

Dating Feasibility of Unknown Historic Scripts through Thermal, Spectroscopic and Microscopic Identification of Paper Materials

Zohreh Ghayeni¹, Siyamak Safapour^{*2}

¹MA, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

²Assistant Professor, Faculty of Carpet, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

Abstract

Historic papers contain valuable information about national, cultural, artistic and historical identity and values of every civilization. Identification of paper materials such as fiber type, sizing, and other materials can significantly help to obtain valuable information concerning old civilizations, their attitude, culture, geographical origin, and etc. However, there are some manuscripts that their writing date remains still unknown. Qualitative and quantitative analytical methods can be used as a tool to identify paper materials and therefore dating of historic papers as a cultural piece. In this research work, the dating feasibility of four unknown historic paper scripts was investigated through analysis and comparison of their materials like characteristic and type of fiber and sizing material with four known samples belonging to Safavid period. For this purpose, different techniques such as optical microscopy, color indicator assay, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used to characterize paper materials. Using each characterization method, some information about physical, chemical, apparent form, and genus of paper materials were obtained. The results of fiber identification tests including optical microscopy and color indicators assay revealed that, except one sample made of kenaf fiber, all samples were made of flax fibers and no wooden fiber was used in paper making. FTIR data confirmed the presence of cellulose and hemi-cellulose and lack of lignin within all paper samples. Moreover, sizing material used for paper making was polysaccharide type, i.e., starch. TGA and DSC analyses results showed that depending on its thermal and chemical history, each sample had peculiar thermal behavior. Furthermore, compared to cellulose, hemi-cellulose possessed lower thermal stability. Overall, the results of this study revealed that dating of unknown samples through combination of thermal analysis and other characterization methods is possible, so the unknown samples belong to Safavid period. It is to be mentioned that the main goal of this research was dating unknown samples made of papers materials, which in this case all of them were similar. Although some samples may belong to different period, other parameters such as type of contents, differences in aesthetics, type of script, and etc. may be used to distinguish the sampled belonging to the same period. The data obtained in this research can be used in preparation of database for possible identification and dating of unknown historic samples.

Keywords: Historic Paper, Dating, Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, Thermal Analysis.

* Corresponding author: s.safapour@tabriziau.ac.ir

امکان‌سنجی تاریخ‌گذاری نسخ تاریخی مجهول از طریق شناسایی حرارتی، طیف‌سنجی و میکروسکوپی مواد کاغذ

زهره قاینی^۱، سیامک صفاپور^{۲*}

۱. کارشناس ارشد باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران
۲. استادیار دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

چکیده

کاغذهای تاریخی بیانگر هویت و ارزش‌های ملی، مذهبی، هنری و تاریخی هر است. شناخت عوامل سازنده کاغذ و تعیین نوع کاغذ از نظر الیاف، آهار و دیگر مواد به کاررفته می‌تواند به شناخت فرهنگ‌های گذشته، نگرش‌های پیشین و تطور فنون مرتبط کمک شایانی نماید. با این وجود برخی نسخ خطی وجود دارند که تاریخ‌گذاری آن‌ها هنوز مشخص نیست و این امر موجب می‌گردد از ارزش استنادی آن‌ها به دلیل عدم آگاهی از هویت تاریخی آن‌ها کاسته شود. با استفاده از روش‌های تجزیه کیفی، کمی و شناسایی مواد تشکیل‌دهنده کاغذهای نسخ خطی می‌توان ساختار و در نتیجه زمان احتمالی تهیه کاغذ و یا زمان استفاده از آن به‌عنوان یک اثر فرهنگی را شناسایی نمود. در این پژوهش، امکان تعیین قدمت چهار نسخه خطی بدون تاریخ‌گذاری معلوم از طریق شناسایی مواد کاغذ نظیر نوع، ویژگی‌های الیاف، آهار مصرفی و مقایسه آن‌ها با چهار نمونه با تاریخ‌گذاری مکتوب دوره صفویه به دلیل در دسترس بودن نسخ این دوره مورد مطالعه قرار گرفت. در صورت مثبت بودن این راهکار می‌توان در آینده با دوره‌های دیگر مقایسه نمود. بدین منظور از روش‌های مختلف نظیر شناسایی با معرف‌های رنگی، مشاهدات میکروسکوپ نوری، آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) استفاده شد. با استفاده از هر کدام از روش‌های آنالیز اطلاعات ویژه‌ای در خصوص ساختار فیزیکی، شیمیایی، شکل ظاهری و جنس نمونه‌های کاغذ به دست آمد. نتایج آزمون شناسایی الیاف شامل روش‌های میکروسکوپ نوری و معرف‌های رنگی حاکی از آن است که در ساخت همه نمونه‌ها (به غیر از یک نمونه معلوم که از کف ساخته شده است) الیاف کتان بکار رفته است. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نشان‌دهنده وجود سلولز، همی سلولز و فقدان لیگنین در تمامی نمونه‌ها بود. همچنین آهار استفاده شده در ساخت کاغذ از نوع پلی ساکاریدی (نشاسته) تشخیص داده شد. نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی و گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان داد، هر نمونه بسته به تاریخچه حرارتی و شیمیایی، پایداری و رفتار حرارتی متفاوت و مخصوص به خود دارد. همچنین مقاومت حرارتی همی سلولز نسبت به سلولز کمتر بود. بطور کلی نتایج این مطالعه نشان داد، بررسی قدمت نمونه‌های بدون تاریخ، از طریق آنالیزهای حرارتی با بررسی مواد خام و مواد اولیه کاغذها امکان‌پذیر است و ترکیب این داده‌ها با نتایج سایر آزمون‌ها و یکسان بودن مواد اولیه (ترکیب و اجزای آن) تأیید می‌کند که کاغذهای بدون تاریخ مربوط به دوران صفویه هستند.

واژگان کلیدی: کاغذ تاریخی، تاریخ‌گذاری، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، آنالیز حرارتی.

۱. مقدمه

نسخ و کتب خطی بخش بسیار بزرگی از آثار تاریخی و فرهنگی ایران است که در موزه‌ها و آرشیوها نگهداری می‌شوند. با توجه به اینکه هر نسخه خطی پیشینه‌ای دارد و پیشینه آن ریشه در تاریخ و هویت کشور دارد، تعیین نوع کاغذ از نظر الیاف، آهار و تشخیص نوع مواد به کاررفته می‌تواند به شناخت تمدن‌های گذشته، نگرش‌های پیشین، منشأ جغرافیایی و هویت کشور کمک شایانی نماید (Azimi, 2012). کاغذ صفحه‌ای است که پس از خارج کردن آب از سوسپانسیونی از الیاف به دست می‌آید. واژه paper ریشه در نام گیاهی از گونه‌ی نی‌ها یعنی پاپیروس دارد که از سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل شده است (Smoke, 2004). شناخت عوامل سازنده کاغذ کمک قابل توجهی برای درک بهتر تاریخ می‌کند. در گذشته کارشناسان نسخ خطی برای طبقه‌بندی و تعیین تاریخ آن‌ها به بررسی ویژگی‌های ظاهری چون رنگ، نوع خط و تزئین می‌پرداختند و نسخ خطی بدون تاریخ کتابت معلوم را نیز از این طریق دسته‌بندی می‌کردند که روش علمی محسوب نمی‌شد.

برای سال‌یابی آثار کاغذی روش‌های علمی چون رادیوکربن بسیار دقیق است، اما به دلیل عدم دسترسی گسترده به این روش، استفاده از آن مقدور نیست. از این رو، امروزه محققان به دنبال ابداع روش‌های ساده، آسان، در دسترس و سریع برای بررسی آثار تاریخی و قدیمی هستند و تحقیقات گسترده‌ای در این خصوص انجام می‌گیرد. بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد از روش‌های نسبتاً ساده و در دسترس نظیر روش‌های میکروسکوپی (Franceschi et al., 2004) روش‌های مدرن نظیر آنالیز طیف‌سنجی مادون‌فرمز تبدیل فوریه (FTIR) (Derrick et al., 2000; Trafela et al., 2007; Gorassini, 2008; Bayer and Wiedmann, et al., 2008; Budrugaec et al., 2003; Duswalt, 1977; Franceschi et al., 2004; Piresand and Cruz, 2007) وزن‌سنجی حرارتی (TGA) (Cardwell & Luner, 1978a; Wiedmann & Bayer, 1992 & 1996; Wiedmann et al., 1996) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) (Gregorova, 2013) می‌توان در آنالیز و شناسایی آثار تاریخی استفاده کرد و اطلاعات مفیدی در مورد آثار

تاریخی مختلف ارائه می‌دهد. به علاوه، از ترکیب روش‌های مذکور و برقراری ارتباط منطقی با توجه به احتمال وجود شباهت‌های بین اجزای تشکیل‌دهنده کاغذها در یک دوره زمانی می‌توان نمونه‌های مجهول مربوط به یک دوره زمانی را شناسایی نمود.

در این راستا استفاده از روش‌های شناسایی الیاف و آهار در نمونه‌های نسخ خطی این هدف را امکان‌پذیر می‌کند. تجزیه و تحلیل حرارتی می‌تواند راهگشای تاریخ‌گذاری علمی و اصولی نمونه‌هایی با تاریخ کتابت مجهول باشد که هدف از این پژوهش بررسی و امکان‌سنجی تاریخ‌گذاری چهار نمونه نسخه کاغذی با تاریخ کتابت نامعلوم از طریق شناسایی مواد تشکیل‌دهنده آن‌ها با روش‌های مختلف نظیر شناسایی الیاف با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی، آزمون معرف‌های رنگی، طیف‌سنجی FTIR و روش‌های آنالیز حرارتی نظیر TGA و DSC و مقایسه آن‌ها با نتایج آنالیز چهار نمونه با تاریخ کتابت صفویه است. همچنین انتظار می‌رود از نتایج به دست آمده از این پژوهش بتوان در تهیه پایگاه داده (منبع اطلاعاتی) به عنوان مرجع برای مقایسه و شناسایی آثار کاغذی تاریخی مجهول استفاده کرد.

۲. پیشینه تحقیق

تاکنون در تحقیقات بسیاری به فن‌شناسی و ساختارشناسی نسخ خطی و کتب تاریخی پرداخته شده است. در مقاله‌ای با عنوان «بررسی آزمایشگاهی بر روی یک نسخه خطی با ورق‌های چوبی» یکی از کتاب‌های کتابخانه مجلس شورای اسلامی با روش‌های FTIR، (SEM-EDX) و میکروسکوپ نوری مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نوع چوب مورد استفاده در اوراق از نوع چوب چنار و آهار آن از نوع حیوانی بوده است (Shapour-Aabadi & Bahadori, 2003).

در پژوهشی دیگر برخی از خصوصیات ۱۷۰ نمونه کاغذ مورد بررسی قرار گرفته است. تعیین این خصوصیات نظیر محتوای خاکستر، درصد لیگنین، درجه پلیمریزاسیون سلولز و pH، باعث ارزیابی دوام و پایداری کاغذهای تاریخی در دراز مدت می‌گردد. محققان با توجه به این

موضوع که با بالا رفتن قدمت، خصوصیات شیمیایی کاغذ تغییر می‌کند، سالیابی و تاریخ‌گذاری اسناد تاریخی بر اساس این روش را امکان‌پذیر می‌دانند (Trafela et al., 2007).

در مطالعات دیگری خمیر کاغذ با آزمون TGA بررسی شده است. در این مطالعات سرعت تخریب حرارتی سلولز (Cardwell & Luner, 1976a)، سرعت آنالیز وزن‌سنجی حرارتی دینامیکی سلولز (Cardwell & Luner, 1976b)، نمودارها و رفتار تخریبی سلولز (Cardwell & Luner, 1978a) و شاخص‌های پایداری حرارتی (Cardwell & Luner, 1978b) مورد بررسی قرار گرفته است.

در مقاله‌ای، فنون تحلیل حرارتی در مطالعه میراث فرهنگی مورد بررسی قرار گرفته است. بیشتر مواد معدنی همانند رنگدانه‌ها آنالیز شدند. همچنین بست و روغن‌های نقاشی، سفال، چوب و پوست نیز مورد بررسی قرار گرفته است (Piresand & Cruz, 2007). در مطالعه دیگر، ویژگی‌های تجزیه حرارتی، سه جزء سلولز، همی سلولز و لیگنین با استفاده از TGA مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد تجزیه حرارتی همی سلولز در دماهای کمتر از سلولز (کاهش وزن همی سلولز در محدوده $^{\circ}\text{C}$ ۳۱۵-۴۰۰ و کاهش وزن سلولز در محدوده $^{\circ}\text{C}$ ۳۱۵-۴۰۰) اتفاق می‌افتد. اما لیگنین سخت‌تر و در محدوده دمایی بسیار گسترده‌تر تجزیه شد و مواد باقیمانده جامد زیادی داشته است (Yang et al., 2007).

در مطالعه‌ای دیگر رفتار پایداری حرارتی سلولز پنبه با TGA مورد بررسی قرار گرفته است (Cabrales & Abidi, 2010). همچنین تأثیر درجه رسیدگی الیاف پنبه و محتویات قابل حل در آب بر میزان پایداری و تخریب حرارتی الیاف پنبه با روش وزن‌سنجی حرارتی مطالعه شد (Ceylan et al., 2013). در پژوهشی دیگر به بررسی دو نسخه خطی ژاپنی مربوط به سال‌های ۱۸۲۰ و ۱۹۵۲ میلادی پرداخته شده است. هدف از این پژوهش، مقایسه کاغذ قدیمی و جدید ژاپن از طریق میزان کیفیت لیگنین کاغذها بود. نتایج نشان داد ترکیب روش‌های TGA, SEM, FTIR در شناسایی نوع و تخمین کیفی سن کاغذ بسیار مفید است (Wiedmann et al., 1996).

در پژوهش دیگری مصنوعات هنری مختلف نظیر اشیای سرامیکی، چینی، سفالی، کاغذی و غیره توسط X-Ray, TGA و DTA مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که روش‌های مذکور در آنالیز اشیای قدیمی بسیار مفید است. همچنین روش گرماسنجی روبشی تفاضلی با توجه به ارزش لیگنین متفاوت برای انواع مختلف کاغذ یک روش مناسب در آنالیز این‌گونه مواد به شمار می‌رود (Bayer & Wiedmann, 1983; Wiedmann & Bayer, 1992). در مطالعه‌ای دیگر روش ساخت چهار نمونه نسخه کاغذی قدیمی مربوط به مکزیک از طریق روش تجزیه و تحلیل حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که روش‌های DSC, TGA روش‌های ساده، سریع و ارزشمند برای بررسی و شناسایی مواد خام و ارزیابی مواد اولیه کاغذهای قدیمی هستند. همچنین با بهره‌گیری از سایر روش‌ها نظیر X-Ray, GC-MS می‌توان به طور دقیق و قطعی کاغذهای مجهول را دسته‌بندی کرد (Wiedmann & Boller, 1996).

در پژوهشی دیگر از آنالیز حرارتی برای مطالعه اجزای مواد کاغذی (۲۷ برگه کاغذ مربوط به سال‌های ۱۹۳۰-۱۹۳۶ و همین‌طور ۴۶ برگه کاغذ از سال ۱۹۳۳ و ۹۷ برگه از سال ۱۹۳۷) استفاده شده است. نتایج نشان داد که با ترکیب روش‌های مختلف نظیر آنالیز حرارتی و رامان می‌توان آثار هنری واقعی از جعلی را تشخیص داد. همچنین با استفاده از TGA و از مقدار لیگنین سن کاغذ را به صورت کیفی می‌توان تخمین زد (Marcolli & Wiedmann, 2001).

در یک مطالعه دیگر به بررسی گیاهان پاپیروس از باغ گیاهی گنوا و رودخانه سیانه پرداخته شده است و از این طریق به ویژگی‌های کاغذ پاپیروس پی برده شده است. همچنین پاپیروس جدید و قدیم با استفاده از دستگاه‌های حرارتی مورد مقایسه قرار گرفته است (Franceschi et al., 2004). در مطالعه‌ای دیگر درجه پلیمریزاسیون سلولز به عنوان معیاری برای بررسی تخریب سلولز توسط روش‌های ویسکومتری و آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که همخوانی خوبی بین تخریب حرارتی و حرارتی-اکسایشی

ساخت شرکت Jasco 2002 ژاپن، میکروسکوپ پلاریزان مدل OLYMPUS BX51، دستگاه آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مدل L81A1750 ساخت شرکت LINSEIS کشور آلمان و آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مدل DSC 200 F3 Maia ساخت کشور آلمان مورد بررسی قرار گرفت. سپس نتایج به دست آمده تجزیه و تحلیل و تفسیر شد. در مراحل مختلف تحقیق، از اسناد و کتب مرتبط با موضوع استفاده گردید.

۴. نمونه‌های مورد مطالعه، دستگاه‌ها و روش اجرای آزمایش‌ها

نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش شامل ۴ نمونه نسخه خطی با تاریخ کتابت مشخص و ۴ نمونه نسخه خطی با تاریخ کتابت نامعلوم بود که از بین ۹۵ نمونه خطی کتابخانه مرکزی تبریز انتخاب شدند. در انتخاب نمونه‌ها مواردی مورد نظر بود، از جمله اینکه تمام نمونه‌های با تاریخ معلوم مربوط به قرن ۱۰ هجری باشد (که تاریخ دقیق کتابت توسط کاتب در انتهای نسخه ذکر شده بود)، نوع کاغذ از لحاظ رنگ و ضخامت یکسان باشد، هیچ کدام از نمونه‌ها مرمت نشده باشد و صفحات رنگی نباشند.

در ادامه برای سهولت کار نمونه‌ها کدگذاری (U: Unknown, K: Known) شدند. تصاویر و مشخصات نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

۵. نتایج شناسایی الیاف نمونه‌های کاغذی با استفاده از مشاهدات میکروسکوپی

آماده‌سازی نمونه‌ها و تهیه لام‌های میکروسکوپی جهت شناسایی الیاف بر اساس استاندارد TAPPI (T 401om-93) و دستورالعمل آگاروال و برکشلی (Agarwal & Barkeshli, 1997) انجام شد. بدین منظور تکه بسیار کوچکی از کاغذ که فاقد رنگ و مرکب و عملیات مرمت بود به همراه چند میلی‌لیتر آب مقطر حرارت داده شد و پس از آماده شدن نمونه برای جداسازی، از چند قطره ماده رنگ‌زا مانند متیل بلو برای رنگ‌آمیزی الیاف استفاده گردید. سپس الیاف با کمک سوزن از هم جدا شد. در صورت جدا نشدن الیاف، یک قطره محلول هیدروکسید سدیم ۱٪ اضافه و محلول حرارت داده شد. سپس الیاف با آب مقطر چند مرتبه

سلولز و درجه پلیمریزاسیون سلولز وجود دارد و می‌توان از روش آنالیز حرارتی در بررسی رفتار و خواص نمونه‌های تاریخی و باستانی استفاده کرد (Špérová et al., 2012). در مطالعه‌ای تحلیل شیمیایی اسناد کاغذی با استفاده از FTIR مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد ناخالصی‌های اسیدی به خاطر اکسیداسیون در الیاف کاغذ ایجاد شده و یا به خاطر اسیدهای رزین رسوب شده در سطح الیاف هستند و نتیجه‌گیری شد طیف‌سنجی مادون قرمز روشی سودمند برای بررسی گروه‌های عاملی و ناخالصی‌های اسیدی است (Feller et al., 1986). در مطالعه‌ای دیگر با هدف تهیه منبع اطلاعاتی برای شناسایی نمونه‌های قدیمی، ترکیب بسیاری از اسناد کاغذی قدیمی توسط FTIR به منظور شناسایی اجزای اصلی کاغذ و سایر مواد موجود مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد دسته‌بندی تقریبی با استفاده از مقایسه و بررسی باندهای اجزای سلولزی امکان‌پذیر است. اگرچه با توجه به وجود برخی مواد معدنی و آلی برای دسته‌بندی دقیق‌تر نیاز به استفاده از سایر روش‌ها X-Ray، SEM و کروماتوگرافی تخریب حرارتی است (Gorassini et al., 2008).

در پژوهشی که اخیراً انجام شده است به بررسی ۲۰ نسخه خطی مربوط به قرن دهم هجری پرداخته شده است. هدف از این پژوهش امکان‌سنجی تاریخ‌گذاری نمونه‌های مجهول از طریق تحلیل‌های باستان‌سنجی الیاف و آهار است. نتایج نشان می‌دهد که با استفاده از آنالیز دستگاهی می‌توان به صحت و یا عدم صحت نمونه‌های تاریخ‌گذاری شده پی برد (Bagherzade kasiri et al., 2016).

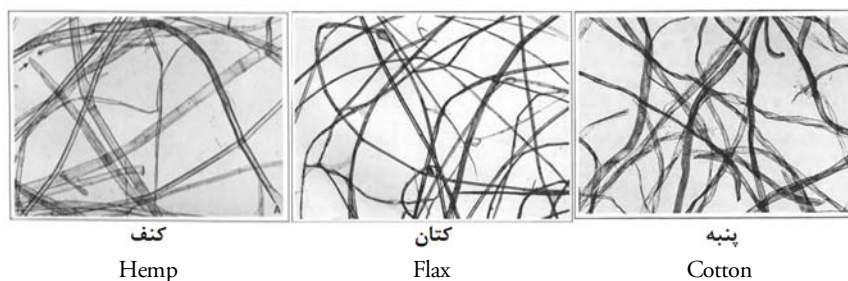
۳. روش تحقیق

روش تحقیق مورد استفاده از نظر هدف، پژوهشی، کاربردی و بنیادی، و از نظر روش، تحقیقی-آزمایشگاهی است. روش گردآوری داده‌ها نیز بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته و مطالعات کتابخانه‌ای است. پس از آماده‌سازی از نمونه‌ها نمونه‌برداری صورت گرفت و با آنالیزهای دستگاهی مختلف نظیر دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، مدل plus 680 و

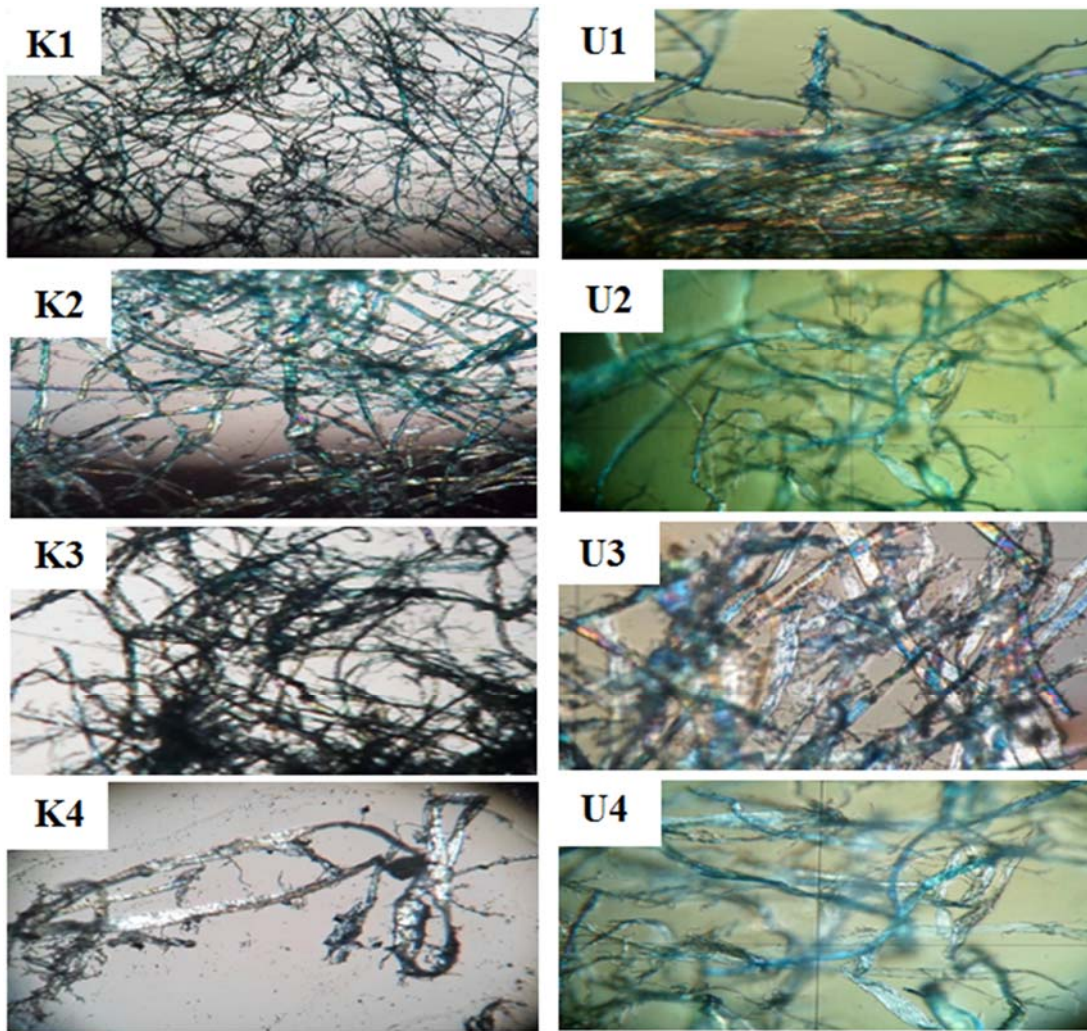
جدول ۱: مشخصات نمونه‌های مطالعه شده

Table 1: Specification of samples

نمونه Sample	شماره اموال Property no.	عنوان Subject	نویسنده Writer	تاریخ کتاب Date	تصاویر نسخ Illustration
K1	1041	رساله فی قواعد الفرس Treatise fi Ghavaed Fors	-	۹۳۸ هـ ق 1560. A.C	
K2	666	جام جم Jaamejam	مراغی Maraghi	قرن ۱۰ 10 th century	
K3	2382	دیوان نوایی Divan Navaiy	میر علیشیر نوایی Mir 'Ali-Shir Nava'i	۹۰۶ هـ ق 1528 A.C	
K4	1672	مجموعه حلیه حلل Majmoe helie holal	-	۹۴۸ هـ ق 1572	
U1	1567	نامی نامه Nami name	غیاث الدین بن همام الدین Ghiyasodin ibne Hamam	احتمالاً قرن ۱۰ Allegedly 10 th century	
U2	1389	جام جم Jamejam	-	احتمالاً قرن ۱۰ Allegedly 10 th century	
U3	1359	دیوان شانی تکلو Divan Shani Teklo	وجهیه الدین Vajihuddin	احتمالاً قرن ۱۰ Allegedly 10 th century	
U4	1498	شرح مختصر الفقه Sharh Mokhtasar Feghh	-	احتمالاً قرن ۱۰ Allegedly 10 th century	



شکل ۱: عکس‌های میکروسکوپی از الیاف پنبه، کتان و کنف با بزرگنمایی 100X (برگرفته از اطلس الیاف)
Fig. 1: Microscopic images of cotton, flax and hemp fibers at 100x magnification (Fiber Atlas);
(Vessalo-pfaffli & Sisko, 1995)



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی شناسایی الیاف کاغذهای معلوم و مجهول با بزرگنمایی 10x
 Fig. 2: Microscopic images of Known and Unknown fiber samples at 10x magnification)

سایر نمونه‌های معلوم K1، K2 و K4 و تمام نمونه‌های مجهول U1-U4 از الیاف کتان ساخته شده است.

۶. نتایج شناسایی الیاف با استفاده از معرف‌های رنگی

روش دیگر برای شناسایی الیاف، استفاده از معرف‌های رنگی (گراف، هرزبرگ، سلگر) بود که همه نمونه‌ها با توجه به تغییرات رنگی و اطلاعات و منابع معتبر در دسترس از نوع خمیر غیرچوبی تشخیص داده شد که نتایج در جدول ۳ گزارش شده است. تهیه همه معرف‌ها بر اساس استاندارد ۱۴۱۷ (مربوط به موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران) انجام شد.

شستشو داده شد و یک قطره اسیدکلریدریک رقیق ۲٪ به آن اضافه شد و شستشو با آب مقطر دوباره تکرار شد. پس از آماده‌سازی، الیاف با استفاده از میکروسکوپ نوری پلاریزه (بزرگنمایی 100x) مورد بررسی قرار گرفتند که هر نمونه با اطلس معتبر (شکل ۱) مقایسه و شناسایی شد و در شکل ۲ نتایج آن‌ها نشان داده شده است.

در جدول ۲ نتیجه شناسایی الیاف هر نمونه با توجه به نتایج شناسایی میکروسکوپی الیاف احتمال اینکه کاغذهای این دوره از کتان، کنف و پنبه تشکیل شده باشد، در نظر گرفته شده است. مقایسه مشاهدات میکروسکوپی نشان داد که نمونه K3 از الیاف کنف و

جدول ۲: نتایج شناسایی الیاف نمونه کاغذهای معلوم و مجهول

Table 2: Fiber identification test results for known and unknown paper samples

Sample	کتان Flax	کنف Hemp	پنبه Cotton	Result
K1	+	-	-	Flax
K2	+	-	-	Flax
K3	-	+	-	Hemp
K4	+	-	-	Flax
U1	+	-	-	Flax
U2	+	-	-	Flax
U3	+	-	-	Flax
U4	+	-	-	Flax

شناسایی کرد. در شکل ۳ طیف FTIR نمونه‌های معلوم K1-K4، مجهول U1-U4 و همچنین آثار نشاسته نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که تقریباً تمامی گروه‌های عاملی اصلی نشاسته (طیف نشاسته با رنگ مشکی مشخص شده است) در کاغذها وجود داشته و منطبق بر طیف کاغذها است. بنابراین، با توجه به مطابقت اطلس آثار کاغذها و وجود باندهایی در محدوده 1060cm^{-1} - 1020cm^{-1} و 3400cm^{-1} آثار نمونه‌ها از نوع نشاسته (کربوهیدرات) تشخیص داده شد (Nasir-Ahmadi & Halek, 2011; Karimi & Vatankhah, 2011).

در طیف FTIR تمامی نمونه‌ها پیک پهنی در نزدیکی 3400cm^{-1} دیده می‌شود که می‌توان به OH- کششی الکی سلولز نسبت داد (باید توجه شود که پیوندهای هیدروژنی متعدد موجب پهن شدن این پیک شده است، همچنین شدت نسبتاً بالای این پیک نشان دهنده تعداد زیاد گروه‌های الکی موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌ها است) (Derrick et al., 2000). در محدوده 2900cm^{-1} - 2850cm^{-1} پیک تیزی مشاهده می‌شود

۷. شناسایی با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

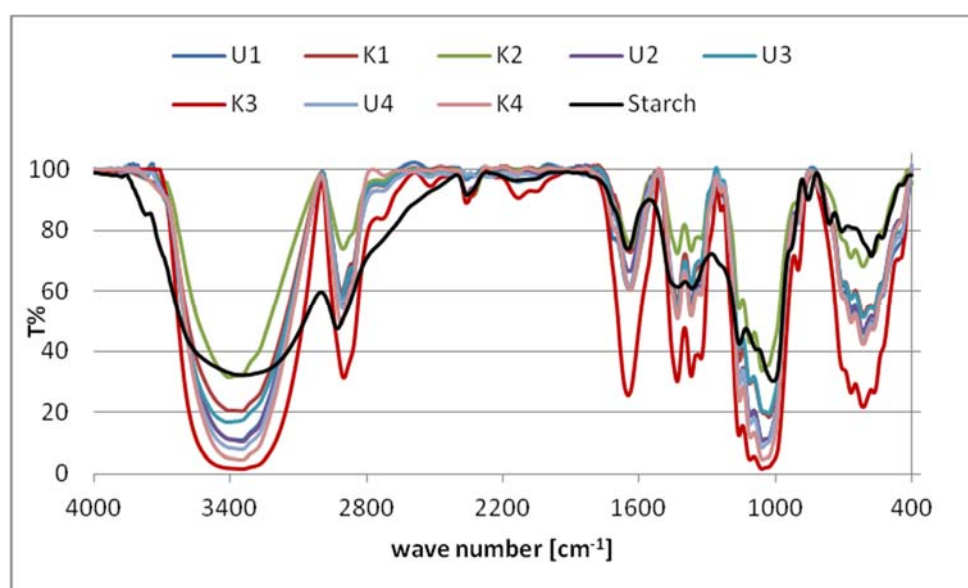
برای انجام این آزمایش ابتدا نمونه‌سازی انجام گرفت. برای تهیه قرص، یک میلی‌گرم از نمونه با 100mg KBr مخلوط شد و در هاون از جنس عقیق ساییده شد تا مخلوط کاملاً همگن به دست آید. سپس مخلوط در دستگاه قرص ساز ریخته شده و زیر جک هیدرولیک تحت فشار $20-30$ مگاپاسکال قرار گرفت تا قرص آماده شود. پس از گذشت چند دقیقه قرص از محفظه خارج و در دستگاه طیف‌سنج قرار داده شد و طیف ترکیب ثبت شد. روش FTIR یک روش بسیار پرکاربرد در آنالیز مواد است که در محدوده عدد موجی $400-4000\text{cm}^{-1}$ برای مطالعه گروه‌های عاملی استفاده می‌شود. هر گروه عاملی بسته به نوع، ماهیت و ویژگی آن، شدت، شکل و عدد موجی متفاوتی دارد.

در مطالعات قبلی بر روی کاغذ گزارش شده است که می‌توان با مقایسه و تطبیق طیف نمونه‌ها با طیف‌های اطلس علاوه بر جنس الیاف کاغذ، نوع آثار کاغذ را نیز

جدول ۳: نتایج شناسایی الیاف کاغذها با استفاده از معرف‌های رنگی

Table 3: Fiber identification test results of paper samples with color reagents

نمونه Sample	معرف گراف Graph Reagent	معرف هرزبرگ Herzberg Reagent	معرف سلگر Slgr Reagent	نتیجه Result
K1	Orange	Red	dark red	Non-wood pulp
K2	Dark orange	light red	Red	Non-wood pulp
K3	Orange red	Red-brown	Red	Non-wood pulp
K4	Orange	Red	Dark Red	Non-wood pulp
U1	Orange red	Red-brown	Red	Non-wood pulp
U2	Orange red	Red	Dark Red	Non-wood pulp
U3	Dark yellow	Red	Red	Non-wood pulp
U4	Orange	Red	Red	Non-wood pulp



شکل ۳: طیف FTIR نمونه‌های کاغذ؛ طیف نشاسته نیز با رنگ مشکی نشان داده شده است.

Fig. 3. FTIR spectra of paper samples; Starch spectrum is highlighted with black color.

۸. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی می‌توان اطلاعات مهمی در خصوص پدیده‌های فیزیکی نظیر انتقالات فازی درجه دو شامل تبخیر، جذب، واجذب، جذب سطحی و پدیده‌های شیمیایی نظیر جذب‌های شیمیایی، آبدابایی، تجزیه و تخریب ساختار واکنش‌های جامد و غیره به دست آورد. وزن‌سنجی حرارتی معمولاً برای تعیین ویژگی‌های ماده از طریق کاهش یا افزایش وزن به دلیل تجزیه و تخریب، اکسیداسیون و یا حذف مواد فرار نظیر آب و رطوبت استفاده می‌شود. کاربردهای این آنالیز برای شناسایی مواد از طریق آنالیز الگوهای تخریب آن‌ها است. مطالعات مکانیسم‌های تخریبی سرعت واکنش‌ها، تعیین محتوای مواد آلی و معدنی نظیر محتوای خاکستر مواد پلیمری نظیر کامپوزیت، کاغذ، الیاف و غیره اهمیت زیادی دارد و اطلاعات مهمی می‌توان به دست آورد (Cardwell & Luner 1976a,b; Yang et al., 2007).

نتایج مطالعات پیشین نشان داده است که هرگونه اختلاف بین نمودارهای حرارتی کاغذها، نشان‌دهنده تفاوت در ویژگی‌های اجزای کاغذ است. در واقع اختلاف مشاهده شده در محدوده‌های مختلف به دلیل ساختار کاغذ و ساختار ذاتی سلولز، همی سلولز و لیگنین است. همی سلولز از ساکاریدهای مختلف نظیر زیلووز، مانوز،

که مربوط به C-H کششی آلیفاتیک است (Gorassini et al., 2008). در محدوده 2400 cm^{-1} پیک‌های کوچکی دیده می‌شود که می‌توان به دی‌اکسیدکربن نسبت داد. وجود دی‌اکسیدکربن می‌تواند ناشی از هوا و یا نمونه‌های قدیمی اکسید شده باشد. در محدوده 1600 cm^{-1} پیک‌های با شدت متوسط وجود دارند که نشان‌دهنده وجود پیوندهای C=C آروماتیک است (Pandey, 1999). باندهای جذبی در محدوده $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ و $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به C-O کششی سلولز نسبت داد (Gorassini et al., 2008). همچنین باندهای در محدوده $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده وجود همی سلولز در کاغذ هستند (Pandey, 1999). با وجود پیوندهای C=C آروماتیک احتمال وجود لیگنین مطرح شد، اما با فقدان باندهای جذبی پهن در محدوده $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ فرض وجود لیگنین در تمامی نمونه‌ها رد شد (Gorassini et al., 2008).

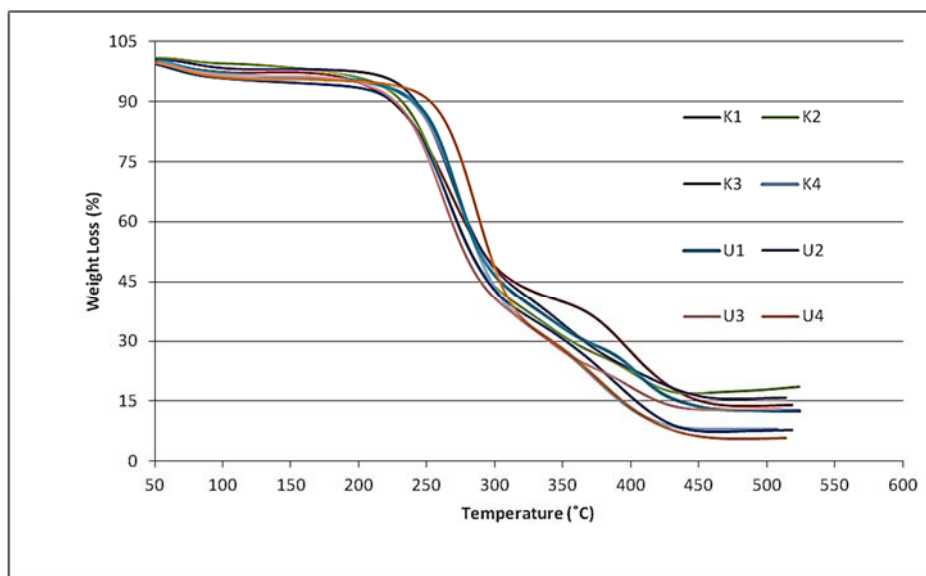
در طیف نمونه K3 چند تفاوت در شدت و محدوده پیک‌ها در محدوده $2600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که احتمالاً به دلیل تفاوت این نمونه (کنف) در مقایسه با سایر نمونه‌ها (کتان) است. تشابه طیف FTIR نمونه‌های معلوم و مجهول به استثنای نمونه K3 و انطباق آن‌ها نشان‌دهنده یکسان بودن ساختار شیمیایی (الیاف کتان) و مواد به کاررفته در این نمونه‌ها (آهار نشاسته) است.

به ترتیب در شکل ۴ و شکل ۵ گزارش شده است. منحنی وزن‌سنجی حرارتی اختلاف فاصله بین حداقل منحنی مربوط به تغییر جرم در ترکیبات کاغذ (آب، همی سلولز، سلولز و خاکستر) است. اولین انحراف (کاهش وزن) در منحنی‌ها در محدوده 100°C – 60°C نشان‌دهنده از دست دادن آب بر اثر حرارت است (Marcolli & Wiedmann, 2001).

با ادامه حرارت‌دهی و افزایش دما برای تمامی نمونه‌ها مشاهده شد که تخریب همی‌سلولز در دمای پایین شروع شده و باعث ایجاد پیک‌های متعدد و ریز در نمودار نرخ کاهش وزن (شکل ۵–۵ Fig.) گردیده است. به دلیل مقاومت حرارتی بالاتر سلولز نسبت به همی‌سلولز، تخریب حرارتی سلولز در دمای بالاتر و در محدوده دمایی 300°C رخ داد که این مطلب در مورد نمونه U4 بیشتر از دیگر نمونه‌ها با پیک تیزتری در ناحیه 344°C (شکل ۵–۵ Fig.) و با درصد کاهش وزن در حدود ۲۵٪ (شکل ۴–۴ Fig.) قابل رؤیت است که نشان‌دهنده پایداری نسبتاً کمتر سلولز این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها (با کاهش وزن در حدود ۲۰–۱۵٪) که احتمالاً به دلیل آلودگی یا ناخالصی در نمونه‌ها است. تغییرات نمونه‌های K1, K2 در محدوده دمایی 300°C با کاهش جرم در حدود ۷۰–۵۰٪ در نمودارها به وضوح دیده می‌شود.

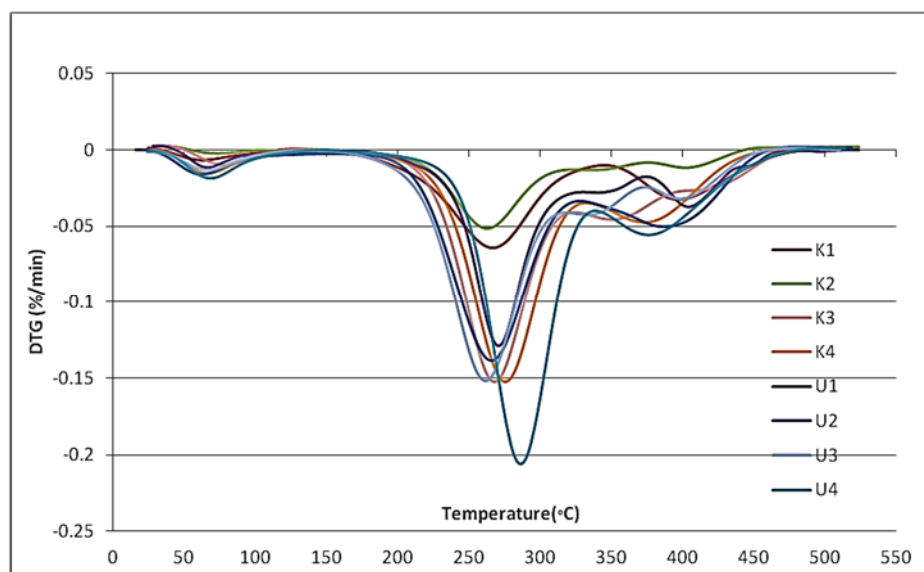
گلوکز و گالاکتوز تشکیل شده و دارای یک ساختار تصادفی و آمورف (بی‌شکل) است که این شاخه‌ها در طی حرارت‌دهی و تخریب حرارتی به راحتی از زنجیره اصلی جدا شده و تبدیل به مواد گازی فرار نظیر دی‌اکسیدکربن می‌شوند. سلولز از زنجیره‌های پلیمری بدون شاخه‌های جانبی تشکیل شده و دارای نظم بسیار خوب بوده، ساختار آن بسیار مستحکم و در نتیجه پایداری حرارتی آن بسیار زیاد است که در طیف‌های حرارتی کاغذهای مطالعاتی با پیک‌های مشخص قابل رؤیت است. از طرف دیگر لیگنین از حلقه‌های آروماتیک فراوان با شاخه‌های جانبی متعدد تشکیل شده است. واکنش‌پذیری و تغییرات پیوندهای شیمیایی لیگنین بسیار متنوع است که منجر به تجزیه لیگنین در محدوده وسیع دمایی می‌گردد (Yang et al., 2007). بررسی رفتار حرارتی سلولز با درجه پایداری حرارتی متفاوت نشان می‌دهد که ساختار فیزیکی کاغذ، ویژگی‌های شیمیایی و اجزای کاغذ، شکل منحنی‌های حرارتی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. زمانی که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی تغییر کند، فرم منحنی نیز تغییر پیدا خواهد کرد (Cardwell & Luner, 1978a).

رفتار تخریب حرارتی نمونه کاغذهای معلوم و مجهول بر حسب درصد کاهش وزن و نرخ کاهش وزن



شکل ۴: طیف‌های آنالیز وزن‌سنجی حرارتی نمونه‌های کاغذ

Fig. 4: TGA curves of paper samples



شکل ۵: طیف‌های DTG نمونه‌های کاغذ

Fig. 5: DTG curves of paper samples

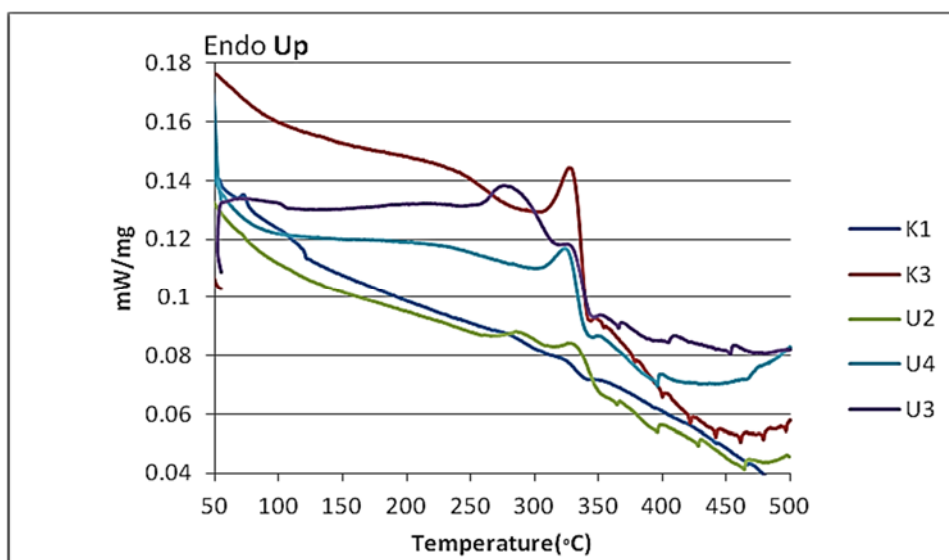
گرم‌زا بودن فرآیند است. برای نمونه، ذوب شدن یک نمونه جامد و تبدیل آن به مایع نیازمند جذب انرژی (فرایند گرماگیر) است. بالعکس تبدیل فاز از مایع به جامد نظیر تبلور که در آن انرژی به محیط داده می‌شود، فرآیندی گرمازا است. از این رو می‌توان تغییرات به وجود آمده در ساختار ماده را با افزایش درجه حرارت اندازه‌گیری و برای شناسایی ویژگی‌های ماده استفاده کرد (Gregorova, 2013).

در مطالعات پیشین توسط محققان بر روی نمونه‌های سلولزی حاوی لیگنین گزارش شده است که پیک‌های حرارتی مربوط به لیگنین در محدوده دمایی $500-700^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شود (Yang et al., 2007). در این مطالعه از یک سو به دلیل اثبات عدم وجود لیگنین در تمامی نمونه‌ها توسط آزمون‌های FTIR و TGA و از سوی دیگر به دلیل محدودیت در استفاده از دماهای بسیار بالا، طیف‌های DSC حداکثر تا 500°C اندازه‌گیری شدند، همچنین به دلیل هزینه‌های بالای این دستگاه و عدم انجام این آزمایش توسط آزمایشگاه‌ها فقط ۵ نمونه طیف DSC گرفته شده است که در شکل ۶ طیف‌های K1، K2، K3، U1، U2، U3، U4 (نمونه‌های مجهول و معلوم و مجهول نمونه کاغذها) مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شکل نمودارهای DSC برای هر نمونه

در پنج نمونه دیگر کاهش وزن در محدوده 300°C در حدود ۲۰-۱۵٪ بود. به علاوه، در دماهای بالاتر از 400°C تقریباً تمام سلولز تخریب شد و ماده‌ی جامد در حدود ۶٪ از نمونه‌ها باقی ماند. نتایج تحقیقات قبلی نشان داده است که تخریب لیگنین به دلیل ساختار آروماتیکی و پیچیده آن در محدوده دمایی بسیار گسترده‌تر ($700-350^{\circ}\text{C}$) و با نرخ بسیار آهسته‌تر از بقیه اجزای سلولزی و همی‌سلولزی صورت می‌گیرد. از یک طرف، تخریب سریع سلولز همه نمونه‌ها و از طرف دیگر عدم وجود تغییرات محسوس و قابل توجه در محدوده دمایی بالاتر از 400°C نشان‌دهنده فقدان لیگنین در نمونه‌ها بود که در تائید نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR است. به علاوه، شکل و نرخ تغییرات نسبتاً یکسان در نمودارهای وزن‌سنجی حرارتی نشان‌دهنده این است که کاغذهای مطالعاتی از ترکیب یکسان ساخته شده‌اند (Franceschi et al., 2004) که این مطلب باز هم در تائید نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR است.

۹. آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

مبانی روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) بر مبنای تغییرات فازی و مقدار گرمای مصرف یا تولید شده نسبت به نمونه مرجع است که به ترتیب نشان‌دهنده گرماگیر یا



شکل ۶: طیف آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برخی از نمونه‌های انتخابی کاغذ
Fig. 6: DSC curves of some selective paper samples

حاصل از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی احتمال می‌رود، نمونه‌های مورد پژوهش متعلق به یک دوره زمانی باشند.

۱۰. نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از هر کدام از روش‌های میکروسکوپی، معرف‌های رنگی، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، وزن‌سنجی حرارتی و گرماسنجی روبشی تفاضلی، اطلاعات ویژه‌ای در خصوص ساختار فیزیکی، شیمیایی، شکل ظاهری و مواد تشکیل‌دهنده هشت نمونه کاغذ به دست آمد. توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه گروه‌های عاملی مواد تشکیل‌دهنده کاغذها مطالعه شد. وجود سلولز و همی سلولز و فقدان لیگنین در تمامی نمونه‌های کاغذ تأیید شد. همچنین آهار استفاده شده برای ساخت کاغذ در تمام نمونه‌ها از نوع پلی ساکارییدی (نشاسته) تشخیص داده شد. نتایج مطالعات میکروسکوپی و معرف‌های رنگی نشان داد، تمامی نمونه‌های کاغذ فاقد الیاف چوبی بوده و همه نمونه‌ها به غیر از نمونه K3 (که از کف ساخته شده است) از الیاف کتان ساخته شده‌اند. آزمون‌های آنالیز حرارتی وزن‌سنجی حرارتی و گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان داد که هر کدام از نمونه‌ها بسته به جنس کاغذ و تاریخچه حرارتی و

منحصربه‌فرد بوده و تغییرات حرارتی متفاوتی دارد. نقاط اوج منحنی‌ها می‌تواند به‌عنوان معیاری کیفی برای تمایز بین نمونه‌ها استفاده شود. در طیف حرارتی نمونه‌ها، هر نوع پیک در محدوده $75-125^{\circ}\text{C}$ را می‌توان به تبخیر و از دست دادن آب نسبت داد (Wiedmann & Boller, 1996). با افزایش دما و در محدوده دمایی $250-350^{\circ}\text{C}$ عموماً یک پیک گرماگیر با شکل مختلف و مخصوص به هر نمونه مشاهده می‌شود. از مقایسه شکل‌های ۴ و ۵ با شکل ۶ مشاهده می‌شود که پیک‌های گرماگیر DSC در همان محدوده دمایی قرار دارند که بیشترین نرخ کاهش وزن در نمودارهای TGA وجود دارد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که گرماگیر بودن پیک DSC در محدوده دمایی مذکور به دلیل جذب انرژی حرارتی توسط محصولات ناشی از تخریب سلولز برای پیوستن به فاز گازی است (Duswalt, 1977). در واقع تفاوت بین نمودارها تفاوت در ویژگی سلولز در هر نمونه است که به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که از رفتار حرارتی و شکل منحصربه‌فرد طیف DSC نمونه‌های کاغذ به همراه سایر روش‌های آنالیز می‌توان در شناسایی و تأیید صحت و سقم یک نمونه استفاده کرد. از آنجایی که مواد خام در کاغذها در هر دوره زمانی متفاوت بوده است با توجه به یکسان بودن مواد اولیه کاغذهای مطالعاتی و داده‌های

داشته است. ممکن است زمان کتابت آن‌ها مربوط به یک زمان یا دوره زمانی مشابه نباشد که با استفاده نوع مطالب و محتوای آثار مورد نظر، نوع تزئینات و ارائه‌های به کار رفته، نوع خط و حتی نوع و تزئین جلد‌های به کار رفته و برخی شاخصه‌های دیگر می‌توان به بررسی و تمییز نمونه‌ها پرداخت. همچنین از نتایج این پژوهش می‌توان در تهیه پایگاه داده (منبع اطلاعاتی) برای شناسایی و تاریخ‌گذاری آثار تاریخی مجهول استفاده کرد.

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از نتایج پایان‌نامه کارشناسی ارشد باستان‌سنجی گرایش مواد آلی در دانشکده هنرهای کاربردی دانشگاه هنر اسلامی تبریز است. بدین‌وسیله از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز در طول انجام این پروژه قدردانی و تشکر می‌گردد.

References

- Agrawal, O. P., & Barkeshli, M. (1997). *Conservation of books, manuscripts and paper documents*. INTACH.
- Azimi, H. (2012). Paper in Iranian-Islamic scripts. *Faslname-yi motaleaat- e Melli Ketabdari va Sazmandehi-yi Eteleaat*, 146-1308. [in Persian]
- Bayer, G., & Wiedemann, H. G. (1983). Thermoanalytical measurements in archaeometry. *Thermochimica Acta*, 69(1-2), 167-173.
- Budrugaec, P., Miu, L., Bocu, V., Wortman, F., & Popescu, C. (2003). Thermal degradation of collagen-based materials that are supports of cultural and historical objects. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 72(3), 1057-1064.
- Cabrales, L., & Abidi, N. (2010). On the thermal degradation of cellulose in cotton fibers. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 102(2), 485-491.
- Cardwell, R. D. Luner, P. (1976a). Thermogravimetric analysis of pulps Part I: Kinetic treatment of isothermal pyrolysis of cellulose. *Wood Science and Technology*, 10(2), 131-147.
- Cardwell, R. D. Luner, P. (1976b). Thermogravimetric analysis of pulps part II: Kinetics for dynamic thermogravimetric analysis. *Wood Science and Technology*, 10(3), 183-198.
- Cardwell, R. D. Luner, P. (1978a). Thermogravimetric analysis of pulps III: TGA Profiles. *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Chapter 24, 362-381.
- Cardwell, R. D. Luner, P. (1978b). Thermogravimetric analysis of pulps IV: Thermal Stability Indices. *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, Chapter 25, 382-396.
- Ceylan, Ö., Van Landuyt, L., Rahier, H., & De Clerck, K. (2013). The effect of water immersion on the thermal degradation of cotton fibers. *Cellulose* 20(4), 1603-1612.
- Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (2000). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Getty Publications.
- Duswalt, A. A. (1977). Thermal analysis study of paper permanence. *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value*, 352-361.
- Franceschi, E., Luciano, G., Carosi, F., Cornara, L., & Montanari, C. (2004). Thermal and microscope analysis as a tool in the characterisation of ancient papyri. *Thermochimica acta*, 418(1), 39-45.
- Gorassini, A., Calvini, P., & Baldin, A. (2008, June). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of historic paper documents as a preliminary step for chemometrical analysis. In *Italy: CMA4CH 2nd Mediterranean meeting on multivariate analysis and chemometry for cultural heritage and environment*, Vol 2, 47-48.
- Gregorova, A. (2013). *Application of differential scanning calorimetry to the characterization of bi-*

- opolymers*. INTECH Open Access Publisher.
- Feller, R. L., Lee, S. B., & Bogaard, J. (1986). The kinetics of cellulose deterioration. In *Historic textile and paper materials: conservation and characterization*. American Chemical Society, 329-347.
- Ilvessalo-Pfäffli, M. S. (1995). *Fiber atlas: identification of papermaking fibers*. Springer Science & Business Media.
- Karimi, A. H., and Vatankhah, G. R. (2011). Identification of Iranian painting binders using wet chemistry, *Journal of Restoration and Research*, 4(7), 92-100. [in Persian]
- Kasiri, M. B., Yoonesi, B., Yajam, A. (2016) Identify historical paper fibers to Dating feasibility of unknown samples, *Journal of Research on Archaeometry*, 2(1), 29-38. [in Persian]
- Marculli, C., & Wiedemann, H. (2001). Distinction of original and forged lithographs by means of thermogravimetry and Raman spectroscopy. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 64(3), 987-1000.
- Nasir-Ahmadi, A., and Halek, F.S. (2011). *Infrared Spectroscopy*. Karaj: Islamic Azad University.
- Pandey, K. K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12), 1969-1975.
- Pires, J., & Cruz, A. J. (2007). Techniques of thermal analysis applied to the study of cultural heritage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(2), 411-415.
- Shapour-Aabadi, F. B., and Bahadori, R. (2003). Determination of antiquity of documents and scripts using experimental and laboratory methods. *Nameh-yi baharestan*. 3rd year. *Shomare-i Daftari*, 526, 6-526. [in Persian]
- Smoke, G. (2004). *Pulp and Paper Technology*. (A. Mir-Shakraie, Trans.). Tehran: Aeizh. [in Persian] (Original work published 1934).
- Špěrová, M., Nasadil, P., Průšová, A., & Kučerík, J. (2012). A hint on the correlation between cellulose fibers polymerization degree and their thermal and thermo-oxidative degradation. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 110(1), 71-76.
- Trafela, T., Strlic, M., Kolar, J., Lichtblau, D. A., Anders, M., Mencigar, D. P., & Pihlar, B. (2007). Nondestructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation. *Analytical chemistry*, 79(16), 6319-6323.
- Wiedemann, H. G., & Bayer, G. (1992). Approach to ancient Chinese artifacts by means of thermal analysis. *Thermochimica acta*, 200(1-2), 215-255.
- Wiedemann, H. G., & Boller, A. (1996). Thermal analysis of Codex Huamantla and other Mexican papers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 46(3-4), 1033-1045.
- Wiedemann, H. G., Günter, J. R., & Oswald, H. R. (1996). Investigation of ancient and new Japanese papers. *Thermochimica acta*, 282, 453-459.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781-1788.

