سبز زمردی با آزاد کردن اسید استیک، آرسنیت و Cu^{+2} در محیط اسیدی منجر به تشکیل یک کانی سبز رنگ جدید به نام لامریت ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$) می‌شود که درخشندگی بیشتری نسبت به سایر سبزه‌ها دارد. ذرات سبز زمردی در مجموعه‌های بلوری بسیار متنوعی وجود دارند که به صورت توده‌هایی از صفحات بلوری به شکل گل^۲ یا اسفرولیت سازمان‌دهی شده‌اند [۸۳-۸۱]. به‌طور کلی سبز زمردی جزو رنگدانه‌های ناپایدار حاوی آرسنیک است که تولید آن ارزان بوده و استفاده از آن در رنگرزی پارچه، نقاشی، طراحی داخلی، کاغذ دیواری‌های طرح‌دار و منسوجات، به‌سرعت مرسوم شد [۸۲-۶۹]. همچنین با توجه به خواص سمی آرسنیک، این رنگدانه در منابع مختلف به‌عنوان یک ماده آفت‌کش نیز ذکر شده است [۸۵، ۸۴]. این رنگدانه پس از ساخت در کشورهای اروپایی، وارد کشورهای دیگر از جمله ایران نیز شد و امروزه می‌توان شواهد استفاده از آن را در نقاشی‌های دوره قاجار مشاهده کرد [۸۶]. همچنین سبز زمردی جز رنگدانه‌هایی است که توسط هنرمندان امپرسیونیست و پست امپرسیونیست فرانسوی و آمریکایی آن زمان مانند مونه، رنوار، پیسارو و مونک مورداستفاده قرار می‌گرفت و با توجه به رنگ روشن و تند آن، در میان نقاشان باربیزون نیز بسیار محبوب بود. بر این اساس تولید آن نیز با توجه به محبوبیتش، در مقیاس صنعتی در شرکت‌های بزرگ تولید رنگ مانند وینزور و نیوتن^۳ و



شکل ۷: مدلی از ساختار بلوری استو آرسنیت مس یا سبز امرالد [69].
Figure 7: Crystal structure model of copper aceto arsenite or emerald green [69].

رنگدانه سبز زمردی برای اولین بار در سال ۱۸۱۴ توسط ویلهلم ساتلر^۱ در شوابن‌فورت آلمان سنتز شد و به سرعت در پالت هنرمندان در سال ۱۸۲۲ معرفی شد. این رنگدانه همچنین با عناوین دیگری مانند سبز پاریس یا استو آرسنیت مس نیز شناخته می‌شود [۸۰-۶۹]. سبز

² Rosettes

³ Winsor & Newton

¹ Wilhelm Sattler

دلایل تسریع مرگ وی معرفی شده‌است. در نهایت با توجه به مشکلات ذکر شده، تولید این رنگدانه سمی در اروپا و ایالات متحده در سال ۱۹۶۰ متوقف شد [۷۲، ۷۸، ۸۷]. با این حال با وجود توقف تولید این رنگدانه، خصوصیت و محبوبیت آن منجر به استفاده از این رنگدانه در طیف گسترده‌ای از نقاشی‌های تاریخی شده است و امروزه نیز گزارش‌های متعددی از شناسایی این رنگدانه در آثار تاریخی و هنری منتشر شده است که نمونه‌هایی از آن در جدول ۲ ارائه شده است. در بین روش‌های مختلف شناسایی، عموماً طیف‌سنجی رامان عملکرد مناسب‌تری را در ارتباط با رنگدانه سبز زمردی به همراه داشته است و همان‌گونه که در شکل ۸ قابل مشاهده است، این رنگدانه در لیزر تحریک ۵۳۲ نانومتر دارای پیک‌های شاخصی از جمله ۱۵۴، ۱۷۵، ۲۱۸، ۲۴۳، ۳۷۲، ۵۴۰، ۸۵۱، ۹۵۱ و ۱۲۸۶ cm^{-1} است که مشخصه اصلی شناسایی امرا ل در طیف‌سنجی رامان به شمار می‌روند.

لفرانک و بورژوا^۱ گزارش شده است [۳۳، ۳۴، ۶۹، ۷۳، ۷۴، ۷۶، ۸۳]. با این حال در سیر تحولات تاریخی این رنگدانه، شواهد گسترده‌ای از مشکلات زیست‌محیطی آن نیز وجود دارد که با وجود محبوبیت، منجر به توقف تولیدش شد. در پایان قرن نوزدهم، هنرمندان به این آگاهی رسیدند که سبز زمردی نباید با رنگدانه‌های حاوی گوگرد مانند سولفید کادمیم زرد مخلوط شود، زیرا این امر منجر به تشکیل سولفیدهای مس قهوه‌ای و سیاه (CuS) می‌شود [۸۱-۸۳]. شواهد نشان می‌دهد که قبل از اختراع برق، زغال سنگ به‌عنوان منبع گرمایی و نوری استفاده می‌شد که فرآیند سوختن آن همراه با تولید گاز سولفید هیدروژن است. این گاز زمانی که با آرسنیک موجود در مواد حاوی رنگدانه سبز زمردی ترکیب می‌شد، گاز بسیار سمی آرسین را تولید می‌کرد. رطوبت یکی دیگر از عوامل تخریب است که منجر به فعالیت قارچ‌های اسکوپولاریوپسیس برویکاولیس^۲ در کاغذهای دیواری می‌شد که تبدیل آرسنیک موجود در رنگدانه سبز زمردی به بخارات سمی آرسین را به همراه داشتند. بدین ترتیب لباس‌ها یا فضاها مرطوب به تله‌های مرگ تبدیل می‌شدند. در برخی منابع، رنگ کردن حمام ناپلئون با این رنگدانه به‌عنوان یکی از

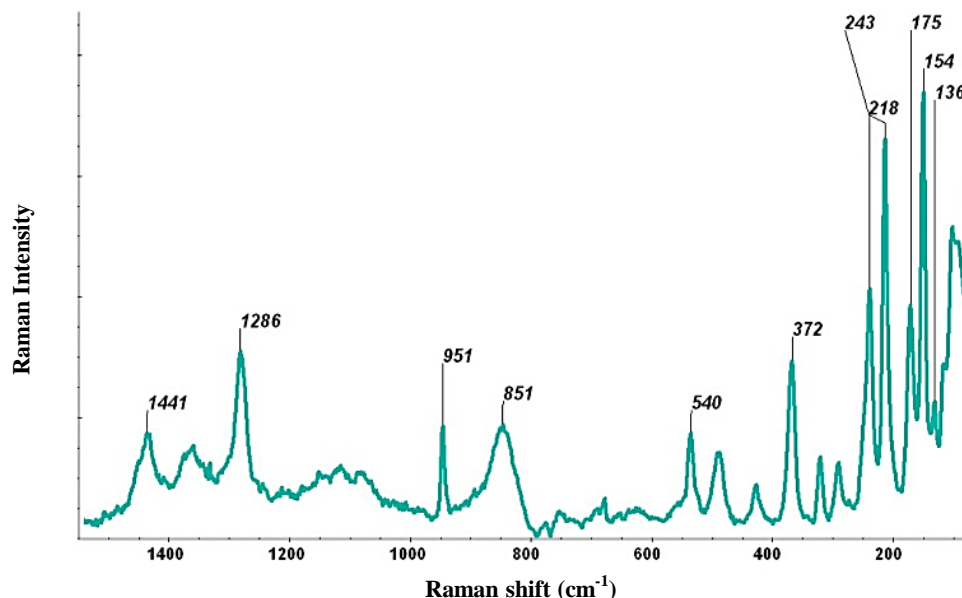
¹ Bourgeois Ainé and Lefranc

² Scopulariopsis brevicutis

جدول ۲: گزارش‌هایی از سبز زمردی در آثار تاریخی.

Table 2: Reports on emerald green in artworks.

| | |
|---|------|
| the 19th century White-robed Water-moon Avalokitesvara Painting in Gongju Magoksa Temple, Republic of Korea | [50] |
| paintings by De Heem (17th C), Van Gogh (19th C), Rousseau (19th C), an unknown 17th C northern European artist and an Austrian painted cupboard (19th C) | [69] |
| the 19th century plafond painting | [83] |
| Mural Pigments in Lam Rim Hall of Wudang Lamasery, Baotou Area, Inner Mongolia, China | [33] |
| Wall Paintings of Kizil Grottoes | [84] |
| figurative wall painting in Poudeh village (central Iran) | [34] |
| Liu Kang's Palette and Painting Practice for the Execution of Female Nude Paintings | [51] |
| the palette of impressionist and post-impressionist Puerto Rican artists | [16] |
| 15th-century Mallorcan altarpiece from the Oratorio de Santa Ana in Alcúdia, Spain | [9] |
| Historic Powders Enclosed in Glass Vials | [47] |
| descente des vaches oil paint (1834-1835) painted by théodore rousseau | [68] |
| Edvard Munch paintings belonging to Munch Museum | [85] |
| nineteenth-century, cloth-case publishers' bindings at Winterthur Library | [86] |
| Cambodian panel painting at national museum of Cambodia | [87] |
| Painted Materials of Arhat Statues in Zijin Nunnery, China | [45] |
| Two Thai Banner Paintings lated from the late 18th and the late 19th century | [88] |
| Mecklenburg's Paint Reference Collection at the Smithsonian Museum Conservation Institute | [89] |
| paintings by the Portuguese artist Henrique Pousao (1859-1884) | [90] |



شکل ۸: طیف رامان رنگدانه سبز زمردی با لیزر تحریک ۵۳۲ نانومتر $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2)$ [۹۶].

Figure 8: Raman spectrum of emerald green: $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2)$ [96].

نشان‌دهنده بلوری شدن در شرایط طبیعی و بدون تداخل خارجی^۴ هستند، حضور اکسید آرسنیک (III) نیز نشان‌دهنده استات مس به‌عنوان یکی از اجزای اولیه است و همچنین اندازه اسفرولیت‌ها با سرعت رشد بلور ارتباط مستقیم دارد و در واقع اسفرولیت‌های بزرگ‌تر سرعت رشد کمتری داشته‌اند.

در نور پلاریزه متقاطع (XPL)، آرسنیت استات مس دارای شکست مضاعف کم است و در آن تداخل رنگی خاکستری تا قرمز و زرد مشاهده می‌شود که زرد تنها در بزرگ‌ترین ذرات آن قابل مشاهده است. علاوه بر این، برخی از ذرات نیز یک نوع آبی غیرعادی را نشان می‌دهند (شکل ۹). شکل ذرات به‌صورت چند بلوری^۵ ریز به نظر می‌رسد و در آن‌ها خاموشی کامل حاصل نمی‌شود. البته بلورهای منفرد پهن و سوزنی شکل معمولاً دارای خاموشی مستقیم و کامل هستند و خاموشی نامنظم نیز می‌تواند مشاهده شود [۳۶].

۳-۳- فرآیند دگرگونی و محصولات تخریب سبز زمردی

سبز زمردی عموماً در نقاشی‌های رنگ‌روغن که حاوی غلظت بالایی از مونو اسیدها، دی‌اسیدها و اسیدهای رزینی هستند، دچار تخریب می‌شود و صابون‌های مس^۶ و تری‌اکسید آرسنیک (As_2O_3) را تشکیل می‌دهد. این فرآیند، تیرگی سطح نقاشی، شکل‌گیری لایه‌های قهوه‌ای رنگ و شفاف را به همراه دارد.

۳-۲- بررسی خواص نوری و ویژگی ذرات رنگدانه سبز زمردی

ذرات سبز زمردی در نور پلاریزه مسطح (PPL)، به رنگ سبز کم‌رنگ با برجستگی کم مشاهده می‌شوند (شکل ۸) که ضریب شکست^۱ آن‌ها در زیر میکروسکوپ، بیشتر از محیط اطرافشان است. همچنین ذرات این رنگدانه خاصیت چندرنگی یا پلئوکرویک^۲ ضعیفی با طیف رنگی سبز و آبی روشن تا سبز کم‌رنگ دارند. اندازه ذرات نیز به‌طور کلی ریز تا بسیار ریز گزارش شده است. همچنین عرض صفحات بلوری منفرد از ۲ تا ۲۰ میکرومتر و با ضخامت زیر میکرون است؛ این در حالی است که اندازه اسفرولیت‌های منفرد در همین ذرات دارای قطر ۸ تا ۴۰ میکرومتر است. خصوصیات ذرات سبز زمردی می‌تواند شامل بلورهای منفرد به شکل سوزنی یا پهن^۳ یا مستطیلی یا بیضی باشد که در چنین بلورهایی احتمال دیده شدن دوقلویی نیز وجود دارد. باین‌حال، توده‌های پهن یا سوزنی رایج‌ترند و به‌صورت اسفرولیت‌ها و دانه‌های اسفرولیت ظاهر می‌شوند. علاوه بر این، شکل‌های کروی شکسته یا پیچیده‌تری نیز شناسایی می‌شوند، هرچند شناسایی بهتر نیاز به میکروسکوپ الکترونی روبشی دارد. در حالت کلی انواع شکل‌های بلوری ممکن است در یک نمونه یافت شود. همچنین شناخت خصوصیات و ریخت‌شناسی ذرات، اطلاعات شاخصی جهت بررسی و شناخت تمایز فرآیند تولید این رنگدانه ارائه می‌دهد؛ برای مثال وجود صفحات یا منشورهای شکل‌گرفته

^۴ Crystallisation in undisturbed conditions

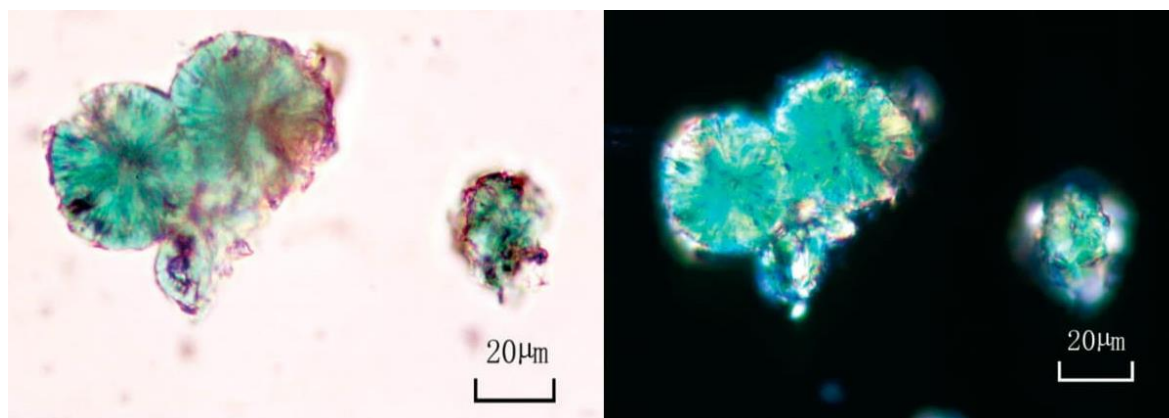
^۵ Polycrystal

^۶ $[4\text{Cu}(\text{FA})_2]$; FA= Fatty Acids

^۱ Refractive Index or RI

^۲ Pleochroism

^۳ Platy

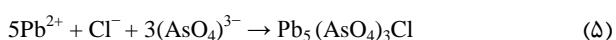
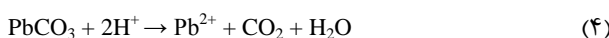
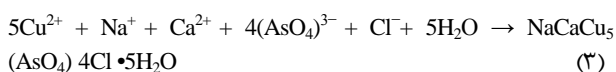
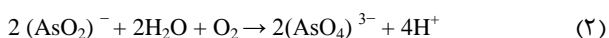
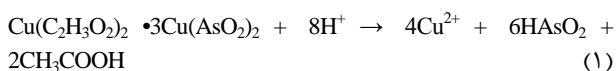


شکل ۹: تصاویر میکروسکوپی ذرات کروی و صفحه‌ای شکل آرسنیت استات مس در نور پلاریزه مسطح (چپ) و نور پلاریزه متقاطع (راست) [۹۷].

Figure 9: Platy particles of copper acetate arsenite (Left: PPL and right: XPL) [97].

بعد، یون‌های آرسنیت (AsO_2^-) به یون‌های آرسنات (AsO_4^{3-}) اکسید می‌شوند (واکنش ۲) [۷۳].

تبدیل شیمیایی آرسنیت به آرسنات یک فرآیند اکسیدشدن است و گونه‌های As(III) که به رنگ سبز زمردی هستند به گونه‌های As(V) تغییر می‌کنند. آخرین مرحله شامل واکنش AsO_4^{3-} و Cu^{2+} ، Na^+ ، Ca^{2+} و Cl^- است که باعث تشکیل لاوندولان ($\text{NaCaCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) می‌شود (واکنش ۳). تشکیل لاوندولان به محیط اسیدی نیاز دارد که این شرایط می‌تواند توسط هوای آلوده و باران‌های اسیدی فراهم شود [۸۳، ۹۹]. همچنین انحلال سروسیت (PbCO_3) که به‌عنوان کانی پرکننده به رنگ افزوده می‌شود، در فاز آبی رخ می‌دهد که این انحلال می‌تواند در محلول اسیدی افزایش یابد و در نتیجه یون‌های Pb^{2+} آزاد کند. گروه‌های اسیدی موجود در محیط، جهت شکل‌گیری فرآیند انحلال و آزادسازی CO_2 کافی است (واکنش ۴) [۱۰۰]. یون‌های آرسنات حاصل از هیدرولیز سبز زمردی با یون‌های Pb^{2+} و یون‌های Cl^- واکنش می‌دهند تا رسوب میمیتیت^۲ ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) تولید شود (واکنش ۵).



همچنین در نقاشی‌های دیواری به سبب جابجایی آرسنیک، سبز زمردی تبدیل به لامریت ($\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$) می‌شود [۷۲، ۷۳] و یا در مواردی نیز می‌تواند منجر به ایجاد لکه‌هایی بر روی آثار کاغذی شود [۹۸]. در واقع، وجود برخی عناصر در ترکیب شیمیایی سبز زمردی مانند مس و آرسنیک که نقش مهمی در تجزیه مواد آلی دارند، ممکن است به‌عنوان عامل محرک در تشکیل صابون‌های معدنی عمل کنند. درحقیقت یون‌های مس با اسیدهای چرب وارد واکنش شده که شکست ساختار بست و تشکیل صابون فلزی را به همراه دارد. از آنجایی که این نوع ترکیب مس، از نظر شیمیایی ناپایدار و فعال است، مهاجرت کاتیون‌های مس به سمت لایه‌های سطحی را که در معرض گازهای جو هستند، به همراه دارد. در ادامه ممکن است این یون‌های مس با سولفید هیدروژن واکنش دهند و سولفید مس سیاه‌رنگ تشکیل شود که منجر به تبدیل رنگ سبز به رنگ‌های تیره‌رنگ و قهوه‌ای می‌شود. همان‌طور که ذکر شد، سبز زمردی در کنار رنگدانه‌های حاوی گوگرد نیز ناسازگار است و تیرگی آن را به همراه دارد. علاوه بر این عوامل، تیره شدن زمانی که نقاشی در معرض منبع نور مرئی در ناحیه ۵۶۰-۵۳۰ نانومتر است نیز اتفاق می‌افتد. گاهی اوقات نیز تیره شدن در نتیجه افزایش ضریب شکست بست روغنی در گذر زمان رخ می‌دهد [۷۳، ۷۵]. به‌علاوه، قرارگیری در شرایط محیطی با گردش هوای پایین، رطوبت نسبی بالا و وجود نمک می‌تواند پدیده تخریب رنگدانه سبز زمردی در سطح نقاشی و تبدیل آن به کانی لاوندولان^۱ را به همراه داشته باشد. به‌طور کلی می‌توان این فرآیند را به‌صورت زیر توضیح داد:

تخریب سبز زمردی می‌تواند در شرایط اسیدی رخ دهد. در این فرآیند تخریب، اسید استیک (CH_3COOH) همراه با آرسنیت (HAsO_2) و یون‌های مس (Cu^{2+}) آزاد می‌شود (واکنش ۱). در مرحله

² mimetite

¹ Lavendulan

مبتنی بر باستان‌سنجی خواهد شد.

بررسی‌ها نشان داده است که زمان سنتز رنگدانه‌های سبز زمردی و آبی اولترامارین در مقیاس صنعتی، به‌طور تقریبی در قرن نوزدهم اتفاق افتاده است. شواهد استفاده از اولترامارین طبیعی، به قرون اولیه پس از میلاد بازمی‌گردد و این رنگدانه را باید از پرکاربردترین رنگدانه‌های آبی در تاریخ هنر دانست. باین‌حال سنتز این رنگدانه در ابعاد صنعتی، منجر به جایگزینی نوع سنتزی آن با طبیعی شد (البته نه در همه موارد).

سبز زمردی در آثار تاریخی به‌خصوص در مجاورت با رنگ سفید سرب، به‌مرورزمان به قهوه‌ای یا سیاه تبدیل می‌شود، شواهد نشان می‌دهد عامل این پدیده صرفاً آسیب لایه رنگ نیست، بلکه احتمالاً تنها یکی از دلایل آن است. عوامل دیگری وجود دارد که نقش کمی در فرآیند تخریب این سطوح و تغییر رنگ دارد؛ ازجمله برخی روغن‌ها مانند روغن بذر کتان که می‌تواند باعث استخراج یون‌های مس (II) از استات مس (II) و ایجاد اکسید مس سیاه شود و قرار گرفتن در معرض پرتو فرابنفش نیز باعث ایجاد تغییراتی در اثر پدیده‌های فتوشیمیایی می‌شود که محو شدن سطح رنگ را در پی دارد. بنابراین، به‌واسطه عوامل کنترل‌کننده مختلف، می‌توان به کنترل واکنش‌های شیمیایی حاکم در ایجاد این پدیده پرداخت که باید گفت این روش‌های کنترلی صرفاً نقش کنترل‌گر دارند و نمی‌توان از آن‌ها به‌عنوان متوقف‌کننده یادکرد. با جلوگیری از قرارگیری سبز زمردی در معرض شرایط نامناسب محیطی به‌ویژه نور شدید، تغییر ناگهانی رطوبت نسبی و عدم استفاده از پاک‌کننده‌های پایه آب، می‌توان به کاهش مهاجرت آرسنیک کمک کرد و در نتیجه تغییر رنگ در اثر واکنش‌های بین اجزای لایه رنگ‌آمیزی و شرایط نامناسب کنترل شود. همچنین در زمینه بیماری اولترامارین نیز باید گفت این بیماری عمیقاً می‌تواند بر ظاهر بصری و یکپارچگی یک اثر تاریخی تأثیر بگذارد و این تخریب در رنگ‌دانه اولترامارین، در معنای واقعی کلمه برگشت‌ناپذیر است و اقدامات مرمتی در بسیاری از موارد کمکی به اثر آسیب‌دیده نخواهد کرد و متخصصان صرفاً با اعمال اقدامات پیشگیرانه و حفاظتی و با کنترل عوامل مختلف محیطی می‌توانند به وضعیت موجود در آثار حاوی اولترامارین و در معرض تخریب کمک کنند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نگارندگان، کمال تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های دانشگاه هنر اسلامی تبریز در ایجاد بسترهای لازم جهت شکل‌گیری و انجام این پژوهش مستقل، ابراز می‌دارند.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

در کنار لاوندولان، به‌طور هم‌زمان اگزالات کلسیم و وولیت^۱ نیز می‌تواند تشکیل شود. نمک‌های اگزالات از واکنش یون‌های کلسیم با یون‌های اگزالات، در طیف متنوعی از pH ها تشکیل می‌شود و معمولاً در اشیاء هنری نیز یافت می‌شود. منبع این اگزالات را می‌توان محصولات تخریب ناشی از اکسایش بست‌های آلی در نظر گرفت [۱۰۲، ۱۰۱، ۸۳]. تخریب این رنگدانه‌های پایه آرسنیک، به‌طور جدی ظاهر و پایداری نقاشی‌ها و اشیاء رنگ‌شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این تغییرات شیمیایی، غیرقابل‌برگشت هستند و فرآیندهای حفاظتی را با چالش‌های جدی مواجه می‌کنند. این تخریب‌های شیمیایی، منجر به برخی تغییرات فیزیکی نیز می‌شوند که اغلب به‌صورت ترک و خرد شدن لایه‌ها و سطوح رنگ دیده می‌شود. سطوح ترک‌خورده به‌راحتی می‌توانند آلودگی‌های محیطی را جذب کنند و از این‌رو در چنین شرایطی، این نواحی مستعد آسیب‌های بیشتر هستند. گاهی در جریان اقدامات حفاظتی و مرمتی این‌گونه آثار، رطوبت و حلال‌های مرمتی نیز می‌توانند بر شدت تخریب بیفزایند [۱۰۳، ۷۴].

۴- نتیجه‌گیری

در انتهای این پژوهش با جمع‌بندی فناوری و روش‌های دستگامی مورد استفاده پژوهشگران در مطالعات این رنگدانه‌ها، می‌توان چنین بیان داشت که جدیدترین فناوری‌های این حوزه هم‌هنوز نمی‌توانند به‌تنهایی، تصویر روشن و کاملی از فرآیندهای تولید، تجارت و پاسخ به سایر سؤالات ناشی از رنگدانه‌ها ارائه دهد و نیاز به مجموعه‌ای از روش‌های دستگامی مکمل در فرآیند شناسایی وجود دارد. در واقع اعمال ترکیبی این روش‌ها به همراه نمونه‌برداری هدفمند از آثار تا به امروز بهترین رویکرد شناخته‌شده است. این پژوهش در بخش‌هایی وارد مباحث کانی‌شناسی در دو رنگدانه اولترامارین و سبز زمردی شده است؛ چراکه هم مواد خام و هم فرآیندهای تخریب شامل مجموعه‌ای از فازهای معدنی هستند که در طبیعت رخ می‌دهند (در بسیاری از موارد) و مفهوم کانی‌شناسی در رنگدانه‌ها، متخصصین را به سمت این مفهوم سوق می‌دهد که در علوم باستان‌سنجی و شناسایی رنگدانه‌ها، باید از نتیجه‌گیری بر اساس شناسایی نسبی و در بسیاری موارد مبهم از رنگدانه‌ها خودداری کرد؛ چراکه روش‌های نسبی، جایگاهی در باستان‌سنجی ندارند و باید روش‌های دقیق‌تر اعمال کرد. برای مثال باید از دیدگاه شناسایی کل‌گرایانه و نسبی رنگدانه سبز زمردی یا اولترامارین وارد یک شناسایی مطلق، از فازها و نسبت‌های کانی‌شناسی، واکنش‌های شیمیایی و انواع مواد تشکیل‌دهنده شد که جمع‌بندی این بررسی‌های موشکافانه و ایجاد تمایز در کوچک‌ترین تفاوت‌ها در ساختار، منجر به نتایج صحیح و

¹ Whewellite (CaC₂O₄·H₂O)

۵- مراجع

1. K. M. Trevino, C. R. Wagner, E. K. Tamura, J. García, A. Y. Louie. "Small molecule sensors for the colorimetric detection of Copper (II): A review of the literature from 2010 to 2022", *Dyes Pigm.* 110881, **2022**.
2. M.J. Melo, P. Nabais, M. Vieira, R. Araújo, V. Otero, J. Lopes, L. Martín. "Between past and future: Advanced studies of ancient colours to safeguard cultural heritage and new sustainable applications", *Dyes Pigm.* 208, 11081. **2022**.
3. C. López-Puértolas, L. R. Manzanilla-Naim, M. L. Vázquez-de-Ágredos-Pascual, "Characterization of color production in Xalla's palace complex, Teotihuacan", *STAR.* 5, 221-233. **2019**.
4. S. C. R. Ferreira, M. Franchi, A. A. C. C. Pais, J. S. S. de Melo. "The chemistry behind the first Portuguese postage stamps (1853–1894). A non-destructive analytical and chemometric analysis of pigments, fillers and binders", *Dyes Pigm.* 205, 110519. **2022**.
5. A. Cosentino. "FORS spectral database of historical pigments in different binders", *E. Conservation J.* 2, 54–65, **2014**.
6. C. D. Negut, V. Bercu, O. G. Dului. "Defects induced by gamma irradiation in historical pigments". *J. Cult. Herit.* 13, 397–403, **2012**.
7. E. Mobasher Maghsoud, A. Koochakzai, "An overview of traditional pigments (Part I): white lead and red lead", *J. Stud. Color World.* 12, 209-222, **2022**.
8. G. Pfaff, "Ultramarine pigments", *Phys. Sci. Rev.* 6, 879-885, **2021**.
9. V. A. Walters, J. C. de Paula, R. S. Bard, R. R. Bard, G. A. González-Montiel, C. C. Ochoa, T. Matheson, J. Olson, A. Nguyen, D. Ile, A. K. Hicks, E. Gushtyuk, M. Foronda, E. Chávez Álvarez, M. Á. Cau Ontiveros, "Portable Raman and XRF analyses of pigments in a 15th-century Mallorcan altarpiece from the Oratorio de Santa Ana in Alcúdia, Spain", *J. Archaeol. Sci. Rep.* 43, 103442. **2022**.
10. K. Schnetz, A. A. Gambardella, R. van Elsas, J. Rosier, E. E. Steenwinkel, A. Wallert, P. D. Iedema, K. Keune, "Evidence for the catalytic properties of ultramarine pigment", *J. Cult. Herit.* 45, 25–32. **2020**.
11. P. Rejmak. "Structural, optical, and magnetic properties of ultramarine pigments: A DFT insight", *J. Phys. Chem. C.* 122, 29338–29349, **2018**.
12. A. Koochakzai, Y. Hamzavi, M. al-S. S. Mousavi. "Characterization of the mural blue paintings in ornamental motif of Ali Qapu palace in Isfahan, Iran, using spectroscopic and microscopic methods (a case study)". *J. Archaeol. Sci. Reports.* 45, 103632, **2022**.
13. M. V. Orna, M. Fontani. "The Modernity of Ancient Pigments: A Historical Approach". *Colorants.* 1, 307–346. **2022**.
14. J. Plesters, "2. Ultramarine Blue, Natural and Artificial", *Stud. Conserv.* 11, 62-75. **1966**.
15. E. Cato, C. Borca, T. Huthwelker, E. S. B. Ferreira, "Aluminium X-ray absorption near-edge spectroscopy analysis of discoloured ultramarine blue in 20th century oil paintings", *Microchem. J.* 126, 18–24. **2016**.
16. M. Vermeulen, A. S. O. Miranda, D. Tamburini, S. E. R. Delgado, M. Walton, "A multi-analytical study of the palette of impressionist and post-impressionist Puerto Rican artists", *Herit. Sci.* 10, 44, **2022**.
17. N. Stanley-Price, N. Price, M. K. Talley, A. M. Vaccaro, translated by rasool vatan doust, "*Historical and philosophical issues in the conservation of cultural heritage*", Getty Publications (translate: Research Institute of Cultural Heritage, Handicrafts and Tourism of Tehran). **2016**.
18. P. Ricciardi, K. A. Dooley, D. MacLennan, G. Bertolotti, F. Gabrieli, C. S. Patterson, J. K. Delaney, "Use of standard analytical tools to detect small amounts of smalt in the presence of ultramarine as observed in 15th-century Venetian illuminated manuscripts", *Herit. Sci.* 10, 38, **2022**.
19. M. Aceto, A. Agostin, G. Fenoglio, M. Picollo, "Non-invasive differentiation between natural and synthetic ultramarine blue pigments by means of 250–900 nm FORS analysis", *Anal. methods.* 16, 4184–4189, **2013**.
20. J. Li, J. Zha, X. Pan, T. Zhao, J. Li, H. Guo, "A Study of Song Dynasty Polychrome Statue-Making Techniques and Materials in the Sage Mother Hall of the Jinci Temple, Shanxi, China", *Crystals.* 12, 1003, **2022**.
21. Osticioli, N. F. C. Mendes, A. Nevin, F.P.S.C. Gil, M. Becucci, E. Castellucci, "Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 73, 525–531. **2009**.
22. R. E. Spear, "A century of pigment prices: seventeenth-century Italy", *Trade in artists' materials: markets and commerce in Europe to 1700*. Archetype Publications London, 275–296, **2010**.
23. E. Herens, "Study of antique and modern paintings by hyperspectral imaging", Ph.D. thesis, Université de Liège Liège, Belgium, **2022**.
24. M. González-Cabrera, K. Wieland, E. Eitenberger, A. Bleier, L. Brunnbauer, A. Limbeck, H. Hutter, C. Haisch, B. Lendl, A. Domínguez-Vidal, M. J. Ayora-Cañada, "Multisensor hyperspectral imaging approach for the microchemical analysis of ultramarine blue pigments", *Sci. Rep.* 12, 1–13. **2022**.
25. V. J. Chen, R. E. Minto, N. Manicke, G. D. Smith. "Structural elucidation of two Congo red derivatives on dyed historical objects indicative of formaldehyde exposure and the potential for chemical fading". *Dye Pigm.* 201, 110173. **2022**.
26. H. Wang, Z. Zhen, S. Yao, S. Li, "Synthesis of high acid-resistant ultramarine blue pigment through coal gangue, industrial zeolite waste and corn straw waste recycling", *Resour. Chem. Mater.* 1, 137–145, **2022**.
27. E. R. de la Rie, A. Michelin, M. Ngako, E. Del Federico, C. Del Grosso, "Photo-catalytic degradation of binding media of ultramarine blue containing paint layers: A new perspective on the phenomenon of 'ultramarine disease' in paintings", *Polym. Degrad. Stab.* 144, 43–52, **2017**.
28. E. Cato, N. Scherrer, E. S. B. Ferreira, "Raman mapping of the S3– chromophore in degraded ultramarine blue paints", *J. Raman Spectrosc.* 48, 1789–1798. **2017**.
29. E. Demenchuk, D. Camelia Ilies, J. Wendt, Y. Koroleva, A. Ilies, A. Goikhman, E. Maznitsyna, T. Caciora, G. Herman, M. Bilcec, "Spectroscopy study of heritage objects for the digitization of cultural heritage", *Environ. Eng. Manag. J.* 19. **2020**.
30. S. Pizzimenti, L. Bernazzani, M. R. Tine, V. Treil, C. Duce, I. Bonaduce, "Oxidation and cross-linking in the curing of

- air-drying artists' oil paints", *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 1912–1922, **2021**.
31. A. Škvarlová, M. Kaňuchová, L. Kozáková, E. Valušová, M. Holub, J. Škvarla, "Preparation and characterization of ultramarine blue pigments from fly ash by using the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the determination of chemical states of sulphur in chromophores", *Microporous Mesoporous Mater.* 284, 283–288, **2019**.
 32. R. Nečas, D. Všianský. "Ultramarine—not just a pigment of traditional folk architecture plasters", *Procedia Eng.* 151, 114–118, **2016**.
 33. Y.-X. Zheng, X. He, X. Li, K. L. Chen, H. Guo, X.-X. Pan, "Raman Spectroscopy Analysis of the Mural Pigments in Lam Rim Hall of Wudang Lamasery, Baotou Area, Inner Mongolia, China", *Miner.* 12, 456, **2022**.
 34. P. Holakoei, A. H. Karimy, G. Nafisi, "Lammerite as a Degradation Product of Emerald Green: Scientific Studies on a Rural Persian Wall Painting", *Stud. Conserv.* 63, 391–402, **2018**.
 35. S. E. Spoto, G. Paladini, F. Caridi, V. Crupi, S. D'amico, D. Majolino, V. Venuti, "Multi-Technique Diagnostic Analysis of Plasters and Mortars from the Church of the Annunciation (Tortorici, Sicily)", *Materials (Basel)*. 15, **2022**.
 36. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall. "*Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*", 1st ed. England. Butterworth-Heinemann. **2008**.
 37. Y. Hardeberg. "*Ultramarine Blue Inorganic Pigment Production from locally available Raw Materials*", Ph.D. thesis. Debre Berhan University, Debre Birhan, Ethiopia, **2022**.
 38. R.S Pigments. Ultramarine Manufacture, Production Process, <https://www.ultramarineblueindia.in/pictures-production-process/>, **2021**.
 39. Z. S. Saifya, S. M. Moazzam, M. Nisa, S. Haider, A. Aryne, M. Khanum, M. Ghani. "7-Azaindole Derivatives as Potential Antibacterial Agents: Azaindole Derivatives as Antibacterial Agents", *Biol. Sci.* 52, 1-7, **2009**.
 40. E. Sugawara, H. Nikaido. "Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments", *Antimicrob. Agents Chemother.* 971, **2014**.
 41. D. Tamburini, "Colour Analysis: An Introduction to the Power of Studying Pigments and Dyes in Archaeological and Historical Objects", *Herit.* 4, **2021**.
 42. J. Giaccai, J. Joseph, J. Winter, "Pigments in Song and Yuan Paintings from the Freer Gallery of Art", *Sci. Stud. Pigment. Chinese Paint.* 7, **2021**.
 43. G. J. Laughlin, "Inter/Micro 2011", Microscope-Chicago, <https://www.mccroneinstitute.org/uploads/IM%202011%20Program%20Book-14657.pdf>, **2011**.
 44. M. Picollo, M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, B. Radicati, L. Stefani, "*Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art*", in *Optical sensors and microsystems*, Springer, 259–265, **2002**.
 45. M. Leona, J. Winter, "Fiber optics reflectance spectroscopy: a unique tool for the investigation of Japanese paintings", *Stud. Conserv.* 46, 153–162, **2001**.
 46. M. Bacci, M. Picollo. "Non-destructive spectroscopic detection of cobalt (II) in paintings and glass". *Stud. Conserv.* 41, 136–144, **1996**.
 47. M. Bacci, F. Baldini, R. Carlà, R. Linari. "A color analysis of the Brancacci Chapel frescoes", *Appl. Spectrosc.* 45, 26–31, **1991**.
 48. M. González-Cabrera, P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, M. J. Ayora-Cañada, "Natural or synthetic? Simultaneous Raman/luminescence hyperspectral microimaging for the fast distinction of ultramarine pigments", *Dye Pigm.* 178, 108349, **2020**.
 49. Q. Cui, B. Shui, F. Wu, Q. Fu, X. Feng, "Analysis of Painted Materials and the Latest Repaint Time of Arhat Statues in Zijin Nunnery, China", *J. Innov. Soc. Sci. Res.* 9, 62-71, **2021**.
 50. S. Innocenti, D. Quintero Balbas, L. Pezzati, R. Fontana, J. Striova. "Portable Sequentially Shifted Excitation Raman Spectroscopy to Examine Historic Powders Enclosed in Glass Vials", *Sens.* 22, 3560, **2022**.
 51. M. C. Caggiani, A. Cosentino, A. Mangone, "Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database", *Microchem. J.* 129, 123–132, **2016**.
 52. A. Cosentino, "Identification of pigments by multispectral imaging: a flowchart method", *Herit. Sci.* 2, 1–12, **2014**.
 53. A. Cosentino, "Pigments Checker, Reflectance Spectra Database (200–1000 nm)", *Cultural Heritage Science Open Source*, <https://chsource.org/pigments-checker/>, **2022**.
 54. C. M. Schmidt, M. S. Walton, K. Trentelman. "Characterization of lapis lazuli pigments using a multitechnique analytical approach: implications for identification and geological provenancing", *Anal. Chem.* 81, 8513–8518, **2009**.
 55. H. R. Yang, C. H. Lee, J. Yi, "Analysis of pigments and damages for the 19th century white-robed water-moon avalokitesvara painting in gongju magoksa temple, republic of korea", *Herit. Sci.* 9, **2021**.
 56. D. Lizun, T. Kurkiewicz, M. Mądry, B. Szczupak, J. Rogóż, "Evolution of Liu Kang's Palette and Painting Practice for the Execution of Female Nude Paintings: The Analytical Investigation of a Genre", *Heritage.* 5, 896–935, **2022**.
 57. M. Talaie, V. Aff. A. Fahimifar, "Ornammentation of urban façade as iran's valuable cultural heritage (case study: paein khiaban)", *Humanities.* 29, 2.1–2.3, **2022**.
 58. A. Koochakzai, A. Nemati Babaylou, L. Daneshpoor, "Identification of pigments used in decoration of paper inscription related to Ansarin house of Tabriz", *J. Color Sci. Technol.* 9, 297–306, **2015**.
 59. A. Koochakzai, Y. Hamzavi, F. Shojae Far, "Identification of red, blue and golden pigments in Qajar Mural Painting anaclitic fire place in Goharion House in Tabriz", *J. Color Sci. Technol.* 15, 287–299, **2022**.
 60. Y. Gao, S. Zhao, J. Wang, Z. Zhou, J. Wan, J. Yang, J. Zhang, "Pigments, dyes and the restoration history of the painted figurines of the tang dynasty from the astana tombs revealed by comprehensive chemical analysis", *ChemistrySelect.* 7, 202202342, **2022**.
 61. N. K. Fahim, S. Abdelaal, E. HENIN, "physiochemical characterization of coptic jesus christ icon, church of saint mercurius, egypt". *J. gen. union arab archeol.* 8, 207-222, **2022**.
 62. U. Lee, M. Kang, J. Park, S. Kim, "Scientific analysis and conservation treatment of the wooden gamsil with inscription of botajeon in the collection of the dongguk university museum", *Conserv. Sci. Museum.* 27, 125–146, **2022**.

63. S. Parisi. G. Miani. C. Pasian. "The decorative plaster relief in the baroque villa of the argotti botanic gardens, floriana, malta: characterisation of original materials and techniques", Historic Mortars Conference, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia, **2022**.
64. R. F. Leo, "Minerals and the visual arts", Minerals and the visual arts", J. Geosci. Educ. *48*, 317-320, **2000**.
65. A. Van Loon. P. Noble. A. Burnstock, "Ageing and deterioration of traditional oil and tempera paints", In *Conservation of easel paintings*, 216-243, Routledge. **2020**.
66. A. Coccato, L. Moens. P. Vandenabeele, "On the stability of mediaeval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments", *Herit. Sci.* *5*, 1-25, **2017**.
67. J. Dunkerton. "The cleaning and technique of two paintings by sassoferrato", *Burlingt. Mag.* *128*, 282-291, **1986**.
68. S. A. Basnayake, M. Leonard, K. J. Balkus Jr, "understanding changes in the appearance of ultramarine blue: a study on framework disintegration and pigment discoloration", *Des. Synth. Nov. Met. Org. Fram. pathways encapsulation storage appl.* *77*. **2015**.
69. C. Herm. "Emerald green versus Scheele's green: evidence and occurrence", in *Proceedings of the 7th interdisciplinary ALMA conference, Bratislava. Slovakia*, 189-202. **2019**.
70. J. Wild, "To Catch an Emerald Thief: An Investigation of Pigments Using Scientific Analysis to Determine the Cause of Substrate Loss in Painted Textiles from Rajasthan", *Tak. Rough with Smooth Issues Solut. Decor.* *33*. **2012**.
71. M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, D. J. Thomas, "Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective", *Toxicol. Sci.* *123*. 305-332. **2011**.
72. S. J. S. Flora. S. Agrawal. "Arsenic, cadmium, and lead", in *Reproductive and developmental toxicology*, Elsevier, 537-566. **2017**.
73. K. Keune. J. J. Boon. R. Boitelle. Y. Shimadzu. "Original research or treatment paper: Degradation of emerald green in oil paint and its contribution to the rapid change in colour of the descente des vaches (1834-1835) painted by théodore rousseau". *Stud. Conserv.* *58*, **2013**.
74. K. Keune. J. Mass. A. Mehta. J. Church. F. Meirer. "Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues", *Herit. Sci.* *4*, **2016**.
75. T. A. A. Abotaleb, "Decay of emerald green pigments on easel painting", *PalArch's J. Archaeol. Egypt/Egyptology*, *1808*, 2062-2072, **2021**.
76. K. Johde. H. Tikkala. "Observations on the Painting Technique and Materials Used in the Painting of Lake View, by Akseli Gallen-Kallela". *Fng. Res.* *2021*, **2021**.
77. Y. Ichimiya, J. Winter. "Blue Pigments in Paintings from the Ming and Qing Dynasties", *Sci. Stud. Pigment. Chinese Paint.* *37*, **2021**.
78. P. A. O'Day, "Chemistry and mineralogy of arsenic", *Elements.* *2*, 77-83, **2006**.
79. B. H. Berrie, M. Leona, R. McLaughlin, "Unusual pigments found in a painting by Giotto (c. 1266-1337) reveal diversity of materials used by medieval artists". *Herit. Sci.* *4*, 1-9, **2016**.
80. D. Buti, F. Rosi, B. G. Brunetti, C. Miliani, "In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR". *Anal. Bioanal. Chem.* *405*, 2699-2711. **2013**.
81. F. Zieske, "An Investigation of Paul Cézanne's Watercolors With Emphasis on Emerald Green". *The Book and Paper Group Annual*, *14*. 105-115.
82. J. W. Shank. E. Crumley. "Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics, by Robert L. Feller". *Leonardo.* *22*. 267-268. **1989**.
83. Z. Li. L. Wang. H. Chen. Q. Ma, "Degradation of emerald green: scientific studies on multi-polychrome Vairocana Statue in Dazu Rock Carvings, Chongqing, China", *Herit. Sci.* *8*. 1. **2020**.
84. J. K. Saxe. T. S. Bowers. K. R. Reid, "13 - Arsenic", *Environmental Forensics*; Academic Press, 279-292. **1964**.
85. E. R. G. Smith. R. Naidu. A. M. Alston. "Arsenic in the soil environment : A review", *Adv. Agron.* *64*, 149-195, **1998**.
86. F. Bahrololoomi. "Dyes and Pigments in the Ornaments and the Inks of Illuminated Quran Manuscripts of Safavid Era", *Ganjine - ye Asnad.* *27*, 104-125, **2017**.
87. R. Cope, "Chapter 15 Metalloids", In: *Veterinary Toxicology for Australia and New Zealand*, R. Dalefield (Ed), Elsevier, 255-277, **2017**.
88. O. Petrova. D. Pankin. A. Povolotckaia. E. Borisov. T. Krivul'ko. N. Kurganov. A. Kurochkin, "Pigment palette study of the XIX century plafond painting by Raman spectroscopy", *J. Cult. Herit.* *37*, 233-237, **2019**.
89. Z. Zhou, L. Shen, N. Wang, X. Ren, J. Yang, Y. Shi, H. Zhang, "Identification of organic materials used in gilding technique in wall paintings of Kizil Grottoes", *Chemistry Select.* *5*, 818-822, **2020**.
90. C. Salvador, I. Sandu, E. Sandbakken, A. Candeias, A. T. Caldeira, "Biodeterioration in art: a case study of Munch's paintings", *Eur. Phys. J. Plus.* *137*, **2022**.
91. M. Tedone, R. Grayburn, "Arsenic and Old Bookcloth: Identification and Safer Use of Emerald Green Victorian-Era Cloth Case Bindings", *J. Am. Inst. Conserv.* *1-12*. **2022**.
92. S. La. R. Bunte. "The pigment analyses of Cambodian panel painting at national museum of Cambodia". *Dyes Pigm.* *204*, 110418, **2022**.
93. J. Giaccai. "Pigment analysis of two Thai banner paintings", *MRS Online Proc. Libr.* *1047*. **2007**.
94. A. Janas, M. F. Mecklenburg, L. Fuster-López, R. Kozłowski, P. Kélicheff, D. Favier, L. Bratasz, "Shrinkage and mechanical properties of drying oil paints", *Herit. Sci.* *10*, 1-10, **2022**.
95. A. M. Correia, R. J. H. Clark, M. I. M. Ribeiro, M. L. T. S. Duarte, "Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859-1884)", *J. Raman Spectrosc. An Int. J. Orig.* *38*, 1390-1405, **2007**.
96. CAMEO (Conservation and Art Materials Encyclopedia Online). "Emerald green". viewed 30 October, https://cameo.mfa.org/wiki/Emerald_green, **2022**
97. X. Cheng, Y. Xia, Y. Ma, Y. Lei, "Three fabricated pigments (Han purple, indigo and emerald green) in ancient Chinese artifacts studied by Raman microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry and polarized light microscopy". *J. Raman Spectrosc.* *38*, 1274-1279, **2007**.
98. E. Hoshi, M. Kitada, "Microstructures and decomposition of Cu-containing green pigment used in the late edo era", *J. Japan Inst. Met.* *73*, 387-393, **2009**.

99. P. Ondrus, F. Veselovsky, J. Hlousek, R. Skala, I. Vavrin, J. Fryda, A. Gabasova, "Secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district", *J. Geosci.* 42, 3–76, **1997**.
100. E. Kotulanová, P. Bezdička, D. Hradil, J. Hradilová, S. Švarcová, T. Grygar, "Degradation of lead-based pigments by salt solutions", *J. Cult. Herit.* 10, 367–378, **2009**.
101. F. Cariati, L. Rampazzi, L. Toniolo, A. Pozzi, "Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation". *Stud. Conserv.* 45, 180–188, **2000**.
102. V. Otero, M. Vilarigues, L. Carlyle, M. Cotte, W. De Nolf, M. J. Melo, "A little key to oxalate formation in oil paints: protective patina or chemical reactor?", *Photochem. Photobiol. Sci.* 17, 266–270, **2018**.
103. D. Mahon, S. A. Centeno, M. T. Wypyski, X. F. Salomon, A. Bayer, "Technical study of three allegorical paintings by Paolo Veronese: the choice between virtue and vice, wisdom and strength, and mars and venus united by love", *Metrop. museum Stud. art, Sci. Technol.* 83, **2010**.

How to cite this article:

E. Mobasher Maghsoud, A. Koochakzaei, An overview of Traditional Pigments (Part II): Ultramarine Blue and Emerald Green, *J. Stud. Color world*, 12, 4(2023), 369-385.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.4.5.6