



شناسایی رنگدانه‌های دیوارنگاره "تل مش کریم" سمیرم، مربوط به دوره مس و سنگ ایران

دانیال هرندی^۱، محمد حسین طاهری^{۲*}، علیرضا سرداری^۳

۱- دانشجوی دکتری مرمت اشیاء فرهنگی تاریخی، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد باستان‌شناسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۱۴۵-۱۳۱۸

۳- استادیار، پژوهشکده باستان‌شناسی، پژوهشگاه سازمان میراث فرهنگی، گردشگری و صنایع دستی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۳۶۹-۱۳۴۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۹/۲۰

چکیده

دیوارنگاره‌های پیش از تاریخ، بخش اندکی از یافته‌های باستان‌شناسی ایران را تشکیل می‌دهند. بنابراین، شناسایی رنگدانه‌های به کار رفته در آنها، اطلاعات ارزنده‌ای از فن‌شناسی و نحوه رنگ‌آمیزی پیش از تاریخ ایران در اختیار ما قرار می‌دهد. در این پژوهش نتایج آنالیزهای تحلیلی مختلف بر روی دیوارنگاره به دست آمده از کاوش تپه پیش از تاریخ "تل مش کریم" (مربوط به دوره مس و سنگ) واقع در سمیرم اصفهان گزارش شده است. مطالعات با کمک میکروسکوپ نوری (OM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به تفرق پرتو ایکس (SEM-EDS) و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR) صورت گرفت. شناسایی عنصر اصلی کلسیم و فاز بلوری کلسیت نشان‌دهنده استفاده از سفید آهک (آهک سفید) جهت رنگ‌آمیزی است. نتایج آنالیز XRD و شناسایی هماتیت در رنگ قرمز بیانگر رنگدانه آخرا است. همچنین نتایج آنالیز FTIR از رنگ سیاه نشان داد که از دوده زغال سنگ جهت رنگ سیاه استفاده شده است.

واژه‌های کلیدی: دیوار منقوش، رنگدانه، تل مش کریم، آخرا، دوده زغال سنگ، مس و سنگ.

Identification of Pigments of Tal-e Mash Karim Wall Painting at the Chalcolithic Site of Iran

D. Harandi¹, M. H Taheri^{2*}, A. Sardari³

¹ Conservation and Restoration of Historic Properties, Art University of Isfahan, P.O. Box:1744, Isfahan, Iran

² University of Tehran, P.O. Box:13145-1318, Tehran, Iran

³ Iranian Center for Archaeological Research, P.O.Box:111369-1343, Tehran, Iran

Received: 16-03-2015

Accepted: 31-05-2015

Available online: 11-12-2015

Abstract

There are few remains of Prehistoric murals in Iran. So, identification of pigments that were used in them is beneficial information for study of Prehistoric painting technology and method of Iran. The present study reports some of the results obtained from the application of different analytical techniques to characterize three pigments of Chalcolithic site of Tal-e Mash Karim, Central Iran. The characterization of the studied paintings was carried out by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray detector (EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Identification the main element of calcium and calcite crystal phase represents the white limestone for white coloring. XRD analysis and identification of hematite in red pigment, Indicated of the red ochre. Also, the FTIR analysis of black pigment indicates of application of coal ash in colors. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 187-197©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Wall painting, Pigment, Tal-e Mash Karim, Red ochre, Coal ash, Chalcolithic.

۱- مقدمه

دیوارهای منقوش در یافته‌های پیش از تاریخ باستان‌شناسی ایران، بخش بسیار کمی را به خود اختصاص می‌دهند. شناسایی رنگدانه‌های بکار رفته در این دوره پیش از تاریخ ایران، اطلاعات ارزنده‌ای از فن‌شناسی و نحوه رنگ‌آمیزی دیواری، در اختیار ما قرار می‌دهند. پژوهش درزمینه دیوارنگاره‌های پیش از تاریخ ایران دربردارنده مطالعه معبد منقوش تپه زاغه در دشت قزوین [۱]، محوطه ملیان فارس [۲] و بررسی نقاشی‌ها و موزاییک‌های رنگی تپه شهداد کرمان است [۳، ۲]. در کاوش‌های باستان‌شناختی انجام‌شده در هر سه محوطه، بقایایی از نقاشی دیواری یافت شده است. قدیمی‌ترین نمونه آن در اتاق یا معبد منقوش زاغه در هزاره ششم پیش از میلاد به‌دست آمده است.

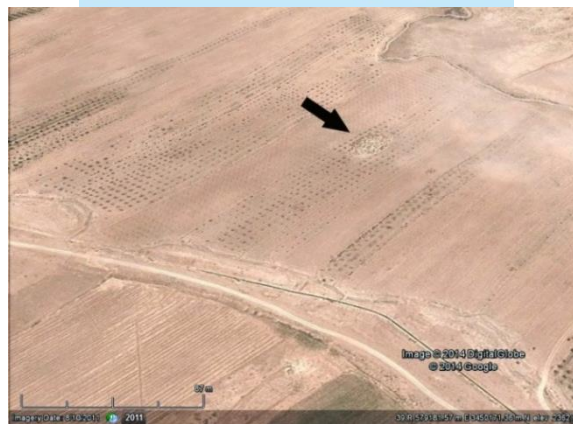
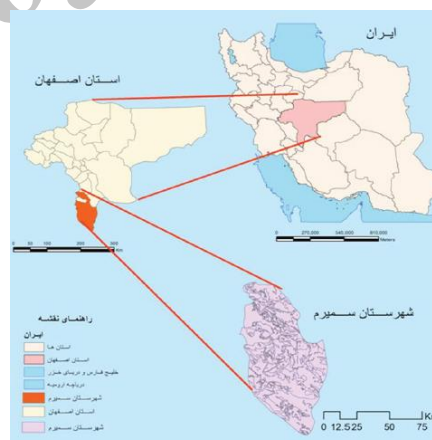
"تل مش کریم" یکی از تپه‌های مهم در منطقه سمیرم است. این تپه باستانی در مرز استان‌های اصفهان و فارس در مرکز ایران واقع شده است. این محوطه، تپه نسبتاً کوچکی با مساحت تقریبی نیم هکتار و ارتفاع دو متر در بلندترین نقطه نسبت سطح زمین‌های اطراف است (شکل ۱) [۴]. حفاری انجام‌شده در سال ۱۳۹۳، شکل‌گیری چندین مرحله سکونت جوامع عشایری و روستایی کوچک را نشان می‌دهد. بقایای معماری فقط شامل یک اتاق مرکزی با دیوار خشتی و گلی است (شکل ۲).



شکل ۲: تصویر راست، نقاشی دیواری در تل مش کریم و محل‌های نمونه‌برداری شده؛ تصویر چپ، موقعیت نقاشی در ترانسه حفاری.

این دیوارها عمدتاً توسط ساکنان اندود می‌شدند. لایه‌های متفاوت اندود در دوره‌های مختلف شکل گرفته و گاهی روی سطح اندودها نقاشی شده است (شکل ۳). حفاری این تپه لایه‌های مس‌سنگی متعلق به دوره باکون را نشان می‌دهد. اولین بار وولنبرگ دوره باکون را در گاه‌نگاری پیش از تاریخ فارس وارد نمود [۵]. سپس سامنرین دوره را بررسی و تأیید نمود [۶]. دوره باکون در فارس، شاخصه فرهنگ جنوب ایران در پیش از تاریخ محسوب می‌شود که آغازگر یکی از مهم‌ترین مراحل دوره مس‌سنگی در ایران است [۷]. بسیاری از باستان‌شناسان دوره باکون را مرحله‌ای مهم از تغییرات اقتصادی-اجتماعی در ایران محسوب می‌کنند [۸]. از طرف دیگر گستره فرهنگی این دوره پیش از تاریخ در ایران، سراسر فارس کنونی و چندین بخش از استان‌های هم‌جوار آن از جمله اصفهان را شامل می‌شود [۹].

با توجه به اهمیت دیوارنگاره "تل مش کریم"، استفاده از تحلیل‌های علمی جهت شناسایی رنگدانه‌های به کار رفته در تزیین دیوارنگاره لازم و ضروری است. روش‌های گوناگونی برای مطالعه رنگدانه‌های باستانی و نقاشی‌های دیواری وجود دارد که بسته به نوع و میزان نمونه‌ها متفاوت می‌باشند [۱۰]. در پژوهش حاضر با استفاده از آزمون‌ها و روش‌های تحلیلی میکروسکوپی به شناسایی و تجزیه عنصری آن‌ها پرداخته تا گامی در شناخت نقاشی دیواری جوامع مس‌سنگی ایران برداشته شود.



شکل ۱: موقعیت منطقه سمیرم و تل مش کریم در استان اصفهان [۴].

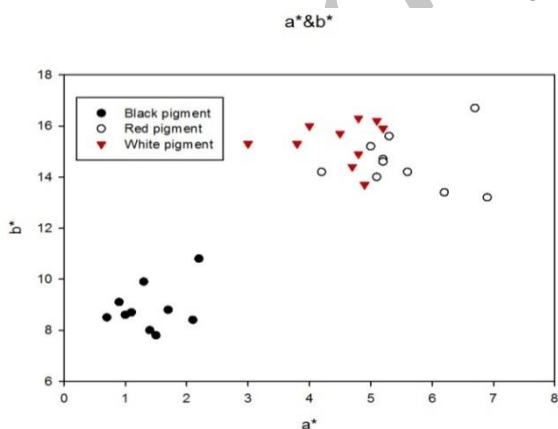
گلیسرین پوشش داده و عکاسی به عمل آمد. در ابتدای آزمایش جهت شناسایی پایه آلی یا معدنی بودن رنگدانه‌ها، آزمون کوره انجام گرفت. در این راستا نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. دما و مدت آزمایش از استاندارد ملی ایران به شماره ۱۷۴۹ برداشت شده است [۱۲]. جهت شناسایی عناصر رنگدانه‌ها از دستگاه SEM-EDS زایس^۲ استفاده شد. برای این کار از سطح نمونه‌ها با ولتاژ 20KV به مدت یک دقیقه آنالیز اسکن صورت گرفت. به منظور تکمیل داده‌ها و بررسی ساختاری رنگدانه‌ها، پراش پرتو ایکس (XRD) از سطح نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس X'Pert با تابش تیوب مس (2θ 5-40 kV) پراش‌سنجی شد. اطلاعات مربوط به فازهای بلوری بر اساس دیتابیس PDF2 با نرم‌افزار High Score X'Pert به دست آمدند.

طیف FTIR با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet متصل به نرم‌افزار OMNIC آمریکا ثبت شد. نمونه با KBr خشک در هاون عقیق مخلوط و آماده شد. طیف‌سنجی در محدوده (۴۰۰-۴۰۰۰) با ۳۲ اسکن و قدرت تفکیک ۴cm⁻¹ انجام گرفت. ۱۰ نقطه از سطح هر رنگدانه توسط دستگاه رنگ‌سنج ساخت شرکت سالوترون^۳ کشور آلمان، مدل Colortector Alpha و سامانه رنگی CIE L*a*b* رنگ‌سنجی و مؤلفه‌های L*, a* و b* ثبت و میانگین آنها محاسبه شد.

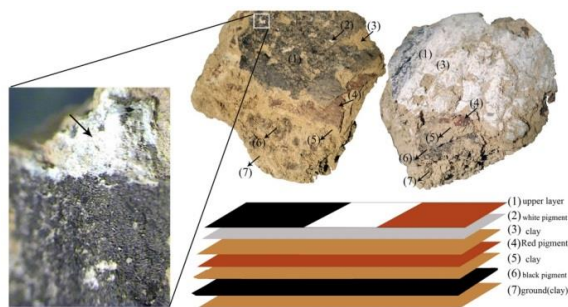
۳- نتایج و بحث

۳-۱- رنگ‌سنجی از نمونه‌ها

داده‌های مربوط به رنگ‌سنجی از سطح رنگ‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین مؤلفه‌های a* و b* به صورت نمودار مشخص شده است



شکل ۴: مؤلفه‌های a* و b* در ده نقطه از هر رنگدانه در فضای رنگی CIE Lab با میانگین مؤلفه روشنایی، رنگ سیاه (۳۹,۰۵)، قرمز (۴۱,۸۶) و سفید (۶۶,۳۹).



شکل ۳: لایه‌های نقاشی دیوار مورد پژوهش، (۱) تکیه‌گاه چینه‌ای، (۲) لایه رنگ سیاه، (۳) اندود گلی، (۴) رنگ قرمز، (۵) اندود گلی، (۶) لایه بسترسازی سفید آهک، (۷) لایه رنگ نهایی شامل سه رنگ قرمز، سفید و سیاه.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

محل نمونه‌برداری جهت آنالیز و موقعیت آن در محوطه منطقه در شکل ۲ نشان داده شده است. نقاشی در لایه‌های ابتدایی به صورت ترکیب با خاک رس دیده می‌شود. در لایه‌های بعدی رنگ بدون زیرسازی (لایه تدارکاتی) روی اندود گلی کشیده شده است. آخرین لایه شامل سه رنگ سیاه، قرمز و سفید در کنار هم استفاده شده که شناسایی رنگدانه‌های این لایه از رنگ هدف این پژوهش است. آخرین لایه، دارای زیرسازی سفید در زیر لایه رنگ بوده که نشان‌دهنده تکامل روش رنگ‌آمیزی در طول زمان رنگ‌آمیزی اتاق است (شکل ۳). با توجه به نازک بودن لایه رنگ، نمونه‌برداری جهت آنالیز همراه با لایه اندود بوده است که سعی شد با بیشترین دقت و کمترین ناخالصی صورت گیرد. در آزمون SEM-EDS در هر سه نمونه رنگ، درصد عناصر سدیم، منیزیم و پتاسیم ناچیز بوده و مربوط به ناخالصی خاک همراه با نمونه است.

رنگدانه‌های معدنی نسبت به مواد آلی از پایداری خوبی در طول زمان برخوردار هستند. مواد آلی (هیدروکربن‌ها و پروتئین) [۱۱] که عمدتاً به عنوان بست رنگ استفاده می‌شود، با گذشت زمان تخریب شده و به صورت پودری شدن رنگ نمایان می‌شود. اما همچنان ساختار اصلی رنگدانه تا حدودی سالم باقی می‌ماند. این تغییرات در شناسایی رنگدانه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار بوده که در تجزیه و تحلیل رنگدانه‌های مورد پژوهش مورد توجه قرار گرفته است.

۲-۱- روش کار

جهت بررسی ویژگی چشمی رنگدانه‌ها از میکروسکوپ پلاریزان Alltion BK-POLT ساخت کشور چین، متصل به دوربین دیجیتال کانن^۱ استفاده شد. برای این کار از سطح رنگدانه‌ها به دو صورت عبوری و انعکاسی عکاسی و سپس با نرم‌افزار TSVIEW پردازش شد. برای آماده‌سازی عکاسی نوری عبوری، بعد از پودر شدن رنگدانه‌ها، با

2- ZEISS
3- Salutron

1- Conon

نمودار ۱: داده‌های حاصل از رنگ‌سنجی رنگدانه‌ها.

	رنگدانه سیاه			رنگدانه قرمز			رنگدانه سفید		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
۱	۳۹,۴۰	۱,۰۰	۸,۶	۴۱,۹۰	۵,۱	۱۴,۰	۶۷,۱۰	۳,۰	۱۵,۳
۲	۳۸,۰۰	۱,۴	۸,۰	۴۲,۲۰	۵,۰	۱۵,۲	۶۷,۷۰	۴,۷	۱۴,۴
۳	۳۹,۴۰	۱,۷	۸,۸	۴۱,۹۰	۴,۲	۱۴,۶	۶۶,۷۰	۴,۹	۱۳,۷
۴	۳۹,۴۰	۱,۳	۹,۹	۴۱,۷۰	۵,۶	۱۴,۲	۶۵,۶۰	۴,۸	۱۴,۹
۵	۳۸,۶۰	۲,۱	۸,۴	۴۲,۴۰	۵,۳	۱۵,۶	۶۶,۸۰	۴,۵	۱۵,۷
۶	۴۱,۱۰	۱,۵	۷,۸	۴۳,۴۰	۵,۲	۱۴,۷	۶۵,۱۰	۴,۸	۱۶,۳
۷	۳۸,۸۰	۰,۷	۸,۵	۴۱,۸۰	۶,۷	۱۶,۷	۶۷,۱۰	۵,۲	۱۵,۹
۸	۳۸,۹۰	۰,۹	۹,۱	۴۱,۲۰	۶,۹	۱۳,۲	۶۷,۰۰	۳,۸	۱۵,۳
۹	۳۸,۱۰	۲,۲	۱۰,۸	۴۱,۷۰	۶,۲	۱۳,۴	۶۶,۴۰	۴,۰	۱۶,۰
۱۰	۳۸,۸۰	۱,۱	۸,۷	۴۰,۴۰	۵,۲	۱۴,۶	۶۴,۶۰	۵,۱	۱۶,۲
میانگین	۳۹,۰۵	۱,۳۹	۸,۸۶	۴۱,۸۶	۵,۳۴	۱۴,۶۲	۶۶,۳۹	۴,۴۸	۱۵,۳۷

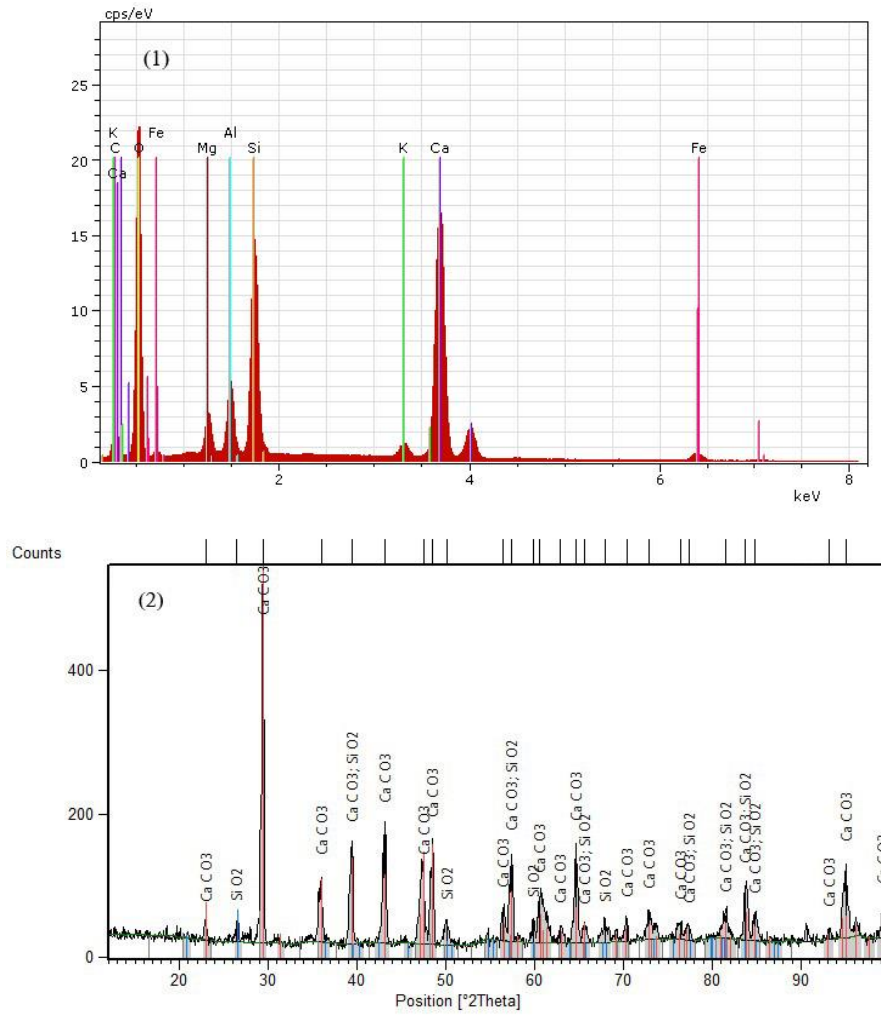
رنگدانه در مصر باستان برای تزیین مقابر و آرامگاه‌ها استفاده شده [۱۵] و در بین‌النهرین نیز در نیمه هزاره دوم قبل از میلاد استفاده از آن در نقاشی کاربرد داشته است [۱۴]. این رنگدانه به رنگ‌های سفید، سفید-خاکستری و سفید متمایل به زرد وجود دارد. خاصیت پوشانندگی ضعیفی داشته و دربست‌های روغنی به‌مرور رنگ‌پریده می‌شود. این عیب استفاده از آن را جهت رنگ سفید محدود می‌کند [۱۶]. استفاده از رنگدانه سفید آهک در نقاشی‌های دیواری تپه ملیان دشت بیضای استان فارس (مربوط به هزاره سوم تا هزاره چهارم قبل میلاد) [۳] و تزیین روی سفال‌های به‌دست‌آمده از همین محوطه گزارش شده است [۲]. همچنین در منطقه باستانی شهداد کرمان (هزاره سوم و چهارم قبل از میلاد)، رنگ سفید و لایه اندود آن ترکیبی از کربنات کلسیم و کوارتز گزارش شده است [۳]. گل سفید در نقاشی ایرانی هم به‌عنوان پرکننده بستر و هم رنگدانه کاربرد دارد [۱۱] و از آن در دوره اسلامی ایران تا به امروز همچنان استفاده می‌شود.

در شکل ۶ ویژگی بلوری رنگدانه سفید زیر میکروسکوپ پلاریزان به دو صورت عبوری و انعکاسی مشاهده می‌شود. این رنگدانه دارای انکسار مضاعف شدید است و دانه‌ها از بلورهای کلسیت که تیغه‌های عمودی آن در جهات تقریباً شعاعی قرار گرفته‌اند، ساخته شده است [۱۷].

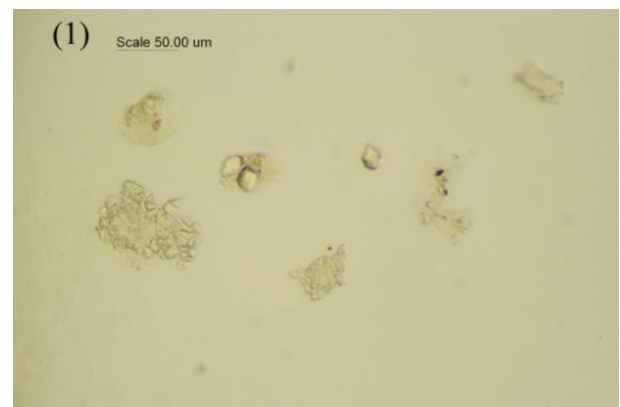
در مدل رنگی CIE Lab، L^* مؤلفه روشنایی یا شفافیت بوده که دارای محدوده ۰ تا ۱۰۰ است. a^* سبزی (منفی) تا قرمزی (مثبت) و b^* زردی (مثبت) تا آبی (منفی) را نشان می‌دهد [۱۳]. قابل ذکر است که، به دلیل نازک شدن لایه رنگ سفید با گذشت زمان و ظاهر شدن زمینه اندود، موجب افزایش در مؤلفه زردی شده که اجتناب‌ناپذیر است.

۳-۲- رنگدانه سفید

در شکل ۵ عناصر به‌دست‌آمده از تجزیه عنصری SEM-EDX از رنگدانه سفید نشان داده شده است. عنصر اکسیژن ۵۵٪ درصد کلسیم با ۲۰,۷۳٪ و همچنین ۹٪ کربن بیشترین درصد وزنی را به خود اختصاص دادند. نتایج این آزمون نشان‌دهنده یک ترکیب کربناته در ترکیب است. در آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) از سطح نمونه، فازهای کلسیت (Ref. Cod: 00-047-1743) و کوارتز (Ref. Cod: 01-083-0539) شناسایی شدند. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که از سفید آهک (گل سفید) به‌عنوان رنگدانه استفاده شده است. این رنگدانه به شکل متخلخل بسیار نرم از سنگ آهک است و از ته‌نشین دانه‌های ریز کربنات کلسیم به وجود می‌آید [۱۴]. این ماده از معادن و نیز از تجزیه موجودات ریز دریایی به دست می‌آید. از این



شکل ۵: (۱) آزمون EDX و (۲) پراش پرتو ایکس (XRD) از رنگدانه سفید.



شکل ۶: ویژگی میکروسکوپی از رنگدانه سفید؛ (۱) نور عبوری (۲) نور انعکاسی.

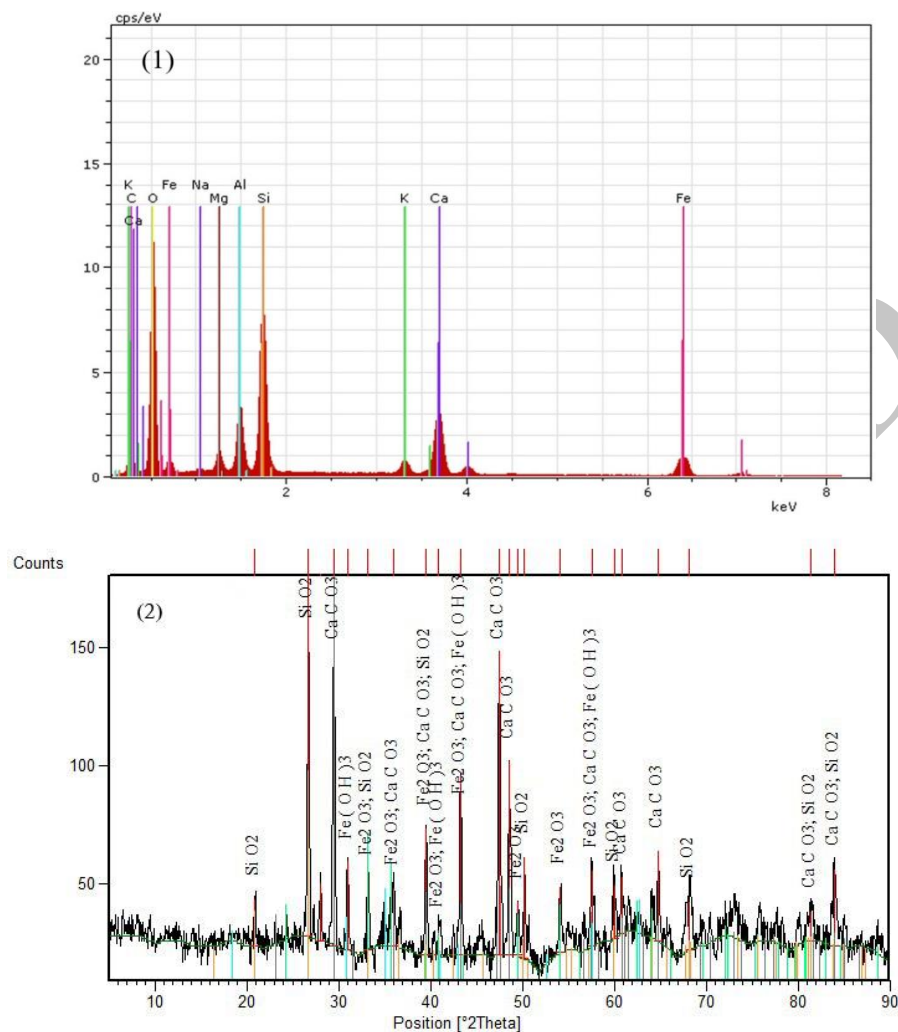
۳-۳- رنگدانه قرمز

نیز مشارکت داشتند. آزمون تکمیلی پراش پرتو ایکس از رنگدانه قرمز، هماتیت (Ref.Cod:01-079-0007- Fe₂O₃)، کلسیت (Ref.Cod:01-085-1108-CaCO₃) و هیدروکسید آهن (Fe(OH)₃) و

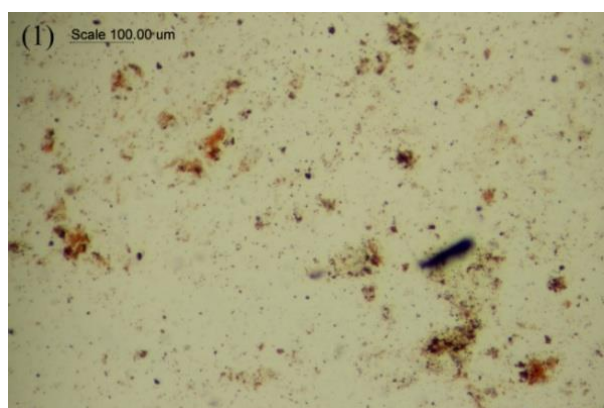
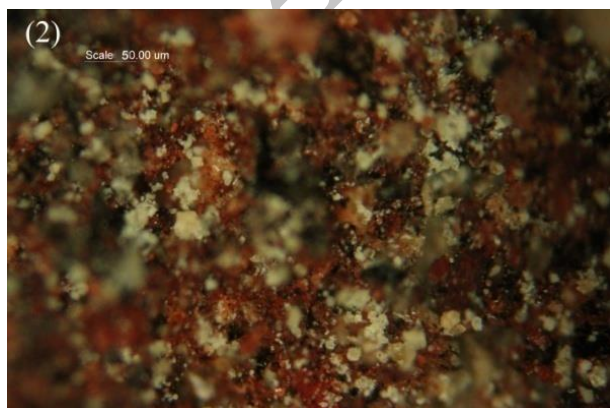
در آزمون تفرق پرتو ایکس (SEM-EDX) از رنگدانه قرمز حضور عنصر آهن یافت شد (شکل ۷، ۱). سایر عناصر k, Si, Mg, Ca, C,

در شکل ۸ ویژگی بلوری رنگدانه قرمز نشان داده شده است. همچنین نتایج کوره قبل و بعد از قرارگیری در دمای ۶۰۰، استفاده از رنگدانه معدنی را جهت رنگ آمیزی قرمز دیوار اثبات می نماید (شکل ۹).

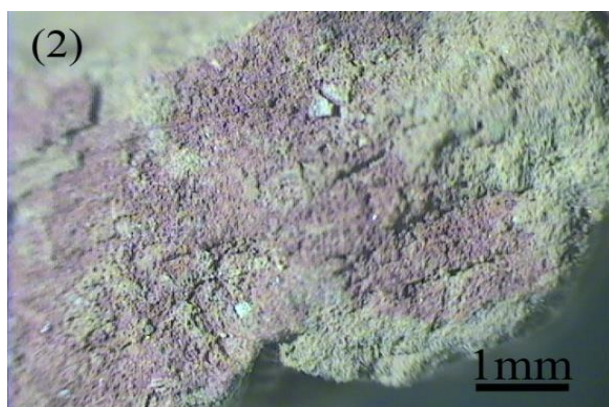
کوارتز (SiO_2 -Ref.Cod:01-077-1060) شناسایی شد (شکل ۷،۲). با توجه به نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس و SEM-EDX نشان می دهد که از رنگدانه قرمز اخرا برای رنگ آمیزی دیوار استفاده شده است.



شکل ۷: (۱) آزمون EDX و (۲) پراش پرتو ایکس (XRD) از رنگدانه قرمز.



شکل ۸: ویژگی میکروسکوپی از رنگدانه قرمز؛ (۱) نور عبوری (۲) نور انعکاسی.



شکل ۹: آزمون کوره رنگدانه قرمز، (۱) قبل از قرارگیری در کوره، (۲) بعد از اعمال حرارت.

۳-۴- رنگدانه سیاه

آزمون پراش پرتو ایکس از رنگدانه سیاه، فازهای بلوری مربوط به رنگدانه‌های سیاه یافت نشد (شکل ۱۱، ۲) و احتمال وجود رنگدانه با ساختار بی‌شکل کربن مشهود است. آزمون کوره این رنگدانه در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و حذف رنگدانه، نشان‌دهنده وجود رنگدانه با ساختار آلی است (شکل ۱۲). آنالیز عنصری تفرق پرتو ایکس (SEM-EDX) در صد بالای عنصر کربن و اکسیژن شناسایی شد که با مقادیر کمی از سایر عناصر مانند Fe, K, Si, Mg, Ca, C همراه بوده است (شکل ۱-۱۱) بنابراین، نتایج آزمون نشان‌دهنده رنگدانه‌ای با ساختار کربنی است.

عدم وجود عنصر فسفر (P) در آنالیز تفرق پرتو ایکس، احتمال استفاده از رنگ سیاه استخوان وجود ندارد. برای شناسایی بهتر رنگدانه از آزمون FTIR کمک گرفته شد. در طیف رنگدانه جذب‌های 567 cm^{-1} ، 603 cm^{-1} مربوط به گروه فسفات (PO_4^{3-}) که نشان‌دهنده رنگدانه سیاه استخوان است، جذبی مشاهده نشد [۲۲ و ۲۳]. از طرفی رنگدانه سیاه استخوان و عاج دارای جذب شاخص 2013 cm^{-1} مشخصه ایزوسیانات، تیوسیانات و ایزوتیوسیانات مربوط به محصولات تخریب پروتئین بعد از حرارت استخوان است که در طیف رنگدانه سیاه مورد پژوهش مشاهده نمی‌شود [۲۴، ۲۵].

رنگدانه زغال چوب نیز در ناحیه کمتر از 550 cm^{-1} هیچ‌گونه جذبی ندارد [۲۶] و طیف رنگ سیاه با طیف سیاه چوب مطابقت ندارد (شکل ۱-۱۳). از طرفی دیگر، رنگدانه دوده چراغ نیز هیچ‌گونه جذبی در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ از خود نشان نمی‌دهد [۲۵] بنابراین، احتمال اینکه از دوده چوب و چراغ برای رنگدانه سیاه استفاده شده باشد وجود ندارد.

در طیف FTIR رنگدانه سیاه (شکل ۱-۱۴) پیک‌های 1424 cm^{-1} و 876 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه کربنات (CO_3) و جذب در 1130 cm^{-1} مربوط ترکیبات سیلیکات ناشی از ارتعاش کششی

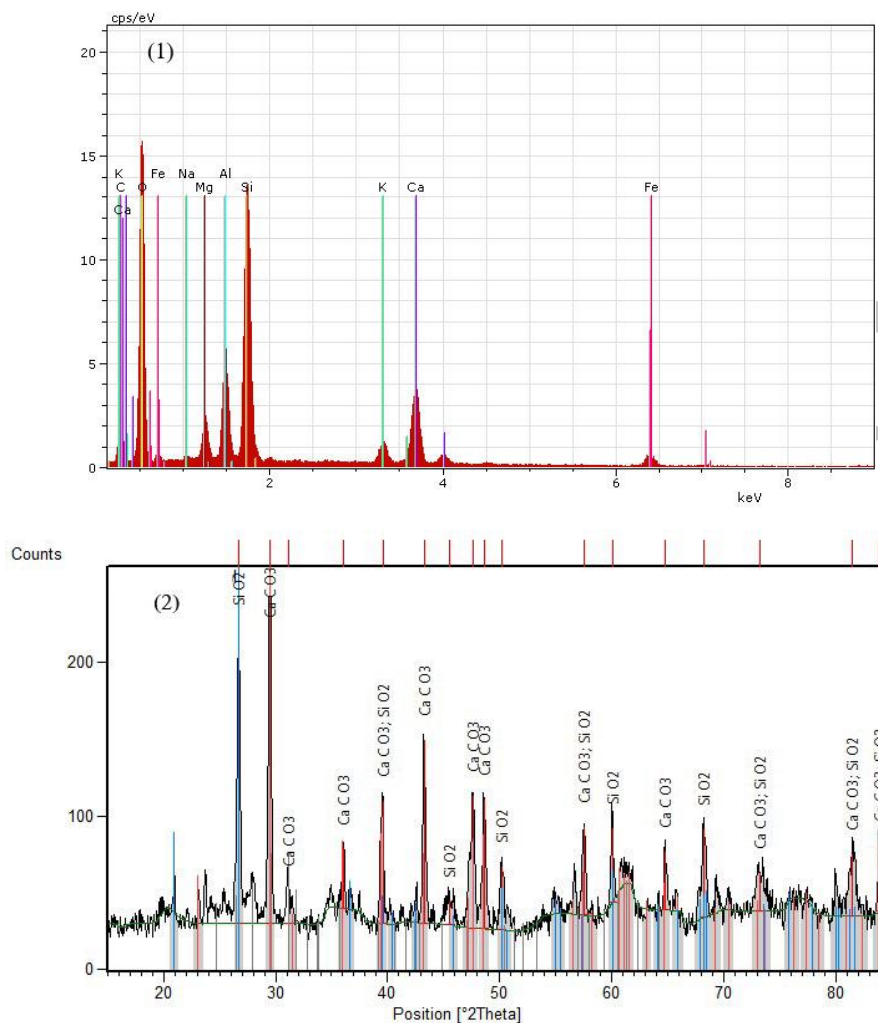
آخرا از دوره پارینه‌سنگی به عنوان رنگدانه برای مقاصد آیینی و هنری استفاده شده است. این رنگدانه ترکیبی از اکسید آهن و خاک رس است و رنگ زرد تا قرمز ایجاد می‌کند. اُکر (ochre) از واژه یونانی ochros به معنی زرد گرفته شده است. ماده رنگزای آن منو هیدرات اکسید آهن ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) است که با سلیس و خاک رس همراه است. رنگ اخرای قرمز از حرارت دادن اخرا زرد و خارج شدن آب و تولید اکسید فریک بدون آب به دست می‌آید [۱۸]. این رنگ با حضور اکسی‌هیدروکسیدهای مختلف، عمدتاً گئوتیت و همتایت به دست آمده و گاهی اوقات به دلیل وجود اکسیدهای منگنز متمایل به قهوه‌ای است. استفاده آن از دوران پیش‌ازتاریخ آغاز شده و به سرعت در سرتاسر جهان رایج شده است [۱۹]. در ایران استفاده از این رنگدانه در نقاشی‌های تپه ملیان، تپه زاغه قزوین، شهرداد کرمان [۳]، شهر سوخته سیستان (۳۰۰۰ - ۱۸۰۰ قبل از میلاد) [۲۰] و تپه مهرعلی شناسایی شده است [۲۱].



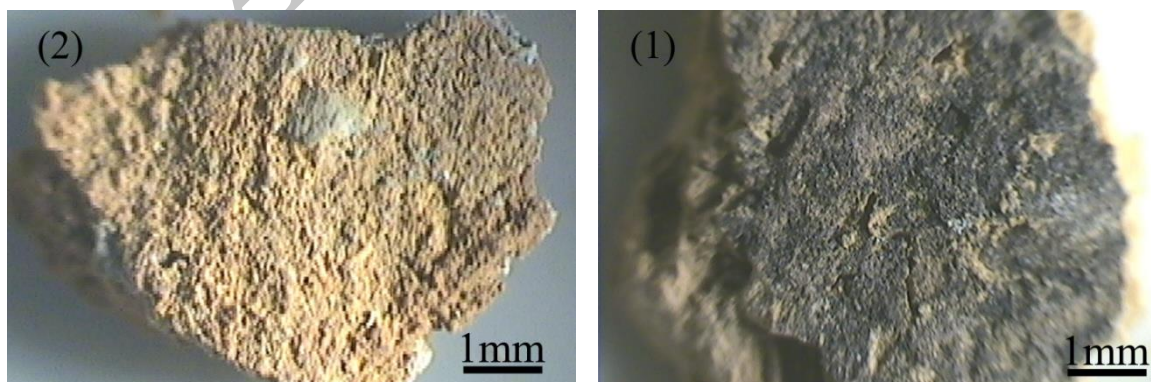
شکل ۱۰: توده خام گل اخرا از تپه مهرعلی از دوره باکون [۲۰].

۲۸]. با توجه به آزمون FTIR و مطابقت این رنگدانه با طیف دوده زغال سنگ (شکل ۲-۱۴)، رنگدانه سیاه دوده زغال سنگ شناسایی شد.

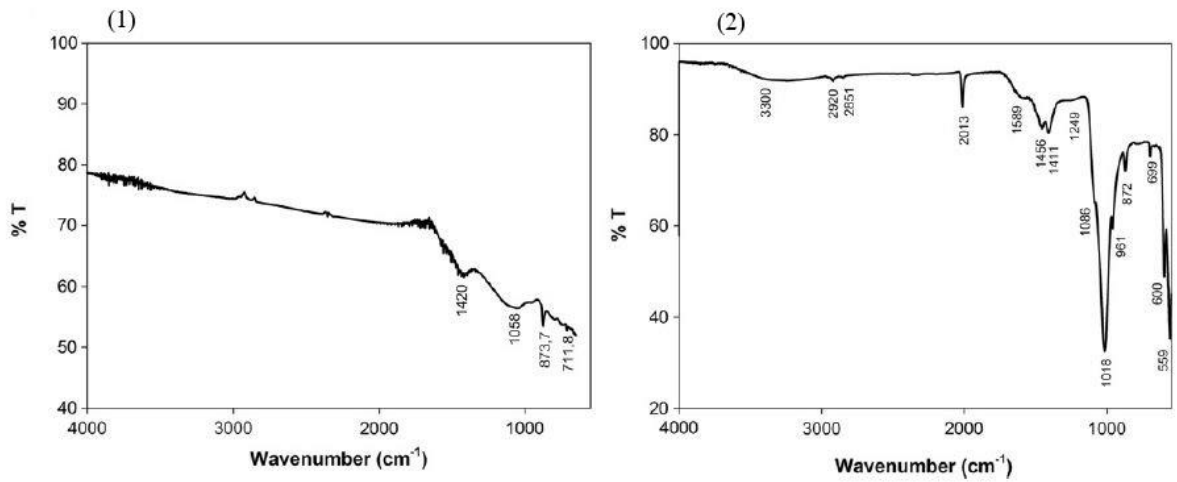
نامتقارن Si-O-Si یا Si-O-Al در ترکیب است. همچنین ارتعاش حوالی ۸۰۰ و 720 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Al و جذب در $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ به دلیل ارتعاش خمشی Si-O و Al-O است [۲۷].



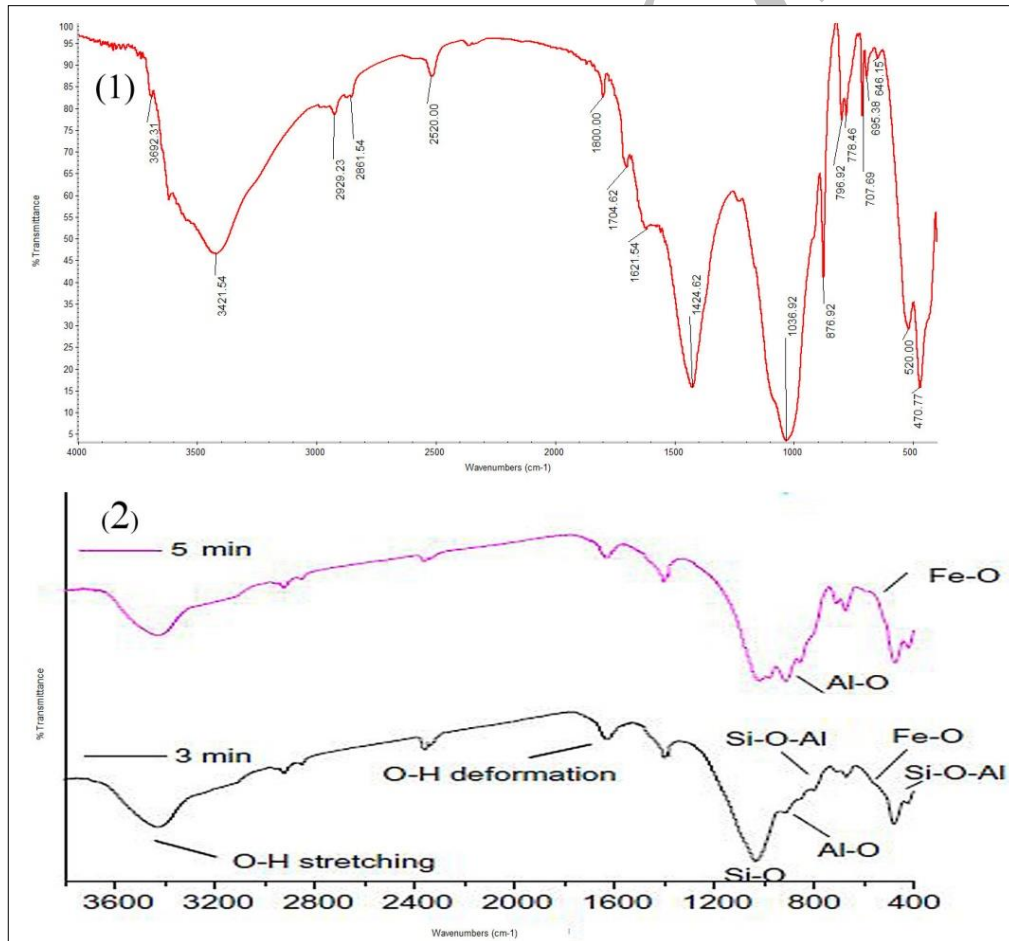
شکل ۱۱: (۱) آزمون EDX و (۲) پراش پرتو ایکس (XRD) از رنگدانه سیاه.



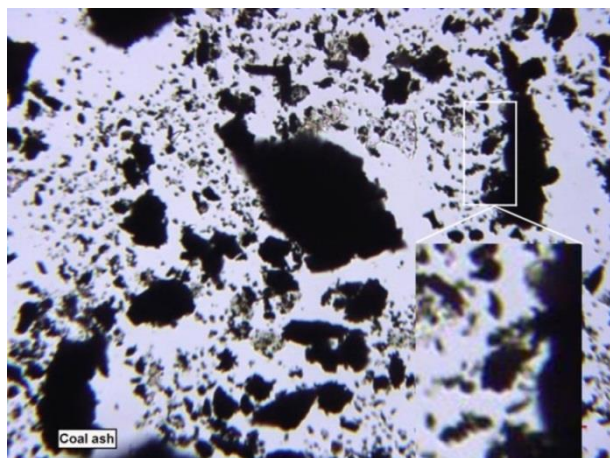
شکل ۱۲: آزمون کوره رنگدانه سیاه، (۱) قبل از قرارگیری در کوره، (۲) بعد از اعمال حرارت.



شکل ۱۳: طیف FTIR از رنگدانه سیاه، (۱) دوده چوب، (۲) سیاه عاج [۲۱].



شکل ۱۴: طیف FTIR از رنگدانه سیاه، (۱) رنگ سیاه استفاده شده در دیوار، (۲) طیف زغال سنگ بعد از قرارگیری در ۳ و ۵ دقیقه حرارت ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد [۲۵].



شکل ۱۶: ویژگی میکروسکوپی رنگدانه دوده زغال سنگ [۳۱].

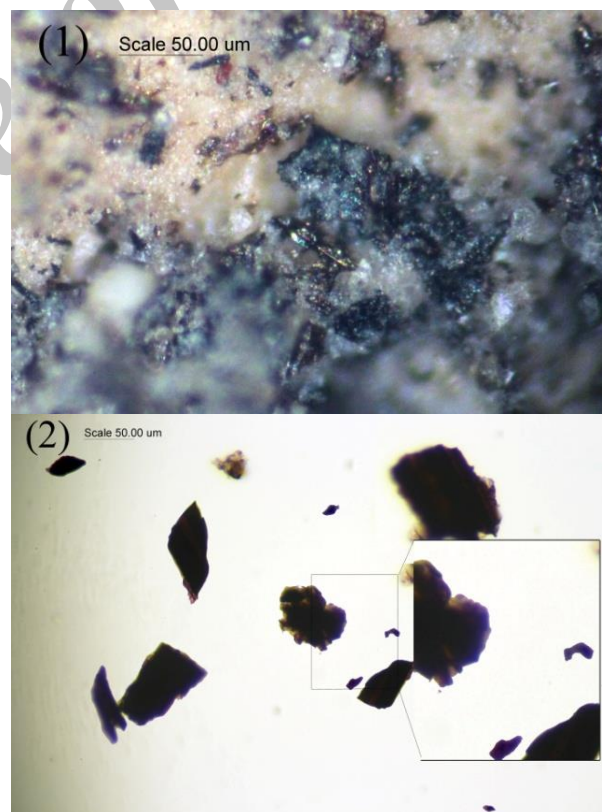
۴- نتیجه گیری

آزمون‌های گوناگونی جهت شناسایی سه رنگدانه‌های سفید، قرمز و سیاه به کاررفته برای رنگ‌آمیزی دیوار تل مش کریم در منطقه سیمرم اصفهان انجام شد. ماده کلسیت به عنوان ماده اصلی رنگدانه سفید شناسایی شد و نشان می‌دهد که از سفید آهک (گل سفید) برای این رنگ استفاده شده است. در آنالیز تفرق پرتو ایکس رنگ قرمز، عنصر آهن شناسایی شد و با آنالیز تکمیلی پراش پرتو ایکس و شناسایی هماتیت، نشان داد که از رنگ اخرا قرمز به‌عنوان رنگدانه قرمز استفاده شده است. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس فازهایی مبنی بر رنگدانه سیاه یافت نشد و نشان می‌دهد که رنگ سیاه دارای ساختار بی‌شکل کربن است. نتایج حاصل از آزمون تفرق پرتو ایکس و نبود عنصر فسفر، استفاده از سیاه استخوان را رد می‌کند. با توجه به جذب‌های شاخص حاصل از آزمون FTIR رنگدانه سیاه، دوده زغال سنگ شناسایی شد. استفاده از این رنگدانه در ایران برای اولین بار با استفاده از آزمون‌های علمی و تحلیلی شناسایی شده است که دارای اهمیت است. مقایسه ویژگی‌های بلوری زیر میکروسکوپ پلاریزان این رنگدانه با شاخص آن، دوده زغال سنگ را تأیید می‌کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از موسسه مالی و اعتباری ثامن الحجج (ع) جهت تأمین هزینه‌های کاوش تل مش کریم و از آقایان دکتر سید محمدمامین امامی، دکتر امیرحسین کریمی و دکتر پرویز هلاکویی جهت راهنمایی‌های ارزنده‌شان تشکر نمایند.

زغال سنگ یک اصطلاح عمومی است که از مواد آلی باقیمانده در نتیجه افزایش دما و حرارت در مقیاس زمانی زمین‌شناسی به وجود آمده است. زغال سنگ یک سنگ اشتعال‌زا با منشأ آلی است که دارای ترکیبی غنی از کربن، هیدروژن و اکسیژن و مواد دیگر است. از این ماده برای سوخت قطار از سال ۱۸۴۰ تا بعد از ۱۹۴۵ میلادی استفاده شده است. استفاده گسترده از زغال سنگ به‌عنوان رنگدانه گزارش نشده اما؛ استفاده از پودر زغال سنگ آنتراستیت و بیتومینه هرچند که دارای ویژگی ضعیفی هستند، به‌عنوان رنگدانه شرح داده شده است. در نقاشی‌های دیواری کلیساهای اوایل سده پانزدهم انگلستان و نقاشی‌های سده شانزدهم ایتالیا واقع در نشنال گالری لندن استفاده این رنگدانه گزارش شده است [۲۹ و ۳۰]. مردمان قبیله هویی^۱ منطقه‌ای در آمریکای شمالی از زغال سنگ جهت پخت و پز، گرما، پخت سفال و همچنین به‌عنوان رنگدانه استفاده کرده‌اند [۱۰]؛ اما استفاده از زغال سنگ و دوده زغال سنگ در دوره پیش از تاریخ ایران گزارش نشده است. در شکل ۱۵ ویژگی بلوری رنگدانه در زیر میکروسکوپ پلاریزان با نمونه شاهد دوده زغال سنگ مشابهت دارد (شکل ۱۶). این رنگدانه دارای ظاهری مات و همسان‌گرد است [۳۰].



شکل ۱۵: ویژگی میکروسکوپی از رنگدانه سیاه؛ (۱) نور انعکاسی (۲) نور عبوری.

۵- مراجع

1. E. O. Negaban, The painted building of zagheh. *Paleorient*. 5 (1976), 239-250.
2. W. Sumner, Excavations at Tall-i Malyan (Anshan) 1974. *Iran* 14(1976), 103-115.
3. R. Bahadori, F. Bahrololoumi, S. H. Ahmadi, Scientific examination of mosaic and mural painting in third millennium BC in Iran, in Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry. Leuven (2012), 19-23.
4. H. Karimian, M. Javeri, M. Montazer zohor, Analysis of the settlement pattern of semirom in its transition from sasanian to early islamic era. *Iran. J. Faculty Art Archit. Dep. Archaeolog.* 2(2013), 63-80.
5. L. Vanden Berge, Archaeologische opzoekingen in de maev dasht vlakke (Iran), Brill. Leiden. 1952, 211-220.
6. W. M. Sumner, Cultural development in the kur river basin, Iran: An Archaeological Analysis Of Settlement Patterns, Ph. D Thesis, Pennsylvania, 1972.
7. E. Herzfeld, Prehistoric Persia I: A neolithic settlement at persepolis; Remarkable new discoveries. 1929.
8. A. Alizadeh, The origins of state organizations in prehistoric highland fars, southern iran: Excavations at tall-e bakun, oriental institute publications, Chicago, Chicago. 2006, 125-128.
9. A. Hojabri Nobari, A. Sardari, H. Fazeli Nashli, H. khatib Shahidi, Cultural development of northern Fars community in Bakun period. *Archaeolog. Stud.* 4(2011), 83-110.
10. W. C. Sturtevant, Handbook of North American Indians: Southwest. Smithsonian Institution, Washington District of Columbia. 1983, 183-186.
11. A. H. Karimy, Gh. Vatankeh, Characterization of Paint Binder in Historical Persian Paintings by ATR-FTIR. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 27-36.
12. Standard test of Wood-Determination of ash content Test method, Iranian National Standardization Organization, INSO, 1749, ICS:79.040, 2014.
13. F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin, Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 3737-3745.
14. P. R. S. Moorey, Ancient Mesopotamian materials and industries: The archaeological evidence. Eisenbrauns, Indiana. 1999.
15. G. H. Wathen, Arts, antiquities, and chronology of ancient Egypt: from observations in 1839. Longmans, Brown, Green, and Longmans, London. 1843.
16. E. Bergslien, An introduction to forensic geoscience. Wiley, NewYork. 2012.
17. R. J. Gettens, G. L. Stout, Painting materials: A short encyclopaedia. Courier Corporation, 1966.
18. J. R. Barnett, S. Miller, E. Pearce, Colour and art: A brief history of pigments. *Opt. Laser Technol.* 38(2006), 445-453.
19. D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Appl. Clay Sci.* 22(2003), 223-236.
20. M. Bater, Structural studies of fresco pigments of period parti in Kuh- E Khwaja of Sistan. *Iranian J. Crystallogr. minerakogy fall.* 18(2010), 322-334.
21. A. R. Sardari, H. Fazeli Nashli, A. Hejebri Nobari, H. Khatib Shahidi, A. Rezaei, Northern Fars during the Bakun Period: Archaeological Evidence from the Eghlid District, *Archäologische Mitteilungen aus Iran und Turan (AMIT)*, 43(2011), 239- 260.
22. G. Abdel-Maksoud, Comparison Between the Properties of , Accelerated-Aged Bones and Archaeological Bones. *Mediterr. Archaeol. Ar.* 1(2010), 89-112.
23. A. van Loon, J. J. Boon, Characterization of the deterioration of bone black in the 17 th century Oranjezaal paintings using electron-microscopic and micro-spectroscopic imaging techniques. *Spectrochim. Acta. Part B.* 59(2004), 1601-1609.
24. A. Vila, N. Ferrer, J. F. García, Chemical composition of contemporary black printing inks based on infrared spectroscopy: basic information for the characterization and discrimination of artistic prints. *Anal. Chim. Acta.* 591(2007), 97-105.
25. E. Tomasini, G. Siracusano, M. S. Maier, Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment. *Microchem. J.* 102(2012), 28-37.
26. S. Vahur, A. Teearu I. Leito, ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230cm⁻¹ for identification of inorganic pigments. *Spectrochim. Acta. Part A.* 75(2010), 1061-1072.
27. J. Bai, W. Li, B. Li, Characterization of low-temperature coal ash behaviors at high temperatures under reducing atmosphere. *Fuel.* 87(2008), 583-591.
28. P. C. Painter, R. W. Snyder, The application of fourier transform infrared spectroscopy to the characterization coal structure. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. (United States)*, 25(1980) (CONF-800814-P3).
29. B. H. Berrie, Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol. 4. National Gallery of Art. Washington 2007.
30. N. Eastaugh (Ed.), The pigment compendium: A dictionary and optical microscopy of historical pigments, Elsevier, 2008.
31. <http://www.atl.semtechsolutions.com/node/84/coal-and-fly-ash-analysis>.