

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut

Kristina Kundla
**SILIKAATIDE ANALÜÜSIMINE ATR-FT-IR
SPEKTROSKOOPILISEL MEETODIL**
Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Teadur SIGNE VAHUR, PhD
Prof. IVO LEITO, PhD

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2016

SISUKORD

1	SISSEJUHATUS	5
2	KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1	Silikaadid ehk silikaatsed mineraalid	6
2.2	Savid	6
2.3	Silikaatide klassifikatsioon	7
2.3.1	Singelsilikaadid	8
2.3.2	Hantelsilikaadid.....	8
2.3.3	Rõngassilikaadid	9
2.3.4	Ahelsilikaadid.....	9
2.3.5	Lintsilikaadid.....	9
2.3.6	Kihtsilikaadid	9
2.3.7	Karkass-silikaadid	9
2.4	Analüüsimeetodid.....	10
2.4.1	Infrapunaspetskoopia	10
2.4.2	ATR-FT-IR spektroskoopia	12
2.4.3	Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).....	12
2.4.4	Klassifitseerimine ja kvalitatiivne analüüs.....	13
2.4.5	Klassifitseerimine kasutades kemomeetrilisi meetodeid.....	14
2.4.6	Kvantitatiivne analüüs.....	14
3	EKSPERIMENTAALNE OSA	16
3.1	Analüüsitavad materjalid	16
3.2	ATR-FT-IR spektromeeter ja ATR-FT-IR spektrite registreerimine ning töötlus	16
3.3	Klassifitseerimine ja kvantitatiivne analüüs Thermo Scientific TQ Analyst™ Pro programmiga	17
3.4	Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).....	19

4	TÖÖ TULEMUSED JA ARUTELU	21
4.1	Silikaatsete mineraalide ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine	21
4.2	Silikaatide klassifitseerimine diskriminant- ning peakomponentide analüüsi meetodil 24	
4.2.1	Illiidi ja muskoviidi eristamine peakomponentide meetodil põhineva diskriminantanalüüsiga.....	27
4.2.2	Järeldused puhaste silikaatide klassifitseerimise kohta.....	28
4.3	Kvantitatiivne analüüs osaliste vähimruutude (PLS) meetodil	28
4.3.1	PLS meetodi rakendamine reaalsele proovidele	31
4.3.2	Järeldused kvantitatiivse analüüsi kohta	32
4.4	Röntgendifraktsioonanalüüsi meetodi valideerimine mineraalstandarditega.....	32
5	KOKKUVÕTE.....	34
6	SUMMARY	36
7	KASUTATUD KIRJANDUS	38
8	LISAD	41

KASUTATUD LÜHENDID

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) – nõrgendatud täielik sisepeegeldus

CsI – tseesiumjodiid

DLaTGS (*Deuterated Lanthanum α -Alanine doped TriGlycine Sulfate*) – deutereeritud L-alaniiniga töödeldud triglütsiinsulfaat

DTGS (*Deuterated TriGlycine Sulfate*) – deutereeritud triglütsiinsulfaat

FT (*Fourier' transform*) – Fourier' teisendus

IR (*infrared*) – infrapuna

LA-ICP-MS (*Lased Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry*) – laser-ablatsioon induktiivsidestatud plasma massispektromeetria

MSC (*Multiplicative Signal Correction*) – multiplikatiivse signaali korrektsioon

PCA (*Principal Component Analysis*) – peakomponentide analüüs

PLS (*Partial Least Squares*) – osaline vähimruutude meetod

RMSEC (*Room Mean Square Error for Calibration*) – kalibreerimise ruutkeskmine viga

RMSECV (*Root Mean Square Error for Cross Validation*) – rist-valideerimise ruutkeskmine viga

XRD (*X-Ray diffraction analysis*) – röntgendifraktsioonanalüüs

Interpreetrimisel kasutatud lühendid:

a.s.v. – assotsieerunud silanoolide valentsvõnkumine

a.v. – asümmeetriline valentsvõnkumine

v.s.v. – vabade silanoolide valentsvõnkumine

s.v. – sümmeetriline valentsvõnkumine

d. – deformatsioonvõnkumine

s.r.v. – sümmeetriateljega risti valentsvõnkumine

s.p.v. – sümmeetriateljega paralleelne valentsvõnkumine

1 SISSEJUHATUS

Silikaadid on kõige levinumad mineraalid Maal. Paljud silikaatsed ained on oma koostisosadelt väga sarnased, mistõttu on nende analüüs ja eristamine väga oluline paljudes valdkondades, näiteks ehitus-, energia-, toidu- ja ravimitööstustes, kuid ka pinnase-, kunsti- ja vääriskivide uuringutes.

Kristallilisi faase on mineraalides ja silikaatsetes ainetes valdavalt määratud röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD). XRD meetod on sobilik kristalliliste faaside määramiseks. Samas tekib selle meetodiga probleeme, kui proovisegus on ka amorfset faasi – XRD ei tööta amorfsete faasidega. ATR-FT-IR spektroskoopilist meetodit on silikaatide uurimiseks vähem kasutatud, kuid sel meetodil on teiste võimalike meetodite ees mitmeid eeliseid. Neist eelkõige meetodi kiirus, lihtsus, odavus, vähene proovi kogus ning võime analüüsida ka amorfseid aineid. Seetõttu keskenduti käesolevas uurimustöös silikaatsete ainete uurimisele ATR-FT-IR-iga. Kuigi silikaatseid mineraale on varasemalt ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil uuritud, siis on kaug-IR ala käsitletud vaid põgusalt.

Käesoleva bakalaureusetöö üldeesmärgiks oli uurida ATR-FT-IR spektroskoopilise meetodi võimekust analüüsida silikaatseid aineid laias lainearvude vahemikus (nii kesk- kui ka kaug-infrapuna alas).

Konkreetsimateks eesmärkideks oli registreerida, süstematiseerida ja teha kättesaadavaks võimalikult paljude silikaatide ATR-FT-IR spektrid, hinnata saadud IR spektrite alusel silikaatide klassifitseerimise võimalikkust erinevate tunnuste alusel, kasutades peakomponentide analüüsi (PCA) ning uurida reaalsete seguproovide ATR-FT-IR spektrite alusel kvantitatiivse analüüsi teostamise võimalust PLS meetodil.

ATR-FTIR meetodiga saadud tulemuste kontrollimiseks tehti võrdlusmõõtmised röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) meetodiga.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Silikaadid ehk silikaatsed mineraalid

Silikaadid (*lad. keeles silex* ehk "ränikivi") on soolataolised keemilised ühendid, mille üldvalem on ASi_xO_y , kus A tähistab katiooni moodustavat elementi või nende rühma. Silikaatide koostisesse võib kuuluda ka molekulina H_2O või anioonina OH^- . Räni on levikult maakooses elementide seas teisel kohal. See esineb nii kivimites silikaatidena (sisaldavad silikaatioone SiO_4^{4-}) kui ka ränioksiidina (SiO_2). [1]

Silikaate võib käsitleda kui räni tetraeedriliste hapnikuanioonide erinevaid struktuure, milles Si-O side on kovalentse iseloomuga. Silikaatide iselaadsed omadused tulenevad tetraeedri negatiivse laengu erinevustest, tetraeedrite ühiste hapniku aatomite arvust ning mitmetest ahelate ja kihtide moodustumise võimalustest. Need erinevused silikaatide suure korrapäraga sisemistes struktuurides võimaldavad neil võtta väga eriilmeliste materjalide kuju, alates kalliskividest kuni mitmesuguste kiududeni. [1]

Mineraal on loodusliku tekkega, iseloomuliku keemilise koostise ja struktuuriga anorgaaniline tahke aine. Silikaatsed mineraalid on looduses väga laialdaselt levinud. Nendest koosnevad graniidid, savid, kildad, gneisid ja teised kivimid. Silikaadid moodustavad suurema osa Maa (~75% maakoore massist ning ~95% mahust) ja teiste kiviplaneetide koorest ning kivimest kuudest ja asteroididest [2]. Samuti moodustavad need ligi veerandi (~1140) kõigist teadaolevatest mineraalidest (~4150). [3]

2.2 Savid

Kui osa ioone sademete toimel enamasti päevakivide kristallkihtide vahelt välja pestakse, toimuvad muutused ka struktuuris ja tekib savi, üks pinnase tähtsamaid anorgaanilisi komponente. [4]

Saviks nimetatakse peeneteralisi polümineraalseid segusid, mis koos veega moodustavad plastilise massi, säilitavad peale kuivamist sellele antud vormi ja peale põletust muutuvad kiviõvaks. [4, 5]

Savi koosneb peamiselt savimineraalidest, mille osakeste suurus on alla 0,01 mm. Kristalligraafilised uurimused on kinnitanud, et savimineraalid koosnevad savihelvestest. Need on tetraeedriliste silikaatioonide ühikutest või oktaeedriliste alumiinium- või magneesiumoksiidi ühikutest koosnevad lehekeseid, mida seovad nende vahel olevad hapniku aatomid ja OH^- ioonid. Savile iseloomulik tunnus on plastilisus ja voolitavus, niiskuses savi

pundub. Helveste kihtide vahel on vee molekulid, mis on nendega seotud vesiniksidemetega. Helbeid ümbritsevad ioonide kaksikkihid sunnivad neid üksteisest tõukuma, mis laseb helvestel teineteise suhtes libiseda ja muudab savi rõhu poolt mõjutatavaks. Seega on savi kergesti vormitav. Kui savi kuivab, siis vee molekulid kaovad kihtide vahelt ja need liiguvad teineteisele lähemale (savi kahaneb ~5% võrra). Tekib tugevam ja vastupidavam struktuur. Kui selles olekus saviobjekt vette panna, muutub see tagasi vormitavaks massiks. Põletamisel tiheneb plastne mass kuni paakumiseni ning omandab kivimile omase kõvaduse. Tulekindluse järgi jaotatakse savi kolme rühma: tulekindel (sulamistemperatuur 1580 °C ja kõrgem), raskelt sulav (1580-1350 °C) ja kergelt sulav (alla 1350 °C). Tulekindel savi koosneb põhiliselt kaoliniidist ja hüdrovilkudest koos kvartsi lisanditega. [4, 5, 6]

Savi on justkui Maa tolm. Savimineraalid on kõige üldlevinumad komponendid kõikides setetes, alates kõrbe- või rannaliivadest ja liivakividest kuni süvamere mudadeni. Savid esindavad suuremat osa mõnedest kõige levinumatest settekivimitest, nagu mudakivi (*mudstone*), kildad ja merglid proterosoikumi ja kainosoikumi aegadest. [7]

Savi on maailma levinuim ehitusmaavara. Ka paljud kõrgtehnoloogias kasutatavad materjalid on valmistatud tavalisest savist. Enamik kaubandusliku tähtsusega savisid on räni-, alumiinium- ja magneesiumoksiidid. Portselansavi sisaldab peamiselt kaoliniiti. See on valge, sest ei sisalda paljudele savidele punakaspruuni värvust andvaid raualisandeid. Teised savid sisaldavad lisandina raudoksiide, mis annavad neile oranži värvuse. Tsemente seevastu saadakse aluminosilikaatide kuumutamisel koos lubjakivi ja teiste mineraalidega kuni ühtse massi moodustumiseni.[4] Savimineraale kasutatakse ravimipreparaatides aktiivsete koostisosadena või abiainetena. Toimeainena kasutatakse neid suukaudsetes ravimites seedetrakti kaitsjatena, osmootiliste laksatiivide ja kinnistitena (*costive*). Paiksetes ravimites kasutatakse neid dermatoloogilistes preparaatides. Kosmeetilistel eesmärkidel on savimineraalid kasutusel spaaprotseduurides ning mineraalkosmeetikas enamasti vilkude näol. [8, 9, 10]

2.3 Silikaatide klassifikatsioon

Silikaadid ehk silikaatsed mineraalid on mineraalid, mille kristallstruktuur sisaldab ränioksiidi tetraeedrit (SiO_4^{4-}). Ränioksiidi tetraeeder koosneb räni katioonist (o.a. +4), mida ümbritseb 4 hapniku aniooni (o.a. -2). SiO_4^{4-} tetraeedrid võivad mineraalide struktuurides moodustada isoleeritud tetraeedreid. Elektriliselt neutraalne hapnik vajab aga välimise elektronikihi täitmiseks kahte elektroni, mistõttu on hapniku ioonid suutelised lihtsalt moodustama sidemeid nii kõrvalasuvate tetraeedrite räniaatomitega kui ka teiste ionidega peale räni. [3, 4]

Klassifitseerimisel on võetud aluseks Nickel-Strunzi klassifitseerimise skeem, mis baseerub mineraalide kristalokeemilistel omadustel [11]. See klassifitseerimise süsteem liigitab küll kvartsid oksiidide, mitte silikaatide alla, kuid kuna kvarts on üks põhilisi komponente looduslikes silikaatseid mineraale sisaldavates proovides, siis käsitleme antud töö raames neid karkass-silikaatidena (samasugust liigitust on kasutatud ka teise populaarseima klassifitseerimissüsteemi, Dana klassifikatsiooni, juures).

Räni- ja hapnikuanioonide suhte järgi on võimalik silikaatseid mineraale klassifitseerida klassidesse struktuuri alusel. Vahel võib struktuuris tetraeedri tsentraalne räni olla asendunud alumiiniumiga, kuid räni: hapnik suhte arvutamisel loetakse seda samuti räniks. [12]

Vastavalt sellele jagatakse antud töös silikaatsed mineraalid järgmistesse klassidesse:

- 1) singelsilikaadid (nesosilikaadid, ortosilikaadid, saarsilikaadid)
- 2) hantelsilikaadid (sorosilikaadid, disilikaadid)
- 3) rõngassilikaadid (tsüklosilikaadid)
- 4) ahelsilikaadid (inosilikaadid)
- 5) lintsilikaadid (redelsilikaadid)
- 6) kihtsilikaadid (füllosilikaadid)
- 7) karkass-silikaadid (tektosilikaadid)

Lisas 1 on välja toodud iga klassi struktuurijoonised. Lisas 2 olevas tabelis on näha silikaatsete mineraalide jaotust klasside kaupa ning nende tähtsamaid alarühmi.

2.3.1 Singelsilikaadid

Singelsilikaatidel on räni ja hapniku suhe 1:4. Kõige lihtsamad silikaadid on üles ehitatud SiO_4^{4-} ionidest, mis ei puutu omavahel kokku, vaid on teiste katioonidega üksteisest eraldatud. Saarsilikaatide alajaotusesse kuuluvad oliviini, tsirkooni ja granaadi rühmad. Need ei ole väga levinud, kuid nende hulka loetakse näiteks mineraal tsirkoon (ZrSiO_4), mida kasutatakse teemandi asemel juveelitoodetes, ning oliviin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). [13]

2.3.2 Hantelsilikaadid

Hantelsilikaatide räni ja hapniku suhe on 2:7. Kaks ränioksiidi tetraeedrit jagavad ühte tipmist hapniku aniooni. Selline struktuur esineb epidoodi rühma mineraalidel. Vääriskividena on kasutatavad näiteks epidoot ($\{\text{Ca}_2\}\{\text{Al}_2\text{Fe}_3^{+}\}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$) ja allaniit ($(\text{Ca,Mn,Ce,La,Y})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_3\text{O}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$). [13]

2.3.3 Rõngassilikaadid

Rõngassilikaatide räni ja hapniku suhe on 1:3. Ühendatud tetraeedritest moodustub rõngas. Iga tetraeeder jagab kahte oma hapnikuaatomit teise tetraeedriga. Võimalikud konformatsioonid on kolme-, nelja- või kuuelülilised rõngad. Näited on 3-üliline benitoiit ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) või 6-üliline berüll ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$). [13, 14]

2.3.4 Ahelsilikaadid

Ahelsilikaatidel räni ja hapniku suhe on 1:3. Vastav ühik on metasilikaatioon SiO_3^{2-} . Ränioksiidi tetraeedritest moodustuvad pikad ahelad, milles SiO_4^{4-} ühikud jagavad O aatomeid kahe naaberühikuga. Ühekordse ahelaga silikaadid jagunevad pürokseenideks ja pürokseenoidideks. Katioonid, mis asetsevad korrapäraselt piki ahelat, tagavad elektrilise neutraalsuse. Pürokseenide hulka kuulub näiteks jadeiit $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$. [13, 15]

2.3.5 Lintsilikaadid

Lintsilikaatide räni ja hapniku suhe on 4:11. Silikaatide ahelad võivad omavahel seostuda ja moodustada redelitaolisi struktuure. Kahekordse ahela ehk lintstruktuuriga silikaatide alla kuuluvad amfiboolid. SiO_4^{4-} ühikutest „redelite“ paiknemine ning üksteisest kergesti eraldumine põhjustab ainete kiulisust. Üks kiulistest mineraalidest on tremoliit ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$), mida kutsutakse asbestiks ja mis on kuumuskindel. Suure tulekindluse tõttu kasutati asbestikiudu varem palju ehitustel soojusisolatsioonimaterjalina. Asbestikiud kahjustavad aga kopse, kasvab oht haigestuda asbestoosi ja kopsuvähki. [13, 15]

2.3.6 Kihtsilikaadid

Kihtsilikaatide räni ja hapniku suhe on 2:5. Tetraeedri neljast hapniku ionist kolm seostuvad teise tetraeedriga ning moodustuvad üksteise peal asetsevad õhukesed kihid. Kihtsilikaadid jaotuvad kaoliinideks, serpentiinideks, pürofülliitideks, kloriitideks, smektiitideks ja vilkudeks. Üheks selliseks on näiteks talk, hüdrateeritud magneesiumsilikaat $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Talk on pehme ja libe, sest silikaatide kihid libisevad teineteise suhtes. [13, 15]

2.3.7 Karkass-silikaadid

Karkass-silikaatidel räni ja hapniku suhe on 1:2. Kõik tetraeedri hapniku ionid seostuvad teiste tetraeedritega ning tekib kolmemõõtmeline karkass. Levinuimad silikaatsed mineraalid – kvartsid – kategoriseeruvad just karkass-silikaatide alla. Muuhulgas kuuluvad sinna ka tseoliidid, feldšpatoidid ja päevakivid. Viimased tekivad siis, kui osa tetraeedri tsentraalsetest

räni-aatomitest on asendunud alumiiniumi ioonidega. Alumiiniumi madalama oksüdatsiooniastme (o.a. +3) neutraliseerimiseks sisenevad struktuuri täiendava laenguga katioonid. Selleks katiooniks võib olla näiteks kaalium. Moodustub kaaliumpäevakivi $K[AlSi_3O_8]$. [13, 15]

2.4 Analüüsimeetodid

Silikaatide analüüsimiseks on kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid: mikroskoopilisi uuringuid (võib kasutada nii valgusmikroskoopi (LM), kui ka polariseeritud valgusmikroskoopi (PLM)), röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), infrapunaspektroskoopiat (IR), röntgenfluorestsentsi (XRF), skaneeriv elektronmikroskoopia-energiadispersiivset spektroskoopiat (SEM-EDS) ning ka laser-ablatsioon induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (LA-ICP-MS).

Kõikidel nendel analüüsimeetoditel on omad plussid ja miinused. Alljärgnevalt kirjeldatakse lühidalt infrapunaspektroskoopiat (IR) ja röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD).

2.4.1 Infrapunaspektroskoopia

Käesolevas töös keskendutakse silikaatide analüüsimisele infrapunaspektroskoopilisel meetodil. Infrapunakiirguse abil on võimalik ergastada molekuli võnke- ja rotatsioonolekuid, kuid mitte elektroonseid üleminekuid. Võnkeüleminekute uurimisel saame informatsiooni uuritava aine molekuli struktuuri ja keemiliste sidemete kohta. Meetod põhineb aines neeldunud infrapunakiirguse intensiivsuse mõõtmisel, mille puhul molekulid siirduvad kõrgematele energianivoodele ning tuumade võnkumiste amplituud kasvab. Selleks, et molekuli mingi konkreetne võnkumine oleks ergastatav IR kiirguse neeldumise teel, on vajalik, et selle võnkumisega kaasneb dipoolmomendi muutus. Mida suurem on dipoolmomendi muutus, seda intensiivsem on vastav neeldumismaksimum spektris. Molekuli iga fragment võngub iseloomulikult ning neile vastab kindel neeldumisala IR spektris. Kindla neeldumismaksimumi esinemisel spektris saab kinnitada molekuli fragmendi olemasolu proovis. [16, 17]

IR spektroskoopia mõõtealad jagunevad kolmeks: lähi-IR ala vahemikus $14\ 000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ($0,8 - 2,5\ \mu\text{m}$), kesk-IR ala vahemikus $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) ja kaug-IR ala vahemikus $400-10\text{ cm}^{-1}$ ($25 - 1000\ \mu\text{m}$) [18]. Antud töös teostatakse mõõtmisi laiemas lainearvude vahemikus - $4000 - 400$ (kesk-IR) ja $600 - 50\text{ cm}^{-1}$ (kaug-IR).

Suurem osa IR spektromeetritest on tänapäeval Fourier'i teisendusega (FT-IR). FT-IR põhimõte

on lühidalt järgmine: kiirgusallikas emiteerib infrapuna kiire läbi avause, mis kontrollib energia hulka, mida proovile suunatakse. See jõuab optilisse seadmesse, (Michelsoni) interferomeeterisse. Viimane teisendab pideva kiiguse kiirgusimpulsside jadaks, millesse on kõik IR sagedused sisse kodeeritud. Interferomeeter kasutab selleks nn *kiirelõhestit*, mis võtab sissetuleva IR kiire ja jagab selle kaheks. Üks kiireosa peegeldub tagasi fikseeritud peeglit, teine mõne millimeetri ulatuses võnkuvalt peeglit. Kaks kiirt rekombineeruvad tagasi interferomeetrist väljuvaks signaaliks ning impulsside jada tekib tänu erinevate sageduste interferentsile. Kiirgus suunatakse proovile, kus see läbib selle või peegeldub selle pinnalt tagasi, olenevalt valitud analüüsimeetodi iseloomust. Proovile iseloomulikud energiasagedused neelduvad. Edasi jõuab kiir detektorisse intensiivsuse mõõtmiseks. Kasutatakse kiireid detektoreid, mis võimaldavad registreerida kiirguse pulsatsiooni intensiivsuse ajas. Selliselt saadud signaal digitaliseeritakse ja saadetakse arvutisse, kus sellele rakendatakse Fourier'i teisendus mille tulemusena saadakse nn energiaspekter. Lõplik IR spekter saadakse energiaspektri korrigeerimisel foonispektriga (registreeritud samadel tingimustel kui proovi spekter, aga ilma proovita) ning esitatakse kasutajale läbilaskvus- või neelduvusspektriks teisendatuna interpreteerimiseks ning edasisteks manipulatsioonideks. [18]

FTIR eelised on kiirus, võimalus mõõta väga väikeseid proovi koguseid, kõrge tundlikkus ja signaal-müra suhe, hea lahutusvõime ja lainearvude reprodutseeritavus [19]. Selle meetodiga saab analüüsida proovis sisalduvaid individuaalseid mineraale, amorfseid segusid ning tuvastada ka potentsiaalselt proovides leiduvaid orgaanilisi ühendeid, mis näiteks savide puhul pole haruldased. [18]

Kaasaegsemad variandid infrapunaspektroskoopiast on täieliku sisepeegelduse infrapunaspektroskoopia (ATR – Attenuated total reflectance), difuusne peegeldus (DR - Diffuse reflectance) ning IR mikrospektroskoopia, mis võimaldavad saada IR spektreid peaaegu ilma proovi ettevalmistuseta, mõningatel juhtudel aga nõuavad aparatuurile kalleid lisaseadmeid. [18]

IR mikrospektroskoopiat saab kasutada mikroskoopiliste koguste (pikogramm või veel vähem) proovide analüüsimiseks. On võimalik kaardistada proovi pinda, tekitades kontrasti mõne spektrijoone baasil (*IR Imaging*) või saada spektraalset infot mikroskoobiga välja valitud isoleeritud proovi pinna alast. [4]

Käesolevas töös kasutame nõrgendatud täieliku sisepeegelduse (ATR) tehnikat.

2.4.2 ATR-FT-IR spektroskoopia

ATR (*Attenuated Total Reflectance*) ehk nõrgendatud täieliku sisepeegelduse meetodil saab analüüsida nii pastasid, vedelikke kui ka tahkeid aineid. ATR-FT-IR-iga on võimalik analüüsida väga väikseid proovikoguseid ja IR spektrit on võimalik registreerida otse objekti pinnalt. Meetod ei vaja erilist proovi ettevalmistust. ATR-FT-IR on mittedestruktiivne analüüsimeetod ja proov on kasutatav edastisteks uuringuteks. [20]

Tegemist on kontaktmeetodiga – proovile on vaja rakendada suurt rõhku, et tekiks hea kontakt kristalli ja proovi vahel. Proov asetatakse ATR-kristallile ja pressi abil surutakse tihedalt vastu kristalli pinda. [20]

IR kiirgus suunatakse ATR-kristalliga kontaktis olevale proovile sellise nurga all, et toimuks täielik sisepeegeldus (kiir peegeldub kristalli sisemiselt pinnalt tagasi), selleks peab kristalli murdumisnäitaja olema proovi murdumisnäitajast suurem. Vaatamata täielikule sisepeegeldusele neeldub siiski väike osa kiirgusest proovis ja see põhjustab esialgse kiirguse intensiivsuse vähenemise nendel lainepikkustel, mida proov neelas. Proovist tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsus registreeritakse ja võrreldakse seda ilma proovita tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsusega ning leitakse seeläbi optiline neelduvus. [20]

Tavaliselt kasutatakse ATR kristallidena tsinkseleniidi, teemantit, räni, germaaniumi, talliumbroomjodiidi või hõbekloriidi. Käesolevas töös on ATR-kristalli materjaliks teemant, millel on üsna kõrge murdumisnäitaja ($n_D=2,4$) ja on vastupidav kõvadele proovidele. [20, 21]

2.4.3 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) annab kõige otsesema pildi kristalse materjali struktuurist (st aatomitevahelised kaugused ja sidemete nurgad). XRD baseerub röntgenkiirguse difraktsioonil ja difraktsioon toimub aatomtasanditel. Röntgendifraktsioonanalüüsi puhul määratakse proovis olevate aatomite asukohad kindlaks proovi pinnalt difrakteerunud kiirguse detekteerimisel. Proovile suunatud röntgenkiirgus põrkub pinnaga ja hajub seejärel eri suundades ja nurkade all. Hajumisnurkade ja hajunud kiirguse intensiivsuse põhjal saadakse informatsiooni proovi kristallstruktuuri kohta. Et meetod saaks toimida, on vaja, et materjal oleks korrapärane ja täidetud peab olema järgmine tingimus: $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ (nn. Braggi võrrand, kus λ - röntgenkiirguse lainepikkus, d - aatomtasandite vaheline kaugus, θ - langemisnurk, n - täisarv). Aatomtasandite vahelised kaugused (d) ning nendele vastavad intensiivsused on igale kristallilisele ainele omased suurused, mille põhjal tehakse aine kindlaks ning määratakse tema

struktuur. [1]

XRD mõõtmistulemusi võivad mõjutada mitmed faktorid, näiteks kui proovi puhul on tegemist keeruliste faasidega nagu amorfne faas, kui proovi kogus on väga väike, erinevad kristallmodifikatsioonid või XRD kalibreerimistingimused. [1, 22]

Selle meetodi abil tuvastati esmakordselt silikaadi kristallide atomaarse paigutuse muutused räni : hapniku suhte muutumisel. [1]

2.4.4 Klassifitseerimine ja kvalitatiivne analüüs

Kvalitatiivne analüüs põhineb proovide IR spektrites esinevate iseloomulike neeldumismaksimumide ja nende suhete uurimisel. IR spektrite interpreteerimiseks tuvastatakse proovi spektris neeldumismaksimumide kuuluvused teatud funktsionaalrühmadele ning võrreldakse proovi spektrit andmebaasis olevate võrdlusspektritega. [23] Igale funktsionaalrühmale on omane kindel võnkumine ja seega ka neeldumiskiirkond IR spektris. Anorgaaniliste ainete ja mineraalide neeldumismaksimumid on laiemad ja asuvad valdavalt madalamatel lainearvudel kui orgaaniliste ainete neeldumismaksimumid. IR spektroskoopias saab anorgaanilisi ja mineraalseid ühendeid tuvastada anioonide järgi: mitmeatomilistel anioonidel on karakteristikud neeldumismaksimumid, mis on väga kasulikud anorgaanilise ühendite iseloomustamisel. Aniooniga seotud katioonil (kaltsium, magneesium jne) on väike efekt aniooni neeldumismaksimumi asukoha muutmisel. [23, 24, 25]

Tihti koondatakse registreeritud puhaste ainete IR spektrid kokku ja luuakse spektrite kogumik (võrdlusspektrite andmebaas). Tundmatute seguproovide IR spektrite interpreteerimisel, kõrvutades neid puhaste ainete võrdlusspektritega, on ATR-FT-IR abil tihti võimalik kindlaks teha seguproovis sisalduvad komponendid.

IR spektri paremaks interpreteerimiseks ning nende edasist kasutamist klassifitseerimisel või kvantitatiivsel analüüsil, on oluline, et tegemist on kvaliteetse spektriga.

Kvaliteetse spektri tunnused on järgmised:

- Sirge ning madal baasijoon, mis on ligilähedane 100% läbilaskvusele. Kaldus baasijoon võib viidata ebapiisavale proovi uhmerdusele, mis põhjustas kiirguse liigse hajumise.
- Oluline on kõrge signaal-müra suhe. Seda saame parandada piisava koguse proovi kasutamisega analüüsiks ning suuremate skanneeringute arvuga.
- Aparatuuris peab liikuma nii vee- kui süsinikdioksiidivaba õhk, kuna need annavad

spektrisse tugevaid neeldumisjooni mõõdetavas lainearvude vahemikus.

2.4.5 Klassifitseerimine kasutades kemomeetrilisi meetodeid

Spektrite analüüsiks on neeldumismaksimumide interpreteerimise kõrval võimalik kasutada kemomeetrilisi meetodeid. Kemomeetria on matemaatiliste ja statistiliste meetodite kombinatsiooni rakendamine keemiliste mõõtmiste analüüsiks. Peakomponentide analüüs (PCA) on üks laialdasemalt kasutatud kemomeetrilisi meetodeid. Kemomeetria eelisteks on, et tulemusi saab ka väga keerukates segudes ning tulemused on objektiivsemad. [26]

Käesolevas töös kasutatakse peakomponentide analüüsil (PCA) põhinevat diskriminantanalüüsi. See on klassifitseerimismeetod, millega kontrollitakse proovi kuuluvust mõnda ette antud aineklassi. Aineklassid defineeritakse teatud hulga standardainete spektrite baasil. Diskriminantanalüüsi käigus võrreldakse tundmatut proovi mitme erineva standardi klassiga ning tulemusena väljastatakse meile kauguse väärtused iga klassi keskmistatud spektrist. Mida lähemal on väärtus nullile, seda parem vastavus. [26]

Peakomponentide analüüs on meetod, millega lihtsustatakse objektide, käesoleval juhul mineraalide spektrite, n dimensionaalset andmehulka madalama x dimensionaalsusega andmehulgaks, tuues välja peamised komponendid, mis kirjeldavad olulisimat infot (olulisimaid erinevusi) spektrites. Suurima omaväärtusega ehk varieeruvusega omavektor on primaarne peakomponent. Iga järgnev peakomponent on eelmisega ortogonaalne ning kirjeldab suurimat varieeruvust järele jäänud osast. [26, 27]

Iga spekter on 1 punkt x dimensionaalsusega andmeruumis. Sarnaste omadustega referentsproovide spektrid grupeeruvad ning moodustavad ühe aineklassi. Analüüsitava proovi jaoks arvutatakse samade peakomponentide väärtused ning klassifitseeritakse see aineklassi, mis asub proovi andmepunktile kõige lähemal. [26, 27]

2.4.6 Kvantitatiivne analüüs

Kvantitatiivsed uurimismeetodid on teadusliku uurimise meetodid, mis kirjeldavad uurimisobjektis esinevate nähtuste, omaduste, tunnuste või komponentide koguseid. [26]

Käesolevas töös kasutatakse osaliste vähimruutude meetodit (PLS). See on statistiline lähenemine kvantitatiivsele analüüsile, mis põhineb standard-vähimruutude algoritmil. PLS algoritm uurib kalibratsiooni spektri määratletud regiooni või regioone, et uurida millistel spektri osadel on komponendi kontsentratsioonist sõltuv statistiline varieeruvus. Seda meetodit kasutatakse eriti siis, kui komponentide erinevused pole spektril visuaalselt nähtavad või kui

mitme komponendi neelduvused kattuvad tugevalt. Meetod on suuteline kvantiseerima proovi komponente, kui korrelatsioon kontsentratsiooni ja neelduvuse vahel on väga keeruline. Kuna see on statistiline meetod, siis on usaldusväärsete tulemuste saamiseks vajalik suur hulk standardeid, et saada tugev korrelatiivne seos spektraalse info ja analüütide kontsentratsioonide vahel. [26]

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Analüüsitavad materjalid

Töös analüüsiti 37 puhta aine spektrit ja 3 kahekomponentset mineraalisegu. Enamus puhaste silikaatsete mineraalide ehk vaid ühest mineraalist koosnevad aineproovid pärinevad Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnast. 5 aine (amfibool, kloriit, smektiit, plagioklass, vilgukivi) puhul oli pakendile märgitud vaid ainerühma nimi. Puudub täpsem info, millise konkreetse mineraaliga on tegemist. Võrreldes spektreid kirjanduses leiduvade võrdlusspektritega, siis võib tegemist olla amfibooli puhul aktinoliit-tremoliidiga, kloriidi puhul klinoklooriga, smektiidi puhul montmorilloniidiga ning plagioklassi puhul labradoriidiga. Vilgukivi spekter praagiti välja halva spektrikvaliteedi tõttu.

Seguproovid on kogutud koostöös mitmete Tartu Ülikooli tudengite, teadlaste ja instituutidega – 13 saviproovi Geoloogia osakonnast (neid on XRD-ga oma magistritöös analüüsinud ka Margus Palolill), 7 tiigisavi proovi Ivari Kaljurannalt, 21 proovi Arheoloogia osakonnast (kaasa arvatud arheoloog dr. Ester Oraselt) ning 3 pinnaseproovi professor Ivo Leitolt. 3 saviproovi pärinevad ettevõttest Safran OÜ ning ülejäänud seguproovid erakogudest (Lisad 3 -4).

Röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) usaldusväarsuse kontrollimiseks analüüsiti sellega Üleliidulise Standardsete Näidiste ja Spektraaletalonide Teaduslikust Uurimisinstituudist (VNIISO) pärinevaid mineraalstandardeid, milles elementide sisaldused on kõrge täpsusega teada (Lisas 9 tabelis 10 on toodud mineraalstandardite koostisinfo ainete originaalpassidest).

3.2 ATR-FT-IR spektromeeter ja ATR-FT-IR spektrite registreerimine ning töötlus

ATR-FT-IR spektrid mõõdeti kasutades Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrit. See on varustatud Smart Orbit horisontaalse teemantkristalliga ATR-mikroanalüsaatoriga, millel on murdumisnäitaja 2,4 ja kiire sisenemisnurk 45°. Teemant tuleb kasuks kõvade tahkete proovide puhul, nagu mineraalid, kuna on suure kõvadusega ning talub kõrget rõhku. Vahemikus 4000 - 225 cm^{-1} mõõdeti spektrid kasutades CsI kiirelõhestit ning DLaTGS detektorit. Vahemikus 600 - 50 cm^{-1} mõõdeti spektrid kasutades *Solid Substrate* kiirelõhestit ning PE akendega DTGS detektorit. Kiirelõhesti vahetati käsitsi ning masina kaitsmiseks õhuniiskuse eest läbib seda pidev kuiva õhu vool.

Pulbrilisel kujul saadud proovid ei nõudnud eeltöötlust. Tükkidena esinenud proovid jahvatati käsitsi peeneks pulbriks.

ATR-FT-IR spektri registreerimiseks proov asetati kristallile ning suruti pressiga vastu kristalli.

Enne proovide analüüsimist veenduti kristalli puhtuses ning mõõdeti taustspekter.

Mõõteparameetrid olid järgnevad: läbilaskvuse režiim, skanneeringute arv 256, lahutusvõime 4 cm^{-1} .

Töös analüüsiti 37 silikaatset mineraali, 50 seguproovi ning 12 mineraalstandardit. Mõõtmised teostati kahes erinevas lainearvude vahemikus ($4000 - 225 \text{ cm}^{-1}$ ning $600 - 50 \text{ cm}^{-1}$) ning kõikidest ainetest mõõdeti 2 spektrit. Kokku analüüsiti 99 proovi ning mõõdeti 396 spektrit.

Spektrite töötamiseks kasutati Thermo Electron's OMNIC programmi versioon 9 ning Thermo Fisher Scientific Inc. OMNIC Spectra programmi versioon 2.0. Thermo Fisher Scientific Inc. OMNIC Spectra programmiga muudeti läbilaskvusspektrid neelduvusspektriteks (neelduvusspektreid kasutati klassifitseerimisel) ning rakendati nendele „*Atmospheric suppression*“ korrektsioon, ehk lahutati spektritelt võimalikud õhu komponentide mõjud (CO_2 , õhuniiskus). Thermo Electron Corporation OMNIC programmiga korrigeeriti vajadusel spektrite baasijoont.

3.3 Klassifitseerimine ja kvantitatiivne analüüs Thermo Scientific TQ Analyst™ Pro programmiga

Klassifitseerimine

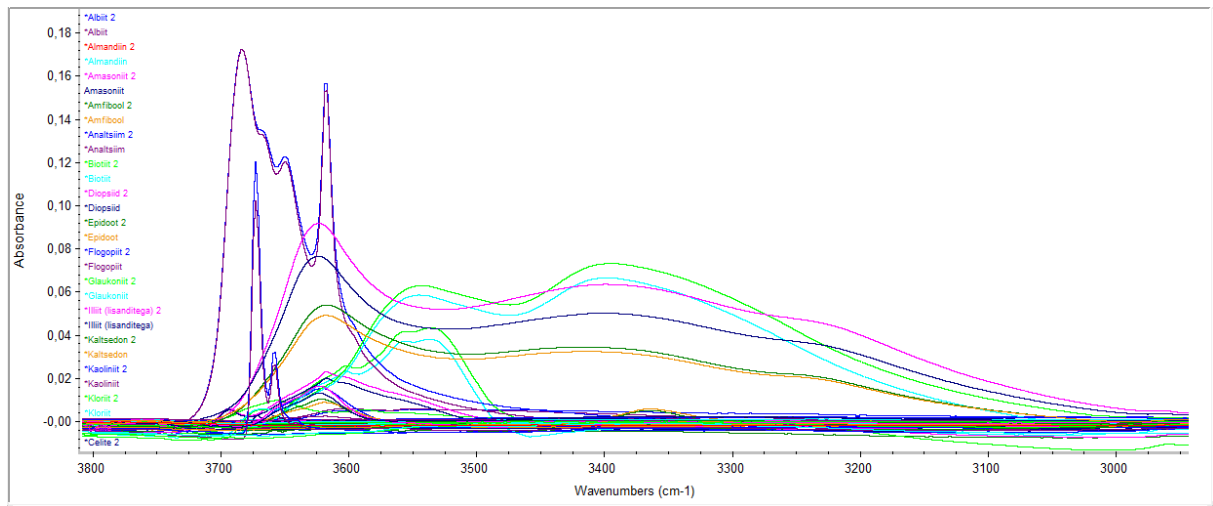
Klassifitseerimiseks kasutati TQ Analyst™ Pro programmis diskriminantanalüüsi, mis baseerub peakomponentide analüüsi (PCA) meetodil. PCA meetodil põhinev diskriminantanalüüs sobib hästi, kui soovitakse tuvastada, millise teadaoleva ainega tundmatu proov kõige rohkem sarnaneb ning kui analüüsitakse proove, mille koostised võivad varieeruda, kuid mis sisaldavad kõik ühte ühist tunnusjoont.

ATR-FT-IR spektroskoopia puhul on oluline, et proovi ja kristalli kontakt oleks võimalikult hea. Proovile suunatakse IR kiirgus sellise nurga all, et toimuks täielik sisepeegeldus, selleks peab kristalli murdumisnäitaja olema proovi murdumisnäitajast suurem. Kuna pealelangeva kiirguse lainepikkus ja erinevate proovide murdumisnäitajad ning kontaktid kristalliga varieeruvad, siis ei saa garanteerida, et kiirguse sisenemissügavus oli kõikide proovide puhul konstantne. Selleks rakendati meetodile multiplikatiivse signaali korrektsioon (MSC). See on spetsiaalne matemaatiline funktsioon, mis kompenseerib erinevusi infrapuna kiire teepikkustes.

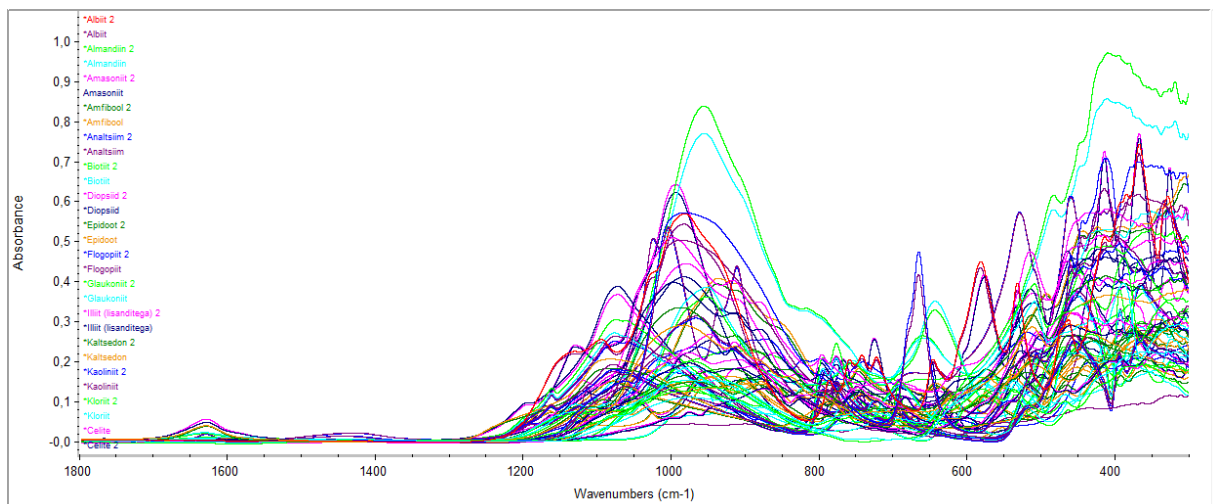
Klassifitseerimiseks kasutati 37 erinevat puhta aine proovi. Igast proovist oli tehtud 2 mõõtmist ning seda kahes erinevas lainearvude vahemikus, kokku mõõdeti 148 spektrit. Kesk-IR alas läbi viidud klassifitseerimisel sisestati puhaste silikaatide spektreid programmi 63. Ülejäänud

praagiti välja halva spektrikvaliteedi või komponentide mittedobivuse tõttu.

Diskriminantanalüüsi lainearvude vahemikud valiti piirkondade järgi, kus kõikidel spektritel esinesid iseloomulikud neeldumismaksimumid: 3800 – 2900 cm^{-1} ning 1800 – 250 cm^{-1} .

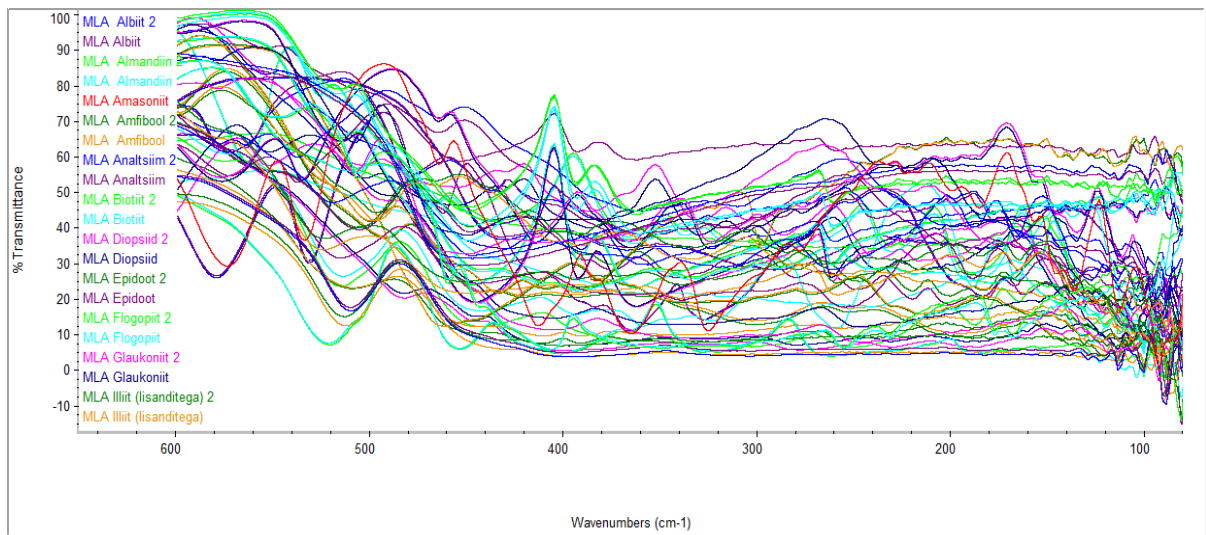


Joonis 1. Kõikide puhaste silikaatide ATR-FT-IR spektrid lainearvude vahemikus 3800 – 2900 cm^{-1} .



Joonis 2. Kõikide puhaste silikaatide ATR-FT-IR spektrid lainearvude vahemikus 1800 – 250 cm^{-1} .

Madalate lainearvude piirkonnas valiti analüüsi regiooniks kogu kaug-IR ala, kuna seal ei eristu erinevaid iseloomulike neeldumiste piirkondi. Programmi sisestati 64 silikaadi spektrit. Ülejäänud praagiti samuti komponentide mittedobivuse või halva spektrikvaliteedi tõttu välja.



Joonis 3. Kõikide puhaste silikaatide ATR-FT-IR spektrid vahemikus 600 – 80 cm^{-1} .

Kvantitatiivne analüüs

Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli uurida, kas ja kui efektiivselt on võimalik valitud meetodiga teostada kvantitatiivset analüüsi. Selle jaoks kasutati TQ Analyst™ Pro programmis osalist vähimruutude meetodit (PLS).

PLS meetod loodi, kasutades erinevate protsentuaalsete koostistega seguproovide spektraalset ning protsentuaalset infot. Analüüsiks mõõdeti igast seguproovist 2 spektrit. Programmi sisestati protsendiline info 11 komponendi kohta, 98 seguproovi spektrit ning 14 komponentidele vastavat puhta aine spektrit (komponendi sisaldus 100%). Komponentide protsentuaalne info saadi röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) mõõtmistest (Lisa 10 tabel 11). Meetodisse valiti sellised komponendid, mille puhul XRD andis paljudel seguproovidel signaali ning millest oli olemas vastav ühekomponentne standard. Nendeks olid kvarts, kaalium-päevakivi, plagioklass, kloriit, illiit-smektiit, vilk, kaoliniit, kaltsiit, dolomiit, hematiit ja amfibool.

Meetodile rakendati ka multiplikatiivne signaali korrektsioon (MSC). Analüüsil määrati regioonideks samad lainearvude vahemikud, mis kvalitatiivse analüüsi puhul (vt peatükist 3.3).

Väljatöötatud PLS meetodit on võimalik rakendada reaalsete proovide spektritele. Selleks rakendati vastavale proovispektrile multiplikatiivse kvantiseerimise käsklus. Tulemusena väljastatakse protsentuaalsed koostised vastava proovi iga komponendi kohta.

3.4 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Proovisegudele teostati kvantitatiivne analüüs PLS meetodil. Selleks vajalikud koostise

andmed saadi röntgendifraktsioonanalüüsil, mis viidi läbi TÜ Geoloogia osakonna röntgendifraktomeetrit Bruker D8 Advance. Mõõtmisteks kasutati Bragg-Brentano Θ - 2Θ geometriat, Goebel'i paralleelkiire peeglit ja LynxEye ribadetektorit.

Mõningad varasemalt juba pulbri kujul esinenud proovid peenestati ahhaatuhmris veelgi peeneteralisemaks, kuna XRD meetod on väga tundlik proovi kristalli tahkude orientatsiooni suhtes ning nõuab suurt proovi homogeensust. Alumiiniumalusele pressitud pulberpreparaadid mõõdeti Cu $K\alpha$ kiirgusega vahemikus $3\text{-}70^\circ 2\Theta$ sammuga $0.017^\circ 2\Theta$ summaarse loendusajaga 166 sek punkti kohta.

Faasianalüüsiks kasutati firma Bruker tarkvara DIFFRAC plus BASIC Evaluation Package koos ICDD andmebaasiga PDF2 (2013 väljalase). Kvantitatiivseks analüüsiks kasutati täisprofiilanalüüsi tarkvara Siroquant 4. Analüüsis TÜ geoloogia osakonna teadur Peeter Somelar.

4 TÖÖ TULEMUSED JA ARUTELU

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida silikaatsete mineraalide analüüsi võimalusi ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil. Viidi läbi ühtekokku 37 erineva struktuuri ja koostisega silikaadi IR spektrite registreerimine ja interpreteerimine, ATR-FT-IR spektrite alusel silikaatsete mineraalide klassifitseerimine peakomponentide analüüsi (PCA) meetodil ning uuriti reaalsete looduslike silikaate sisaldavate seguproovide kvantitatiivse analüüsivõimalusi ATR-FT-IR spektrite alusel.

4.1 Silikaatsete mineraalide ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine

Käesolevas töös mõõdeti 37 puhta silikaatse aine spektrit ning 3 segu spektrit, mille põhjal on võimalik koostada võrdlusspektrite andmebaas. Lisades 11 - 22 on toodud klasside kaupa kõikide puhaste silikaatsete ainete ATR-FT-IR spektrid (joonised 15 - 38) nii kesk- kui ka kaug-IR alas koos interpreteerimistabelitega (tabelid 12 - 23) kesk-IR alas [28].

Kõikide silikaatsete mineraalide puhul saab välja tuua karakteristikud neeldumismaksimumid lainearvude vahemikus $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$, mis vastavad Si-O ja Si-O-Si sidemete asümmeetrilistele valentsvõnkumistele. Si-O-Si ahela sümmeetrilise valentsvõnkumise piik asub $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ ümbruses. Si-O-Si deformatsioonvõnkumised asuvad lainearvude vahemikus $800-400 \text{ cm}^{-1}$. [29, 30]

Tetraedriline struktuuridega ainetel domineerivad kaug-infrapuna alas vahemikus $600 - 150 \text{ cm}^{-1}$ Si-O ning alumosilikaatide puhul Al-O deformatsioonvõnkumised. Need on vahel tugevalt mõjutatud hüdroksüülrühmade ning oktaedriline kationide võnkumiste poolt. Sisekihtide kationide võre võnkumised on sageli väga madala sagedusega ning esinevad enamasti $300 - 30 \text{ cm}^{-1}$ vahemikus. [31, 32]

Erinevalt ülejäänud silikaatide klassidest on singelsilikaatide tetraedrid eraldiseisvad ega jaga ühtegi tetraedri nurka naabermolekuliga, misõttu neil ei teki teiste silikaatidega sarnaseid struktuuriüksuseid ega sarnaseid neeldumisjooni spektrites. Seetõttu võivad singelsilikaatide spektrid klassi raames üksteisest suuresti erineda.

Hantel-, tsüklo-, ahel- ning lintsilikaadid on vähe levinud ning raskesti kättesaadavad ning nende klasside esindajaid on antud töö raames analüüsitud vähe. Seega pole võimalik nende klasside lõikes iseloomulike neeldumiste kohta järeldusi teha.

Vahemikus $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ esinevad kihtsilikaatide klassile iseloomulikud pindmiste assotsieerunud silanoolrühmade Si-O-H valentsvõnkumiste neeldumismaksimumid. Vabade

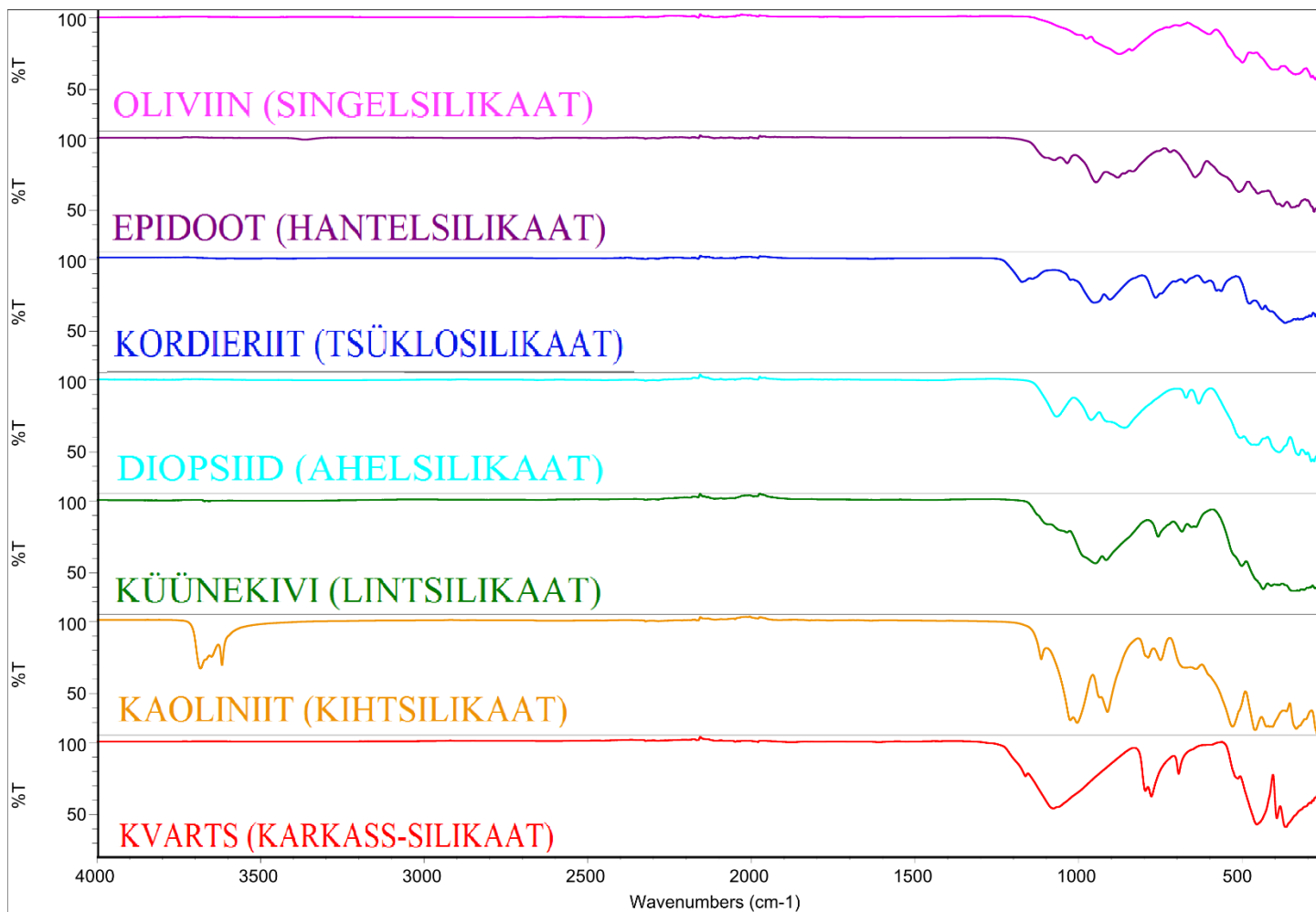
silanoolrühmade Si-O-H valentsvõnkumiste neeldumismaksimumid avalduvad $\sim 940\text{ cm}^{-1}$ läheduses. Mineraalides potentsiaalselt adsorbeerunud vee neeldumismaksimumid esinevad lainearvude $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ ning $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ juures. Vahemikus $550 - 400\text{ cm}^{-1}$ on näha kihtsilikaatidel üsna hästi kokku langevaid neeldumismaksimume. [28]

Karkass-silikaatidel on suurimad klassisisesed erinevused $800 - 550\text{ cm}^{-1}$ lainearvude vahemikus. Vahemikus $550 - 350\text{ cm}^{-1}$ leiab karkass-silikaatidel sarnasemaid neeldumisi. Kvartsi rühmale iseloomulikud neeldumismaksimumid avalduvad vahemikus $850 - 650\text{ cm}^{-1}$ ning $500 - 250\text{ cm}^{-1}$.

Enamus silikaatide IR spektroskoopilisel meetodil läbi viidud uuringutest on teostatud kesk-IR alas ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$), kuid kaug-infrapuna alas ($600-50\text{ cm}^{-1}$) tehtud uuringute kohta leidub vähe kirjandust.

Käesolevas töös teostatud uuringud näitavad, et madalatel lainearvudel (vahemikus $600 - 130\text{ cm}^{-1}$) on silikaatidel väga iseloomulikke neeldumismaksimume, mille järgi on neid võimalik seguproovidest tuvastada. Alla 130 cm^{-1} avaldub spektritel vaid müra.

Joonisel 5 on koondatud kõikide silikaatide klasside iseloomulike esindajate ATR-FT-IR spektrid. Jooniselt on näha, et silikaatide ATR-FT-IR spektrid erinevad teineteisest. Selliste IR spektris esinevate iseloomulike neeldumismaksimumide järgi on võimalik erinevaid silikaate tuvastada tundmatu mineraalse segu ATR-FT-IR spektrist.



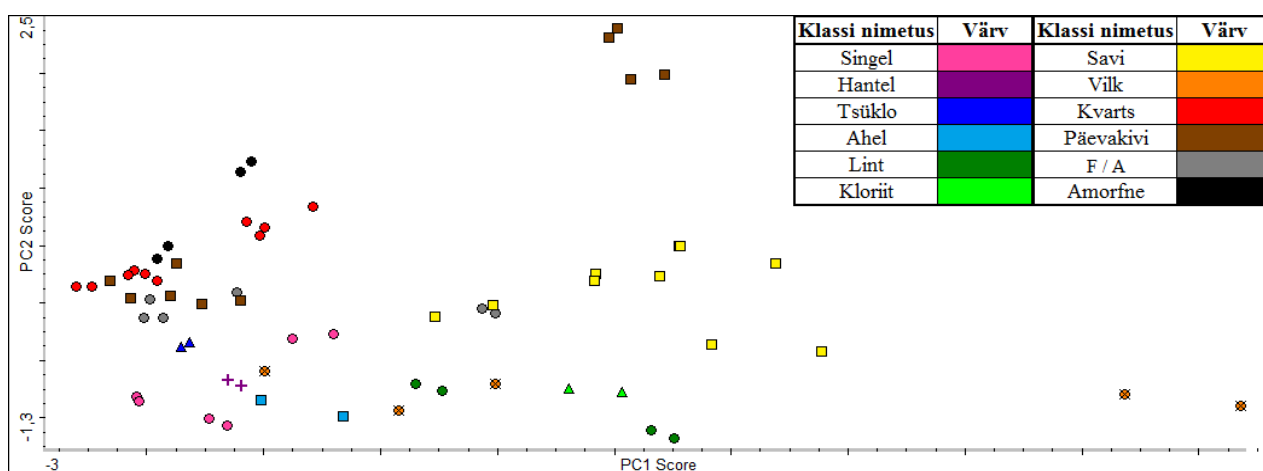
Joonis 4. Kõikide silikaatide klasside iseloomulike esindajate ATR-FT-IR spektrid.

4.2 Silikaatide klassifitseerimine diskriminant- ning peakomponentide analüüsi meetodil

Tulenevalt silikaatide IR spektrite erinevustest on nende spektrite põhjal võimalik teostada ka klassifitseerimine, kus silikaate saab grupeerida nende klassisisesse omaduste põhjal. Klassifitseerimise teostamiseks kasutati diskriminantanalüüsi, mis põhineb peakomponentide analüüsi (PCA) meetodil. Sisendandmetena kasutati kõikide puhaste silikaatide ATR-FT-IR spektreid.

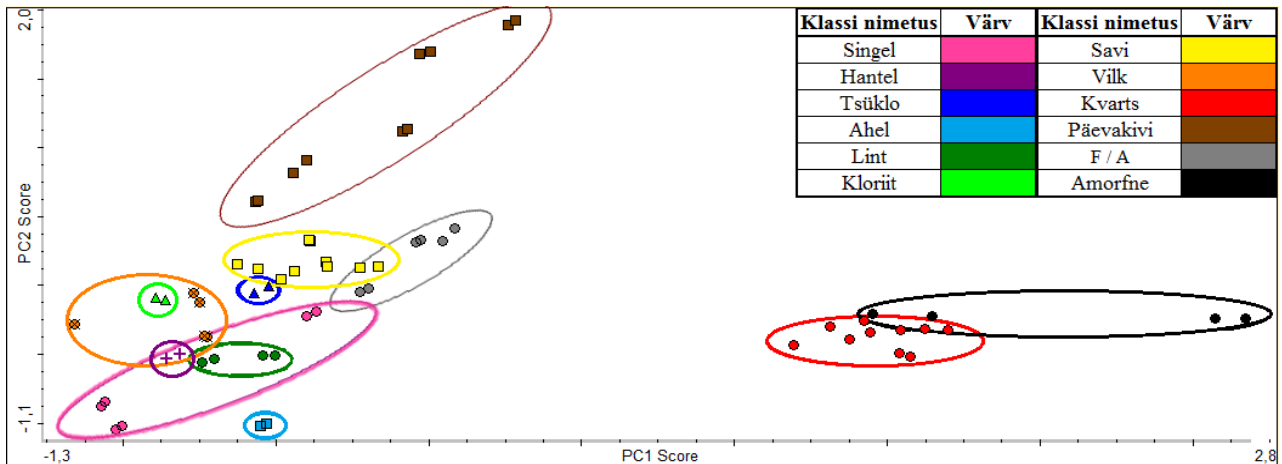
Diskriminantanalüüsi meetodil klassifitseerimise teostamiseks on vaja defineerida mineraalide klassid, kuhu erinevad silikaadid võiksid kuuluda. Klassid defineeriti järgides Nickel-Strunz klassifitseerimissüsteemi, mis baseerub silikaatide kristalokeemilistel omadustel. Programmi sisestati 7 põhilise struktuuriklassi asemel 12 (lisa 6 joonis 14). Kuna esimese 5 klassi (singel-, hantel-, tsüklo-, ahel- ja lintsilikaadid) esindajad on vähem levinud ja on puhtal kujul raskesti kättesaadavad, siis on nendest klassidest proove vähe. Seega sisestati need klassid programmi alamrühmadeks jaotamata. Viimased 2 struktuuriklassi, kiht- ja karkass-silikaadid, on palju levinumad ning domineeriv osa puhaste ainete proovidest kuulusid just nendesse klassidesse. Kuna vastavaid spektreid on palju ning need on piisavalt iseloomulikud, suudab algoritm nende kahe klassi korral ka nende alamgrupe omavahel eristada. Seega on kihtsilikaadid välja toodud järgnevate alamrühmadena: kloriidid, savid ja vilgud. Karkass-silikaadid said jaotatud järgnevatesse alamgruppidesse: kvartsid, amorfesed silikaadid, päevakivid ning feldšpatoid/analtsiim (F/A). Viimasesse alamgruppi on koondatud analtsiim ja feldšpatoidid, kuna nende IR spektrid on sarnased.

Kui loeme kiirguse sisenemissügavuse proovis konstantseks, siis annab peakomponentide analüüs tulemuseks graafiku, kus erinevad aineklassid kattuvad palju ning spektrid on hajutatud (joonis 5).



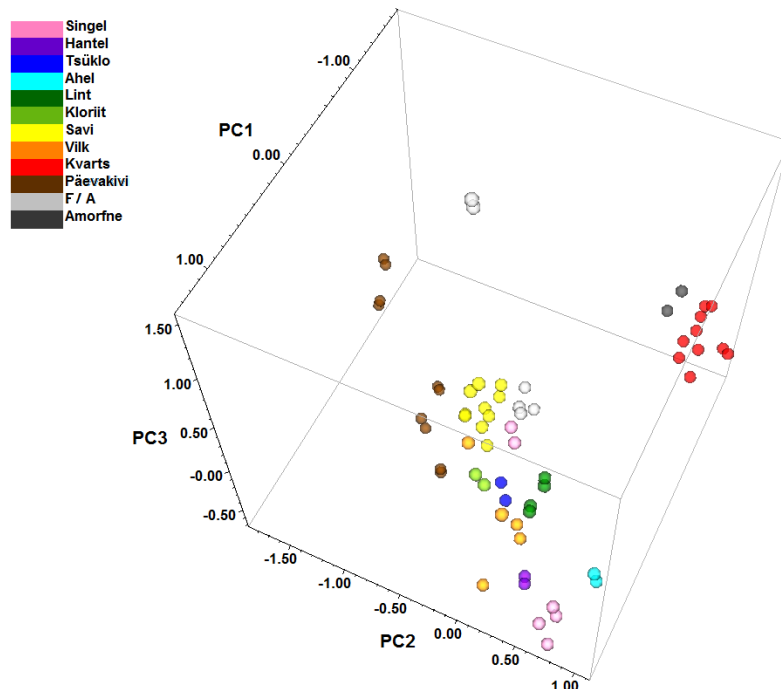
Joonis 5. Silikaatide peakomponentide analüüsi (PCA) tulemused ilma multiplikatiivse signaali korrektsoonita (MSC) kesk-IR alas.

Kasutatud andmetöötlussüsteem võimaldab tulemusi vaadelda nii 2D kui ka 3D graafikutel. 2D graafikuks on kasutatud esimest ja teist peakomponenti, kuna nende puhul väljendub suurim varieeruvus klasside vahel. Joonisel 6 on toodud multiplikatiivse signaalikorrektsiooni kasutamisel saadud puhaste silikaatide peakomponentide analüüsi tulemused, kus on kasutatud kahte peakomponenti PC1 ja PC2 (2D PCA graafik).



Joonis 6. Silikaatide peakomponentide analüüsi (PCA) tulemused multiplikatiivse signaali korrektsiooniga (MSC) kesk-IR alas.

Jooniselt 6 on näha, et kuigi erinevate klasside vahel esineb jätkuvalt kattumisi, on spektrid klasside siseselt rohkem kokku koondunud ja suures plaanis klassid eristuvad üksteisest üsna hästi. Eriti hästi on näha karkass-silikaatide kolme klassi (kvartsi, päevakivi ja feldšpatoid/analtsiim grupp) omavahelist eraldumist. Neljas karkass-silikaatide grupp – amorfne silikaadid – kattub mõnevõrra kvartside grupiga.



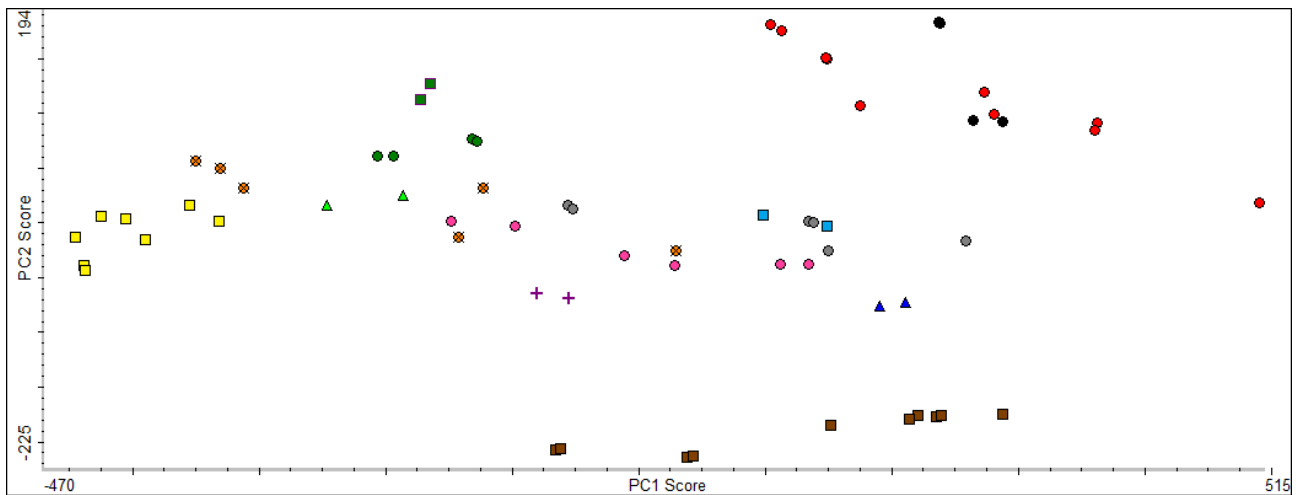
Joonis 7. Silikaatide peakomponentide analüüsi (PCA) tulemused multiplikatiivse signaali korrigeerimisega (MSC) 3D graafikul.

3D graafikul (joonis 7) on lisaks arvesse võetud veel kolmas peakomponent. See võimaldab animeeritud mudelilt paremini näha selliste klasside grupeerumist, mis 2D graafikul kattusid.

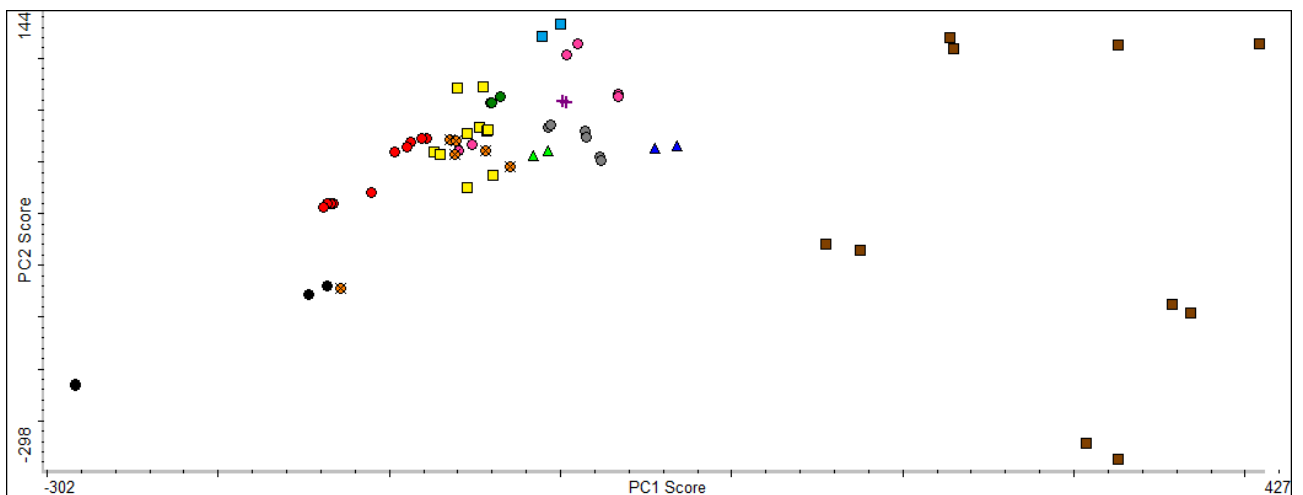
Diskriminantanalüüsi algoritm koostab iga klassi kohta keskmistatud spektri ning seejärel arvutab PCA käigus saadud peakomponentide ruumis uuritava spektri kauguse iga klassi keskmistatud spektrist. Uuritav mineraal klassifitseeritakse sellesse klassi, mille keskmise spektrini on uuritavast spektrist lühim vahemaa. Kesk-IR alas registreeritud puhaste silikaatide klassifitseerimise tulemused on lisa 7 toodud tabelis 8. Valesti klassifitseeritud tulemused on toodud punasel taustal. 63-st ainespektrist klassifitseeriti valesti 9. Enamiku valesti klassifitseeritud spektrite puhul on õigeks aineklassiks järgmisena arvatud klass ehk nii-öelda teine valik. Valesti klassifitseeritud spektritest neljal on kaugused nii esimesest kui teisest valikust väga lähedased.

Arvestades praegu kasutada olnud erinevate klasside esindajate spektrite arvu võib lugeda meetodi antavaid tulemusi rahuldavateks. Edukam klassifitseerimine oleks võimalik, kui täiendada kõiki aineklasse suurema arvu esindajate spektritega.

Samasugune kvalitatiivne analüüs viidi läbi ka kaug-IR alas.



Joonis 8. Silikaatide peakomponentide analüüsi (PCA) tulemused ilma multiplikatiivse signaali korrigeerimisega (MSC) kaug-IR alal.



Joonis 9. Silikaatide peakomponentide analüüsi (PCA) tulemused multiplikatiivse signaali korrigeerimisega (MSC) kaug-IR alal.

Joonisel 9 toodud PCA tulemustest on näha, et hoolimata klasside omavahelistest kattuvustest suudab programm eri klasside spektreid siiski eristada.

Ka kaug-IR ala diskriminantanalüüsi tulemused on toodud lisas 8 tabelis 9. Valesti klassifitseeritud mineraalid on toodud punasel taustal. 64-st spektrist klassifitseeriti valesti 10. Nendest kuuel on ligilähedased tulemused nii klassist 1 kui 2. Samuti oleks veelgi parem klassifitseerimine võimalik, kui täiendada kõiki aineklasse rohkemate esindajatega.

4.2.1 Illiidi ja muskoviidi eristamine peakomponentide meetodil põhineva diskriminantanalüüsiga

Muskoviidi ja illiidi ATR-FT-IR-spektrid võivad olla väga sarnased tänu nende keemilise koostise sarnasusele, kuid eelnevalt loodud diskriminantanalüüsi meetodil on võimalik neid teineteisest

eristada. Illiit on savimineraal ning muskoviit kuulub vilkude alla. Mõlemad on kihtsilikaadid. Lisas 7 olevast tabelist nähtub, et proov „Illiit 2“ on valesti klassifitseeritud vilgu aineklassi ning proovi „Illiit“ korral pakub programm järgmiseks aineklassiks samuti vilgu aineklassi. Sealjuures kaugused klassidest on vägagi lähedased. Suurem eristuvus tuleb esile aga madalate lainearvude juures vahemikus $600 - 80 \text{ cm}^{-1}$ (lisa 8), kus nii illiidi kui muskoviidi proovid on kõik õigesti klassifitseeritud, järgmisteks klassideks ei pakuta vastavalt vilgu ega savi aineklassi ning kauguste vahed järgmiste klassidega on suuremad. Need tulemused näitavad meetodi potentsiaali eristada kahte väga sarnase spektriga ainet omavahel, kuna peakomponentide analüüs on suuteline kasutama väga väikeseid erinevusi spektrites.

4.2.2 Järeldused puhaste silikaatide klassifitseerimise kohta

Teostati põhjalik puhaste silikaatide ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine. Seejärel loodi meetod silikaatsete mineraalide klassifitseerimiseks PCA meetodil baseeruva diskriminantanalüüsiga, kasutades nii kesk-IR kui ka kaug-IR alas mõõdetud spektreid. Sealjuures on oluline spektri kvaliteet. Proovid peenestati uhmriga, et saada kõrge intensiivsuse ja madala müraga spekter. Vajadusel teostati spektritele baasijoone korrigeerimine ning eemaldati atmosfääri mõjud. Programmi sisestati 12 eelmääratud aineklassi põhinedes Nickel-Strunz klassifitseerimissüsteemile. Nendeks olid singel-, hantel-, tsüklo-, ahel-, lintsilikaadid, kloriidid, savid, vilgud, kvartsid, päevakivid, analtsiim/feldšpatoid ning amorfesed mineraalid. Kesk-IR alas klassifitseeriti 63-st spektrist 9. Nendest kuuel on järgmine arvutatud klass õige aineklass. Kaug-IR spektritest klassifitseeriti 64-st sisestatud spektrist valesti 10. Nendest viiel on järgmine arvutatud klass õige aineklass. Sellise klassifitseerimismeetodiga on võimalik saada rahuldavaid tulemusi puhaste silikaatide eristamisel. Tulemusi oleks võimalik parandada täiendades kõiki aineklasse rohkemate silikaatsete mineraalide esindajatega

4.3 Kvantitatiivne analüüs osaliste vähimruutude (PLS) meetodil

Kuna ühekomponentsete mineraalide klassifitseerimine IR spektrite abil oli küllaltki edukas, siis üritati järgmiseks viia infrapunasppektrite abil läbi mitmekomponentsete mineraalsete kvantitatiivset analüüsi kasutades PLS meetodit. PLS meetod loodi, kasutades erinevate protsentuaalsete koostistega seguproovide spektraalset ning protsentuaalset infot, millest viimane saadi XRD mõõtmistest. XRD analüüsimeetodi tulemuste usaldusväärsust kontrolliti mineraalstandardite mõõtmisega, mille koostised on teada suure täpsusega (lähemalt peatükis 4.4).

Kvantitatiivse PLS meetodi võimekust saab hinnata korrelatsioonikoefitsiendi, aga ka kalibreerimisproovide ruutkeskmise vea (RMSEC) ja valideerimise ruutkeskmise vea (RMSECV) parameetrite järgi.

Tabel 1. Kvantitatiivse meetodi RMSEC väärtused ja korrelatsioonikoefitsiendid, RMSECV väärtused ja korrelatsioonikoefitsiendid peale ristvalideerimist ning RMSECV osaprotsent komponentide sisalduste vahemikust.

Komponent	RMSEC	Korr. koef	RMSECV	Korr. koef	Komp. min	Komp. max	Ulatus	RMSECV % ulatusest
Kvarts	11,6	0,8576	15,6	0,7499	1,5	72,7	71,2	21,9
K-päevakivi	10,1	0,3024	10,7	0,1031	0,8	20,7	19,9	53,8
Plagioklass	13,7	0,3518	14,6	0,1643	1,0	26,7	25,7	56,8
Kloriit	9,33	0,3598	10,5	0,0611	0,7	14,0	13,3	78,9
Illiid-Smektiit	17,6	0,5789	19,9	0,4294	2,1	90,3	88,2	22,6
Vilk	11,6	0,3884	12,4	0,2424	0,5	50,9	50,4	24,6
Kaoliniit	2,42	0,9810	6,63	0,8485	0,7	55,4	54,7	12,1
Kaltsiid	3,86	0,9753	6,98	0,9169	0,3	78,4	78,1	8,9
Dolomiit	2,31	0,9734	6,74	0,7701	0,5	11,5	11,0	61,3
Hematiit	4,07	0,9219	9,61	0,4126	1,3	19,9	18,6	51,7
Amfibool	12,1	0,4381	14,8	0,0594	0,6	4,0	3,4	435,3

Korrelatsioonikoefitsient on koefitsient, mis illustreerib mingi korrelatsiooni ehk sõltuvuse kvaliteeti ehk näitab kahe mõõteväärtuse või vaadeldud andmeväärtuste statistilist seost. Mida lähemal on korrelatsioonikoefitsiendi väärtus 1-le, seda parem on lineaarse seose tugevus tegeliku ning ennustatud kontsentratsioonide vahel. Tabelist 1 nähtub, et kvartsi, kaoliniidi, kaltsiidi, dolomiidi ning hematiidi korrelatsioonikoefitsiendid on kõrgemad. Seega on nende komponentide sisaldusi proovides antud meetodiga võimalik määrata. Ülejäänud komponentide korral on seos ennustatud ja tegeliku kontsentratsiooni vahel sedavõrd nõrk, et nende määramine ei ole võimalik. Nähtub, et korrelatsioonikoefitsiendid on kõrgemad komponentide puhul, mis esindavad individuaalset mineraali ning madalamad komponentide puhul, mis esindavad tervet silikaadi rühma.

Peale ristvalideerimise teostamist on näha kõikide komponentide puhul korrelatsioonikoefitsiendi väärtuse langust. See on põhjustatud ristvalideerimise olemusest, kus meetod kvantiseerib iga kalibreerimisstandardit valideerimisstandardina. See tähendab nõrgemat seost konkreetse andmehulgaga, mille baasil meetod on loodud. Samas on meetod sellisel juhul rohkem üldistatud ning kalibreerimismudel töötab paremini tundmatu andmehulgaga (kogutud samadel tingimustel).

Ilmselt kõige sisukam on meetodit hinnata RMSECV ehk ristvalideerimise ruutkeskmise vea parameetri järgi. See saadakse nii, et iga kalibreerimisproovi punkt leitakse vastava proovi kalibratsioonist välja jätmise tingimustes. Nii on tagatud, et vastav proov ei mõjuta kalibratsiooni, mille abil selle sobivust hinnatakse. See tähendab nõrgemat seost konkreetse andmehulgaga, mille baasil meetod on loodud. Samas on meetod sellisel juhul rohkem üldistatud ning kalibreerimismudel töötab paremini tundmatu andmehulgaga (kogutud samadel tingimustel). See näitab, kui hästi

ennustab meetod proovi komponentide kontsentratsioone ning võimaldab saada mõõtemääramatuse ligikaudseid hinnanguid. RMSECV väärtused on samades ühikutes, mis mõõteväärtused, seega käesolevas töös massiprotsentides. RMSECV iseloomustab mõõteväärtuste kvaliteeti. Mida väiksem RMSECV, seda parem, kuid arvestama peab ka vastava parameetri skaala ulatust. Saadud tulemuste põhjal võib väita, et määramine on pigem poolkvantitatiivne kui kvantitatiivne. Tabelist x rohelisega märgitud komponente on võimalik loodud meetodiga tundmatu andmehulga puhul suure usaldusväärsusega määrata, punaseid mitte.

Kuigi kalibreerimise kvaliteeti iseloomustavad RMSECV ja korrelatsioonikoefitsiendi väärtused annavad infot tulemuste usaldusväärsuse kohta, on väga kasulik, kui saadavaid tulemusi saab kinnitada mõne sõltumatu analüüsimeetodiga. Käesolevas töös viidi selleks läbi samadele seguproovidele mõõtmised röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) meetodil. Lisas 10 tabelis 11 on toodud XRD mõõtmistest ning PLS kalibreerimismudelitest pärineva protsentuaalsete koostiste võrdlus kõikide seguproovide kohta. Sellest selgub, et PLS kalibreerimismudeliga saab umbkaudselt sarnased tulemused röntgendifraktsiooni omadega.

Tabel 2. Proovi RS26 IK tiigisavi VII XRD ja PLS tulemuste võrdlus

Komponent	Sisaldus (%)	
	XRD	PLS
	RS26 IK tiigisavi VII	
Kvarts	44,5	38,3
K-päevakivi	7,2	7,0
Plagioklass	12,8	7,2
Kloriit	1,6	0,9
Illiit-Smektiit	7,8	12,0
Vilk	0,8	5,9
Kaoliniit	0,0	2,5
Kaltsiit	13,9	15,6
Dolomiit	10,3	6,8
Hematiit	0,0	2,0
Amfibool	1,0	-0,4

Tabel 3. Proovi RS06 PS03 (Liivamäe) 2 XRD ja PLS tulemuste võrdlus

Komponent	Sisaldus (%)	
	XRD	PLS
	RS06 PS03 (Liivamäe) 2	
Kvarts	72,7	47,5
K-päevakivi	5,6	10,0
Plagioklass	6,3	12,5
Kloriit	0,0	2,8
Illiit-Smektiit	2,1	15,4
Vilk	7,9	4,5
Kaoliniit	4,7	11,5
Kaltsiit	0,0	3,3
Dolomiit	0,0	0,8
Hematiit	0,0	2,3
Amfibool	0,0	1,1

Tabelis 2 on välja toodud sellise proovi analüüsitulemused, mis langevad kahe erineva meetodi puhul suhteliselt hästi kokku. Samas tabelis 3 on proovi analüüsitulemused, mis eksivad üksteise suhtes suurel määral.

Saadud tulemuste põhjal võib öelda, et kasutatud osaliste vähimruutude meetodi abil on võimalik teha poolkvantitatiivset analüüsi. Kõrgema usaldusväärsusega tulemuste saamiseks oleks vaja juurde

mitmekomponentseid kalibrante, mille komponentide protsentuaalsed sisaldused varieeruksid kogu huvipakkuvate sisalduste skaala ulatuses. Selliseid täpsete protsentuaalsete koostistega kalibrante on paraku kommertsiaalselt raske leida ning vastavad segud tuleks ise valmistada.

4.3.1 PLS meetodi rakendamine reaalsele proovile

Loodud PLS meetodit rakendati arheoloogilisele proovile, mis ei olnud algse kalibreerimismudeli koostamisega mingil moel seotud. Kinnitavad analüüsid tehti XRD meetodil. Alltoodud tabelis on kõrvutatud sellistel tingimustel teostatud PLS analüüsi tulemused ning vastava proovi XRD mõõtmistest saadud tulemused.

Tabel 4. Tundmatu arheoloogilise proovi XRD ja PLS tulemuste võrdlus

Komponent	Sisaldus (%)	
	XRD	PLS
	RS58 tundmatu savikild	
Kvarts	45,6	34,2
K-päevakivi	6,9	9,3
Plagioklass	25,8	11,5
Kloriit	0,0	4,5
Illit-Smektiit	11,5	16,0
Vilk	3,4	5,7
Kaoliniit	2,9	3,6
Kaltsiit	2,8	0,6
Dolomiit	0,0	0,2
Hematiit	0,0	1,7
Amfibool	1,1	5,8

Tabelist 4 nähtub, et loodud PLS meetod töötab tundmatu proovi korral rahuldavalt poolkvantitatiivse analüüsi tingimustes. Põhjuseid tulemuste erinemiseks on mitmeid. Erinevate komponentide standardspektrid on mõnel juhul väga sarnased. Juhul, kui need on erinevad, võivad komponentide neeldumismaksimumid seguproovi spektris siiski omavahel kattuda. Tugevalt mõjutab tulemusi spektri kvaliteet ehk selle korrektse mõõtmise ja töötlemise tingimused. Lisafaktoriks võib olla proovi kogus. Infrapunaspektroskoopia meetodil mõõdetud tulemused võivad olla täpsemad röntgendifraktsiooni mõõtmistulemustest, kui seguproov sisaldab amorfset faasi, mida XRD ei suuda piisava täpsusega tuvastada. Lisaks mõjutab tulemusi difraktogrammide töötlemise keerukus ning võimetus mõningate ainete puhul eristada sama keemilise koostise, kuid erineva kristallstruktuuriga erimeid.

Edaspidistes uurimustes annaks tulemusi parandada, kui mõõta samast proovist rohkem spektreid ning kasutada PLS meetodis nendest loodud keskmistatud spektrit. See tagaks kõikide komponentide kaasatuse analüüsis, protsentuaalse sisalduse usaldusväärsuse tõusu ning vähendaks konkreetsete

analüüsi tingimuste mõju tulemustele.

4.3.2 Järeldused kvantitatiivse analüüsi kohta

Teostades silikaatseid aineid sisaldavatele tundmatutele seguproovidele kvantiseerimist on loodud meetodiga võimalik saada rahuldavaid tulemusi poolkvantitatiivse analüüsi tingimustes, mis nähtub ristvalideerimisest saadud RMSECV tulemustest (tabel 1). Meetodi eksimuste põhjusteks võivad olla komponentide puhaste standardspektrite sarnasus, komponentide piikide kattumine seguproovi spektris, spektri kvaliteet, proovi kogus jmt. Veelgi paremaid tulemusi oleks võimalik saada mitmekomponentsete kalibrantidega, mille komponentide protsentuaalsed sisaldused varieeruksid kogu skaala ulatuses ning kasutades rohkematest mõõtmistest saadud keskmistatud spektreid.

4.4 Röntgendifraktsioonanalüüsi meetodi valideerimine mineraalstandarditega

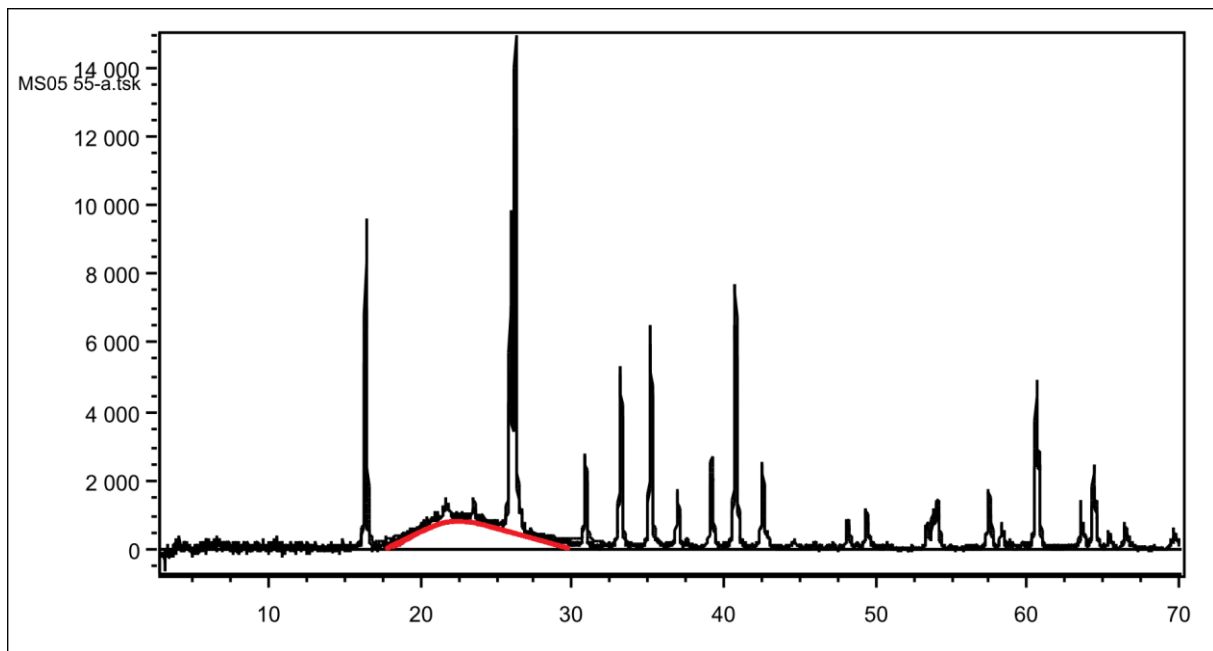
XRD mõõtmistulemuste usaldusväärsust kontrolliti mineraalide referentsstandarditega, milles elementide ja/või kristalliliste faaside sisaldused on kõrge täpsusega teada.

Tabel 5. Mineraalstandardite XRD mõõtetulemuste ning originaalpassidest pärineva koostisinfo võrdlus

Komponent	NSV pass	XRD	Komponent	NSV pass	XRD
MS01 1-v			MS04 44-b		
SiO ₂	10,51%	7,30%	SiO ₂	8,00%	5,70%
Üldraud	51,81%	58,26%	Mn	47,46%	1,88%
MS02 3-v			Üldraud	1,38%	1,88%
SiO ₂	19,19%	16,30%	MgO	1,39%	0,68%
Üldraud	54,70%	58,54%	CaO	3,19%	3,15%
MS03 4-v			MS05 55-a		
SiO ₂	6,48%	1,01%	SiO ₂	58,57%	54,18%
Al ₂ O ₃	1,71%	0,43%	Al ₂ O ₃	34,00%	38,32%
Üldraud	54,73%	57,52%	MS06 56-b		
CaO	5,64%	5,52%	SiO ₂	96,20%	98,50%
P	0,44%	0,57%	MS08 130-a		
			SiO ₂	1,77%	0,70%

Enamikku tulemusi saame lugeda kokkulangevaks. Väiksemad ebakõlad võivad olla põhjustatud vastavate elementide kuulumisest erinevatesse faasidesse. MS03 4-v proovi puhul on kloriidist (ja võib-olla veel mõnest mineraalist) tulenev SiO₂ arvesse võtmata ning selle tegelik sisaldus on suurem. Seega ei saagi need tulemused kokku langeda. Mitte-kokkulangev tulemus on märgitud punasega. Tulemused loetakse kokkulangevaks, kui sisaldusprotsentide lahknevus jääb ~5% piiresse, keeruliste faasidega ainete puhul äärmisel juhul kuni ~10%. Amorfse faasi mõju avaldub näiteks proovi MS05

55-a puhul, mis sisaldab amorfset klaasjat faasi. Selle tunneb ära aine difraktogrammis oleva laia madala maksimumi järgi. Valdavalt koosneb see aine SiO_2 faasidest. Nii SiO_2 kui ka Al_2O_3 puhul on XRD tulemused arvutustes esmasel tasemel korrigeeritud amorfse klaasja faasi suhtes.



Joonis 10. Proovi MS05 55-a difraktogramm. Punasega on märgitud amorfse klaasi põhjustatud lai maksimum.

Tabeli andmetest nähtub, et XRD mõõtmistulemused ning ainete originaalpassidest pärinev info langeb enamikul juhtudest hästi kokku. Seega saame XRD mõõtmistulemusi usaldada ning kvantitatiivse IR analüüsi usaldusväarsuse kontrollimisel kasutada.

5 KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli teostada põhjalikud silikaatseid mineraale sisaldavate ainete uuringud laias lainearvude vahemikus (4000-50 cm⁻¹) kasutades ATR-FT-IR spektroskoopilist meetodit. Hinnati meetodi võimekust. Saadud IR spektrite alusel katsetati silikaatide klassifitseerimise võimalikkust kasutades peakomponentide analüüsi (PCA) ning kvantitatiivse analüüsi teostamise võimalusi PLS meetodil.

Kokku analüüsiti 37 puhast ühekomponentset silikaatset mineraali, 12 mineraalstandardit ning 50 mitmekomponentset seguproovi. Igast proovist mõõdeti 2 ATR-FT-IR spektrit nii kesk- kui ka kaug-IR alas ning kokku registreeriti 396 ATR-FT-IR spektrit.

Kõigepealt teostati põhjalik puhaste silikaatide ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine, kus leiti, et nii kesk- kui ka kaug-IR alas registreeritud silikaatide ATR-FT-IR spektrid on teineteisest piisavalt erinevad ning neid on võimalik edukalt kasutada tundmatu seguproovi komponentide identifitseerimisel. Kaug-IR alas on silikaatseid aineid vähe analüüsitud ning sellised puhaste ainete ATR-FT-IR spektrid on unikaalsed. Kõik töös registreeritud ATR-FT-IR spektrid pannakse meie töögrupis loodud ATR-FT-IR spektrite andmebaasi veebilehele (http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/) tehes need nii ka teistele huvilistele need kättesaadavaks.

Seejärel loodi meetod silikaatsete mineraalide klassifitseerimiseks kasutades nii kesk-IR kui ka kaug-IR alas registreeritud ATR-FT-IR spektreid ning PCA meetodil baseeruvat diskriminantanalüüsi. Programmi sisestati 12 eelmääratud aineklassi põhinedes Nickel-Strunz klassifitseerimissüsteemile. Nendeks olid singel-, hantel-, tsüklo-, ahel-, lintsilikaadid, kloriidid, savid, vilgud, kvartsid, päevakivid, analtsiim/feldšpatoid ning amorfised mineraalid. Meetodi hindamiseks kasutatud 63-st spektrist klassifitseeriti valesti 9. Nendest kuuel on järgmine arvutatud klass õige aineklass. Madalatel lainearvudel klassifitseeriti 64-st sisestatud spektrist valesti 10. Nendest viiel on järgmine arvutatud klass õige aineklass. Samas piirkonnas klassifitseerib meetod õigesti ka illiiti ja muskoviiti, millel on väga sarnane keemiline koostis. Leiti, et klassifitseerimismeetodiga on võimalik rahuldavalt eristada puhtaid silikaate ning tulemusi oleks võimalik parandada, kui täiendada kõiki aineklasse rohkemate ühekomponentsete mineraalide esindajatega.

Töö viimases etapis üritati läbi viia mitmekomponentsete seguproovide kvantitatiivset analüüsi kasutades PLS meetodit. PLS meetod loodi, kasutades erinevate protsentuaalsete koostistega seguproovide spektraalset ning protsentuaalset infot, milledest viimane saadi XRD mõõtmistest. Leiti, et loodud PLS meetodiga on võimalik saada rahuldavaid tulemusi poolkvantitatiivse analüüsi tingimustes, mis nähtub ristvalideerimisest saadud RMSECV tulemustest. Veelgi paremaid tulemusi

oleks võimalik saada, kui lisada PLS meetodisse rohkem erineva protsentuaalse sisaldusega mitmekomponendilisi standardeid.

Tehtud uuringud näitavad, et ATR-FT-IR meetodit on võimalik kasutada silikaatide määramiseks, klassifitseerimiseks ning poolkvantitatiivseks analüüsiks. ATR-FT-IR on kiire, lihtne ja vähest proovikogust vajav analüüsimeetod, millega on võimalik määrata nii kristallilisi kui ka amorfseid aineid. Leiti, et ATR-FT-IR on XRD kõrval (ja teatud proovide puhul isegi parem) igati sobilik meetod silikaatsete ainete analüüsimiseks ja määramiseks.

6 SUMMARY

ANALYSIS OF SILICATES USING ATR-FT-IR SPECTROSCOPY

Kristina Kundla

The objective of this Bachelor's thesis was to conclude thorough investigation on samples including silicate minerals in a wide wavenumber range ($4000 - 50 \text{ cm}^{-1}$) using ATR-FT-IR spectroscopic method and the investigation of the method's capability was conducted. The possibility of classifying silicates using primary component analysis (PCA) and quantifying samples with partial least squares (PLS) method was tested. 37 single-component silicate minerals, 12 mineral standards and 50 multiple-component mixed samples were analysed. 2 spectrums were collected in both mid- and far-IR region for each sample, all together 396 spectrums.

Firstly the interpretation of silicate infrared spectrums was conducted, where it was determined, that the registered silicate ATR-FT-IR spectrums are distinctive enough from each other and it is possible to use them for identifying an unknown sample's components. The far-IR region of silicate minerals hasn't been researched a lot and such silicate spectrums from that region are unique. All of the ATR-FT-IR spectrums from this thesis have been or will be uploaded to the ATR-FT-IR spectrum database website (http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/) created by our working group, making it available to public.

Secondly a method was created for classifying silicate minerals based on the registered ATR-FT-IR spectrums for both mid- and far-IR regions, using discriminant analysis based on PCA method. 12 pre-defined sub-classes, based on the Nickel-Strunz classification, were entered into the program. These were ortho-, soro-, cyclo-, single chain ino-, double chain inosilicates, chlorites, clays, micas, quartzes, feldspars, analcime/feldspathoid and amorphous minerals. 9 out of 63 spectrums were misclassified. For 6 out of those the next calculated class was correct. In far-IR region 10 out of 64 spectrums were misclassified. For 5 out of those the next calculated class was correct. The method also calculates classes correctly in the same region for illite and muscovite, which have very similar chemical compositions. Qualitative method's results for differentiating silicate minerals are satisfactory and results could be improved by supplementing all of the sub-classes with more single-component mineral samples.

Mixed samples containing silicate minerals were quantified using partial least squares (PLS) method. The method was created, using the spectral and compositional information of multiple-component samples with different percentage of components. The latter was acquired from X-ray diffraction measurements. It is possible to conduct semi-quantitative analysis with the

created method, as shows from the RMSECV values gained from cross-validation. Even better results could be obtained by adding a wider variety of multiple-component calibration samples to the method.

Conducted researches prove that is possible to use ATR-FT-IR method for identification, classification and semi-quantification of silicates. ATR-FT-IR is a fast and a simple method, which requires only a small amount of the sample. One can use it to analyse both crystalline and amorphous substances. It concludes that next to XRD method, ATR-FT-IR is a suitable method for analyzing samples that include silicate minerals (and in some cases gives out even better results).

7 KASUTATUD KIRJANDUS

1. Moore, D. M.; Reynolds, R. C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*; Oxford University Press: Oxford, **1997**; pp 14, 17, 61, 104, 228, 248, 250, 259.
2. Hefferan, K.; O'Brien, J. *Earth materials*; Wiley-Blackwell: Chichester, West Sussex, UK, 2010.
3. Klein, C.; Philpotts, A. R. *Earth materials: introduction to mineralogy and petrology*; Cambridge University Press: New York, **2013**; p 21.
4. Atkins, P. W.; Jones, L. *Keemia alused: Teekond teadmiste juurde*; Tartu Ülikooli Kirjastus: Tartu, 2012.
5. Meunier, A., *Clays*; Springer: Berliin, 2005.
6. Rohlin, L. *Keraamika käsiraamat*; Eesti Kunstiakadeemia, Eesti Disainikeskus: Tallinn, 2012.
7. Chamley Hervé. *Clay sedimentology*; Springer-Verlag: Berlin, **1989**; p 7.
8. Carretero, M. *Applied Clay Science*, **2002**, 21 (3-4); pp 155–163.
9. Choy, J.; Choi, S.; Oh, J.; Park, T. *Applied Clay Science*, **2007**, 36 (1-3); pp 122–132.
10. Aguzzi, C.; Cerezo, P.; Viseras, C.; Caramella, C. *Applied Clay Science*, **2007**, 36 (1-3); pp 22–36.
11. Nickel-Strunz Classification (Ver. 10) <http://webmineral.com/strunz.shtml> (külastatud 10. aprill, 2016).
12. Strawn, D. G.; Bohn, H. L.; O'Connor, G. A. *Soil chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, **2015**; p 157.
13. Mukherjee, S. *The science of clays: applications in industry, engineering and environment*; Springer: Dordrecht, 2013.
14. Cyclosilicate <https://www.britannica.com/science/cyclosilicate> (külastatud 10. mai, 2016).
15. Monroe, J. S.; Wicander, R. *The changing Earth exploring geology and evolution*; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, **2008**; p 71.
16. Atkins, P. W.; Paula, J. D. *Elements of physical chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2009.
17. Koenig, J. L. *Infrared and Raman spectroscopy of polymers*; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K., **2001**; p 7.
18. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Second Edition*; CRC Press: Boca Raton, 2011.

19. Leito, I. Analüütilise keemia eripraktikumi (FKKM.01.019) materjalid.
Polümeeride ja pinnakattematerjalide analüüs mikro-ATR-FT-IR spektroskoopia meetodil, **2007**, Tartu Ülikool. http://tera.chem.ut.ee/~ivo/tech_anal/IR.doc
20. FTIR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)
http://www.perkinelmer.com/cmsresources/images/44-74844tch_ftiratr.pdf (külastatud 9. juuli, 2016).
21. Mirabella, F. M. *Internal reflection spectroscopy: theory and applications*; Marcel Dekker: New York, 1993.
22. Müller C. M., Pejčić B., Esteban L., Piane C. D., Raven M., Mizaikoff B.: *Infrared attenuated total reflectance spectroscopy: an innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems*. Scientific Reports, **2014**, vol. 4; pp 1–11.
23. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared spectroscopy in conservation science*; Getty Conservation Institute: Los Angeles, 1999.
24. Stuber, E.; Cole, J.; MacDuff, D. Cristobalite or Opal? A Confirmation of XRD Determination using FTIR.
http://www.galsonlabs.com/resourcecenter/_pdf/cristobalite_opal_poster.pdf (külastatud 15. mai, 2016).
25. Vahur, S. FT- IR spektroskoopia võimalused ja piirangud kunstiobjektide uurimisel. Magistritöö; Tartu, 2005.
26. *TQ Analyst User's Guide*; Thermo Fisher Scientific.
27. Power, V.; Lehe, L. Principal Component Analysis explained visually
<http://setosa.io/ev/principal-component-analysis/> (külastatud 5. mai, 2016).
28. van der Marel, H. W.; Beutelspacher, H. *Atlas on infrared spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1976.
29. Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*; CRC Press: Boca Raton, **1999**; pp 168-169
30. Vahur, S. Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments. Doktoritöö; Tartu Ülikooli Kirjastus: Tartu, 2010.
31. Farmer, V. C. (Ed.) *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, London, 1974.
32. Schroeder, P.A. *Infrared Spectroscopy in clay science*: In CMS Workshop Lectures, Vol. 11, Teaching Clay Science, A. Rule and S. Guggenheim, eds., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, **2002**; pp 181-206.
33. Plummer, C. C.; McGearry, D.; *Physical Geology*; Wm. C. Brown: Dubuque, IA, 1991.

34. Mineralogy database <http://www.mindat.org/> (külastatud 18. august, 2016).
35. Cristallography <http://webmineral.com/crystall.shtml> (külastatud 10. juuli, 2016).

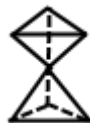
8 LISAD

LISA 1

Joonis 11. Silikaatide aineklasside struktuurid [33]



1. Singelsilikaat



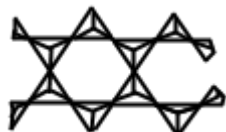
2. Hantelsilikaat



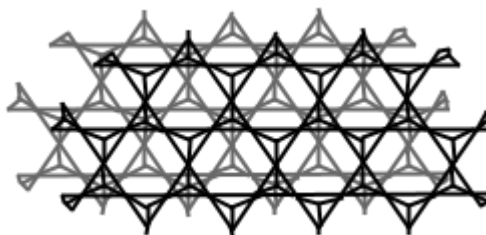
3. Tsüklosilikaat



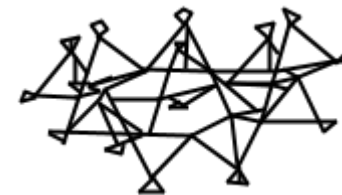
4. Ahelsilikaat



5. Lintsilikaat



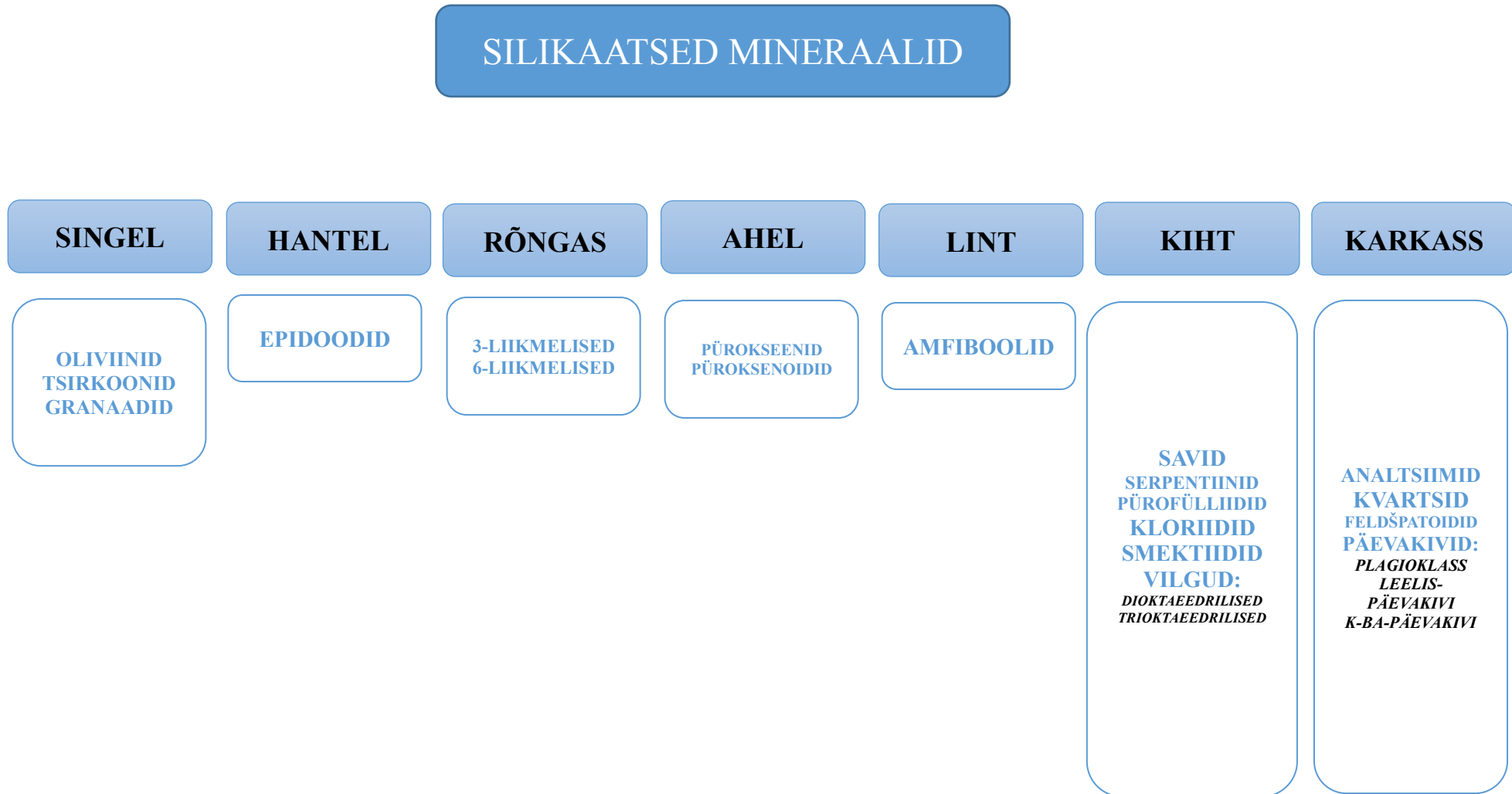
6. Kihtsilikaat



7. Karkass-silikaat

LISA 2

Joonis 12. Silikaatsete mineraalid klasside ja rühmade jaotus



LISA 3

Tabel 6. Käesolevas töös kasutatud ühekomponentsete silikaatsete mineraalide nimekiri [34]

Nimetus	Keemiline koostis	Struktuur (vt. Lisa 5)
Singelsilikaadid		
Almandiin	$\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Isomeetiline - heksoktaedriline
Oliiviin	$\text{Mg}_{1.6}\text{Fe}^{2+}_{0.4}(\text{SiO}_4)$	Rombiline - dipüramidaalne
Sillimaniit	$(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)$	Rombiline - dipüramidaalne
Hantelsilikaadid		
Epidoot	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_{2.25}\text{Al}_{0.75}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	Monokliinne - prismaline
Tsüklosilikaadid		
Kordieriit	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Rombiline - dipüramidaalne
Ahelsilikaadid		
Diopsiid	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	Monokliinne - prismaline
Lintsilikaadid		
Amfibool *	$\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (üldine valem)	-
Küünekivi	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{0.75}\text{Fe}^{3+}_{0.25}(\text{Si}_7\text{AlO}_{22})(\text{OH})_2$	Monokliinne - prismaline
Kiitsilikaadid		
Biotiit	$\text{KMg}_{2.5}\text{Fe}^{2+}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.75}\text{F}_{0.25}$	Monokliinne - prismaline
Flogopiit	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}(\text{OH})$	Monokliinne - prismaline
Glaukoniit	$\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{1.3}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}^{2+}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{3.8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Monokliinne - prismaline
Illiid (lisanditega)	$\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}^{2+}_{0.1}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	Monokliinne - prismaline
Kaoliniit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Trikliinne - pediaalne
Kloriid *	$\text{A}_{5-6}\text{T}_4\text{Z}_{18}$ (üldine valem)	Monokliinne - prismaline
Montmorilloniit	$\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$	Monokliinne - prismaline
Muskoviit	$\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.8}\text{F}_{0.2}$	Monokliinne - prismaline
Smektiit *	$\text{A}_{0.3}\text{D}_{2-3}[\text{T}_4\text{O}_{10}]\text{Z}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (üldine valem)	-
Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Monokliinne - prismaline
Vilgukivi *	$\text{AB}_{2-3}(\text{X, Si})_4\text{O}_{10}(\text{O, F, OH})_2$ (üldine valem)	-
Karkass-silikaadid		
Albiit	$\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$	Trikliinne - pinakoidaalne
Amasoniid	KAlSi_3O_8	Trikliinne - pinakoidaalne
Analtsiim	$\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	Trikliinne - pediaalne
Kaltседon	SiO_2	Trigonaalne - monokliinne
Kvarts (Piusa)	SiO_2	Trigonaalne - trapetsoedriline
Kvarts (Uural)	SiO_2	Trigonaalne - trapetsoedriline
Labradoriid	$\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$	Trikliinne - pinakoidaalne
Lasuriit	$\text{Na}_3\text{CaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$	Isomeetiline - hekstetraedriline
Mikroliin	KAlSi_3O_8	Trikliinne - pinakoidaalne
Mäekristall	SiO_2	Trigonaalne - trapetsoedriline
Nefeliin	$\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Al}(\text{SiO}_4)$	Heksagonaalne - püramidaalne
Piimkvarts	SiO_2	Trigonaalne - trapetsoedriline
Plagioklass *	$(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ (üldine valem)	-
Amorfseid		
Kobediatoomiit	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Amorfne
Opaal	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Amorfne
Mitte-silikaatsed puhtad mineraalid ja mitmekomponentsed mineraalised		
Dolomiit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Trigonaalne-romboedriline
Hematiit	Fe_2O_3	Trigonaalne
Kaltsiid	CaCO_3	Trigonaalne
Epidoot-kvarts	-	-
Glaukoniit-dolomiit	-	-
Illiid-smektiit	-	-

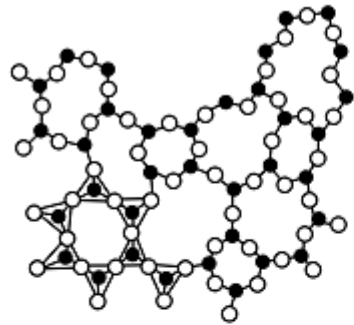
* - Rühma esindaja

LISA 4

Tabel 7. Käesolevas töös kasutatud mitmekomponentsed seguproovid

Seguproovi nimetus	Päritolu
RS01 PS05 (Luhamaa).SPA	<i>TÜ Geoloogia osakond</i>
RS02 PS07 (Misso_punane).SPA	
RS03 PS09 (Pärnu laht).SPA	
RS04 PS01 (Arumetsa).SPA	
RS05 PS02 (Küllatüva).SPA	
RS06 PS03 (Liivamäe).SPA	
RS07 PS04 (Värtemäe).SPA	
RS08 PS06 (Misso_Joosu).SPA	
RS09 PS08 (Kunda).SPA	
RS10 F352 (Kinnekulle).SPA	
RS11 eesti savi (Laeva).SPA	<i>Safran OÜ</i>
RS12 nr262 (Armeenia bentoniit).SPA	
RS13 kaoliniit (Saksa Valge).SPA	<i>TÜ Arheoloogia osakond</i>
RS14 Lõuna-Eesti ookerpunane + savipulber.SPA	
RS15 potikild V (Kukruse).SPA	<i>TÜ Geoloogia osakond</i>
RS16 Kukruse poti seest savitükk V.SPA	
RS17 F36P 0B04-14 bentoniit.SPA	<i>Safran OÜ</i>
RS18 Lõuna-Eesti punane savipulber.SPA	
RS19 Põhja-Eesti savipulber.SPA	<i>Ivari Kaljurand</i>
RS20 IK tiigisavi I.SPA	
RS21 IK tiigisavi II.SPA	
RS22 IK tiigisavi III.SPA	
RS23 IK tiigisavi IV.SPA	
RS24 IK tiigisavi V.SPA	
RS25 IK tiigisavi VI.SPA	
RS26 IK tiigisavi VII.SPA	
RS27 Rumeenia fundata.SPA	<i>Erakogu</i>
RS28 Kukruse I.SPA	<i>TÜ Arheoloogia osakond</i>
RS29 Kukruse VI.SPA	
RS30 Kukruse IX.SPA	
RS31 Kukruse XV.SPA	
RS32 Kukruse XXXVII.SPA	
RS33 XLIII (Kukruse).SPA	
RS34 EO savikild I.SPA	<i>TÜ Arheoloogia osakond dr. Ester Oras</i>
RS35 EO savikild II.SPA	
RS36 EO savikild III.SPA	
RS37 EO savikild IV.SPA	
RS38 EO savikild V.SPA	
RS39 EO savikild VI.SPA	
RS40 EO savikild VII.SPA	
RS41 EO savikild VIII.SPA	
RS42 EO savikild IX.SPA	
RS43 EO savikild X.SPA	
RS44 EO savikild XI.SPA	
RS45 EO savikild XII.SPA	
RS46 EO savikild XIII.SPA	<i>Professor Ivo Leito</i>
RS47 valge killustiku tolmu.SPA	
RS48 Ehitusliiv.SPA	
RS49 Vanemuise tururistmik.SPA	<i>Erakogu</i>
RS50 Mineraalpuuder.SPA	

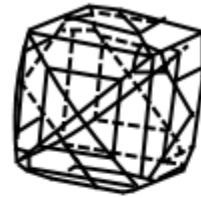
Joonis 13. Kristallide süngooniad [35]



Amorfne



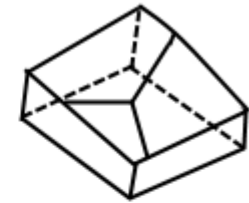
Isomeetiline -
heksoktaeedriline



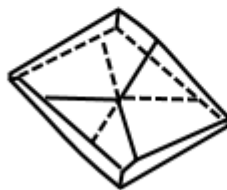
Isomeetiline -
hekstetraeedriline



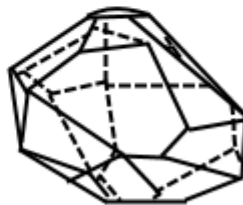
Monokliinne -
prismaline



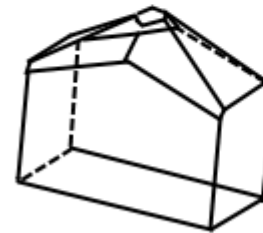
Trikliinne -
pediaalne



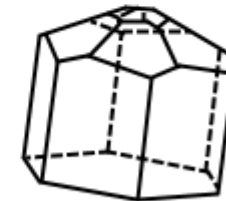
Trikliinne -
pinakoidaalne



Trigonaalne -
trapetsoeedriline



Rombiline -
dipüramidaalne



Heksagonaalne -
püramidaalne

LISA 6

Joonis 14. TQ Analyst™ Pro programmis diskriminantanalüüsi juures eelmääratud aineklassid

The screenshot shows the TQ Analyst Pro software interface. The title bar indicates the file path: [C:\Users\Krissu\Documents\Documents\Ülikool\0 Laboritöö\Minu lõputöö\Praktiline\TQ Analyst\Kundla_kvalitatiivne_2.qnt]. The menu bar includes File, Edit, View, Diagnostics, Window, and Help. Below the menu bar are buttons for Calibrate, Quantify, Explain, and Close, along with a Performance Index: N/A Previous: N/A and a green Calibrated status indicator.

The main window has several tabs: Description, Pathlength, Classes (selected), Standards, Spectra, Regions, Other, and Report. Below the tabs is an 'Alphabetize...' button and a 'Classification Uncertainty' section with a checkbox for 'Use class uncertainty'.

The 'Classes Table' is displayed below:

Index	Class Name	Abbrev.	Standards
0	Singel	S	6
1	Hantel	H	2
2	Tsüklo	C	2
3	Ahel	Ah	2
4	Lint	L	4
5	Kloriit	Kl	2
6	Savi	S	10
7	Vilk	V	5
8	Kvarts	Q	10
9	Päevakivi	P	10
10	Karkass	Ka	6
11	Amorfne	Am	4
12			

LISA 7

Tabel 8. Diskriminantanalüüsi tulemused kesk-IR alas. Valesti klassifitseeritud spektrid on märgitud punasel taustal

Spekter	Tegelik klass	Arvutatud klass 1	Kaugus klassist 1	Järgmine arvutatud klass (klass 2)	Kaugus klassist 2
Albiit 2	Päevakivi	Päevakivi	1,128	Tsüklo	2,2672
Albiit	Päevakivi	Päevakivi	1,1515	Tsüklo	2,3025
Almandiin 2	Singel	Singel	1,2831	Lint	1,925
Almandiin	Singel	Singel	1,2812	Lint	1,9394
Amasoniit 2	Päevakivi	Päevakivi	1,1833	Tsüklo	2,424
Amasoniit	Päevakivi	Päevakivi	1,1362	Tsüklo	2,3727
Amfibool 2	Lint	Lint	0,3233	Vilk	0,6969
Amfibool	Lint	Lint	0,378	Vilk	0,6867
Analtsiim 2	Karkass	Karkass	1,2261	Kloriit	1,707
Analtsiim	Karkass	Karkass	1,2541	Kloriit	1,6936
Biotiit 2	Vilk	Vilk	0,8507	Kloriit	1,2194
Diopsiid 2	Ahel	Ahel	0,0684	Singel	1,1404
Diopsiid	Ahel	Ahel	0,0684	Singel	1,1172
Epidoot 2	Hantel	Hantel	0,0447	Singel	1,0194
Epidoot	Hantel	Hantel	0,0447	Singel	1,0343
Flogopiit 2	Vilk	Vilk	0,9782	Singel	1,0753
Glaukoniit 2	Vilk	Savi	0,8542	Vilk	1,1881
Glaukoniit	Vilk	Savi	0,9089	Vilk	1,0225
Illiit (lisanditega) 2	Savi	Vilk	0,8447	Savi	0,8542
Illiit (lisanditega)	Savi	Savi	0,8931	Vilk	0,9308
Kaltsedon 2	Kvarts	Kvarts	1,1582	Amorfne	1,5859
Kaltsedon	Kvarts	Kvarts	1,0307	Amorfne	1,6482
Kaoliniit 2	Savi	Savi	1,3984	Vilk	2,0868
Kaoliniit	Savi	Savi	1,384	Vilk	2,0711
Kloriit 2	Kloriit	Kloriit	0,0978	Vilk	1,4041
Kloriit	Kloriit	Kloriit	0,0978	Karkass	1,3368
Kobediatomiit 2	Amorfne	Amorfne	0,8968	Kvarts	2,646
Kobediatomiit	Amorfne	Amorfne	1,0346	Kvarts	2,7437
Kordieriit 2	Tsüklo	Tsüklo	0,1437	Päevakivi	1,6093
Kordieriit	Tsüklo	Tsüklo	0,1437	Päevakivi	1,5857
Kvarts (Piusa) 2	Kvarts	Kvarts	0,3885	Amorfne	2,4089
Kvarts (Piusa)	Kvarts	Kvarts	0,461	Amorfne	2,4251
Kvarts (Uural) 2	Kvarts	Kvarts	0,6233	Amorfne	2,5227
Kvarts (Uural)	Kvarts	Kvarts	0,6505	Amorfne	2,4675
Küünekivi 2	Lint	Lint	0,3239	Singel	0,9874
Küünekivi	Lint	Lint	0,3799	Singel	0,9494
Labradoriit 2	Päevakivi	Päevakivi	0,8728	Tsüklo	1,2088

Labradoriit	Päevakivi	Päevakivi	0,8513	Tsüklo	1,2129
Lasuriit 2	Karkass	Lint	0,7571	Karkass	1,1023
Lasuriit	Karkass	Lint	0,6995	Karkass	1,0559
Mikrokliin 2	Päevakivi	Päevakivi	0,9172	Tsüklo	1,7376
Mikrokliin	Päevakivi	Päevakivi	0,9514	Tsüklo	1,7715
Montmorilloniit 2	Savi	Savi	0,8377	Vilk	1,2919
Montmorilloniit	Savi	Savi	0,8201	Vilk	1,2778
Muskoviit 2	Vilk	Vilk	0,8647	Singel	1,1791
Mäekristall 2	Kvarts	Kvarts	0,411	Amorfne	2,1498
Mäekristall	Kvarts	Kvarts	0,5027	Amorfne	2,2689
Nefeliin 2	Karkass	Karkass	1,2377	Savi	1,7662
Nefeliin	Karkass	Karkass	1,2488	Savi	1,8089
Oliviin 2	Singel	Hantel	0,7948	Singel	1,1047
Oliviin	Singel	Hantel	0,7708	Ahel	1,1378
Opaal 2	Amorfne	Amorfne	1,098	Kvarts	1,9035
Opaal	Amorfne	Amorfne	0,8413	Kvarts	1,9422
Piimkvarts 2	Kvarts	Kvarts	0,4071	Amorfne	2,3357
Piimkvarts	Kvarts	Kvarts	0,378	Amorfne	2,2487
Plagioklass 2	Päevakivi	Päevakivi	0,6834	Tsüklo	1,4134
Plagioklass	Päevakivi	Päevakivi	0,6671	Tsüklo	1,3098
Sillimaniit 2	Singel	Singel	1,0393	Lint	1,0931
Sillimaniit	Singel	Singel	0,99	Lint	1,0307
Smektiit 2	Savi	Savi	0,7875	Vilk	1,3067
Smektiit	Savi	Savi	0,7715	Vilk	1,282
Talk 2	Savi	Karkass	1,3149	Lint	1,3779
Talk	Savi	Karkass	1,2013	Lint	1,2688

LISA 8

Tabel 9. Diskriminantanalüüsi tulemused kaug-IR alas. Valesti klassifitseeritud spektrid on märgitud punasel taustal

Spekter	Tegelik klass	Arvutatud klass 1	Kaugus klassist 1	Järgmine arvutatud klass (klass 2)	Kaugus klassist 2
Albiit 2	Päevakivi	Päevakivi	1,3874	Tsüklo	2,9188
Albiit	Päevakivi	Päevakivi	1,4454	Tsüklo	2,9809
Almandiin 2	Singel	Singel	1,2536	Karkass	1,4879
Almandiin	Singel	Singel	1,2277	Karkass	1,486
Amasoniit 2	Päevakivi	Päevakivi	1,3927	Tsüklo	3,1134
Amasoniit	Päevakivi	Päevakivi	1,2956	Tsüklo	2,9571
Amfibool 2	Lint	Lint	0,2558	Ahel	0,6638
Amfibool	Lint	Lint	0,2855	Ahel	0,6558
Analtsiim 2	Karkass	Kloriit	1,0351	Karkass	1,0715
Analtsiim	Karkass	Kloriit	0,9853	Singel	1,0163
Diopsiid 2	Ahel	Ahel	0,0814	Lint	0,6598
Diopsiid	Ahel	Ahel	0,0814	Lint	0,6113
Epidoot 2	Hantel	Hantel	0,0362	Singel	1,7881
Epidoot	Hantel	Hantel	0,0362	Singel	1,7475
Flogopiit 2	Vilk	Vilk	0,6975	Lint	0,9337
Flogopiit	Vilk	Vilk	2,0365	Savi	2,6731
Glaukoniit 2	Vilk	Lint	0,5474	Savi	0,7231
Glaukoniit	Vilk	Lint	0,478	Savi	0,7399
Illiit (lisanditega) 2	Savi	Savi	0,641	Lint	0,8397
Illiit (lisanditega)	Savi	Savi	0,6677	Lint	0,7773
Kaltsedon 2	Kvarts	Kvarts	0,771	Savi	1,1928
Kaltsedon	Kvarts	Kvarts	0,8648	Savi	1,1393
Kaoliniit 2	Savi	Savi	1,3721	Lint	1,9993
Kaoliniit	Savi	Savi	1,1	Lint	1,6585
Kloriit 2	Kloriit	Kloriit	0,0645	Lint	1,0041
Kloriit	Kloriit	Kloriit	0,0645	Lint	0,9287
Kobediatomiit 2	Amorfne	Amorfne	0,8287	Kvarts	2,5123
Kobediatomiit 2	Amorfne	Amorfne	0,7806	Kvarts	2,4451
Kordieriit 2	Tsüklo	Tsüklo	0,0982	Karkass	1,0652
Kordieriit	Tsüklo	Tsüklo	0,0982	Karkass	1,0992
Kvarts (Piusa) 2	Kvarts	Kvarts	0,3614	Vilk	1,5163
Kvarts (Piusa)	Kvarts	Kvarts	0,3756	Vilk	1,6173
Kvarts (Uural) 2	Kvarts	Kvarts	0,3815	Vilk	1,6064
Kvarts (Uural)	Kvarts	Kvarts	0,5637	Amorfne	1,7359
Küünekivi 2	Lint	Lint	0,2704	Savi	0,5687
Küünekivi	Lint	Lint	0,2674	Savi	0,5722
Labradoriit 2	Päevakivi	Päevakivi	1,2085	Tsüklo	1,8025

Labradoriit	Päevakivi	Päevakivi	1,1894	Tsüklo	1,8652
Lasuriit 2	Karkass	Lint	0,4862	Karkass	0,5014
Lasuriit	Karkass	Lint	0,4865	Karkass	0,4893
Mikrokliin 2	Päevakivi	Päevakivi	1,1303	Hantel	2,3065
Mikrokliin	Päevakivi	Päevakivi	1,2882	Hantel	2,0146
Montmorilloniit 2	Savi	Savi	0,3649	Lint	0,6714
Montmorilloniit	Savi	Savi	0,4445	Lint	0,4599
Muskoviit 2	Vilk	Vilk	1,2241	Kloriit	1,357
Muskoviit	Vilk	Vilk	0,7666	Singel	0,9693
Mäekristall 2	Kvarts	Kvarts	0,4991	Karkass	1,2434
Mäekristall	Kvarts	Kvarts	0,4078	Kloriit	1,2079
Nefeliin 2	Karkass	Karkass	1,1905	Singel	1,594
Nefeliin	Karkass	Karkass	1,1054	Singel	1,4585
Oliviin 2	Singel	Singel	1,1014	Lint	1,2055
Oliviin	Singel	Singel	1,1596	Lint	1,3327
Opaal 2	Amorfne	Amorfne	0,7379	Kvarts	1,4452
Opaal	Amorfne	Amorfne	0,8996	Kvarts	1,227
Piimkvarts 2	Kvarts	Kvarts	0,3405	Karkass	1,2385
Piimkvarts	Kvarts	Kvarts	0,4231	Karkass	1,1471
Plagioklass 2	Päevakivi	Päevakivi	1,0997	Tsüklo	2,5807
Plagioklass 2	Päevakivi	Päevakivi	1,5602	Tsüklo	3,3091
Sillimaniit 2	Singel	Karkass	0,9182	Vilk	0,9265
Sillimaniit	Singel	Vilk	0,8859	Karkass	0,9509
Smektiit 2	Savi	Lint	0,4836	Savi	0,6286
Smektiit	Savi	Lint	0,465	Savi	0,6189
Talk 2	Savi	Savi	1,0799	Kloriit	1,2206
Talk	Savi	Savi	0,9571	Kloriit	1,0534

LISA 9

Tabel 10. Üleliidulise Standardsete Näidiste ja Spektraaletalonide Teaduslikust Uurimisinstituudi (VNIISO) kollektsioonidest pärinevate mineraalstandardite koostisinfo ainete originaalpassidest

Proovi number	Nimetus	Aasta	Sisaldus
Nr. 1-v	Booraks-rauamaak	1961	Üldraud: 51.81%, SiO ₂ : 10.51% Al ₂ O ₃ : 0.75%, CaO: 0.17%, MgO: 0.87%, Üldmangaan: 2.27%, P: 0.006%, S: 0.010%
Nr. 3-v	Raud-mangaan-hematiit	1964	Üldraud: 54.70%, Fe ₂ O ₃ : 0.70%, SiO ₂ : 19.19%, Al ₂ O ₃ : 1.30%, CaO: 0.04%, MgO: 0.04%, MnO: 0.04%, P: 0.03%, S: 0.01%
Nr. 4 v	Magnetiit	1967	Üldine raud: 54.73%, Fe ₂ O ₃ : 23.68%, SiO ₂ : 6.48%, Al ₂ O ₃ : 1.71%, CaO: 5.64%, MgO: 3.40%, MnO: 0.59%, TiO ₂ : 0.10%, V ₂ O ₅ : 0.11%, P: 0.44%, S: 0.075%
Nr. 44 b	Mangaani-maak	?	Mangaanimaak: SiO ₂ : 8.00%, MnO: 41.0%, Mn: 47.46%, CaO: 3.19%, MgO: 1.39%, üldine raud: 1.38%, Al ₂ O ₃ : 1.42%, P: 0.185%, S: 0.035%, TiO ₂ : 0.104, As: 0,004%, Ni: 0.034%, Co: 0.005%, BaO: 0.26%
Nr. 55 a	Šamot	?	SiO ₂ : 58.57%, Fe ₂ O ₃ : 1.79%, Al ₂ O ₃ : 34.0%, MnO: 0.021%, CaO: 0.47%, MgO: 0.84%, TiO ₂ : 1.24%, leelimetallide oksiidide üldsisaldus (K ₂ O + Na ₂ O): 3.13%, sealhulgas K ₂ O: 3.13%
Nr. 56 b	Dinas	1967	SiO ₂ : 96.2%, Al ₂ O ₃ : 0.42%, Fe ₂ O ₃ : 1.36%, CaO: 1.54%, TiO ₂ : 0.11%, MnO: 0.033%, Kaod kõrgel temperatuuril töötlemise tõttu: 0.08%
Nr. 82	Magnesiit-tellis	1957	Üldine rauasisaldus (ülekantuna Fe ₂ O ₃ -ks): 2.71%, Rauasoolad: 1.67%, Al ₂ O ₃ : 0.63, MnO: 0.057%, CaO: 1.61%, MgO: 93.1%, TiO ₂ : 0.02%, Cr ₂ O ₃ : 0.24%, P: 0.010%
Nr. 130 a	Mn-kontsent.	1965	Mn: 58.86%, MnO ₂ : 91.88% (ebaloogiline, aga nii on passis kirjas) , SiO ₂ : 1.77%, Üldraud (määratuna Fe ₂ O ₃ -na): 0.59%, P: 0.217%, S: 0.058%

LISA 10

Tabel 11. PLS meetodi ja XRD mõõtmiste seguproovide kvantitatiivse analüüsi tulemused

Seguspektri nimetus	Kvarts		Kaaliumpäevakivi		Plagioklass		Kloriit		Illit-Smektiit		Vilk		Kaoliniit		Kaltsiit		Dolomiit		Hematiit		Amfibool	
	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS
RS01 PS05 (Luhamaa)	19,6	34,67	7,2	8,5	14	10,21	4,8	1,75	10,3	12,07	8,4	4,24	4,1	3,3	19,8	16,5	11,3	8,11	0	-1,97	1,6	0,04
RS01 PS05 (Luhamaa) 2	19,6	34,26	7,2	8,4	14	9,99	4,8	1,72	10,3	12,18	8,4	4,4	4,1	4,11	19,8	16,23	11,3	7,82	0	-1,57	1,6	0,26
RS02 PS07 (Misso_punane)	45,2	39,37	2,4	9,14	3	11,8	0	4,06	10,9	18,72	9,1	6,26	26,6	27,04	0	3,44	0	-0,06	2,1	-0,03	0	4,63
RS02 PS07 (Misso_punane) 2	45,2	41,76	2,4	9,23	3	11,99	0	4	10,9	18,3	9,1	6,04	26,6	26,57	0	3,51	0	-0,07	2,1	-0,27	0	4,39
RS03 PS01 (Pärnu laht)	21,3	43,61	9,8	10,22	14,2	12,23	8,9	3,5	10	14,28	12,5	3,97	6,3	3,2	7,5	-0,2	7	8,01	0	6,32	2,1	2,37
RS03 PS01 (Pärnu laht) 2	21,3	37,04	9,8	9,77	14,2	11,67	8,9	4,08	10	15,86	12,5	4,85	6,3	3,12	7,5	2,36	7	5,01	0	3,66	2,1	3,62
RS04 PS01 (Arumetsa)	16,5	18,72	4	4,82	6,8	2,72	13,2	4,52	11,3	45,25	26,9	16,12	12	13,08	4,3	2,04	2,4	2,28	0	1,12	0	1,97
RS04 PS01 (Arumetsa) 2	16,5	27,27	4	9,38	6,8	11,89	13,2	5,31	11,3	20,09	26,9	6,28	12	14,04	4,3	0,02	2,4	3,14	0	4,45	0	6,37
RS05 PS02 (Küllatuva)	17,5	12,14	1,4	0,37	2,8	-2,86	0	2,62	10,6	31,8	50,9	23,62	15,9	15,42	0	-1,33	0	2,21	0	-0,34	0	2,43
RS05 PS02 (Küllatuva) 2	17,5	20,17	1,4	5,03	2,8	4,04	0	4,52	10,6	42,77	50,9	14,81	15,9	9,71	0	1,88	0	3,2	0	0,96	0	3,71
RS06 PS03 (Liivamäe)	72,7	51,98	5,6	9,95	6,3	12,27	0	2,36	2,1	14,42	7,9	4,32	4,7	11,28	0	2,76	0	1,02	0	3,61	0	0,69
RS06 PS03 (Liivamäe) 2	72,7	47,54	5,6	9,97	6,3	12,49	0	2,76	2,1	15,42	7,9	4,52	4,7	11,53	0	3,26	0	0,8	0	2,29	0	1,13
RS07 PS04 (Värtemäe)	41	35,76	11,6	9,47	16,5	11,89	1,3	4,62	10,2	16,86	11,4	5,58	4,1	6,99	1	0,11	0	2,3	0	2,16	1,3	5,28
RS07 PS04 (Värtemäe) 2	41	37,65	11,6	9,4	16,5	11,61	1,3	4,68	10,2	16,38	11,4	5,61	4,1	7,16	1	-1,51	0	2,55	0	5,82	1,3	5,76

RS08 PS06 (Misso_Joosu)	26,9	30	4,3	8,93	2,2	11,72	0	5,26	9,7	21,34	24,2	7,02	29	32,42	0	0,62	2,3	3,32	0	1,61	0	6,45
RS08 PS06 (Misso_Joosu) 2	26,9	35,12	4,3	9,06	2,2	11,93	0	5,37	9,7	21,04	24,2	6,71	29	30,67	0	0,42	2,3	3,31	0	2,24	0	6,21
RS09 PS08 (Kunda)	26,8	26,05	3,7	9,15	2,9	11,7	7,6	6,16	18,2	21,67	32,6	6,65	55,4	3,81	0	-2,36	0	3,3	1,6	0,8	0	8,83
RS09 PS08 (Kunda) 2	26,8	31,78	3,7	9,22	2,9	11,84	7,6	5,81	18,2	21,48	32,6	6,46	55,4	3,89	0	-2,39	0	3,1	1,6	1,95	0	8,01
RS10 F352 (Kinnekulle)	1,5	4,14	16,2	3,42	4,2	-0,3	0	5,04	63,3	57,52	8,15	20,26	0	0,7	0	0,33	0	0,42	0	-1,52	0	5,17
RS10 F352 (Kinnekulle) 2	1,5	2,08	16,2	3,3	4,2	-0,22	0	4,88	63,3	55,04	8,15	20,28	0	1,72	0	1,34	0	-1,01	0	-2,35	0	5,38
RS11 eesti savi (Laeva)	27,1	38,26	9,7	9,36	15,4	11,41	8,9	4,17	9,5	15	9,2	5,26	5,3	5,36	3,9	0,93	9,4	4,91	0	1,52	1,7	4,59
RS11 eesti savi (Laeva) 2	27,1	38,2	9,7	9,23	15,4	11,24	8,9	4,23	9,5	14,62	9,2	5,26	5,3	4,86	3,9	0,84	9,4	4,97	0	2,63	1,7	4,9
RS12 nr262 (Armeenia bent.)	2,3	9,99	0	3,9	0	0,83	0	4,03	90,3	50,85	0	17,56	0	2,79	0	5,53	0	-0,39	0	-1,05	0	0,93
RS12 nr262 (Armeenia bent.)	2,3	16,89	0	8,68	0	10,82	0	5,67	90,3	22,23	0	7,14	0	0,25	0	1,95	0	0,28	0	0,92	0	7,13
RS13 kaoliniit (Saksamaa)	22,3	18,97	6,3	-0,36	2,3	-3,88	0	1,86	14,9	28,21	12,5	23,23	40,8	42,63	0	2,17	0	0,49	0	2,75	0	0,48
RS13 kaoliniit (Saksamaa) 2	22,3	18,66	6,3	-0,11	2,3	-3,58	0	1,97	14,9	32,08	12,5	24,46	40,8	37,52	0	0,07	0	1,67	0	1,2	0	0,41
RS14 Lõuna-Eesti ookerpun. + savi	45,6	35,39	0	8,82	1	11,71	0	4,76	23	20,52	2,7	6,94	21,9	24,32	0,5	4,85	0,5	-1,19	1,3	-1,92	0	5,16
RS14 Lõuna-Eesti ookerpun. + savi 2	45,6	34,49	0	8,78	1	11,57	0	5,03	23	21,16	2,7	7,16	21,9	24,09	0,5	4,48	0,5	-1,15	1,3	-2,41	0	5,56
RS15 potikild V (Kukruse)	45,4	41,18	7,6	8,9	26,7	10,69	0	3,68	19,3	14,4	0	5,53	0	-1,54	1	0,29	0	1,25	0	4,93	0	4,27
RS15 potikild V (Kukruse) 2	45,4	41,24	7,6	9,2	26,7	11,21	0	3,8	19,3	14,13	0	5,25	0	-1,77	1	0,86	0	0,09	0	3,17	0	4,42
RS16 savitükk poti seest (Kukruse)	6,5	17,13	2,6	3,99	0	2,23	0	-4,89	12,6	-0,08	0	3,53	0	1	74,4	61,27	2,2	0,14	0	-0,43	0	-8,92
RS16 savitükk poti seest (Kukruse) 2	6,5	14,57	2,6	3,85	0	2,13	0	-5,14	12,6	-1,3	0	3,32	0	1,7	74,4	63,03	2,2	-0,76	0	-0,04	0	-8,99

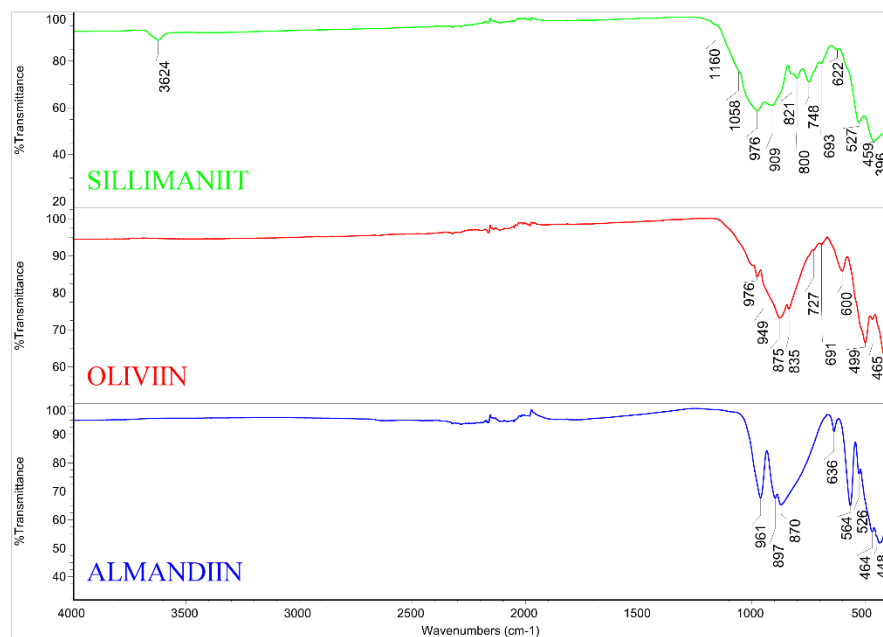
RS17 F36P OB04-14 bentoniit	1,6	3,55	7,9	4,82	0	5,36	0	5,43	86	40,13	4,5	13,07	0	-3,45	0	7,91	0	-2,08	0	-0,89	0	7,28
RS17 F36P OB04- 14 bentoniit 2	1,6	4,77	7,9	4,99	0	5,62	0	5,27	86	40,18	4,5	12,64	0	-3,53	0	8,12	0	-1,25	0	0,52	0	6,75
RS18 Lõuna-Eesti punane savipulb.	28,9	26,65	6,4	7,8	0	9,98	4,5	5,79	21,2	23,28	15,2	8,19	15,4	12,27	0	2,37	0	-0,84	8,3	1,68	0	8,33
RS18 Lõuna-Eesti punane savipulb.2	28,9	24,81	6,4	8,34	0	10,81	4,5	5,67	21,2	21,55	15,2	7,28	15,4	12,64	0	2,27	0	0,45	8,3	0,99	0	8,09
RS19 Põhja-Eesti savipulber	27,7	22,65	4,7	8,92	0	11,56	14	7,24	38,1	24,16	9,1	7,48	3,3	1,98	0,7	-2,95	1,2	1,42	0	-3,17	0	10,53
RS19 Põhja-Eesti savipulber 2	27,7	24,14	4,7	8,82	0	11,43	14	7,25	38,1	23,65	9,1	7,5	3,3	3	0,7	-2,79	1,2	1,48	0	-3,28	0	10,56
RS20 IK tiigisavi I	58,7	46,63	14,4	9,9	11,7	12,15	3,8	3,57	10,7	15,03	0	4,84	0	2,79	0	0,3	0	0,87	0	3,34	0,6	2,6
RS20 IK tiigisavi I 2	58,7	42,9	14,4	9,54	11,7	11,39	3,8	3,62	10,7	15,8	0	5,59	0	3,37	0	-0,78	0	1,92	0	4,36	0,6	3,18
RS21 IK tiigisavi II	22,7	38,4	15,3	7,78	8,8	8,39	2,8	0,81	10,8	9,99	3,9	4,26	2,4	0,27	19,8	18,14	11,5	11,34	0	-0,15	0,7	-1,36
RS21 IK tiigisavi II 2	22,7	36,18	15,3	7,47	8,8	7,91	2,8	1	10,8	9,79	3,9	4,69	2,4	1,3	19,8	18,59	11,5	9,36	0	0,53	0,7	-0,54
RS22 IK tiigisavi III	70,5	54,2	13,4	10,03	8,7	12,06	1,8	2,73	3,7	13,3	1,4	4,25	0	2,13	0	0,78	0	-0,08	0	-0,19	0,7	1,41
RS22 IK tiigisavi III 2	70,5	43,31	13,4	10,06	8,7	12,53	1,8	3,34	3,7	13,96	1,4	4,57	0	3,6	0	0,29	0	0,81	0	1,69	0,7	2,35
RS23 IK tiigisavi IV	28,9	63,65	17,7	11,15	10	12,85	0,7	0,87	0	9,55	2	2,41	0	0,34	0	1,44	0	0,78	0	1,91	0,8	-3,38
RS23 IK tiigisavi IV 2	28,9	56,45	17,7	11,15	10	13,05	0,7	1,32	0	10,14	2	2,69	0	-1,42	0	0,58	0	1,32	0	2,93	0,8	-2,29
RS25 IK tiigisavi VI	52,4	38,27	7,1	7,21	9	7,61	0,7	0,56	6,3	8,94	0	5	0	0,99	12,8	15,15	10,8	10,16	0	1,81	0,8	-0,61
RS25 IK tiigisavi VI 2	52,4	39,82	7,1	7,29	9	7,66	0,7	0,44	6,3	8,88	0	4,89	0	0,72	12,8	15,98	10,8	10,65	0	0,59	0,8	-1,35
RS26 IK tiigisavi VII	44,5	38,25	7,2	7	12,8	7,21	1,6	0,93	7,8	11,96	0,8	5,89	0	2,46	13,9	15,62	10,3	6,77	0	1,95	1	-0,4
RS26 IK tiigisavi VII 2	44,5	37,15	7,2	6,99	12,8	7,37	1,6	1,33	7,8	14,68	0,8	6,24	0	0,9	13,9	16,1	10,3	6,46	0	1,41	1	-0,49

RS27 Rumeenia Fundata	5,1	-6,94	0	-6,46	0	-13,61	0	-9,43	0	27,8	9,4	14,85	7,1	7,12	78,4	83,2	0	4,89	0	2,44	0	-17,84
RS27 Rumeenia Fundata 2	5,1	12,01	0	-2,17	0	-6,55	0	-5,19	0	33,59	9,4	14,54	7,1	9,88	78,4	61,17	0	-3,07	0	0,28	0	-13,59
RS28 Kukruse I	55,8	38,89	10,8	9,6	14,6	11,97	0	2,78	0	11,52	11,9	4,47	0	-0,9	1,5	0,88	0	-0,41	3,8	2,02	1,5	3,46
RS28 Kukruse I 2	55,8	38,97	10,8	9,45	14,6	11,62	0	2,61	0	11,77	11,9	4,93	0	-0,4	1,5	1,84	0	-1,22	3,8	1,22	1,5	2,94
RS29 Kukruse VI	35,1	33,59	7	9,46	13,4	11,92	0	3,84	37,4	15,93	7	5,46	0	-1,8	0	1,2	0	0,89	0	1,56	0	4,81
RS29 Kukruse VI 2	35,1	33,22	7	9,6	13,4	12,17	0	4,04	37,4	16,65	7	5,45	0	0,12	0	1,03	0	0,46	0	0,12	0	4,96
RS30 Kukruse IX	45,6	37,89	6,9	9,03	25,8	11,45	0	4,16	11,5	16,24	3,4	5,87	2,9	3,76	2,8	1,16	0	0,22	0	0,88	1,1	5,26
RS30 Kukruse IX 2	45,6	37,1	6,9	9,21	25,8	11,8	0	4,36	11,5	15,83	3,4	5,63	2,9	3,45	2,8	0,71	0	0,15	0	0,43	1,1	5,72
RS31 Kukruse XV	45,4	38,1	12,9	9,76	17,4	12,4	0	3,28	22	13,21	0,5	4,6	0	-0,01	0	0,55	0	0,4	0	2,76	1,1	3,81
RS31 Kukruse XV 2	45,4	40,48	12,9	9,54	17,4	12,09	0	3,6	22	13,38	0,5	4,73	0	-1,29	0	1,15	0	0,18	0	2,34	1,1	3,82
RS32 Kukruse XXXVII	37,3	39,66	6,7	10,16	17,5	12,89	0	3,83	32,4	14,71	6,1	4,38	0	-3,69	0	0,13	0	0,89	0	1,48	0	3,7
RS32 Kukruse XXXVII 2	37,3	38,76	6,7	9,91	17,5	12,35	0	3,69	32,4	14,92	6,1	4,74	0	-3,52	0	0,19	0	0,75	0	2,26	0	3,71
RS33 XLIII (Kukruse)	56,2	40,33	4,9	9,13	7,7	11,11	0	3,97	30,3	16,23	0	5,66	0	1,08	0,3	-0,12	0	1,16	0	3,89	0	4,61
RS33 XLIII (Kukruse) 2	56,2	41,34	4,9	9,33	7,7	11,76	0	3,64	30,3	17,11	0	5,44	0	-1,14	0,3	2,27	0	-0,04	0	-1,28	0	3,12
RS34 EO savikild I	54,3	38,6	10,3	10,12	16,1	12,6	0	2,7	12,1	12,56	2	4,01	0	-2,31	0	1	0	-1,54	0	0,7	0	2,23
RS34 EO savikild I 2	54,3	41	10,3	10,5	16,1	12,87	0	2,28	12,1	11,45	2	3,4	0	-1,33	0	1,47	0	-1,36	0	-2,22	0	1,2
RS35 EO savikild II	26,5	37,16	0	8,95	0	10,87	0	-0,53	0	5,94	0	2,99	0	-3,57	1,1	-1,15	0	-0,47	0	6,79	4	2,75
RS35 EO savikild II 2	26,5	34,85	0	9,2	0	11,15	0	-1,17	0	6,13	0	2,81	0	-3,64	1,1	0,83	0	-1,21	0	4,35	4	1,34

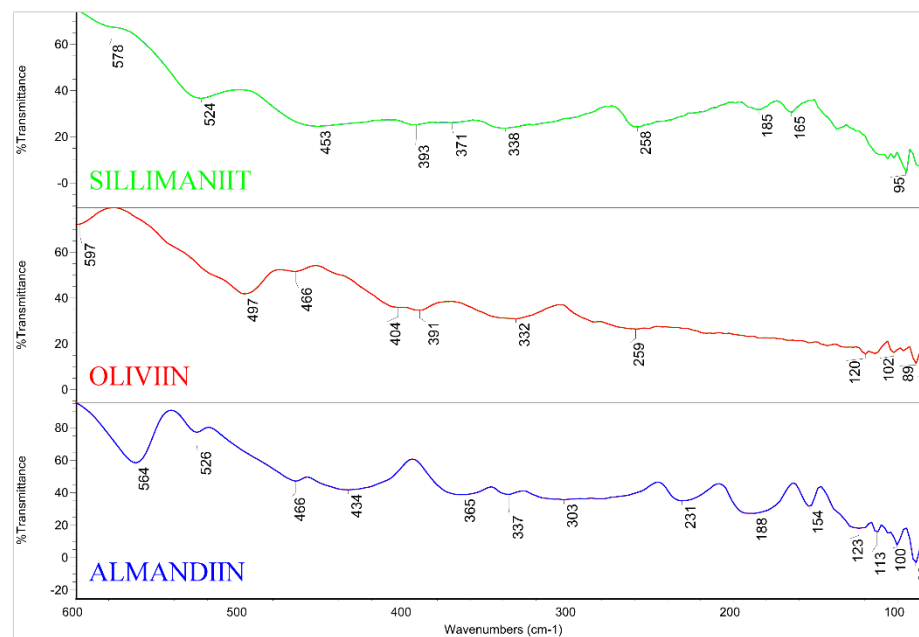
RS36 EO savikild III	57,6	45,62	12	9,4	16	10,68	0	1,35	0	7,05	0	3,27	0	3,68	0	2,53	0	1,11	0	7	0	1
RS36 EO savikild III 2	57,6	45,89	12	9,49	16	10,7	0	1,29	0	7,09	0	3,15	0	4,08	0	3,08	0	1,6	0	6,34	0	0,53
RS37 EO savikild IV	48,2	38,31	10	10,28	4,7	12,73	0	2,81	32,5	13,63	0	3,91	0	-2,59	0	4,29	0	-1	1,9	-0,9	0	1,08
RS37 EO savikild IV 2	48,2	37,93	10	10,31	4,7	12,79	0	3,02	32,5	13,7	0	4,05	0	-2,52	0	3,22	0	-0,93	1,9	-0,34	0	1,54
RS38 EO savikild V	37,5	32,03	7,5	9,62	19	11,92	0	2,9	29,7	14,31	0	4,97	0	-1,15	1	3,57	0	-2,77	2,8	-1,63	0,7	2,33
RS38 EO savikild V 2	37,5	31,14	7,5	9,94	19	12,39	0	3,01	29,7	14,55	0	4,83	0	-1,26	1	3,41	0	-2,16	2,8	-3,79	0,7	2,11
RS39 EO savikild VI	36,4	37,77	4	8,66	0	10,39	0	-0,61	0	6,65	0	3,95	0	-2,41	2,2	-0,1	0	-1,63	0	3,53	1,3	2,04
RS39 EO savikild VI 2	36,4	40,31	4	8,88	0	10,72	0	-0,59	0	7,16	0	3,56	0	-2,95	2,2	0,22	0	-1,55	0	2,97	1,3	1,65
RS40 EO savikild VII	25,1	24,13	4	9,18	0	12,04	5,7	6,35	52,7	22,9	10,8	6,9	0	0,63	0	-0,02	0	0,82	0	-4,7	0	9,16
RS40 EO savikild VII 2	25,1	25,29	4	9	0	11,76	5,7	6,06	52,7	22,48	10,8	7,09	0	0,58	0	-0,05	0	0,74	0	-3,58	0	8,84
RS41 EO savikild VIII	31,6	39,28	18,1	10,37	23,3	12,17	0	1,89	0	7,92	4,8	3,44	0,7	1,49	0	-0,86	0	-0,16	13	11,19	0	-0,39
RS41 EO savikild VIII 2	31,6	38,84	18,1	10,44	23,3	12,33	0	1,83	0	7,88	4,8	3,24	0,7	1,23	0	-0,75	0	0,5	13	11,02	0	-0,56
RS42 EO savikild IX	36	44,25	0	10,47	0	12,14	0	1,08	0	8,06	0	2,54	0	1,19	0	-1,09	0	-0,54	19,9	6,17	0	0,22
RS42 EO savikild IX 2	36	42,62	0	10,31	0	11,96	0	0,85	0	7,69	0	2,57	0	1,79	0	-0,43	0	-0,12	19,9	5,98	0	0,09
RS43 EO savikild X	56,5	41,9	12,9	10,35	11,3	11,93	0	1,51	0	8,38	0	3,02	0	1,28	0	-0,7	0	-0,47	18,5	8,8	0	-0,37
RS43 EO savikild X 2	56,5	40,98	12,9	10,2	11,3	11,52	0	1,29	0	8,97	0	3,49	0	2,13	0	0,38	0	-1,64	18,5	8,27	0	-0,77
RS44 EO savikild XI	47,7	48,43	20,7	10,06	4,6	11,34	0	1,43	0	7,21	0	3,22	0	1,73	0	-0,33	0	0,12	15,5	14,15	0	-0,75
RS44 EO savikild XI 2	47,7	48,59	20,7	10,22	4,6	11,74	0	1,34	0	6,66	0	2,75	0	1,19	0	-0,09	0	0,8	15,5	13,56	0	-0,79

RS45 EO savikild XII	42,6	52,92	20,7	10,3	11	11,56	0	1,51	0	6,91	0	2,76	0	2,27	0	-1,45	1,1	1,72	6,3	11,67	0	-0,88
RS45 EO savikild XII 2	42,6	53,52	20,7	10,27	11	11,49	0	1,32	0	6,74	0	2,76	0	2,35	0	-1,26	1,1	1,57	6,3	11,97	0	-1,22
RS46 EO savikild XIII	16	30,9	0,8	8,7	0	10,13	0	0,51	0	7,51	0	4,28	0	0,04	0	-1,9	0	-0,53	0	4,68	0	3,47
RS46 EO savikild XIII 2	16	31	0,8	8,5	0	9,9	0	0,43	0	7,63	0	4,4	0	0,69	0	-1,58	0	-0,45	0	5,76	0	3,32
RS47 valge killustiku tolm 2	11,9	4,26	3,8	1,23	0	-2,81	0	-12,11	0	-22,69	0	-1,45	0,9	1,12	73,2	82,95	7,7	9,16	0	-2,61	0	-14,27
RS47 valge killustiku tolm	11,9	5,17	3,8	1,08	0	-3,19	0	-11,85	0	-20,36	0	-0,74	0,9	-0,22	73,2	82,53	7,7	7,68	0	-2,72	0	-14,35
RS48 Ehitusliiv	67,6	64,03	12,4	8,42	5,6	7,98	0	-2,61	2,5	-4,25	0	0,49	0	-0,89	7,8	11,41	6,6	18,2	0	-0,88	0	-4,22
RS48 Ehitusliiv 2	67,6	60,03	12,4	8,26	5,6	7,96	0	-2,04	2,5	-3,52	0	0,94	0	-1,2	7,8	9,95	6,6	16,72	0	0,08	0	-2,82
RS49 Vanemuise tururistmik	61,2	53,17	12	9,27	11,3	9,93	0	0,18	0	4,1	3,5	2,69	0	-1,72	5,9	5,53	6,1	6,61	0	1,45	0	-0,96
RS49 Vanemuise tururistmik 2	61,2	58,88	12	9,44	11,3	10,12	0	0,01	0	3,78	3,5	2,2	0	-1,78	5,9	6,33	6,1	6,99	0	-1,34	0	-1,47

LISA 11



Joonis 15. Singelsilikaatide ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

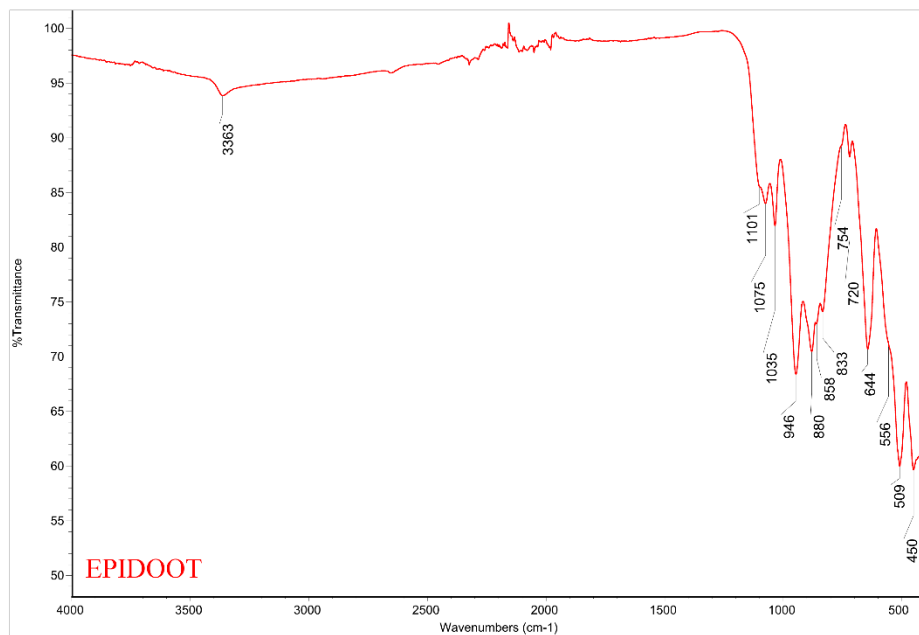


Joonis 16. Singelsilikaatide ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

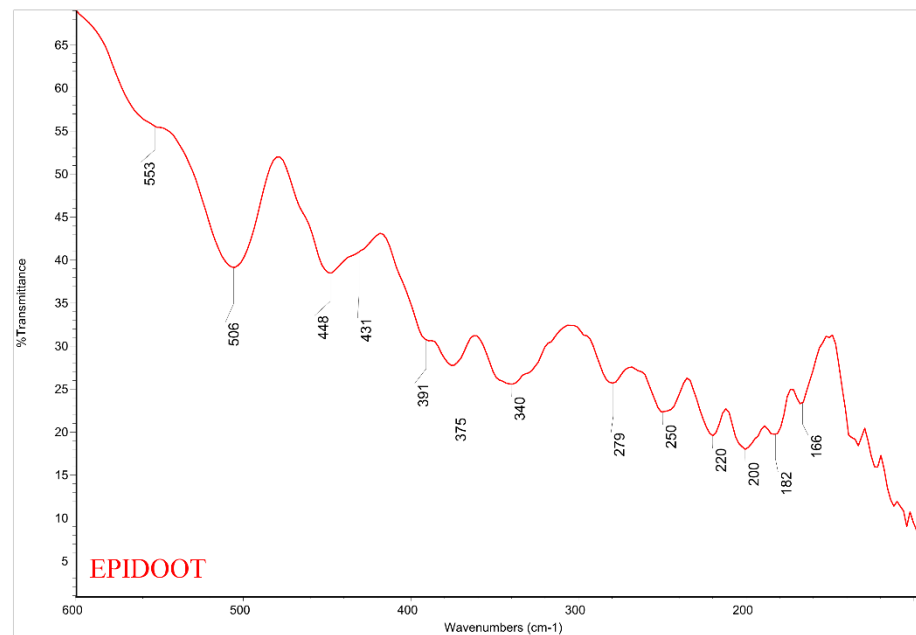
Tabel 12. Singelsilikaatide IR spekterite interpretatsioon kesk-IR alas.

Assigneeringud	SILLIMANIIT	OLIVIIN	ALMANDIIN
Si-O-H a.s.v	3624	-	-
Si-O(-Si) a.v	1160, 1058, 976, 909	976, 949	961
Si-O-H v.s.v	-	949	-
Si-O-Si s.v	800	-	-
Si-O(-Si) d.	800, 748, 693, 622, 527, 459, 396	727, 691, 600, 499, 465	636, 564, 526, 464, 448

LISA 12



Joonis 17. Hantelsilikaadi ATR-FT-IR spektrir kesk-IR alas

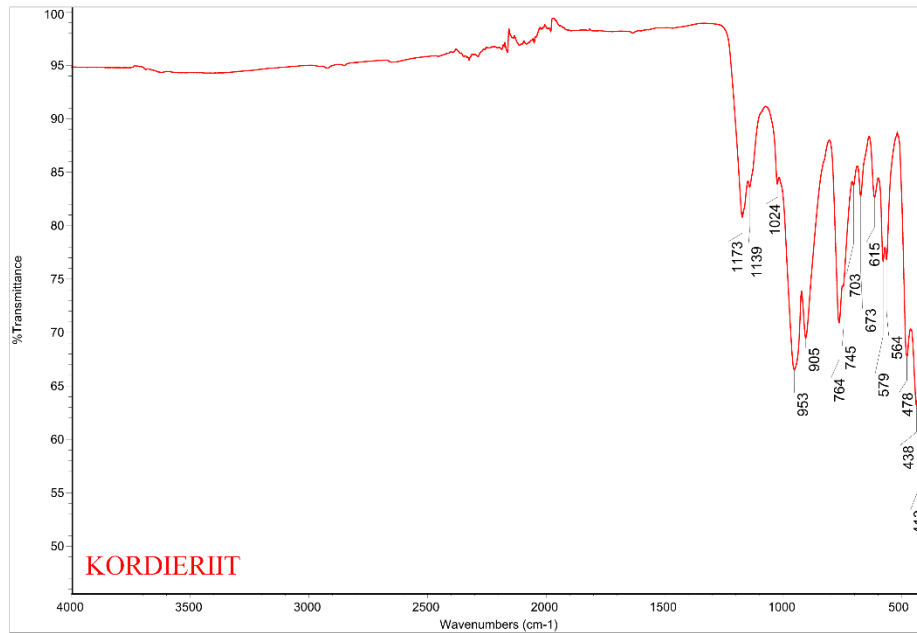


Joonis 18. Hantelsilikaadi ATR-FT-IR spekter kaug-IR alas

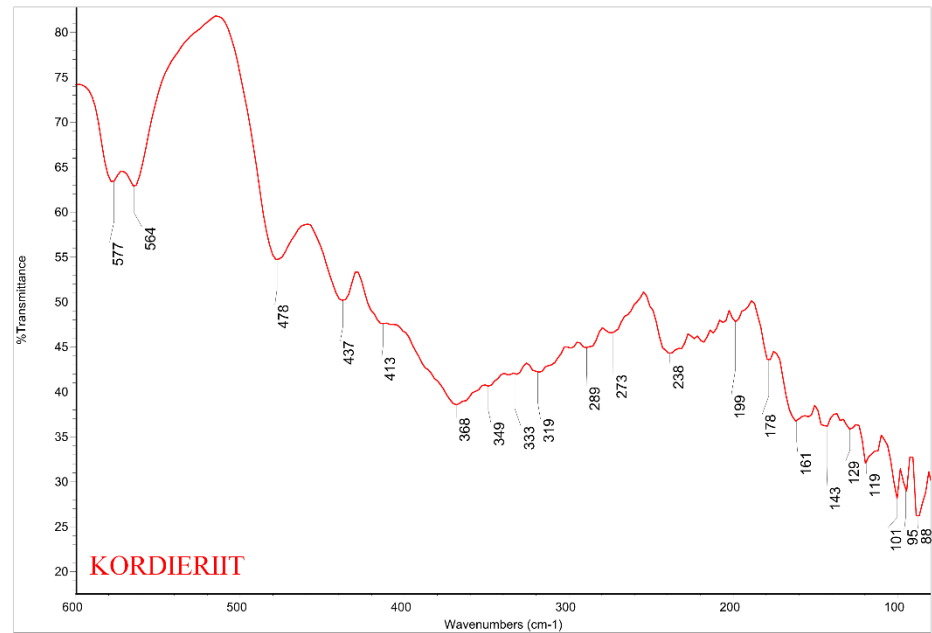
Tabel 13. Hantelsilikaadi IR spektri interpretatsioon kesk-IR alas

Assigneeringud	EPIDOOT
Si-O-H a.s.v	3363
Si-O(-Si) a.v	1101,1075, 1035, 946
Si-O-H v.s.v	940
Si-O(-Si) d.	754, 720, 644, 556, 509, 450

LISA 13



Joonis 19. Tsüklosilikaadi ATR-FT-IR spekter kesk-IR alas

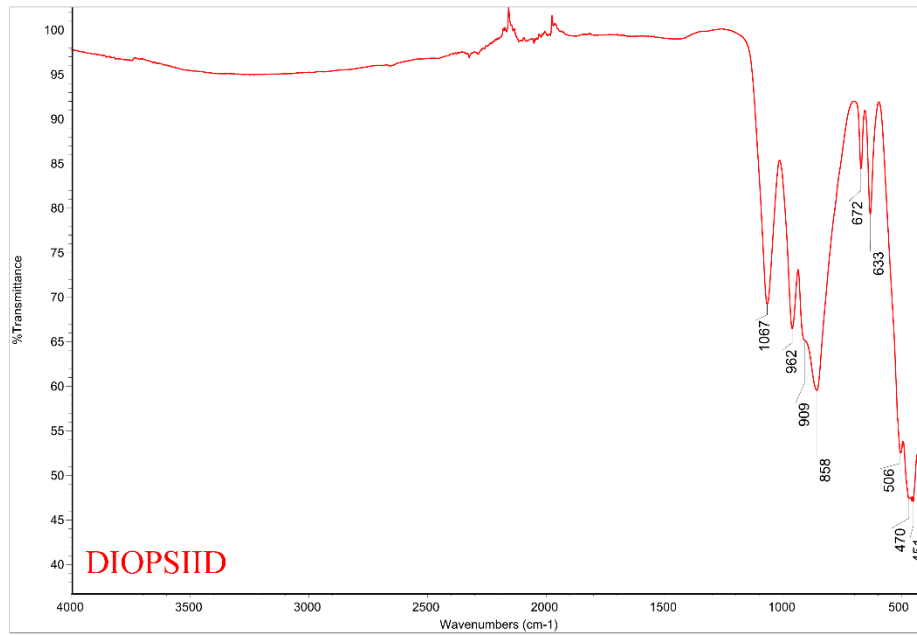


Joonis 20. Tsüklosilikaadi ATR-FT-IR spekter kaug-IR alas

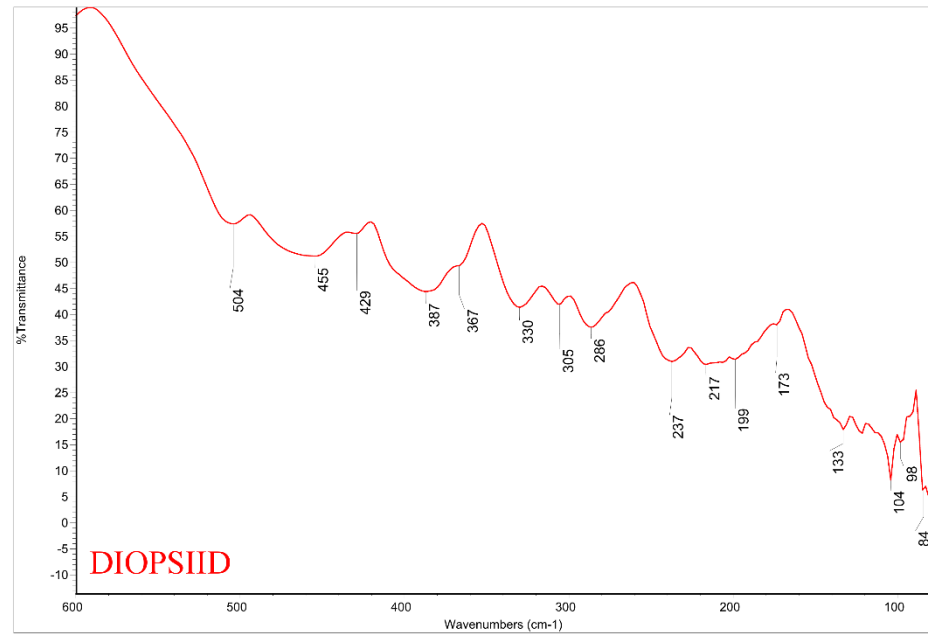
Tabel 14. Tsüklosilikaadi IR spektri interpretatsioon kesk-IR alas

Assigneeringud	KORDIERIIT
Si-O(-Si) a.v	1173, 1139, 1024, 953, 905
Si-O(-Si) d.	764, 745, 703, 673, 615, 579, 564, 478, 438, 413

LISA 14



Joonis 21. Ahelsilikaadi ATR-FT-IR spekter kesk-IR alas

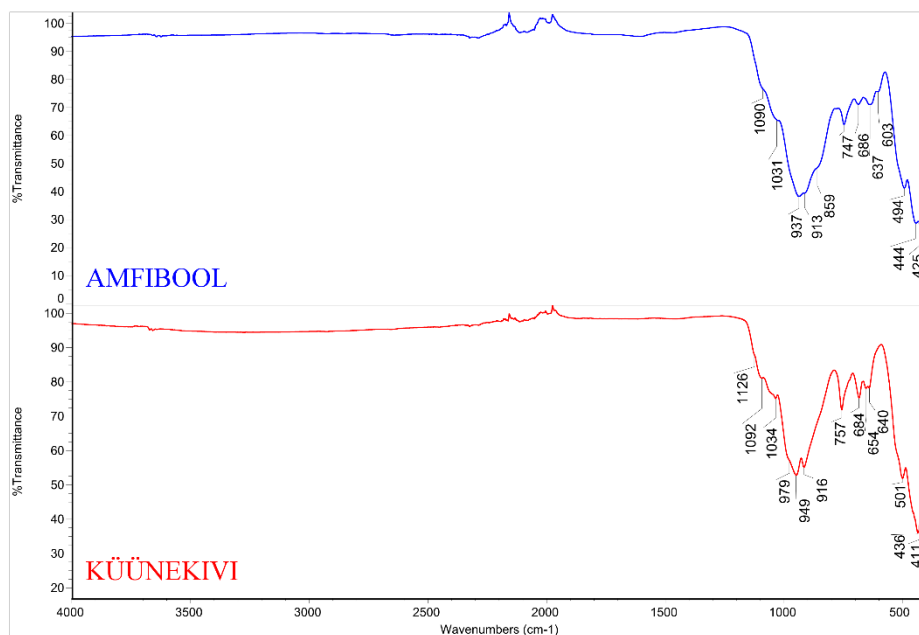


Joonis 22. Ahelsilikaadi ATR-FT-IR spekter kaug-IR alas

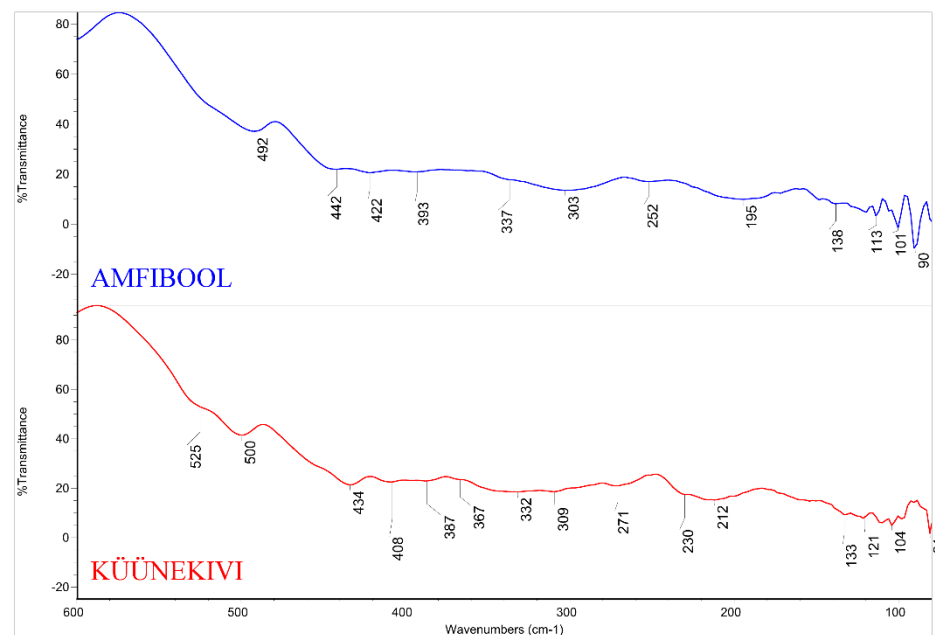
Tabel 15. Ahelsilikaadi IR spektri interpretatsioon kesk-IR alas

Assigneeringud	DIOPSIID
Si-O(-Si) a.v	1067, 962, 909
Si-O(-Si) d.	672, 633, 506, 470, 451

LISA 15



Joonis 23. Lintsilikaatide ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

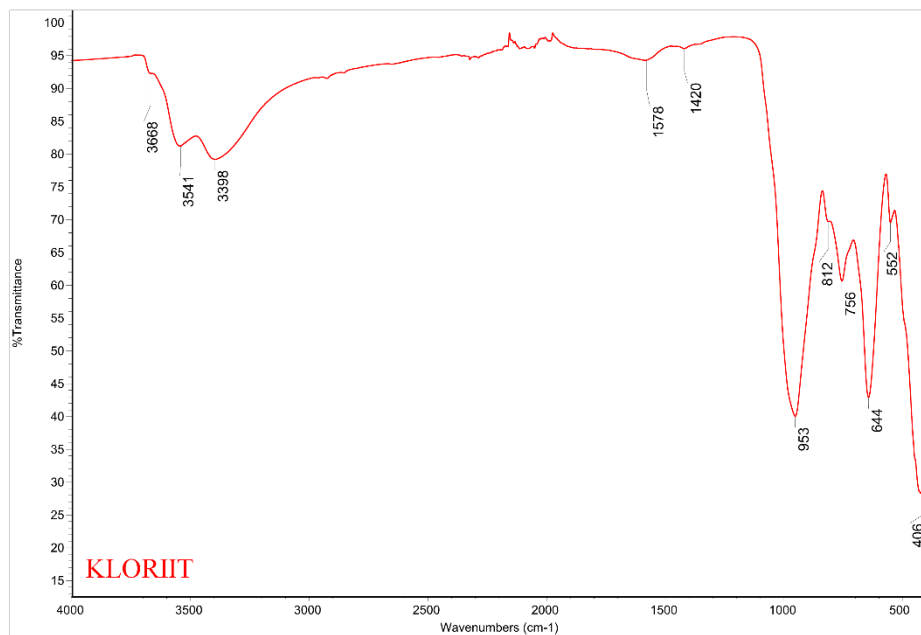


Joonis 24. Lintsilikaatide ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

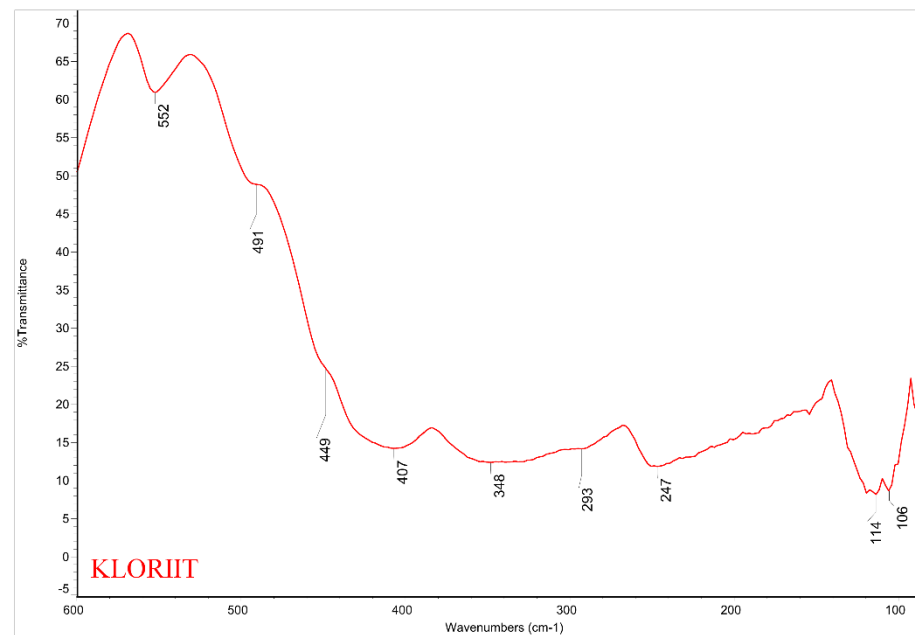
Tabel 16. Lintsilikaatide IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	AMFIBOOL	KÜÜNEKIVI
Si-O(-Si) a.v	1090, 1031, 937, 913	1126, 1092, 1034, 979, 949, 916
Si-O-H v.s.v	937	949
Si-O(-Si) d.	747, 686, 637, 603, 494, 444, 425	757, 684, 654, 640, 501, 436, 411

LISA 16



Joonis 25. Kloriidi ATR-FT-IR spekter kesk-IR alas

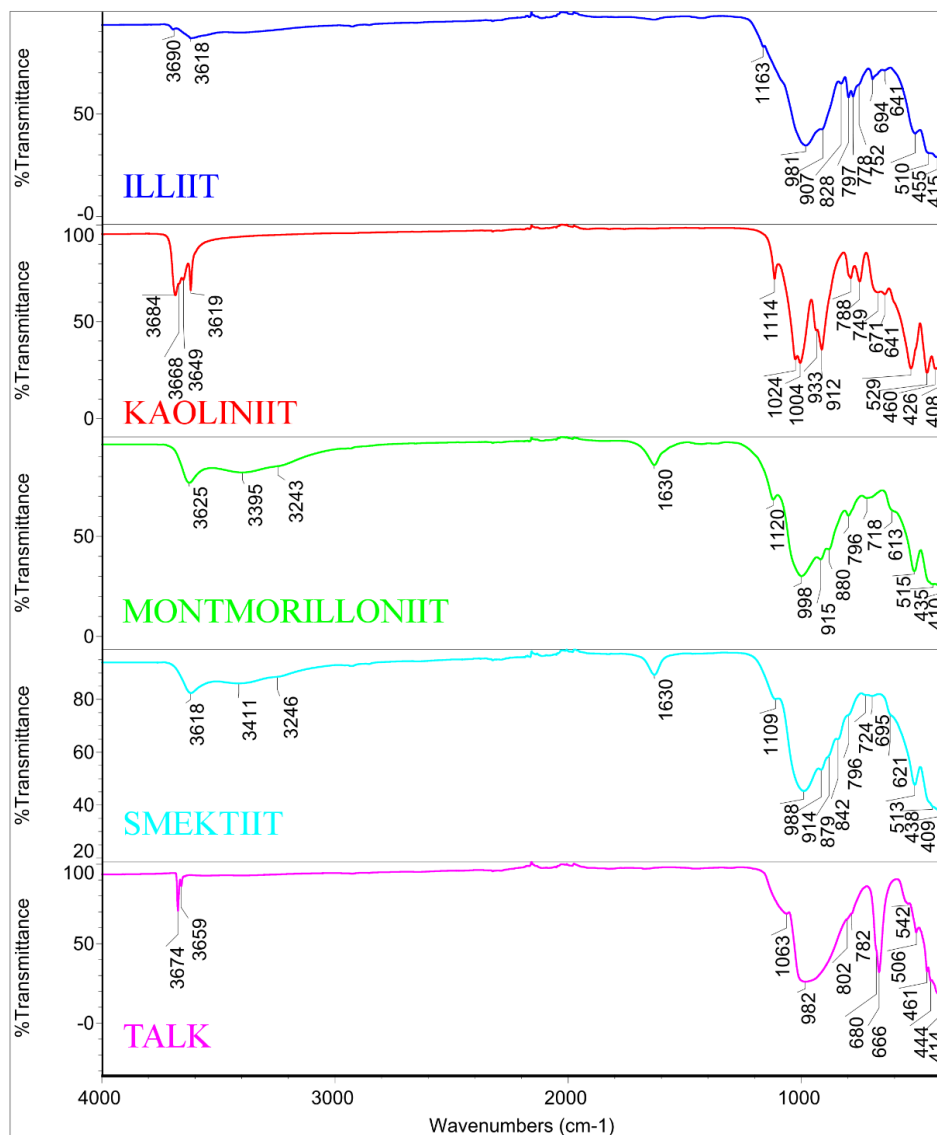


Joonis 26. Kloriidi ATR-FT-IR spekter kaug-IR alas

Tabel 17. Kloriidi IR spektri interpretatsioon kesk-IR alas

Assigneeringud	KLORIIT
Si-O-H a.s.v	3638, 3541, 3398
Si-O(-Si) a.v	953
Si-O-Si s.v	812
Si-O(-Si) d.	756, 644, 552, 406
Al-O(-H) d.	552, 406

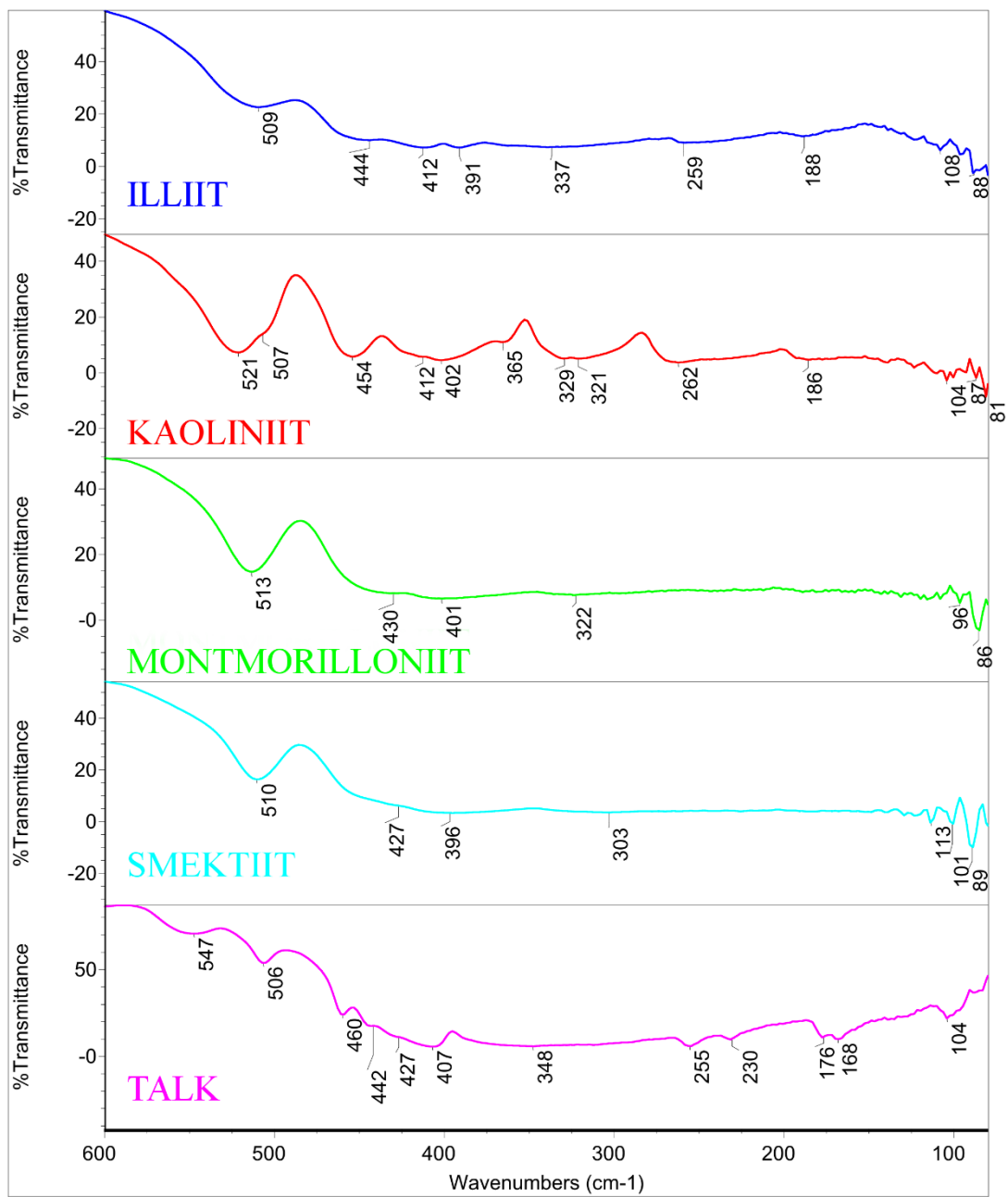
LISA 17



Joonis 27. Savimineraalide ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

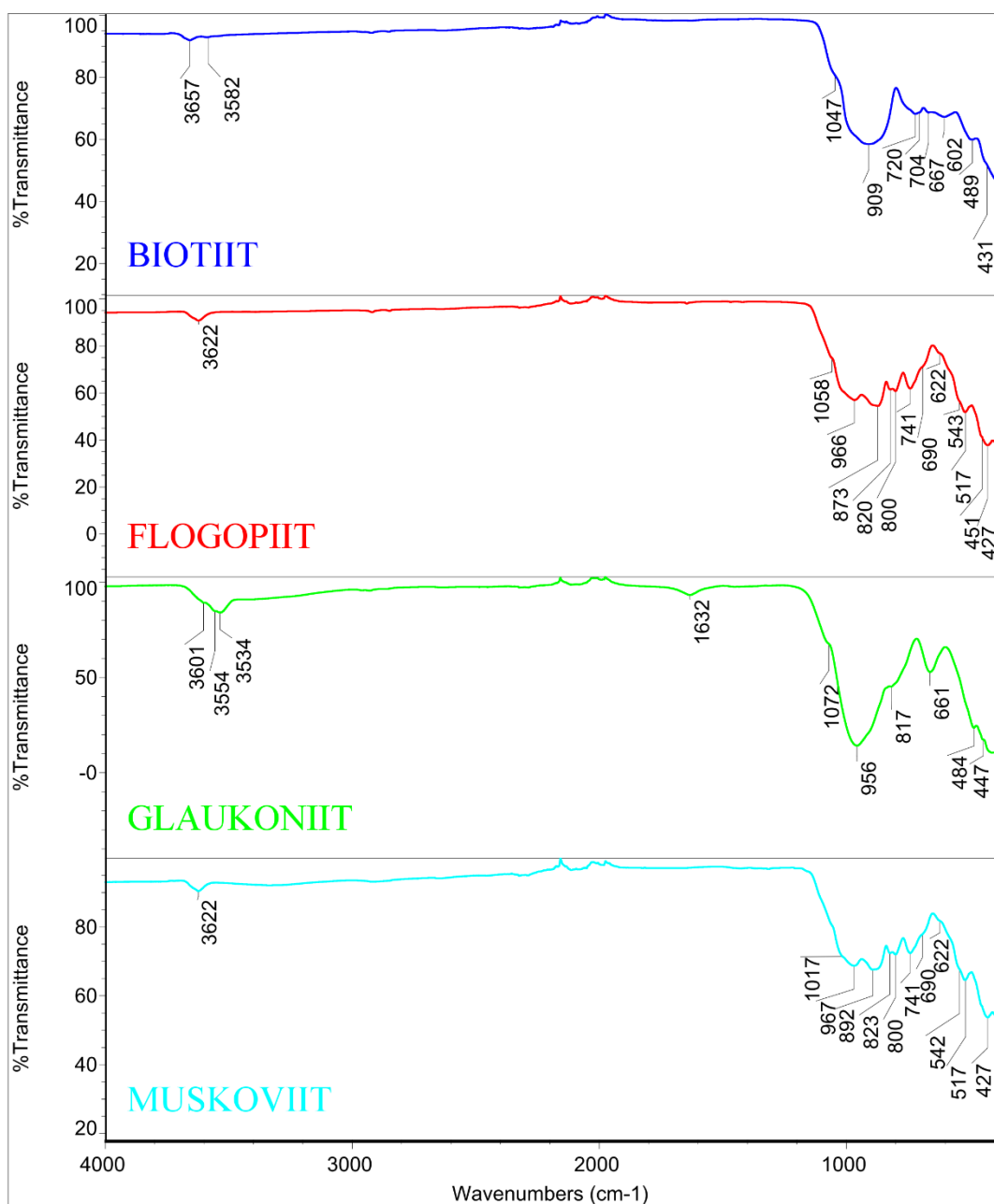
Tabel 18. Savimineraalide IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	ILLIIT	KAOLINIIT	MONTMORIL.	SMEKTIIT	TALK
Si-O-H a.s.v	3690, 3618	3684, 3668, 3649, 3619	3625, 3395, 3243	3618, 3411, 3246	3674, 3659
Si-O(-Si) a.v	1163, 981, 907	1114, 1024, 1004, 933	1120, 998, 915	1109, 988, 914	1063, 982
Si-O-H v.s.v	-	933	998	-	-
Si-O-Si s.v	-	-	796	796	802
Si-O(-Si) d.	797, 778, 752, 694, 641, 510, 455, 415	788, 749, 671, 641, 529, 460, 426, 408	796, 718, 613, 515, 435, 410	796, 724, 695, 621, 513, 438, 409	782, 680, 666, 542, 506, 461, 444, 414
Al-O(-H) d.	510, 455, 415	529, 460, 426, 408	515, 435, 410	513, 438, 409	542, 506, 461, 444, 414



Joonis 28. Savimineraalide ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

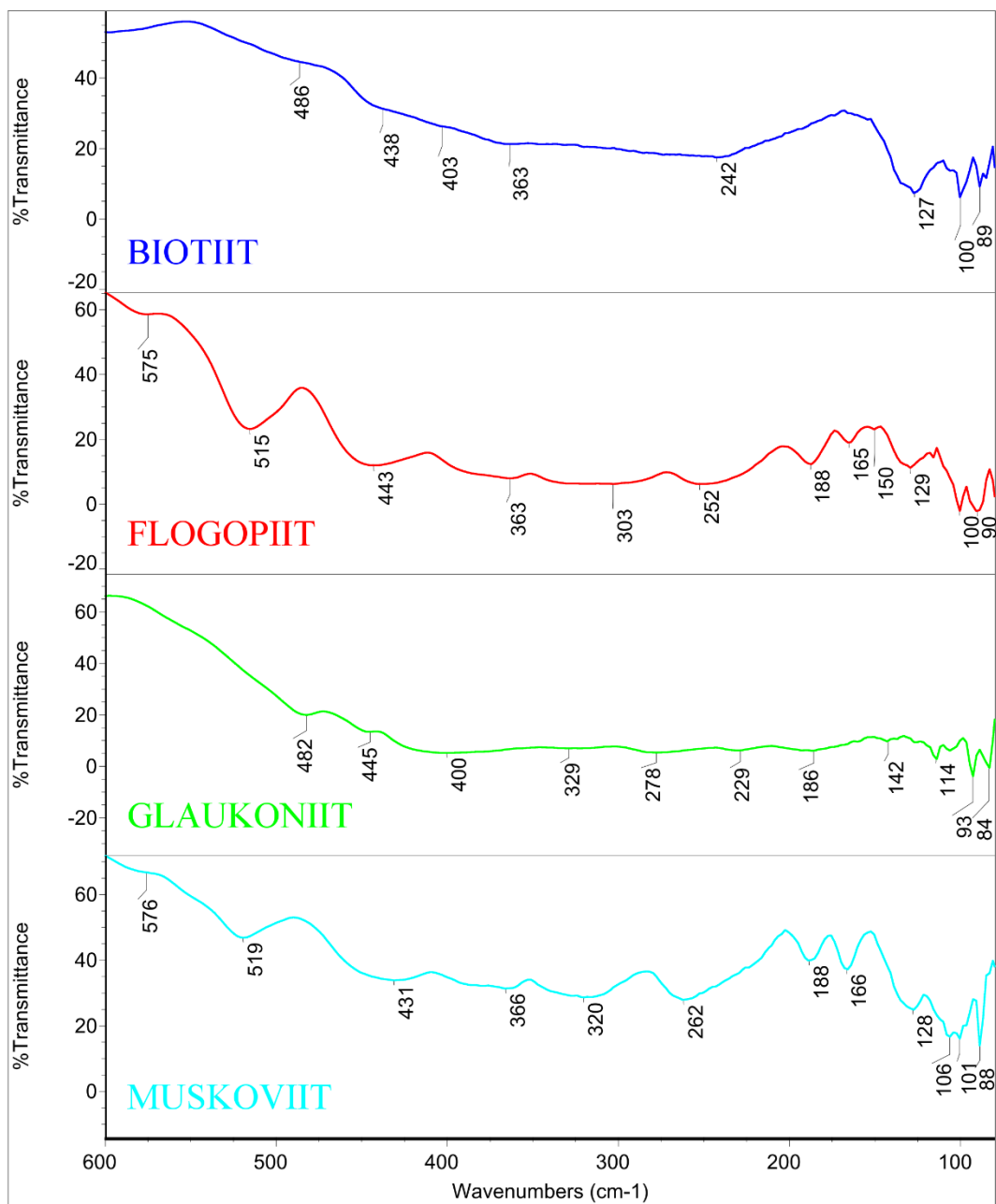
LISA 18



Joonis 29. Vilkude ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

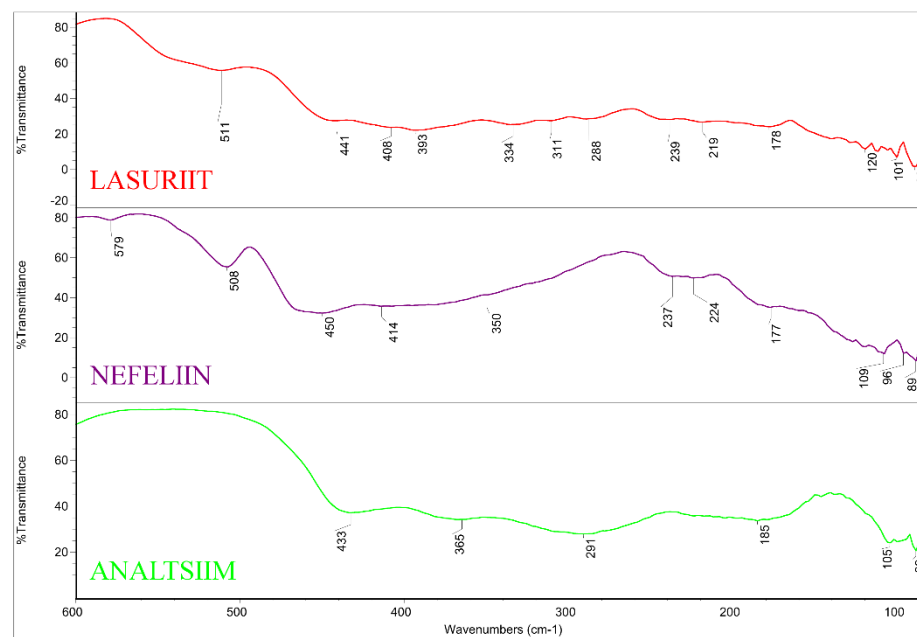
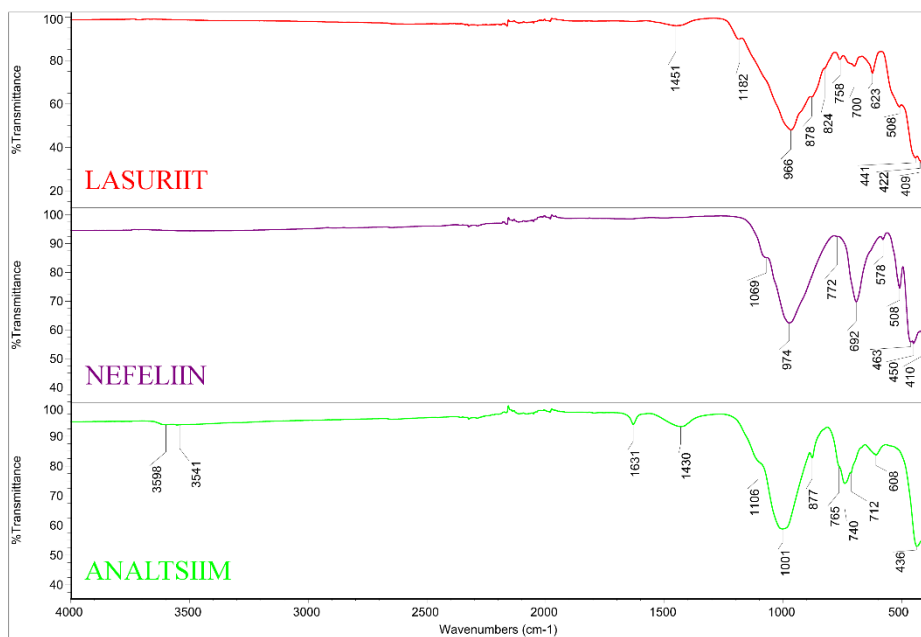
Tabel 19. Vilkude IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	BIOTIIT	FLOGOPIIT	GLAUKONIIT	MUSKOVIIT
Si-O-H a.s.v	3657, 3582	3622	3601, 3554, 3534	3622
Si-O(-Si) a.v	1047, 909	1058, 966,	1072, 956	1107, 967
Si-O-Si s.v	-	800	-	800
Si-O(-si) d.	720, 704, 667, 602, 489, 431	800, 741, 690, 622, 543, 517, 451, 427	661, 484, 447	800, 741, 690, 622, 542, 517, 427
Al-O(-H) d.	489, 431	543, 517, 451, 427	484, 447	542, 517, 427



Joonis 30. Vilkude ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

LISA 19



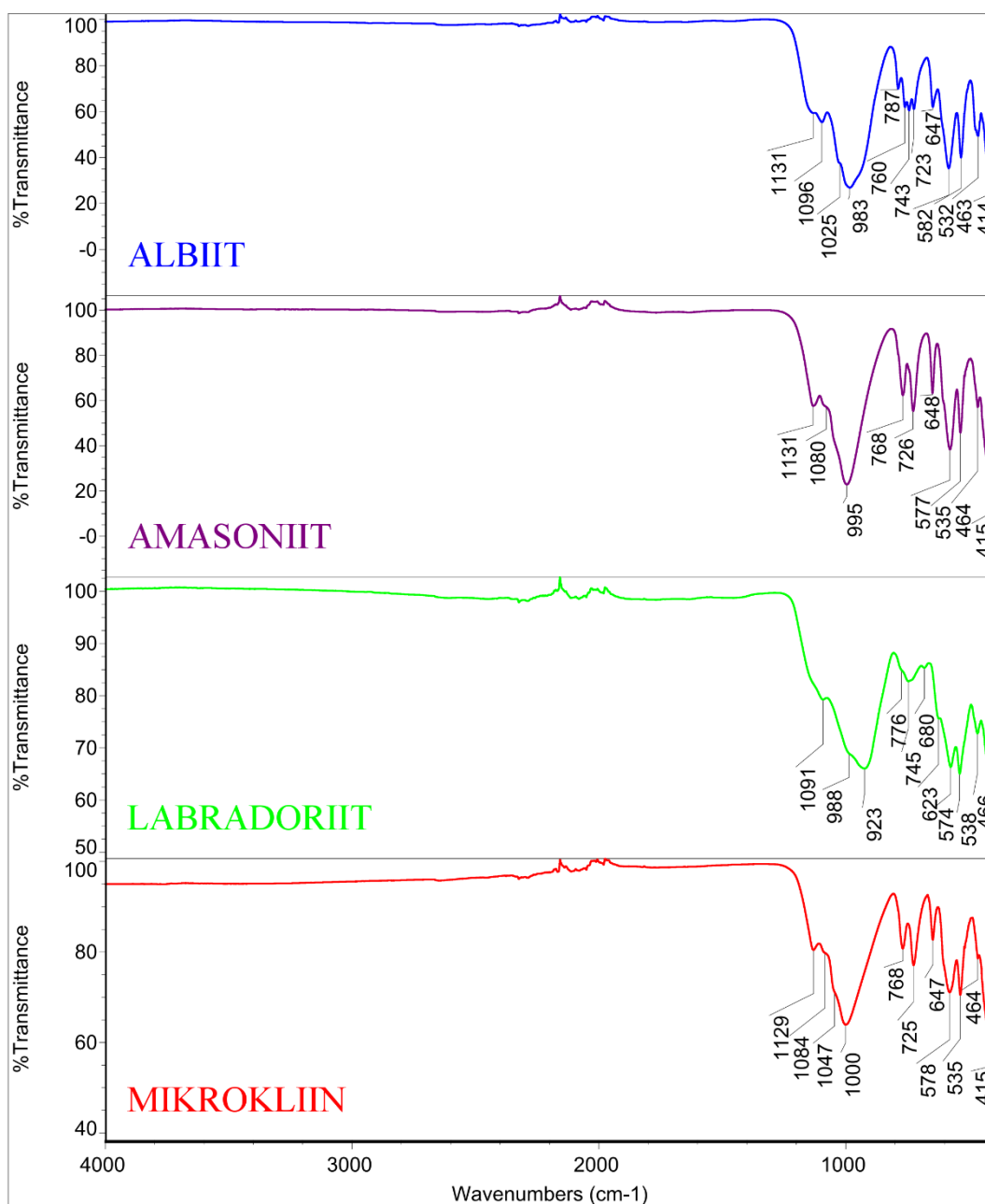
Joonis 31. Analtsiimi ja feldšpatoidide ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

Joonis 32. Analtsiimi ja feldšpatoidide ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

Tabel 20. Analtsiimi ja feldšpatoidide IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	LASURIIT	NEFELIIN	ANALTSIIM
Si-O(-Si) a.v	1182, 966	1069, 974	1106, 1001
Si-O(-Si) d.	758, 700, 623, 508, 441, 422, 409	772, 692, 578, 508, 463, 450, 410	755, 740, 712, 608, 436
Al-O(-H) d.	508, 441, 422, 409	578, 508, 463, 450, 410	436

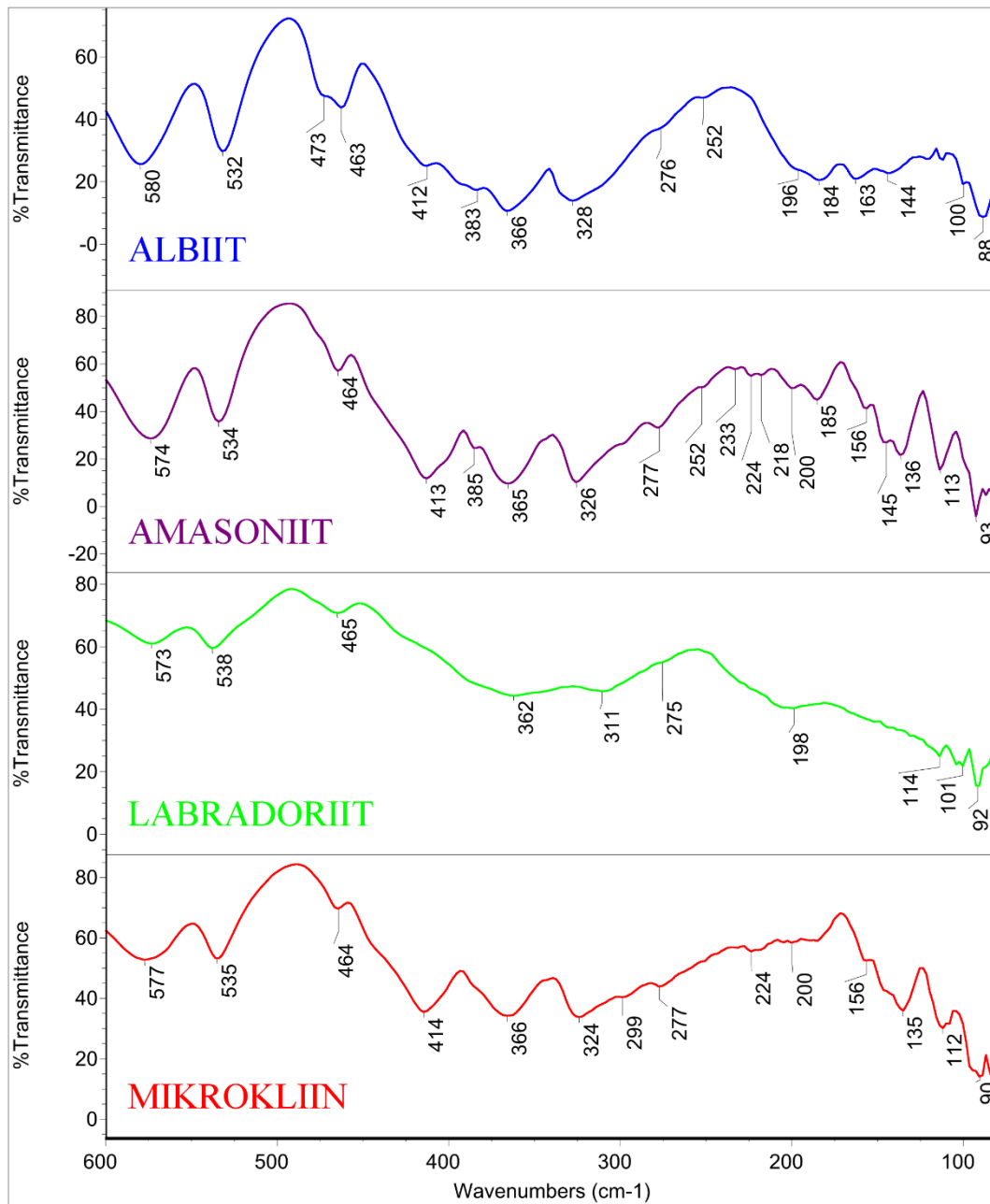
LISA 20



Joonis 33. Päevakivide ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

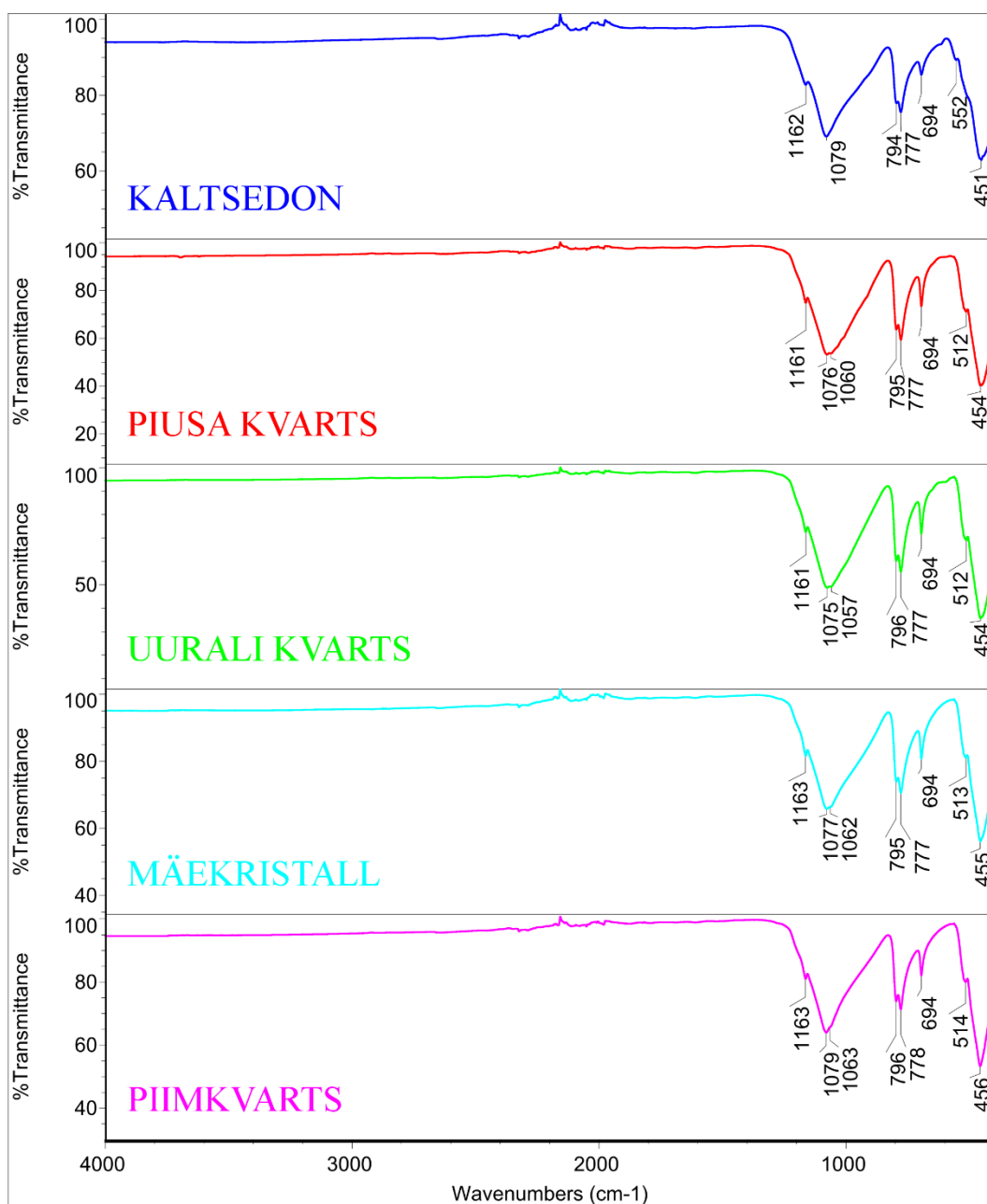
Tabel 21. Päevakivide IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	ALBIIT	AMASONIIT	LABRADORIIT	MIKROKLIIN
Si-O(-Si) a.v	1131, 1096, 1025, 983,	1131, 1080, 995	1091, 988, 923	1129, 1084, 1047, 1000
Si-O(-Si) d.	787, 760, 743, 723, 647, 582, 532, 463, 414	768, 726, 648, 577, 535, 464, 415	776, 745, 680, 623, 574, 538, 466	768, 725, 647, 578, 535, 464, 415
Al-O(-H) d.	582, 532, 463, 414	577, 535, 464, 415	574, 538, 466	578, 535, 464, 415



Joonis 34. Päevakivide ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

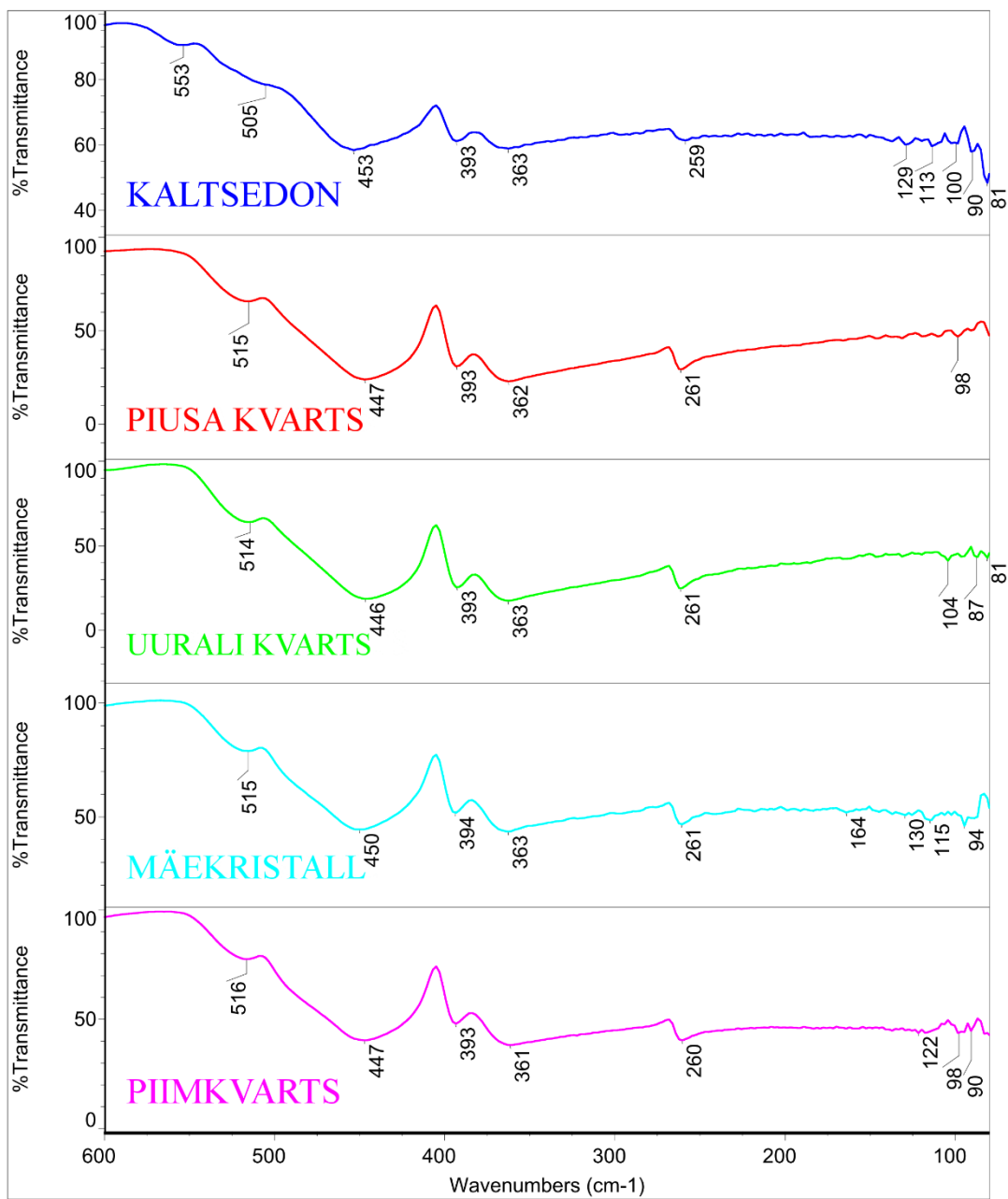
LISA 21



Joonis 35. Kvartside ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas

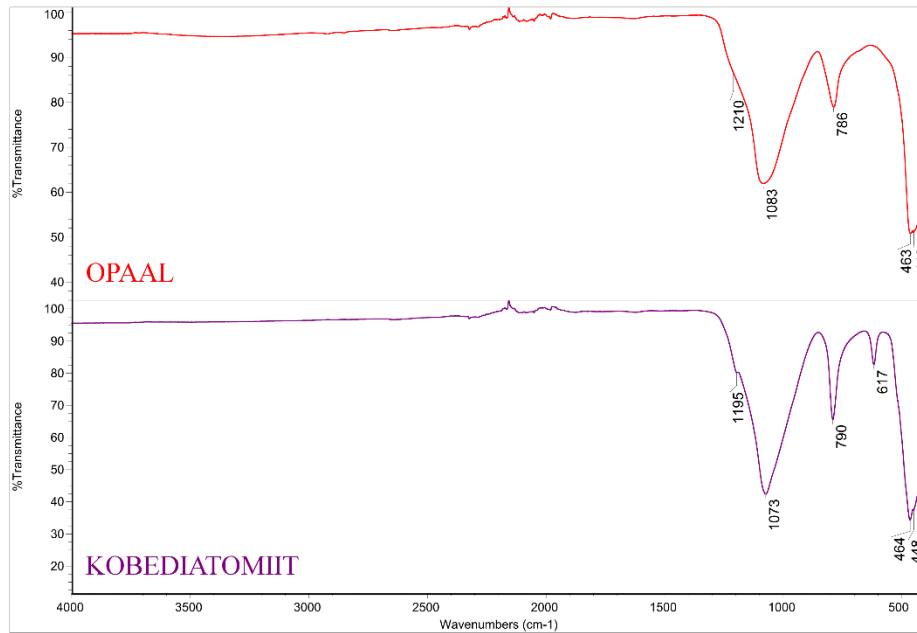
Tabel 22. Kvartside ATR-FT-IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	KALTSEDON	PIUSA KVARTS	UURALI KVARTS	MÄEKRISTALL	PIIMKVARTS
Si-O a.v.	1162, 694, 552	1161, 694	1161, 694	1163, 694	1163, 694
Si-O-Si a.v.	1079	1076, 1060	1075, 1057	1077, 1062	1079, 1063
Si-O s.r.v	794	795	796	795	796
Si-O s.p.v	777	777	777	777	778
Si-O d.	451	512, 454	512, 454	513, 455	514, 456

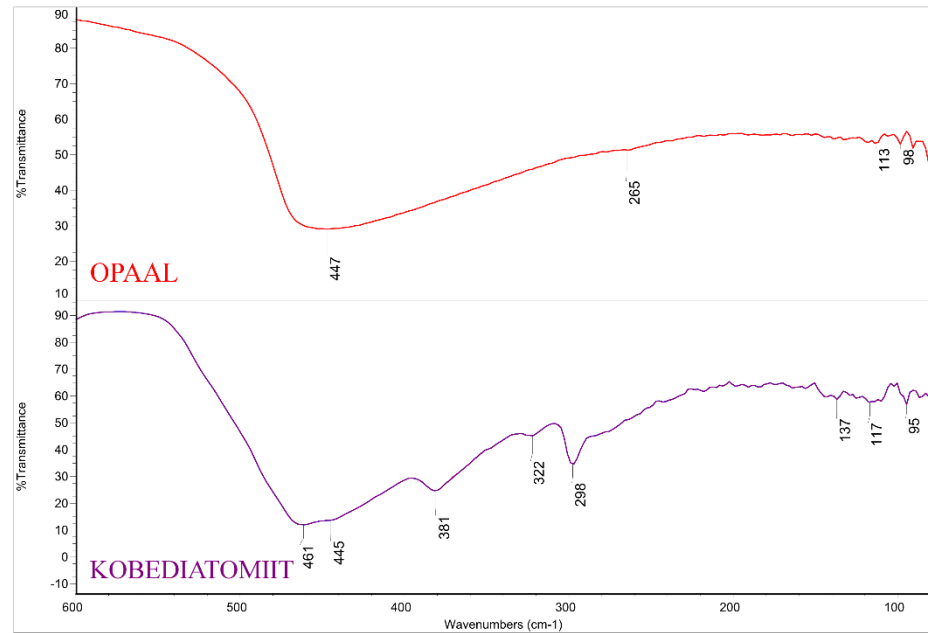


Joonis 36. Kvartside ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

LISA 22



Joonis 37. Amorfsete ainete ATR-FT-IR spektrid kesk-IR alas



Joonis 38. Amorfsete ainete ATR-FT-IR spektrid kaug-IR alas

Tabel 23. Amorfsete ainete IR spektrite interpretatsioonid kesk-IR alas

Assigneeringud	OPAAL	KOBEDIATOMIIT
Si-O a.v.	1210	1195, 617
Si-O-Si a.v.	1083	1073
Si-O s.r.v	786	790
Si-O d.	463, 448	464, 448

INFOLEHT

Silikaatide analüüsimine ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil

Paljud silikaatsed mineraalid on oma koostiselt väga sarnased ja seetõttu on nende määratlemine seguproovides keeruline. Levinud meetod silikaatide analüüsimisel on XRD (röntgendifraktsioonanalüüs), kuid amorfsete faaside esinemisel aines on analüüsi tulemused ebausaldusväärsed. Antud töös mõõdeti 37 ühekomponentse silikaatse mineraali ja 50 mitmekomponentse seguproovi ATR-FT-IR spektrid, nii kesk- kui kauginfrapuna alas. Uuriti meetodi võimekust silikaatsete ainete määratlemisel, klassifitseerimisel, ja kvantiseerimisel. Teostati puhaste silikaatsete ainete ATR-FT-IR spektrite interpreteerimine. Klassifitseerimisel kasutati diskriminantanalüüsil baseeruvat peakomponentide analüüsi (PCA). Kvantitatiivne analüüs viidi läbi kasutades osaliste vähimruutude meetodit (PLS). PLS meetod loodi kasutades erinevate protsentuaalsete koostistega seguproovide spektraalset ning protsentuaalset infot, milledest viimane saadi XRD mõõtmistest. Uuringu tulemused näitavad, et ATR-FT-IR meetod annab rahuldavaid tulemusi nii kristalliliste, kui ka amorfsete silikaatide määramisel, klassifitseerimisel ja poolkvantitatiivsel analüüsil. ATR-FT-IR meetod on võrreldes XRD meetodiga on kiirem, lihtsam ja nõuab väiksemat proovikogust. Kõik töös registreeritud ATR-FT-IR spektrid tehti kättesaadavaks töögrupi loodud veebipõhises andmebaasis.

Märksõnad: silikaatsed mineraalid, ATR-FT-IR, XRD, PCA, diskriminantanalüüs, PLS

CERCS: P300 Analüütiline keemia

Analysis of silicates using ATR-FT-IR spectroscopy

A number of silicate minerals are similar in their composition and so, identifying them in mixed-samples is complicated. A widely used method for analysing silicates is X-Ray diffraction analysis, but in case of occurrence of amorphous phases in the substance results might be faulty. The ATR-FT-IR spectrums of 37 single-component silicate minerals and 50 multiple-component mixed samples were measured in this thesis, both in mid- and far-infrared regions. Method's capability of identifying, classifying and quantifying silicate substances was evaluated. Interpretation of the ATR-FT-IR spectrums of single-component silicates was conducted. Principal component analysis (PCA) based on discriminant-analysis was used for classifying. Quantitative analysis was conducted using partial least squares (PLS) method. PLS method was created, using the spectral and compositional information of multiple-component samples with different percentage of components. The latter was

acquired from X-ray diffraction measurements. Results of the thesis show us, that it is possible to obtain satisfactory results for both amorphous and crystalline silicate identification, classification, and semi-quantitative analysis with the created method. ATR-FT-IR is a much faster and easier method and requires a much smaller amount of sample. All of the spectra registered during this thesis were made available and uploaded on the working group's web-based database.

Keywords: silicate minerals, ATR-FT-IR, XRD, PCA, discriminant analysis, PLS

CERCS: P300 Analytical chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristina Kundla,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Silikaatide analüüsimine ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil“,

mille juhendajad on Signe Vahur ja Ivo Leito.

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **18.08.2016**