



Original Paper

Identification the Structure of Colorants Used on the Late Bronze Age Ceramics of Eastern Lake Urmia Based on the Specimen from Kul Tepe, Ajabshir



Umm al-Banin Rastineh¹, Masoud Bagherzadeh Kasiri^{2*}, Bahram Ajorloo³, Ghader Ebrahimi⁴

¹M.Sc. in Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

²Associate professor, Research Center on Restoration of Historical Monuments, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

³Associate professor, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

⁴Ph.D. Candidate in Archaeology, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, IRAN

Received: 10/08/2016

Accepted: 11/01/2017

Abstract

Although the pottery is found in a massive amount in archaeological discoveries, these materials are the most important materials for different orientations in studies on the ancient people. One aspects of the study on ancient potteries, is the investigation about the painting and different colorants used for decorating potteries in variety patterns with different colors. This study aims to explore the ancient people knowledge and their experiments on creation of color by making up dying materials that could be found close to their dwells. The present work represented an attempt to discern experimentally the base and chemical composition of colorants used as decorative elements on ancient ceramics. Thus, five pieces of late Bronze painted pottery of the eastern Lake Urmia Basin (from the archaeological site of Kul Tepe of Ajabshir) were singled out. First, to determine whether the paint came from organic or inorganic sources and also to identify the existing anions and cations the Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) technique was employed. The results demonstrated that the used coloring material has a mineral origin, where the sharp and strong peak at 465 cm⁻¹ of the spectrums confirmed that the nature of coloring agents consists of iron oxides. Next, for elemental analysis and studying the chemical structure and composition of the colorants Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray analysis (SEM-EDX) was used. SEM-EDX analysis result demonstrated the presence of iron and manganese (Mn) content alongside other component elements of the ceramic bodies including SiO₂, MgO, Al₂O₃, and K₂O, where the results tallied with the FT-IR spectrums. On the basis of elemental analysis results, it could be said that iron oxides are the main components of coloring agents, where they could produce a variety of colors, ranging from red to dark brown. Moreover, the presence of manganese make the paintings darker, and consequently, the brighter nature of paintings of sample no. 3 of Kul Tepe and sample no. 1 of Haftvan could be the consequence of the miserable amount of this element (1.77 and 0.49%, respectively). Finally, in order to confirm and complete the study, the specimens were subjected to X-Ray Diffraction analysis (XRD). This experiment also showed that the pigments used in ornamenting the sherds were mineral and comprised of Agite mineral (Ca(Fe, Mg)Si₂O₆), as the coloring mineral, alongside other minerals including sodic and calcite feldspars. The

* Corresponding author: m.kasiri@tabriziau.ac.ir

results obtained are in good agreements with the geology of the region, where the feldspars exist as the main minerals of both sites. Therefore experimental analysis on the pigments structure that used in the painting of Kul Tepe Urmia ware decorations in different ways and various laboratory equipments demonstrated that the pigments used in the pottery decorations have mineral source and presented various iron compounds in the paint of decorations. As result of this study, the presence of iron compounds in the soil of the Kul Tepe region, it could be said the ancient people did use the natural sources of colorants for decoration of their potteries. Moreover, the techniques and materials used for decoration of the potteries were the same at both side of the Lake Urmia.

Keywords: Iron oxide pigments, Painted pottery, Kul Tepe, Bronze Age, FT-IR, SEM-EDX, XRD.



شناسایی ساختار رنگ سفالینه‌های دوره مفرغ متأخر شرق دریاچه ارومیه؛ بر مبنای نمونه‌های کؤل تپه عجب شیر

ام‌البنین راستینه^۱، مسعود باقرزاده کثیری^{۲*}، بهرام آجورلو^۳، قادر ابراهیمی^۴

۱. کارشناس ارشد باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۲. دانشیار، مرکز تحقیقات مرمت بنا و بافت‌های تاریخی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۳. دانشیار، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۴. دانشجوی دکتری باستان‌شناسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۲۰

چکیده

یکی از جنبه‌های مطالعاتی بر روی سفال و سفالگری دوره باستان، مطالعه و شناسایی مواد و ترکیبات رنگی به کاررفته در تزئینات سفالینه‌ها است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر شناسایی پایه و ترکیب شیمیایی رنگ‌های مورد استفاده در تزئین پنج نمونه از سفالینه‌های منقوش دوره مفرغ متأخر شرق دریاچه ارومیه (نمونه‌های موردی کؤل تپه عجب‌شیر) از طریق مطالعات آزمایشگاهی است. جهت تعیین ساختار رنگ‌ها و نیز شناسایی آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در آن‌ها، از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد و مشخص گردید که منشأ رنگ‌ها معدنی و ترکیبی از اکسیدهای آهن است. به‌منظور آنالیز عنصری نمونه رنگ‌ها و بررسی ساختار و ترکیب شیمیایی آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (SEM-EDX) استفاده گردید که حضور عنصر آهن را در کنار دیگر عناصر تشکیل‌دهنده بدنه سفال نشان داد. درحالی‌که نتایج حاصل با نتایج طیف‌های FT-IR همخوانی داشتند درنهایت به‌منظور تأیید و تکمیل داده‌ها، نمونه‌ها با روش پراش پرتوایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفتند که نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن است که رنگدانه‌های به کاررفته در تزئین سفالینه‌ها، معدنی و ترکیبی از آهن (اوژیت) بوده و از آنجا که در اطراف دریاچه ارومیه کانه‌های آهن وجود دارند بنابراین می‌توان گفت که برای ساخت رنگ از محیط اطراف خود استفاده می‌نموده‌اند.

واژگان کلیدی: رنگدانه‌های آهن‌دار، سفال منقوش، کؤل تپه، دوره مفرغ، FT-IR، SEM-EDX، XRD.

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

پست الکترونیکی: m.kasiri@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.

۱. مقدمه

جهت تبیین و تحلیل دوره‌های مفرغ، از اصطلاح «فرهنگ کورا- ارس» برای دوره مفرغ قدیم که از اواخر هزاره چهارم ق.م شروع شده و تا اوایل هزاره دوم ق.م ادامه یافت و دوره مفرغ پایانی (اواسط هزاره دوم ق.م)، موسوم به سنت سفالگری ارومیه که دارای سفال‌های نخودی منقوش دو رنگ و چند رنگ است، استفاده می‌شود. در دوره مفرغ پایانی برای اولین بار سفالینه‌های منقوش چندرنگ از تپه VIB هفتون تپه بدست آمده است که بومی بودن منشأ آن‌ها تایید می‌شود. تفاوت مفرغ قدیم کورا- ارس و مفرغ جدید نوع ارومیه و سفالگری آن‌ها باعث شده که در مفرغ جدید سفال نخودی منقوش جانشین نوع خاکستری سیاه کورا- ارس شود. محوطه باستانی کؤل تپه عجب شیر در شرق دریاچه ارومیه واقع شده است که برخی سفال‌های بدست آمده از حفاری‌های سطح الارضی این منطقه دارای نقوش و طرح‌های رنگی می‌باشد، این رنگ‌ها از لحاظ ساختار شیمیایی و منشأ تولید تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند.

تجزیه و تحلیل رنگ و رنگدانه‌ها از جنبه‌های قابل توجه در مطالعات باستان‌شناسی و تاریخ هنر به شمار می‌رود که علاوه بر جنبه‌های پژوهشی آن به درک فرآیندهای تخریب و توسعه روش‌های حفاظت کمک می‌کند [1-3]. معمولاً رنگدانه‌های باستانی به‌طور خالص یافت نمی‌شوند بلکه مخلوط و بر روی یک سطح (سفال، دیوار، چرم، دیواره غارها) اعمال شده‌اند که جهت تجزیه و تحلیل آن‌ها به‌طور گسترده از روش‌های آنالیز غیر مخرب اشعه X مانند میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس (SEM-EDX) و پراش پرتوایکس (XRD) استفاده می‌شود و استفاده از این روش‌های آنالیز و پیشرفت آن در زمینه علم مواد، امکان مطالعه اشیاء و به دست آوردن اطلاعاتی در مورد ترکیب اشیاء و چگونگی ساخت را برای مورخان و باستان‌شناسان فراهم می‌سازد [2].

مازوچین و همکاران جهت بررسی ماهیت رنگدانه‌های به‌کاررفته در تزئین قطعات سفالی یافته شده از حفاری‌های باستان‌شناسی یک ویلای رومی در ویچنزا (Vicenza)، از روش‌های دستگاهی نظیر SEM-EDX، XRD

EDX و FT-IR استفاده کردند و نتایج حاصل از مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد که رنگدانه‌های زرد، قرمز و قهوه‌ای به‌کاررفته در تزئینات، ترکیبی از اکسیدهای آهن (به ترتیب لیمونیت و هماتیت) است [4]. در ایران شروع فرهنگ‌های سفالی منقوش از دوره نوسنگی تا دوران تاریخی را شامل می‌شود [5]، با این حال بیشتر به مطالعه رنگدانه‌های نقاشی‌های دیواری پرداخته شده است، به‌عنوان نمونه، می‌توان به شناسایی رنگدانه‌های دیوارنگاره «تل مش کریم» سمیرم، مربوط به دوره مس و سنگ ایران که توسط هرنندی و همکارانش انجام شد اشاره نمود که با استفاده از روش‌های دستگاهی XRD، SEM-EDX و FT-IR و میکروسکوپ نوری به شناسایی رنگدانه‌ها پرداختند و مشخص شد که برای ایجاد رنگ قرمز از رنگدانه اخرا، رنگ سفید از آهک و رنگ سیاه از دوده زغال سنگ استفاده شده است [6].

پژوهش حاضر سعی بر شناسایی پایه و ساختار شیمیایی رنگ‌های مورد استفاده در تزئین سفالینه‌های عصر مفرغ جدید در منطقه شرق دریاچه ارومیه دارد و با توجه به پایداری رنگ‌ها امکان و فرض بر اینکه مواد رنگی و ترکیبات رنگ‌زای به‌کاررفته در سفالینه‌های این دوره حاصل ترکیبات مواد معدنی هستند را مورد بررسی و آنالیزهای دقیق و آزمایشگاهی قرار می‌دهد. بنابراین برای این منظور، ۵ نمونه از سفالینه‌های نخودی منقوش حاصل از بررسی‌های سطح الارضی محوطه کؤل تپه عجب‌شیر در سال ۱۳۹۱ انتخاب و مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که این نمونه‌ها مربوط به فرهنگ سفالی ارومیه است و طبق گاهنگاری‌های ارائه شده، این فرهنگ سفالی یکی از فرهنگ‌های شاخص در دوره مفرغ متأخر (میانی و جدید) شمال غرب ایران محسوب می‌شود [7] که طبق بررسی‌های ادواردز این فرهنگ سفالی برای اولین بار از هفتون VIB به دست آمده است [8]. وجود سفال‌های تک‌رنگ و چندرنگ یکی از ویژگی‌های شاخص این فرهنگ بوده [9]، و طبق گفته‌ی حسن طلائی جهت تزئین سفالینه‌های این فرهنگ، از عناصر نقشی نظیر نوارهای قرمز رنگ، طرح‌های شطرنجی، هاشورهای متقاطع، خطوط و زیگزاگ‌ها و غیره استفاده شده که با

آذربایجان شرقی واقع شده است و برای اولین بار در سال ۱۹۷۷م. توسط حسن طلایی مورد بررسی باستان‌شناسی قرار گرفت [9]. درباره‌ی ویژگی‌های ظاهری نمونه‌های مورد مطالعه باید اشاره شود که این ظروف چرخ‌ساز بوده و عناصر نقشی آن‌ها شامل هاشورهای متقاطع، طرح‌های شطرنجی و نقوش پرندگان است (شکل ۱-۱، Fig; جدول ۱ و ۲-2، Table 1).

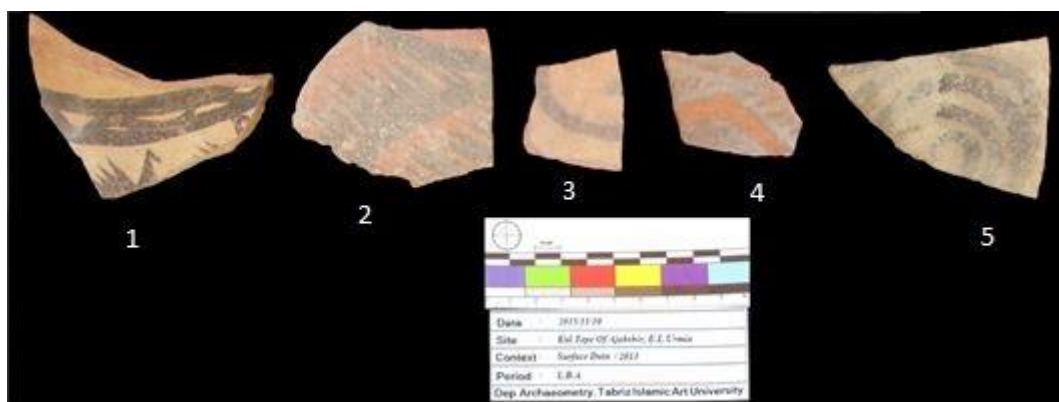
جهت بررسی ویژگی‌های ظاهری رنگدانه‌ها از میکروسکوپ پلاریزان Olympus BX51 استفاده شد. برای این کار از سطح رنگدانه‌ها به صورت عبوری عکاسی شد که برای آماده‌سازی عکاسی نوری عبوری، بعد از جداسازی رنگدانه از بدنه، نمونه پودری رنگدانه روی لام قرار گرفته و عکاسی به عمل آمد (جدول ۳-3، Table 3).

جهت شناسایی رنگدانه‌های به کاررفته در نقوش سفال‌ها، در ابتدا از آزمایش‌های تجزیه کیفی شیمی کلاسیک استفاده شد. این روش همان آنالیز ساده

رنگ‌های سیاه، قهوه‌ای، قرمز و در مواردی نارنجی نقش اندازی شده است [5]، درحالی‌که بر اساس مطالعات و مرور منابع علمی صورت گرفته توسط نویسندگان، در رابطه با پایه و ترکیب شیمیایی رنگ‌های به کاررفته در تزئین سفالینه‌های سنت ارومیه تاکنون مطالعه‌ای انجام نشده است و این پژوهش به عنوان نخستین پژوهش در حوزه شناسایی رنگ و رنگ‌آمیزی فرهنگ‌های پیش از تاریخ شمال غرب فلات ایران (آذربایجان) است.

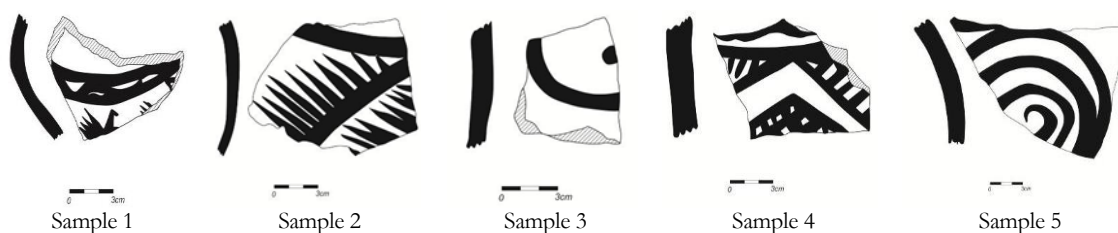
۲. مواد و روش‌های مورد مطالعه

در این پژوهش ۵ نمونه از سفالینه‌های نخودی منقوش منسوب به عصر مفرغ متأخر (سنت ارومیه) به دست آمده از بررسی‌های روشمند سطح الارضی محوطه کول تپه عجب‌شیر، جهت بررسی ساختار شیمیایی رنگ‌های به کاررفته، مورد مطالعه قرار گرفتند. این محوطه در شرق دریاچه ارومیه در جوار جنوبی روستای کنونی کول تپه واقع در ۳ کیلومتری جنوب شرق شهرستان عجب‌شیر استان



شکل ۱: نمونه سفال‌های منقوش مورد مطالعه از محوطه کول تپه عجب‌شیر
Fig 1: Characteristics of the painted pottery samples from Kul Tepe Ajabshir

جدول ۱: رسم فنی نمونه سفال‌های منقوش مورد مطالعه از محوطه کول تپه عجب‌شیر
Table 1: Illustrated samples of the painted pottery from Kul Tepe Ajabshir

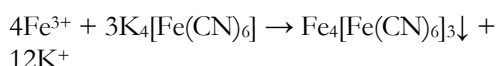


جدول ۲: مشخصات ظاهری نمونه سفال‌های منقوش مورد مطالعه محوطه کول تپه عجب‌شیر

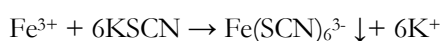
Table 2: Specification appearance painted pottery from Kul Tepe of Ajabshir

| شماره نمونه‌ها Sample no. | کد رنگ بدنه Munsell code | رنگ Color | | پوشش Coating | تزئینات Decoration | نوع قطعه Sherd type | بستر context | محوطه Site | ضخامت Th. (mm) |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| | | بیرون exterior | درون interior | | | | | | |
| 1 | 5YR7/4 | نخودی Buff | قرمز Red | دست مرطوب Slip | منقوش painted | گردن neck | سطحی Surface | کول تپه Kul Tepe | 9 |
| 2 | 5YR8/ 3 | قرمز Red | قرمز Red | دست مرطوب Slip | منقوش painted | بدنه shred | سطحی Surface | کول تپه Kul Tepe | 7 |
| 3 | 5YR8/ 4 | نخودی Buff | قرمز Red | دست مرطوب Slip | منقوش painted | بدنه shred | سطحی Surface | کول تپه Kul Tepe | 7 |
| 4 | 5YR7/ 6 | قرمز Red | قرمز Red | دست مرطوب Slip | منقوش painted | لبه edge | سطحی Surface | کول تپه Kul Tepe | 8 |
| 5 | 5YR8/ 4 | نخودی Buff | قرمز Red | دست مرطوب Slip | منقوش painted | بدنه shred | سطحی Surface | کول تپه Kul Tepe | 9 |

وجود آهن(III) رسوب آبی پروس تشکیل می‌شود.



۲. معرف تیوسیانات پتاسیم: با افزودن چند قطره معرف ۰/۱ مولار تیوسیانات پتاسیم به نمونه، در صورت وجود آهن(III) رسوب قرمز خونی تشکیل می‌شود[10].



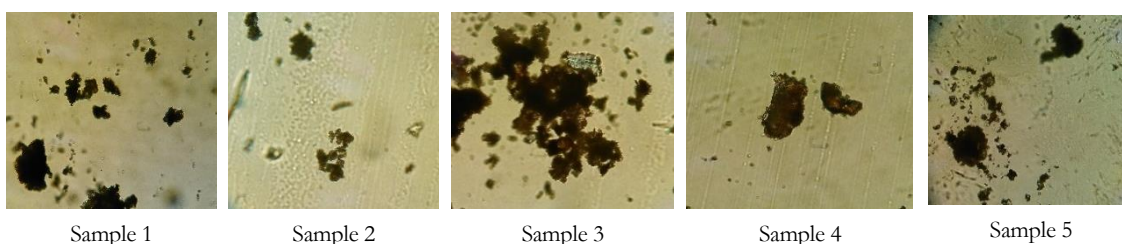
در تمامی نمونه‌ها حضور این دو کاتیون مشاهده شد (جدول ۴-۴ Table)، بنابراین می‌توان گفت که رنگدانه‌ها معدنی (احتمالاً ترکیبی که حاوی آهن و منگنز است) است.

شیمیایی جهت شناسایی رنگدانه‌ها است که طی آن‌ها، پس از نمونه‌برداری از رنگدانه‌ها، تأثیر شناساگرهای شیمیایی بر روی آن‌ها بررسی می‌گردد. در این مطالعه، پس از نمونه‌برداری، نمونه مورد نظر درون لوله آزمایش قرار گرفت و چند قطره اسید کلریدریک غلیظ اضافه [10]، پس از انحلال کامل نمونه، محلول با آب مقطر رقیق گردید. سپس محلول به چند لوله آزمایش دیگر جهت افزودن هریک از معرف‌ها، تقسیم شد. از آنجا که ترکیبات آهن و منگنز فام‌های رنگی زرد تا قهوه‌ای ایجاد می‌کنند این آزمایش‌ها برای شناسایی آهن و منگنز موجود در نمونه‌ها، به قرار زیر انجام شدند.

۱. معرف فروسیانید پتاسیم: با افزودن چند قطره معرف ۰/۱ مولار فرو سیانید پتاسیم به نمونه، در صورت

جدول ۳: تصاویر میکروسکوپی رنگدانه‌های قهوه‌ای- سیاه نمونه‌ها (بزرگنمایی ۴۰۰)

Table 3: Microscopic images selected from the painted pottery of black- Brown (Zoom in 400)



Sample 1

Sample 2

Sample 3

Sample 4

Sample 5

جدول ۴: نتایج شناسایی کیفی نمونه‌ها به روش شیمی کلاسیک

Table 4: Results of spot tests on the samples

| منگنز Manganese | | آهن Iron | | کاتیون Cation |
|------------------------|----------------------------|--------------------------|---|----------------------|
| هیدروکسید سدیم NaOH | آمونیاک NH ₃ | تیوسیانات پتاسیم KSCN | فروسیانید پتاسیم K ₄ [Fe(CN) ₆] | شناساگر Indicator |
| + | - | - | + | نمونه ۱ Sample 1 |
| - | + | + | + | نمونه ۲ Sample 2 |
| - | + | + | - | نمونه ۳ Sample 3 |
| + | + | - | + | نمونه ۴ Sample 4 |
| + | + | + | - | نمونه ۵ Sample 5 |

که پرکاربردترین روش اجرایی این آزمایش شیوه پودری و تهیه قرص است [12] اما در این پژوهش تنها نمونه‌ای که از بدنه گرفته شده به شیوه پودری بوده و نمونه‌های ۳ و ۲ به دلیل عدم وجود رنگ کافی جهت تهیه قرص، قطعه‌ای از بدنه که حاوی رنگ است جهت انجام آزمایش برش داده شد. مشخصات کامل دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش و محل انجام آزمایش در جدول زیر ارائه شده است (جدول ۵-Table 5).

۳. نتایج و بحث

۳-۱. آنالیز نمونه‌ها به روش FT-IR

تعیین ساختار رنگ نمونه‌های مورد مطالعه و نیز شناسایی گروه‌های آنیونی موجود در نمونه‌های رنگ توسط دستگاه FT-IR انجام شده است (شکل ۲-2 Fig). با توجه به چگونگی طیف FT-IR می‌توان گفت که نوار نسبتاً پهن و متوسط محدوده 3400 cm^{-1} مربوط به گروه کششی هیدروکسیل، پیک ضعیف محدوده 1635 cm^{-1} مربوط به آنیون سولفات، نوار قوی و پهن محدوده 1100 cm^{-1} مربوط به گروه سیلیکات (O-Si-O) و پیک‌های نسبتاً قوی محدوده 460 cm^{-1} و 600 cm^{-1} مربوط به اکسیدهای آهن هستند [10,13-15] که در تمامی نمونه‌ها تقریباً در همین محدوده‌ها ظاهر شده‌اند. تنها در نمونه‌ی رنگ سفال شماره ۵ که طیف آن در شکل ۳ آمده است، پیک تیزی در محدوده 1384 cm^{-1} ظاهر شده

در ادامه، برای تکمیل و صحت این نتایج، نمونه‌ها با طیف‌سنج FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. تعیین ساختار و نیز شناسایی گروه‌های آنیونی موجود در نمونه‌های رنگ با استفاده از طیف‌سنج FT-IR متصل به نرم‌افزار Spectra manager صورت گرفت. طیف‌سنجی در محدوده $(4000-400\text{ cm}^{-1})$ با ۱۰ پیمایش انجام گردید. شیوه آماده‌سازی نمونه در منابع [6,10,11] بدین گونه است که ۱ mg نمونه مورد آزمایش با ۱۰۰ mg نمک برمید پتاسیم (KBr) مخلوط و در یک هاون عقیق ساییده و تحت خلأ تبدیل به قرص شفاف با ضخامت حدود ۱ mm می‌شود که در این تحقیق نیز بر همین اساس انجام گرفت.

جهت شناسایی عناصر رنگدانه‌ها نیز از دستگاه SEM-EDX استفاده شد که طی آن از سطح نمونه‌ها با ولتاژ ۱۵KV به مدت ۶۰ ثانیه آنالیز اسکن صورت گرفت. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، قطعات کوچکی از بدنه سفالینه‌ها به همراه رنگ جدا و بدون دادن پوشش بر روی آن، آنالیز نقطه‌ای انجام شد. این آنالیز در سه نقطه از رنگ سفالینه‌ها و یک نقطه از بدنه سفالینه‌ها گرفته شد. در نهایت به منظور تکمیل داده‌ها و بررسی ساختاری رنگدانه‌ها، پراش پرتو ایکس (XRD) از سطح نمونه‌های رنگ سفالینه‌ها و بدنه با دستگاه فیلیپس با تابش تیوب مس پراش‌سنجی شد. اطلاعات مربوط به فازهای بلوری با نرم‌افزار HighScore X'Pert به دست آمدند. هرچند

جدول ۵: مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش

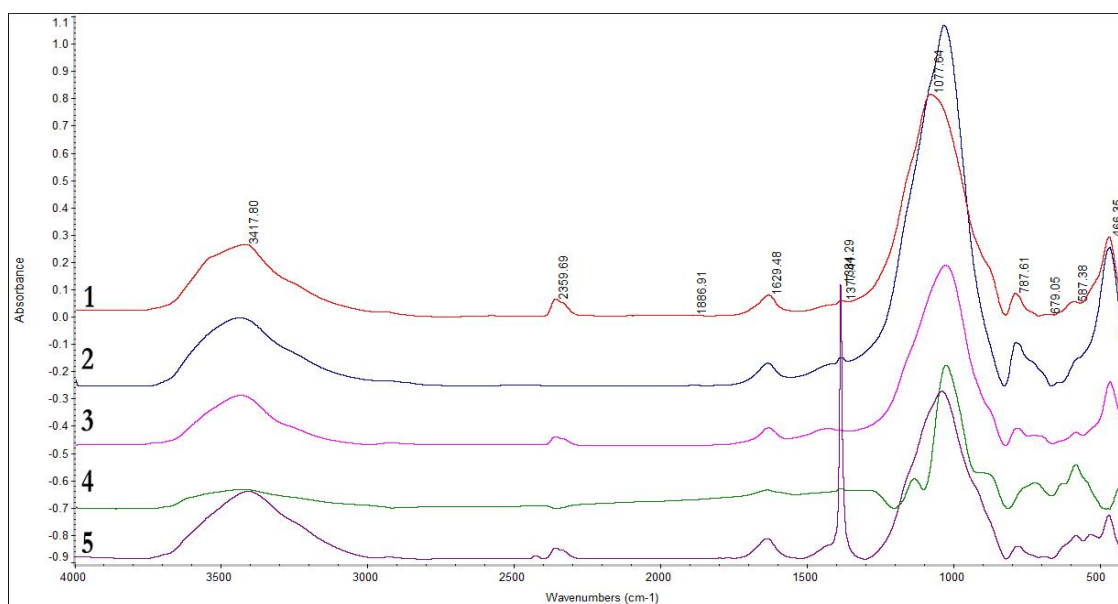
Table 5: Different analytical instruments used at this research

| محل انجام آنالیز Analysis in Laboratory | کشور سازنده Made in | مدل دستگاه Model | نوع آزمون Analysis sort |
|---|------------------------|---------------------|----------------------------|
| آزمایشگاه شیمی دانشگاه هنر اسلامی تبریز Tabriz Islamic Art University; Chemistry Laboratory. | Olympus, JAPAN | BX51 | Polarized Microscopy |
| آزمایشگاه شیمی دانشگاه هنر اسلامی تبریز Tabriz Islamic Art University; Chemistry Laboratory. | Jasco, JAPAN | FT/IR-680 plus | FT-IR Spectroscopy |
| آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز Tabriz University; Central Laboratory | TSCAN, CZECH Rep. | MIRA3 | SEM-EDX |
| دانشگاه صنعتی سهند Sahand University of Technology | ENGLAND | MV2300 | |
| شرکت کانسارن بینالود تهران Tehran; Kansaran Binalud Co. | Philips, NETHERLANDS | PW1800 | XRD |

بنابراین در این پژوهش این جذب به آنیون سولفات [14] نسبت داده شد.

مشاهدات و مطالعات صورت گرفته از طریق آنالیز FT-IR بر روی نمونه‌های رنگ حاکی از آن است که عامل رنگ در نمونه‌ها اکسیدهای آهن بوده و کانی اصلی بدنه سفال‌ها، کوارتز است، از آنجا که طیف FT-IR نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ مشابه هستند در آنالیزهای بعدی، از بین این سه نمونه، تنها به بررسی نمونه‌ی شماره ۱ پرداخته شد.

که احتمالاً مربوط به گروه‌های نیترو است که در محدوده $1390-1300 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند [16]. از آنجا که این پیک با همین شدت در طیف بدنه این سفال نیز وجود دارد بنابراین می‌توان احتمال داد که مربوط به شوره‌های نیتراتی بوده که از محیط (خاک) وارد سفال شده است. لازم به ذکر است که محدوده $1680-1630 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه کربونیل بوده که با جذب نسبتاً قوی ظاهر می‌شود اما از آنجا که نمونه‌های رنگ سفالینه‌ها معدنی است و در محدوده 1635 cm^{-1} جذب ضعیفی ظاهر شده،



شکل ۲: طیف FT-IR نمونه‌های رنگ سفالینه‌ها

Fig. 2: FT-IR spectrum of the potteries colorants

۳-۲. آنالیز نمونه‌ها به روش SEM-EDX

آنالیز عنصری نمونه‌ها در ۳ نقطه از رنگ و یک نقطه از بدنه نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (SEM-EDX) انجام شد. از آنجاکه EDX قادر به شناسایی اکسیدها نیست، درصد اکسیژن گرفته‌شده طی یک تناسب حذف و به درصد تمامی عناصر افزوده شده و به‌صورت اکسید ارائه شده است (جدول ۶-۶ Table 6). بررسی نتایج آنالیز EDX نمونه رنگ سفال ۱ نشان می‌دهد که با توجه به حضور اکسیدهای آهن و منگنز در نمونه به مقدار ۷/۵۳٪ و ۶/۴۷٪، می‌توان گفت که رنگ به‌کاررفته در تزئین سفال ترکیبی از اکسید آهن و منگنز است درحالی‌که اکسیدهای دیگر معمولاً مربوط به ترکیب شیمیایی بدنه سفال است (جدول ۶-۶ Table 6). همچنین نتایج آنالیز EDX نمونه‌ی رنگ سفال ۴ نشان‌دهنده‌ی آن است که این رنگدانه نیز به دلیل حضور ۵/۳۶٪ اکسید آهن نسبت به دیگر ترکیبات رنگ‌زا، احتمالاً ترکیبی از آهن است این نتایج با نتایج آنالیز FT-IR نمونه‌ها که اکسیدهای آهن را نشان می‌دهند همخوانی دارد.

بررسی نتایج آنالیز EDX نمونه رنگ سفال ۵ نشان می‌دهد که در اینجا نیز، با توجه به وجود عوامل رنگ‌زایی همچون اکسیدهای آهن و منگنز در نمونه به ترتیب به مقدار ۲/۱۷٪ و ۱/۸۹٪، رنگ به‌کاررفته در تزئین سفال ترکیبی از اکسیدهای آهن و منگنز است درحالی‌که حضور بارز کرب و سدیم می‌تواند به ترتیب مربوط به شوره‌های

بدنه و کانی آل بیت (فلدسپات سودیک) باشد که یکی از کانی‌های موجود در ساختار سفال است [17,18]. از آنجاکه درصد کرب در رنگ بسیار بالاتر از بدنه است (جدول ۶-۶ Table 6). بنابراین می‌توان گفت که مربوط به شوره‌های محیطی بوده که ابتدا به لایه رنگ و سپس به بدنه نفوذ کرده است.

طبق نتایج آزمایش‌های SEM-EDX نمونه‌های رنگ و مقایسه آن با درصد ترکیبات بدنه که در جدول ۷ آمده است می‌توان گفت که اکسید آهن یکی از عوامل مؤثر در ایجاد رنگدانه قرمز سفالینه‌ها بوده که در آنالیز EDX رنگدانه قرمز دیوارنگاره «تل مش کریم» که مربوط به دوره مس و سنگ ایران است نیز عنصر آهن به‌عنوان عامل رنگ قرمز شناخته شد [6]. از آنجاکه اکسیدهای آهن تنالیت رنگی بین قرمز تا قهوه‌ای ایجاد می‌کنند و اکسید منگنز عامل تیرگی [19] و سیاهی رنگ‌ها در نظر گرفته می‌شود، بنابراین می‌توان احتمال داد که عامل روشنی رنگ سفال ۴، درصد کم اکسید منگنز موجود در ساختار رنگ آن است. همچنین با توجه به درصد زیاد کرب در نمونه‌ی رنگ سفال شماره ۵، می‌توان پیک تیز محدوده 1400 cm^{-1} در طیف FT-IR این نمونه را به اکسید کرب نسبت داد (جدول ۷-۷ Table 7).

۳-۳. آنالیز نمونه‌ها به روش XRD

به‌منظور شناسایی دقیق ساختار بلورین رنگدانه‌های به‌کاررفته در تزئین سفالینه‌ها، نمونه‌های رنگ و بدنه به

جدول ۶: درصد وزنی ترکیبات موجود در رنگ نمونه‌های آنالیز شده به روش EDX

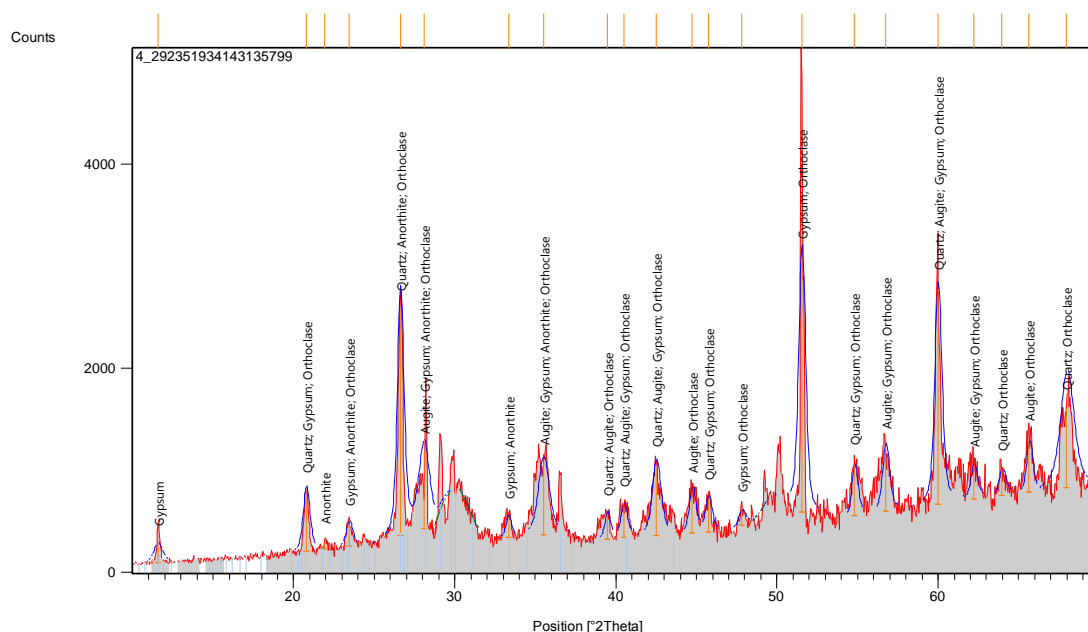
Table 6: Results of colorants sample analyzed by EDX (w %)

| Sample no. Oxide name | 1 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 1.62 | - | 23.11 |
| MgO | 2.94 | 1.83 | - |
| Al ₂ O ₃ | 9.74 | 13.31 | 2.27 |
| SiO ₂ | 38.97 | 47.97 | 7.42 |
| SO ₂ | 7.66 | 4.83 | - |
| K ₂ O | 5.68 | 11.31 | 18.24 |
| CaO | 18.56 | 10.22 | 2.56 |
| TiO ₂ | 0.83 | - | - |
| MnO | 6.47 | 1.17 | 1.89 |
| FeO | 7.53 | 5.36 | 2.17 |
| ZnO | - | 0.43 | - |
| BaO | - | 2.97 | - |
| Cl | - | - | 42.34 |

Table 7: Results of body sample analyzed by EDX (%w)

| Sample no. Oxide name | 1 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 0.90 | 0.00 | 3.28 |
| MgO | 3.34 | 0.00 | 6.37 |
| Al ₂ O ₃ | 16.39 | 14.79 | 11.75 |
| SiO ₂ | 57.47 | 42.98 | 29.48 |
| SO ₂ | 1.94 | 11.63 | 0.10 |
| K ₂ O | 5.04 | 2.47 | 3.35 |
| CaO | 7.67 | 20.14 | 16.15 |
| MnO | 2.05 | 4.74 | 0.98 |
| FeO | 2.05 | 2.92 | 0.91 |
| Cl | 0.43 | 0.33 | 3.64 |
| NO | 2.72 | 0.00 | 23.72 |

روش پراش پرتو ایکس (XRD) نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نمودار حاصل از پراش نمونه‌ی رنگ سفال ۱ (شکل ۳-۳; Fig) نشان‌دهنده‌ی حضور فازهای کوارتز، اوژیت، ارتوکلاز، آنوریت و ژیپس است (جدول ۸-Table 8). از آنجاکه اشعه ایکس قدرت نفوذ بالایی دارد و لایه رنگ به صورت یک پوشش نازک بر روی بدنه سفال کشیده شده است پس می‌توان گفت که علاوه بر رنگ به بدنه نیز نفوذ کرده و ترکیباتی که نشان می‌دهد مخلوط از رنگ و بدنه است. بنابراین ترکیبات شیمیایی



شکل ۳: دیاگرام XRD نمونه رنگ سفال ۱



Fig; 4: XRD diffractogram of body of sample no. 1

نمونه‌ی رنگ سفال ۵ نشان‌دهنده‌ی حضور فازهای کوارتز، اوژیت، ارتوکلاز، آلبیت است. در اینجا نیز حضور فاز اوژیت در الگوی پراش نشان می‌دهد که رنگدانه‌ی به‌کاررفته جهت تزئین سفال همانند دیگر نمونه‌ها ترکیبی از آهن است (جدول ۸-۸) و به نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه به روش EDX و طیف FT-IR نمونه نزدیک است.

مشاهدات حاصل از الگوی پراش نمونه‌ی رنگ سفال ۴ نشان‌دهنده حضور کانی‌های کوارتز، آلبیت، اوژیت و ارتوکلاز در نمونه است. فاز اوژیت در الگوی پراش نشان می‌دهد که رنگدانه‌ی به‌کاررفته جهت تزئین سفال ترکیبی از آهن است که این نتیجه با نتایج حاصل از آنالیز عنصری نمونه به روش EDX و طیف FT-IR آن همخوانی دارد. همچنین، نتایج حاصل از الگوی پراش

جدول ۸: نتایج آنالیز XRD رنگ نمونه‌ها

Table 8: Results of XRD analysis of the samples colorants

| نمونه Sample فاز شناسایی شده Phases identified | 1 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|
| Quartz(33-1161) SiO ₂ | + | + | + |
| Albite(09-0466) NaAlSi ₃ O ₈ | - | + | + |
| Orthoclase(31-0966) KAlSi ₃ O ₈ | + | + | + |
| Augite(24-0203) Ca(Fe,Mg)Si ₂ O ₆ | + | + | + |
| Analcime(41-1478) Na(Si ₂ Al)O ₆ .H ₂ O | - | + | - |
| Anorthite(18-1202) (Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ | + | - | - |
| Gypsum(33-0311) CaSO ₄ . 2H ₂ O | + | - | - |

بطور کلی، در مورد مطالعات XRD نمونه‌های رنگ سفالینه‌ها می‌توان گفت که کانی اوژیت به‌عنوان عامل رنگ‌زا در سفالینه‌ها حضور داشته و بقیه ترکیبات شناسایی شده در این مطالعه، مربوط به ساختار بدنه‌ی سفالینه‌ها هستند. وجود فاز اوژیت در رنگ سفالینه‌ها می‌تواند درصد نسبتاً بالای منیزیم موجود در نتایج EDX را نیز توجیه کند.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی ساختار رنگ‌های به‌کاررفته در تزئین سفالینه‌های سنت ارومیه کوئل تپه عجب‌شیر به روش‌های مختلف آزمایشگاهی، شامل آزمایش‌های شیمی‌تر، طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوایکس (EDX) و پراش پرتوایکس (XRD) نشان داد که رنگدانه‌های به‌کاررفته جهت تزئین تمامی سفالینه‌ها، معدنی و ترکیبی از آهن $(Ca(Fe,Mg)Si_2O_6)$

هستند؛ جائیکه رنگدانه سرخ طبیعی زمین بسته به کروموفورهای اکسید آهن و حضور دیگر مواد معدنی می‌تواند تنالیت‌های رنگی زرد به سایه‌های قرمز و قهوه‌ای ایجاد کند که این پدیده می‌تواند علت متغیر بودن رنگ ظاهری تزئینات سفالینه‌های مورد مطالعه باشد. در مطالعات بعدی نیز می‌توان به تأثیر حرارت کوره و آتش بر روی رنگدانه‌های مختلف بعد از پخت سفال و سنجش درک سفالگران دوره‌های مختلف در ایجاد رنگدانه‌های متفاوت جهت تزئین سفالینه‌ها، قبل و بعد از پخت، پرداخت.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد باستان‌سنجی است که در دانشگاه هنر اسلامی تبریز به سرانجام رسیده است. در همین راستا، نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه قدردانی نمایند.

References

- [1] Franquelo ML, Duran A, Herrera LK, de Haro MCJ, Perez-Rodriguez JL. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage. J Molecular structure 2009;924:404–12.
- [2] Galván-Ruiz M, Velázquez-Castillo R, Pérez-Lara MA, Arjona JL, Baños L, Rodríguez-García ME. Chemical and physical characterization of stuccos from a mexican colonial building: El museo del calendario of queretaro. Archaeometry 2009;51:701–14. doi:https://10.1111/j.1475-4754.2008.00456.x.
- [3] Akyuz S, Akyuz T, Basaran S, Bolcal C, Gulec A. Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. Vibrational spectroscopy 2008;48:276–80.
- [4] Mazzocchin GA, Vianello A, Minghelli S, Rudello D. Analysis of roman wall paintings from the Thermae of "Iulia Concordia". Archaeometry 2010;52:644–55. doi:https://10.1111/j.1475-4754.2009.00501.x.
- [5] Talai H. Iran iron age. Fourth. Tehran: SAMT; 2013. [in Persian]
[طلایی حسن. عصر آهن ایران. چاپ چهارم. تهران: انتشارات سمت؛ ۱۳۹۲.]
- [6] Harandi D, Taheri MH, Sardari A. Identification of pigments of Tal-e Mash Karim wall painting at the Chalcolithic site of Iran. Journal of Color Science and Technology 2015;9:187–97. [Original in Persian with English Abstract]
[اهرندی دانیال، طاهری محمدحسین، سرداری علیرضا. شناسایی رنگدانه‌های دیوارنگاره «تل مش کریم» سمیرم، مربوط به دوره مس و سنگ ایران. نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ ۱۳۹۴؛ ۹: ۲۹۷–۳۰۶]
- [7] Hajizadeh K, Kazempour M, Abargouei H. Determine the culture of the second millennium BC, northwest Iran. Tehran: Samira; 2012. [in Persian]
[حاجی‌زاده کریم، کاظم‌پور مهدی، فراش ابرقوئی حسین. تعیین فرهنگ هزاره دوم قبل از میلاد شمال غرب ایران. تهران: انتشارات سمیرا؛ ۱۳۹۲.]
- [8] Edwards MR. The pottery of Haftavan VIB (Urmia ware). Iran 1981;19:101–40.
- [9] Talai H. Iran Bronze Age. Fifth. Tehran: SAMT; 2012. [in Persian]
[طلایی حسن. عصر مفرغ ایران. چاپ پنجم. تهران: انتشارات سمت؛ ۱۳۹۱.]
- [10] Stuart BH. Analytical techniques in materials

- conservation. John Wiley & Sons; 2007.
- [11] Casadio F, Chiari G, Simon S. Evaluation of binder/aggregate ratios in archaeological lime mortars with carbonate aggregate: A comparative assessment of chemical, mechanical and microscopic approaches. *Archaeometry* 2005;47:671–89. doi:https://10.1111/j.1475-4754.2005.00226.x.
- [12] Skoog D, Holler F, Nieman T. Principles of instrumental analysis. Philadelphia: Saunders College Pub; 1998.
- [13] Edreira MC, Feliu MJ, Fernández-Lorenzo C, Martín J. Roman wall paintings characterization from Cripta del Museo and Alcazaba in Mérida (Spain): chromatic, energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopic, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopic analysis. *Analytica Chimica Acta* 2001;434:331–45.
- [14] Mazzocchin GA, Agnoli F, Colpo I. Investigation of roman age pigments found on pottery fragments. *Analytica Chimica Acta* 2003;478:147–61.
- [15] Darchuk L, Tsybrii Z, Worobiec A, Vázquez C, Palacios OM, Stefaniak EA, et al. Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2010;75:1398–402.
- [16] Pavia D, Lampman G, Kriz G. Introduction to spectroscopy. Cengage Learning; 2008.
- [17] Sharveh A, Anvshfr M. Glaze ceramic tiles. Third. Tehran: Gothenburg; 1999. [in Persian]
[شروه ع، انوشفر م. لعاب کاشی سفال. چاپ سوم، تهران: انتشارات گوتنبرگ؛ ۱۳۷۸.]
- [18] Emami M, Trettin R. Mineralogical and chemical investigations on the ceramic technology in Čogā Zanbil, (Iran, 1250 BC). *Periodico di Mineralogia* Vol. 81, 3 dicembre 2012:359.
- [19] Hradil D, Grygar T, Hradilová J, Bezdička P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science* 2003;22:223–36.