Journal of Research on Archaeometry, 2020; 6(2):25–39

Journal of Research on Archaeometry

DOI: 10.52547/jra.6.2.25 URL: http://jra-tabriziau.ir/

Original Paper

Structural Study of the Pastiglia and Gilding Decoration at the Vank Cathedral and Bethlehem Church in Isfahan

Tina Tinati [1], Yaser Hamzavi [*2], Parviz Holakooei [3], Maria Perla Colombini [4]

[1] *Master of Archaeometry, Department of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN*

[2] *Assistant Professor, Department of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN*

[3] *Assistant Professor, Department of Art Conservation and Archaeometry, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN*

[4] *Professor, Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Pisa, ITALY*

Received: 01/29/2020 **Accepted: 06/28/2020**

Abstract

The pastiglia technique has been widely used as the preparation layer for gilding decoration in Iran during the Safavid period. Generally, the purpose of pastiglia is to create a prominent surface for the gilding array**.** The main research issue is the lack of technical and structural knowledge of the layered arrays of the two churches under study. Lack of sufficient research and resources on the technical and structural knowledge of Pastiglia and gilding decorations in the Armenian churches of Julfa, and also the existence of technical ambiguities and lack of clarity on the origin of art of Isfahan Armenians, such as architectural decorations and especially Pastiglia art, are the necessities of doing this research. The present study provides a technological overview towards the pastiglia employed in the gilding decoration at the Bethlehem Church and Vank Cathedral, as two important Armenian monuments from the Safavid era at New Julfa in Isfahan, using pyrolysis–gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscope coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX). GC/MS and Py-GC-MS used for the characterization of organic materials of samples and XRD and SEM-EDX used for the characterization of inorganic materials of samples. The analytical data show that animal glue was used as a binding medium of pastiglia while linseed oil was probably employed as the mordant agent in the gilding decorations; furthermore, linseed oil was used as a varnish layer on the gilding decorations of Vank cathedral. Also, the inorganic part of the pastiglia substrate showed to have been composed of gypsum and an iron-rich clay. These results are discussed in the larger context of the pastiglia technique in other contemporary historical monuments in Isfahan. It can be said that this present research is looking for structural and technical differences and affinities of these decorations in Isfahan Armenian and Islamic buildings at Safavid era.

Keywords: Armenian Churches, Wall Decorations, Animal Glue, Linseed oil, Armenian Bole

Introduction

The great Safavid dynasty is the most vivid historical period of Iran. The pastiglia technique has been widely used as the preparation layer for gilding decoration in Iran during the Safavid period. Generally, the purpose of pastiglia is to create a prominent surface for the gilding array. This artistic technique is usually called

[*] :Corresponding author :y.hamzavi@tabriziau.ac.ir

Copyright© 2020, the Authors | This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any - medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution NonCommercial terms.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]

[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

"Pastiglia", which is an Italian word, but due to the various ways of performing, different names have been used in different cultures [1-6]. In various historical periods, several gilding techniques have been used in illumination and easel and mural paintings. Metal leaves such as gold, silver and tin have been widely used by artists in artworks to decorate, making precious and optical dynamism of the work. Bethlehem Church [fig.1] and Vank Cathedral (Surp Amenaprgich) [fig.2], the two holy places of the Safavid era, are the most famous Armenian churches in New Julfa of Isfahan with pastiglia and gilding decorations.

Materials and Methods

Py-GC-MS: Analyses were performed by using a multi-shot pyrolyser EGA/PY-3030D (Frontier Lab, Japan) coupled with a 6890N gas chromatography system with a split/splitless injection port and combined with a 5973 mass selective single quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies, U.S.A.).

GC-MS: GC/MS instrumentation consisted of a Trace GC 2000 chromatographic system equipped with a PTV injection port and coupled to an ITQ 900 ion trap (Thermo Fisher, U.S.A.).
Peak assignment was based on a comparison with library mass spectra (NIST 1.7 main EI MS library, WILEY 275 MS library).

SEM/EDX: A MIRA3 model electron microscope (TESCAN, Czech Republic), with 15kV and 100pA, used for performing the analysis.

XRD: For performing the analysis, a D8 Advance model XRD instrument (Bruker), equipped with Cu-Kα x-ray and with 1.5045 Å wavelength, was used.
Identification of crystal phases was based on a comparison with International center for XRD data files (ICDD PDF); X'Pert HighScore Plus software was used for this.

Results

According to the hypothesis of the research, there could be the two types of organic materials in the samples (Gluing agent and Binder media). So, in order to gain the fingerprint of organic materials, Py-GC-MS was performed (Samples 2009.V.2 and 2010.B.1.). Then, according to the results, GC/MS analysis used for the identification of the organic materials [21, 23]. The procedure of GC/MS that used in this research, is a multi-step chemical pretreatments approach with primary extraction of organic compounds with ammonia solution, which was performed according to the procedure reported in the literature ref 14.
After confirming the presence of organic materials in the sample structure and identifying the type of these compounds, SEM pictograms were taken to investigate the morphological growth of the mineral crystals of the sample structure. EDX and XRD analyze were used to identify the constituents of minerals as the complementary analyzes.

Py-GC-MS: Palmitic acid and stearic acid peaks imply the lipid materials in samples structure (Figs. 3 and 4). Short chain fatty acids and homologues could be the results of the decomposition process of palmitic acid and stearic acid and or the same acidic compounds [30]. The pyrolysis product of proline and hydroxy proline is the pyrrole which its peak there is in the fig3. Due to the presence of the pyrrole (Fig. 3), proteinaceous material of the sample could be an animal glue [15]. Pyrolysis chromatograms shows that at least two kinds of organic materials was used in the pastiglia and gilding samples: Lipids and Proteins.

GC/MS: According to the (1) Py-GC-MS results which gave us a general idea about the organic materials of samples and (2) similarity of the Py-GC-MS results of the samples, GC/MS analysis used for the characterization of the organic materials in the sample 2010.B.1. The chromatographic separation of 2010.B.1 sample was performed at two different parts. First part of analysis was applied on the only pastiglia part of the sample (Code: 2010.B.1-pink). Second part of analysis was applied on the whole part of the sample (Code: 2010.B.1).

The extracted amino acids from 2010.B.1 and 2010.B.1-pink are the same (Chroma a, b; fig5).. There is lower amount of proteinaceous materials in 2010.B.1-pink respect to 2010.B.1. The Fig.6 shows the chromatograms of the lipid and resin materials of the sample 2010.B.1. Both of the two samples have proteinceous and lipid materials.

SEM: SEM Pictures confirms the presence of gluing media between the gold leaf and the pastiglia layers (Peak a, Fig.7, 8). Monoclinic crystals of gypsum are noticeable in Fig. 8 and 9. According to these pictures, there are some differences about the morphological growth of the pastiglia and the gypsum ground crystals.

3.4. EDX: With due attention to the EDX results of the pastiglia samples of the Vank cathedral and the

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

Bethlehem church, maximum weight percentages of the identified elements belongs to the Calcium and Sulfur (Table 4); also, the most weight percentages of the identified elements of the plaster ground, in both churches samples, are belong to the calcium and sulfur too, which is foreseeable (Table 5).

XRD: The major phases of the inorganic materials of the samples (2010.V.1, 2009.V.2, 2010.B.1) are gypsum and quartz. In addition, in the sample 2010.B.1, hematite and in the sample 2009.V.2, anhydrite were identified (Table 6).

Conclusion

The inorganic part of the both of the churches was made of gypsum and an iron-rich clay; and also, animal glue used as the binder of pastiglia. Linseed oil was probably employed as the glue in the gilding decorations. The gilding decorations of Vank cathedral also had a varnish layer that linseed oil was used for this aim. It seems that the structural and technical difference of these decorations in Isfahan Armenian and Islamic buildings at Safavid era, is the different phases of the clay of the pastiglias.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]

[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

پژوهه باستان‌سنجی ۱۳۹۹؛ ۶(۲): ۲۵-۳۹

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: 10.52547/jra.6.2.25

URL: http://jra-tabriziau.ir/

مقاله پژوهشی

ساختارشناسی لایه‌چینی آرایه‌های طلاکاری کلیساهای وانک و بیت‌لحم اصفهان*

تینا طینتی[۱]، یاسر حمزوی[۲]**، پرویز هلاکویی[۳] و ماریا پرلا کلمبینی[۴]

۱ دانش‌آموختهٔ کارشناسی‌ارشد باستان‌سنجی مواد آلی، دانشکدهٔ هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۲ استادیار، دانشکدهٔ هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۳ استادیار، دانشکدهٔ حفاظت و مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۴. استاد، دانشکدهٔ شیمی و شیمی‌صنعتی، دانشگاه پیزا، پیزا، ایتالیا

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۰۸

چکیده

اوج استفاده از لایه‌چینی، که به‌عنوان یک فن وابسته به طلاکاری شناخته می‌شود، در ایران مربوط به دورهٔ صفوی است. اغلب، هدف از اجرای لایه‌چینی، ایجاد یک سطح برجسته برای اجرای آرایه‌ی طلاکاری است. کلیسای بیت‌لحم یا بیدخم و کلیسای جامع وانک یا سن‌سور، دو کلیسای مربوط به دورهٔ صفوی مورد بررسی در این پژوهش، از مشهورترین کلیساهای ارمنیان جلفای نو در اصفهان هستند که دارای لایه‌چینی و آرایهٔ طلاکاری هستند. پژوهش حاضر، با بهره جستن از روش‌های پیرولیز-کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (Py-GC-MS) و کروماتوگرافی‌گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) به شناسایی و بررسی ساختار بست و چسب مورد استفاده در آرایه‌های لایه‌چینی و طلاکاری این دو کلیسا پرداخته‌است. همچنین در این مقاله با استفاده از پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی اشعه ایکس پراکنش انرژی (EDX) در کنار میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به بررسی ساختار بلوری ترکیبات معدنی و همچنین شناسایی مواد معدنی موجود در ساختار این آرایه‌ها پرداخته شده‌است. سپس با مقایسهٔ نتایج حاصل از این پژوهش، با نتایج مربوط به بررسی‌های انجام‌یافته بر لایه‌چینی‌های بناهای عالی‌قاپو، هشت‌بهشت و چهلستون اصفهان، در صدد رسیدن به یک نتیجه‌گیری کلی در مورد آرایه‌های لایه‌چینی و طلاکاری مربوط به دورهٔ صفوی اصفهان بوده است. نتایج حاصل از آنالیز، سریشم بودن بست در ترکیبات معدنی لایه‌چینی‌های کلیساهای وانک و بیت‌لحم را اثبات کرد، همچنین نشان داد که بخش معدنی آرایه‌های لایه‌چینی از ترکیب گچ و یک نوع رس حاوی کوارتز و غنی از اکسید آهن (گل ارمنی) تشکیل شده‌است. با توجه به نتایج، روغن بزرک به‌عنوان چسب مورد استفاده برای چسباندن ورقهٔ طلا شناسایی شد.

واژگان کلیدی: کلیسای وانک، کلیسای بیت‌لحم، لایه‌چینی، طلاکاری، صفوی

* این مقاله برگرفته از پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد رشتهٔ باستان‌سنجی تینا طینتی با عنوان «مطالعه ساختاری آرایه‌های لایه‌چینی در کلیساهای وانک و بیت‌الحم اصفهان» با راهنمایی یاسر حمزوی و پرویز هلاکویی در دانشگاه هنر اسلامی تبریز است.

** مسئول مکاتبات: تبریز، خیابان آزادی، میدان حکیم نظامی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، دانشکده هنرهای کاربردی، کد پستی: ۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱

پست الکترونیکی: y.hamzavi@tabriziau.ac.ir

حق نشر متعلق به نویسنده(گان) است و نویسنده تحت مجوز Creative Commons Attribution License به مجله اجازه می‌دهد مقاله چاپ شده را با دیگران به اشتراک بگذارد منوط بر اینکه حقوق مؤلف اثر حفظ و به انتشار اولیه مقاله در این مجله اشاره شود.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]

[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]

[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

۱. مقدمه

لایه‌چینی فن یا تکنیکی است که هدف و غایت آن ایجاد یک زمینهٔ برجسته برای اجرای طلاکاری است. لایه‌چینی در اروپا اغلب با واژهٔ Pastiglia شناخته می‌شود، اما نام‌های دیگری مانند Pastiglia، Pastillaye، Yesería، Relieve en Stucco، Applique Relief و Plasterreliefis نیز برای سطوح برجستهٔ مناسب برای طلاکاری مورد استفاده بوده است[1]. واژهٔ Pastigliaواژه‌ای ایتالیایی است که برای توصیف نوعی از تزیینات برجستهٔ مطلّا در مبلمان و به‌طور اخص، جعبه‌های کوچک تزیینی نیز به‌کار می‌رفته است[2]. اما نام‌هایی که برای این تزیینات برجسته استفاده شده، متنوع است. ودرآل [3] چهارده واژهٔ متفاوت را از فرهنگ‌های مختلف جمع‌آوری کرده که برای زمینه‌های برجستهٔ طلاکاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش‌هایی که منجر به ایجاد سطوح برجسته برای طلاکاری می‌شده، نیز مختلف بوده‌اند. یورک [2]، ودرآل [3] و بامفورد و همکاران [4] تعدادی از روش‌های مختلفی را که برای ایجاد سطوح برجسته در اروپا مورد استفاده بوده، تشریح کرده‌اند. در اروپا محل پیدایش تزئینات لایه‌چینی «سواحل شرقی مدیترانه»، معرفی شده‌است. فرینتا شروع جنگ‌های صلیبی را عامل نفوذ این فن به کاتالونیا، ناپل، سیه‌نا، فلورانس و سپس پیزا دانسته‌است. اوج استفاده از فن لایه‌چینی به همراه طلاکاری مربوط به دورهٔ بیزانس و ایتالیا است[1,5] .

استفاده از لایه‌چینی برای طلاکاری در دورهٔ صفوی به اوج خود رسید، ولی کاربرد لایه‌چینی در تزیینات وابسته به معماری ایران به دورهٔ تیموری باز می‌گردد. عمده سطوح برجستهٔ طلاکاری‌شدهٔ دورهٔ تیموری در شمال شرق ایران و ازبکستان قرار دارند، جایی که از واژهٔ «کندل» برای اطلاق زمینه برجسته طلاکاری‌ها استفاده شده است. کندل مخلوطی از گچ، گِل سرخ و یک نوع چسب گیاهی بوده که ورق‌های نازک طلا روی آن قرار می‌گرفته است [6]، اما واژهٔ لایه‌چینی شاید اولین بار توسط آقاجانی [7] برای سطوح برجستهٔ زمینه طلاکاری دورهٔ صفوی مورد استفاده قرار گرفته باشد. اصطلاح لایه‌چینی برای توصیف نوعی از تزیینات برجسته‌ای که در صحافی سنتی کاربرد داشته نیز مورد استفاده قرار گرفته است. کریم‌زاده تبریزی [8] و نجیب مایل هروی [9] توصیفاتی از لایه‌چینی یا بطانه‌چینی در جلدسازی سنتی ارائه کرده‌اند. هلاکوئی و همکاران [10] توضیحات بیشتری در رابطه با تاریخ استفاده از لایه‌چینی و واژه‌شناسی آن در ایران داده‌اند.

کلیساهای بیت‌لحم و وانک از مهم‌ترین بناهای مذهبی مسیحیان ارمنی اصفهان هستند که به مانند دیگر بناهای دورهٔ صفوی دارای لایه‌چینی و آرایه‌های طلاکاری هستند. مسئلهٔ اصلی این پژوهش، فقدان شناخت فنی و ساختاری لایه‌چینی در دو کلیسای مورد مطالعه است. کمبود پژوهش و نبود منابع مکتوب کافی در زمینهٔ شناخت فنی و ساختاری لایه‌چینی‌ها در کلیساهای ارامنهٔ جلفا و همچنین وجود ابهامات فنی و روشن نبودن خاستگاه و منشأ هنر ارامنهٔ جلفای اصفهان از جمله آرایه‌های معماری و به ویژه هنر لایه‌چینی و طلاکاری از مواردی هستند که پرداختن بدان‌ها از ضروریات انجام این پژوهش است.

۲. پیشینهٔ پژوهش

از مهم‌ترین پژوهش‌های انجام‌یافته در زمینهٔ لایه‌چینی در اروپا مطالعات نادولنی است که به بررسی تکنیک‌های طلاکاری برجسته شمال اروپا در قرون ۱۲ تا ۱۵ میلادی پرداخته است [11]. کلمبینی برای شناسایی مواد پروتئینی با منشأ سیر به عنوان چسب در طلاکاری نمونه‌های مربوط به سه کلیسا در ایتالیا از GC/MS استفاده کرده‌است [12]؛ از دیگر پژوهش‌های مشابه، در راستای روش تحقیق پژوهش حاضر، می‌توان به تحقیقاتی اشاره‌کرد که برای شناسایی مواد آلی بست و چسب، به روش CG/MS و Py-GC-MS انجام یافته‌اند [13-23]؛ اما از جمله بررسی‌های فنی و علمی انجام یافته بر روی ساختار این آرایه‌ها در ایران می‌توان به پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد پرویز هلاکویی اشاره کرد که با انجام آنالیزهای آزمایشگاهی SEM/EDX، XRD، کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) و تست

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

نین‌هیدرین، بر روی نمونه‌هایی از بناهای عالی‌قاپو، هشت‌بهشت و چهلستون، محتویات و ترکیبات لایه‌چینی گچ و یک نوع خاک رس حاوی یون‌های آهن، به همراه بست سریشم شناسایی کرده‌است؛ نوع طلاکاری لایه‌چینی‌ها، بدون شناسایی نوع چسب، روغنی تشخیص داده شده است؛ این پژوهش، تنها پژوهش انجام یافته بر روی لایه‌چینی‌ها و طلاکاری های دورهٔ صفوی است [10].

۳. معرفی بناهای مورد مطالعه

کلیسای بیت‌لحم: این بنا یکی از مهم‌ترین کلیساهای تاریخی جلفا از زمان شاه عباس اول است که توسط خواجه پطروس، یکی از تجار ارامنه، در سال ۱۶۲۷میلادی (۱۰۰۶ شمسی)، در اواخر سلطنت شاه عباس اول پی ریزی شده‌است. ساخت این کلیسا، که در بین دوازده کلیسای تاریخی اصفهان، بلندترین گنبد را دارد، بیست سال به‌طول انجامیده‌است؛ درواقع در سال ۱۶۴۶میلادی، یعنی دوسال بعد از فوت شاه عباس اول و در سال دوم سلطنت شاه عباس دوم به اتمام رسیده‌است. ساختمان اصلی کلیسا پلان مستطیلی شکل دارد و همان‌طور که اشاره شد، بزرگترین گنبد کلیساهای اصفهان را در بخش میانی خودش دارد. این بنا در توسعه‌های شهری تغییرات زیادی کرده‌است [24,25,26]. تالار کلیسا مزین به دیوارنگاره‌هایی با موضوع قصص مسیحیت و حواریان و همچنین بخش داخلی گنبد مزین به نقوش اسلیمی و ختایی و آرایه‌های لایه‌چینی است (شکل۱).

کلیسای وانک: این بنا در محلهٔ جلفای اصفهان واقع شده‌است. ساخت این کلیسا، بر بقایای عبادتگاهی مربوط به سال ۱۶۰۶میلادی، از سال ۱۶۵۵میلادی تا ۱۶۶۴میلادی، به مدت نُه سال به طول انجامیده که بعد از اتمام ساخت آن، توسط اسقف داوید وقف گردیده‌است [26,27,28]. ارامنه پس از استقرارشان در جلفای اصفهان، ابتدا بناها و مؤسسات علمی و اجتماعی و همچنین نمازخانهٔ کلیسای وانک را به صورت موقتی بنا کردند و پنجاه سال بعد از سکونتشان در جلفا یعنی سال ۱۶۵۵، به اهتمام داوید و کمک مردم، در مکان موقتی نمازخانه، این کلیسای مجلل بنا شد [29]. با توجه به کتیبه‌ای که در سال ۱۳۸۷ شمسی حین مرمت لایه‌چینی‌های سقف گنبد این بنا، کشف شد می‌توان گفت که اجرای لایه‌چینی‌های



شکل ۱: مجموعه تصاویر کلیسای بیت‌لحم. تصویر بالا: محل نمونه‌برداری نمونهٔ 2016.B.2، تصویر وسط: محل نمونه‌برداری نمونهٔ 2010.B.1، چهار تصویر پائینی: لایه‌چینی‌های آسیب‌دیده، قبل مرمت.

Fig. 1: (*top*, *middle*) General view from the dome chamber of the Bethlehem Church and location of sampling namely (*top*) 2016.B.2 and (*middle*) 2010.B.1 together with (*four images at bottom*) deteriorated pastiglia before restoration.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2020-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

آن تا سال ۱۶۶۷م (یعنی سه سال بعد از اتمام ساخت بنـا) به طول انجامیده است [27] (شکل۲).



شکل ۲: مجموعه تصاویر کلیسای وانک. تصویر بالا: محل نمونه‌برداری نمونه‌ی 2010.V.1، تصویر وسط: محل نمونه‌برداری نمونه‌ی 2009.V.2، چهار تصویر پائینی، لایه‌چینی‌های آسیب‌دیده‌ی قبل مرمت.

Fig. 2: (*top*, *middle*) General view from the dome chamber of the Vank Cathedral and location of sampling namely (top) 2016.V.1 and (middle) 2010.V.2 together with (*four images at bottom*) deteriorated pastiglia before restoration.

٤. مواد و روش‌ها

٤-١. نمونه‌برداری: نمونه‌های لایه‌چینی و طلاکـاری مـورد مطالعـهٔ هـر دو کلیسـا از بخشـی از آرایـه‌هـا کـه مستحکم نبوده و در حال ریختن بوده‌اند، تهیـه شـده‌انـد. نمونه‌گیری بـدون تمـاس دسـت، بـا اسـتفاده از پـنس و اسپاتول انجام شده و نمونه‌ها داخل زیـپ‌کیـپ نگـه‌داری شده‌اند. نمونه‌های حاصل، ابتدا توزین شده، سپس با اشل مستندنگاری شدند (جدول۱).

٤-٢. روش‌های مطالعهٔ آزمایشگاهی

پیرولیـز-کروماتوگرافی گـازی-طیف‌سنجی جرمی (Py-GC-MS): آنالیز توسط یک دستگاه پیرولیـزر multi-shot EGA/PY-3030D (Frontier Lab) ساخت ژاپن، جفت شده با دستگاه کروماتوگرافی 6890N و همچنـین دسـتگاه طیـف‌سـنجی جرمـی 5973 mass selective single quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies) ساخت امریکا انجام شد.

جداسازی کروماتوگرافیک اجزاء حاصل از پیرولیـز، در ستون مویین HP-5MS (جـنس لولـه از ۵٪ دی‌فنیـل و ۹۵٪ دی‌متیل‌پلـی‌سیلوکسـان، بـه طـول ۳۰متـر و قطـر ۰/۲۵میلی‌متر و ضخامت ۰/۲۵ میکرومتـر) انجـام یافـت. عملیات تزریق GC، در حالت split انجام یافـت. بهتـرین نتایج آنالیزها در نسبت split ۱:۱۰ حاصل شدند.

- شرایط پیرولیز: دمای محفظهٔ پیرولیز ۵۵۰°C، دمای سطح رابط ۲۸۰°C و دمای انژکتور GC ۲۸۰°C.
- شرایط GC: برنامهٔ دمایی-زمانی بر روی ۱۰ دقیقـه در ۳۲°C تنظیم شد. سپس دما تا ۲۸۰°C با شـدت ۱۰°C در هر دقیقه، افزایش پیدا کرد. تنظـیم دمـای بعدی ۲ دقیقه در ۳۰۰°C تنظیم شد. سپس دمـا بـا شدت ۱۵°C در هر دقیقه تـا ۳۰۰°C افـزایش پیـدا کرد. جریان گاز هلیـوم بـا خلـوص ۹۹/۹۹۹۵٪، بـر روی جریـــان ثـــابتی در ۱/۲ml در هـــر دقیقـــه برنامه‌ریزی شد.
- شرایط MS: فشار الکتـرون یـونیزه (El, 70eV) در حالت مثبـت، دمـای منبـع یـون ۲۳۰°C؛ محـدودهٔ اسـکن m/z ۵۰-۷۰۰ ، دمـای سـطح مشـترک ۲۸۰°C.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

(GC/MS) کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی: آنالیز در آزمایشگاه دپارتمان شیمی و شیمی صنعتی دانشگاه پیزا (ایتالیا)، با استفاده دستگاه کروماتوگرافی 6890N و ترکیب‌شده با دستگاه طیف‌سنجی جرمی 5973 mass selective single quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies) ساخت آمریکا انجام شد.

- شرایط GC: دمای اولیه در ۸۰°C تنظیم شد. بعد از ۲ دقیقه ایزوترمال، با شدت ۱۰°C در هر دقیقه، دما تا ۲۰۰°C افزایش یافت.
- شرایط MS: فشار الکترون یونیزه (EI, 70eV) در حالت مثبت، دمای منبع یون ۲۳۰°C؛ محدودهٔ اسکن m/z ۷۰۰-۵۰ ، دمای سطح مشترک ۲۸۰°C.

(SEM/EDX) میکروسکوپ الکترونی روبشی/طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس: برای انجام این آنالیز از دستگاه مدل MIRA3 میکروسکوپ الکترونی TESCAN، ساخت جمهوری چک موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز استفاده شد. آنالیز با kV ۱۵ولتاژ شتاب‌دهنده و pA ۱۰۰ شدت جریان انجام گرفته‌است.

(XRD) پراش اشعهٔ ایکس: آنالیزها با دستگاه XRD از نوع D8 Advance ساخت شرکت Bruker که مجهز به پرتو ایکس Cu-Kα با طول موج ۱/۵۰۴۵ آنگستروم، موجود در دانشگاه اصفهان، انجام گرفت. فازهای بلوری با مقایسه با فایل‌های مرکز بین‌المللی داده‌های پراش پرتو ایکس (ICDD PDF)، با نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus شناسایی شده‌است.

دستگاه‌های کمکی: یک آون مایکروویو با مشخصات: MILS-1200 MEGA Milestone, FKV, Sorisole, Bergamo, Italy، که برای هیدرولیز مواد پروتئینی و پپتیدی و همچنین برای صابونی و نمکی کردن مواد گلیسرولیپیدی، مومی و رزینی مورد استفاده قرار گرفته‌است.

پیپت‌های Omix C4 خریداری شده از Varian (میلان، ایتالیا)، با µL ۱۰۰ گنجایش که حاوی بستر جامد به عنوان فاز استخراج کننده است.

یک سیستم RC10-22 speed vacuum با یک تلهٔ یون خنک‌کننده، ساخت شرکت Thermo Electron Crop (St. Herblain, France) که برای خشک کردن محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌است.

مواد شیمیایی و استانداردها: مواد شیمیایی و استانداردهای مورد استفاده در روند شناسایی مواد آلی، در جداول۲ و ۳ آمده‌اند. استانداردها در دو دستهٔ استانداردهای داخلی تزریق و مشتق‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

جدول۱: مشخصات نمونه‌ها
Table 1:Specification of samples

Images				
Code	**2010.V.1**	**2009.V.2**	**2010.B.1**	**2016.B.2**
Weight	0.096 g	2.421 g	1.699 g	0.455 g
Location	Alter of the Vank cathedral محراب کلیسای وانک	The roof of the Vank cathedral chapel سقف نمازخانه کلیسای وانک	The roof of the Bethlehem church سقف کلیسای بیت‌لحم	ضلع شمالی کلیسای بیت‌لحم
year	۱۳۸۹ /2010	۱۳۸۸ /2009	۱۳۸۹ /2010	۱۳۹۵ /2016

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2022-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

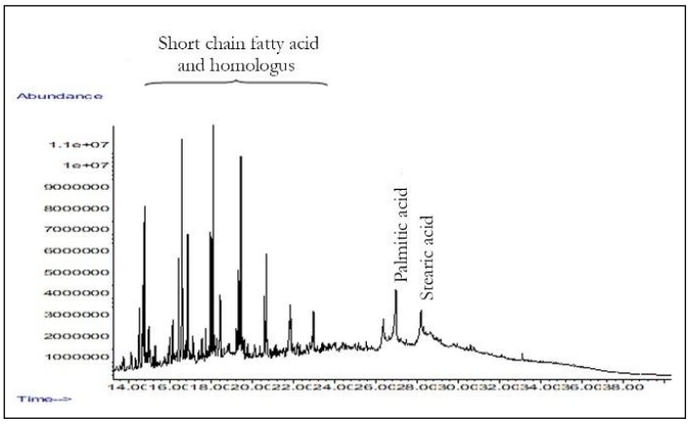
جدول۲: مواد شیمیایی مورد استفاده
Table 2: Chemical reagents

Reagent	Purchased from…
Trifluoracetic acid ; 99%	Fluka
Anhydrous pyridine	Fluka
ETSH; 99.5%	Sigma-Aldrich
Sodium azide; 99.5%	Sigma-Aldrich
BSTFA with and without 1% trimethylchlorosilane	Sigma-Aldrich
MTBSTFA + 1% trimethylchlorosilane	Sigma-Aldrich
triethylamine	Sigma-Aldrich

جدول۳: استانداردها
Table 3: Standards

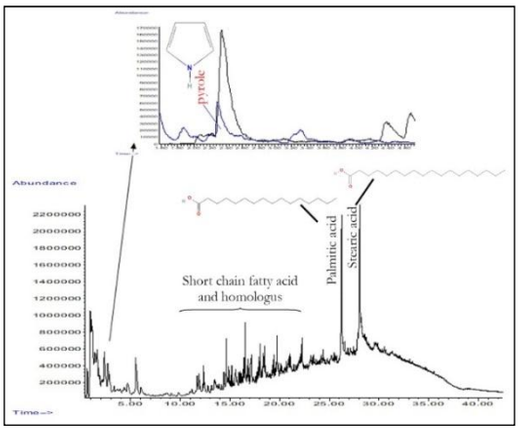
Solution	Contents	Usage
Amino acid solution in 0.1M HCl	12.5µmol/ml of Pro & Hyp + 2.5µmol/ml ofAsp, Glu, Ala, arginine, cysteine, Phe, Gly, hydroxylysine, Ile, Leu, Lys, Met, Ser, Tyr, threonine, Val	
Solution of fatty and dicarboxylic acids in acetone	Lauric acid (0.24mg/g), suberic acid (0.27mg/g), azelaic acid (0.28 mg/g), myristic acid (0.25mg/g), sebacic acid (0.3 mg/g), palmitic acid (0.25mg/g), oleic acid (0.51mg/g), stearic acid (0.51 mg/g)	
Norleucine solution in bidistilled water	138.66µg/g	Derivatization internal standard For amino acids
Tridecanoic acid solution in isooctane	135.48µg/g	Derivatization internal standard for lipid-resinous fraction
Hexadecane solution in isooctane	80.34µg/g	Injection internal standard

٤-٣. روند آزمایشگاهی انجام آنالیزها: باتوجه به این‌که احتمال وجود چند نوع مادهٔ آلی در ساختار نمونه‌های لایه‌چینی‌ها و طلاکاری‌ها وجود داشت، در ابتدا به منظور به دست آوردن یک اثرانگشت از مواد آلی، پیرولیز و در طی آن کروماتوگرافی‌گازی و طیف‌سنجی جرمی صورت گرفت [21,23]. این آنالیز بر روی نمونه‌های 2010.B.1 و 2009.V.2 انجام شد. سپس باتوجه به نتایج حاصل از این آنالیز، که در بخش ۵-۱ قابل پیگیری است، از آنالیز GC/MS برای شناسایی مواد آلی موجود در ساختار نمونه‌ها استفاده شد. روند



شکل ۳: کروماتوگرام Py-GC-MS 2009.V.2. این طیف‌ها بدون اضافه کردن عامل مشتق‌ساز به نمونه حاصل شده‌اند.
Fig. 3: Py-GC-MS Chromatogram of 2009.V.2, without derivatization agent.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]



شکل ۴: کروماتوگرام Py-GC-MS 2010.B.1. این طیف‌ها با اضافه کردن عامل مشتق‌ساز HMDS به نمونه حاصل شده‌اند.

Fig. 4: Py-GC-MS Chromatogram of 2010.B.1, with HMDS derivatization agent.

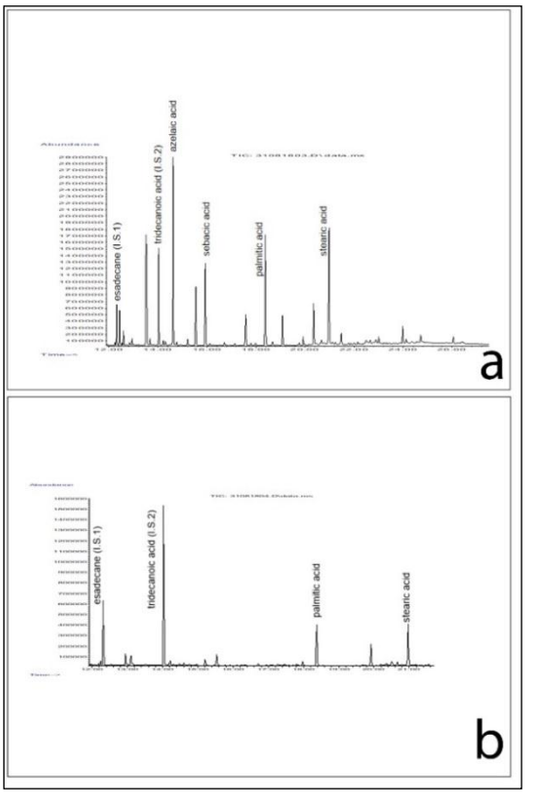
آنالیزGC/MS انتخاب شده، بر اساس استخراج با محلول آمونیاک است؛ در این روند، نیازی به جداسازی اولیهٔ مواد آلی از مواد معدنی نیست و در یک روند متمادی، امکان استخراج چند نوع مادهٔ آلی (پروتئینی، ساکاریدی، لیپیدی و رزینی) از یک میکرونمونه وجود دارد. گزارش رفتارهای شیمیایی انجام یافته بر روی نمونه‌ها در رفرنس 14 قابل پیگیری‌است.

بعد از حصول اطمینان از وجود مواد آلی و شناسایی‌شان، از تصاویر SEM برای بررسی رشد مورفولوژیک کریستال‌های مواد معدنی ساختار نمونه‌ها استفاده شد. از آنالیز EDX و XRD برای شناسایی عناصر تشکیل‌دهندهٔ مواد معدنی و همچنین شناسایی فازی این مواد استفاده‌شد.

۵.نتایج و یافته‌ها

۵-۱. نتایج آنالیز Py-GC-MS در بررسی انواع مواد آلی موجود در ساختار نمونه‌ها: در کروماتوگرام مواد آلی استخراج شده از هر دو نمونهٔ منتخب (2009.V.2, 2010.B.1)، قله‌های پالمیتیک‌اسید و استئاریک‌اسید حاکی از وجود مواد لیپیدی در لایه‌چینی‌های هر دو کلیسا است (شکل۳ و ۴). اسیدهای چرب و ترکیبات مشابه، می‌توانند حاصل روند تجزیهٔ لیپیدها در طی تخریب پالمیتیک‌اسید، استئاریک‌اسید و ترکیبات مشابه‌شان باشند؛ البته، اسیدهای چرب نیز از جملهٔ گروه‌هایی هستند که در نتایج آنالیزهای اغلب روغن‌های خشکانه و موم‌ها قابل‌مشاهده هستند [30]. علاوه بر آن میزانی مواد پروتئینی نیز با توجه به قلهٔ پیرول در کروماتوگرام مستخرج از نمونهٔ 2009.V.2.، قابل مشاهده است (شکل۳). پیرول، حاصل پیرولیز و تجزیهٔ پرولین در آنالیز Py-GC-MS (همراه و بدون عامل مشتق‌سازی HMDS) است [15].

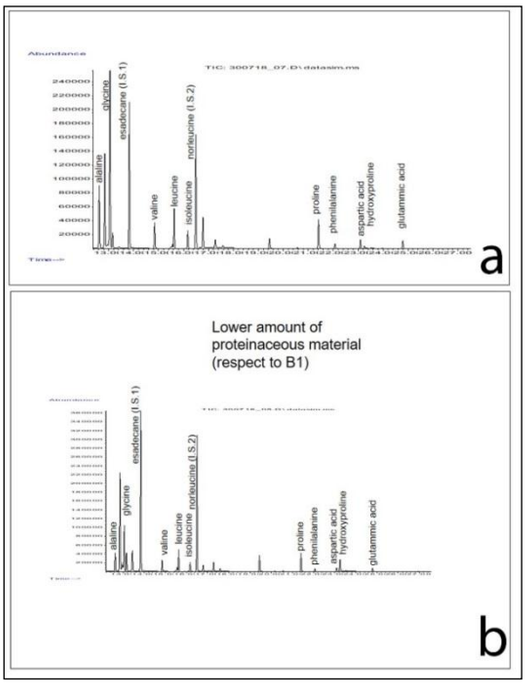
۵-۲. نتایج آنالیز GC/MS در شناسایی مواد آلی ساختار نمونه‌ها: باتوجه به این‌که (۱) طیف‌سنجی و کروماتوگرافی حاصل از پیرولیز، یک ایدهٔ کلی از ساختار مواد آلی موجود در نمونه‌ها به دست داده‌است، و (۲) نتایج آنالیز Py-GC-MS نمونه‌ها دارای ساختار مشابهی هستند،



شکل۵: کروماتوگرام GC/MS مواد پروتئینی. کروماتوگرام‌a: نمونهٔ 2010.B.1؛ کروماتوگرام‌b: نمونهٔ 2010.B.1-pink.

Fig. 5: GC/MS Chromatogram of proteinaceous materials. Chroma. a: 2010.B.1; Chroma. b: 2010.B.1-pink.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]



شکل۶: کروماتوگرام GC/MS مواد لیپیدی. کروماتوگرامa: نمونهٔ 2010.B.1؛ کروماتوگرامb: نمونهٔ 2010.B.1-pink.

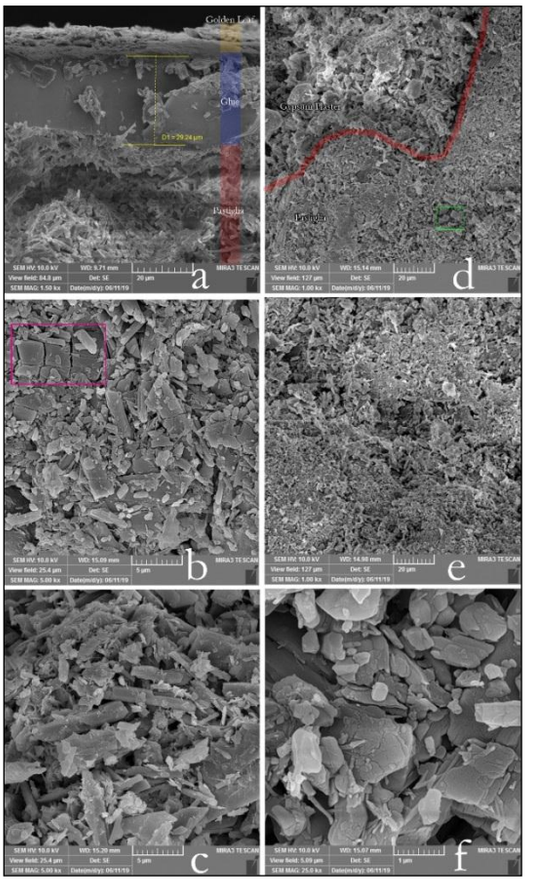
Fig. 6: GC/MS Chromatogram of lipidic materials. Chroma. a: 2010.B.1; Chroma. b: 2010.B.1-pink.

برای شناسایی مواد آلی از نمونهٔ 2010.B.1، در روند GC/MS استفاده شد. جداسازی کروماتوگرافیک بر روی نمونه 2010.B.1 در دو قسم انجام یافت: آنالیز اول فقط بر روی بخش لایه‌چینی نمونه (با کد 2010.B.1-pink)، و آنالیز دوم بر روی کل 2010.B.1 یعنی نمونه‌ای که دارای طلاکاری و فقط یک لایهٔ نازک گل‌سرخ است، انجام گرفت.

آمینواسیدهای ظاهر شدهٔ بخش پروتئینی نمونهٔ 2010.B.1 (کروماتوگرام aدر شکل۵) در طیف‌سنجی، به ترتیب خروج و ظهور، به این صورت است: آلانین، گلیسین، هگزادکان، والین، لیوسین، ایزولیوسین، نورلوسین، پرولین، فنیل‌آلانین، اسپارتیک‌اسید، هیدروکسی‌پرولین و گلوتامیک‌اسید؛ و آمینواسیدهای ظاهر شدهٔ بخش پروتئینی نمونهٔ 2010.B.1-pink (کروماتوگرام bدر شکل۵) در طیف‌سنجی به ترتیب خروج و ظهور به این صورت است: آلانین، گلیسین، هگزادکان، والین، لیوسین، ایزولیوسین، نورلوسین، پرولین، فنیل‌آلالین، اسپارتیک‌اسید، هیدروکسی‌پرولین و گلوتامیک‌اسید. باتوجه به شکل۶، که کروماتوگرام مواد لیپیدی و رزینی استخراج شده از نمونه‌های 2010.B.1 و 2010.B.1-pink است، ترکیبات جداشده از ستون‌های کروماتوگرافی به ترتیب هگزادکان، تری‌دکانوئیک‌اسید، آزلائیک‌اسید، سباسیک‌اسید، پالمیتیک‌اسید و استئاریک‌اسید است. باتوجه به کروماتوگرام‌های حاصل از استخراج مواد آلی در هر دو نمونهٔ 2010.B.1 و 2010.B.1-pink (شکل ۵ و ۶)، هر دو نمونه دارای مواد پروتئینی و مواد لیپیدی هستند.

۵-۳. نتایج آنالیز SEM در بررسی کریستال‌های مواد معدنی ساختار نمونه‌ها:

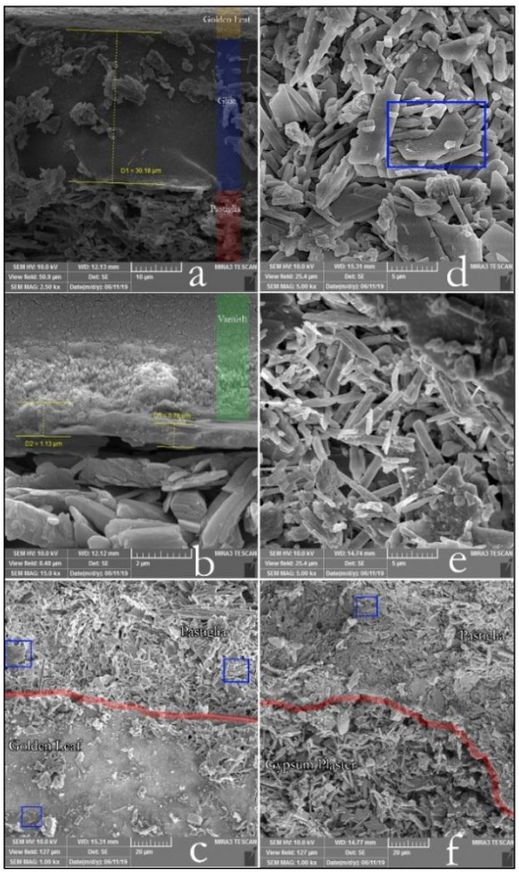
تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های لایه‌چینی و طلاکاری کلیساهای وانک و بیت‌لحم، استفاده از ورقهٔ



شکل ۷: تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های کلیسای بیت‌لحم.

Fig. 7: SEM Pics of samples of Bethlehem church.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]



شکل ۸: تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های کلیسای وانک.
Fig. 8: SEM Pics of samples of Vank Cathedral

طلا در طلاکاری و وجود لایهٔ چسب در بین ورقهٔ طلا و لایه‌چینی را تأیید کردند (تصاویر a از شکل‌های ۷ و ۸). وجود بلورهای منوکلینیک ژیپس در تصاویر SEM نمونه‌های هر دو بنا قابل مشاهده است (تصاویرc، d، e،f شکل۷ و ۸). باتوجه به تصاویر، کریستال‌های موجود در بخش لایه‌چینی‌ها رشد عرضی و در بخش گچ بستر رشد طولی دارند؛ تفاوت رشد مورفولوژیک بلورهای دو بخش لایه‌چینی و گچ بستر در تصاویری که از مرز این دو بخش تهیه شده‌اند، قابل مشاهده و مقایسه است (تصاویر d و b شکل۷؛ تصاویر c و f شکل۸). در تصاویر مربوط به نمونه‌های کلیسای وانک، شاهد هم‌رشدی بلورهای منوکلینیک ژیپس هستیم؛ این هم‌رشدی که به صورت دوقلویی انعکاسی (دوقلویی دم‌پرستویی) است، از صفحات {100} صورت گرفته است [31] (تصاویر d، c و f شکل۸ کادرهای آبی).

۵-٤. نتایج آنالیز EDX در شناسایی عناصر موجود در ساختار مواد معدنی نمونه‌ها:

باتوجه به نتایج درج شده در جدول۴، بیشترین درصدهای وزنی، هم در نمونه‌های لایه‌چینی کلیسای وانک و هم کلیسای بیت‌لحم مربوط به کلسیم و گوگرد است. در نتایج مربوط به آنالیز EDX گچ بستر نیز که در جدول۵ به صورت اکسیدی و میانگین درج شده‌اند، در نمونه‌های هر دو کلیسا، بیشترین درصد را در بین عناصر شناسایی شده، کلسیم و گوگرد دارند که با توجه به گچ بودن مادهٔ مورد مطالعه، این موضوع طبیعی است. درصدی از عناصر منیزیم، آلومینیوم، سیلسیوم، کلر، پتاسیم، سدیم و آهن نیز، **هم در نمونه‌های لایه‌چینی و هم گچ بستر شناسایی شده‌اند.**

۵-۵. نتایج آنالیز XRD در شناسایی فازی مواد معدنی نمونه‌ها:

برای شناسایی کیفی فازهای بلوری نمونه‌ها (2010.V.1، 2009.V.2، 2010.B.1)، این آنالیز انجام گرفت. فاز غالب نمونه‌ها ژیپس و کوارتز است. علاوه بر آن در نمونهٔ 2010.B.1 فاز هماتیت و در نمونهٔ 2009.V.2 فاز انیدریت نیز مشاهده شده‌است.

٦. بحث

٦-۱. بحث در نتایج مربوط به مواد آلی:

در کروماتوگرام‌های حاصل ازGC/MS ، موادی که نقاط جوش پائین‌تری دارند، زودتر از ستون کروماتوگرافی خارج می‌شوند؛ در واقع، ترکیباتی که در ساختار خود میزان کربن و قطبیت کم‌تری داشته‌باشند، زودتر در کروماتوگرام ظاهر می‌شوند [14-13].

باتوجه به این‌که آمینواسیدهای شناسایی شده در هر دو بخش نمونه، یکسان هستند، به نظر می‌رسد که از یک نوع مادهٔ پروتئینی در لایه‌چینی‌ها و طلاکاری‌ها استفاده شده‌است. در شناسایی مواد آلی پروتئینی موجود در نمونه‌ها از روش استفاده از مارکر و شاخص مواد استفاده شده‌است. میزان زیاد گلیسین شاخص کلاژن و پرولین و هیدروکسی پرولین، شاخص‌های شناسایی سریشم در

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

جدول۴: عناصر شناسایی شده از بخش لایه‌چینی نمونه‌ها به روش EDX
Table 4: Identified elements in Pastiglia part of samples with EDX analysis

Ox. Form Elem.		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Cl
Vank	$\bar{X}$	n.d	1.38	3.53	8.84	46.52	1.14	32.75	4.46	1.38
	S	–	0.64	0.77	3.23	1.98	0.24	1.78	1.40	0.51
Bethlehem	$\bar{X}$	0.93	1.31	5.94	12.77	42.23	1.51	30.34	5.06	0.45
	S	0.63	0.45	0.66	1.96	3.70	0.34	0.55	0.38	0.33

$\bar{X}$: میانگین S: انحراف معیار

جدول۵: عناصر شناسایی شده از بخش گچ بستر نمونه‌ها به روش EDX
Table 5: Identified elements in Gypsum part of samples with EDX analysis

Ox. Form Elem.		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Cl
Vank	$\bar{X}$	n.d.	1.29	3.55	9.87	45.83	0.87	36.16	1.43	0.95
	S	–	0.02	2.45	9.88	13.16	0.65	0.64	0.87	0.95
Bethlehem	$\bar{X}$	0.56	0.63	1.47	3.07	55.58	0.34	37.61	0.45	0.23
	S	0.40	0.20	0.48	1.87	1.33	0.20	0.67	0.18	0.16

جدول۶: فازهای شناسایی شده به روش XRD
Table 6: Identified phases with XRD analysis

		Gypsum	Anhydrite	Quartz	Hematite
Sample	2010.V.1	√		√	
	2009.V.2	√	√	√	
	2010.B.1	√		√	√
Major phases minor phases					

آنالیز GC است [16,21,32]. سریشم حیوانی با حل شدن پوست حیوان در آب داغ آماده می‌شود؛ جزء اصلی آن کلاژن است [30]. ساختار پروتئین کلاژن با زنجیره‌های پپتیدی، با میزان زیاد گلیسین و پرولین و همچنین حضور هیدروکسی‌پرولین، آمینواسیدی که عموماً در سریشم حیوانی، حضور دارد و نه در ترکیبات دیگر، قابل شناسایی است [15].

با توجه به قله‌های گلیسین در کروماتوگرام‌ها، میزان فراوانی 2010.B.1-pink (کروماتوگرام bدر شکل۵) کم‌تر از نمونهٔ 2010.B.1 (کروماتوگرام aدر شکل۵) است، بنابراین میزان کلاژن موجود در نمونهٔ 2010.B.1 بیشتر است؛ می‌توان گفت مواد پروتئینی، و یا به طور دقیق‌تر سریشم بیشتری در نمونهٔ 2010.B.1 وجود دارد. در بین تمامی انواع بست‌ها، سریشم تقریباً به نسبت بیشتری در تمام دنیا مورد استفاده قرار گرفته‌است [33]. در ادبیات منظوم و منثور کهن ایران و متون فنی نقاشی نیز از استفاده از سریشم یاد شده‌است. در آثار شاعرانی چون نظامی، رودکی و منوچهری دامغانی به موارد مختلف و انواع کاربردهای آن اشاره شده‌است [34].

باتوجه به کربوکسیلیک‌اسیدهای استخراج شده، نمونه فقط ترکیبات لیپیدی دارد و فاقد مواد رزینی است. برای شناسایی نوع مادهٔ لیپیدی (شکل۶)، از روش بررسی نسبت‌ها استفاده شده‌است [13,17,35,36]. مجموع درصدهای دی‌کربوکسیلیک‌ها (∑D)، حاکی از روغن بودن ترکیب لیپیدی است. با بررسی کروماتوگرامa در شکل۶ می‌توان تشخیص داد که میزان فراوانی آزلائیک‌اسید (A) بیشتر از پالمیتیک‌اسید (P) است؛ به همین دلیل مطمئناً نسبت آزلائیک بر پالمیتیک‌اسید بیشتر از یک خواهد بود یعنی A/P>1. بنابراین نسبت، نتیجه حاصل می‌شود که روغن موجود در ساختار نمونه، یک نوع روغن خشکانه است. میزان فراوانی پالمیتیک (P) و استئاریک‌اسید (S)، باتوجه به قله‌های این مواد در کروماتوگرامa مواد لیپیدی نمونه (شکل۴)، تقریباً برابر است یعنی P/S≈1؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت روغن خشکانهٔ شناسایی شده، روغن بزرک است. تمامی موادی که به عنوان چسب، بست و حتی جلا و وارنیش در آثار

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

هنری تاریخی کاربرد داشته‌اند، تحت عنوان مواد لایه‌ساز شناخته می‌شوند. در واقع مواد لایه‌ساز، به موادی گفته می‌شوند که با قرارگیری بر روی یک سطح جامد که پایه و یا بنیاد نام دارد، تشکیل یک لایه به نام فیلم می‌دهند [37]. لایه‌سازهای روغنی مورد استفاده به عنوان چسب در آثار تاریخی، اغلب، موادی بر پایهٔ گلیسرولیپیدها محسوب می‌شوند که شامل روغن‌های خشکانه و روغن‌های گیاهی هستند [38]. روغن بزرک از روغن‌کشی دانهٔ گیاه Linume usitatissmum حاصل می‌شود [34]. روغن‌هایی که قابلیت خشک شدن دارند، از دوران باستان و کلاسیک شناخته شده هستند [33].

در کروماتوگرام مواد لیپیدی استخراج شده از نمونهٔ 2010.B.1-pink (کروماتوگرامb در شکل۴)، استئاریک و پالمیتیک اسید، با فراوانی کم‌تری نسبت به فراوانی این مواد در نمونهٔ 2010.B.1 قابل مشاهده هستند؛ می توان نتیجه گرفت، در ساختار نمونه 2010.B.1-pink مواد لیپیدی کم‌تری وجود دارد. باتوجه به این که نمونهٔ 2010.B.1، بر خلاف نمونهٔ 2010.B.1-pink، آرایهٔ طلاکاری نیز دارد، می‌توان نتیجه گرفت از روغن بزرک به عنوان چسب برای چسباندن ورقهٔ طلا بر روی لایه‌چینی‌ها استفاده شده‌است. نکتهٔ قابل بحث و جالب توجه در این نتایج، روغن بزرک بودن چسب است؛ باتوجه به منابع مکتوب تاریخی، در دورهٔ صفوی، در طلاکاری‌های روغنی، از روغن کمان به عنوان چسب استفاده می‌شده‌است؛ روغن کمان درواقع یک نوع مادهٔ لیپیدی-رزینی است که در عموم موارد از ترکیب روغن بزرک و سندروس بلورین ساخته می‌شده‌است ولی در برخی منابع در روش تهیهٔ روغن کمان، از ترکیب کهربا و روغن کنجد یا گردو هم به جای روغن بزرک و سندروس اشاره شده‌است [39]؛ به استفاده از روغن بزرک به عنوان چسب، بیشتر در آثار و منابع لاتین اشاره شده‌است.

در پژوهش انجام یافته بر روی لایه‌چینی‌های بناهای عالی‌قاپو، هشت‌بهشت و چهلستون، سریشم بودن بست مورد استفاده و روغنی بودن نوع طلاکاری به اثبات رسیده‌است. نوع روغن استفاده شده در این طلاکاری‌ها نامعلوم است [10].

٦-٢. بحث در نتایج مربوط به مواد معدنی:

تصاویر SEM تهیه شده از مقاطع نمونه‌های لایه‌چینی و طلاکاری‌های هر دو کلیسا، در تأیید نتایج Py-GC-MS و GC/MS، وجود لایهٔ چسب را در بین ورقهٔ طلا و لایه‌چینی‌ها اثبات می‌کنند. یکی از علل رشد عرضی بلورهای ژیپس در ترکیبات لایه‌چینی می‌تواند استفاده از بست (مادهٔ آلی) باشد. علت کم بودن فضای خالی مابین بلورها در بخش تصاویر مربوط به گچ بستر و لایه‌چینی، می‌تواند استفاده از میزان کم آب در عمل‌آوری این ترکیبات باشد [40,41].

همان‌طور که در تصاویر SEM، بیشتر بلورهای قابل مشاهده مربوط به بلورهای منوکلینیک ژیپس است، در نتایج XRD و EDX هم، اعم بخش مواد معدنی نمونه‌ها را سولفات‌کلسیم به صورت فرم ژیپس تشکیل می‌دهد. ترکیبات سیلیکاتی، به‌طور مشخص کوارتز، دومین فاز غالب شناسایی شده‌است. کلسیم سولفات در نمونه‌های کلیسای وانک علاوه بر فرم ژیپس، به صورت فرم انیدریت هم شناسایی شده‌است (جدول۶). انیدریت به‌احتمال‌زیاد، به خاطر پخت ناقص گچ در ترکیب مشاهده شده‌است و زمان زیادی برای تبدیل شدن به ژیپس نیاز دارد. حضور این فاز می‌تواند حاکی از این باشد که میزان کمی آب به ترکیبات اضافه و قبل از تبدیل شدن فرم انیدریت به ژیپس از محیط خارج شده‌است [10,40,41].

وجود سیلسیوم در ساختار لایه‌چینی‌ها ناشی از حضور ترکیبات سیلیکاتی است (جدول۴)؛ حضور این عنصر و درواقع ترکیبات سیلیکاتی، در کنار حضور عنصر آهن، دو احتمال را در پیش رو قرار می‌دهد: یا نمونه در ساختار خود اکسیدآهن و کوارتز به صورت جداگانه دارد، و یا این که رسی با عناصر منیزیوم، آلومینیوم، سیلسیوم و آهن دارد؛ که باتوجه به نتایج XRD، بیشتر ترکیبات سیلسیومی به صورت کوارتز در نمونه‌ها وجود دارد. ولی باتوجه به حضور آلومینیوم در کنار سیلسیوم در نتایج حاصل از EDX، می‌توان گفت ممکن است بخشی نیز به دلیل وجود آلومینوسیلیکات‌هایی باشد که به عنوان کانی های رسی در گِل‌سرخ نمونه‌ها وجود دارد.

میزان کمی نیز عناصر منیزیم، سدیم و کلر در

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2028-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

جدول۷: نسبت بین گچ و گل‌سرخ در نمونه‌های لایه‌چینی
Tab; 9: Ratio between Gypsum and Red Bole

Building Name	G:RB
Vank	5:1
Bethelehem	3:1
Ali-Qapoo	4:1
Hasht Behesht	3:2
Chehel-Sotun	4:1

نمونه‌ها شناسایی شده‌اند. اغلب به همراه گچ، میزانی کلر و منیزیم به عنوان ناخالصی همواره حضور دارند؛ میزانی از این عناصر نیز می‌تواند به‌دلیل وجود مواد معدنی رس و آلومینوسیلیکات‌های رسی باشد.

همان‌طور که در جدول۵ نیز قابل مشاهده‌است، عناصر دیگری، غیر از کلسیم و گوگرد، با فراوانی کمی در نمونه‌های گچ بستر نیز شناسایی شده‌اند. قسمتی از این عناصر به صورت ناخالصی در کنار گچ مورد استفاده در ترکیب لایه‌چینی وجود داشته‌اند. با توجه به این که ملات لایه‌چینی به صورت خیس بر روی زمینه اجرا می‌شده‌است، میزانی از این عناصر می‌تواند توسط لایه‌چینی خیس که هنوز خشک نشده‌است، به داخل گچ نفوذ کرده باشد؛ البته باید آسیب ناشی از رطوبت را در لایه‌چینی‌های بیت‌لحم نیز درنظر گرفت. همان‌طور که بیان شد، سدیم فقط در نمونه‌های کلیسای بیت‌لحم مشاهده شده‌است و بیشتر آسیب ناشی از رطوبت نیز مربوط به لایه‌چینی‌های محراب همین کلیسا بوده‌است؛ با در نظر گرفتن عنصر کلر در ساختار این نمونه‌ها، نمک حاصل می‌تواند به خاطر آسیب‌های رطوبت نیز باشد.

۷. نتیجه‌گیری

لایه‌چینی‌های کلیساهای وانک و بیت‌لحم به ترتیب از ترکیب گچ (ژیپس)، با یک نوع خاک رس حاوی کوارتز و اکسیدهای آهن تشکیل شده‌است؛ برای عمل‌آوری این ترکیب از بست سریشم استفاده شده‌است. نوع طلاکاری اجرا شده بر روی لایه‌چینی‌ها، طلاکاری روغنی است و ظاهراً روغن بزرک به عنوان چسب استفاده شده‌است. بر روی طلاکاری‌های کلیسای وانک، لایهٔ جلا و وارنیش از جنس روغن بزرک استفاده شده‌است. باتوجه به این‌که از یک روغن خشکانه به‌عنوان چسب استفاده شده‌است، برخلاف مرسومات هنرمندان دورهٔ صفوی، شیوهٔ اجرای طلاکاری‌های این کلیساها به مانند مرسومات اروپائی است. این مورد می تواند یکی از مستقیم‌ترین تأثیرات هنرمندان اروپائی بر هنرمندان ایرانی باشد. در نهایت می‌توان گفت، روش اجرای لایه‌چینی در کلیساهای ارمنی و بناهای اسلامی یکسان است؛ در هر پنج بنا از سریشم به عنوان بست مواد معدنی لایه‌چینی‌ها استفاده شده و نوع طلاکاری روغنی است و فاز غالب لایه‌چینی‌ها گچ (به صورت ژیپس) است؛ تنها تفاوت شناسایی شده در بین کلیسای ارمنی و سه عمارت اسلامی مطالعه شده در پژوهش پیشین، باتوجه به نتایج XRD، تفاوت فازهای موجود در ساختار رس مورد استفاده است که می‌توان گفت به‌احتمال زیاد رس مورد استفاده متفاوت بوده‌است.

References

[1] Hamsík M. The relief decoration of Medieval painting--pastiglia: origin and technique. Umeni. 1992;40(2):100-7.

[2] Yorke J. Dictionary of Art. Ed. Jane Turner. London: Macmilan Publishers Limited; Vol. 24; 1998.

[3] Wetherall. History and Techniques of Composition. In Book Gilding and Surface Decoration. London: U.K. Institute for Conservation; 1991: 26-29.

[4] Bomford D, Dunkerton J, Roy A. Italian Painting before 1400. London: National Gallery Press; 1990.

[5] Frinta MS. Raised Gilded Adornment of the Cypriot Icons, and the Occurrence of the Technique in the West. Gesta. 1981 Jan

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

1;20(2):333-47.

[6] Golombek L, Wilber D. The Timurid Architecture of Iran and Turan. Translated by Afsar K. and Kiani M.Y. Tehran: Publication of Cultural Heritage Organization; 1995. [in Persian]
[گلمبک لیزا، ویلبر دونالد. معماری تیموری در ایران و توران. ترجمهٔ کرامت‌الله افسر و محمدیوسف کیانی. تهران: انتشارات سازمان میراث فرهنگی؛ ۱۳۷۴.]

[7] Aqajani H. Painting Restorations (2). Asar Journal; 1980; 2, 3, 4: p. 160-175. [in Persian]
[آقاجانی حسین. تعمیرات نقاشی (۲). مجلهٔ اثر؛ ۱۳۵۹؛ ۴،۳،۲: ص. ۱۶۰-۱۷۵.]

[8] Karimzadeye Tabrizi M.A. Biography and works of Old Iranian painters and some celebrities of Indian and Ottoman painters. Tehran: Mostofi Publications; 1997.
[کریم‌زاده تبریزی محمدعلی. احوال و آثار نقاشان ایران قدیم و برخی از مشاهیر نگارگر هنر و عثمانی. تهران: انتشارت مستوفی؛ ۱۳۷۶.]

[9] Mayel-Heravi N. Book Designing in Islamic Culture. Mashhad: Astan Quds Razavi Research Foundation; 1993. [in Persian]
[مایل‌هروی نجیب. کتاب‌آرایی در تمدن اسلامی. مشهد: بنیاد پژوهش‌های آستان قدس رضوی؛ ۱۳۷۲.]

[10] Holakooei P, Abed-Esfehani A, Samanian S. Aslani H. A Technological Study on the Pastiglia of Gilded Substrates at Safavid Period in Isfahan (Based on the Pastiglias of Ali-Qapoo, Chehel-Sotun and Hasht-Behesht). Journal of Art University; 2008; 2: 37-56. [in Persian]
[هلاکویی پرویز، عابد اصفهانی عباس، سامانیان صمد، اصلانی حسام. بررسی فنی لایه‌چینی تزئینات طلاچسبانی دورهٔ صفوی در اصفهان (باتکیه بر لایه‌چینی‌های عالی‌قاپو، چهل‌ستون و هشت‌بهشت). نامهٔ هنرهای تجسمی و کاربردی، دوفصلنامهٔ دانشگاه هنر؛ ۱۳۸۷؛ ۲: ۳۷-۵۶.]

[11] Nadolni J. The Techniques and Use of Gilded Relief Decoration by Northern European Painters, c. 1200–1500. London: University of London; 2000. [Unpublished PhD thesis]

[12] Bonaduce I, Colombini MP, Diring S. Identification of garlic in old gildings by gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2006 Feb 24;1107(1-2):226-32.

[13] Colombini MP, Modugno F, Giacomelli M, Francesconi S. Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in wall painting samples by gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 1999 Jun 18;846(1-2):113-24.

[14] Colombini MP, Modugno F, Fuoco R, Tognazzi A. A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders. Microchemical Journal. 2002 Oct 1;73(1-2):175-85.

[15] Colombini MP, Modugno F. Characterisation of proteinaceous binders in artistic paintings by chromatographic techniques. Journal of Separation Science. 2004 Feb;27(3):147-60.

[16] Colombini MP, Andreotti A, Bonaduce I, Modugno F, Ribechini E. Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry. Accounts of chemical research. 2010 Jun 15;43(6):715-27.

[17] Lluveras A, Bonaduce I, Andreotti A, Colombini MP. GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipids, natural waxes, terpenoid resins, proteinaceous and polysaccharide materials in the same paint microsample avoiding interferences from inorganic media. Analytical chemistry. 2010 Jan 1;82(1):376-86.

[18] Degano I, Modugno F, Bonaduce I, Ribechini E, Colombini MP. Recent advances in analytical pyrolysis to investigate organic materials in heritage science. Angewandte Chemie International Edition. 2018 Jun 18;57(25):7313-23.

[19] Tenorio AL, La Nasa J, Ferriani B, Colombini MP, Modugno F. The chemistry of pastels: Investigation of the organic materials in a drawing by Umberto Boccioni. Journal of Cultural Heritage. 2019 Jan 1;35:235-41.

[20] Arjonilla P, Dominguez-Vidal A, Correa-Gomez E, Rubio-Domene R, Lluveras-Tenorio A, Ayora-Cañada MJ, Colombini MP. Characterization of organic materials in the decoration of ornamental structures in the Alhambra monumental ensemble using gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Microchemical Journal. 2018 Jul 1;140:14-23.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

[21] Bonaduce I, Blaensdorf C, Dietemann P, Colombini MP. The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army. Journal of Cultural Heritage. 2008 Jan 1;9(1):103-8.

[22] Bonaduce I, Ribechini E, Modugno F, Colombini MP. Analytical approaches based on gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) to study organic materials in artworks and archaeological objects. Topics in Current Chemistry. 2016 Feb 1;374(1):6.

[23] Devièse T, Ribechini E, Castex D, Stuart B, Regert M, Colombini MP. A multi-analytical approach using FTIR, GC/MS and Py-GC/MS revealed early evidence of embalming practices in Roman catacombs. Microchemical Journal. 2017 Jul 1;133:49-59.

[24] Huspian Sh. Architecture of Isfahan's Churches. Peyman Quarterly Periodical Journal; 2007; 40. [in Persian]
[هوسپیان شاهن. معماری کلیساهای اصفهان. فصلنامه فرهنگی پیمان؛ ۱۳۸۶؛ ۴۰.]

[25] Carswell J. New Julfa the Armenian Churches and other Buildings. Oxford: Clarendon Press; 1968.

[26] Haghnazarian A. Armenian Churches of Isfahan's New Julfa. Tehran: Farhangestan-e Honar; 2006. [in Persian]
[حق نظریان آرمن. کلیساهای ارامنهٔ جلفای نو اصفهان. تهران: فرهنگستان هنر؛ ۱۳۸۵.]

[27] Hamzavi Y. Finding and Old Inscription in Vank (Surp Amenaprgich) Cathedral in Isfahan. Bi-annual Journal of Restoration Science and Cultural Heritage; 2014; 4: p.49-58. [Original in Persian with English Abstract]
[حمزوی یاسر. کشف کتیبه‌ای کهن در کلیسای وانک (سورپ آمناپرگیچ) اصفهان. دوفصلنامه تخصصی دانش مرمت و میراث فرهنگی؛ ۱۳۹۳؛ ۴: ص. ۴۹-۵۸.]

[28] Ashjian M.V. Album All Saviours Cathedral New Julfa, Iran. A Publication of the Diocesan Council of Armenians in Iran and India; 1975.

[29] Qukasian H. Vank Cathedral of Isfahan's Julfa. Armaghan Journal; 1972; 11, 12: p.800-4. [in Persian]
[قوکاسیان هراند. کلیسای وانک جلفای اصفهان. مجلهٔ ارمغان؛ ۱۳۵۱؛ ۱۱، ۱۲: ص. ۸۰۰-۴.]

[30] Vandenabeele P, Wehling B, Moens L, Edwards H, De Reu M, Van Hooydonk G. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. Analytica Chimica Acta. 2000 Feb 29;407(1-2):261-74.

[31] Cornelis K. Manual of mineralogy.Translated by Farid M, Modaberi S. Tehran: iup; 2007.
[کلاین کرنلیس. راهنمای کانی‌شناسی. ترجمه. مر فرید، مدبری سروش. تهران: مرکز نشر دانشگاهی تهران؛ ۱۳۸۶.]

[32] Colombini M.P, Gautier G. GC/MS in the characterization of Protein Paint Binders. In: Colombini M.P, Modugno F, Editors. Organic Mass Spectroscopy in Art and Archaeology. United Kingdom: Wiley, 2009: p. 237-59.

[33] Taft W, Mayer J.W. The Science of Paintings. New York: Springer; 2000.

[34] Karimy A.H. Traditional varnishes in the history of Persian Painting. Specialized course on the conservation of historical, cultural and artistic monuments using organic and inorganic coatings; 2013: p. 1-12.
[کریمی امیرحسین. پوشش‌دهنده‌های سنتی مورد استفاده در نقاشی ایران. دورهٔ آموزشی- تخصصی حفاظت آثار و بناهای تاریخی، فرهنگی و هنری بااستفاده از پوشش‌های آلی و معدنی؛ ۱۳۹۲: ص. ۱-۱۲.]

[35] Bonaduce I, Andreotti A. Py-GC/MS of Organic Paint Binders. In: Colombini M.P, Modugno F, Editors. Organic Mass Spectroscopy in Art and Archaeology. United Kingdom: Wiley, 2009: p. 303-26.

[36] Colombini M.p, Modugno F, Ribechini E. GC/MS in the Characterization of Lipids. In: Colombini M.P, Modugno F, Editors. Organic Mass Spectroscopy in Art and Archaeology. United Kingdom: Wiley, 2009: p. 191-213.

[37] Kleiner L.M. Binding Media, Varnishes & Adhesives Artist's materials. Translated by Farahmand-e borujeni H. Isfahan: Goldasteh Publications; 2009.
[کلاینر لیلیان ماسشلین. خواص مواد برای هنرمندان: چسب‌ها و جلاهای طبیعی. ترجمه: فرهمند بروجنی حمید. اصفهان: انتشارات گلدسته؛ ۱۳۸۸.]

[38] Colombini M.P, Modugno F. Organic

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2020-03-13]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]

Mortars from Shadiakh and Alamut). JRArch, 2015; 2: 1-14. [Original in Persian with English Abstract]
[میش‌مست‌نهی مسلم. کاربرد تحلیل‌های بلورشناسی در مطالعات فنی آثار تاریخی گچی (مطالعه موردی گچ‌بری کوه خواجهٔ سیستان، ملات گچ شادیاخ نیشابور و ملات گچ قلعه الموت قزوین). پژوهه باستان‌سنجی، ۱۳۹۵؛ ۲: ص. ۱-۱۴.]

[41] Hamzavi Y, Sardari A.M. Investigation of Natural ad Industrial Stabilizer for Usage in Stucco Decoration in Seti Fatima Mosoleum. The First Symposium of Material Science and Conservation of Cultural- Historical Heritage; 2012: p. 1-15. [Original in Persian with English Abstract]
[حمزوی یاسر، سرداری علی محمد. استفاده از آنالیزهای دستگاهی جهت فن شناخت تزئینات گچی بقعه ستی فاطمه. نخستین همایش علم مواد و حفاظت آثار فرهنگی تاریخی؛ ۱۳۹۰: ص. ۱-۱۵.]

Materials in Art and Archaeology. In: Colombini M.P, Modugno F, Editors. Organic Mass Spectroscopy in Art and Archaeology. United Kingdom: Wiley, 2009: p. 3-36.

[39] Nemati-babaylou A, Azadi M, Najafi F, Mohammadi-Achachlouie. Kaman Oil; Imitation, Innovation of Localisation? The first international Conference on Arts and Crafts in Iranian-Islamic Culture and Civilization: Declining arts in focus; 2016: 1-11. [in Persian]
[نعمتی بابایلو علی، آزادی مهرناز، نجفی فرهود، محمدی آچاچلوئی محسن. روغن کمان؛ تقلید، ابداع یا بومی‌سازی؟. نخستین همایش بین‌المللی هنر و صناعات در فرهنگ و تمدن ایرانی-اسلامی با تأکید بر هنرهای رو به فراموشی؛ ۱۳۹۵: ص. ۱-۱۱.]

[40] Mishmastnehi M. The Application of Crystallographic Interpretation on Technical Study of Gypsum-Based Historical Materials (Case studies of stucco decoration of Kuh-e Khwaja and Gypsum

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2023-03-23]
[DOR: 20.1001.1.24764647.1399.6.2.3.9]
[DOI: 10.52547/jra.6.2.25]