

О ПРОВЕДЕНИИ ИСКУССТВОВЕДЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Рудикова Л.В., Жавнерко Е.В.

*УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»,
г. Гродно, Республика Беларусь,
rudikowa@gmail.com, eugene.zhavnerko@gmail.com*

В статье приводятся общие принципы формирования экспертных заключений на произведения художественной ценности с использованием лазерного метода спектрального анализа и разработанного специализированного программного обеспечения. Демонстрируется пример непосредственного исследования, результаты которого базируются на описываемых принципах и подходах.

Об особенностях лазерного метода спектрального анализа. Оптический эмиссионный спектральный анализ (ОЭСА) является одним из наиболее распространенных методов анализа элементного состава материалов [1, 2]. Главным достоинством ОЭСА является быстрота (экспрессность) наряду с высокой точностью и низкими пределами обнаружения, а также низкая себестоимость, простота пробоподготовки.

С использованием методов спектрального анализа можно провести исследование объектов, которые являются культурным и историческим наследием, представляют историческую ценность, подлинность которых требуется установить.

Лазерный спектральный анализ является современной разновидностью классического эмиссионного атомного спектрального анализа. Эмиссионный атомный спектральный анализ состоит из следующих этапов [2]: (1) отбор представительной пробы, отражающей средний состав анализируемого материала или местное распределение определяемых элементов в материале; (2) введение пробы в источник излучения, в котором происходят испарение твердых и жидких материалов, диссоциация соединений и возбуждение атомов и ионов; (3) регистрация спектра (либо визуальное наблюдение) с помощью спектрального прибора; (4) расшифровка полученных спектров с помощью таблиц и атласов спектральных линий химических элементов. Обычно испарение пробы и возбуждение спектра ее паров происходит в одном и том же источнике света для спектрального анализа, например, в пламени, в электрических дуге или искре.

В основе количественного эмиссионного анализа лежит прямая зависимость, выраженная формулой (1) и связывающая концентрацию (плотность атомов) определяемого химического элемента (N_z) с интенсивностью регистрируемой атомной спектральной линии этого же элемента:

$$I = F_1 \Delta t (Lld) \Omega \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ij} g_i \frac{N_z}{U_z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где F_1 – безразмерный коэффициент, учитывающий эффективность системы регистрации, Δt – временной интервал регистрации, Lld – объем зоны свечения плазмы, проецируемый на фотодетектор (L – толщина объема плазмы, l – высота пикселя ПЗС-детектора, d – ширина входной щели спектрографа), Ω – телесный угол сбора излучения плазмы, h – постоянная Планка, c – скорость света, λ_0 – длина волны максимума эмиссионной линии, A_{ij} – вероятность перехода с верхнего уровня i на нижний j , g_i – статистический вес уровня i , U_z – сумма по состояниям атомов химического элемента z , E_i – энергия верхнего уровня i , k – постоянная Больцмана, T – температура плазмы, $\int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) d\lambda = 1$, поскольку $P(\lambda)$ – нормализованный профиль спектральной линии. Для обеспечения абляции материала анализируемых образцов в условиях микроанализа используется лазер на алюмо-иттриевом гранате, активированном ионами неодима.

Сформулируем общие требования к проведению экспертизы художественных объектов с использованием метода LIBS и системы поддержки лазерной экспрессной экспертизы. В силу того, что общая система поддержки лазерной экспрессной экспертизы находится в стадии разработки, в настоящий момент для поддержки проведения экспертизы художественных объектов используются отдельные подсистемы (модули), в частности, визуализатор спектров, с помощью которого и проходит обработка полученных спектрограмм и система накопления экспериментальных данных.

1. Определить цель и задачи текущего исследования. Например, установление авторства художественного изделия, исторической эпохи, определение степени уникальности объекта и т.д.

2. Определить участки фокусировки лазерного излучения, их фиксация на фотографии объекта.

3. Проведение анализа художественного объекта с использованием мобильной версии лазерного эмиссионного спектрального анализатора с двух импульсным режимом генерации излучения.

4. Обработка полученных спектрограмм с использованием визуализатора спектров [2].

5. Работа с базами данных накопленных образцов, спектральных баз данных, данных о пигментах и т.д. Помещение результатов исследования в базу данных.

6. Получение итоговых заключений о проведенной экспертизе и представление в отчетном файле необходимого шаблона.

7. Формирование аналитических сводок, отчетов и трендов хранимых данных в базе. Обработка данных экспертиз и данных об объектах исследований с использованием OLAP-технологий и математических методов обработки больших объемов данных.

Пример экспертизы, проведенной с использованием лазерного метода спектрального анализа и специализированного программного обеспечения. В качестве объектов лазерно-эмиссионного анализа были взяты три произведения живописи: два произведения «Сдача крепости Абас-Аббад», (1832 г., холст, масло, см. рисунок 1) и «Сдача крепости Эрзерум 27 июня 1829» (1834 г., холст, масло, см. рисунок 2), местонахождение – г. Гомель, принадлежат известному художнику XIX века Януарию Суходольскому (19.09.1797-20.03.1875), а авторство Суходольского для третьего произведения (название – «Эпизод восстания 1830-1831 гг.», Польша, середина 19 ст., местонахождение – г. Гродно, см. рисунок 3) необходимо установить или опровергнуть. Таким образом, целью исследования являлось подтверждение/опровержение авторства Януария Суходольского, определение возможных временных границ создания исследуемого произведения.



Рисунок 1 – Я. Суходольский «Сдача крепости Абас-Аббад», 1832 г., холст, масло



Рисунок 2 – Я. Суходольский «Сдача крепости Эрзерум 27 июня 1829», 1834 г., холст, масло

При исследовании произведений живописи, указанных выше, использовались следующие методы исследований: лазерно-эмиссионный спектральный анализ и визуальное исследование. Следует заметить, что изучение картин с использованием лазерного метода спектрального анализа при исследовании произведений живописи на подлинность имеет актуальное значение. Прежде всего, в силу того, что, практически, до первой трети XX века, каждый автор использовал собственные краски, приготовленные на основе имеющихся пигментов, природных минералов, растительных, земляных красителей и т.п. Как правило, каждый автор хранил свои собственные рецепты приготовления красок. В силу этого, авторство художников прошлых столетий можно устанавливать по тем пигментам и смесям красок, которые они использовали при создании своих произведений искусства.

Визуальное исследование произведения живописи – «Эпизод восстания 1830-1831 гг.» (рисунок 3) показало, что основой живописи является плотный среднезернистый холст полотняного переплетения. Сохранность холста удовлетворительная. Холст закреплен на подрамнике коваными гвоздями и загрунтован. Грунт масляный, наполнитель – мел. Подрамник – деревянный, глухосколоченный. Поверхность подрамника тщательно отполирована и обработана бейцом, который придает древесине красно-коричневую окраску. Живописная поверхность произведения в некоторых местах покрыта сетью кракелюра, который возник, скорее всего, из-за механического происхождения. Произведение подвергалось реставрационному вмешательству, в ходе которого были восстановлены отдельные эпизоды художественного произведения. Сохранность живописи можно охарактеризовать как хорошее.

Спектральный анализ объектов живописи проводился в художественных музеях различных городов Республики Беларусь («Государственный историко-археологический музей» г. Гродно и «Дворцово-парковый ансамбль» г. Гомель). В полученных спектрограммах наблюдается незначительное отличие интенсивностей спектральных линий красок, которое может быть вызвано различной концентрацией химических соединений, входящих в состав пигментов.

Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром ~ 1 мм. Исследования проводились при работе прибора в двухимпульсном режиме. Первый импульс формировал лазерно-плазменный факел, а второй – его дополнительно возбуждал. Задержка между импульсами составляла 6 мс, частота следования лазерных импульсов 5 Гц. Ток накачки лазера составлял 22 А. Энергия сдвоенного лазерного импульса, при указанных параметрах накачки, составляла 28 мДж. Импульсное лазерное воздействие производилось по краскам

различных цветов исследуемых картин, после чего данные отображались в окне программы QSp Client. Полученные спектры красок, исследуемой картины неизвестного автора (рисунок 3), сравнивались со спектрами красок подлинных образцов живописи Януария Суходольского и обрабатывались с использованием реализованного визуализатора спектров.



Рисунок 3 – Исследуемый объект с участками фокусировки лазерного излучения на поверхности красочного слоя произведения

Приведем анализ полученных спектрограмм (рисунок 4 – рисунок 7), где:

- ■ (нижний спектр) – Януарий Суходольский (1797-1875) «Сдача крепости Абас-Аббад 1832 холст масло» (подлинник);
- ■ (верхний спектр) – Януарий Суходольский (1799-1875) «Сдача крепости Эрзерум 27 июня 1829. Холст масло» (подлинник);
- ■ (средний спектр) – неизвестный художник. «Эпизод восстания 1830-1831 гг. Польша, середина 19 ст.» (исследуемый образец).

Как видно из спектрограммы, представленной на рисунке 4, в качестве белой краски для написания всех картин были использованы свинцовые белила с добавлением мела. На спектрограммах также видны следы меди, которые могли попасть на картины в процессе транспортировки при плотном контакте с объектами, изготовленными или включающие в свой состав медь. Итак, спектрограммы, полученные в ходе исследования белого пигмента, идентичны.

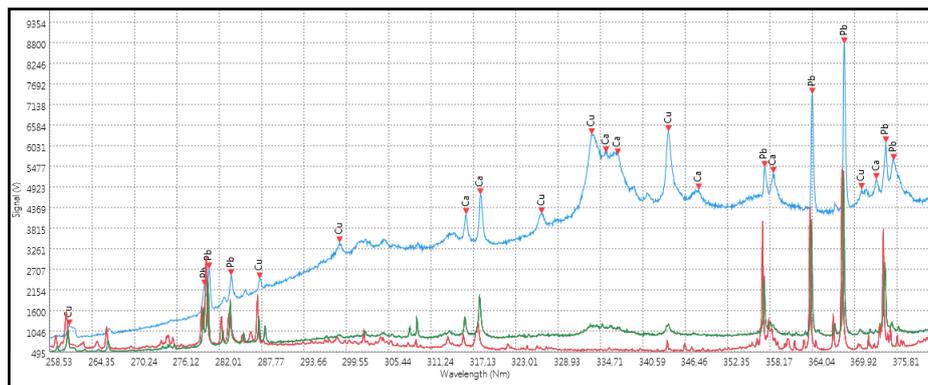


Рисунок 4 – Спектрограмма белого пигмента

Темно-зеленый фон исследуемых объектов представлен на спектрограммах рисунка 5. В составе этого красочного слоя присутствует большое количество хрома, что указывает об использовании в качестве зеленого пигмента смеси на основе оксида хрома Cr₂O₃. Данный пигмент (Cr₂O₃ или Cr₂O₃·2H₂O) в качестве художественной кроющей краски стал применяться в XIX веке. Наличие цинка в полученных спектрах указывает на присутствие в красочной пасте цинковых белил ZnO, которые в масляной живописи стали использоваться с середины XIX века. Кроме того, в красочной пасте обнаружены также примеси, содержащие Mg, Ca. Спектрограммы, полученные в ходе исследования темно-зеленого красочного слоя, идентичны.

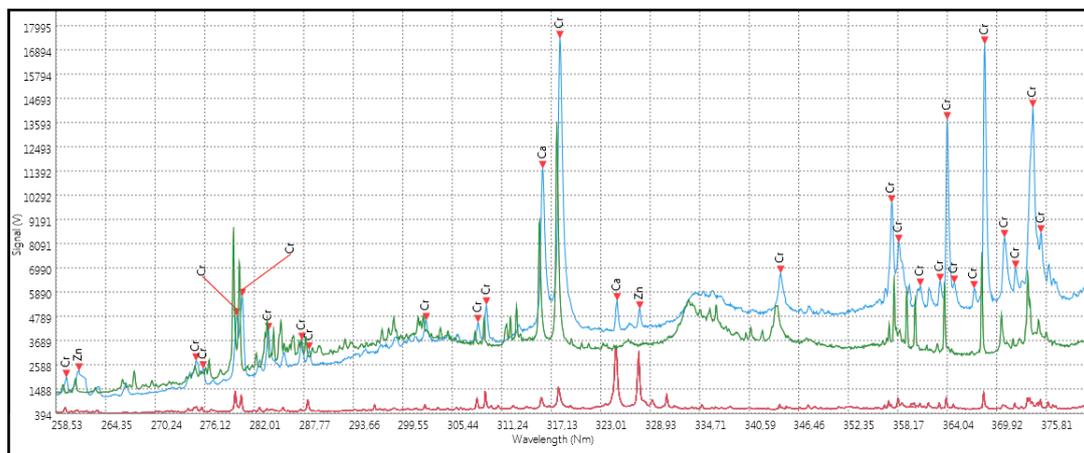


Рисунок 5 – Спектрограмма темно-зеленого красочного слоя фона

На спектрограммах, приведенных на рисунке 6, представлено исследование черного красочного слоя, среди элементов которого значительно доминирует кальций и присутствует магний. Поэтому, можно сделать вывод о том, что в качестве черной краски использована слоновая кость. В сравнительно небольших количествах регистрируется также и медь, т.е. возможна добавка черного пигмента – оксида меди CuO. Спектрограммы, полученные в ходе исследования черного красочного слоя, идентичны.

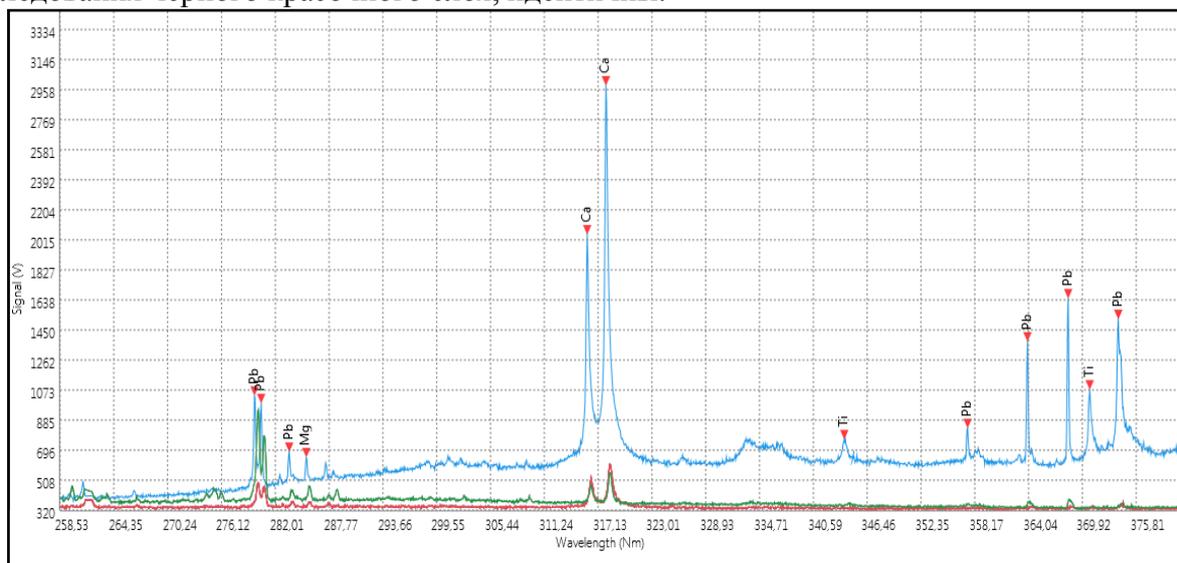


Рисунок 6 – Спектрограмма черного красочного слоя

Как видно из спектрограммы, представленной на рисунке 7, для пигментов красного цвета основной красочный слой содержит ртуть – киноварь (HgS), разбавленную свинцовыми белилами и мелом с добавлением небольших количеств магния и алюминия. В красной краске с картины неизвестного художника в больших количествах, по сравнению с другими картинами, присутствует ртуть и мел. Спектрограммы, полученные в ходе исследования красного красочного слоя, идентичны. Исключением является факт различия в

интенсивностях спектральных линий, что может быть вызвано, как упоминалось ранее, расхождением в концентрациях химических соединений, которые входят в состав пигмента краски.

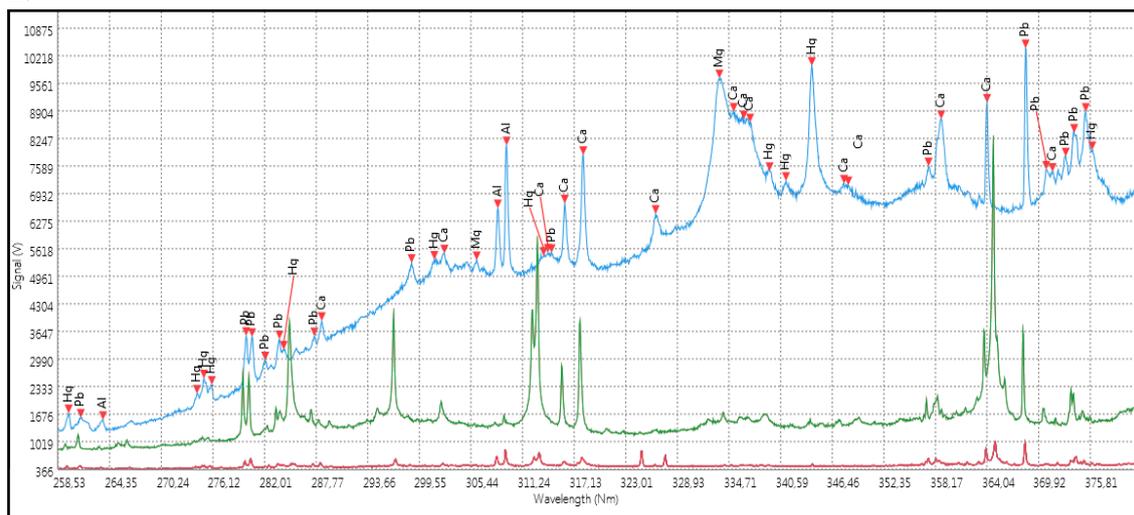


Рисунок 7 – Спектрограмма красного красочного слоя

Итак, исходя из проведенного технико-технологического исследования, можно сделать вывод о времени создания исследуемого произведения – приблизительно середина XIX века. Таким образом, результаты технико-технологического исследования не опровергают авторство художника Януария Суходольского.

Заключение. В статье изложены общие подходы, связанные с формированием и обработкой экспертных заключений на объекты художественной ценности. В качестве основных методов использованы лазерный метод спектрального анализа для исследования объектов художественной ценности и структурная методология для разработки основных принципов и моделей общей системы, поддерживающей формирование экспертных заключений. В качестве примера продемонстрировано использование разработанного программного обеспечения (в частности, модуль – Визуализатор спектров [2]) для анализа снятых спектрограмм исследуемых образцов. Несомненно, полученные результаты являются актуальными как для специалистов-экспертов, так и для научных работников, которые занимаются разработкой методологии структуризации и обработки данных.

Список использованных источников

1 Burakov, V.S. Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy // V.S. Burakov, S.N. Raikov / Spectrochimica Acta. Part B. – 2007. – V. 62. – P. 217–223.

2 Рудикова, Л.В. О разработке системы для поддержки лазерной экспрессной экспертизы. Монография / Л.В. Рудикова. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 134 с.

3 Рудикова, Л.В. Особенности архитектурной реализации системы визуализации и обработки результатов спектрального анализа // Л.В. Рудикова / Доклады БГУИР. – Мн.: БГУИР, 2015. — №1 (87) – С.47-53.

Результаты работы получены в процессе выполнения ГПНИ «Результаты работы получены в процессе выполнения ГПНИ «Разработка методологии и средств построения универсальных систем хранения, обработки и анализа структурированных данных большого объема практико-ориентированной направленности».