



Универзитет у Новом Саду
Природно-математички факултет
Департман за хемију, биохемију
и заштиту животне средине



Атрибуција одабраних уметничких дела
националног културног наслеђа недеструктивним
и хеометријским методама

-Докторска дисертација-

Кандидат:

Велибор Андрић, дипл. физикохемичар

Ментор:

проф. др Слободан Гаџурић

Нови Сад, 2021.

ЗАХВАЛНИЦА

Ова докторска дисертација је осмишљена и реализована у току бројних кампања проучавања и испитивања предмета националног културног наслеђа у које сам, заједно са колегиницама и колегама, уложио велики део свог времена и професионалног интересовања. Експериментални део је урађен делом у Лабораторији за хемијску динамику и перманентно образовање, Института Винча, али већим делом на терену, у цркви манастира Крушедол, Народном музеју у Београду и Галерији Матице српске у Новом Саду.

Дисертација је реализована у оквиру истраживачке теме бр.610-39/2021-060 „Развој и примена неинвазивних недеструктивних преносних спектрометријских техника (XRF, FTIR, XRD, мултиспектрална анализа) у проучавању предмета културног наслеђа“ која се реализује у *Институту за нуклеарне наука Винча, Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду* у оквиру Програма 1 (110-10/2019-000), под руководством др Маје Гајић-Квашчев, вишег научног сарадника, коју финансира *Министарство за просвету, науку и технолошки развој, Републике Србије*.

Велику захвалност за подршку и помоћ у току докторских студија и израду и финализирање ове дисертације дугујем свом ментору проф. др Слободану Гаџурићу, редовном професору Природно математичког факултета Универзитета у Новом Саду. Његови савети и поверење су били немерљива помоћ за реализацију ове дисертације.

Значајну улогу у осмишљавању теме ове дисертације, планирању мерења и прорачуна као и финалном изгледу ове дисертације има моја колегиница др Маја Гајић Квашчев, виши научни сарадник Института за нуклеарне науке Винча, која је руководила, као коментор овом дисертацијом. Посебно сам захвалан на сталном охрабривању и подршци приликом реализације ове дисертације и коментарима који су је направили много бољом.

Корисне и садржајне савете и помоћ при писању ове дисертације сам добио од проф. др Ђенђи Ваштаг (*dr Gyöngyi Vastag*) на чему сам дубоко захвалан.

Године рада у области проучавања предмета културног наслеђа су ми пружиле прилику да упознам много људи из те области. Особа чији су савети били немерљиви и значајни приликом планирања експерименталних мерења као и писања ове дисертације је проф. др Даниела Королија Црквењаков. Посебно хвала за све дане које смо провели у жељи да боље упознамо наше национално наслеђе.

Такође, велику захвалност дугујем и другим људима без чије помоћи не бих реализовао истраживања публикована у овој дисертацији, Милицы Марић Стојановић и Софији Кајтез из Народног музеја у Београду као и колегиницама и колегама из Лабораторије и Института чија ми је помоћ такође била значајна.

И на крају, желим да се захвалим породици, родитељима, супрузи и сину па ову дисертацију посвећујем њима као накнаду за све дане које нисмо провели заједно.

Велибор

Људски живот је чудна трка: циљ није на крају, него на средини стазе; трчиш, и можда си одавно кроз циљ већ прошао, а не знаш, ниси приметио кад, а нећеш никад ни дознати када. И зато трчиш и даље.

Милорад Павић, *Унутрашња страна ветра*

САДРЖАЈ

1. УВОД, ЦИЉ И СТРУКТУРА РАДА	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	4
2.1 Савремени концепт анализе предмета културног наслеђа инструменталним методама	4
2.2 Мултидисциплинарни приступ проучавању културног наслеђа	12
2.3 Специфичности вишеслојних полихромних површина на уметничким делима и њихове анализе	15
2.4 Енергетски дисперзивна спектрометрија карактеристичног X зрачења (<i>EDXRF</i> спектрометрија)	18
2.5 Хемометријске методе за мултиваријантну анализу резултата испитивања предмета културног наслеђа	35
2.5.1 Хијерархијска кластерска анализа (<i>HCA</i>)	40
2.5.2 Анализа главних компоненти (<i>PCA</i>)	43
2.5.3 Редукција димензија заснована на матрицама расејања	49
2.5.4 Примена неуралних мрежа у селекцији података из <i>EDXRF</i> спектра	53
2.6 Пројектовање класификатора и класификација	56
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	61
3.1 Преносни <i>EDXRF</i> спектрометар (пројектовање, израда и оптимизација рада инструмента)	61
3.2 Недеструктивна испитивања пигмената на предметима националног културног наслеђа преносним <i>EDXRF</i> спектрометром	69
3.2.1 Анализа пигмената на иконама у иконостасу цркве манастира Крушедол	74
3.2.1.1 Идентификација пигмената на иконама из 16. века	78
3.2.1.2 Идентификација пигмената на иконама из 17. века	81
3.2.1.3 Идентификација пигмената на иконама из 18. века	84
3.2.1.4 Идентификација пигмената на иконама из 19. века	88
3.2.2 Анализа пигмената на уметничким сликама Надежде Петровић	92

3.2.3	Анализа пигмената на уметничким сликама Катарине Ивановић	101
4.	РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	110
4.1	Резултати квалитативне <i>EDXRF</i> анализе	110
4.2	Хеометријска анализа експерименталних резултата, евалуација и поређење ефикасности процеса редукције димензија квалитативних података	117
4.3	Израда хеометријског модела и протокола за класификацију и атрибуцију уметничких дела на основу квалитативних резултата <i>EDXRF</i> спектрометрије	129
4.4	Тестирање хеометријског модела за класификацију и атрибуцију уметничких дела	134
4.5	Резултати примене хеометријског модела и протокола класификације и атрибуције уметничких дела	139
5.	ИЗВОД	152
6.	<i>SUMMARY</i>	154
7.	ЛИТЕРАТУРА	156
8.	ПРИЛОГ	164
	БИОГРАФИЈА	170
	КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА	171
	ПЛАН ТРЕТМАНА ПОДАТАКА	175

1. УВОД, ЦИЉ И СТРУКТУРА РАДА

Културно наслеђе представља један од најважнијих и непроцењивих градивних сегмената идентитета нације и појединца и као такво документује континуитет развоја људске цивилизације од њеног настанка до данас. Због тога је задатак очувања и проучавања материјалног и духовног наслеђа једна од најважнијих обавеза савременог човека јер оно представља нит која повезује историју народа и појединца и њихову будућност, наше претке и наше потомке. Активности и сазнања људског друштва, дефинисана кроз друштвене и природне науке, су свакако предодређене и за изучавање културног наслеђа и представљају један од најзначајнијих изазова који се пред научну заједницу поставља у данашње време.

Развој и напредак људске цивилизације и сазнања омогућио је квалитетније проучавање и разумевање властите историје и материјалних добара која су наслеђена од претходних генерација. Нажалост, тај исти напредак је такође за последицу оставио и непожељан негативан утицај на културна материјална добра који се манифестује кроз њихову деградацију и чак у појединим случајевима делимично или комплетно уништење.

Разноврсност и комплексност у сваком погледу карактерише предмете културног наслеђа што компликује планирање активности и поступака приликом њиховог проучавања. Развој савремених аналитичких инструменталних метода у неколико последњих деценија је допринео њиховој све чешћој и сврсисходнијој употреби за проучавање предмета културног наслеђа с циљем да се стекну нова сазнања о коришћеним материјалима, о начину и времену настанка која се могу искористити за планирање адекватних поступака рестаурације или конзервације, а најчешће за утврђивање аутентичности уметничког дела.

Често се бројни резултати аналитичких испитивања подвргавају хеометријским анализама у циљу екстракције значајних информација из гомиле наизглед неповезаних података. Резултати ових истраживања такође могу указати и на одређене информације које могу да потврде или оспоре аутентичност појединих предмета што се у савременом друштву профилише

као значајан сегмент јер често дефинише материјалну вредност одређених предмета културног наслеђа.

Савремене методе инструменталне анализе нису у довољној мери прилагођене и окренуте ка проучавању културног наслеђа, али могу да помогну да се стекну нова или потврде постојећа сазнања која су до сада стицана углавном емпиријски или кроз документоване историјске записе. Та сазнања могу да буду информације о градивним материјалима, техникама и начинама израде, стању предмета и процесима деградације којима је изложен и факторима који ту деградацију карактеришу. Ови подаци омогућују археолозима, историчарима уметности, конзерваторима, рестаураторима и другим стручњацима друштвених и хуманистичких наука који проучавају културно и уметничко наслеђе да потврде сазнања о пореклу, историјском контексту и аутентичности или да правилно планирају активности везане за превентивну конзервацију или рестаурацију културно уметничког предмета.

Често коришћен израз за примену научних принципа и метода за карактеризацију материјала и извођење закључака повезаних са културним наслеђем је археометрија и у научној заједници се сусреће од 1958. године и првог издања часописа *Archaeometry*. Због тога се археометрија и наука о конзервацији могу сматрати мостовима који повезују хуманистичке и природне науке [1].

Стога је допринос природних и техничко-технолошких наука и научника и стручњака из тих области у проучавању и очувању културног наслеђа значајан и незаменљив иако не постоји велики број тимова који могу да обезбеде захтевану интердисциплинарност.

Научно-истраживачки рад документован у овој докторској дисертацији је био фокусиран на израду, развој и верификацију хеометријске процедуре, засноване на ефикасној методи редукције димензија, која треба да омогући класификацију и атрибуцију уметничких дела у односу на одређену категорију (време, аутор, техника израде,...) само на основу квалитативних резултата недеструктивних анализа чиме се може значајно проширити постојеће знање о тим делима као и унапредити могућности за њихову

правилну аутентификацију, рестаурацију и конзервацију без потребе за нарушавањем њиховог интегритета.

Због тога је неопходно испитати да ли је могуће податке генерисане *EDXRF* аналитичком техником, која је свакако најдоступнија за испитивање предмета културног наслеђа, искористити за развој хеометријских модела који треба да из тих података, генерисаних у току аналитичког поступка, екстрахује оне који носе значајне информације за процес класификације по неком од критеријума (аутор, време настанка и слично).

У првом делу дисертације биће описана конструкција и оптимизација преносног инструмента за неструктивна испитивања (*EDXRF* спектрометар), резултати спектроскопских анализа полихромних површина на уметничким сликама и иконама у циљу идентификације коришћених пигмената, њихов квалитативни и квантитативни потенцијал као и обим и тип генерисаних информација.

Други део ће бити посвећен примени хеометријских метода за редукцију димензија скупова састављених од различитих аналитичких података генерисаних *EDXRF* спектрометријом, њихово поређење и оцену могућности за генерисање додатних информација о анализираним предметима и избор најинформативније хеометријске методе за дизајн жељене процедуре за класификацију и аутентификацију објеката културног наслеђа.

У трећем делу ће бити описано тестирање изабране хеометријске методе и пројектованих класификатора на различитим подацима у циљу реализације жељених процеса класификације и атрибуције уметничких дела на основу доступних квалитативних резултата испитивања.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1 Савремени концепт анализе предмета културног наслеђа инструменталним методама

Постоје одређени предуслови које савремене инструменталне методе треба да испуне како би се могле примењивати за испитивање предмета културног наслеђа.

Први и свакако најпожељнији је неинвазивност аналитичког поступка односно саме инструменталне технике. Појам неинвазивност описује карактеристику аналитичке методе која не захтева поступак узорковања односно нарушавања интегритета предмета приликом испитивања. Ово је врло важно у случају проучавања и анализе предмета немерљиве материјалне или духовне вредности (верске реликвије, вредни археолошки предмети, уметнички предмети изузетног значаја и сл.). Анализа вредних предмета, у које свакако спадају предмети културног наслеђа, најчешће у потпуности искључује било какве поступке узорковања без обзира да ли је сама инструментална техника недеструктивна приликом испитивања узорка. Ово је посебно случај код инструменталних техника које су у основи недеструктивне, али обзиром на то да се спроводе само у лабораторијским условима, захтевају поступак узимања узорка са предмета културног наслеђа уколико се он не може транспортовати у лабораторију, било због своје величине, стања у којем се налази или неког другог разлога.

Атрибути недеструктивност и неинвазивност се могу посматрати само разматрањем целине коју чине одређени предмет испитивања и коришћена техника испитивања. Зато недеструктивност увек дефинишемо у односу на узорак, а неинвазивност у односу на испитивани предмет.

Заједничко за неинвазивне и недеструктивне анализе је да се могу спроводити у великом броју понављања водећи рачуна да сам поступак испитивања не изазива промену или оштећење анализираног предмета услед неправилног коришћења опреме или непознавања особина самог предмета.

Инструменталне технике које се користе за анализу предмета културног наслеђа се могу поделити у неколико група што је приказано у табели 1.

Табела 1. Преглед најзначајнијих инструменталних техника које се користе за проучавање културног наслеђа

Тип	Ознака инструменталне технике
Спектрометријске	<p><i>EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)</i> <i>SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry)</i> <i>LIBS (Laser Induced Breakdown Spectrometry)</i> <i>FTIR (Fourier Transform InfraRed)</i> <i>PIXE (Particle Induced X-Ray Emission)</i> <i>EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)</i> <i>PIGE (Particle Induced Gamma-Ray Emission)</i> <i>Raman Spectrometry</i> <i>UV-VIS (Ultra Violet-Visible)</i> <i>FORS (Fiber Optics Reflectance Spectrometry)</i> <i>(LA)-ICP-OES (MS) - ((Laser Ablation) - Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (Mass Spectrometry))</i> <i>NAA (Neutron Activation Analysis)</i></p>
Дифрактометријске	<p><i>WDXRF (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence)</i> <i>XRD (X-Ray Diffraction),</i> <i>PXRD (Powder X-Ray Diffraction)</i></p>
Хроматографске	<p><i>HPLC (High Performance Liquid Chromatography)</i> <i>GC-MS (Gas Chromatography- Mass Spectrometry)</i> <i>IC (Ion Chromatography)</i></p>
Имиџинг	<p><i>X-Ray, неутронска и гама радиографија</i> <i>UV и IR рефлексивна фотографија</i> <i>false color фотографија</i></p>

Сама подела указује на чињеницу да се класификација технике испитивања може мењати у зависности од начина примене и експерименталне поставке уз чињеницу да је испитивање предмета културног наслеђа, ако се изузме њихова специфична вредност и значај, у основи анализа материјала (структурна, елементна или молекулска) на основу које се могу извести одређени закључци и хипотезе о самом анализираном предмету и историјском контексту у којем се налазио.

Инструменталне технике које као резултат дају идентификацију и/или квантификацију одређеног конституента материјала или полутанта у њему кроз детекцију хемијског елемента или једињења се категоришу као аналитичке и ту можемо да убројимо спектрометријске, дифрактометријске и хроматографске инструменталне технике.

Спектрометријске технике су засноване углавном на мерењу енергије и/или интензитета зрачења (електромагнетног или честичног) које настаје након интеракције неког побудног зрачења са анализираним материјалом.

У зависности од енергије односно таласне дужине зрачења (ексцитациона и детектована) разликују се начини детекције и врста резултата који се добијају.

Једна група ових техника омогућује недеструктивни па чак и неинвазивни карактер испитивања на самим предметима (*XRF*, *SEM-EDS*, *LIBS*, *FTIR*, *PIXE*, *EXAFS*, *PIGE*, *Raman*) док су друге методолошки деструктивне јер приликом анализе уништавају узорак у потпуности (*ICP-OES*, *ICP-MS*) или делимично (*LA-ICP-MS*).

Дифрактометријске технике користе физички феномен дифракције ексцитационог зрачења са кристалне структуре анализираним материјала. Уколико се прати интензитет дифрактованог зрачења у односу на угао између оса ексцитационог и дифрактованог зрачења говоримо о једнодимензионим системима детекције заснованим на гониометрима који обезбеђују прецизно померање детектора (или узорка) и детекторима јонизујућег зрачења који мере интензитет али не и енергију дифрактованог зрачења.

Постоје и системи који детектују истовремено дифрактовано зрачење под свим угловима (фотографске плоче и филмови, *CCD (Charge-Coupled Device)*

камере и сл.) па у том случају говоримо о дводимензионим системима детекције.

Скоро све спектрометријске и дифрактометријске технике постоје у два мода оперативног рада који зависи од димензија ексцитационог снопа па тако разликујемо технике са милиметарским и микрометарским димензијама анализирани површине.

Хроматографске технике обухватају велики број аналитичких поступака примењених на течне узорке које су засноване на раздвајању хемијских компоненти (јонске врсте, једињења и сл.) на основу њиховог везивања за хроматографске колоне различитог типа при чему се формира хроматограм на основу зависности интензитета сигнала у односу на временску скалу раздвајања. И ова група техника је методолошки деструктивна по испитиване узорке па се користе само када су доступни узорци за анализу већ документовани и анализирани доступним недеструктивним техникама.

У другу категорију спадају инструменталне технике које као резултат испитивања дају информацију о структури, површинском изгледу и другим механичким карактеристикама предмета (имиџинг технике) што је такође врло значајна информација у процесу проучавања предмета културног наслеђа јер може указати на погодна места за друге врсте испитивања или места за узимање узорака. Због тога је уобичајени поступак спровођење свих доступних имиџинг технике пре планирања реализације инструменталних испитивања, посебно уколико је неопходно спровести деструктивна испитивања. Понекад је тумачење резултата испитивања немогуће или чак погрешно без познавања информација које се добијају имиџинг техникама.

Концепт квалитативне и квантитативне анализе се такође може применити за одређене категорије предмета културног наслеђа тј. квантификација се може разматрати само приликом анализе предмета хомогеног састава или мора бити ограничена на део предмета за који се хомогеност може потврдити.

Са друге стране, код анализа нехомогених полихромних, вишеслојних или вишекомпонентних предмета можемо говорити углавном само о квалитативним или у најбољем случају семи-квантитативним резултатима, а

нарочито у случајевима када је неопходно обезбедити недеструктивност поступка испитивања.

Бројни су примери из научне и стручне литературе који описују примену различитих типова инструменталних техника за анализе предмета културног наслеђа.

Ако кренемо од деструктивних, оне су примењиване углавном само у случајевима када су узорци доступни, било да је узорковање спроведено у сврху испитивања или је испитивање реализовано на узорцима који су претходно узети приликом рестаурација и сачувани у архивама.

Често коришћене деструктивне инструменталне технике су *ICP-OES* и *ICP-MS* које можемо наћи у радовима који описују анализе археолошких стаклених [2], металних [3], керамичких предмета [4] као и на узорцима пигмената из самих туба које су остале у сликарским студијима [5] где је на правилан начин могуће искористити квантитативне резултата испитивања садржаја великог броја елемената у широком опсегу концентрација као и изотопских односа одређених елемената који дефинишу порекло анализираних предмета.

Ове инструменталне технике сусрећемо и приликом испитивања полихромних површина на уметничким делима [6], обично у специфичној варијанти *LA-ICP-OES (MS)* коју карактерише микродеструктивност поступка узорковања која се визуелно не може уочити.

Хроматографске технике се углавном користе за анализе органских компоненти бојених слојева (уља и везива у којима су растварани пигменти, лакови, премази и сл.) [7] или за анализе различитих полутаната из околине који утичу на интегритет предмета културног наслеђа [8].

Оно што карактерише примену деструктивних аналитичких техника је чињеница да су постигнути резултати квантитативни у односу на анализиране узорке тако да поступак узорковања мора бити добро планиран и документован уз обезбеђену репрезентативност узорака.

Већина неинвазивних и/или недеструктивних аналитичких инструменталних техника укључује коришћење електромагнетног зрачења одређене енергије које се усмерава на предмет испитивања након чега се квалитативно или квантитативно прате ефекти интеракције тог зрачења са

материјалом анализираног предмета преко детекције рефлектованог или расејаног зрачења.

У зависности од енергије и врсте ексцитационог и детектованог зрачења као и типа интеракције са материјом разликујемо различите аналитичке методе односно информације које добијамо (нуклеарне, атомске, молекулске) док у зависности од интензитета и димензија снопа ексцитационог зрачења разликујемо површинске или запреминске односно макро или микро аналитичке инструменталне технике.

У поступцима испитивања предмета културног наслеђа ова група техника се много чешће користи, без обзира на то да ли су генерисани резултати квантитативни или квалитативни јер је недеструктивност обезбеђена природом саме технике а неинвазивност избором инструмента и методологије испитивања.

Тако су документовани резултати испитивања различитих врста предмета културног наслеђа коришћењем инструменталних техника као што су *LIBS* [9], *FTIR* [10], *μ FTIR* [11], *SEM-EDS* [12], спектрометрија раманског зрачења [13] и *FORS* [14].

Међутим, обзиром на ограничења сваке од инструменталних техника и специфичности анализе предмета културног наслеђа најчешће се користи мулти-инструментални приступ који комбинује коришћење неколико комплементарних техника ради добијања оптималног квалитета резултата испитивања уз очување интегритета анализираног предмета [15-18].

Развојем погодних аналитичких поступака и протокола омогућено је и испитивање узорака, или чак самих предмета уколико је то изводљиво, у великим научно истраживачким инсталацијама са софистицираном опремом као што су акцелератори, синхротрони и нуклеарни истраживачки реактори.

Такви извори интензивног електромагнетног или честичног зрачења, фокусирани на микронске димензије и прецизно усмерени, омогућују добијање различитих информација које су недоступне класичним лабораторијским техникама. У односу на класичне инструменте, само је начин ексцитације специфичан док су принципи детекције карактеристичних зрачења врло слични и реализују се скоро истом детекторском опремом.

Примена ових инструменталних техника обично је ограничена на мали број врло вредних предмета културног наслеђа који се не могу анализирати деструктивним техникама како би се добиле неопходне информације [19,20].

Имицинг технике се данас редовно користе у поступцима проучавања културног наслеђа, и као део активности документовања реализације поступка, али и као припрема самог аналитичког поступка јер може да укаже на одређене разлике на површини или структури уметничког дела које се могу приписати накнадним интервенцијама или рестаурацијама. На основу примене ових инструменталних техника врши се избор места за узорковање или позиција на којима ће се спроводити неинвазивно испитивање на самом предмету с циљем потврде оригиналног или измењеног порекла.

Посебни сегмент инструменталних техника које се данас користе за карактеризацију предмета културног наслеђа припада мобилној опреми која омогућује да се само испитивање реализује ван лабораторије на месту на којем се предмет изворно налази без нарушавања његовог природног стања или положаја. Доступност и коришћење овакве опреме је последица развоја савремене електронике и њене минијатуризације с једне стране и великих трошова транспорта и осигурања предмета културног наслеђа приликом испитивања у лабораторијама са друге. Такође је значајно што је оваква опрема омогућила неинвазивне поступке испитивања на предметима који због својих димензија или позиција до данас нису могли бити анализирани у лабораторијама [21-23].

Поред тога, развој поликапиларне оптике је омогућио фокусирање снопа ексцитационог рендгенског зрачења на неколико десетина микрона (μXRF спектрометрија) што омогућује бољу површинску резолуцију аналитичког поступка и далеко прецизнију анализу сложених предмета као што су уметничке слике и иконе или узорака попречних пресека [24].

Са друге стране, позиционирање и фокусирање тако смањеног снопа ексцитационог зрачења значајно усложњава инструменталну поставку великим бројем компоненти па се снопови ексцитационог зрачења микрометарских димензија ретко користи за преносне инструменте.

Данас *EDXRF* спектрометрија представља најчешће коришћену преносну аналитичку инструменталну технику за недеструктивно и неинвазивно испитивање предмета културног наслеђа. За такав статус је највише заслужан технолошки напредак у области полупроводничких детектора X зрачења и микро-електронике која омогућује генерисање, аквизицију и обраду сигнала и спектра и резултујуће информације о елементарном саставу у реалном времену. Развој механичких компоненти које су способне да померају инструмент врло малим кораком су омогућили примену *EDXRF* спектрометрије за скенирање анализираних површина у односу на сигнале који потичу од сваког појединог хемијског елемента. Минијатуризација компоненти које се уграђују у ове инструменте, без значајног умањења њихових аналитичких карактеристика, је омогућила велики напредак у доступности и примени преносне опреме засноване на различитим типовима *EDXRF* спектрометара од којих се неки могу користити и као ручни инструменти који значајно олакшавају теренски рад [25-28].

2.2 Мултидисциплинарни приступ проучавању културног наслеђа

Археометрија је као савремена научна дисциплина заснована на синергији и међусобном повезивању знања из природних, техничко-технолошких и друштвено-хуманистичких наука. Можемо рећи да је материјал од којег је сачињен предмет културног наслеђа на неки начин „запамтио и документовао“ утицај времена и окружења у којем се налазио и да су те информације сачуване унутар физичкохемијских карактеристика материјала (хемијске везе, оксидационо стање, кристална структура и сл.) па се погодним аналитичким техникама могу детектовати.

Праћењем и квантификовањем хемијских параметара могуће је извршити екстракцију знања неопходних за дефинисање нових или потврђивање постојећих информација о одређеном предмету културног наслеђа односно историјском контексту његовог настанка или значаја.

За квалитетан научноистраживачки рад у проучавању културног наслеђа врло је важно поставити одговарајућа питања односно правилно одредити које су то информације неопходне за карактеризацију предмета културног наслеђа.

Поред испитивања, предмети културног наслеђа могу такође бити и третирани одређеним поступцима који у основи имају различите физичке и/или хемијске процесе и тада је такође неопходан мултидисциплинаран приступ како би се дефинисали начини третмана, стање предмета пре и након третмана као и евентуалне нежељене последице.

Поступак испитивања предмета културног наслеђа мора бити на одговарајући начин испланиран и реализован, а добијени резултати морају бити правилно обрађени и протумачени.

Да би се то испунило, проучавање мора спровести мултидисциплинаран тим који поседује знања и природних и друштвено-хуманистичких наука. Процес проучавања предмета културног наслеђа обухвата неколико међусобно повезаних процеса које реализују сарадници различитих образовања и вештина.

Почетна фаза обухвата проучавање свих доступних информација о предметима културног наслеђа и њиховом историјском контексту с циљем

правилног разумевања проблема и дефинисања самог циља истраживања и питања на које је потребно одговорити као и саме методологије и динамике научног поступка. На основу тога се може извршити правилан избор предмета који ће бити анализирани а који у потпуности репрезентују дефинисани историјски контекст и омогућују генерисање довољно информација за одговоре на постављена питања.

Након одабира предмета и дефинисања циљева, приступа се планирању аналитичких испитивања при чему се води рачуна о доступним инструменталним техникама, њиховим карактеристикама и расположивости мерне опреме као и типу и квалитету информација које ће бити генерисане. Такође је потребно одредити динамику и редослед испитивања водећи рачуна да се максимизира употреба неинвазивних техника и метода испитивања које треба да омогуће максималну количину информација минимизирајући са друге стране потребу за узимањем узорака и деструктивним испитивањима.

Пожељно је извршити документовање статуса предмета одабраних за испитивање како би се обезбедиле почетне информације о самим предметима и потврда недеструктивности самог процеса испитивања.

Након дефинисања плана испитивања приступа се реализацији аналитичких инструменталних испитивања уз стално праћење и тумачење резултата испитивања како би се на време изменили планови услед сазнавања нових информација које значајно могу утицати на планирани процес испитивања.

Сам процес испитивања који реализује мултидисциплинарни тим је специфичан јер комбинује различите приступе засноване на основном академском образовању и стеченој пракси, па тако можемо рећи да је за сараднике из природних и техничко-технолошких наука проучавање предмета културног наслеђа у ствари само специфична физичко-хемијска анализа материјала док је за сараднике из хуманистичких наука тај процес генерисање нових сазнања о историјском контексту у којем је предмет настао и начину његове израде и коришћења.

Последњу фазу проучавања чини мултидисциплинарни приступ анализи генерисаних резултата инструменталних и хеометријских испитивања како

би се они протумачили на правилан начин и омогућили унапређење постојећих и стицање нових сазнања о културном наслеђу у целини.

2.3 Специфичности вишеслојних полихромних површина на уметничким делима и њихове анализе

Неинвазивна анализа вишеслојних полихромних површина представља прави аналитички изазов јер се пред истраживача ставља велики број питања на који је потребно дати што јасније одговоре. У основи боје се налазе хемијска једињења и процеси који имају значајни утицај на њен визуелни приказ.

Анализа уметничких дела на платну, дрвету или картону као и других сличних уметничких предмета (иконе, фреске, илустровани манускрипти, осликани текстилни предмети, глазирана керамика и сл.) у основи представља испитивање састава бојених површина нанетих у више слојева од којих је само површински слој визуелно доступан.

Видљиви површински слојеви могу да садрже и мешавину различитих пигмената и осталих хемијских компоненти коришћених за израду боје и њеног одговарајућег тона. У зависности од старости уметничког дела и његовог окружења, механичке и атмосферске нечистоће могу бити наталожене на анализираној површини што може значајно утицати на резултате испитивања одређеним инструменталним техникама, посебно код оних које детектују површинске процесе интеракције зрачења са материјалом. Под дејством различитих хемијских реакција једињења коришћених за израду полихромних површина може доћи и до трансфера одређених једињења између дефинисаних слојева што мења оригиналну композицију а значајно утиче на тумачење резултата физичкохемијских анализа.

Такође и атмосферски услови (влажност, квалитет ваздуха, дејство светлости) могу мењати оригинални хемијски састав једињења што се обично манифестује нарушавањем самог визуелног изгледа (промене тона и нијансе боје, појава пукотина у бојеном слоју и сл.) па је потребно дефинисати какву врсту информације ћемо добити анализом таквих деградираних или измењених површина. Понекад се испитивања и спроводе како би се пратили утицаји околине или се контролишу процеси рестаурације и чишћења како се не би оштетио оригинални слој.

Најчешће, испитивања полихромних површина на уметничким делима укључују:

- испитивања пигмената коришћених за припрему боја на оригиналном слоју или на евентуално присутним каснијим корекцијама и преправкама;
- испитивања везива и органских једињења коришћених за припрему боја и подлога као и оних коришћених као завршни слој на површини слике;
- испитивање материјала коришћених за израду подлоге и припремног слоја за сликање и бојење;
- проучавање припремног цртежа и његове евентуалне промене у току настанка уметничког дела.

Свака од ових информација представља само један део уметничке карактеристике сваког аутора јер се сликарство изучавало и практиковало у складу са већ постојећим писаним препорукама и упутствима, у оквиру одређених школа и стилова. Уколико постоји нека од модификација уобичајеног поступка, било као израз жеље за јединственим стилем или као развој и унапређење постојећег знања, сазнање о томе може представљати информацију која се може искористити за аутентификацију дела одређеног аутора. То може бити различита комбинација пигмената искоришћена за добијање одређеног тона боје или специфичан начин припреме подлоге за сликање или наношења боје.

Са друге стране, велика осетљивост савремених аналитичких техника може генерисати аналитичке резултате који се не могу, а често и не требају, повезати са самим поступком израде уметничког дела. Због тога је на аналитичару да донесе одлуку о релевантности резултата инструменталне анализе на карактеристике самог предмета и на тај начин класификује значај генерисаних информација. Додатне хеометријске анализе података добијених из резултата аналитичких испитивања могу олакшати решење тог проблема. Поред увек присутног неопходног захтева за очување стања и статуса уметничког дела (неинвазивност и недеструктивност), додатну потешкоћу представља и чињеница да су анализирани бојени слојеви углавном врло танки па је уобичајено да се информације о

идентификованим хемијским елементима или једињењима тешко могу са великом поузданошћу приписати само неком одређеном слоју. Овакве карактеристике полихромних површина додатно компликују неинвазивне анализе јер се код већине оваквих инструменталних техника информација добија или само из површинског слоја или из скоро свих слојева истовремено услед коришћења продорних ексцитационих зрачења. Због тога су за прецизнија испитивање потребне специфичне аналитичке технике са дефинисаном стратиграфском резолуцијом које су ретко доступне у облику преносне опреме.

Овај проблем се донекле може отклонити познавањем природе аналитичког сигнала који се детектује, информације коју он носи и самих спектралних карактеристика зрачења како би се подешавањем експерименталних услова и избором димензија области из које се добија информација правилно реализовало испитивање. Поред експертског знања, за правилно тумачење резултата испитивања је неопходно и искуство стечено на испитивањима различитих врста предмета културног наслеђа.

Немогућност квантификације резултата испитивања вишеслојних полихромних површина ограничава врсту и количину резултата испитивања што условљава да се за утврђивање специфичног ауторског стила односно карактеристичног начина израде уметничког дела морају применити неке напредније методе обраде резултата мерења.

Хемометријске методе обраде добијених мултиваријантних података из квалитативне анализе или самих спектра који садрже потребне информације су се показале као врло ефикасне.

На тај начин се могу, из наизглед гомиле неповезаних сигнала и информација, генерисати корисни аналитички подаци и нова сазнања о анализираним предметима културног наслеђа.

2.4 Енергетски дисперзивна спектрометрија карактеристичног X зрачења (*EDXRF* спектрометрија)

Спектрометрија карактеристичног X зрачења се данас сусреће у различитим инструменталним техникама (*EDXRF*, *WDXRF*, *EXAFS*,...) које се углавном могу поделити на основу типова и особина извора ексцитације и сигнала односно информација које се генеришу. Ипак, *EDXRF* спектрометрија се издвојила по обиму коришћења и доступности што је вероватно последица олакшаног коришћења кроз једноставније прилагођене софтвере и поједностављених процедура рада. Дијапазон корисника ове инструменталне опреме је сада значајно шири и не укључује само стручњаке из повезаних природних наука попут физичке хемије, физике, геологије, биологије и хемије.

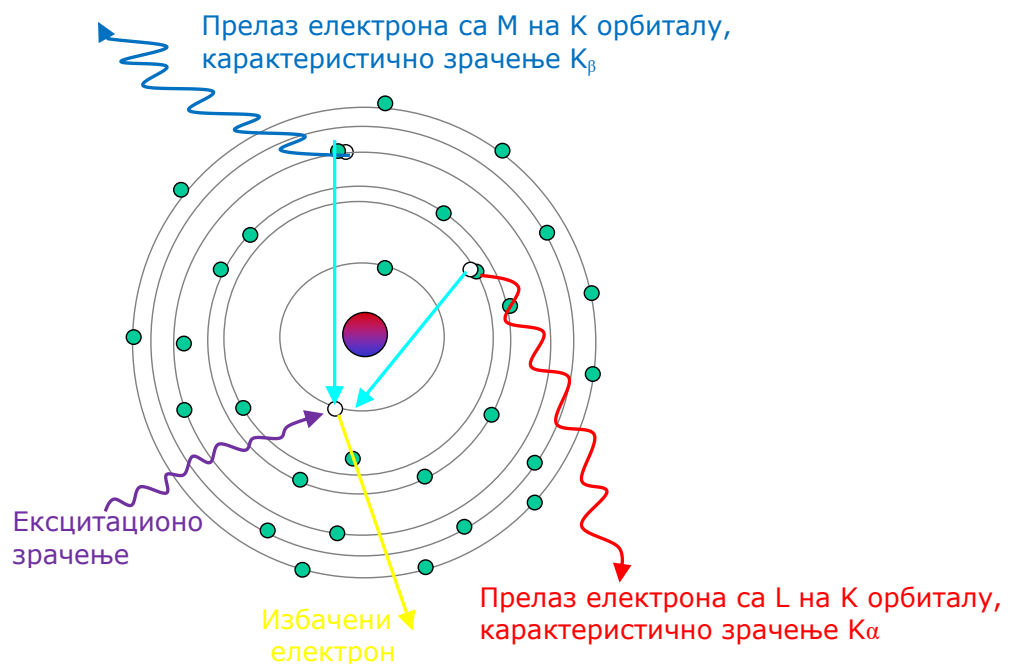
Сам акроним *EDXRF* (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) описује методологију рада односно детекцију карактеристичног X зрачења помоћу мерења и квантификовања струјних импулса које то зрачење генерише у одговарајућем полупроводничком детектору, резултујући спектром формираном на основу вредности енергија и њихових интензитета. Реч флуоресцентно показује да се ради о индукованом а не спонтаном природном процесу.

Обзиром да се у овом раду користе резултати добијени применом преносног *EDXRF* спектрометра са ексцитационим снопом рендгенског зрачења милиметарских димензија у наставку текста биће наведени основни теоријски постулати на којима је та инструментална техника базирана.

Физички феномен интеракције ексцитационог (електромагнетног или честичног) зрачења са атомима материјала праћен емисијом карактеристичног флуоресцентног X зрачења је основа на којој је формирана *EDXRF* спектрометрија као аналитичка техника.

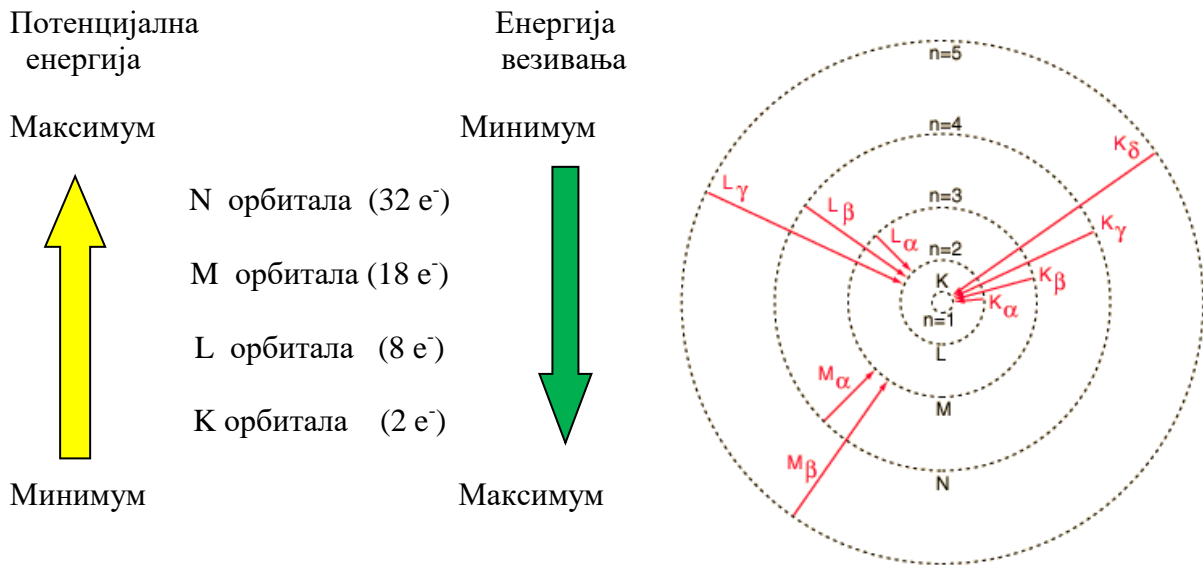
Уколико се атом изложи зрачењу одређене енергије може доћи до неколико различитих интеракција које као одговор генеришу карактеристично електромагнетно зрачење чија се енергија може измерити и квантификовати.

У случају да ексцитационо зрачење преда довољно енергије електронима из омотача доћи ће до раскидања њихове везе са језгром и избацивања из атома при чему се нарушава енергетско стање атома који постаје ексцитиран и прелази у нестабилно више енергетско стање. Због тога врло брзо долази до фазе деексцитације атома кроз процес реаранжирања електрона у омотачу тако што то упражњено место попуњава слабије везан електрон са неке од суседних или даљих атомских орбитала при чему се вишак енергије емитује у форми електромагнетног зрачења (слика 1).



Слика 1. Приказ фотоелектричне апсорпције и емисије карактеристичног X зрачења

У зависности од типа атомских орбитала између којих долази до прелаза и размене електрона разликујемо различите вредности енергија карактеристичног зрачења чија је номенклатура линија приказана на слици 2. На основу енергија везивања електрона у атому највероватнија је интеракција ексцитационог рендгенског зрачења са електронима из K и L орбитала омотача што дефинише и опсег емитованих енергија карактеристичног зрачења. Већина лаких и средње тешких хемијских елемената емитује само K_{α} и K_{β} линије док тежи елементи емитују енергије које потичу из K , L и M орбитала што значајно усложњава изглед спектра.



Слика 2. Приказ могућих електронских прелаза у атому при којима долази до емисије карактеристичног X зрачење и номенклатура линија

Веза између енергије фотона електромагнетног X зрачења и његове таласне дужине је дата формулом:

$$\lambda \text{ (nm)} = 1.24/E \text{ (keV)} \quad (1)$$

На основу тога се енергетска област карактеристичног X зрачења дефинише у интервалу од 0,1-100 keV иако се за већину полупроводничких детектора интервал од 1 до 30 keV дефинише као оптимални аналитички опсег.

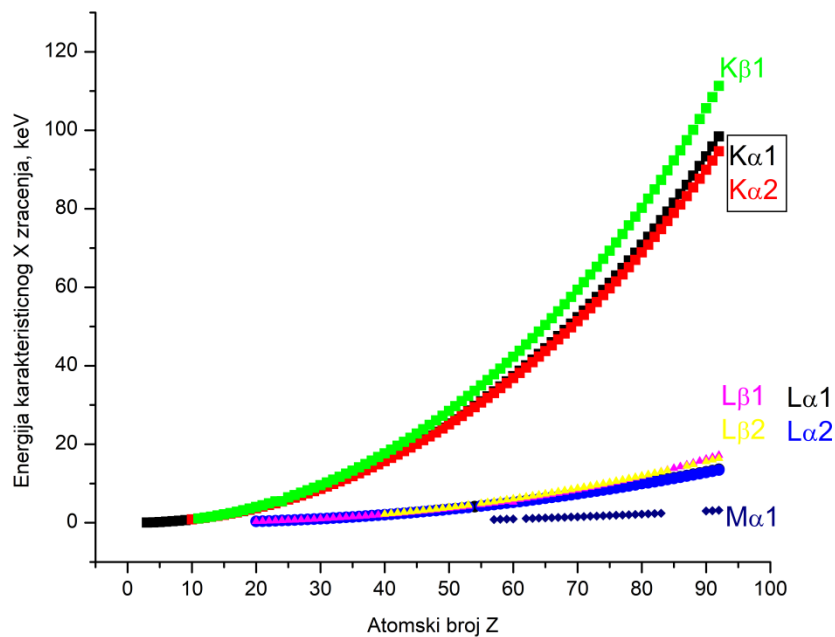
Енергија флуоресцентног карактеристичног X зрачења је директно пропорционална квадрату вредности атомског броја елемента (Z^2) на основу формуле 2 (Мозлијев закон (*Moseley*)) па се може предвидети и израчунати и манифестује се у периодичним енергетским интервалима.

$$1/\lambda = K \cdot (Z - s)^2 \quad (2)$$

где K представља константу која има различите вредности за електронске прелазе унутар атома сваког хемијског елемента док s представља константу заклањања и има вредност близу 1 [29].

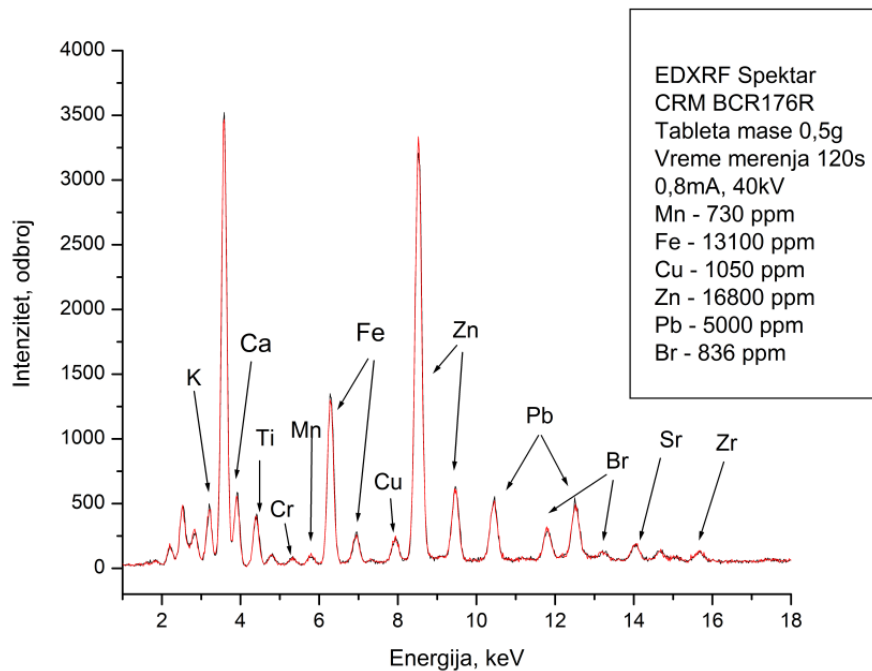
На основу тога се објашњава да придев карактеристично означава чињеницу да не постоје два хемијска елемента која имају исту енергију прелаза са истих орбитала што омогућује изврстан аналитички потенцијал методе, јер се мерењем енергије емитованог зрачења може идентификовати атом односно хемијски елемент.

Компликацију представља чињеница да постоје електронски прелази са различитих орбитала код неких хемијских елемената чије се карактеристичне X енергије преклапају у довољном обиму да их детектори дефинисане резолуције не могу раздвојити што значајно отежава њихову једнозначну идентификацију и квантификацију (слика 3).



Слика 3. Приказ серија енергија карактеристичног X зрачења у зависности од хемијског елемента (вредности енергија преузете су из референце [30])

На основу мерења интензитета сигнала одређене енергије карактеристичног зрачења формира се *EDXRF* спектар приказан као зависност интензитета у односу на енергију. Вредност енергије пика у *EDXRF* спектрима идентификују одређени хемијски елемент док његова површина (или висина) указују на заступљеност тог елемента у анализираном материјалу. Важно је нагласити да међусобни односи пикова који одговарају одређеним хемијским елементима не могу бити преликани на њихов удео у анализираном материјалу јер се ефикасност ексцитације и детекције значајно мења са енергијом карактеристичног X зрачења (слика 4).



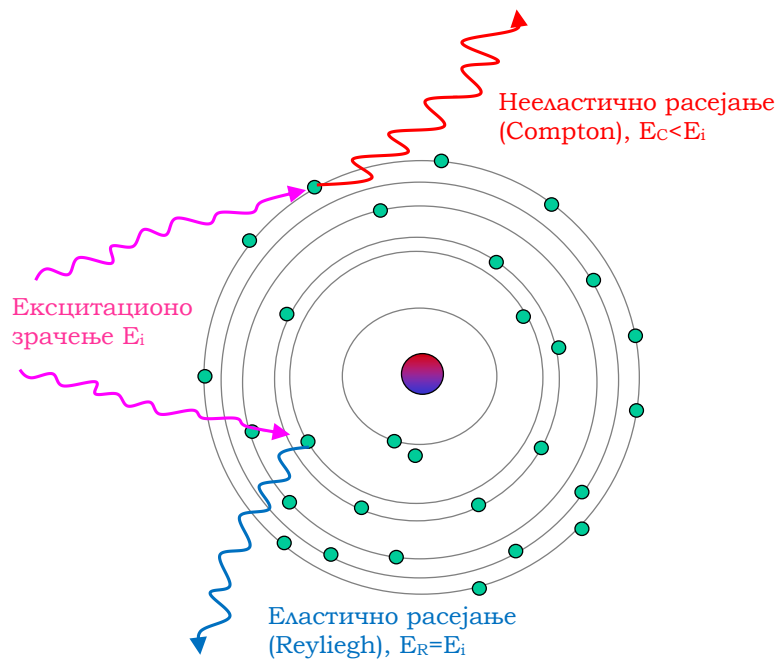
Слика 4. Приказ *EDXRF* спектра мултикомпонентног једињења

Поред карактеристичног X зрачења које потиче од фотоелектричне апсорпције, приликом интеракције атома појединачних хемијских елемената са ексцитационим зрачењем, у *EDXRF* спектрима се појављују и одређени пикови који нису повезани са елементним саставом анализираниог материјала већ је то последица несавршености мерне опреме и геометрије мерења и интеракције рендгенског ексцитационог зрачења са материјалом као целином [29].

Ту спадају пикови који потичу од еластичног Рејлијевог (*Rayleigh*) и нееластичног Комптоновог (*Compton*) расејања фотона ексцитационог зрачења на атомима анализираниог материјала као и сумациони и тзв. *escape* пикови који настају као последица несавршености детекторског система.

Расејање описује физички феномен интеракције фотона ексцитационог зрачења са материјалом при чему долази до промене правца кретања фотона. Уколико упадни фотон интерагује са чврсто везаним електроном неће доћи до преноса енергије и расејани фотон ће имати исту енергију као и ексцитациони што се дефинише као еластично или Рејлијево расејање.

Са друге стране, ако фотон интерагује са слабо везаним електроном доћи ће до делимичног преноса енергије на тај електрон, али недовољно да се раскине веза са језгром и да се електрон избаци из атома (фотоелектрична апсорпција). Услед тога, расејани фотон након интеракције има мању енергију од ексцитационе што се дефинише као нееластично или Комптоново расејање (слика 5).



Слика 5. Графички приказ еластичног и нееластичног расејања фотона на електронском омотачу атома

Интензитет еластичног расејања се повећава код интеракције са атомима тежих хемијских елемената и металичних структура док је нееластично расејање више заступљено код лакших хемијских елемената и структура мање густине.

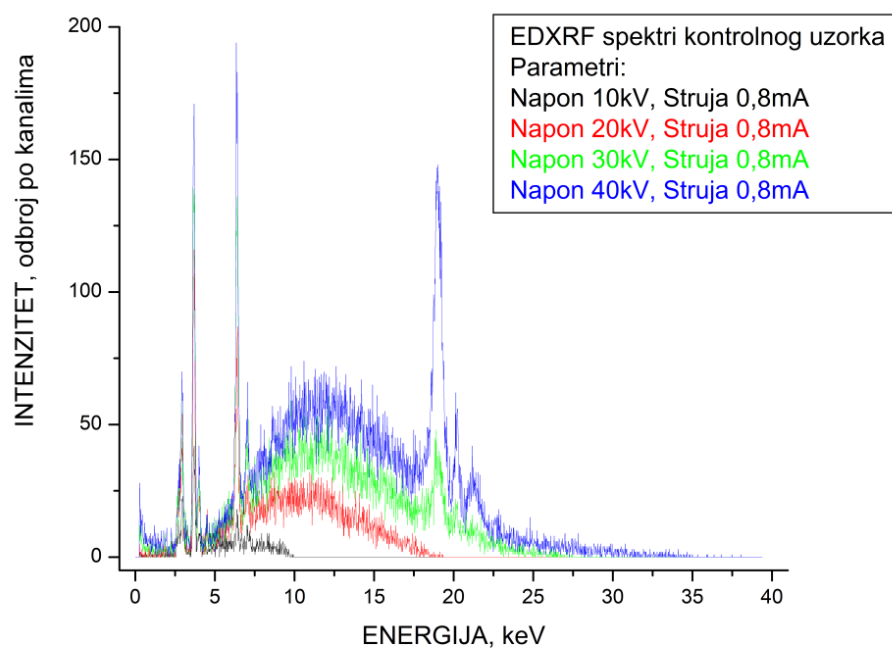
Сумациони пикови се у *EDXRF* спектрима појављују услед немогућности спектрометра да раздвоји два фотона исте енергије која у кратком временском интервалу стигну у детектор већ их детектује као један фотон двоструке вредности енергије. Појава се дешава код интензивних карактеристичних зрачења и могуће је кориговати, или посебним софтвером или смањењем интензитета карактеристичног зрачења кроз промену услова мерења.

Escape пикови такође потичу од несавршености процеса детекције укупне енергије карактеристичног зрачења у кристалу силицијума где приликом детекције долази до екситације атома силицијума и емисије његовог карактеристичног зрачења чиме се смањује енергија коју детектор региструје. У највећем броју случајева, сви генерисани фотони ће бити апсорбовани унутар кристала и тако поново детектовани уз очување укупне енергије која је ушла у детектор. Али, постоји одређена вероватноћа да део фотона карактеристичног зрачења силицијума који настају у граничним областима кристала детектора напусти запремину детектора на тај начин односећи део енергије вредности 1,74 keV што је карактеристична енергија силицијума (*K α*). Детектор региструје мањи струјни импулс што ствара пик карактеристичног *X* зрачења који је за 1,74 keV мање вредности од пика фотоелектричне апсорпције. Вероватноћа овог процеса није велика, ефекат је највероватнији за карактеристичне енергије блиске вредности апсорпционе ивице силицијума (1,838 keV) где је вероватноћа око 3% док је на енергијама око 10 keV већ много мања и износи око 0,1%. [29].

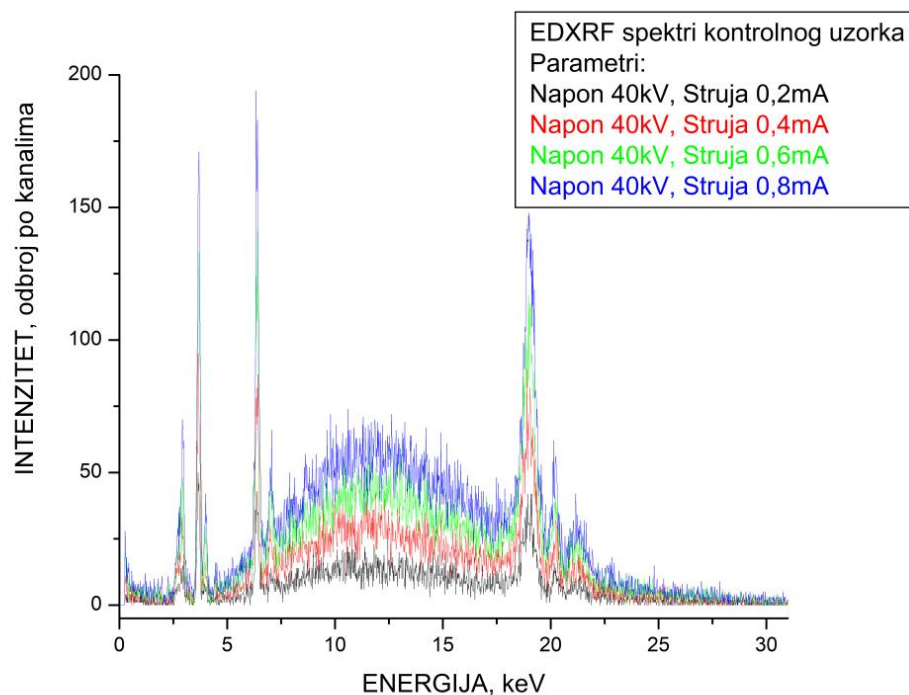
И на крају, поред ових спектралних пикова дискретне структуре у спектрима се манифестују и ефекти континуалне емисије закочног рендгенског зрачења (немачки израз *Brehmstrahlung* или енглески *Continuum*) која значајно утиче на изглед спектра и положај базне линије, а зависе највише од интензитета односно енергије екситационог рендгенског зрачења. Ово зрачење потиче из рендгенске цеви која генерише екситационо зрачења, као последица успоравања електрона у материјалу аноде при чему се смањење кинетичке енергије електрона емитује као континуално електромагнетно зрачење. Опсег овако емитованих енергија иде од нулте па све до максималне вредности која је дефинисана максималном кинетичком енергијом убрзаних електрона коју одређује примењени напон на рендгенској цеви.

На сликама 6 и 7 су приказани *EDXRF* спектри снимљени са различитим вредностима примењеног напона и јачине струје где је јасно видљив утицај тих параметара на интензитет континуалног закочног зрачења и пикова карактеристичног *X* зрачења. Приликом оптимизације услова екситације је

потребно изабрати најприкладније вредности напона и јачине струје како би се генерисали најинформативнији *EDXRF* спектри.



Слика 6. Утицај напона рендгенске цеви на емисију континуалног закочног зрачења и изглед *EDXRF* спектра

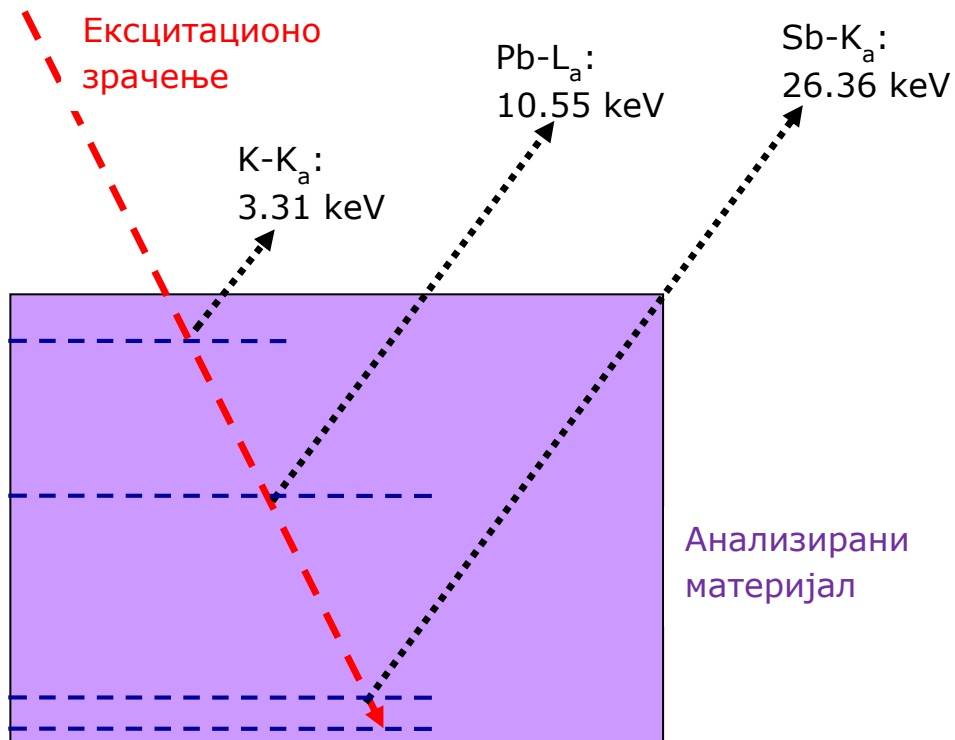


Слика 7. Утицај јачине струје рендгенске цеви на емисију континуалног закочног зрачења и изглед *EDXRF* спектра

Пикови који потичу од еластичног и нееластичног расејања као и сигнал закочног зрачења, обзиром да потичу од интеракције са анализираним материјалом, садрже одређене информације о хемијском саставу и структури и могу се искористити приликом прорачуна и калибрација као и приликом хеометријске анализе.

Без обзира на енергију и интензитет ексцитационог зрачења, *EDXRF* спектрометрија је у основи површинска техника анализе, јер је анализирана запремина узорка ограничена енергијама карактеристичног X зрачења које потиче од атома конститутивних елемената узорка као и од енергије ексцитационог зрачења.

Карактеристично зрачење малих енергија, након ексцитације бива највећим делом апсорбовано или у самом узорку или у ваздуху који се налази на оптичком путу до детектора. Због тога је ефикасност ексцитације и детекције значајно различита од елемента до елемента и смањује се са удаљавањем енергије карактеристичног зрачења од енергије ексцитације (слика 8).



Слика 8. Приказ информативних запремина за различите хемијске елементе

То значи да за различите хемијске елементе, под истим условима експитације и детекције, не анализирамо исту запремину материјала односно резултати се не односе на физички исту количину анализираниог материјала.

Параметар који описује величину те запремине узорка се назива критична или информативна запремина D (или критична дубина продирања – *Critical Penetration Depth*), представља ону запремину (дубину) анализираниог материјала из које потиче 99% детектованиог сигнала и математички се изражава као:

$$D = \frac{1}{\rho \cdot \mu_M(E_i)} \quad (3)$$

где је $\mu_M(E_i)$ масени коефицијент слабљења за енергију карактеристичног зрачења (зависи од детектованиог елемента), а ρ представља густину анализираниог материјала [31].

Код лакших елемената, дубина узорка из које се добија резултат је реда величине неколико десетина микрона док за К линија тежих елемената износи и неколико милиметара. На апсорпцију у материјалу узорка се не може утицати, али се апсорпција на оптичком путу може умањити погодним избором саме геометрије мерења (минимизирање дужине оптичког пута) или уклањањем ваздуха са тог оптичког пута (испирање хелијумом или вакумирање оптичког пута). Приликом вакумирања се мора водити рачуна да одређени предмети културног наслеђа не смеју бити изложени вакууму нити је лако обезбедити вакуум код преносне опреме што ограничава његову примену приликом испитивања културног наслеђа.

Због тога се приликом примене *EDXRF* спектрометрије у ваздуху не могу детектовати хемијски елементи лакши од силицијума јер ће њихово карактеристично X зрачење у потпуности бити апсорбовано на оптичком путу и неће доспети до детектора. Уколико је анализирани материјал хомогене структуре проблем различите апсорпције карактеристичног зрачења се може математички кориговати.

Међутим уколико се ради о материјалу који има сложену вишеслојну и нехомогену структуру, резултате *EDXRF* спектрометрије треба пажљиво

анализирати и интерпретирати како би се добиле тачне и поуздане информације о саставу анализираног предмета.

Као што је већ познато, предмети културног наслеђа су често комплексне вишеслојне и нехомогене структуре па се због тога резултати анализе морају детаљно анализирати пре формирања одређених знања о квалитативном а посебно квантитативном саставу.

За генерисање ексцитационог зрачења можемо користити радиоизотопе погодних енергија гама зрачења (^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am), рендгенске цеви различитих снага, али и велике синхротронске инсталације.

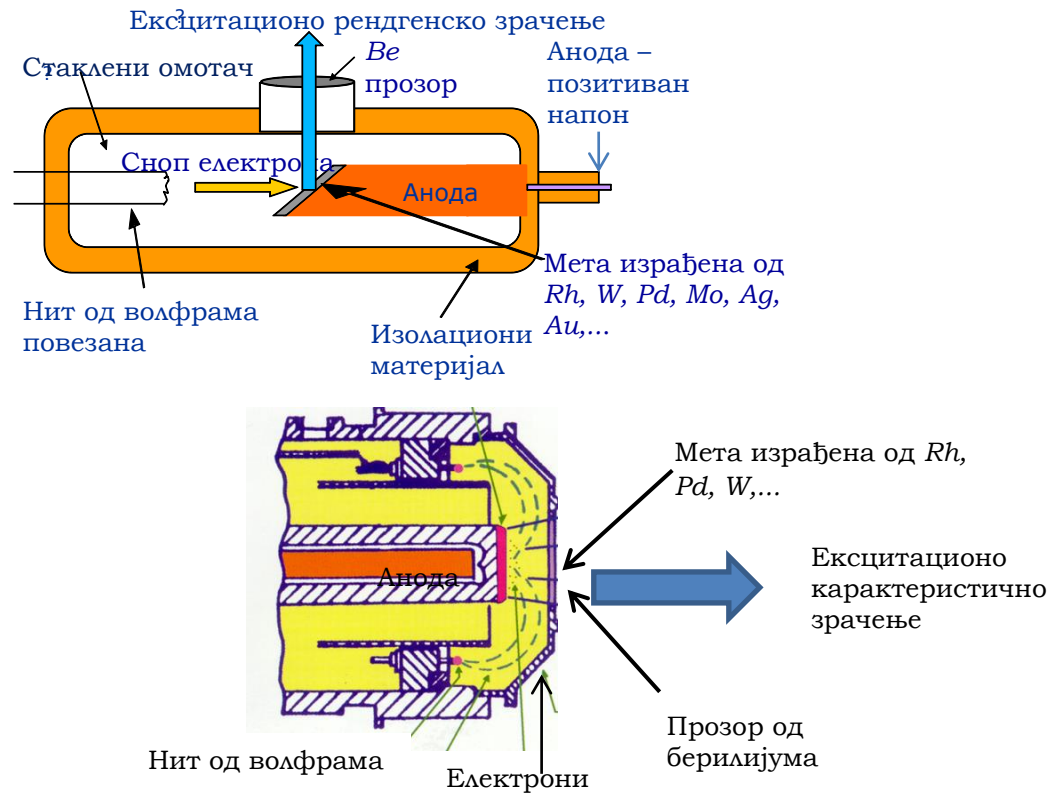
Најчешће се данас у употреби налазе различите верзије рендгенских цеви па ћемо даље у тексту дефинисати принципе рада и особине рендгенских цеви као извора ексцитационог електромагнетног зрачења.

Емисија рендгенског X зрачења је заснована на карактеристичном флуоресцентном X зрачењу које настаје као производ фотоелектричне интеракције убрзаног снопа електрона са материјалом аноде рендгенске цеви. Сноп електрона се генерише загревањем волфрамове нити, а усмерава се и убразава примењеним напоном на електродама.

Избор материјала од којег је израђена анода одређује енергију ексцитационог зрачења тако да је приликом одабира рендгенске цеви потребно водити рачуна о врсти испитивања која ће се спроводити јер ће се пикови карактеристичног зрачења елемента од којег је израђена мета аноде стално појављивати у *EDXRF* спектрима што значајно отежава идентификацију и квантификацију тог елемента.

Из тог разлога се приликом израде анодне мете бирају елементи који, поред физичких карактеристика, задовољавају и критеријум да се не налазе често у природи (као што су волфрам, молибден, родијум, паладијум, злато, сребро и др.) како би се њихово присуство у спектрима могло лакше кориговати.

Обично разликујемо два типа рендгенских цеви, оне са излазом снопа са стране и цеви са изласком ексцитационог снопа на врху (*end point X-Ray tube*). (слика 9)



Слика 9. Шематски приказ рендгенске цеви са излазом снопа са стране (*Side Window X-Ray Tube*)

Излаз из вакумске цеви је затворен прозором од берилијума, јер је то најлакши хемијски елемент од којег се може израдити нека физичка препрека која одваја унутрашњи вакуумирани простор од спољашње средине.

Генерисани екситациони сноп карактеристичног X зрачења се мора фокусирати како би се постигла дефинисана површинска резолуција и смањили ефекти расејаног зрачења у циљу обезбеђења максималне заштите од јонизујућег зрачења.

Најчешће се користе тачкасти (*Pin Hole*) колиматори израђени од слојева више различитих материјала, са алуминијумом као завршним слојем, како би се смањила могућност да се њихово карактеристично X зрачење детектује, прикаже у спектрима и погрешно припише анализираном материјалу.

Уколико контролна јединица која управља радом рендгенске цеви омогућује промене вредности радног напона и јачине струје могуће је оптимизовати начине екситације и ускладити их са специфичним захтевима сваког

појединачног испитивања. Предност је такође и могућност примене филтерских техника као и евентуално секундарних мета како би се додатно прилагодио начин екситације сваком испитивању.

Филтери израђени од одређених хемијских елемената (најчешће алуминијума) могу значајно смањити емисију континуалног зрачења која се детектује чиме се побољшава квалитет снимљених спектра и повећава осетљивост методе.

Примена секундарних мета приликом екситације омогућује промену енергије екситационог зрачења које сада не зависи само од аноде рендгенске цеви него и од материјала мете чиме се додатно може прилагодити начин екситације.

Код преносних или ручних *EDXRF* спектрометара (који су од нарочитог интереса за анализу предмета културног наслеђа), за производњу екситационог зрачења се користе рендгенске цеви мале снаге јер омогућују несметан рад на терену чак и са батеријским напајањем [31].

Детекција карактеристичног X зрачења се реализује полупроводничким детекторима способним да генеришу струјне импулсе пропорционалне енергији детектованог зрачења.

Још од 1970-тих година се користе углавном детектори базирани на силицијуму, почевши од прве генерације израђене од кристала силицијума у који су уграђени атоми литијума тзв. *Si(Li)* детектора који су имали одличне спектроскопске карактеристике, али су захтевали константно хлађење течним азотом што је доста компликовало њихову употребу ван лабораторијског простора (слика 10).

Следећу генерацију су представљали детектори сачињени од чистог силицијума (*Si-PIN*) активне површине до 25 mm^2 и дебљине неколико стотина микрона. Услед мањих димензија имали су мању ефикасност за веће енергије карактеристичног X зрачења тако да обично нису детектовали вредности веће од 30 keV што је онемогућавало детекцију K линија тежих елемената.



Слика 10. Приказ најчешће коришћених полупроводничких детектора X зрачења са карактеристикама (преузето са www.amptek.com)

Са друге стране, велику предност је пружала могућност хлађења детектора термоелектричним Пелтјеовим ефектом (*Peltier*) која је омогућила смањење димензија детекторског система и израду преносних модела инструмената (слика 10).

Најновија генерација детектора користи савременију технологију поново засновану на силицијуму (*Silicon Drift Detector – SDD*) која је омогућила далеко боље спектроскопске и динамичке карактеристике детектора и детекциј интензивних сигнала карактеристичног X зрачења услед унапређеног односа сигнал/шум уз задржавање термоелектричног хлађења система. Тако су значајно смањене димензије и енергетски захтеви детекторског система без нарушавања детекционих могућности што је омогућило развој и примену преносних и ручних *EDXRF* спектрометара (слика 10).

Сама детекција флуоресцентног карактеристичног X зрачења је заснована на принципима физике чврстог стања и интеракције зрачења са материјалом полупроводничких карактеристика (силицијум) који је постављен између наелектрисаних електрода.

При интеракцији са ексцитационим зрачењем долази до јонизације атома слицијума, ослобађања електрона и формирања „шупљина“ у чврстој структури при чему се настали електрони крећу ка позитивној електроди генеришући одређени струјни импулс који је пропорционалан упадном зрачењу на основу формуле:

$$n = E/e \quad (4)$$

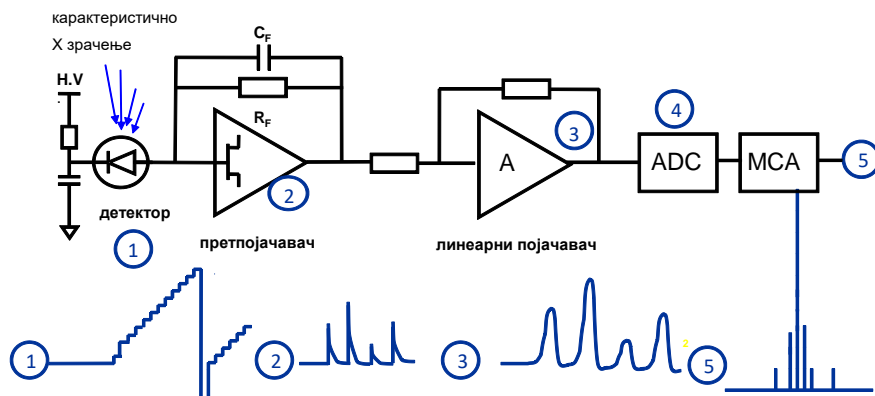
где је

n - број насталих парова електрон-шупљина;

E - енергија детектованог карактеристичног X зрачења;

e - енергија формирања пара електрон-шупљина која за Si износи 3.8 eV на температури течног азота.

Формирани струјни импулс се појачава спектроскопским претпојачавачем и линеарним појачавачем уз одржавање пропорционалности сигнала а затим аналого-дигитални конвертор (ADC *Analog-to-Digital Converter*) претвара аналогни струјни сигнал у дигиталну информацију коју вишеканални анализатор (*MCA Multi Channel Analyzer*) похрањује у одређени меморијски простор (канал) и тако бележи вредности и број насталих струјних импулса (слика 11).



Слика 11. Шематски приказ детекције карактеристичног X зрачења и генерисања $EDXRF$ спектра (преузето са сајта www.amptek.com)

На основу познатог односа између енергије и струјног импулса генерише се *EDXRF* спектар који представља графички приказ броја фотона карактеристичног X зрачења у зависности од њихове енергије. Енергија тих фотона се може повезати са одговарајућим хемијским елементом а њихов број са уделом односно заступљеношћу тог елемента у анализираном материјалу.

Дуже време мерења резултује бољом статистиком бројања и квалитетнијим резултатима испитивања при чему је потребно водити рачуна о времену излагања анализираног материјала ексцитационом рендгенском зрачењу како не би дошло до његовог оштећења.

Одговарајућим софтверима се генерисани *EDXRF* спектри анализирају у циљу спровођења квалитативних и квантитативних испитивања и одређивања елементног састава анализираног материјала.

На основу до сада наведеног могу се дефинисати одређене предности, мане и ограничења *EDXRF* спектрометрије као инструменталне аналитичке технике.

Основна предност је свакако могућност брзе недеструктивне, и у одређеним случајевима неинвазивне, мултиелементне анализе са приказом резултата у реалном времену што даје добру прилагодљивост самог процеса испитивања и потврду валидности резултата односно избора анализираних позиција.

Додатна предност је расположивост преносних и ручних верзија *EDXRF* спектрометара за реализацију теренских *in-situ* мерења уз унапређење опреме и софтвера и поједностављење самог поступка чиме је омогућено да и сарадници без формалног образовања из природних наука лако користе инструменте и реализују испитивања.

Што се тиче недостатака, ту свакако спада ограничење да се ради о елементној анализи без могућности детекције хемијских веза, односно једињења тако да је често потребна примена комплементарне молекулске анализе за правилно тумачење резултата испитивања.

Поред тога, приметна је слаба ефикасност детекције лакших елемената што ограничава примењивост за одређене категорије материјала. Компликована квантитативна анализа у многоме зависи од врсте матрикса и природе

анализираног материјала и примењива је само на утврђену хомогену запремину анализираног материјала.

Све ово наведено је утицало на развој примене *EDXRF* спектрометрије у проучавању предмета културног наслеђа па се данас различите варијанте ове инструменталне технике најчешће користе за те намене.

2.5 Хемометријске методе за мултиваријантну анализу резултата испитивања предмета културног наслеђа

Примена инструменталних техника и аналитичких метода у поступцима проучавања предмета културног наслеђа генерише велики број резултата али у одређеним случајевима потребне информације није могуће добити добити само анализом измерених физичкохемијских величина. Резултати самих испитивања су у основи мултиваријантни, односно свако мерење (или сваки узорак/предмет) садржи више различитих величина (обележја) које могу бити међусобно повезане и корелисане. Тако велики број генерисаних обележја и потенцијално скоро неограничен број недеструктивних испитивања односно анализираних предмета може отежати препознавање међусобних односа резултата мерења и значајних информација као и њихово коришћење. Због тога, мултиваријантна анализа, која разматра више променљивих, обухвата више релевантних аспеката истраживања и генерише информативније резултате [32].

Квалитет и поуздност тих информација, заснованих на аналитичким резултатима, су неопходни јер се на њиховој интерпретацији заснивају бројни закључци и формирају нова сазнања. Један од начина за ефикасну обраду великог броја мултиваријантних података и екстракцију корисних информација на основу којих је могуће донети одговарајуће закључке је хемометријска анализа резултата испитивања.

Сам израз хемометрија је по први пут навео 1971. године шведски хемичар *Svante Wold* користећи шведски еквивалент речи (*kemometri*) а затим и њену енглеску верзију дефинишући хемометрију као дисциплину екстракције хемијски релевантних информација из података добијених из хемијског експеримента. Израз је неколико година касније прецизније дефинисао амерички хемичар *Bruce Kowalski* а већ 1974. је формирана и прва организација, *International Chemometrics Society* [33].

На први поглед се хемометрија може описати као коришћење статистичких и/или математичких техника за обраду мултиваријантних резултата мерења и екстракцију информација из скупа података што свакако значи да је као поступак постојала у неком облику и пре него што је именована [34].

Хемометријска анализа се заснива на правилној организацији аналитичких података (формирање скупова резултата) и избору најбоље метода за екстракцију обележја (информација) који зависи од типа података, жељене информације или самог циља истраживања.

Најчешће примене хемометријских метода су забележене приликом студија порекла археолошких керамичких, стаклених и металних материјала и може се рећи, на основу броја и квалитета публикованих резултата да се сматрају незаобилазним сегментом сваке озбиљне научне студије [35-40].

Разлог за то је што су ови предмети по својој природи хомогени или се та хомогеност може претпоставити, па је квантификација садржаја хемијских елемената или нека друга хемијска или структурна карактеристика поуздан аналитички резултат који се може потврдити поређењем добијених резултата са сертификованим физичким или хемијским стандардима.

Таква претпоставка се може обезбедити код археолошких керамичких, стаклених и металних предмета правилним избором и припремом предмета/узорака испитивања и дефинисањем хомогене анализиране запремине у односу на коју се резултати испитивања квантификују. Понекад се хемометријски поступак спроводи и на подацима који у основи нису квантитативни већ семи-квантитативни јер поступак квантификације из неког разлога није могуће спровести. У том случају се користе подаци генерисани инструментима који су прилагођени на такав начин да осликавају карактеристике анализираних предмета слично као и хемијски састав (површине или висине пикова, ретенциона времена и сл.).

С друге стране, много мање покушаја је забележено да се хемометријски приступ примени за анализе изведене на бојеним слојевима на различитим подлогама и носиоцима [41-43].

Отежавајући фактор представља присутна нехомогеност односно вишеслојност анализиране површине (запремине) предмета која неједнако учествује у генерисању спектралне информације. Услед тога није прецизно дефинисано на шта би се односили квантитативни резултати садржаја хемијских елемената који би били изражени или као концентрација или као апсолутни садржај и да ли би ти резултати правилно описали анализиране предмете.

Поред тога, квантификација би у одређеним случајевима захтевала деструктивну врсту аналитичког поступка што најчешће није прихватљиво за предмете културног наслеђа. Зато се код оваквих испитивања као резултат углавном користе спектралне информације добијене неинвазивним и недеструктивним техникама које немају квантитативни карактер али и даље описују одређене карактеристике анализираних предмета и њихове међусобне односе [44,45].

Охрабрујуће је да је документована примена хеометријских анализа на подацима генерисаним различитим аналитичким поступцима, али се из до сада објављених резултата може закључити да постоји простор да се овај сегмент дубље истражи.

Класификацији анализираних предмета увек претходи поступак редукције димензија односно трансформација почетне информације приказане у великом скупу података у информацију која је садржана у мањем броју променљивих уз максимално очување почетне информације о скупу.

Ово је посебно важан корак уколико се користе спектралне информације у оригиналном облику јер њихов број може бити велики што углавном зависи од техничких карактеристика (резулација и опсег мерења) самог инструмента.

Хеометријски приступ заснован на препознавању облика (*Pattern Recognition*) је вероватно најчешће коришћен за проучавање предмета културног наслеђа и дефинишемо га као проналажење начина да се нека физичка или хемијска величина (концентрација неког елемента или једињења, спектрални интензитет), повеже са одређеном информацијом или знањем о анализираном предмету.

Може се претпоставити да се у оквиру бројног мултиваријантног скупа који садржи резултате испитивања може налазити скривена информација заснована на њиховој међусобној повезаности коју није могуће уочити услед великог броја визуелно неповезаних података [46, 47].

Мултиваријантни скуп аналитичких резултата се најчешће организује у матрицу података у којој број колона представља број променљивих-обележја (одређене физичкохемијске или спектроскопске карактеристике, измерене или изведене) док број редова представља број случајева

(испитивања). Селекција одговарајуће хеометријске методе зависи углавном од карактеристика анализираног предмета културног наслеђа и информација које се желе добити па због тога не зависи од врсте коришћене аналитичке технике и генерисаних инструменталних резултата што омогућује анализе и на сету података који је добијен различитим инструменталним техникама.

Хеометријска анализа мултиваријантног скупа података може се, у зависности од потреба за интерпретацијом резултата, примењивати са циљем постизања:

- редукције димензија и/или
- екстракције обележја и/или
- класификације.

Поступак редукције димензија је нашао своју примену код скупова података који садрже велики број променљивих како би се њихов број смањило што би омогућило лакшу визуелизацију иницијалне структуре почетног скупа (међусобни односи чланова скупа). Тако је основни циљ редукције димензија замена великог броја међусобно корелисаних величина са мањим бројем некорелисаних величина, уз очување информације садржане у почетном скупу.

Након спроведене редукције димензија, могуће је извршити екстракцију обележја из почетног скупа података на основу њихових међусобних односа који дефинишу структуре података унутар скупа и њиховог доприноса потенцијалној класификацији.

Обзиром на комплексну структуру предмета културног наслеђа и ниво информативности инструменталних аналитичких поступака којима се врши анализа, оправдано је закључити да је, поред мулти-инструменталног и мулти-дисциплинарног приступа испитивању, потребно користити и више различитих хеометријских метода како би се из почетног скупа података издвојило што више информација.

Овакав приступ је посебно важан за анализа уметничких слика, икона или других предмета комплексне структуре где поновна инструментална испитивања нису могућа, а и сам обим почетног испитивања може бити значајно лимитиран.

У области проучавања и испитивања предмета културног наслеђа најчешће је документовано коришћење следећих хеометријских метода:

- хијерархијска кластер анализа (*Hierarchical Cluster Analysis - HCA*);
- анализа главних компоненти (*Principal Component Analysis - PCA*) и
- дискриминантна анализа (*Discriminant Analysis DA*).

Кластер анализе, заједно са анализом главних компоненти, спадају у класу хеометријских метода без надгледања (*unsupervised methods*) што значи да се анализа врши на скупу података за које нису унапред познате информације о њиховој структури и повезаности тако да је сами циљ анализе најчешће откривање непознате унутрашње структуре почетног скупа података.

Са друге стране, дискриминантне анализе (методе са надгледањем-*supervised methods*) се примењују у случајевима када постоји одређено предзнање о структури скупа података и њиховим међусобним односима тако да резултат примене хеометријске методе треба да потврди и очува то предзнање или да га евентуално измени.

У одређеним случајевима се може десити да хеометријска анализа покаже да, одређено предзнање које је обично засновано на неким емпиријским разматрањима, не описује на одговарајући начин карактеристике анализираних предмета па се то предзнање мора изменити или прилагодити.

Није ретка ситуација примене хеометријских метода из обе класе на тај начин да се коришћењем методе без надгледања утврди одређено предзнање о структури информација садржаних у резултатима испитивања које се након тога провери и потврди, или оспори, коришћењем одговарајуће метода са надгледањем.

У наредним поглављима ће бити описане карактеристике поменутих хеометријских метода редукције димензија које се најчешће користе у савременим археометријским истраживањима.

2.5.1 Хијерархијска кластер анализа (HCA)

Основе кластер анализе су првобитно поставили биолози проучавајући сличности међу организмима утврђујући односе између различитих врста. На основу тих односа су организми и распоређени у графичке приказе са родовима и фамилијама који су названи породична стабла [46,47].

Слично томе, кластерна анализа треба да дефинише и сличности међу предметима на основу резултата испитивања спроведених на њима. Сам израз кластер (*cluster*) описује групу објеката сличних вредности.

Постоји неколико параметара којима се може квантификовати појам сличности [46,47]:

- коефицијент корелације међу објектима који има вредносту у опсегу од 0 до 1 (корелациони коефицијент вредности 1 описује идентичне објекте);
- Еуклидска дистанца (*Euclidean distance*) између објеката дефинисана формулом:

$$d_{kl} = \sqrt{\sum_{j=1}^J (x_{kj} - x_{lj})^2} \quad (5)$$

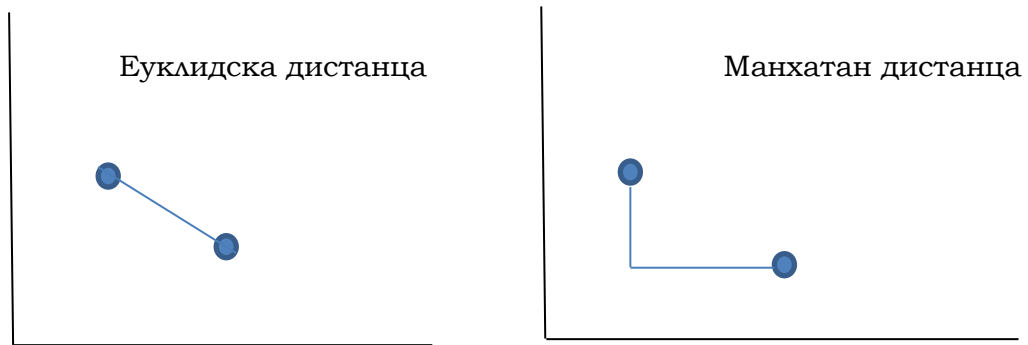
где су k и l објекти, а j представља појединачно мерење у скупу укупног броја мерења J ;

- Манхатан дистанца (*Manhattan distance*) између објеката дефинисана формулом:

$$d_{kl} = \sum_{j=1}^J |x_{kj} - x_{lj}| \quad (6).$$

За разлику од корелационог фактора који има ограничене вредности, за последња два параметра (Еуклидска и Манхатан дистанца) нема ограничења у вредностима. Што је дистанца мања, већа је сличност што је супротно ономе како се интерпретира вредност корелационог фактора.

Разлике између ова два начина израчунавања дистанце су јасније приказане графички на слици 12:



Слика 12. Графички приказ параметара сличности

Приликом примене параметра дистанце између објеката потребно је дефинисати и принцип интерпретације дистанце који може бити: [46,47]

- принцип најближе вредности (*Nearest neighbour*);
- принцип најудаљеније вредности (*Furthest neighbour*);
- принцип средње удаљености (*Average linkage*).

Циљ кластер анализе је груписање објеката (резултата у скупу података) на такав начин да у формираној групи буду сви објекти слични у складу са дефинисаним критеријумом а да се објекти које се налазе у различитим групама максимално разликују.

Начин формирања кластера може бити хијерархијски (растући или опадајући) или партициони што умногоме мења графички приказ и интерпретацију резултата.

Важно је напоменути да се резултати кластер анализе морају на неки начин потврдити јер не постоји претходно сазнање о повезаности анализираних објеката. То се може урадити неком другом хеометријском техником или утврђивањем структуре скупа података на неки други начин.

Кластер анализа је у различитим облицима нашла своју примену у археометрији јер се у литератури могу наћи бројни примери коришћења приликом проучавања археолошких предмета као што је проучавање порекла археолошке керамике у Бразилу [48], Сирији [49] и Италији, Сирији и Ирану [50] при чему су кластер анализом обрађивани аналитички резултати добијени различитим аналитичким техникама (*PIXE*, *EDXRF*, *TLD* и *XRPD*).

Кластер анализа је у овој дисертацији изабрана са циљем да пружи слику структуре почетних скупова у простору сличности. За обраду резултата испитивања коришћена је растућа хијерархијска кластер анализа заснована на Еуклидској дистанци и принципу најближе вредности растојања.

2.5.2 Анализа главних компоненти (PCA)

Хеометријска метода анализе главних компоненти, у стручној литератури позната још и као *Karhunen-Loeve* трансформација, се често користи за редукцију димензија почетног скупа података и екстракцију обележја. Дефиниције и начин коришћења су уведени још почетком 20. века и од тада се метода непрестано усавршавала и допуњавала што је резултовало бројним применама овог поступка на скупове података различитог порекла [51].

Значајнија примена се повезује са развојем рачунарских алгоритама и машина који су омогућили брзе анализе великог броја података што је свакако дало огроман подстицај примени свих хеометријских метода. Сам поступак укључује линеарно пресликавање почетног n -димензионог простора у нови мањи d -димензиони простор при чему је уобичајено да је вредност m неколико пута мања од вредности d [46,47].

Оригинални скуп улазних податка се може представити математички као матрица X димензија n и m , коју чине резултати мерења као n -та димензија (колоне матрице X) и случајеви (појединачна мерна места) као m -та димензија (редови матрице X).

На тај начин се резултати испитивања приказују као m различитих n -димензионих вектора који описују појединачно мерење (објекат). Приликом редукције димензија тог почетног скупа коришћењем анализе главних компоненти врши се пројекција n -димензионих података у простор мањих димензија d што се математички (матричним рачуном) може представити у облику формуле:

$$X = T \cdot P + E \quad (7)$$

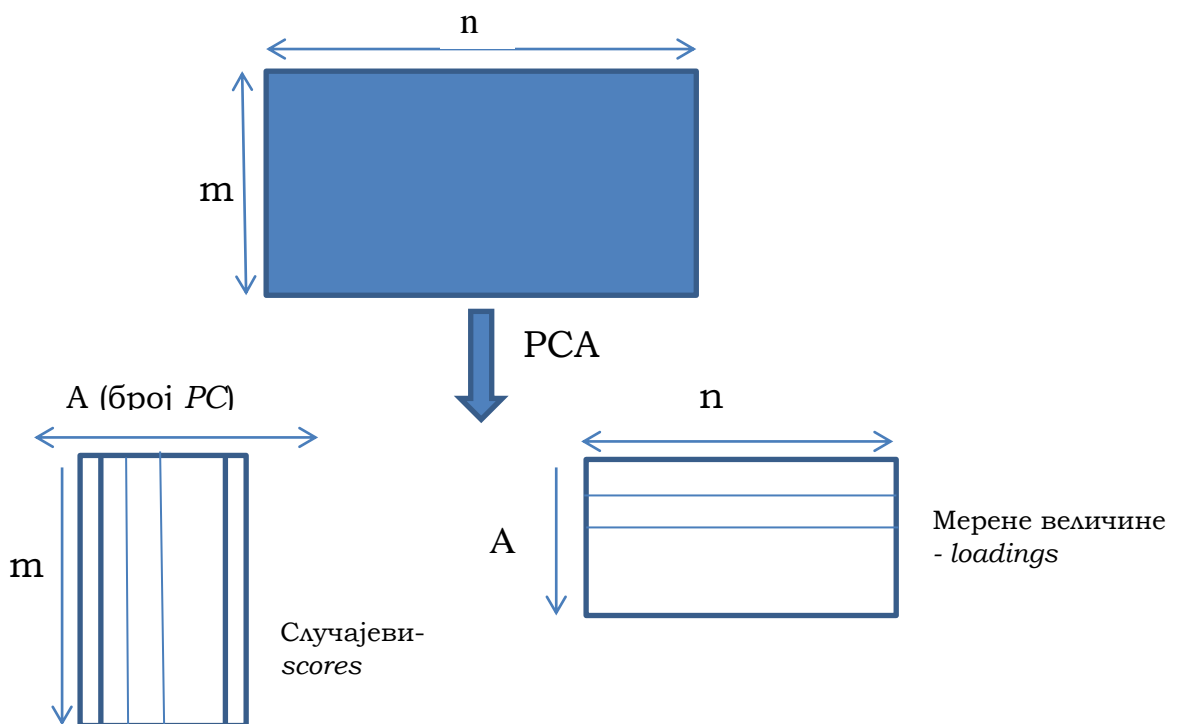
где се почетни оригинални скуп података, матрица X трансформише у 2 нова скупа (матрице), T димензија $n \times d$ и P димензија $d \times m$, а сам поступак се врши математичким поступком минимизирања сума квадрата грешака (или максимизацијом варијансе унутар скупа). Матрица E представља матрицу грешке у коју су укључене вредности инструменталне грешке (*noise*) и може се сматрати мером одступања моделованог скупа од почетног

скупа података. Димензије матрице E увек одговарају димензијама почетне матрице [46,47].

Тако се формирају нове, међусобно некорелисане променљиве, које се уобичајено називају главне компоненте (*PC-Principal Components*) и које математички представљају линеарну комбинацију полазних оригиналних јако корелисаних променљивих величина и на тај начин задржавају информацију о варијанси унутар почетног скупа.

На тај начин се поступак пројектовања вектора из почетне матрице X у простор матрице T (вектори колоне матрице X које представљају мерене величине (результате испитивања), а у литератури се често користи и енглески израз *loadings*) се реализује пројектовањем n променљивих у простор дефинисан одговарајућим бројем главних компоненти као координатним осама.

Аналогно томе, пројекција вектора почетне матрице који одговарају редовима (*случајеви* односно *предмети испитивања*, енглески израз *scores*) се такође може приказати као пројекција m величина у простор дефинисан главним компонентама као координатним осама (слика 13).



Слика 13. Графички приказ редукције димензија техником *PCA*

Величина сваке од главних компоненти се може представити вредношћу која се назива *eigenvalue* која представља проценат очувања информације из почетног скупа (матрице) података приликом редукције димензија.

Пре спровођења *PCA* хеометријске анализе потребно је извршити предтретман података у почетном скупу (матрици) на тај начин што се изврши њихова стандардизација (у литератури се често користи израз аутошкалирање) на нулту средњу вредност и једничну варијансу скупа [46,47]. У литератури се могу наћи и друге врсте трансформација од којих је најчешћа логаритамска.

Ово је посебно битно уколико су подаци исказани у различитим јединицама, односно ако су генерисани различитим инструменталним техникама. Већина комерцијалних софтвера за хеометрију овај корак спроводи аутоматски и није га могуће изоставити.

Са друге стране, ако су променљиве из почетног скупа изражене у истим мерним јединицама поступак стандардизације обухвата произвољан избор арбитрарних мерних јединица чиме се такође обезбеђује очување варијансе унутар почетног скупа података.

У научној и стручној литератури се могу наћи различити коментари о предтретману оригиналних података и његовом утицају на резултате анализе главних компоненти и њихово тумачење у археометријском контексту. Један од прихваћенијих ставова је мишљење да процес предтретмана само побољшава визуализацију редукције димензија, али да нема нарочити допринос на уочавање структуре скупа [52]. Због тога је у овој дисертацији коришћено само аутошкалирање почетних скупова.

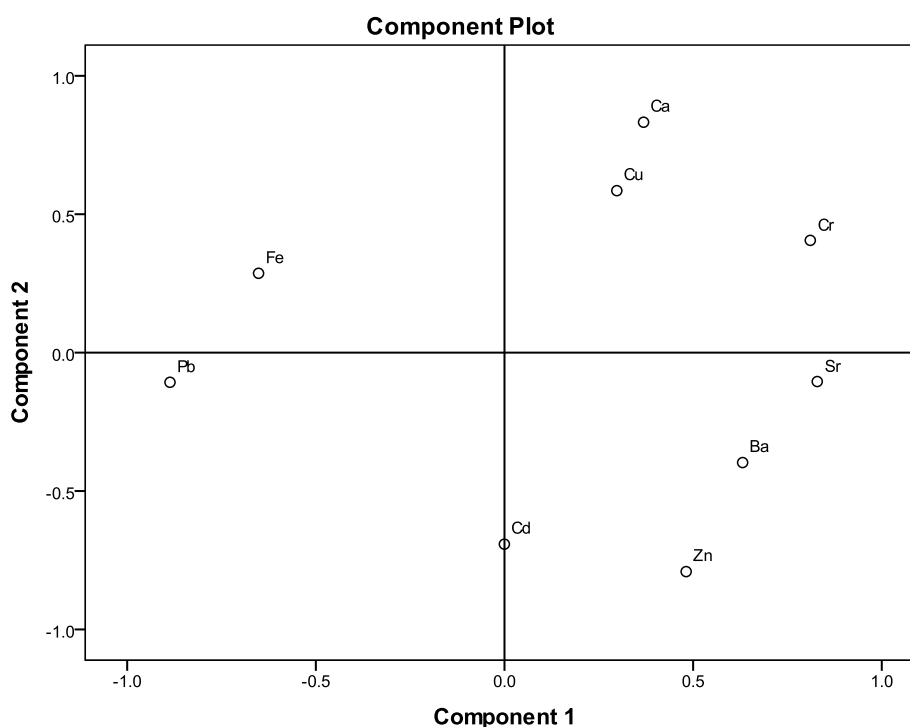
Број главних компоненти различитих од нуле је увек мањи од броја колоне из матрице оригиналних података, али и даље може бити велики и непрактичан за интерпретацију. Поступак избора довољног броја главних компоненти се разликује и може укључити нумеричку претходно задату вредност укупно очуване варијансе којом се одређује број неопходних главних компоненти за приказивање почетног скупа података.

Критеријум избора довољног броја главних компоненти се може исказати и преко вредности *eigenvalue* где се само компоненте са вредношћу већом од 1 сматрају релевантним и значајним и укључују у разматрање [53].

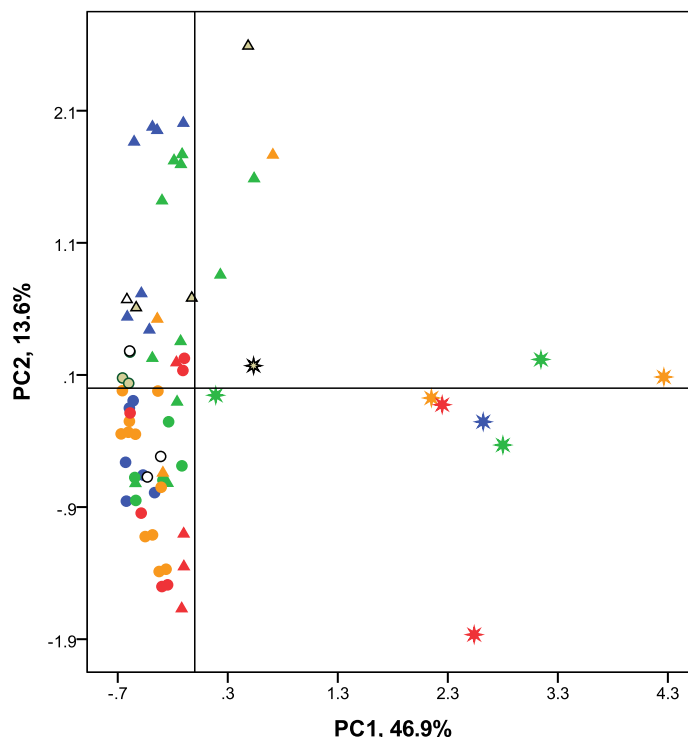
Идеално би било да три главне компоненте са највећим вредностима варијансе опишу 95% укупне очуване варијансе унутар почетног скупа података X , чиме се добија одлична слика структуре почетног скупа у простору редуковане димензије. Добра слика структуре почетног скупа је добијена у простору редуковане димензије ако је очувано 70% варијансе почетног скупа [34].

Процес редуције димензија се графички приказује у дводимензионом или тродимензионом координатном систему чије су осе дефинисане са прве две или три главне компоненте са највећом варијансом.

Вредности опсега на одговарајућим PC координатним осама су различите јер је на графикању *loadings*-а од -1 до 1 (слика 14), док на графикању *scores*-а опсег зависи од *eigenvalue* вредности и може бити већа од 1 (слика 15).



Слика 14. Пример графичког приказа *loadings* вредности



Слика 15. Пример графичког приказа *score* вредности

У оваквом графичком приказу се на једноставан начин могу уочити тачке (вредности) које се не понашају на исти начин као остатак скупа и постављени су у простору на одређеној раздаљини од дефинисаних група података [54]. Ове вредности се називају *аутлајери* (*outliers*). Начини одређивања *аутлајера* нису прецизно дефинисани и зависе од неколико фактора које је потребно узети у обзир. Поред статистичких метода одређивања *аутлајера*, *РСА* пружа лаку визуелну детекцију *аутлајера* у простору дефинисаном главним компонентама. Њиховим искључењем и накнадно поновљеном анализом на измењеном скупу података могуће је добити поузданије резултате хеометријске анализе. У одређеним случајевима је за детекцију *аутлајера* потребно извршити графички приказ више главних компоненти од оног који је довољан да опише варијансу почетног скупа података [54].

Анализа главних компоненти (*РСА*) се може сврстати у рачунски незахтевне хеометријске технике анализе мултиваријантних података па је као таква нашла широку примену у археометријским испитивањима предмета културног наслеђа и са правом се може рећи да је најчешће коришћена хеометријска техника у тој области. У појединим ситуацијама је чак

представљала почетну анализу чији су резултати искоришћени као предзнање за неке додатне хеометријске анализе са надгледањем. У литератури се често сусрећемо са њеном применом на резултатима примене различитих врста инструменталних анализа на такође различитим типовима предмета културног наслеђа, као што су историјски грађевински материјали [55], египатски артефакти [56], природни и синтетички пигменти на уметничким сликама [57] као и бојене површине зидова у пећинама (неолитска уметност) [58]. Примена *PCA* омогућује студије порекла предмета као и утврђивање разлика у начину израде уметничких предмета. У овој дисертацији *PCA* метода је коришћена у циљу утврђивања структуре почетних скупова у простору максималне варијансе.

2.5.3 Редуkcија димензија заснована на матрицама расејања

У појединим археометријским случајевима се редуkcија димензија врши на скупу података чија је структура донекле или потпуно позната што омогућава да се за то користе методе обучавања са надгледањем. То значи да је унапред позната одређена информација о структури оригиналних података и њиховим међусобним односима тј. да ли у скупу постоје одређене групе чији чланови поседују исте карактеристике.

Резултат дискриминантне анализе треба да покаже ту претпостављену класификацију што јасније, а дефинисана дискриминантна функција треба да идентификује оне променљиве које најбоље раздвајају предефинисане класе. На тај начин се коришћењем дискриминантне функције као правила дефинисаног на одређеном сету података може извршити и класификација *случајева* који нису део почетног скупа података [51].

Линеарну дискриминантну анализу су у праксу увели Фишер (*Fisher*) и Махаланобис (*Mahalanobis*). Границе класа или хиперповрши се израчунавају на такав начин да је варијанса између класа максимална док је унутар једне класе варијанса минимална [53].

Једноставни случајеви који укључују постојање само 2 класе се решавају коришћењем поступка линеарне регресије и резултују једноставним дискриминантним функцијама.

Ако претпоставимо да у том скупу постоји g различитих класа података, удео сваке од линеарних дискриминантних функција се одређује као *eigenvectors* следеће матрице што се математички приказује формулом:

$$G^{-1}H_{\omega} = \lambda \omega \quad (8)$$

где λ представља *eigenvalue*, а ω представља *eigenvector*.

Матрица G се изводи из коваријационе матрице C различитих класа или група g на основу формуле:

$$G = (n-g) C \quad (9)$$

Поред дефинисаних матрица X , G и C за поступак дискриминантне анализе је корисно извођење и матрице расејања H која описује расипање средње вредности унутар групе у односу на укупну средњу вредност почетног скупа података [53].

Eigenvector ω_1 одређен на основу највеће вредности *eigenvalue* λ_1 дефинише прву дискриминантну функцију s_1 изражену као линеарну комбинацију:

$$s_1 = \omega_{11}x_1 + \omega_{12}x_2 + \omega_{13}x_3 + \dots + \omega_{1p}x_p \quad (10)$$

Следећа највећа вредност *eigenvalue* λ_2 дефинише нови *Eigenvector* ω_2 и нову дискриминантну функцију s_2 приказану као:

$$s_2 = \omega_{21}x_1 + \omega_{22}x_2 + \omega_{23}x_3 + \dots + \omega_{2p}x_p. \quad (11)$$

Поступак се може понављати израчунавањем следећих дискриминантних функција све док се не дође до решења постављеног проблема дискриминације података.

Уколико скуп података карактерише g различитих група, максималан број дискриминантних функција износи $(g - 1)$.

Као и код анализе главних компоненти, поступак се може приказати графички цртањем новог координатног система дефинисаног осама које представљају изабране дискриминантне функције у који су учртани подаци груписани у приказане класе или групе.

Група података је окарактерисана параметром који се назива центроида и који се користи приликом класификације непознатих објеката где се он придружује оној групи за коју израчуната центроида има најмању еуклидску раздаљину у односу на позицију непознатог објекта. Свака од дискриминантних функција носи одређени проценат варијансе почетног скупа података.

Линеарна дискриминантна анализа се базира на одређеним претпоставкама које укључују нормалност расподеле података, постојање различитих центроида група, сличност варијансе и коваријансе између различитих група као и једнакост коваријационих матрица унутар групе [53].

Уколико неки од ових услова није у потпуности задовољен поступак класификације може бити проблематичан и линеарна дискриминантна анализа није довољна, па се дискриминација врши пројектовањем неког другог облика класификатора (квадратни, пројектован неуралном мрежом и др.).

Метод линеарне дискриминантне анализе и јединствене класификације се суочава са два битна недостатка. Први се односи на чињеницу да се појава

припадности објекта у више различитих класа не може открити док други описује појаву да ће сви *аутлајери* бити категорисани [53].

Ако желимо да након редукције димензија спроведемо класификацију онда је најбољи избор методе редукције димензија дискриминантна анализа заснована на матрицама расејања (*SMBDR - Scattering Matrix Based Dimension Reduction*) са циљем проналаска трансформационе матрице A која ће редуковати димензију почетног скупа n на неку мању димензију d погодним избором критеријума [59].

Овај процес се математички описује следећом формулом:

$$Y=A^T \cdot X \quad (12).$$

Матрица A мора да обезбеди такву трансформацију и редукцију димензија која ће сачувати унапред одређену класификацију унутар почетног скупа.

Ако почетни скуп X чини m података описаних са n различитих обележја и распоређених у L класа можемо дефинисати различите матрице описане следећим изразима: [52]

$$\text{матрица унутаркласног расејања} \quad S_w = \sum_{i=1}^L p_i \Sigma_i \quad (13)$$

$$\text{матрица међукласног расејања} \quad S_b = \sum_{i=1}^L p_i (M_i - M_0)(M_i - M_0)^T \quad (14)$$

$$\text{мешовита матрица расејања} \quad S_m = S_w + S_b \quad (15)$$

где p_i , Σ_i , M_i и M_0 представљају предодређену вероватноћу, коваријациону матрицу, векторе средње вредности унутар i -те групе и читавог скупа података, респективно.

Предодређене вероватноће могу бити исте вредности за све дефинисане класе али се у неким ситуацијама може једна или више од класа окарактерисати већом вероватноћом чиме се може фаворизовати нека од класа, рецимо због удела чланова класе у укупном броју или неког другог критеријума.

Унутар класна кохезија и међукласна сепарабилност трансформационе матрице A обично се дефинишу као мера одговарајућих матрица расејања и то $A^T S_w A$ и $A^T S_b A$, респективно.

Најбоља линеарна трансформација за потребе класификације се постиже истовременим минимизирањем трага матрице унутаркласног расејања $tr(A^T S_w A)$ и максимизирањем трага матрице међукласног расејања $tr(A^T S_b A)$. Ово је могуће постићи максимизацијом неког од критеријума сепарабилности J дефинисаних следећим изразима [52]:

$$J_1 = tr(S_2^{-1} S_1) \quad (16)$$

$$J_2 = \ln |S_2^{-1} S_1| = \ln |S_1| - \ln |S_2| \quad (17)$$

$$J_3 = tr S_1 / tr S_2 \quad (18)$$

где S_1 и S_2 могу бити било које матрице расејања.

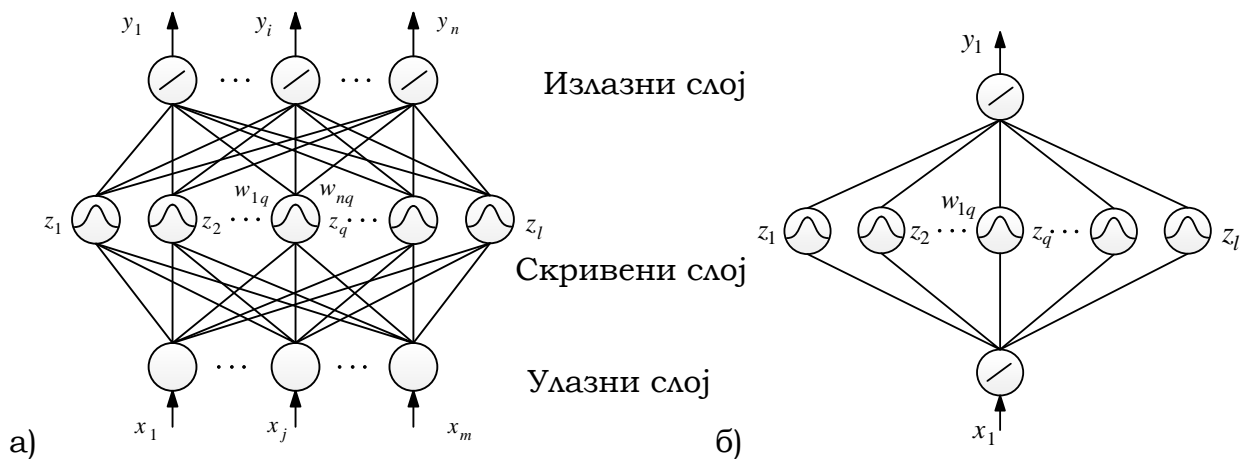
Хеометријске анализе засноване на матрицама расејања у овој докторској тези су реализоване коришћењем критеријума сепарабилности $J = tr(S_w^{-1} S_b)$ који се назива критеријум трага количника (*ratio trace criterion*) и од других наведених критеријума се разликује по томе што једини приликом редукције димензија у потпуности одржава предефинисану класификацију почетног скупа података, минимизујући унутаркласно расејање уз истовремено максимизовање међукласне сепарабилности. На тај начин, трансформациона матрица A се састоји од d својствених вектора са d највећих својствених вредности [59].

Дискриминантне анализе, као методе са надгледањем, се користе у археометрији приликом проучавања предмета културног наслеђа за које су већ дефинисане неке од карактеристика чиме је претпостављена одређена класификација [60-62].

2.5.4 Примена неуралних мрежа у селекцији података из EDXRF спектра

Примена неуралних мрежа за интерпретације спектра добијених различитим инструменталним техникама се користи већ неколико десетина година и могу се пронаћи различити примери у литератури. Сам појам неуралних мрежа се користи за опис групе математичких алгоритама који делују на исти начин на који и људски мозак прикупља и обрађује информације. Због тога се у терминологију и користе одређени појмови из неуробиологије као што су неурон или синапса [63].

Неурална мрежа се може описати као сложени систем који врши пријем низа улазних података и генерише један или више излаза. Структуру неуралне мреже чине улазни, „скривени“ (*hidden* или *intermediate*) и излазни слој као што је приказано на слици 16.



Слика 16.

- а) Неурална мрежа радијалне основе са m улаза, l неурона у скривеном слоју и n излаза
- б) тип неуралне мреже који је коришћен у овој дисертацији

Сама природа EDXRF спектра одредила је примену неуралних мрежа са радијалном основом за генерисање синтетичких спектра јер се они могу посматрати и као сума функција нормалне расподеле са одговарајућим центрима и амплитудама које заправо представљају максимуме детектованих сигнала карактеристичног X зрачења елемената у саставу материјала који се испитује.

Неуралне мреже радијалне основе спадају у групу *instar-outstar* мрежа са хибридном шемом обучавања, без надгледања у улазном слоју и са надгледањем у излазном слоју. Скривени слој неуралних мрежа са радијалном основом садржи нормализоване Гаусове функције за активацију, који пондерише излазни слој након активације. Излаз неуралне мреже са радијалном основом представља пондерисану суму излаза из скривеног слоја, што ове неуралне мреже чини пожељнима за примену. Појачања у излазном слоју могу се једноставно мењати коришћењем правила делта одлучивања (обучавање са надгледањем) [64].

Циљ овог поступка је да се изврши селекција обележја из оригиналних *EDXRF* спектра на вишеструко бржи начин него што је селекција параметра површине пика. Да би се испитала робусност читавог поступка селекције обележја и редукције димензија, изабрано је да се из синтетичких спектра врши селекција висина пика, тј. максимална вредност Гаусове функције у синтетичком спектру (амплитуда ове функције).

Сам поступак генерисања синтетичког спектра састоји се од следећег. Сваки чвор у скривеном слоју неуралне мреже састоји се од пара података, положаја у спектру (енергија појединачне компоненте спектра) и тежине излазног неурона (амплитуда одговарајуће радијалне функције). Број таквих парова одређује се жељеном тачношћу која је потребна за описивање одговарајућих *EDXRF* спектра. Повећавањем броја парова (тј. додавање одређеног броја хемијских елемената у анализу) повећава се тачност апроксимације синтетичког спектра у датом опсегу уноса.

Варијанса Гаусових функција у скривеном слоју одређује се карактеристикама инструмента и поступком мерења. Ова вредност се одређује на почетку поступка, и одржава константну вредност. Овај корак значајно убрзава обучавање неуралне мреже. Број чворова у скривеном слоју одређује се на основу претходног искуства или броја хемијских елемената детектованих у оригиналним спектрима.

У овој докторској дисертацији је приказана могућност коришћења неуралних мрежа за селекцију обележја из снимљених *EDXRF* спектра тј. израчунавање максималних висина пикова који одговарају значајним хемијским елементима или потичу из процеса физичке интеракције зрачења

са материјалом узорка. Коришћена је неурална мрежа са 12 чворова (број елемената односно карактеристичних пикова). На овај начин добијени су синтетички спектри са великом тачношћу и минималним одступањем.

На тај начин се коришћењем неуралних мрежа може убрзати процес обраде спектара у циљу селекције обележја (висина пика или његова површина) која се након редукције димензија могу искористити и за потребе класификације анализираних предмета [64].

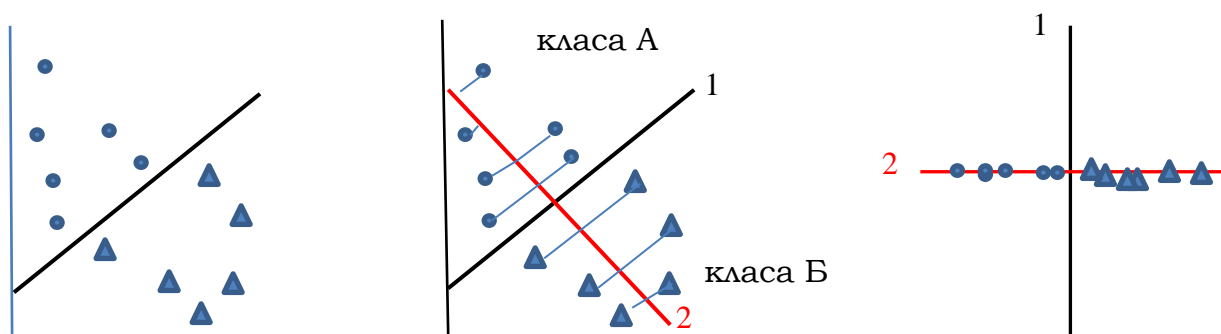
2.6 Пројектовање класификатора и класификација

Класификација представља активност сврставања непознатих предмета/узорака у одређене групе формиране у складу са измереним карактеристикама.

Први корак у процесу класификације је често хеометријски поступак редукције димензија почетног скупа са резултатима испитивања који може да обезбеди информације неопходне да се изради математички модел који повезује резултате испитивања и предмета за које је одређена/позната припадност одређеним групама. Тај скуп података се често означава као скуп за обучавање (*training set*). На основу слике структуре тог скупа у простору редукованих димензија пројектује се класификатор као математичка функција којом се скуп улазних података са обележјима пресликава у излазни скуп одређених класа.

Успешност класификације, односно проценат правилно класификованих предмета, се верификује коришћењем скупа података за тестирање (*test set*) за које је такође позната припадност одређеној групи али који нису коришћени за пројектовање класификатора. Повећање величине скупа за обучавање може значајно утицати на проценат успешности класификације [47].

Графички се процес класификације може приказати на слици 17:



Слика 17. Пројектовање класификатора и класификација

Уколико се на линију раздвајања (класификатор) ортогонално постави нова линија добија се илустративни координатни систем у којем пројекције објеката ортогонално на ту нову x осу омогућују да се положај објекта у односу на класификатор трансформише у растојање у односу на координатни почетак. На тај начин предмети са негативним вредностима у односу на класификатор припадају класи А док они са позитивним вредностима у односу на класификатор припадају класи Б. На тај начин се поступак класификације своди на поређење вредности растојања пројекције у односу на координатни почетак [47].

Класификатор се у дводимензионом простору приказује одговарајућом математичком функцијом у зависности од могућности раздвајања класа у простору редукованих димензија. Најједноставнији облик има линеарни класификатор, али се у одређеним случајевима када структура скупа не може да се једноставно раздвоји у класе (мале вредности Батачаријине дистанце) класификатор може описати и другим врстама математичких функција као што је напр. квадратна функција и сл.

Линеарни класификатор показује значајну неосетљивост на промене случајних вектора које класификује и можемо га пројектовати у следећем матричном облику:

$$h(X) = V^T \cdot X + v_0 < 0 \implies X \in \omega_1 \tag{19}$$

$$h(X) = V^T \cdot X + v_0 > 0 \implies X \in \omega_2$$

где $h(X)$ представља линеарну дискриминациону математичку функцију, V је вектор пресликавања а v_0 скалар који дефинише сепарациони праг.

Матрични члан у формули 19 врши пресликавање вектора обележја X на вектор V чија се скаларна вредност затим пореди са вредношћу прага сепарације v_0 где се на основу добијене бројне вредности врши класификација предмета у једну од две предефинисане класе, ω_1 или ω_2 [59].

Уколико желимо да пројектујемо линеарни класификатор у односу на неки жељени излаз дефинишемо нови вектор Z који описује векторе мерења распоређене у две унапред дефинисане класе [65]:

$$\begin{aligned} Z &= [-1 \quad -x_1 \quad -x_2 \cdots -x_n]^T \text{ за } X \in \omega_1 \\ Z &= [1 \quad x_1 \quad x_2 \cdots x_n]^T \text{ за } X \in \omega_2 \end{aligned} \quad (20)$$

Линеарни класификатор вектора Z има једноставнији математички облик:

$$h(Z) = W^T Z = \sum_{i=1}^n w_i z_i > 0 \quad (21)$$

На тај начин се пројектовање линеарног класификатора реализује у само два корака:

- генерисање скупа вектора Z на основу вектора мерења X и
- одређивање вектора W на такав начин да критеријум $W^T Z > 0$ буде задовољен за што већи број вектора Z .

Жељени излаз приликом класификације дефинишемо функцијом $\gamma(Z)$ коју придружујемо сваком вектору Z уз услов да је вредност функције $\gamma(Z)$ већа од нуле. Такође дефинишемо и критеријумску функцију J следећим изразом:

$$J = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [W^T Z_i - \gamma(Z_i)]^2 \quad (22)$$

где N представља број мерења за које пројектујемо линеарни класификатор. Поступком минимизирања критеријумске функције J се постиже да дискриминациона функција $h(Z)$ генерише вредности блиске траженом жељеном излазу $\gamma(Z)$.

За проналажење оптималног вектора W који минимизира вредност критеријумске функције J користи се градијентна метода која се понавља у неколико итерација:

$$W(l+1) = W(l) - \rho \left. \frac{\partial J}{\partial W} \right|_{W=W(l)} \quad (23)$$

где је l степен итерације а ρ позитивна константа.

За пројектовање линеарног класификатора, критеријумску функцију и парцијални извод $\partial J / \partial W$ није тешко израчунати на основу следећих формуле:

$$J = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [W^T Z_i - \gamma(Z_i)]^2 = \frac{1}{N} (U^T W - \Gamma)^T (U^T W - \Gamma) \quad (24)$$

$$\frac{\partial J}{\partial W} = \frac{2}{N} U (U^T W - \Gamma) \quad (25)$$

где U представља матрицу вектора мерења а Γ матрицу жељених излаза.

За случај пројектовања линеарног класификатора оптимално решење вектора W се добија из израза:

$$W = (UU^T)^{-1} U \Gamma \quad (26)$$

Процесу класификације се увек може придружити одређена вредност непоузданости која потиче из неколико извора, укључујући и саму инструменталну анализу и аналитички поступак.

Обзиром да често процесу класификације претходи поступак редукције димензија степен његове непоузданости која улази у укупну непоузданост класификације можемо приказати параметром индекса информативности:

$$l_{d/n} = \frac{\sum_{i=1}^d \lambda_i}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (27)$$

где су λ_i својствене вредности коваријационе матрице, d димензија редукованог простора и n димензија почетног простора.

Овај параметар представља степен губитка почетне информације у току процеса редукције димензија, односно представља мерило сачуване информације јер је пожељно да реализовани процес редукције димензија има велику вредност индекса информативности тако да омогући класификацију и валидну интерпретацију резултата. Класификација коришћењем линеарних класификатора је могућа само са класама које су линеарно сепарабилне односно могу се линијски раздвојити без грешке.

Овај услов се може квантификовати преко параметра Батачаријине дистанце $\mu_{(1/2)}$ (*Bhattacharyya distance*) који представља меру

сепарабилности две класе формиране у редукованом простору и приказује се следећим изразом [52]:

$$\mu(1/2) = \frac{1}{8}(M_2 - M_1)^T \left[\frac{\Sigma_1 + \Sigma_2}{2} \right]^{-1} (M_2 - M_1) + \frac{1}{2} \ln \frac{\left| \frac{\Sigma_1 + \Sigma_2}{2} \right|}{\sqrt{|\Sigma_1| |\Sigma_2|}} \quad (28)$$

где M_1 и M_2 означавају очекиване векторе а Σ_1 и Σ_2 коваријационе матрице. Уколико је вредност Батачаријине дистанце велика, две класе су значајно раздвојене и могуће је пројектовати линеарни класификатор који ће извршити класификацију непознатих објеката уз минималну грешку. Мале вредности овог параметра указују на потребу коришћења класификатора заснованих на сложенијим математичким функцијама (квадратна, неуралне мреже, и сл.).

Тестирање и евалуација успешности резултата класификације објеката се спроводи на различите начине:

- унакрсна валидација без једног члана класе (*leave-one-out cross validation*);
- способност препознавања (*recognition ability*);
- способност предвиђања (*prediction ability*);
- коришћење скупа за тестирање са подацима који нису коришћени за израду модела и
- обучавање на скупу података друге природе или на скупу генерисаном неком другом аналитичком техником.

Унакрсна валидација представља поступак искључивања једног члана из скупа за обучавање, поновно пројектовање класификатора и тестирање класификације на искљученом члану. Поступак се понавља за сваки члан скупа с циљем оцене успешности класификације. Способности препознавања и предвиђања представљају проценат чланова скупа за обучавање и скупа за тестирање, респективно који су правилно класификовани.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1 Преносни EDXRF спектрометар (пројектовање, израда и оптимизација рада инструмента)

За потребе неинвазивних и недеструктивних испитивања предмета културног наслеђа је у Институту за нуклеарне науке Винча, Лабораторији за хемијску динамику и перманентно образовање 060 конструисан преносни *EDXRF* спектрометар са ексцитационим снопом рендгенског зрачења милиметарских димензија. То је први инструмент тог типа у нашој земљи који је обезбедио могућност да се о националном културном наслеђу стекну нове информације и потврде већ постојеће и на тај начин омогући његово боље разумевање и очување коришћењем сопствених кадровских и техничких ресурса. Дотадашња сазнања су углавном генерисана на основу емпиријских доказа и резултата деструктивних испитивања спровођених у току поступка рестаурације што је значајно ограничавало доступност информација.

Један део тих испитивања је реализован у лабораторијама ван територије Србије што је суочило заинтересоване стране са великим бројем административних проблема. Савремени приступи проучавању предмета културног наслеђа су захтевали значајну промену приступа и примену нових недеструктивних аналитичких техника за испитивање уз значајније укључивање сарадника из области природних наука.

У почетној фази планирања стручна и материјална помоћ је обезбеђена од стране *Међународне агенције за атомску енергију* из Беча (*IAEA-International Atomic Energy Agency*) кроз разне обуке и посете лабораторијама које се баве сличним испитивањима као и кроз набавку рендгенске цеви која ће бити искоришћена као извор ексцитације у *EDXRF* спектрометру.

У оквиру заједничког пројекта, Лабораторији је испоручена рендгенска цев са излазом снопа са стране (*Side Window Tube*), произвођача *Oxford Instruments* серије 5000 са анодом израђеном од родијума, максималне снаге 50 W, јачине струје 1 mA и напона на аноди 50 kV са фокалном тачком

величине 100 микрона и гарантованом стабилности параметара рада од 0,2% у току четири часа, приказана на слици 18.



Слика 18. Рендгенска цев *OXFORD Series 5000* са излазом снопа са стране

Као ексцитационо зрачење се користи карактеристично флуоресцентно X зрачење родијума енергије 20,2 keV. Рендгенска цев је монтирана у специјално израђено кућиште које је обезбедило додатну заштиту од расејаног зрачења и ваздушно хлађење монтираним вентилаторима.

На кућиште су монтирана и 2 ласерска показивача са двоструком улогом, визуелно означавање анализиране позиције и одређивање растојања врха колиматора од површине анализираног предмета.

На излазу рендгенске цеви је монтиран цилиндрични продужетак израђен од месинга и алуминијума који се завршава тачкастим колиматором израђеним од олова са димензијама отвора од 0,5 и 1 mm.

На тај начин је омогућено да се уз рендгенску цев монтира и интегрисани спектрометар (*X-123, AMPTEK Inc.*) са полупроводничким *Si-PIN* детектором (6 mm²/500 μm са берилијумским прозором дебљине 0.5 μm и унутрашњим вишеслојним колиматором), интегрисаним са спектроскопским претпојачавачем и постављеним на екстендер дужине 5 cm (слика 19).



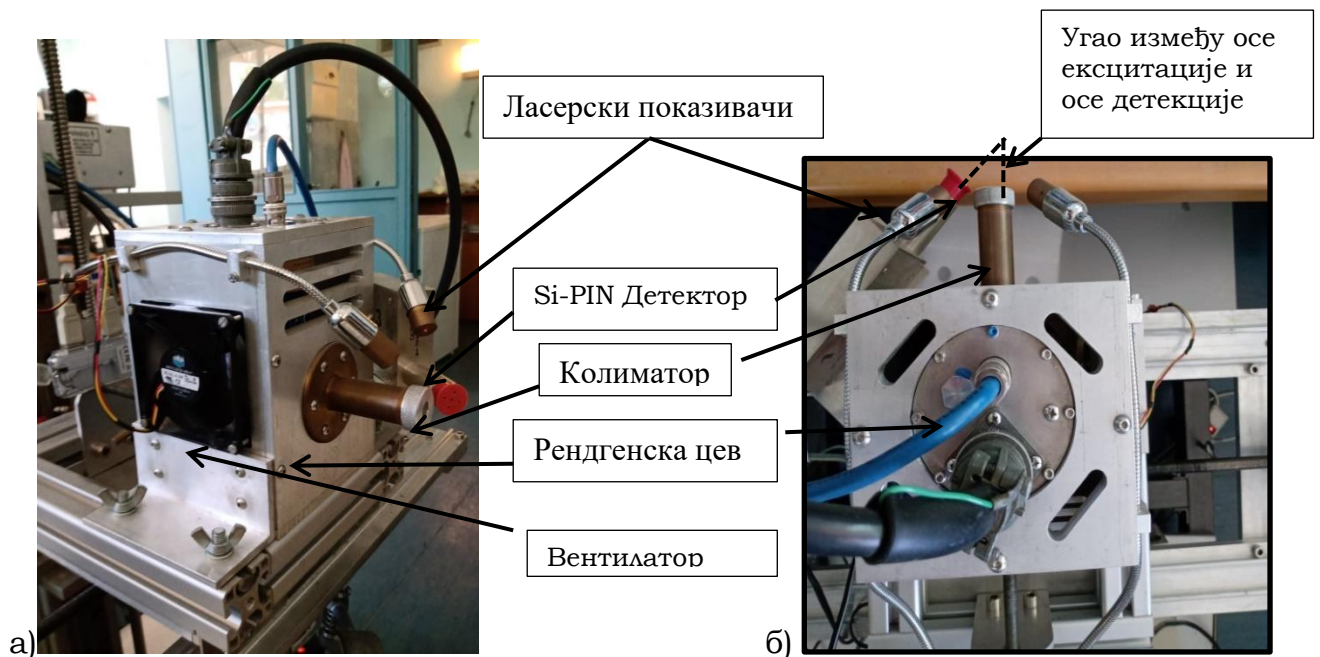
Слика 19. Фотографија преносног *EDXRF* спектрометра конструисаног у Институту Винча (поглед са стране)

Поред детектора, у оквиру спектрометра су интегрисани и дигитални процесор сигнала (*DSP-Digital Signal Processor*), вишеканални анализатор (*MCA - Multi Channel Analyzer*) и систем за двостепено термоелектрично хлађење. Комплетан детекторски систем је малих димензија (7 x 10 x 2,5 cm) и тежине (180 g) као и мале снаге реда величине 2,5 W што га чини погодним за примену у преносним инструментима. Резолуција *Si-PIN* детектора је декларисана на 145 eV и изражена као резолуција пика (*FWHM - Full Width at Half of Maximum*) на енергији 5,9 keV која потиче од радиоизотопа Fe^{55} . Оптимални опсег детектованих енергија је 1,5-30 keV уз максималну брзину бројања реда 100.000 cps и однос сигнал/шум до 20000/1.

Приликом планирања геометрије *EDXRF* спектрометра морало се водити рачуна о намени инструмента тако да је обезбеђена приступачност инструмента односно лакоћа примене на различитим врстама предмета културног наслеђа који су често неправилних облика и површина или се налазе у простору ограничених димензија и отежаног приступа.

Услед чињенице да се за екситацију користи рендгенска цев са фокусираним излазним снопом са стране одлучено је да се инструмент конструише и постави на такав начин да оса снопа екситационог зрачења буде нормална на површину анализираног предмета.

На тај начин је омогућено лакше позиционирање инструмента у односу на анализиране предмете (слика 20а).



Слика 20. Фотографија преносног *EDXRF* спектрометра конструисаног у Институту Винча:
а) поглед са стране и б) поглед одозго

Детекторски систем је постављен на такав начин да је оса детектора под углом од 45° у односу на осу снопа ексцитационог рендгенског зрачења и да се детектор налази физички испред врха колиматора и ближе површини анализираног предмета. На тај начин је минимизирана вероватноћа да расејано зрачење са колиматора буде детектовано приликом реализације мерења што би отежало анализу насталих спектра (слика 20б).

У поступку оптимизирања геометрије и поступка мерења, на основу праћења интензитета сигнала у односу на растојање између врха колиматора и анализиране површине, дефинисано је минимално растојање од 22 mm при којем је растојање врха детектора од анализиране површине око 16 mm.

Оваква геометријска поставка значајно олакшава аналитички рад на терену у реалним условима и приступ анализираним предметима и површинама, али са друге није најповољнија у погледу интензитета континуалног зрачења које се детектује и које у неким условима може ометати сигнал за одређени хемијски елемент.

Конструкционо је омогућено да се мења угао између оса ексцитације и детекције али за тим у досадашњој пракси није било потребе.

Комплетан *EDXRF* спектрометар је постављен на модуларну моторизовану покретну платформу која омогућује померање инструмента у све три осе (горе-доле, лево-десно, напред-назад). Прве две осе померања су моторизоване ради лакшег рада и померање се реализује помоћу степ мотора којима се управља рачунаром и одговарајућим софтвером уз минимални корак помераја од 1 mm. (слика 21)

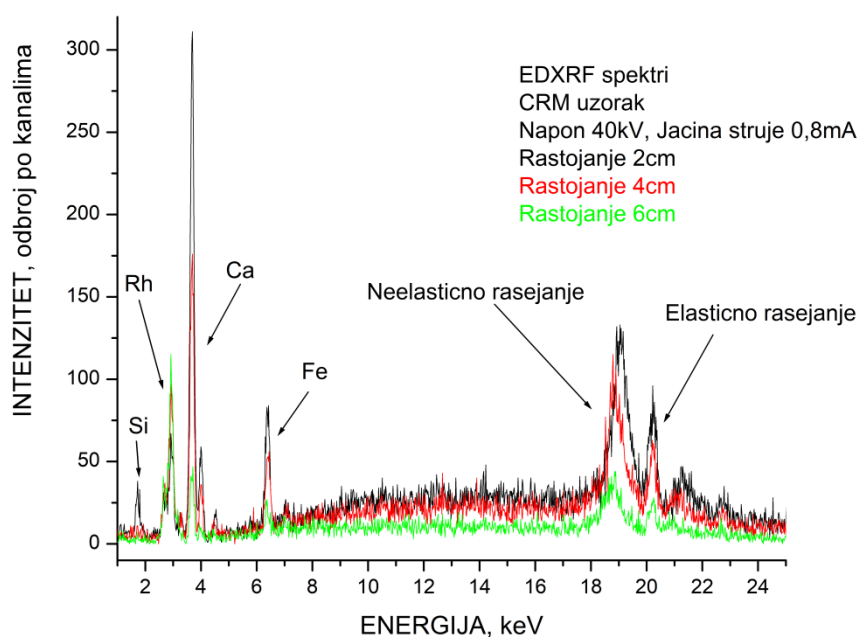


Слика 21. Фотографије преносног *EDXRF* спектрометра монтираног на модуларну покретну платформу приликом анализа слика и икона

На тај начин је омогућено прецизно и репродуцибилно позиционирање инструмента на одређено место на анализираном предмету.

Померање инструмента у правцу ка анализираној површини је постављено на прецизније ручно подешавање померања са кораком мањим од 1 mm како би се омогућио лакши рад са неправилним предметима али и да би се заштитили предмети испитивања од случајних оштећења приликом евентуалних нежељених померања обзиром да се ради о испитивањима у врло блиском контакту.

Растојање се подешава коришћењем ласерских показивача који су монтирани на страницама кућишта рендгенске цеви на тај начин што место пресека две тачке на анализираној површини представља позицију коју ексцитира рендгенско зрачење. У зависности од димензија отвора на оловном колиматору величина анализираних површина на растојању од 22 mm од врха колиматора износи око 3 mm у пречнику што је измерено на основу величине трага на рендгенском филму.



Слика 22. EDXRF спектри снимљени на различитим растојањима између детектора и анализираних референтних стандарда

На слици 22 видимо да се интензитети карактеристичног X зрачења детектованих хемијских елемената силицијума, калцијума и гвожђа значајно смањују иако је анализирана површина односно број ексцитираних атома увећан услед повећања просторног угла који обухвата ексцитационо зрачење.

Ефекат слабљења карактеристичног X зрачења приликом проласка кроз ваздух на оптичком путу од узорка до детектора је интензивнији од ефекта повећања броја ексцитираних атома.

Због тога је као оптимално одређено растојање од 22 mm које представља минимално растојање које омогућује изабрану геометрију приликом конструкције инструмента и несметан теренски рад. Ово растојање се подешава и одржава помоћу ласерских показивача јер се анализирана позиција налази у тачци пресека два ласерска снопа.

Приликом рада на терену дефинисано растојање је одржавано сем у ретким случајевима када је долазило до малих одступања приликом анализа неприступачних места у угловима и близини масивних рамова где је то растојање било нешто веће.

Подешавање вишеканалног анализатора и спектроскопског појачавача је дефинисало да се сви *EDXRF* спектри бележе у резолуцији од 2048 канала што је у сагласности са физичком резолуцијом самог детектора. Енергетске калибрације спектра се реализују на основу најинтензивнијих пикова познатих енергија на оба краја спектра тако да се могу детектовати енергије карактеристичног зрачења до 30 keV.

За аквизицију спектра и њихову калибрацију као и за израчунавање површина пикова карактеристичног *X* зрачења за потребе израде ове докторске тезе коришћен је комерцијални софтвер *ADMCA* који је израдио произвођач спектрометра *AMPTEK Inc.*

У табели 2 су приказане вредности енергија карактеристичног *X* зрачења за оне хемијске елементе који се детектују приликом анализе пигмената на полихромним бојеним површинама.

Табела 2. Вредности енергија карактеристичног X зрачења за одређене хемијске елементе

Хемијски елемент	$K_{\alpha 1}$, keV	K_{β} , keV	$L_{\alpha 1}$, keV	$L_{\beta 1}$, keV	M_{α} , keV
<i>Si</i>	1,73998	1,83594	-	-	-
<i>S</i>	2,30784	2,46404	-	-	-
<i>K</i>	3,3138	3,5896	-	-	-
<i>Ca</i>	3,69168	3,68809	4,0127	-	-
<i>Ti</i>	4,51084	4,50469	4,93181	-	-
<i>Cr</i>	5,41472	5,40551	5,94671	-	-
<i>Mn</i>	5,89875	5,88765	6,49045	-	-
<i>Fe</i>	6,40384	6,39084	7,05798	-	-
<i>Co</i>	6,40384	6,39084	7,05798	-	-
<i>Cu</i>	8,04778	8,02783	8,90529	-	-
<i>Zn</i>	8,63886	8,61578	9,572	-	-
<i>As</i>	10,54372	10,50799	11,7262	-	-
<i>Se</i>	11,2224	11,1814	12,4959	-	-
<i>Ag</i>	22,16292	24,9424	2,98431	3,15094	-
<i>Cd</i>	23,1736	26,0955	3,13373	3,31657	-
<i>Sn</i>	25,2713	28,486	3,44398	3,6628	-
<i>Sb</i>	26,3591	29,7256	3,60472	3,84357	-
<i>Ba</i>	32,1936	36,3782	4,46626	4,82753	-
<i>Au</i>	68,8037	77,984	9,7133	11,4423	2,1229
<i>Hg</i>	70,819	80,253	9,9888	11,8226	2,1953
<i>Pb</i>	74,9694	84,936	10,5515	12,6137	2,3455

3.2. Недеструктивна испитивања пигмената на предметима националног културног наслеђа преносним EDXRF спектрометром

Убрзо након оптимизације рада инструмента, уз сарадњу и несебичну помоћ колега из најважнијих установа културе у Републици Србији, почели смо са анализама различитих предмета културног наслеђа. По први пут су спроведена недеструктивна испитивања хемијског састава различитих археолошких предмета (метални бодежи и украси (фибуле), перле, фрагменти керамике и керамичке посуде и сл.) као и недеструктивно испитивање пигмената на различитим полихромним површинама (фреске, иконе и уметничке слике на платну, картону и иверици) и то на локацијама на којима се ти предмети иначе налазе (музеји, галерије, археолошки локалитети и збирке и др.). На тај начин је генерисан велики број информација о тим предметима што је значајно проширило сазнања о њима.

Један део недеструктивних анализа пигмената на бојеним површинама је реализован на иконама из иконостаса цркве у манастиру Крушедол, колекцији зографских икона из Галерије Матице српске, као и уметничким сликама Надежде Петровић и Катарине Ивановић из колекција Народног музеја у Београду, Галерије Матице српске и Спомен збирке Павле Бељански из Новог Сада. Селекција анализираних икона и слика је извршена на основу постојећих сазнања о времену настанка и технологији израде.

Анализа снимљених EDXRF спектра је омогућила идентификацију већине коришћених пигмената на основу детекције карактеристичних хемијских елемената, док је у одређеним случајевима и одсуство хемијских елемената била информација која је могла указати на одређене пигменте.

Детекција неких хемијских елемената, у комбинацији са визуелним приказом боје, у појединим ситуацијама није била довољна за прецизну идентификацију пигмента већ је указивала на групу пигмената сличних карактеристика. Због природе анализираних предмета, није било дозвољено узорковање тако да није било могуће урадити одређене деструктивне анализе којима би се евентуално прецизније идентификовали одређени пигменти и урадиле квантитативне анализе.

У табели 3 приказани детектовани пигменти заједно са хемијским формулама и периодом коришћења (*Pigments through the Ages*, www.webexibits.org).

Табела 3. Списак пигмената који су детектовани на анализираним иконама и уметничким сликама

Боја	Назив пигмента	Хемијски састав	Период коришћења
црвена	минијум	олово оксид, Pb_3O_4	од античких времена до 19.века
	вермилион	живин сулфид, HgS	од преисторије до 19.века
	црвени окер	анхидровани оксид гвожђа, Fe_2O_3	од праисторије до данас
	ализарин	1,2-дихидроксиантрахинон	
зелена	малахит	базни бакар карбонат $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	од античких времена до 16.века
	вердигри	базни бакар ацетат $Cu(OH)_2 \cdot (CH_3COO) \cdot 5H_2O$ или бакарни резинат $Cu(C_{19}H_{29}COO)_2$	од античких времена до 19.века
	зелена земља	$K[(Al, Fe^{III}), (Fe^{II}, Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$	од античких времена до данас
	хром зелена	хромтриоксид, Cr_2O_3	од 1838. до данас
	виридиан	хидратисани хромтриоксид, $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$	
	емerald зелене	бакарни ацетоарсенит $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$	од 1814.
	кобалт зелена	мешавина оксида кобалта и цинка, $CoO \cdot ZnO$	од 1780.

наставак **Табела 3.** *Списак пигмената који су детектовани на анализираним иконама и уметничким сликама*

Боја	Назив пигмента	Хемијски састав	Период коришћења
бела	оловно бела	базни олово карбонат $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	од античких времена до данас
	баријум сулфат	$BaSO_4$	од краја 18. века до данас
	цинк оксид	ZnO	од 1834. до данас
плава	ултрамарин	$Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$	од 12. века (синтетички од 1828.) до данас
	индиго	индиготин, $C_{16}H_{10}N_2O_2$	од античких времена до данас
	смалт	$SiO_2(65\%) + K_2O(15\%) + Al_2O_3(5\%) + CoO(10\%)$	од 15. до 18. века
	пруско плаво	гвожђе хексацијаноферат $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	од 1724. до данас
	азурит	базни бакар карбонат, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	од античких времена (синтетички од 17. века) до краја 18. века
	кобалт плава	$CoO \cdot Al_2O_3$	од 1807. до данас
жута	аури орпимент	арсеник сулфида, As_2S_3	од античких времена до краја 19. века
	напуљско жута	олово антимоанат, $Pb(SbO_3)_2 / Pb_3(SbO_4)_2$	од 16. века до данас
	масикот	оловни оксид, PbO	од античких времена до данас
	жути окер	гетит–гвожђе оксихидроксид, $FeO(OH)$	од преисторије (синтетички од 1820.) до данас
	кадмијум жута	кадмијум сулфид, CdS	од 1818. до данас

наставак **Табела 3.** *Списак пигмената који су детектовани на анализираним иконама и уметничким сликама*

Боја	Назив пигмента	Хемијски састав	Период коришћења
жута	хром жута	олово хромат, $PbCrO_4$	од 1816. до данас
	лимун жута	баријум хромат, $BaCrO_4$	од 1830. до данас
наранџаста	аури реалгар	арсеник сулфид, As_3S_4	од античких времена до краја 19.века
црна	минерални пигмент	манган диоксид, MnO_2	од преисторије до данас
	коштани пигмент	$C(10\%)+Ca_3PO_4(84\%)+CaCO_3(10\%)$	
	Угљена црна	Елементарни угљеник C	

Поред квалитативних анализа односно идентификације хемијских елемената заснованих на детекцији пикова карактеристичног зрачења која може указати на присуство одређених пигмената урађена је и семи-квантитативна анализа одређивања површина пикова који одговарају одређеним хемијским елементима и интеракцијама зрачења са материјалом. Саме информације о вредностима површина пикова се не могу директно искористити за квантификацију резултата али се у литератури могу наћи примери примене хеометријских метода на таквим резултатима у циљу проналажења међусобних повезаности тих података који нису лако видљиви на први поглед и препознавања одређених образаца у структури тих података који могу бити искоришћени за класификације и аутентификације анализираних предмета културног наслеђа.

Поред тога, на основу чињенице да површине пикова не представљају потпуну већ селектовани део оригиналне спектралне информације, формирала се идеја да се хеометријски приступ и анализа примене на „сирове“ експерименталне податке односно изворну спектралну информацију коју генеришу инструменти.

Уколико постоји могућност да је један део информација на неки начин сакривен у спектралним подацима који се иначе не користе приликом уобичајених квантитативних испитивања (позадински шум инструмента -

background), дифракциони и остали некарактеристични пикови у спектру и сл.) хеометријска анализа би требало да процени употребљивост тих података за поступке класификације и аутентификације и генерисање нових сазнања о предметима културног наслеђа.

3.2.1 Анализа пигмената на иконама у иконостасу цркве манастира Крушедол

Проучавања икона као специфичних предмета културног наслеђа су се у досадашњој пракси спроводила углавном приликом обимних рестаураторских радова када би се иконе физички уклањале из иконостаса и транспортовале у надлежне институције ради рестаурације. Поступци рестаурације су обухватили и интервенције на дрвеним подлогама као и на полихромним слојевима што су активности које се у контролисаним условима могу спроводити само у лабораторијама и атељеима завода и музеја. Сада је по први пут, конструкцијом преносног *EDXRF* спектрометра, омогућено да се одређена испитивања реализују неструктивно, *in-situ*, на самој локацији тј. на иконостасу без потребе за било каквом додатном техничком интервенцијом (узорковање, уклањање из рама и сл) и свакако без премисе неопходне рестаурације и/или конзервације.

Иконостас цркве манастира Крушедол на Фрушкој гори је одабран као репрезент, јер се већ знало да су иконе на њему настајале у историјском периоду од скоро 300 година, од оснивања у 16. веку (најстарије иконе су датоване у 1512. годину) па све до 19. века (1829. година) када су последње иконе укључене у иконостас (слика 23).



Слика 23. Иконостас цркве манастира Крушедол

У кампањи која је трајала 5 дана, извршена су недеструктивна испитивања пигмената на 10 изабраних икона из иконостаса које су настајале у различитим историјским периодима који су окарактерисани различитим сликарским техникама и школама. Детаљнији приказ резултата научне студије о испитивању пигмената на иконама цркве манастира Крушедол и интерпретације резултата је документован у референци [66].

Свеобухватна сазнања о иконстасу и самом манастиру су документована у монографији професора Мирослава Тимотијевића [67]. У њој је наведено да су најстарије иконе са почетка 16. века дело мајстора из радионице влашког војводе Јована Њагоје Басарабе, за иконе из 17. века аутори нису познати, док се иконе из 18. века приписују познатом иконосликару Јову Василијевичу и његовој радионици.

Напоследку, иконе које су 1829. године додате у иконостас су дело Константина Лекића, сликара из Земуна. Списак анализираних икона је приказан у табели 4.

Табела 4. *Списак икона цркве манастира Крушедол анализираних техником неструктивне EDXRF спектроскопије*

Назив иконе	Период настанка	Аутори	Спектрална ознака
<i>Богородица и арханђел Михаило</i>	1512.	влашки мајстори из иконописачке	3
<i>Исус Христос</i>	1512.	радионице Јована Њагоја Басарабе	4
<i>Богородица</i>	1651.	непознати	1
<i>Распеће</i>	1651.		2
<i>Недремано око</i>	1653.		5
<i>Богородица са Христом</i>	1745.	Јов Василијевић	6
<i>Свети Јован Крститељ</i>	1745.		7
<i>Благовести са српским светитељима</i>	1745.		11
<i>Свети пророк Соломон</i>	средина 18.века	сликар из радионице Јова Василијевича	9
<i>Сусрет Марије и Јелисавете</i>	1829.	Константин Лекић	8

Поред тога, све анализиране иконе су комплетно документоване коришћењем свих доступних фотографских техника (видљива, ултраљубичаста флуоресцентна и инфрацрвена фотографија) чиме је олакшан правилан избор позиција на иконама како би се омогућило да анализирани пигменти потичу из оригиналног бојеног слоја а не из накнадних интервенција и рестаурација. (слика 24).



Слика 24. а) Ултраљубичаста и б) инфрацрвена фотографија снимљене на икони *Богородица са Христом*

Анализе полихромних површина на иконама су урађене преносним *EDXRF* спектрометром уз подешавања која су претходно оптимизована у лабораторији. Обзиром на чињеницу да су иконе из горњих редова морале бити анализирани постављањем инструмента на скељу посебна пажња је посвећена максималном одржавању оптимизоване геометрије мерења и одржавању истог растојања инструмента од површине икона (слика 25).



Слика 25. Фотографије снимљене приликом неструктурних испитивања које показују положаје преносног инструмента приликом мерења

Имајући у виду детектоване промене интензитета сигнала у зависности од промена растојања које су уочене приликом оптимизације инструмента (слика 21 у поглављу 3.1) можемо са правом занемарити промену сигнала приликом малих одступања растојања до којих долази услед самог изгледа и облика површине икона (закривљеност дрвене подлоге).

Време мерења је на почетку постављено на 180 s али је то време касније за мерења неких икона смањено на времена од 60 s до 120 s како би се испоштовало временско ограничење за рад на терену уз испуњење свих планираних активности. Ова промена не утиче на квалитет квалитативне информације јер се услед природе мерења спектри лако могу кориговати и изразити као одброј по јединици времена односно s^{-1} .

Скоро 300 одабраних позиција на површинском слоју различитих боја и тонова је анализирано па је на основу детектованих хемијских елемената и визуелне презентације боје извршена идентификација одређених сликарских пигмената.

Обзиром да је порекло икона већ било познато, резултате идентификације пигмената смо представили по периодима (вековима) у којима су иконе израђиване документујући на тај начин различите пигменте коришћене у иконосликарству и промене настале у распону од скоро 300 година.

3.2.1.1 Идентификација пигмената на иконама из 16. века

У складу са могућностима и ограничењима EDXRF спектрометрије, на основу анализе спектра извршена је идентификација пигмената или група пигмената на две иконе из деизесног реда иконостаса које потичу из 16. века (слике 26 и 27).



Слика 26. Икона Богородица и арханђео Михаило, 1512. са означеним анализираним



Слика 27. Икона Исус Христос, 1512. са означеним анализираним позицијама

Ове иконе спадају у групу најстаријих, највећих су димензија и датирају се у време завршетка градње манастира и цркве и израде иконостаса. Анализиране су укупно 64 позиције на 9 различитих боја са полутоновима тамнијих и светлијих нијанси.

Анализом спектра снимљених на деловима на којима је бојени слој оштећен (отрвен) детектовани су интензивнији пикови калцијума и сумпора што указује да је као пунилац подлоге коришћен гипс.

Ореоли и украси златне боје су израђени од злата али је анализа спектра показала да је начин израде односно врста подлоге различита. Наиме, поред пикова који одговарају злату, на одређеним позицијама на икони *Богородица и арханђел Михаило* (бордура на одорама) су детектовани и интензивни пикови живе што може указивати да је технологија позлате укључивала процес амалгамације за разлику од осталих позиција на којима је констатован традиционалнији начин израде односно постављање златних листића на подлогу од болуса (црвена глина). Пикови олова који су детектовани на тим позицијама вероватно потичу од црвеног пигмента минијума који је додаван у подлогу пре лепљења златних листића.

На црвеним позицијама су детектовани интензивни пикови живе, олова и гвожђа у различитим међусобним односима што указује на употребу 3 различита црвена пигмента, минијума, вермилиона и црвеног окера, појединачно али и у мешавини на одређеним позицијама уз тонирање оловним белим пигментом.

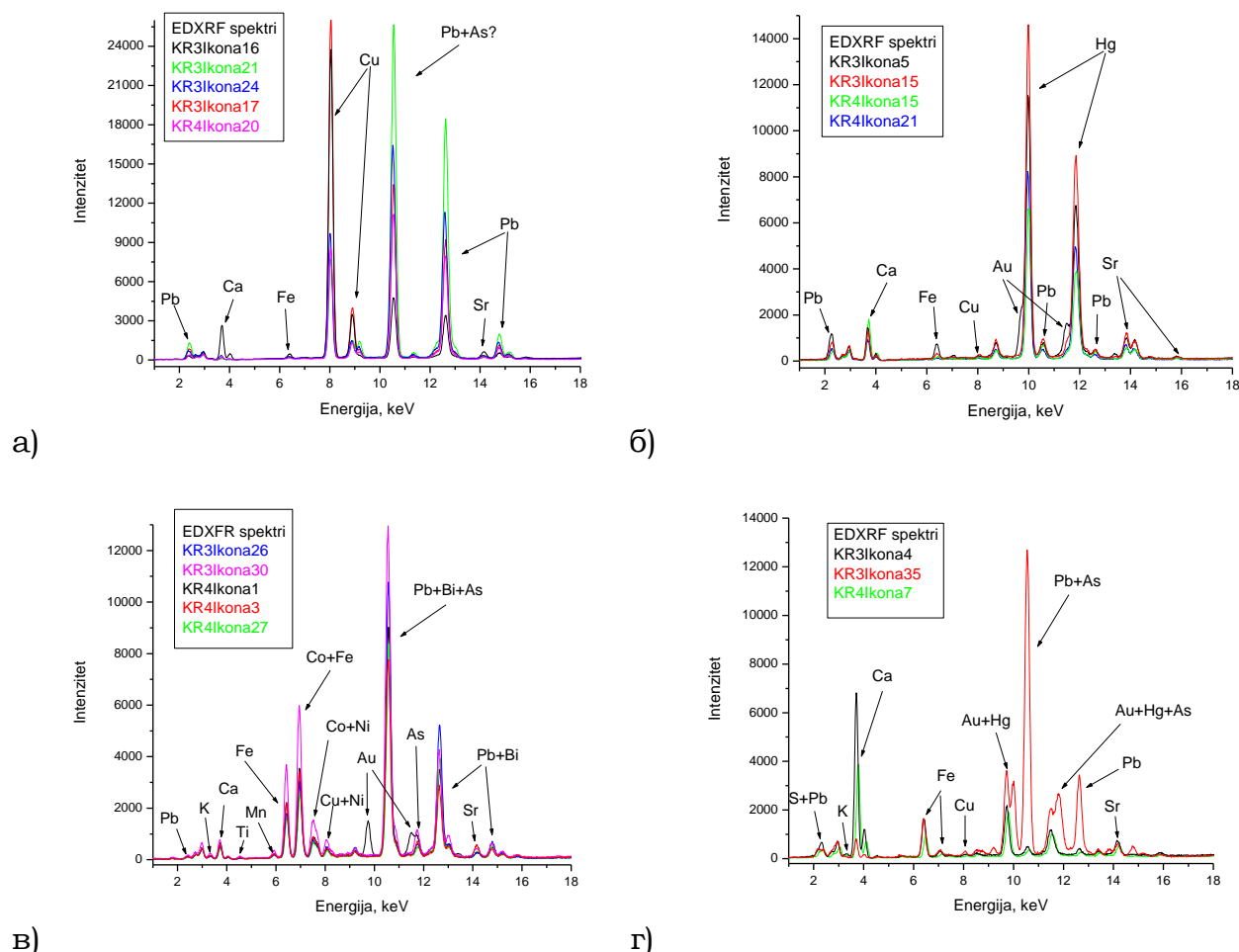
На плавим позицијама су детектовани пикови олова, гвожђа, кобалта, арсена и калцијума уз трагове никла и бизмута па је на основу њихових интензитета и међусобних односа закључено да је највероватније коришћен пигмент смалт (често називан и кобалтно стакло) заједно са земљаним пигментима (окери односно различити оксиди гвожђа) и оловно белим пигментом. Детекција слабих пикова арсена, никла и бизмута је указала на специфично порекло кобалта као сировине за припрему пигмента јер је из литературе познато да је кобалт, као пратећи производ рударења сребра, повезиван са налазиштима и рудницима сребра, а ова карактеристична комбинација елемената у траговима (арсен, никл, бизмут) карактеристична је за рудник у области Рудне горе између Немачке и Чешке [66].

Тонови инкарната (лице и кожа осликаних фигура) су постигнути коришћењем оловно белог пигмента уз додатке црвеног окера и вермилиона обзиром на интензивне пикове гвожђа, олова, живе и калцијума.

Све беле површине и светло тонирање је постигнуто коришћењем оловно белог пигмента. Црна боја и тамни тонови су постигнути коштаном црним пигментом (мешавина једињења калцијума добијена из животињских костију) коју карактеришу присуство калцијума и стронцијума и угљене црне (*carbon black*) уз одсуство сигнала карактеристичних елемената у *EDXRF* спектру. Присуство мангана на одређеним тамним позицијама и тоновима указује и на спорадичну употребу минералног црног пигмента.

Анализом позиција зелене боје су идентификовани интензивни пикови олова и бакра што указује на употребу белог оловног пигмента и неког од зелених пигмената базираних на једињењима бакра. Нажалост, *EDXRF* спектрометрија не може разликовати различита једињења бакра, тако да се идентификација морала ограничити на групу зелених пигмената који садрже бакар, као што су малахит, вердиргри или његова модификација бакарни резинат.

На слици 28 су приказани изабрани *EDXRF* спектри снимљени на позицијама различитих боја на иконама из 16. века.



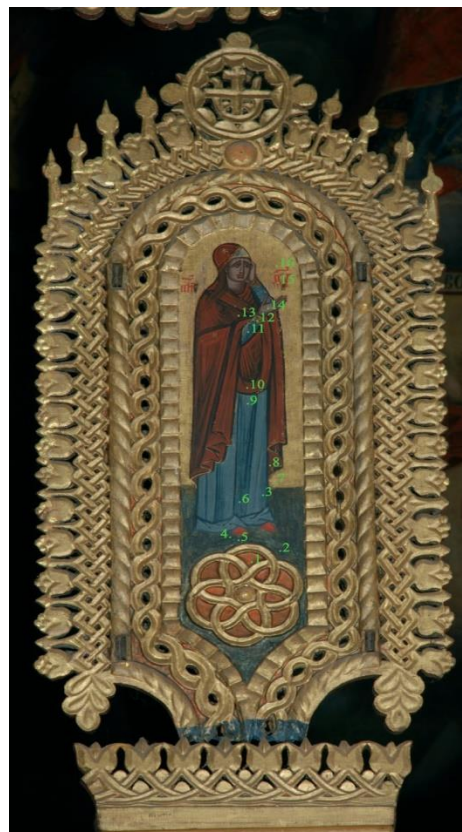
Слика 28. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на иконама из 16. века на позицијама а)зелене боје, б)црвене боје, в)плаве боја и г)позлате.

3.2.1.2 Идентификација пигмената на иконама из 17. века

Испитивање икона које потичу из 17. века је обухватило анализу пигмената на иконама у зони распећа, и то самој икони *Распеће* (слика 29) постављеној у велики дрворезбарени крст и пратећој икони *Богородица* (слика 30) као и на икони *Недремано око* (слика 31) постављеној у надверје царских двери иконостаса. На жалост, писани трагови о историји манастира нису оставили записе о томе ко су били мајстори који су осликали ове иконе. Анализирано је укупно 65 позиција различитих боја и тонова.



Слика 29. Икона *Распеће* са увећаним сегментом са означеним анализираним позицијама



Слика 30. Икона *Богородица* са означеним анализираним позицијама



Слика 31. Икона *Недремано око*, 1653, са означеним анализираним позицијама

Као пунилац слоја подлоге на иконама је поново детектован гипс али је код иконе *Недремано око* као пунилац детектована креда што је у сагласности са информацијама да је она настала најмање две године касније од самог распећа. Такође, све беле површине и светли тонови су осликани скоро искључиво оловно белим пигментом.

Анализом подручја покривених златним листићима је као подлога детектован болус са додатком минијума док су украси на одорама израђени мешавином злата и жуто наранџастог аури пигмента на бази арсеник сулфида који може постојати у две алотропске модификације различите боје и то жути аури пигмент и наранџасти реалгар.

На црвеним позицијама су поново детектовани пикови живе, олова и гвожђа различитих интензитета па је поново потврђено коришћење 3 различита црвена пигмента, минијума, вермилиона и црвеног окера, појединачано и у мешавини.

На плавим деловима бојеног слоја EDXRF спектрометријом није детектован сигнал ниједног хемијског елемента који карактерише одређене плаве пигменте. Детектовани пикови олова указују на тонирање оловно белом бојом, а може се претпоставити да су као плави пигменти тог историјског периода, могуће коришћена органска једињења индиго и ултрамарин које је немогуће потврдити примењеном инструменталном техником.

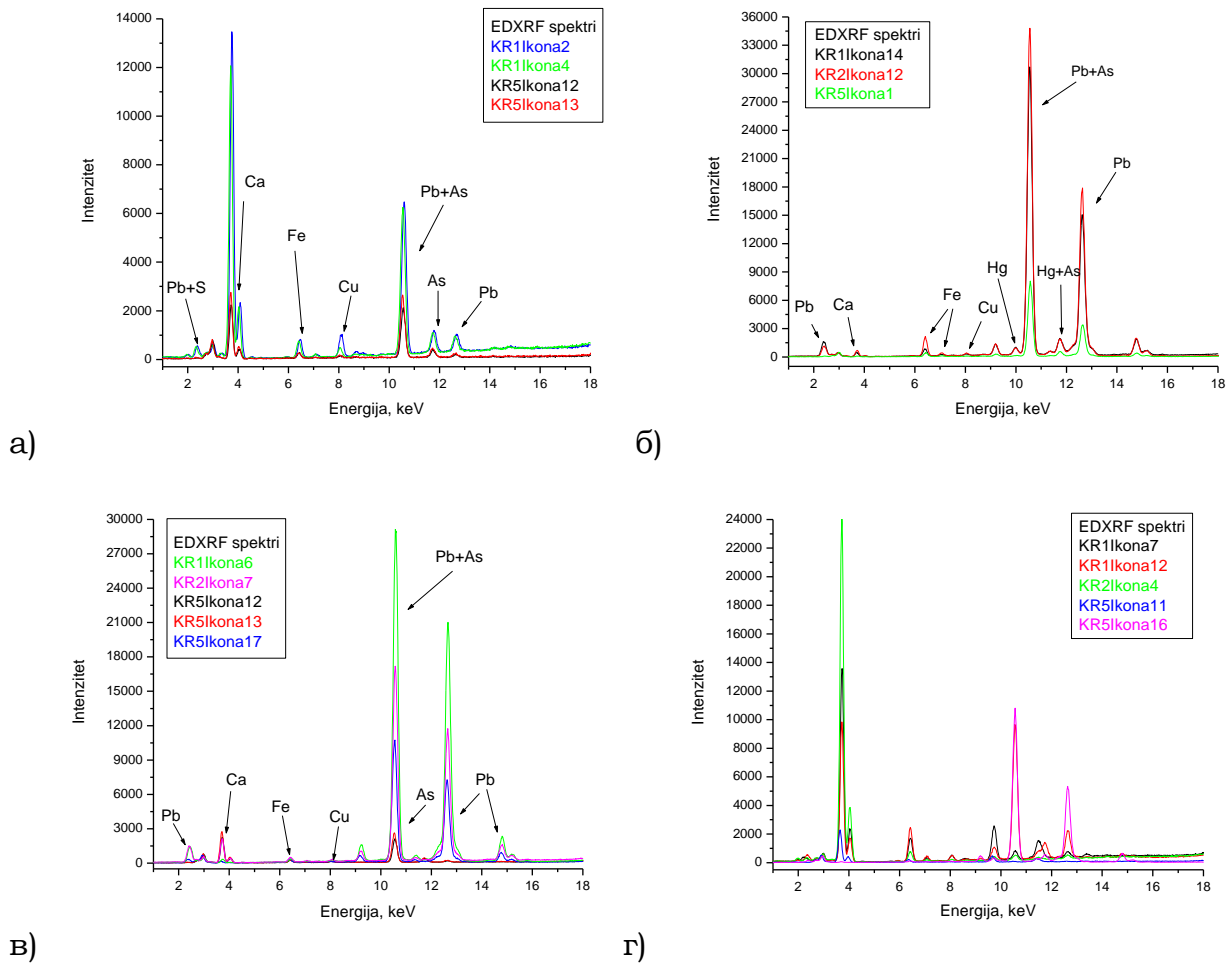
Тоновима инкарната су постигнути коришћењем оловно белог пигмента уз додатке вермилиона и аури пигмента обзиром да су детектовани пикови олова, живе и арсена.

Обзиром да на црним и тамним тоновима није детектован стронцијум нити интензиван сигнал калцијума претпостављамо да није коришћен црни коштани пигмент већ само пигмент базиран на угљу (*carbon black*).

Зелене површине су осликане мешавином пигмента, и то плавих и жутих. Закључак је изведен услед детекције интензивних сигнала арсена и калцијума, што је указивало на вероватно коришћење жутог аури пигмента и плавог пигмента индига, који се иако је „невидљив“ за EDXRF спектрометрију, може детектовати преко интензивних сигнала калцијума који служи као носач тог пигмента у припреми боје за сликање.

На појединим позицијама су детектовани и пикови бакра што значи да су спорадично у мешавину додавани и зелени пигменти на бази бакра као и зелени земљани пигмент (природни алумосиликатни минерал сложене хемијске структуре).

На слици 32 су приказани изабрани *EDXRF* спектри снимљени на позицијама различитих боја на иконама из 17. века.



Слика 32. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на иконама из 17. века на позицијама а)зелене боје, б)инкарната, в)плаве боја и г)позлате.

3.2.1.3 Идентификација пигмената на иконама из 18. века

Престоне иконе у иконостасу су израђене средином 18. века а пигменти су анализирани на престоним иконама *Свети Јован Крститељ*, *Богородица са Христом* и *Благовести са српским светитељима* као и на икони *Свети пророк Соломон* која је осликана на царским дверима (слике 33-36, респективно).



Слика 33. Икона Свети Јован Крститељ, 1745. са означеним анализираним позицијама



Слика 34. Икона Богородица са Христом, 1745. са означеним анализираним позицијама



Слика 35. Икона Благовести са српским светитељима, 1745. са означеним анализираним позицијама



Слика 36. Икона Свети пророк Соломон, средина 18.века са означеним анализираним позицијама

За прве 3 наведене иконе се претпоставља да их је израдио чувени иконосликар 18. века, Јов Василијевич док се за последњу претпоставља да ју је осликао неко од његових ученика из сликарске радионице. У 18. веку долази до промене у техникама и идејама иконосликарстава на овим просторима под утицајима ширења барока у уметности. На све 4 иконе су анализирани укупно 134 позиције различитих боја и тонова.

На престоним иконама је као пунилац слоја подлоге детектован оловно бели пигмент којим су такође осликане беле површине и светли тонови. Код иконе осликане на царским дверима анализа је показала присуство гипса као пуниоца уз мали додатак оловно беле што је у складу са почетном претпоставком да је урађена нешто касније.

Те претпоставке су додатно потврђене и поређењем снимака инфрацрвене фотографије која открива припремни цртеж и његову технику израде. Анализа снимљеног *EDXRF* спектра на месту интензивног приказа припремног цртежа није показала трагове сребра што указује да није коришћена сребрна писаљка као алатка за цртање већ вероватно угљена оловка или оштри штапић од угља.

На површинама покривеном позлатом су детектовани интензивни сигнали олова што указује да је позлата наносена на површину подсликану минијумом са вероватно додатим црвеним окером чиме се постиже визуелно другачија презентација златних тонова и значајно топлији тонови композиције.

Код златножутих декорација на одори Богородице анализа је показала коришћење пигмента напуљско жуте коју карактерише присуство пикова антимоана. На другим анализираним престоним иконама су декорације осликане златом.

Пикови сребра су детектовани на одређеним позицијама на иконама *Богородица са Христом* и *Благовести са српским светитељима* где је детектован и вермилион и црвени окер тако да се претпоставља да се ради о бојеним лазурним слојевима на сребру.

Анализа црвених позиција је поново показала употребу 3 различита црвена пигмента, минијума, вермилиона и црвеног окера, појединачано и у мешавини.

На основу визуелног приказа ружичастих тонова на икони *Благовести са српским светитељима* се поред употребе минијума и оловне беле може претпоставити и додатак неког органског црвеног пигмента (нпр. природни ализарин или *madder lake* који се добијао из биљака) који се не може детектовати примењеном аналитичком техником.

На плавим површинама икона резултати EDXRF спектрометрије нису детектовали интензиван сигнал ниједног хемијског елемента који карактерише одређене плаве пигменте (бакар, кобалт, гвожђе). Присуство олова указује само на процес тонирања светлих тонова тако да се опет претпоставља употреба органских плавих боја са акцентом на коришћење ултрамарина јер га можемо индиректно повезати са малим пиковима гвожђа и калцијума који могу потицати од пирита и минерала калцијума као што су диопсид или волстонит који прате у природи минерал ултрамарина.

Без обзира на то, опет не можемо са сигурношћу искључити и употребу плавог пигмента индига поготово што су у литератури забележени примери комбинованог коришћења та два пигмента. Изузетак је само једна позиција плаве боје на икони *Свети Јован Крститељ* у којој је детектован интензиван сигнал гвожђа који указује на присуство пигмента пруско плаво. Обзиром да снимци ултраљубичасте флуоресцентне фотографије нису показивали да је та позиција рестаурирана (ретуширана) претпоставили смо да се ради о старој интервенцији услед чега се површина нанетог лака временом изједначила те тај поступак није видљив на снимљеним фотографијама.

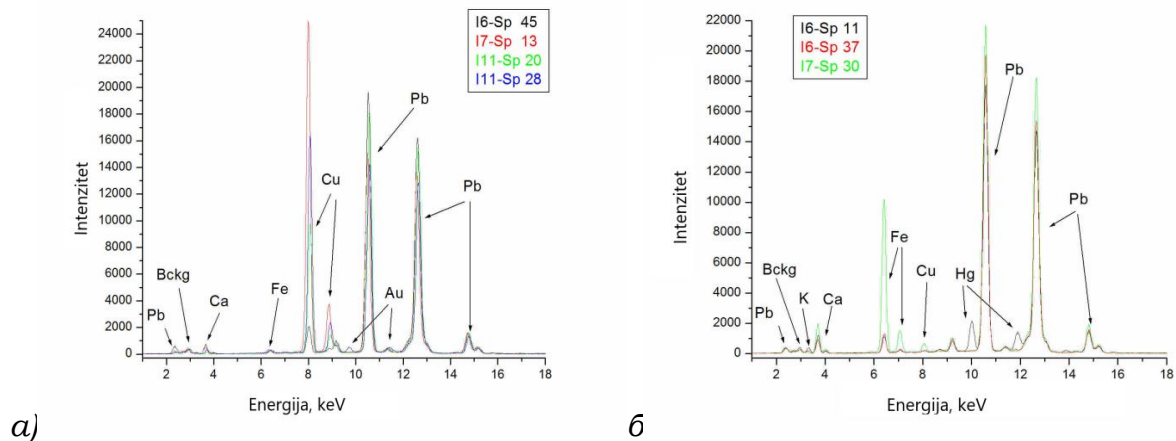
За осликавање делова фигура инкарнатом коришћен је оловно бели пигмент у мешавини са црвеним окером и вермилионом док су смеђи тонови такође постигнути истом комбинацијом пигмената уз много мањи удео оловно беле. Површине жуте боје су осликане мешавином напуљско жутог пигмента (олово антимолат и масикота обзиром на детекцију интензивних пикова олова и мањих пикова антимолат).

Зелене боје су постигнуте комбинацијом неког од пигмената базираних на једињењима бакра и земљаних пигмената (зелена земља и/или умбра као мешавина оксида гвожђа, мангана и алуминијума) јер се на одређеним позицијама детектују пикови карактеристичних елемената за земљане

пигменте као што су гвожђе, калијум, титанијум и манган. За одређене тонове зелене боје су коришћени само земљани пигменти обзиром да нису детектовани пикови бакра.

Наранџасти тонови су визуелно уочени само на икони *Богородица са Христом*. Анализа снимљених EDXRF спектра је показала интензивне пикове олова и арсена што указује на коришћење наранџастог пигмента реалгара у комбинацији са жутим оловним пигментом масикотом и оловно белим пигментом док се на позицијама на којима је детектовано интензивније присуство гвожђа може претпоставити коришћење и земљаног пигмента жути окер (мешавина неколико минерала гвожђа са највећим уделом гетита).

На слици 37 су приказани изабрани EDXRF спектри снимљени на позицијама различитих боја на иконама из 18. века.



Слика 37. Изабрани EDXRF спектри снимљени на иконама из 18. века на позицијама а)зелене боје, б)плаве боја.

3.2.1.4 Идентификација пигмената на иконама из 19. века

Последње измене на иконостасу су урађене у првој половини 19. века када су израђене иконе постављене у соклу иконостаса. Анализирана је икона *Сусрет Марије и Јелисавете* (слика 38) из 1829. године која се приписује сликару Константићу Лекићу. Снимљено је укупно 18 EDXRF спектра на исто толико позиција различитих боја и тонова.



Слика 38. Икона *Сусрет Марије и Јелисавете*, 1829, са означеним анализираним позицијама

Период 19. века већ карактерише појава индустријски синтетисаних пигмената што је значајно утицало на промену начина сликања. У свим спектрима су детектовани пикови баријума, цинка, олова и калцијума, посебно интензивни на позицијама на којима се налази најтањи бојени слој (позлата) што указује да је као пунилац подлоге бојеног слоја коришћена мешавина белих пигмената баријум сулфата и цинк оксида уз додатак оловно белог пигмента и неког од минерала калцијума, вероватно калцијум карбоната.

Занимљивост представља чињеница да је мешавина баријум сулфата и цинк оксида као комерцијални производ позната под називом литопон али је у литератури наведено да се први пут појављује на тржишту тек 1874. године. На основу непостојања корелације између интензитета пикова баријума и цинка, која би се очекивала код индустријског производа, закључено је да је подлога припремљена простим механичким мешањем наведених белих пигмената и као таква нанета на дрвену подлогу.

Ореоли фигура на икони су осликани златом које је нането на подлогу од болуса. Обзиром на присуство олова у подлози није могуће закључити да ли је у болус додаван и црвени пигмент минијум.

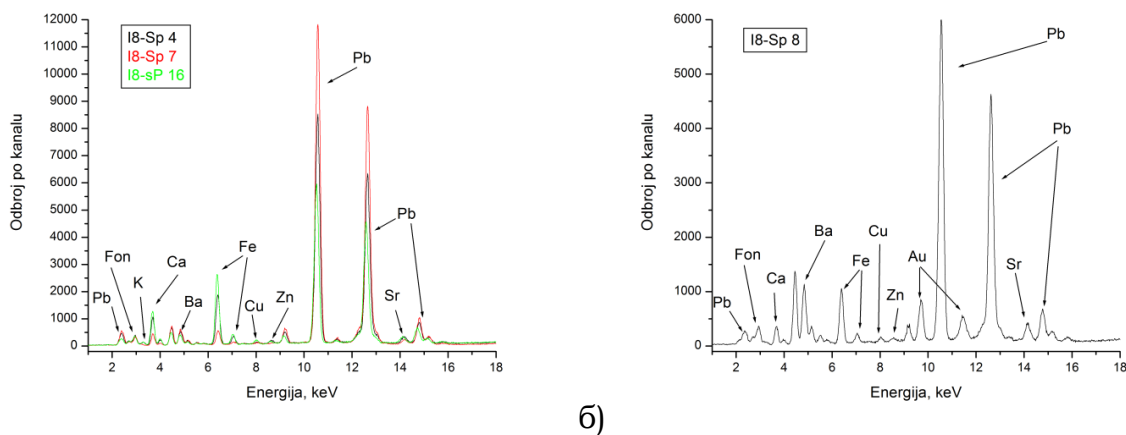
Смеђи тонови на драперији су постигнути коришћењем земљаних пигмената на бази гвожђа (жути, црвени и зелени окер) уз додатак вермилиона и оловно беле за тонирање.

Зелена боја је осликана коришћењем такође земљаних пигмената (зелена земља) док су црвени тонови постигнути осликавањем са црвеним окером и вермилионом и тонирани оловно белом.

Интензивни пикови гвожђа на анализираним плавим бојама одређују пруско плаву као коришћени пигмент.

Бојење инкарната је остварено мешањем оловно беле са земљаним пигментима (црвени и жути окер) и вермилионом.

На слици 39 су приказани изабрани *EDXRF* спектри снимљени на позицијама различитих боја на икони из 19.века.



Слика 39. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на иконама из 19. века на позицијама а) плаве боје, б) зелене боје.

Спроведена испитивања на иконама су омогућила потврду неких већ постојећих сазнања о техникама иконосликарства а делом су открила и неке нове информације. Обухваћени су скоро сви сегменти израде иконе, од припремног цртежа, израде подлоге па све до осликавања сложенем палетом пигмената и све разноликости сликарских школа и техника су документоване у физичкохемијским резултатима и фотографским записима. Коришћена палета пигмената, иако се простире кроз 300 година, је доста традиционална и складу са дефинисаним правилима и традицијама византијског источнохришћанског иконосликарства. Констатовано је да су мајстори радили вероватно у скромним условима, максимално користећи расположиве материјалне ресурсе, јер нису у великој мери коришћени скупи пигменти као што су рецимо плави пигменти ултрамарин или азурит, а и на појединим позицијама које су осликаване

златножутом бојом су поред злата користили и одређене жуте пигменти који су давали сличне визуелне ефекте као и злато.

Поред нових сазнања, спроведена испитивања су такође и отворила нека нова питања и дилеме, поготово везана за пигменте и везива које нисмо могли идентификовати примењеном инструменталном техником.

Примена хеометријских метода на генерисане аналитичке резултате би требало да омогући даље разумевање поступака иконосликарства као и класификацију и атрибуцију икона.

3.2.2 *Анализа пигмената на уметничким сликама Надежде Петровић*

Сликарски опус Надежде Петровић (Чачак, 11. октобар 1873 – Ваљево, 3. април 1915) можемо окарактерисати као комплексан и садржајан вероватно као и време у којем је стварала. Живећи у турбулентним временима на Балкану, Надежда Петровић се ослањала на националне елементе и мотиве али је здушно подржавала и идеје о уједињењу јужних Словена на Балкану и формирање заједничке државе. Била је школована и образована жена, академска сликарка, у време и у земљи где је то било више изузетак него правило. Свој патриотизам је показала пријавивши се као ратна болничарка по повратку из Париза 1912. године прошавши многа ратишта у време балканских ратова и првог светског рата. Нажалост, разболела се од тифуса и умрла 1915. године у ратној болници у Ваљеву не дочекавши ослобођење Србије.

Само неколико реченица из монографије [67] ће најбоље описати значај појаве и уметничког опуса Надежде Петровић:

„Ипак, два се мишљења не могу прихватити: да је Надеждино сликарство припремила претходна генерација и да њено дело треба стилски класификовати као импресионизам. Сигурно је да је у Надеждином случају неоправдано инсистирање на њеном израстању из постојећег ликовног стања у нас, на континуитету по којем би њена уметност била наставак развоја и врхунски домет ранијих тенденција, а не револуционарна прекретница од које потиче нова уметност у Србији.“

„Једино у кругу експресиониста, индивидуалиста, који не признају ограничење израза својој страсној, емоционалној, често драматичној личности - где је сваки уметник закон по себи - Надежда је могла да нађе сродно духовно и стилско поднебље.(...)Овај улазак у модерно доба, овај историјски продор, плод је не само Надеждиног уметничког дела, него и целог њеног живота и животног става:Надежда је српском сликарству донела слободу [67].“

Њено стваралаштво је дало немерљив допринос националном културном наслеђу и позиционира је као једног од најзначајнијих представника колористичког експресионизма у Србији. Њене слике обилују јаким

интензивним бојама, широким потезима четкице, рељефастим густим наносима боје, приказима лица, стабала, сеоских призора...Сама је припремала сликарски материјал који је користила, подлоге и боје, услед беспрекорне технике израде време није много изменило свежину и звук боја њених слика [67]. Најчешће је сликала на картону као подлози користећи темперу а касније и уљане боје, али је израђивала и слике на платну, најчешће ланеном.

Сликарски опус Надежде Петровић се може поделити у 4 периода: минхенски (1898-1903), србијански (1903-1910), париски (1910-1912) и ратни период (1912-1915).

Велики број уметничких дела Надежде Петровић се данас чува у музејима и галеријама у Србији. За потребе дефинисања њене палете пигмената и дефинисања техника сликања и мешања боја урађена је недеструктивна анализа пигмената на више од 40 слика из фондуса Народног музеја у Београду, Галерије Матице српске и Спомен збирке Павле Бељански из Новог Сада.

Анализиране слике покривају скоро читав временски и стилски опус Надежде Петровић тако да је обезбеђена репрезентативност резултата испитивања и за већину од њих је обезбеђена ултраљубичаста рефлективна фотографија како би се избегле анализе неоригиналних слојева. У овој дисертацији ће бити приказани резултати анализе пигмената на 19 изабраних слика чији је списак представљен у табели 5. Приказани су изабрани спектри снимљени на сликама чије су фотографије дате у овом поглављу, хеометријска анализа резултата испитивања зелених позиција на 5 изабраних слика је приказана у поглављу 4.5. где су приказане и њихове фотографије док су фотографије осталих анализираних слика дате у Прилогу.

Табела 5. *Списак уметничких слика Надежде Петровић на којима је извршена идентификација пигмената техником преносне недеструктивне EDXRF спектрометрије*

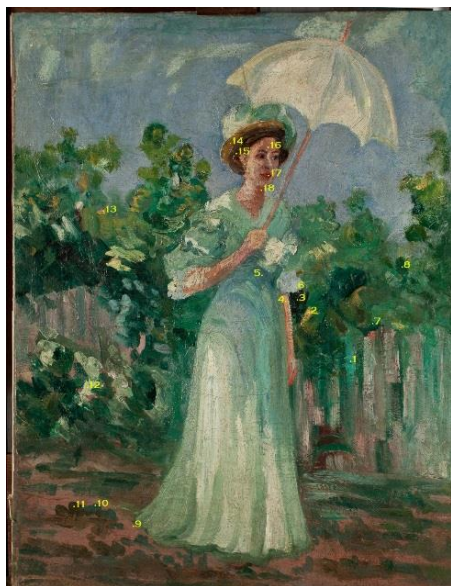
Назив слике (инвентарски број)	Година израде	Сликарска техника	Спектрална ознака
<i>Ресник</i> (ИБ 173)	1904.	темпера на картону	НП-1
<i>Жетва</i> (ИБ 133)	1905.	темпера на картону	НП-2
<i>Аутопортрет</i> (ИБ 170)	1907.	уље на картону	НП-3
<i>Жена са сунцобраном</i> (ИБ 124)	1907.	уље на платну	НП-4
<i>Сестрин портрет</i> (ИБ 126)	1907.	уље на картону	НП-5
<i>Дереглије на Сави</i> (ИБ 129)	1907.	уље на платну	НП-6
<i>Село</i> (ИБ 658)	1907.	уље на картону	НП-7
<i>Острво љубави</i> (ИБ 217)	1907./ 1908.	уље на платну	НП-8
<i>Старо београдско гробље</i> (ИБ 242)	1908.	уље на платну	НП-9
<i>Портрет сестре Анђе</i> (ИБ 221)	1908.	уље на платну	НП-10
<i>Женски акт</i> (ИБ 386)	1909.	уље на платну	НП-11
<i>Плажа у Бретањи</i> (ИБ 136)	1910.	уље на картону	НП-12
<i>Богородична црква у Паризу</i> (ИБ 130)	1911.	уље на картону	НП-13

наставак Табела 5. *Списак уметничких слика Надежде Петровић на којима је извршена идентификација пигмената техником преносне недеструктивне EDXRF спектрометрије*

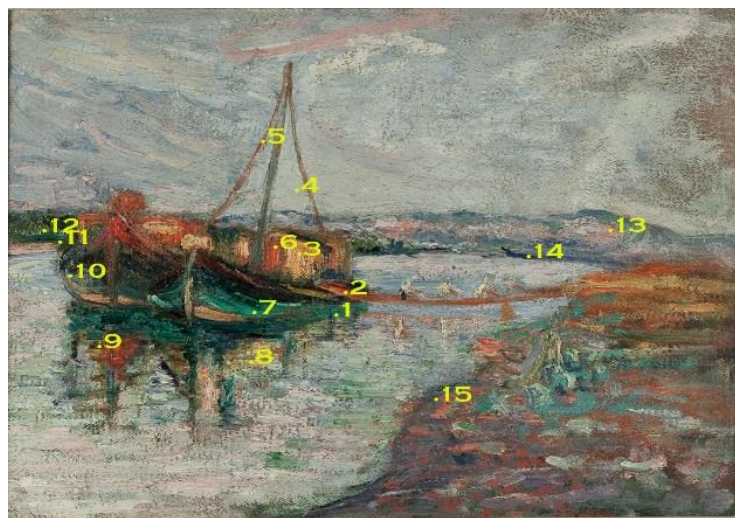
Назив слике (инвентарски број)	Година израде	Сликарска техника	Спектрална ознака
<i>Предео</i> (ИБ 675)	1912.	уље на картону	НП-14
<i>Косидба</i> (ИБ 251)	1912.	уље на картону	НП-15
<i>Призрен</i> (ИБ 138)	1913.	уље на картону	НП-16
<i>Везиров мост</i> (ИБ 141)	1913.	уље на картону	НП-17
<i>Везиров мост</i> (ИБ 691)	1913.	уље на картону	НП-18
<i>Косовски божури – Грачаница</i> (ИБ 476)	1913.	уље на картону	НП-19

Временски оквир у којем су настале анализиране слике из опуса Надежде Петровић није велики, смештен је у само 10 година и нажалост не обухвата слике настале у минхенском периоду. Али због различитих утицаја и стилова у остала 3 периода рада могу се очекивати разлике у сликарској техници и комплексна палета коришћених пигмената.

На сликама 40-45 су приказане фотографије изабраних слика Надежде Петровић и EDXRF спектри снимљени на њима на позицијама различитих боја и тонова.



Слика 40. Надежда Петровић,
Жена са сунцобраном, 1907
(ознака НП-4)



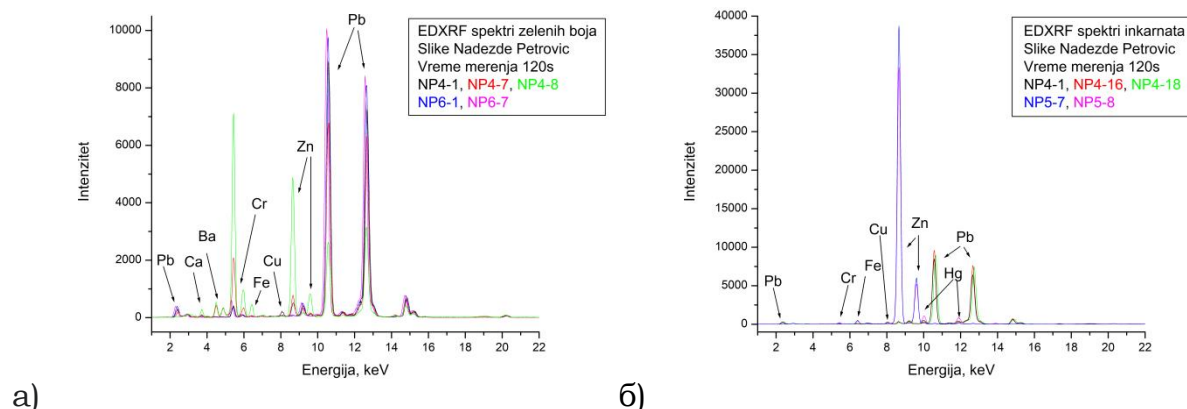
Слика 41. Надежда Петровић,
Дереглије на Сави, 1907.
(ознака НП-6)



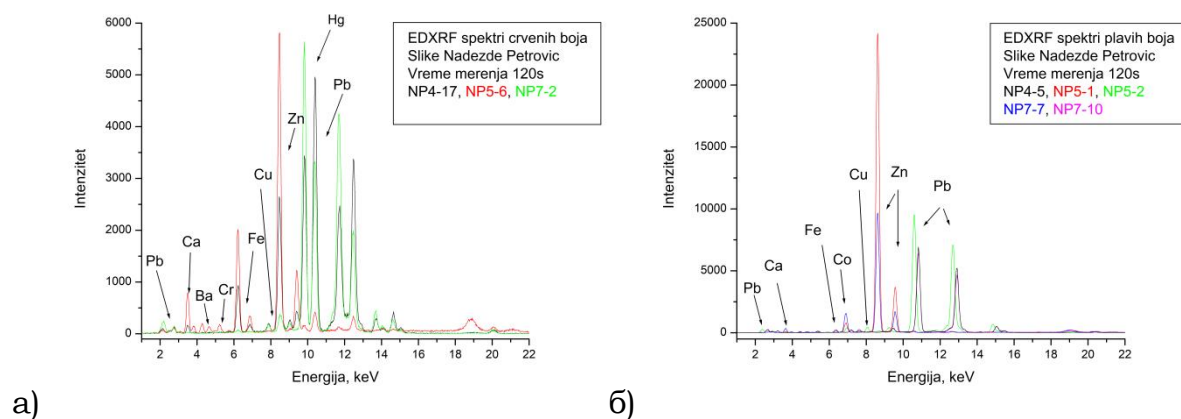
42. Надежда Петровић,
Сестрин портрет, 1907.
(ознака НП-5)



43. Надежда Петровић,
Село, 1907.
(ознака НП-7)



Слика 44. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на сликама Надежде Петровић: а)зелене боје на сликама *Жена са сунцобраном* и *Дереглије на Сави*, (слике 40 и 41 респективно) и б)инкарнати на сликама *Жена са сунцобраном* и *Сестрин портрет* (слика 42)



Слика 45. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на сликама Надежде Петровић:а)црвене боје на сликама *Жена са сунцобраном*, *Сестрин портрет* и *Село* (слика 43) и б)плаве боје на сликама *Жена са сунцобраном*, *Сестрин портрет* и *Село*

Две најстарије анализиране слике из 1904. и 1905. године, *Ресник* и *Жетва*, израђене су техником темпере на картону, а анализом снимљених *EDXRF* спектра су идентификована коришћени пигменти.

Најинтензивнији пикови у свим снимљеним *EDXRF* спектрима припадају олову и цинку што указује да су оловно и цинк бела коришћене за осликавање белих површина као и тонирање светлих тонова. Присуство пикова баријума у већини спектра такође вероватно указује да је поред поменути два бела пигмента коришћен и бели пигмент баријум сулфат, вероватно у припреми подлоге на картону.

Плави тонови су осликани коришћењем два различита пигмента, пруско плаве коју карактерише интензиван пик гвожђа и кобалт плаве коју одређује присуство кобалта, али се не може искључити и употреба других плавих пигмената који се не могу детектовати *EDXRF* спектрометријом као што је ултрамарин.

Анализом зелених бојених површина су детектовани пигменти базирани на једињењима хрома (хром зелена или виридиан) вероватно у мешавини са зеленим земљаним пигментом обзиром на појаву пикова хрома и гвожђа у *EDXRF* спектрима.

Црвени тонови су постигнути коришћењем вермилиона обзиром на интензивне пикове који одговарају живи док визуелни изглед црвених боја не указује на употребу неких органских црвених пигмената које не можемо потврдити коришћењем инструменталном техником.

Жути тонови боје су осликани коришћењем кадмијум жутог пигмента који се у пракси мешао са цинк сулфидом за добијање светлијих тонова што не може бити искључено обзиром на присуство пикова цинка у свим спектрима као ни коришћење жутог окер земљаног пигмента потврђеног на основу пикова гвожђа.

Сам потпис ауторке је изведен мешавином пигмената јер пик ниједног елемента није доминантан што би указало на одређени пигмент.

Преостале анализиране слике потичу из релативно кратког временског периода од само 6 година, од 1907. до 1913, али их од прве две разликује сликарска техника јер су све урађене уљаним бојама на две врсте подлога, картон и платно. Овај период карактерише њен рад у Србији, кратак боравак у Паризу и на крају повратак у Србију и хуманитарни рад као болничарке у току балканских ратова када су настајале њене последње слике. Идентификована палета пигмената ће бити приказана збирно за читав тај период уз навођење значајних разлика условљених окружењем у којем је радила.

За беле тонове и припрему подлоге су коришћене оловно и цинк бела боја, на појединим сликама посебно, али на неким и у мешавини. Обзиром на појаву пикова баријума, вероватно се на одређеним сликама додавао и баријум сулфат у припрему подлоге за сликање. Тонирање светлих нијанси

боје је углавном реализовано коришћењем цинк беле али и оловно беле на одређеним сликама.

Тонови инкарната на портретима су постигнути различитим комбинацијама углавном вермилиона и неког од белих пигмената, али се на неким позицијама могу детектовати и пикови хрома и кобалта тако да се не може искључити и употреба неких других пигмената у постизању жељеног тона.

Плаве површине на сликама су осликане карактеристичним плавим пигментима (пруско плава, кобалт плава и синтетички ултрамарин) где је избор зависио од жељеног тона на слици па је констатовано и да је на поједним позицијама коришћена и мешавина ових пигмената.

Ако погледамо по годинама израде слика, можемо рећи да резултати испитивања слика насталих 1909, 1912. и 1913. нису прецизно потврдили коришћење ултрамарин пигмента односно нису анализирале плаве позиције на којима нису детектовани неки од пикова карактеристичних елемената за плаве пигменте (гвожђе или кобалт). Обзиром да је тих година стварала у Србији, разлог за то може бити ограничена доступност самог пигмента у предратним годинама у Србији али и сам избор жељених плавих тонова на сликама.

Анализа зелених бојених површина је показала, поред већ детектованих пигмената виридијана (или хром зелене) и зеленог земљаног пигмента, присуство новог зеленог пигмента у њеној палети, и то емералд зелене који карактерише присуство аресена у спектрима. Као и код плавих пигмената, и зелени су коришћени појединачно али и у мешавини ради постизања жељених визуелних ефеката. Такође је карактеристично да је на одређеним зеленим позицијама детектовано присуство кобалта, али се не може са прецизношћу, на основу интензитета тог и осталих пикова, одредити да ли се ради о коришћењу пигмента кобалт зелене или мешавини плавог кобалт пигмента и неког од жутих пигмената ради постизања зелених тонова.

Црвено обојене површине на сликама су поново израђене углавном коришћењем вермилиона и црвеног окера, појединачно или у мешавини али су документоване и црвене позиције на којима нису детектовани пикови хемијских елемената карактеристичних за црвене пигменте (жива,

гвожђе, олово) на којима се мора претпоставити употреба неког од органских пигмената као што су кармин или *madder lake*.

Анализа спектра снимљених на жутим позицијама је поново показала коришћење кадмијум жуте и жутог окера, али се не може у потпуности искључити ни евентуално присуство других жутих пигмената базираних на олову, баријуму и хрому (хром жути пигмент, лимун жута или масикот) обзиром на појаву пикова тих карактеристичних елемената у већини тачака бојеног слоја, без јасно видљиве повезаности интензитета и присуства одређеног пигмента.

Анализом потписа на сликама су детектовани или чисти пигменти као што су кобалт плава или мешавина зелених пигмената или црвених пигмената у зависности од жељене комбинације боја и тонова.

На основу резултата анализе *EDXRF* спектра и дефинисања палете пигмената које је користила Надежда Петровић, поново се сусрећемо са ситуацијом да примењена аналитичка техника (*EDXRF* спектрометрија) детектује само елементни састав, а не и њихова једињења, што доводи до отварања нових питања и потребе за спровођењем комплементарних испитивања. Уколико та испитивања нису доступна или нису у фази планирања, предвиђена и реализована, једини преостали начин да се из већ генерисаних аналитичких резултата екстрахују нове информације јесте примена хеометријских метода анализе података у циљу уочавања трендова и повезаности у резултатима.

3.2.3 *Анализа пигмената на уметничким сликама Катарине Ивановић*

Катарина Ивановић (1811-1882) је у историји српске културе записана као прва српска сликарка. Рођена у малом месту Веспрем у близини Стоног Београда (данас Секешфехервар у Мађарској) на територији Аустроугарске монархије, у угледној и добростојећој српској породици, имала је могућност за школовање у разним областима. Од ране младости је имала жељу да буде сликарка, па је и поред почетног противљења родитеља, почела са изучавањем сликарства у Будимпешти почетком 1830. године где остаје до 1835. године. Те године су обележиле породичне трагедије и губитак оба родитеља што је знатно отежало њено школовање. Након 1835. године школовања наставља на Академији у Бечу где упознаје, пре свега Вука Стефановића Карацића и песника Симу Милутиновића Сарајлију. У Бечу 1836. године настаје *Аутопортрет*, један од најзначајнијих примера српског бидермајер сликарства као и портрет *Симе Милутиновића Сарајлије* и врло значајно дело, портрет *Анке Ненадовић удате Топаловић*, млађе сестре кнегиње Персиде Карађорђевић, које представља први женски портрет у српској уметности који је осликала жена [68].

Од 1842. године даље усавршавање наставља посетама Паризу, Италији и Холандији да би се 1844. године скрасила у Минхену где остаје до 1846. године када одлази у Београд, инспирисана снажним националним осећањима. Накратко 1847. године одлази у Загреб али се услед турбулентних времена револуције 1848. враћа у Стони Београд који представља њено коначно одредиште. Ово географско путовање одређује и њен сликарски стил па настају дела која су инспирисана окружењем у којем се налазила, портрети, прикази мртве природе и историјске композиције посвећене значајним историјским догађајима. Обзиром да је била једина жена сликар у тек ослобођеној Србији, водећи српски сликари тог времена је нису сматрали за конкуренцију па је у Београду добила прилику да изради портрет кнегиње Персиде Карађорђевић, прве даме кнежевине Србије [68].

По повратку у Стони Београд, почиње мирнији период њеног живота тако да у наредних 30 година наставља са сликањем портрета и историјских жанр композиција.

Сликарски опус Катарине Ивановић обухвата око 40-ак сачуваних дела и није пребогат обзиром на трајање временског периода у којем је стварала. Обзиром да је стварала углавном ван територије тадашње Србије, њено дело је лако могло бити заборављено или присвојено, али је срећом 1873. године дошло до њеног сусрета са др. Ђорђем Крстићем, изаслаником и чланом Српског ученог друштва.

У складу са њеном жељом да њен легат уђу у српску културну баштину, примљена је у Српско учено друштво као почасни члан, а њен легат је постао део Народног музеја. На тај начин су 23 њена дела укључена у фондус Народног музеја у Београду. У читуљи након њене смрти, управа Народног музеја је написала:

„Све те слике имају не само своју националну, него и уметничку вредност. Оне су јасно сведочанство да је наш народ културан, када у њему и женске, даном приликом, могу да дођу до знатног савршенства у уметности. Уједно је ово леп пример српског родољубља, и како свесна Српкиња, ма по месту била члан које друге државе, сматра данас Београд за културно средиште целокупног народа нашег.“

Захвална нација је ипак чекала скоро 100 година да се 1967. године њено тело и надгробни споменик преселе на београдско Ново гробље.

И још једна белешка, те 1873. године која је значајно одредила судбину опуса Катарине Ивановић, рођена је Надежда Петровић. Нит је настављена... [68].

У сврху формирања базе података о коришћеним пигментима изабрано је 16 уметничких слика Катарине Ивановић из фондуса Народног музеја у Београду и Галерије Матице српске у Новом Саду које су настале у различитим периодима рада сликарке од 1833. до 1873. године, а подаци о њима су наведени у табели 6.

Табела 6. *Списак уметничких слика Катарине Ивановић на којима је извршена идентификација пигмената техником преносне недеструктивне EDXRF спектрометрије*

Назив слике (инвентарски број)	Година израде	Сликарска техника/ димензије	Спектрална ознака
<i>Цвеће у плавој вази, (ГМС 1231)</i>	1833-34.	уље на платну/ 34,3x28,2 cm	КИ-13
<i>Анка Топаловић рођ. Ненадовић (Млада жена у српском) (ГМС 1538)</i>	1837.	уље на платну/ 84x69 cm	КИ-14
<i>Глава старог обријаног човека (НМ 950)</i>	1836-38.	уље на платну/ 42,6 x 34,7 cm	КИ-11
<i>Мртва природа са чешљугаром (ГМС 0343)</i>	1840.	уље на платну/ 53,5x36 cm	КИ-15
<i>Старица се моли пред обед (ГМС0825)</i>	1841-42.	уље на платну/ 33,5x28,5 cm	КИ-16
<i>Италијански виноградар (НМ 481)</i>	1842.	уље на платну/ 110 x 82 cm	КИ-12
<i>Деца Павла Станишића (НМ 1452)</i>	1846-47.	уље на платну/ 99,5 x 80 cm	КИ-8
<i>Портрет Београђанке М.Ј., (НМ 1439)</i>	1846-47.	уље на платну/ 85,5 x 70 cm	КИ-2
<i>Дечак са соколом (НМ 100)</i>	1847-48.	уље на платну/ 74 x 60 cm	КИ-4
<i>Младић са писмом (НМ 1457)</i>	1847-50.	уље на платну/ 49,6 x 38,8 cm	КИ-6
<i>Христова молитва на гори (НМ 2107)</i>	1850.	уље на платну/ 78,5 x 64,1 cm	КИ-9
<i>Прота Теодор Оџић, (НМ 2108)</i>	1864.	уље на платну/ 86,5 x 65,7 cm	КИ-7
<i>Врачање (НМ 98)</i>	1865-70.	уље на платну/ 74,5 x 88,8 cm	КИ-3
<i>Дочек српкиње Јелене угарске Краљице (НМ 1059)</i>	1865-69.	уље на платну/ 97 x 122 cm	КИ-10
<i>Смрт богаташице (НМ 101)</i>	1865-73	уље на платну/ 79 x 89 cm	КИ-1
<i>Жена са писмом у будоару (НМ 792)</i>	1870-73.	уље на платну, 60 x 45 cm	КИ-5

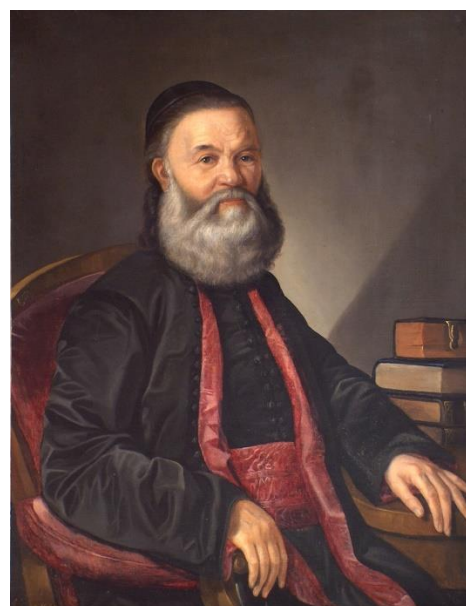
Временски оквир у којем су настале анализирани слике из опуса Катарине Ивановић обухвата скоро 40 година и припада средини 19. века што је период у сликарству окарактерисан интензивнијим коришћењем индустријски синтетисаних пигмената и готових боја чиме се значајно мењао начин рада и примењене сликарске технике. Колоритна композиција слика је различита и богата па су анализом обухваћене скоро све боје на макар неколико позиција на свакој слици. Све анализирани слике су израђене техником уља на платну.

Анализирани су пигменти на 16 уметничких слика Катарине Ивановић тако да је снимљено 555 *EDXRF* спектра на бојеном слоју и 25 спектра на полеђини платна. Време снимања свих спектра је било 120 s, подешавање инструмента је износило 0,3 mA и 40 kV.

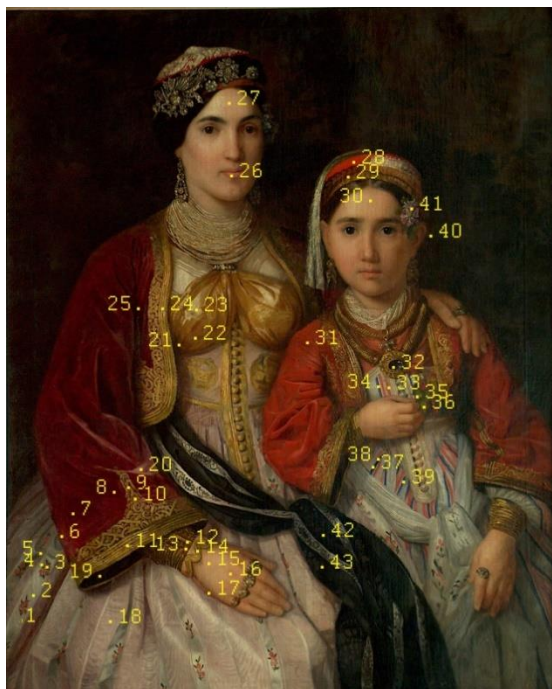
У овом поглављу су приказани резултати идентификације пигмената на неколико изабраних дела представљених на сликама 46-51 која представљају скоро све боје из палете Катарине Ивановић.



Слика 46. Катарина Ивановић,
Смрт богаташице, 1865-73. КИ-1



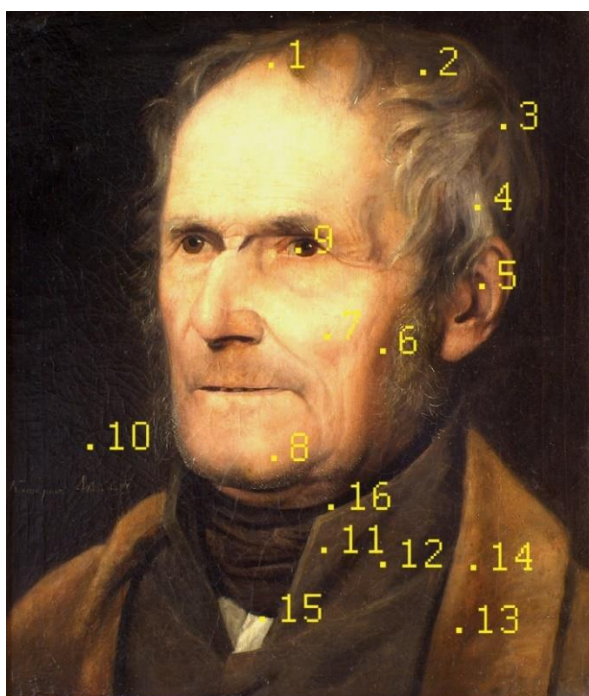
Слика 47. Катарина Ивановић,
Прота Теодор Оуцић, 1864. КИ-7



Слика 48. Катарина Ивановић,
Деца Павла Станишића,
1846-47, КИ-8



Слика 49. Катарина Ивановић,
Христова молитва на гори,
1850, КИ-9

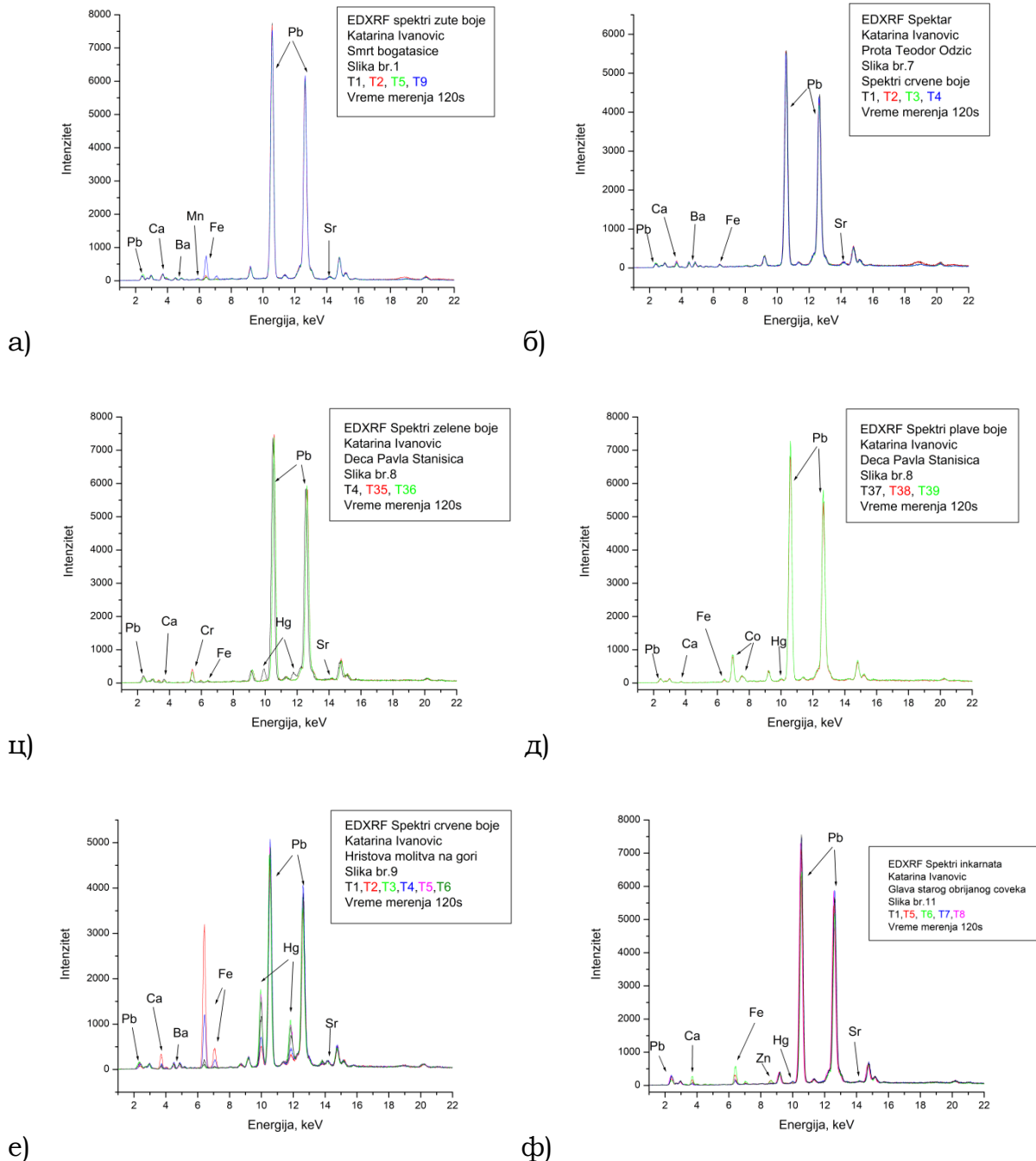


Слика 50. Катарина Ивановић,
Глава старог обријаног човека
1836-38, КИ-11)



Слика 51. Катарина Ивановић,
Жена са писмом у будоару,
1836-38, КИ-5)

Избор снимљених и преклопљених *EDXRF* спектра различитих бојених позиција су приказани на слици 52. Анализа снимљених *EDXRF* спектра је идентификовала већину коришћених пигмената на директан или индиректан начин.

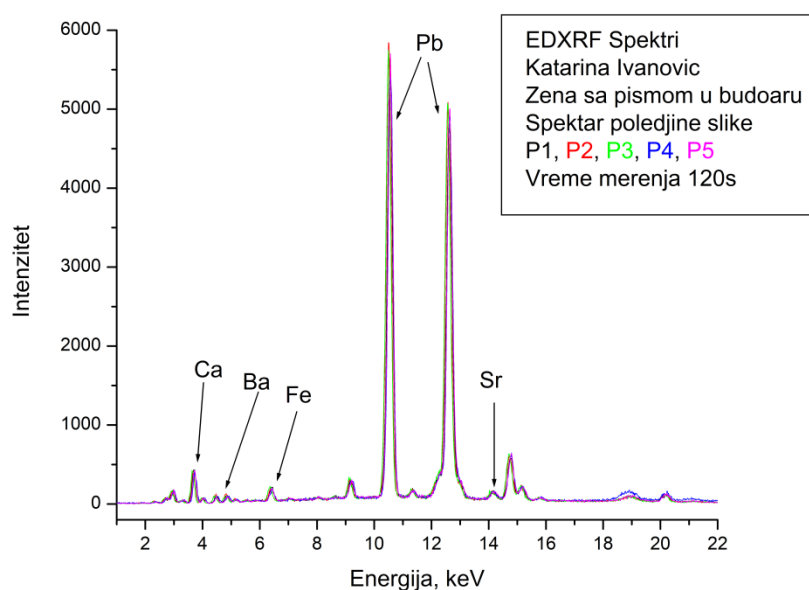


Слика 52. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на сликама Катарине Ивановић: а) жуте боје на слици *Смрт богаташице* (слика 46), б) црвене боје на слици *Прота Теодор Оџић* (слика 47), ц) зелене боје и д) плаве боје на слици *Деца Павла Станишића* (слика 48), е) црвене боје на слици *Христова молитва на гори* (слика 49) и ф) инкарнати на слици *Глава старог обријаног човека* (слика 50)

Фотографије слика чији су резултати испитивања жутих пигмента подвргнути хеометријским методама су приказане у поглављу 4.5 док су остале анализиране слике представљене у Прилогу.

На свим снимљеним *EDXRF* спектрима су детектовани интензивни пикови олова што указује на искључиву употребу оловно беле као припремног слоја за сликање. Ово је потврђено и анализом спектра снимљених на полеђинама платна где су такође идентификовани пикови олова који потичу из припремног слоја. Оловно бела је такође искључиво коришћена као бели пигмент и као средство за тонирање светлих тонова. Пикови цинка детектовани на појединим сликама потичу од подлепљеног платна које је премазано цинк белом бојом што је интервенција настала у неком каснијем периоду.

Присуство пикова баријума у великом броју спектра снимљених на бојеном слоју али и на полеђини платна вероватно указује да је, поред оловно беле, у припремном слоју коришћен и бели пигмент баријум сулфат (слика 53).



Слика 53. Изабрани *EDXRF* спектри снимљени на полеђини платна слике Катарине Ивановић *Жена са писмом у будоару*

Плави тонови на свим анализираним сликама су осликавани коришћењем пигмената, пруско плаве и кобалт плаве али се са сигурношћу може тврдити да су коришћени и органски плави пигменти попут синтетичког

ултрамарина или индига који се не могу детектовати *EDXRF* спектрометријом. Такође је на одређеним позицијама идентификована употреба мешавине ових пигмената.

Анализом зелених бојених површина су детектовани пигменти базирани на једињењима хрома (хром зелена или виридиан) вероватно у мешавини са зеленим земљаним пигментом обзиром на појаву пикова хрома и гвожђа у *EDXRF* спектрима. Поред тога је на одређеним сликама зелена боја осликавана мешавином плавих и жутих пигмената тако да смо детектовали комбинације мешавина хром жуте и кобалт плаве или пруско плаве и напуљско жуте. Поред ових зелених пигмената, идентификован је и пигмент емералд зелена који даје специфичне тонове зелене боје а користио се и у мешавинама са осталим зеленим пигментима.

Код анализе жутих позиција на сликама смо на неким местима присуство пикова баријума повезали са лимун жути пигментом који карактеришу пикови баријума и хрома док се хром жути пигмент карактерише само пиковима хрома и олова. Поред ових жутих пигмената коришћен је и жути окер који је потврђен на позицијама са интензивнијим пиковима гвожђа као и већ наведени пигмент напуљско жута коју карактерише присуство антимоана. Интензивни пикови олова у свим снимљеним спектрима могу да прикрију коришћење оловно жутог пигмента масикота тако да га не можемо са сигурношћу искључити.

Црвени тонови су углавном осликавани коришћењем вермилиона обзиром на интензивне пикове који одговарају живи али је често коришћен црвени окер као и неки од органских црвених пигмената (кармин и/или ализарин) обзиром на одсуство других елемената сем олова на неким интензивно црвеним позицијама. Као и код жутих боја, због интензивних пикова олова у свим спектрима не можемо у потпуности искључити коришћење минијума односно оловног црвеног пигмента.

Тонове инкарната су осликавани мешавином оловно беле и вермилиона или црвеног окера са различитим односима у зависности од жељеног изгледа тона.

За израду тамних тонова је коришћен црни пигмент на бази угљеника као и црвени окер и манган диоксид као црни минерални пигмент.

Смеђи тонови су углавном бојени мешавинама различитих земљаних пигмената уз појединачне додатке жутих и црвених пигмената ради постизања жељеног визуелног приказа на слици.

На основу резултата анализе *EDXRF* спектра и идентификованих пигмената које је користила Катарина Ивановић не можемо директно извући закључке о неким карактеристикама њеног сликарског опуса јер нема јасно уочљивих временских граница у коришћењу сликарских боја.

Због тога ћемо и на овај скуп резултата испитивања применити изабране хеометријске методе анализе у циљу редукције димензија и како би констатовали евентуално присутне повезаности резултата које би омогућиле адекватну класификацију и атрибуцију слика.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1 Резултати квалитативне *EDXRF* анализе

На основу резултата неdestructивне анализе икона и уметничких слика *EDXRF* спектрометријом могуће је извршити сигурну идентификацију оних неорганских и органских пигмената који садрже карактеристични детектовани хемијски елемент, али обзиром на ограничења примењене технике, остаје много неодговорених питања као и непотврђених сазнања о коришћеним пигментима и анализираним предметима уопште.

У случајевима када нису доступне неке друге комплементарне неdestructивне инструменталне технике за анализе или нема могућности за узимањем узорака за destructивна лабораторијска испитивања остаје само могућност да се већ прикупљени аналитички резултати обраде хеометријским методама у циљу добијања важних информација о којима је већ било речи у овој тези.

Сваки *EDXRF* спектар се бележи у формату који садржи одређени број измерених вредности интензитета (број фотона) које су калибрацијом повезане са енергијама фотона карактеристичног X зрачења, а дефинисан је самом резолуцијом вишеканалног анализатора спектрометра и физичком резолуцијом самог полупроводничког детектора.

Резолуција вишеканалног анализатора се може мењати софтверски приликом реализације мерења али се не може повећати друга величина, физичка вредност резолуције детектора.

У пракси се показало да сама идентификација пигмената није довољна за потпуну атрибуцију и класификацију уметничких дела јер је велики део пигмената у употреби дуго низ година па могу бити обухваћени различитим сликарским техникама и стиловима. Поред тога, јако тешко је на основу праћења интензитета карактеристичних пикова који одговарају макро и микро елементима у саставу пигмента уочити обрасце који би могли бити искоришћени за класификацију посебно јер се код неdestructивних испитивања генерише велики број појединачних мерења и бележи велика количина података. Због тога је примена хеометријских метода редукције

димензија и екстракције обележја неопходна за реализацију правилних процеса класификације и атрибуције уметничких дела.

За потребе хеометријских анализа које смо спровели у овом раду генерисане су две врсте скупова података у форми матрица различитих димензија.

Први тип матрица садржи селектоване спектралне информације односно вредности површина детектованих пикова карактеристичног X зрачења у $EDXRF$ спектрима укључујући и пикове који потичу од позадинског шума и процеса расејања (еластичног и нееластичног) или висине тих пикова односно њихове максимуме. Површине пикова су израчунаване коришћењем оригиналног софтвера произвођача спектрометра (*ADMCA, AMPTeK Inc.*) док су висине пикова израчунаване програмом базираном на примени неуралних мрежа са радијалном основом које генеришу синтетички спектар који са великим процентом слагања симулира изглед оригиналног $EDXRF$ спектра а који је написан у програмском језику *MATLAB (MATHEWORKS Inc.)*.

Вредностима површина пикова се уобичајено придружује и вредност мерне несигурности (или грешке) тог поступка израчунавања која у ствари дефинише опсег вредности које тај параметар може да има уз одређени степен поузданости. Обзиром да је ова инструментална техника у основи бројачка, повећањем дужине времена мерења (бројања) се значајно смањује и вредност грешке.

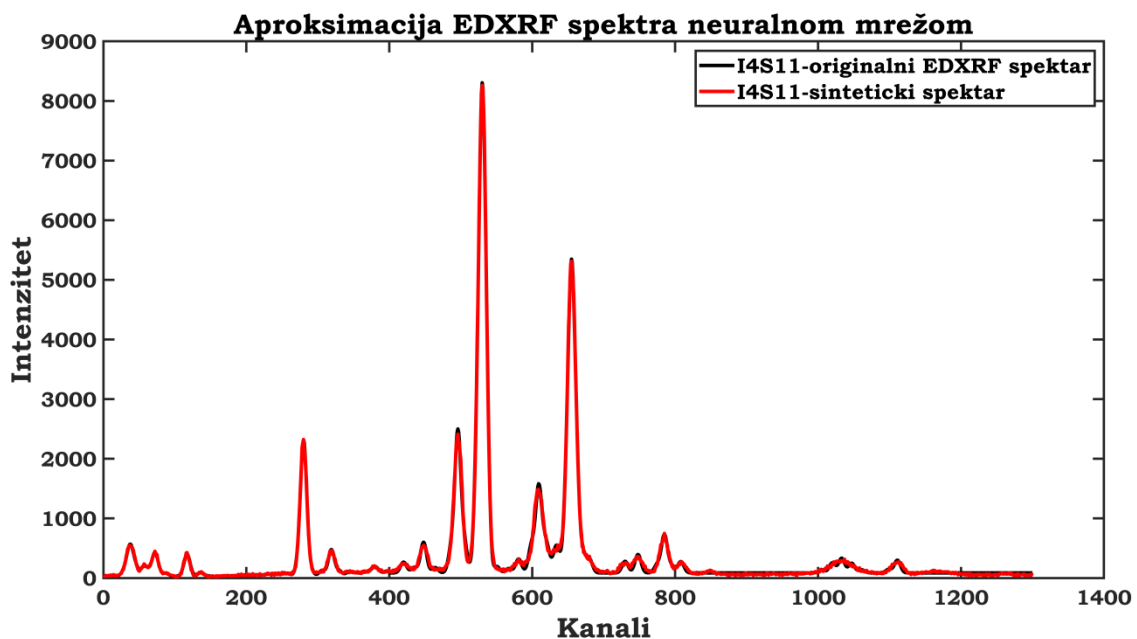
Међутим, већина снимљених спектра садржи интензивне пикове са малом процентуалном грешком одређивања површине као и пикове слабијег интензитета чија се површина одређује са значајно већом грешком која може бити и до 30% тако да ни максимално примењиво време мерења не може смањити грешку одређивања површине пика.

Важно је поново напоменути да се одређене категорије уметничких предмета и предмета културног наслеђа уопште не смеју дуго излагати ексцитационом зрачењу из рендгенске цеви.

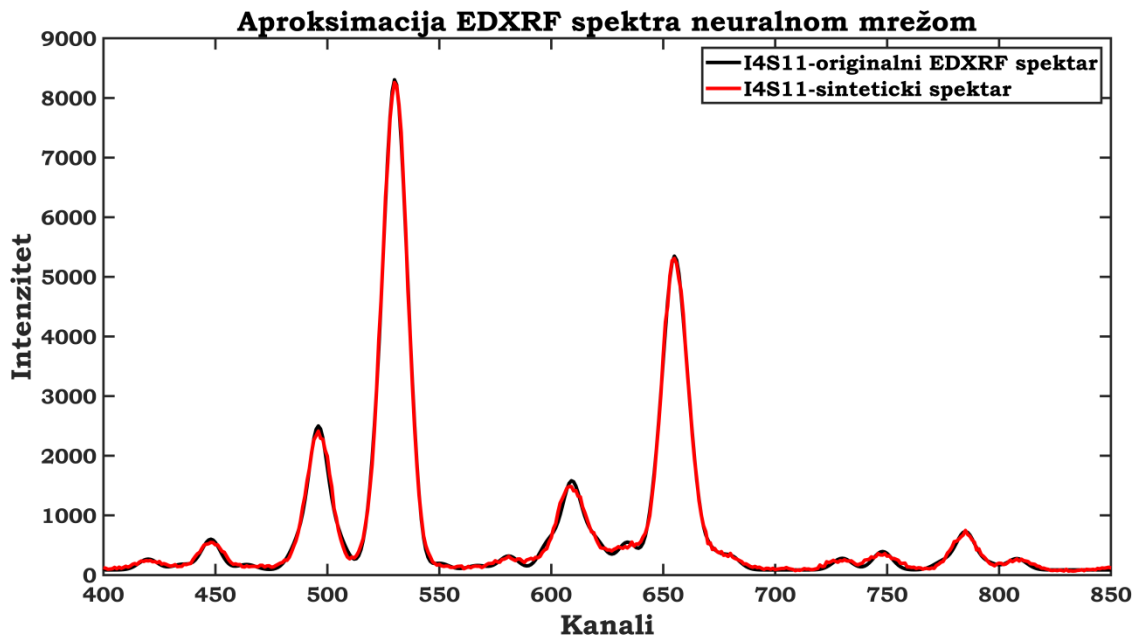
Хеометријске методе прате и дефинишу сличности или различитости података на основу њихових бројних вредности што би у овом случају, уколико је грешка израчунавања бројне вредности велика, могло значајно

да утиче на хеометријске резултате а посебно на њихову интерпретацију. Због тога је као критеријум селекције вредности површина детектованих пикова одређено да ће у хеометријски модел бити укључени само они пикови чија је грешка одређивања површине мања од 10% чиме је спречено да у хеометријски модел буду укључени подаци чији би опсег израчунатих вредности могао значајно да утиче на формирање и интерпретацију хеометријских резултата.

Друга формирана матрица овог типа садржи висине пикова израчунате из синтетичког спектра аутоматизацијом поступка коришћењем процедуре написане у програмском језику *MATLAB*. За разлику од матрице са вредностима површина за чију је израду потребно доста времена и значајно ангажовање аналитичара, матрица са висинама пикова се генерише аутоматски и у много краћем времену. Степен слагања синтетичких спектра у односу на оригиналне спектре је преко 98% (слике 54 и 55) што ову методу чини јако добром уколико је потребно извршити аутоматизацију поступка припреме података за хеометријска мерења јер су величине површине пикова и њихових висина корелисане на исти начин.



Слика 54. Приказ апроксимације *EDXRF* спектра применом неуралних мрежа са радијалном основом



Слика 55. Приказ апроксимације сегмента *EDXRF* спектра применом неуралних мрежа са радијалном основом (увећано)

Други тип матрица укључује оригиналну спектралну информацију односно забележене вредности одброја (интензитета) по сваком каналу који је калибрацијом повезан са вредношћу енергије карактеристичног X зрачења. За мерења која смо реализовали изабрана оптимална резолуција је 2048 канала у сваком снимљеном *EDXRF* спектру тако да су ове матрице, сачињене од изворних спектралних информација, формиране у димензијама које одређује број испитивања (број случајева) и броја канала односно енергија карактеристичног X зрачења.

Због чињенице да се *EDXRF* спектри могу снимати са различитим временима мерења, а да би се вредности ових параметара могле поредити, оне су нормиране односно њихова вредност је подељена са временом мерења и као таква укључена у хеометријске моделе. Овај поступак је потпуно оправдан имајући у виду бројачку природу поступка детекције па су на тај начин све величине коришћене за хеометријске анализе изражене у истим јединицама, s^{-1} (одброј или интензитет у секунди).

Обзиром да су димензије матрица са оригиналном спектралном информацијом значајно веће од оних које срећемо код матрица првог типа као и да садрже одређени број нултих вредности, тестирали смо неколико

начина третмана ових скупова података који су резултирали формирањем матрица различитих димензија.

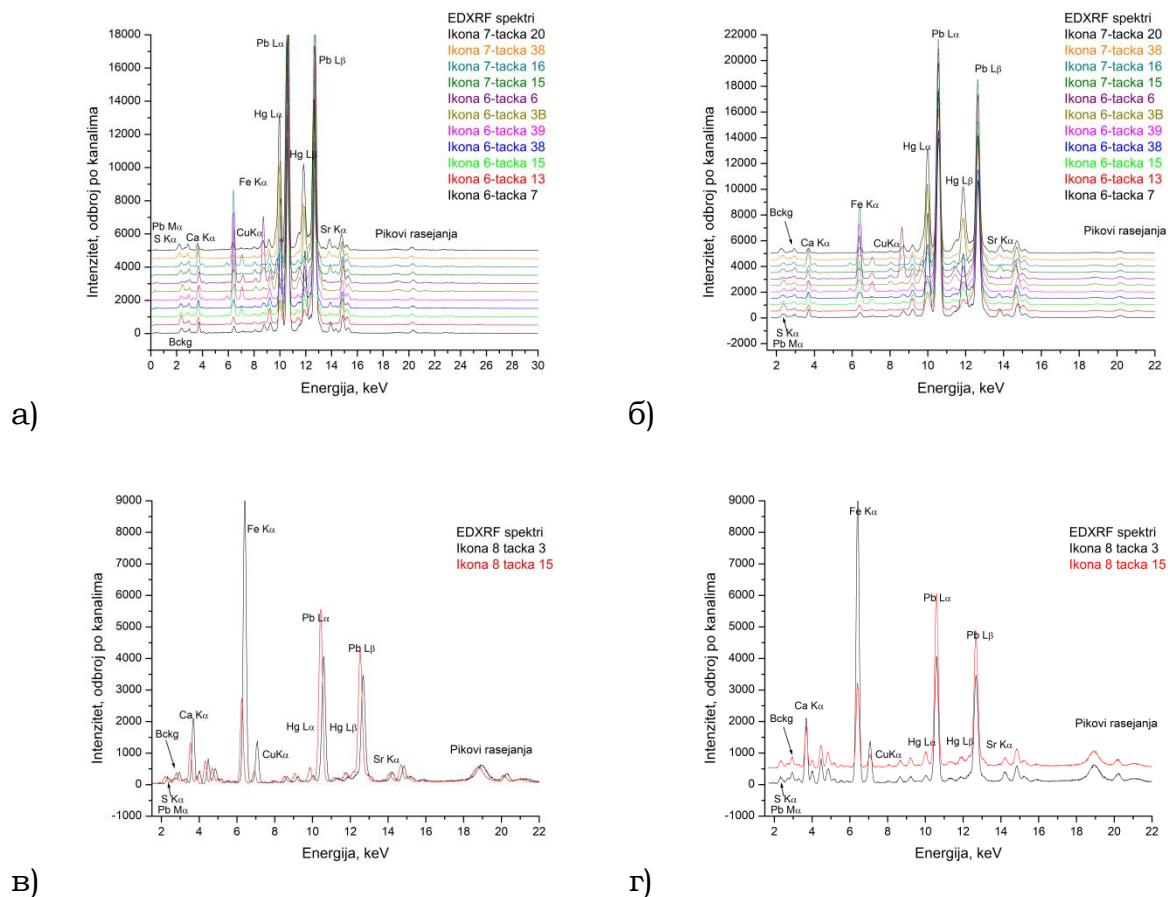
Први поступак је обухватио само брисање канала са нултим вредностима на почетку спектра како би се испоштовао математички критеријум.

Други примењени третман оригиналних спектралних информација представља фино поравнање свих *EDXRF* спектра на исту енергетску калибрацију пре формирања матрице, коришћењем оригиналне процедуре написане у програмском језику *MATLAB*.

Мале промене струјних карактеристика инструмента током рада, везане и за ексцитацију и за детекцију, манифестују се померањем положаја пикова карактеристичног *X* зрачења дуж енергетске осе тако да се мења њихова позиција у спектру односно броја канала у којем се детектује максимум интензитета. Ово је посебно интензивно приликом дужих кампања рада, а отклањање би захтевало стално подешавање калибрације у току реализације серије мерења што би значајно успоравало рад.

Због тога се у пракси користи поступак подешавања тако да се сви пикови у спектру подесе на исту вредност канала односно исту енергију трансаторним померањем спектра у једну или другу страну. Обзиром да је међусобни положај односно растојање између пикова очувано током мерења добијају се преклопљени пикови што омогућује визуелно поређење њихових интензитета, а на овај начин смо тај параметар одступања искључили из доприноса укупној варијанси скупа података како не би утицао на процес класификације (слика 56). Постоје и други начини поравнања спектра након мерења, али начин генерисања *EDXRF* спектра дозвољава трансаторно поравнање.

Оба примењена поступка не утичу значајно на димензије формираних матрица обзиром да се ради о брисању неколико десетина вредности што је у односу на 2048 релативно мали број.



Слика 56. Графички приказ оригиналних и редукованих поравнатих *EDXRF* спектра у односу на исту енергетску калибрацију снимљених на црвеним позицијама икона у манастиру Крушедол
 а)иконе из 18.века оригинални спектри, б) иконе из 16. века поравнати спектри, в) икона из 19. века оригинални спектри и г) икона из 19.века, поравнати спектри)

Трећи и последњи третман података пре примене хеометријских анализа је специфичан јер у потпуности зависи од вредности резултата испитивања. Матрице сачињене од оригиналних спектралних интензитета су по природи великих димензија услед броја вредности интензитета који су у њу укључени. То значајно може отежати хеометријске прорачуне и интерпретацију тих резултата.

Због тога смо пробали да убрзамо процес смањењем димензија матрица на тај начин што су из њих избрисане оне вредности интензитета за које из спектра проценимо да не садрже информације о резултатима анализе. На тај начин се број канала може смањити за неколико стотина без значајног губитка информација из почетног скупа.

Сви поступци третмана експерименталних података и део хеометријских анализа су реализовани коришћењем оригиналних процедура написаних у програмском језику *MATLAB (MATHEWORKS Inc.)*. Овај софтвер је заснован на програмским језицима нове генерације и представља прикладно оруђе за рад са матрицама, графичко приказивање и фитовање функција, примену алгоритама и њихово повезивање са алгоритмима израђеним у другим програмским језицима.

Поред тога, један део хеометријских анализа је реализован коришћењем комерцијалног софтвера за статистику и мултиваријантну анализу *IBM SPSS (IBM Inc.)*.

Хеометријски модел за класификацију и атрибуцију на основу квалитативних резултата добијених *EDXRF* спектрометријом обухвата неколико различитих фаза:

- Формирање прикладних скупова података који ће бити предмет хеометријске анализе;
- Процес редукције димензија почетног скупа података коришћењем најоптималније технике уз максимално очување информације о структури почетног скупа;
- Класификација објеката пројектовањем класификатора погодног математичког облика у простору редукованих димензија;
- Потврда (валидација) класификације тестирањем на скупу података који није коришћен за моделовање;
- Тестирање хеометријског модела на различите начине.

4.2 Хемометријска анализа експерименталних резултата, евалуација и поређење ефикасности редукције димензија квалитативних података

Хемометријска анализа обухвата поступке редукције димензија почетних скупова података и екстракцију карактеристичних обележја који одређују структуру почетног скупа мерења. У поглављу 2.5 су описане технике које су искоришћене за хемометријску анализу квалитативних резултата *EDXRF* испитивања у циљу откривања нових сазнања о анализираним предметима културног наслеђа.

За тестирање могућности различитих хемометријских техника редукције димензија и класификације и формирање процедуре за класификацију и атрибуцију уметничких дела изабран је скуп података који чине резултати испитивања пигмената на иконама у иконостасу цркве манастира Крушедол.

Квалитативни резултати испитивања пигмената на 10 изабраних икона обухватају више од 300 снимљених спектра на позицијама различитих боја и тонова. Због тога је потребно извршити претходну селекцију резултата, односно параметара, на које ће бити примењен хемометријски приступ.

На основу анализе квалитативних резултата, црвени пигмент (односно *EDXRF* спектри снимљени на црвеним позицијама на иконама) је изабран као параметар у односу на који ће се извршити класификација и атрибуција икона.

Овај избор је последица неколико чињеница. Прво, највећи број укупно анализираних тачака је црвене боје тако да ће број података укључен у прорачун бити довољан да обезбеди статистичку значајност. Други врло важан фактор је чињеница да су делови икона осликани црвеном бојом најбоље очувани и садрже највише сачуваног оригиналног бојеног слоја и пигмената. И треће, сви детектовани коришћени црвени пигменти су били доступни током временског периода у којем су иконе настајале тако да потврда присуства неког од њих није довољан критеријум за класификацију и атрибуцију икона.

Уколико примењени хеометријски модели успеју да изврше класификацију на основу само квалитативних резултата то ће значајно побољшати аналитичке могућности *EDXRF* спектрометрије.

На основу времена израде и броја анализираних црвених позиција, хеометријска анализа је примењена на резултате испитивања икона *Исус Христ* (1512), *Недремано око* (1653), *Свети Јован Крститељ* (1745), *Богородица са Христом* (1745) и *Сусрет Марије и Јелисавете* (1829) које потичу из различитих векова и приказане су раније на сликама 27, 31, 33, 34 и 38 у поглављу 3.2.1.

На основу резултата *EDXRF* спектрометрије и анализе спектра формиране су различите матрица са изабраним квалитативним подацима.

Прва матрица (скуп података 1) садржи површине детектованих пикова у снимљеним *EDXRF* спектрима израчунате коришћењем софтвера *ADMCA* уз примену критеријума мерне несигурности израчунавања од 10% па је тако за сваки снимљени спектар дефинисано 12 вредности површина пикова карактеристичних енергија. Обзиром на 21 анализирану позицију црвене боје на наведеним иконама ова матрица података има димензије 21x12 и сачињена је од вредности површина пикова и приказана је у табели П16 која је дата у Прилогу.

Друга матрица (скуп података 2) садржи висине односно максимуме истих пикова у синтетичким *EDXRF* спектрима генерисаним коришћењем процедуре написане у програмском језику *MATLAB* применом неуралних мрежа са радијалном основом. Последично, и ова матрица такође има димензије 21x12 и дата је у табели П18 у Прилогу.

Трећу матрицу (скуп података 3) смо добили спровођењем поступка трансаторног померања спектра односно поравнања максималних вредности карактеристичних пикова у спектру у исте канале и повезивање свих *EDXRF* спектра са истом енергетском калибрацијом.

Затим су из те матрице искључени они подаци (вредности интензитета карактеристичне X енергије) за које смо на, основу анализе *EDXRF* спектра и констатацију да у области енергија преко 22 keV нису детектовани карактеристични пикови који би одговарали кадмијуму, калају или антимуону, проценили да не садрже значајну информацију о

анализираним предметима. Овај поступак ће убрзати хеометријски прорачун па је тако одабрано 1300 вредности интензитета за које ћемо показати да носе скоро сву информацију о анализираним предметима и формирана је матрица димензија 21x1300.

Резултати хеометријске анализе овако формираних матрица треба да покажу робустност примењене методе у односу на варијације у спектрима које настају услед природе експерименталног процеса и варијансе коју уносе мале промене напона и струје као и геометрије мерења.

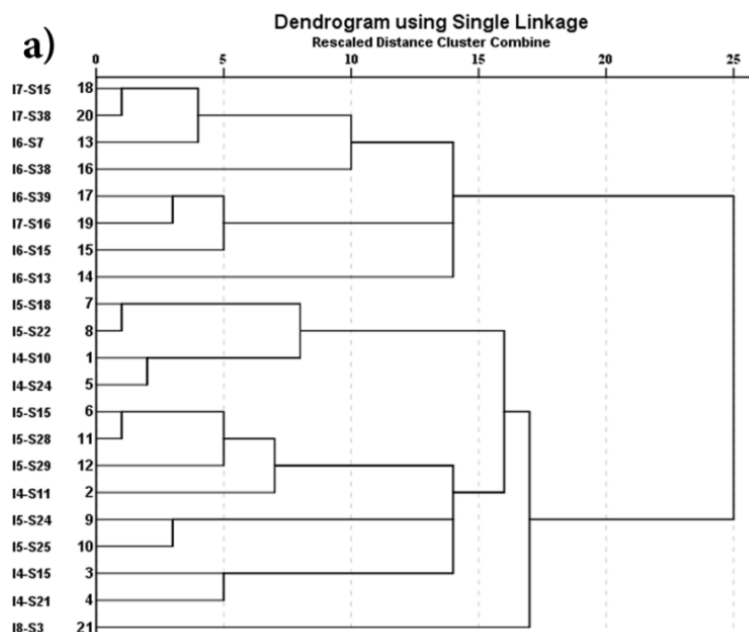
Приликом примене PCA анализе формиране матрице су аутокалиране.

Све наведене матрице су нормиране дељењем са временима мерења и вредности у њима су изражене у s^{-1} .

На овај начин, свака анализирана црвена позиција на изабраним иконама је окарактерисана са случајним вишедимензионим вектором у простору дефинисаном димензијама вектора и бројем анализираних црвених позиција.

Хијерархијска кластер анализа је прва примењена хеометријска метода која је имала за циљ да утврди да ли се може извршити груписање квалитативних *EDXRF* резултата на основу сличности у односу на време израде иконе. Резултати ове анализе су графички приказани у форми дендограма.

Резултати примене *HCA* на скуп података 1 сачињен од вредности површина пикова израчунатих софтвером *ADMCA* показују груписање резултата у три раздвојена кластера (групе) (слика 57).

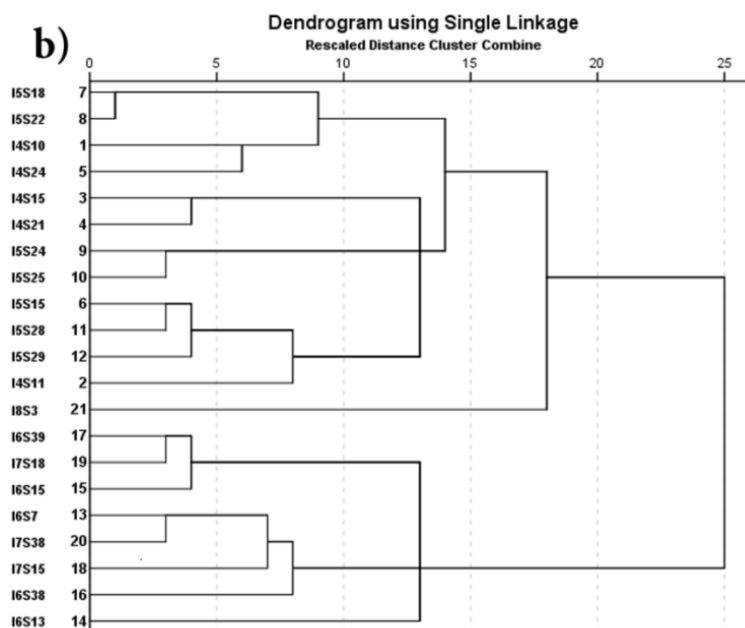


Слика 57. Дендограм са резултатима редукције димензија применом *HSA* на скуп података бр. 1

Почетно груписање података показује да је највећа сличности уочена код парова података (спектри 18 и 20, 7 и 8, 6 и 11) при чему први пар потиче са иконе 7 а друга два са иконе 5.

Даљи процес кластеризације дефинише сличности осталих података резултујући на крају са 3 дефинисане групе података (кластера) који потичу са икона 4 и 5, икона 6 и 7 и иконе 8. Обзиром на познато порекло и време израде икона видимо да хијерархијска кластер анализа није посебно груписала податке који потичу од икона 4 и 5 за које знамо да потичу из различитих векова. Претпостављамо да је параметар сличности дефинисан коришћењем црвеног пигмента повезао податке за иконе 6 и 7 што је и очекивано обзиром на исто време настанка и истог аутора ових икона.

Примена исте технике на матрицу димензија 21x1300 је резултовала сличношћу за пар података (спектри 7 и 8) и нешто мањом сличношћу за други пар (спектри 6 и 11), али није показана сличност за пар спектра 18 и 20 (слика 58).



Слика 58. Дендограм са резултатима редукције димензија примене *HCA* на скуп података бр.2

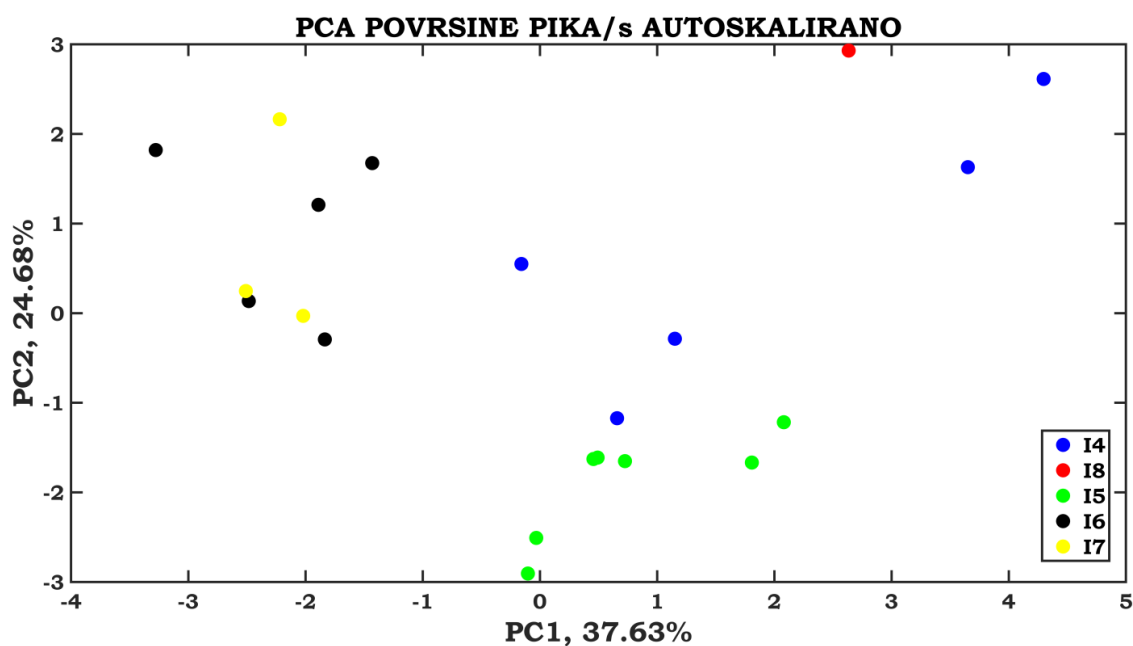
Ово указује на чињеницу да је карактеристика која дефинише сличност података само делимично иста у оба скупа, тј. да је селекцијом обележја додатно изгубљена информација о структури скупа. И овде је процес кластеризације на крају резултовао са три финална кластера истих особина као и у првом случају. На основу тога се може исказати успешност процеса редукције димензија преко вредности способности препознавања која за иконе 6, 7 и 8 износи 100%, за икону 5 та вредност је 71,4% док је најмања за икону 4, 60%.

Без обзира на идентичне вредности параметра способности препознавања за анализе оба скупа података, уочљиво је да се исти степен кластеризације код друге матрице остварио са бољом сличношћу што указује да се селекцијом обележја губи део информација о сличности. Из горе приказаних резултата може се закључити да *HCA* анализа, тј. сличност квалитативних аналитичких резултата, не обезбеђује задовољавајућу сепарабилност, без обзира који се скуп података користио.

Анализа главних компоненти на скупу података 1 је омогућила редукцију димензија уз очување 84,5% информације о структури скупа у простору који је одређен са прве 3 главне компоненте (37,63%, 24,68% и 22,19% респективно за *PC1*, *PC2* и *PC3*).

На основу овога се може закључити да слика добијена у редукованом простору даје добар приказ структуре почетног скупа обзиром да је очувано више од 70% варијансе [34].

Дводимензиони графички приказ резултата редукције димензије у координатном систему одређеном са прве две компоненте ($PC1$ и $PC2$) је један од најкориснијих и показује коваријансу резултата испитивања црвених позиција на изабраним иконама где свака тачка представља пројекцију вредности из почетног скупа у дводимензиони скуп (слика 59).



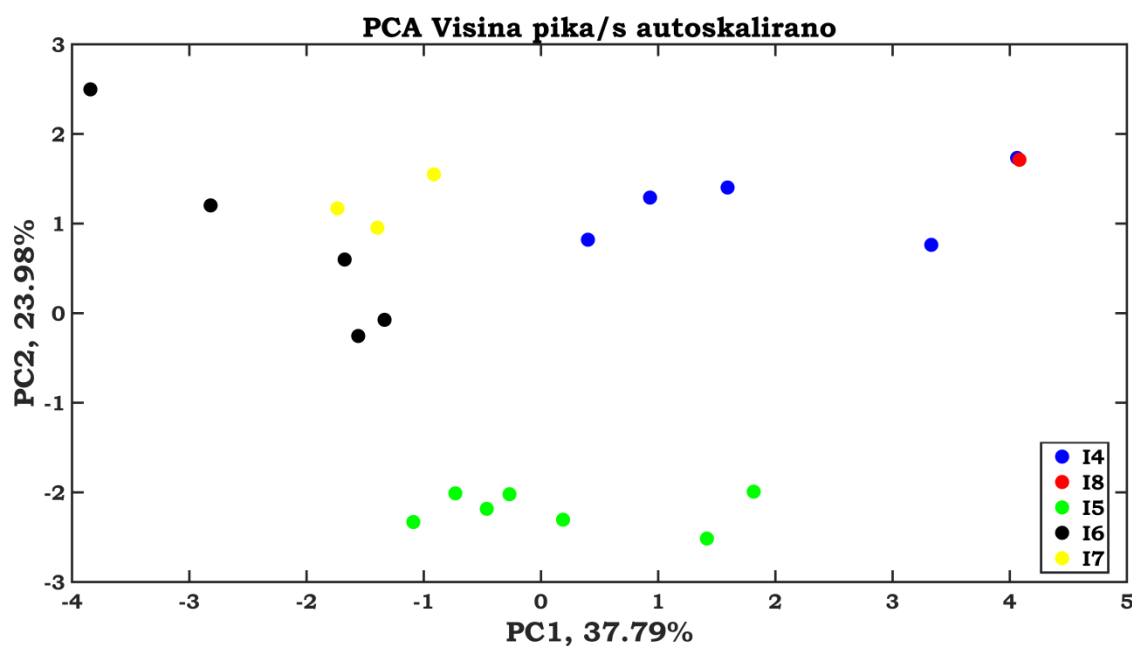
Слика 59. Графички приказ редукције димензија у дводимензиони простор из почетног скупа података 1 методом PCA

Уочљиво је да се на овај начин показује могућност за реализацију класификације анализираних предмета у односу на резултате испитивања црвених позиција, јер се уочава груписање на основу неке од карактеристика из почетног скупа.

Такође се може закључити да је кохерентност групе са резултатима испитивања икона из 18. века који су означени жутом и црном бојом највећа што такође потврђује могућност атрибуције анализираних икона у односу на време настајања.

Тачка означена црвеном бојом која одговара икони из 19. века је такође значајно раздвојена и удаљена од осталих резултата али тачке плаве и зелене боје које представљају резултате испитивања икона из 16. и 17. века респективно, нису раздвојене на такав начин да омогућавају успешну класификацију нити је кохерентност те групе задовољавајућа.

Ако исти приступ применимо на скуп података 2 истих димензија који садржи величине (висине пикова) које су слично корелисане као и величине у скупу 1 добијамо сличне резултате приказане на слици 60.

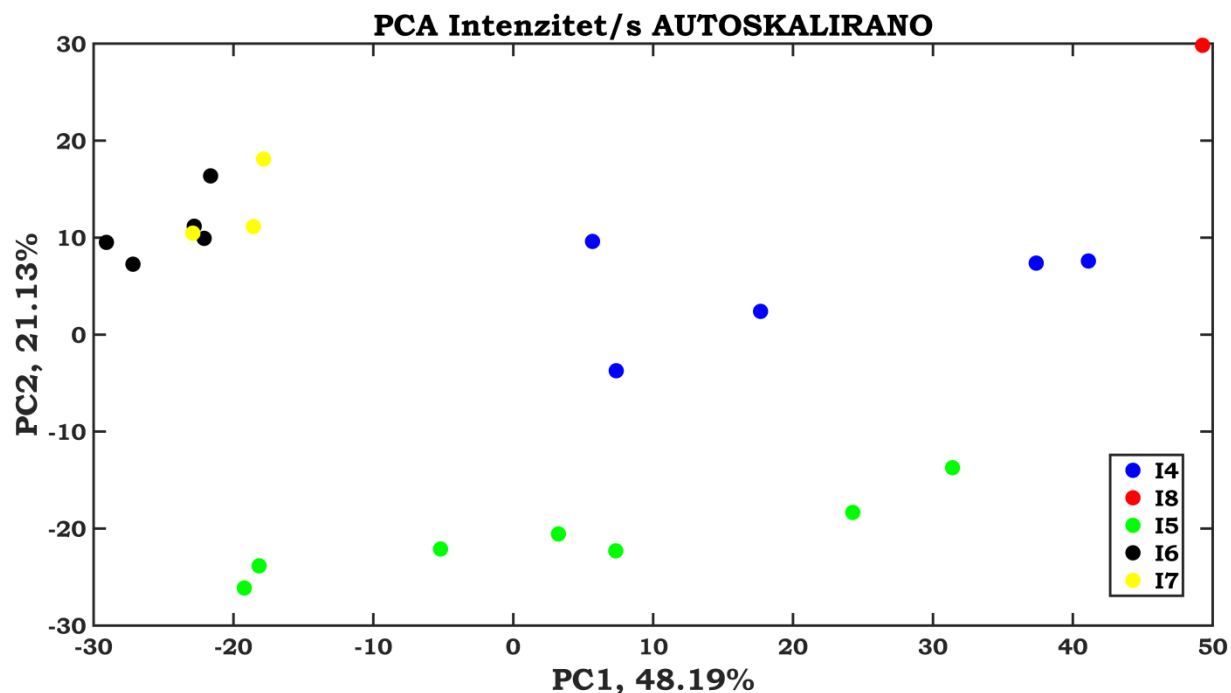


Слика 60. Графички приказ редукције димензија у дводимензиони простор из почетног скупа података 2 методом *PCA*

Примена методе *PCA* на скуп података 3 је показала да је процес редукције димензија скоро подједнако ефикасан иако су димензије почетног скупа много веће него код скупова 1 и 2. Постигнута је нешто мања вредност процента очувања почетне информације која сада износи 81,17% али је и даље значајно изнад 70%.

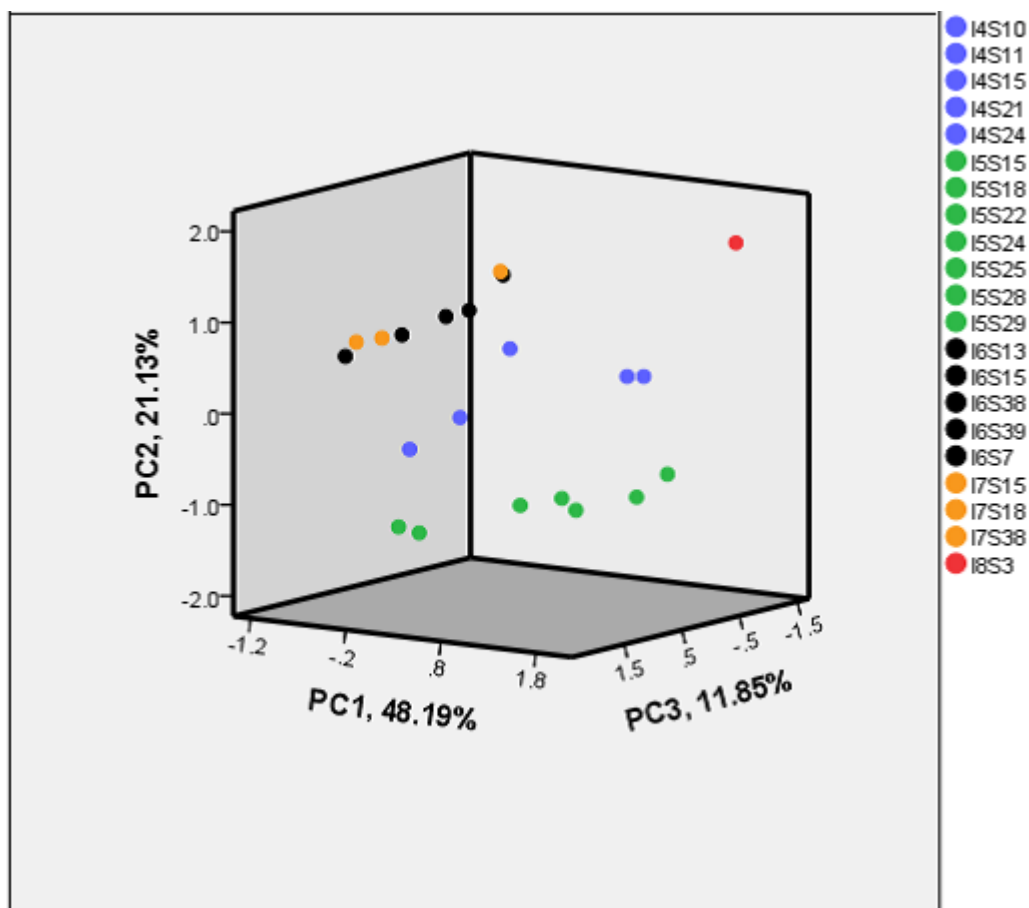
Међутим, збир појединачних вредности прве две главне компоненте износи 69,32% и нешто је већи него у претходним случајевима (62,31 и 61,17% респективно) што се може уочити и из зависности *PC1* и *PC2* где су тачке које представљају резултате испитивања за иконе из различитих периода

сада много боље раздвојене и груписане са мањом дисперзијом вредности чиме је процес класификације још лакше реализовати. (слика 61)



Слика 61. Графички приказ редуције димензија у дводимензиони простор из почетног скупа података 3 методом *PCA*

Уколико изаберемо да новоформиран простор дефинишемо са прве три главне компоненте, графички га у том случају можемо приказати у тродимензионалном простору прве три главне компоненте са које се могућност класификације још боље уочава (слика 62).

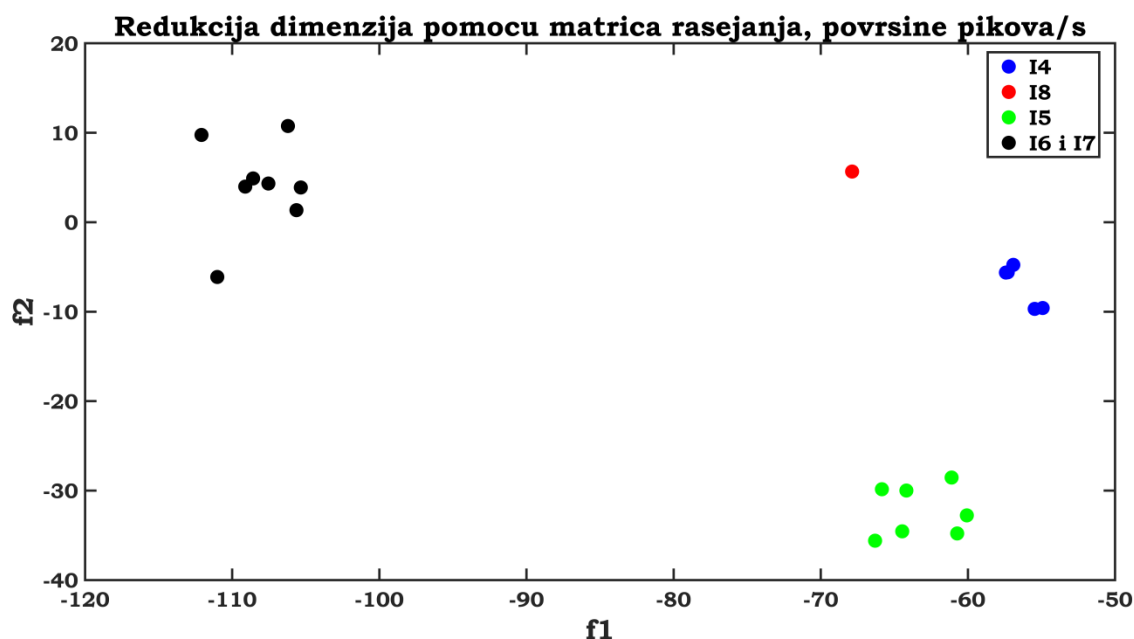


Слика 62. Графички приказ редукције димензија у тродимензиони простор из почетног скупа података 3 методом PCA

На основу приказаних резултата видимо да је процес редукције димензија омогућио класификацију која потврђује почетна сазнања о анализираним предметима иако обе примењене хеометријске методе спадају у групу метода без надгледања.

Редукција димензија заснована на матрицама расејања у основи представља једну од подврста дискриминантне анализе и спада у групу хеометријских метода са надгледањем. Примена ове методе је ограничена само на почетне скупове формиране од вредности површина пикова (или висина пикова) јер услед математичког ограничења да број случајева мора бити већи од броја променљивих није могућа примена на скуповима података сачињеним од оригиналне спектралне информације. У овом случају су иконе претходно груписане према времену порекла тако да су резултати испитивања икона 6 и 7 сада обједињени јер припадају истом

периоду. Резултат процеса редукције димензија почетног 12-димензионог простора у нови дводимензиони је графички приказан на слици 63.



Слика 63. Графички приказ редукције димензија у дводимензиони простор из почетног скупа 1 заснован на матрицама расејања

У случају представљеном на слици 63 видимо да је процес редукције димензија резултовао још бољим груписањем него у претходним случајевима и у потпуности је потврђена исправност претпоставке којом су дефинисане групе пре спровођења хеометријске анализе. Новонастале групе које формирају резултати испитивања у редукованом простору су значајно раздвојене уз повећану унутар-групну кохерентност.

На основу овога се може закључити да постоји простор редукованих димензија у коме је могуће са великом сигурношћу извршити класификацију на основу квалитативних *EDXRF* анализа пигмената на уметничким делима.

Из горе наведених резултата види се да редукција димензија, заснована на матрицама расејања скупа сачињеног од површина карактеристичних пикова, формира дводимензиони простор у коме почетна информација остаје максимално очувана. Међутим, имајући у виду математичка ограничења овог поступка, идеја је да се међу осталим методама изабере

она чији је резултат упоредив са описаним и која је довољно брза за све потребне предтретмане података.

Параметар индекс информативности $l_{d/n}$ се користи да се квантификује величина сачуване почетне информације приликом редукције димензија. За примењену методу засновану на матрицама расејања он износи 95,59% што значи да је скоро сва почетна информација очувана приликом редукције димензија почетног 12-димензионог скупа у нови дводимензиони.

Код *PCA* се овај параметар квантификује преко вредности урачунате варијансе очуване почетне информације садржане у прве две (или три) главне компоненте (*PC1*, *PC2* или *PC3*). У табели 7 су приказане вредности индекса информативности за примењене хеометријске методе и скупове података. Иако *PCA* врши редукцију уз мање очување почетне информације, постигнуте вредности ипак омогућују реализацију процеса класификације и атрибуције са великом сигурношћу, што оправдава њихово разматрање.

Табела 7. Вредности индекса информативности $l_{d/n}$ за различите методе редукција димензија

<i>PCA(PC1, PC2)/</i> Скуп података 1	<i>PCA(PC1, PC2)/</i> Скуп података 2	<i>PCA(PC1, PC2)/</i> Скуп података 3	Матрице расејања/ Скуп података 1
62,31%	61,77	69,32%	95,59%

Поред индекса информативности $l_{d/n}$, користе се и други нумерички параметри за оцену процеса редукције димензија и могућности класификације за примењену методу.

У овој дисертацији ћемо користити вредност Батачаријине (*Bhattacharyya*) дистанце $\mu_{(1/2)}$ која квантификује растојања између новоформираних група (класа) и представља меру сепарабилности реализованог поступка редукције димензија.

Веће вредности овог параметра олакшавају класификацију док мале вредности отежавају израду класификатора који тада често морају бити изражени као сложени математички изрази.

У табели 8 су приказане вредности израчунатих вредности Батачаријине дистанце за примењене хеометријске методе и скупове података.

Табела 8. Вредности Батачаријине дистанце $\mu_{(1/2)}$ за различите методе редуција димензија

Предефинисане класе	РСА/ Скуп података 1	РСА/ Скуп података 2	РСА/ Скуп података 3	Матрице расејања/ Скуп података 1
Иконе 6 и 7 – остале	3,35	1,61	4,57	28,52
Икона 4 - Икона 5	1,33	14,26	5,24	15,68
Икона 4 – Икона 8	1,23	0,57	2,98	53,06

Из табеле 8 је лако уочити да су веће бројне вредности параметра Батачаријине дистанце забележене код редуције димензија помоћу матрица расејања што се и визуелно види на слици 46 где су новоформиране групе добро дефинисане и међусобно значајно развојене. У овом случају се класификација анализираних предмета на основу резултата испитивања лако може извести и то пројектовањем једноставних линеарних класификатора.

И код примене РСА на различитим скуповима података видимо разлике у вредностима параметра Батачаријине дистанце у зависности од избора почетног скупа што значи и да жељени процеси класификације и атрибуције такође зависе од избора почетног скупа резултата који карактеришу анализиране предмете културног наслеђа.

Види се да је пожељније користити скуп података базиран на спектралној информацији јер се у процесу редуције димензија губи мање информација о структури почетног скупа, па је самим тим резултујуће груписање у дводимензионом простору поузданије.

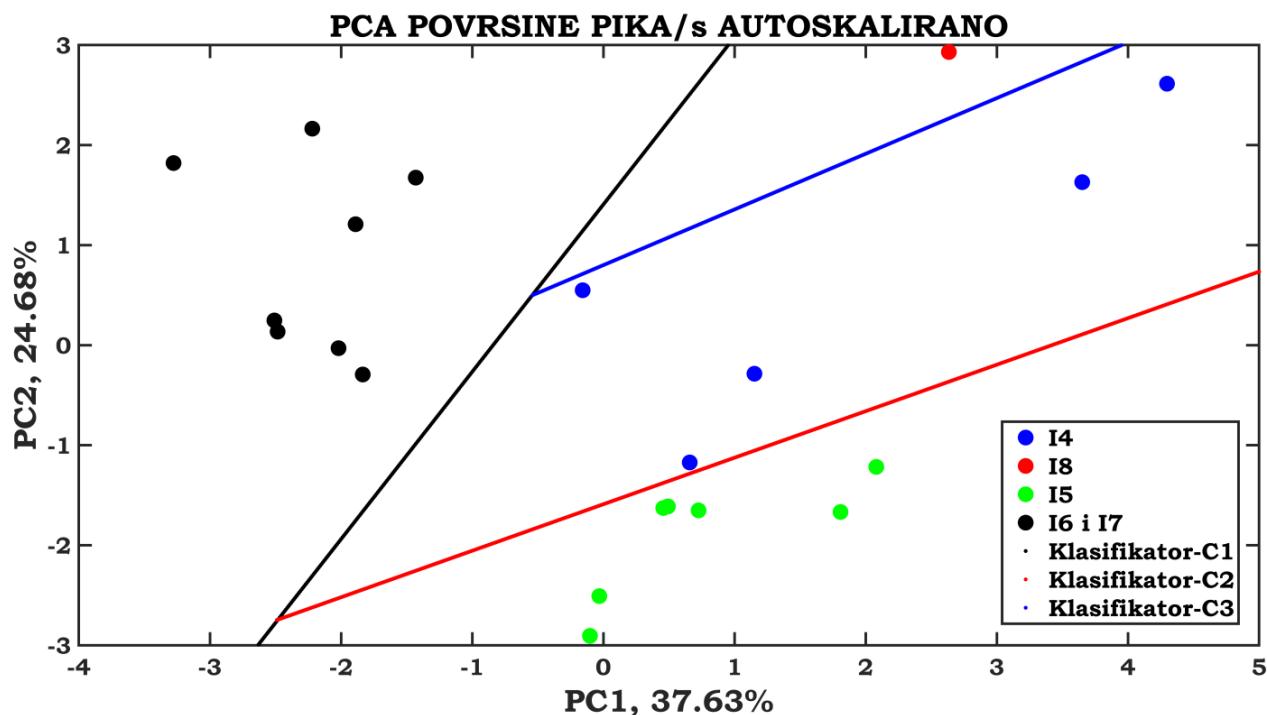
4.3 Израда хемометријског модела и протокола за класификацију и атрибуцију уметничких дела на основу квалитативних резултата EDXRF спектрометрије

Редукција димензија почетног скупа података омогућила је избор оне методе која тај поступак спроводи са најмањим губитком информације о структури скупа. То је омогућило пројектовање класификатора и поступак класификације у односу на време настанка икона, као и њено даље тестирање. Новонастали дводимензиони простори пружају такву слику почетног скупа да се може спровести поуздана класификација коришћењем једноставних линеарних класификатора.

За класификацију након спроведене редукције димензије методом *PCA* на скупу података 1 формирана су три класификатора, описана линеарним математичким функцијама, и приказана у матричном облику на начин описан у поглављу 2.6 (формула 29) и графички на слици 64:

$$\begin{aligned}
 C1: h(Y) &= V_1^T Y + v_{01} = [0,4303 \quad -0,2572] Y + 0,3619 \\
 C2: h(Y) &= V_2^T Y + v_{02} = [-0,2102 \quad 0,4521] Y + 0,7188 \\
 C3: h(Y) &= V_3^T Y + v_{03} = [0,3643 \quad -0,6547] Y + 0,5239
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

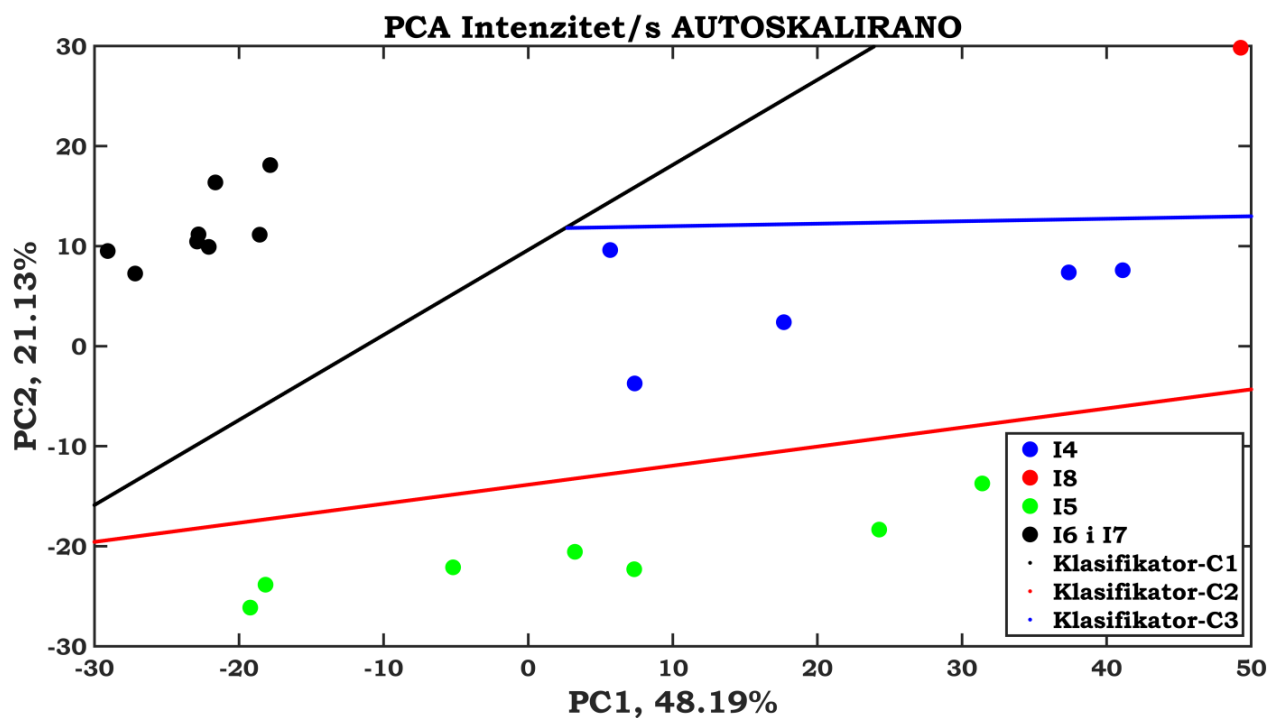
У формули 29 *C1*, *C2* и *C3* представљају линеарне класификаторе приказане као сепарационе линије црне, црвене и плаве боје, респективно на слици 47, $h(Y)$ представља линеарну дискриминациону математичку функцију, V_i је вектор пресликавања а v_0 скалар који дефинише сепарациони праг.



Слика 64. Графички приказ класификације након редукције димензија методом *PCA* почетног скупа 1

На исти начин су за класификацију након редукције димензија методом *PCA* на скупу података 4 формирана нова три класификатора C1, C2 и C3, описана линеарним математичким функцијама и приказана у матричном облику (формула 30) и графички на слици 65.

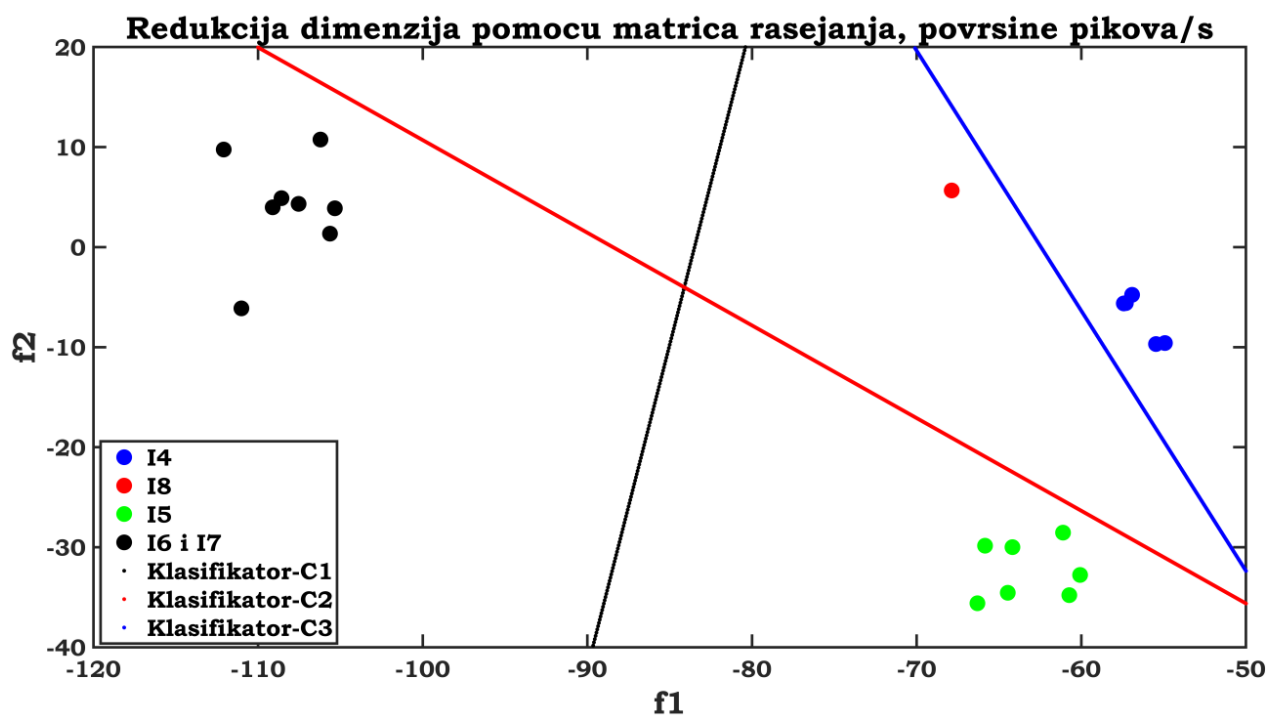
$$\begin{aligned}
 C1: h(Y) &= V_1^T Y + v_{01} = [0.0320 \quad -0.0376] Y + 0.3619 \\
 C2: h(Y) &= V_2^T Y + v_{02} = [-0.0093 \quad 0.0486] Y + 0.6736 \\
 C3: h(Y) &= V_3^T Y + v_{03} = [0.0029 \quad -0.1172] Y + 1.3711
 \end{aligned}
 \tag{30}$$



Слика 65. Графички приказ класификације након редукције димензија методом *PCA* почетног скупа 3

И на крају, за потребе класификације након редукције димензија скупа података 1 помоћу матрица расејања, формирана су нова три класификатора C_1 , C_2 и C_3 , описана линеарним математичким функцијама и приказана у матричном облику (формула 31) и графички на слици 66.

$$\begin{aligned}
 C1: h(Y) &= V_1^T Y + v_{01} = [0,0386 \quad -0,0060] Y + 3,2198 \\
 C2: h(Y) &= V_2^T Y + v_{02} = [-0,0985 \quad 0,1063] Y + 8,7109 \\
 C3: h(Y) &= V_3^T Y + v_{03} = [0,2981 \quad -0,1146] Y + 18,6164
 \end{aligned} \tag{31}$$



Слика бб. Графички приказ класификације након редукције димензија методом матрица расејања почетног скупа 1

На основу графичке визуелизације процеса класификације видимо да су сви објекти (позиције црвене боје на иконама) тачно распоређени у 4 групе (класе) на основу резултата недеструктивних испитивања што је у складу са предзнањем о анализираним иконама иако то предзнање није било неопходно у случају редукције димензија методом *PCA* нити је утицало на процес редукције димензија и резултат класификације. Са друге стране, предзнање о времену настанка икона је потврђено коришћењем поступка редукције димензија заснованом на матрицама расејања и последичном класификацијом.

На основу свега изнетог треба заључити да, кохерентност и сепарабилност група у новоформираним просторима редукованих димензија, као и величина сачуване информације о структури почетног скупа, зависи од изабране технике редукције димензија. Погодним избором може се сматрати избор оне технике која омогућава пројектовање класификатора у линеарном облику, који је најпожељнији у процесу класификације.

На основу свега наведеног, способност препознавања пројектованих класификатора је 100% за све примењене методе редукције димензија и све врсте података чиме је оправдан поступак избора *PCA* као методе избора и спектралне информације као врсте података, јер на тај начин избегавамо математичко ограничење дискриминантне анализе засноване на матрицама расејања.

4.4 Тестирање хеометријског модела за класификацију и атрибуцију уметничких дела

Поступак тестирања процеса класификације је спроведен коришћењем неколико различитих приступа објашњених у поглављу 2.6:

- методе унакрсне валидације (*leave one out cross validation*);
- тестирање са скупом података који нису укључени у израду модела;
- моделовањем са резултатима добијеним на различитом скупу података које дефинише друго обележје.

Резултати тестирања процедуре класификације поступком унакрсне валидације су приказани у табели 9.

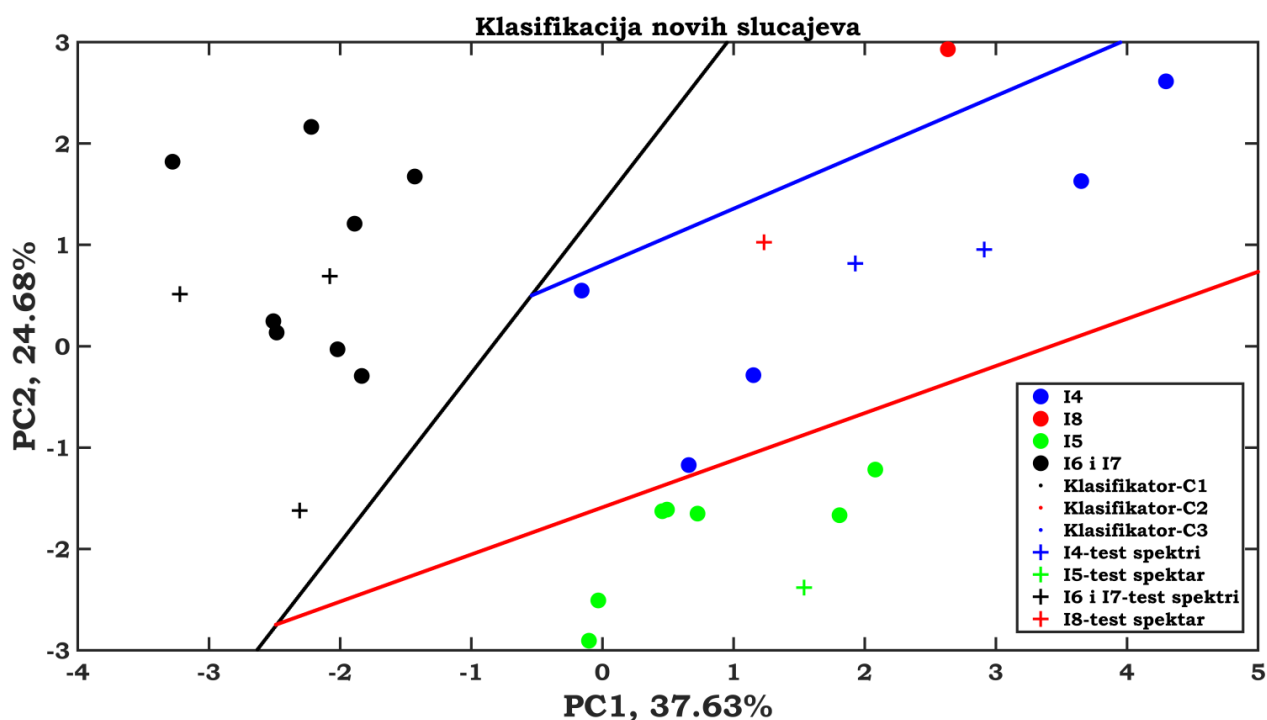
Табела 9. Резултати унакрсне валидације резултата класификације

			Предвиђена припадност групи				Укупно	
			1	2	3	4		
Почетно предзнање	Број	1	5	0	0	0	5	
		2	0	7	0	0	7	
		3	0	0	8	0	8	
		4	0	0	0	1	1	
Унакрсна валидација	PCA/Скуп бр.1	Број	1	3	2	0	0	5
			2	0	7	0	0	7
			3	0	0	8	0	8
			4	0	0	0	1	1
	PCA/Скуп бр.3	Број	1	5	0	0	0	5
			2	0	7	0	0	7
			3	0	0	8	0	8
			4	0	0	0	1	1
	SMBDR/Скуп бр.1	Број	1	5	0	0	0	5
			2	0	7	0	0	7
			3	0	0	8	0	8
			4	0	0	0	1	1

Из табеле 9 видимо да потпуна класификација није спроведена приликом процеса заснованог на примени PCA методе на скупу података бр.1 односно на вредностима површина пикова јер су 2 од 5 објеката погрешно

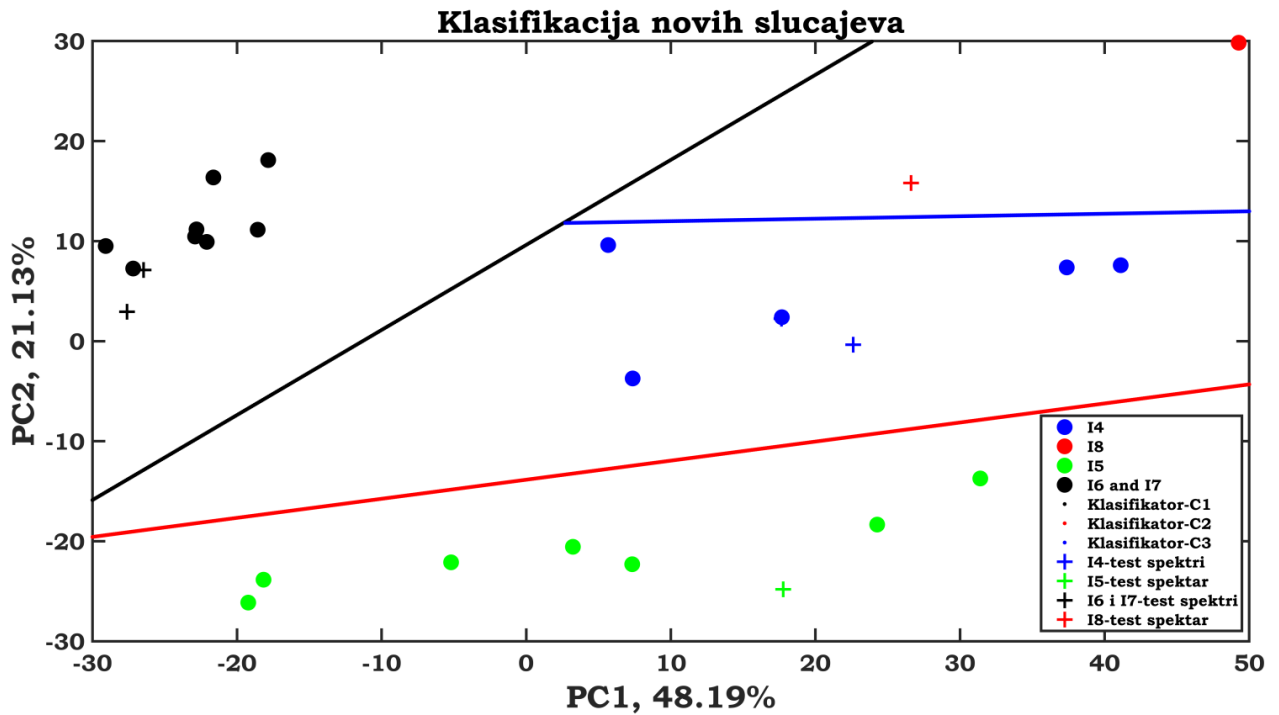
класификовани што је скоро 40%. Код осталих случајева имамо 100% реализован процес класификације

Други начин тестирања класификације укључује коришћење резултата испитивања генерисаних на истим иконама али који нису коришћени за израду модела односно нису били део скупа за обучавање. На тај начин проверавамо валидност процеса класификације што је приказано на сликама 67-69.



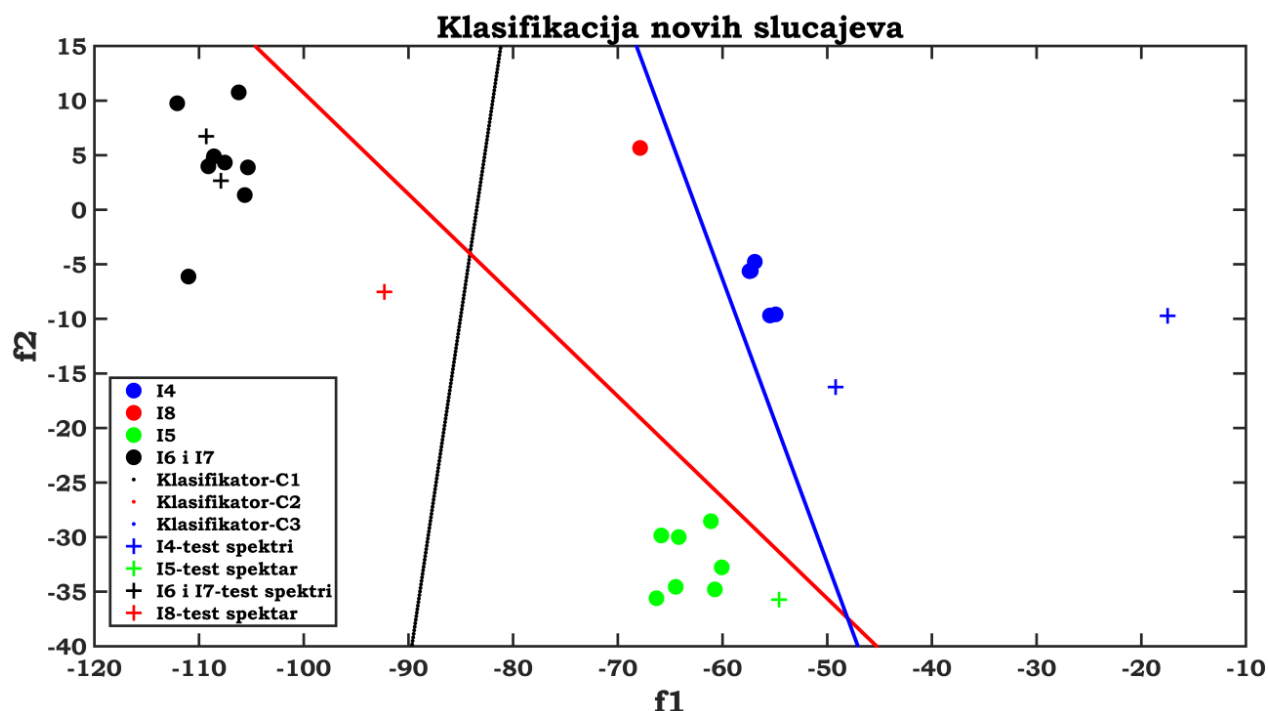
Слика 67: Тестирање модела класификације заснованог на редукуцији димензија скупа података 1 методом *PCA*

На слици 67 видимо да су сви тест спектри правилно класификовани (означени су звездицама одговарајуће боје) сем тест спектра за иконе из 19. века (*I8*) што је последица малог броја тачака у скупу за обучавање на којима је формиран модел класификације или губитка информација у току процеса редукуције димензија. Способност предвиђања је 100 % за све анализиране црвене позиције сем за позиције са иконе 8 где износи 50%.



Слика 68: Тестирање модела класификације заснованог на редукујући димензија скупа података 3 методом *PCA*

На слици 68 видимо да су сви тест спектри правилно класификовани (означени су звездицама одговарајуће боје) што значи да је избор скупа података или смањење губитка информације о структури почетног скупа утицао на успешност класификације обзиром да је и у претходном случају коришћена иста метода редукујући димензија, *PCA*. Способност предвиђања је 100 % за све анализираних црвених позиције на иконама из свих периода.



Слика 69: Тестирање модела класификације заснованог на редукујућој димензији скупа података 1 методом заснованом на матрицама расејања

Са друге стране, на слици 69 опет видимо да процес класификације није у потпуности спроведен јер тест спектар за иконе из 19. века (I8) није правилно класификован што је очекивано јер је коришћен исти скуп података са површинама пикова карактеристичног X зрачења. Тако да је и у овом случају способност предвиђања 100 % за све анализираних црвене позиције сем за позиције са иконе 8 где опет износи 50%.

На основу тога се може закључити да скуп података заснован на оригиналној спектралној информацији (интензитети карактеристичног X зрачења) омогућује квалитетнију класификацију анализираних икона у односу на време њиховог настанка него што то чини скуп података са површинама пикова који одговарају карактеристичном X зрачењу детектованих хемијских елемената.

Приказани резултати оцене ефикасности метода редукујуће димензије на различитим скуповима података као и тестирања процеса класификације заснованих на њима показују да је најбољи и најоптималнији хеометријски модел класификације и атрибуције уметничких дела заснован на коришћењу оригиналне спектралне информације коју чине интензитети

карактеристичног X зрачења распоређени по истој енергетској калибрацији чију редуцију димензија спроводимо коришћењем *PCA* методе.

У следећем поглављу ће бити приказани резултати примене овако формираног и тестираног хеометријског модела класификације и атрибуције на другу врсту предмета културног наслеђа, уметничке слике Надежде Петровић и Катарине Ивановић као и друге пигменте.

4.5 Резултати примене хеометријског модела и протокола класификације и атрибуције уметничких дела

Формирани хеометријски модел класификације и атрибуције уметничких дела на основу квалитативних резултата испитивања пигмената техником *EDXRF* спектрометрије смо применили на новим групама објеката који припадају културном наслеђу, уметничким сликама.

Као што је раније наведено, извршена је идентификација пигмената на бројним уметничким сликама из депоа наших институција културе у циљу прикупљања максималне количине информација применом преносне недеструктивне инструменталне технике.

Овде су приказани резултати примене оптимизованог и тестираног хеометријског модела класификације и атрибуције уметничких дела на уметничким сликама Катарине Ивановић и Надежде Петровић које су настајале у 19. и почетком 20. века. Ова дела такође описује израз полихромне бојене површине и, за разлику од икона, израђене су на другој врсти носача, платну или картону.

Методолошки нема значајних разлика у анализама пигмената на иконама и уметничким сликама, једина разлика је смањена вредност јачине струје којом се индукује ексцитационо зрачење из рендгенске цеви па се користи вредност 0,3 *mA* уместо 0,8 *mA* колика је вредност била приликом анализе икона. На тај начин је интензитет ексцитационог снопа мањег интензитета, а разлог за то је осетљивији матрикс односно носач бојеног слоја, у овом случају платно и картон. Време снимања *EDXRF* спектра је износило 120 s за све анализиране уметничке слике па матрице са подацима нису нормиране на време и садрже оригиналне вредности интензитета. За потребе примене *PCA* анализе сви подаци су аутокалирани.

Сликарски опус Надежде Петровић је смештен у врло кратак временски интервал, тако да су за анализу биле доступне слике из периода од 1904. до 1913. године. Обзиром на чињеницу да је у том периоду сликарка путовала и боравила у разним градовима који су тада представљали сликарске центре, очекивано је и да ће се хеометријским методама постићи класификација слика у односу на коришћене зелене пигменте и време

настанка слике. Зелени пигменти су изабрани због великог броја анализираних позиција и жеље да проверимо хеометријски модел на другој карактеристичној величини.

За хеометријску анализу су изабрани резултати испитивања 3 уметничке слике са почетка њене каријере (*Ресник*, 1904, *Жетва*, 1905, и *Аутопортрет*, 1907) као и 2 слике из 1913. године, *Призрен* и *Косовски божури – Грачаница*. Прве две наведене слике су израђене техником темпере на картону док је за израду осталих коришћена техника уљаних боја на картону.

На сликама 70 до 74 су приказане фотографије изабраних слика са означеним анализираним позицијама.



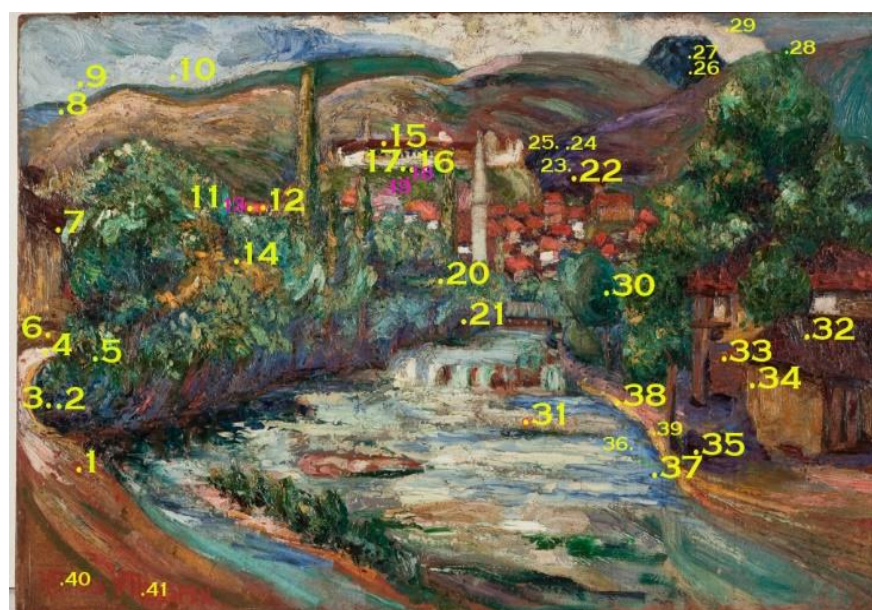
Слика 70. Надежда Петровић, *Ресник*, 1904 (ознака НП-1)



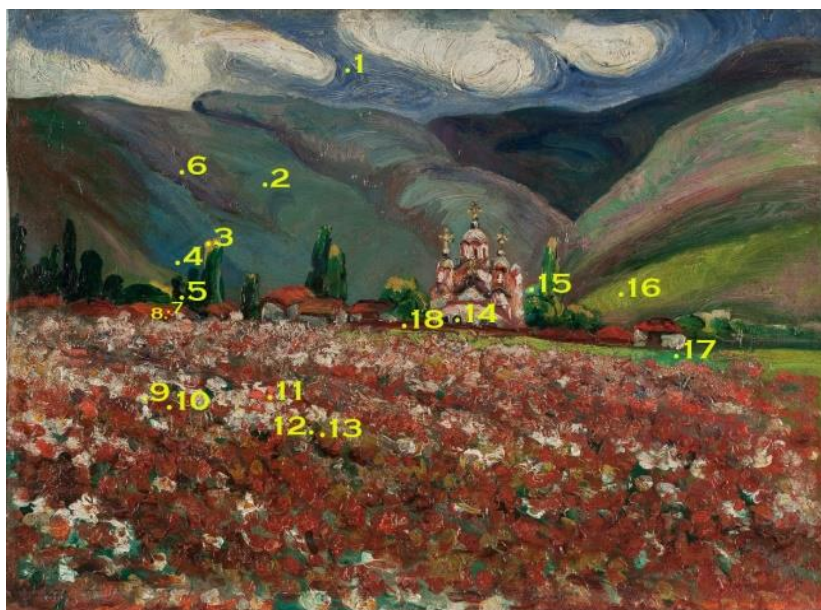
Слика 71. Надежда Петровић, *Жетва*, 1905 (ознака НП-2)



Слика 72. Надежда Петровић, *Аутопортрет*, 1907 (ознака НП-3)



Слика 73. Надежда Петровић, *Призрен*, 1913 (ознака НП-16)

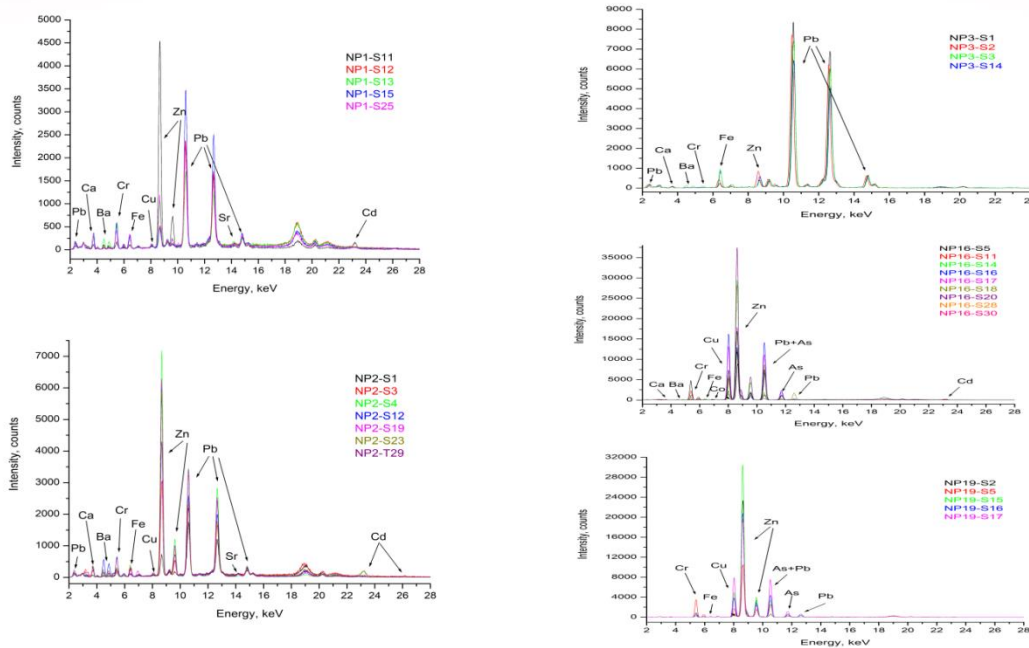


Слика 74. Надежда Петровић, *Косовски божури – Грачаница*, 1913 (ознака НП-19)

За израду модела су коришћени резултати испитивања за слике са спектралном ознаком НП-1, НП-2 и НП-16 (укупно 21 спектар) док су за тестирање модела искоришћени резултати за слике спектралних ознака НП-3 и НП-19 (укупно 9 спектара).

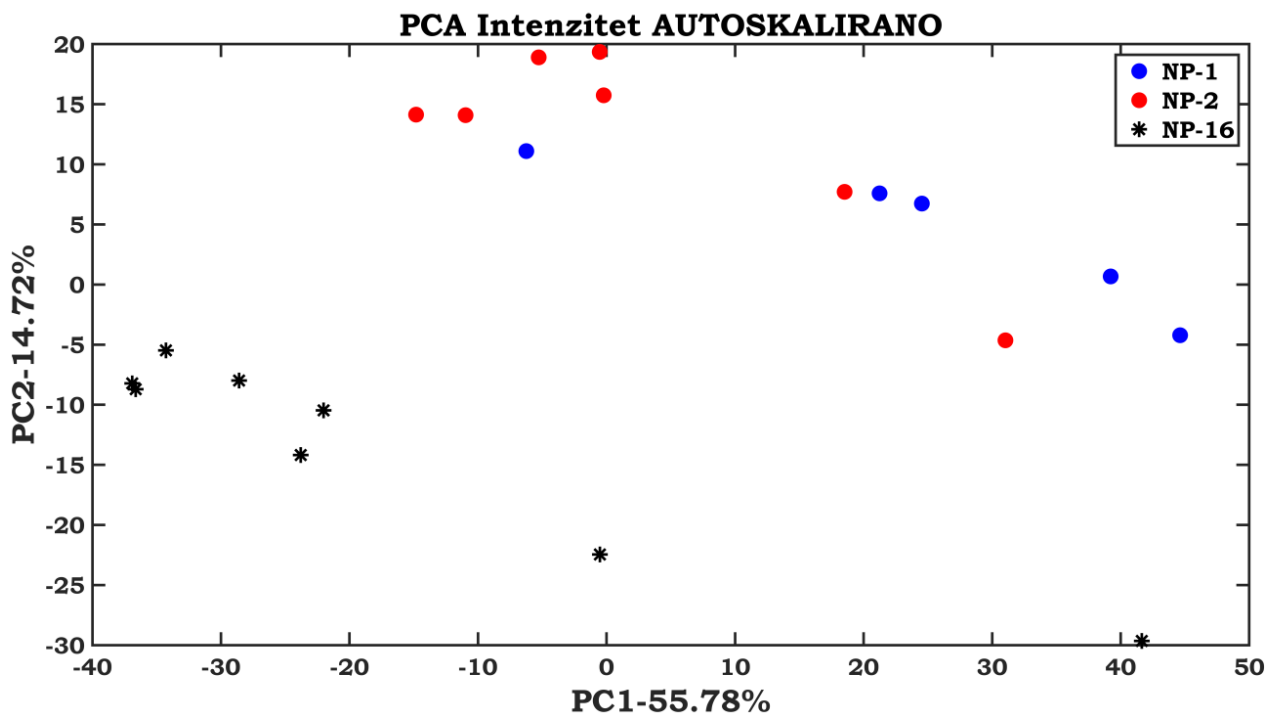
У складу са дефинисаним моделом, формиран је скуп података на основу *EDXRF* спектара који су снимљени на зеленим позицијама на изабраним сликама Надежде Петровић. Сви спектри који су искоришћени за формирање модела за класификацију су приказани на слици 75, фино поравнати на исту енергетску калибрацију како би се смањила варијанса коју померање максимума пикова карактеристичног *X* зрачења може да унесе у укупну варијансу скупа.

У складу са анализом спектара, извршен је третман скупа података тако што је смањен број интензитета карактеристичног *X* зрачења који су укључени у прорачун на основу тога што нису детектовани информативни пикови карактеристичног *X* зрачења на енергијама већим од 22 keV па формирана матрица података има димензије 21x1300.



Слика 75. EDXRF спектри снимљени на зеленом позицијама на изабраним сликама Надежде Петровић

Резултати примене PCA, као методе редукције димензија почетног скупа, приказани су на слици 76.



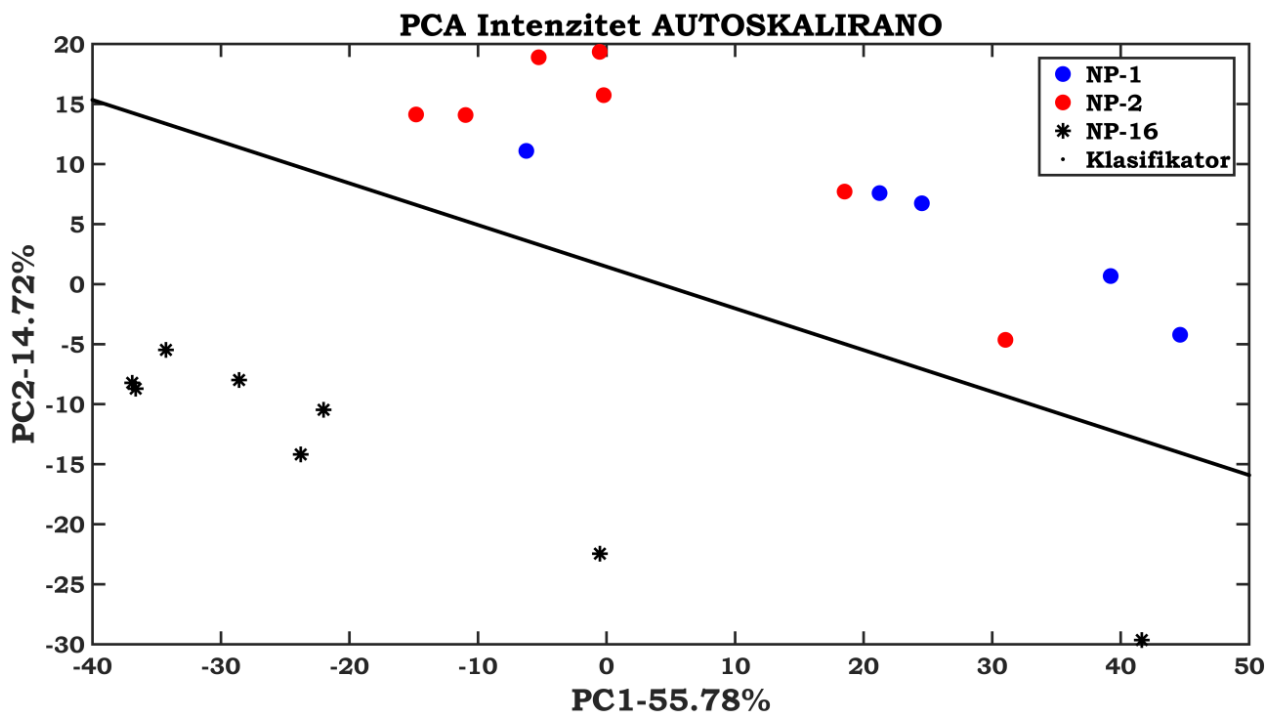
Слика 76. Графички приказ редукције димензија почетног скупа у дводимензиони простор методом PCA

На слици 76 видимо да се резултати испитивања зелених пигмената на сликама из ранијег периода (1904. и 1905) јасно разликују од резултата испитивања зелених пигмената из каснијег периода што указује на коришћење различитих пигмената који карактеришу те две групе, пигмента базираног на присуству хрома и емералд зелене коју карактерише присуство бакра и арсена.

Изречунати индекс информативности за реализовани процес редукције димензија износи 70,5%, исказан са прве две главне компоненте (55,78% и 14,72% респективно) док Батачаријина дистанца износи 11,98.

На основу доброг очувања варијансе и добре структуре почетног скупа података, омогућена је поуздана класификација објеката коришћењем једноставног линеарног класификатора C израженог у матричном облику следећом формулом 32 и графички приказаном на слици 77:

$$C: h(Y)=V_1^T Y+v_{01}=[0,0287 \quad 0,0825] Y-0,1200 \tag{32}$$

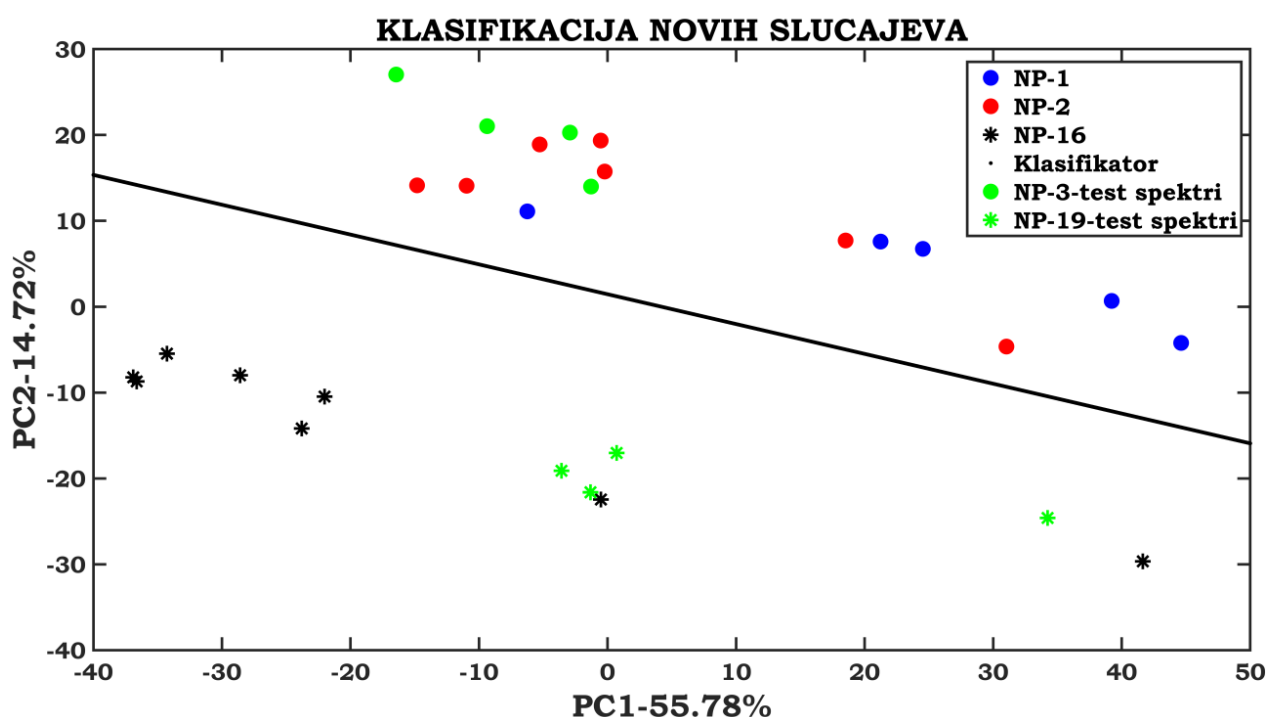


Слика 77. Графички приказ класификације пројектовањем линеарног класификатора у дводимензионом простору након редукције димензија помоћу PCA

Иако је примењена метода редукције димензија без надгледања, реализована класификација потврђује постојећа предзнања о анализираним уметничким сликама, односно на тај начин је и потврђена успешност класификације.

Тестирање самог хеометријског модела класификације и атрибуције је спроведено коришћењем скупа који укључује податке који нису коришћени за његову израду (резултати испитивања за слике НП-3 и НП-19).

Резултати тестирања су графички приказани на слици 78 и приказују потпуну валидацију примењеног модела класификације. На слици 78 се види да није дошло до груписања или нарушавања кохерентности група услед различите сликарске технике јер су слике НП-1 и НП-2 изведене различитом сликарском техником од слике НП-3, иако су све три слике настале у блиском временском периоду.



Слика 78. Графички приказ тестирања класификације помоћу скупа података који није био укључен у израду модела класификације

То показује робустност хеометријског модела на неке остале параметре сликарске технике као што су врста подлоге и сликарске технике. Ово је вероватно последица специфичних аналитичких могућности саме инструменталне технике, преносне *EDXRF* спектрометрије.

Временски период у којем је стварала Катарина Ивановић је трајао скоро 40 година па смо га, обзиром на доступне слике за анализу, поделили у три дела: рани период (слике КИ-11, 13 и 14), средњи (слике КИ-8 и КИ-9) и касни (слике КИ-1,3 и 5). За параметар у односу на који ћемо извршити редукцију димензија изабран је жути пигмент односно резултати мерења жутих површина на наведеним сликама.

У слике раног периода смо сврстали слике *Цвеће у плавој вази* (КИ-13, слика 79) и *Анка Топаловић рођ. Ненадовић (Млада жена у српском)* (КИ-14, слика 80) као и слику *Глава старог обријаног човека* (КИ-11 слика 50 у поглављу 3.2.3)



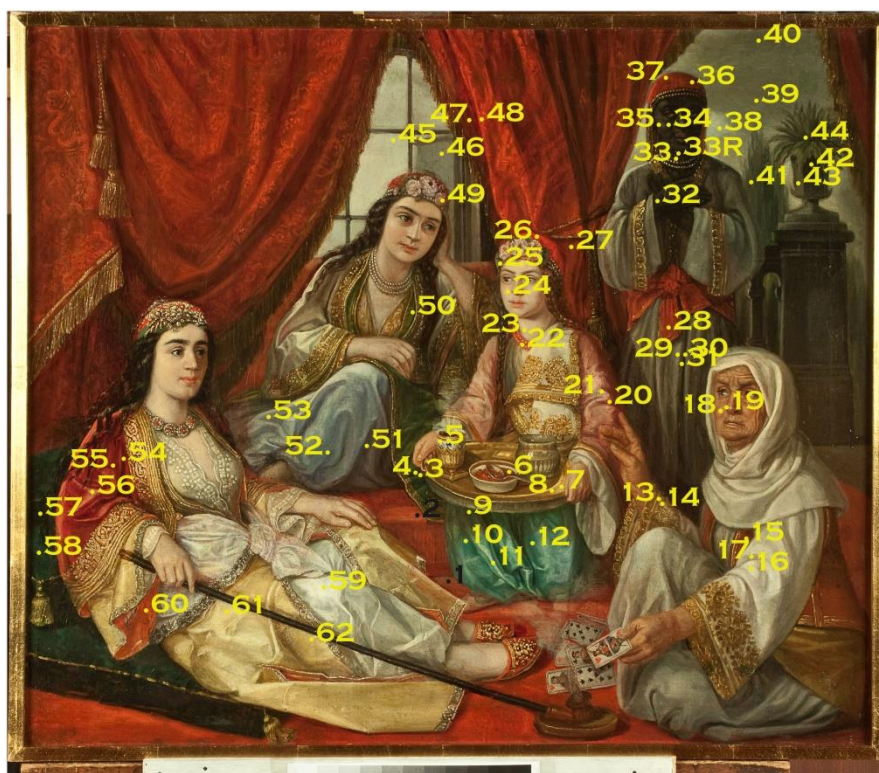
Слика 79. Катарина Ивановић,
Цвеће у плавој вази,
(1833-34,КИ-13)



Слика 80. Катарина Ивановић,
Анка Топаловић рођ. Ненадовић
(Млада жена у српском),
(1837, КИ-14)

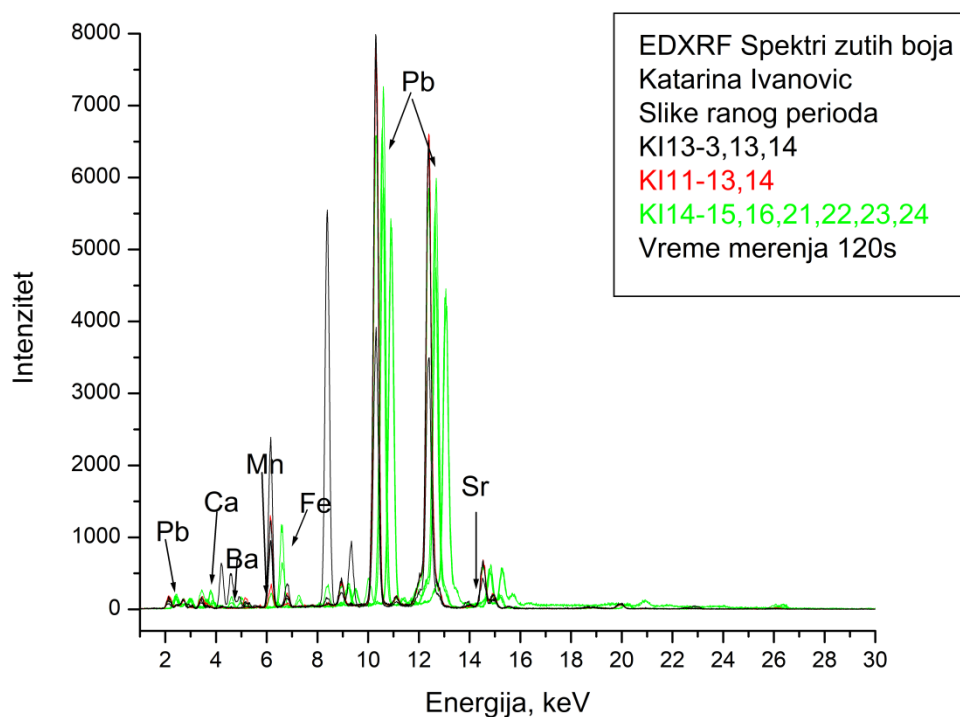
Као слике које треба да представе средину тог периода смо изабрали слике *Деца Павла Станишића* и *Христова молитва на гори* чије су фотографије представљене у поглављу 3.2.3.

И на крају, за представљање касног период рада сликарке изабране су слике *Смрт богаташице* и *Жена са писмом у будоару* чије су фотографије представљене у поглављу 3.2.3 као и слика *Врачање* (слика 81).



Слика 81. Катарина Ивановић,
Врачање (1865-70, КИ-3)

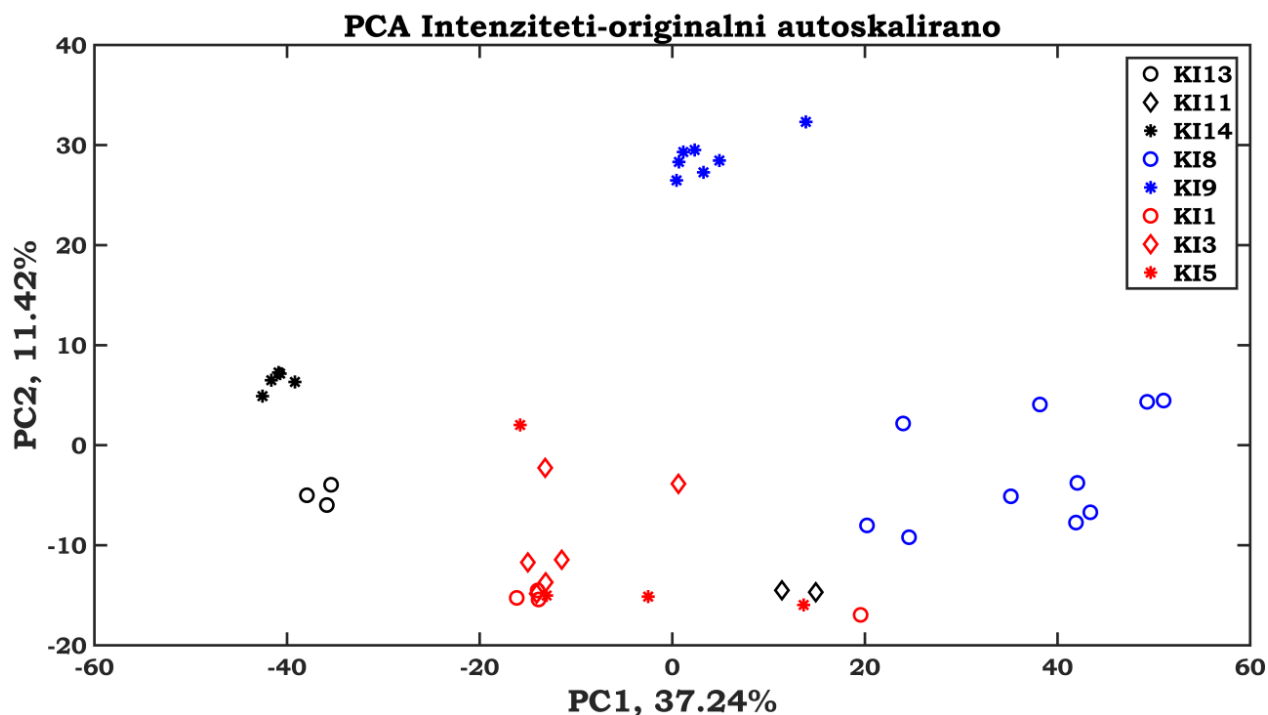
У складу са дефинисаним моделом, формиран је скуп података на основу генерисане спектралне информације, *EDXRF* спектра који су снимљени на жутим позицијама на изабраним сликама. У овом случају смо желели да проверимо робустност хеометријске методе на варијације у положајима спектра и утицај на ефикасност редукције димензија јер смо уочили значајнија одступања положаја пикова у току мерења. (слика 82)



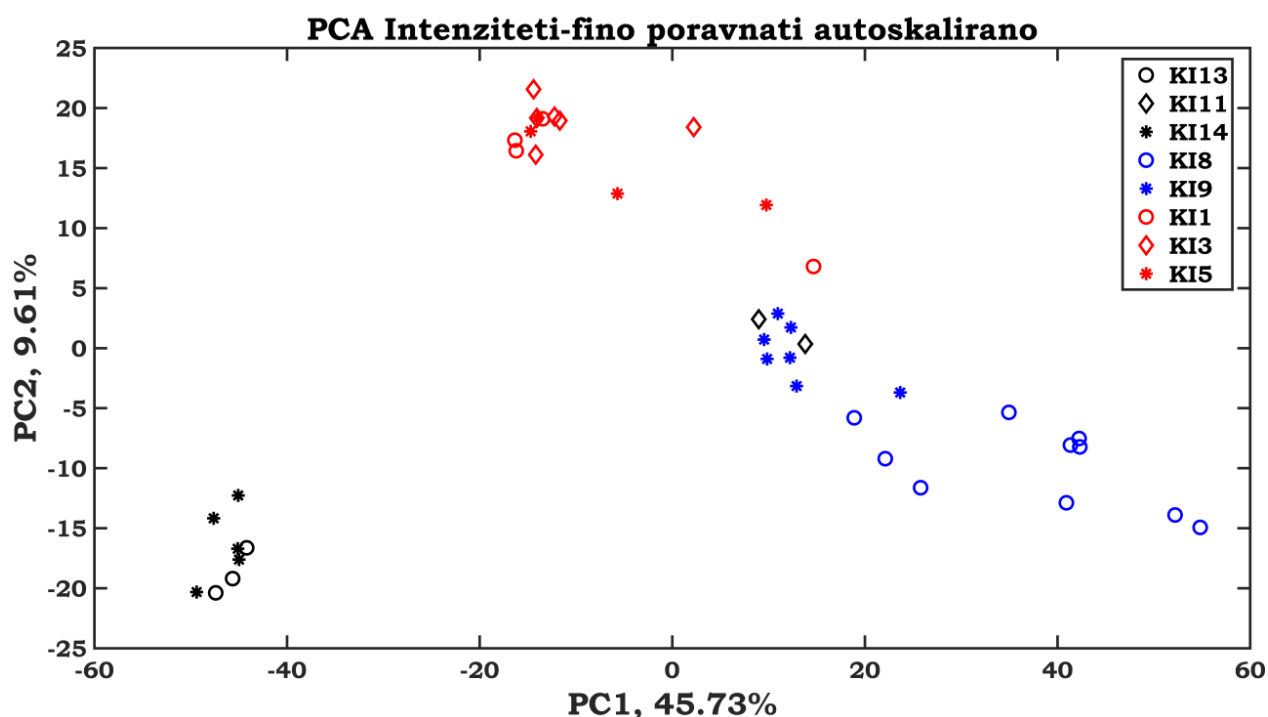
Слика 82. *EDXRF* спектри снимљени на жутим позицијама на изабраним сликама Катарине Ивановић из раног периода

У складу са анализом спектара, поново је извршена је третман скупа података тако што је смањен број интензитета карактеристичног X зрачења приликом поступка брисања нултих вредности и финог поравнавања спектара који су укључени у прорачун јер нису детектовани информативни пикови карактеристичног X зрачења па су формиране две матрице података, непоравната са димензијама 41×2030 и поравната димензија 41×1993 . Видимо да је смањење броја величина врло мало у односу на укупни број од 2048.

На основу резултата претходних анализа и избора оптималне хеометријске процедуре нисмо формирали скупове података са површинама (или висинама) пикова. За редукују димензија је, у складу са предложеним хеометријским моделом, коришћена само метода *PCA* и резултати су приказани на сликама 83 и 84.



Слика 83. Графички приказ редуције димензија почетног скупа са оригиналним спектралним информацијама у дводимензиони простор методом *PCA*

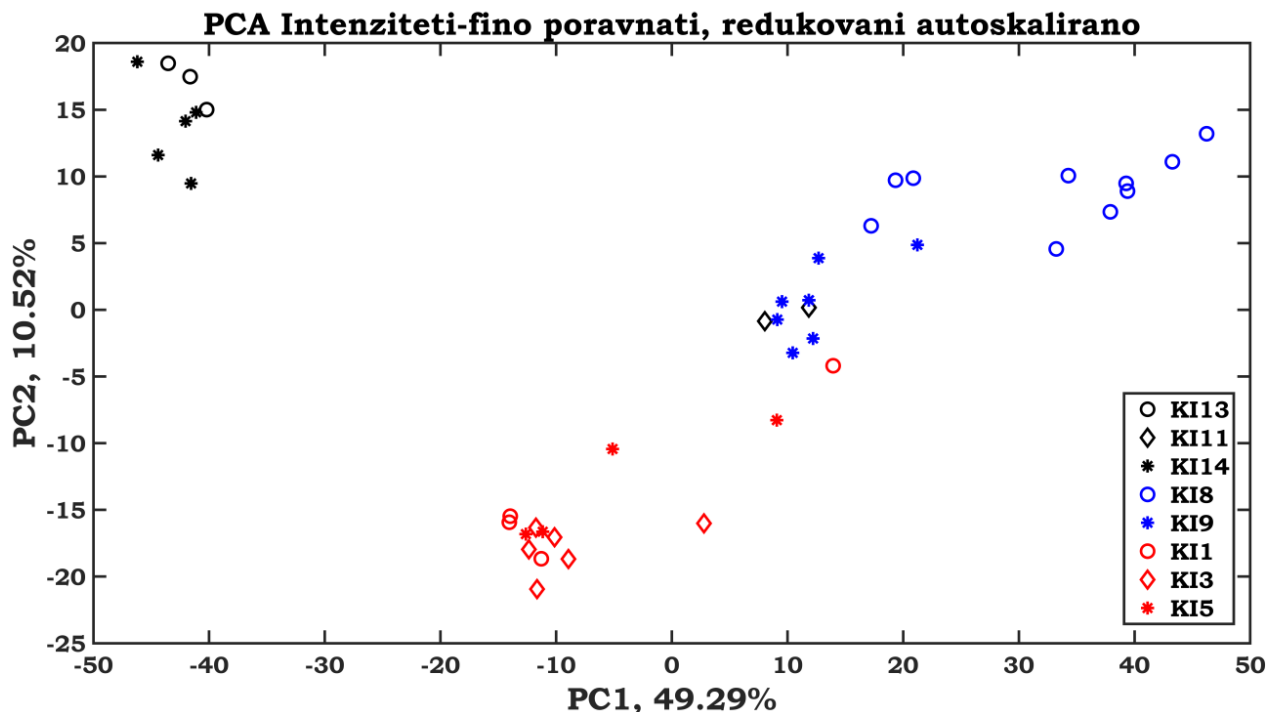


Слика 84. Графички приказ редуције димензија почетног скупа са третираном спектралним информацијама (fino поравнати спектри) у дводимензиони простор методом *PCA*

Скупови података чију смо редукуцију димензија спровели је имао већи број резултата него до сада анализирани скупови, (41x2030) за оригинални односно (41x1993) за фино поравнате спектре али је на слици 84 видљиво да су се резултати показали значајну сепарабилност у односу на време настанка слика као и да је груписање односно унутаркласна кохерентност боља за третиране податке што потврђује значајност поступка поравнања спектра.

Такође је уочљиво да резултати за неке слике (КИ-11) одступају од претпостављене класе формиране на основу времена настанка слике што можемо повезати са различитим тоновима и пигментима жуте боје на сликама које припадају истој групи дефинисаној на основу времена настанка слике.

Процес редукуција димензија је спроведен и за скуп из којег су искључени подаци за које је, на основу анализе *EDXRF* спектра процењено да немају релевантну информативност у односу на структуру почетног скупа (слика 85). Тако настала матрица је имала димензије 41x1500.



Слика 85. Графички приказ редукуције димензија почетног скупа са редукованом третираном спектралном информацијом у дводимензиони простор методом *PCA*

Израчунати индекси информативности за реализоване процесе редукције димензија наведених скупова података су приказани у табели 10.

Табела 10. Вредности индекса информативности $I_{d/n}$ за редукцију димензија методом *PCA* на различитим скуповима података

<i>PCA</i> /(<i>PC1</i> , <i>PC2</i>) за Скуп димензија 41x2030	<i>PCA</i> /(<i>PC1</i> , <i>PC2</i>) за Скуп димензија 41x1993	<i>PCA</i> /(<i>PC1</i> , <i>PC2</i>) за Скуп димензија 41x1500
48,66% (37,24% и 11,43%)	55,35 (45,74% и 9,61%)	59,81% (49,29% и 10,52%)

Видимо да је степен очувања варијансе почетног скупа нешто бољи код скупа података са поравнатим спектрима што поново указује на значајност тог третмана података пре реализације хеометријских метода.

На слици 84 се може уочити да постоји могућност да се пројектовањем линеарног класификатора може реализовати класификација резултата испитивања слика по времену настанка али тај поступак не би био потпун јер би подаци за слику КИ-11 били погрешно класификовани. Разлог за то може бити различита колоритна композиција слике и тонови жуте боје који више припадају категорији окер боја. Поступак искључења података за које смо проценили да не доприносе очување почетне информације је такође оправдан јер је проценат очувања информације почетног скупа чак нешто и повећан (табела 10).

Лошија унутаркласна кохерентност у новоформираном дводимензионом простору за слике из средњег и касног периода бити последица различитих врста тонова жуте боје који се добијају различитим мешавинама пигмената. И овом приликом се може закључити да примењена метода редукције димензија *PCA*, иако метода без надгледања, може омогућити класификацију и потврдити постојећа предзнања о анализираним уметничким сликама.

5. ИЗВОД

Хеометријске анализе су спроведене на резултатима *EDXRF* испитивања полихромних површина на иконама и уметничким сликама које су настајале у периоду од 16. до 20. века. На тај начин су обухваћени различите технологије и технике бојења и сликања карактеристичне за одређене временске периоде, сликарски материјали као и различите подлоге (дрво, платно, картон). Недеструктивном елементном анализом су идентификовани одређени пигменти док је применом хеометријских техника на квалитативне податке (површине и висине карактеристичних пикова фотоапсорпције и расејања) и спектралне информације (одброј по енергијама *EDXRF* спектра) извршена редукција димензија почетног скупа података.

Поређењем резултата процеса редукције димензија за две различите врсте података показана је могућност класификације и атрибуције анализираних предмета на основу само квалитативних и/или оригиналних спектралних информација. Различите вредности очувања информације из почетног скупа указују на могућност да су одређене информације садржане у спектралним подацима који се не могу директно повезати са карактеристичним хемијским елементима (пикови расејања и позадинског сигнала инструмента), али могу дефинисати одређене карактеристике анализираног материјала као целине.

Показана је ефикасност и значај припреме оригиналних спектралних података пре реализације хеометријских метода која укључује фино поравнавање спектра на исту енергетску калибрацију као и искључивање неинформативних података из хеометријске анализе.

Поступак генерисања синтетичких *EDXRF* се показао као применљив поступак за аутоматизацију обраде спектра и селекције податка из њих.

Дефинисан је хеометријски модел заснован на следећим фазама:

- формирање скупа података који чине оригиналне спектралне информације (интензитети карактеристичног X зрачења распоређени по истој енергетској калибрацији);

- реализација процеса редукције димензија тог скупа методом *PCA* и његовом трансформацијом у нови дводимензиони скуп дефинисан са прве две главне компоненте (*PC1* и *PC2*);
- ефикасна класификација анализираних предмета у новоформираном простору.

На основу познавања карактеристика дефинисаног хеометријског модела можемо навести његове предности:

- није потребно познавање структуре почетног скупа података односно познавање информација о уметничким делима која ће бити анализирана;
- могуће је извршити формирање више различитих скупова података како би се хеометријски модел прилагодио специфичним захтевима класификације и атрибуције;
- није потребно вршити додатне обраде спектралне информације (израчунавање површине пикова) које су подложне субјективним утицајима аналитичара чиме се значајно убрзава процес реализације хеометријског модела класификације и атрибуције уметничких дела;
- процес атрибуције је могућ само у односу на добро дефинисану карактеристику анализираних предмета која је искоришћена за израду хеометријског модела.

6. SUMMARY

Chemometric analysis were performed on the results of EDXRF investigations of polychrome surfaces on icons and art paintings created in the period from the 16th to the 20th century. In that way, different technologies and techniques of painting and painting characteristic for certain time periods, painting materials as well as different substrates (wood, canvas, cardboard) are included.

Non-destructive elemental analysis identified certain pigments while applying chemometric techniques to qualitative data (areas and heights of characteristic photoabsorption and scattering peaks) and spectral information (counts of EDXRF characteristic energies) reduction of the dimensions of the initial data set was done.

By comparing the results of the dimension reduction process for two different types of data, the possibility of classification and attribution of the analyzed objects, based on only qualitative and / or original spectral information is shown. Different values of preserved information from the initial data set indicate the possibility that certain information is contained in spectral data that cannot be directly related to characteristic chemical elements (scattering peaks and background signal of the instrument), but can define certain characteristics of the analyzed material as a whole.

The efficiency and importance of original spectral data treatment before the realization of chemometric methods is shown, which includes fine alignment of spectra to the same energy calibration as well as exclusion of non - informative data from chemometric analysis.

The process of generating synthetic EDXRF spectra has proven to be an applicable process for automating spectrum processing and data selection from them.

A chemometric model is defined, based on the following steps:

- formation of a data set from the original spectral information (intensities of characteristic X-rays distributed according to the same energy calibration);

- realization of the process of reduction of dimensions of that data set by PCA method and its transformation into a new two-dimensional space defined by the first two main components (PC1 and PC2);
- efficient classification of analyzed objects in the newly formed space.

Based on the knowledge of the characteristics of the defined chemometric model, we can list its advantages:

- it is not necessary to know the structure of the initial data set, ie knowledge of information about works of art that will be analyzed;
- it is possible to form several different data sets in order to adapt the chemometric model to the specific requirements of classification and attribution;
- it is not necessary to perform additional processing of spectral information (calculation of the area of peaks) which are subject to subjective influences from analysts, which significantly accelerates the realization of the chemometric model of classification and attribution of works of art;
- the attribution process is possible only in relation to the well-defined characteristic of the analyzed objects which was used for the development of the chemometric model.

7 ЛИТЕРАТУРА

1. Gilberto Artioli, *Scientific Methods and Cultural Heritage*, OXFORD University Press, **2010**;
2. Monica Ganio, Sara Boyen, Thomas Fenn, Rebecca Scott, Sofie Vanhoutte, Domingo Gimeno and Patrick Degryse, Roman glass across the Empire: an elemental and isotopic characterization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2012**, 27, 743;
3. Johan Linga, Eva Hjarthner-Holder, Lena Grandin, Zofia Stos-Gale, Kristian Kristiansen, Anne Lene Melheim, Gilberto Artioli, Ivana Angelinie, Rudiger Krause, Caterina Canovaro, Moving metals IV: Swords, metal sources and trade networks in Bronze Age Europe, *Journal of Archaeological Science: Reports* 26 (**2019**) 101837;
4. Emilio Marengo, Maurizio Aceto, Elisa Robotti, Maria Cristina Liparota, Marco Bobba, Gabriella Pant, Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools, *Analytica Chimica Acta* 537 (**2005**) 359–375;
5. Francesco Caruso, Sara Mantellato, Noëlle L. W. Streeton and Tine Frøysaker, Unveiling Harriet Backer: ICP-OES study for the characterisation of the colour tubes from her original paint box, *Heritage Science* (**2019**) 7:1;
6. E. Marin,¹ A. Padro,² A. Miquel,¹ and Jose F. Garcia¹, Characterization of paintings by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Analytical Letters*, 48: 167–179, **2015**;
7. Lemonia Valianou, Shuya Wei, Mohammad S. Mubarak, Helen Farmakalidis, Erwin Rosenberg, Stergios Stassinopoulos, Ioannis Karapanagiotis, Identification of organic materials in icons of the Cretan School of iconography *Journal of Archaeological Science* 38 (**2011**) 246-254;
8. Willemien Anaf, László Bencs, René Van Grieken, Koen Janssens, Karolien DeWael, Indoor particulate matter in four Belgian heritage sites: Case studies on the deposition of dark-colored and hygroscopic particles, *Science of the Total Environment*, 506–507 (**2015**) 361–368;

9. I. Gaona, P. Lucena, J. Moros, F. J. Fortes, S. Guirado, J. Serrano and J. J. Laserna, Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Malaga, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2013**, 28, 810;
10. Francesca Rosi, Alessia Daveri, Patrizia Moretti, Brunetto G. Brunetti, Costanza Miliani, Interpretation of mid and near-infrared reflection properties of synthetic polymer paints for the non-invasive assessment of binding media in twentieth-century pictorial artworks, *Microchemical Journal* 124 (**2016**) 898–908;
11. Michel Bouchard, Rachel Rivenc, Carrie Menke, Tom Learner, Micro-FTIR and Micro-Raman study of paints used by Sam Francis, *e-PRESERVATION Science*, **2009**, 6, 27-37;
12. Dorothy Mahon, Silvia A. Centeno, Margaret Iacono, Federico Carò, Heike Stege and Andrea Obermeier, Johannes Vermeer's *Mistress and Maid*: new discoveries cast light on changes to the composition and the discoloration of some paint passages, *Heritage Science* (**2020**) 8:30;
13. Natalia Navas, Julia Romero-Pastor, Eloisa Manzano and Carolina Cardell, Raman spectroscopic discrimination of pigments and tempera paint model Samples by principal component analysis on first-derivative spectra, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2010**, 41, 1196–1203;
14. Antonino Cosentino, FORS spectral database of historical pigments in different binders, *e-Conservation journal*, Issue 2, Autumn **2014**;
15. Iker Marcaida, Maite Maguregui, Héctor Morillas, Nagore Prieto-Taboada, Marco Veneranda, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo, Alberta Martellone, Bruno De Nigris, Massimo Osanna and Juan Manuel Madariaga, In situ non-invasive multianalytical methodology to characterize mosaic tesserae from the House of Gilded Cupids, Pompeii, *Heritage Science* (**2019**) 7:3;
16. Annelies van Loon, Abbie Vandivere, John K. Delaney, Kathryn A. Dooley, Steven De Meyer, Frederik Vanmeert, Victor Gonzalez, Koen Janssens, Emilien Leonhardt, Ralph Haswell, Suzan de Groot, Paolo D'Imporzano and Gareth R. Davies, Beauty is skin deep: the skin tones of Vermeer's *Girl with a Pearl Earring*, *Heritage Science* (**2019**) 7:102;

17. Ileana Mohanu, Dan Mohanu, Ioana Gomoiu, Olimpia-Hinamatsuri Barbu, Roxana-Magdalena Fechet, Nicoleta Vlad, Georgeta Voicu, Roxana Trușcă, Study of the frescoes in Ionești Govorii wooden church (Romania) using multi-technique investigations, *Microchemical Journal* 126 (2016) 332–340;
18. Vanessa Antunes, António Candeias, José Mirão, Maria L. Carvalho, Vitor Serrão, Cristina Barrocas Dias, Ana Manhita, Ana Cardoso, Marta Manso, On the origin of Goa Cathedral former altarpiece: Material and technical assessment to the work of Garcia Fernandes, Portuguese painter from 16th century Lisbon workshop, *Microchemical Journal* 138 (2018) 226–237;
19. Koen Janssens, Matthias Alfeld, Geert Van der Snickt, Wout De Nolf, Frederik Vanmeert, Marie Radepon, Letizia Monico, Joris Dik, Marine Cotte, Gerald Falkenberg, Costanza Miliani and Brunetto G. Brunetti, The Use of Synchrotron Radiation for the Characterization of Artists' Pigments and Paintings, *Annual Review of Analytical Chemistry* 2013, 6: 399–425;
20. K. Janssens, J. Dik, M. Cotte, and J. Susini, Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 43, No. 6, 2010, 814–825;
21. C. Calza, M.O. Pereira, A. Pedreira, R.T. Lopes, Characterization of Brazilian artists' palette from the XIX century using EDXRF portable system, *Applied Radiation and Isotopes* 68 (4-5) (2010) 866–870;
22. Giorgia Sciutto, Paolo Oliveri, Silvia Prati, Marta Quaranta, Silvia Bersani, Rocco Mazzeo, An advanced multivariate approach for processing X-ray fluorescence spectral and hyperspectral data from non-invasive in situ analyses on painted surfaces, *Analytica Chimica Acta* 752 (2012) 30–38;
23. I. Marcaida, M. Maguregui, H. Morillas, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, M. Veneranda, J.M. Madariaga, A. Martellone, B. De Nigris, M. Osanna, In situ non-invasive characterization of the composition of Pompeian pigments preserved in their original bowls, *Microchemical Journal* 139 (2018) 458–466;
24. B. Kanngießner, W. Malzer, I. Mantouvalou, D. Sokaras, A.G. Karydas, A deep view in cultural heritage—confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis, *Applied Physics A* (2012) 106:325–338;

25. Letizia Bonizzoni, Simone Caglio, Anna Galli and Gianluca Poldi, Comparison of three portable EDXRF spectrometers for pigment characterization, *X-Ray Spectrometry* **2010**, 39, 233–242;
26. A. Galli, M. Caccia, R. Alberti, L. Bonizzoni, N. Aresi, T. Frizzi, L. Bombelli, M. Gironda, M. Martini, Discovering the material palette of the artist: a p-XRF stratigraphic study of the Giotto panel ‘God the Father with Angels’, *X-Ray Spectrometry* 46 (**2017**) 435–441;
27. V. Mollica Nardo, V. Renda, G. Anastasio, E. Caponetti, M.L. Saladino, C.S. Vasi, R.C. Ponterio, A combination of portable non-invasive techniques to study on reverse glass paintings at Mistretta museum, *Microchemical Journal* 146, (**2019**) 640–644;
28. Rafael Molari, Carlos Roberto Appoloni, Sofia Hennen Rodriguez, Non-destructive portable X-ray fluorescence analysis of the *Portrait of a Young Man with a Golden Chain* (c. 1635) by Rembrandt and/or atelier, *Applied Radiation and Isotopes* 165 (**2020**) 109346;
29. Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Revised and Expanded, Edited by René E. Van Grieken and Andrzej A. Markowicz, Marcel Dekker Inc., **2002**;
30. X-Ray data booklet, Center for X-Ray Optics Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, USA, Second edition, January **2001**;
31. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry-Capabilities for In Situ Analysis, Edited by Philip J Potts and Margaret West, The Royal Society of Chemistry, **2008**;
32. Oliveri P., Forina M., Data analysis and Chemometrics, *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Ed. Picó Y., Academic Press Elsevier Inc., **2012**;
33. Dos Santos H.T.L., de Oliveira A.M., de Melo P.G., Freitas W., Rodrigues de Freitas A.P., Chemometrics: Theory and Application, *Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences*, InTech, **2013**;
34. K. Varmuza, P. Filzmoser, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, CRC Press Taylor & Francis Group, **2009**;

35. A. Carrero, N. Goienaga, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, G. Arana, J.M. Madariaga, Classification of archaeological pieces into their respective stratum by a chemometric model based on the soil concentration of 25 selected elements, *Spectrochimica Acta B* 65 (2010) 279–286;
36. Renato P. Freitas, Cristiane Calza, Tania A. Lima, Angela Rabello and Ricardo Tadeu Lopes, EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics, *X-Ray Spectrometry*, 39 (2010) 307–310;
37. M.D. Gajić-Kvaščev, M.D. Marić-Stojanović, R.M. Jančić-Heinemann, G.S. Kvaščev, V.Dj. Andrić, Non-destructive characterisation and classification of ceramic artefacts using pEDXRF and statistical pattern recognition, *Chemistry Central Journal* 6 (102) (2012) 1-9;
38. A. Rácz, K. Héberger, R. Rajkó, J. Elek, Classification of Hungarian medieval silver coins using x-ray fluorescent spectroscopy and multivariate data analysis, *Heritage Science* (2013) 1:2 1-9;
39. M. Gajić-Kvaščev, V. Bikić, V.J. Wright, I. Radosavljević Evans, Lj. Damjanović-Vasilić, Archaeometric study of 17th/18th century painted pottery from the Belgrade Fortress, *Journal of Cultural Heritage* 32 (2018) 9-21;
40. V. Renda, V. Mollica Nardo, G. Anastasio, E. Caponetti, C.S. Vasi, M.L. Saladino, F. Armetta, S. Trusso, R.C. Ponterio, A multivariate statistical approach of X-ray fluorescence characterization of a large collection of reverse glass paintings, *Spectrochimica Acta B* 159 (2019) 105655;
41. F. Rosi, A. Burnstock, K.J. Van den Berg, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials, *Spectrochimica Acta A* 71 (2009) 1655–1662;
42. Julia Romero-Pastor, Carolina Cardell, África Yebra-Rodríguez, Alejandro B.Rodríguez-Navarro, Validating chemical and structural changes in painting materials by principal component analysis of spectroscopic data using internal mineral standards, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 14, Issue 6, November–December 2013, 509-514;

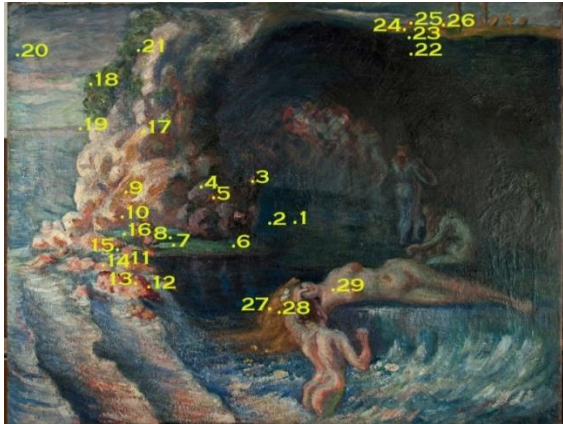
43. B.A. van Driel, K.J. van den Berg, J. Gerretzen, J. Dik, The white of the 20th century: an explorative survey into Dutch modern art collections, *Heritage Science* 6:16 (**2018**) 1-15;
44. L. Bonizzoni, ED-XRF analysis for Cultural Heritage: Is quantitative evaluation always essential?, *Journal of Physics Conference Series*. 630 (**2015**) 012001, 1-9;
45. Ewa Szymanska, Jan Gerretzen, Jasper Engel, Brigitte Geurts, Lionel Blanchet, Lutgarde M.C. Buydens, Chemometrics and qualitative analysis have a vibrant relationship, *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 69, June **2015**, 34-51;
46. Richard G. Brereton, *Applied Chemometrics for Scientists*, **2007**, John Wiley & Sons, Ltd.;
47. Richard.G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, **2003**, John Wiley & Sons, Ltd.;
48. Renato A. Ikeoka, Carlos R. Appoloni, Marcia A. Rizzutto, Arkley M. Bandeira, Computed Radiography, PIXE and XRF analysis of pre-colonial pottery from Maranhão, Brazil, *Microchemical Journal* 138, (**2018**) 384–389;
49. Elias Hanna Bakraji, Rana Abboud, and Haissm Issa, Provenance Study of Archaeological Ceramics from Syria Using XRF Multivariate Statistical Analysis and Thermoluminescence Dating, *Journal of Ceramics*, Volume 1, **2014**, Article ID 681017;
50. Lara Maritan, Parviz Holakooei, Claudio Mazzoli, Cluster analysis of XRPD data in ancient ceramics: What for?, *Applied Clay Science*, Volume 114, September **2015**, 540-549;
51. M.J.Baxter, A review of Supervised and Unsupervised Pattern Recognition in Archaeometry, *Archaeometry* 48, 4 (**2006**) 671-694;
52. Keinosuke Fukunaga, *Introduction to Stastical Pattern Recognition* 2nd Edition, **1990**. Academic Orlando;
53. Matthias Otto, *Chemometrics–Statistiscs and Computer Application in Analytical Chemistry*, **1999**, Wiley-VCH;
54. M.J.Baxter, Detecting Multivariate Outliers in Artefact Compositional Data, *Archaeometry*, 41, 2 (**1999**), 321-338;

55. F. Colao, R. Fantoni, P. Ortiz, M.A. Vazquez, J.M. Martin, R. Ortiz, N. Idris, Quarry identification of historical building materials by means of laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and chemometric analysis, *Spectrochimica Acta Part B* 65 (2010), 688–694;
56. Deborah Lau, Peter Kappen, Marika Strohschnieder, Narelle Brack, Paul J. Pigram, Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis, *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008), 1283–1289;
57. I. Osticioli, N.F.C. Mendes, A. Nevin, Francisco P.S.C. Gil, M. Becucci, E. Castellucci, 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* 73 (2009), 525–531;
58. M.Gay^aK.Müller, F.Plassard, J.-J.Cleyet-Merle, P.Arias, R.Ontañón, I.Reiche, Efficient quantification procedures for data evaluation of portable X-ray fluorescence–Potential improvements for Palaeolithic cave art knowledge, *Journal of Archaeological Science: Reports*, Volume 10, December 2016, 878-886;
59. Маја Гајић-Квашчев, докторска дисертација – *Недеструктивна карактеризација археолошких керамичких артефаката и утврђивање њиховог порекла статистичким методама препознавања облика*, Универзитет у Београду, Технолошко металуршки факултет Београд, 2012;
60. J.O. Santos, C.S. Munita, C. Vergne, Rosimeiri G. Toyota, Application of INAA to Provenance Study of Ceramics from Baixo Sao Francisco River, Sergipe Brazil, International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007, Santos, Brazil, September 30 to October 5, 2007;
61. K. Kovarovic, L. Aiello, A. Cardini, C.A. Lockwood, Discriminant function analyses in archaeology: are classification rates too good to be true?, *Journal of archaeological science.*, 38 (11) (2011), pp. 3006-3018;

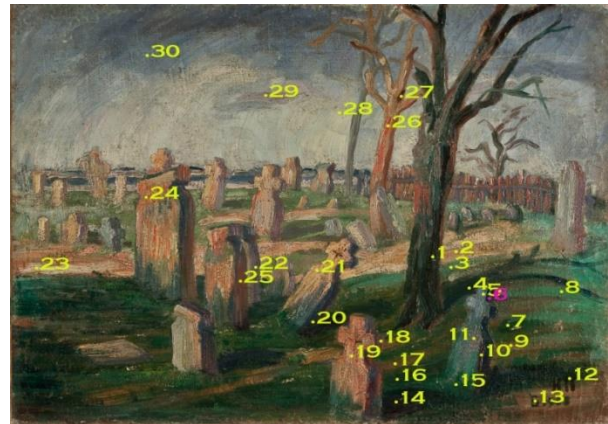
62. Velibor Andrić, Maja Gajić-Kvašček, Daniela Korolija Crkvenjakov, Milica Marić-Stojanović, Slobodan Gadžurić, Evaluation of pattern recognition techniques for the attribution of cultural heritage objects based on the qualitative XRF data, *Microchemical Journal* 167, (2021) 106267;
63. Duda, Hart, Stork, *Pattern Classification* 2nd edition, 2000, Wiley Interscience;
64. Kvašček G, Gajić-Kvašček M, Đurović Ž., Radial Basis Function Network Based Feature Extraction for Improvement the Procedure of Sourcing Neolithic Ceramics, *Proceedings of the 11th NEUREL*, 2012, 95-100;
65. R. Stricevic, N. Djurovic, Z. Djurovic, Drought classification in Northern Serbia based on SPI and statistical pattern recognition, *Meteorological Applications*, 18 (2011) 60–69;
66. D. Korolija-Crkvenjakov, V. Andrić, M. Marić-Stojanović, M. Gajić Kvašček, J. Gulan, N. Marković, *The Iconostasis of the Krušedol Monastery Church. A Scientific Conservation Study*, The Gallery od Matica Srpska and University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, 2012;
67. Тимотијевић, М., *Манастир Крушедол*, књ. I-II, „Драганић”, Покрајински завод за заштиту споменика културе Војводине, Београд, 2008;
68. *Надежда Петровић, 1873-1915, Пут части и славе*, Монографија, Народни музеј у Београду и Уметничка галерија Надежда Петровић Чачак, Београд, 1998;
69. *Слика у огледалу, Катарина Ивановић (1811-1882)*, Монографија, Народни музеј, Београд, 2011;

Прилог А

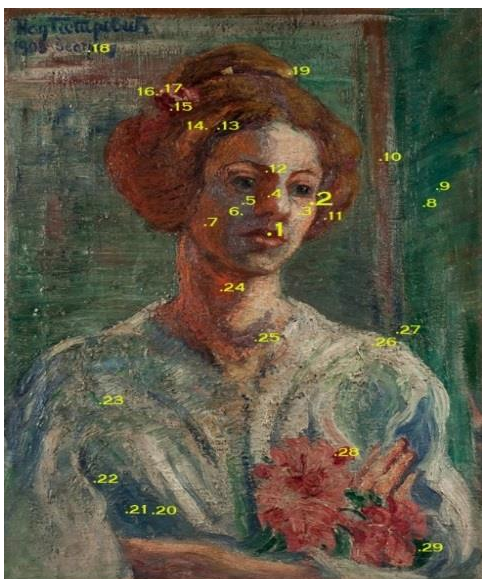
Фотографије уметничких слика Надежде Петровић које су анализирани за потребе израде ове докторске дисертације



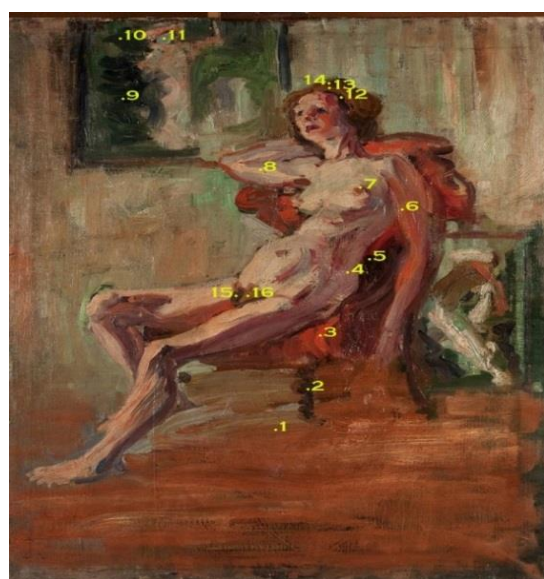
П1.Надежда Петровић,
Острво љубави, 1907-1908.
(ознака НП-8)



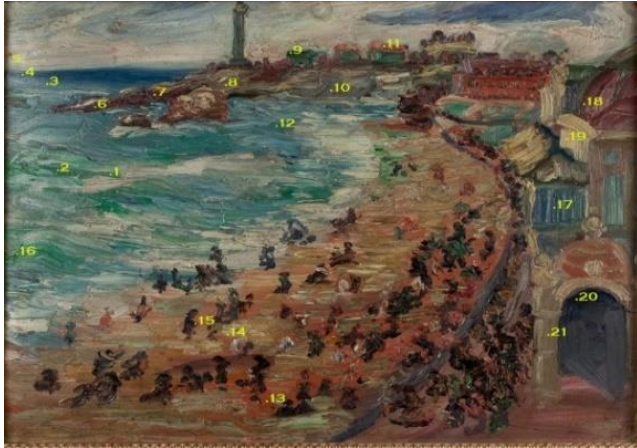
П2.Надежда Петровић,
Старо београдско гробље, 1907.
(ознака НП-9)



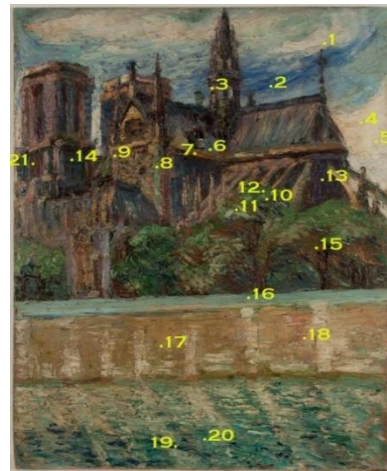
П3.Надежда Петровић,
Портрет сестре Анђе, 1908.
(ознака НП-10)



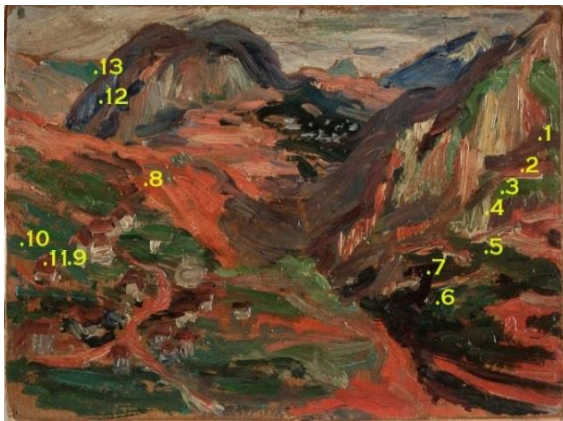
П4.Надежда Петровић,
Женски акт, 1909.
(ознака НП-11)



П5.Надежда Петровић,
Плажа у Бретањи, 1910.
(ознака НП-12)



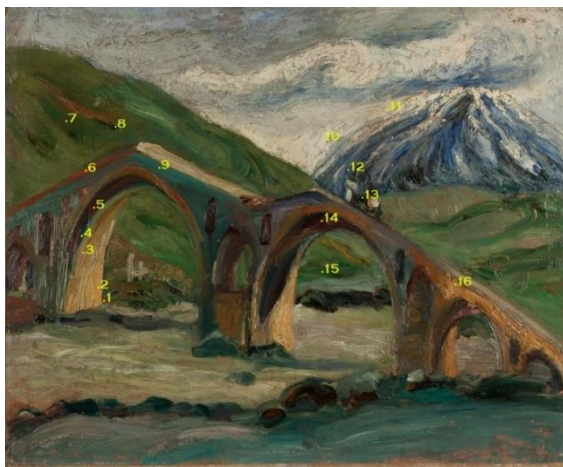
П6.Надежда Петровић,
Богородична црква у Паризу, 1911.
(ознака НП-13)



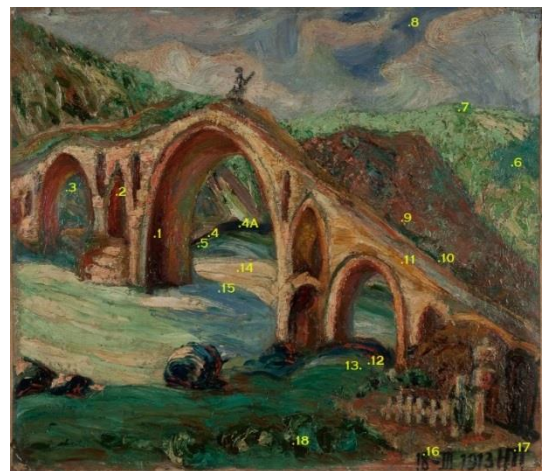
П14.Надежда Петровић,
Предео, 1912.
(ознака НП-12)



П15.Надежда Петровић,
Косидба, 1911.
(ознака НП-13)



П9.Надежда Петровић,
Везиров мост, 1913.
(ознака НП-17)



П10.Надежда Петровић,
Везиров мост, 1911.
(ознака НП-18)

Прилог Б

Фотографије уметничких слика Катарине Ивановић које су анализирани за потребе израде ове докторске дисертације



П11. Катарина Ивановић,
Мртва природа са чешљугаром, 1840.
(ознака КИ-15)



П10. Катарина Ивановић,
Старица се моли пред обед, 1842.
(ознака КИ-16)



П11. Катарина Ивановић,
Италијански виноградар, 1842.
(ознака КИ-12)



П12. Катарина Ивановић,
Портрет београђанке, 1846-47.
(ознака КИ-2)



П13. Катарина Ивановић,
Дечак са соколом, 1847-48.
(ознака КИ-4)



П14. Катарина Ивановић,
Младић са писмом, 1847-50.
(ознака КИ-6)



П15. Катарина Ивановић
Дочек српкиње Јелене угарске краљице, 1865-69.
(ознака КИ-10)

Прилог Ц

П16. Табела са вредностима површина пикова карактеристичних елемената на позицијама црвене боје на изабраним иконама цркве манастира Крушедол на основу којих је формиран хеометријски модел за класификацију и атрибуцију.

NPAS	Pb (Ma-2.35)	BCK	Ca (Ka-3.69)	Fe (Ka-6.4)	Cu (Ka-8.05)	Hg (La-9.99)	Pb (La-10.55)	Hg (Lb-11.82)	Pb (Lb-12.61)	Sr (Ka-14.17)	NES	Rh(Ka-20.22)
I4-S10	25.50	48.97	433.38	350.97	6.60	7.88	62.75	4.93	38.41	67.78	116.59	33.14
I4-S11	52.44	38.71	31.08	212.04	6.79	243.08	937.88	137.94	584.21	17.78	45.68	26.17
I4-S15	38.40	41.98	139.84	12.18	6.14	729.08	62.42	561.17	27.25	27.71	82.26	30.57
I4-S21	45.75	44.30	71.57	5.21	3.12	912.16	41.77	729.13	16.49	36.13	49.72	25.19
I4-S24	13.73	47.83	330.37	418.90	8.03	40.76	30.65	24.11	12.18	45.80	111.61	29.11
I8-S3	16.99	31.44	164.98	884.72	4.76	14.58	461.88	8.56	414.35	32.52	119.92	36.83
I5-S15	4.09	44.03	6.68	9.48	2.41	45.80	986.46	18.10	531.42	0.01	52.24	16.55
I5-S18	3.69	44.38	44.73	334.78	4.74	50.00	210.55	29.16	121.55	4.18	120.98	14.19
I5-S22	1.61	49.27	17.54	261.28	5.90	90.48	250.30	53.25	148.34	1.66	103.93	14.28
I5-S24	10.05	55.08	4.57	4.50	8.04	666.49	530.90	429.82	307.10	6.50	11.60	11.75
I5-S25	7.17	47.70	3.55	3.00	5.89	520.28	588.90	373.49	368.56	9.46	18.47	12.45
I5-S28	7.22	44.03	6.10	6.39	4.20	5.40	983.02	30.45	609.32	0.01	67.56	14.02
I5-S29	8.49	42.48	9.68	6.20	5.23	3.23	760.35	18.12	466.56	0.01	86.03	12.83
I6-S7	31.63	23.71	49.09	37.03	12.73	857.05	1567.28	556.82	1273.00	15.72	15.58	23.09
I6-S13	54.57	19.08	39.59	44.16	10.74	132.52	2348.63	30.93	2160.33	2.58	9.58	25.16
I6-S15	21.05	23.62	77.92	322.58	8.31	202.10	1914.32	100.42	1839.85	5.73	16.00	21.86
I6-S38	32.97	37.10	47.45	54.67	6.81	531.31	1793.19	293.31	1497.96	6.72	14.63	20.22
I6-S39	22.94	29.31	83.68	610.22	6.02	110.04	1982.45	35.41	1908.08	3.21	12.95	23.57
I7-S15	28.98	31.25	44.51	24.39	21.80	729.15	1558.60	444.58	1158.25	13.57	14.29	23.23
I7-S16	22.35	30.88	102.64	445.54	22.36	87.18	1997.28	24.71	1937.38	2.81	15.19	25.28
I7-S38	43.94	34.98	53.60	36.62	12.50	697.29	1530.53	417.93	1201.51	10.46	23.22	22.09

П17. Табела са вредностима површина пикова карактеристичних елемената на позицијама црвене боје на изабраним иконама цркве манастира Крушедол којима је тестиран хеометријски модел за класификацију и атрибуцију

NPAS	Pb (Ma-2.35)	BCK	Ca (Ka-3.69)	Fe (Ka-6.4)	Cu (Ka-8.05)	Hg (La-9.99)	Pb (La-10.55)	Hg (Lb-11.82)	Pb (Lb-12.61)	Sr (Ka-14.17)	NES	Rh(Ka-20.22)
I4-S6	40.34	48.08	228.04	76.53	5.56	24.30	34.90	30.16	19.46	61.99	61.54	36.18
I4-S9	3.13	49.11	183.28	592.28	3.74	0.01	69.22	0.01	38.34	53.38	108.88	35.26
I5-S3	3.64	48.55	120.17	9.28	2.07	54.51	11.16	47.53	4.31	0.01	126.08	14.39
I6-S3B	39.42	20.54	32.38	34.48	22.43	105.41	2251.70	103.67	2134.75	0.01	26.32	26.02
I6-S6	7.50	25.78	54.76	318.34	20.18	166.49	1932.97	125.20	1958.54	0.01	30.29	31.16
I7-S20	41.92	36.22	35.45	40.22	9.75	974.27	1435.91	506.01	992.50	10.96	12.68	23.82
I8-S15	26.03	32.43	121.33	308.82	6.39	49.27	762.35	17.94	629.43	30.28	171.65	35.26

П18. Табела са вредностима висина пикова у синтетичким спектрима генерисаним неуралном мрежом са радијалном функцијом на основу којих је формиран хеометријски модел за класификацију и атрибуцију

	Pb (Ma-2.35)	BCK	Ca (Ka-3.69)	Fe (Ka-6.4)	Cu (Ka-8.05)	Hg (La-9.99)	Pb (La-10.55)	Hg (Lb-11.82)	Pb (Lb-12.61)	Sr (Ka-14.17)	NES	Rh(Ka-20.22)
I4-S10	2.62	3.76	47.36	23.07	0.76	0.85	4.65	0.66	3.29	4.72	3.76	2.18
I4-S11	3.38	3.09	3.05	18.12	1.11	19.36	56.92	11.71	36.13	2.57	2.04	1.77
I4-S15	3.77	3.43	20.05	1.40	0.94	47.46	5.21	29.08	2.97	3.65	2.85	1.94
I4-S21	4.29	3.28	10.40	0.67	0.79	58.27	3.84	29.75	2.03	3.99	2.03	1.67
I4-S24	1.59	3.50	35.44	28.86	0.96	3.45	2.53	2.13	1.39	3.66	3.60	2.03
I8-S3	1.90	3.49	26.49	75.95	0.85	1.91	39.38	1.46	32.14	3.17	6.36	2.74
I5-S15	0.79	2.55	0.56	0.78	1.03	3.97	59.18	3.67	25.68	0.00	1.73	0.96
I5-S18	0.46	3.37	6.49	39.37	0.66	3.99	15.21	2.57	9.71	0.46	4.64	1.26
I5-S22	0.35	3.88	1.68	18.98	0.61	7.20	18.37	4.73	11.81	0.37	4.05	1.15
I5-S24	0.81	4.17	0.59	0.52	0.92	41.33	34.86	21.34	24.27	1.09	0.66	0.84
I5-S25	0.71	3.64	0.42	0.39	0.63	33.19	34.79	68.53	22.96	0.99	0.00	0.64
I5-S28	0.93	2.48	0.62	0.73	0.58	0.99	55.07	3.03	29.19	0.00	2.29	0.93
I5-S29	0.98	3.23	0.99	0.56	0.59	0.87	43.40	2.14	26.45	0.00	2.74	1.04
I6-S7	1.84	2.01	5.12	3.50	1.32	60.47	93.54	28.27	188.41	2.11	0.00	1.41
I6-S13	3.31	1.73	3.86	4.03	4.06	13.05	144.42	7.78	169.74	0.96	0.00	1.44
I6-S15	2.04	2.09	7.07	26.98	1.20	17.91	106.57	11.29	115.57	1.06	0.00	1.47
I6-S38	2.28	2.45	3.42	4.18	0.81	31.23	86.79	15.29	68.64	1.24	0.00	1.15
I6-S39	2.02	2.31	3.65	38.17	1.15	8.58	104.25	5.25	81.86	0.77	0.00	1.17
I7-S15	2.43	3.14	5.31	3.17	1.61	60.85	107.55	39.87	81.24	2.10	0.00	1.73
I7-S16	2.52	3.31	10.66	38.72	2.29	10.84	136.94	6.85	109.18	1.15	0.85	1.84
I7-S38	3.21	2.94	5.58	3.53	1.35	49.76	96.92	31.15	66.91	1.81	0.78	1.51



Велибор Андрић је рођен у Мостару, Босна и Херцеговина, 23.јула 1971. године где је завршио основну школу и гимназију „Алекса Шантић“. Студије је уписао 1991. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду где је и дипломирао 1999. године са просечном оценом 8,55. Као истраживач приправник се запослио у Лабораторији за хемијску динамику и перменентно образовање Института за нуклеарне науке Винча априла 2000. године где је активно учествовао у научно-истраживачком раду у области

спектрометарских техника испитивања као и реализацији послова испитивања у оквиру акредитоване лабораторије. Учествовао је у развоју и примени недеструктивних спектрометарских техника за проучавање предмета културног наслеђа и био иницијатор и реализатор конструкције првог домаћег преносног XRF спектрометра намењеног испитивању предмета културног наслеђа са којим су реализовани бројни пројекти у којима је спроведено недеструктивно испитивање уметничких слика, икона, фрески, археолошке керамике и других артефаката. Од децембра 2006. до априла 2019. је обављао дужност в.д. директора Лабораторије за хемијску динамику и перманентно образовање Института за нуклеарне науке Винча а тренутно је Технички руководиолац акредитоване лабораторије за испитивање.

Од 2005. године је учествовао у више пројеката у организацији Међународне агенције за атомску енергију из Беча који су били посвећени проучавању културног наслеђа и примени аналитичких метода за испитивање предмета културног наслеђа, тренутно је национални координатор за актуелни пројекат и активно учествује у дисеминацији знања и искустава о примени недеструктивних аналитичких техника за проучавање и третман предмета културног наслеђа кроз бројна предавања за различите заинтересоване групе.

У истом периоду је био ангажован на неколико националних пројеката финансираних од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја и тренутно је ангажован као стручни саветник на теми 610-39/2021-060 *Развој и примена неинвазивних недеструктивних преносних спектрометарских техника (XRF, FTIR, XRD, мултиспектрална анализа)*.

Аутор је и коаутор бројних научних и стручних радова и саопштења у међународним и домаћим часописима и конференцијама.

Школске 2014/15. године је уписао академске докторске студије хемије на Природно математичком факултету Универзитета у Новом Саду под менторством проф.др Слободана Гаџурића.

Члан је друштва физикохемичара Србије и Југословенског друштва за заштиту од зрачења и водећи и технички оцењивач Акредитационог тела за стандард *SRPS ISO/IEC 17025:2017*.

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
Природно математички факултет

ОБРАЗАЦ – 5а

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Велибор Андрић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	Проф. др Слободан Гацурић
Наслов рада:	Атрибуција одабраних уметничких дела националног културног наслеђа недеструктивним и хеометријским методама
Језик публикације (писмо):	Српски (ћирилица)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 175 Поглавља 8 Референци 69 Табела 10 Слика 85 Графикона Прилога 3
Научна област:	Хемија
Ужа научна област (научна дисциплина):	Хеометрија
Кључне речи / предметна одредница:	<i>EDXRF</i> спектрометрија, недеструктивна испитивања, спектралне информације, хеометријске анализе, редукција димензија, класификација и атрибуција предмета културног наслеђа
Резиме на језику рада:	<p>Хеометријске анализе су спроведене на резултатима <i>EDXRF</i> испитивања полихромних површина на иконама и уметничким сликама које су настајале у периоду од 16. до 20. века. Недеструктивном елементном анализом су идентификовани одређени пигменти док је применом хеометријских техника на квалитативне податке и спектралне информације извршена редукција димензија почетног скупа података.</p> <p>Поређењем резултата процеса редукције димензија за две различите врсте података показана је могућност класификације анализираних предмета на основу само квалитативних и/или оригиналних спектралних информација. Различите вредности очувања информације из почетног скупа указују на могућност да су одређене информације садржане у спектралним подацима који се не могу директно повезати са карактеристичним хемијским елементима, али могу дефинисати одређене карактеристике анализираних материјала као целине.</p> <p>Показана је ефикасност и значај припреме оригиналних спектралних података пре реализације хеометријских метода која укључује фино поравнавање спектра на исту енергетску калибрацију као и искључивање неинформативних података из хеометријске анализе.</p> <p>Поступак генерисања синтетичких <i>EDXRF</i> се показао као применљив поступак за аутоматизацију обраде спектра и селекције податка из њих. Дефинисан је хеометријски модел заснован на следећим фазама:</p> <ul style="list-style-type: none"> - формирање скупа података који чине оригиналне спектралне информације;

	<ul style="list-style-type: none"> - реализација процеса редукције димензија тог скупа методом <i>PCA</i> и његовом трансформацијом у нови дводимензиони скуп дефинисан са прве две главне компоненте (<i>PC1</i> и <i>PC2</i>); - ефикасна класификација анализираних предмета у новоформираном простору. <p>Као предности овог хеометријског модела можемо навести:</p> <ul style="list-style-type: none"> - није потребно познавање структуре почетног скупа података односно познавање информација о уметничким делима која ће бити анализирана; - могуће је извршити формирање више различитих скупова података како би се хеометријски модел прилагодио специфичним захтевима класификације; - није потребно вршити додатне обраде спектралне информације које су подложне субјективним утицајима аналитичара чиме се значајно убрзава процес реализације хеометријског модела класификације и атрибуције уметничких дела; - процес атрибуције је могућ само у односу на добро дефинисану карактеристику анализираних предмета која је искоришћена за израду хеометријског модела.
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	Председник: Члан: Члан: Члан:
Напомена:	

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OR CENTER**

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Velibor Andrić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Prof. dr Slobodan Gadžurić
Thesis title:	Attribution of selected artworks of national cultural heritage with non-destructive and chemometric methods
Language of text (script):	Serbian language (cyrillic)
Physical description:	Number of: Pages 175 Chapters 8 References 69 Tables 10 Illustrations 85 Graphs Appendices 3
Scientific field:	CHEMISTRY
Scientific subfield (scientific discipline):	CHEMOMETRY
Subject, Key words:	<i>EDXRF</i> spectrometry, non-destructive testing, spectral information, chemometric analysis, dimension reduction, classification and attribution of cultural heritage objects
Abstract in English language:	<p>Chemometric analysis were performed on the results of <i>EDXRF</i> investigations of polychrome surfaces on icons and art paintings created in the period from the 16th to the 20th century. Non-destructive elemental analysis identified certain pigments while applying chemometric techniques to qualitative data and spectral information reduction of the dimensions of the initial data set was done.</p> <p>By comparing the results of the dimension reduction process for two different types of data, the possibility of classification and attribution of the analyzed objects, based on only qualitative and / or original spectral information is shown. Different values of preserved information from the initial data set indicate the possibility that certain information is contained in spectral data that cannot be directly related to characteristic chemical elements, but can define certain characteristics of the analyzed material as a whole.</p> <p>The efficiency and importance of original spectral data treatment before the realization of chemometric methods is shown, which includes fine alignment of spectra to the same energy calibration as well as exclusion of non - informative data from chemometric analysis.</p> <p>The process of generating synthetic <i>EDXRF</i> spectra has proven to be an applicable process for automating spectrum processing and data selection from them.</p> <p>A chemometric model is defined, based on the following steps:</p> <ul style="list-style-type: none"> • formation of a data set from the original spectral information; • realization of the process of reduction of dimensions of that data set by PCA method and its transformation into a new two-dimensional space

	<p>defined by the first two main components (PC1 and PC2);</p> <ul style="list-style-type: none"> • efficient classification of analyzed objects in the newly formed space. <p>Based on the knowledge of the characteristics of the defined chemometric model, we can list its advantages:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ it is not necessary to know the structure of the initial data set, ie knowledge of information about works of art that will be analyzed; ○ it is possible to form several different data sets in order to adapt the chemometric model to the specific requirements of classification and attribution; ○ it is not necessary to perform additional processing of spectral information which are subject to subjective influences from analysts, which significantly accelerates the realization of the chemometric model of classification and attribution of works of art; ○ the attribution process is possible only in relation to the well-defined characteristic of the analyzed objects which was used for the development of the chemometric model.
Accepted on Scientific Board on:	
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	President: Member: Member: Member:
Note:	

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Атрибуција одабраних уметничких дела националног културног наслеђа недеструктивним и хеометријским методама
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно–математички факултет
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије хемије на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду. Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом део су пројекта под називом: Истраживачка тема бр.610-39/2021-060 „Развој и примена неинвазивних недеструктивних преносних спектрометријских техника (XRF, FTIR, XRD, мултиспектрална анализа) у проучавању предмета културног наслеђа“ која се реализује у <i>Институту за нуклеарне наука Винча, Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду</i> у оквиру Програма 1 (110-10/2019-000) коју финансира <i>Министарство за просвету, науку и технолошки развој, Републике Србије</i> .
1. Опис података
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p>Докторска дисертација</p> <p>1.2 Врсте података</p> <p>а) квантитативни</p> <p><input checked="" type="radio"/> квалитативни</p> <p>1.3. Начин прикупљања података</p> <p>а) анкете, упитници, тестови</p> <p>б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи</p> <p>в) генотипови: навести врсту _____</p> <p>г) административни подаци: навести врсту _____</p> <p>д) узорци ткива: навести врсту _____</p> <p>ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____</p> <p><input checked="" type="radio"/> текст, навести врсту: преглед литературе</p> <p>ж) мапа, навести врсту _____</p> <p><input checked="" type="radio"/> остало: лабораторијски експерименти и мерења, компјутерски прорачуни</p>

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- a) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv
- b) SPSS фајл, датотека
- c) PDF фајл, датотека .pdf
- d) Текст фајл, датотека .docx
- e) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff
- f) Остало, датотека .орј, .m

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- a) број варијабли _____
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) велики број _____

1.3.3. Поновљена мерења

- a) да
- б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- a) временски размак између поновљених мера је **дефинисан примењеном методом**
- б) варијабле које се више пута мере односе се на **испитиване карактеристике анализираних предмета**
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као _____

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

- a) Да
- б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент: неструктивне спектрометријске анализе пигмената на уметничким предметима
- б) корелационо истраживање: хеометријска анализа генерисаних експерименталних података
- ц) анализа текста: прикупљање података из литературе
- д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

преносни EDXRF спектрометар

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

- а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података _____

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Статистичком проценом добијених резултата испитивања, одбацивањем оутлајера и поређењем експерименталних и теоријских података

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Статистичком контролом изведеног резултата

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у

Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду

3.1.2. URL адреса: <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
 - b) Подаци су анонимизирани
 - c) Остало, навести шта
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

b) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

c) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу

приступити подацима: Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство - некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Велибор Андрић, *e-mail:* velan@vin.bg.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Велибор Андрић, *e-mail:* velan@vin.bg.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Велибор Андрић, *e-mail:* velan@vin.bg.ac.rs