

Középkori pénzérték röntgenfluoreszcenciás elemösszetétel vizsgálata és az adatok statisztikai elemzése

Tudományos diákköri dolgozat

Rácz Anita

II. éves Vegyész MSc hallgató

Témavezető: Dr. Elek János tudományos tanácsadó (Science Port Kft.)

**Készült a Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar,
Szervetlen és Analitikai kémiai tanszékén**

Debrecen, 2012

Tartalomjegyzék:

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	3
2.1 A pénzérmék	4
3. Módszerek	5
3.1 Mérési módszer – Röntgenfluoreszcencia spektroszkópia.....	5
3.1.1 A kézi XRF készülék bemutatása.....	7
3.2 Statisztikai módszerek.....	7
3.2.1 Főkomponens-elemzés (PCA).....	7
3.2.2 Lineáris Diszkriminancia Analízis (LDA)	9
3.2.3 Osztályozási és Regressziós Fa (CART).....	10
3.2.4 Parciális Legkisebb Négyzetek módszere (PLS)	12
3.2.5 Object Target Rotation módszer	13
4. Eredmények és értékelésük	14
4.1 A főkomponens-elemzéssel kapott eredmények	15
4.2 A lineáris diszkriminancia analízissel kapott eredmények.....	20
4.3 Az osztályozási és regressziós fák módszerével nyert eredmények.....	22
4.4 A parciális legkisebb négyzetek regressziós módszerével nyert eredmények	28
4.5 Object Target Rotation módszerrel kapott eredmények.....	31
5. Összefoglalás.....	36
7. Köszönetnyilvánítás	37
8. Felhasznált irodalom	38

1. Bevezetés

Tudományos kutatómunkám során röntgenfluoreszcenciás elemanalizátor (XRF) segítségével vizsgáltam az Árpádházi és a Vegyesházi királyok pénzerméinek elemösszetételét, majd a kapott adatok statisztikai elemzésével foglalkoztam. A témaválasztáskor fontos szempontnak tartottam, hogy érdekes, sokrétű feladatot végezzek, amely mind elméleti, mind gyakorlati síkon is hasznosítható tudással bővítsé ismereteimet. A kutatás során el kellett mélyülnöm nemcsak a kémia, hanem a matematika, statisztika és történelem világában is azért, hogy a kapott összefüggéseket minél jobban értelmezni tudjam.

Célkitűzésem volt, hogy az ANALAB Kft. által biztosított kézi XRF elemanalizátor által felvett spektrumok és elemösszetétel adatok segítségével minél több összefüggést felfedezzek az adott pénzermék összetétele és történelmi háttére között különböző statisztikai módszerekkel. A kutatásom egyik alapvető kérdése volt, hogy a vizsgált mintahalmazban milyen csoportosulásokat kaphatunk a pénzermék kémiai összetétele alapján. Kérdéses lehet számunkra az is, hogy a statisztikai elemzésekhez szükségünk van-e az egész spektrum vizsgálatára, vagy elegendőnek bizonyulnak az elemösszetétel adatok. Munkám során arra törekedtem, hogy az adott pénzerméket kémiai összetételük alapján lehetőleg a történelmi korszakoknak megfelelően minél pontosabban és egymástól elkülöníthetően tudjam osztályozni.

2. Irodalmi áttekintés

A régészeti elemösszetétel vizsgálatok egyik fontos iránya a pénzermék és egyéb fémtárgyak elemzése. Az elemösszetétel ismerete a felhasznált nyersanyagon kívül a fémérc származási helyéről is felvilágosítást nyújthat, valamint az egyes elemek koncentrációváltozásából bizonyos gazdaságtörténeti tényekre is következtethetünk. Mivel régen a pénzverő műhelyek a bányavidékhez közel épültek, így a nemesfémbányák beazonosítása jó eséllyel a pénzverde helyének a meghatározását is jelentheti.

Az energiadiszipperzív röntgenfluoreszcenciás készülékekkel az elmúlt 10-15 évben a pénzermék elemösszetételei és származási helyük közötti kapcsolatot kutatták. Az irodalomban elvétve található elemösszetételt és a történelmi korszakokat összekötő publikáció, ezen felül a kemometria adatértékelés mindenütt kimerül a főkomponens-elemzésben.

Az időszámításunk előtti I-IV. században készült érmék fluoreszcens röntgenspektrumának elemzésével görög és román kutatók különböző, a származási helyekre ill. bányavidékekre utaló csoportokat próbáltak létrehozni.^{[1][2]}

Egy másik publikációban két, a középkorban elterjedt típusú pénzt vizsgáltak XRF, proton-indukált röntgen emissziós analizátorok (PIXE) és pásztázó elektronmikroszkóp (SEM/EDX) segítségével. Az értékeléshez főkomponens-elemzést használtak, az érmék származási helyeit szerették volna a statisztikai módszerrel megfelelően elkülöníteni.^[3] Eredményeik közül kiemelhető, hogy a PIXE a korrodált érmék tekintetében kevésbé alkalmazható, mivel kisebb mélységben tud a mintába behatolni, valamint sikerült a főkomponens elemzéssel, és egyes elemkoncentrációk egymás függvényében való ábrázolásával, a két eltérő csoportba tartozó érméket elkülöníteni egymástól valamint az ismeretlen mintákat is beazonosítani.

Az előbbihez hasonló vizsgálatok történtek a spanyol függetlenségi háború idejéből származó és ókori görög ezüst érmékkel is.^{[4][5]}

A röntgenspektrumok és elemösszetételek adatait viszont nem csak származási helyek megadására lehet használni, hanem hamisítványok kiszűrésére is. Japán kutatók az ötezres yen hamisítványait vizsgálták meg és hasonlították össze az eredeti pénzérték elemösszetételével. A főkomponens-elemzés és a fürtelemzés egyértelműen el tudta különíteni az eredeti pénzértéket a hamisítványoktól, sőt a hamisítványokat is két csoportra tudta felosztani.^[6]

Szintén a japán kutatók nevéhez köthető a kézi XRF készülék egy érdekes alkalmazása is, amely során a készülék mérési határait vizsgálták különböző csomagolásokon keresztül. Ennek egy felhasználása lehet például a levélbombák vagy egyéb pokolgépek kiszűrése is.^[7]

A régészeti leletek vizsgálata XRF módszerrel egy viszonylag új területet képvisel a tudományban, kevés cikk tartalmaz ezzel az iránnyal foglalkozó kutatásokat, viszont a kutatás több szempontból is hasznos, hiszen nemcsak a régészek, hanem a rendőrség munkáját is segítheti egy-egy jól kidolgozott modell elkészítése.

2.1 A pénzérték

„Az érme, pénzérme vagy fémpénz rögzített minőségű és mennyiségű fémből készült, leggyakrabban korong alakú, törvény által szabályozott módon, rendszerint állami vagy uralkodói fennhatóság alatt álló intézmény által kibocsátott fizetőeszköz.”^[8]

Két fő típust különböztethetünk meg a nemesfém tartalmánál fogva: az inherens értékkel rendelkező értékpénzt és a nem nemesfém-ből vert váltópénzt, amelynek forgalmát törvény kényszeríti ki.

Az érmék készpénzforgalmi szerepük mellett művészeti értékkel és hagyományokkal



1. ábra: I. István korabeli pénzérmék

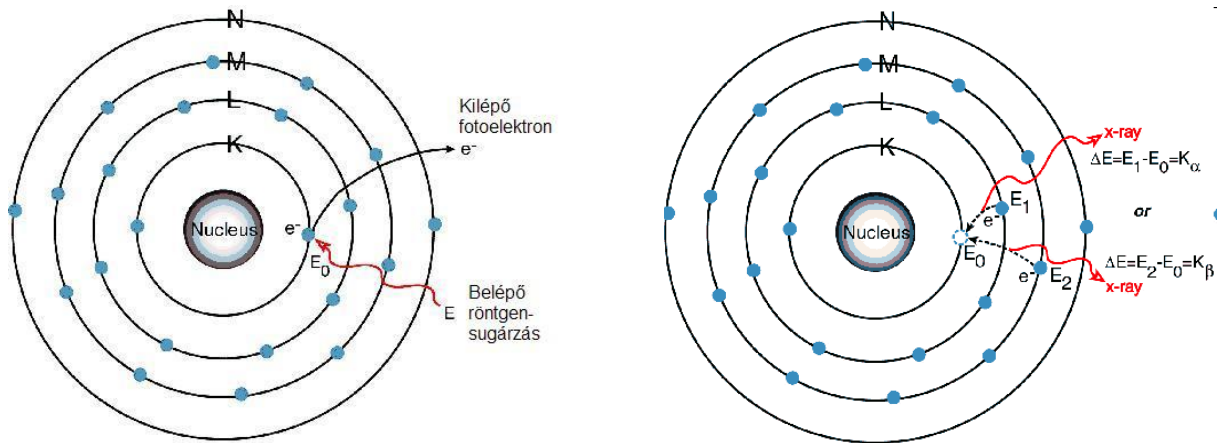
is bírnak, ezért a legtöbb ország nem forgalmi célra használt – de névértékkel ellátott – különböző emlékérméket is kibocsát. Szintén nem készpénzforgalmi céllal bocsátják ki a modern, nagy címletű értékpénzeket, melyek elsősorban a nemesfém-tartás és -kereskedelem eszközei, ezért ezeket kereskedelmi érméknek nevezzük.

Az első magyar érme, Szent István ezüstdénárja, amely 1001-ből származik és a mai ismereteink szerint nemzetközileg elismert pénz volt, hiszen külföldön is sok példányt találtak a különböző ásatásokon. A leghíresebb pénzverdét Kőrmöcbányán alapították 1328-ban, Károly Róbert uralkodása alatt. Itt többek között aranyforintokat vertek. A kőrmöcbányai verde évszázadokon keresztül a legjelentősebbek egyike volt, 1918-ban azonban Budapestre kellett költöztetni.

3. Módszerek

3.1 Mérési módszer – Röntgenfluoreszcencia spektroszkópia

A röntgenfluoreszcencia analízis^[9] (XRF) során a röntgensugárzást egy adott minta felületének elemösszetétel-meghatározására használjuk fel. A módszer elve, hogy ha az atom valamely belső (K-, L-) elektronhéjáról elektront távolítunk el, az atom gerjesztett állapotba kerül. Az atom úgy kerülhet vissza az egyensúlyi állapotába, ha egy elektron a külsőbb, nagyobb főkvantumszámú héjak egyikéről betölti az üresen maradt elektronpályát, „lyukat”. A gerjesztődés fordított folyamata során az adott elektronpályák energiája közti különbség felszabadul és karakterisztikus röntgensugárzás formájában kiszabadulhat az atomból. Ez a sugárzás a fluoreszcenciás tartományba esik. A keletkező karakterisztikus röntgenfoton energiája a két energiaszint közti energiakülönbséggel egyenlő.

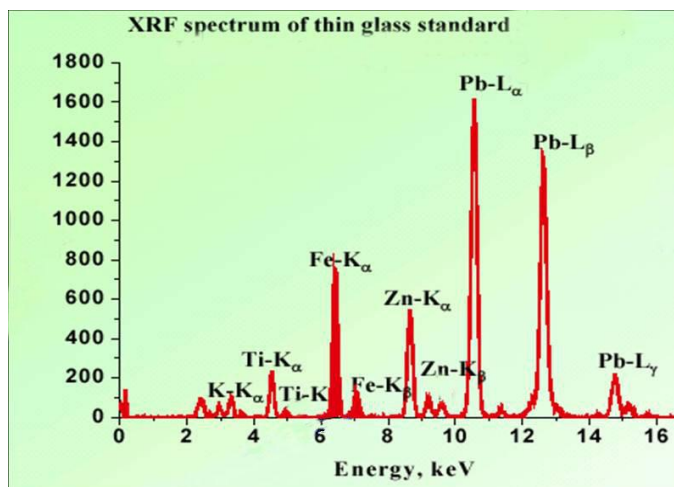


2. ábra: A röntgenfluoreszcencia alapelve

Az atom gerjesztésével annak egy belső elektronhéján hiányt tudunk létrehozni. Ez a gerjesztés létrejöhet töltött részecskék, pl. protonok, elektronok, nehézionok vagy elektromágneses sugárzás, pl. röntgen- vagy gammasugárzás hatására. Ha az adott vastagságú mintán egy 150 keV-nál kisebb energiájú röntgen- vagy γ -sugárnyaláb halad át, az intenzitása csökken. A röntgenfoton fotoelektromos adszorpción, illetve rugalmas vagy rugalmatlan szóródáson keresztül léphet kölcsönhatásba a mintával.

A módszer előnye, hogy roncsolásmentes anyagvizsgálatot tesz lehetővé, azaz a minta a vizsgálat után változatlan formában áll rendelkezésre. Független az elemek kémiai állapotától, viszont a vizsgálandó elemek kémiai kötéséről nem kapunk információt. A mérés során a mintában jelenlévő elemek, megfelelő gerjesztőforrást alkalmazva, egyidőben vizsgálhatók. A módszerrel szilárd és folyadék halmazállapotú anyagokat is mérhetünk.

Aszerint, hogy az egyes spektrumvonalak szétválasztásához milyen módszert



3. ábra: Energiadisziperzív röntgenspektrum

használunk, a röntgenspektrométer lehet hullámhosszdiszperzív (WD) és energiadisziperzív (ED) rendszerű. Az általam használt készülék energiadisziperzív rendszerű volt.

Az energiadisziperzív spektrométert használva a detektor a mintában lévő összes elem összes gerjesztett vonalát egyszerre detektálja. Az intenzitások az energia értékek függvényében vannak ábrázolva.

Minden egyes foton által okozott teljes ionizáció a félvezető detektorban alakul át áramimpulzussá. Az impulzus amplitúdója egyenesen arányos a beeső foton energiájával. A felerősített detektorjelet elektronikus „jel nagyság kiválasztásnak” alávetve a különböző nagyságú impulzusok szétválaszthatóak. A detektor így nemcsak detektálja a beérkező röntgenfotonokat, hanem energiájuk szerint meg is különbözteti őket egymástól. Az energiadiszperzív rendszerrel a készülék a 11-nél nagyobb rendszámú elemeket tudja vizsgálni. A 20-nál kisebb rendszámú elemeket vákuumban tudjuk mérni.

3.1.1 A kézi XRF készülék bemutatása



4. ábra: Kézi XRF készülék

Az INNOV-X Alpha típusú kézi röntgenfluoreszcenciás elemanalizátor a Na-nál nehezebb elemek akár ppm pontosságú meghatározására képes nagyon különböző mátrixokból is. A készülék segítségével lehetőség van a kis és nagy elem-koncentrációk együttes vizsgálatára. A fő egységhez PDA kijelző

csatlakozik, melyen azonnal megjeleníthető az adott minta elemösszetétele, valamint XRF spektruma. A hordozható készülék érzékenysége általában rosszabb, mint a laboratóriumi XRF berendezéseké, de legtöbb esetben megfelel az adott minta és módszer elvárásainak. Pénzérme vizsgálatokban, a kutatások szerint, hasonlóan jó eredményt érhetünk el vele, mint az asztali XRF készülékkel.^[10]

A készülék adatai:

- Gerjesztő forrás: Röntgen cső, W anód, 10-40 kV, 10-50 μ A
- Az alkalmazott mérőprogramban kalibrált elemek: Pb, Hg, Cr, Cd, Sb, Mn, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, As, Se, Sn, Ba, Co, Zr, Rb.

3.2 Statisztikai módszerek

3.2.1 Főkomponens-elemzés (PCA)

A főkomponens-elemzés^[11,12,13] több néven is ismert a különböző tudományterületeken, így találkozhatunk a szakirodalomban sajátvektor analízis vagy

karakterisztikus vektor analízisként is vele. Kémiai alkalmazásainak kezdete az 1960-as évekre tehető, de igazán sok publikáció az 1970-es évektől kezdve jelent meg ezen a téren.^{[14][15]}

A PCA egy többváltozós adatelemzési módszer. Nem felügyelt tanítású, vagyis a mintákat nem soroljuk osztályokba az elemzés előtt. Alapgondolata szerint a mérési adatainkat egy X jelű adatmátrixba rendezzük, amelynek soraiban a minták, oszlopaiban pedig a hozzájuk tartozó tulajdonságok találhatóak. Ezt a mátrixot felbonthatjuk két mátrix szorzatára. Végtelen sok ilyen felbontás létezik, viszont olyan megkötésekkel, mint az ortogonalitás és normálás (a centrális tükrözéstől eltekintve) egyértelmű felbontást kapunk. Egy mátrix ortonormált, ha megszorozva a transzponáltjával egységmátrixot kapunk. A standardizálás során az eredeti skálán egy olyan konstans eltolást valamint nyújtást vagy zsugorítást hajtunk végre, hogy a tulajdonságvektorok elemeinek számtani közepe 0, a szórásuk pedig egységnyi lesz. Ezekkel a feltételekkel megkapott mátrixok a főkomponens-együttható (P) mátrix és a főkomponens (T) mátrix.

Az összefüggés közöttük: $X=TP'$, ahol X az eredeti adatmátrix, mely N sorból és M oszlopból áll, T a főkomponens mátrix, P' a P főkomponens-együttható mátrix transzponáltja.

Másként megközelítve, az X mátrix oszlop- és sorvektorait leképezzük egy kisebb, „ a ” dimenziós altérbe. Az altér dimenzióját a mátrix sorainak és oszlopainak száma befolyásolja. Ehhez a leképezéshez a P' vetítési mátrixot alkalmazzuk, ezzel megadva az objektumok koordinátáit a T hipersíkban. T -ben lévő oszlopok a főkomponens vektorok és a P -ben lévő sorok a főkomponens-együttható vektorok.

Mindkét vektor ortonormált, azaz $p_i' p_j = 0$ és $t_i' t_j = 0$, ha $i \neq j$ és egységnyiek, ha $i = j$.

Lineáris kombinációval az eredeti adatokból nem korrelált, ortogonális változókat hozunk létre. Az alacsonyabb dimenzióba való leképezés azért hasznos, mert az $N>3$ dimenziós adatkészletek esetében a környezetünk három dimenzióban való felfogása miatt, az ábrázolás nehezen megoldható. Ettől függetlenül a PCA háromnál több dimenzióra való levetítés során is jól használható eredményeket ad. A főkomponenseket maximum variancia kritérium alapján határozzuk meg úgy, hogy a hozzájuk tartozó sajátértékek nagysága alapján azokat sorba rendezzük. Minden rákövetkező főkomponens annak a varianciának a legnagyobb részét írja le, amelyet nem magyaráznak meg az előző főkomponensek. Így az adatokban lévő variancia legnagyobb részét mindig az első főkomponens hordozza.

Az 5. ábrán látható, hogy az N sorból és M oszlopból álló X kiindulási adatmátrix felírható p_i főkomponens-együttható vektor és t_i főkomponens vektor (főkomponens-változó) diádikus szorzata valamint az E reziduummátrix (vagy hibamátrix) összegeként.

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{X}} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{p}'_1} \\ n \end{array} \begin{array}{c} \mathbf{t}_1 \\ n \end{array} + \begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{p}'_2} \\ n \end{array} \begin{array}{c} \mathbf{t}_2 \\ n \end{array} + \dots + \begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{p}'_a} \\ n \end{array} \begin{array}{c} \mathbf{t}_a \\ n \end{array} + \begin{array}{c} m \\ \boxed{\mathbf{E}} \\ n \end{array}$$

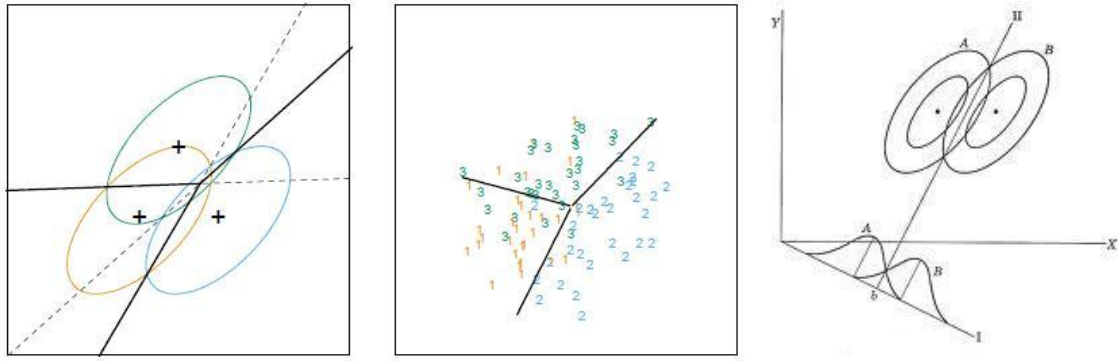
5. ábra: A főkomponens-elemzés sémaszerű ábrázolása

Megfigyelhető tehát, hogy ha csak „a” db főkomponensig végezzük a vizsgálatot, marad még egy reziduális mátrix, ami ekkor nem nulla, hanem a kis sajátértékű főkomponensek és főkomponens-együttható vektorok szorzatainak összegéből áll elő. A főkomponens-elemzésben, a faktoranalízissel ellentétben, az **E** hibakomponens értéke nulla, ha maximális számú főkomponenst tartunk meg a modellben. Ha csak „a” db főkomponenst tartunk meg, azt feltételezzük, hogy a mérési hibát a kis sajátértékű főkomponensek tartalmazzák.^[16]

A PCA alkalmazható a kiugró értékek kiszűrésére, az adatkészletünk redukálására, ami nagy és összetett adatsor esetében megkönnyítheti munkánkat, valamint olyan modelleket építhetünk fel vele, amelyek egy vizsgált fizikai vagy kémiai rendszer viselkedését írják le. Ezt a modellt a későbbiekben előrejelzésként használhatjuk, amikor új mintákat vizsgálunk ugyanazon mérési körülmények között.

3.2.2 Lineáris Diszkriminancia Analízis (LDA)

A lineáris diszkriminancia analízis^[17] (LDA) hasonlóan a PCA-hoz, egy dimenziócsökkentő módszer, amely során a mintákat tartalmazó alap adatmátrixunk változóinak lineáris kombinációjával háttérváltozókat (kanonikus változókat) hozunk létre. Az LDA egy rendkívül gyakran alkalmazott mintázatfelismerő eljárás. Szorosan kapcsolódik a PCA, az ANOVA (Variancia Analízis) és a Regressziós Analízis módszeréhez, melyek szintén változókat hoznak létre az eredeti változók lineáris kombinációiként. Legnagyobb különbség a főkomponens-elemzéshez képest, hogy felügyelt tanítású, ennek megfelelően az osztályba sorolást az elemzés előtt ismernünk kell. *N* osztály esetén *N*-1 kanonikus változót tudunk létrehozni. A mérési adatokat – akár a PCA esetében is – egy adatmátrixba rendezve használjuk. Az eredeti változók lineáris kombinációi közül az LDA azt választja ki, amelyben a csoportok közötti variancia maximális, míg a csoporton belüli minimális. Végeredményként pedig megkapjuk a helyes osztályozás százalékát. Ez a statisztikai módszer olyan irányokat keres, amelyek legjobban elkülönítik az adott osztályokat egymástól.



6. ábra: Az LDA alapelvének ábrázolása

A lineáris diszkriminancia analízis során az ábrázolt pontok csoportjai köré ellipszist (kettőnél több változóra hiperellipszoidot) szerkesztünk, amely ellipszis egy gauss felület síkkal való metszéseként is felfogható és adott százalékban tartalmazza a csoport pontjait. Az ellipszis középpontja a Gauss felület maximumának felel meg. Az ellipszisek metszéspontjára húzott egyenes segítségével megadható a diszkriminancia függvény. A sorban lévő harmadik ábra az első ábrán látható három ellipszis közül az alsó kettőt magyarázza. Mindkét pontcsoporthoz két-két ellipszis lett megszerkesztve, amelyek közül a nagyobbakat vesszük figyelembe az egyenes szerkesztésénél. Az ellipszisek metszéspontjára húzott egyenestől balra levő pontok az A csoportba, a jobbra levők a B csoportba kerülnek. Erre az egyenesre merőlegest állítva megkapjuk a diszkriminancia egyenesét.

3.2.3 Osztályozási és Regressziós Fa (CART)

A harmadik osztályozási módszer, mellyel megismerkedtem az osztályozási és regressziós fák módszere^{[17][18]} volt, melyet gyakorta neveznek döntési fáknak ill. rekurzív felosztásnak is. Szemléletessége és könnyen értelmezhetősége miatt elterjedten alkalmazzák számos szakterületen, pl. orvosi diagnosztikában adatok osztályozásához, csoportosításához. Az elméleti alapjait Breiman, Friedman, Olshen és Stone fejlesztette ki a nyolcvanas években^[19].

A CART egy rekurzív osztályozó módszer, amelynek segítségével bináris felosztásokat hozhatunk létre a teljes adatkészletünkből. A bináris fák sajátossága, hogy minden csomóponthoz két ág tartozik. Ez természetesen nem zárja ki a lehetőségét több ágú felbontások létrehozásának, ami akár jobb eredményt adhat, viszont általános stratégiaként nem célszerű alkalmazni. Az értékelő programok többsége bináris döntési fákat alkot, de a

nem binárisakat is át lehet konvertálni egyszerűen binárisra. Regressziós döntési fák készítésekor azt, hogy mekkora fát hozunk létre, nagymértékben befolyásolja az adatmátrix összetettsége.

A módszer alapelve, hogy a fa létrehozása közben csak „igen/nem” válaszokkal eldöntendő kérdéseket teszünk fel. Az algoritmus segítségével arra törekszünk, hogy megtaláljuk a lehetséges változókat és azok értékeit a legjobb bontáshoz. A fa gyökerének tekinthetjük a kiindulási csoportot, amely mindig a legtöbb mintát tartalmazó csoport és ebbe helyezzük bele a többi csoport elemeit is az osztályozás kezdetekor. A folyamat során ezt a csoportot bontjuk a csomópontokban lévő változók meghatározott küszöbértéke alapján részre. A döntési fa levelei a végleges csoportok lesznek, amelyeket tovább már nem bontunk. A döntési fa felépítése során a csoportok elkülönítéséhez hasznos változókat a fa „gyökeréhez” közelebb helyezzük el, míg a kevésbé fontosakat a „levelekhez” közelebb.

A CART egyik praktikus tulajdonsága, hogy invariáns a független változók monoton transzformációival szemben, így ha egy adott változónak a logaritmusát vagy négyzetgyökét vesszük, a fa struktúrájában változatlan marad, csak a szétválasztásban szereplő változó küszöbértéke változik meg. Egy adott csoport felbontásainak maximális homogenitását az ún. tisztasági függvénnyel ($i(t)$) definiálhatjuk.

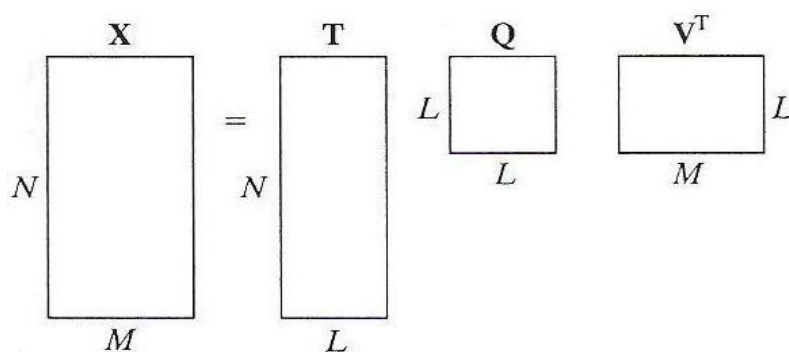
A tisztasági függvény megadása három széles körben alkalmazott módon történik: a félreosztályozás mértékével, a Gini-indexszel és az információs entrópia segítségével. Ez utóbbi kettő jóval érzékenyebb a csomópontok (valószínűség) értékeire nézve, mint a félreosztályozás mértéke.

Azt, hogy a létrehozott döntési fa mekkora hiba százaléka, és mi lenne az adatok felhasználásával létrehozott legjobb döntési fa, kereszt-ellenőrzés (Cross-validation), segítségével dönthetjük el. Ezzel a lehetőséggel tesztelhetjük a kapott eredményünk helyességét. A kereszt-ellenőrzést akkor a legcélszerűbb alkalmazni, ha nincs akkora adatkészletünk, hogy azt fel tudjuk osztani egy tanító és egy teszt adathalmazra. Működési elve, hogy az adatkészletünket felbontva meghatározott n részre, ezek közül $n-1$ -et felhasználva létrehozza a program a lehető legnagyobb döntési fát, majd a fennmaradó résszel ellenőrzi annak helyességét. Ezt a folyamatot addig ismételi, amíg minden egyes rész egyszer, de csakis egyszer ellenőrző (teszt) készletként lesz felhasználva. Az eredmények összessége megadja az osztályozási fa hibaszázalékát.

3.2.4 Parciális Legkisebb Négyzetek módszere (PLS)

A parciális legkisebb négyzetek módszere (PLS) egy regressziós módszer^[11,20,21]. A kémia számos területén alkalmazható, így az analitikai, fizikai, klinikai kémia valamint az ipari folyamatok ellenőrzésében is hasznos lehet. Használható kiugró értékek meghatározására, a kis varianciájú változók kiszűrésére, amellyel a későbbi vizsgálatainkat megkönnyíthetjük, valamint a minták közötti csoportosulások megfigyelésére is. Az első nagyobb kutatás a PLS történetében H. Wold nevéhez köthető a hatvanas évek végén.

A PLS statisztikai módszer szoros kapcsolatban áll a többváltozós lineáris regresszióval, a főkomponens-elemzéssel valamint a főkomponens regresszióval is. A módszer egyik megvalósítási lehetősége, hogy az eredeti $\mathbf{X}$ adatmátrixot egy mátrixtranszformáció segítségével három mátrix szorzatára bontjuk fel az ábrán látható módon:



7. ábra: A PLS sémaszerű ábrázolása

L az $\mathbf{X}$ mátrix rangját jelenti, amely a lineárisan független oszlopainak a száma, M a változók számát, N pedig a mintaszámot jelöli. A $\mathbf{Q}$, $\mathbf{T}$ mátrixok szorzataként megadható az $\mathbf{U}$ mátrix, melynek oszlopai a PLS komponensek, más néven PLS koordináták lesznek. $\mathbf{V}^T$ sorai a PLS bázisvektorokat tartalmazzák. A $\mathbf{Q}$, $\mathbf{T}$, és $\mathbf{V}^T$ mátrixok kiszámítását részletesen az alábbi cikk tárgyalja^[22].

A PLS modell egy másik megközelítése, ha két adattömbre osztva az adatmátrixot, $\mathbf{X}$ és $\mathbf{Y}$ adattömböt a főkomponens-elemzésben már ismert módon külön-külön két mátrix szorzatára bontjuk fel. Az $\mathbf{X}$ adattömbben a független változók fognak szerepelni, az $\mathbf{Y}$ -ban a függő változók. A két adatmátrix között feltételezhetően lineáris kapcsolat áll fenn. Az $\mathbf{X}$ és $\mathbf{Y}$ adatmátrixokkal felírható a PLS regresszió egyenlete: $\mathbf{Y}=\mathbf{Xb}$, ahol b a regressziós koefficiens értékeit jelöli. A PLS gyakorlati számításához a NIPALS algoritmus^{[21][23]} egy módosított változatát használjuk.

A lényeges PLS komponensek száma általában jóval kisebb, mint az összes változó száma. Azért van szükség ezeknek a meghatározására, mivel a mért adatok soha nem zajmentesek és a kevésbé lényeges komponensek nagyobb eséllyel tartalmazhatják a zajt. Az algoritmus segítségével a kiértékelés közben meghatározzuk a lényeges PLS komponensek számát. Ehhez viszont szükséges, hogy a mintákat két részre bontva, a kalibrációhoz szükséges standard minták mellett legyen egy szintén ismert koncentrációjú mintasorozat is, amit a tesztelésre használunk. Első lépésben meghatározzuk az legelső PLS komponens a kalibrációs sorozatból, majd ennek segítségével egy adott egyenlet szerint becslést végzünk a teszt mintasorozatunk koncentrációjára. Ugyanezt elvégezzük a következő PLS komponenssel is, és mindaddig folytatjuk, amíg egy újabb komponens hozzáadásával már nem javul számottevően a becslés. Ez az eljárás a CART fejezetében is már tárgyalt kereszt-ellenőrzés. Egyéb eljárásként alkalmazható a lényeges PLS komponensek számának meghatározására a PRESS, amely az előrebecslési hiba négyzetösszege az egyes komponensek esetében. A PRESS ábrázolható a komponensek számának függvényében. Ilyenkor azt a komponens számot választjuk ki, ahol a PRESS értéke minimumot mutat.

3.2.5 Object Target Rotation módszer

Az Object Target Rotation^[26] egy nem paraméteres, nem iteratív módszer, amely sok tekintetben hasonló a PCA és a PLS módszerekhez. Alkalmazása akkor javasolt, ha ferdült adatkészlettel kell dolgoznunk, vagyis a frekvencia eloszlások bimodálisak az egyes változóinkra nézve.

Alapelve, hogy az eredeti változóink lineáris kombinációjából létrehozunk egy látens változót, amely a referencia mintán keresztülhalad. A referencia minta kiválasztásánál figyelembe kell vennünk azt, hogy az adott minta a legalacsonyabb abszolút score összeggel rendelkezzen. A score értékek a látens változóra (vektorra) való leképezésből jönnek létre, és a minták közötti kapcsolatot szimbolizálják. Kiszámításuk a következő egyenlettel történik:

$$t_l = \mathbf{x}_l \times \mathbf{x}_k / \|\mathbf{x}_k\| \quad l = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

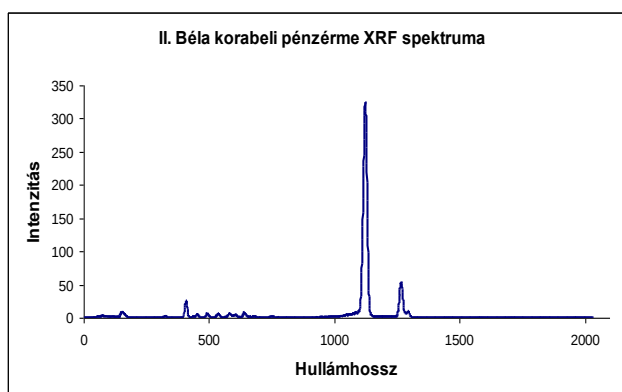
ahol az l minta score értéke megadható a k (referencia) minta és az l minta vektorainak skaláris szorzatának a k eukleidészi távolságával való hányadosaként. Az osztályozás során

azok a minták fognak az adott csoportba kerülni, amelyek score értéke 1,5 korrigált empirikus szóráson (standard deviáció) belül esik.

4. Eredmények és értékelésük

A kutatás során a debreceni Déry Múzeum által biztosított 289 darab ezüst pénzértékét vizsgáltam meg. Ebből az adatkészletből összesen 32 érmét hagytam ki azzal az indoklással, hogy ha egy király idejéből csak minimális (3-4 db) érmét találunk, az eredményeket nem tekinthetjük reprezentatívnak az adott korszakra nézve. A PCA előzetes vizsgálata alapján 4 érmét kiugró értéknek tekinthettünk, amelyeket így emiatt vettem ki az adatmátrixból. Az érmék elemösszetétel meghatározását és a spektrum felvételét minden esetben háromszor végeztem el. A besugárzás időtartama 30 másodperc volt. Ezt az időtartamot egy többfajta fémötvözetten elvégzett elővizsgálat során találtam optimálisan rövidnek, de elég nagy pontosságú adatokat szolgáltatónak. A további számítások esetében az elemösszetétel szerinti vizsgálatokhoz a három mérés átlagát, a spektrumokkal történő elemzéshez az érmék mindhárom mérési eredményét külön-külön használtam.

Elemek	Összetétel (%)
Ti	0,62
Fe	1,35
Ni	0,00
Cu	41,20
Zn	0,40
Ag	53,40
Sn	0,53
Pb	0,83
Bi	0,12



8. ábra: Az XRF elemzés során megjeleníthető eredmények

Az érmék meghatározott tulajdonságait két táblázatban foglaltam össze, az egyik az elemösszetétel átlagértékeit tartalmazta, a másik a spektrumok alapján az intenzitás értékeket minden vizsgált hullámhosszra nézve. Ezután adatmátrixot készítettem, melyet a STATISTICA 8.0 program különböző moduljainak segítségével értékeltem.

4.1 A főkomponens-elemzéssel kapott eredmények

Elsőként a változók előzetes vizsgálatát végeztük el. Egy korrelációs mátrixot készítettünk, melynek oszlopai és sorai az adott változók, ebben az esetben a különböző elemek voltak. Azon a változók közül, amelyek azonos információt hordoznak, vagyis a korrelációs koefficiensük 1, egyikük eltávolítható az adatmátrixból. Az adatok előzetes vizsgálatára a korrelációs mátrixon kívül leíró statisztikát is alkalmaztunk. Elvégezve a két vizsgálatot mindkét adatmátrixra, a korrelációs koefficiensek között nem szerepelt 1 és a leíró statisztika standard deviáció értékei között sem adódott zérus értékkel rendelkező változó, így mindkét előzetes vizsgálat eredménye szerint az összes változót meghagyhattuk az adatmátrixunkban.

Ezután elvégezve a főkomponens-elemzést, megkaptuk a főkomponens-együtthatókat és a főkomponenseket tartalmazó táblázatot is. A főkomponensek számát célszerűen a változók számával azonosra választottam, amely ebben az esetben a maximális tíz. Ez a 10 főkomponens az adatok összes varianciáját leírja és közülük kilenc független változó.

Az egyes főkomponens-együtthatókat sajátértékükkel jellemezhetjük, melyet a táblázat sajátérték (Expl. Var) sora szemléltet számunkra. A legnagyobb sajátértékkel rendelkező főkomponens-együttható kerül a táblázat első oszlopába. A szoftver segítségével azt is kiszámolhatjuk, hogy az adott főkomponens-együtthatóhoz mekkora részarány tartozik, ha az összes megmagyarázott varianciát 1-nek tekintjük.

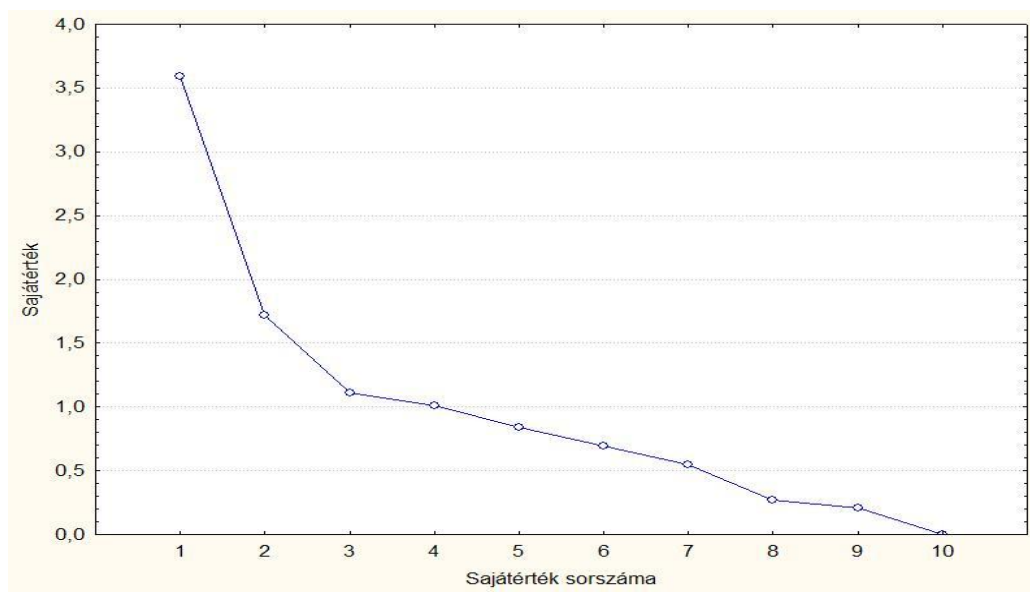
Variable	Factor Loadings (Unrotated) (ermek_elemoszsz_woCuAu13,74,189,301 in Workbook3) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.700000)									
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7	Factor 8	Factor 9	Factor 10
Ti	-0.294065	-0.890081	-0.028069	-0.079638	0.062869	0.033200	-0.056208	0.061473	0.319623	0.000001
Fe	-0.259483	-0.899923	-0.015392	-0.116120	0.018755	-0.005939	0.062340	-0.076051	-0.314690	0.000004
Ni	-0.415528	0.131457	0.648372	-0.323638	0.253665	0.279978	0.368279	0.080644	0.007816	0.000000
Cu	-0.876989	0.126233	-0.181345	0.065459	-0.053631	-0.324017	0.258987	-0.042774	0.031897	0.000169
Zn	-0.539412	-0.022703	0.437698	0.615660	0.112743	0.134036	-0.190453	-0.265629	0.019870	0.000006
Ag	0.915609	-0.099184	0.159017	-0.076698	0.084076	0.259406	-0.212227	0.030210	-0.018468	0.000184
Sn	-0.821364	0.041995	0.110389	0.202929	-0.188804	0.090921	-0.278471	0.375716	-0.087238	0.000013
Sb	-0.516848	0.189823	0.184437	-0.626018	0.125297	-0.251383	-0.421325	-0.120463	-0.001021	0.000000
Pb	-0.545187	0.129310	-0.337449	-0.248044	-0.426471	0.552885	-0.008004	-0.150138	0.022094	0.000009
Bi	0.358782	-0.134510	0.531397	-0.056894	-0.717050	-0.219172	0.057247	-0.033777	0.030782	0.000001
Expl.Var	3.592608	1.718284	1.113620	1.011614	0.838690	0.694948	0.549464	0.268723	0.212050	0.000000
Prp.Totl	0.359261	0.171828	0.111362	0.101161	0.083869	0.069495	0.054946	0.026872	0.021205	0.000000

1. táblázat: Főkomponens-együtthatók az elemösszetétel szerinti kiértékelés alapján

A táblázat további értékei az egyes változókhoz és főkomponens-együtthatókhoz tartozó korrelációs koefficiensek, amelyek közül piros színnel vannak jelezve a kiugróan nagy

értékek. Azokat a főkomponenseket, ahol több ilyen is található, hasznos főkomponenseknek nevezzük. Ahol csak egy nagyobb korrelációs koefficiens érték van, egyedi főkomponensekről beszélünk. A főleg zajt tartalmazó főkomponensek a táblázat utolsó néhány oszlopát adják, ahol a főkomponens-együtthatók (korrelációs koefficiensei) kicsik és az összes variáciának is csak csekély részét magyarázzák.

Azt, hogy hány főkomponensre van szükségünk, többféle módon is meghatározhatjuk. Az egyik legszemléletesebb eszköz erre, a hegyomlás ábra, mely a sajátértékeket ábrázolja a főkomponensek (sajátértékek) sorszáma függvényében. Ahol a függvény megtörik, ott leolvassuk a szükséges főkomponens-számot.



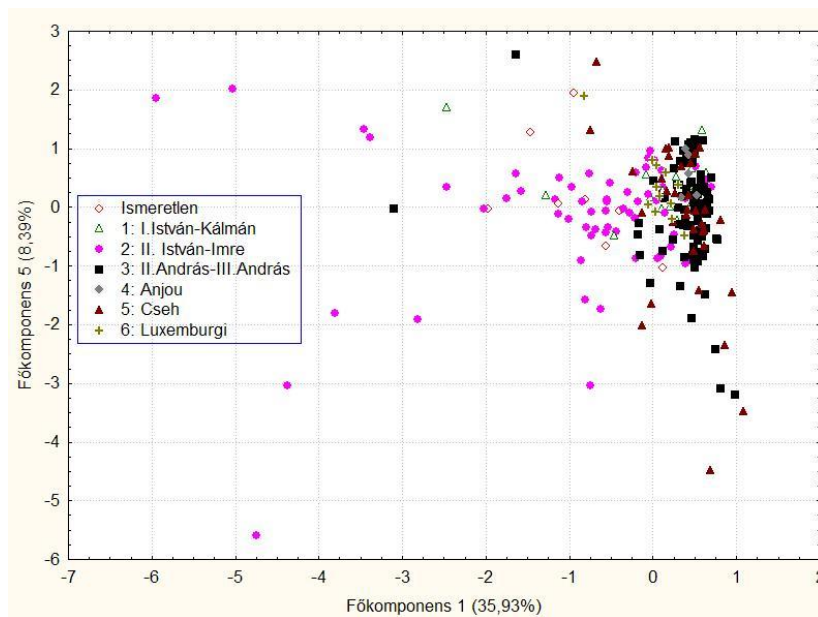
9. ábra: Hegymomlás ábra

Egyéb módszer a főkomponensek számának becslésére a sajátérték nagyobb, mint 1 kritérium, amelynek alapja, hogy a standardizált adatok átlagos sajátértéke egységnyi. Azok a főkomponensek hasznosak számunkra, amelyeknek sajátértéke egynél nagyobb. Ezen felül használhatjuk még a kereszt-ellenőrzést is, amely során az adataink egy részét nem használjuk fel, hanem a főkomponens-elemzést felhasználva becsülni próbáljuk azokat, végül összehasonlítjuk a becsült és mért adatokat egymással. Ezt a folyamatot addig végezzük, amíg minden adatelemet egyszer és csak egyszer hagyunk ki. Alkalmazható még a megmagyarázott variancia százalékán alapuló módszer is, de ez kevésbé széleskörű, mert szükséges feltétele, hogy elegendő tapasztalatunk legyen hozzá a hasonló adatok elemzéséről. ^{[15][24]}

A munkám során Árpád-házi, Anjou, Cseh, Luxemburgi és ismeretlen érméket vizsgáltam meg. Az ismeretlen érmékről információként tudtuk, hogy az adott korszakban

készültek. Ezek az uralkodócsaládok alkották a későbbiekben a különböző indikátor-változókhoz tartozó csoportokat. Az indikátor változókat a program nem használja fel a számításokhoz - mivel a PCA egy nem felügyelt tanítású módszer - de különböző színek csoportokhoz rendelésével segítik az adatok vizuális értelmezését.

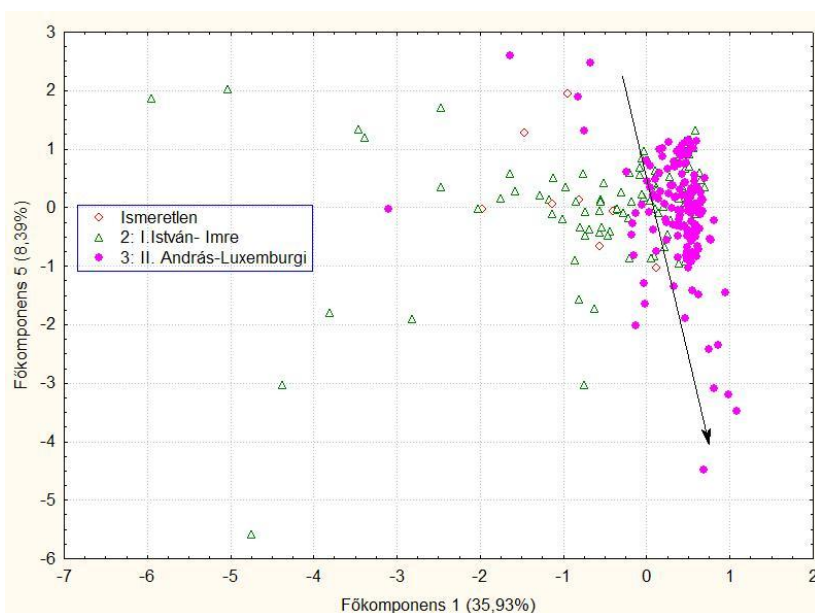
A főkomponenseket kétféleképpen ábrázoltam egymás függvényében. Az első esetben az indikátor változót az Árpád-ház három csoportja, valamint a későbbi uralkodó családok, és az ismeretlenek alkották. Így összesen 7 csoportunk volt.



10. ábra: Az 5. főkomponens értékeinek ábrázolása az 1. függvényében, II csoportosítással

Az 10. ábrán megfigyelhető, hogy a csoportok közül néhány egybeolvadt. Azonban az is szembetűnő, hogy az összeolvadó csoportok időrendben nem, vagy kevéssé keverednek, és így összeolvadva is két viszonylag jól elkülönülő nagyobb halmazra bonthatók.

A második esetben az összeolvadó csoportot összevonva egymással három új csoportot definiáltam. Itt is az ötödik főkomponenst ábrázoltam az első főkomponens függvényében.



11. ábra: Az 5. főkomponens értékeinek ábrázolása az 1. függvényében, I2 csoportosítással

A második ábrán már láthatóan elkülöníthető a két nagyobb csoport egymástól. A csoportok képződése időrendben történt, azaz nincs olyan korszak, mely időrendileg másik csoportba csúszott volna. A határvonal II. András uralkodásának kezdete. Ez numizmatikailag sem meglepő, hiszen a fellelhető források szerint ebben a korszakban változtak meg bizonyos ércfeldolgozási és pénzverési technikák.

Az indikátor változók felosztása:

- I1 indikátor változó:

0: Ismeretlen

1: I.István – Kálmán

2: II.István – Imre

3: II.András - III.András

4: Anjou

5: Cseh

6: Luxemburgi

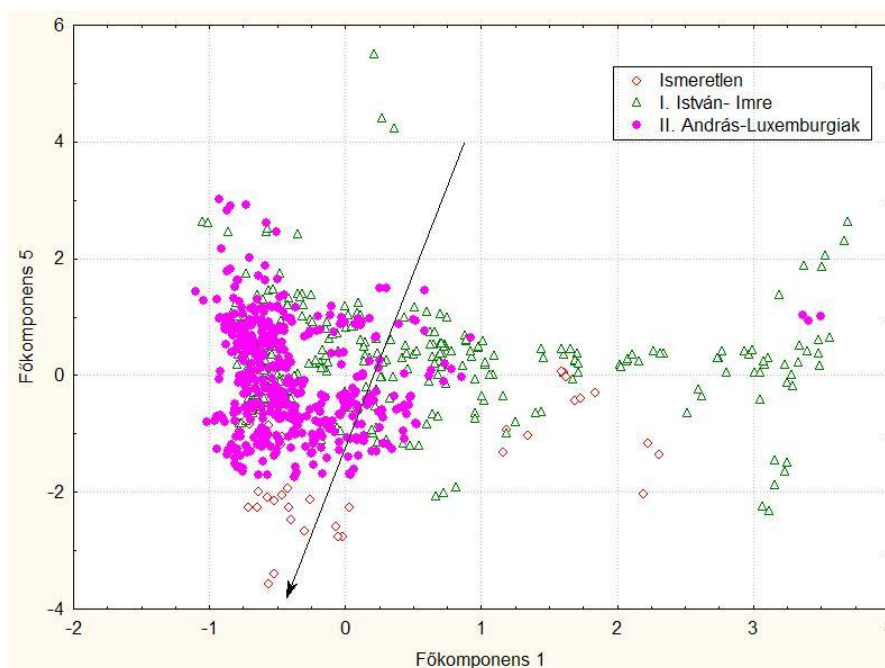
- I2 indikátor változó:

0: Ismeretlen

2: I. István- Imre

3: II. András - Luxemburgi

Ugyanezekkel a csoportokkal, indikátor változókkal elvégeztem a kiértékelést a spektrumok alapján is. Az adatokat nem átlagoltam, így háromszor annyi pontot ábrázolva készítettem el az ábrákat az ötödik és az első főkomponenst alkalmazva.



12. ábra: Az 5. főkomponens értékeinek ábrázolása az 1. függvényében a spektrumok feldolgozása alapján, I2 csoportosítással

Ahhoz, hogy eldönthessük, mely adatokat érdemesebb felhasználni a kiértékelésben, kiszámoltam a helyes osztályozás százalékat. A helyes osztályozás százaléka (CC%) megadja, hogy a mintáknak hány százaléka került megfelelő csoportba a főkomponens-elemzés során. Ezt hasonlítottam össze a későbbiekben az osztályozás ellenőrzését vizsgáló többi kemometria módszerrel nyert eredményekkel. Az eredmények a következő táblázatokban lettek összefoglalva:

I.	2.csoport ▲	3.csoport ●	Össz.	CC%
2.csoport ▲	54	41	95	56,84
3.csoport ●	18	131	149	87,92
Ismeretlen	8	5	13	
Össz-ism.				75,82

II.	2.csoport ▲	3.csoport ●	Össz.	CC%
2.csoport ▲	142	143	285	49,82
3.csoport ●	59	388	447	86,80
Ismeretlen	16	23	39	
Össz-ism.				72,40

2.a) táblázat: CC% az elemössz. PCA elemzésében **b) CC% a spektrumok PCA elemzésében**

Az elemösszetételeket feldolgozva, a második csoportban (II. András előtti érmék) 56,8% volt a helyes besorolás százaléka, míg a spektrumok esetében 49,8%. A harmadik csoportban (II. András korabeli és uralkodása utáni érmék) sokkal kisebb mértékű volt az osztályozási hiba. A helyes besorolás 87,9% volt az elemösszetétel és 86,8% a spektrumok feldolgozása alapján. Végeredményül megállapíthatjuk, hogy az elemösszetétel szerinti vizsgálat nem mutatott rosszabb osztályozást a spektrumok felhasználásával nyert értékeknél.

4.2 A lineáris diszkriminancia analízissel kapott eredmények

A továbbiakban a vizsgálatot a lineáris diszkriminancia analízissel folytattam. Ebben az esetben is ugyanazt az elkészített adatmátrixot használtam fel, amit a PCA elemzéshez használtam, a spektrumokat már nem vizsgáltam. Céлом – mint a további vizsgálatok során végig – a főkomponens-elemzéssel nyert osztályozás értékek az adott módszerrel kapott eredményekkel történő összevetése volt. Az LDA kiértékeléshez az előzőekben csak indikátor változóként használt I1 és I2 változókat, mint csoportváltozókat alkalmaztam. Erre azért van szükség, mert az LDA felügyelt tanítású módszer, tehát a minták osztályba sorolását előre meg kell adni, hogy a csoportok elválasztását maximálni tudjuk. Elsőként az I1 változóval végeztem el az analízist, amelyben 7 csoportra bontva találhatók a minták. Az LDA megadja számunkra a változók közül azokat, amelyek a legjobb osztályozás létrehozásához használhatók, valamint a modellben nem szereplőket is. Elvégeztem az ún. χ -négyzet próbát (Chi-square test), amelyben a kapott kanonikus változók sajátértékei szerepelnek, de a kanonikus változókat is ábrázolhatjuk egymás függvényében. Az I1 csoportosítással 5 megkülönböztetésre szolgáló változót kaptam, melyek a vas, ezüst, bizmut, ólom és ón tartalmak voltak. Az osztályozási mátrixban a csoportok közötti maximális és csoportokon belüli minimális varianciát figyelembe véve a program segítségével egyértelműen három csoportba tudtuk átsorolni a vizsgált 257 érmét.

Classification Matrix								
Csop.	Percent Correct	G_0 p=,05058	G_1 p=,11673	G_2 p=,25292	G_3 p=,37743	G_4 p=,01946	G_5 p=,13619	G_6 p=,04669
G_0	69,23077	9	0	2	2	0	0	0
G_1	0,00000	1	0	3	26	0	0	0
G_2	66,15385	0	0	43	22	0	0	0
G_3	94,84536	1	0	4	92	0	0	0
G_4	0,00000	0	0	0	5	0	0	0
G_5	0,00000	0	0	4	31	0	0	0
G_6	0,00000	0	0	2	10	0	0	0
Total	56,03113	11	0	58	188	0	0	0

3. táblázat: I1 változóval kapott osztályozási mátrix

A 3. táblázatban az I1 változóval kapott osztályozási mátrix látható. A táblázat felépítését úgy kell értelmezni, hogy a sorokban pl. a G_2 nevű csoport, az eredeti kettes csoportot jelöli, és ezen csoportból a kémiai összetétel szerint legmegfelelőbb osztályozás szerint a program 22 db érmét a G_3, azaz a hármas csoportba sorolna át.

Ahogy az első oszlopban látható is, megközelítőleg 66,2%-a kerülne az eredetileg is kettes csoportba, vagyis 66,2%-ban helyes az osztályozás (kémiai szempontból vizsgálva). Az oszlopokban lévő csoportok mindegyikénél fel van tüntetve egy részarány, amelyet megszorozva százzal megkapjuk, hogy az összes minta hány százaléka lett az adott csoportba besorolva. A helyes osztályozás százaléka a teljes adatkészletre nézve az I1-es csoportosítást alkalmazva ~56% lett. Vagyis a minták közelítőleg felénél egyezik a történeti és a kémiai összetétel szerint is helyes csoport besorolás.

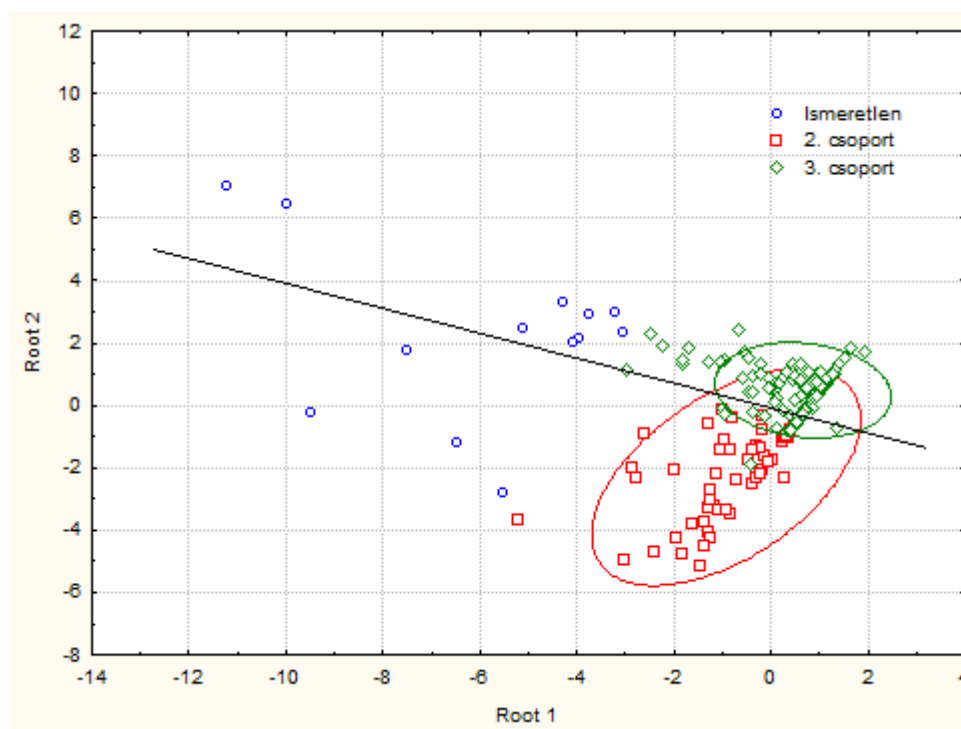
Ezután az I2 csoportváltóóra (a II. András uralkodásánál kettébontott adatkészlet) is

Csop.	Classification Matrix I2			
	Percent Correct	G_0 p=,05058	G_2 p=,36965	G_3 p=,57977
G_0	69,23077	9	2	2
G_2	47,36842	3	45	47
G_3	95,30202	1	6	142
Total	76,63934	13	53	191

elvégeztem az analízist. Ebben az esetben a tíz változó közül a vas, réz, bizmut, ón, és nikkel elemeket találta a módszer megkülönböztetőnek. Az osztályozási mátrixban látható, hogy a helyes

4. táblázat: Osztályozási mátrix I2 csoportosítással nézve $76,6 \pm 1\%$ a kereszt-ellenőrzéssel együtt, ami már jóval jobb eredménynek számít az előző osztályozáshoz képest. Megfigyelhető az is, hogy az ismeretlen csoportjából kettőt a második, kettőt pedig az I2 harmadik csoportjába helyez át. A csoportonkénti osztályozási százalékokból kitűnik, hogy míg a második csoportnál csak megközelítőleg a felénél tudja indokolni a kémiai összetétel az eredeti csoport kialakítását, a hármas csoport tekintetében az LDA szerinti osztályozás rendkívül jó egyezést mutat a történelmi korszakok szerint létrehozott csoporttal, és mindkét csoport esetén jó egyezést kapunk a PCA eredményekkel. Ezzel kémiai szempontból, független statisztikai módszerrel is igazoltuk, hogy az I2-es PCA indikátor változójának megalkotása helyes volt.

Az I2 csoportosítási változóval kapott osztályozási mátrixot felhasználva, létrehoztam egy új csoportosítást tartalmazó változót, az I2b-t, amely összevetve a történelmi korszakok és kémiai összetétel szerinti csoportosításokat, a legjobb csoportosítást adja.



13. ábra: Pontok ábrázolása a kanonikus változók függvényében, I2b változóval

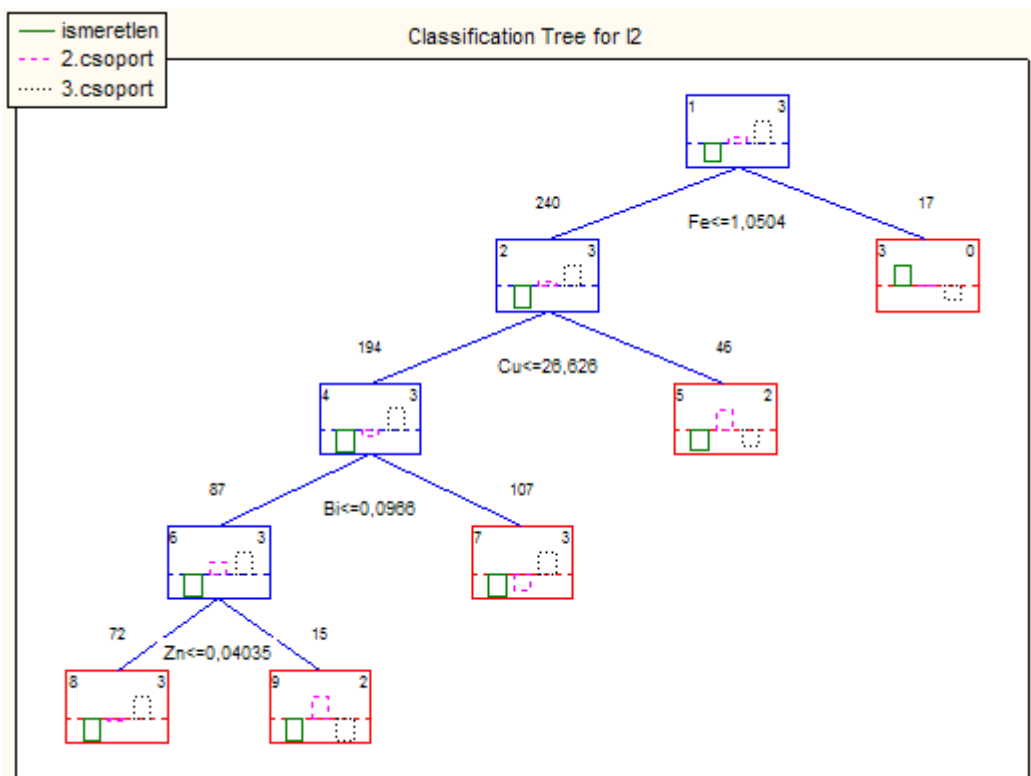
Ezzel a változóval elvégezve ismét a lineáris diszkriminancia analízist, a 13. ábrán a kapott Root 1 kanonikus változó értékeit Root 2 kanonikus változó függvényében ábrázolva a minták csoportjai sokkal jobban elkülönülnek, és az ellipszisek metszéspontjait össze tudjuk kötni egy egyenessel.

Megjegyezhetjük még, hogy a kanonikus változók standardizált normális eloszlásra vannak skálázva, ami azt jelenti, hogy az adatmárix oszlopainak átlagértékeit levontuk az elemeiből és elosztottuk az s szórást értékükkel. Az ismeretleneket tehát elkülöníthetem a meghúzott diszkriminancia egyenes alapján, de a pontok nagy részénél elhanyagolható a valószínűség, hogy ténylegesen az adott két csoportba tartoznának.

4.3 Az osztályozási és regressziós fák módszerével nyert eredmények

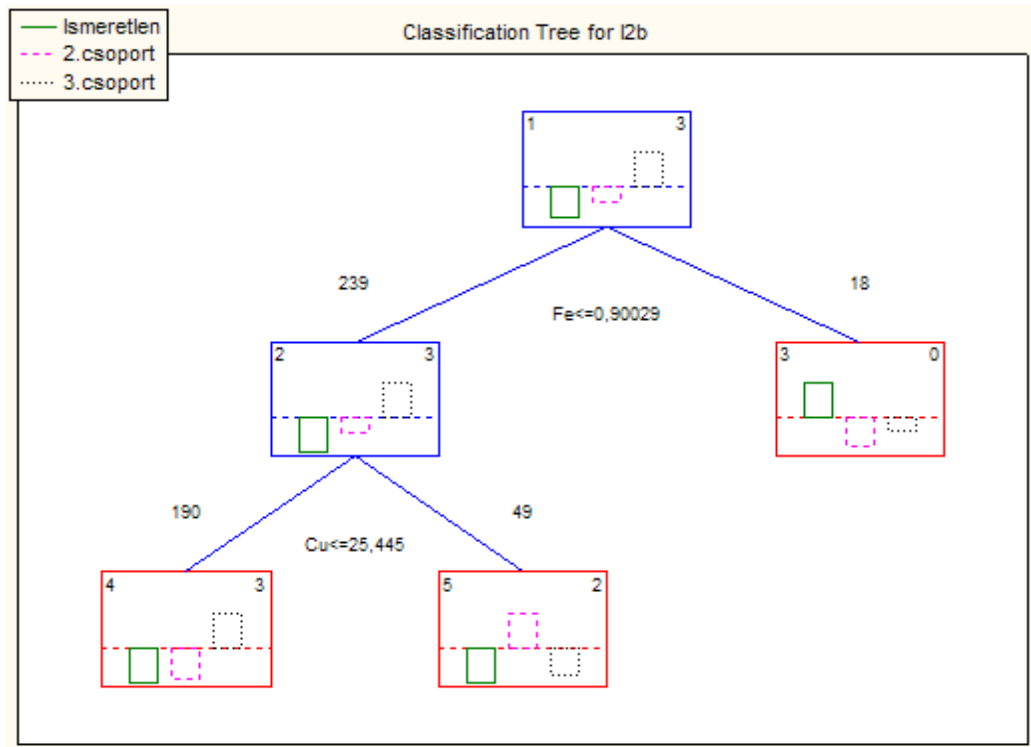
Az elemzést két adatmátrixot felhasználva végeztem el. Első esetben az ismeretlen mintákkal, második esetben azok kihagyásával. Az előzőekben is használt I2 csoportváltozót használva megkaptam az osztályozási fát, amely 4 csomópontot tartalmazott 4 változó alapján. Első lépésként az összes mintát a legnagyobb mintaszámú csoportba soroljuk be, amely ebben az esetben a hármask csoport volt. Ebből kiindulva a vas koncentrációjának függvényében kiemeltük a hármask csoportból az ismeretleneket. Ezután a réz, bizmut és cink

változók százalékos koncentrációértékének függvényében hoztunk létre csomópontokat és elkülönítette a II. András előtt és utáni osztályba tartozókat egymástól. A kapott döntési fát úgy értelmezhetjük, hogy ha pl. az első csomópontban lévő minták vas koncentrációja nagyobb, mint 1,05%, akkor az ismeretlenek közé soroljuk őket, ha kisebb ennél az értéknél, akkor a hármas csoportba. Azt is láthatjuk, hogy a bizmut koncentrációtól függően a hármas csoportot két további részre tudjuk bontani.



14. ábra: Döntési fa I2 csoportváltozó alapján

A vizsgálatot elvégeztem az LDA elemzés során kialakított I2b csoportosítással is. Ebben az esetben a döntési fa sokkal kevesebb ágból épült fel, csak két elemnek, a vasnak és a réznek a koncentrációja volt meghatározó az osztályozás szempontjából. Ezt a két változót felhasználva egyértelműen meg tudtuk adni a minták besorolását az adott csoportokba. Hasonlóan az I2 csoport döntési fájához, itt is a vas koncentráció alapján lettek az ismeretlenek elválasztva a másik két ismert csoporttól. A kettes ill. hármas csoport között a réz koncentrációja volt a döntő.



15. ábra: Döntési fa I2b csoportváltozó alapján

Az I2b-vel elvégzett kiértékelésnél az osztályozási százalékokat az I2 csoporthoz viszonyítva adtam meg, mivel így megmutatható, hogy a CART segítségével kapott új csoportosítás mennyire egyezik a történelmi korszakok szerinti csoportosítással.

A CART elemzés során kiszámoltam a normál és az általános kereszt-ellenőrzés (Global cross-validation) funkcióval kapott osztályozási százalékokat is. A kereszt-ellenőrzéssel a modellek tökéletességét ellenőrizzük le. A modellt csak akkor fogadhatjuk el, ha azt érvényesítettük (validáltuk) is. A validálás segítségével megadott osztályozási százalékok az elméletben leírtak szerint lettek létrehozva, viszont ezek az adatok nem használhatóak összehasonlításra az előző két módszer eredményeivel.

Az eredményeket megfigyelve, a kereszt-ellenőrzés az I2 csoport esetében rontott az osztályozási százalékokon, az I2b csoportnál ez csak a kialakított CART osztályozásra vezethető vissza, így azt nincs lehetőség összehasonlítani az eredeti I2 csoporttal. Az I2 osztályozás jobb eredményt adott a vizsgálat során, mint az I2b-vel létrehozott döntési fa. Nagyobb eltérés a kettő eredménye között, hogy az I2 a második csoportra megközelítőleg 13%-kal jobb elkülönítést nyújt, mint az I2b. A fennmaradó másik csoport hasonló mértékben osztályozott helyesen. A keresztellenőrzést háromszor elvégezve, majd átlagolva a kapott osztályozási százalékokat az eredetivel együtt, elmondható, hogy $76,0 \pm 2,5\%$ -ban helyes az osztályozás.

I2 ind.változó CART elemzésének CC%-a					
	cart 0. csop	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	CC% ism.nélkül
I2 0. csop.	10	2	1	76,92	
I2 2. csop.	5	53	37	55,79	58,89
I2 3. csop.	2	6	141	94,63	95,92
össz.-ism.				79,51	

I2b ind.változó CART elemzésének CC%-a					
	cart 0. csop	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	CC% ism.nélkül
I2 0. csop.	10	2	1	76,92	
I2 2. csop.	5	40	50	42,11	44,44
I2 3. csop.	3	7	139	93,29	95,21
össz.-ism.				73,36	

I2 ind.változó CART elemzésének CC%-a (Global CV) I.					
	cart 0. csop	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	CC% ism.nélkül
I2 0. csop.	9	2	2	69,23	
I2 2. csop.	6	41	48	43,16	46,07
I2 3. csop.	2	6	141	94,63	95,92
össz.-ism.				74,59	

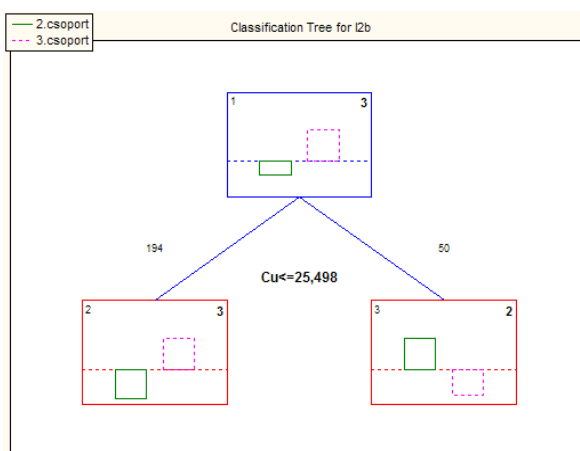
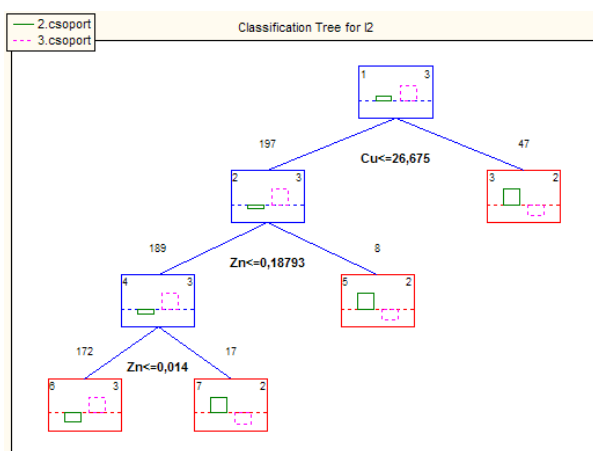
I2 ind.változó CART elemzésének CC%-a (Global CV) II.					
	cart 0. csop	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	CC% ism.nélkül
I2 0. csop.	9	2	2	69,23	
I2 2. csop.	6	41	48	43,16	46,07
I2 3. csop.	2	8	139	93,29	94,56
össz.-ism.				73,77	

I2 ind.változó CART elemzésének CC%-a (Global CV) III.					
	cart 0. csop	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	CC% ism.nélkül
I2 0. csop.	9	2	2	69,23	
I2 2. csop.	6	47	42	49,47	52,81
I2 3. csop.	2	8	139	93,29	94,56
össz.-ism.				76,23	

5. táblázat: CART elemzés osztályozási százaléakai I2 és I2b csoportváltozóra nézve

Ezután elvégeztem az értékelést azzal az adatmátrixszal is, amelyből az ismeretleneket kivettem. Az adatmátrix az I2 változóval végezve az értékelést 244 mintából állt, az I2b-vel végezve 240 mintából. Ez azért lehetséges, mert az I2b csoportosítása tartalmazott olyan értéket is, amelyek eredetileg nem voltak ismeretlenek, de a lineáris diszkriminancia elemzéssel átsoroltuk közéjük.

Ezzel a megoldással azt akartam megvizsgálni, hogy az ismeretleneket mely csoportokba sorolnánk a módszer segítségével, ha azokat a vizsgálat elején nem jelöljük meg külön csoportként. Az így elvégzett elemzés végeredményeképp hasonló döntési fákat kaptam, mint az előző esetben.



16.a) ábra: Döntési fa az ismeretlenek nélkül I2-vel b) Döntési fa az ismeretlenek nélkül I2b-vel

Az I2 kiértékelése során első csomópontként a réz koncentrációja volt a mérvadó, majd második és harmadik esetben a cink koncentráció alapján tudtuk egymástól elkülöníteni a két csoportot. Ezen két változó mellett még fontos, elkülönítő változónak ítéltük az ezüstöt illetve bizmutot is. Az I2b CART elemzésével viszont csupán egy változó, a réz alapján sikerült osztályozni a mintákat a két csoportba. Megvizsgálva, hogy melyek voltak a fontos változók, a réz mellett csak az ezüstnek volt szerepe.

A CART-tal kapott osztályozások helyességét, a normál és az általános kereszt-ellenőrzés funkcióval kapott eredményeket – az I2b esetében hasonlóan az előzőkhöz, a történelmileg megfelelő I2 változóhoz hasonlítottam a kiértékelés során kapott új csoportosítást - újabb táblázatokban foglaltam össze:

I2 ind.változó - Ismeretlen CART elemzésének CC%-a				
	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	Ismeretlen
I2-i 2. csop.	63	32	66,32	6
I2-i 3. csop.	9	140	93,96	7
össz.-ism.			83,20	

I2b ind. változó - Ismeretlen CART elemzésének CC%-a				
	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	Ismeretlen
I2-i 2.csop	40	52	43,48	6
I2-i 3.csop	7	141	95,27	11
össz.-ism.			75,42	

I2 ind.változó - Ismeretlen CART elemzésének CC%-a (G.CV) I.				
	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	Ismeretlen
I2-i 2. csop.	52	43	54,74	6
I2-i 3. csop.	16	133	89,26	7
össz.-ism.			75,82	

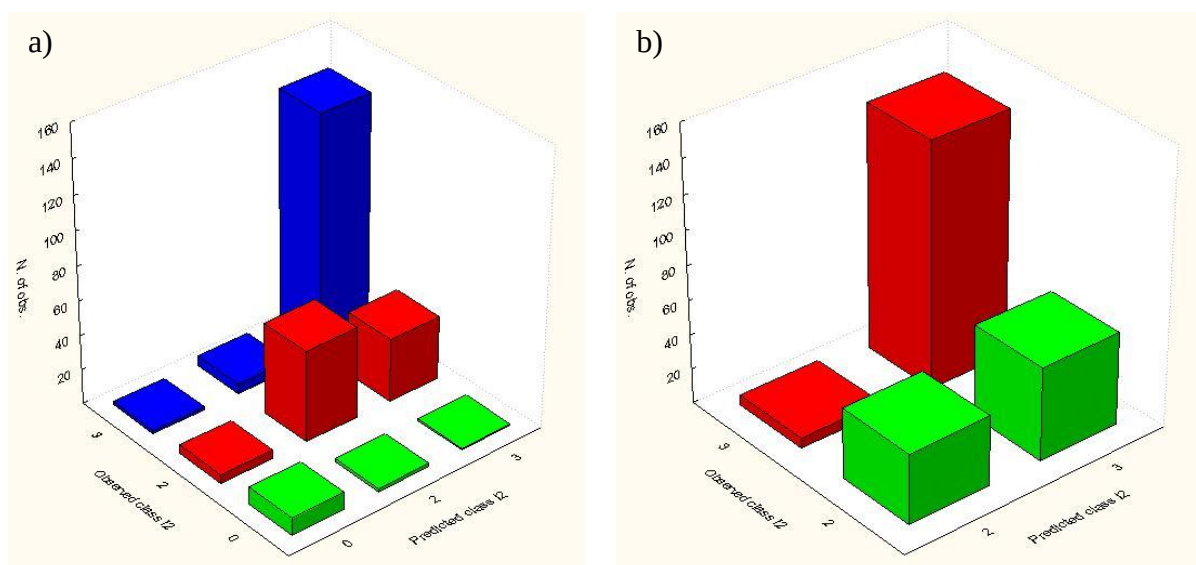
I2 ind.változó - Ismeretlen CART elemzésének CC%-a (G. CV) II.				
	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	Ismeretlen
I2-i 2. csop.	61	34	64,21	6
I2-i 3. csop.	22	127	85,23	7
össz.-ism.			77,05	

I2 ind.változó - Ismeretlen CART elemzésének CC%-a (G. CV) III.				
	cart 2. csop	cart 3. csop	CC%	Ismeretlen
I2-i 2. csop.	42	53	44,21	6
I2-i 3. csop.	5	144	96,64	7
össz.-ism.			76,23	

6. táblázat: CART elemzés osztályozási százaléakai az ismeretlenek nélkül I2 és I2b csoportváltozóval

A kereszt-ellenőrzéssel ebben az esetben is kiegészítve az eredményeket a helyes osztályozás százaléka $78,0 \pm 3,4\%$ lett.

A kapott osztályozási százalékok személetesebb bemutatásához 3D oszlopdiagramon is ábrázoltam a minták eloszlását a csoportok között, amelyet az I2 és az ismeretlenek kivonásával elkészült adatmátrix I2-es csoportváltozójával elvégzett CART kiértékelés adott.



17. ábra: Minták eloszlása a csoportok között I2-vel elvégzett kiértékelés során, **a)** ismeretlenekkel, **b)** ismeretlenek nélkül

Megfigyelhető, hogy az I2 csoportváltozó kettes csoportja esetében a CART több érmét is áthelyezett a harmadik csoportba illetve az ismeretlenek közé. Az ismeretlenek nélküli ábráról levonhatjuk a következtetést, hogy az ismeretlen mintákat kivéve az adatkészletünkben, még jobb osztályozást kapunk az érmékre. Az adattáblázatot is felhasználva elmondható, a második csoport helyes osztályozása ~10 százalékkal jobb eredményt adott, mint az ismeretlenekkel együtt végezve a kiértékelést. A harmadik csoport egyértelműen elkülönül, minimális a félreosztályozott minták száma.

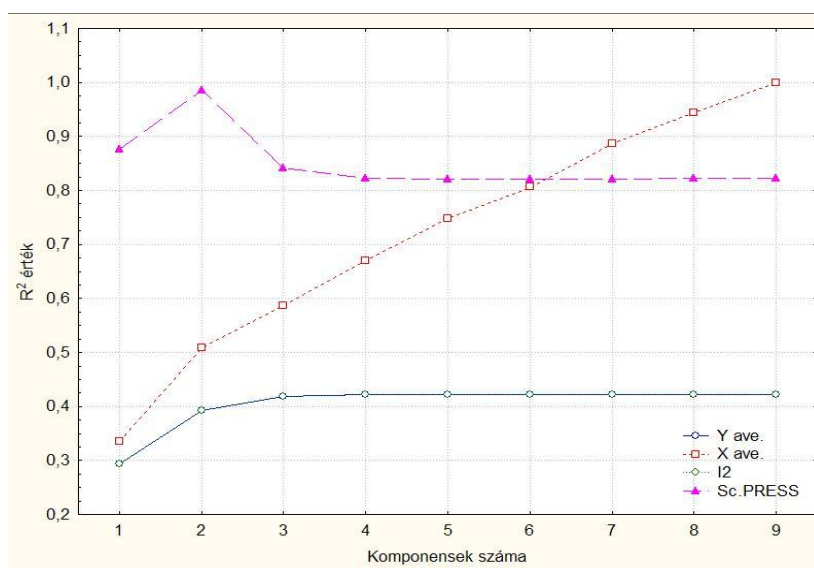
Az ábrákon a függőleges tengelyen olvashatóak le a mintaszámok, amiket az egyes oszlopokhoz rendelünk. Az ismeretlen minták osztályozását a réz és cink koncentrációk alapján tettük meg a két csoport valamelyikébe. Hatot (12, 15, 17, 18, 66, 67) a kettes, hetet (16, 20, 21, 63, 64, 65, 68) a hármask csoportba soroltunk. Az ismeretlenek megoszlása az I2b esetében megegyezett, viszont a 66 és 67-es számú érméket a harmadik csoportba soroltuk be. A különbség oka, hogy az I2-t csoportosításra használó modellben a fának több csomópontja van, vagyis több elem koncentrációjától függ a besorolás, ez viszont pontosabb eredményhez vezethet. Az I2b ismeretlenjeinek száma 17 volt, mert az LDA elemzés során kapott változó 4 érmét átsorolt az ismeretlenek közé. Ezt a 4 érmét, ami még az I2b csoportosítás szerint ismeretlen, azokba a csoportokba helyezte el, amelyekbe az eredeti I2 csoportosítás szerint tartoztak.

4.4 A parciális legkisebb négyzetek regressziós módszerével nyert eredmények

A kiértékelések között utolsó módszer, amellyel a pénzérméket vizsgáltam a parciális legkisebb négyzetek regressziós módszere volt. Az elemzéshez a mintákat két csoportra osztottam, egy kalibrációs és egy teszt csoportra megközelítőleg 2:1 arányban. Azt, hogy hány rejtett változót (latent variable vagy PLS component) tartunk meg a modellben keresztellenőrzés segítségével határoztam meg.

A PLS regresszió első lépéseként meghatároztam, hány komponenszt kell figyelembe venni ahhoz, hogy a legjobb modellt létrehozom. Erre többféle lehetőség is adott a programban, de a legjobb, ha a megmagyarázott variancia értékei (az R^2 értékek) ábrázolását vizsgáljuk meg a komponensek számának függvényében.

A kapott ábrán megfigyelhető, hogy amíg az **X** adatmátrix – amely a független változókat tartalmazza – R^2 értékei a komponensek számával együtt növekedik, addig az **Y** adatmátrix ugyanazon értékei eléri a minimumot a 3.-4. komponens után.

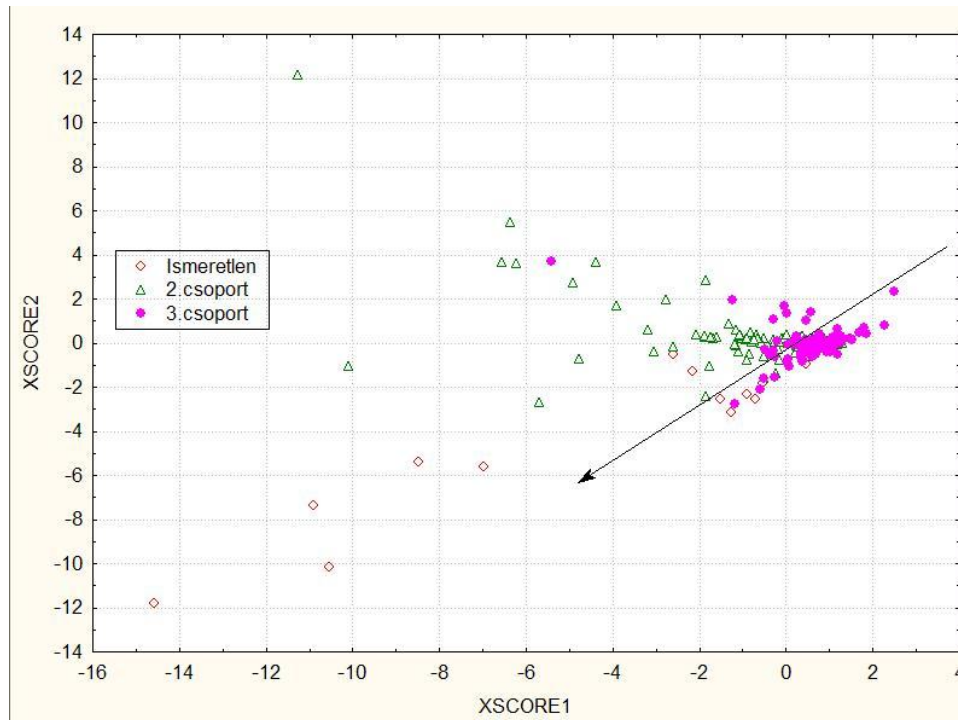


18. ábra: Az R^2 értékei a komponensek számának függvényében

Ami eldönti számunkra, hogy hány komponenszt alkalmazzunk, az a PRESS értéke. A PRESS – ahogy a PLS elméletében is szerepelt – az előrebecslés hibájának a négyzetösszegét jelenti az egyes komponensekre nézve. Ebben az esetben a PRESS érték csökkenése tapasztalható egészen a 4. komponensig, ahonnan értéke már nem változik. Ez azt jelenti számunkra, hogy 4-5 komponens alkalmazása már elegendő a megfelelő modell felépítéséhez.

A PLS komponenseket (X-score) ábrázolva egymás függvényében, a főkomponens-elemzéshez hasonló ábrákhoz jutunk. Meg kell viszont jegyezni, hogy ellentétben a PCA-val,

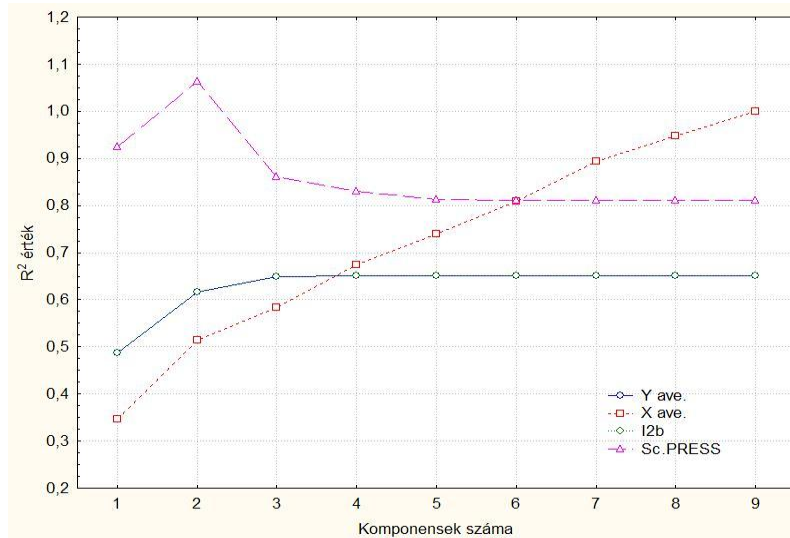
a PLS egy felügyelt tanítású módszer, vagyis az érték csoportosítására vonatkozó információ a modellbe be van építve, az I2 változó függő változóként adja az Y adatmátrixot. A PLS komponensek meghatározott értékkel rendelkeznek az X adatmátrix és az Y adatmátrix esetében ugyanazon mintákra. Tekintve, hogy a magyarázott variancia százaléka az X-re nagyobbak voltak és jobb elkülönítést is adtak komponensek ábrái a mintákra, az osztályozást az X első és második komponensének ábrázolásából határoztam meg. A pontcsoportokat a vizuális észlelés szerinti legjobb egyenes segítségével különítettem el egymástól.



19. ábra: X komponens 2 az X komponens 1 függvényében, I2 csoportosítással

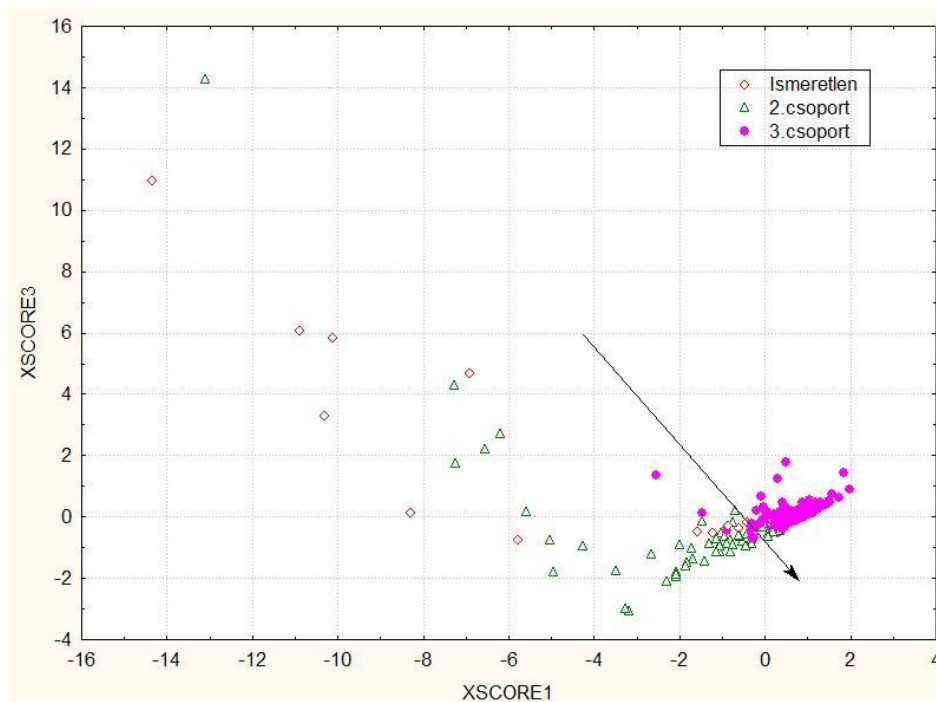
Az ábrán látható, hogy a II. András előtti és utáni érmék között van átfedés, a II. András előttiéknél sok a kiugró pont is, de a két csoport alapvetően szétválasztható egymástól. Az ismeretlenek besorolása nem minden esetben oldható meg, mivel öt érme meglehetősen távol helyezkedik el a két csoport érméitől, viszont a csoportok közelében elhelyezkedőket be tudjuk sorolni nagy valószínűséggel a II. András előtti és utáni korszakok valamelyikébe. A 15-ös és 17-es számú ismeretlent így a második csoportba, a 20,21,63,64,65,68 mintákat a harmadik csoportba sorolhatjuk a modell segítségével.

Ugyanezt az elemzést elvégeztem az I2b indikátor változót megjelölve függő változóként. Hasonlóképpen az előző vizsgálathoz, most is a PLS komponensek számát határoztam meg elsőként. Ez a szám a PRESS értékei alapján 5-nek adódott.



20. ábra: R^2 értékek a komponensek számának függvényében ábrázolva

Az osztályozási százalékok meghatározásához a X komponensei közül a harmadikat ábrázolva az első függvényében az érmék jól elkülöníthető csoportokba rendeződtek.



21. ábra: I2b függő változóval az X 3. komponense az X 1. komponensének függvényében

Az ismeretlen minták hasonlóan az I2 csoportosításhoz, itt is jobban elkülönülnek a másik két csoporttól, a harmadik csoportba egyáltalán nem is helyezünk ismeretlen mintát.

Az I2 és I2b csoportosítási változók alapján végzett osztályozás különbsége csak kismértékű:

PLS elemzés I2 változóval (4 komp.)			
	2.csop PLS	3.csop PLS	CC%
2.csop	57	38	60,00
3.csop	19	130	87,25
Ismeretlen	7	6	
Össz.-ism			76,64

PLS elemzés I2b változóval (5 komp.)			
	2.csop PLS	3.csop PLS	CC%
2.csop	42	50	45,65
3.csop	7	141	95,27
Ismeretlen	16	1	
Össz.-ism			76,25

7.a) táblázat: PLS elemzés CC%-ok I2 változóval **b)** PLS elemzés CC%-ok I2b változóval

Az első modell megközelítőleg 76,6%-ban osztályozta az érméket helyesen a kémiai összetételük szerint. A második esetben ez az érték minimális eltéréssel 76,3%-ra csökkent.

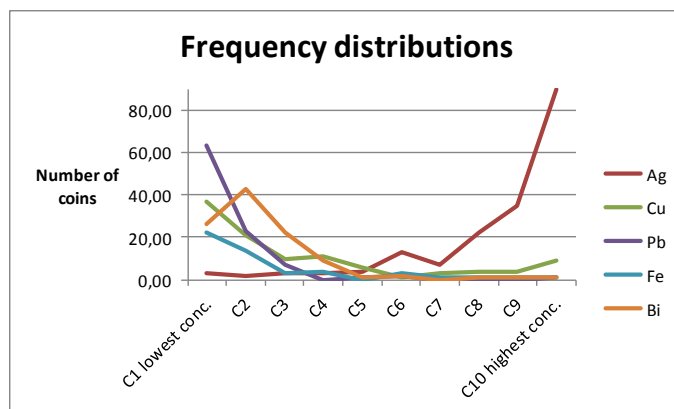
4.5 Object Target Rotation módszerrel kapott eredmények

A kutatások során újabb és újabb kérdések vetődtek fel mind történelmi, mind kémiai szempontból, így az Árpád-házi királyok érméit még alaposabb vizsgálatoknak vetettük alá. Mivel az érmékhez tartozó koncentráció értékek nem normális eloszlás szerint változnak, kérdéses volt számunkra, hogy befolyásolhatja-e eredményünket, ha ferdült adatkészlettel, eukleidészi térben dolgozunk. Ezen kívül szeretnénk volna további összefüggéseket, jobb elválasztást találni az Árpád-ház három csoportja között (fentebb ismertetett). A vizsgálatokhoz így összesen 192 db pénzérték használtunk fel, valamint kihagytuk a nagyon kis mennyiségben előforduló elemeket (Ni, Sb, Sn, Ti, and Zn) az adatkészletünkből.

	Ag	Cu	Pb	Fe	Bi
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Max	98,50	92,71	12,18	1,99	0,63
Skewness	-1,85	1,77	4,32	3,16	1,62

8. táblázat: Az elemek koncentrációjának eloszlása és annak ferdesége

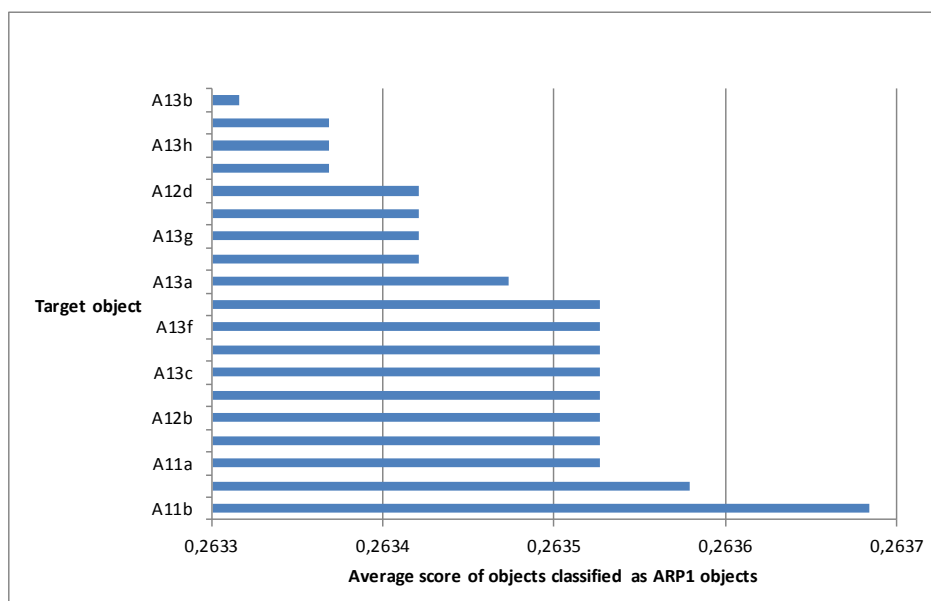
Az eloszlások összehasonlíthatósága érdekében az öt vizsgált elem koncentrációját 10 részre osztottuk fel. Ha az érmék számának függvényében ábrázoljuk a csoportokat, megfigyelhetjük, hogy az ezüst illetve a réz esetében bimodális az eloszlás.



22. ábra: Frekvencia eloszlások

Az object target rotation módszer alkalmazásának első lépésében meghatározzuk minden egyes csoportunkhoz azt a mintát, amely a leginkább reprezentatív a csoportokra nézve. Minden egyes pénzérték egyszer, de csakis egyszer referencia mintaként kezelve elvégezzük a target rotation-t, megkapva ezzel a hozzájuk tartozó speciális vektorokat (target vector) a változó térben. Az érmékhez tartozó score értékek a vektorra való leképezésből adódnak. Ezek összegének abszolút értéke határozza meg, melyik pénzérték használható fel legjobban referencia érmeként. A legalacsonyabb score összeggel rendelkező érme lesz az adott csoport referencia érméje.

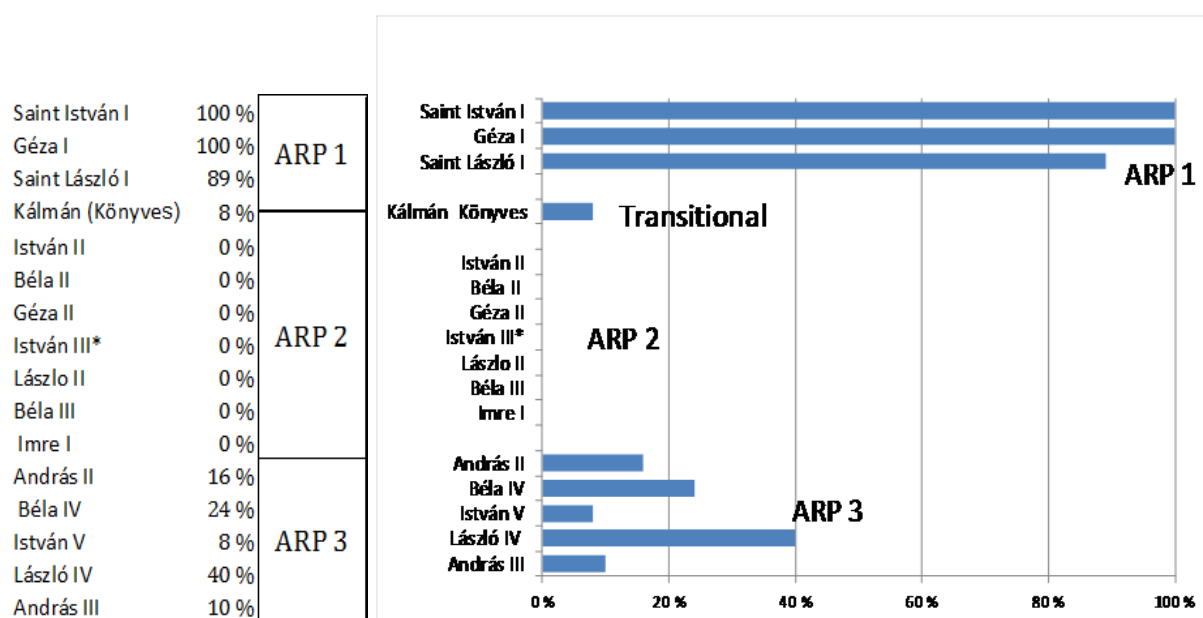
A módszer második lépésében meghatározzuk, hogy mely érmét helyezhetjük el az adott csoportokba. Azok az érmék kerülhetnek a csoportba, amelyeknek score értéke 1,5 korrigált empirikus szórás (standard deviáció) értéken belül esnek.



23. ábra: Az átlagos score értékek ábrázolása a különböző referencia mintákra nézve (1. csoport)

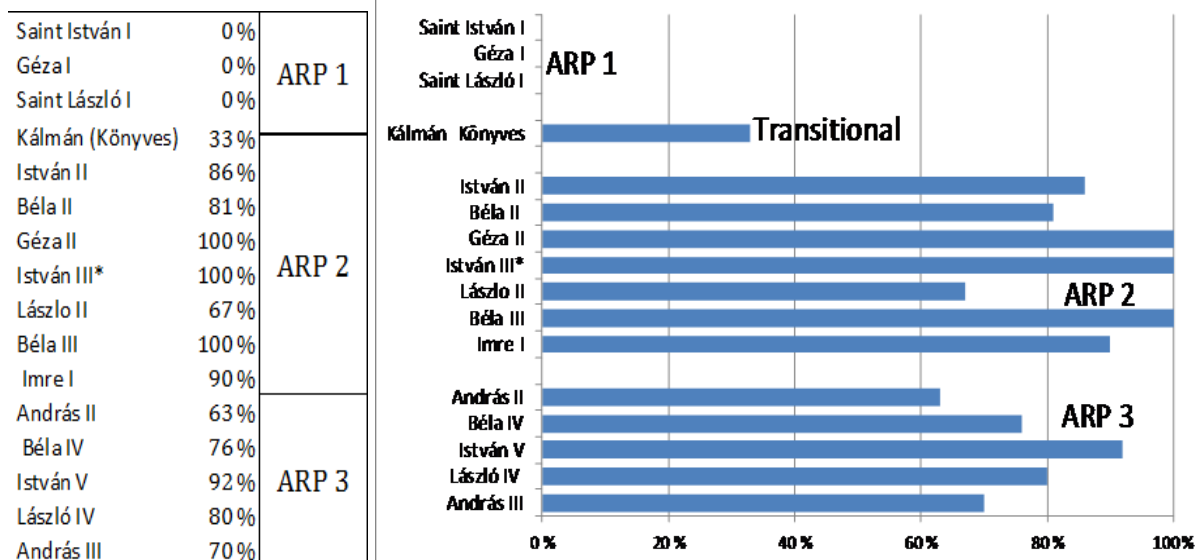
A 23. ábrán látható, hogy az első csoportunkban az A13b kódolású érme tekinthető a legjobb referencia érmének, mivel ehhez tartozik a legkisebb átlagos score érték. Ezt úgy is értelmezhetjük, hogy a legkisebb oszlop az ábrán a legkisebb átlagos távolságot jelenti az adott referencia érmétől.

A három csoport három referencia értékének megtalálása után megvizsgáltuk, hogy az érmék hány százaléka esik az Árpád-ház adott csoportjaiba a fent említett 1,5SD kritérium alapján. A nem iteratív object target rotation-nal az érmék osztályozását a több dimenziós térben az adott referencia minta vektor helyének figyelembevételével tesszük meg. Három szemszögből (amelyek a három csoportot jelentik) bemutatva az eloszlásokat a csoportok között a következő ábrák szemléltetik:



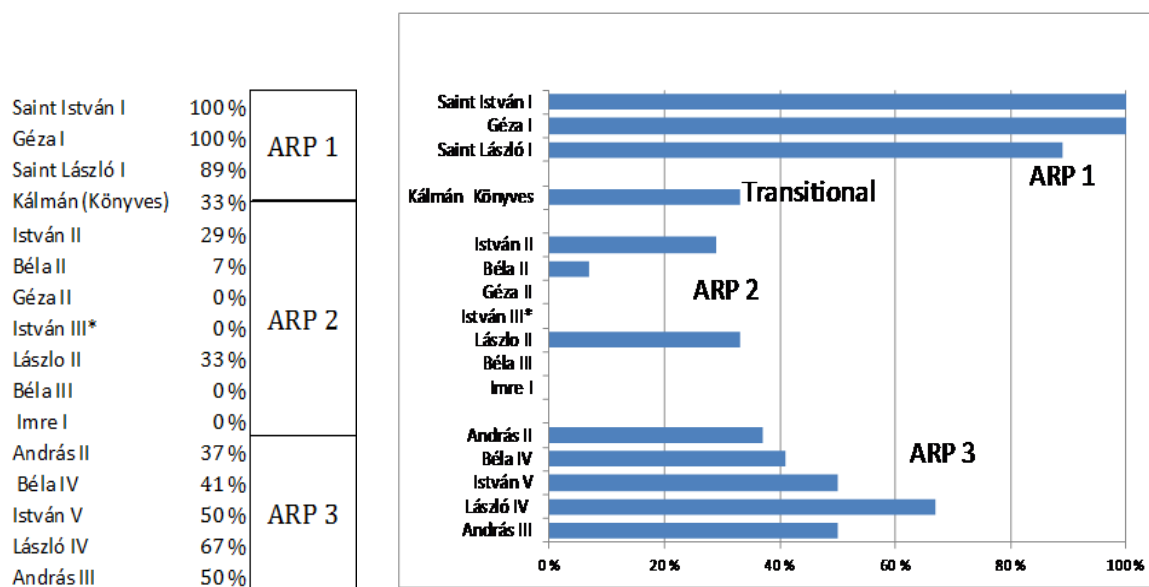
24a ábra: Az érmék osztályozása az első csoport szerint

A 24a ábrán jól láthatjuk, hogy a módszer alapján a Szent István és Géza uralkodása idejéből származó pénzérték teljes mértékben a megfelelő csoportba lettek besorolva, valamint egy érme kivételével a Szent László korabeliek is. Ezen kívül néhány darab érme a harmadik csoportból is átsorolódott. A Könyves Kálman korából származó érmék nagy részét nem sorolhatjuk az első csoportba a kiértékelés alapján, amelynek oka az lehetett, hogy a nagymértékű pénzrontás már az ő uralkodása idején elkezdődött.



24b ábra: Az érmék osztályozása a második csoport szerint

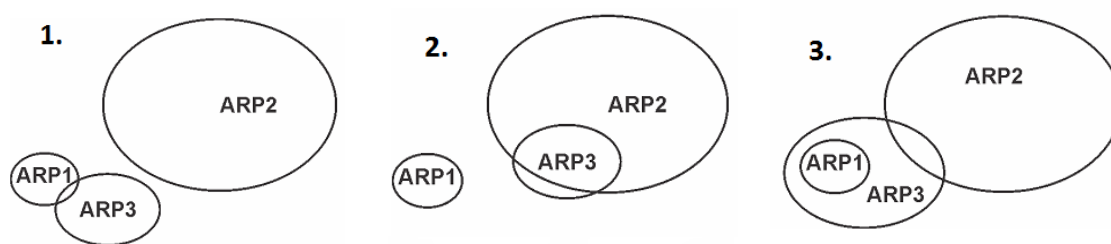
A 24b ábra alapján az első csoport érméi jól elkülönülnek a második csoport érméitől, mivel a Könyves Kálmán uralkodásának idejéből származó érméken kívül nem sorolódott át más, viszont sok érme helyeződött át a harmadik csoportból. Könyves Kálmán időszakának „átmenetisége” a második csoport nézőpontjából is jól látható.



24c ábra: Az érmék osztályozása a harmadik csoport szerint

Az utolsó ábra (24c ábra) szerint megállapíthatjuk, hogy a harmadik csoport nézőpontjából elvégezve a vizsgálatot szinte az összes első csoportbeli érme áthelyeződik, viszont elhanyagolható mennyiségű a második csoportból.

Az object target rotation módszer alkalmazásánál bevett gyakorlat, hogy csak azokat az eredményeket lehet konklúzióként elfogadni, amelyek nem zárják ki egymást. A végső megállapítás levonásához ezért elkészítettünk három halmazábrát, amelyeken jól szemléltethetők a vizsgálatok alapján kapott összefüggések.



25a,b,c. ábra: A csoportok közötti kapcsolat szemléltetése halmazábrákkal

Elsőként az 1. csoport nézőpontjából vizsgálva az eredményeket azt kaptuk, hogy az első és a harmadik csoport átfed egymással, viszont a második csoport érméi jól elkülönülnek a többitől. A 25b ábra szerint a második csoport magába foglalja a harmadik csoport érméinek is nagy részét, de az első csoportot nem. Végül az utolsó 25c ábrán azt láthatjuk, hogy a harmadik csoport nézőpontjából az első csoport érméi teljesen beleolvadnak, míg a második csoport érméi minimálisan fednek át a harmadik csoporttal.

Konklúzióként így megállapíthatjuk, hogy az object target rotation módszerrel az érmék elemösszetétel adatai alapján az osztályozás során bár tapasztaltunk néhol átfedéseket, a harmadik csoport (II. András – III. András) teljes mértékben magába foglalta az első csoport (Szent István – K. Kálmán) érméit, ugyanakkor az első csoport elkülönül a harmadiktól. A hasonlóságok oka feltételezhetően az, hogy a középkori Magyarországon nagyon elterjedt szokás volt a pénzérték begyűjtése, majd újraveretése és az esetleges rontása. Történelmi szempontból még lezáratlan a kapott eredmények diszkutálása, tehát felmerülhetnek a későbbiekben más okok is, amelyek magyarázni tudják az első csoport érméinek elemösszetételbeli hasonlóságát a harmadik csoport érméivel.

5. Összefoglalás

A főkomponens-elemzés (PCA) alkalmazásával a vizsgált mintákhoz indikátor változót rendelve, két viszonylag jól elkülöníthető csoportot kaptunk. A csoportosítás numizmatikailag és történetileg is indokolható. A további kemometria értékelő módszerek eredményei is alátámasztották az osztályozás helyességét.

A PCA kiértékelés pontosságát nem javítja az, ha az elemösszetételek helyett a spektrumokat használjuk az elemzéshez. Hiába volt több adatunk, ez több zajt is eredményezett.

Összességében az ötféle statisztikai elemző módszert használva 76-78%-ban korszakokhoz tudjuk rendelni az érméket a röntgenfluoreszcenciás vizsgálatok során kapott koncentráció értékek ismeretében, valamint fény derült az Árpád-ház első és harmadik csoportjának kapcsolatára, amelynek feltételezett oka a pénzérték újraerősítése lehetett. Az eredmények megfelelőek tekinthetők, hiszen a mérési hibák gyakran nem a spektrumok felvételében és a kiértékelésben keresendők, hanem adódhat az érme helytelen régészeti azonosításából is. A módszerek közül a legeredményesebben a CART tudta besorolni a mintáinkat a helyes csoportokba, azzal a megszorítással, hogy az ismeretlenek csoportját nem vizsgáltuk. Megállapítható az is, hogy az LDA során az I2b csoportosítás létrehozása bár kémiai szempontból helyesebb, de pontossága elmarad a történeti korszakokkal párhuzamba állítva az I2 használata során kapott modellekhez képest.

Az Árpád-házi királyok korában vert ezüst pénzérték elemösszetétele változatos képet mutatott, ami a Vegyesházi uralkodóknál sem változott meg igazán. A besorolásnál adódhatnak átfedések az egyes csoportok közt. Ennek oka lehet akár hamisítás is, emellett léteznek olyan érmék, amelyek a felületi roncsolódás miatt beazonosíthatatlanok, de meg kell jegyezni, hogy verdejegyek nélkül a régészeti azonosítás nehézsége is okozhat ilyen jellegű hibát.

Az érme kémiai összetételének meghatározásával és a kemometria módszerek segítségével viszont tudományosan megalapozott eredményekkel tudjuk segíteni a korszakokba való besorolásukat, s ezzel a régészek és numizmatikusok munkáját.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Elek János tudományos tanácsadónak a közös munkánk során nyújtott segítségét és biztatását.

Köszönöm az ANALAB Kft.-nek a kutatás feltételeinek megteremtését.

Köszönettel tartozom Dr. Héberger Károly tudományos tanácsadónak az áldozatos munkájáért és a rengeteg hasznos tanácsáért, amellyel hozzájárult szakmai fejlődésemhez.

Köszönöm Olav H. J. Christie Professzor Úrnak a kutatásban való segítségét és támogatását.

Köszönöm a debreceni Déri Múzeum, és az ott dolgozó régészek segítségét, valamint Ujszászi Róbert numizmatikusnak és Benus Ferencnek a hasznos ötleteket és tanácsokat.

Az OTDK-ra való nevezés feltételeit a Debreceni Egyetem a *TÁMOP-4.2.2/B-10/-1-2010-0024* pályázat segítségével biztosította.

8. Felhasznált irodalom

1. N. Kallithrakas-Kontos, A. A. Katsanos, J. Touratsoglou - Trace element analysis of Alexander the Great's silver tetradrachms minted in Macedonia, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 171, 342-349, 2000
2. R. Bugoi, B. Constantinescu, F. Constantin, D. Catana, D. Plostinaru, A. Sasianu - Archaeometrical studies of Greek and Roman silver coins, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 242, No. 3, 777-781, 1999
3. R. Linke, M. Schreiner, G. Demortier - The application of photon, electron and proton induced X-ray analysis for the identification and characterisation of medieval silver coins, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 226, 172-178, 2004
4. A. Pitarch, I. Queralt, A. Alvarez-Perez - Analysis of Catalan silver coins from the Spanish War of Independence period (1808-1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, 308-312, 2011
5. A. Pitarch, I. Queralt - Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient coins: The case of Greek silver drachmae from the Emporion site in Spain, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268, 1682-1685, 2010
6. Minemasa Hida, Hiroyasu Sato, Hiroshi Sugawara, Toshiyuki Mitsui - Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods, Forensic Science International 115, 129-134, 2001
7. Hiroyuki Ida, Jun Kawai - Analysis of wrapped or cased object by a hand-held X-ray fluorescence spectrometer, Forensic Science International, 151, 267-272, 2005
8. Wikipedia - Érme
<http://hu.wikipedia.org/wiki/%C3%89rme> (2012.11.08)
9. Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. - Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis. Springer, Berlin, 2006
10. S. Pessanha, A. Guilherme, M.L. Carvalho - Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples, Applied Physics A, 97, 497-505, 2009
11. Borosy A. P., Héberger K., Horvai Gy., Kolossváry I., Lengyel A., Paksy L., Rajkó R., Szepesváry P.: Sokváltozós adatelemzés (Kemometria), Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001
12. S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi - Principal Component Analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2, 37-52, 1987

13. O. H. J. Christie - Some Fundamental Criteria for Multivariate Correlation Methodologies, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2, 53-59, 1987
14. J. Joliffe - Principal Component Analysis, Springer, Berlin, 1986
15. F. Malinowsky, D. Howery – Factor Analysis in Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1980
16. Charles E. Reese, C. H. Lochmüller – Introduction to Factor Analysis, 1994
<http://www.chem.duke.edu/~clochmul/tutor1/factucmp.html> (2011.05.04)
17. T. Hastie, R. Tibshirani, J. H. Friedman – The Elements of Statistical Learning, Springer, 2001
18. R. Timofeev - Classification and Regression Trees (CART), Theory and Applications, 2004
19. L. Breiman, J. H. Friedman, R. A. Olshen, and C. J. Stone - Classification and Regression Trees, Wadsworth International, Belmont, Ca., 1984
20. B. Kowalski, R. Gerlach and H. Wold, Chemical Systems under Indirect Observation, in K. Jöreskog and H. Wold (Eds.), Systems under Indirect Observation, North- Holland, Amsterdam, 1982, pp.191-209.
21. Paul Geladi, Bruce R. Kowalski – Partial least-squares regression: a tutorial, Analytica Chimica Acta, 185, 1-17, 1986
22. W. Lindberg, J.-A. Persson, S. Wold – Partial Least-Squares Method for Spectrofluorimetric Analysis of Mixtures of Humic Acid and Ligninsulfonate, Anal. Chem. 55, 643-648, 1983
23. G. Strang – Linear Algebra and its Application, Academic Press, New York, 1980
24. J. E. Jackson – A User's Guide to Principal Components, Wiley, New York, 1986
25. Charles E. Reese, C. H. Lochmüller – Introduction to Factor Analysis, 1994
<http://www.chem.duke.edu/~clochmul/tutor1/factucmp.html> (2011.05.04)
26. Olav M. Kvalheim - Latent-Structure Decompositions (Projections) of Multivariate Data, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2, 283-290, 1987