

فن‌شناسی مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی و مکشوفه از قلعه کوه قاین بر

اساس مطالعات آزمایشگاهی

علیرضا کوچکزایی*

دانشجوی دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

حسین احمدی

استادیار مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

محسن محمدی آچاچلویی

دانشجوی دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

(از ص ۱۲۹ تا ۱۴۳)

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۰۲/۱۱؛ تاریخ پذیرش قطعی: ۹۲/۰۹/۲۴

چکیده

یکی از مسائل مهم در زمینه بررسی و حفاظت آثار چرمی، مطالعه ساختاری در جهت شناسایی فرآیند تولید و مواد مورد استفاده در ساخت اثر است. در این راستا، یک مشک چرمی تاریخی منسوب به دوره سلجوقی و مکشوفه از قلعه کوه قاین مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور شناسایی نوع پوست، آرایش فولیکل‌های مو و مقطع عرضی چرم با استفاده از SEM، بررسی شد. از آزمون‌های شیمی تر برای ارزیابی حضور تانن‌های گیاهی، سولفات و کاتیون آلومینیوم و آهن استفاده شد. همچنین ترکیبات معدنی چرم با آنالیز SEM-EDS بررسی شد. علاوه بر این، از ATR-FTIR برای بررسی ویژگی‌های لایه گرین، کوریوم و تانن‌های استخراجی چرم و نیز چربی آزاد موجود در ساختار و مواد متداول در روغن‌دهی بهره گرفته شد. نتایج، گویای استفاده از پوست بز موزدایی شده با آهک، برای ساخت چرم است؛ که با استفاده از تانن‌های گیاهی، به خصوص گروه متراکم‌شونده، دباغی شده است. مقایسه نوارهای جذبی طیف ATR-FTIR چربی‌استخراجی با چربی‌ها و روغن‌های مورد استفاده در روغن‌دهی چرم، گویای احتمال استفاده از چربی حیوانی و به خصوص پیه گوسفند در جریان استحصال چرم است.

واژه‌های کلیدی: قلعه کوه قاین، چرم‌سازی، سلجوقی، مشک چرمی، دباغی، ATR-FTIR، SEM-EDS

*نشانی پست الکترونیکی نویسنده مسئول مقاله: Alireza.k.1989@gmail.com

مقدمه

سیر جان شاردن که در قرن ۱۷ میلادی از ایران بازدید کرده بود، در باره چرم‌سازی ایران می‌گوید: چرم‌سازی هنریست که ایرانیان آن را از همه بهتر می‌دانند. اما با وجود ارزش‌های نهفته در آثار چرمی و سابقه دیرینه چرم‌سازی در ایران، بررسی و مطالعه این آثار کمتر صورت گرفته است. از این‌رو، بررسی آثار چرمی باقی‌مانده، می‌تواند در شناخت هرچه بهتر فرآیند چرم‌سازی در ادوار گذشته مفید واقع شود. از طرفی این ارزش‌ها در کنار نادر بودن این آثار به سبب ساختار آسیب‌پذیرشان و عدم بقا در طول زمان، حفاظت از این آثار را می‌طلبد. اقداماتی که در راستای حفاظت از اشیاء هنری، زیورآلات، آثار باستانی و مصنوعات ساخته‌شده از چرم در سال‌های گذشته صورت گرفته، به بازنگری در نگرش سنتی نسبت به حفاظت از محصولات چرمی باارزش که هدف آن صرفاً نرم‌سازی چرم بوده، انجامیده است. یکی از فاکتورهای مهم در این مقوله، بررسی ویژگی‌های چرم، قبل از شروع درمان و افزودن مواد حفاظتی، به‌عنوان پیش‌شرط درمان می‌باشد که به هیچ‌وجه نباید نادیده گرفته شود. قبل از گام گذاشتن در حفاظت درست و مؤثر از چرم، باید ترکیب آن و اثر زمان و محیط بر روی آن شناخته شود (Soest et al. 1984). پیرامون بررسی آثار چرمی تاریخی، گزارش‌های مختلفی منتشر شده است (Luo et al. 2011; Spangenberg et al. 2010; Bernath et al. 2008; Vuissoz et al. 2007). علاوه بر این، امکان شناسایی تانن‌های گیاهی استفاده شده در دباغی چرم‌های تاریخی نیز با استفاده از آزمون‌های نقطه‌ای شیمی تر (Driel-Murray 2002; Falcão and Araújo 2011) و روش‌های طیف‌سنجی (Spectroscopic Methods) (Puică et al. 2006; Giurginea et al. 2007; Falcão and Araújo 2013) بررسی شده است. این مطالعات بر اهمیت ارزیابی آثار چرمی تاریخی در راستای شناخت فن ساخت آنها دلالت دارد. با این‌وجود، با توجه به حجم محدود آثار چرمی باقی‌مانده از گذشته، مطالعه و بررسی این آثار به‌خصوص در ایران نسبت به سایر آثار منقول کمتر صورت گرفته است. از این‌رو، عدم مطالعات مستند کافی موجب شده است تا فن ساخت این آثار در ادوار تاریخی به‌خوبی شناخته نشود که این موضوع بر ضرورت بررسی آثار چرمی تاریخی می‌افزاید. یکی از محوطه‌های تاریخی و غنی ایران در استان خراسان جنوبی، «قلعه کوه قاین» مربوط به عصر سلجوقی است، که در جریان آواربرداری سال ۱۳۸۵ در این محوطه، تعداد قابل‌توجهی شیء حاصل از پوست و مشتقات آن، کشف شد؛ که مطالعه تطبیقی نقوش دو نمونه از این آثار، انتساب آنها را به دوره سلجوقی تأیید می‌کرد (کوچکزایی، ۱۳۹۱). بررسی این آثار، با توجه به کمیت و بقای آنها می‌تواند نتایج مستندی در روشن‌شدن شیوه فرآوری چرم در عصر سلجوقی و به‌خصوص در ناحیه قهستان فراهم آورد. از این‌رو، لزوم مطالعه این آثار امری آشکار است. پیرامون بررسی تعدادی از آثار چرمی این محوطه نیز گزارش‌هایی هرچند مختصر، منتشر شده است (کوچکزایی و همکاران، ۱۳۹۱؛ محمدی آچالویی، ۱۳۹۲؛ کوچکزایی، محمدی آچالویی و فرمند بروجنی، ۱۳۹۲). همچنین قارچ‌های مخرب این آثار نیز بررسی و شناسایی شده و به روش طیف‌سنجی انعکاس کل تضعیف شده تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR) تفکیک شده‌اند (کوچکزایی، احمدی و محمدی آچالویی، ۱۳۹۲). از این‌رو، در این پژوهش به‌مطالعه ساختاری چرم مورد استفاده در ساخت یک مشک آب مکشوفه از قلعه کوه قاین با تأکید بر روش‌های آزمایشگاهی پرداخته شد تا بتوان نتایج مستندتری در ارتباط با چرم‌سازی عصر سلجوقی در این منطقه به‌دست آورد. به‌علاوه در ادامه می‌توان بر اساس نتایج حاصل نسبت به انتخاب راهکار صحیح برخورد حفاظتی در خصوص این آثار

اقدام کرد. بر این اساس، نمونه چرم مربوط به یک مشک سلجوقی با هدف شناخت شیوه ساخت و فن‌شناسی آن، بررسی و مطالعه شد. روش پژوهش بر مبنای مطالعات آزمایشگاهی و کتابخانه‌ای، و نحوه گردآوری اطلاعات بر مبنای نتایج آزمایشگاهی و منابع مکتوب درباره موضوع در جهت بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌ها و همچنین استفاده از مصاحبه، بود، و بر اساس استناد به نتایج آزمایشگاهی و به طبع منابع مستند موجود، اقدام به نتیجه‌گیری شده است.

بخش تجربی

مواد و روش بررسی

اثر مورد مطالعه، یک مشک چرمی مکشوفه از قلعه کوه قاین در خراسان جنوبی است، که در جریان آواربرداری سال ۱۳۸۵ در این محوطه به دست آمده است. این اثر از نظر ویژگی‌های ظاهری از چرم‌های مختلفی تشکیل شده است که این نوشتار به بررسی ساختاری چرم اصلی بدنه مشک می‌پردازد (تصویر ۱). برای شناسایی نوع پوست، از بررسی طرح قرارگیری پیاز مو (Hair follicle pattern)، به وسیله لوپ دیجیتال (Dino-Lite Digital Microscope) استفاده شد. همچنین مقطع عرضی چرم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

پس از آن حدود ۰/۲g از نمونه چرم با تقریب ۱g/۰۰۰۰ توزین و به مدت ۵۰ دقیقه در دمای ۴۵۰°C قرار گرفت. خاکستر حاصل با تقریب ۱g/۰۰۰۰ توزین و درصد مواد معدنی موجود در چرم به روش زیر محاسبه شد:

$$\% \text{ مواد معدنی} = (W_{\text{نمونه}} / W_{\text{خاکستر}}) \times 100$$

سپس وجود کاتیون آهن، با توجه به احتمال استفاده از آن به عنوان عامل دباغی (Covington 2006: 27) و یا بهبود رنگ چرم (فرهادی، ۱۳۷۱) مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا از آزمون نقطه‌ای شناسایی کاتیون آهن به کمک فروسیانید پتاسیم ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) (Potassium ferrocyanide) استفاده شد (Svehla 1979: 243-244). وجود آنیون سولفات و کاتیون آلومینیوم نیز به منظور بررسی احتمال دباغی با زاج، بررسی شد. بدین منظور از کلرید باریم (Barium chloride (BaCl_2)) برای شناسایی سولفات در محلول حاوی نمونه الیاف چرم (Soest et al. 1984) و از سدیم آلیزارین سولفونات (Sodium alizarin sulphonate) برای شناسایی آلومینیوم (Thomson 2006: 59) استفاده شد.

به منظور بررسی عامل دباغی به روش آزمون نقطه‌ای و طیف‌سنجی ATR-FTIR، تانن و مواد محلول چرم استخراج شدند. عمل استخراج به مدت ۴۸ ساعت با استفاده از محلول آبی - استون (با نسبت ۱:۱ حجمی)، بر روی الیاف جدا شده از لایه رتیکولار (Reticular layer) چرم انجام شد. بدین منظور الیاف جدا شده از دو قسمت دهانه مشک و قسمت میانی آن بررسی شد. سپس برای بررسی وجود تانن گیاهی در ساختار، از آزمون نقطه‌ای با کلرید آهن (FeCl_3) استفاده (Falcão and Araújo 2011; Thomson 2006: 59) و حضور الاگی‌تانن‌ها (Ellagitannins) نیز با آزمون نقطه‌ای با استفاده از پیریدین (Pyridine) و سدیم نیتريت (NaNO_2) ارزیابی شد (Falcão and Araújo 2011).

چربی آزاد موجود در ساختار چرم نیز به منظور بررسی احتمال دباغی روغنی، تعیین میزان چربی چرم و طیف‌سنجی ATR-FTIR، با استفاده از حلال دی‌کلرو متان در دستگاه سوکسله (Soxhlet)، به مدت ۶-۷ ساعت استخراج و بررسی شد (Shao 2005: 58-59; Soest et al. 1984). به منظور بررسی تغییرات ساختاری

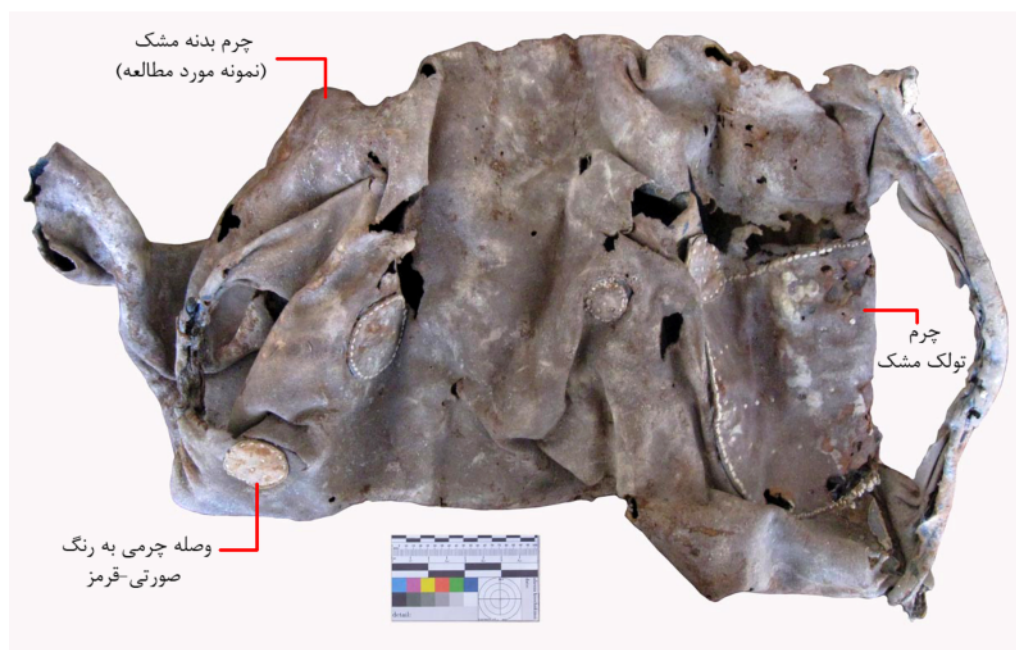
و احتمال روغن‌دهی و پرداخت چرم نیز، از طیف‌سنجی ATR-FTIR استفاده شد و رسوبات سفید سطحی لایه گرین و الیاف لایه کوریوم چرم مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین، چربی استخراجی، به‌منظور مطالعه ساختاری و مطابقت با مواد مورد استفاده در روغن‌دهی چرم همراه با تعدادی از این مواد، بررسی شد. علاوه بر این، مواد استخراجی با محلول آبی استون نیز مورد بررسی قرار گرفت. بدین‌منظور از روش طیف‌بینی انعکاس کل تضعیف‌شده تبدیل فوریه مادون قرمز (ATR-FTIR) استفاده شد و طیف‌ها طی ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری 4cm^{-1} در محدوده $4000\text{--}600\text{cm}^{-1}$ ثبت شد. قبل از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه، کالیبره می‌شد.

در انتها به جهت شناسایی عناصر معدنی موجود در ترکیبات حاضر در چرم و درصد تقریبی آنها بر روی الیاف مقطع چرم، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به اسپکتروفوتومتر تفرق اشعه ایکس (EDS) استفاده شد.

ابزارها

- FTIR Spectrometer مدل Nicolet Nexus 470 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، مجهز به ابزار ثبت انعکاسی PIKE MIRacle Attenuated Total Reflectance (ATR) با سطح آنالیزور کریستال ZnSe
- میکروسکوپ الکترونی روبشی TESCAN مدل VEGAII ساخت کشور چک دارای آنالیزور اسپکتروفوتومتر تفرق اشعه ایکس (EDS) ساخت شرکت RONTEC آلمان (به‌منظور آنالیز EDS).
- میکروسکوپ الکترونی روبشی SERON مدل AIS2100 ساخت کشور چین (برای تصویربرداری).
- دستگاه Sputter coater ساخت شرکت Emitech مدل Cs7620 جهت پوشش‌دهی طلا در بررسی SEM.
- ترازوی دیجیتال Sartorius مدل La230s.

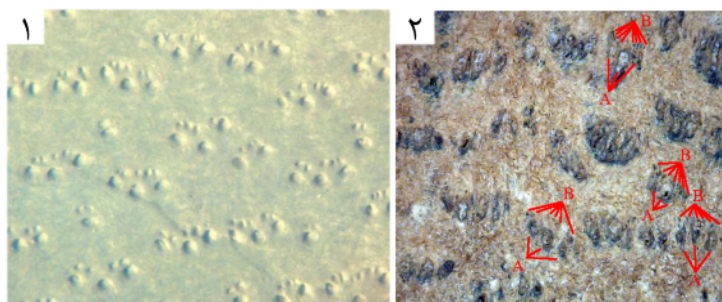


تصویر ۱) مشک چرمی مورد بررسی (بخش مشخص شده تحت عنوان «چرم بدنه مشک» مورد بررسی قرار گرفته‌است)

نتایج و بحث

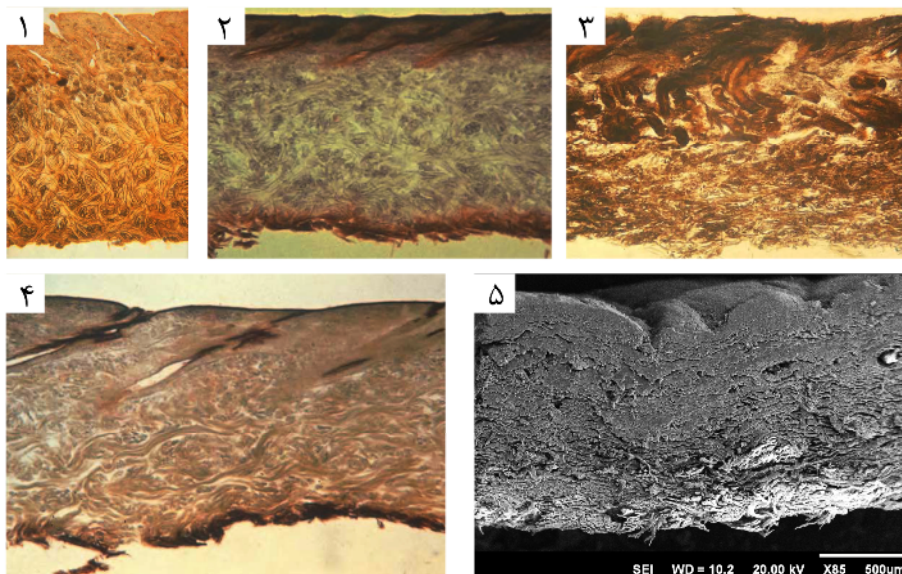
شناسایی نوع پوست

بررسی الگوی پياز موی پوست، برای شناسایی نوع حیوان می‌تواند مفید باشد (Haines 1981). هنگامی که موهای موجود بر سطح پوست به روش‌های شیمیایی برداشته می‌شود، طرح قرارگیری پياز مو روی پوست باقی می‌ماند، که این آرایش بر حسب نوع حیوان متفاوت است. در نمونه بررسی شده، حفره‌های مویی به شکل ردیف‌های درشت و ریز قرار دارند. این نحوه چیدمان، معمولاً در پوست بز مشاهده می‌شود. (تصویر ۲) (Petherbridge 1987: 241; Haines 2006: 17-19; NPS 1996: S:5-6). پوست بز به‌طور معمول ضخامتی بین ۱-۳ میلی‌متر و مساحتی بین ۰/۷-۰/۵ متر مربع دارد. لایه گرین (Grain layer)، حدود یک‌سوم ضخامت کل پوست را دربر می‌گیرد و فیبرهای لایه کوریوم (Corium layer) نسبتاً صاف، فشرده و با یک زاویه متوسط درهم می‌آمیزند. موها به‌صورت ترکیبی ریز و درشت در فواصلی در سطح گرین قرار گرفته‌اند، که این فواصل موجب درهم تنیدگی ملایم الیاف کوریوم در الیاف لایه گرین می‌شود و در نتیجه دو لایه بدون انقطاع دیده می‌شوند (Haines 2006: 14). این ویژگی‌ها در برش عرضی پوست حیوانات مختلف متفاوت است (تصویر ۳).



تصویر ۲: ۱: آرایش پياز مو در پوست بز (Haines 2006: 17-19)، ۲: آرایش پياز مو در نمونه‌ی مورد مطالعه ۲-A: حفرات

درشت ۲-B: حفرات ریز



تصویر ۳: مقطع عرضی پوست حیوانات مختلف: ۱: گاو؛ ۲: گوساله؛ ۳: گوسفند؛ ۴: بز (Haines 2006: 13-16)؛ ۵: نمونه مورد مطالعه

موزدایی

به‌طور کلی، پوست خام متشکل از آب (۶۴٪)، پروتئین (۳۲/۷٪)، چربی (۲٪)، نمک (۰/۵٪)، رنگدانه و مواد دیگر (۰/۵٪) است (Zhang and Li 2006). میزان نمک‌های معدنی موجود در پوست خام، معمولاً در حدود ۰/۵٪ است که در جدول ۱، قابل مشاهده‌اند. در این بین NaCl، نسبت به سایر مواد معدنی، بیشتر در پوست وجود دارد. این درحالی است که کلسیم در این بین، کمترین میزان را در بین عناصری چون آهن، آلومینیوم و فسفر دارد. بررسی میزان خاکستر چرم مورد مطالعه، نشان از وجود حدود ۱۲ درصد ترکیبات معدنی در ساختار چرم داشت؛ که با وجود پاکسازی کامل چرم، بخشی از آن حاصل نفوذ مواد معدنی در شرایط تدفین است. این میزان، با توجه به درصد ترکیبات معدنی پوست خام، احتمال استفاده از ترکیبات معدنی در جریان استحصال چرم را تقویت می‌کند. به منظور بررسی مواد معدنی چرم از آنالیز SEM-EDS، بر روی دو نمونه استفاده شد که نتایج در جدول ۲ آمده است. وجود بیش از ۲۲ درصد سیلیسیم و حدود ۱۱ درصد آلومینیوم و بخشی از ترکیبات معدنی دیگر در ساختار نمونه ۱، به احتمال زیاد تحت‌تأثیر نفوذ ترکیبات خاک در چرم است و این تأثیر در نمونه ۲ کمتر دیده می‌شود؛ اما بیشترین درصد عناصر در این نمونه، مربوط به کلسیم است که با توجه به میزان آن، نمی‌تواند مربوط به پوست خام و یا ترکیبات خاک باشد. این میزان مربوط به فرآیند فرآوری و تولید چرم است که می‌تواند به آهک اشاره داشته باشد. آهک از ترکیبات معمول برای موزدایی پوست خام است (Kolomaznik et al. 2010) و میزان کلسیم موجود در ساختار، گویای احتمال موزدایی به شیوه آهک‌دهی است. حذف مو با استفاده از آهک، از روش‌های باستانی موزدایی است و امروزه نیز همچنان در کارگاه‌های سنتی چرم‌سازی در منطقه خراسان جنوبی استفاده می‌شود (مصاحبه با محمد قاسمی، دیباغ سنتی، ۱۳۹۱/۵/۶).

جدول ۱. میزان نمک‌های معدنی موجود در ساختار پوست خام (wt%) (Luo et al. 2011)

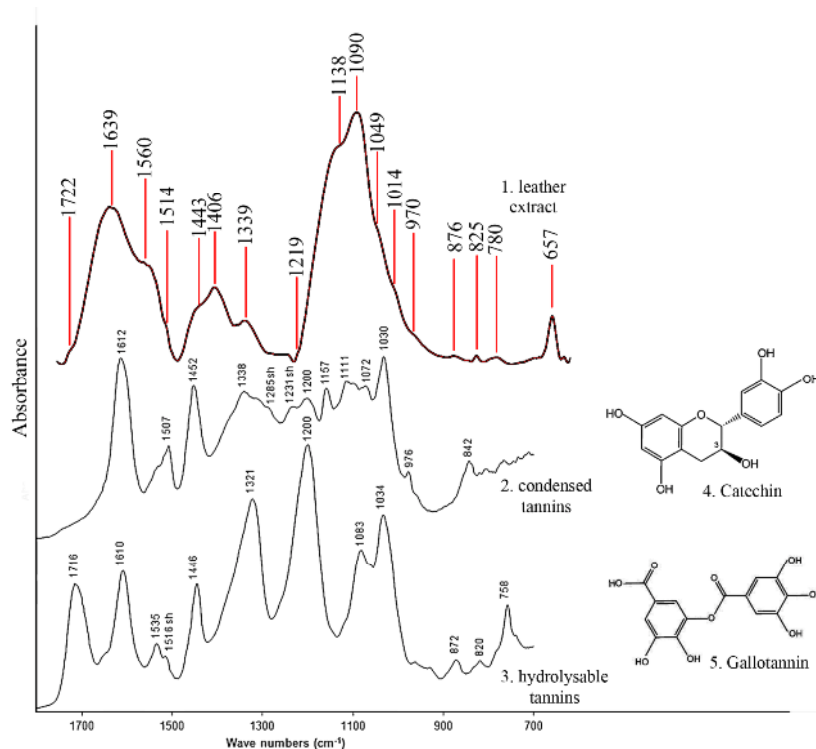
مجموع	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	NaCl	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ و Fe ₂ O ₃	
۰/۴۵۳	۰/۰۳۱۸	۰/۰۷۰۲	۰/۲۷۳	۰/۴۴۵۵	۰/۰۰۳۲	۰/۰۱۰۱	۰/۰۱۰۷	نمونه a
۰/۳۶۳	۰/۰۲۶۲	۰/۰۶۱۴	۰/۲۱۳	۰/۳۵۳	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۳۸	۰/۰۱۹	نمونه b
۰/۴۹۵	۰/۰۸۲۹	۰/۰۹۵۲	۰/۲۶۹	۰/۴۴۳	۰/۰۰۷۳	۰/۰۰۹۵	۰/۰۱۳۴	نمونه c
۰/۴۹۲	۰/۰۳۳۴	۰/۰۶۸۹	۰/۲۹۳	۰/۴۸۲۵	۰/۰۰۳۷	۰/۰۱۲۴	۰/۰۱۲۴	نمونه d

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمون EDS در دو نمونه مورد بررسی از اثر

مجموع	P	Cu	Fe	Cr	Ti	Ca	K	Cl	S	Si	Al	Mg	Na		
۱۰۰	۳/۵	۲/۱	۵/۵	۱	۱/۷	۱۸/۳	۵/۵	۳/۱	۴/۸	۲۸/۳	۱۴/۸	۶/۶	۴/۸	A%	نمونه
۱۰۰	۹	۳/۵	۸/۸	۱/۷	۲/۳	۲۰/۵	۶/۱	۲/۹	۸/۴	۲۲/۲	۱۱/۳	۴/۴	۳/۱	W%	۱
۱۰۰	۷/۳	۱/۷	۳/۴	۱/۱	۱/۷	۲۱/۴	۵/۱	۲/۸	۵/۶	۲۱/۹	۱۴	۶/۷	۷/۳	A%	نمونه
۱۰۰	۱۷/۳	۲/۷	۵/۳	۲	۲	۲۲/۴	۵/۵	۲/۶	۴/۸	۱۶/۴	۱۰/۱	۴/۴	۴/۴	W%	۲

دباغی

در آزمون‌های نقطه‌ای، نتایج حاصل از شناسایی آلومینیوم و سولفات منفی بود و با توجه به درصد پایین گوگرد و پتاسیم در آزمون EDS و کاربری اثر، احتمال استفاده از دباغی با زاج در نمونه بسیار کم است. مشک آب نیاز به مقاومت آبی بالایی دارد، این در حالی است که چرم‌های دباغی با زاج از مقاومت آبی پایینی برخوردار بوده و به راحتی عامل دباغی از ساختار خارج می‌شود (NPS 1996: S:4)، احتمال استفاده از زاج در فرآیند دباغی این اثر، امری بعید به نظر می‌رسد. بر اساس آزمون نقطه‌ای و تغییر رنگ حاصل از افزودن معرف فریک، جهت دباغی، از تانن‌های گیاهی که احتمالاً مربوط به گروه متراکم‌شونده‌ها و فاقد الاگی‌تان‌هاست، استفاده شده است. با توجه به امکان خروج آرام تانن از ساختار چرم، بخش زیادی از عامل دباغی از ساختار خارج شده است و با در نظر گرفتن این موضوع و مدفون بودن طولانی مدت اثر در خاک و تأثیرات شرایط تدفین بر آن، شناسایی دقیق نوع تانن به این شیوه، چندان قابل اطمینان نیست؛ اما آنچه مسلم است، عامل دباغی در این نمونه، تانن‌های گیاهی است و میزان تانن‌های باقی مانده در قسمت‌های مختلف چرم مشک متفاوت است. بر اساس آزمون نقطه‌ای مربوط به چرم قسمت دهانه مشک و قسمت میانی آن، میزان تانن‌های موجود در بخش دهانه مشک، به مراتب بیشتر است و علت آن استفاده مکرر از مشک است. بخش دهانه مشک که معمولاً تماس کمتری با آب دارد، میزان بیشتری از عامل دباغی را در خود حفظ کرده است. از این رو، می‌توان گفت که مشک در بازه‌ای از زمان، به مدت طولانی استفاده شده و خروج تانن‌ها از ساختار چرم را به همراه داشته است. با توجه به حضور تانن در ساختار چرم، برای شناسایی دقیق‌تر نوع آنها، از طیف‌سنجی ATR-FTIR بر روی عصاره چرم استفاده شد. تانن‌های گیاهی دارای ساختاری پلی‌فنولیک (polyphenolic) هستند (Covington 2006: 23). گروه هیدرولیز شونده، گالو (Gallotannin) و الاگی‌تان‌ها در طیف‌سنجی FTIR، معمولاً دو طیف مشخص در $1704-1731\text{cm}^{-1}$ و $1317-1325\text{cm}^{-1}$ دارند که مربوط به گروه کربونیل و C-O در استر است. طیف خاص تانن‌های متراکم‌شونده معمولاً در $842-844$ ، 976 ، $1116-1110$ ، $1162-1155$ و $1282-1288\text{cm}^{-1}$ است (Falcão and Araújo 2013) و به‌طور کلی، ساختار تانن‌ها معمولاً در ناحیه 1384cm^{-1} مربوط به OH فنل‌ها و در محدوده 1720 تا 1750cm^{-1} وابسته به پیوند C=O و همچنین در حدود 1585cm^{-1} برای حلقه بنزن دارای جذب است (Puică et al. 2006). چرم مورد مطالعه با توجه به کاربری آن، در تماس مستقیم با آب بوده و با در نظر گرفتن امکان خروج آرام تانن از ساختار چرم (NPS 1996: S:4) و مدفون بودن طولانی مدت مشک و تأثیرات محیط تدفین بر آن، نمی‌توان انتظار مشاهده جذب‌های واضح و مشابه تانن‌های خالص را داشت؛ اما مطابقت نوارهای جذبی عصاره چرم با تانن‌های گروه متراکم‌شونده و هیدرولیز شونده در تصویر ۴ صورت گرفت. با توجه به ناحیه $1200-900\text{cm}^{-1}$ ، نمونه بیشتر دارای تانن‌های متراکم‌شونده است و بر اساس جذب جزئی در 1722cm^{-1} احتمال وجود جزئی تانن‌های هیدرولیز شونده در ساختار چرم نیز وجود دارد.



تصویر ۴) مقایسه طیف‌های ATR-FTIR تانن‌های گیاهی؛ ۱: عصاره استخراجی چرم؛ ۲: تانن‌های متراکم‌شونده؛ ۳: تانن‌های هیدرولیز شونده (Falcão and Araújo 2013)؛ ۴: ساختار کاتشین به‌عنوان یک نمونه تانن متراکم شونده؛ ۵: ساختار گالوتانن از دسته هیدرولیز شونده‌ها (Falcão and Araújo 2011)

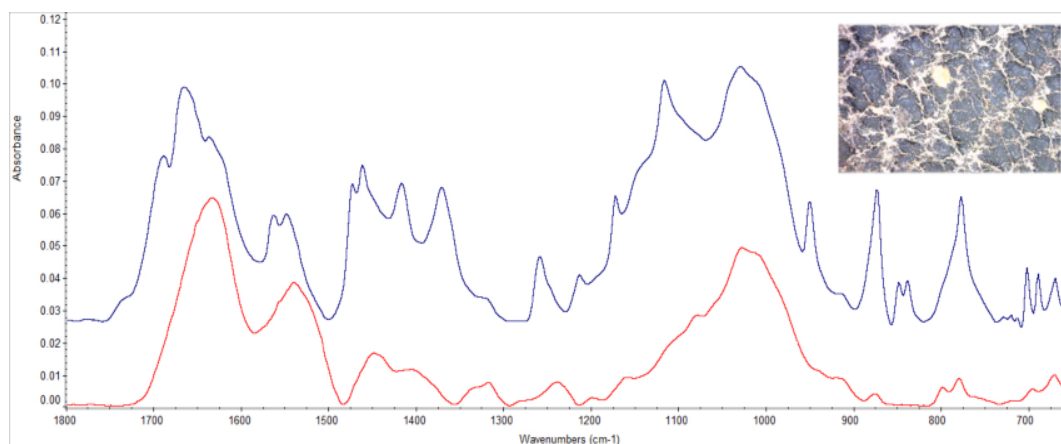
رنگرزی

در مشک‌سازی سنتی ایران در میان عشایر، گاه مقداری آهن روی پوست می‌گذارند تا رنگ زنگ آهن نیز به رنگ جفت (عامل دباغی گیاهی) افزوده شود (فراهی، ۱۳۷۱). در حال حاضر، در خراسان جنوبی، بیشتر از رنگ‌های طبیعی عوامل دباغی چون ریشه بادام تلخ، برگ بنه و... استفاده می‌شود که چرمی به رنگ مایل به قرمز تولید می‌کند. عصاره حاصل از آرد تهیه شده از این گیاهان، موجب دباغی پوست با مقاومت آبی مناسب می‌شود. همچنین برای تولید چرم‌های سیاه در گذشته از ماده‌ای تحت عنوان «زاج» استفاده می‌شد (مصاحبه با محمد قاسمی، دباغ سنتی، ارتباط شخصی ۱۳۹۱/۵/۶) که منظور همان زاج یا سولفات آهن (Iron Sulphate) (Copperas) است. ترکیبات آهن با تانن‌ها ترکیب شده و پس از اکسیداسیون رنگی سیاه تولید می‌کند؛ که اساس تولید مرکب‌های مازویی - آهنی نیز می‌باشد (جتتنز و استات، ۱۳۷۸: ۶۶). حضور آهن در آزمون نقطه‌ای و SEM-EDS دیده می‌شود که به احتمال بسیار به‌عنوان عامل رنگ‌زا استفاده شده است. هرچند مرکب‌های مازویی آهنی، عمدتاً بر روی کاغذ و پارشمن استفاده می‌شود، از رنگ‌های تانات آهن در رنگرزی طیف وسیعی از آثار بافته و غیربافته به رنگ‌های سیاه، خاکستری یا قهوه‌ای استفاده شده است؛ آثار پروتئینی چون ابریشم، پشم، پوست و چرم و آثار سلولزی چون پنبه، آباکا (Abaca)، کتان نیوزلندی (Phormium tenax) و رافیا (Raffia) از جمله مواردی است که از این ماده به‌منظور رنگرزی آنها استفاده می‌شده است (Wilson et al. 2012). زاج آهن، به صورت سطحی بر روی گرین چرم مالیده می‌شود، که نتیجه آن مشابه نمونه، سیاه شدن سطح چرم است (مصاحبه با محمد قاسمی، دباغ سنتی، ارتباط شخصی ۱۳۹۱/۵/۶). سولفات آهن یا زاج سبز، به آسانی

در آب محلول شده و برای تولید رنگ سیاه یا قهوه‌ای تیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به آسانی در دسترس است و یکی از قدیمی‌ترین رنگدانه‌های شناخته شده است؛ از این‌رو، در رنگرزی برای به‌دست‌آوردن تنالیت‌های بین خاکستری تا سیاه به‌طور گسترده استفاده می‌شود (Samanta and Konar 2011: 40).

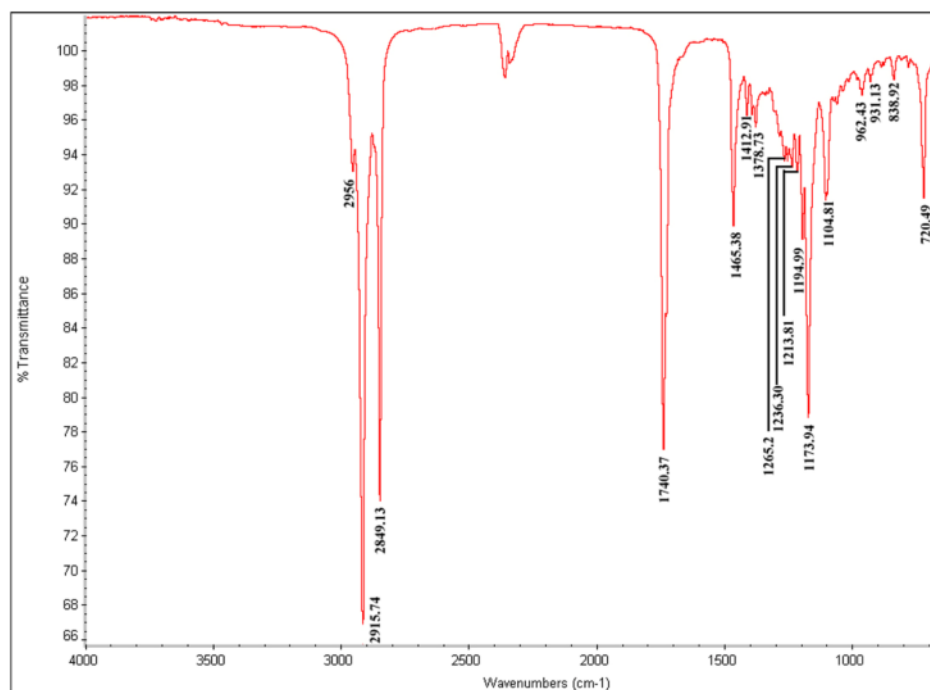
روغن‌دهی

بررسی سطح لایه گرین چرم، نشان‌دهنده وجود رسوبات سفیدی در قسمت‌های مختلف آن بود. به منظور شناخت ماهیت این رسوبات از طیف‌سنجی ATR-FTIR استفاده شد. طیف حاصل از رسوبات سفید در کنار طیف لایه کوریوم چرم، در تصویر ۵ بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. در این دیاگرام‌ها، جذب در 1631cm^{-1} مربوط به پیوند کششی $\text{C}=\text{O}$ در آمید ۱، 1541cm^{-1} مربوط به پیوند کششی CN و خمشی NH در آمید ۲ و محدوده $1220\text{--}1350\text{cm}^{-1}$ مربوط به این دو پیوند در آمید ۳ است که نشان‌دهنده ساختار پروتئینی چرم هستند و در طیف لایه کوریوم کاملاً مشخص است (Kung and Yu 2007). اما در طیف رسوبات، تفاوت‌های واضحی با لایه کوریوم مشاهده می‌شود. در این دیاگرام، 1690cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ کربوکسیلات‌ها و اسید کربوکسیلیک دارای جذب است. همچنین در کنار جذب ساختار پروتئینی، تحت‌تأثیر کربوکسیلات‌ها، دو جذب در 1665 و 1640cm^{-1} مربوط به $\text{C}=\text{O}$ مشاهده می‌شود. در محدوده 1550cm^{-1} جذبی دوشاخه در 1549 و 1563cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به آمید ۲ و پیوند کششی غیرمتقارن در COO^- است. پیوند کششی متقارن این گروه، همراه با ارتعاش متقارن CH_3 در 1371cm^{-1} ، دارای طیف هستند. همچنین جذب مربوط به CH در محدوده 1470cm^{-1} مشاهده می‌شود. در 1417cm^{-1} نیز گروه $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ و 1260cm^{-1} گروه $\text{C}-\text{O}$ در ساختار اسید کربوکسیلیک، در طیف رسوبات سفید دارای جذب هستند. طیف‌های جذبی در 1172 و 1117cm^{-1} نیز اشاره به گروه CO دارند و محدوده $750\text{--}880\text{cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی OH در اسیدهای کربوکسیلیک است. از این‌رو، باید ماده سفید تشکیل‌شده بر سطح چرم را، نوعی اسید کربوکسیلیک و یا نمک آن (کربوکسیلات) دانست (Choknud et al. 2012; Zati-Hanani et al. 2011; Shoeb et al. 1999; Li et al. 2009; Krumins et al. 2012). این ساختار مربوط به اسیدهای چرب آزاد چربی چرم است که خود نوعی اسید کربوکسیلیک هستند و پس از فروشست به صورت رسوبات سفید سطحی بر روی لایه گرین مشاهده می‌شوند. پیش از این Nel و Pemberton (۲۰۰۸) و Mader و DePhillips (۱۹۹۵) نیز این ترکیبات را بررسی نموده و ساختاری مشابه و مربوط به اسیدهای چرب شناسایی کرده‌اند. از این‌رو فروشست این اسیدهای چرب که مربوط به چربی آزاد موجود در چرم است، نشان‌دهنده استفاده از روغن و چربی در فرآیند فرآوری چرم است. روغن‌دهی به چرم تا حدی خاصیت ضد آب و نرمی آن را افزایش می‌دهد و بر خواص فیزیکی چرم همچون نرمی، قابلیت خم‌شدن، کشش، مقاومت در برابر آب، انعطاف و چرب بودن رخ تأثیرگذار است (Santos et al. 2005). همچنین وجود آن چرم را در مقابل سائیدگی، مواد شیمیایی و کثیف‌شدن مقاوم می‌کند. بنابراین، با توجه به تماس مداوم مشک با آب و لزوم خاصیت ضدآب بودن آن، روغن‌دهی بهبود ویژگی‌ها و کاربری اثر را به‌همراه داشته و یکی از مهم‌ترین مراحل فرآوری این نمونه بوده است. مورد استفاده در این مرحله، روغن، چربی و واکس‌ها می‌باشند که پس از دباغی استفاده می‌شوند (Florian 2006: 51).



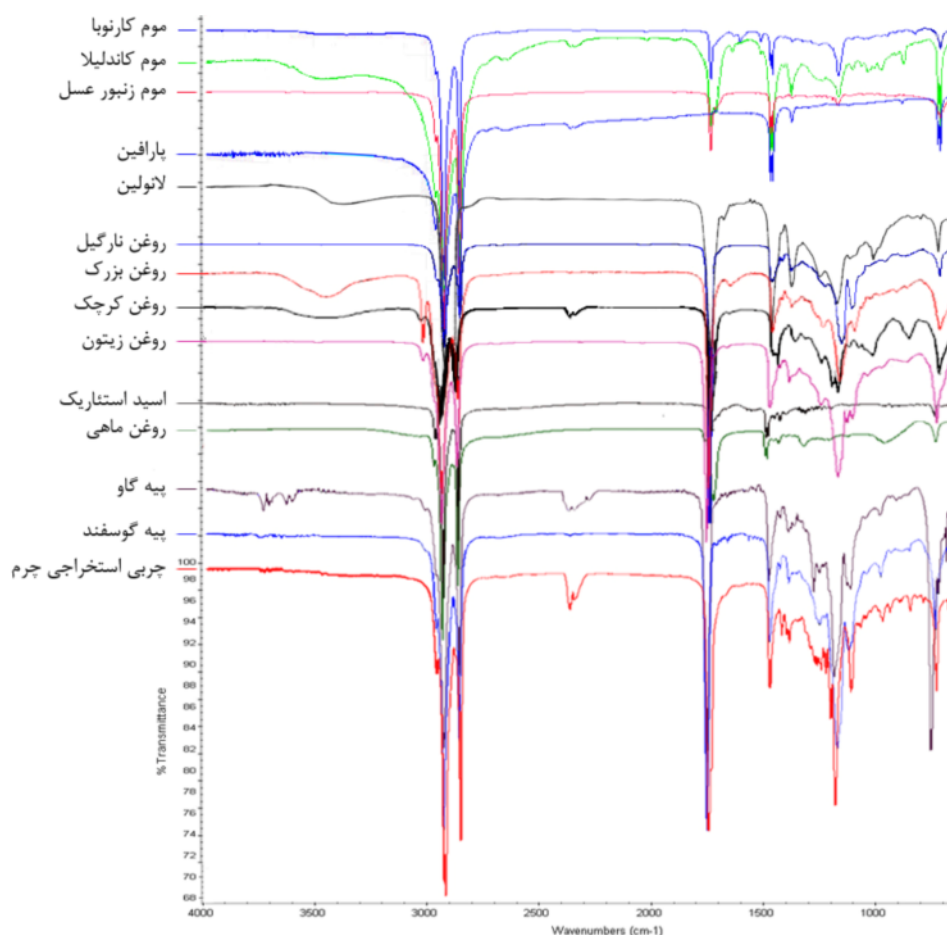
تصویر ۵) دیاگرام ATR-FTIR لایه کوریوم (پایین) و رسوبات سفید لایه گرین چرم (بالا) در بازه ۶۵۰ تا ۱۸۰۰ cm^{-1}

با توجه به حضور چربی در ساختار چرم، به استخراج و بررسی آن اقدام شد. میزان چربی آزاد موجود در قسمت دهانه مشک ۳/۳۷ درصد و در بخش میانی آن در حدود ۴/۲۹ درصد بود. طیف ATR-FTIR حاصل از این چربی در تصویر ۶، قابل مشاهده است. این دیاگرام، اشاره به ساختاری استری دارد که گروه‌های عاملی موجود در آن، به این شرح است: 720cm^{-1} مربوط به گروه $\text{CH}=\text{CH}$ با ساختار سیس، 1174cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشی و کششی C-O در استرها، 1378cm^{-1} مربوط به C-H ($-\text{CH}_3$)، 1413cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C-O-H، 1465cm^{-1} نشان‌دهنده C-H در متیلن چربی‌ها، 1740cm^{-1} متعلق به پیوند کششی C=O در استرها، 2830cm^{-1} - 2960cm^{-1} مربوط به $-\text{CH}_2-$ و $-\text{CH}_3$ در چربی‌ها، 1105cm^{-1} متعلق به C-O، 962cm^{-1} مربوط به $-\text{HC}=\text{CH}-$ (trans-olefin) و 1194cm^{-1} احتمالاً اشاره به ساختار C-O-C دارد. (Hu et al. 2010; Derrick et al. 1999; Rohman et al. 2010; Kim et al. 2007; Megahed et al. 2011)



تصویر ۶) دیاگرام ATR-FTIR از چربی استخراجی

بر اساس بررسی و مقایسه دیاگرام ATR-FTIR چربی چرم و ۱۳ نوع ماده مورد استفاده در روغن‌دهی چرم شامل: موم کارنوبا (Carnauba wax)، موم کاندلیلا (Candelilla wax)، موم زنبور عسل (Beeswax)، پارافین (Paraffin)، لانولین (Lanolin)، روغن نارگیل (Coconut oil)، روغن بزرک (Linseed oil)، روغن کرچک (Castor oil)، روغن زیتون (Olive oil)، پیه گاو (Beef tallow)، پیه گوسفند (Sheep suet)، اسید استئاریک (Stearic acid) و روغن ماهی (Fish oil)، مشابه‌ترین دیاگرام مربوط به پیه گوسفند و گاو است (تصویر ۷). در حال حاضر دباغان در خراسان جنوبی معمولاً برای نرم‌سازی چرم در جریان روغن‌دهی از پیه گاو و گوسفند استفاده می‌کنند و معمولاً از پیه گاو در چرم‌های گاو و از پیه گوسفند در چرم گوسفندی استفاده می‌شود (ارتباط شخصی با محمد قاسمی، ۱۳۹۱/۵/۶). در عدد موجی مربوط به $C=C$ (سیس) نمونه استخراجی در حدود 720 cm^{-1} و پیه گوسفند در 721 cm^{-1} جذب داشته‌اند، این درحالی است که پیه گاو در این محدوده دارای دو جذب در 705 و 738 cm^{-1} است، از طرفی، پرورش این دو حیوان در منطقه قاینات، در بین دامداران متداول است (رجبی، ۱۳۸۴: ۲۳۱). با توجه به این نتایج، از چربی حیوانی حاصل از پیه گاو و به‌خصوص گوسفند برای روغن‌دهی به نمونه مورد بررسی استفاده شده است (کوچکزایی، محمدی آچالویی و فرهمند بروجنی، ۱۳۹۲).



تصویر ۷) دیاگرام‌های ATR-FTIR چربی استخراجی چرم و چربی‌های متداول در روغن‌دهی

نتیجه

تولید آثار پوستی و مشتقات آن، از کهن‌ترین فن‌آوری‌های بشر محسوب می‌شود و کاربردهای وسیعی در ساخت طیف گسترده‌ای از ملزومات زندگی از جمله ساخت بالاپوش، کفش، کلاه، غلاف شمشیر، پارشمن، جلد، مشک و... داشته است، اما به دلیل مقاومت فرسایشی کم در برابر پدیده‌های طبیعی، کمتر در محوطه‌های تاریخی و باستانی یافت می‌شوند. فن ساخت بالای اثر مورد مطالعه و شرایط محیط تدفین، بقای آن را پس از گذشت قرن‌ها تضمین کرده است. براساس مطالعات انجام شده، به احتمال زیاد برای ساخت این مشک از پوست بز استفاده شده است. وجود درصد بالای کلسیم در ساختار پوست بر اساس آنالیز SEM-EDS و همچنین فرآیند چرم‌سازی امروزه این منطقه، گویای موزدایی به روش آهک‌دهی است. به منظور دباغی این پوست، از عامل دباغی گیاهی بر پایه گیاهان بوم‌آور منطقه و دارای تانن‌های متراکم‌شونده، استفاده شده است. بررسی ATR-FTIR عصاره چرم، گویای حضور تانن‌های متراکم‌شونده است، که البته احتمال وجود میزان کمی از گروه هیدرولیزشونده نیز وجود دارد. با توجه به کاربری اثر و تماس مستقیم با آب و قابلیت انحلال عامل دباغی گیاهی در آب و خروج آن از ساختار، بخشی از تانن‌های مورد استفاده در جریان دباغی، در گذر زمان از ساختار چرم خارج شده است. بر اساس اختلاف در میزان تانن‌های باقی‌مانده در قسمت دهانه مشک و بخش‌های میانی، بدون شک اثر در یک بازه زمانی مورد استفاده مکرر قرار داشته است. با توجه به حضور آهن در ساختار و رنگ سیاه سطح گرین چرم، احتمالاً ترکیبات آهنی همراه با تانن‌ها، عامل رنگ‌زا در چرم هستند. طیف‌سنجی ATR-FTIR گرین و کوریوم چرم، نشان‌دهنده انجام فرآیند روغن‌دهی در جریان استحصال چرم است، که این روغن منجر به تشکیل شوره‌های اسیدهای چرب بر سطح لایه گرین شده است. یکی از مهم‌ترین مراحل چرم‌سازی روغن‌دهی به چرم است که پس از دباغی صورت می‌گیرد. روغن‌کاری چرم نه تنها انعطاف و نرمی آن را حفظ می‌کند، بلکه، موجب ضدآب شدن آن نیز می‌شود و از طرفی همان‌طور که اشاره شد، شیء مذکور، مشک آب بوده و نیاز به ضدآب بودن بالایی دارد و علت حضور بیش از ۴/۲ درصد چربی آزاد در ساختار چرمی با این قدمت، به همین علت است و از سویی فرآیند دباغی را نیز بهبود می‌بخشد. بررسی و مقایسه دیاگرام ATR-FTIR چربی آزاد چرم و مواد مورد استفاده در روغن‌دهی چرم، گویای استفاده از روغن‌های حیوانی و احتمالاً پیه گاو و پیه گوسفند است که احتمال حضور پیه گوسفند بیشتر است. از طرفی متداول بودن پرورش این دو حیوان در میان دامداران و استفاده از این نوع روغن‌ها در بین چرم‌سازان منطقه، احتمال حضور این چربی را تأیید می‌کند.

تشکر و قدردانی

در پایان نگارندگان بر خود لازم می‌دانند از کارکنان اداره کل میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری خراسان جنوبی، به‌ویژه جناب آقای مهندس محمدعلی بزرگمهر به سبب در اختیار قرار دادن اثر مورد بررسی، کمال تشکر را داشته باشند.

منابع

- جتتنز، رادرفورد. استات، جورج (۱۳۷۸) فرهنگ فشرده رنگ‌دانه‌های هنری، ترجمه حمید فرهمند بروجنی و حمیدرضا بخشنده فرد، نشر گلدسته، اصفهان.
- رجبی، نجیب‌الله (۱۳۸۴) تاریخ و جغرافیای شهرستان قاینات، چاپ اول، شهر آشوب، تهران.
- فرهادی، مرتضی. «مشک‌سازی و مشک‌زنی در چهارده روستای کمره». تحقیقات جغرافیایی، شماره ۲۵، ۱۳۷۱: ۸۶-۶۳.
- کوچکزایی، علیرضا. «بررسی تطبیقی نقوش چرم‌های قلعه کوه قاین با نقش‌مایه‌های سامانی، سلجوقی، ایلخانی و گلیم‌های امروزی قاین». فصلنامه علمی-ترویجی مطالعات فرهنگی - اجتماعی خراسان؛ سال هفتم، شماره ۱، ۱۳۹۱: ۱۱۰-۷۷.
- کوچکزایی، علیرضا. احمدی، حسین و محمدی آچالویی، محسن. «چرم‌سازی عصر سلجوقی در قهستان خراسان (شناسایی نوع پوست و عامل دباغی آثار چرمی مکشوفه از محوطه تاریخی قلعه کوه قاین)». فصلنامه علمی-پژوهشی پژوهشنامه خراسان بزرگ. سال سوم. شماره ۷، ۱۳۹۱: ۶۵-۵۳.
- کوچکزایی، علیرضا. احمدی، حسین و محمدی آچالویی، محسن. «شناسایی و تفکیک قارچ‌ها به روش ATR-FTIR در یک مجموعه آثار چرمی مربوط به عصر سلجوقی». فصلنامه علمی-پژوهشی زیست‌شناسی میکروارگانیسم‌ها. سال دوم. شماره ۷، ۱۳۹۲: ۶۸-۵۳.
- کوچکزایی، علیرضا. محمدی آچالویی، محسن و فرهمند بروجنی، حمید. «شناسایی کیفی نوع چرمی مورد استفاده در ساخت یک مشک چرمی منسوب به دوره سلجوقی، به روش ATR-FTIR». دو فصلنامه علمی-پژوهشی مرمت و معماری ایران. [پذیرش؛ ۱۳۹۲].
- کوچکزایی، علیرضا. محمدی آچالویی، محسن. «بررسی و درمان یک نمونه کفش چرمی منحصر بفرد منسوب به دوره سلجوقی، مکشوفه از محوطه تاریخی قلعه کوه قاین». ارائه شده در: همایش ملی باستان‌شناسی ایران، ۱۸ و ۱۹ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه بیرجند، ایران.
- Bernath, A., Miu, L., Guttman, M. 2008, Identifications, microanalysis, evaluations and diagnosis of an ethnographical leather object. In: *9th International Conference on NDT of Art*, 25-30 May 2008, Jerusalem, Israel.
- Choknud, S., Saisa-ard, O., K.J. Haller. 2012, Preparation and characterization of carboxylic acid adducts of gabapentin. *Engineering Journal* 16 (3): 29-36.
- Covington, A.D. 2006, The chemistry of tanning materials. In: M. Kite & R. Thomson, (eds.), *Conservation of Leather and Related Materials*. London, Butterworth-Heinemann: 22-35.
- Derrick, M.R., Stulik, D., Landry, J.M. 1999, *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los angeles, The Getty conservation Institute.
- DePhillips, A.H., Mader, M.L. 1997. Identification of spue on leather books at Trinity College, Hartford. *Abbey Newsletter* 21 (2).
- Driel-Murray, C.V. 2002, Practical evaluation of a field test for the identification of ancient vegetable tanned leathers. *Journal of Archaeological Science* 29 (1): 17-21.
- Falcão, L., Araújo M.E.M. 2011, Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. *Journal of Cultural Heritage* 12 (2): 149-156.
- Falcão, L., Araújo M.E.M. 2013, Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage* 14 (6): 499-508.
- Florian, M.-L. 2006, The mechanisms of deterioration in leather. In: M. Kite & R. Thomson (eds.), *Conservation of Leather and Related Materials*. London, Butterworth-Heinemann: 36-57.
- Giurginca, M. Badea, N. Miu, L. Meghea, A. 2007, Spectral technics for identifying tanning agents in the heritage leather items. *Revista De Chimie (Bucuresti)* 58 (9): 923-928.
- Haines, B.M. 2006, The fibre structure of leather. In: M. Kite & R. Thomson (eds.), *Conservation of Leather and Related Materials*. London, Butterworth-Heinemann: 11-21.

- Haines, B.M. 1981, *The fibre structure of leather*. Northampton, The Leather Conservation Centre.
- Hu, X., Toyoda, K., Yamanoue, M., Ihara, I., Nakai, K. 2010, Evaluation of fatty acid profile of wagyu beef by ATR-FTIR Spectroscopy. *Food and Bioprocess Technology* 3 (6): 883-891.
- Kim, Y., Himmelsbach, D.S., Kays, S.E. 2007, ATR-Fourier transform Mid-infrared spectroscopy for determination of trans fatty acids in ground cereal products without oil extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (11): 4327-4333.
- Kolomaznik, K., Fürst, T., Bařinová, M. 2010, Non-linear diffusion model for optimization of leather manufacturing: Lime extraction from calcimine. *Chemical Engineering Science* 65 (2): 780-785.
- Kong, J., Yu, S. 2007. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica* 39 (8): 549-559.
- Krumins, J., Klavins, M., Seglins, V., Kaup, E. 2012, Comparative study of peat composition by using FT-IR spectroscopy. *Materials Sciences and Applied Chemistry* 26: 106-114.
- Li, D., Sedman, J., García-González, D.L., van de Voort, F.R. 2009, Automated acid content determination in lubricants by FTIR spectroscopy as an alternative to acid number determination. *Journal of ASTM International* 6 (6). Paper ID: JAI102110.
- Luo, W., Si, i., Wang, H., Qin, Y., Huang, F., Wang, C. 2011. Leather material found on a 6th B.C. Chinese bronze sword: A technical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 79 (5): 1630-1633.
- Megahed, M.G., Nashy, E.H.A., Al-Ashkar, E.A. 2011, Evaluation of fried edible oil and determination of trace elements content by FAAS. *Agriculture & Biology Journal of North America* 2 (4): 687-692.
- National Park Service (NPS). 1996, Curatorial care of objects made from leather and skin products. In: *Museum Handbook, Part I: Museum Collections*. U.S.A., National Park Service. <http://www.nps.gov> (accessed 12/17/2011)
- Pemberton, B., Nel, P. 2008, Identification of a white substance on 20th century leather bindings. *AICCM Bulletin* 31: 28-34
- Petherbridge, G. 1987, *Conservation of library and archive materials and the graphic arts*. London, Butterworths.
- Puică, N.M., Pui, A., Florescu, M. 2006, FTIR Spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather. *European Journal of Science and Theology* 2 (4): 49-53.
- Rohman, A., Che Man, Y.B., Ismail, A., Hashim, F. 2010, Application of FTIR spectroscopy for the determination of virgin coconut oil in binary mixtures with olive oil and palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87 (6): 601-606
- Samanta, A.K., Konar, A. 2011, Dyeing of textiles with natural dyes. In: E.A. Kumbasar (ed.), *natural dyes*, Croatia, InTech: 29-56.
- Santos, L.M., Gutterres, M., Aquim, P.M., Priebe, G., 2005, Influence of fats during leathermaking. *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, 14-18 August 2005, Village Rio das Pedras, Club Med, Rio de Janeiro, Brazil.
- Shao, Y. 2005, Chemical analysis of leather. In: Q. Fan (ed.), *Chemical testing of textiles*. Abington, Woodhead Publishing: 47-73.
- Shoeb, Z.E., Hammad, B.M., Yousef, A.A. 1999, Oleochemicals I: studies on the preparation and the structure of lithium soaps. *Grasas y Aceites* 50 (6): 426-434.
- Soest, H.A.B.V., Stambolov, T., Hallebeek, P.B. 1984, Conservation of leather. *Studies in Conservation* 29 (1): 21-31.

Spangenberg, J.E., Ferrer, M., Tschudin, P., Volken, M., Hafner, A. 2010, Microstructural, chemical and isotopic evidence for the origin of late neolithic leather recovered from an ice field in the Swiss Alps. *Journal of Archaeological Science* 37 (8): 1851-1865.

Svehla, G.R. 1979. *Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis*. by Arthur Vogel. London and New York, Longman Group Limited.

Thomson, R. 2006, Testing leathers and related materials. In: M. Kite & R. Thomson (eds.), *Conservation of Leather and Related Materials*. London, Butterworth-Heinemann: 58-65.

Vuissoz, A., Worobey, M., Odegaard, N., Bunce, M., Machado, C.A., Lynnerup, N., Peacock, E.E., Thomas, M., Gilbert, P. 2007, The survival of PCR-amplifiable DNA in cow leather. *Journal of Archaeological Science* 34 (5): 823-829.

Wilson, H., Carr, C., Hacke, M. 2012, Production and validation of model iron-tannate dyed textiles for use as historic textile substitutes in stabilisation treatment studies. *Chemistry Central Journal* 6(1): 1-13.

Zhang, L.P., Li, G.J. 2006. *Leather machining technology*. Peking, Chinese wave press.

Zati-Hanani, S., Adnan, R., Latip, A.F.A. Sipaut, C.S. 2011, Synthesis, characterization and thermal properties of two novel lanthanide 2,2'-Biquinoline-4,4'-Dicarboxylate complexes. *Sains Malaysiana* 40 (9): 999-1006.