

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПИГМЕНТОВ В ПРОИЗВЕДЕНИЯХ ИСКУССТВА С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ**

**Резниченко А. А.<sup>1</sup>**

**Научный руководитель – канд. техн. наук, Бойченко Е.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>СПбГУ, <sup>2</sup>Университет ИТМО

st106282@student.spbu.ru

### **Введение**

Исследование качественного и количественного состава пигментов – одна из ключевых задач при изучении объектов культурного наследия. Такой анализ помогает определить время создания произведения, установить авторство, выявить следы реставрационных вмешательств и обнаружить подделки.

Особое внимание в работе уделяется широко применяемому в изобразительном искусстве пигменту – ультрамарину. Это ярко-синий краситель, известный с VI века. Синтетический ультрамарин, изобретённый Гимэ в 1828 году [1], практически полностью заменил натуральный. Идентификация натуральных и синтетических ультрамариновых пигментов имеет большое значение для анализа произведений искусства.

Основное отличие между натуральным и синтетическим ультрамарином заключается в размере частиц и в составе. Синтетический пигмент, как правило, имеет минимальное количество примесей, природный ультрамарин встречается в ассоциации с другими минералами [1], такими как кальцит, пирит, диопсид, волластонит и другими веществами в зависимости от географического происхождения породы.

В литературе предложены методы идентификации синтетического и натурального ультрамарина, а также способы определения месторождения природного пигмента на основе анализа стабильных изотопов серы [2], исследования морфологии частиц [3], с применением масс-спектрометрии [4], УФ [6], рамановской [3], инфракрасной спектроскопии [6], а также различных рентгеновских методов анализа [1]. Большинство из методик, используемых в настоящее время, или тех, что предлагают исследователи, обладают рядом недостатков: они являются деструктивными, зачастую присутствует этап пробоподготовки и сам анализ возможен только в лабораторных условиях.

Учитывая уникальность музейных объектов, особую ценность приобретают неразрушающие методы анализа. К ним относится спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК). Применение выносного оптоволоконного зонда, позволяет проводить исследования музейных объектов без перемещения в лабораторию. Однако в БИК области излучения спектральные полосы часто перекрываются, поэтому необходимо использовать методы математической обработки данных.

### **Основная часть**

Были зарегистрированы БИК-спектры 35 образцов синих пигментов и 12 подлинных объектов из коллекции Государственного Русского музея (икона, фреска, живопись на холсте, прялки) в диапазоне от 939 до 1799 нм с использованием портативного БИК-спектрометра и волоконно-оптического кабеля. Предварительная обработка данных включала в себя сглаживание с помощью фильтра Савицкого-Голея, взятие второй производной, стандартное нормальное преобразование переменных, а

также вычитание аналогичным образом предобработанного спектра основы (холст, дерево, известняк).

В качестве разведочного анализа данных был применен метод главных компонент (МГК). На графике счетов ГК2-ГК4 образовалось два неперекрывающихся кластера, соответствующие образцам натурального и синтетического ультрамарина. Более младшие главные компоненты разделили образцы по материалу основы.

Классификационные модели, построенные с помощью различных методов (дерево решений, дискриминантный анализ на основе проекций на латентные структуры (ПЛС ДА), метод опорных векторов), показали высокую чувствительность, селективность и точность классификации (94 – 100%). Валидация моделей проводилась с помощью метода Монте-Карло, случайное разбиение на тренировочную и тестовую выборки повторялось 100 раз, а соотношение образцов в обучающем и тестовом наборах было задано как 2:1.

Помимо этого, было продемонстрировано, что рассматриваемый подход может эффективно применяться для задач классификации ультрамарина по его происхождению даже в тех случаях, когда интересующий пигмент смешан с другими красителями.

Также была проведена классификация синих пигментов в варианте «один против всех» для отличия ультрамарина от других синих пигментов, таких как кобальт синий, церулеум, фталоцианин и другие. Для увеличения точности классификации перед обучением модели был применен отбор переменных по алгоритму ReliefF. Были отобраны 34 наиболее значимые переменные, точность классификации составила от 89 до 100% для различных алгоритмов.

### **Выводы**

Сочетание спектроскопии в ближней инфракрасной области и методов машинного обучения может найти применение в качестве неразрушающего метода качественного анализа пигментов в произведениях искусства. Результаты многомерного анализа спектральных данных подтверждают, что данный подход позволяет классифицировать краски как по происхождению пигмента, так и по его типу, что особенно полезно при датировке произведения, его атрибуции, а также при обнаружении подделок.

### **Литература**

1. Favaro M. et al. Characterization of lapis lazuli and corresponding purified pigments for a provenance study of ultramarine pigments used in works of art //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2012. – Т. 402. – №. 6. – С. 2195-2208.
2. Keisch B., Callahan R. C. Sulfur isotope ratios in ultramarine blue: Application to art forgery detection //Applied spectroscopy. – 1976. – Т. 30. – №. 5. – С. 515-520.
3. Osticioli I. et al. Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2009. – Т. 73. – №. 3. – С. 525-531.
4. Bouvier C., Van Nuffel S., Brunelle A. ToF-SIMS spectra of historical inorganic pigments: Natural and synthetic ultramarine blues and smalt in both polarities //Surface Science Spectra. – 2024. – Т. 31. – №. 1.
5. Aceto M. et al. Non-invasive differentiation between natural and synthetic ultramarine blue pigments by means of 250–900 nm FORS analysis //Analytical methods. – 2013. – Т. 5. – №. 16. – С. 4184-4189.
6. Bacci M. et al. An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others //Vibrational Spectroscopy. – 2009. – Т. 49. – №. 1. – С. 80-83.