

**Synthesis of Blue and Purple Barium Copper Silicate Pigments ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) and its Comparison with the Pigments used in the Ancient Ceramic Glazes**

**Alavi, A., Movassaghi, K.,**

**Haghighipur, M. and Tavakoli, A.**

*University of Esfahan, Faculty of Sciences*

**Abstract :** This paper describes the synthesis of barium copper silicate using agglomeration of  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$  and borax. The synthesized pigments were then investigated by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The alkaline oxides, earth alkaline oxides, etc. can reduce the intensity of XRD lines of the samples. In order to confirm the existence of barium copper silicate pigments, the blue and purple glazes were synthesized and their X-ray diffraction lines were then investigated and compared to those for the ancient glazes.

**Key Words :** *Silicate, Glazes, Agglomeration*

پژوهشی

## تهیه آزمایشگاهی رنگدانه‌های آبی باریم مس سیلیکات و مقایسه آن با لعاب‌های قدیمی منقوش بر سطوح سفال

مهدی علوی، کریم موثقی، محمدعلی حقیقی پور، اصغر توکلی  
دانشگاه اصفهان - دانشکده علوم - گروه شیمی

چکیده: در این پژوهش با استفاده از میکروسکوپ قطبشگر، پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی رنگدانه‌های آبی و ارغوانی باریم مس سیلیکات  $BaCuSi_2O_6$ ،  $BaCuSi_4O_{10}$  که به روش کلوخه سازی از مواد اولیه  $BaO$ ،  $CuO$ ،  $SiO_2$  و براکس در آزمایشگاه تهیه شده بود، مورد بررسی قرار گرفتند. از آنجا که تشخیص رنگدانه‌های آبی همراه با ترکیبهای سازنده لعاب نظیر سیلیس، اکسیدهای قلیایی، قلیایی خاکی و غیره موجب تضعیف خطوط طیفی پراش پرتو X نمونه لعاب می‌شود، به منظور اطمینان از وجود رنگدانه‌ها در لعاب، خطوط پراش پرتو X اینگونه رنگدانه‌ها، پس از تهیه در آزمایشگاه با خطوط رنگدانه‌های به کار رفته در لعاب‌های قدیمی مقایسه شدند.

واژه‌های کلیدی: سیلیکات، رنگدانه، کلوخه سازی

### مقدمه

صنعت لعاب سازی برای استفاده در سفال و سرامیک از دوران قدیم در ایران وجود داشته است. صنعتگران آن دوره تا اندازه‌ای از علوم شیمی و کانی شناسی اطلاع داشتند و واکنش‌های مواد با یکدیگر و فراورده‌های حاصل را اغلب از رنگشان تشخیص

می‌دادند اما چون رمز و راز کار خود را مخفی نگه می‌داشتند و نیز ارتباط بین صنعتگران ما و صنعتگران دیگر، نظیر صنعتگران چینی و مصری، نیز نامعلوم است، از این رو از روش کارشان در تهیه مواد آگاهی چندانی نداریم. امروزه پژوهشگران در این رشته، با استفاده از اطلاعات شیمیایی و کانی شناسی، می‌توانند تا اندازه‌ای روشهای به کار گرفته شده در قدیم را ردیابی کنند [۱]. می‌دانیم که برخی از رنگهای به کار رفته در لعاب سرامیکی و اجسام عتیقه پس از گذشت زمان از بین می‌روند. با تحلیل‌های عنصری می‌توان به علل این تغییر رنگ پی برد. بررسی علل تغییر رنگ لعاب‌های قدیمی کمک مؤثری در جلوگیری از تخریب بیشتر نمونه‌های ارزشمند در بر خواهد داشت، لذا با استفاده از روشهای ویژه در شناسایی مواد می‌توان به تاریخچه و تکنولوژی ساخت لعاب‌های دوران باستانی دست یافت و ارتباط بین صنعت و هنر را در آن دوران بررسی کرد [۲ و ۳].

### روش کار

رنگدانه‌های آبی و ارغوانی مورد استفاده در این سنجش که از کاشی مرمت شده مسجد جامع اصفهان به دست آمده بود، به صورت دانه‌های ریز بی‌رنگ تا سفید به نظر می‌رسید، ولی در زیر میکروسکوپ مخلوطی از دانه‌های بی‌رنگ و ارغوانی مشاهده شد. این رنگدانه‌ها با میکروسکوپ قطبشگر و پراش سنجی پرتو X مورد بررسی قرار گرفتند. از طرفی رنگدانه‌های  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$  و  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  به روش کلوخه‌سازی (گرما دادن خشک) از مواد اولیه  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CuO}$ ،  $\text{BaCO}_3$  و برآکس در دمای  $850^\circ\text{C}$  به مدت یک روز تهیه شد. پاست در سال ۱۹۵۹ توانست تک بلور آبی رنگ  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  را تهیه کند [۴]. روش‌های تهیه پودر و رنگدانه‌های آبی و ارغوانی باریم سیلیکات متنوع است. تعدادی از پژوهشگران، مخلوط  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CuO}$ ،  $\text{CaCO}_3$  را در دماهای بین  $800^\circ\text{C}$  تا  $1080^\circ\text{C}$ ، بدون حضور کربنات سدیم، تهیه کردند. از طرف دیگر عنصر سنجی از مخلوط  $\text{SiO}_2$  و  $\text{CuO}$ ،  $\text{BaCO}_3$  در  $1100^\circ\text{C}$  بدون حضور کربنات سدیم نشان داد که می‌توان هر دو فاز را در دماهای مختلف جداسازی کرد [۵]. در جدول ۱ مشخصات شیمیایی، میکروسکوپی و ساختاری رنگدانه‌های آبی و ارغوانی آورده شده‌اند. چنانکه

جدول ۱ برخی از خواص نوری و فیزیکی رنگدانه‌های آبی و ارغوانی باریم مس سیلیکات

رنگ	آبی	ارغوانی
فرمول شیمیایی	$BaCuSi_4O_{10}$	$BaCuSi_2O_6$
سیستم بلوری	تتراگونال	تتراگونال
نوع سیلیکات	سیلیکات لایه‌ای	سیلیکات حلقه‌ای
اثر $HCl$ و $HNO_3$	بی‌اثر بر روی رنگ	مؤثر بر روی رنگ
اثر $NaOH$ و $HNO_3$	بی‌اثر بر روی رنگ	بی‌اثر بر روی رنگ
چند رنگی	آبی تا بی‌رنگ	ارغوانی تا بی‌رنگ
قطبش	آنیزوتروپ	آنیزوتروپ
ضریب شکست	۱٫۶۲ تا ۱٫۶۳	۱٫۷۲ تا ۱٫۷۴

دیده می‌شود سیستم بلوری هر دو رنگدانه چارگوش و رنگدانه آبی به صورت سیلیکات لایه‌ای و رنگدانه ارغوانی، بصورت سیلیکات حلقوی است [۶]. اسیدهای  $HCl$  و  $HNO_3$  بر رنگدانه آبی بی‌اثر است ولی بر رنگدانه ارغوانی تأثیر می‌گذارند ولی  $NaOH$  و  $NH_3$  بر رنگدانه‌ها تأثیری ندارند. در جدول ۱ برخی از خواص نوری و فیزیکی رنگدانه‌های آبی و ارغوانی نیز آورده شده‌اند. در جدول ۲ خطوط پودری پرتو X ماده خالص رنگدانه آبی همراه با مقادیر d رنگدانه موجود در لعاب آورده شده‌اند [۷].

در جدول شماره ۳ خطوط پراش ماده خالص رنگدانه ارغوانی (الف) و خطوط رنگدانه موجود از نمونه لعاب ارغوانی (ب)، آورده شده‌اند. با توجه به کاهش شدت خطوط رنگدانه موجود در لعاب، به علت همراه بودن مواد دیگر نسبت به ماده خالص رنگدانه، ملاحظه می‌شود که خطوط با شدت نسبی کمتر از ۲۰ اصولاً ظاهر نمی‌شوند. ضمناً اختلاف جزئی بین ارقام d از ماده خالص رنگدانه با رنگدانه موجود در لعاب را می‌توان به خطاهای سنجش و محاسبه نسبت داد.

جدول ۲ نتایج پراش سنجی رنگدانه آبی  $BaCuSi_4O_{10}$ 

الف) خطوط به دست آمده از نمونه خالص، ب) خطوط به دست آمده از نمونه موجود در لعاب

(الف)			(ب)
d(Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d(Å)
۸٫۰۶	۶۰	۰۰۲	۸٫۰۷
۵٫۴۲	۵	۱۰۲	
۵٫۲۵	۱۵	۱۱۰	
۴٫۴۲	۴۰	۱۱۲	۴٫۴۳
۴٫۰۳	۷۰	۰۰۴	۴٫۰۲
۳٫۷۵	۵	۲۰۰	
۳٫۵۵	۲۵	۱۰۴	۳٫۴۴
۳٫۳۸	۱۰۰	۲۰۲	۳٫۳۸
۳٫۲۰	۸۰	۱۱۴	۳٫۲۱
۳٫۰۸	۴۰	۲۱۲	۳٫۰۸
۲٫۷۳	۴۰	۲۰۴	۳٫۷۴
۲٫۶۹	۱۰	۰۰۶	
۲٫۶۳	۵۰	۲۲۰	۲٫۶۳
۲٫۵۰	۲۰	۲۲۲	
۲٫۴۰	۴۰	۱۱۶	۲٫۴۰
۲٫۳۰	۱۰	۳۱۰	
۲٫۲۷	۳۰	۳۱۲	۲٫۲۷
۲٫۲۱	۱۰	۲۲۴	
۲٫۱۰	۵	۲۱۶	
۲٫۰۳	۳۰	۳۱۴	
۲٫۰۲	۵	۰۰۸	۲٫۰۳

رنگدانه آبی باریم مس سیلیکات

جدول ۳ مقادیر پراش سنجی رنگدانه ارغوانی  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ 

(الف) خطوط دست آمده از نمونه خالص، (ب) خطوط دست آمده از نمونه موجود در لعاب

(الف)			(ب)
$d(\text{\AA})$	$I/I_0$	hkl	$d(\text{\AA})$
۵٫۹۷	۲۵	۱۰۱	۵٫۹۸
۵٫۵۸	۸	۰۰۲	
۵٫۹۹	۲۰	۱۱۰	۵٫۰۱
۴٫۳۷	۲	۱۰۲	
۳٫۷۲	۹۰	۱۱۲	۳٫۷۲
۳٫۵۳	۱۸	۲۰۰	
۳٫۲۹	۳۰	۱۰۳	۳٫۳۰
۳٫۰۴	۲۵	۲۱۱	۳٫۰۴
۲٫۷۹	۵	۰۰۴	
۲٫۴۴	۵۰	۲۲۰	۲٫۴۹
۲٫۴۱	۴	۲۱۳	
۲٫۳۶	۳	۳۰۰	
۲٫۲۸	۱۴	۲۲۲	
۲٫۲۳	۵	۲۰۴	
۲٫۱۷	۲	۳۰۲	
۲٫۰۹	۸	۱۰۵	
۲٫۰۷	۳۰	۲۲۳	۲٫۰۹
۲٫۰۴	۲	۱۱۵	
۱٫۹۹	۲	۳۰۳	
۱٫۹۶	۲	۳۲۰	
۱٫۹۳	۷	۳۲۱	
۱٫۸۹	۲	۲۰۵	
۱٫۸۶	۵	۰۰۶	

ادامه جدول در صفحه بعد.

ادامه جدول ۳ مقادیر پراش سنجی رنگدانه ارغوانی  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ،

الف) خطوط دست آمده از نمونه خالص، ب) خطوط دست آمده از نمونه موجود در لعاب

(الف)			(ب)
$d(\text{Å})$	$I/I_0$	hkl	$d(\text{Å})$
۱٫۸۲	۲	۲۱۵	
۱٫۷۶	۲۰	۴۰۰	۱٫۷۷
۱٫۷۴	۴۰	۱۱۶	۱٫۷۴
۱٫۷۸	۸	۳۲۳	
۱٫۶۹	۲	۴۱۱	
۱٫۹۷	۲	۲۰۲	
۱٫۶۵	۱۲	۴۰۶	
۱٫۵۹	۸	۴۰۳	
۱٫۵۸	۸	۴۲۰	
۱٫۵۵	۴	۴۱۳	
۱٫۵۲	۱۶	۴۲۲	
۱٫۴۹	۷	۴۰۲	
۱٫۴۵	۵	۲۵۵	
۱٫۴۴	۲	۴۱۴	
۱٫۴۳	۱۴	۴۱۶	

### بحث و برداشت

وجود باریم در رنگدانه‌های لعابهای قدیمی، نظر به کارگیری ترکیب باریم مس سیلیکات را تقویت می‌کند. ساخت آزمایشگاهی این رنگدانه و تهیه خطوط پراش پرتو X و مقایسه خطوط با رنگدانه‌های باریم سیلیکات ساخته شده در آزمایشگاه، وجود این رنگدانه در لعابهای قدیمی را تأیید می‌کند. اگر چه در منابع علمی در این مورد گزارشی ارائه نشده، ولی ادامه پژوهش در این زمینه از لعابهای سنتی ایران نظیر بررسی لعاب روی کوزه‌ها، اجسام عتیقه، رنگ دیوار، سکه، جواهرات و غیره، اطلاعات جالبی

از روشهای ساخت و استفاده از این رنگدانه‌ها در قدیم را می‌تواند آشکار سازد. موارد استفاده این سیلیکات‌های رنگی به عنوان لعاب که احتمالاً از مخلوط کردن هر دو رنگدانه به دست می‌آید، نیاز به تجربه کاری بالا و مهارت کافی دارد، و نمایانگر این موضوع است که صنعتگران قدیمی از مهارت خاصی برخوردار بوده‌اند. انتظار می‌رود که استفاده از این رنگدانه‌ها در یک دوران ویژه تاریخی انجام گرفته باشد، و لذا با پژوهشهای بیشتر می‌توان راهی برای تشخیص سن اشیای عتیقه پیدا کرد. تا آنجا که اطلاع داریم تاکنون در منابع علمی صحبتی درباره استفاده از این رنگدانه‌های سیلیکاتی به عمل نیامده است، و لذا ضرورت تحقیقات بیشتر در این مورد را ایجاب می‌کند. در حال حاضر پژوهش در علل تغییر رنگ لعاب سبز کاشیهای هفت رنگ عصر صفوی از جمله کارهایی است که در دانشکده علوم دانشگاه اصفهان در دست اجراست. سالها زمان لازم است تا بتوانیم راه‌گشای پژوهشهای آزمایشگاهی لعابهای قدیمی ایران، که در جهان شاخص‌اند، باشیم.

#### مراجع

- 1 - Alavi, M. (1992) *International Samp. on Ancient Ceramics*, Shanghai, China, A-61, 655.
- 2 - Alavi, M., Weisweiler, W. (1991) *Europ ceramics II DKG Vol.3*, 2717.
- 3 - Movasseghi, K., Alavi, M. (1996), *Europ. conf. on anal. Chem.* Bologna, proced. We P122.
- 4 - Pabst, A. (1959) *Acta Crystallographica* **12**, 734
- 5 - Fitzhugh, E.W., Zycherman, L.A. (1983) *Stud. in conservation* **28**,16.
- 6 - Finger, L.W., Hazen, R.M. Hemley, R.J. (1989) *American Mineralogist* **74**, 352.
- 7 - *JCPDS Powder diffraction File* (1990), International Center for Diffraction Data, Swarthmor, PA.