



Original Paper



Evaluation of the Impact of Iron on Structural deterioration of Chrome Leather in Buried Conditions, Based on Degradation Indices in FTIR Spectra

Alireza Koochakzaei^{1*}, Mahsa Saidi Mehrabad²

¹Assistant Professor, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

²B.A in Conservation of Cultural and Historical Artifacts, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, IRAN

Received: 09/11/2019

Accepted: 24/12/2019

Abstract

As leather production is an ancient industrial activity, historical leathers represent an important part of any society's cultural materials. However, since leather is made from collagen fibers that are susceptible to many degradation factors, leather artifacts have been remained less often than other historical materials. Wide variety application of leather, imposes a particular set of conditions, which can bring about deterioration in the leather. In general, deterioration of leather is a chemical process in which there are a great number of contributing factors. Iron and its corrosion products are among the effective factors in the degradation of leathers, especially in buried specimens. This factor, in combination with the leather and tanning chemistry, leads to very diverse and complex degradation mechanisms. Therefore, the aim of this study is to evaluate the effects of iron corrosion products on leather deterioration. Accordingly, a buried leather sample obtained from historic "Khosravi" Leather Factory, Tabriz Islamic Art University, was examined. Based on appearance, the leather was buried in the vicinity of the iron and its corrosion products. Different parts of leather show the possibility of penetration of different amounts of iron or its corrosion products. Structural evaluation of different parts of the leather and their deterioration was performed by spot test of iron (using potassium ferrocyanide), leather ash measurement, Micro x-ray fluorescence (μ XRF), Ultraviolet-visible (UV-Vis) and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and microscopic examination. FTIR spectra were also fitted to the Gaussian function. The results showed that this sample was tanned with chromium salts and, probably, lime was used for dehairing. Examination of leather showed that the amount of iron varied in different parts of leather. In other words, a part of the leather has been in direct contact with iron and, over time, corrosion products have penetrated the leather structure. This has led to differences in the amount of iron in different parts of leather. Structural changes in different parts of leather were investigated using degradation indices in FTIR spectra. The hydrolysis degree of the polypeptide chains can be semiquantified using the amide I/amide II band intensity ratio (I_{AI}/I_{AII}), which is about 1.25 - 1.30 for new leathers and increases with deterioration. The triple helical structure integrity can be also evaluated by peak absorbance ratio of amide III and 1450 cm^{-1} , which is equal to or higher than 1 for the intact collagen triple helix and around 0.5 for denatured collagen. Moreover, the relative position of amide I and amide II bands ($\Delta\nu = \nu_{AI} - \nu_{AII}$) is corresponding to the collagen gelatinization process, and the value is around $90\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ for new leathers. The carbonyl index at 1740 cm^{-1} also shows the oxidation of collagen. Accordingly, examination of the structural properties of different parts of the leather showed that as the amount of iron in the leather

* Corresponding author: alireza.k.1989@gmail.com

increased, the integrity of triple-helical structure of collagen collapsed (decrease in I_{AIII}/I_{1450}) and its hydrolysis increased (increase in $I_{\text{AI}}/I_{\text{AII}}$). And it also has increased collagen oxidation (increase in I_{1740}/I_{AI}). However, the results did not show a significant change in the index of collagen gelatinization (Δv).

Keywords: Leather, Collagen, Chromium tanning, Degradation of leather, Iron, FTIR



CrossMark

ارزیابی تأثیر آهن بر فرایند تخریب ساختاری چرم کروم در شرایط مدفون، بر اساس شاخص‌های تخریب در طیف‌های FTIR

علیرضا کوچکزایی^{۱*}، مهسا سعیدی مهرآباد^۲

۱. استادیار گروه مرمت آثار تاریخی و باستان‌سنجی، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی مرمت آثار تاریخی، دانشکده هنرهای کاربردی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۱۸

چکیده

آهن و محصولات خوردگی آن از جمله عوامل مؤثر در فرایند تخریب آثار چرمی، به‌ویژه نمونه‌های مدفون هستند. بر این اساس هدف از این مطالعه، ارزیابی تأثیرات محصولات خوردگی آهن در شدت تخریب چرم است. در این راستا یک نمونه چرمی حاصل از خاک‌برداری محوطه کارخانه چرم خسروی تبریز (دانشگاه هنر اسلامی تبریز) مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس خصوصیات ظاهری، این چرم در شرایط تدفین در مجاورت آهن و محصولات خوردگی آن قرار داشته است. جهت ارزیابی ساختاری بخش‌های مختلف چرم و شدت تخریب آن‌ها، از آزمون نقطه‌ای شناسایی آهن، اندازه‌گیری میزان خاکستر چرم، μ -XRF، طیف‌سنجی UV-Vis و FTIR و بررسی میکروسکوپی استفاده شد. همچنین طیف‌های FTIR بر اساس تابع گواهی برآش شد و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که این نمونه با استفاده از نمک‌های کروم دباغی شده و احتمالاً از آهن جهت موزدایی آن استفاده شده است. بررسی چهار نقطه از این نمونه، حضور آهن با میزان متفاوت را در بخش‌های مختلف چرم نشان داد، به عبارتی بخشی از چرم در تماس مستقیم با آهن قرار داشته است و به‌مرور محصولات خوردگی به ساختار چرم نفوذ کرده و موجب اختلاف در میزان آهن در بخش‌های مختلف آن شده‌اند. بررسی خصوصیات ساختاری این نواحی نشان داد که با افزایش آهن، تغییر در یکپارچگی ساختار ماریچ سه‌جزئی کلاژن و هیدرولیز آن افزایش یافته و از طرفی تشدید اکسایش کلاژن را نیز به همراه داشته است.

واژگان کلیدی: چرم، کلاژن، دباغی کروم، تخریب چرم، آهن، FTIR

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

پست الکترونیکی: a.koochakzaei@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

چرم و محصولات پوستی همواره تحت تأثیر آسیب و تغییر قرار دارند و سرعت پیشرفت این تغییرات به ویژگی‌های چرم و محیط پیرامون آن بستگی دارد. این تخریب ممکن است تحت تأثیر عوامل شیمیایی، بیولوژیکی، فیزیکی و یا ترکیبی از آن‌ها رخ دهد [1]. این موضوع، که به واسطه ساختار آسیب‌پذیر چرم تشدید می‌شود، موجب تخریب و از بین رفتن بخش قابل‌توجهی از مصنوعات چرمی در طول زمان شده است. این در حالی است که استفاده از این ماده در ساخت آثار، دارای پیشینه‌ای بسیار طولانی بوده است. باین‌وجود همچنان آثار زیادی در موزه‌ها و خصوصاً آرشیوها و کتابخانه‌ها مشاهده می‌شود و نمونه‌هایی از این آثار به‌صورت اشیاء قوم‌شناسی، پوشاک، پاپوش و به‌ویژه جلد‌های کتاب، زینت‌بخش این مجموعه‌ها هستند.

به‌طور کلی دلایل اصلی تخریب چرم را می‌توان در ۵ دسته شامل رطوبت، حرارت، تخریب شیمیایی، عوامل بیولوژیکی و آسیب‌های مکانیکی طبقه‌بندی کرد [2]. باین‌حال تخریب چرم، یک فرایند شیمیایی است که عوامل متعددی در شکل‌گیری و پیشرفت آن تأثیرگذار هستند و به‌طور کلی محیطی که اثر در تماس با آن است و همچنین فرایند فراوری چرم، نقش اساسی در شکل‌گیری مکانیسم‌های پیچیده تخریب ایفا می‌کنند. محیطی که چرم در آن قرار دارد، به میزان زیادی فرایند تخریب آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد؛ عواملی همچون نور، گرما، اکسیژن، رطوبت، آلاینده‌ها و فلزات جذب پوست و چرم شده و فرایند تخریب آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند. تخریب شیمیایی چرم‌ها، به‌طور کلی می‌تواند طی دو مکانیسم هیدرولیز و اکسایش رخ دهد؛ که عوامل ذکرشده، در شکل‌گیری و پیشرفت آن‌ها مؤثر هستند [3].

مطالعات در زمینه فرایندهای تخریب چرم و عوامل دخیل در آن، سابقه‌ای نسبتاً طولانی دارد. Atkin و Thompson (۱۹۳۷)، پیرامون چرم‌هایی که توسط اثرات پیوسته اکسیداسیون و اسید به‌شدت آسیب دیده بودند، گزارش دادند و ذکرشده که این چرم‌ها قابلیت آزاد

کردن آمونیاک را دارند. نتیجه این واکنش‌ها با هر اسیدی قوی همراه با تولید آمونیوم سولفات و افزایش pH است [4]. Kanagy (۱۹۳۸) به بررسی تأثیر مس و آهن، در تخریب چرم در شرایط اکسیداسیون پرداخت [5]. تأثیرات رطوبت و دما بر چرم نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [6-10]. Larsen و همکاران (۱۹۹۷)، به ارزیابی سودمندی آنالیز اسیدهای آمینه در تشخیص تجزیه اکسیداسیون پروتئین با بررسی تغییرات در توزیع اسیدآمینه‌های کلاژن چرم پرداختند. شکست اکسیداسیون کلاژن با کاهش میزان پایه اسیدی اسیدهای آمینه لیزین، آرژنین، هیدروکسی لیزین، هیدروکسی پرولین و پرولین و افزایش میزان اسیدی اسیدآمینه‌های آسپارتیک و گلوتامیک اسید مشخص شد [11]. Bowden و Brimblecombe (۲۰۰۳)، تأثیر و نقش برخی از فلزات در اکسیداسیون دی‌اکسید گوگرد در ساختارهای کلاژنی را مورد بررسی قرار دادند. بر اساس گزارش آن‌ها، رسوبات دی‌اکسید گوگرد به عمق مقطع پوست و چرم نفوذ می‌کند و به‌صورت لایه‌های کمپلکسی از گوگرد بین لایه‌های الیاف کلاژن قرار می‌گیرد. سولفات در این رسوبات ناشی از اکسیداسیون دی‌اکسید گوگرد است. این تبدیل منجر به تولید اسیدسولفوریک که تخریب ساختار پروتئینی چرم را در پی دارد می‌شود. نمک‌های فلزی معمولاً بر این واکنش‌ها تأثیر گذاشته و به‌عنوان کاتالیزور در اکسیداسیون دی‌اکسید گوگرد مطرح‌اند [12]. Creangă (۲۰۱۰)، علل، عوامل و انواع آسیب وارده به آثار چرمی در یک مجموعه قوم‌شناسی را بررسی کرد [13]. Lama و همکاران (۲۰۱۱)، دو عامل کلی را برای آسیب‌های چرم، با تأکید بر آسیب‌های اسیدی، ذکر کرده‌اند [14]:

۱. عوامل دخیل در فرایند تولید؛ مانند استفاده از تانن‌های نامرغوب و یا غلظت بالا و همچنین استفاده از اسید در فرایند تولید چرم.

۲. آلاینده‌های زیست‌محیطی به‌ویژه SO_2 و NO_2 ؛ که جذب چرم‌های با دباغی گیاهی شده و امکان تشکیل اسید، به‌ویژه H_2SO_4 را در هنگام تماس با آب دارند. یون هیدرونیوم تولیدی در محیط اسیدی،

البته به این موارد باید تأثیر کاتالیزوری بر فرایندهای اکسایش مواد تشکیل‌دهنده چرم و تسریع هیدرولیز چرم را نیز افزود. در برخی مطالعات، نقش آهن در هیدرولیز کلاژن مورد بحث قرار گرفته است. مطالعات نشان از عملکرد تسریع‌کنندگی آهن در فرایندهای اکسایش، به‌ویژه اکسایش آلاینده‌ها و خصوصاً دی‌اکسید گوگرد و ایجاد اسیدسولفوریک به‌عنوان عامل هیدرولیز اسیدی کلاژن دارند [17,18]. در شرایط هوایی، آهن به‌عنوان کاتالیزور عمل کرده و اکسایش SO_2 به SO_3 و در نهایت تولید اسیدسولفوریک را که از مهم‌ترین عوامل تخریب چرم است، تسریع می‌کند [12]. علاوه بر این در چرم‌هایی با دباغی گیاهی که آهن به‌صورت ناخالصی و یا افزودنی در چرم وجود دارند، به‌عنوان کاتالیزور در اکسایش کاتکول به ارتو-کینون عمل کرده و گسترش و تسریع این واکنش را به همراه دارد که یکی از دلایل ایجاد لکه‌های قرمز در این نوع چرم‌ها است [19]. علاوه بر تأثیرات مخرب آهن و مس که پیش‌از این ذکر شد، واکنش فلزات با عوامل گیاهی موجود در چرم نیز منجر به ایجاد لکه‌های رنگی می‌شود. آهن، منجر به ایجاد رنگ سیاه و مس رنگ قرمز-بنفش ایجاد می‌کند؛ که البته تأثیر آهن گاهی همراه با نوعی تخریب تحت عنوان پوسیدگی سیاه در چرم نیز است [16]. با این حال ترکیبات آهن از جمله عوامل دباغی چرم نیز بشمار می‌روند، هرچند بررسی‌ها نشان داده است که این قبیل چرم‌ها در برابر شرایط تخریب حساس بوده و مستعد اکسایش هستند [20].

به‌طور کلی با وجود آنکه بررسی تأثیرات عناصری همچون آهن و مس بر خصوصیات ساختاری چرم، سابقه نسبتاً طولانی دارد و از اولین گزارش‌ها می‌توان به مطالعات Kanagy (۱۹۳۸) اشاره کرد [5] و یا گزارش‌های مشابه اخیر همچون مطالعات Ohlidalová و همکاران (۲۰۱۷) که به بررسی نقش کاتیون‌های فلزی بر تخریب چرم پرداخته‌اند که تشدید اکسایش ساختار چرم را در پی داشت [15]، اما مشخصاً این بررسی‌ها متمرکز بر نقش مخرب ترکیبات فلزی بر چرم‌های دباغی گیاهی بوده است و گزارشی در زمینه ارزیابی فرایند تخریب ناشی از ترکیبات آهن در چرم‌هایی با

موجب هیدرولیز کلاژن چرم می‌شود. بر این اساس، به‌طور کلی شناخت عوامل تخریب و فرایند آن‌ها، نقش مهمی در انتخاب راهکار مناسب درمانی آثار تاریخی دارد و در این میان، عناصر فلزی و به‌ویژه آهن و یا مس، از جمله مواردی هستند که توانایی ایجاد و تأثیر بر فرایندهای مختلف تخریب ساختاری چرم را دارا هستند. در حضور یون‌های فلزات به‌ویژه آهن و مس، آسیب‌های شدیدی در چرم‌های تاریخی مشاهده می‌شود که می‌توان به از بین رفتن استحکام، شکنندگی و حتی پودر شدن چرم اشاره کرد. این یون‌ها یا به‌صورت طبیعی در ساختار وجود دارند و یا از منابع مختلفی همچون رنگدانه‌های مورد استفاده در رنگرزی چرم و یا از مواد شیمیایی مورد استفاده در فرایند ساخت و یا از طریق تماس مستقیم چرم با قطعات فلزی وارد ساختار می‌شوند [12,15]. در ساختارهای پروتئینی، یون‌های فلزی منجر به واکنش‌های تجزیه‌ای شامل یون فلزی H_2O_2 می‌شوند. این واکنش می‌تواند با تشکیل H_2O_2 در مواد کلاژنی ناشی از پرتو UV یا اکسیداسیون چربی‌های اشباع‌نشده و یا عامل دباغی، شروع شود. این نوع واکنش‌ها، از طریق قطع پیوندهای پپتیدی منجر به دیپلمریزاسیون پروتئین می‌شوند. جدا از یون‌های تأثیرگذار، آهن (II) و خصوصاً مس (II) این واکنش را به‌شدت تسریع می‌کنند. آهن در واکنش‌های اکسایش-کاهش نقش دارد و می‌تواند به‌عنوان کاتالیزور در تسریع اتواکسیداسیون و پراکسیداسیون اسیدهای چرب غیر اشباع موجود در چرم، شرکت داشته باشد. به‌طور کلی آهن تسریع‌کننده پراکسیداسیون چربی‌ها است و به‌طور معمول به‌عنوان ناخالصی در ساخت چرم و مواد مورد استفاده در فراوری چرم وجود دارد و نیز به سهولت با ترکیبات آلی کی‌لیت می‌شود [16].

به‌طور کلی تأثیر منفی کاتیون‌های فلزی بر روی چرم ممکن است در موارد زیر آشکار شود [15]:

- اکسیداسیون چرم با عملکرد به‌عنوان کاتالیزور
- واکنش با تانن‌ها که منجر به از بین رفتن چرم می‌شود.
- فشار کریستالیزاسیون که در اثر تبلور مجدد برخی نمک‌ها رخ می‌دهد و شبکه کلاژن را سست می‌کند.

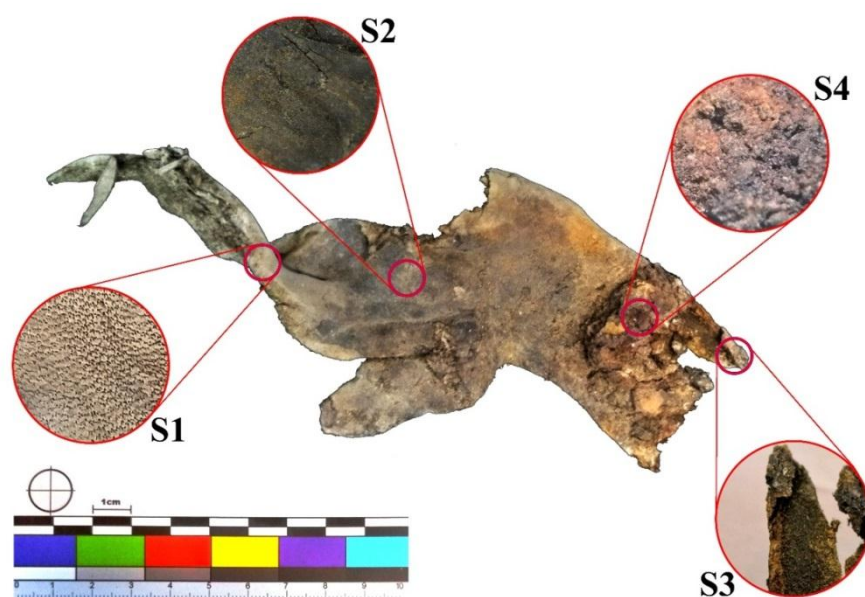
هم‌اندازه، با فاصله‌ای ثابت و در ردیف‌های موازی را نشان می‌دهد (شکل ۱، S1) که گویای استفاده از پوست گوساله و یا گاو در فرایند ساخت چرم است [21]. آنچه از خصوصیات ظاهری چرم مشهود است، تماس مستقیم آن با آهن در طی زمان مدفون بودن و نفوذ محصولات ناشی از خوردگی آهن در ساختار چرم است. تخریب ایجادشده به گونه‌ای است که چهار بخش متفاوت بر اساس شدت آسیب در چرم مشهود است (شکل ۱). از این رو بر اساس شکل ۱، چهار نمونه از قسمت‌های مختلف چرم جدا و مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی بخش‌های مختلف این چرم، درکی مناسب نسبت به شدت تخریب ناشی از آهن در ساختار چرم‌های معاصر و ارزیابی روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در بررسی آن فراهم می‌آورد. البته باید در نظر گرفت که آهن تنها متغیر تأثیرگذار بر شدت تخریب چرم نیست و عوامل متعددی همچون دما، رطوبت، نور، مدت تدفین و سایر عوامل تأثیرگذار، شدت تخریب را تحت تأثیر قرار می‌دهند. با این حال آنچه در این نمونه مشخص است ثبات نسبی سایر متغیرها در بخش‌های مختلف چرم است و درواقع متغیر اصلی مؤثر بر شدت تخریب را می‌توان میزان متفاوت آهن در ساختار چرم دانست.

دباغی کروم منتشر نشده است. با این حال بخش گسترده‌ای از آثار متأخر و در دو قرن گذشته، با استفاده از چرم‌های دباغی کروم ساخته شده است و از این رو ضرورت بررسی تأثیر آهن بر خصوصیات این نوع آثار محسوس است. بر همین اساس هدف از پژوهش فعلی بررسی تأثیر آهن بر شدت آسیب وارده به چرم‌های دباغی کروم با بررسی یک نمونه موردی حاصل از خاک‌برداری محوطه کارخانه تاریخی چرم خسروی تبریز است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. نمونه مورد مطالعه

جهت بررسی تأثیر ترکیبات آهن بر تخریب ساختاری چرم، یک قطعه چرمی مربوط به ضایعات کارخانه چرم خسروی تبریز مورد بررسی قرار گرفت. این کارخانه که از نخستین کارخانه‌های چرم‌سازی ایران محسوب می‌شود، از دوره پهلوی اول تا ۱۳۶۶ ه.ش. فعالیت داشته و در سال ۱۳۷۹ در فهرست آثار ملی ایران به ثبت رسیده است. این نمونه در جریان خاک‌برداری محوطه این کارخانه در سال ۱۳۹۸ به دست آمده بود که اطلاعاتی در مورد قدمت و مدت مدفون بودن آن در دست نیست. بررسی الگوی رویش مو در این چرم، حفرات تقریباً



شکل ۱: بقایای چرم مورد بررسی و موقعیت نمونه‌های جداشده جهت انجام مطالعات

Fig. 1: Leather residue studied and sampling location for analysis

چهار نمونه از بخش‌های مشخص شده چرم جدا شد و الیاف آن پس از حذف فیزیکی رسوبات سطحی، به روش قرص KBr و با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، مدل FT/IR-680Plus ساخت شرکت Jasco کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش طیف‌ها طی ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری cm^{-1} و در محدوده 400 الی 4000 cm^{-1} ثبت شدند. همچنین جهت بررسی پارامترهای تخریب در طیف‌ها، پس از اصلاح خط زمینه در محدوده 900 الی cm^{-1} ، از تابع گواشی جهت برازش منحنی طیف‌ها استفاده شد و تحلیل بر اساس پیک‌های اولیه حاصل شده انجام گرفت.

۵-۲. تعیین میزان خاکستر

جهت سنجش میزان خاکستر نمونه‌های چرم، حدود 0.5 g از نمونه‌ها با دقت 0.001 g توزین شد (a) و درصد خاکستر چرم (w%) پس قرارگیری نمونه‌ها در کوره با دمای 500°C و به مدت 120 دقیقه و توزین خاکستر باقی‌مانده (b)، به روش زیر محاسبه شد [23]:

$$w\% = \frac{b}{a} \times 100$$

۳. نتایج و بحث

خصوصیات ظاهری مربوط به رسوبات سطحی، نشان‌دهنده احتمال وجود محصولات خوردگی آهن در این نواحی است. آزمون نقطه‌ای فروسیانید پتاسیم نشان داد که میزان قابل‌توجهی از آهن در نمونه‌های S3 و S4 و تا حدودی S2 وجود دارد. با این حال بررسی S1 که از نظر خصوصیات ظاهری آسیب کمتری را متحمل شده، نشان‌دهنده میزان بسیار پایین آهن در ساختار این بخش از چرم بود. بررسی محلول حاصل از اسپات تست آهن نیز با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis بررسی شد که طیف‌های حاصل در شکل ۲، ارائه شده است. واکنش فروسیانید پتاسیم با یون آهن در شرایط اسیدی منجر به تشکیل آبی پروس می‌شود که λ_{max} این ترکیب در حدود 750 nm قابل بررسی است [24]. آنچه از تغییر شدت جذب در حدود 750 nm مشهود است، میزان

۲-۲. طیف‌سنجی $\mu\text{-XRF}$

به منظور بررسی عناصر ترکیبات معدنی موجود در ساختار نمونه‌های چرم و مقایسه کیفی میزان آن‌ها در نمونه‌های مختلف، از آنالیز XRF استفاده شد. بدین منظور مقطع عرضی نمونه‌های چرم با استفاده از دستگاه آنالیز $\mu\text{-XRF}$ مدل XMF-104 ساخت شرکت Unisantis کشور سوئیس مورد بررسی قرار گرفت و آزمون طی 150 ثانیه، 35 keV و $50 \mu\text{A}$ انجام شد. جهت سنجش نسبی میزان عناصر مورد بررسی، درصد نسبت سطح زیر نمودار پیک مربوطه به کل مورد بررسی قرار گرفت.

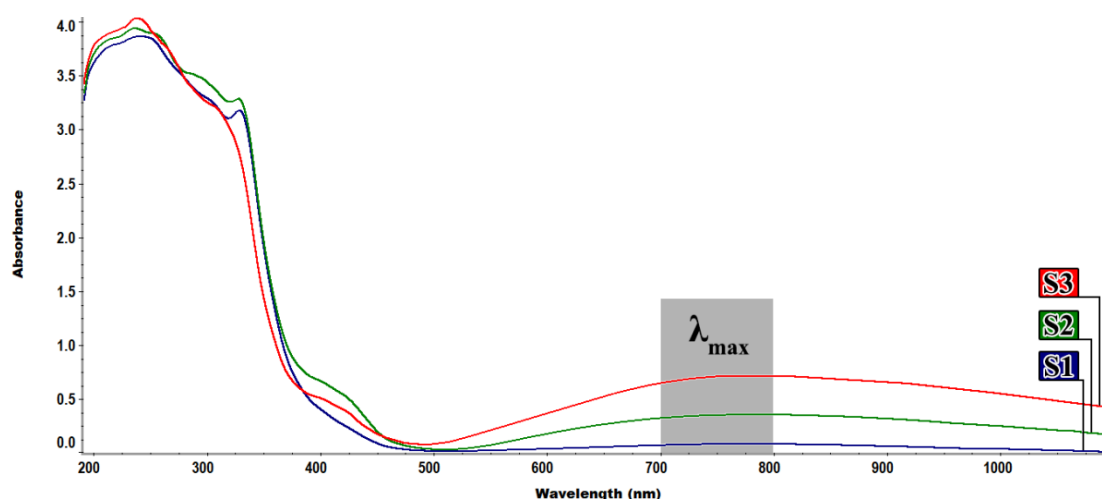
۳-۲. آزمون نقطه‌ای شناسایی آهن و طیف

سنجی UV-Vis

جهت ارزیابی آزمون نقطه‌ای وجود آهن در ساختار نمونه‌ها، از معرف فروسیانید پتاسیم استفاده شد [22]. بدین منظور از بخش‌های مختلف چرم، نمونه‌هایی به وزن 0.1 g و با دقت 0.001 g توزین و پس از خرد شدن، به هر نمونه 6 mL آب دیونیزه افزوده شد. سپس جهت هیدرولیز به محلول حاوی نمونه‌ها $350 \mu\text{L}$ اسیدکلریدریک غلیظ (محصول مرک، آلمان) افزوده شد و پس از چند دقیقه جهت تشخیص حضور آهن، $350 \mu\text{L}$ معرف فروسیانید پتاسیم (محصول مرک، آلمان) به لوله آزمایش حاوی نمونه‌ها افزوده شد. در ادامه جهت بررسی کیفی تغییر رنگ ناشی از تشکیل آبی پروس به عنوان یک شاخص کیفی حضور آهن، شدت λ_{max} آن مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پس از عبور محلول نمونه‌ها از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل Spectronic Helios ساخت شرکت Thermo Fisher Scientific آمریکا، استفاده شد. بدین منظور طیف‌ها در بازه 190 تا 1100 nm با قدرت تفکیک 2 nm ثبت شدند و شدت λ_{max} در 750 nm مورد ارزیابی قرار گرفت.

۴-۲. طیف‌سنجی FTIR

جهت بررسی تغییرات ساختاری و ارزیابی شاخص‌های تخریب از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. بدین منظور



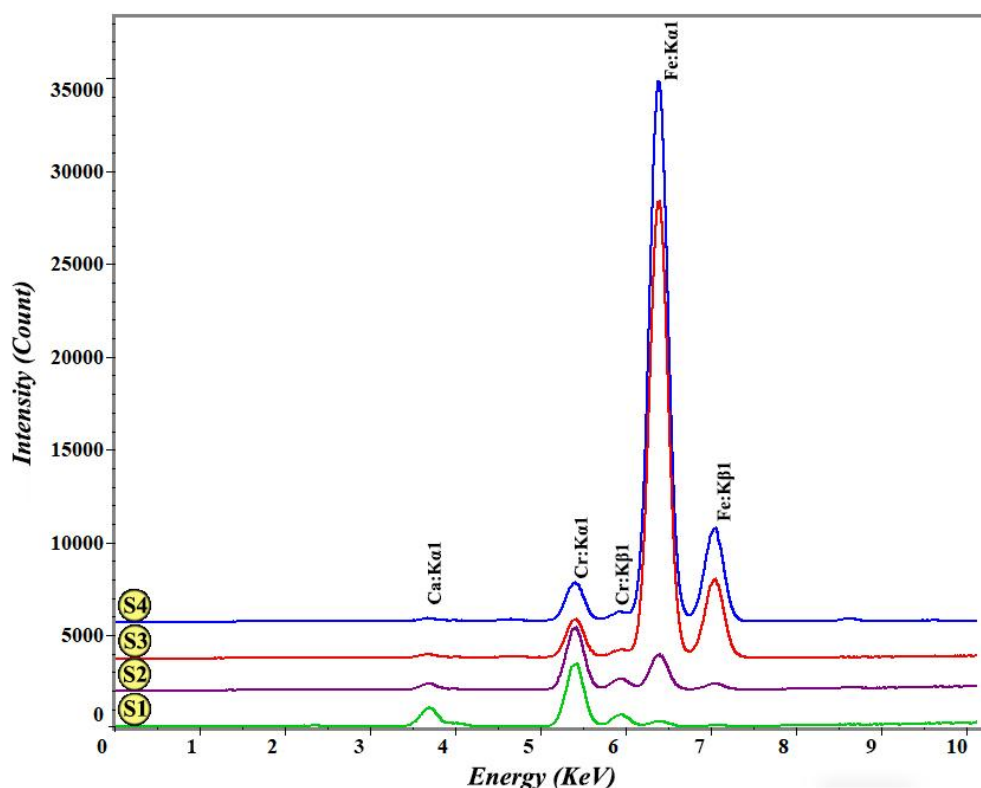
شکل ۲: طیف‌های UV-Vis محلول حاوی آبی پروس حاصل از آزمون نقطه‌ای حضور آهن در نمونه‌های چرم
Fig. 2: UV-Vis spectra of Prussian blue solution obtained from iron spot test on leather samples

ارتباط مستقیم با میزان تجمع آهن در ساختار چرم دارد. علاوه بر آهن، پیک کلسیم در $3/69\text{keV}$ نیز مشاهده می‌شود [25] که احتمال استفاده از آهک در فرایند فرآوری چرم به‌عنوان عامل موزدایی را تقویت می‌کند [23,27]. همچنین پیک‌های حدود $5/41\text{keV}$ و $5/95\text{keV}$ نیز به ترتیب مربوط به خطوط $K\alpha$ و $K\beta$ در کروم است [25,26]. آنچه مشخص است، کاهش نسبت کروم متناسب با افزایش میزان آهن است؛ به‌گونه‌ای که بر اساس شاخص تعریف‌شده، در نمونه S1 حدود $19/5\%$ کروم وجود دارد، این در حالی است که در نمونه S3 و S4 این میزان تا حدود $5/5\%$ کاهش یافته است. درواقع حضور کروم نشان‌دهنده استفاده از نمک‌های آن در فرایند دباغی چرم است. به‌طور کلی ممکن است طیف گسترده‌ای از ترکیبات کروم در فرایند دباغی مورد استفاده قرار گیرند، اما متداول‌ترین نمک کروم مورد استفاده در دباغی و صنعت چرم‌سازی، سولفات کروم (III) بوده است [28].

آنچه از داده‌های $\mu\text{-XRF}$ مشخص است، افزایش ترکیبات معدنی و به عبارتی نفوذ آهن و محصولات خوردگی آن در نمونه‌های S3 و S4 است. این موضوع به‌خوبی در میزان خاکستر نمونه‌های چرم نیز مشهود است. نتایج حاصل از ارزیابی میزان خاکستر که در جدول ۱ ارائه شده است، افزایش ۲ برابری ترکیبات

بیشتر آبی پروس، به ترتیب در نمونه‌های S2 و S3 مقایسه با S1 است که داده‌های حاصل در جدول ۱ قابل مشاهده است. درواقع این نتایج کیفی، نشان از تمرکز بیشتر آهن در بخش S3 و به‌میزانی کمتر در S2 است و در نمونه S1 نیز میزان بسیار کمی از آهن وجود دارد.

باین‌حال ارزیابی دقیق‌تر میزان آهن موجود در بخش‌های مختلف چرم، با استفاده از $\mu\text{-XRF}$ بررسی شد که طیف‌های حاصل در شکل ۳ ارائه شده است. پیک‌های حدود $6/4\text{keV}$ و $7/06\text{keV}$ به ترتیب مربوط به خطوط $K\alpha$ و $K\beta$ در آهن است [25,26]. آنچه از شدت پیک‌ها مشخص است میزان بسیار پایین آهن، در بخش S1 چرم است. باین‌حال شدت پیک در نمونه‌های S2 تا S4 نشان از افزایش میزان آهن، به ترتیب در این نمونه‌ها دارد. جهت کمی‌سازی داده‌های کیفی حاصل، درصد مساحت زیر پیک نسبت به مساحت کل طیف محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ ارائه شده‌اند. بر اساس این شاخص، میزان آهن در نمونه S1 کمتر از 1% ، در نمونه S2 حدود $8/5\%$ ، در نمونه S3 حدود 65% و در نمونه S4 نیز بیش از 75% است. به عبارتی نتایج نشان‌دهنده تماس مستقیم آهن در شرایط تدفین با بخش S4 و نفوذ محصولات خوردگی آن به ساختار چرم است. به عبارتی شدت آسیب ظاهری واردشده به چرم،



شکل ۳: طیف‌های μ -XRF لایه میانی نمونه‌های چرم
Fig. 3: μ -XRF spectra of the corium layer of leather samples

میکروسکوپی الیاف کلاژن را نیز به همراه داشته باشند. در حقیقت تخریب شدید مواد کلاژنی، تشکیل ساختاری شبیه به زنجیره‌ای از دانه‌های مروارید را در الیاف کلاژن موجب می‌شود که بسته به شدت تخریب نسبت طول به ضخامت این مرواریدها متغیر است [29,30]. به عبارتی این نسبت را می‌توان یک شاخص تخریب در ساختار الیاف کلاژنی دانست. بر همین اساس الیاف بخش‌های مختلف چرم با استفاده از میکروسکوپ نور عبوری بررسی شد. در نمونه S4 ساختار چرم به گونه‌ای تخریب شده است که امکان بررسی این شاخص را

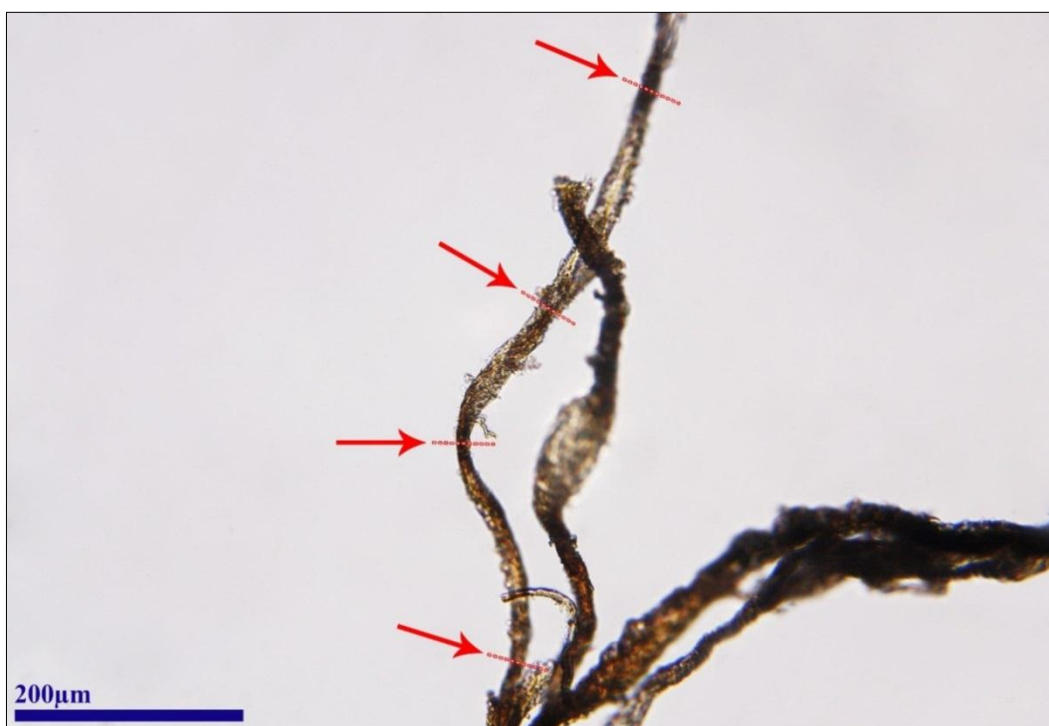
معدنی در نمونه S3 و بیش از ۵ برابری در نمونه S4 را نسبت به نمونه‌های S1 و S2 نشان می‌دهد. درواقع افزایش میزان محصولات خوردگی آهن و سایر عناصر فلزی در چرم، می‌تواند فرایند و شدت تخریب در آن را تحت تأثیر قرار دهد. درواقع عناصر فلزی به‌عنوان کاتالیزور فرایندهای مختلف تخریب، باعث افزایش شدت و سرعت تخریب چرم می‌شوند که نتیجه آن اضمحلال آثار متنوع چرمی خواهد بود.

به‌طورکلی فرایندهای تخریب در ساختار مواد پروتئینی (کلاژن) فیبری، می‌تواند تغییر در خصوصیات

جدول ۱. نتایج حاصل از UV-Vis و μ -XRF و میزان خاکستر نمونه‌ها (%)

Table 1. results of μ -XRF and UV-Vis spectroscopy and determination of ash content (%)

خاکستر (%) Ash content (%)	UV-Vis	μ -XRF			نمونه Sample
	شدت λ_{\max} : ۷۵۰nm Intensity in λ_{\max} : 750nm	مجموع (%) Total (%)	آهن (%) Iron (%)	کروم (%) Chromium (%)	
11.56	0.122	20.35	0.91	19.44	S1
11.19	0.477	27.06	8.48	18.58	S2
20.30	0.709	70.09	64.6	5.49	S3
57.37	-	81.25	75.73	5.52	S4



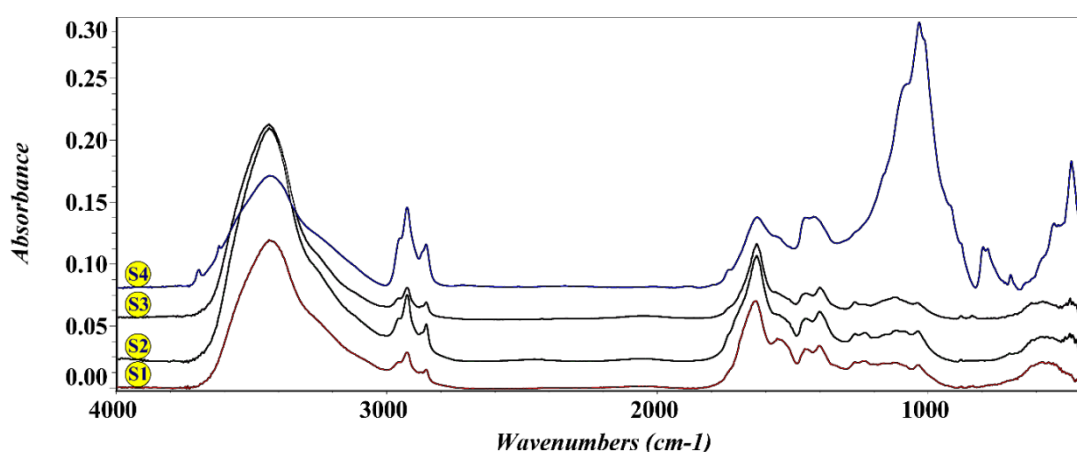
شکل ۴: بررسی میکروسکوپی ساختار زنجیره مرواریدی در الیاف کلاژن نمونه S3
Fig. 4: leather fiber of S3 sample forming the pearls on a string structure

خوردگی آهن به شکل اکسید، همراه با خاک محل دفن، بخش قابل توجهی از ساختار نمونه S4 را تشکیل داده است. در این طیف، نوارهای جذبی در حدود 915cm^{-1} و همچنین 695 و 795cm^{-1} مربوط به ارتعاشات Si-O-Al و Al-OH-Al و باندهای کششی Si-O ذکر شده‌اند [31,32]. همچنین ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si در حدود $1040-1000\text{cm}^{-1}$ دیده می‌شود که این نوارهای جذبی ساختار آلومینوسیلیکات را نشان می‌دهند [31]. نوارهای جذبی در حدود 470 و 530cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات Fe-O هستند [31,33,34]. دو جذب شاخص در حدود 3694 و 3618cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات کششی O-H در ساختار آلومینوسیلیکات $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ و یا اکسید آهن $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ است [31,35,36].

فراهم نمی‌آورد. در میان نمونه‌های S1، S2 و S3، تنها نمونه S3 ایجاد ساختار مرواریدی را در طول برخی از الیاف خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، حدفاصل بخش‌های علامت‌گذاری شده به‌عنوان مروارید و نقاط مشخص شده تحت عنوان پروانه

فراهم نمی‌آورد. در میان نمونه‌های S1، S2 و S3، تنها نمونه S3 ایجاد ساختار مرواریدی را در طول برخی از الیاف خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، حدفاصل بخش‌های علامت‌گذاری شده به‌عنوان مروارید و نقاط مشخص شده تحت عنوان پروانه شناخته می‌شود [29]. حضور این ساختار در نمونه S3 نشان از تخریب بیشتر آن در مقایسه با نمونه‌های S2 و S1 دارد. البته در نمونه S2 به‌صورت پراکنده ایجاد فرم پروانه‌ای قابل مشاهده بود، هرچند میزان آن به حدی نبود که امکان بررسی این شاخص تخریب را فراهم آورد.

جهت بررسی دقیق‌تر و در راستای تشخیص نقش آهن در تشدید آسیب وارده به نمونه‌های چرم، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد که طیف‌های حاصل در شکل ۵ ارائه شده‌اند. طیف مربوط به نمونه S4 به‌طور کلی اختلاف واضحی نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. در این نمونه نوارهای جذبی مربوط به ترکیبات معدنی به شکلی مشخص قابل مشاهده است. خصوصیات طیفی، ترکیبی از ساختارهای اکسید آهن و آلومینوسیلیکات را نشان می‌دهد، به عبارتی محصولات



شکل ۵: طیف‌های FTIR نمونه‌های مورد مطالعه از بخش‌های مختلف چرم
Fig. 5: FTIR spectra of leather samples

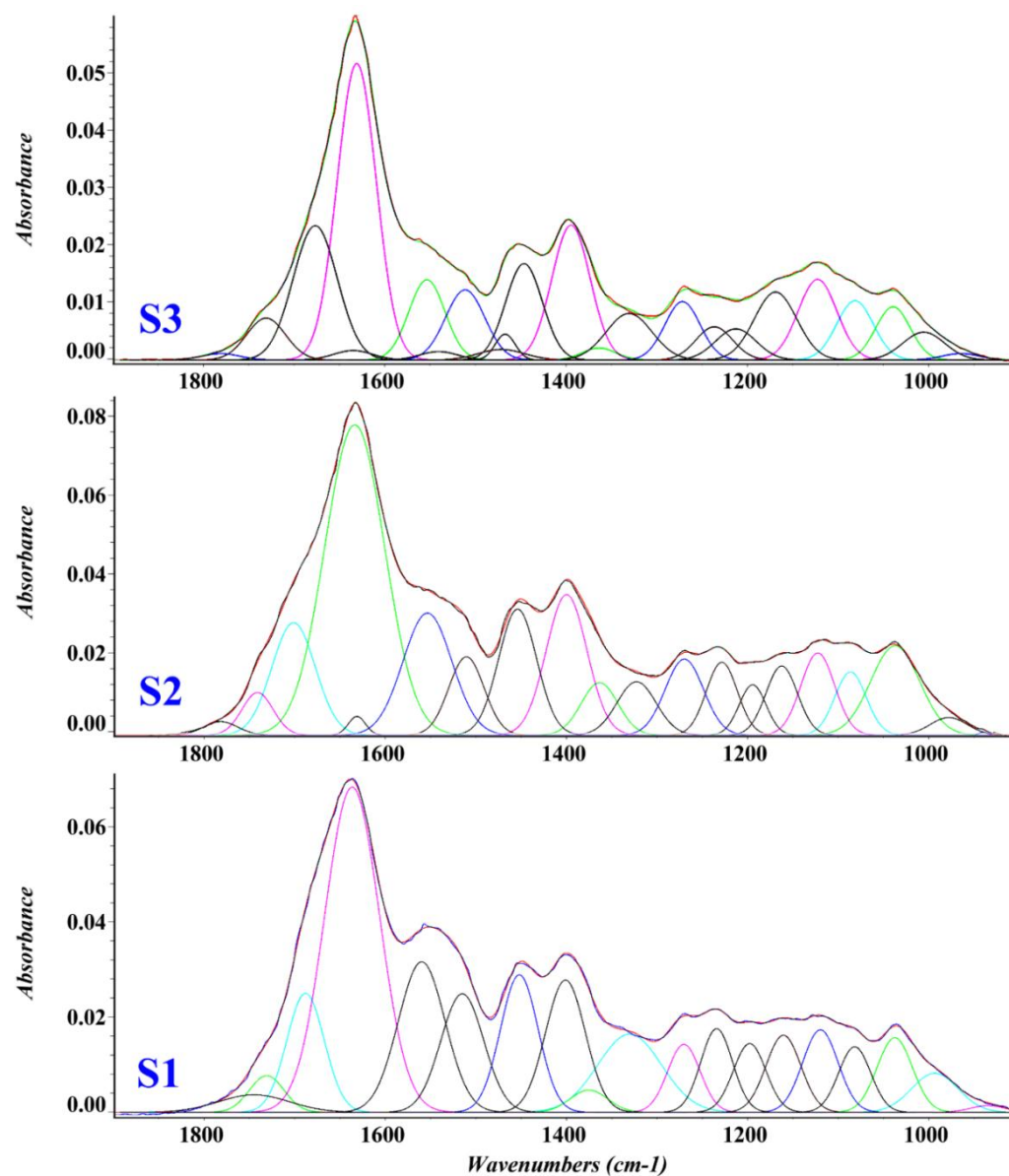
موقعیت نوارهای جذبی آمید I و II، به‌عنوان شاخص ژلاتینه شدن کلاژن (ΔV) و نسبت شدت این دو نوار جذبی به‌عنوان شاخص ارزیابی هیدرولیز کلاژن (I_{AI}/I_{AII}) مطرح است. علاوه بر این، نسبت شدت نوار جذبی آمید III به جذب حدود 1450 cm^{-1} نیز شاخصی جهت ارزیابی دنا توره شدن کلاژن (I_{AIII}/I_{1450}) در نظر گرفته می‌شود. در حالت طبیعی ΔV در حدود 90 cm^{-1} و I_{AI}/I_{AII} نیز در حدود $1/2$ است که به‌واسطه تخریب، افزایش می‌یابد و I_{AIII}/I_{1450} نیز حدود ۱ است که دنا توره شدن کلاژن این میزان را به کمتر از $0/5$ کاهش می‌دهد [37-42].

علاوه بر این اکسایش زنجیره‌های پلی پپتیدی که مکانیسم پیشنهادی آن در شکل ۷ ارائه شده است، منجر به تشکیل محصولات کربونیل دار می‌شود که نوار جذبی را در محدوده $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ایجاد می‌کنند [37]. در چهار نمونه مورد بررسی، نوار جذبی در حدود 1740 cm^{-1} در حال شکل‌گیری است که شدت آن از S1 به سمت S4 افزایش می‌یابد که این موضوع تشدید فرایند اکسایش را متناسب با میزان آهن موجود در ساختار نشان می‌دهد. در حقیقت حضور آهن، فرایند اکسایش ساختار پلی پپتیدی چرم را تسریع کرده است. ارزیابی دقیق‌تر بر اساس استاندارد سازی تغییرات شدت نوار جذبی 1740 cm^{-1} نسبت آمید I انجام گرفت که داده‌های حاصل در جدول ۲ ارائه شده‌اند. آنچه مشخص است در سه نمونه بررسی شده، I_{CO}/I_{AI} متناسب با افزایش میزان

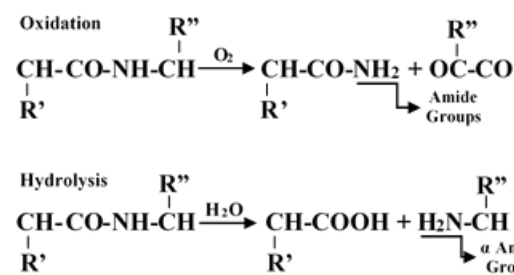
شناخته می‌شود [29]. حضور این ساختار در نمونه S3، نشان از تخریب بیشتر آن در مقایسه با نمونه‌های S2 و S1 دارد. البته در نمونه S2 به‌صورت پراکنده ایجاد فرم پروانه‌ای قابل مشاهده بود، هرچند میزان آن به حدی نبود که امکان بررسی این شاخص تخریب را فراهم آورد.

اما طیف سه نمونه دیگر، مشخصاً ساختار کلاژن چرم را ارائه می‌کنند. البته در دو نمونه S3 و S2 با توجه به نفوذ قابل توجه محصولات خوردگی آهن، به‌صورت جزئی نوارهای جذبی ارتعاشات Fe-O در حدود 475 cm^{-1} قابل مشاهده است. در طیف نمونه‌های S1، S2 و S3 نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات آمید I در حدود 1650 cm^{-1} ، آمید II در حدود 1550 cm^{-1} و آمید III در حدود 1250 cm^{-1} و البته نوار جذبی 1450 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات CH_2 اطلاعات قابل توجهی را در ارتباط با خصوصیات ساختاری کلاژن و چرم در اختیار قرار می‌دهند [19, 37, 39]. با بررسی موقعیت و شدت این نوارهای جذبی می‌توان شاخص‌های تخریب ساختار کلاژن را بر اساس طیف‌سنجی FTIR به‌دست آورد. با این وجود تداخل پیک‌های مورد مطالعه با یکدیگر و هم‌پوشانی آن‌ها، بررسی دقیق موقعیت و شدت آن‌ها را دشوار ساخته است. از همین رو برای بررسی دقیق‌تر پیک‌های احتمالی موجود بر پایه شبیه‌سازی، از تابع گوسی استفاده شد که نتایج در شکل ۶ قابل مشاهده هستند.

در طیف FTIR سه شاخص هیدرولیز، دنا توره شدن و ژلاتینه شدن کلاژن قابل بررسی است. اختلاف در



شکل ۶: برازش طیف‌های FTIR نمونه‌ها با استفاده از تابع گوسی پس از تصحیح خط زمینه در محدوده $1900-900\text{ cm}^{-1}$
Fig. 6: Gaussian fitted FTIR spectra of samples, baseline corrected in the region of $1900-900\text{ cm}^{-1}$



شکل ۷: مکانیسم اکسایش (بالا) و هیدرولیز (پایین) ساختار کلاژن [۱۴]
Fig. 7: The mechanism of oxidation and hydrolysis of collagen structure

جدول ۲: شاخص‌های تخریب حاصل از طیف‌های FTIR نمونه‌های چرم
Table 2: Degradation indices in FTIR spectra of leather samples

شاخص تخریب / Degradation indices			نمونه / Sample
I_{1740}/I_{AI}	I_{AHII}/I_{1450}	I_{AI}/I_{AHII}	
0.11	0.61	2.17	S1
0.13	0.58	2.60	S2
0.14	0.34	3.74	S3

در این زمینه است. مطالعه بر روی بقایای چرمی مربوط به محصولات کارخانه چرم خسروی تبریز که در جریان خاک‌برداری سال ۱۳۹۸ به‌دست‌آمده، نشان‌دهنده استفاده از نمک‌های کروم به‌عنوان عامل دباغی و آهک به‌عنوان عامل موزدایی در جریان فرآوری چرم بود. داده‌های حاصل، میزان متفاوت ترکیبات آهن در بخش‌های مختلف چرم را نشان می‌دهد که بررسی خصوصیات ساختاری هر یک از این قسمت‌ها، نشان‌دهنده تشدید تخریب چرم متناسب با افزایش میزان آهن است. ارزیابی FTIR نشان داد که تماس الیاف کلاژن با ترکیبات آهن فرایند هیدرولیز و اکسایش و همچنین ازهم‌پاشیدگی ساختار مارپیچ سه‌جزئی آن را تشدید می‌کند. به عبارتی مجاورت چرم چه در نمونه‌های معاصر و چه نمونه‌های تاریخی، تشدید اکسایش و هیدرولیز ساختار را در پی خواهد داشت و ازاین‌رو نتایج می‌تواند در درک بهتر فرایند تخریب این قبیل آثار نقشی مثبت داشته باشد و به انتخاب راهکار مناسب درمانی با توجه به مکانیسم آسیب کمک کند. علاوه بر این ضروری است تا جهت جلوگیری از تشدید آسیب وارده به اشیاء چرمی، از تماس مستقیم آهن و چرم تا حد امکان جلوگیری کرد. همچنین بر اساس نتایج FTIR، تغییرات ملموسی در شاخص ژلاتینه شدن کلاژن مشاهده نشد و بر این اساس ارزیابی پایداری هیدروترمال در مطالعات آتی، می‌تواند نتایج فعلی را تکمیل نماید.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از جناب دکتر محسن محمدی آچاچلویی، عضو هیئت‌علمی دانشگاه هنر اصفهان، جهت همکاری‌شان در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را داشته باشند.

آهن، افزایش یافته است و به‌عبارتی دیگر حضور آهن فرایند اکسایش ساختار پروتئینی چرم را تشدید کرده و به‌عنوان یک عامل کاتالیزور تسریع این فرایند را به همراه داشته است.

در بررسی Δv ، تغییرات محسوسی مشاهده نشد و به عبارتی میزان متفاوت آهن، تغییر معناداری را حداقل در نمونه موردبررسی موجب نشده است. بااین‌حال شاخص هیدرولیز و یکپارچگی ساختار مارپیچ سه‌جزئی کلاژن، گویای نقش آهن در تشدید فرایندهای تخریبی است. به‌طور کلی یکپارچگی ساختار سه‌جزئی کلاژن را می‌توان بر اساس نسبت شدت نوارهای جذبی آمید III به 1450 cm^{-1} مورد مطالعه قرار داد. داده‌های مربوط به بررسی این پارامتر در جدول ۲ ارائه شده‌اند که در نمونه S1 با کمتر از ۱٪ آهن در حدود ۰/۶۱ است، درحالی‌که در نمونه S2 با حدود ۸/۵٪ آهن، این میزان به ۰/۵۸ و در نمونه S3 با حدود ۶۵٪ آهن، به کمتر از ۰/۳۵ کاهش یافته‌است که نشان‌دهنده تغییرات اساسی در ساختار مارپیچ سه‌جزئی کلاژن و به عبارتی دنا توره شدن شدید آن است. بررسی شدت هیدرولیز این سه نمونه نیز داده‌های مشابهی را ارائه می‌کند؛ به‌گونه‌ای که I_{AI}/I_{AHII} در نمونه S1 حدود ۲/۱۷، در نمونه S2 حدود ۲/۶ و در نمونه S3 بیش از ۳/۷ است. درواقع هر سه نمونه دچار هیدرولیز شدید شده‌اند که با افزایش میزان آهن موجود در ساختار، شدت این هیدرولیز نیز افزایش یافته است.

۴. نتیجه‌گیری

ترکیبات و محصولات خوردگی ناشی از آهن را می‌توان از عوامل تسریع‌کننده تخریب مواد کلاژنی دانست. روش‌های متعددی جهت سنجش شدت تخریب مواد کلاژنی به‌ویژه چرم وجود دارد که در این میان FTIR ابزاری مناسب جهت دستیابی به داده‌هایی قابل استناد

References

- [1] Thomson, R., Leather, in Conservation Science: Heritage Materials, E. May and M. Jones, Editors. 2006, Cambridge: The Royal Society of Chemistry. p. 92-120.
- [2] Fredericks, M., Progress in leather conservation. WAAC Newsletter, 1997. 19(2): p. 29-32. [doi.org/10.1016/S0196-4399(97)80006-2]
- [3] Koochakzaei, A., Structural study of leather relics and assessment of softening and their treatment methods (Case study: a leather bottle attributed to the Seljuk period), M.A. thesis in conservation and restoration of historic and cultural property. 2013, Art University of Isfahan: Isfahan, Iran. [In Persian]
- [4] Atkin, W.R. and F.C. Thompson, Proctor's Leather Chemists' Pocket Book. 3rd edition ed. 1937, London: E. & E.N. Spon.
- [5] Kanagy, J.R., Influence of Copper and Iron Salts on The Behavior of Leather in The Oxygen Bomb. Journal of research of the National Bureau of Standards, 1938. 20(6): p. 849-857. [doi.org/10.6028/jres.020.008]
- [6] Bowes, J.H. and A.S. Raistrick, The Action of Heat and Moisture on Leather: Part I. The Storage of a Variety of Commercial Leathers at 40°C and 100per Thousand R.H. Journal of the American Leather Chemists Association, 1961. 56(11): p. 606-615.
- [7] Bowes, J.H. and A.S. Raistrick, The Action of Heat and Moisture on Leather. Part V. Chemical Changes in Collagen and Tanned Collagen. Journal of American Leather Chemists Association, 1964. 59(4): p. 201-215.
- [8] Bowes, J.H. and A.S. Raistrick, The Action of Heat and Moisture on Leather. Part VI. Degradation of the Collagen. Journal of American Leather Chemists Association, 1967. 62(4): p. 240-257.
- [9] Raistrick, A.S., The Action of Heat and Moisture on Leather. Part II. the Storage of Vegetable, Chrome, Semichrome, and Chrome Retan Leathers at Forty and Sixty Degrees Centigrade and 100 Percent R.H. for Varying Periods of Time. Journal of the American Leather Chemists Association, 1961. 56(11): p. 616-632.
- [10] Bowes, J.H. and J.E. Taylor, Effect of Dry Heat on Collagen and Leather. Journal of American Leather Chemists Association, 1971. 66(3): p. 96-117.
- [11] Larsen, R., et al., Amino Acid Analysis: Collagen in Vegetable Tanned Leather, in Environment Leather Project: Deterioration and Conservation of Vegetable Tanned Leather. 1997, The Royal Danish Academy of Fine Arts, School of Conservation. p. 39-68.
- [12] Bowden, D.J. and P. Brimblecombe, The rate of metal catalyzed oxidation of sulfur dioxide in collagen surrogates. Journal of Cultural Heritage, 2003. 4(2): p. 137-147. [doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00025-6]
- [13] Creangă, D.M., The Inventory and Classification of Types of Damage to Objects From Ethnographic Collections. Codrul Cosminului, 2010. 16(2): p. 21-30.
- [14] Lama, A., Antunes, A. P. M., Fletcher, Y., Guthrie-Strachan, J., & Vidler, K., Investigation of acid-deterioration in leather leading towards finding a suitable product for treatment, in 114th Society of Leather Technologists and Chemists (SLTC) Conference. 2011: University of Northampton, Northampton, UK.
- [15] Ohlídalová, M., Kučerová, I., Brezová, V., Cílová, Z., & Michalcová, A., Influence of metal cations on leather degradation. Journal of Cultural Heritage, 2017. 24: p. 86-92. [doi.org/10.1016/j.culher.2016.10.013]
- [16] Koochakzaei, A., H. Ahmadi, and S. Mallakpour, A review of the effect of copper and iron on deterioration of historical leathers, in 5th Iranian congress of trace elements. 2016 :Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
- [17] Puica, N.M. and E. Ardelean, The industrial pollution impact on religious heritage in Romania. European Journal of Science and Theology, 2008. 4(2): p. 51-59.
- [18] Haines, B.M., Deterioration in leather bookbindings - our present state of knowledge. The Electronic British Library Journal, 1977. 3(1): p. 59-70.
- [19] Koochakzaei, A. and M.M. Achachluei, Red Stains on Archaeological Leather:

- Degradation Characteristics of a Shoe from the 11th–13th Centuries (Seljuk Period, Iran). *Journal of the American Institute for Conservation*, 2015. 54(1): p. 45-56.
[doi.org/10.1179/1945233014Y.0000000033]
- [20] Duki, A., et al., The stability of metal-tanned and semi-metal tanned collagen, in XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS). 2013: Istanbul, Turkey.
- [21] Haines, B.M., The Fibre Structure of Leather, in *Conservation of Leather and Related Materials* M. Kite and R. Thomson, Editors. 2006, Butterworth-Heinemann: London. p. 11-21.
- [22] Vogel, A.I. and G. Svehla, *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. 1979, London and New York: Longman Scientific & Technical.
- [23] Koochakzaei, A., H. Ahmadi, and M. Mohammadi Achachluei, A laboratory Analysis on a Seljuk Leather Bottle Found from Qhalee Kooch-i Qaen Excavation. *Journal of Archaeological Studies*, 2014. 5(2): p. 129-143. [In Persian]
- [24] Cheng, M., Peng, W., Hua, P., Chen, Z., Sheng, J., Yang, J., & Wu, Y., In situ formation of pH-responsive Prussian blue for photoacoustic imaging and photothermal therapy of cancer. *RSC Advances*, 2017. 7(30): p. 18270-18276. [doi.org/10.1039/C7RA01879G]
- [25] Gallhofer, D. and G.B. Lottermoser, The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (pXRF). *Minerals*, 2018. 8(8). [doi.org/10.3390/min8080320]
- [26] Redus, R. Amptek Application Note XRF-1: XRF Spectra and Spectra Analysis Software. Application Note XRF-1 2008. DOI: https://amptek.com/pdf/xrf_2.pdf.
- [27] Kolomazník, K., T. Fürst, and M. Bařinová, Non-linear diffusion model for optimization of leather manufacturing: Lime extraction from calcimine. *Chemical Engineering Science*, 2010. 65(2): p. 780-785. [doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.030]
- [28] Covington, A.D., *Tanning Chemistry: The Science of Leather*. 2009: Royal Society of Chemistry.
- [29] Mühlen Axelsson, K., R. Larsen, and D.V.P. Sommer, Dimensional studies of specific microscopic fibre structures in deteriorated parchment before and during shrinkage. *Journal of Cultural Heritage*, 2012. 13(2): p. 128-136. [doi.org/10.1016/j.culher.2011.08.001]
- [30] Mühlen Axelsson, K., Larsen, R., Sommer, D. V. P., & Melin, R., Establishing the relation between degradation mechanisms and fibre morphology at microscopic level in order to improve damage diagnosis for parchments - A preliminary study, in *ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints*, J. Bridgland, Editor. 2017, Paris: International Council of Museums: Copenhagen.
- [31] Vila, A. and J.F. García, Analysis of the Chemical Composition of Red Pigments and Inks for the Characterization and Differentiation of Contemporary Prints. *Analytical Letters*, 2012. 45(10): p. 1274-1285. [doi.org/10.1080/00032719.2012.673100]
- [32] Rezende, J. C. T., Ramos, V. H. S., Oliveira, H. A., Oliveira, R. M. P. B., & Jesus, E., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Clay from Calumbi Geological Formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. *Materials Science Forum*, 2018. 912: p. 1-6. [doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.912.1]
- [33] Namduri, H. and S. Nasrazadani, Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corrosion Science*, 2008. 50(9): p. 2493-2497. [doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.034]
- [34] Salama, W., M. El Aref, and R. Gaupp, Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A :Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. 136: p. 1816-1826. [doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.090]

- [35] Makó, É., Kovács, A., Katona, R., & Kristóf, T., Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016. 508: p. 265-273. [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.035]
- [36] Lu, B., Surface Reactivity of Hematite Nanoparticles, in Department of Chemistry. 2014, Umeå University: Umeå, Sweden.
- [37] Vyskočilová, G., Ebersbach, M., Kopecká, R., Prokeš, L., & Příhoda, J., Model study of the leather degradation by oxidation and hydrolysis. *Heritage Science*, 2019. 7(1): p. 26. [doi.org/10.1186/s40494-019-0269-7]
- [38] Koochakzadeh, A., H. Ahmadi, and S. Mallakpour, An experimental comparative study of the effect of skin type on the stability of vegetable leather under acidic condition. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2018. 113(11): p. 345-351.
- [39] Koochakzadeh, A., H. Ahmadi, and M. Mohammadi Achachluei, An experimental comparative study on silicone oil and polyethylene glycol as dry leather treatments. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2016. 111(10): p. 377-383.
- [40] Badea, E., Miu, L., Budruga, P., Giurginca, M., Mašić, A., Badea, N., & Della Gatta, G., Study of deterioration of historical parchments by various thermal analysis techniques complemented by SEM, FTIR, UV-Vis-NIR and unilateral NMR investigations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008. 91(1): p. 17-27. [doi.org/10.1007/s10973-007-8513-x]
- [41] Derrick, M., Evaluation of the State of Degradation of Dead Sea Scroll Samples Using FTIR Spectroscopy. *The book and paper annual*, 1991. 10: p. 49-65.
- [42] Carșote, C., Damage assessment of historical leathers and parchments, in Department of Chemistry. 2017, University of Bucharest.