Vol. 1, No. 2, Semi-Annual Autumn & Winter 2015-2016

Received: 13/11/2015 Accepted: 05/02/2016

Technology Recognition of Leather Artifacts Belonging to the Achaemenian period, Artifact from the Salt Mine in Zanjan Chehrabad

H.R. IRANI[a*], M. ZAREI[b], A. AALI[c], V. ASKARPUR[d], A.R. KOUCHAKZAEI[e]

[a] *Department of Conservation and Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, IRAN*

[b] *Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University, IRAN*

[c] *Head of Archeological Excavation at Historical Salt Mine in Zanjan, Chehrabad, IRAN*

[d] *Department of Conservation and Archaeometry, Faculty of Applied Arts, Tabriz Islamic Art University, IRAN*

[e] *Department of Conservation-Restoration of Historic-Cultural Properties, Art University of Isfahan, IRAN*

Abstract

Organic materials, due to their vulnerable structure, are considered as rare archeological materials. Therefore, the number of research and literature about these materials is limited. In this project, four leather artifacts found in Chehrabad Salt Mine of Zanjan belonging to Achaemenid period have been studied in three sections: first, identifying the type of animal whose skin has been used in producing these artifacts; second, identifying the tanning materials; and third, identifying the materials used in fat liquor processing. For identifying the animal species, cross section of leather samples were studied using optical microscopy method. Results showed that sample no. 1 is of cow skin, sample no. 2 of goat, and sample no. 3 and 4 are of sheep skin. These results can prove the hypotheses related to animal species. For identifying tanning material, presence of plant tanning agents was studied using ferric chemical test. The results revealed the absence of any tanning agents and this disproves the hypotheses related to tanning material. For studying the existence of mineral tanning material, SEM-EDS elemental analysis technique was used and the results showed the absence of those mineral material; concluding that no tanning material used in the samples. For identifying the materials used in lubricating process, GC-MS technique was used. Separating organic compounds in samples, this technique also proved the absence of vegetable tanning materials in the process of manufacturing these artifacts and this confirmed the results of ferric chemical test. Comparing the compounds identified by GC with MS library, some fatty acids were recognized. Linoleic acid and stearic acid were identified in sample 1 which shows the presence of sunflower oil. Oleic acid and capric acid (decanoic acid) were identified in sample 2, but no material could be found with these two fatty acids. Probably two materials have been used in lubricating process of this sample. In sample no. 3, only oleic acid was found. For sample 4, no fatty acid could be found, proving the absence of oil and fat in this artifact. Finally for ensuring the results of GC-MS, FT-IR technique was used. In this regard, two important absorbance bands of fatty acids i.e. O-H and C=O bonds were considered. All samples, except sample no. 4, showed absorption in mentioned areas. Thus FT-IR confirmed the result of GC-MS analysis. These results support the hypotheses given about the materials used in lubricating process of the samples.

Keywords: Salt men, Leather Technology, Chehrabad, FT-IR, SEM-EDS, GC-MS.

* - Corresponding author: h.irani1990@gmail.com

پژوهه باستان‌سنجی

مقاله پژوهشی
سال اول، شماره دوم، پاییز و زمستان ۱۳۹۴، ۱۵-۲۶

تاریخ دریافت:۱۳۹۴/۰۸/۲۲
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۵

بازشناخت فناوری مصنوعات چرمی متعلق به دوره هخامنشی، مکشوفه از معدن نمک چهرآباد زنجان

حمیدرضا ایرانی[۱]*، محمود زارعی[۲]، ابوالفضل عالی[۳]، وحید عسکرپور[۴]، علیرضا کوچکزایی[۵]

۱. کارشناس ارشد باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی، دانشگاه تبریز، ایران
۳. سرپرست هیئت کاوش معدن تاریخی چهرآباد زنجان، ایران
۴. استادیار گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، ایران
۵. دانشجوی دکترای مرمت آثار تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، ایران

چکیده

مواد آلی به دلیل ساختار آسیب‌پذیرشان در زمره مواد کمیاب باستان‌شناسی قرار می‌گیرند. مصنوعات چرمی به‌دست آمده از منطقه چهرآباد زنجان متعلق به دوره هخامنشیان از جمله مصنوعات آلی و بسیار نادر موجود در ایران است که با مطالعه آن‌ها اطلاعات ارزشمندی را در رابطه با صنعت چرم‌سازی آن دوره می‌توان به‌دست آورد. برای بازشناخت فناوری تولید و ساخت این آثار، گونه حیوانی پوست، مواد دباغی به‌کار رفته و مواد مورد استفاده برای چربی‌دهی مورد مطالعه قرار گرفت. برای شناسایی گونه حیوانی از مشاهدات میکروسکوپی با لوپ دیجیتال بهره برده شد و برای شناسایی عوامل دباغی، از آزمون شیمی کلاسیک برای تشخیص حضور تانن‌های گیاهی، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM-EDS برای شناسایی عوامل دباغی معدنی، از آنالیز کروماتوگرافی گازی جفت شده با طیف‌سنج جرمی GC-MS برای شناسایی مواد مورد استفاده در چربی‌دهی و نهایتاً برای حصول اطمینان از نتایج آنالیز GC-MS از آنالیز دستگاهی طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) بهره برده شد. نتایج حاصل از این مطالعات حاکی از این بود که از پوست حیوانات گاو، گوسفند و بز برای فرآوری این مصنوعات استفاده شده و هیچ‌گونه دباغی بر روی این پوست‌ها صورت نگرفته اما مواد مورد استفاده جهت چربی‌دهی این آثار، اسیدهای لینولئیک، استئاریک، کاپریک و اولئیک، شناسایی شدند. هم‌چنین نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز FT-IR صحت نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز GC-MS را تأیید نمود.

کلمات کلیدی: مردان نمکی، فناوری چرم، چهرآباد زنجان، GC-MS، SEM-EDS، FT-IR.

* نویسنده مسئول: مکاتبات: تبریز، خیابان حکیم نظامی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، کد پستی۵۱۶۴۷۳۶۹۳۱
پست الکترونیکی: h.irani1990@gmail.com

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

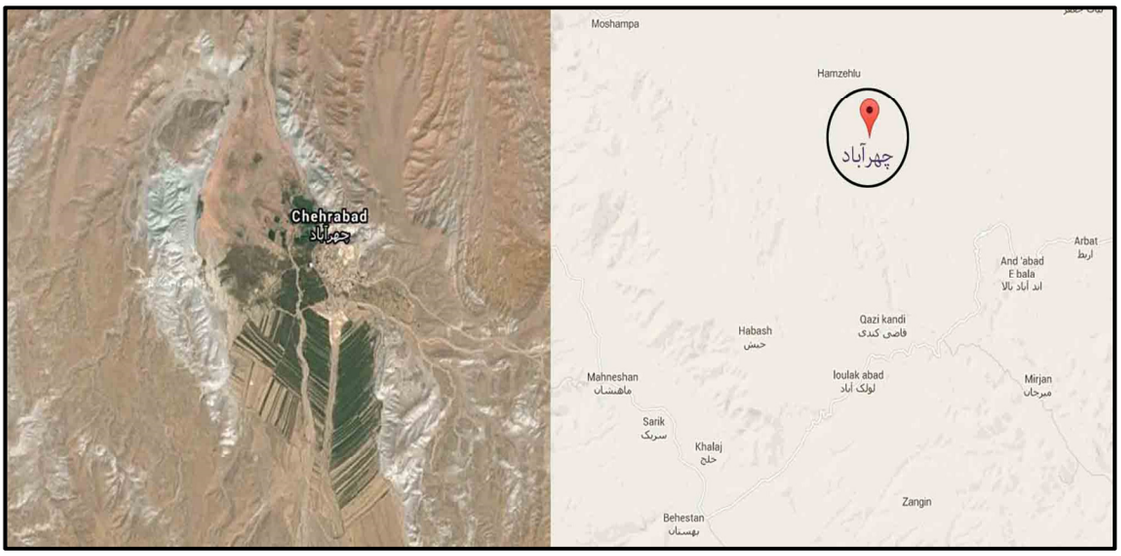
مواد آلی در دسته‌های متفاوتی از مواد فرهنگی به‌صورت مکرر در زندگی انسان حضور داشته‌اند. شناخت از بقایای باستانی این مواد بسیار ضروری است زیرا از سوی دو عامل شیمیایی و بیولوژیکی بسیار آسیب‌پذیرند (Hurcome, 2007, p.119). در جریان بررسی‌های باستان‌شناسی معادن نمک در منطقه چهرآباد زنجان، نمونه‌هایی منحصربه‌فرد، از بقایای آثار چرمی مربوط به مردان نمکی این منطقه کشف شد. شرایط محیط تدفین در این محوطه به سبب وجود حجم زیاد نمک، مانع از رشد و فعالیت عوامل بیولوژیک شده، که این امر بقای این آثار را موجب گردیده است. این شرایط خاص محیط دفن (غلظت بالای نمک) منجر به حفظ بسیاری از ویژگی‌های این آثار گردیده و از این‌رو بسیاری از خصوصیات این نمونه‌ها قابل درک و شناسایی هستند. بر مبنای سالیابی و مطالعات صورت گرفته آثار مذکور متعلق به دوره‌ی هخامنشی بوده است (عالی، ۱۳۸۴، ص. ۲۵). از این‌رو اطلاعات و ارزش‌های نهفته در این آثار و نیز عدم مطالعه دقیق فناوری چرم‌سازی دوره‌ی هخامنشی اهمیت و ضرورت بررسی این آثار را بیش از پیش آشکار می‌کند. لذا در این پژوهش به‌منظور بازشناخت تکنولوژی چرم‌سازی دوره هخامنشی در منطقه چهرآباد زنجان، تعدادی از مصنوعات چرمی متعلق به معدن نمک مورد بررسی قرار می‌گیرد. بررسی آزمایشگاهی این آثار بر پایه تحلیل‌های باستان‌سنجی می‌تواند شواهدی نو و قابل استناد از فناوری مصنوعات پوستی و چرم‌سازی ایران باستان ارائه نمایند. برای رسیدن به نتایج قابل استناد از برخی رشته‌ها مانند شیمی تجزیه و بیوشیمی بهره برده شده است. از آنالیزهای دستگاهی و آزمون‌های شیمیایی و شیمی تجزیه برای شناسایی مواد به‌کار رفته در ساخت این آثار و نیز از مطالعات بیوشیمی برای شناسایی ساختار شیمیایی مواد آلی به‌کار رفته در تولید چرم بهره برده شده است. هدف از مطالعه‌ی این آثار، شناسایی و بررسی مواد باقی‌مانده از زمان فرآیند تولید آن‌هاست. به عبارتی شناسایی هرگونه ماده در درون این پوست‌ها حاوی اطلاعات ارزشمندی در زمینه بازشناخت فناوری ساخت و تولید آن‌ها است.

۲- پیشینه تحقیق

اغلب پژوهش‌های انجام شده در زمینه فناوری مصنوعات پوستی در ایران رویکردی مرمتی داشته و تحقیقات محدودی در حیطه تحلیل فناوری مصنوعات چرمی انجام شده است هم‌چنین تاکنون در زمینه چرم‌سازی دوران هخامنشی هیچ پژوهشی صورت نگرفته است. علیرضا کوچکزایی و همکارانش مقاله‌ای تحت عنوان فن‌شناسی مشک چرمی منسوب به دوره‌ی سلجوقی و مکشوفه از قلعه کوه قائن بر اساس مطالعات آزمایشگاهی ارائه داده‌اند که در آن به بررسی فن‌شناسی نمونه مورد مطالعه با استفاده از SEM-EDX، FTIR و شیمی کلاسیک (Spot tests) پرداخته شد که نتایج نشان‌دهنده استفاده از چرم بز و مواد گیاهی در دباغی اثر است (کوچکزایی و دیگران، ۱۳۹۱). در مقاله‌ای با عنوان ویژگی‌های مواد دباغی در چرم‌های جدید و تاریخی دباغی‌شده با مواد گیاهی به روش شیمی کلاسیک یا آزمون نقطه به‌منظور بررسی و شناسایی مواد دباغی موجود در چند نمونه تاریخی از آزمون فریک برای شناسایی تانن‌های هیدرولیز شونده، آزمون وانیلین ($C_8H_8O_3$) و اسید بوتانول برای شناسایی تانن‌های متراکم شونده، آزمون اسید نیترو (HNO_2) برای شناسایی الاگی تانن‌ها و آزمون رودانین ($C_3H_3NOS_2$) به منظور شناسایی اسید گالیک و گالو تانن‌ها استفاده شده است (Falcao & Eduarda, 2011). در مقاله‌ای با عنوان تکنیک‌های آنالیزی استفاده شده برای سنجش وضعیت قرآن خطی مربوط به قرن نوزدهم میلادی به‌منظور بررسی و فن‌شناسی مواد مورد استفاده در ساخت کاغذ و چرم موجود در اثر برای شناسایی گونه حیوانی چرم از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده و برای شناسایی مواد دباغی از دستگاه HPLC استفاده شده است. نتیجه حاصل از این آنالیز استفاده از پوست بز برای چرم‌سازی و دباغی گیاهی با استفاده از درخت اقاقیا عربی گزارش شده است (Abdel-Maksoud, 2011).

۳-۱-معرفی معدن چهرآباد محوطه باز شناخت مومیایی‌های نمکی ایران

معدن نمک چهرآباد با ارتفاع ۱۳۵۰ متر از سطح دریا در



شکل ۱: تصویر هوایی موقعیت جغرافیایی منطقه چهرآباد زنجان (مأخذ نقشه هوایی: Google Earth, 2015)

۷۵ کیلومتری غرب شهر زنجان و یک کیلومتری جنوب روستای حمزه‌لو قرار دارد. منطقه از نظر سیاسی و اداری مربوط به دهستان غنی‌بیگلو از توابع شهرستان زنجان است (عالی، ۱۳۸۴، ص. ۲۶) (شکل ۱).

در دی ماه سال ۱۳۷۲ کارگران معدن نمک چهرآباد زنجان در حین کار با بولدوزر و استخراج نمک، نیم‌تنه انسانی را که ریش و موی بلند داشت؛ یافتند. در همان سال مطالعه و بررسی‌های اولیه بر روی مجموعه به‌دست آمده آغاز گردید (عالی، ۱۳۸۴، ص. ۲۵). کشف اتفاقی مرد نمکی ۲ و مجموعه‌ای از اشیا، کاوش اضطراری در معدن نمک چهرآباد را ضروری می‌نمود. بنابراین کاوش در معدن با وجود شرایط آب و هوایی نامناسب و دشواری کار در ماه ۱۳۸۳، ابتدا به سرپرستی امیر الهی و سپس ابوالفضل عالی، به‌منظور نجات بخشی آثار و بقایای باقی‌مانده آغاز شد. هرچند هدف اصلی کاوش فصل نخست، نجات‌بخشیِ آثار و بقایا بود، اما به‌دست آوردن بیشینه اطلاعات موجود از نهشته‌های آشفته شده معدن نیز در حین کار مورد توجه قرار گرفت. کاوش فصل نخست در سه کارگاه روباز و دو تونل انجام گرفت. در فصل دوم علاوه بر ادامه کاوش در کارگاه‌های پیش‌گفته و کشف مرد نمکی ۵، کارگاه جدید دیگری باز شد. زمان و چگونگی کاوش بقایای مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است (همان، ۱۳۸۴، ص. ۲۹). لازم به ذکر است که بر اساس سالیابی‌های کربن ۱۴ صورت گرفته بر روی مکشوفات به‌دست آمده، قدمت این آثار به دوره هخامنشی برمی‌گردد (جدول ۲).

۳- مواد و روش‌ها

۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی

نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش شامل ۴ نمونه از مکشوفات چرمی معدن نمک چهرآباد است که یک نمونه کیسه منسوب به مرد نمکی شماره ۵، یک نمونه کفش

جدول ۱: زمان و نحوه کشف نمونه‌های مورد مطالعه

سال	نحوه کشف	بقایای به‌دست آمده
۱۳۷۲	به‌صورت اتفاقی	مرد نمکی شماره ۱
۱۳۸۳	به‌صورت اتفاقی	مرد نمکی شماره ۳، کمربند، کیف، کفش، کیسه و نوار چرمی و...
۱۳۸۳	فصل نخست	کیسه چرمی
۱۳۸۴	فصل دوم	مرد نمکی شماره ۵

جدول ۲: سالیابی نمونه‌های کشف شده از معدن نمک چهرآباد (pollard & others, 2008, p. 137)

Mummy #	Sample description	C14 age	Error	delta 13C	delta 15N	Calibrated date BC/AD (95.4%)
SM3	leather	2376	31	-22.6	8.5	540 BC (92.8%) 380 BC
SM5	Human skin	2286	28	-20.2	15.1	300 BC (30.1%) 230 BC

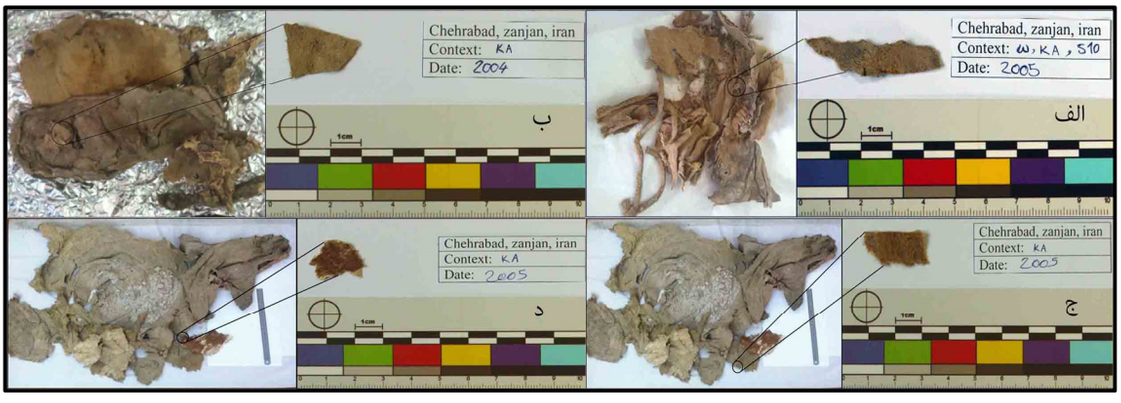
منسوب به مرد نمکی شماره ۳ و دو نمونه منسوب به کیسه‌های حمل نمک است، که یکی از آن‌ها به‌صورت الحاقی برای تعمیر در زمان کاربری، به چرم اضافه شده است (شکل ۲).

برای نمونه‌برداری لازم بود ابتدا مقدار چرم مورد نیاز را محاسبه کرد و از طرفی جوانب حفاظتی–مرمتی اثر را نیز در نظر گرفت. بدین منظور باید با توجه به آنالیزها و آزمایش‌های لازم برای این پژوهش، حداقل نمونه مورد نیاز را از چرم مورد نظر نمونه‌برداری کرد. انتخاب ابزاری بُرنده و ظریف همچون تیغ بیستوری در این مرحله از این جهت اهمیت دارد که؛ اولاً بافت چرم را دچار گسیختگی نکند و دوماً نمونه منسجم‌تری برای مطالعه و بررسی به دست دهد.

هرگاه برش عرضی بسیار نازک از یک پوست در زیر میکروسکوپ قرار گیرد، چندین لایه متمایز را در آن می‌توان به آسانی تشخیص داد. این لایه‌ها عبارت از اپیدرم، درم و هیپودرم هستند. که در فرآیند چرم‌سازی لایه هیپودرم از بین می‌رود و دو لایه اپیدرم یا گرین و درم یا کوریوم باقی می‌ماند (ملاردی و کارگر بهبهانی، ۱۳۸۱، ص. ۲۶). منظور از کل ضخامت پوست مجموع دو لایه گرین و کوریوم است. برای آماده‌سازی نمونه، سطح نمونه‌های چرم حتی‌الامکان از هرگونه آلودگی و گرد و غبار تمیز شدند تا حفرات ایجاد شده توسط موی حیوان به‌خوبی قابل مشاهده باشند. اما به دلیل تخریب‌های به وجود آمده در سطح آثار و در یکی از نمونه‌ها به دلیل عدم موزدایی و قابل تشخیص نبودن حفرات موجود در سطح پوست، نتیجه‌گیری با این روش بسیار دشوار شد. به همین دلیل از روش دوم که مشاهده سطح مقطع عرضی نمونه بود، استفاده شد.

۳-۳- روش‌های آزمایشگاهی

در این پژوهش سعی بر آن شده تا با انجام آنالیزهای دستگاهی، با حداقل نمونه‌برداری بتوان به مستندترین نتایج دست یافت. در شناسایی گونه حیوانی چرم از روش مشاهده میکروسکوپی استفاده شد و برای رسیدن به نتایج قابل استناد جهت شناسایی عامل دباغی، از تلفیق دو



شکل ۲: نمونه‌های مورد مطالعه – الف: نمونه کیسه منسوب به مرد نمکی ۵؛ ب: نمونه کفش متعلق به مرد نمکی۳؛ ج: نمونه اصلی کیسه حمل نمک؛ د: نمونه الحاقی کیسه حمل نمک

روش آزمایشگاهی و دستگاهی استفاده شد. بدین منظور روش آزمایش شیمی کلاسیک (آزمون فریک (کلرید آهن III $FeCL_3$)) برای تشخیص حضور عوامل دباغی گیاهی، و از آنالیز SEM-EDX برای وجود عوامل معدنی و آنالیز GC-MS و FTIR برای تشخیص حضور مواد آلی استفاده شد. لایه گرین در هرگونه حیوانی دارای ساختار مشخصی است که مقدار مشخصی از ضخامت کل را شامل می‌شود (Haines, 2006, p.12). شناسایی گونه حیوانی با دو تکنیک مشاهده میکروسکوپی سطح لایه گرین پوست و سطح مقطع پوست صورت گرفت.

برای شناسایی عوامل دباغی گیاهی به‌کار رفته در فرآیند چرم‌سازی نمونه‌های مورد مطالعه از آزمون نقطه-ای استفاده شد. نمونه ابتدا با آب هیدراته شده و آب اضافی به‌وسیله کاغذ صافی حذف می‌گردد. دو قطره از عامل فریک به نمونه اضافه می‌شود. بروز رنگ خاکستری یا سیاه، نشان‌دهنده حضور تانن‌های گیاهی است. لازم به ذکر است برای این آزمایش ۱ میلی‌گرم از نمونه لازم است. (Falcão & Araújo, 2011, p. 4). از آنجا که تانن‌های گیاهی، معمولاً به دو دسته تانن‌های متراکم شونده و هیدرولیز شونده تقسیم می‌شوند. تانن‌های هیدرولیز شونده با کلرید آهن ایجاد رنگ سیاه مایل به آبی می‌کنند؛ درحالی‌که تانن‌های متراکم شونده، رنگی مایل به سبز ایجاد خواهند نمود.

در ادامه برای حصول اطمینان از وجود مواد دباغی معدنی در فرآیند ساخت چرم‌ها، باید عناصر موجود در چرم بررسی شوند. به‌عنوان مثال: در دباغی معدنی با زاج سفید، دو عنصر پتاسیم و آلومینیوم عناصر تشکیل‌دهنده زاج هستند (کوچکزایی و محمدی، ۱۳۹۲، ص. ۵). به‌منظور شناسایی این عناصر از آنالیز SEM-EDS استفاده شد. برای اطمینان از شناسایی عناصر موجود در خاک و رفع خطاهای احتمالی از نمونه خاک محیط (خاک اطراف نمونه شماره ۱) نیز آنالیز SEM-EDS گرفته شد. به عبارتی دلیل انجام این آنالیز شناسایی و تشخیص عناصر مشترک در نمونه چرم و خاک بود که با شناسایی آن‌ها، خطاهای احتمالی، محاسبه گردند.

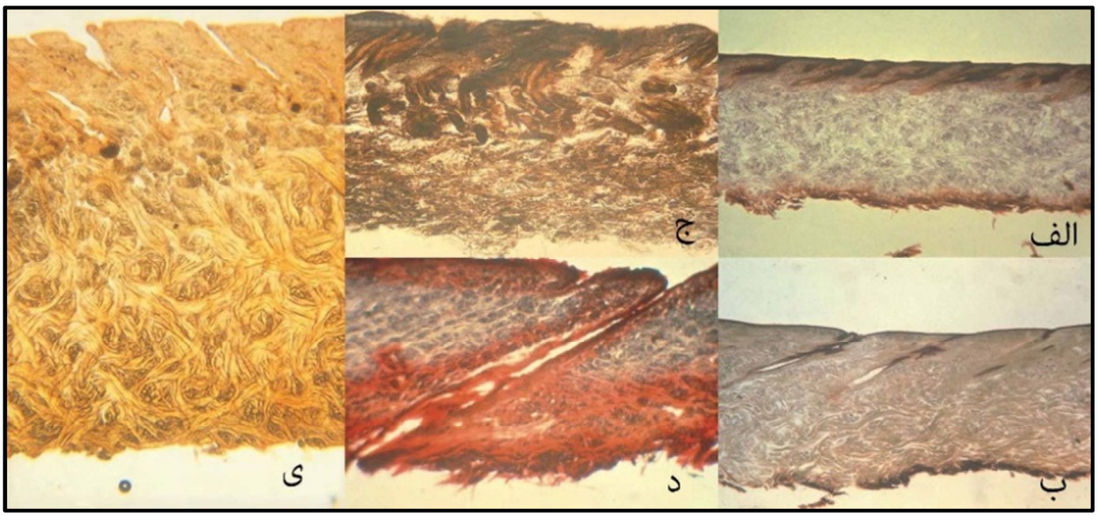
همچنین از دستگاه GC-MS برای شناسایی ترکیبات آلی موجود در نمونه‌های چرم استفاده شد. به‌وسیله این دستگاه می‌توان به آنالیز یک مخلوط پرداخت و تجسس کتابخانه‌ای (کتابخانه دستگاه) بر روی هر جزء از مخلوط انجام داد. اگر اجزای موجود در مخلوط ترکیبات شناخته‌شده‌ای باشند، در آن صورت می‌توان آن‌ها را از طریق مقایسه با ترکیبات یافت شده در کتابخانه رایانه شناسایی کرد. بدین طریق، می‌توان یک فهرست را تولید نمود که احتمال تطابق ترکیب موجود در کتابخانه را با ماده معلوم گزارش کند (پاویا و دیگران، ۱۳۹۰، ص. ۳۴۹) انتخاب این تکنیک با دو هدف همراه بود:

- اطمینان از نتایج آزمونِ شیمیایی برای شناسایی عوامل دباغی گیاهی
- و شناسایی هرگونه ترکیب آلی به‌کاررفته در چرم اعم از مواد دباغی، چربی‌ها و روغن‌ها.

بااین‌وجود آنالیز GC-MS نقش مهمی در شناسایی عوامل دباغی و سایر افزودنی‌های فرآیند تولید چرم، دارد. هم‌چنین می‌تواند با درصد اطمینان بالایی، ترکیبات آلی موجود در نمونه‌ها را شناسایی کند. برای اطمینان کامل از نتایج به‌دست‌آمده از این آنالیز، از دستگاه FT-IR بهره برده شد.

۴- نتایج و بحث

مختصراً باید گفت در پوست بز لایه گرین یک سوم کل ضخامت را شامل می‌شود و الیاف لایه کوریوم نسبتاً صاف، فشرده و با یک زاویه متوسط در هم می‌آمیزند. الیاف لایه کوریوم در هم تنیدگی ملایمی در الیاف لایه گرین دارند و در نتیجه دو لایه بدون انقطاع دیده می‌شود. در پوست گاو لایه گرین معمولاً یک ششم کل ضخامت پوست را شامل می‌شود و الیاف لایه کوریوم که نسبتاً قطور (حدود ۱ mm) هستند با زاویه زیاد نسبت به سطح به‌خوبی در هم تنیده شده‌اند. لایه کوریوم در پوست گوساله نیز مشابه پوست گاو یک ششم کل ضخامت پوست را در بر می‌گیرد. البته در گوساله ضخامت پوست و اندازه الیاف کم‌تر است که با رشد حیوان هر دو افزایش می‌یابند. به‌طورکلی چرم حاصل از پوست گوساله جوان، با وجود آنکه تنها ۱ میلی‌متر ضخامت دارد، به سبب بافت



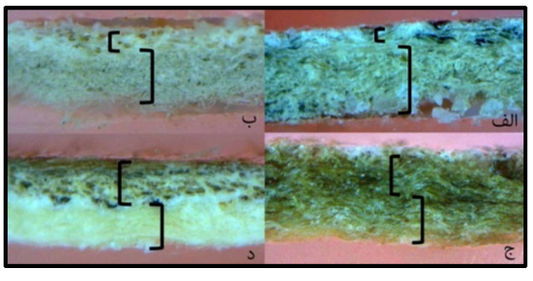
شکل ۳: تصاویر مقطع عرضی چرم – الف: پوست گوساله؛ ب: پوست بز؛ ج: پوست گوسفند؛ د: پوست خوک؛ ی: پوست گاو

فشرده الیاف ریز لایه کوریوم و ظرافت زیاد گرین، چرمی با استحکام بالا است. در پوست گوسفند، الیاف کوریوم ظریف هستند و نسبت به پوست بز و گوساله با فشردگی کم‌تری در هم تنیده شده‌اند؛ و معمولاً دو لایه گرین و کوریوم جدا از یکدیگر دیده می‌شوند. به‌علاوه، تجمع سلول‌های چرب در نقطه تماس بین این دو لایه مانع از در هم تنیدن بیش‌تر الیاف می‌شود و با توجه به حذف چربی در فرآیند چرم‌سازی، خروج سلول‌های چرب از ساختار موجب تشدید جدایش دو لایه از یکدیگر می‌شود (haines, 2006, p. 12) (شکل ۳).

از این‌رو نتایج حاصل از مشاهده و مطالعه سطح مقطع چرم بدین‌صورت بود که نمونه شماره ۱ با نسبت یک ششم ضخامت لایه گرین به ضخامت کل پوست، پوست گاوی تشخیص داده شد. نمونه شماره ۲ به دلیل نسبت یک سوم ضخامت لایه گرین به ضخامت کل پوست و هم‌چنین الیاف لایه کوریوم که نسبتاً صاف، فشرده و با یک زاویه متوسط درهم‌آمیخته‌اند، پوست بزی تشخیص داده شد. نمونه شماره ۳ با نسبت یک دوم ضخامت لایه گرین به ضخامت کل پوست، پوست گوسفندی تشخیص داده شد و درنهایت نمونه شماره ۴ نیز با نسبت یک دوم ضخامت لایه گرین به ضخامت کل پوست، گونه پوست حیوانی گوسفند شناسایی شد (شکل ۴).

نتایج حاصل از آزمون فریک بر روی نمونه‌های مورد مطالعه که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است، عدم حضور عوامل دباغی گیاهی را نشان داد.

برای مقایسه بهترِ درصد عناصر موجود در نمونه‌ها، می‌توان نسبت آن‌ها را با یک عنصر به‌عنوان شاخص بررسی کرد؛ برای این کار با در نظر گرفتن نسبت درصد عنصر سیلیسیم (شاخص) با عناصر دیگر در هر نمونه، نتیجه‌ی دقیق‌تری حاصل خواهد شد. ابتدا بهتر است برای تشخیص مواد ناخالص مثل مواد موجود در خاک



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع نمونه‌ها که لایه گرین در آن‌ها مشخص شده است – الف: نمونه شماره یک؛ ب: نمونه شماره ۲؛ ج: نمونه شماره ۳؛ د: نمونه شماره ۴

جدول ۳: نتایج حاصل از آزمون فریک

نمونه	نتیجه	آزمون فریک
۱	عدم حضور تانن گیاهی	×
۲	عدم حضور تانن گیاهی	×
۳	عدم حضور تانن گیاهی	×
۴	عدم حضور تانن گیاهی	×

محیطی داده‌های مربوط به آنالیز خاک مورد مطالعه قرار بگیرد. عناصر موجود در خاک همان‌گونه که از خاک موجود در یک معدن نمک انتظار می‌رود با درصد قابل توجهی از سدیم و کلر تشکیل شده است. دیگر عناصر مانند سیلیسیم، آلومینیوم، کلسیم، منیزیم، پتاسیم و فسفر نیز به‌صورت معمول در خاک وجود دارند. حضور عناصر تشکیل دهنده زاج سفید (آلومینیوم و پتاسیم و سولفور) در نمونه شماره ۱ مشاهده می‌شود (جدول ۳)؛ اما نمی‌توان حضور این عناصر را دلیل وجود این ماده در نمونه چرم دانست زیرا اختلاف نسبت عناصر آلومینیوم و پتاسیم و سولفور به سیلیسیم در نمونه خاک (به ترتیب: ۱ به ۵/۵، ۱ به ۵/۵ و ۱ به ۱/۱۴) و نمونه چرم شماره ۱ (به ترتیب: ۱ به ۴/۲۵، ۰ و ۱ به ۲/۲۸) ناچیز است؛ به همین دلیل می‌توان این‌گونه بیان کرد که از زاج سفید به‌عنوان مواد دباغی در این نمونه استفاده نشده است. برای شناسایی مواد مورد استفاده جهت موزدایی با آهک (کربنات کلسیم) وجود عنصر کلسیم حائز اهمیت است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود حضور این عنصر در این نمونه (۱ به ۲/۱۲) نسبت به حضورش در نمونه خاک (۱ به ۱/۷۰) نمی‌تواند سندی مبنی بر استفاده از این ماده در فرآیند موزدایی چرم مورد مطالعه باشد. در نمونه شماره ۲ نسبت درصد آلومینیوم (۱ به ۱/۵) قابل توجه است اما به دلیل عدم حضور عنصر پتاسیم و نسبت پایین عنصر سولفور نمی‌توان گفت که از زاج سفید برای دباغی این نوع پوست، استفاده شده است. همچنین حضور کم‌رنگ کلسیم در نمونه، احتمال استفاده از کربنات کلسیم به‌عنوان مو زدا در فرآیند دباغی را کاهش می‌دهد.

در نمونه شماره ۳ نسبت حضور تمامی عناصر بسیار پایین است. حضور ۳۷ درصدی عنصر سیلیسیم و بالا بودن مقدار این عنصر نسبت به سایر عناصر، سندی مبنی بر عدم استفاده از عوامل دباغی معدنی در این نمونه است. هم‌چنین نسبت حضور عنصر کلسیم (۱ به ۱۶/۳۳) در این نمونه نسبت به نمونه خاک بسیار کم است و این گویای عدم استفاده از کربنات کلسیم در مرحله موزدایی اثر است. در آنالیز مربوط به نمونه شماره ۴، عنصر آلومینیوم حضور ندارد اما دو عنصر پتاسیم و سولفور درصد قابل توجهی را به خود اختصاص داده‌اند. به نظر می‌رسد این مقدار قابل توجه از سولفور موجود در این نمونه به پیوندهای سولفور موجود در موی حیوان مربوط می‌شود. از طرفی وجود موها را می‌توان دلیلی بر عدم موزدایی این پوست دانست پس استفاده از کربنات کلسیم جهت عمل موزدایی بعید به نظر می‌رسد؛ هم‌چنین نسبت پایین درصد عنصر کلسیم، صحت و سقم این تحلیل را قوت می‌بخشد (جدول ۴).

در بخش بعدی مطالعات، در ترکیبات جدا شده به‌وسیله دستگاه GC-MS، ترکیباتی مبنی بر وجود عوامل دباغی پدیدار نشد. این امر بدان معناست که نتیجه حاصل از آزمون نقطه‌ای فریک، بدون خطا بوده است. داده‌های به‌دست‌آمده از آنالیز GC-MS، نمایانگر وجود دو اسید چرب لینولئیک اسید و استئاریک اسید در نمونه

جدول ۴: درصد عناصر موجود در نمونه

عناصر	نمونه خاک		نمونه۱		نمونه۲		نمونه۳		نمونه۴	
	W%	A%	W%	A%	W%	A%	W%	A%	W%	A%
Na	12.65	15.82	13.51	19.74	23.17	23.35	12.15	15.75	36.49	49.90
Mg	13.40	19.77	3.86	5.33	10.77	15.65	9.70	11.90	4.09	5.29
Al	2.56	3.40	1.24	1.54	10.01	13.10	7.56	8.35	0.00	0.00
Si	14.22	10.26	5.25	4.88	14.55	18.30	37.73	40.04	6.24	6.98
P	13.34	15.45	0.00	0.00	0.00	0.00	1.37	1.31	2.37	2.41
S	12.45	13.93	2.30	1.27	2.27	2.50	8.34	7.75	25.73	17.01
Cl	14.14	7.30	63.47	60.12	15.48	10.85	4.06	3.42	8.28	7.30
K	2.51	2.30	2.06	1.77	2.47	2.23	2.56	1.95	3.87	3.11
Ca	8.36	7.48	2.47	2.07	2.62	2.31	2.31	1.72	2.57	2.01
Cr	2.65	1.83	1.32	0.85	5.46	3.71	5.31	3.05	3.95	2.39
Fe	3.83	2.46	3.27	1.96	8.66	5.48	8.90	4.75	6.41	3.61
Zr	0.00	0.00	1.25	0.46	3.99	1.55	0.00	0.00	0.00	0.00
total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

جدول۵: اسیدهای چرب موجود در نمونه‌ها و میزان تطابق آن‌ها با مواد پیشنهادی

	نمونه ۱		نمونه ۲		نمونه ۳		نمونه ۴
اسیدهای چرب موجود در نمونه‌ها	نوع اسید	درصد تطابق	نوع اسید	درصد تطابق	نوع اسید	درصد تطابق	
	لینولئیک اسید	۹۶	کاپریک اسید	۵۵	اولئیک اسید	۴۶	–
	استئاریک اسید	۶۴	اولئیک اسید	۴۶	–		–

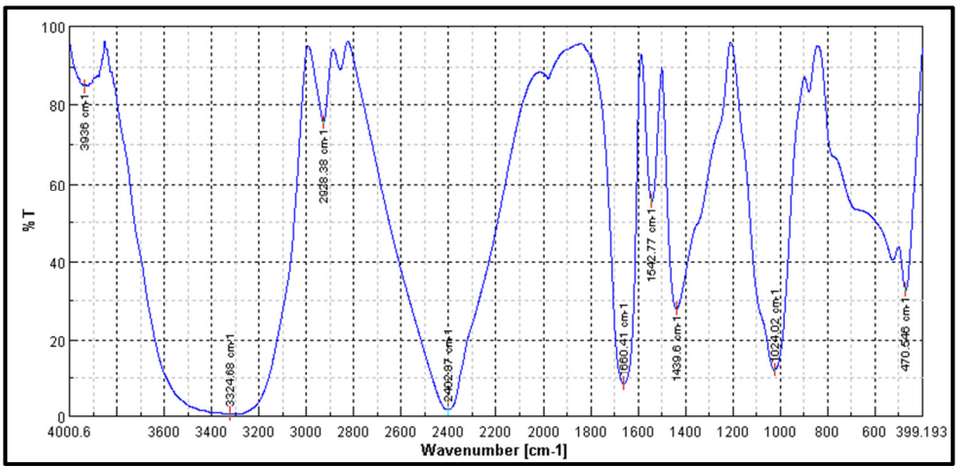
شماره ۱ است. در نتایج به‌دست‌آمده از این آنالیز، بر روی نمونه‌ی شماره ۲، کاپریک اسید و اولئیک اسید به عنوان دو اسید چرب موجود در این پوست شناسایی شدند. در نمونه شماره ۳، تنها اولئیک اسید با تطابقی ۴۶ درصدی، شناسایی شده است. اما در نمونه شماره ۴ هیچ‌یک از ترکیبات اسیدهای چرب حضور نداشتند و بدین معناست که موادی جهت روغن‌دهیِ این نمونه استفاده نشده است (جدول ۵).

دستگاه MS، تطابق لینولئیک اسید و استئاریک اسید با ترکیبات جدا شده از نمونه شماره ۱ را به ترتیب ۹۶ و ۶۴ درصد معرفی کرده است. در این میان تنها تخمه آفتابگردان است که از مقادیر مشخصی استئاریک اسید و لینولئیک اسید برخوردار است (جدول ۶). بدین ترتیب می‌توان گفت از روغن تخمه آفتابگردان برای مرحله روغن‌دهی در نمونه شماره ۱ استفاده شده است. در نمونه شماره ۲ شباهت ۵۵ درصدی و ۴۶ درصدی کاپریک اسید و اولئیک اسید با پیک ترکیبات جداسازی شده می‌تواند سندی بر حضور این ترکیبات در پوست مورد آنالیز باشد. باید توجه داشت که مواد در دسترس و بوم‌آورد در اولویت قرار می‌گیرد. به‌عنوان مثال احتمال استفاده از روغن نارگیل برای روغن‌دهی پوست بسیار کم است به این دلیل که شرایط اقلیمی و آب و هوایی منطقه با درخت نارگیل سازگاری ندارد. در نتیجه انتظار می‌رود که از مواد بوم آورد در این منطقه استفاده شده باشد. اما این احتمال در این رابطه وجود دارد که ممکن است چربی‌دهی در چند مرحله بر روی این پوست صورت گرفته باشد. زیرا چربی یا روغنی که از هر دو نوع اسید چرب شناسایی شده برخوردار باشد، وجود ندارد. تنها ترکیب شناسایی شده از نمونه شماره ۳ دارای تطابق ۴۶ درصدی با اولئیک اسید است که در جدول ۶ منابع طبیعی این اسید چرب قرار داده شده است. در نمونه شماره ۴ ترکیبی مبنی بر وجود اسیدهای چرب، وجود نداشت. در این صورت می‌توان گفت از هیچ‌گونه چربی یا روغن در مراحل ساخت و تولید آن استفاده نشده است. در جدول ۶ مهم‌ترین منابع استئاریک اسید، لینولئیک اسید، کاپریک اسید و اولئیک اسید آورده شده است.

در تمامی نمونه‌ها ترکیبی مبنی بر وجود عوامل دباغی گیاهی یافت نشد و این امر می‌تواند تأییدی بر درستی آزمون فریک باشد. اما برای حصول اطمینان از نتایج به‌دست‌آمده در آزمایش‌ها و آنالیزهای انجام شده؛ از

جدول ۶: میزان اسیدهای چرب در منابع طبیعی مختلف (هووی، ۱۳۷۸، ص. ۱۶۴ ;Zielińska & Nowak, 2014, p. 109)

اولئیک اسید		استئاریک اسید		لینولئیک اسید		کاپریک اسید	
منبع طبیعی	درصد	منبع طبیعی	درصد	منبع طبیعی	درصد	منبع طبیعی	درصد
زیتون	۷۵	گاو و گوسفند	۳۰	روغن هسته انگور	۷۵	نارگیل	۸-۳
گاو و گوسفند	۳۵	تخم آفتابگردان	۲۰	گردو	۷۳	چربی شیر (کره)	۳-۲
تخم آفتابگردان	۳۳	زیتون	۱۳	تخم آفتابگردان	۷۲		
ذرت	۲۶			خشخاش	۷۲		
گردو	۱۸			ذرت	۶۰		
خشخاش	۱۶			جوانه گندم	۵۵		
تخم کتان	۱۵			پنبه‌دانه	۵۲		



شکل۵: طیف FT-IR نمونه شماره ۱

آنالیز FT-IR نیز استفاده شد تا در پیرامون بررسی‌ها و مطالعات صورت‌گرفته، حدس و گمان کم‌تری باقی بماند.

نواحی مهمی که بر مبنای ساختار شیمیایی ترکیبات در آنالیز FT-IR باید بررسی شوند، پیوند O-H و پیوند دوگانه C=O از اسید کربوکسیلیک‌ها هستند که در تمامی اسیدهای چرب وجود دارند برای بررسی دقیق‌تر این پیوندها به نواحی ویژه‌ای که در آنالیز FT-IR نور IR را جذب می‌کنند، اشاره می‌شود.

- پیوند O-H مربوط به اسید کربوکسیلیک در فرکانس‌های cm^{-1}–۲۴۰۰cm^{-1} ۳۴۰۰ جذبی متوسط دارند.
- پیوند C=O مربوط به اسید کربوکسیلیک در فرکانس‌های cm^{-1} –۱۷۰۰cm^{-1} ۱۷۲۵ جذبی قوی دارند.

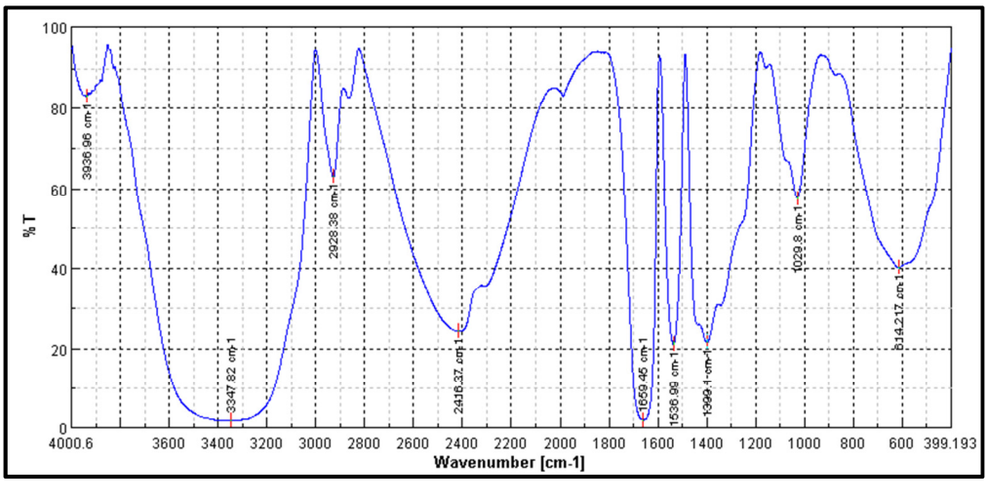
با مشاهده شکل ۵ می‌توان جذب در ناحیه cm^{-1} ۲۴۰۱ را به پیوند O-H نسبت داد. البته امکان هم‌پوشانی جذب‌های مربوط به پیوند C=O نتیجه‌گیری را تا حدودی با مشکل مواجه می‌کند اما می‌توان علت قوی بودن جذب حاصله را وجود این پیوند دانست. اما این نکته نیز قابل توجه است که تنها پیوندی که در ناحیه ۲۴۰۰cm^{-1} جذب دارد پیوند O-H مربوط به اسید کربوکسیلیک است. به‌نوعی می‌توان گفت این پیوند شناسه‌ای برای حضور اسیدهای چرب در نمونه است (پاویا و دیگران ۱۳۹۰: ۳۲)

همان‌طور که در شکل ۶ مربوط به آنالیز نمونه شماره ۲، مشاهده می‌شود باز هم به‌مانند نمونه شماره ۱ در ناحیه حدود ۲۴۰۰Cm^{-1} یک پیک مربوط به پیوند O-H در اسید کربوکسیلیک و همچنین یک باند در ناحیه ۱۶۰۰Cm^{-1} تا حدود ۱۷۵۰Cm^{-1}، وجود دارد که می‌توان آن را به پیوند O-H مربوط به اسید کربوکسیلیک منسوب کرد.

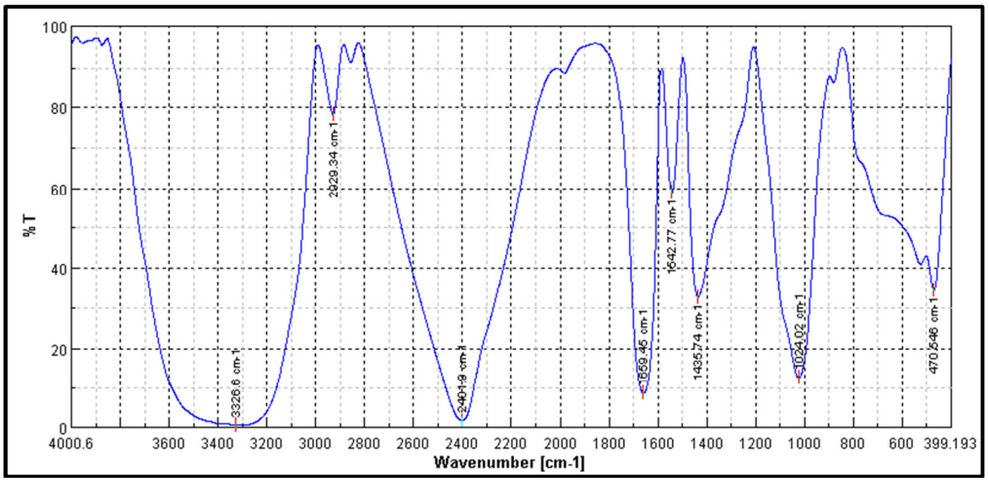
در آنالیز گرفته شده از نمونه شماره ۳ نیز دو ناحیه مربوط به اسیدهای کربوکسیلیک قابل مشاهده است (شکل ۷). اما همان‌طور که در شکل ۷ مربوط به آنالیز این نمونه مشاهده می‌شود باند ایجاد شده در ناحیهCm^{-1} ۲۴۱۶ نسبت به دو نمونه قبل ضعیف‌تر است. بااین‌حال می‌توان وجود جذب در این دو ناحیه را به پیوندهای O-H و C=O مربوط به گروه اسیدکربوکسیلیک دانست.

در رابطه با آنالیز نمونه شماره ۸ تنها در ناحیه Cm^{-1} ۱۶۶۳ یک پیک دیده می‌شود. اما نمی‌توان این پیک را به پیوند C=O مربوط به گروه اسید کربوکسلیک نسبت داد زیرا پیک مربوط به این گروه با جذبی قوی همراه است درحالی‌که جذب موجود در این ناحیه در رابطه با نمونه شماره ۴ از این ویژگی برخوردار نیست (شکل ۸).

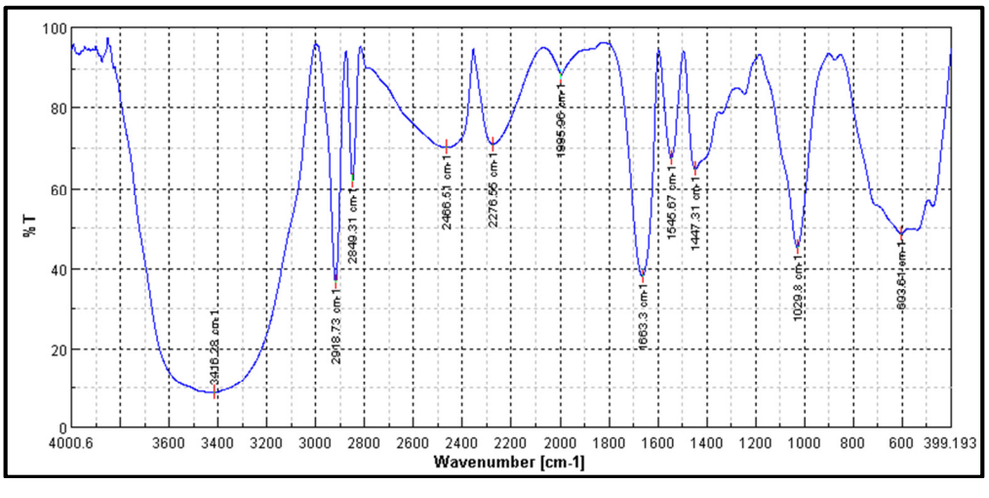
با بررسی نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز FT-IR صورت گرفته بر روی نمونه‌های مورد مطالعه می‌توان به این نتیجه رسید که در نمونه‌های شماره ۲،۱و۳ اسیدهای چرب به‌عنوان عاملی برای تأیید وجود روغن و چربی در فرآیند چربی‌دهی، حضور دارند اما در آنالیز نمونه شماره ۴، عدم حضور این مواد تأیید شد. با این اوصاف آنالیز FT-IR درستی و صحت نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز GC-MS را تأیید می‌کند.



شکل ۶: طیف FT-IR در نمونه شماره ۲



شکل ۷: طیف FT-IR در نمونه شماره ۳



شکل۸: طیف FT-IR در نمونه شماره ۴

۸- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی و تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده از مشاهدات میکروسکوپی، آزمون فریک، SEM-EDS، GC-MS و FTIR، می‌تواند به بازشناخت فرآیند ساخت و تولید مصنوعات مورد مطالعه بسیار کمک کند. در این پژوهش سعی بر آن شده که با ترکیب دستگاه‌ها، آزمایش‌ها و مشاهده‌ها به نتیجه‌ای قابل استناد و قطعی دست یافت و از طرفی با حداقل نمونه‌برداری به حداکثر اطلاعات در رابطه با بازشناخت فناوری ساخت این مصنوعات رسید. ازاین‌رو، با مشاهده میکروسکوپی سطح مقطع عرضی نمونه‌ها و بررسی نسبت بین لایه گرین و کوریوم با ضخامت کل پوست به شناسایی گونه حیوانی آن‌ها پرداخته شد. برای تشخیص حضور تانن‌های گیاهی از آزمون فریک استفاده شد که نتیجه به‌دست‌آمده، عدم حضور عوامل دباغی گیاهی را تعیین نمود. برای تشخیص حضور عوامل دباغی معدنی در نمونه‌ها، از آنالیز دستگاهی SEM-EDS استفاده شده که با تعیین درصد عناصر موجود در نمونه و بررسی نسبت این عناصر با عناصر موجود در خاک، نتیجه حاصل، عدم حضور تانن‌های معدنی بود. از این‌رو برای اطمینان از عدم حضور تانن‌های گیاهی و شناسایی مواد به‌کاررفته در چربی‌دهی این مصنوعات از دستگاه GC-MS استفاده شد. نتایج تفسیر داده‌های به‌دست‌آمده از این آنالیز، عدم وجود عوامل دباغی گیاهی را تأیید کرد. هم‌چنین با شناسایی اسیدهای چرب موجود در نمونه‌ها، کمک بسزایی در تشخیص روغن و چربی به‌کار رفته در چربی‌دهی این مصنوعات دارد. در ادامه برای تثبیت این نتایج، از آنالیز دستگاهی FT-IR بهره گرفته شد که به‌خوبی نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز GC-MS را تأیید نمود. در نهایت پیشنهاد می‌شود پژوهشگران آینده برای رسیدن به نتایج بهتر در رابطه با نحوه شناسایی گونه حیوانی، مطالعه DNA حیوانات با استفاده از آنالیز PCR را نیز ضمیمه کار خود نمایند. همچنین پیشنهاد می‌شود از اطلاعات فوق در راستای حفاظت و مرمت این آثار ارزشمند همراه مومیایی‌ها استفاده گردد.

سپاسگزاری

از حمایت‌های میراث فرهنگی و گردشگری استان زنجان و دانشگاه هنر اسلامی تبریز و دانشگاه تبریز در راستای تحقق این پروژه نهایت سپاس و تشکر را دارم. هم‌چنین این مقاله از پایان‌نامه کارشناسی ارشد حمیدرضا ایرانی دانشجوی فارغ‌التحصیل رشته باستان-سنجی دانشگاه هنر اسلامی تبریز تحت عنوان «بازشناخت فناوری مصنوعات چرمی متعلق به دوره هخامنشی، مکشوفه از معدن نمک چهرآباد زنجان: برمبنای تحلیل‌های باستان‌سنجی» استخراج شده است.

منابع فارسی

پاویا، دونالد، لمپن، گری، و کریز،جورج. (۱۳۹۰). *نگرشی بر طیف‌سنجی*. ترجمه برهمن موثق. چاپ دهم. تهران: علمی و فنی.

عالی، ابوالفضل. (۱۳۸۴). *گزارش‌های باستان‌شناسی*. تهران: پژوهشکده باستان‌شناسی.

کوچکزایی، علیرضا، و محمدی، محسن. (۱۳۹۲). بررسی و درمان یک نمونه کفش منحصربه‌فرد منسوب به دوره سلجوقی، مکشوفه از قلعه کوه قاین. *مجموعه مقالات همایش باستان‌شناسی ایران*، دانشکده هنر دانشگاه بیرجند، اردیبهشت ۹۲، ۱۷-۱.

کوچکزایی، علیرضا، احمدی، حسین، و محمدی، محسن. (۱۳۹۱). چرم‌سازی عصر سلجوقی در قهستان خراسان (شناسایی نوع پوست و عامل دباغی آثار چرمی مکشوفه از محوطه تاریخی کوه قاین). *مجموعه مقالات خراسان بزرگ*، دانشگاه بین‌المللی امام رضا (ع)، تابستان ۹۱، ۶۵-۵۳.

ملاردی، محمدرضا، و کارگر بهبهانی، فرحناز. (۱۳۸۱). *شیمی و تکنولوژی چرم: شامل مباحث ساختار پوست مواد سازنده پوست*. تهران: مبتکران.

هووی، سی.وی. (۱۳۷۸). *مواد مورد استفاده در مرمت*. ترجمه: ابوالفضل سمنانی و فرهمند بروجنی. تهران: علمی و فرهنگی.

منابع لاتین

Abdel-Maksoud, G. (2011). Analytical techniques used for the evaluation of a 19th century quranic manuscript conditions. *Measurement*, 44(9), 1606-1617.

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.

Haines, B.M. (2006).*The fibre structure of leather", In: Conservation of Leather and RelatedMaterials*, M. Kite & R.Thomson (Eds.), London: Butterworth-Heinemann, Pages 11-21.Haines, B.M.1981. The fibre structure of leather (1ed.), Northampton: The LeatherConservation Centre.

Hurcombe, M.Linda. (2007). *The science and archaeology of materials*. London: routledge.

Pollard, A. M., Brothwell, D. R., Aali, A., Buckley, S., Fazeli, H., Dehkordi, M. H., ... & Wilson, A. S. (2008). Below the salt: a preliminary study of the dating and biology of five salt-preserved bodies from Zanjan Province, Iran. *Iran*, 135-150.

Zielińska, Aleksandra , Nowak, Izabela. (2014). Fatty acids in vegetable oils and their im-portancein cosmetic industry. *science technique*. Chemik 2014, 68, 2, 103–110.