

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

Archiwa, biblioteki i muzea całego świata przechowują niezliczone rękopisy zawierające atramenty powstałe w wyniku połączenia rozpuszczalnych związków metali przejściowych (głównie żelaza) i garbników roślinnych. Bogatym i powszechnie dostępnym źródłem garbników były galasówki, czyli patologiczne narośla powstające na liściach dębu po złożeniu jaj przez osę galasową. Zaobserwowano znaczną różnorodność składu chemicznego atramentów, będącą skutkiem dowolności mieszania, często przypadkowych, składników łączonych ze sobą w nieoczywistych proporcjach. Brak odtwarzalności i przypadkowość składu nierzadko zaś skutkowałam niestabilnością chemiczną atramentów prowadząc do degradacji papieru lub podłoża pergaminowego.

W 2005 roku Neevel [1,2] zaproponował wykorzystanie kolorymetrycznej reakcji jonów żelaza(II) i specyficznego ligandu (4,7-Diphenylo-1,10-fenantroliny) do oceny rękopisów pod kątem zagrożenia korozją atramentową. Podczas zastosowania papierków wskaźnikowych, nasączonych tym związkiem chemicznym, dochodzi do migracji jonów pierwiastków obecnych w atramentach. Jedynie barwna reakcja zachodzi pomiędzy batofenantroliną i jonami Fe(II). Pozostałe składniki atramentu migrują do papierka wskaźnikowego, ale można je wykryć dopiero stosując zaawansowane układy instrumentalne np. ablację laserową i spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (LA-ICP-MS) [3]. Taki pośredni sposób badania składu pierwiastkowego atramentu jest całkowicie nieniszczący dla badanego obiektu, jednak wymaga wiedzy o efektywności migracji poszczególnych indywidualów chemicznych do papierków wskaźnikowych [4]. Podczas tworzenia matematycznego opisu tej złożonej, nieliniowej i zależnej od wielu parametrów relacji pomiędzy składem atramentu a oznaczaną we wskaźniku zawartością poszczególnych pierwiastków pomocne są odpowiednie algorytmy uczenia maszynowego.

Projekt ALINA poświęcony jest próbie zastosowania sztucznej inteligencji do opracowania algorytmów przeliczania danych zakodowanych w papierkach wskaźnikowych wcześniej użytych przez konserwatorów podczas badania rękopisów. Dane opisujące oryginalny skład atramentów odtworzone zostaną na podstawie wyników analiz prowadzonych metodami spektralnymi (LA-ICP-MS, XRF).

Etapem wyjściowym do dalszych badań jest stworzenie bazy danych o zróżnicowanych modelowych atramentach metalo–garbnikowych oraz odpowiadających im papierkach wskaźnikowych. W tym celu powstała grupa modelowych atramentów, których skład odzwierciedla dane literaturowe oraz subtelne modyfikacje tych atramentów, umożliwiające uzyskanie jak największej różnorodności składów chemicznych. Atramenty powstały poprzez zmieszanie ekstraktu galasówek z gumą arabską oraz solami żelaza i solami innych metali m. in. miedzi, cynku, ołowiu, cyny lub kobaltu. Wstępne badania zostały przeprowadzone dla niestarczonych próbek i potwierdziły duży potencjał proponowanej metody. Obecnie trwa sztuczne postarzanie 112 modelowych układów (atrament/papier) w warunkach podwyższonej temperatury ($T=90^{\circ}\text{C}$) oraz zmiennej wilgotności ($35<\text{RH}<80$ w cyklach 3-godzinnych). Po badaniach nad układami modelowymi przewidziane jest wybranie grupy atramentów historycznych do przetestowania skuteczności proponowanych rozwiązań matematycznych.

- [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 o nr 2021/41/B/ST4/02860 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki