



Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color
Science & Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir
Journal of Studies on Color World, 12, 3(2022), 209-222
Article type: Review article
Open access

مطالعات دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

An Overview of Traditional Pigments (Part I): White Lead and Red Lead

Elmira Mobasher Maghsoud, Alireza Koochakzaei*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18-08-2022

Accepted: 01-11-2022

Available online: 21-12-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

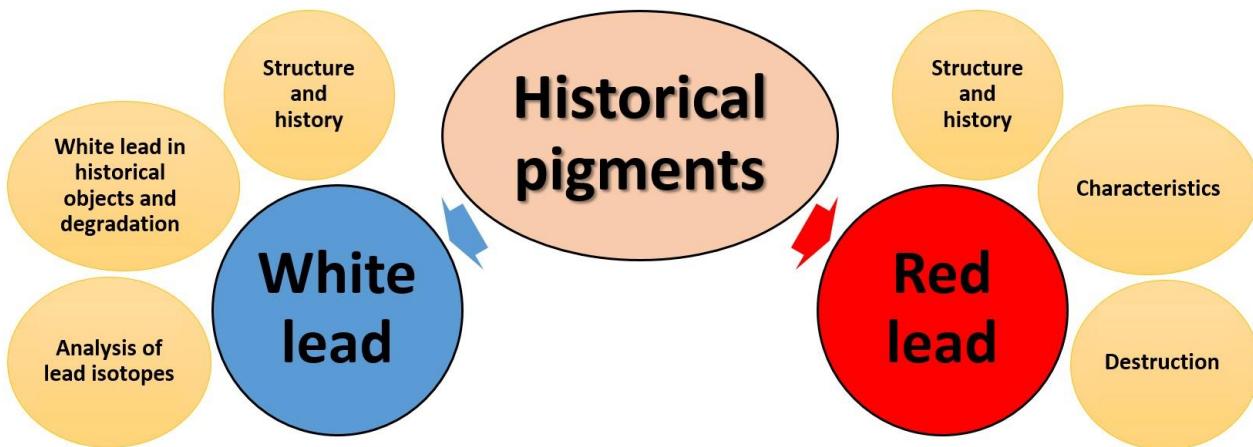
DOR: [20.1001.1.22517278.1401.12.3.1.0](https://doi.org/10.1001.1.22517278.1401.12.3.1.0)

Keywords:

Pigment
Pigment Degradation
Historical objects
Archaeometry
White lead
Red lead.

ABSTRACT

In the distant past, painters, scribes, dyers, and other artists have always created different forms of art with pigments. The beginning of pigment usage goes back to early human societies. Pigments are important from an aesthetic point of view, highlighting the differentiation of objects and influencing human thoughts and feelings. Moreover, the identification of traditional pigments is essential for conservation, restoration, historical interpretation of artworks, and understanding the evolution of art. Therefore, this research aims to provide comprehensive knowledge of traditional pigments, in which, in this report, two pigments, including white lead and red lead, have been discussed. Actually, in this research, by collecting the studies of other researchers and examining the current knowledge of this field to evaluate and categorize these pigments from the point of view of their structure, applications, degradation, evolution throughout history, production process furthermore the methods of synthesis, identification in different artworks and identification methods have been discussed. Accordingly, this study paves the way for future studies on historical samples composed of these compounds.



*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 اول): سفید سرب و قرمز سرب

المیرا مبشر مقصود^۱، علیرضا کوچکزایی^{۲*}

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱
- ۲- استادیار، گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱

چکیده

از گذشته‌های دور همواره نقاشان، کتابخان، رنگرزان و سایر هنرمندان با رنگدانه‌ها، شکل‌های مختلف هنری را خلق کرده‌اند. آغاز استفاده از رنگدانه‌ها به جوامع اولیه بشري بازمي‌گردد. رنگدانه‌ها از منظر زیبایي‌شناختي، برجسته‌سازی تمایز اشبياء و تأثیرگذاري بر افكار و احساسات انسان حائز اهميت هستند. به علاوه شناسايي رنگدانه‌های سنتي در جهت اهداف حفاظتی و مرمتی، تفسير تاریخي آثار هنری و درک تکامل هنر امری ضروري است. از اين رو هدف از اين پژوهش ارائه دانشي جامع در زمينه رنگدانه‌های سنتي است که در اين گزارش، دو رنگدانه سفید سرب و قرمز سرب مورد بحث قرار گرفته‌اند. در حقیقت در این پژوهش با گردآوری مطالعات سایر پژوهشگران و بررسی دانش فعلی اين حوزه به ارزیابی و دسته‌بندی اين رنگدانه‌ها از منظر ساختار، کاربردها، سير تحولي آن‌ها در طول تاريخ، فرآيند فرآوری و روش‌های سنتز، شناسايي در آثار مختلف و روش‌های شناسايي و تخریب آنها پرداخته شده است. براین اساس اين مطالعه زمينه مطالعات آتي بر روی نمونه‌های تاریخي حاوي اين رنگدانه‌ها را هموار می‌سازد.

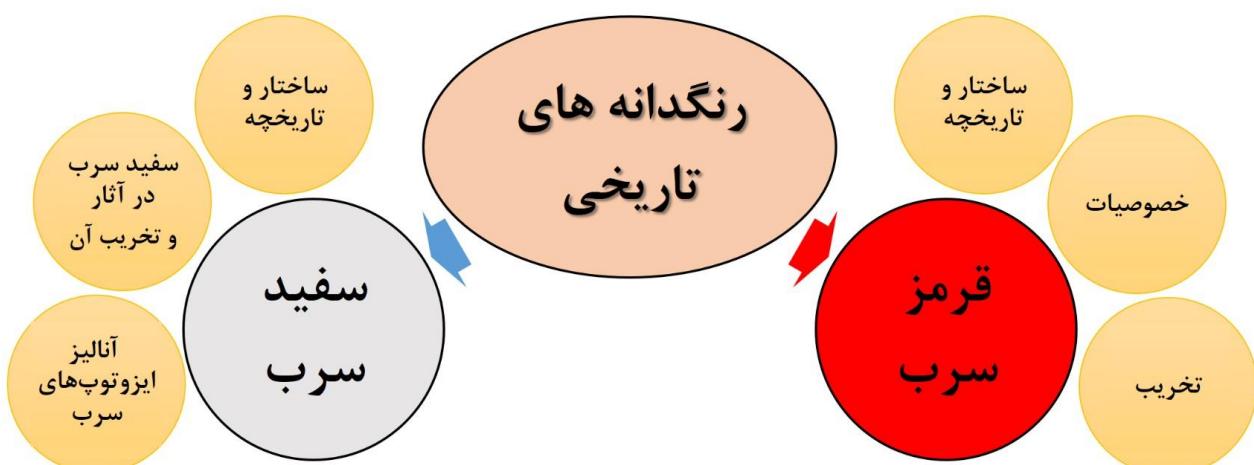
اطلاعات مقاله

- تاریخچه مقاله:
۱۴۰۱، ۰۵/۲۷
- تاریخ دریافت:
۱۴۰۱، ۰۸/۱۰
- تاریخ پذیرش:
۱۴۰۱، ۰۹/۳۰
- در دسترس به صورت الکترونیکی:
۱۴۰۱/۰۹/۳۰
- شاپا چاپی:
۲۲۵۱-۷۲۷۸
- شاپا الکترونیکی:
۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.1.0

واژه‌های کلیدی:

- رنگدانه
تخریب رنگدانه
آثار تاریخی
باسنان‌سنجی
سفید سرب
قرمز سرب



عرضه صنعتی رنگدانه‌های معدنی نیز از حدود ۱۸۰۰ میلادی آغاز شد. به طور کلی، رنگدانه‌های معدنی در برابر تأثیر نور، دما، مواد شیمیایی و عوامل جوی نسبت به مواد رنگزای آلی پایدارتر هستند و هزینه‌های تولید پایین‌تری نسبت به مواد رنگزای آلی دارند. این در حالی است که مواد رنگزا معمولاً نیاز به سنتر چند مرحله‌ای و فرایندهای تولید و آماده‌سازی پرهزینه‌تری دارند [۱۱، ۱۳].

از منظر آزمایشگاهی، روش‌های مختلفی برای تجزیه و تحلیل مواد رنگ‌دهنده وجود دارد؛ از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهر به طیف‌سننجی تفرق اثرزی پرتو ایکس (SEM-EDS)، طیف‌سننجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سننجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سننج (UV-Vis-NIR) بازتابی فیبر نوری (FORS)، انواع روش‌های طیف‌سننجی رامان مانند طیف‌سننجی رامان تقویت یافته سطحی (EC-SERS) و همچنین کروماتوگرافی مایع با کارابی بالا همراه با فتوذوب و تشخیص طیف‌سننجی جرمی (HPLC-PDA-MS) که می‌تواند اطلاعات گسترده‌ای برای شناسایی گونه‌های مختلف رنگدانه‌ها و مواد رنگزا در آثار تاریخی را ارائه دهد. با این حال در حالت کلی عمدتاً بسته به مجاز بودن و امکان پذیر بودن نمونه برداری، کارابی و محدودیت هر روش، شرایط اثر و سوال متخصص می‌توان روش‌های مجزا یا ترکیبی متفاوت را جهت شناسایی عوامل رنگ‌دهنده بکار برد [۱۴-۲۱].

برای اساس آنچه مشخص است، اهمیت شناسایی رنگدانه‌ها در آثار تاریخی بسته به سوال پژوهش است و این مهم بدون داشتن شناخت از ماهیت رنگدانه، ساختار آن، خصوصیات، روش‌های مطالعه و شناسایی، تغییرات ساختاری و اطلاعات قابل استخراج از آن‌ها مقدور نخواهد بود. از این‌رو نوشتار فعلی به عنوان بخش نخست از پژوهشی پیرامون رنگدانه‌های سنتی، به مرور این شاخص‌ها در دو رنگدانه پرکاربرد سفید سرب و قرمز سرب که استفاده گسترده‌ای در آثار تاریخی داشته‌اند، می‌پردازد.

۲- سفید سرب

۲-۱- ساختار و تاریخچه

رنگدانه سفید سرب به عنوان یکی از قدیمی‌ترین رنگدانه‌های دست‌ساز بشر، یک کربنات سرب با فرمول شیمیایی ^۱PbCO₃·Pb(OH)₂ است که از مخلوط دو فاز اصلی سروزیت ^۲(PbCO₃) و هیدروسروزیت (PbCO₃·Pb(OH)₂) تشکیل شده است. همچنین می‌تواند حاوی درصد (Pb₅O(CO₃)₃(OH)₂) میکروگانیسم‌ها تهیه شوند [۵، ۸، ۱۱]. کاربرد مواد رنگزای آلی در منسوجات، سفال، پوست و نقاشی‌های دیواری غارها و غیره را می‌توان به دوران ماقبل تاریخ نسبت داد. با این حال حضور مواد رنگ‌دهنده طبیعی در منابع مکتوب چین تا ۲۶۰۰ سال قبل از میلاد مسیح نیز گزارش شده است [۱۱، ۱۲].

^۱Cerussite

۱- مقدمه

شناخت، مطالعه و تجزیه و تحلیل رنگدانه‌های سنتی ^۱ و تاریخی به عنوان یکی از اجزای اصلی آثار هنری، می‌تواند اطلاعات شاخصی در زمینه زمان و مکان ساخت اشیاء و نحوه فرآوری آن‌ها فراهم آورد. همچنین رنگدانه‌ها، حاوی داده‌هایی جهت تخمین قدمت آثار تاریخی و در مواردی بررسی میزان مداخلات و تخریب هستند که از این طریق می‌توان تاریخچه پس از خلق اثر هنری را نیز مشخص کرد و در نهایت به اصالت‌سننجی آثار پرداخت. از سوی دیگر، تعیین انواع رنگ به متصدیان و موزه‌داران کمک می‌کند تا عوامل محیطی از جمله نور نمایشگاه را کنترل کنند تا آسیب به آثار هنری حاوی رنگ را به حداقل برسانند [۱-۴].

وجود رنگدانه در آثار تاریخی را می‌توان به عنوان رابطی بین میراث فرهنگی و شیمی دانست. ایجاد رنگ نتیجه قابل مشاهده برهم‌کنش بین تابش الکترومناطیسی و ماده است. در واقع با تولید رنگ، برهمکنشی بین نور و الکترون‌های موجود در اتم‌های ماده، همراه با پدیده‌های هندسی و فیزیکی (نوری) ایجاد می‌شود؛ بنابراین منشا آن را باید در اصول شیمیایی و فیزیکی حاکم بر این تعامل جستجو کرد [۵، ۶]. اصطلاح رنگدانه از کلمه لاتین «پیگمنتوم» ^۲، گرفته شده است که در ابتدا به معنای ماده رنگی بود؛ در قرون وسطی، این اصطلاح برای عصاره‌های رنگی گیاهان نیز استفاده می‌شد. در حوزه زیست‌شناسی، این اصطلاح همچنان برای توصیف مواد رنگ‌دهنده گیاهی و حیوانی استفاده می‌شود که در حالت « محلول » به عنوان ذرات بسیار کوچک در سلول‌های گیاهان و جانوران و به عنوان رسوب در بافت و یا معلق در مایعات بدن وجود دارند. رنگدانه‌ها بر روی سطوح اعمال می‌شوند و از این‌رو نیاز به چسب‌هایی دارند که ذرات در آن جاسازی شوند که اصطلاحاً به آن بست می‌گویند؛ اما مواد رنگزا ^۳ که دارای منشأ آلتی هستند، برخلاف رنگدانه‌ها، در حین استفاده بدون واسطه بر روی سطوح مختلف اعمال می‌شوند. علاوه بر آن، مواد رنگزا باید باستره که قرار است بر روی آن ثبیت شوند، میل ترکیبی داشته باشند. در بیان کلی می‌توان انواع مواد رنگ‌دهنده را در دو گروه مواد رنگزا و رنگدانه تقسیم‌بندی کرد [۷-۱۰]. مواد رنگزا گاهای دارای منشأ گیاهی و در برخی موارد می‌توانند منشأ حیوانی نیز داشته باشند و یا از میکروگانیسم‌ها تهیه شوند [۱۱، ۸]. کاربرد مواد رنگزای آلی در منسوجات، سفال، پوست و نقاشی‌های دیواری غارها و غیره را می‌توان به دوران ماقبل تاریخ نسبت داد. با این حال حضور مواد رنگ‌دهنده طبیعی در منابع مکتوب چین تا ۲۶۰۰ سال قبل از میلاد مسیح نیز گزارش شده است [۱۱، ۱۲].

¹ Traditional pigments

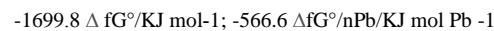
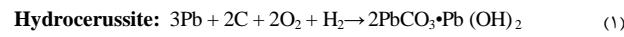
² Pigmentum

³ Dyes

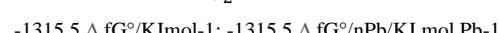
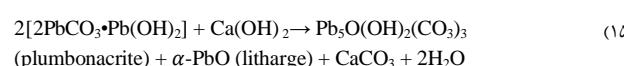
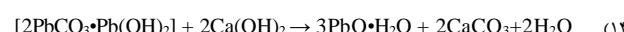
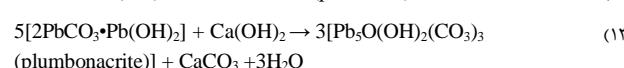
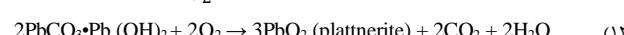
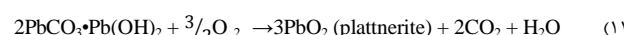
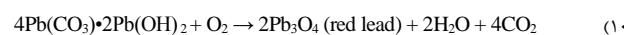
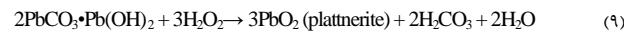
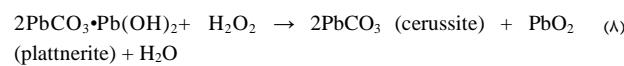
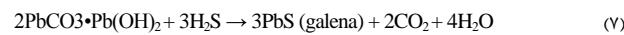
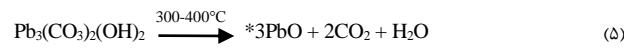
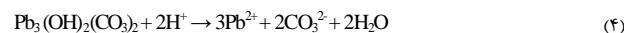
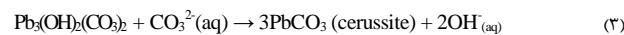
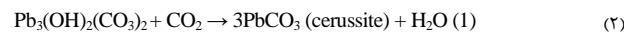
می‌شد که توسط هامبورگ و همکارانش (۱۹۹۶)، به تفصیل شرح داده شده است. این فرآیند عمدهاً شامل چیدن چند گلدان حاوی سرکه و کلافهای فلزی سرب (به گونه‌ای که فلز و مایع در تماس نیستند) و پوشاندن آن‌ها با کود اسپ است. بخارات اسیدی سرکه همراه با CO_2 و گرمای تولیدشده کود، واکنش سرب فلزی را تسريع می‌کند و در فرآیندی که چندین هفته به طول می‌انجامد، کربنات سرب (سفید سرب) تشکیل می‌شود [۲۴-۲۷].

شواهد اندکی پیرامون استفاده از رنگ سفید سرب بین قرن چهارم پیش از میلاد و قرن چهارم پس از میلاد در منطقه مدیترانه باقی مانده است و این شواهد محدود به تابوت‌سازی مصری^۱، ظروف سفالی، نقاشی‌های دیواری و پرتره‌های چوبی یافته شده در مصر، ایتالیا و احتمالاً اوکراین می‌شود. به عنوان مثال به گفته پلینیوس، استفاده از سفید سرب در دوره روم برای نمایش سایه‌ها در نقاشی ضروری بوده است. همچنین شواهد استفاده از این رنگدانه در درزیندی و ایجاد عایق رطوبتی کشتی‌های غرق شده سان روسور (پیزا، ایتالیا) متعلق به قرن اول قبل از میلاد تا قرن اول پس از میلاد، گواه استفاده از آن در کاربردهای فراتر از اهداف تزئینی است. استفاده از سفید سرب از قرن هشتم پس از میلاد، افزایش یافت و در قرن هفدهم به رونق واقعی خود رسید. سرب در مجسمه‌هایی از جنس مرمر گچی، سنگ‌آهک، ماسه‌سنگ، سرامیک و چوب و همچنین روی ظروف سفالی، نقاشی‌های دیواری، نقاشی‌های رنگ‌روغن روی بوم، آیکون‌های شیشه‌ای و چوبی، کاغذ‌های دیواری، کاغذ پوست در نسخ خطی و آلات موسیقی چوبی به کار رفته است که مواردی از گزارش‌های این رنگدانه در آثار تاریخی، در جدول ۱ ارائه شده است. از آنجایی که نقاشان کاملاً از ناپایداری رنگدانه‌های سرب در بسترها آهکی تازه (مانند محیط‌های قلایی و مرطوب) آگاه بودند، اغلب ترکیبی از شیوه فرسک خشک^۲ در نقاشی‌های دیواری، گزارش شده است [۲۲، ۲۸].

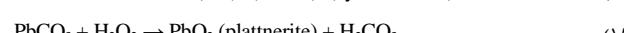
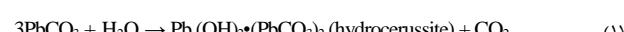
همچنین در نقاشی‌های باستانی، ترکیبی از رنگدانه‌های سفید (کربنات کلسیم یا سفید سرب) و سیاه، همراه با مقادیر مختلف رنگدانه‌های قرمز و زرد برای ایجاد رنگ‌های گوشتشی^۳ طبیعی گزارش شده است [۲۹]. در طول قرون وسطی، ونیز محل اصلی تولید سفید سرب بود و رنگدانه‌ای باکیفیت بالا به نام «سفید ونیزی» در آنجا تولید می‌شد. در قرن هفدهم، فرآیند تولید این رنگدانه از ایتالیا به هلند منتقال یافت و در قرن ۱۸ این کشور به کانون تولید سفید سرب تبدیل شد. در پایان قرن ۱۸ هلند دارای بیش از ۳۵ کارخانه تولید سفید سرب بود که صادرات زیادی به سایر کشورهای اروپایی داشت [۳۰].



HYDROCERUSSITE



CERUSSITE



سرب بین ۷۷ تا ۸۰ درصد وزنی سفید سرب را تشکیل می‌دهد و از دوران باستان تا قرن بیستم در نقاشی‌ها و پالت هنرمندان استفاده شده است و رنگدانه سفید اصلی مورد استفاده در نقاشی‌ها، نسخ و لعبهای سرامیکی از دوران باستان تا قرن بیستم بوده است که در هنگام قرار گرفتن در معرض ترکیبات سولفیدی تیره می‌شود و درنتیجه آثار هنری حاوی این رنگدانه باگذشت زمان درخشش خود را از دست می‌دهند [۲۲، ۲۳]. هنگامی که پودر سفید با یک عامل چسباننده، مانند روغن بزرگ مخلوط می‌شود، رنگی با کارایی‌های مختلف ایجاد می‌کند، که به عنوان مثال، برای بررسی‌های رنگ سفید یا در حالت مخلوط با رنگدانه‌های دیگر برای به دست آوردن رنگ‌بندي روشن‌تر از آن استفاده می‌شود. علاوه بر این رنگدانه را نیز می‌توان به عنوان یک عامل خشک‌کننده برای سرعت بخشیدن به خشک شدن رنگ روغن استفاده کرد. سیستم تولید سرب در کشورهای اروپایی به این شیوه است که معمولاً سرب فلزی را ذوب می‌کرند و سپس به صورت کلافهای نازک ریخته

^۱ Coffin cartonnage

^۲ Lime plasters

^۳ Fresco-secco

^۴ Flesh tones

جدول ۱: سفید سرب به کار برده شده در آثار تاریخی.

Table 1: Lead white used in artworks.

Lead white in artworks	Ref
The palette of Impressionist and post-Impressionist Puerto Rican artists	[34]
The red guitar painting of Picasso from the early 20th century	[35]
Female nude paintings of Liu Kang's	[36]
Polychrome sculptures of medieval Italian monuments	[37]
Salvador Mundi painting, painted by Leonardo da Vinci	[38]
Roman Egyptian funerary portrait	[29]
A 15th-century Mallorcan altarpiece from the Oratorio de Santa Ana in Alcúdia, Spain	[39]
Two large-dimension Bartolomé Esteban Murillo paintings	[40]
A nineteenth-century painting at the national theatre of Costa Rica	[41]
Medieval hispano Muslim wood painting	[42]
Traditional oil paintings (17th–19th centuries)	[23]
Painting named exit from the theater attributed to Honoré Daumier	[43]
The seven remaining paintings from the first altarpiece of Goa Cathedral, attributed to Garcia Fernandes (act. 1514–1565)	[44]
Coating and coating pigments on ancient Chinese papers	[45]
Several artworks painted by Peter Paul Rubens, Anthony Van Dyck, Rembrandt Van Rijn, Peter Breughel	[28]
Pigmented mural paint at lowry Pueblo great house in southwest Colorado	[46]

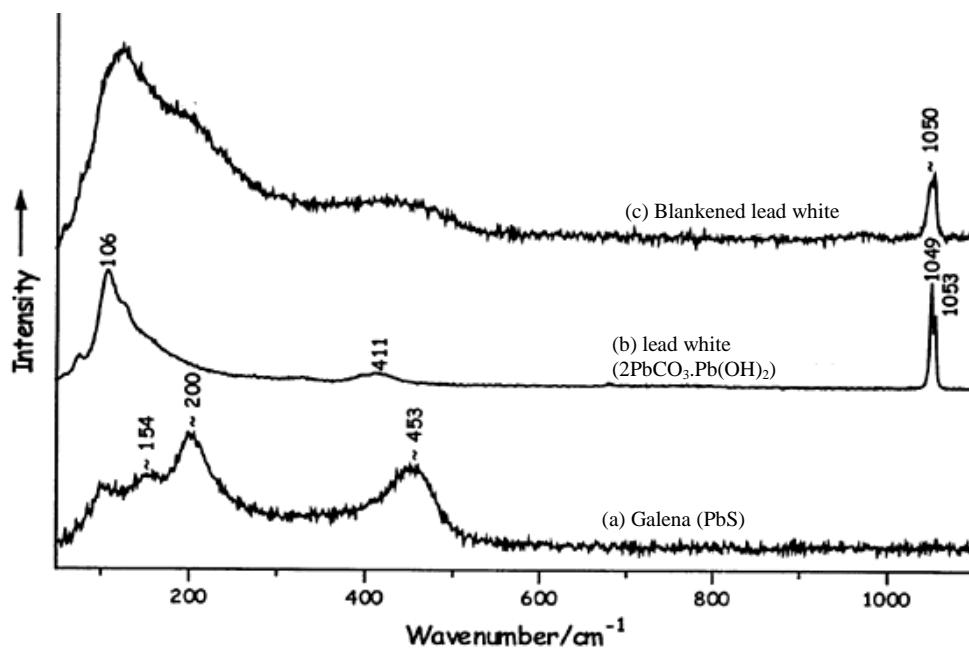
است. از نظر تاریخی، این تغییر رنگ به تولید کانی گالن^۱ توسط سولفید هیدروژن موجود در اتمسفر نسبت داده می‌شود که ناشی از آلودگی‌های مختلف است [۳۱].

در جهت شناسایی این دگرگونی‌ها، طیفسنجی رامان به عنوان یکی از روش‌های مناسب شناخته می‌شود. به‌منظور درک بهتر در شکل ۱ نمونه‌ای از طیف‌های رامان مربوط به کانی گالن معدنی (PbS)، رنگدانه سفید سرب و سفید سرب سیاه شده ارائه شده است که به‌طور کلی ارتعاش مشخص در حدود 1050 cm^{-1} شاخص شناسایی سفید سرب نیز است [۳۲].

۲- آنالیز ایزوتوپ‌های سرب در رنگدانه سفید سرب
آنالیز ایزوتوپ‌های سرب در رنگدانه سفید سرب می‌تواند به اصالت‌سنجی نقاشی‌ها کمک کند و اطلاعاتی را در مورد سفرهای بین‌المللی هنرمندان، فرآیند تولید و مسیرهای تجارت سرب ارائه دهد. همچنین این آنالیز به تعیین منشأ جغرافیایی سنگ سرب کمک می‌کند و اطلاعاتی در مورد تاریخچه رنگدانه ارائه می‌دهد. آنالیز ایزوتوپ سرب از دهه ۱۹۶۰ به‌طور گستردگی در زمینه میراث فرهنگی به کار گرفته شده است. کیش و کالاهان^۲ (۱۹۷۶) اولین بار کاربرد آنالیز ایزوتوپ سرب را برای رنگدانه سفید سرب گزارش کردند که این روش برای بررسی تفاوت تولید رنگدانه (هم از نظر کنترل خواص فیزیکی رنگدانه و هم امکان تعیین مناطق تولید و مصرف) به کار رفته است.

همچنین رنگ سفید سرب به عنوان رنگدانه سفید در تاریخ نقاشی ایرانی نیز کاربرد گسترده‌ای داشته است. در پژوهش‌های مختلف در زمانه سخن خطی ایرانی، مربوط به قرن دوازدهم و شانزدهم میلادی، روش‌های مختلف تولید سفید سرب شرح داده شده است و به بازسازی تجربی آن پرداخته شده است که در نهایت این داده‌ها منجر به ایجاد فرضیه عدم تطابق رنگدانه سفید سرب در ایران و اروپا و احتمال وجود ترکیبات دیگر در نمونه‌های تاریخی سفید سرب ایرانی شد. علاوه بر نقاشی، ترکیبات حاوی سرب در طول تاریخ به عنوان لوازم آرایشی نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند و شواهد آن در محوطه‌های باستانی هزاره سوم پیش از میلاد در ایران شناسایی شده است. در رساله‌های تاریخی ایرانی نیز به روش‌های تولید سفید سرب برای مصارف مختلف هنری و لوازم آرایشی اشاره شده است، از جمله این متابع می‌توان به کتاب بیان الصناعات به عنوان یکی از قدیمی‌ترین منابع مکتوب فارسی نوشته حبیش بن ابراهیم تفلیسی، کتاب گوهرنامه نوشته محمد بن منصور متعلق به قرن پانزدهم، کتاب دائرة المعارف از مواد معدنی و سنگ‌های قیمتی معروف به جوهرنامه و قانون الصور مربوط به دوره صفوی و نوشته صادقی بیگ اشاره کرد. این دستورالعمل‌ها، تصویری از روش‌های متفاوت با روش‌های اروپایی برای تولید سفید سرب را ترسیم کرده‌اند. درک سازوکار تشکیل مواد همراه با آنالیز رنگدانه‌های تولیدی در هر روش نشان داد که سفید سرب در تاریخ ایران برخلاف تفسیرهای معمول، نمی‌تواند محدود به دو فاز متداول سروزیت و هیدروسروزیت باشد [۳۱، ۳۲]. به علاوه می‌توان چنین بیان داشت که یکی از فراگیرترین دگرگونی‌های رنگدانه سفید سرب، سیاهشده‌گی

¹ Galena² Keisch and Callahan



شکل ۱: طیف رامان (a) کانی گالن معدنی (PbS)، (b) سفید سرب سیاه شده پس از واکنش آن با H_2S (ثبت شده با استفاده از طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر و توان لیزر ۳۵۰ میکرو وات) [۳۳].

Figure 1: Raman spectra of (a) mineral galena (PbS), (b) lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), and (c) blackened lead white following their reaction with H_2S . The spectra were collected using 632.8 nm excitation and 350 μW [33].

سفید سرب انجام گرفته است. این مطالعات عمدتاً با دو هدف منشاء‌بایی یا تاریخ‌گذاری صورت گرفته‌اند. هندریکس^۱ و همکارانش (۲۰۲۰)، رنگدانه سفید سرب را در ۱۲ نقاشی بریتانیابی و ۸ نقاشی سوئیسی که در ترکیب با چسبی آلی بودند با استفاده از تاریخ‌گذاری رادیو کربن بررسی کردند که نتایج همه اشیاء را به قرون ۷ تا ۲۰ منسوب کرد و آنالیز ایزوتوبی سرب نیز نشان داد همه نمونه‌ها با سنگ معدن سرب اروپایی مطابقت دارند [۳۰].

دی امپورزانو^۲ و همکارانش (۲۰۲۱) نیز از آنالیز ایزوتوبی سرب جهت بررسی ۷۷ نقاشی تاریخی از ۲۷ هنرمند مختلف هلندی قرن هفدهم بهمنظور محدود کردن بازه احتمالی زمان تولید استفاده کردند. ICP-MS استفاده شد و تغییرات قابل توجهی را در منبع سرب مورد استفاده در سفید سرب در آغاز، میانه و پایان قرن هفدهم نشان داد که این تغییرات ناشی از رویدادهای مهم تاریخی و اجتماعی-اقتصادی بوده است. نتایج نشان داده است که بیشتر نقاشی‌ها در هلند ساخته شده‌اند، اما چهار نمونه نقاشی مربوط به دوره‌هایی است که هنرمندان هلندی به خارج از کشور سفر می‌کنند [۲۵].

همچنین در پژوهشی جهت بررسی نقاشی سنت پراکسیدیس^۳

میزان بالای سرب در رنگدانه‌ها، در کنار استفاده گستره‌ده آن در نقاشی‌های رنگ‌روغن تا قرن بیستم، سفید سرب را به عنوان گرینه‌ای عالی برای آنالیز ایزوتوب سرب تبدیل می‌کند. آنالیز ایزوتوب سرب بر اساس مطالعه چهار ایزوتوب پایدار آن شامل 207Pb , 206Pb , 204Pb و 208Pb انجام می‌شود. در این بین 204Pb غیررادیویزیک است، در حالی که 206Pb , 207Pb و 208Pb به ترتیب محصول فرپاشی رادیواکتیو 232Th , 238U و 235U هستند. دوره طولانی فعالیت زمین‌شناسی (بیش از $4/5$ میلیارد سال) همراه با تغییرات نسبت‌های U/Pb و Th/Pb در موقعیت‌های جغرافیایی مختلف زمین‌شناسی بوده است، به این معنی که ذخایر سنگ معدنی در سراسر جهان با فاصله میلیاردها سال از هم تشکیل شده‌اند و لذا منشأ فلزات با نسبت ایزوتوب‌های سرب متمایز هستند. در نتیجه گالین‌های حاصل از ذخایر سنگ (کانی‌های طبیعی سولفید سرب) به واسطه ترکیب ایزوتوبی سرب مجزای خود مشخص می‌شوند که این ترکیب معکس کننده زمان شکل‌گیری سنگ و نسبت متفاوت نسبت‌های U/Pb و Th/Pb است.

سرب موجود در این کانسارها هنگام استخراج از طریق ذوب، ترکیب ایزوتوبی سنگ معدن اصلی را حفظ می‌کند و بنابراین، می‌توان از نسبت‌های ایزوتوبی سرب برای شناسایی منشأ آثار غنی از سرب همچون آلیاژها و رنگدانه‌ها استفاده کرد [۲۵, ۲۷, ۴۷]. بر این اساس، مطالعات متعددی در زمینه آنالیز ایزوتوب‌ها در رنگدانه‌های

¹ Hendriks

² D’Imporzano

³ Saint Praxedis

شد و سپس توسط گاوری و ویگل (۱۹۷۵) و همچنین گاوری^۵ و همکارانش (۱۹۷۸) گزارش‌های تکمیلی آن ارائه شد (شکل ۲) [۲۸]. در مورد ریشه نام مینیوم، ترینکوئتر^۶ (۲۰۱۳) و بکر^۷ (۲۰۲۱) مطالعات جامعی انجام داده‌اند. پلینیوس (۱۹۱۴) و ویتروویوس (۱۹۵۲) کشف این رنگدانه را تصادفی و پس از آتش‌سوزی پیره اعلام کرده‌اند؛ مانند سایر رنگدانه‌های سرب، اولین کاربردهای ترکیبات مبتنی بر قرمز سرب به عنوان عامل ایجاد رنگ نبوده و احتمالاً کاربرد دارویی داشته است. در همین راستا در رساله اپرس پاپیروس^۸ (یکی از قدیمی‌ترین پاپیروس‌های پزشکی مصر باستان، مبتنی بر دانش گیاهان با قدمت ۱۵۵۰ سال پیش از میلاد)، قرمز سرب اغلب به عنوان دارویی برای درمان بیماری‌هایی مانند ناخنک (و همچنین سایر مشکلات چشم و بینایی)، آلوپسی، لرزش انگشتان دست و عفونت کرم‌های نواری ذکر شده است. کاربرد قرمز سرب در انواع مختلف نقاشی از قرن دوم قبل از میلاد تا میلاد تا قرن اول پس از میلاد نادر بود در حالی که در طول قرن‌های بعد به طور چشمگیر افزایش یافت. این در حالی است که استفاده از آن به عنوان رنگ ضد خوردگی، رنگ ساجی و رنگ ترئینی هرگز تا عصر مدرن قطع نشده است. البته در حال حاضر، سمی بودن آن منجر به کاهش شدید استفاده از آن شده است و استفاده آن به تولید باتری (استفاده از خواص آن به عنوان یک ماده الکترود) و شیشه محدودشده است. اولین نمونه‌های استفاده از قرمز سرب در ایران مربوط به دوره ساسانیان گزارش شده است.

^۱ Minium^۲ Gliozzo and Ionescu^۳ Bystrom and Westgren^۴ Gross^۵ Gavarri^۶ Trinquier^۷ Becker^۸ Ebers Papyrus

اشر یوهانس فرمیر جهت منشایابی، از آنالیز ایزوتوپی بر روی رنگدانه‌های سفید سرب آن استفاده کردند. نتایج این بررسی منشأ این اثر را با قطعیت به شمال اروپا منسوب دانسته است که کاملاً با نقاشی‌های اواسط قرن هفدهم در هلند مطابقت دارد [۳۸].

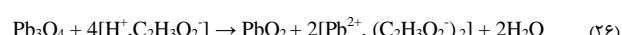
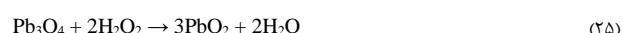
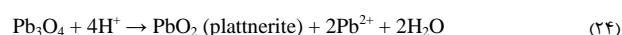
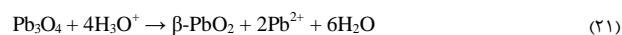
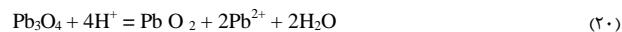
۳- قرمز سرب

۳-۱- ساختار و تاریخچه

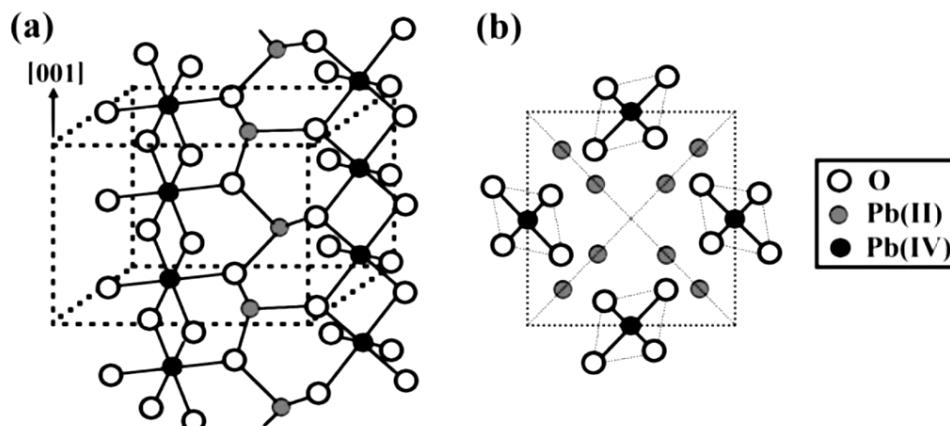
یکی از اولین رنگدانه‌های تهیه شده به حالت مصنوعی، قرمز سرب یا مینیوم^۱ (Pb_3O_4) است که در دسته اکسیدهای سرب نیمه رسانا قرار می‌گیرد و عمدها در ارتباط با کانی گالن و سروزیت یافت می‌شود. این رنگدانه عموماً از اکسایش سرب شکل می‌گیرد که واکنش استاندارد تشکیل آن و داده‌های ترمودینامیکی مربوطه در روابط ۱۹ تا ۲۷ ارائه شده است [۲۸].



MINIUM



بر اساس گزارش گلیزو و لونسکو^۲ (۲۰۲۲)، ساختار بلوری قرمز سرب ابتدا توسط بیستروم و وستگرن^۳ (۱۹۴۳) و گروس^۴ (۱۹۴۳) شناسایی



شکل ۲: ساختار بلورنگاشتی قرمز سرب (Pb_3O_4) به صورت (الف) نمای سه‌بعدی سلول واحد و (ب) قرارگرفته در صفحه (۰۰۱) [۶۸].

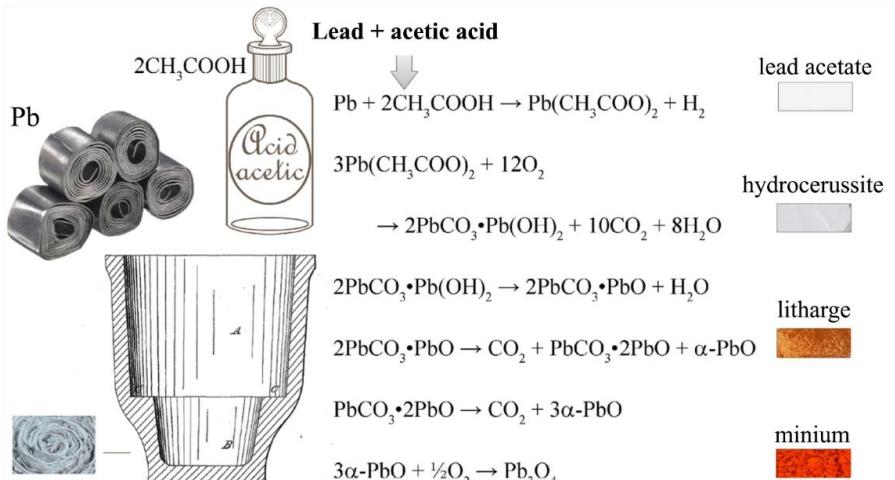
Figure 2: Crystallographic structure of minium (Pb_3O_4) represented as (a) a 3D-view of the unit cell and (b) a projection on the (001) plane [68].

باستانی و طلاکاری استفاده شده‌است، اما استفاده آن به صورت خالص و یا در فرآیندهایی مانند آستر سازی^۱ کمتر دیده شده است و عمدتاً در حالت مخلوط با رنگدانه‌هایی مانند شنگرف، سفید سرب و کلسیت گزارش شده است؛ البته در برخی نقاشی‌ها، به نهایی نیز یافت می‌شود [۴۸-۶۶]. در بین روش‌هایی که جهت شناسایی این رنگدانه استفاده شده است، طیف‌سنجی رامان عملکرد مناسبی داشته و به عنوان یکی از ابزارهای شناسایی مناسب در میان پژوهشگران شناخته می‌شود. در طیف حاصل از این رنگدانه که در شکل ۴ قابل مشاهده است، پیک‌های در حدود ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۲۰، ۳۱۵، ۳۹۰ و ۵۵۰ cm^{-۱} معرف این رنگدانه و شاخص شناسایی آن هستند [۶۷].

^۱ Ciomartan^۲ Roasting^۳ Litharge^۴ Paper currencies^۵ Inlays^۶ Priming layers

در متون باستانی، فرآیند تولید قرمز سرب توسط نویسنده‌گان مختلفی ارائه شده است؛ از جمله مراحل مختلف آن به روش‌نی توسط سیومارتان^۱ و همکارانش (۱۹۹۶) توضیح داده شده است. در حالت کلی شیوه مصنوعی تولید قرمز سرب عمدتاً با «برشته کردن سفید سرب» و یا لیتارژ^۲ انجام می‌شود (شکل ۳).

با توجه به نادر بودن قرمز سرب به عنوان یک ماده معدنی طبیعی و اطلاعاتی که در متون قدیمی به دست آمده است، به نظر می‌رسد تقریباً قرمز سرب مورد استفاده در دوران باستان، منشاً مصنوعی داشته است، اگرچه نمی‌توان استفاده طبیعی آن را به طور کامل منتفی دانست. علاوه این، تولید قرمز سرب ممکن است به عنوان محصول ثانویه از ذوب نقره و در موارد خاص‌تر، از زباله‌ها و ضایعات باشد. این تاریخچه غنی تولید قرمز سرب، منجر شده است که این رنگدانه به عنوان یکی از اصلی‌ترین رنگدانه‌ها در آثار تاریخی، در موارد متعددی شناسایی و گزارش شود (جدول ۲). از جمله در تزئین اسکناس‌های کاغذی^۳، منبت‌ها^۴، خاتم‌کاری، لاک‌ها، نسخه‌های خطی



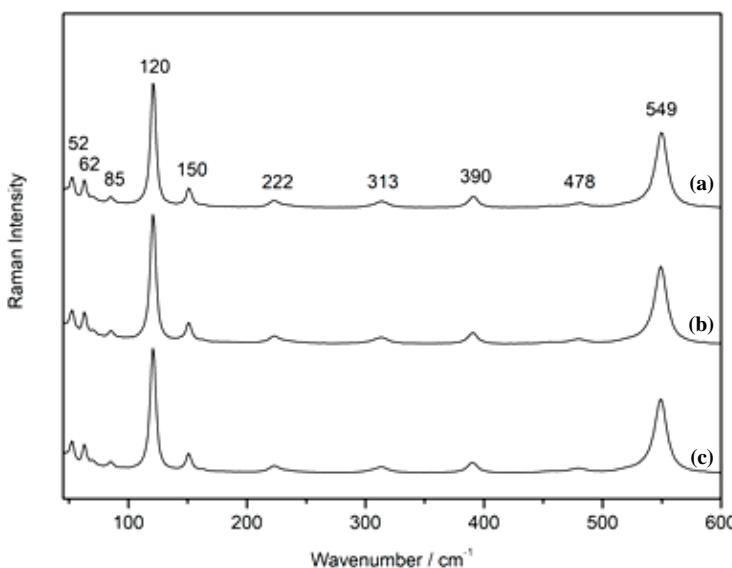
شکل ۳: چرخه تولید قرمز سرب با ورق‌های سرب و اسید اسپیک [۲۸].

Figure 3: The production of minium starting from lead sheets and acetic acid [28].

جدول ۲: استفاده از قرمز سرب در آثار تاریخی.

Table 2: Application of Red lead in artworks.

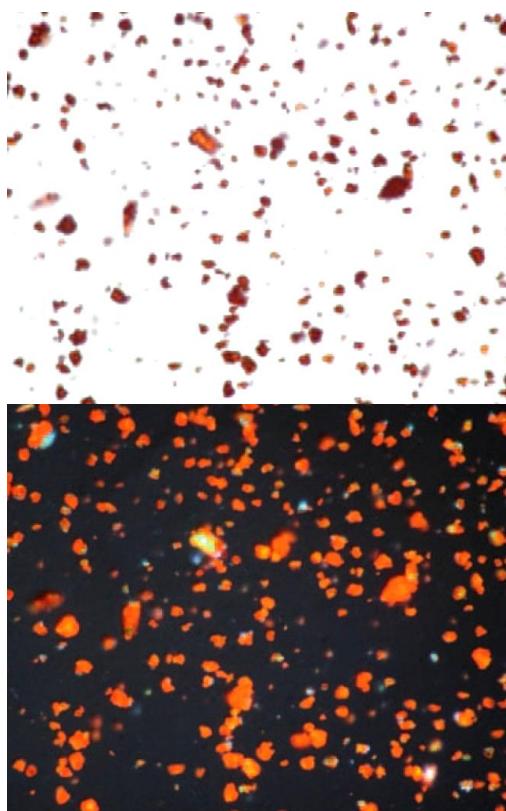
Red lead in artworks	Ref
Figurative wall painting in Poudeh village (central Iran)	[59]
10th century Slavonic manuscript	[69]
In many, mural paintings of mediaeval churches through Europe	[70]
Four Transylvanian icons belong to beginning of the 18th century	[71]
Van Gogh wheat field with crows painting	[66]
Two Nasrid polychrome wooden ceilings from the Alhambra	[42]
Painted figurines of the Tang Dynasty from the Astana tombs	[72]
Wall paintings in Samye temple, Tibet	[73]
Polychrome wooden statue from the Holy Church of Itria, Italy	[74]
Red lead endsheets in rare books from the Fung Ping Shan library at the university of Hong Kong	[75]
Mural painting of Zandieh in Shiraz	[4]
Physicochemical characterization of coptic Jesus christ icon, church of Saint Mercurius	[76]



شکل ۴: طیف رامان پودر تجاری قرمز سرب با توان لیزر (a) 95.6×10^3 W/cm², (b) 95.6×10^4 W/cm², (c) 2.8×10^5 W/cm² و طول موج ۶۳۲ نانومتر [۶۷].

Figure 4: Raman spectra of red lead commercial powder collected with laser power (a) 95.6×10^3 W/cm², (b) 95.6×10^4 W/cm², (c) 2.8×10^5 W/cm²) with a 633 nm laser [68].

دوگانه نشان داده می‌شوند و دانه‌های منفرد متتشکل از دانه‌های ریز پلی‌بلوری را نیز می‌توان شناسایی کرد (شکل ۵) [۶۲].



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپی نور پلاریزه از ذرات گرد و زیر کروی قرمز سرب، بالا: نور پلاریزه ساده، پایین: نور پلاریزه متقطع [۶۲].

Figure 5: Polarized light microscopy images of rounded and subspherulitic particles of red lead, Above: PPL, Below: XPL [62].

۲-۳- بررسی خواص نوری و ویژگی ذرات قرمز سرب

اکسید سرب (VI) یا همان قرمز سرب در نور PPL به شکل ذرات رنگی شفاف با خاصیت چندرنگی (تقرباً مات نارنجی تا قرمز با رلیف بالا) دیده می‌شود؛ و ضریب شکست^۱ آن در زیر میکروسکوپ، بیشتر از محیط اطراف آن است. از آنجایی که اکسیدهای سرب پراکندگی و تفرق نور بالایی دارند، بنابراین ضریب شکست آن‌ها بسته به منبع نور متغیر است. اندازه ذرات قرمز سرب از نمونه‌ای به نمونه دیگر و از بسیار ریز تا متوسط متغیر است. با این حال، توزیع اندازه ذرات در هر نمونه معمولاً یکسان است. نویسنده‌گان مختلف تفاوت‌هایی را بر اساس فرآیند آماده‌سازی برای رنگدانه یافته‌اند.

برای مثال، مروین^۲ (۱۹۱۷) نشان می‌دهد که اکسایش لیتارژ، دانه‌های فلس‌دار^۳ یا نامنظم تشکیل می‌دهد. در حالی که تشکیل از کربنات سرب منجر به تشکیل مجموعه ذرات بسیار کوچک و به طور تقریبی بدون ساختار بلوری می‌شود. می‌توان گفت ذرات قرمز سرب «کوره» (بلورهای تخته‌ای شکل تا درشت)^۴ با سطح زبر هستند. در حالی که قرمز سرب دودی^۵، ذرات پوسته‌پوسته‌ای را تشکیل می‌دهد که صاف‌تر و شفاف‌تر هستند. در نور متقطع قطبی، اکسید سرب (IV) دارای انکسار دوگانه متوسط است و بازتابهای داخلی قرمز-نارنجی بسیار قوی دیده می‌شود و ذرات قرمز می‌درخشند. همچنین در نور پلاریزه متقطع، ذرات تک‌بلور به‌وضوح با انکسار

¹ Refractive index or RI

² Merwin

³ Scaly

⁴ Tabular to chunky

⁵ Fume red lead

سال ۱۹۷۷ و در معرض شرایط مختلف قلیایی، اکسیدی و اسیدی و محیط‌هایی با رطوبت، دما و نور متفاوت انجام دادند. در ابتدا آن‌ها تشکیل پلاتریت و آنگلزیت^۱ ($PbSO_4$) را در برخی قسمت‌های بیرونی مشاهده کردند و تشکیل این فازهای سرب را در محلول‌های اسید سولفوریک رقیق تأیید کردند. ثانیاً، آن‌ها تأیید کردند که نور یا پراکسید هیدروژن بر قرمز سرب تأثیر نمی‌گذارد و در عین حال اهمیت رطوبت در شکل‌گیری کربنات‌ها را نیز تأیید کردند [۲۸، ۶۸، ۶۶، ۵۸، ۶۶]. همچنین بر اساس گزارش آیالو^۲ و همکارانش (۲۰۱۶)، یکی از عوامل اصلی تخرب این رنگدانه، CO_2 است که یا از طریق اتمسفر و یا از طریق واکنش‌های کربوکسیل زدایی اکسایشی^۳ برخی از بسته‌های رنگ تأمین می‌شود. علاوه بر این، وجود ناخالصی‌های PbO (به دلیل سنتز ناقص در حین تولید)، می‌تواند به طور قابل توجهی سرب را تغییر دهد [۷۹]. در ادامه اثرات تخریبی استفاده از بسته‌های مختلف مانند روغن‌های بزرک، گرد و دانه خشک‌شدن در حالت مخلوط با قرمز سرب، به طور کامل توسط شوارکوا^۴ و همکارانش (۲۰۲۰) بررسی شد که بلوری شدن $Pb(HCOO)_2$ را به دلیل تبخیر اسید فرمیک (HCOOH) از روغن‌های خشک‌کننده و واکنش آن با ذرات سرب گزارش کردند.

^۱ Plattnerite

^۲ Solvolytic disproportionation

^۳ Aze

^۴ Anglesite

^۵ Ayalew

^۶ Oxidative decarboxylation

^۷ Švarcová

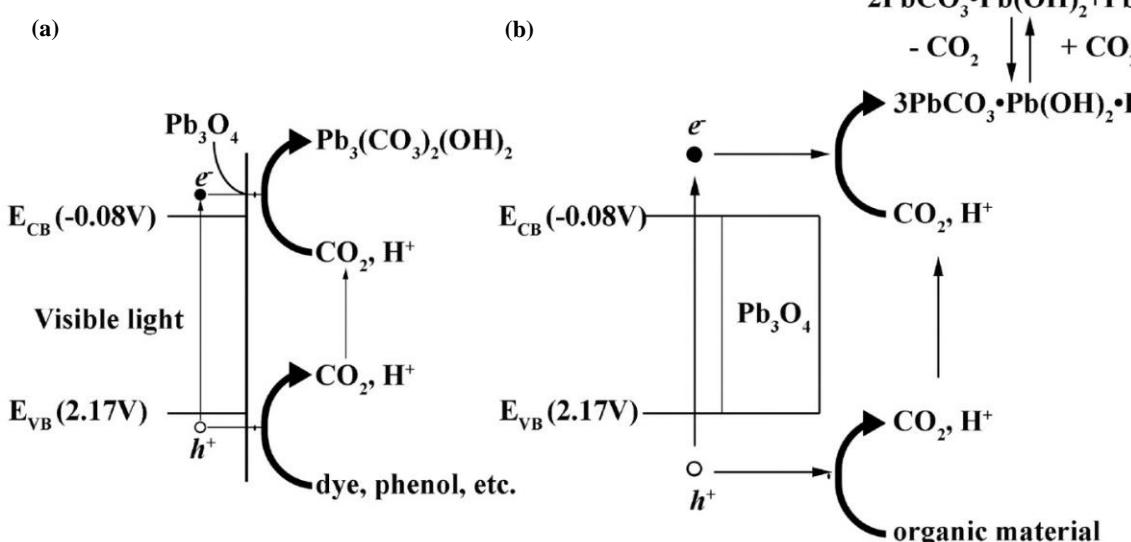
۳-۳- دگرگونی‌ها و محصولات تخرب قرمز سرب

معمولًا دگرگونی‌های مختلف قرمز سرب موجب تشکیل محصولات تخرب متنوعی می‌شود که بسته به نوع این محصولات (شامل سولفید سرب، کربنات‌های سرب و یا سولفات‌سرب) رنگ‌های متفاوتی ایجاد می‌شود.

سازوکارهای پیشنهادی تخرب فتوشیمیایی این رنگدانه‌ها در شکل ۶ ارائه شده است و علاوه بر آن، تأثیر مواد مختلف بر قرمز سرب و واکنش‌های شیمیایی دخیل در تبدیل آن تحت تأثیر این مواد در واکنش‌های ۱۹-۲۷ نیز قابل مشاهده است [۲۸].

raig ترین رنگ‌های ناشی از تشکیل محصولات تخرب؛ سفید شدگی و سیاه‌شدگی است. سفید شدن به دلیل کربناته شدن مونوکسید سرب است که در قرمز سرب به دلیل واکنش ناقص آن در فرآیند تولید، به عنوان ناخالصی وجود دارد. این مونوکسید سرب برای تشکیل کربنات‌های سرب از راههای مختلفی واکنش نشان می‌دهد که عمدهاً این واکنش با وجود رطوبت، CO_2 و شرایط محیطی مناسب انجام می‌شود [۷۷]. همچنین محصولات تخرب سیاهرنگ به دلیل تشکیل پلاتریت^۱ (PbO_2) و سولفید سرب ($PbSO_4$) است. در واقع در حضور محلول‌های اسیدسولفوریک رقیق (تشکیل شده بواسطه آلاینده‌های جوی)، فرآیندی شامل سولفات‌های شدن اتم‌های Pb (II) موجود در ناخالصی‌های PbO و به دنبال آن، واکنش «تسهیم نامتناسب حلal کافت»^۲ دی‌اسید سرب (PbO_2) انجام می‌شود.

باهدف بازسازی فرآیند تغییرات قرمز سرب، آزو^۳ و همکارانش (۲۰۰۷) پژوهشی آزمایشی بر روی نقاشی‌های دیواری ساخته شده در



شکل ۶: سازوکار تخرب فتوشیمیایی قرمز سرب بر اساس دو دیدگاه متفاوت پیشنهادی (a) ژو و همکارانش (۲۰۱۲) و (b) وانمیرت و همکارانش (۲۰۱۵) [۲۸].

Figure 6: Mechanism of photochemical degradation of red lead as proposed by (a) Zhou et al. (2012) and (b) Vanmeert et al. (2015) [28].

می‌آورد و از این‌رو منبع مناسبی جهت بررسی‌های باستان‌سنجی خواهد بود.

یکی از رنگدانه‌های پرکاربرد دیگر مورد بررسی، قرمز سرب یا سرخ، با قدمت چند هزارساله است که در ابتدا اغلب به عنوان دارو مورد استفاده قرار می‌گرفت. اولین شواهد گزارش شده مربوط به استفاده از قرمز سرب در ایران نیز به دوره ساسانیان باز می‌گردد. این رنگدانه را می‌توان به روش‌های مختلف شناسایی کرد، با این حال طیف‌سنجی رامان را باید ابزار مناسبی جهت شناسایی این رنگدانه و رنگدانه دیگر مورد بررسی داشت. هر چند به نظر قرمز سرب رنگدانه باشتابی است، اما دگرگونی‌های مختلف تحت تأثیر عوامل مختلف محیطی، موجب تشکیل محصولات تخریب آن شده که بسته به نوع این محصولات که عموماً شامل سولفید سرب، کربنات‌های سرب و یا سولفات سرب هستند، رنگ‌های متفاوتی در فرآیند تخریب ایجاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله نگارندگان کمال تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز، جهت ایجاد بستر شکل‌گیری این پژوهش، ابراز می‌دارند.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافعی توسط نویسنندگان گزارش نشده است.

این حالت سرب یک‌فاز میانی را نشان می‌دهد که اگرچه منجر به تغییرات رنگی در نقاشی نمی‌شود، اما به تشکیل کربنات‌های سرب یا صابون‌های سرب کمک می‌کند، بنابراین، نمی‌توان آن را در آثار هنری شناسایی کرد [۸۰]. علاوه بر نور، دما، رطوبت و بست و سایر عوامل کلیدی مانند نمک‌های کلریدی، میکروارگانیسم‌ها و قارچ‌ها در فرآیند تخریب این رنگدانه مؤثر شناخته شده‌اند [۸۱، ۷۷، ۶۹].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به مرور دو رنگدانه سنتی و پرکاربرد قرمز سرب و سفید سرب پرداخته شد. رنگدانه سفید سرب به عنوان یکی از قدیمی‌ترین رنگدانه‌های دست‌ساز، از دوران باستان تا قرن بیستم در نقاشی‌ها و پالت هنرمندان و سایر آثار هنری مورد استفاده قرار می‌گرفته است که پس از آن به سبب تغییرات ناشی از افزایش آلاینده‌های محیطی در این رنگدانه و تیرگی آن، از میران استفاده آن به شکلی محسوس کاسته شد. این رنگدانه استفاده‌های گسترده‌ای نیز در آثار تاریخی ایرانی شامل تذهیب‌ها، نقاشی‌های دیواری، نقاشی روی بوم، زیرسازی نقاشی و موارد متعدد دیگر داشته است. مشابه با قرمز سرب، طیف‌سنجی رامان ابزار مناسبی برای شناسایی این نوع رنگدانه نیز بوده که عموماً هرماه با پیک شاخص این رنگدانه در حدود 1050 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی بون‌های کربنات است. رنگدانه سفید سرب، با توجه به ایجاد یک منبع مناسب جهت آنالیز ایزوتوپ‌های سرب، امکان بررسی اصالت نقاشی و تبادلات تجاری و همچنین تعیین منشأ جغرافیایی استحصال رنگدانه را نیز فراهم

۵- مراجع

1. T. J. Liu, L. Ji, L. Chen, K. Pei, P. Zhao, Y. Zhou, F. Zhao. "Identification of yellow dyes in two wall coverings from the Palace Museum: Evidence for reconstitution of artifacts", *Dye Pigm.* 153, 137-143. **2018.**
2. 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.**
3. 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", *Dye Pigm.* 205, 110519, **2022.**
4. Z. Nikoei, K. Samanian. "Identification of green and red pigments used at mural painting of zandieh in shiraz by instrumental methods". *J. Color Sci. Technol.* 14, 49–61, **2020.**
5. K. L. Do, M. Su, F. Zhao. "From historical dye to bio-colourant: Processing, identification in historical textiles and potential applications of anthraquinone-based morindone". *Dye Pigm.* 205, 110482, **2022.**
6. L. Cartechini, C. Miliani, L. Nodari, F. Rosi, P. Tomasin, "The chemistry of making color in art". *J. Cult. Heritage.* 50, 188-210, **2021.**
7. T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, "Pigment, inorganic, in "encyclopedia of color science and technology", Springer, **2013.**
8. G. Pfaff. "The world of inorganic pigments", *Chem. Texts.* 8, 15, **2022.**
9. D. Tamburini. "Colour Analysis: An introduction to the power of studying pigments and dyes in archaeological and historical objects", *Heritage.* 4, 4366-4371, **2021.**
10. M. Amiri, M. Ebrahimi, M. Ataeefard. "A review on clay based hybrid nano-Pigments studies", *J Stud Color World.* 10, 29–44, **2020.**

11. S. Li, B. Mu, X. Wang, A. Wang. "Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review", *Dyes Pigm.* 190, 109322, **2021**.
12. L. Wei, A. Gu, Z. Guo, J. Ding, G. Jin, Y. Lei, "Integrated Study on the Fading Mechanism of Malachite Green Industrial Dye for the Marquisette Curtain in the Studio of Cleansing Fragrance, the Palace Museum (Beijing)", *Mol.* 27, 4411, **2022**.
13. B. Szadkowski, J. Rogowski, W. Maniukiewicz, E. Beyou, A. Marzec. "New natural organic-inorganic pH indicators: Synthesis and characterization of pro-ecological hybrid pigments based on anthraquinone dyes and mineral supports". *J. Ind. Eng. Chem.* 105, 446–62, **2022**.
14. M. Li, C. Wei, X. Wan, J. Li. "Pigment Identification and Color Analysis of Ancient Murals Based on Visible Spectroscopy", *Laser Optoelectron. Prog.* 58, 630002, **2021**.
15. G. Idrissi Serhrouchni, M. Manso, M. Talbi, A. Lhassani, S. Pessanha, M.L. Carvalho, S. Gmouh, L. Hajji, "Investigation of inks, pigments and paper in four Moroccan illuminated manuscripts dated to the eighteenth century". *Eur. Phys. J. Plus.* 136, 850, **2021**.
16. A. Koochakzaei, Y. Hamzavi, M.a-S. Sultanzadeh 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. Rep.* 45, 103632, **2022**.
17. Y. Tavitian, D.Y. Yancheva, N.D. Todorov. "Three Persian Qajar paintings from the National Gallery Sofia. Study of the technology and the composition materials for the purpose of dating and conservation evaluation". *Eur. Phys. J. Plus.* 136, 1–29, **2021**.
18. S. V.J. Berbers, D. Tamburini, M.R. van Bommel, J. Dyer. "Historical formulations of lake pigments and dyes derived from lac: a study of compositional variability", *Dye Pigm.* 170, 107579, **2019**.
19. M. M. Eisnor, K. E. R. McLeod, S. Bindesri, S. A. Svoboda, KL. Wustholz, CL. Brosseau "Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS): a tool for the identification of polyphenolic components in natural lake pigments". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 347–56, **2022**.
20. S.R. Amato, A. Burnstock, M. Cross, K. Janssens, F. Rosi, L. Cartechini, R. Fontana, A.D. Fovo, M. Paolantoni, C. Grazia, A. Romani, "Interpreting technical evidence from spectral imaging of paintings by Édouard Manet in the Courtauld Gallery". *X-Ray Spectrom.* 48, 282–292, **2019**.
21. T. Tripković, R. Vasić, A. Lolić, R. Baošić. "Determination of metals in artistic pigments using the optimized GFAAS method and Raman spectroscopy". *Chem. Pap.* 76, 3607–3618, **2022**.
22. L. Chua, S. Z. Quan, G. Yan, W. S. Yoo. "Investigating the Colour Difference of Old and New Blue Japanese Glass Pigments for Artistic Use". *J. Conserv. Sci.* 38, 1–13, **2022**.
23. K. Keune, A. van Loon, J.J. Boon. "SEM backscattered-electron images of paint cross sections as information source for the presence of the lead white pigment and lead-related degradation and migration phenomena in oil paintings", *Microsc. Microanal.* 17, 696–701, **2011**.
24. L. Hendriks, I. Hajdas, E.S.B. Ferreira, N.C. Scherrer, S. Zumbühl, M. Küffner, L. Carlyle, H.A. Synal, D. Günther. "Selective dating of paint components: Radiocarbon dating of lead white pigment", *Radiocarbon*. 61, 473–493, **2019**.
25. P. D'Imporzano, K. Keune, J.M. Koornneef, E. Hermens, P. Noble, A.L. Vandivere, G.R. Davies. "Time-dependent variation of lead isotopes of lead white in 17th century Dutch paintings". *Sci Adv.* 7, 5905, **2021**.
26. V. Gonzalez, T. Calligaro, G. Wallez, M. Eveno, K. Toussaint, M. Menu. "Composition and microstructure of the lead white pigment in Masters paintings using HR Synchrotron XRD". *Microchem. J.* 125, 43–49, **2016**.
27. P. D'imporzano, K. Batur, K. Keune, J.M. Koornneef, E. Hermens, P. Noble, K. Van Zuilen, G.R. Davies. "Lead isotope heterogeneity in lead white: From lead white raw pigment to canvas", *Microchem. J.* 163, 105897, **2021**.
28. E. Gliozzo, C. Ionescu. "Pigments—Lead-based whites, reds, yellows and oranges and their alteration phases", *Archaeol. Anthropol. Sci.* 14, 1–66, **2022**.
29. R. Radpour, G. A. Gates, I. Kakoulli, J. K. Delaney. "Identification and mapping of ancient pigments in a Roman Egyptian funerary portrait by application of reflectance and luminescence imaging spectroscopy". *Herit Sci.* 10, 8, **2022**.
30. L. Hendriks, S. Kradolfer, T. Lombardo, V. Hubert, M. Küffner, N. Khandekar, I. Hajdas, H.A. Synal, B. Hattendorf, D. Günther. "Dual isotope system analysis of lead white in artworks". *Analyst.* 145, 1310–1318, **2020**.
31. A. Couvrat Desvergne, L. Sauvage, J. de Hond, P. D'Imporzano, M. Alfeld. "Dutch or Iranian? Technical study of a seventeenth-century painting on paper from Gesina Ter Bosch's scrapbook", *Herit. Sci.* 9, 119, **2021**.
32. M. Niknejad, A-H. Karimy. "Lead white or lead whites? Reconsideration of methods of sefidāb-i-sorb production in Iran," *Stud Conserv.* 64, 1–9, **2019**.
33. G.D. Smith, R.J.H. Clark. "The role of H₂S in pigment blackening". *J. Cult. Herit.* 3, 101–105, **2002**.
34. 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**.
35. M. Bakovic, S. Karapandza, S. McHeik, A.P. Milic. "Scientific Study of the Origin of the Painting from

- the Early 20th Century Leads to Pablo Picasso," Heritage. 5, 1120-1140, **2022**.
36. 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**.
37. D. Pinna, C. Conti, J. Mazurek, "Polychrome sculptures of medieval Italian monuments: Study of the binding media and pigments", Microchem. J. 158, 105100, **2020**.
38. E. Gliozzo, L. Burgio. "Pigments—Arsenic-based yellows and reds", Archaeol Anthropol Sci. 14, 4, **2022**.
39. 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. "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. Reports. 43, 103442, **2022**.
40. A. Križnar, F.J. Ager, C. Caliri, F.P. Romano, M.Á. Respaldiza, M.A. Gómez-Morón, L. Núñez, R. Magdaleno, "Study of two large-dimension Murillo's paintings by means of macro X-ray fluorescence imaging, point X-ray fluorescence analysis, and stratigraphic studies", X-Ray Spectrom. 48, 482–489, **2019**.
41. S. Vieto, E. Escudero-Leyva, R. Avendaño, N. Rechnitzer, M.D. Barrantes-Madrigal, G. Conejo-Barboza, O.A. Herrera-Sancho, P. Chaverri, M. Chavarría, "Biodeterioration and cellulolytic activity by fungi isolated from a nineteenth-century painting at the National Theatre of Costa Rica", Fungal Biol. 126, 101–12, **2022**.
42. P. Arjonilla, A. Domínguez-Vidal, E. Correa-Gómez, M.J. Domene-Ruiz, M.J. Ayora-Cañada. "Raman and Fourier transform infrared microspectroscopies reveal medieval Hispano-Muslim wood painting techniques and provide new insights into red lead production technology", J. Raman Spectrosc. 50, 1537– 1545, **2019**.
43. L.M. Smieska, J. Twilley, A.R. Woll, M. Schafer, A.M. DeGalan. "Energy-optimized synchrotron XRF mapping of an obscured painting beneath Exit from the Theater, attributed to Honoré Daumier", Microchem. J. 146, 679–91, **2019**.
44. V. Antunes, A. Candeias, J. Mirão, M.L. Carvalho, V. Serrão, C.B. Dias, A. Manhita, A. Cardoso, M. Manso. "On the origin of Goa Cathedral former altarpiece: Material and technical assessment to the work of Garcia Fernandes, Portuguese painter from 16th century Lisbon workshop", Microchem. J. 138, 226–37, **2018**.
45. T. Li, C. Liu, D. Wang, "Applying micro-computed tomography (micro-CT) and Raman spectroscopy for non-invasive characterization of coating and coating pigments on ancient Chinese papers", Herit. Sci. 8. 22, **2020**.
46. M.W. Rowe, M.D. Desrochers, K.L. Steelman. "Lead and Zinc Pigmented Mural Paint: Discovering Ancient Technologies at Lowry Pueblo Great House in Southwest Colorado", kiva. **2022**.
47. D. F. Sangster, P.M. Outridge, W. J. Davis. "Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance". Environ. Rev. 8, 115–47, **2000**.
48. M. Talaei, V. Aff, A. Fahimifar. "Ornamentation of Urban Façade as Iran's Valuable Cultural Heritage (Case Study: Paein Khiaban)", Humanities. 29, 1–23, **2022**.
49. 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**.
50. 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**.
51. 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**.
52. 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, **2022**.
53. 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, 123–32, **2016**.
54. 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". Sensors. 22, 3560, **2022**.
55. A. Cosentino. "Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method", Herit Sci. 2, 8, **2014**.
56. G.J. Laughlin. "Inter/Micro 2011", Microscope. 59, 99-115. **2011**.
57. J. Weinberg, S. Clark. "Global lead paint elimination by 2020: a test of the effectiveness of the strategic approach to international chemicals management". IPEN Göteborg, Sweden, **2012**.
58. C. Miguel, A. Claro, A.P. Gonçalves, V.S.F. Muralha, M.J. Melo. "A study on red lead degradation in a medieval manuscript Lorvão Apocalypse (1189)". J. Raman Spectrosc. 40, 1966–1973, **2009**.
59. P. Holakooei, A.H. Karimi, G. Nafisi, "Lammerite as a Degradation Product of Emerald Green: Scientific Studies on a Rural Persian Wall Painting", Stud. Conserv. 63, 391-402, **2018**.

60. S.E. Spoto, G. Paladini, F. Caridi, V. Crupi, S. D'amicco, D. Majolino, V. Venuti. "Multi-Technique Diagnostic Analysis of Plasters and Mortars from the Church of the Annunciation (Tortorici, Sicily)" *Materials* (Basel). 15, 958, **2022**.
61. J. Giaccai, J. Joseph, J. Winter, "Pigments in Song and Yuan Paintings from the Freer Gallery of Art", In: "Scientific Studies of Pigments in Chinese Paintings", 7-18, **2021**.
62. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall. "Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments", Routledge. **2008**.
63. 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**.
64. P. Fu, G-L. Teri, J. Li, J-X. Li, Y-H. Li, H. Yang. "Investigation of ancient architectural painting from the Taidong tomb in the western qing tombs", hebei, china. *Cat.* 10, 688, **2020**.
65. E. Gliozzo. "Pigments-Mercury-based red (cinnabar-vermilion) and white (calomel) and their degradation products". *Archaeol Anthropol Sci.* 13, 210, **2021**.
66. F. Vanmeert, G. Vandersnickt, K. Janssens. "Plumbonacrite identified by X-ray powder diffraction tomography as a missing link during degradation of red lead in a van gogh painting". *Angew Chemie - Int Ed.* 54, 3607-3610, **2015**.
67. I. Costantini, P.P. Lottici, K. Castro, J.M. Madariaga. "Use of temperature controlled stage confocal raman microscopy to study phase transition of lead dioxide (Plattnerite)", *Minerals*. 10, 468, **2020**.
68. S. Aze, J-M. Vallet, V. Detalle, O. Grauby, A. Baronnet. "Chromatic alterations of red lead pigments in artworks: a review". *Phase Transitions*. 81, 145–54, **2008**.
69. F. Cappa, G. Piñar, S. Brenner, B. Frühmann, W. Wetter, M. Schreiner, P. Engel, H. Miklas, K. Sterflinger. "The Kiev Folia: An interdisciplinary approach to unravelling the past of an ancient Slavonic manuscript", *Int. Biodeterior Biodegrad.* 167, 105342, **2022**.
70. A. Kriznar, "Noninvasive In Situ Analysis of Mediaeval Mural Paintings", In: "Handbook of Cultural Heritage Analysis". Springer International Publishing, **2022**.
71. I. M. Cornea, L. Ratoiu, A. Chelmuş, T. Mureşan. "Unveiling the original layers and color palette of 18th century overpainted Transylvanian icons by combined X-ray radiography, hyperspectral imaging, and spectroscopic spot analysis". *X-Ray Spectrom.* 51, 26-42, **2022**.
72. Y. Gao, S. Zhao, J. Wang, Z. Zhou, J. Wan, J. Yang, H. Zhang, 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**.
73. J. He, W. Zhou, D. Hu, S. Liu, J. Otero, C. Rodriguez-Navarro. "A multi-analytical approach for the characterization of materials, manufacturing process and damage mechanisms of wall paintings in Samye Temple, Tibet". *Dye Pigment.* 207, 110704, **2022**.
74. A. Lo Monaco, G. Agresti, G. Serusi, A.R. Taddei, C. Pelosi. "History and Techniques of a Polychrome Wooden Statue, How an Integrated Approach Contributes to Resolving Iconographic Inconsistencies". *Heritage*. 5, 2488–503, **2022**.
75. P. Querner, J. Beenk, R. Linke. "The Analysis of Red Lead Endsheets in Rare Books from the Fung Ping Shan Library at the University of Hong Kong", *Heritage*. 5, 2408–2421, **2022**.
76. N.K. Fahim, S. Abdelaal, E. Henin. "Physiochemical Characterization of Coptic Jesus Christ Icon, church of Saint Mercurius, Egypt", *J. gen. union. Arab. archeol.* [In Press], **2022**.
77. D. Saunders, M. Spring, C. Higgitt. "Colour change in red lead-containing paint films", 13th Triennial Meeting of ICOM Committee for Conservation, ICOM-CC. Rio de Janeiro. **2002**.
78. S. Aze, J-M. Vallet, M. Pomey, A. Baronnet, O. Grauby. "Red lead darkening in wall paintings: natural ageing of experimental wall paintings versus artificial ageing tests". *Eur. J. Mineral.* 19, 883–890, **2007**.
79. E. Ayalew, K. Janssens, K. De Wael. "Unraveling the reactivity of minium toward bicarbonate and the role of lead oxides therein". *Anal Chem.* 88, 1564–1569, **2016**.
80. S. Švarcová, E. Kočí, P. Bezdička, S. Garrappa, L. Kobera, J. Plocek, J. Brus, M. Stastny, D. Hradil. "Uncovering lead formate crystallization in oil-based paintings". *Dalt Trans.* 49, 5044–5054, **2020**.
81. S. Daniilia, E. Minopoulou. "A study of smalt and red lead discolouration in Antiphonitis wall paintings in Cyprus". *Appl. Phys. A.* 96, 701–711, **2009**.

How to cite this article:

E. Mobasher Maghsoud, A. Koochakzai, An Overview of Traditional Pigments (Part I): White Lead and Red Lead, *J. Stud. Color world*, 12, 3(2022), 209-222.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.3.1.0