

## Using Spectroscopic and Microscopic Methods in the Study of the Identification Characteristics of Produced Paint Based on Traditional Persian Recipes: Orpiment

Ali Nemati-Babaylou\*, Alireza Koochakzaei, Ahmadreza Ghaem Amiri

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

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 21- 10- 2023

Accepted: 20- 01-2024

Available online: 12-03-2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.14.1.2.7

### Keywords:

Pigment identification

Orpiment pigment

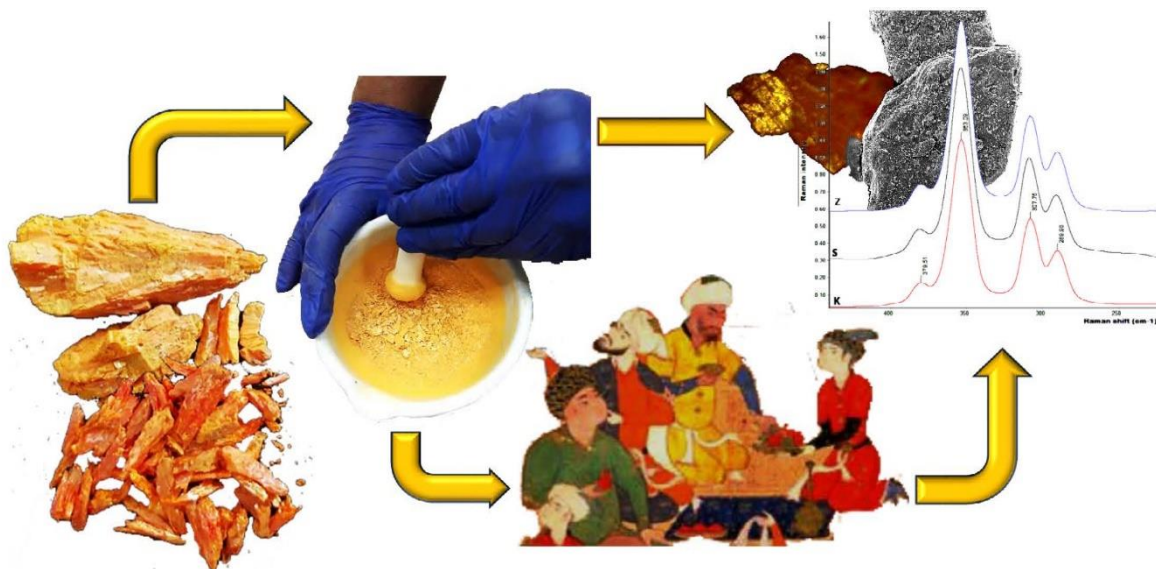
Iranian recipes

Spectroscopy

Microscopic methods

### ABSTRACT

Considering the importance of orpiment pigment in Persian Art, this research investigates yellow pigment derived from the orpiment mines in Tekab City, West Azerbaijan province. In this regard, spectroscopy and Microscopy methods were used to examine the pigments and colors made from them based on different treatises such as "Haliya al-Katab", "ink and Bookbinding", and also "Ink and Calligraphy". The results of Raman spectroscopy showed that Arabic gum and sesame oil did not interfere significantly with the pigment spectrum, making orpiment identification possible using this method. PLM also greatly assists in identifying orpiment based on its crystallographic features. SEM-EDX examinations also showed arsenic and sulfur content of 29.09% and 49.82% (wt%) in this pigment. Furthermore, FTIR spectroscopy results showed that the overall spectroscopic characteristics of orpiment were better preserved in combination with oil than gum. However, due to the absence of the absorption band of this pigment in the mid-infrared region, it is not a suitable method for identifying orpiment, but it can be used to identify the binder.





## استفاده از روش‌های طیف‌سنجی و میکروسکوپی در بررسی شاخصه‌های شناسایی رنگ‌ماده تولیدی بر اساس دستور العمل‌های سنتی ایرانی: زرد زرنیخ

علی نعمتی بابایلو<sup>۱\*</sup>، علیرضا کوچکزایی<sup>۲</sup>، احمدرضا قائم امیری<sup>۱</sup>

۱- دانشیار، گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

۲- دانشیار، گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

۳- کارشناسی ارشد، گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کدپستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱.

### چکیده

با توجه به اهمیت زرنیخ زرد در هنر ایرانی، در این پژوهش رنگدانه زرد حاصل از معادن زرنیخ شهر تکاب استان آذربایجان غربی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین ترتیب از روش‌های مختلف طیف‌سنجی و میکروسکوپی برای بررسی رنگدانه و انواع رنگ‌ماده‌های ساخته شده از آن بر اساس رساله‌های مختلف از جمله حلیه الکتاب، مرکب و جلدسازی و همچنین مرکب و خط استفاده شده است. نتایج طیف‌سنجی رامان نشان داد که بست‌های صمغ عربی و روغن کنجد تداخل چندانی را با طیف رنگدانه ایجاد نکرده و از این‌رو شناسایی زرنیخ زرد به این روش به‌خوبی امکان‌پذیر است. PLM نیز به شناسایی زرنیخ بر اساس ویژگی‌های بلورشناسی آن کمک بسزایی می‌کند. بررسی با استفاده از SEM-EDX نیز نشان داد میزان آرسنیک و گوگرد به ترتیب ۲۹/۰۹ و ۴۹/۸۲ (wt%) در این رنگدانه است. اگرچه به دلیل عدم وجود نوار جذبی شاخص در ناحیه فروسرخ میانی، نمی‌توان از داده‌های FTIR برای شناسایی این رنگدانه بهره برد اما نتایج نشان داد که شاخصه‌های طیفی زرنیخ زرد در ترکیب با روغن بهتر از صمغ حفظ شده است.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۳۰

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/۲۲

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.14.1.2.7

### واژه‌های کلیدی:

شناسایی رنگدانه

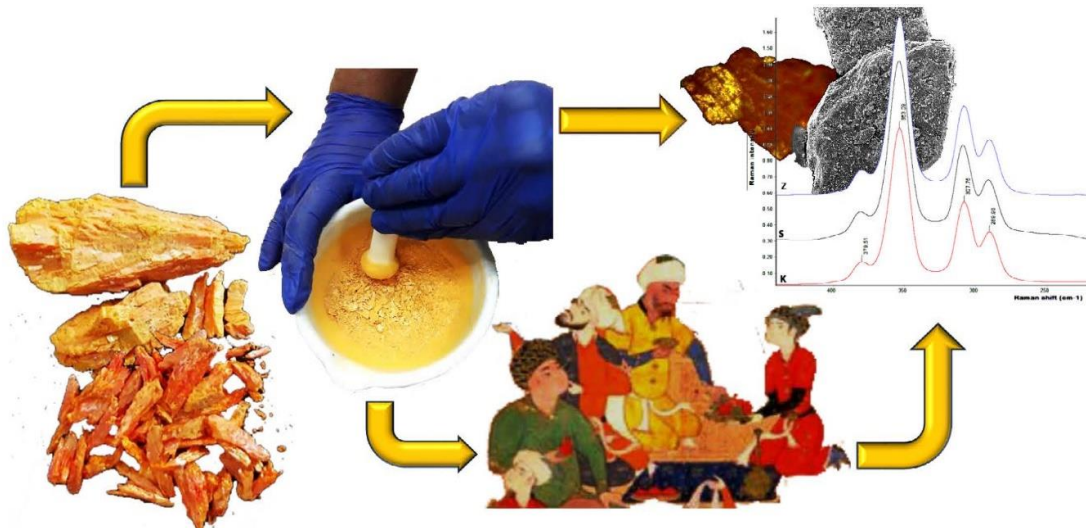
رنگدانه زرنیخ

اورپیمنت

رساله‌های رنگ‌سازی سنتی

طیف‌سنجی

روش‌های میکروسکوپی



## ۱- مقدمه

دستورالعمل‌های مختلفی در گذشته برای تهیه انواع رنگ‌ماده با ساختار و کیفیت متفاوت رنگی وجود داشته و از این رو شاخص‌های مجزایی نیز در شناسایی خواهند داشت. از سویی عوامل گوناگونی همچون ناخالصی‌ها یا ترکیب رنگدانه با انواع بست‌ها می‌تواند تأثیراتی بر شاخصه‌های شناسایی آنها به‌ویژه در روش‌های طیف‌سنجی داشته باشد. ترکیب رنگدانه با انواع بست ممکن است منجر به برخی واکنش‌های شیمیایی شود که تأثیر به‌سزایی در شناسایی و تفکیک آن‌ها دارد. بر این اساس شناخت شاخصه‌های یک رنگ‌ماده طبق دستورالعمل‌های مختلف ساخت، می‌تواند در شناسایی نمونه‌های تاریخی آن کمک بسزایی کند. یکی از شاخص‌ترین رنگدانه‌های سنتی مورد استفاده در هنر ایرانی، رنگدانه زرد زرنیخ است که در طیف گسترده‌ای از آثار تاریخی مورد استفاده قرار گرفته و در رساله‌های مختلف، روش‌های متفاوتی برای فرآوری آن ارائه شده است. زرنیخ زرد یا اورپیمنت، در شرق رنگدانه پر مصرفی بوده و در دوران کلاسیک اروپا نیز مورد استفاده بوده است. نام این رنگدانه از واژه لاتین اورپینگمنتیوم<sup>۱</sup> به معنای رنگ طلائی مشتق شده است. هرچند کاربرد این رنگدانه در آثار کهن مصر گزارش شده، اما احتمالاً از ایران به آنجا وارد شده است؛ چرا که کانه آن در مصر یافت نمی‌شد. همچنین علیرغم گزارش چینو چینی<sup>۲</sup>، به دلیل شیوع استفاده از زرد سرب - قلع، زرنیخ در غرب استفاده نمی‌شد. معادن آن در مجارستان، مقدونیه، آسیای صغیر و برخی نواحی آسیای مرکزی نیز وجود داشت (۱-۳).

کانی اصلی زرنیخ زرد، آرسنیکال<sup>۳</sup> یا آرسنیک زرد با فرمول  $As_2S_3$  است (۴) که یک ماده معدنی کمیاب بوده و با زرنیخ سرخ یا رئالگار با فرمول  $As_4S_3$  و پارارئالگار با فرمول  $As_4S_4$  معمولاً در محیط معدن طلا شکل می‌گیرد (۵). اورپیمنت با ساختار بلوری در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و جزء کانی‌های سمی طبقه‌بندی می‌شود. پارارئالگار از طریق تغییر رئالگار بر اثر تغییرات شرایط محیطی به وجود می‌آید (۶). زرنیخ زرد و سرخ به‌عنوان رنگ در طول تاریخ توسط هنرمندان استفاده شده است. علاوه بر این دو، ساختارهای دیگر سولفید آرسنیک همچون پارارئالگار، آلاکرائیت<sup>۴</sup> و دورانوسیت<sup>۵</sup> نیز شناخته شده‌اند، اما طی تاریخ به‌عنوان رنگ‌ماده مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. پارارئالگار به‌عنوان محصول تجزیه رئالگار و اورپیمنت به‌تنهایی یا در ترکیب با رنگ‌های دیگر در اشیا تاریخی و هنری گزارش شده است. بسیاری از مواد شیمیایی حاوی

آرسنیک حساس به نور هستند و تحولات شیمیایی و رنگی ناشی از تابش نور آنها را تجزیه می‌کند. بر این اساس، روش‌های تجزیه‌ای بایستی باتوجه به این موضوع و با برنامه‌ریزی خاص برای حفظ ساختار ماده معدنی حاوی آرسنیک به‌کاربرده شوند. میکروسکوپ رامان یکی از بهترین روش‌های غیرتهاجمی برای شناسایی رنگدانه حاوی آرسنیک در آثار تاریخی است. در استفاده از این روش، بهتر است از لیزر با قدرت کمتر و طول موج بلندتر استفاده شود تا تأثیرات مخرب به حداقل برسد. استفاده از لیزر با قدرت بالا می‌تواند به شکل‌گیری فازهای جدیدی از ماده معدنی حاوی آرسنیک منتهی شود (۷-۱۱).

گزارش‌های زیادی درباره شناسایی رنگدانه در آثار تاریخی و نسخه‌های کهن ایرانی و اسلامی به رشته تحریر در آمده است (۱۸-۱۲). بررسی کلارک (۱۹) ضمن معرفی ساختاری رنگدانه‌ها به معرفی روش‌های شناسایی طیفی آن‌ها پرداخته است. علاوه بر این مطالعات که بیشتر بر جنبه‌های شناخت رنگ‌ها در آثار تاریخی پرداخته‌اند، پژوهشگران طیف گسترده‌ای از روش‌های گوناگون را برای شناسایی زرنیخ در نمونه‌های معدنی و آثار هنری استفاده کرده‌اند. میکروسکوپ نور قطبیده یکی از ابزارهای در دسترس و مهم در شناسایی رنگدانه‌هاست. این روش امکان تفکیک نمونه‌های معدنی از شیشه‌های سولفید آرسنیک یا مصنوعی را نیز فراهم می‌آورد. با این حال مهم‌ترین روش‌هایی که برای شناسایی زرنیخ و البته دیگر رنگدانه‌های هنری در آثار تاریخی مورد استفاده قرار گرفته است XRF، FTIR، SEM-EDS و طیف‌سنجی رامان بوده است (۲۳-۲۰). به ویژه طیف‌سنجی رامان و SEM-EDX به‌دلیل استفاده از مقدار اندک نمونه و ارائه اطلاعات کافی و مطمئن در بسیاری از پژوهش‌ها مورد استفاده بوده است (۲۴). این پژوهش‌ها نشان داده‌اند که زرنیخ در طیف وسیعی از آثار تاریخی و هنری و در وسعت جغرافیایی قابل‌توجهی مورد استفاده قرار گرفته‌است. از جمله می‌توان به کارتوناژها و آثار مصری سلسله آخر تا دوران بطلمیوسی (۷۱۲ تا ۳۰ پیش از میلاد) (۲۸-۲۵)، نقاشی‌ها و آرایه‌های معابد تبتی (قرون ۷ تا ۱۹ میلادی) (۳۱-۲۹)، اشیاء لاکه ایرانی از دوره قاجار (۱۷) و اشیاء لاکه چین و مغولستان از قرون پنجم پیش از میلاد تا اول میلادی (۳۳، ۳۲)، نقاشی‌های کلیسایی از قرن هیجدهم میلادی در شیلی (۳۴)، نسخ خطی قرن ششم بیژانس (۳۵)، و قرون ۱۳ تا ۱۷ میلادی کشورهای اسلامی و اروپایی (۳۷، ۳۶، ۱۸)، آثار چوبی قرن ۱۴ میلادی در یونان (۳۳)، آثار چاپ دستی قرن نوزدهم ژاپن (۳۹، ۳۸) و نقاشی‌های قرون ۱۷ و ۱۸ میلادی در شمال اروپا (۴۲-۴۰) و آثار نقاشی مدرن (۴۳) اشاره کرد. در شکل ۱ نمونه آثار نگارگری و تذهیب ایرانی که در آنها رنگدانه زرنیخ زرد شناسایی شده، قابل مشاهده است.

<sup>1</sup> Auripigmentum

<sup>2</sup> Cennino Cennini

<sup>3</sup> Arsenical

<sup>4</sup> Alacránite

<sup>5</sup> Duranusite





شکل ۱: دو اثر ایرانی که زرنیخ در آنها شناسایی شده است؛ راست: صفحه v107 of *Qasemi's Shahnameh*, British Library, dated 1541 (44), چپ: یک نسخه خطی مورخ ۱۳۳۴ هـ.ق. از موزه بروجن (۱۶).

**Figure 1:** Two Persian paintings that orpiment has been identified; Right: page v107 of *Qasemi's Shahnameh*, British Library, dated 1541 (44), left: a manuscript dated 1915, Borujen Museum (16).

نسبت به فرآوری و ساخت رنگ‌ماده اقدام شد. بدین منظور رساله‌های مختلف بررسی و سه رساله "حلیه‌الکتاب"، "خط و مرکب (رکن‌های هشتم تا یازدهم از روضه چهارم کتاب ریاض‌الابرار)" و "مرکب‌سازی و جلدسازی (بخش‌هایی از بیان‌های دوم، سوم، نهم، سیزدهم و شانزدهم کشف‌الصنایع)" برای آماده‌سازی رنگ‌ماده بر اساس آنها انتخاب شدند. این رساله‌ها مربوط به قرون دهم و سیزدهم هجری / شانزدهم و نوزدهم میلادی بودند. فرایند فرآوری و متن امروزی معادل آن در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس این رساله‌ها، صمغ عربی و روغن کنجد نیز به‌عنوان بست انتخاب و مورد استفاده قرار گرفت. طبق رساله‌های ایرانی، رنگدانه زرنیخ به دو روش صلابه<sup>۱</sup> شده و پخته شده آماده شد. برای نمونه پخته شده، رنگدانه زرنیخ در داخل یک بوته چینی به مدت یک ساعت بر روی شعله، حرارت‌دهی شد. بعد از صاف کردن پودر با پارچه‌ای ظریف، بار دیگر با آب سرد صلابه گردید.

پس از بررسی نمونه‌های رنگدانه، ساخت رنگ‌ماده زرد زرنیخ با دو بست صمغ عربی و روغن کنجد طبق دستورالعمل‌های ارائه شده در جدول ۱، تا رسیدن به کیفیت مطلوب برای استفاده در هنر تذهیب و نگارگری انجام شد.

<sup>۱</sup> صلابه کردن به معنی ساییدن رنگدانه برای خرد کردن ذرات آن جهت کاربرد در نقاشی و به ویژه نگارگری و تذهیب است که معمولاً روی یک صفحه سنگی انجام می‌شد.

این گزارش‌ها عموماً به شناسایی ساختاری زرنیخ در معدن یا به‌عنوان رنگدانه در آثار تاریخی و هنری پرداخته‌اند و تأثیر فرایندهای فرآوری بر اساس دستورالعمل‌های سنتی ساخت، موضوعی است که کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌است. بر این اساس هدف از این پژوهش دستیابی به شاخصه‌های شناسایی رنگدانه زرد زرنیخ بر اساس شیوه‌های مختلف ساخت آن در متون کهن ایرانی است. این رنگدانه از رنگ‌های زرد پرکاربرد در آثار ایرانی بوده و این مطالعه بر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی این رنگدانه با منشأ ایرانی متمرکز شده است. بررسی روش‌های ساخت رنگ‌ماده بر اساس منابع کهن، ضمن فراهم کردن امکان مطالعه و شناخت سریع، آسان و با هزینه و مقدار کم نمونه، یا بدون نمونه‌برداری رنگ‌ماده در آثار تاریخی و هنری، امکان حصول تاریخ کاربرد رنگدانه در پهنه فرهنگی ایران را هموار نموده و امکان شناخت آثار اصیل و جعلی را نیز فراهم می‌کند. همچنین شناسایی شاخصه‌های این رنگدانه در مطالعات آتی پیرامون بررسی رنگ‌ماده ترکیبی نیز حائز اهمیت خواهد بود. لذا توسعه این نوع پژوهش‌ها ضروری است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

در این پژوهش در حدود ۱ کیلوگرم از سنگ زرنیخ (اورپیمنت)، مربوط به معدن زرشوران تکاب تهیه شد و بر اساس رساله‌های ایرانی

جدول ۱: ساخت رنگ زرد زرنیخ در دستورالعمل‌های سنتی ایرانی.

Table 1: Persian traditional recipes of Orpiment paint making.

Title	Author/ Date	Original Text	Today Edition of Text	Reference
Hilyat al-kuttab	Unknown/1495	گر کسی خواهد که زرنیخ زرد آید او را به آب صلایه کند پس آب صمغ عربی با وی تا روان گردد.	If anyone wants to get orpiment, pound the orpiment stone with water in a mortar, then mix it with Arabic gum water until it becomes smooth and clear.	(۴۵)
Calligraphy and ink (Khatt va Morakkab); a part of Reyadh al-Abrrar	Hossain Aghili Rostamdari/ The second half of the 16th century	زرنیخ خوب نرم بسابند و بپزند و به آب سرد حل کنند و صلایه کرده صمغ داخل کنند.	Orpiment should be ground well and cooked, add cold water and gum Arabic it.	(۴۶)
Ink Making and Book Binding (Morakkab Sazi va Jeld Sazi) a part of Kashf al-Shanāye'	Ali Hossaini/ 19th century	رنگ زرد زرنیخ را در آب یا روغن کنجد باریک ساییده اگر به آب سحق کرده باشند با آفتاب خشک نمایند با روغن مذکور امتزاج دهند و اگر با روغن کنجد سحق کرده‌اند حاجت به خشک کردن ندارد، بردارند با روغن مذکور بیامیزند و بکار برند.	The orpiment is pounded in water or sesame oil in the form of fine grains. If pounded with water in a mortar, after drying under the sun, mix it with sesame oil; if pounded in a mortar with sesame oil, it is not necessary to dry under the sun, mix it with sesame oil and use.	(۴۷)

لام و لامل برای بررسی آماده شد. تصاویر در حالت عبوری و به دو شیوه پلاریزه ساده (PPL) و متقاطع (XPL) و با بزرگنمایی  $100\times$  ثبت شدند.

## ۲-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX)

برای ارزیابی شکل بلورهای رنگدانه و نیز ترکیب عنصری آن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FEG-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan کشور چک و مجهز به طیف‌سنج تفرق انرژی پرتو X (EDS) استفاده شد. نمونه‌ها پیش از بررسی با استفاده از یک لایه  $15\text{nm}$  طلا پوشش داده شد و با ولتاژ  $15\text{KV}$  مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۶- طیف‌سنجی انعکاسی

میکروطیف‌سنج Abs-Tra-001 (ساخت شرکت تکنوران ایران) برای طیف‌سنجی انعکاسی استفاده شد. از PTFE به عنوان مرجع سفید استفاده شد و سیگنال‌ها با لنز شیئی  $10\times$  در محدوده  $800\text{nm}$ - $400$ ، با زمان طیف‌گیری  $3\text{s}$  و  $5\text{s}$  اسکن و زمان کل آنالیز  $15\text{s}$  برای هر طیف جمع‌آوری شدند.

## ۳- نتایج و بحث

شکل ۲، تصاویر رنگدانه در زیر میکروسکوپ نور پلاریزه را در دو وضعیت PPL و XPL نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر PPL مشخص است، بلورهای زرنیخ عموماً به شکل زاویه دار با تالو طلائی

رنگ‌ماده‌ها پس از تهیه برای تایید کاربرد آنها در شیوه نگارگری ایرانی در اختیار دو تن از اساتید نگارگری دانشگاه هنر اسلامی تبریز قرار گرفت و پس از تایید، برای مطالعات تکمیلی بر روی لام‌های آزمایشگاهی آماده سازی شدند.

## ۲-۲- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

برای طیف‌سنجی FTIR، نمونه‌ها با برمید پتاسیم (KBr) به نسبت تقریبی یک به صد در هاون عقیق ساییده شد و از آن قرص تهیه شد. طیف فروسرخ تبدیل فوریه هر نمونه در محدوده  $4000\text{cm}^{-1}$ - $400$  با  $32$  پیمایش و تفکیک‌پذیری  $4\text{cm}^{-1}$  ثبت شد. پیش از طیف‌گیری، دستگاه با طیف هوا کالیبره شد. بدین منظور از دستگاه FTIR spectrometer مدل 680plus ساخت شرکت Jasco کشور ژاپن استفاده شد.

## ۲-۳- طیف‌سنجی میکرورامان

برای طیف‌سنجی رامان از میکروسکوپ رامان سری Kymera 328i محصول تجهیزات آزمایشگاهی Oxford کشور انگلستان استفاده شد. طیف‌ها با استفاده از لیزر تحریک  $785\text{nm}$ ، لنز شیئی  $40\times$ ، زمان پرتودهی  $0.5/6\text{s}$  و  $6$  تجمیع، ثبت شدند. در ثبت طیف‌ها از شبکه پراش  $820\text{nm}$  استفاده شد.

## ۲-۴- میکروسکوپ‌های پلاریزان

برای بررسی خواص نوری بلورهای رنگدانه، از میکروسکوپ نوری BX51 ساخت شرکت OLYMPUS ژاپن استفاده شد. بدین منظور سوسپانسیونی از رنگدانه در آب مقطر تهیه و بصورت یک قطره بین

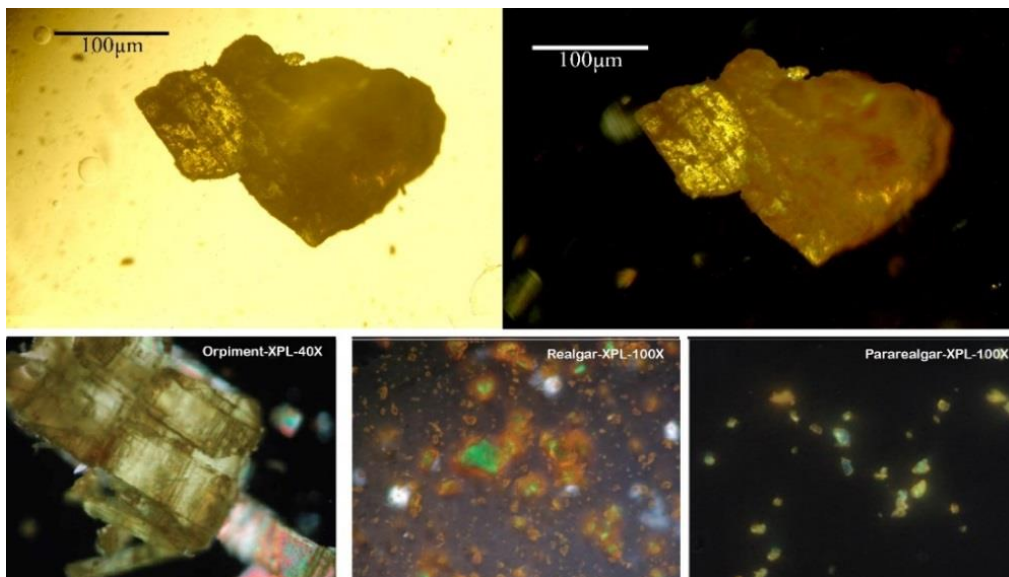
در زیر نور قطبیده متقاطع، دارای بیرفرنژانس شدید با رنگ‌های تداخلی متنوع و عموماً زرد، صورتی و سبز تا آبی مشاهده می‌شوند که این موارد از خصوصیات گزارش شده زرنیخ است (جدول ۲) (۴۸).

گونه و البته رنگ زرد گاهی با برجستگی‌های شدید و پراکندگی نسبتاً زیاد نور مشاهده می‌شود. همچنین رخ‌هایی بسیار واضح و شدید و گاهی به شکل شکاف در بلورها دیده می‌شود که این موضوع گاهی منجر به ظاهر مات کانی در زیر میکروسکوپ می‌شود. این بلورها

جدول ۲: ویژگی‌های میکروسکوپی رنگدانه‌های سولفید آرسنیک در نور پلاریزه.

Table 2: Microscopic characteristics of arsenic sulfide pigments in polarized light.

Pigment	PPL Configuration	XPL Configuration
Orpiment	The crystals possess irregular angular shapes and vary in grain sizes and sheets. They display different degrees of shine on their surfaces, with some crystals having a high relief and blade-like structure, indicating strong birefringence. The crystals have a golden shimmer and a straw yellow color, accompanied by strong relief and relatively high light scattering. Their cleavages are very clear and intense, and there are occasional cracks present, which give the crystals a matte appearance when viewed under a microscope.	The substance exhibits strong birefringence, resulting in a range of interference colors, typically ranging from yellow, pink, and light green to blue.
Realgar	The crystals are yellow-orange particles with high relief but transparent and may contain inclusions. The particle size ranges from medium to coarse and is often widely distributed. The particles have a morphology that includes rhomboid shapes with sharp edges and a weak conical fracture, and in certain cases, there are also fine particles with curved borders.	Realgar displays prominent and vibrant orange internal reflections that exhibit strong birefringence and high relief, along with striking blue and green interference colors. Although it is isotropic, certain forms of its polymorphs are amorphous, which can sometimes result in a conical fracture and the appearance of intense orange color interferences.
Pararealgar	The relief of Pararealgar is quite high and its refractive index is much greater than the mounting circumference. It displays internal reflections that range from golden to orange-red.	The particles display the unusual interference either green or blue colors, with each particle representing only one color.
Artificial Arsenic Sulphide	Its crystals are small and have characteristics similar to orpiment.	When viewed under crossed light, it appears circular and does not exhibit any interference colors due to its small particle size and isotropic properties. Additionally, when observed under crossed light, it ranges in shades from light to dark yellow.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی نور پلاریزه، بالا: رنگدانه زرنیخ بدست آمده از معدن زرشوران: چپ ساده (PPL)، راست: متقاطع (XPL)؛

پایین: تصاویر میکروسکوپی نور پلاریزه متقاطع به ترتیب از راست پارارئالگار، رئالگار و زرنیخ زرد (۴۸).

Figure 2: Microscopic images of polarized light, top: Orpiment obtained from Zarshouran mine; left: PPL, right: XPL; Bottom: from the right XPL images of pararealgar, realgar and orpiment (48).

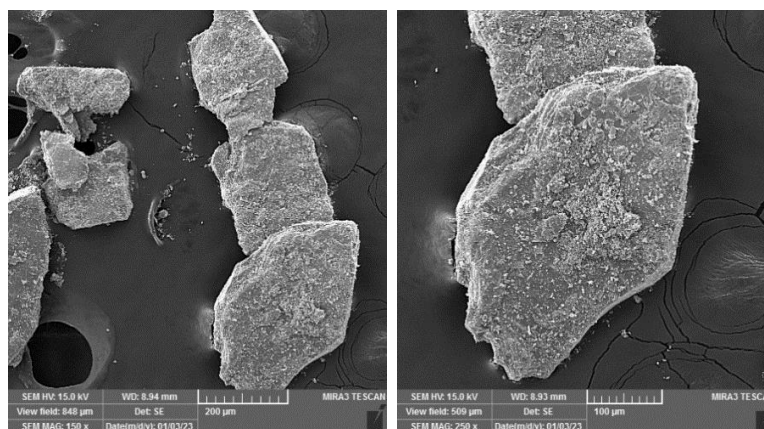
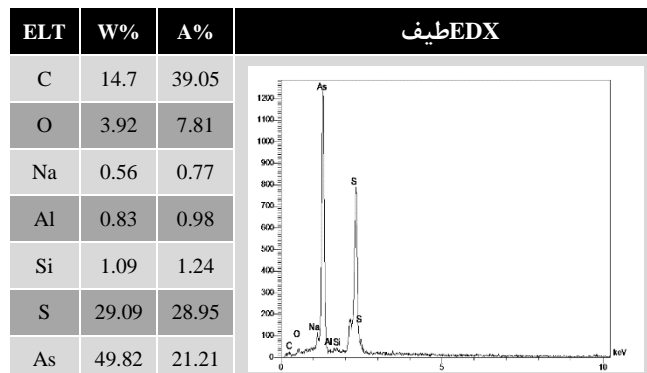
۴۵۰ میکرومتر متغیر است. علیرغم اینکه در برخی گزارش‌ها، اندازه ذرات رنگدانه از ۱ تا ۳۰ میکرومتر نیز گزارش شده است (۳۸)، نمونه تهیه شده نسبتاً درشت‌تر بوده اما با توجه با تایید اساتید نگارگری برای کاربرد آن در نگارگری ایرانی، اندازه ذرات، میزان صلابه رنگدانه کافی به نظر می‌رسد. از نظر ریخت‌شناسی نیز، این ذرات با لبه‌های تیز شکستگی‌های منحنی در کناره‌ها به صورت صدفی شکل دیده می‌شوند. آنالیز EDX با توجه به ساختار سولفید آرسنیک در رنگدانه زرنیخ، دو عنصر آرسنیک و گوگرد را به‌عنوان عناصر شاخص نشان می‌دهد (جدول ۳). این دو عنصر به ترتیب ۴۹/۸۲ و ۲۹/۰۹ (wt%) و ۲۱/۲۱ و ۲۸/۹۵ (A%) را نشان می‌دهد که گویای همان ساختار سولفید آرسنیک است. زرنیخ دارای ترکیب شیمیایی  $As_2S_3$  است و به عبارتی نسبت اتمی آرسنیک به سولفور برابر با ۲:۳ است که تا حدودی نزدیک به نسبت اتمی شناسایی شده در آنالیز SEM-EDX است. نسبت مقادیر حاصل با نمونه‌های تاریخی مطالعه شده توسط پژوهشگران مطابقت دارد.

به‌طور کلی این رنگدانه، به شکلی نامنظم با اندازه دانه‌های متغیر دیده می‌شود که ورقه‌ای بوده و درخشش آن روی سطوح، متفاوت است و با مشخصات رنگدانه‌های سولفیدی زرد همسان است. این شکل بلوری ممکن است با پارائالگار که تمایز آن از زرنیخ زرد مبتنی بر روش‌های شیمیایی دشوار است، اشتباه شده و به عنوان زرنیخ زرد تفسیر شود. این دو کانی به راحتی با استفاده از PLM متمایز می‌شوند، چرا که زرنیخ زرد (اورپیمنت) معمولاً بلورهای با برجستگی زیاد و تیغه‌ای با شکست مضاعف شدید داشته که زیر نور متقاطع تداخل‌های رنگی صورتی و سبز روشن می‌دهد و پارائالگار تمایل به رنگ‌های تداخلی غیرعادی سبز آبی دارد. همچنین بلور سولفید آرسنیک مصنوعی به دلیل ویژگی همسان‌گرد خود رنگ‌های تداخلی را نشان نمی‌دهد و هنگام کار در زیر نور متقاطع از زرد روشن تا تیره متغیر است و این مشخصات می‌تواند علاوه بر تمایز انواع کانی‌های سولفید آرسنیک (ارپیمنت، رئالگار و پارائالگار) در تمایز آنها از سایر رنگ‌های زرد نیز کمک شایانی کند (۴۸).

تصاویر SEM رنگدانه نیز در شکل ۳ ارائه شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که عموماً ابعاد ذرات این رنگدانه از حدود ۸۰ تا

جدول ۳: طیف و نتایج حاصل از آنالیز SEM-EDX نمونه رنگدانه تهیه شده بر حسب درصد جرمی و اتمی.

Table 3: The spectra and results of SEM-EDX analysis of the prepared orpiment in terms of W% and A%.



شکل ۳: تصاویر رنگدانه‌های مورد مطالعه، ثبت شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۵۰ و ۲۵۰ برابر.

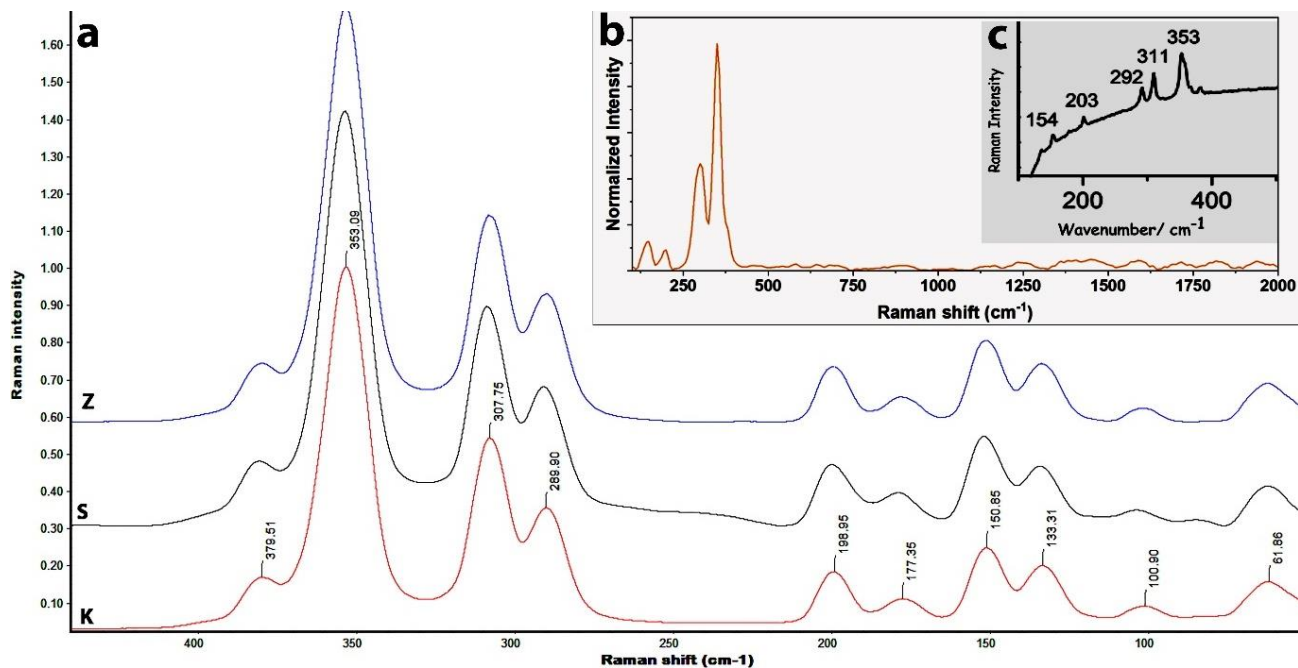
Figure 3: orpiment pigment recorded by SEM, 150 and 250 magnifications.



ناخالصی‌ها و بویژه عناصر کمیاب دیگر در تعیین منشأ رنگدانه استفاده کرد.

طیف رامان نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۴ ارائه شده است. بطور کلی طیف رامان در کانی زرنیخ به سه بخش تقسیم می‌شود که شامل محدوده  $100-250 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی S-As-S، محدوده  $250-450 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی As-S و ناحیه  $450-850 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوارهای اورتون و ترکیبی است (۵۳). در بخش آخر ( $450-850 \text{ cm}^{-1}$ ) جذب قابل توجهی رخ نمی‌دهد و عمده نوارهای شاخص در ناحیه میانی قرار دارند. در طیف مورد مطالعه چهار نوار شاخص  $379 \text{ cm}^{-1}$ ،  $353$ ،  $307$ ،  $286 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به عنوان شاخص‌های شناسایی زرنیخ زرد ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) معرفی کرد که در طیف زرنیخ زرد مورد بررسی قابل مشاهده است (۱۵). در طیف نمونه مورد بررسی، پیک شاخص  $353 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به آرسنات است که قوی‌ترین نوار را در طیف نمونه‌ها نشان می‌دهد و شاخص مهمی برای شناسایی زرنیخ زرد می‌تواند باشد. همچنین دو نوار  $307 \text{ cm}^{-1}$  و  $286 \text{ cm}^{-1}$  به خوبی این رنگدانه را از ساختار مشابه آن (رتالگار) و رنگدانه مصنوعی شیشه سولفید آرسنیک متمایز می‌کند (۱۵، ۵۴، ۵۵). در شکل ۴ طیف سه نمونه زرنیخ (Z)، رنگدانه با بست صمغ عربی (S) و رنگدانه با بست روغن کنجد (K) ارائه شده است.

از جمله اینکه مقادیر درصد وزنی زرنیخ زرد در یک اثر نقاشی ژاپنی از قرن هفدهم میلادی  $60/14$  و  $39/96$  درصد به ترتیب برای آرسنیک و گوگرد (۳۸)، و  $22/03$  و  $13/27$  درصد برای یک رنگدانه کشف شده در یک کاوش باستان‌شناسی در شیلی (۴۹) و مقادیر درصد اتمی این دو عنصر برای یک اثر لاک‌ی مغولی معادل ۱۸ و ۳۱ درصد گزارش شده است (۵۰) که با نتایج حاصل در این پژوهش همخوانی نسبی دارد. این مقادیر با نمونه‌های زرنیخ شناسایی شده در سایر معادن و آثار هنری نیز همخوانی دارد؛ از جمله گزارش Lazaridis و همکارانش (۵۱) که برای آنالیز رنگدانه زرنیخ مقادیر عناصر S و As را به ترتیب  $60/07$  و  $39/9$  (wt%) نشان دادند. با اینحال این نسبت گاهی در گزارش‌های دیگر همچون زالسکی و همکارانش (۳۸)، بارز و همکارانش (۵۲) و ورمولن و همکارانش (۴۱) تفاوت‌هایی را نشان می‌دهد که احتمالاً ناشی از وجود ناخالصی‌های دیگر همراه این عناصر است. بر این اساس به‌طور کلی باید به این نکته نیز اذعان داشت که ماهیت طبیعی یا سنتزی زرنیخ را نمی‌توان تنها به استناد نتایج SEM-EDX مشخص کرد و این موضوع مستلزم تأیید با دیگر روش‌های آنالیزی همچون طیف‌سنجی رامان است. علاوه بر این نتایج گویای وجود مقادیر اندکی از عناصر دیگری همچون سیلیسیم، آلومینیم و سدیم است که گویای ناخالصی‌های همراه این رنگدانه معدنی است. از این‌رو می‌توان از ارزیابی این



شکل ۴: (a) طیف‌های رامان نمونه‌های مورد بررسی بدست آمده با استفاده از لیزر تحریک  $785 \text{ nm}$ ; Z: رنگدانه زرنیخ زرد مورد مطالعه، S: زرنیخ زرد با بست صمغ عربی، K: زرنیخ زرد با بست روغن کنجد؛ (b) طیف زرنیخ زرد در یک نسخه خطی قاجار با استفاده از رامان لیزر  $532 \text{ nm}$  (۱۶)، (c) طیف زرنیخ زرد در یک نگاره صفوی با استفاده از رامان  $632 \text{ nm}$  (۱۸).

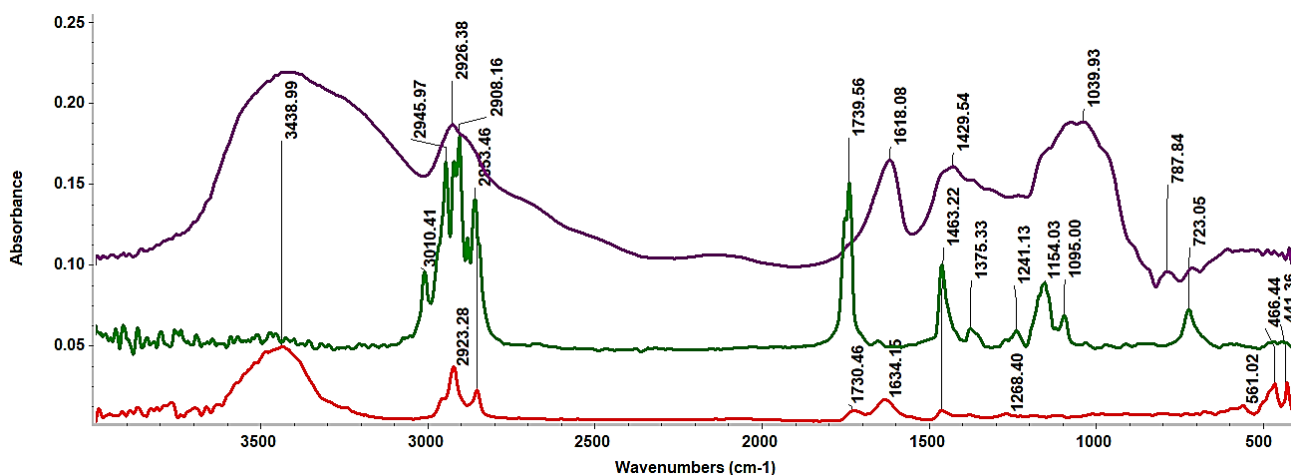
**Figure 4:** (a) Raman spectra of the studied orpiment using a 785 nm excitation laser; Z: orpiment pigment, S: orpiment in combination with Arabic gum binder, K: orpiment in combination with sesame oil binder; (b) spectra of orpiment in a Qajar manuscript using 532nm laser Raman (16), (c) spectra of orpiment in a Safavid painting using 632nm Raman (18).



نکته حائز اهمیت آن است که هیچ تغییری در طیف نمونه‌ها پس از ترکیب با بست‌های صمغ عربی و روغن کنجد حاصل نشده و طیف رنگ‌ماده‌ها با رنگدانه، کاملاً همخوان است. بدین ترتیب می‌توان ادعا داشت که طیف‌سنجی رامان با لیزر تحریک ۷۸۵ nm عموماً تنها می‌تواند به شناسایی زرنیخ کمک کند؛ اما بر اساس این نتایج نمی‌توان از این طیف‌ها با شرایط مورد استفاده در این پژوهش، برای شناسایی نوع بست استفاده کرد. زرنیخ زرد در نقاشی‌ها و نسخ خطی تاریخی ایرانی با استفاده از طیف‌سنجی رامان شناسایی و معرفی شده است (شکل ۴، c، b). بررسی تطبیقی طیف حاصل در نمونه‌های مورد مطالعه و طیف این آثار، نشان می‌دهد که علیرغم تفاوت در لیزر تحریک مورد استفاده، نوارهای شاخص  $353 \text{ cm}^{-1}$  و حدود  $310$  و  $290 \text{ cm}^{-1}$  در این نمونه‌ها به خوبی نمایان شده و می‌تواند صحت داده‌های حاصل و نیز کاربرد زرنیخ زرد را در آثار تاریخی ایرانی تایید کند. هرچند بیشتر مواد معدنی و رنگدانه‌ها و از جمله زرنیخ شاخص‌ترین نوارهای جذبی خود را در ناحیه فرورسرخ دور ( $400-100 \text{ cm}^{-1}$ ) بروز می‌دهند، اما ارزیابی طیف فرورسرخ تبدیل فوریه رنگدانه زرنیخ زرد مورد مطالعه در ناحیه اثر انگشت، نوارهای جذبی مشخصی را در حدود  $465$ ،  $432 \text{ cm}^{-1}$ ،  $560$ ،  $1268$ ،  $1377$  و  $1464 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که البته مورد آخر احتمالاً ناشی از ارتعاشات خمشی CH ناشی از ناخالصی‌های آلی در فرایند آماده‌سازی نمونه است (۵۶). طیف‌های رنگدانه، صمغ عربی و روغن کنجد نشان می‌دهد که غیر از سه نوار جذبی ابتدایی رنگدانه، نوار جذب‌های دیگر با نوار جذب‌های روغن کنجد و صمغ همپوشانی دارند (شکل ۵). بررسی طیف رنگدانه همراه با بست نشان می‌دهد که نوارهای جذبی در ناحیه  $432$  و  $465 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های همراه با بست در دو نمونه صمغ و کنجد حفظ شده است. نتایج حاصل از ترکیب زرنیخ و روغن با پژوهش‌های پیشین نیز همخوانی دارد (۵۷). اما دو نوار جذبی

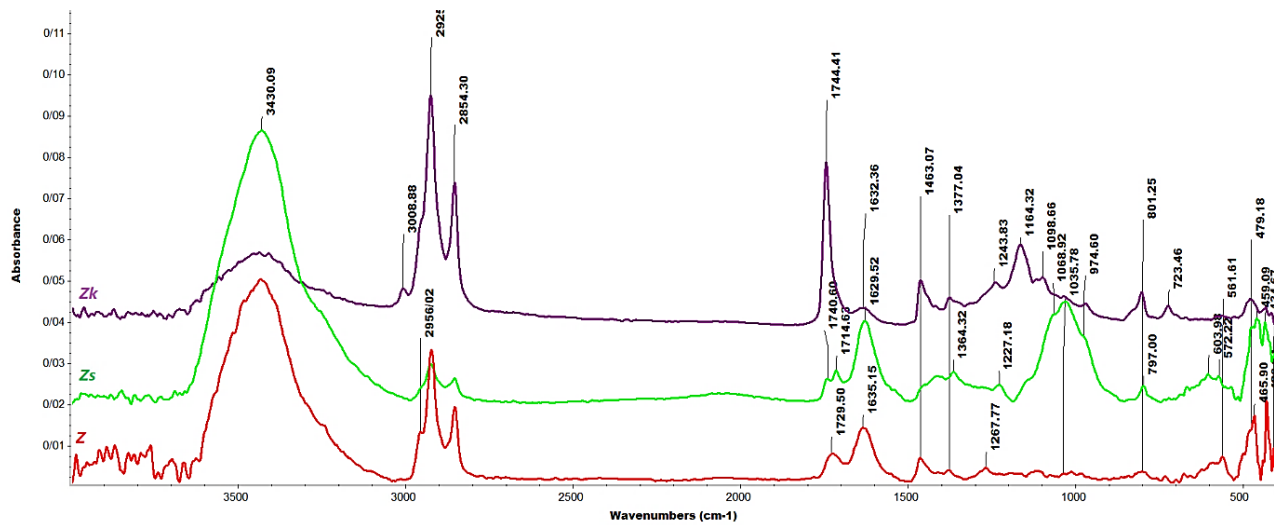
علاوه بر طیف‌سنجی FTIR و رامان، طیف‌سنج در محدوده مرئی نیز برای بررسی نمونه‌های رنگ‌ماده آماده شده با دو بست مختلف مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، در طیف‌های حاصل، تفاوت چندانی بین نمونه‌ها وجود ندارد و در واقع طیف بازتابی، تشابه بالایی فام رنگی بدست آمده از این رنگدانه با بست‌های مختلف را نشان می‌دهد. بیشترین جذب در این نمونه‌ها در حدود  $450 \text{ nm}$  است و پس از آن با افزایش بازتاب همراه بوده و بیشترین میزان بازتاب در حدود  $550$  نانومتر ثبت شده است. در ناحیه  $450 \text{ nm}$ ، در رنگدانه‌های شناخته شده تاریخی، تنها آبی آزوریت جذب دارد که در ترکیب با بست زرده تخم مرغ و روغن در  $480 \text{ nm}$  ظاهر می‌شود. همچنین رنگدانه زرنیخ سرخ (رئالگار) جذب خوبی در  $740 \text{ nm}$  می‌دهد که همانند زرنیخ زرد در ترکیب با تمام بست‌ها نمایان است (۶۰). بنابراین جذب در نواحی  $450 \text{ nm}$  و  $550 \text{ nm}$  در ترکیب با دو نوع بست آبی (صمغ) و روغنی را می‌توان مختص زرنیخ زرد دانست.

نکته حائز اهمیت آن است که هیچ تغییری در طیف نمونه‌ها پس از ترکیب با بست‌های صمغ عربی و روغن کنجد حاصل نشده و طیف رنگ‌ماده‌ها با رنگدانه، کاملاً همخوان است. بدین ترتیب می‌توان ادعا داشت که طیف‌سنجی رامان با لیزر تحریک ۷۸۵ nm عموماً تنها می‌تواند به شناسایی زرنیخ کمک کند؛ اما بر اساس این نتایج نمی‌توان از این طیف‌ها با شرایط مورد استفاده در این پژوهش، برای شناسایی نوع بست استفاده کرد. زرنیخ زرد در نقاشی‌ها و نسخ خطی تاریخی ایرانی با استفاده از طیف‌سنجی رامان شناسایی و معرفی شده است (شکل ۴، c، b). بررسی تطبیقی طیف حاصل در نمونه‌های مورد مطالعه و طیف این آثار، نشان می‌دهد که علیرغم تفاوت در لیزر تحریک مورد استفاده، نوارهای شاخص  $353 \text{ cm}^{-1}$  و حدود  $310$  و  $290 \text{ cm}^{-1}$  در این نمونه‌ها به خوبی نمایان شده و می‌تواند صحت داده‌های حاصل و نیز کاربرد زرنیخ زرد را در آثار تاریخی ایرانی تایید کند. هرچند بیشتر مواد معدنی و رنگدانه‌ها و از جمله زرنیخ شاخص‌ترین نوارهای جذبی خود را در ناحیه فرورسرخ دور ( $400-100 \text{ cm}^{-1}$ ) بروز می‌دهند، اما ارزیابی طیف فرورسرخ تبدیل فوریه رنگدانه زرنیخ زرد مورد مطالعه در ناحیه اثر انگشت، نوارهای جذبی مشخصی را در حدود  $465$ ،  $432 \text{ cm}^{-1}$ ،  $560$ ،  $1268$ ،  $1377$  و  $1464 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که البته مورد آخر احتمالاً ناشی از ارتعاشات خمشی CH ناشی از ناخالصی‌های آلی در فرایند آماده‌سازی نمونه است (۵۶). طیف‌های رنگدانه، صمغ عربی و روغن کنجد نشان می‌دهد که غیر از سه نوار جذبی ابتدایی رنگدانه، نوار جذب‌های دیگر با نوار جذب‌های روغن کنجد و صمغ همپوشانی دارند (شکل ۵). بررسی طیف رنگدانه همراه با بست نشان می‌دهد که نوارهای جذبی در ناحیه  $432$  و  $465 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های همراه با بست در دو نمونه صمغ و کنجد حفظ شده است. نتایج حاصل از ترکیب زرنیخ و روغن با پژوهش‌های پیشین نیز همخوانی دارد (۵۷). اما دو نوار جذبی



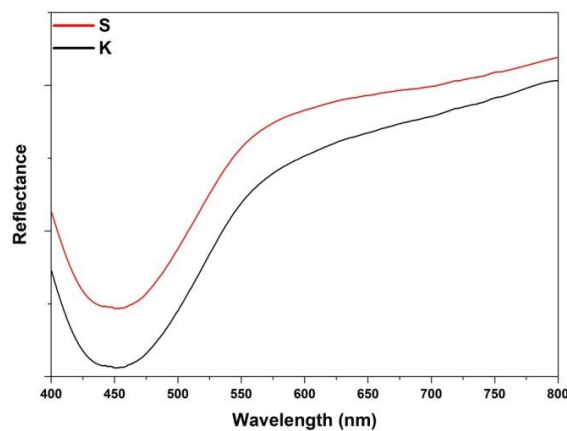
شکل ۵: طیف FTIR نمونه‌های زرنیخ (قرمز)، روغن کنجد (سبز) و صمغ عربی (بنفش) در ناحیه اثر انگشت.

Figure 5: FTIR spectra of orpiment pigment (red line), sesame oil (green line) and gum arabic (purple line) in the fingerprint area.



شکل ۶: طیف FTIR نمونه‌های زرنیخ (Z)، زرنیخ با بست صمغ عربی (Zs) و زرنیخ با بست روغن کنجد (Zk).

Figure 6: FTIR spectra of orpiment pigment (Z), orpiment in combination with gum arabic (Zs) and sesame oil (Zk) binders.



شکل ۷: طیف‌های طیف‌سنج بازتابی از رنگدانه زرنیخ زرد در ترکیب با بست‌های صمغ عربی (S) و روغن کنجد (K).

Figure 7: Reflectance spectrophotometer spectra of orpiment pigment in combination with gum arabic (S) and sesame oil (K) binders.

البته این موضوع مستلزم تکمیل بانک‌هایی طیفی از رنگدانه‌های مختلف است.

در نهایت جدول ۴ ویژگی‌های طیفی زرنیخ زرد را در سه روش طیف‌سنجی رامان، فروسرخ تبدیل فوریه و طیف‌سنج انعکاسی ارائه می‌دهد.

از سویی به نظر می‌رسد این روش طیف‌سنجی نتایج قابل قبولی را در تفکیک این رنگدانه در ترکیب با بست‌های مختلف به همراه ندارد و از این رو طیف‌سنجی FTIR برای شناسایی نوع بست ابزار مناسب‌تری خواهد بود. با این حال استفاده از طیف‌سنج، امکان شناسایی خود رنگدانه را با توجه به طیف بازتابی مشخص آن، فراهم می‌آورد که

جدول ۴: شاخصه‌های شناسایی زرنیخ زرد در سه روش طیف‌سنجی.

Table 4: Identification characteristics of orpiment in spectroscopic methods.

Spectroscopic Methods	Band	Vibrations	Intensity
785 nm Raman Spectroscopy (cm <sup>-1</sup> )	100	$\delta$ S-As-S	w*
	133	$\delta$ S-As-S	w
	150	$\delta$ As-As-S (Skeletal deformation)	m
	177	$\delta$ S-As-S	w
	198	$\nu_s$ As-S-As	w

جدول ۴: ادامه  
Table 4: Continued.

Spectroscopic Methods	Band	Vibrations	Intensity
785 nm Raman Spectroscopy (cm <sup>-1</sup> )	289	$\nu_s$ S-As-S	m
	307	$\nu_{as}$ As-S	s
	353	$\nu_{as}$ As-S	vs
	379	$\nu_{as}$ As-S-As and $\nu_s$ As-S	w
FTIR(cm <sup>-1</sup> )	432	$\nu_s$ As-S-As	w
	465	$\nu_s$ As-S-As	m
Reflectance Spectrophotometer(nm)	450	-	-
	550	-	-

\* w: weak, m: medium, s: strong, vs: very strong

دو نوار جذبی آخر، با نوار جذب‌های بست‌های صمغ عربی و روغن کنجد همپوشانی دارند اما نوارهای جذبی نواحی ۴۳۴ و ۴۶۰ cm<sup>-1</sup> در نمونه‌های ترکیب شده با صمغ و کنجد نیز حفظ شده است که می‌تواند شاخصی برای شناسایی زرنیخ باشد. با توجه به شناسایی خوب صمغ و روغن به وسیله طیف فروسرخ تبدیل فوریه و نیز شناسایی زرنیخ زرد با طیف‌سنجی رامان، استفاده از این دو ابزار در شناسایی نمونه‌های تاریخی بدون نیاز به تفکیک رنگدانه و بست، که در روش‌های دیگر ضروری است، امکان شناسایی رنگدانه زرنیخ با بست روغن یا صمغ را فراهم کند.

#### تقدیر و تشکر

- از آقایان میلاد رفیعی و دکتر کریم میرزایی، اساتید گرامی تذهیب و نگارگری در دانشگاه هنر اسلامی تبریز، برای همکاری صمیمانه شان در بررسی کاربرد رنگ‌ماده‌های تهیه شده در شیوه نگارگری و تذهیب ایرانی تقدیر و تشکر می‌شود.
- این مقاله مستخرج از پایان نامه نویسنده سوم به راهنمایی نویسندگان اول و دوم در رشته باستان‌سنجی است که در دانشگاه هنر اسلامی تبریز به انجام رسیده است. از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز تقدیر می‌شود.

#### تعارض منافع

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

#### ۴- نتیجه‌گیری

بررسی رنگدانه زرد زرنیخ با استفاده از PLM نمایان کرد که این ابزار به سهولت می‌تواند این رنگدانه را از نمونه‌های مشابه مصنوعی و همچنین ساختارهای دیگر رنگی سولفید آرسنیک متمایز کند. بلورهای زرنیخ زرد با برجستگی زیاد و تیغه‌ای با شکست مضاعف شدید که زیر نور متقاطع تداخل‌های رنگی صورتی و سبز روشن می‌دهد آن را از پارائالگار که به رنگ‌های تداخلی غیرعادی سبز آبی تمایل دارد و همچنین بلور سولفید آرسنیک مصنوعی که در زیر نور متقاطع از زرد روشن تا تیره متغیر است تفکیک می‌کند. مطالعه زرنیخ زرد با استفاده از SEM-EDX ضمن آنکه نشان‌دهنده وجود بلورهای کمتر از ۴۵۰ میکرومتر است، نسبت حدود ۳ به ۲ را برای حضور گوگرد و آرسنیک در آنالیز EDX نمایان ساخت. مقادیر اندک تفاوت در این نسبت ناشی از وجود ناخالصی‌های معدنی است که وجود آنها ضمن فراهم نمودن امکان تفکیک نمونه‌های مصنوعی از طبیعی، استفاده از نوع و مقدار ناخالصی‌ها را در شناسایی منشأ کانی ممکن می‌سازد که البته نیاز به پژوهش وسیعی دارد. بررسی رنگدانه در ترکیب با صمغ عربی و روغن کنجد طبق دستورالعمل‌های قرون دهم و سیزدهم هجری نشان داد که طیف‌سنجی رامان با قدرت لیزر ۷۸۵ nm به خوبی قادر به شناسایی این رنگدانه بدون تأثیرات بست و ناخالصی‌های رنگدانه طبیعی است. طیف رامان تمام نمونه‌ها (رنگدانه زرنیخ، رنگدانه و صمغ، رنگدانه و روغن) چهار نوار شاخص  $289, 307, 353, 379$  cm<sup>-1</sup> را به عنوان شاخص‌های شناسایی زرنیخ زرد (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) معرفی کرد. در این میان، نوار شاخص  $353$  cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات آرسنات، قوی‌ترین نوار در طیف نمونه‌ها بوده و می‌تواند به عنوان شاخص مهمی برای شناسایی زرنیخ معرفی شود. همچنین دو نوار  $289$  و  $307$  cm<sup>-1</sup> به خوبی این رنگدانه را از ساختار مشابه آن (رئالگار) می‌تواند متمایز کند. در طیف فروسرخ تبدیل فوریه زرنیخ زرد، نوارهای جذبی ضعیف در نواحی ۴۲۷، ۴۵۰، ۵۵۹، ۱۲۶۸ و  $1377$  cm<sup>-1</sup> را می‌توان در ارتباط با زرنیخ دانست.

## ۵- مراجع

- Edwards HG. Analytical Raman spectroscopic discrimination between yellow pigments of the Renaissance. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2011;80(1):14-20. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.12.023>.
- Mastrotheodoros G, Beltsios K, Bassiakos Y. On the Red and Yellow Pigments of Post-Byzantine Greek Icons. *Archaeometry.* 2021;63(4):753-78. <https://doi.org/10.1111/arc.m.12642>
- Jettens R, Stott G. Compressed culture of artistic pigments. Isfahan: Goldasteh; 1999 [In Persian].
- O'Day PA. Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements.* 2006;2(2):77-83. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.2.77>.
- Zhang G, Chao X, Guo P, Cao J, Yang C. Catalytic effect of  $Ag^+$  on arsenic bioleaching from orpiment ( $As_2S_3$ ) in batch tests with *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Sulfobacillus sibiricus*. *J Hazard Mater.* 2015;283:117-22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.022>.
- Keune K, Mass J, Meirer F, Pottasch C, van Loon A, Hull A, et al. Tracking the transformation and transport of arsenic sulfide pigments in paints: synchrotron-based X-ray micro-analyses. *J Anal At Spectrom.* 2015;30(3):813-27. <https://doi.org/10.1039/C4JA00424H>.
- Gliozzo E, Burgio L. Pigments-Arsenic-based yellows and reds. *Archaeol Anthropol Sci.* 2022;14(1):4. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01431-z>.
- Keune K, Mass J, Mehta A, Church J, Meirer F. Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues. *Herit Sci.* 2016;4:1-14. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0078-1>.
- Liu K, Dai L, Li H, Hu H, Yang L, Pu C, et al. Phase transition and metallization of orpiment by Raman spectroscopy, electrical conductivity and theoretical calculation under high pressure. *Mater.* 2019;12(5):784. <https://doi.org/10.3390/ma12050784>.
- Macchia A, Campanella L, Gazzoli D, Gravagna E, Maras A, Nunziante S, et al. Realgar and light. *Procedia Chemistry.* 2013;8:185-93. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.024>.
- Macchia A, Cesaro SN, Campanella L, Maras A, Rocchia M, Roscioli G. Which light for cultural heritage: comparison of light sources with respect to realgar photodegradation. *JAS.* 2013;80:637-43. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9820-6>.
- Koochakzaei A, Nemati Babaylou A, Daneshpoor L. Identification of pigments used in decoration of paper inscription related to Ansarin house of Tabriz. *J Color Sci Tech.* 2015;9(4):297-306. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1394.9.4.3.2>.
- Koochakzaei A, Alizadeh Gharetapeh S, Jelodarian Bidgoli B. Identification of pigments used in a Qajar manuscript from Iran by using atomic and molecular spectroscopy and technical photography methods. *Herit Sci.* 2022;10(1):30. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00665-x>
- Koochakzaei A, Hamzavi Y, Mousavi Ma-SS. Characterization of the mural blue paintings in ornamental motif of Ali Qapu palace in Isfahan, Iran, using spectroscopic and microscopic methods (a case study). *JASR.* 2022;45:103632. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103632>.
- Koochakzaei A, Hamzavi Y, Shojae Far F. Identification of red, blue and golden pigments in Qajar Mural Painting anaclitic fire place in Goharion House in Tabriz. *J Color Sci Tech.* 2022;15(4):287-99. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1400.15.4.3.4>
- Koochakzaei A, Mobasher Maghsoud E, Jelodarian Bidgoli B. Non-invasive imaging and spectroscopy techniques for identifying historical pigments: a case study of Iranian manuscripts from the Qajar era. *Herit Sci.* 2023;11(1):157. <https://doi.org/10.1186/s40494-023-01011-5>.
- Abdel-Ghani M. Multidisciplinary study of a Qajar lacquered painting: Technology and materials characterization. *Vib Spectrosc.* 2022;119:103355. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103355>
- Muralha VS, Burgio L, Clark RJ. Raman spectroscopy analysis of pigments on 16–17th c. Persian manuscripts. *SAA.* 2012;92:21-8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.020>
- Clark RJH. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *Comptes Rendus Chimie.* 2002;5(1):7-20. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01341-3](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01341-3).
- Bracci S, Caruso O, Galeotti M, Iannaccone R, Magrini D, Picchi D, et al. Multidisciplinary approach for the study of an Egyptian coffin (late 22nd/early 25th dynasty): Combining imaging and spectroscopic techniques. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2015;145:511-22. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.052>.
- Costantini I, Castro K, Madariaga JM. Portable and laboratory analytical instruments for the study of materials, techniques and environmental impacts in mediaeval mural paintings. *Anal Methods.* 2018;10(40):4854-70. <https://doi.org/10.1039/C8AY00871J>
- Marte F, Careaga VP, Mastrangelo N, de Faria DL, Maier MS. The Sibyls from the church of San Pedro Telmo: a micro-Raman spectroscopic investigation. *J. Raman Spectrosc.* 2014;45(11-12):1046-51. <https://doi.org/10.1002/jrs.4616>.
- Wang X, Zhen G, Hao X, Tong T, Ni F, Wang Z, et al. Spectroscopic investigation and comprehensive analysis of the polychrome clay sculpture of Hua Yan Temple of the Liao Dynasty. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2020;240:118574. doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118574>.
- Abdallah M, Moustafa M, Morsi EM, Ali GR. Archaeometric study and conservation of a goddess Bastet statue from the late period of ancient Egypt. *International Journal of Conservation Science.* 2022;13(2):491-514.
- Gard FS, Santos D, Daizo MB, Freire E, Reinoso M, Halac EB. Pigments analysis of an Egyptian cartonnage by means of XPS and Raman spectroscopy. *Applied Physics A.* 2020;126:1-12. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3386-y>.
- Gard FS, Santos DM, Daizo MB, Mijares JL, Bozzano PB, Danón CA, et al. A noninvasive complementary study of an Egyptian polychrome cartonnage pigments using SEM, EPMA, and Raman spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* 2020;52(11):755-69. <https://doi.org/10.1002/sia.6866>.
- Hussein AM, Madkour FS, Afifi HM, Abdel-Ghani M, Abd Elfatah M. Comprehensive study of an ancient Egyptian foot case cartonnage using Raman, ESEM-EDS, XRD and FTIR. *Vib Spectrosc.* 2020;106:102987. doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102987>.



28. Ali MF, Darwish SS, El Sheikha AM. Multispectral Analysis and Investigation of Overlapping Layer Cartonnage Fragments from Egyptian Museum, Cairo. *Sci Cult.* 2020;6(3).
29. He J, Zhou W, Hu D, Liu S, Otero J, Rodriguez-Navarro C. A multi-analytical approach for the characterization of materials, manufacturing process and damage mechanisms of wall paintings in Samye Temple, Tibet. *Dyes and Pigments.* 2022;207:110704. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110704>.
30. Mazzeo R, Baraldi P, Lujan R, Fagnano C. Characterization of mural painting pigments from the Thubchen Lhakhang temple in Lo Manthang, Nepal. *J Raman Spectrosc.* 2004;35(8-9):678-85. <https://doi.org/10.1002/jrs.1203>.
31. Li Z, Wang L, Ma Q, Mei J. A scientific study of the pigments in the wall paintings at Jokhang Monastery in Lhasa, Tibet, China. *Herit Sci.* 2014;2:21. <https://doi.org/10.1186/s40494-014-0021-2>.
32. Jin P, Hu Y, Ke Z. Characterization of lacquer films from the middle and late Chinese warring states period 476–221BC. *Microsc Res Tech.* 2017;80(12):1344-50. <https://doi.org/10.1002/jemt.22947>.
33. Konstantas A, Karapanagiotis I, Boyatzis SC. Identification of Colourants and Varnishes in a 14th Century Decorated Wood-Carved Door of the Dionysiou Monastery in Mount Athos. *Coat.* 2021;11(9):1087. <https://doi.org/10.3390/coatings11091087>.
34. Tomasini E, Cárcamo J, Castellanos Rodríguez D, Careaga V, Gutiérrez S, Rúa Landa C, et al. Characterization of pigments and binders in a mural painting from the Andean church of San Andrés de Pachama (northernmost of Chile). *Herit Sci.* 2018;6:61. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0226-x>.
35. Aceto M, Agostino A, Fenoglio G, Baraldi P, Zannini P, Hofmann C, Gamillscheg E. First analytical evidences of precious colourants on Mediterranean illuminated manuscripts. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2012;95:235-45. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.103>.
36. Chaplin TD, Clark RJ, McKay A, Pugh S. Raman spectroscopic analysis of selected astronomical and cartographic folios from the early 13th century Islamic 'Book of Curiosities of the Sciences and Marvels for the Eyes'. *Journal of Raman Spectroscopy: an International Journal for Original Work in All Aspects of Raman Spectroscopy, including Higher Order Processes, and Also Brillouin and Rayleigh Scattering.* 2006;37(8):865-77. <https://doi.org/10.1002/jrs.1536>.
37. Nastova I, Grupče O, Minčeva-Šukarova B, Kostadinovska M, Ozcatal M. Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts. III. Old-Slavonic manuscripts with multicolored rubrication. *Vibrational Spectroscopy.* 2015;78:39-48. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2015.03.005>.
38. Zaleski S, Takahashi Y, Leona M. Natural and synthetic arsenic sulfide pigments in Japanese woodblock prints of the late Edo period. *Herit Sci.* 2018;6(1):32. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0195-0>.
39. Luo Y, Basso E, Smith HD, Leona M. Synthetic arsenic sulfides in Japanese prints of the Meiji period. *Herit Sci.* 2016;4:1-6. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0087-0>.
40. De Keyser N, Broers F, Vanmeert F, De Meyer S, Gabrieli F, Hermens E, et al. Reviving degraded colors of yellow flowers in 17th century still life paintings with macro-and microscale chemical imaging. *Sci Adv.* 2022;8(23):eabn6344. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abn6344>.
41. Vermeulen M, Sanyova J, Janssens K. Identification of artificial orpiment in the interior decorations of the Japanese tower in Laeken, Brussels, Belgium. *Heritage Science.* 2015;3(1):9. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0040-7>.
42. Vermeulen M, Saverwyns S, Coudray A, Janssens K, Sanyova J. Identification by Raman spectroscopy of pararealgar as a starting material in the synthesis of amorphous arsenic sulfide pigments. *Dyes Pigm.* 2018;149:290-7. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.10.009>.
43. Haddad A, Pastorelli G, Ortiz Miranda AS, Ludvigsen L, Centeno SA, Duvernois I, et al. Exploring the private universe of Henri Matisse in The Red Studio. *Heritage Science.* 2022;10(1):1-25. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00797-0>.
44. Clark RJH, Mirabaud S. Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy.* 2006;37(1-3):235-9. <https://doi.org/10.1002/jrs.1473>.
45. Heiyat al-Kottab. In: Hirawi NM, editor. *the Art of Bibliography in Islamic civilization.* Mashhad: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi;1993. 499-506 [In Persian].
46. Aghili Rostamdari H. Calligraphy and ink (Khatt va Morakkab). In: Ndajib Mayil Hirawi, editor. *the Art of Bibliography in Islamic civilization.* Mashhad: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi; 1993. [In Persian].
47. Hossaini A. Ink Making and Book Binding (Morakkab Sazi va Jeld Sazi). In: Hirawi NM, editor. *the in the Art of Bibliography in Islamic civilization.* Mashhad: Printing and Publishing Department of Astan Quds Razavi;1993 [In Persian].
48. Eastaugh N, Walsh V, Chaplin T, Siddall R. *Pigment compendium: a dictionary of historical pigments:* Routledge; 2007.
49. Ogalde JP, Salas CO, Lara N, Leyton P, Paipa C, Campos-Vallette M, Arriaza B. Multi-Instrumental Identification of Orpiment in Archaeological Mortuary Contexts. *J Chil. Chem Soc.* 2014;59:2571-3. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072014000300010>
50. Karpova E, Nefedov A, Mamatyuk V, Polosmak N, Kundo L. Multi-analytical approach (SEM-EDS, FTIR, Py-GC/MS) to characterize the lacquer objects from Xiongnu burial complex (Noin-Ula, Mongolia). *Microchem J.* 2017;130:336-44. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.013>.
51. Lazaridis G, Melfos V, Papadopoulou L. The first cave occurrence of orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) from the sulfuric acid caves of Aghia Paraskevi (Kassandra Peninsula, N. Greece). *Int J Speleol.* 2011;40(2):6. <http://dx.doi.org/10.5038/1827-806X.40.2.6>.
52. Barrese E, Maras A, Plescia P. New data on realgar and orpiment from Sasso di Furbara, Latium (Italy). *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte.* 1994:167-173.
53. Cheng H, Zhou Y, Frost RL. Structure comparison of Orpiment and Realgar by Raman spectroscopy. *Spectroscopy Letters.* 2017;50(1):23-9. <https://doi.org/10.1080/00387010.2016.1277359>
54. Trentelman K, Stodulski L, Pavlosky M. Characterization of pararealgar and other light-induced transformation products from realgar by Raman microspectroscopy. *Anal*

- Chem. 1996;68(10):1755-61. <https://doi.org/10.1021/ac951097o>.
55. Vermeulen M, Nuyts G, Sanyova J, Vila A, Buti D, Suuronen J-P, Janssens K. Visualization of As (III) and As (V) distributions in degraded paint micro-samples from Baroque-and Rococo-era paintings. *J Anal At Spectrom*. 2016;31(9):1913-21. <https://doi.org/10.1039/C6JA00134C>.
56. Chua L, Head K, Thomas P, Stuart B. FTIR and Raman microscopy of organic binders and extraneous organic materials on painted ceremonial objects from the Highlands of Papua New Guinea. *Microchem J*. 2017;134:246-56. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.018>.
57. Balakhnina I, Brandt N, Kimberg Y, Rebrikova N, Chikishev A. Variations in the IR spectra of yellow ochre due to mixing with binding medium and drying. *JAS*. 2011;78(2):183-8. <http://dx.doi.org/10.1007%2Fs10812-011-9444-7>.
58. Nemati Babaylou A, Azadi Boyaghchi M, Najafi F, Mohammadi Achachlouei M. Study on Making Temperature and Formation Processes of Persian Resin-Oil Coating of "Kaman Oil". *J Color Sci Tech*. 2022;16(1):1-16. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1401.16.1.1.3>
59. Ménager M, Fernandez Esquivel P, Sibaja Conejo P. The use of FT-IR spectroscopy and SEM/EDS characterization of slips and pigments to determine the provenances of archaeological ceramics: The case of Guanacaste ceramics (Costa Rica). *Microchem J*. 2021;162:105838. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105838>
60. Cosentino A. FORS Spectral Database of Historical Pigments in Different Binders. *Environ Conserv J*. 2014;2:57-68.

**How to cite this article:**

Nemati-Babaylou A, Koochakzaei A, Ghaem Amiri AR. Using spectroscopic and microscopic methods in the study of the identification characteristics of paint materials produced based on traditional persian recipes: orpiment, *Stud color world*. 2024;14(1):19-32. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.14.1.2.7> [In Persian].