

AnaLiZA spektralna zabytkowych atrameNtów z wykorzystaniem uczenia mAszynowego: ALINA

J. Chlebowska¹, A. Towarek¹, L. Halicz¹, A. Czajka², B. Wagner¹

¹ Interdyscyplinarne Laboratorium Badań Archeometrycznych, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego

² Archiwum Główne Akt Dawnych w Warszawie

Projekt ALINA poświęcony jest próbie zastosowania sztucznej inteligencji do opracowania algorytmów pozwalających na odcodowanie informacji chemicznej o historycznych atramentach. Bazę danych tworzą wyniki szczegółowych analiz pierwiastkowych papierków wskaźnikowych wcześniej użytych przez konserwatorów podczas diagnozy stanu zachowania rękopisów zapisanych atramentami metalo-organicznymi.

Podstawowy skład atramentów

• Witriol

- siarczany metali przejściowych (najczęściej żelaza lub miedzi), choć skład historycznych atramentów bywał bardzo zróżnicowany.

• Ekstrakt z galasówek

- najważniejszym składnikiem ekstraktów jest kwas galusowy (*kwas 3,4,5-trihydroksybenzoesowy*), który reagując z witriolem tworzy barwne kompleksy decydujące o kolorze powstających atramentów (galasówki to narośla na liściach dębowych).

• Guma arabska

- dodawana była jako spoiwo zmieniające lepkość atramentów (najlepsza guma roślinna była pozyskiwana z drzewa akacjowego).

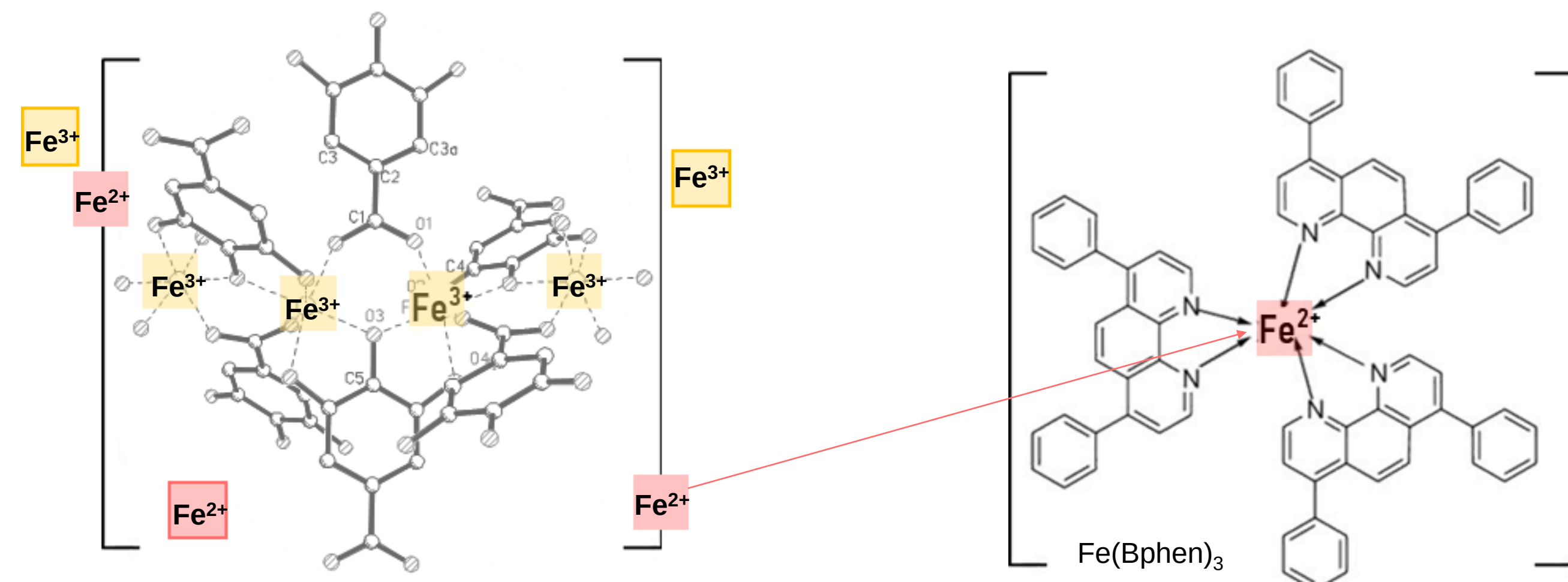
• Inne dodatki

- wino, piwo, sól, cukier, miód, mocz.....

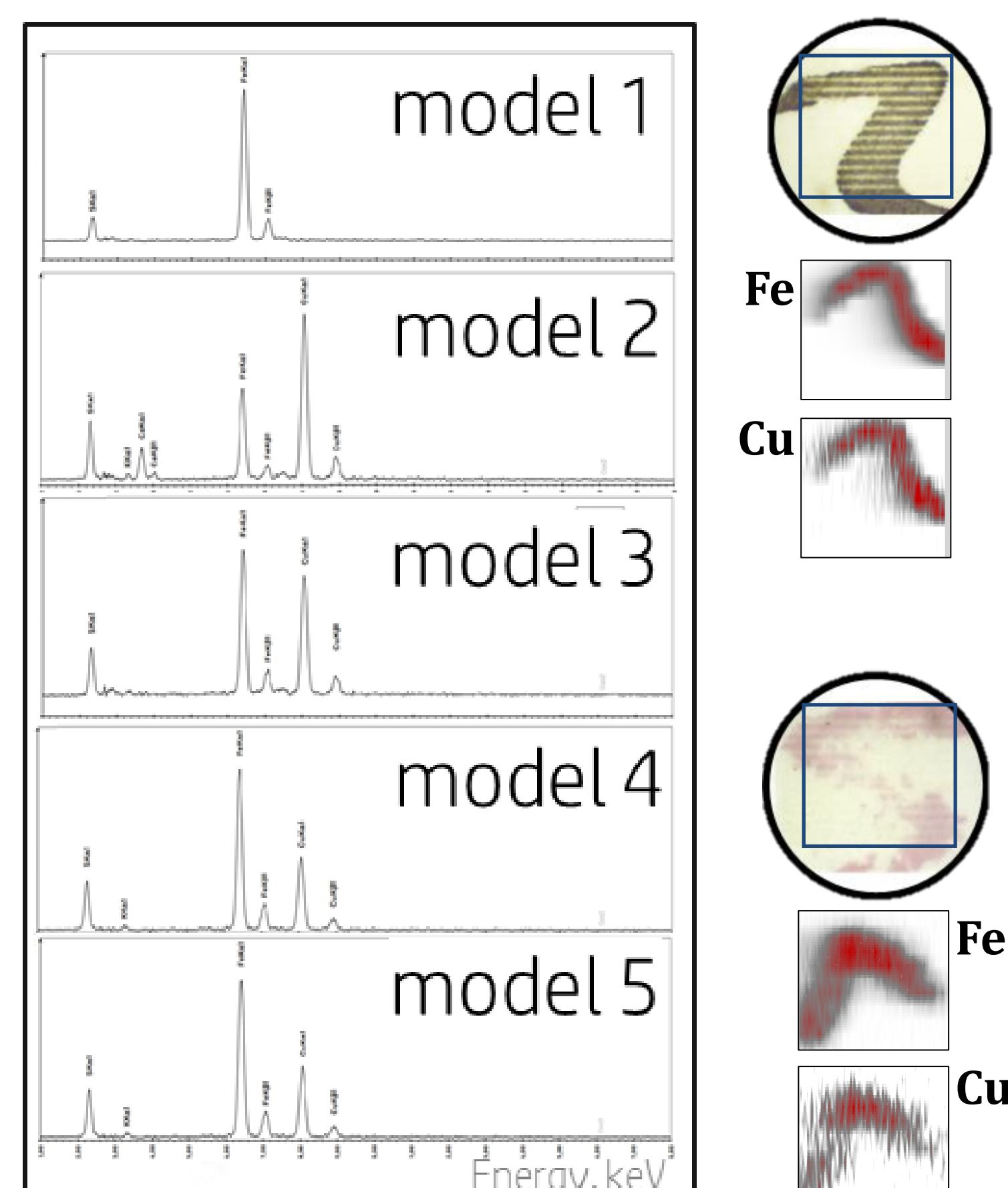
Zasada działania wskaźników Neevel'a

Papierki wskaźnikowe nasączone roztworem batofenantroliny obecnie używane są do wykrywania wolnych jonów żelaza (II) w atramentach żelazowo-galusowych.

W 2005 r. Neevel zaproponował wykorzystanie barwnej reakcji batofenantroliny z jonami żelaza (II) do oceny zagrożenia rękopisów procesami korozji atramentowej [1-3].



Nasze wstępne badania wykazały, że również jony innych metali są wiązane w papierkach wskaźnikowych [4].



PODSUMOWANIE:

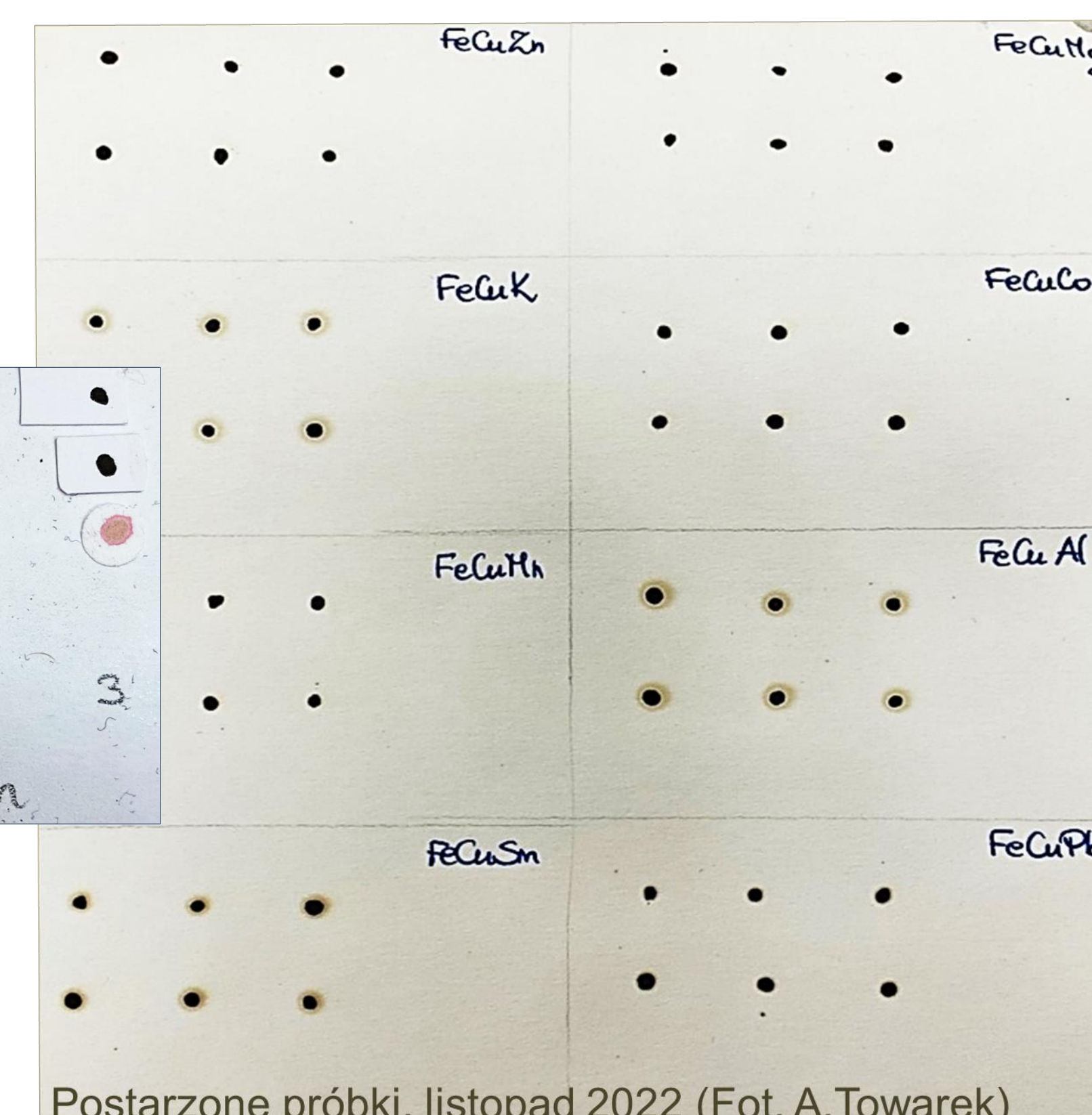
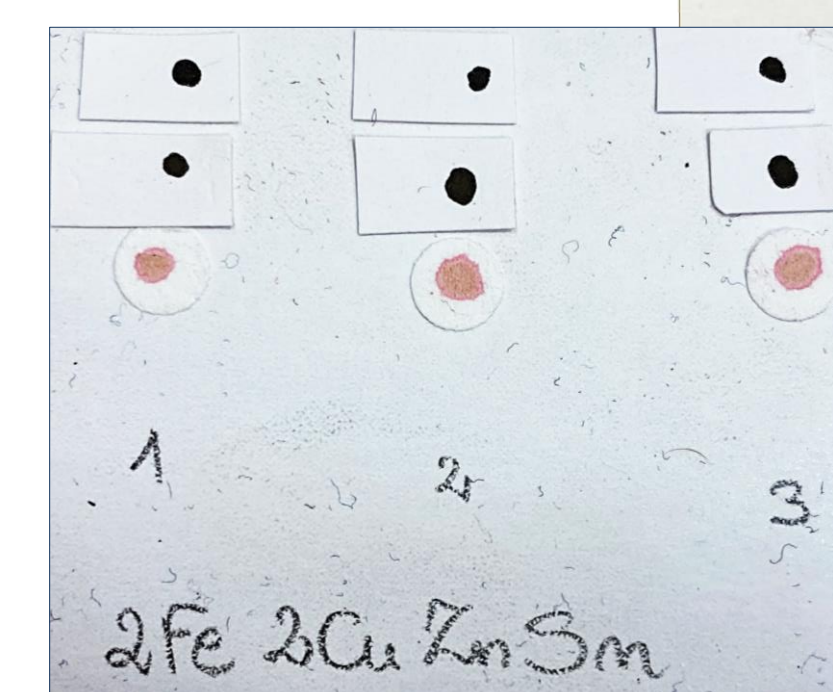
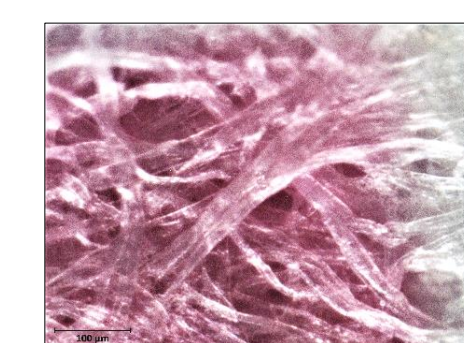
Badania wstępne są obiecujące. Jednak oznaczenie wybranych pierwiastków metodą LA-ICP-MS we wskaźnikach Neevel'a będzie wiarygodną metodą bezpiecznego badania rękopisów dopiero wówczas, gdy na podstawie badań modelowych uda nam się zaproponować odpowiednie algorytmy uczenia maszynowego wskazujące zależności między składem pierwiastkowym wskaźników i odpowiadających im atramentów.



Modelowe atramenty i tegoroczny zbiór galasówek, listopad 2022 (Fot. B.Wagner)

Badanie atramentów

- wykonanie modelowych atramentów zawierających podstawowe składniki: ekstrakt z galasówek, guma arabska, sole pierwiastków: Fe, Cu, Zn, Al, Co, K, Mg, Mn, Pb, Sn (110 różnych kombinacji składów pierwiastkowych)
- atramenty naniesione w odtwarzalny sposób na podłoże papierowe
- modelowe próbki atramentów na podłożu zostały poddane procesowi sztucznego starzenia w komorze klimatycznej (9 dni, temp=90°C, cykliczne wahania RH)
- zastosowanie papierków wskaźnikowych zgodnie z procedurą opisaną przez Neevel'a [1]
- analizy składu pierwiastkowego przeprowadzono dla par ATRAMENT MODELOWY & WSKAŹNIK Neevel'a dwiema metodami: **XRF** (fluorescencja rentgenowska) oraz **LA-ICP-MS** (spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie z ablacją laserową)



Postarzone próbki, listopad 2022 (Fot. A.Towarek)

Bibliografia:

- [1] J.G Neevel, B.Reissland, Bathophenanthroline indicator paper, Papier Restaurierung (2005) 6: 28-36;
- [2] J.G.Neevel, Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions, Restaurator (2009) 30: 3-15;
- [3] B.Wagner, E.Bulska, On the use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the investigation of written heritage, J. Anal. At. Spectrom. (2004) 19:1325-1329;
- [4] B.Wagner, A.Czajka, Non-invasive approximation of elemental composition of historic inks by LA-ICP-MS measurements of bathophenanthroline indicators, Talanta (2021) 222:121520

Podziękowania: Praca powstaje w wyniku realizacji projektu badawczego OPUS nr 2021/41/B/ST4/02860 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki