

С. Апанасевич, П. Куликовская,
М. Ходасевич (Институт физики НАН Беларусь, г. Минск);
В. Асеев, К. Гаврилова, А. Леонидова,
М. Басманов (Университет ИТМО, г. С.-Петербург, Россия);
Д. Елшин (Эрмитаж, г. С.-Петербург, Россия)

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СТАРИННЫХ ВОСТОЧНО-СЛАВЯНСКИХ СМАЛЬТ

Введение и методы. При археометрическом исследовании смальт большое внимание уделяется анализу их химического состава [1], результаты которого дают информацию о вероятном периоде, месте и технологических особенностях изготовления артефактов. Смальты, изготовленные на территориях домонгольской Руси, представляют собой особый художественный и промышленный феномен в средневековой культуре. Основными цветами, используемыми в древнерусских мозаиках, являются зеленый, желтый, красный (печеночный) и черный. Форма тессер (частичек, из которых формируются мозаики) достаточно разнообразна, основная масса представлена треугольниками и квадратами различных размеров, также встречаются шестиугольные и полукруглые. Смальты являются достаточно массовым археологическим материалом на памятниках Древней Руси, а также можно предполагать, что они выполнялись единовременно (или в несколько этапов, например, ремонт), что позволяет снизить влияние несовершенства технологии производства стекла на его химический состав.

Традиционным методом анализа свинцово-силикатных смальт является рентгено-флуоресцентный анализ (РФА). Такие стекла не содержат в качестве основных компонент оксидов щелочных металлов (в основном калия и натрия), что позволяет использовать даже портативные рентгено-флуоресцентные спектрометры. Неразрушающий метод РФА позволяет идентифицировать химический состав исследуемых образцов, по которому может быть проведена их классификация [2]. Но спектры содержат больше информации, чем необходимо для определения химического состава. Следовательно, можно опустить промежуточный этап определения состава смальт и классифицировать их непосредственно по спектрам, используя методы «отпечатка пальца» и многопараметрического анализа.

Нами было исследовано 337 образцов старинных смальт из Деся-

тинной церкви и Софийского собора (Киев, Украина), Софийского собора (Великий Новгород, Россия), храма-усыпальницы Евфросиниевского монастыря (Полоцк, Беларусь) и Благовещенской церкви (Рюриково городище, Великий Новгород, Россия) из коллекции Новгородского музея-заповедника и Государственного Эрмитажа. Измерения проводились с помощью портативного спектрометра Bruker Tracer 5.

Результаты и обсуждение. Типичные спектры показаны в логарифмическом масштабе на рисунке 1а для нескольких образцов смальт из храма-усыпальницы Евфросиниевского монастыря. Так как кластеризация спектров будет осуществляться в маломерном пространстве, построенном методом главных компонент [3], который использует обязательное центрирование данных для каждой величины энергии возбуждения флуоресценции, коррекция базовой линии не требуется.

*Перегиб зависимости кумулятивной объясненной дисперсии спектров от размерности пространства главных компонент определяет оптимальные условия для проведения кластеризации без существенной потери информации о спектрах.

На рисунке 1б представлена такая зависимость для образцов смальт из Киева. Видно, что для рассмотрения сходства и различия артефактов следует выбрать трехмерное пространство. Аналогичный выбор трех главных компонент был сделан и для смальт из Полоцка и Великого Новгорода. В дальнейшем для пространства главных компонент будет использоваться стандартная евклидова метрика.

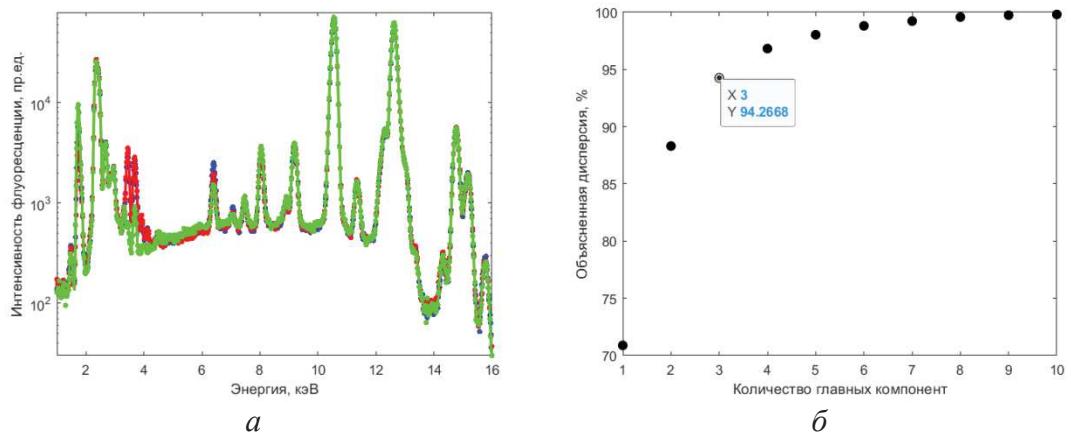


Рисунок 1 – Спектры флуоресценции образцов смальт из Евфросиниевского монастыря (а) и зависимость кумулятивной объясненной дисперсии спектров флуоресценции смальт из Киева от количества рассматриваемых главных компонент (б)

Для проведения классификации артефактов был использован агломеративный иерархический кластерный анализ [4], который предполагает наличие вложенных групп (кластеров различного порядка) и ре-

курсивно находит вложенные кластеры объединяющим образом. Каждый спектр вначале рассматривается как отдельный кластер, затем происходит процесс объединения похожих пар кластеров на основе расчета выбранной меры расстояния между ними, что приводит к построению иерархии. Лучшие результаты были получены при агломерации кластеров методом Варда [5], когда минимизируется прирост суммы квадратов расстояний объектов до центров кластеров.

Для определения количества кластеров использовалась величина силуэта, одновременно учитывавшего компактность и разделимость кластеров:

$$Silhouette = \frac{1}{C} \sum_{c_k} \sum_{x_i \in c_k} \frac{separation(x_i, c_k) - compactness(x_i, c_k)}{\max(compactness(x_i, c_k), separation(x_i, c_k))}.$$

Здесь $compactness(x_i, c_k) = \frac{1}{c_k - 1} \sum_{x_j \in c_k, i \neq j} \|x_i - x_j\|$ – среднее расстояние между c_k объектами k -ого кластера, $separation(x_i, c_j) = \min \frac{1}{c_j} \sum_{x_j \in c_j, x_i \in c_k, j \neq k} \|x_i - x_j\|$ – отделимость k -ого кластера или минимум из средних расстояний до объектов других кластеров, C – количество кластеров, $-1 \leq Silhouette \leq 1$. Для с малт из Киева максимум величины силуэта достигается для 4 кластеров, для артефактов из Полоцка – для 3 кластеров, для Великого Новгорода – 5.

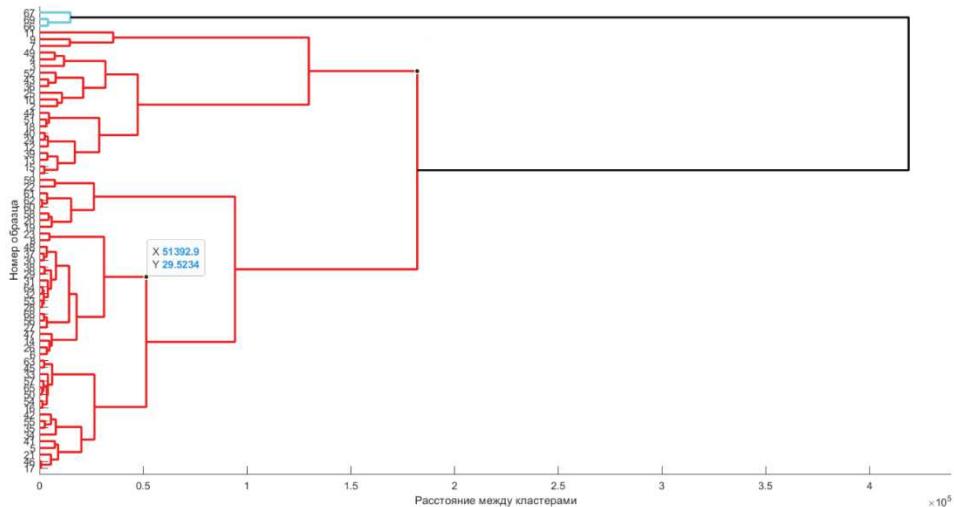


Рисунок 2 – Дендрограмма кластерного анализа для спектров флуоресценции с малт из Софийского собора Великого Новгорода

На рис. 2 указана метка расстояния между кластерами, которая соответствует разделению с малт на выбранное количество кластеров. На рис. 3 представлены графики счетов спектров флуоресценции в трехмерном пространстве главных компонент, на которых отчетливо видна кластеризация исследованных с малт.

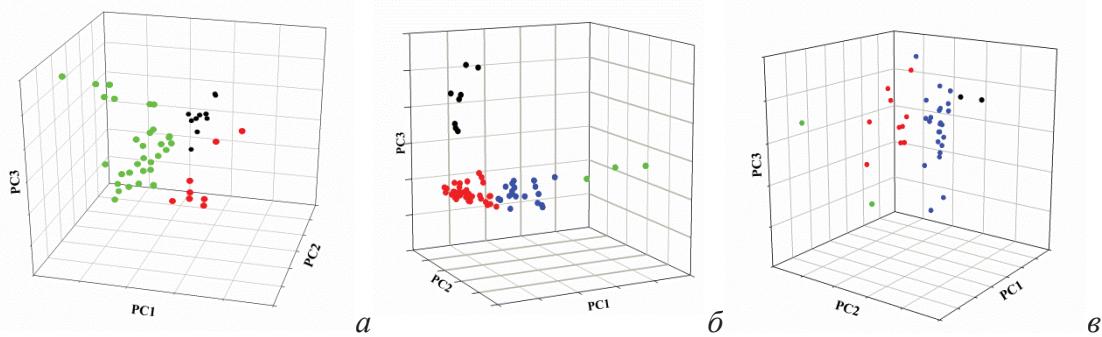


Рисунок 3 – Кластеризация спектров флуоресценции исследованных смальт из Полоцка (а), Великого Новгорода (б, на графике не представлены три образца, формирующие отдельный кластер и далеко отстоящие от остальных) и Киева (в)

Выводы. Продемонстрирована многопараметрическая кластеризация рентгено-флуоресцентных спектров старинных восточно-славянских смальт методом «отпечатка пальца» без определения химического состава. Смальты из Полоцка группируются в 3 кластера, из Киева – в 4 и из Великого Новгорода – в 5. Можно предположить, что количество кластеров связано с количеством изготовителей смальт и развитием торговых и культурных связей с соседними государствами. Следующим этапом исследований будет соотнесение выявленной агломеративной структуры многопараметрической кластеризации смальт с известными археометрическими данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Early Russian glasses: Composition, manufacture, nature of color / A.A. Drozdov [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2024. – V. 567. – Art. ID 122030.
2. Zhang, Y.A logistic regression-based model for classification and evaluation of chemical composition of silicate glass products / Y. Zhang, Y. Zhi // Highlights in Science, Engineering and Technology. – 2023. – V. 58. – P. 155–162.
3. Esbensen, K.H. Principal Component Analysis: Concept, Geometrical Interpretation, Mathematical Background, Algorithms, History, Practice / K.H. Esbensen, P. Geladi // Comprehensive Chemometrics / ed.: S. Brown, R. Tauler, B. Walczak. – 2009. – P. 211–226.
4. Liao, T.W. Clustering of time series data – a survey / T.W. Liao // Pattern Recognition. – 2005. – Vol. 38. – P. 1857–1874.
5. Murtagh, F. Ward’s hierarchical agglomerative clustering method: which algorithms implement Ward’s criterion? / F. Murtagh, P. Legendre // Journal of classification. – 2014. – V. 31. – P. 274–295.