

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut  
Analüütilise keemia õppetool

Lisett Kiudorv

**SAVI KOMPONENTIDE KVANTITATIIVNE ANALÜÜS ATR-  
FT-IR SPEKTROSKOOPILISEL MEETODIL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Teadur Signe Vahur, PhD

Prof. Ivo Leito, PhD

Tartu 2018

## Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID .....	4
1. SISSEJUHATUS .....	5
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
2.1. Savi.....	7
2.2. Eesti savid .....	8
2.3. Savide kasutusvaldkonnad .....	8
2.4. Savide analüüsimeetodid.....	9
2.5. Infrapunaspetskoopia .....	10
2.5.1. ATR-FT-IR spektroskoopia.....	11
2.5.2. Kvantitatiivne analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil.....	12
2.6. Röntgendifraktsioonanalüüs.....	13
2.7. Kemomeetria .....	14
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	15
3.1. Analüüsitavad proovid .....	15
3.2. ATR-FT-IR spektrite registreerimine ATR-FT-IR spektromeetriga ning nende töötlus...	16
3.3. XRD .....	16
3.4. Klassifitseerimine ja kvantitatiivse PLS mudeli loomine .....	17
3.4.1. Klassifitseerivad mudelid.....	18
3.4.2. Kvantitatiivne analüüs. ....	18
4. TULEMUSED JA ARUTELU .....	22
4.1. Klassifitseerimine kasutades individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektreid .....	22
4.2. Savide päritolupõhine klassifitseerimine .....	24

4.3. Kvantitatiivse mudeli loomine .....	25
4.4. Väljatöötatud meetodika rakendamine arheoloogiliste proovide analüüsiks.....	30
4.4.1. Linnu muumia savinõu kvantitatiivne analüüs .....	30
4.4.2. Narva jõeorust pärinevate arheoloogiliste proovide kvantitatiivne analüüs.....	31
4.5. Väljatöötatud kvantitatiivse meetodika eelised ja puudused .....	34
5. KOKKUVÕTE .....	35
6. SUMMARY .....	36
7. TÄNUAVALDUS .....	37
8. KASUTATUD KIRJANDUS.....	38
9. LISAD.....	41

## KASUTATUD LÜHENDID

Asüm.	Asümmeetriline
ATR ( <i>attenuated total reflectance</i> )	Nõrgendatud täielik sisepeegeldus
CsI	Tseesiumjodiid
Defv.	Deformatsioonvõnkumine
DLaTGS	L-alaniiniga dopeeritud deutereeritud triglütsiinsulfaat
EDS ( <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )	Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia
FT ( <i>Fourier Transform</i> )	Fourier' teisendus
IR ( <i>infrared</i> )	Infrapunane
Kal	Kalibreerimisproov
PCA ( <i>Principal Component Analysis</i> )	Peakomponentide analüüs
PLS ( <i>Partial Least Squares</i> )	Osaliste vähimruutude meetod
PRESS ( <i>predicted residual error sum of squares</i> )	Prognoositava jääkvea ruutude summa
RMSEC ( <i>root mean square error of calibration</i> )	Kalibreerimise ruutkeskmine hälve
RMSEP ( <i>root mean square error of prediction</i> )	Ennustamise ruutkeskmine hälve
SEM ( <i>scanning electron microscope</i> )	Skaneeriv elektronmikroskoop
Val	Valideerimisproov
Valentsv.	Valentsvõnkumine
XRD ( <i>X-ray diffraction</i> )	Röntgendifraktsioonanalüüs
XRF ( <i>X-ray fluorescence</i> )	Röntgenfluorestsents

## 1. SISSEJUHATUS

Viimastel aastatel on meie töögrupis oluliseks uurimisteenaks olnud silikaatsed ained ja nende koostiste uuringud. Käesolev bakalaureusetöö keskendub savidele ning vaatleb põhjalikumalt savide koostiskomponente ning nende kvantitatiivse koostise määramist.

Info savi kvantitatiivse koostise kohta on oluline mitmetes valdkondades: arheoloogias ja kultuuriväärtuslike objektide uuringutes, geoloogias ning ka kosmeetikas. Arheoloogiliste ja kultuuriväärtuslike saviobjektide koostise uurimine aitab teha kindlaks eseme valmistamiseks kasutatud tehnikaid, savi võimalikku päritolu ja ka savi kvaliteeti (kui puhtaid materjale kasutati suursuguse kultuuripärandi valmistamiseks). Geoloogias on seevastu savi kliimamuutuste indikaatoriks ja kosmeetikas on tähtis teada, et savi ei sisaldaks toksilisi lisandeid.

Meie töögrupi huviobjektiks on kultuuriväärtused, mille puhul on analüüsiks kasutada olev proovikogus enamasti väga väike, jäädes sageli vaid milligrammi suurusjärku. Nii väikeste proovikoguste uurimine röntgendifraktsioonanalüüsiga (XRD), mis on savide mineraalse koostise kvalitatiivseks ning kvantitatiivseks uurimiseks levinuim meetod, on väga keeruline. Seega on sobiva kvantitatiivse analüüsimeetodi leidmine ja katsetamine väga vajalik.

Käesolevas töös otsustati kvantitatiivse analüüsimeetodina kasutada nõrgendatud täieliku sisepeegeldusega Fourier' teisendusega infrapunaspetskoopiat (ATR-FT-IR). Lisaks võimalusele uurida väikeseid proove väheneks infrapunaspetskoopia kasutuselevõtuga märgatavalt analüüsiks kuluv aeg nii masina kasutusaja kui ka inimtööjõu arvelt. Samuti on infrapunaspetskoopia aparaat võrreldes XRD-ga odavam ning universaalsem.

ATR-FT-IR spetskoopia abil kogutud spektraalsete andmete analüüsiks otsustati kasutada osaliste vähimruutude meetodit (PLS). PLS meetod valiti, sest see võimaldab töötada olukorras, kus komponentide neelduvused võivad ulatuslikult kattuda. Samuti ei ole PLS eriti tundlik puuduvate andmete osas, mistõttu on võimalik välja töötada meetodika, mis võimaldab edukalt uurida ka proove, mis sisaldavad lisanditena komponente, mida pole mudelis arvesse võetud.

PLS meetodi loomiseks kasutati kalibreerimis- ja valideerimisproovidena reaalseid geoloogilisi, arheoloogilisi ja kommertsiaalseid saviseid. Nendes proovides saadi komponentide kvantitatiivsed sisaldused referentsmeetodina kasutatava röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) abil. On mõistetav, et loodava meetodika täpsus võib jääda alla kasutatud referentsmeetodile,

kuid uue meetodika suurimaks eeliseks oleks analüüsiks vajaliku proovikoguse vähenemine milligrammi või isegi mikrogrammi suurusjärku [1].

Käesoleva töö eesmärgiks on välja töötada kvantitatiivne meetodika savi põhikomponentide analüüsimiseks kasutades kombineeritult ATR-FT-IR spektroskoopiat ja kemomeetrilist PLS meetodit. Püstitatud eesmärgi saavutamine toimus järgmiste etappidena:

1. Individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR võrdlusspektrite kogumiku loomine ja lähitulevikus nende lisamine olemasolevasse, meie töögrupis loodud ATR-FT-IR spektrite veebipõhisesse andmebaasi ([http://tera.chem.ut.ee/IR\\_spectra/](http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/)).
2. Individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektrite põhjal klassifitseerimise teostamine, mille järgi selgitakse välja, kui hästi erinevad mineraalid üksteisest eristuvad. See etapp aitab mõista, mil määral on kvantitatiivne analüüs võimalik ning kuidas seda optimeerida.
3. Suurt segusaviproovide kogumikku kasutades ATR-FT-IR spektrite põhjal kvantitatiivse PLS meetodi väljatöötamine.
4. Väljatöötatud PLS meetodi rakendamine reaalsete arheoloogiliste proovide kvantitatiivse koostise tuvastamiseks.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1. Savi

Savid on loodusliku päritoluga mineraalidest koosnevad segud. Savidele on iseloomulik muutuda veega kokku puutudes plastseks ning kuivamisel säilitada neile plastses olekus antud vorm. Põletamisel eraldub savimineraalide poolt seotud kristallvesi, mille tagajärjel savi kivistub. [2]

Savid koosnevad savimineraalidest ja lisanditest. Savimineraalid on muutliku keemilise koostisega üliväikeste libledena (läbimõõduga alla 0,005 mm) esinevad mineraalid. Savimineraalid tagavad savile iseloomulikud omadused, eeskätt plastsuse [3]. Savimineraalid on kihtsilikaadid üldvalemiga  $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ , kusjuures eri savimineraalide puhul on kordajad m, n ja p erinevate väärtustega. Levinuimad savimineraalid on illiit, smektiit ja kaoliniit. [4]

Illiit ja smektiit on oma struktuurilt ja koostiselt väga sarnased vilkudele, mistõttu kutsutakse neid ka hüdrovilkudeks [5]. Montmorilloniiti (smektiiti) ja illiiti iseloomustab suur ionvahetusvõime, kaoliniidi keemiline koostis on aga üpris püsiv ning asendusi esineb harva [6]. Kaoliniit on kõrge sulamistäpiga ning suhteliselt vähe plastiline savimineraal, mille kõrge sisaldus savimassis viitab savimassi kõrgele kvaliteedile. [4]

Savimineraalid tekivad peamiselt tard- ja moondekivimite murenemisel (porsumisel). Lahustumise, oksüdeerumise ja hüdratatsiooni käigus toimuvad keemilised muutused eristavad savimineraale settekivimitest. See, milline savimineraal lähtekivimist tekib sõltub suurel määral kliimast [5]. [7]

Savimineraalide põhiline lähtekivim graniit on maakoos ja laialdaselt levinud. Graniit on jämedateraline kivim, mis koosneb valdavalt kvartsist (>20%), päevakividest (>60%) ja vähesest hulgast tumedavärvilistest mineraalidest [8].

Graniidi põhiosa moodustavad päevakivid on aluminosilikaadid, mis sisaldavad erinevas koguses naatriumit, kaaliumit ja kaltsiumit [9]. Kolm põhilist päevakivi on ortoklass ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ), albiit ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) ja anortiit ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3]$ ), ülejäänud päevakivid moodustuvad nende mineraalide tahkete lahustena. [7]

Lisanditena on savides levinud kvarts ( $\text{SiO}_2$ ), lubjakivi ( $\text{CaCO}_3$ ), kips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), rutiil ( $\text{TiO}_2$ ), erinevad rauühendid ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), soolad ning orgaanilised ühendid [4,5].

## **2.2. Eesti savid**

Eestis leidub hulgaliselt savi: sinisavi (Kambriumi ajastust), halli, punast ja pruuni savi (Devoni ajastust) ning viirsavi (Kvaternaari ajastust). Eestis on enamlevinud savimineraalideks illiit ja kloriit. Kaoliniidi sisaldus jääb enamasti 10% lähedale, kuid küündib kõrgkvaliteetsetes hallides savides 40%-ni. Illiiti leidub näiteks Kambriumi sinisavis, kaoliniiti Devoni punavärvilistes savides ning smektiiti Ordoviitsiumi ja Siluri ladestu kivimites [5]. Peale savimineraalide leidub Eesti savides rohkelt kvartsi ja karbonaate. [10]

Eri Eesti paigus leidub erisuguse koostisega ning seetõttu ka erinevaks otstarbeks sobilikke savisid. Põhja-Eestis paiknevad Kambriumi sinisavid on madala sulamistemperatuuriga ning keskmise plastsusega illiidi- ja püriidirikkad ning neid kasutatakse eelkõige ehituskeraamika tarbeks. Lõuna-Eestis paiknevad Devoni savid on sageli plastilisemad, kõrgema kaoliniidi ja illiidi sisaldusega ning sobivad lisaks ehituskeraamikale ka tarbekeraamikas kasutamiseks. [4,7]

Viirsavisid, mis koosnevad liivaka ja savirikka sette kihtidest, leidub peamiselt Lääne-Eestis. Kihtide moodustumine on tingitud ilmastikuliste olude muutustest aasta jooksul. Viirsavi savifraktsioon koosneb põhiliselt illiidist, väiksemal hulgal sisaldab see ka kaoliniiti. Viirsavides leidub lisanditena näiteks kvartsi, kaltsiiti, päevakivisid ja vilke. Need savid on madala sulamistemperatuuri ja alumiiniumisisaldusega ning leiavad kasutust ehituskeraamikas. [4,7]

## **2.3. Savide kasutusvaldkonnad**

Savide olulisemateks kasutusvaldkondadeks on keraamika, ehitus ja kosmeetika. Erinevateks otstarveteks kasutatavatele savidele esitatakse erinevaid nõudeid.

Ehituses kasutatakse savi toorsavist hoonete ehitamiseks ning põletatud telliste valmistamiseks.

Toorsavi kasutamisel ehituses tuleb esmalt veenduda, et savi ei sisaldaks liialt liiva ega orgaanilisi ühendeid (eriti huumust), mis looksid soodsa keskkonna mikroorganismide tekkeks. Samuti ei tohi savi maht kuivamisel märgatavalt kahaneda (pragunemiseoht). Toorsavist hoonet tuleks kaitsta niiskuse eest kattes savi spetsiaalse vetthülgava pinnakaitsevahendiga. [2,11]

Klassikaliselt nimetatakse keraamikaks savimassist valmistatud ning põletatud esemeid (võivad olla glasuuritud). Keraamilise massi valmistamisel lisatakse savile sageli juurde sulandava või lahjendava toimega aineid. Sulandajate eesmärgiks on alandada paakumise temperatuuri ja suurendada materjali mehaanilist vastupidavust. Samuti aitavad sulandajad vähendada materjali võimet siduda vett. Levinud sulandajateks on kriit, dolomiit ja päevakivid. Lahjendajate lisamine savile on seevastu vajalik massi tulekindluse tõstmiseks. Lisaks hoiavad lahjendajad ära

iseeneslike deformatsioonide tekke ning vähendavad massi kahanemist kuivamisel ja põletamisel. Lahjendajatena kasutatakse näiteks räniliiva ( $\text{SiO}_2$ ) ja šamotti. Šamott on kõrgel temperatuuril põletatud ning jahvatatud keraamika. [4,12]

Keraamikas on eriti tähtis, et savi ruumala ei väheneks tunduvalt kuivades ega põletades. Savi osakesed peaksid olema väikesed ning savi peaks olema piisavalt plastne. [13]

Savide kasutamisel kosmeetikas ja farmaatsias on olulisteks komponentideks kaoliniit, smektiit ja atapulgiit [ $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ]. Nende kasutusvaldkondade juures on eriti oluline, et savi ei sisaldaks toksilisi lisandeid (näiteks arseeni, elavhõbedat, pliid). [14]

Savi on oluliseks komponendiks paljude kultuuriväärtuslike objektide (nt skulptuuride, maalide ning ehitiste) valmistamisel. Savi koostisosasid leidub sageli ka värvides. Kaoliniiti on näiteks kasutatud nii valge värvi pigmendina, krundina, kui ka värvi täiteainena. Puhast montmorilloniiti on kasutatud Maya sinise valmistamiseks. Roheliste värvide valmistamiseks on kasutatud puhtal kujul magneesiumirikast tseladoniiti [ $\text{K}(\text{Mg};\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+};\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] ja rauarikast glaukoniiti [ $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] ning segudes montmorilloniiti, kloriiti, kaoliniiti ja götiiti. Ookervärvides on pigmentideks hüdraatunud raudoksiidid (götiit kollases ookris), hüdraatumata raudoksiidid (hematiit punases ookris) või nende segu (pruunis ookris), lisanditena on levinud savimineraalid ning silikaadid. Umbra sarnaneb kollasele ookrile, kuid sisaldab lisaks kaltsiiti, dolomiiti ning  $\text{MnO}_2$  (annab värvile pruunikama tooni). [15,16]

#### **2.4. Savide analüüsimeetodid**

Savide koostise analüüsil on levinud röntgenmeetodid. Üks levinumaid meetodeid savide kristallilise koostise uurimiseks on röntgendifraktsioonanalüüs (XRD), mida kirjeldatakse pikemalt alajaotuses 2.6.

Röntgenmeetoditest kasutatakse veel röntgenfluorestsentsanalüüsi (XRF), mis võimaldab proovides määrata fluorist raskemate elementide kvalitatiivseid ning kvantitatiivseid sisaldusi. XRF-i puhul lööb suure energiaga kiirguskvant aatomi sisekihist välja elektroni, tekkinud tühja vakantsi täidab välises kihis paiknenud elektron. Kuna elektron langeb madalama energiaga kihti vabaneb energia kiirguskvandina (fluorestsents), mis on igale elemendile omane. [17]

Röntgenfluorestsents analüüsi puhul eristatakse lainepikkuse-dispersiivset (WD) ning energiadispersiivset (ED) XRF aparatuuri. WD-XRF on väga kõrge täpsusega, kuid vajab uhmerdatud proovi, mille pind ulatuks mitme ruutsentimeetrini. ED-XRF-i (nt portatiivse XRF-i) puhul ei ole proovi eeltötlus vajalik, kuid samas esinevad spektrites sageli kattumised ning

kvantiseerimise täpsus on tunduvalt madalam. Savide analüüsimisel on komponente palju ning elementide piikide kattumise tõenäosus suur, mistõttu kasutatakse enamasti WD-XRF meetodit. XRF-i suurimaks miinuseks savide analüüsil on see, et tegemist on elementanalüüsiga ning savi komponentide eristamisel on oluliseks enamasti just nende struktuur, mitte niivõrd elementkoostis. Samuti on WD-XRF analüüsiks vajalik proovikogus enamasti liiga suur arheoloogiliste leidude ja kultuuriväärtuste analüüsimiseks. [3,18]

Savide analüüsimiseks võib kasutada ka skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM), mis on varustatud energiadispersiivse röntgenspektromeetriga (EDS) [3]. SEM-EDS baseerub aatomi sisekihis vabade vakantside tekitamisel ja röntgenkiirguse detekteerimisel nagu XRF-gi. SEM-EDS meetodis kasutatakse ionide tekitamiseks aga röntgenkiirguse asemel kiirendatud elektrone. SEM-EDS-i puhul saab proovi kohta infot lisaks veel tagasihajunud elektronide ning sekundaarsete elektronide näol, mis loovad proovist suurendatud pildi. Elektronmikroskoobi eeliseks on võimalus analüüsida väga väikeseid proove ülisuure suurendusega, mis on väga oluline kultuuriväärtuslike proovide puhul. Samas jällegi tegemist on elementanalüüsi meetodiga. [19]

Savisiid on uuritud ka kasutades Raman spektroskoopiat, mis põhineb monokromaatse kiirguse mitteelastsel hajumisel proovis. Raman spektroskoopia võimaldab saada spektri väikesest proovikogusest, kuid on eeskätt kvalitatiivne analüüsimeetod, kvantitatiivne analüüs on seotud suurte raskustega. Raman kiirgus on üldiselt madala intensiivsusega ning sobib hästi mittepolaarsete materjalide analüüsiks. [20]

Eelpool nimetatud meetoditega on küll võimalik saviproove uurida, kuid ükski neist ei võimalda mineraalse koostise kvantitatiivset määramist, kui proovi kogus jääb vaid milligrammi suurusjärku. Selline võimekus on olemas infrapunaspetskoopia, mida kirjeldatakse järgnevas alajaotuses.

## **2.5. Infrapunaspetskoopia**

Käesolevas töös väljatöötatav meetodika baseerub infrapunaspetskoopia (IR spektroskoopia). IR spektroskoopia on meetod, mille puhul mõõdetakse proovi poolt neelatud (või peegeldatud) infrapunase (IR) kiirguse intensiivsust. IR spektroskoopia põhineb molekulide võnkumiste ergastamisel IR kiirguse toimel. Selleks, et toimuks footoni neeldumine peab footoni energia vastama molekuli põhioleku ja mõne vibratsioonilise ergastatud oleku energiatega vahele. [21,22]

IR spektroskoopia on üpris universaalne meetod, sest IR-kiirgust neelavad kõik molekulid ja molekulaarstruktuurid, mille summaarne dipoolmoment muutub võnkumise käigus. Meetod on edukalt kasutatav nii kvalitatiivse kui ka kvantitatiivse analüüsi teostamiseks [22]. Infrapunaspetskoopiat on eelkõige kasutatud orgaaniliste ühendite analüüsiks, kuid seda saab edukalt rakendada ka mineraalide uurimiseks, sest mineraalide aatomite vahel esinevad polaarsed sidemed. Neeldunud IR-kiirguse ja sellele vastava neeldumisriba intensiivsus spektris on üldiselt seda suurem, mida polaarsemad on molekulis sisalduvad rühmad ning mida rohkem neid on. [20]

Praegusel ajal domineerivad Fourier' teisendusega IR spektromeetrid (FT-IR spektromeetrid). Fourier' teisendusega IR spektromeeter põhineb kiirguse interferentsil, mis saavutatakse Michelsoni interferomeetris liikuva peegli abil. Kiirgusallikast tulev kiirgus suunatakse kiirelõhestile. Pool algsest kiirgusest suundub sealt edasi statsionaarsele peeglile ning sealt tagasi kiirelõhestini. See osa kiirgusest läbib alati sama teepikkuse. Teine pool algsest kiirgusest suunatakse liikuvale peeglile. Need kaks osa kiirgusest juhitakse seejärel kokku ning tekib summaarne kiirgus registreeritakse nn interferogrammiga – keeruka kujuga pulseeriva signaalina, milles sisalduvad sagedused on vastavusse seatavad proovi läbinud kiirguses esinevate kvantide sagedustega. Interferogrammist saadakse esmalt nn aeglahutusega spekter, mis teisendatakse Fourier' teisenduse abil nn sageduslahutusega spektriks. Sageduslahutusega spektrit on võimalik juba ainete struktuuri seisukohast interpreteerida. [23]

FT on kujunenud nüüdisajal levinuimaks IR spektromeetrite konstruktsioonitüübiks tänu olulistele eelistele. FT tagab parema signaal-müra suhte ning võimaluse seda parandada tõstes registreeritavate spektrite arvu ning neid keskmistades. Spektri lainearvude skaala on FT-IR meetodi korral väga usaldusväärset fikseeritud (määramatusega kõigest  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ). FT-IR puuduseks on ühekanalilisus, mis tähendab, et võrdlusspektrit ei ole võimalik registreerida samaaegselt proovi spektriga. [1]

### **2.5.1. ATR-FT-IR spektroskoopia**

Nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ATR) on proovikäsitsuse viis FT-IR spektroskoopias, mis võimaldab spektri mõõta otse objekti pinnalt [16]. Kasutades ATR-FT-IR spektroskoopiat (ATR-FT-IR-i) on võimalik uurida vedelikke, tahkiseid ning pulbreid [24].

ATR-FT-IR meetodi kasutamisel surutakse proov tihedalt vastu nn ATR kristalli. Kusjuures kristalli murdumisnäitaja peab oleks kõrgem kui proovil. Infrapunakiir suunatakse läbi kristalli proovile nurga all, mis on suurem täieliku sisepeegelduse kriitilisest nurgast. Toimub kiirguse täielik sisepeegeldus ning kristalli ja proovi kokkupuutepinnal kiirgus neeldub osaliselt proovile iseloomulikel lainearvudel. Seejuures on oluline, et proovi ja ATR kristalli vahel oleks efektiivne kontakt, sest ainult siis saab kiirgus osaliselt proovis neelduda. Tulemuseks saadakse ATR-FT-IR spekter. [1,25]

ATR kristallina kasutatakse erinevaid materjale, olenevalt analüüsitavate proovide iseloomust. Levinuimad neist on teemant, tsinkseleniid, räni ning germaanium [26]. Töötades kõvade proovidega, nagu käesolevas töös, millele tuleb efektiivse kontakti saavutamiseks suurt rõhku avaldada, on sobivaimaks materjaliks teemant. ATR-FT-IR võimaldab analüüsida väikeseid proove, kuid seda olulisem on kristalli puhtus, analüüsitava proovi homogeensus ning proovivõtt, et analüüsitav proov kirjeldaks kogu uurimisobjekti.

ATR-FT-IR-i eelisteks on minimaalne prooviettevalmistus (või selle täielik puudumine) ja võimalus proove uurida tahkes olekus, mis on savide puhul eriti oluline. Analüüsida saab väikeseid proovikoguseid, mis on ülimalt oluline arheoloogiliste leidude ning kultuuriväärtuste puhul.

### **2.5.2. Kvantitatiivne analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil**

ATR-FT-IR võimaldab teostada ka proovide kvantitatiivset analüüsi. Kvantitatiivne analüüs tähendab, et proovi komponendid on varasemalt identifitseeritud ning vaadeldaks teadaolevate komponentide sisaldusi proovis. Kuigi ATR-FT-IR-i puhul on tegemist peegeldustehnikaga, põhineb kvantitatiivne analüüs Lambert-Beeri seadusel:

$$A = \varepsilon lc \quad (1)$$

kus,  $A$ - neelduvus,  $\varepsilon$ - neelduvustegur, mis omab erinevate ainete ja lainearvude puhul erinevaid väärtusi,  $l$ - kiirguse proovi sisenemise sügavus,  $c$ - analüüdi kontsentratsioon proovis. [1]

Lambert-Beeri seadusest nähtub, et IR spektroskoopias on neelduvus proportsionaalne kontsentratsiooniga, mistõttu sobib see hästi lihtsate koostisosade kvantiseerimiseks vähekomponentsetes proovides. Näiteks analüüsides tahkeid aineid võib sobivate kalibreerimisproovide valmistamine väga kalliks ning ajamahukaks kujuneda. Samuti soovitakse sageli vaadelda samaaegselt paljusid erinevaid komponente, mis suurendaks

kalibreerimisproovide hulka veelgi. Seetõttu kasutatakse sageli, nagu ka käesolevas töös, kalibreerimisproovidena reaalseid proove.

Reaalsete paljukomponentsete proovide puhul, kus esinevad neelduvuste kattumised, on otsene Lambert-Beer'i seaduse rakendamine raskendatud. Probleem lahendatakse enamasti kemomeetriliste meetodite kasutamisega. Käesolevas töös kasutatud kemomeetrilistest meetoditest on pikemalt kirjutatud alapeatükis 2.7.

## **2.6. Röntgendifraktsioonanalüüs**

Röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) abil on võimalik läbi viia nii kvalitatiivset (kristalliliste faaside identifitseerimine) kui ka kvantitatiivset (kristallilistes faasides erinevate kristallide suhtelise sisalduse määramine) analüüsi. Tänu meetodi laiale kasutusele on olemas standard difraktogrammide kogumikud. [3]

XRD on instrumentaalmeetod, mis töötab lainelalas  $10^{-2}$ -10 nm ning võimaldab difraktsioonipildi kaudu määrata aatomitasandite ruumilist paigutust kristallides.

Röntgendifraktsiooni puhul suunatakse proovile nurga all röntgenikiir, mis difrakteerub aatomtasanditelt. Juhul kui röntgenikiir ei difrakteeru esimeselt aatomtasandilt, tungib kiir edasi järgmistesse kihtidesse, kuni difrakteerub. Tulenevalt kristallivõre korrapärasest ülesehitusest tekib erinevate aatomtasanditelt tagasihajuvate röntgenkiirte vahele käiguvahe, mis sõltub nurgast ja aatomkihtide vahelisest kaugusest. Need kiired interfereeruvad konstruktiivselt ainult teatud nurkade all, moodustades konkreetsele kristallile iseloomuliku difraktsioonipildi, mille järgi on võimalik määrata kristallivõre tüüpi ning aatomite vahelisi kaugusi.

Röntgendifraktsioonanalüüsi kasutamise eelduseks on aatomite korrapärane paigutus ehk analüüsida saab vaid kristallstruktuuriga proove ning proovis leiduvaid amorfseid koostisosasid identifitseerida ei ole võimalik. Eristatakse pulbri ning monokristalli meetodit. Käesolevas töös kasutati pulbri meetodit. [22]

Röntgendifraktsioonanalüüs on nüüdisajal enim levinud meetod saviproovide mineraloogilise koostise kvantitatiivseks hindamiseks. Siiski on XRD analüüsil saviproovide uurimisel ka mõningased puudused. Nimelt on tarvilik suhteliselt suur kogus proovi- ühe analüüsi tegemiseks kulub proovi, mis tuleb hoolikalt peeneks pulbriks uhmerdada peaaegu terve grammi jagu. Kultuuriväärtuslike proovide puhul on analüüsiks aga sageli kasutada vaid mõned milligrammid proovi. Samuti ei saa XRD-ga identifitseerida amorfseid komponente. Tegemist ei ole ka ülimalt täpse meetodiga, komponentide suhtelised määramused varieeruvad olenevalt komponendi

kontsentratsioonist 5-10 %-ni, kusjuures suuremaid kontsentratsioone suudetakse täpsemini kvantiseerida kui madalamaid.

## **2.7. Kemomeetria**

Kemomeetria on analüütilise keemia valdkond, mille eesmärgiks on leida sobivaim viis eksperimendi läbiviimiseks ja kõige informatiivsemaks tulemuste interpreteerimiseks. Selle eesmärgi täitmiseks kasutatakse matemaatilise statistika meetodeid. Käesolevas töös kasutatakse peakomponentide analüüsi (PCA) ning sellel baseeruvaid meetodeid – diskriminantanalüüsi ja osaliste vähimruutude meetodit (PLS). [27]

PCA eesmärgiks on leida suure muutujate (dimensioonide) arvuga andmestikust sellised dimensioonide kombinatsioonid (peakomponendid, sisuliselt komposiitjeljed), mille korral uuritavate omaduste summaarne variatsioon on suurim. Seda tehakse n-dimensionaalses andmehulgas dimensioonide arvu vähendades, kuid seejuures minimaalselt kasulikku informatsiooni kaotades. Esimeseks peakomponendiks (PC1) nimetatakse komposiitjelge, mille sihis algse andmehulga variatsioon on suurim. PC2 valitakse selliselt, et see oleks PC1-le ortogonaalne (risti) ja kirjeldaks järelejäänud andmehulga suurimat varieeruvust jne. Peakomponentide teljed paiknevad üksteise suhtes risti ning on üksteisest sõltumatud. [28,29]

Individaalsete mineraalide ning seguproovide asukohapõhineks klassifitseerimiseks kasutati PCA-l põhinevat diskriminantanalüüsi. Diskriminantanalüüs erineb peakomponentide analüüsist selle poolest, et vähendab dimensioone gruppide sisest homogeensust maksimeerides. Samuti on diskriminantanalüüsi puhul grupid, mida üritatakse andmestiku (spektrite) põhjal eristada, juba ette defineeritud. PCA aga lähtub aga ainult andmestikust, eeldamata, et grupeeruvaid andmeid üldse esineb. [30]

Kvantitatiivse mudeli väljatöötamiseks kasutati osaliste vähimruutude meetodit (PLS). PLS on multilineaarne meetod, mille käigus vähendatakse dimensioonide arvu ilma korrelatsiooni vähendamata. Meetod on töökindel nii müra esinemise kui ka puuduvate andmete suhtes ning suudab arvesse võtta nii üksteisest sõltuvaid kui ka sõltumatuid muutujaid, tänu millele saab seda kasutada ka siis, kui proovis esineb lisandeid, mida mudelisse pole sisestatud. [31]

### 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

#### 3.1. Analüüsitavad proovid

Klassifitseerimise läbiviimiseks ning ATR-FT-IR võrdlusspektrite kogumiku koostamiseks mõõdeti 29 individuaalse mineraali spektrid (vt alapeatükk 4.1. Tabel 1). Kuna mineraalid esinevad looduses enamasti mitte puhtal kujul vaid segudena võib ka levinud mineraalide puhtal kujul hankimine väljakutseks osutuda. Suur osa individuaalsetest mineraalidest saadi Tartu Ülikooli geoloogia osakonnalt.

Kvantitatiivse PLS meetodi jaoks kasutati nii kalibreerimiseks kui ka valideerimiseks reaalseid saviproove, mis sisaldasid savi peamisi koostiscomponente. Kokku analüüsiti 84 savi seguproovi (proovide nimekiri on toodud Lisas 1, Tabelis 1). Saviproovid on saadud erinevatelt instituutidelt (TÜ geoloogia ja arheoloogia osakonnast), TÜ geoloogia osakonna koostööpartnerilt prof. William C. Mahaney'lt (Keenia saviproovid), eraisikutelt (Dr. Ivari Kaljurannalt, Dr. Heili Kasukilt, prof. Ivo Leitolt) ja mõned neist on ka ostetud (OÜ Safranist).

Väljatöötatud PLS meetodit rakendati arheoloogiliste proovide mineraalse koostise kvantitatiivseks analüüsiks. Analüüsitavad arheoloogilised proovid on järgmised:

- Tartu Ülikooli Kunstimuseumi Otto Friedrich von Richteri Egiptuse muististe kollektsiooni savinõult võetud proov (vt fotosid Lisas 2). Savinõu vanuseks on hinnatud umbes 2500 aastat.
- Narva jõeorust pärit viis arheoloogilist proovi. Täpsem kirjeldus on toodud Tabelis 1, Lisas 3 on toodud fotod analüüsitavatest proovidest.

**Tabel 1.** Narva jõeorust pärit arheoloogiliste proovide kirjeldus.

Proovi nr	Kirjeldus	Umbkaudne vanus
1	Üks vanim Eesti piirkonnast leitud potikild	4000-5000 eKr
2	Kohalikust savist savilint	5000 eKr
3	Nöörkeraamikas valmistatud potikild	3000 eKr
4	Tekstiilkeraamikas valmistatud potikild	1000 eKr
5	Keraamiline potikild	1200 pKr (rauaaja lõpp või keskaja algus)

### **3.2. ATR-FT-IR spektrite registreerimine ATR-FT-IR spektromeetriga ning nende töötlus**

Antud töös registreeriti ATR-FT-IR spektrid kasutades Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spektromeetrit, mis on varustatud teemantkristalliga Smart Orbit mikro-ATR lisaseadmega. FT-IR spektromeetril on CsI kiirelõhesti, DLaTGS detektor ja Vectra Aluminum interferomeeter. Kaitseks õhuniiskuse eest puhutakse läbi FT-IR spektromeetri pidevalt kuiva õhku.

ATR-FT-IR spektromeetriga (ATR-FT-IR-iga) on võimalik mõõta proove tahkel kujul, mistõttu oli proovide ettevalmistus minimaalne. Analüüsitavad proovid uhmerdati eelnevalt ahhaadist uhmriga peeneks pulbriks. ATR-FT-IR spektri registreerimiseks asetati proov ATR kristallile ja suruti pressiotsikuga vastu kristalli. Teemantkristalli kasutamine on antud rakenduse jaoks eriti oluline, sest analüüsiti kõvasid proove, mis võiksid teisi kristalle suurte rõhkude rakendamisel kahjustada. Viies ATR-FT-IR-iga läbi kvantitatiivset analüüsi on oluline veenduda enne uue proovi kristallile asetamist kristalli puhtuses, sest ka väikseim võõrkübe võib analüüsi tulemusi mõjutada. Analüüsiks kasutati vaid homogeenseid pulbreid, et tagada maksimaalne kontakt proovi ja kristalli vahel, spektri kõrge intensiivsus ning hea kvaliteet. Täpsema tulemuse saamiseks registreeriti enamasti proovist kaks IR spektrit.

Antud töös kasutati järgmisi spektromeetri tööparameetreid: resolutsioon  $4\text{ cm}^{-1}$ , 128 skaneeringut, spektromeetri mõõtepiirkond oli  $4000\text{--}225\text{ cm}^{-1}$ . Spektrid registreeriti läbilaskvuse režiimis. FT-IR spektromeetrit juhiti ning spektreid töödeldi Thermo Electron's OMNIC programmi versiooni 9 vahendusel.

### **3.3. XRD**

Referentsmeetodina kasutati PLS meetodi loomisel röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD). Röntgendifraktsioonanalüüsis on proovi peenestusaste veelgi suurema tähtsusega kui infrapunaspetskoopias. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks peab kristallide orientatsioon olema juhuslik. Homogeensusele eriti suurt rõhku pöörates uhmerdati proove keskmiselt pool tundi.

Homogeniseeritud proovid suruti klaasplaadi abil proovialustele. Väiksemate proovikoguste puhul kasutati ränist ning suuremate korral plastikust aluseid. Üleliigsed prooviosakesed eemaldati aluselt žileti abil.

Saviproovide XRD analüüsi viis läbi TÜ geoloogia osakonna tehnik Jaan Aruväli. XRD analüüsi teostamiseks kasutati Bruker D8 Advance röntgendifraktomeetrit, mis kasutas Bragg-Brentano  $\Theta\text{-}2\Theta$  geometriat, Goebel'i paralleelkiire peeglit ja LynxEye ribadetektorit. Mõõtmised teostati

Cu K $\alpha$  kiirgusega piirkonnas 3-70°2 $\theta$  sammuga 0.017°2 $\theta$  ja loendusajaga 166 sekundit punkti kohta. Difraktogrammide kvalitatiivne analüüs viidi läbi firma Bruker tarkvaraga DIFFRAC plus BASIC Evaluation Package koos ICDD andmebaasiga PDF2 (2013. aasta versioon). Kvantitatiivne analüüs teostati täisprofiilanalüüsi tarkvara Siroquant 4 abil. Difraktogramme analüüsis TÜ geoloogia osakonna teadur Peeter Somelar.

Paljude töös analüüsitud proovidega oli XRD analüüs juba varasemalt teostatud. Siiski otsustati teha mõnedele keerulisematele proovidele kordusmõõtmised ning analüüsiti ka uusi, spetsiaalselt selle töö jaoks kogutud proove. Käesolevas bakalaureusetöös kasutatakse savide XRD tulemusi, mis on varasemalt mõõdetud ja esitatud Margus Palolille magistrیتöös [32] ning meie töögrupis kaitsnud Kristina Kundla bakalaureusetöös [33]. Lisaks kasutatakse käesolevas bakalaureusetöös prof. William C. Mahaney poolt kogutud Keenia saviproovide XRD tulemusi. Saadud tulemused kajastuvad ka TÜ geoloogia osakonna, analüütilise keemia õppetooli ning York'i ülikooli geograafia osakonna koostöös kirjutatud artiklis, mis on avaldamiseks vastu võetud ajakirja *Geomorphology* [34].

### **3.4. Klassifitseerimine ja kvantitatiivse PLS mudeli loomine**

Käesoleva töö eesmärgiks seatud kvantitatiivse mudeli väljatöötamiseks kasutatakse Thermo Scientific TQ Analyst<sup>TM</sup> Pro Edition 9 programmi (*eelpool ja edasipidi TQ Analyst*). Enne IR spektrite TQ Analyst programmi sisestamist teisendati spektrid neelduvuse skaalasse. Seejärel korregeeriti IR spektrite baasijooned, lahutati maha CO<sub>2</sub> ja veeauru neelduvused (selleks kasutati Thermo Fisher Scientific Inc. Omnic Spectra 2.0 programmi), IR spektrid normaliseeriti ning samast proovist mõõdetud spektrid keskmistati. Spektrid normaliseeriti, sest spektri intensiivsus oleneb sellest, kui efektiivne kontakt on proovi ning kristalli vahel saavutatud. Spektrite keskmistamine oli vajalik tagamaks spektrite suuremat usaldusväärsust ning proovi paremat esinduslikkust.

TQ Analyst programmis saab koostada mudeleid erinevatele spektroskoopilistele meetoditele. Muutes programmi seadistusi on võimalik välja töötada erinevatel põhimõtetel töötavaid kvantitseerivaid või klassifitseerivaid mudeleid.

Antud töös kasutati klassifitseeritavate mudelite loomiseks diskriminantanalüüsi ja kvantitatiivse mudeli loomisel osaliste vähimruutude meetodit (PLS). Kompenseerimaks võimalikke erinevusi proovi ja kristalli vahelises kontaktis kasutati nii klassifitseerivate kui ka kvantitatiivse mudeli

loomisel multiplikatiivset signaali korrektsiooni, sest optilise tee täpset pikkust pole eri proovides võimalik määrata, kuid on teada, et see on eri proovide ja lainearvude korral erinev.

### **3.4.1. Klassifitseerivad mudelid.**

Klassifitseerivate mudelite väljatöötamiseks kasutati diskriminantanalüüsi, sest töödeldud andmete puhul oli teada, millisesse klassi erinevad ATR-FT-IR spektrid peaksid kuuluma. Esimene klassifitseeriv mudel loodi kasutades individuaalsete mineraalide spektreid. Selle mudeli loomisega sooviti teada saada, kui suured on klasside vahelised erinevused ning kas kõikidel klassidel on neile piisavalt iseloomulik spekter. Teine klassifitseeriv mudel loodi kasutades eri piirkondadest pärit geoloogiliste saviproovide spektreid. Mudeli eesmärgiks oli uurida savide asukohapõhise analüüsi võimalikkust ATR-FT-IR spektroskoopia abil. Diskriminantanalüüsi eeliseks võrreldes teiste programmis pakutavate klassifitseerimismeetoditega on võimalus tundmatut proovi võrrelda kõigi defineeritud gruppidega.

Individuaalsete mineraalide klassifitseerimiseks kasutati 29 mineraali ning päritolupõhiseks klassifitseerimiseks 44 saviproovi spektrit. Individuaalsete mineraalide ning eri piirkondadest pärit seguproovide klassifitseerimiseks loodud diskriminantanalüüsil põhinevates mudelites defineeriti kaks piirkonda, milles esinesid mineraalidele karakteristiklikud neeldumised:  $3720\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$  ja  $1670\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ . Sobivad piirkonnad leiti individuaalsete mineraalide spektrite analüüsil.

### **3.4.2. Kvantitatiivne analüüs.**

Savide kvantitatiivse mudeli väljatöötamisel kasutati osaliste vähimruutude meetodit (PLS). TQ Analyst programmi sisestati saviseguproovide XRD analüüsil leitud mineraalsed kontsentratsioonid ning ATR-FT-IR spektrid. Usaldusväärseid tulemusi andva PLS meetodi loomisel on oluline võimalikult suur kalibreerimis- ning valideerimisproovide hulk. Käesolevas töös pöörati sellele suurt tähelepanu ning uuringutes kasutati ühtekokku 84 saviproovi.

**Referentsmeetod.** XRD meetodit kasutati PLS mudeli ülesehitamisel parima võimaliku hinnangu andmiseks kalibreerimis- ja valideerimisproovide mineraalsetele koostistele. XRD on kirjanduse andmeil proovide mineraalse koostise uurimel levinuim meetod, kuid isegi XRD ei suuda päris kõiki mineraale üksteisest eristada [35].

**Lainearvude vahemike valik.** Parema ennustusvõimega mudelite koostamiseks jaotati mõõdetav lainearvude ulatus kitsamateks vahemikeks. Mudelisse kaasatavate vahemike

defineerimine on oluline, et vältida selliste piirkondade kaasamist, kus ei asu komponentidele iseloomulikke maksimume ja mis tooksid mudelisse vaid täiendavat müra.

PLS mudelis defineeriti viis lainearvude vahemikku. Nende määratlemiseks kasutati nii seguproovide kui ka individuaalsete mineraalide spektreid. Lainearvude vahemikes 1235-815  $\text{cm}^{-1}$  ja 815-230  $\text{cm}^{-1}$  leidis kõigi määratavate komponentide neeldumisi, mistõttu märgistati need alad oluliseks kõigi komponentide jaoks. Vaadeldes puhaste ainete spektreid selgus, et piirkonnas 1560-1260  $\text{cm}^{-1}$  omab karakteristiklike neeldumisi ainult kaltsiidi-dolomiidi grupp, regioonis 3610-3050  $\text{cm}^{-1}$  omavad karakteristiklike maksimume kloriidi ja illiit-smektiit-vilgu grupid, regioonis 3750-3610  $\text{cm}^{-1}$  asuvad kloriidi, kaoliniidi, amfibooli ja illiit-smektiit-vilgu gruppide karakteristiklikud neeldumised (vt Lisas 4 Joonist 1). Viimati nimetatud kolme ala kasutati ainult vastavate komponentide kvantiseerimiseks.

**Faktorid.** Faktorid on põhikomponentide kogumid, mis sisaldavad infot komponendi spektri ja sellele vastava kontsentratsiooni kohta. Kasutatavate faktorite arv näitab sisuliselt, mitmedimensionaalses ruumis kvantiseerimine teostatakse. Mudelit koostades selgus, et tulemusi mõjutab tugevalt see, kui mitut faktorit mudel komponendi kohta arvesse võttis. Liiga madala faktorite arvu puhul ei ole mudel võimeline kirjeldama piisaval määral komponendi varieeruvust, liiga suure faktorite arvu puhul on mudel „ületreenitud“: sobitub suurepäraselt kasutatud kalibreerimisstandarditega, kuid ei ole nii sobiv uute (k.a valideerimisproovide) analüüsimiseks. TQ Analyst programmis on võimalik kasutatavate faktorite arvu valida nii manuaalselt kui ka lasta programmil leida faktorite arvude optimaalsed väärtused. Programmil lasti iga komponendi jaoks välja arvutada 10 faktorit ning valida optimaalne faktorite arv. Kasutades funktsiooni PRESS jälgiti kalibreerimise ja prognoosi ruutkeskmiste hälvete sõltuvust arvutatavate faktorite arvust ning veenduti kasutatavate faktorite arvu sobivuses.

**PLS mudeli usaldusväarsuse hindamiseks kasutatud parameetrid.** Kvantitatiivse PLS mudeli headuse määramiseks jälgiti järgmisi parameetreid: RMSEC (*root mean square error of calibration*) ehk kalibreerimise ruutkeskmise hälve, RMSEP (*root mean square error of prediction*) ehk prognoosi (ennustuse) ruutkeskmise hälve (leitakse valideerimisproovide kaudu), korrelatsioonikordajad ( $R^2$ ) ja tulemuslikkus indeks. RMSEC, RMSEP ja  $R^2$  leitakse eraldi iga määratava komponendi jaoks. Tulemuslikkuse indeks iseloomustab mudelit tervikuna. RMSEC ja RMSEP kirjeldavad mudeli täpsust kui mudeli ennustatud väärtuse ning referentsväärtuse sarnasust ning leitakse järgneva valemi abil:

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2\right)} \quad (2)$$

Valemis 2 tähistab  $n$  proovide kogust, mida kasutati kalibreerimiseks (RMSEC puhul) või valideerimiseks (RMSEP puhul),  $i$  proovi numbrit,  $\hat{y}$  otsitava suuruse parimat hinnangut, milleks on käesolevas töös XRD mõõtmistest saadud tulemused ning  $y$  mudeli leitud otsitava suuruse väärtust. Mudel on seda kvaliteetsem, mida madalamad on RMSEC ja RMSEP väärtused. [36, 37].

Korrelatsioonikordaja näitab, kui tugevalt on mudeli jälgitav muutus spektris seotud vastava komponendi tegeliku sisaldusega (XRD analüüsil leitud parim hinnang). Ideaalis peaks korrelatsioonikordaja väärtus lähenema ühele. TQ Analyst arvutab komponentidele korrelatsioonikordajad nii kalibreerimis- kui ka valideerimisproovide jaoks.

Tulemuslikkuse indeks ehk nn Willmott'i indeks iseloomustab PLS mudeli võimekust selle põhjal, kui täpselt on mudel võimeline valideerimisproovides komponentide kontsentratsioone ennustama. Tulemuslikkuse indeks võimaldab lihtsalt ning kiirelt võrrelda eri mudelite võimekust tundmatuid proove analüüsida. Ideaalse mudeli tulemuslikkuse indeksi väärtus on 1. [38]

Kvantitatiivsete tulemuste täpsuse (mõõtemääramatuse) sobivaimaks hinnanguks kasutatud andmetöötluse korral on RMSEP väärtused, mis on interpreteeritavad tulemuste standardmääramatustena ja mida kasutatakse töö tulemuste usaldusväärsuse hinnangutena.

Nii kalibreerimis- kui ka valideerimisproovide puhul on tegemist reaalse proovidega, mille XRD andmed on mõõdetud ja analüüsitud erinevatel aegadel erinevate inimeste (Margus Palolille ja Jaan Aruvälja) poolt. Analüüsitud reaalseid proove on kokku 84 ning mõned neist võisid sisaldada amorfseid või looduslikele savidele mitteomaseid komponente, mida ei suudetud XRD analüüsiga arvesse võtta. Samuti on nii suure andmehulga puhul mõningane tõenäosus, et on juhtunud ka inimlike eksimusi. Nendel põhjustel tuli leida viis kontrollimaks, kas nende proovide hulgas leidub selliseid, mille punktid mudelis suuresti hälbivad ning mille puhul oleks alust kahtlustada, et sisestatud andmed on ebakorrektsed või on tulemused tekkinud mingi muu mehhanismi järgi. Selliste proovide andmed tuleks üldisest andmehulgast eemaldada.

**Hälbivad spektrid.** Hälbivaid spektreid detekteeriti algselt visuaalselt. Vaatluse tulemusel leiti 2 spektrit, mis hälbisid tugevalt ülejäänud andmehulgast. Spektrite edasisel analüüsil ning võrdlusel XRD andmetega tuvastati, et tegemist oli tõenäoliselt inimlike eksimustega.

Edasiste hälbijate leidmiseks kasutati spetsiaalset hälbijate tuvastamise funktsioon (*Spectrum Outlier*), mis töötab Chauvenet' testi põhimõttel. Chauvenet' test eeldab normaaljaotust ja sobib hästi suuremahuliste mõõtmiste jaoks. Chauvenet' testi kohaselt loetakse proov hälbijaks, kui selle erinevus tõelise väärtuse parimast hinnangust on nii suur, et sellise proovi esinemise tõenäosus on alla 5%.

**Tundmatu proovi sobivus mudeliga.** Mudeli rakendamisel tundmatule proovile näitab programm proovi spektri sobivust kalibreerimisproovidega. Kui uuritava proovi spekter on kalibreerimisproovide spektrite parimast võimalikust kombinatsioonist liiga erinev, kuvatakse hoiatus. Sellisel juhul on vaja üle kontrollida proovi kvalitatiivse koostise sobivus mudeli komponentidega ning on võimalik, et proov sisaldab olulises koguses komponente, mida mudel ei sisalda, kuid mille neeldumised kattuvad märgatavalt mõnede mudelis sisalduvate komponentidega.

#### **4. TULEMUSED JA ARUTELU**

Käesoleva töö eesmärgiks oli hinnata ATR-FT-IR spektroskoopia sobivust saviproovides põhikomponentide kvantitatiivseks määramiseks ning töötada välja kvantitatiivne analüüsimetoodika kasutades kombineeritult ATR-FT-IR spektroskoopiat ja kemomeetrilist PLS meetodit. Kvantitatiivse analüüsi teostamiseks kasutati eelnevalt XRD meetodiga määratud teadaoleva koostisega reaalseid arheoloogilisi, geoloogilisi ja teisi erineva koostisega saviproove, registreeriti nende ATR-FT-IR spektrid ning nende põhjal loodi kvantitatiivne PLS mudel. Väljatöötatud kvantitatiivset metoodikat rakendati reaalse arheoloogilistete proovide analüüsiks.

##### **4.1. Klassifitseerimine kasutades individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektreid**

ATR-FT-IR spektroskoopia sobivusele savide koostiskomponentide analüüsiks anti esmane hinnang savi koostises levinud individuaalsete mineraalide klassifitseerimisel. Klassifitseerimiseks registreeritud individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektreid kasutati ühtlasi ka võrdlusspektrite andmebaasi koostamiseks. Võrdlusspektrite andmebaasi loomine oli vajalik seguproovides komponentide identifitseerimiseks ning PLS analüüsil sobivate lainearvude vahemike määramiseks. Töö raames registreeritud individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektrite lisamist on alustatud meie töögrupis loodud ATR-FT-IR spektrite veebiandmebaasi ([http://tera.chem.ut.ee/IR\\_spectra/](http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/)).

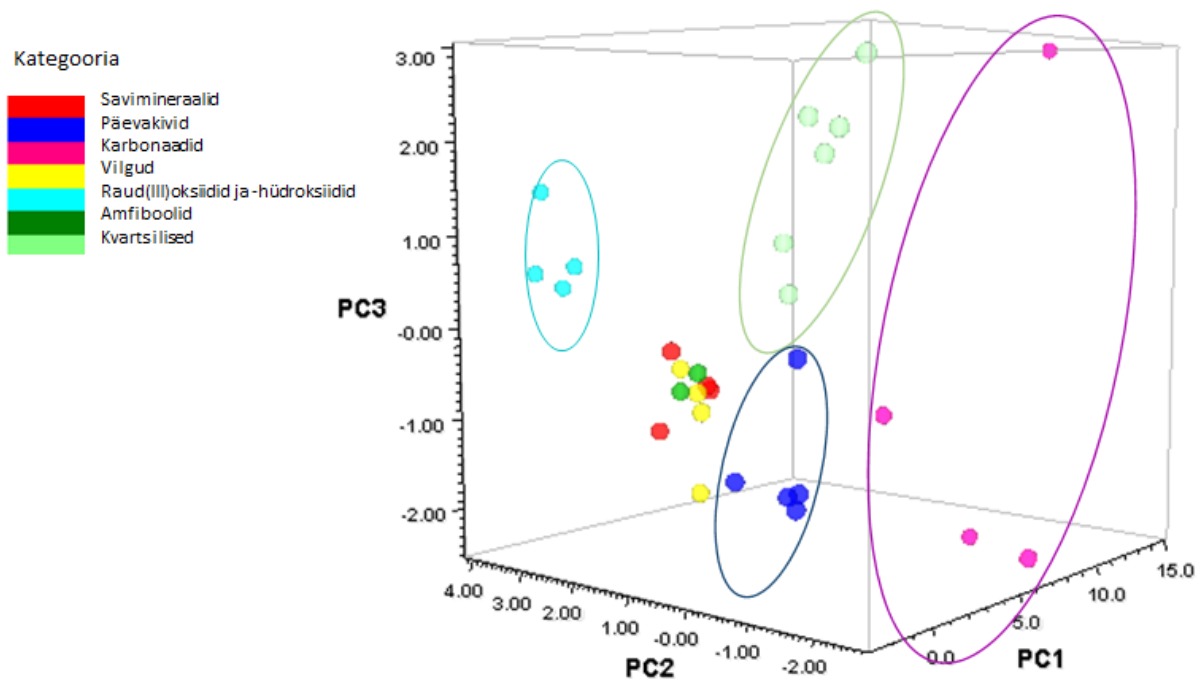
Mineraalide klassifitseerimisel kasutati diskriminantanalüüsi, mis põhineb peakomponentide analüüsil (PCA). PCA mudeli ülesehitamiseks kasutati seitset mineraalide klassi: savimineraalid, päevakivid, karbonaadid, vilgud, raud(III)oksiidi põhised mineraalid, amfiboolid ja kvartsilised ning 29 individuaalse mineraali IR spektrit. Klasside iseloomustamiseks kasutatud mineraalid on toodud Tabelis 2 ning olulisemate savi komponentide interpreteeritud ATR-FT-IR spektrid Lisas 5. Joonisel 1 on toodud 3D graafikul individuaalsete mineraalide klassifitseerimise tulemused, kus on kasutatud kolme peakomponenti PC1, PC2 ja PC3.

**Tabel 2.** Klassifitseerimise PCA mudelis kasutatud mineraalide klassid.

Klassid	Esindatud mineraalid
Karbonaadid	Aragoniit, dolomiit, kaltsiit, sideriit
Savimineraalid	Illiid, montmorilloniit (smektiit), kaoliniit, kloriid
Päevakivid	Albiit, labrador, mikroliin, rabakivi, sanidiin
Raud(III)oksiidid ja -hüdroksiidid	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *, hematiit, götiit, limoniit
Vilgud	Biotiit, flogopiit, glaukoniit, muskoviit
Amfiboolid	Küünekivi, amfibooli esindaja**
Kvartsilised	Kaltsedon, kvartsiit, liivakivi, mäekristall, opaal, piimkvarts

\* - teada oli vaid mineraali elemente koostis, kuid mitte täpne struktuur

\*\* - teada oli vaid mineraali amfiboolide klassi kuuluvus



**Joonis 1.** Individuaalsete mineraalide klassifitseerimise tulemused esitatuna kolme peakomponendi järgi.

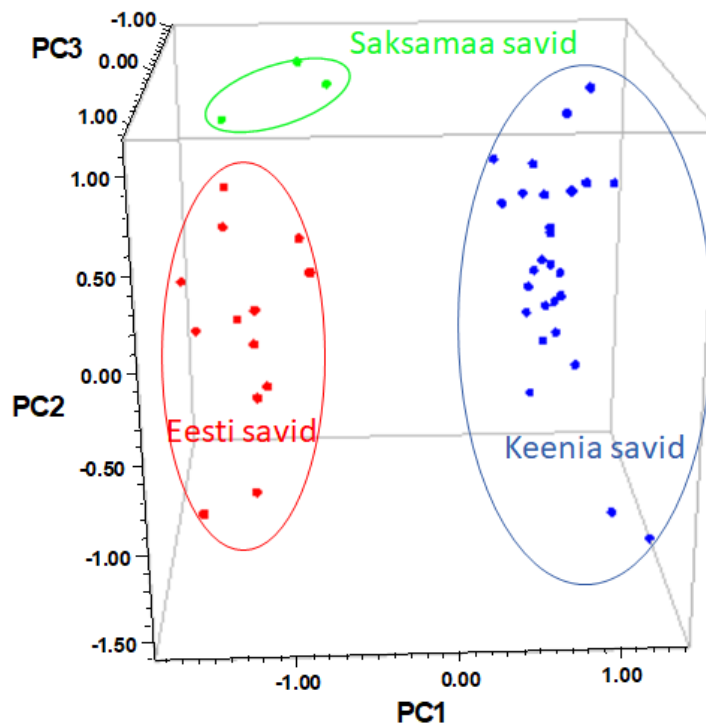
Jooniselt 1 on näha, et päevakivide (joonisel sinised), kvartsiliste (helerohelised), karbonaatide (roosad) ja raud(III)oksiidid ja -hüdroksiidid (helesinised) klassid on selgelt eristatavad. Seevastu savimineraalide (punased), vilkude (kollased) ja amfiboolide (tumerohelised) klassid kattuvad ja

pole IR spektrite põhjal selgelt eristatavad. Võiks eeldada, et sama hästi või halvasti nagu klassifitseerimisel, eristuvad erinevate mineraalide klassid ka kvantitatiivses PLS mudelis. Siiski tuleb silmas pidada, et puhaste mineraalide IR spektrid erinevad segude spektritest ning punktide lähestikku paiknemine klassifitseerimisel ei välista tulemuslikku kvantitatiivset analüüsi.

#### 4.2. Savide päritolupõhine klassifitseerimine

Väljatöötatava kvantitatiivse PLS mudeli üheks oluliseks kasutusvaldkonnaks oleks arheoloogiliste leidude korral nende võimaliku päritolu hindamine. Selleks uuriti, millisel määral on erinevatest asukohtadest pärit savid üksteisest eristatavad. Klassifitseerimiseks kasutati saviproove Eestist, Saksamaalt ning Keeniast. Eestist pärit proove oli 13, Saksamaalt 3 ning Keeniast 28.

Klassifitseerimisel (vt Joonist 2) eristusid selgelt Keeniast pärit saviproovid (joonisel sinised). Eestist (joonisel punased) ning Saksamaalt (joonisel rohelised) pärit savid paiknesid üpris lähestikku, kuid olid samuti siiski eristatavad. See tulemus on saadud väga väikese valimi pealt ning seda tuleb lugeda esialgseks. Siiski lubab see oletada, et erinevatest geograafilistest piirkondadest pärit savid võiksid olla üksteisest eristatavad.



**Joonis 2.** Geoloogiliste saviproovide päritolupõhise klassifitseerimise tulemused.

### 4.3. Kvantitatiivse mudeli loomine

Kvantitatiivne analüüs ning PLS mudeli koostamine viidi läbi kasutades savi seguproovidest registreeritud ATR-FT-IR spektreid ja osaliste vähimruutude meetodit (PLS). Järgnevalt kirjeldatakse etapiliselt PLS mudeli loomise põhilisi nüansse.

**Mudeli ülesehitamine.** PLS mudeli väljatöötamiseks kasutati rohkearvulist varieeruva koostisega saviproovide kogumit, milles komponentide sisaldused on teada. Ühtekokku kasutati mudeli väljatöötamiseks 84 saviproovi (vt Lisa 1), mille kvantitatiivsed mineraalsed koostised leiti XRD analüüsil (vt Lisas 6 Tabelit 7). Teostatud röntgendifraktsioonmõõtmistest selgus, et proovi koostisosade ülima sarnasuse tõttu ei olnud ka XRD analüüs, mis on savimineraale sisaldavate proovide peamiseks uurimismeetodiks, võimeline kõiki mineraale üksteisest eristama. Kuna mudeli eesmärgiks on ennustada põhikomponentide sisaldust, jäeti mudelist välja komponendid, mis tuvastati vaid vähestes proovides ning madalates sisaldustes.

**Valideerimisproovide valik.** Kontrollimaks mudeli ennustusvõime usaldusväärsust ning võimaldamaks tulemuslikkuse indeksi arvutamist defineeriti valideerimisproovid. Valideerimisproovide valikul kaasati otsustamisprotsessi kõik proovides tuvastatud savi komponendid. Valideerimisproovide valikut alustati komponentidest, mis on proovide kogumis vähem esindatud. Vaadeldes korraga ainult ühe komponendi XRD analüüsil leitud sisaldusi valiti valideerimisproovid, mis esindaksid selle komponendi eri kontsentratsiooniga alasid. Kusjuures vastava komponendi järgi valitud valideerimisproovide arv oli enam-vähem proportsionaalne komponendi esinemissagedusega proovides. Valideerimisproovide valimisel välditi võimalusel selliseid proove, milles mõne komponendi sisaldus oleks suurem või väiksem kõigist kalibreerimisproovidest. Sel viisil vaadati läbi kõik komponendid ning kokku valiti välja 16 valideerimisproovi. Järele jäänud proovid defineeriti kalibreerimisproovidena. Samuti kasutati mudeli väljatöötamisel ristvalideerimist.

**Grupeerimine.** Võrreldes puhaste mineraalide IR spektreid ning kasutades kirjanduse andmeid otsustati proovide põhikomponendid jaotada järgnevateks lähedaste omadustega gruppideks: kvarts-kristobaliit, päevakivid, kaltsiit-dolomiit, hematiit, kaoliniit ja illiit-smektiit-vilk. Komponente grupeeriti eeskätt kompleksanioonide järgi, sest neil on spektri kujule suurem mõju [39]. Kvartsi ja kristobaliiti otsustati koos määrata, sest nende keemiline koostis on identne (mõlema keemiline valem on  $\text{SiO}_2$ ), seega kristobaliidi puhul on tegemist kvartsi erimiga. Otsustati, et ka kaltsiiti ja dolomiiti määratakse koos, sest mõlemad on karbonaadid ja nende IR

spektrid on ülimalt sarnased (vt Lisas 5 Joonist 2). Kaltsiidil on katioonideks ainult kaltsiumi ioonid, dolomiit sisaldab lisaks ka magneesiumi ioone. Päevakivide eristamisel esineb raskusi ka röntgendifraktsioonanalüüsil, millega suudeti enamasti eristada vaid kaaliumpäevakive ning plagioklasse. IR spektrite sarnasuse (vt Lisas 5 Joonist 3) tõttu otsustati loodavas PLS meetodikas määrata päevakivide üldsisaldust. Illiiti, smektiiti ning vilku ei suudetud ka XRD meetodiga kõikides proovides usaldusväärselt üksteisest eristada, mistõttu otsustati neid ka väljatöötatavas meetodikas koos kvantiseerida. IR spektreid võrreldes (vt Lisas 5 Joonist 4) on näha, et illiidi ning smektiidi IR spektrid on väga sarnased. Puhta vilgukivi IR spekter on küll illiidist ja smektiidist mõnevõrra erinev, kuid spektris esineb vähe karakteristlikke maksimume (vt Lisas 5 Joonis 4). Neeldumismaksimum, mis asub  $996\text{ cm}^{-1}$  juures on liiga lame, mistõttu võib see vilgukivi madalate sisalduste juures spektri müra raskesti eristatav olla. Neeldumismaksimum  $509\text{ cm}^{-1}$  juures sobiks karakteriseerimiseks kõige paremini, sest see on kitsas ning asub veel suhteliselt kõrgel lainearvul. Viimane on oluline, sest madalamatel lainearvudel neelavad kiirgust väga paljud saviproovide komponendid ning maksimumi esinemist on seetõttu raskem tuvastada. Neeldumisriba  $509\text{ cm}^{-1}$  juures on aga väga lähedane nii kujult kui ka asukohalt illiidil ja smektiidil esinevate neeldumistega, mistõttu on mõttekas vilgukivi nende mineraalidega samasse gruppi arvata. Ka keemiliselt koostiselt on savimineraalid illiit ja smektiit vilkudega väga sarnased (neid kutsutakse ka hüdrovilkudeks) [4].

**Punktide väljajätmine mudeli koostamisel.** Mudeli koostamiseks kasutati reaalseid saviproove, mis võisid sisaldada ka amorfseid komponente, mida ei olnud võimalik röntgendifraktsioonanalüüsi meetodiga tuvastada või olulisel määral teisi põhikomponente, mis ei esine enamasti looduslike savide koostises. Seetõttu on ootuspärane, et kasutatavate proovide kogumis võib esineda selliseid, mille XRD meetodil määratud koostis ei vasta tegelikule või mis on oma koostise poolest looduslikest savidest liiga erinevad. Nende proovide tuvastamiseks vaadati kriitiliselt üle kõik mudelisse sisestatud proovid. Protsessi alustati kalibreerimisgraafikutest hälbinud punktide visuaalse tuvastamisega, samuti kasutati programmi TQ Analyst hälbivate proovide tuvastamise funktsiooni, mis võimaldab leida ülejäänud standarditele vastavatest punktides kõige rohkem erinevad punktid. Erinevuse olulise hindamiseks kasutab funktsioon Chauvenet' testi. [40]

Mudelist jäeti välja seitse proovi numbritega 10 (Kinnekulle savi), 15 (Kukruse potikild V), 33 (Armeenia fundata), 35 (Rummu karjäär), 36 (Jakobi 2 segatud luud (punane proov)), 52

(lubikrohv, peenviimistlus 0-1 mm) ja 53 (lubikrohv, peenviimistlus 0-4 mm). Kõigi nimetatud proovide korral on IR spektreid vaadates alust arvata, et nende XRD analüüsi tulemused võivad olla ebausaldusväärsed. Proovide 15 ja 33 puhul esines selge lahknevus XRD andmete ning ATR-FT-IR spektris visuaalselt identifitseeritud komponentide vahel. Proovide 52, 53 ja 35 puhul on tegemist põhiosas karbonaatidest koosnevate proovidega, milles silikaatne osa on tühine või puudub sootuks. Proovid number 10 ja 36 sisaldasid amorfset faasi, mida ei suuda XRD analüüs mõõta, mistõttu võisid analüüsi tulemused olla kallutatud (vt väljajäetud proovide spektreid Lisas 7).

**Põhikomponentide määramine.** Iga komponendi jaoks arvutab mudel välja korrelatsioonikordajad ( $R^2$ ) ja ruutkeskmised hälbed nii kalibreeringu (RMSEC) kui ka ennustuse (RMSEP) jaoks. Saadud tulemused on toodud Tabelis 3. Väljatöötatud mudeli tulemuslikkuse indeksiks (*performance index*) saadi 82%. Tulemuslikkuse indeks kirjeldab mudeli võimekust ennustada kõigi komponentide valideerimisstandardite kvantitatiivset koostist [40]. Mudeli väljatöötamisel selgus, et tulemused olenesid sellest, mitu faktorit lasti programmil arvesse võtta. Kasutatavate faktorite arvu suurendamine parandab küll kalibreerimise korrelatsioonikordajaid, kuid võttesse arvesse liiga palju faktoreid osutus mudel "üleparametriseerituks" ning hakkasid halvenema valideerimise tulemused. Tabelis 3 toodud faktorite arvud osutusid optimaalseteks.

**Tabel 3. Savide põhikomponentide määramise olulisemad karakteristikud**

Komponent	Kalibreerimine		Valideerimine		Faktorite arv
	$R^2$	RMSEC	$R^2$	RMSEP	
Kvarts ja kristobaliit	0.976	4.9	0.964	5.6	6
Päevakivid	0.983	5.4	0.979	6.1	5
Kaoliniit	0.964	2.7	0.984	2.7	9
Kaltsiit-dolomiit	0.998	1.7	0.989	3.2	10
Smektiit-illiit-vilk	0.978	4.8	0.978	5.8	10
Hematiit	0.769	3.0	0.871	1.9	6

Kvartsi, päevakivide, kaoliniidi, kaltsiidi-dolomiidi ja smektiidi-illiidi-vilgu puhul on nii kalibreerimise kui ka valideerimise korrelatsioonikordajad ( $R^2$ ) üle 0.96. Arvestades, et kalibreerimiseks ja valideerimiseks kasutati reaalseid saviproove, mitte spetsiaalselt valmistatud standardeid, ning komponentide sisalduste küllaldast varieeruvust, võib saadud tulemustega rahule jääda.

Hematiidi korral on korrelatsioonikordaja küll tunduvalt madalam teistest põhilistest savi komponentidest, kuid tegemist on olulise ja levinud lisandiga saviproovides ning seetõttu on hematiit siiski kvantitatiivsesse mudelisse kaasatud. Võrreldes hematiidi ning teiste analüüsitava komponentide keemilisi koostisi, võiks esmapilgul arvata, et hematiit on väga kergesti teistest savikomponentidest eristatav. Kasutades analüüsimeetodina ATR-FT-IR spektroskoopiat see siiski nii ei ole, sest analüüsitavas piirkonnas esinevad hematiidil neeldumismaksimumid vaid lainearvude piirkonnas 200-700  $\text{cm}^{-1}$ , kus neelavad ka kõik teised savi komponendid (vt Lisas 5 Joonisel 2 hematiidi ATR-FT-IR spektrit ja Lisas 8 illustreerivaid jooniseid individuaalsetest mineraalidest). Peakomponentide analüüsist on küll näha (vt Joonis 1), et raud(III)oksiidi põhiste komponentide grupp on teistest selgelt eristunud, kuid tuleb silmas pidada, et puhaste mineraalide ning segude spektrid on üksteisest küllalt erinevad. ATR-FT-IR spektrite iseärasusi arvesse võttes võib ka hematiidi korrelatsioonikordajaga siiski rahule jääda.

**Abikomponendid mudelis.** Mudelisse on peale eelmainitud põhikomponentide sisestatud veel järgnevad abikomponendid: kloriit, amfibool, götiit, gibbsiit, augiit, mulliit ja sillimaniit. Abikomponentide puhul on tegemist komponentidega, mis suudeti XRD analüüsi abil saviproovides tuvastada, kuid mida esines, kas liiga vähestes proovides või liiga madalates kontsentratsioonides. Eelnevatel põhjustel on mõistetav, miks PLS mudeliga ei ole antud proovides võimalik nende sisaldust usaldusväärselt hinnata.

Võrreldes puhta kloriidi spektrit teiste puhaste mineraalidega selgub, et kloriidi karakteristikud neeldumised asuvad lainearvude vahemikus 200-1100  $\text{cm}^{-1}$ , kus neelavad ka enamik teisi savi komponente (vt kloriidi spektrit Lisas 5 Joonisel 6 ja illustreerivat individuaalsete mineraalide spektrit Lisas 8. Siiski esinevad kloriidi IR spektris ka karakteristikud neeldumised lainearvude vahemikus 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ . Tegemist on laia kolme maksimumiga neeldumisribaga, mida on küll lihtne märgata puhta kloriidi spektris, kuid mitte seguproovides, kus kloriidi sisaldus jääb alla 15% nagu kõigis käesoleva töö proovides.

Mudeli võimetus ennustada amfibooli ja götiidi sisaldusi tuleneb nende madalatest sisaldustest kalibreerimisproovides. Nimelt ulatus suurim proovis detekteeritud amfibooli sisaldus 2,1%-ni ning götiidi sisaldus 1,8%-ni. Niivõrd madalate sisalduste korral viivad ka väikesed absoluutsed määramatused nii XRD kui ka ATR-FT-IR analüüsi tulemustes väga suurte suhteliste määramatusteni.

Gibbsiiti ja augiiti detekteeriti ainult Keeniast pärit proovides. Mulliiti ja sillimaniiti esines vaid kuues proovis. Esinemise tõttu vaid vähestes proovides ei loetud neid nelja nimetatud mineraali savi põhikomponentide hulka.

**Üldhinnang väljatöötatud meetodikale.** Metoodika väljatöötamiseks kasutatud proovide XRD ning FT-IR meetoditega määratud kvantitatiivsed koostised on võrdlevalt toodud Lisas 6 Tabelis 7. Tulemused on üldiselt rahuldavad. Kvantitatiivne PLS mudel on loodud savi põhikomponentide (kvarts-kristobaliit, päevakivid, kaoliniit, kaltsiit-dolomiit, illiit-smektiit-vilk, hematiit) määramiseks ning tuleb arvesse võtta, et ei ATR-FT-IR ega XRD ei ole jälgede analüüsiks sobivad meetodid. Nende meetoditega suudetakse kõrgemaid kontsentratsioone üldiselt täpsemalt kvantiseerida, kui madalamaid.

Loodud PLS meetodiga on näiteks valideerimisproovi number 13 (vt Lisas 6 Tabelit 7) puhul väga täpselt suudetud kvantiseerida kvarts-kristobaliidi, kaoliniidi, kaltsiit-dolomiidi ning päevakivide sisaldusi, illiit-smektiit-vilgu puhul oli tulemuste erinevus küll suurem, kuid jäi siiski määramatuse piiridesse. Nimetatud proovis hematiidi sisalduse ülehindamine kinnitab veelkord, et väljatöötatud mudel on loodud põhikomponentide analüüsiks ning võib eksida väikeste sisalduste kvantiseerimisel.

PLS mudeli poolt arvatud ning XRD analüüsil leitud andmete kokkulangevus oli väga hea ka valideerimisproovi number 79 puhul. Selle proovi korral vajab ära märkimist ning selgitust kaltsiit-dolomiidi näiline negatiivne kontsentratsioon. Loomulikult ei oma negatiivne kontsentratsioon keemilist sisu, küll aga on sisu negatiivsel väärtusel, mis mudelist järeldeb. XRD tulemuste kohaselt on tegemist selle komponendi suhtes nullprooviga. Eeldades, et analüüdi signaal allub normaaljaotusele, järeldeb, et nullproovi puhul peavadki pooled mõõtmiste tulemused olema positiivse ja pooled negatiivse väärtusega.

Siiski esines ka proove, mille puhul andmete kokkulangevus nii hea ei olnud. Näiteks valideerimisproovi 11 puhul on erinevused PLS mudeli arvatud väärtuste ning XRD analüüsil leitud väärtuste vahel küllaltki suured ning jäävad mitme komponendi puhul väljapoole standardmääramatust. Selliste tulemuste esinemine on aga ootuspärane, kuna vastavalt normaaljaotuse omadustele on analüüsi tulemuse standardmääramatustega kirjeldatud vahemikku jäämise tõenäosus umbes 68%. Lisaks mudeli määramatustele ning ebatäpsusele tuleb arvestada ka XRD referentsmeetodist tulenevaid määramatusi.

Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemuste suhteline määramatus jääb olenevalt komponendi kontsentratsioonist viie (komponentide kõrgemate kontsentratsioonide puhul) kuni kümne (komponendi madalamate kontsentratsioonide korral) protsendini.

Kokkuvõtvalt saab öelda, et ATR-FT-IR kombineeritult PLS meetodiga on võimeline keeruliste koostistega savides põhikomponente kvantiseerima kasutades väga väikest proovikogust ja minimaalset proovi ettevalmistust.

#### **4.4. Väljatöötatud meetodika rakendamine arheoloogiliste proovide analüüsiks**

Väljatöötatud meetodikat rakendati ajaloolist huvi pakkuvate arheoloogiliste proovide kvantitatiivseks analüüsiks. Analüüsitud proovide puhul oli tegemist arheoloogiliste leidudega, mistõttu oli kasutada olev proovikogus väike (vt Lisa 3 ja Lisas 9 Joonist 12). Proove ei olnud võimalik kristalliga parima kontakti saavutamiseks uhmerdada ja saadud spektrid olid võrreldes standarditeks kasutatud spektritega madalama intensiivsuse ning kõrgema signaal-müra suhtega (vt proovide spektreid Lisades 9 ja 10). Sellegipoolest oli võimalik kvantitatiivne analüüs läbi viia.

##### **4.4.1. Linnu mummia savinõu kvantitatiivne analüüs**

Saviproov oli võetud Tartu Ülikooli Kunstimuuseumi kollektsioonist ja pärines Otto Friedrich von Richteri Egiptuse muististe kollektsiooni savinõult. Käesolevas töös uuritud savinõu on valmistatud umbes 500 a eKr ning selle sees peitub linnu mummia (vt fotosid Lisas 2). Tabelis 4 on toodud PLS meetodiga analüüsitud proovi kvantitatiivsed sisaldused.

Kõigepealt analüüsiti proovi IR spektris esinevaid neeldumisi kasutades registreeritud puhaste mineraalide võrdlusspektreid. Lisas 9 Joonisel 12 toodud proovi ATR-FT-IR spektris on näha, et esineb ulatuslik neeldumiste kattumine ning savi koostiskomponentide interpreteerimine on üpris keeruline. Proovi IR spektrit puhaste mineraalide referentsspektritega võrreldes võib ainult oletada mingite komponentide olemasolu proovis. Referentsspektritega võrreldes võib oletada, et proovis võib esineda illiiti ja/või smektiiti (vihjab  $1014\text{ cm}^{-1}$  juures olev neeldumine). Samuti on näha kvartsile iseloomulikku neeldumist lainearvul  $779\text{ cm}^{-1}$ .

Analüüsitavale proovile teostati kvantitatiivne analüüs, mille tulemused on toodud Tabelis 4. PLS meetodil suudeti tuvastada ning kvantitatiivselt määrata kvartsi-kristobaliidi, päevakivide, kaoliniidi, smektiidi-illiidi-vilgu ning hematiidi sisaldused uuritud proovis.

**Tabel 4.** Linnu muumia savinõult kvantitatiivne koostis, saadud kasutades PLS meetodit

<b>Komponent</b>	<b>Sisaldus (g/100 g)</b>
Kvarts-kristobaliit	23.1 ± 5.6
Päevakivid	27.3 ± 6.1
Kaoliniit	2.0 ± 2.7
Kaltsiit-dolomiit	0.0 ± 3.2
Smektiit-illiit-vilk	19.6 ± 5.8
Hematiit	7.4 ± 1.8
<b>Kokku kvantiseeritud:</b>	<b>79 ± 11</b>

Väljatöötatud PLS mudeli sobivus reaalse prooviga on üle 99 %, mis näitab, et analüüsitava proov on kalibreerimisstandarditele sarnane. Analüüsi tulemuste kohaselt moodustavad (79 ± 11) g/100g proovist savi põhikomponendid. Lisaks määrati mudelis kajastuvate nn "abikomponentide" sisalduseks (9.1 ± 5.5) g/100g. Identifitseerimata jäänud komponendid sisalduses 11.5 g/100g võivad olla näiteks aastate jooksul savinõu pinnale sadestunud ained, mille identifitseerimiseks antud mudel pole kohandatud. Teisalt, vaadates leitud sisalduste summaarset mõõtemääramatust, on täiesti võimalik, et identifitseerimata komponentide sisaldus on tegelikult tühine.

Analüüsi tulemused näitavad, et tegemist oli madala kaoliniidi sisaldusega saviga. See tähendab, et savinõu valmistamiseks kasutatud savi oli suhteliselt madala kvaliteediga. Savinõu pruunikas-punakas värvus tulenes kõrgest hematiidi sisaldusest. Olles huvitatud savinõu valmistamiseks kasutatud savi päritolust, tuleks tehtud analüüsitulemusi võrrelda leiu lähipiirkonnas leiduvate saviproovidega. Kui kokkulangevaid tulemusi saada ei õnnestu, tuleks võrdlussavide piirkonda laiendada.

#### **4.4.2. Narva jõeorust pärinevate arheoloogiliste proovide kvantitatiivne analüüs**

Kasutades väljatöötatud PLS meetodikat analüüsiti viite, Narva Jõeoru lähistelt pärit, arheoloogilist savist potikildu (vt proovidest fotosid Lisas 3). Potikillud pärinesid erinevatest ajastutest : ~ 4000-5000 eKr (Proov 1 – proovikild; Proov 2 - savilint), ~3000 eKr (Proov 3), ~1000 eKr (Proov 4) ja ~ 1200 pKr (Proov 5).

Analüüsitud proovide ATR-FT-IR spektrid on toodud Lisas 10 Joonistel 13-14. Proovide esmasel analüüsil märgati kõigi proovi IR spektrites lainearvude vahemikus 3000-3700 cm<sup>-1</sup> laia O-H valentsvõnkumisele karakteristlikku neeldumist. Kuigi ka paljud mineraalid sisaldavad

samas piirkonnas neelavaid hüdroksiidi anioone, olid spektrites esinevad maksimumid võrreldes kalibreerimisstandarditega suurte intensiivsustega, mistõttu kahtlustati proovides kõrget niiskuse sisaldust. Kõrge niiskuse sisalduse korral võib lai ning intensiivne vee O-H valentsvõnkumise maksimum varjutada samas piirkonnas paiknevaid muid neeldumisi ning seetõttu suureneb risk moonutatud tulemuste saamiseks. Selles piirkonnas asuvad näiteks väga olulise savimineraali - kaoliniidi karakteristikud neeldumismaksimumid. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks kuivatati proove kuivatuskapis esmalt 12 tundi 110 °C juures, peale seda teostati esimesed kordusmõõtmised. Pärast seda kuivatati proove veel täiendavalt 4 tundi 160 °C juures, peale mida analüüsi tulemused enam märgatavalt ei muutunud, teostati veel kaks kordusmõõtmist ning saadud spektrid algul normaliseeriti ja siis keskmistati.

Analüüsi eesmärgiks oli võrrelda samast piirkonnast pärit savide kvantitatiivse koostise varieeruvust läbi aja. Väljatöötatud PLS meetodika sobivus analüüsitud proovidega oli kõikide proovide puhul üle 99%, mis näitab, et uuritavad proovid olid kalibreerimisproovidega väga sarnased ning tõstab analüüsi tulemuste usaldusväärset. Analüüsi tulemused on toodud Tabelis 5.

**Tabel 5.** Narva jõeorust pärinevate arheoloogiliste proovide kvantitatiivse analüüsi tulemused, saadud kasutades PLS meetodit.

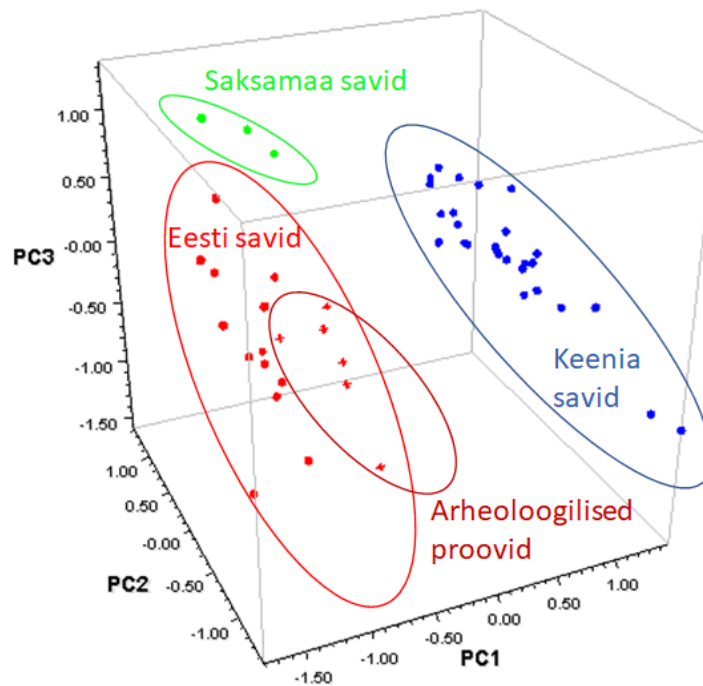
Komponendid	Sisaldus (g/ 100 g)				
	Proov 1 (~4000-5000 eKr)	Proov 2 (~5000 eKr)	Proov 3 (~ 3000 eKr.)	Proov 4 (~ 1000 eKr)	Proov 5 (~ 1200 pKr)
Kvarts-kristobaliit	24.5 ± 5.6	30.4 ± 5.6	33.8 ± 5.6	34.7 ± 5.6	31.3 ± 5.6
Päevakivid	44.1 ± 6.1	44.2 ± 6.1	26.1 ± 6.1	35.5 ± 6.1	44.5 ± 6.1
Kaoliniit	8.2 ± 2.7	7.5 ± 2.7	4.9 ± 2.7	5.2 ± 2.7	4.9 ± 2.7
Kaltsiit-dolomiit	5.1 ± 3.2	5.8 ± 3.2	1.7 ± 3.2	5.0 ± 3.2	4.3 ± 3.2
Illiit-smektiit-vilk	0.0 ± 5.8	1.2 ± 5.8	19.6 ± 5.8	8.4 ± 5.8	0.0 ± 5.8
Hematiit	6.8 ± 1.8	5.2 ± 1.8	6.3 ± 1.8	3.3 ± 1.8	4 ± 1.8
<b>Kokku kvantiseeritud:</b>	89 ± 11	94.3 ± 11	92.4 ± 11	92.1 ± 11	89.0 ± 11

Analüüsi tulemused oli ootuspärased - kuigi proovid pärinesid erinevatest ajastutest oli nende kvantitatiivne koostis küllaltki sarnane. Teatavate erisuste esinemine on mõistetav, sest ka ühe piirkonna siseselt pole erinevatest kohtadest võetud savid identse mineraalse koostisega. Samuti tuleb arvestada mõõtmistega kaasnevaid mõõtemääramatusi.

Suuremad erinevused esinesid Proovi 3 puhul. Selle proovi puhul on alust arvata, et kasutatud savi pärineb teisest piirkonnast, kui ülejäänud proovide puhul. Täpsemate päritolupiirkondade kinnitamiseks või ümberlukkamiseks oleks vajalik võrrelda saadud analüüsi tulemusi Narva jõeorust kogutud teiste geoloogiliste proovidega.

Analüüsitud proovid sisestati ka käesoleva töö raames väljatöötatud päritolupõhise klassifitseerimise mudelisse. Saadud tulemused kinnitavad, et analüüsitud proovid olid tõepoolest pärit Eesti aladelt (Joonis 3).

Ringid tähistavad kalibreerimisproove ja ristid Narva Jõeorust pärit arheoloogilisi proove



**Joonis 3.** Arheoloogiliste proovide päritolupõhise klassifitseerimise tulemused esitatuna kolme peakomponendi järgi.

#### 4.5. Väljatöötatud kvantitatiivse meetodika eelised ja puudused

Töötati välja kvantitatiivne analüüsimetoodika savikomponentide määramiseks kasutades kombineeritult ATR-FT-IR spektroskoopiat ja kemomeetrilist PLS meetodit. Järgnevalt on toodud meetodika eelised ja puudused.

PLS meetodika eelised:

- Vajalik proovi kogus on väike
- Aparatuur on odav
- Meetodikat saab kasutada sisuliselt ilma proovi ettevalmistuseta
- Meetodika on kiire ja lihtne kasutada
- Meetodika suudab kvantiseerida savi põhikomponente
- Meetodika on mittedestruktiivne
- Analüüsides tundmatut proovi annab meetodika hinnangu sobivusele kalibreerimisproovidega

PLS meetodika puudused:

- Meetodika täpsus on keskpärane
- Meetodika ei suuda kvantiseerida kõiki võimalikke savi komponente
- Sarnaseid mineraale kvantiseeritakse gruppideks
- Hematiiti suudetakse kvantiseerida vaid suhteliselt kõrge määramatusega.

Mudeli parandamiseks oleks võimalik veelgi suurendada kalibreerimisproovide arvu.

Käesolevat tööd oleks võimalik edasi arendada kasutades klassifitseerimiseks rohkem geograafilisi regioone. Eri regioonidest pärit proovide hea eristumise korral saaks välja töötada meetodika savi päritolu ennustamiseks.

## 5. KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli välja töötada kvantitatiivne analüüsimeetodika savi komponentide määramiseks kasutades kombineeritult ATR-FT-IR spektroskoopiat ja andmete töötlemiseks kemomeetrist osaliste vähimruutude (PLS) meetodit.

Metoodika väljatöötamist alustati võrdlusspektrite kogumiku mõõtmisest ning individuaalsete mineraalide klassifitseerimisest kasutades peakomponentide analüüsil põhinevat diskriminantanalüüsi. Klassifitseerimisel eristusid hästi päevakivid, raudoksiidipõhised mineraalid, karbonaadid ja kvartsilised mineraalid. Klassifitseerimise tulemusel saadi teada, et savimineraalide, vilkude ning amfiboolide IR spektrid on väga sarnased ning need tuleks kvantitatiivse mudeli väljatöötamiseks grupeerida.

Kvantitatiivse metoodika väljatöötamiseks kasutati 84 seguproovi spektrit, millest 16 defineeriti valideerimisproovidenä, 61 kalibreerimisproovidenä ning 7 otsustati mudelist nende erisuste tõttu eemaldada. Kvantitatiivse mudeli väljatöötamisel võeti gruppide moodustamisel arvesse nii võrdlusspektrite kogumikust ilmnenu komponentide IR spektrite sarnasusi, diskriminantanalüüsi ja röntgendifraktsioonanalüüsi tulemusi, kui ka mineraalide keemilisest koostisest tulenevaid sarnasusi.

Väljatöötatud kvantitatiivse metoodika kasutamine on kiire ja lihtne ning see võimaldab milligrammi suurusjärku jäävate proovide mineraalse koostise kvantiseerimist. Tänu proovikoguse vähenemisele on võimalik metoodikat kasutada kultuuriväärtuste ning arheoloogiliste proovide analüüsiks.

Kuna kvantitatiivne metoodika on eelkõige suunatud kultuuriväärtuste ning arheoloogiliste leidude analüüsiks, mille puhul on sageli eesmärgiks savi päritolu kindlaks tegemine või kinnitamine, loodi diskriminantanalüüsil baseeruv metoodika eri piirkondade savide klassifitseerimiseks. Selleks kasutati Eestist, Saksamaalt ning Keeniast pärit saviproove. Klassifitseerimist võib lugeda edukaks - toimus selge gruppide eristumine. Siiski oli käesolevas töös kasutada olnud eri regioonidest pärit spektrite hulk tagasihoidlik ning suuremahulisi järeldusi sellest veel teha pole võimalik.

Väljatöötatud kvantitatiivset PLS metoodikat kasutati ka kuue arheoloogilise proovi (sh ühe vanima Eesti piirkonnast leitud savipoti ning Egiptusest pärit iibise muumia savinõu) analüüsiks. Analüüside tulemusel suudeti edukalt kvantiseerida proovide põhikomponente.

## **6. SUMMARY**

### **Quantitative analysis of clay components using ATR-FT-IR spectroscopy**

Lisett Kiudorv

The main purpose of this thesis was to develop a method that enables quantitative analysis of clays using ATR-FT-IR spectroscopy combined with the chemometric Partial Least Squares method.

The first step in method development was to record reference spectra of individual minerals found in the composition of clays. The same spectra were used to classify the individual minerals using discriminant analysis. The results of classification enabled to evaluate the possibility of quantitative analysis and showed that the spectra of some of the minerals (e.g. mica, clay minerals and amphiboles) were very similar, suggesting that some minerals should be grouped in the model. For the development of the quantitative method the spectra of 84 samples were used, of which 16 were defined as validation and 61 as calibration samples. Seven of the samples had different issues and were eliminated from the sample set. When forming the mineral groups, a number of factors such as chemical composition and similarities in IR spectra were considered.

The developed method is quick and easy to use and reduces the required sample size to around a milligram. The dramatic decrease in sample size makes it possible to analyse samples from archaeology and art.

Since the main purpose of the developed method is to analyse archaeological and art samples, it was decided to analyse the possibility to classify the samples based on their origin. The sample set enabled to classify Estonian, German and Kenyan samples. The results of the analysis were satisfactory, but the sample set was quite small and further analysis would be necessary.

The method was also used to analyse six archaeological samples (including one of the oldest potteries found in Estonia and an Egyptian pottery, which holds a bird's mummy). The analysis successfully quantified the main clay components.

## 7. TÄNUAVALDUS

Suurimad tänuavaldused sooviksin edastada teadur Signe Vahurile ning professor Ivo Leitole, nende abi, investeeritud aja ning heade nõuannete eest.

Samuti tänaksin teadur Peeter Somelari ja Jaan Aruvälja, kes pakkusid oma abikäed röntgendifraktsioonanalüüsi läbiviimiseks ning difraktogrammide interpreteerimiseks.

Proovide eest tänaksin William C. Mahaney'd (Keenia proovid), teadur Ester Orast, teadur Peeter Somelari, Tartu Ülikooli geoloogia ning arheoloogia osakonda, Tallinna Ülikooli Ajalooinstituuti, teadur Ivari Kaljuranda, teadur Heili Kasukit, OÜ VIRK'i (Hea Maja Pood), OÜ Safranit ja Uninks AS'i.

## 8. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transformed Spectroscopy*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2011.
2. Vahejõe, K.; Akermann, K. *Savi Valdkonna Käsiraamat*; Eesti Maaülikool: Tartu, 2011.
3. Mukherjee, S. *The Science of Clays: Application in Industry, Engineering and Environment*; Springer: India, 2013.
4. Rohlin, L. *Keraamika Käsiraamat*. Eesti Kunstiakadeemia: Tallinn, 2003.
5. Suuroja, K. *Kiviaabits Eesti Mineraalid*; OÜ GeoTrail KS: Tallinn 2007.
6. Grim, R. E. *Clay Mineralogy*; McGraw-Hill: New York, 1953.
7. Viiding, H. *Eesti Mineraalid Ja Kivimid*; Valgus: Tallinn, 1984.
8. Kalm, V.; Kirs, J.; Kirsimäe, K.; Kurvits, T. *Mineraalid Ja Kivimid*; Tartu Ülikooli Kirjastuse trükikoda: Tartu, 1999.
9. Carpenter, J. S.; Zhang, M.; Bai, C.; Escobedo-Diaz, J. P.; Hwang, J.-Y.; Ikhmayies, S.; Li, B.; Li, J.; Monteiro, S. N.; Peng, Z., Eds. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2015*; Springer:Šveits, 2015.
10. Teedumäe, A.; Raukas, A. *Geology and Mineral Resources of Estonia*; Estonian Academy Publishers: Tallinn, 1997.
11. Minke, G. *Building with Earth Design and Technology of a Sustainable Architecture*; Birkhäuser: Basel, Berlin, Boston, 2006.
12. Laanmaa, K.; Juns-Veldre, M. *Keraamika Tehnoloogiad*; SA Innove: Tallinn, 2013.
13. Favero, J. da S.; Parisotto-Peterle, J.; Weiss-Angeli, V.; Brandalise, R. N.; Gomes, L. B.; Bergmann, C. P.; dos Santos, V. Physical and Chemical Characterization and Method for the Decontamination of Clays for Application in Cosmetics. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 124–125, 252–259.
14. Roselli, C.; Desideri, D.; Cantaluppi, C.; Mattioli, M.; Fasson, A.; Meli, M. A. Essential and Toxic Elements in Clays for Pharmaceutical and Cosmetic Use. *J. Toxicol. Environ. Health A* **2015**, 78 (5), 316–324.
15. Hradil, D.; Grygar, T.; Hradilová, J.; Bezdička, P. Clay and Iron Oxide Pigments in the History of Painting. *Appl. Clay Sci.* **2003**, 22 (5), 223–236.
16. Vahur, S. *Expanding the Possibilities of ATR-FT-IR Spectroscopy in Determination of Inorganic Pigments*; Tartu Ülikooli Kirjastus: Tartu, 2010.

17. Khopkar, S. M. *Basic Concepts of Analytical Chemistry*; New Academic Science: Kent, 2011.
18. Bart, J. C. J. *Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications*; John Wiley & Sons, Incorporated: Hoboken, 2005.
19. Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R.; Cartwright, L. E. *Electron Microscopy and Analysis, Third Edition*; CRC Press: London, 2000.
20. Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4th ed.; Saunders: Fort Worth, 1992.
21. Tasumi, M.; Sakamoto, A. *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods*; John Wiley & Sons: Chichester, 2015.
22. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed.; Cengage Learning: Boston, 2016.
23. Stuart, B.; George, B.; McIntyre, P. *Modern Infrared Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, UK 1996.
24. Milosevic, M. *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 2012.
25. Willard, H. H.; Merritt Jr, L. L.; Dean, J. A.; Settle Jr., F. A. *Instrumental Methods of Analysis*, 7th ed.; Wadsworth Publishing Co Inc: Belmont, 1988.
26. Chalmers, J. M.; Edwards, H. G. M.; Hargreaves, M. D. *Infrared and Raman Spectroscopy for Forensic Science.*; John Wiley & Sons: Chichester, 2012.
27. Kaljurand, M. *Kemomeetria*; Tallinna Tehnikaülikooli Kirjastus: Tallinn, 2008.
28. Adams, M. J. *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2004.
29. Livingstone, D. *A Practical Guide to Scientific Data Analysis*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2009.
30. MartõÁnez, A. M.; Member; IEEE; Kak, A. C. PCA versus LDA. *IEEE Trans. PATTERN Anal. Mach. Intell.* **2001**, 23 (2), 228–233.
31. Pirouz, D. M. An Overview of Partial Least Squares. *SSRN Electron. J.* **2006**.
32. Palolill, M. Looduslike Savide Ja Savipinnate Geotehniliste Omaduste Sõltuvus Savimineraalsest Koostisest: Ekvivalentse Basaalse Distanti Konseptsioon, Magistritöö, Tartu Ülikool: Tartu, 2007.

33. Kundla, K. *Silikaatide Analüüsimine ATR-FT-IR Spektroskoopilisel Meetodil*; Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool: Tartu, 2016.
34. Somelar, P.; Vahur, S.; Hamilton, T. S.; Mahaney, W. C.; Barendregt, R. W.; PedroCosta. Sand Coatings in Paleosols: Evidence of Weathering across the Plio-Pleistocene Boundary to Modern Times on Mt. Kenya, *Geomorphology*, vastuvõetud avaldamiseks 2018.
35. Zhou, X.; Liu, D.; Bu, H.; Deng, L.; Liu, H.; Yuan, P.; Du, P.; Song, H. XRD-Based Quantitative Analysis of Clay Minerals Using Reference Intensity Ratios, Mineral Intensity Factors, Rietveld, and Full Pattern Summation Methods: A Critical Review. *Solid Earth Sci.* **2018**, 3 (1), 16–29.
36. Shao, Y.; He, Y. Visible/Near Infrared Spectroscopy and Chemometrics for the Prediction of Trace Element (Fe and Zn) Levels in Rice Leaf. *Sensors.* **2013** 13 (2).
37. Pomerantsev, A. L. *Chemometrics in Excel*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2014.
38. Willmott, C. J.; Robesonb, S. M.; Matsuuraa, K. A Refined Index of Model Performance. *Int. J. Climatol.* **2011**, 32 (13).
39. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: Hoboken, 2004.
40. *TQ Analyst Software User Guide*; Thermo Fisher Scientific Inc.: Madison, 2008.
41. Marel, H. W. van der; Beutelspracher, H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*; Elsevier Science Ltd: Amsterdam, 1976.
42. Klein, C.; Philpotts, A. *Earth Materials Introduction to Mineralogy and Petrology*; Cambridge University Press: Cambridge, 2013.
43. McKeown, D. A. Raman Spectroscopy and Vibrational Analyses of Albite: From 25 °C through the Melting Temperature. *Am. Mineral.* **2005**, 90 (10), 1506–1517.
44. Eero, L. *Paberi Mittedestruktiivne Analüüs ATR-FT-IR Spektroskoopilisel Meetodil*; Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool: Tartu, 2015.
45. Ritz, M.; Vaculikova, L.; Plevova, E.; Matysek, D.; Mališ, J. Determination on Chlorite, Muscovite, Albite and Quartz in Claystones and Clay Shales by Infrared Spectroscopy and Partial Least-Squares Regression. *Acta Geodyn. Geomater.* **2012**, 4 (168), 511–520.

## 9. LISAD

## Lisa 1

**Tabel 1.** Mudeli loomisel kasutatud saviproovid.

Proovi number	Päritolu	Proovi kirjeldus/ nimetus
1	TÜ geoloogia osakond	Luhamaa saviproov
2		Misso punane saviproov
3		Pärnu lahe saviproov
4		Arumetsa saviproov
5		Küllatüva saviproov
6		Liivamäe savi
7		Värtemäe savi
8		Misso Joosu savi
9		Kunda savi
10		Kinnekulle savi
11		Laevalt saviproov
12		Armeenia bentoniit
13		Saksamaa valge savi
14		Bentoniit
15	TÜ arheoloogia osakond	Kukruse potikild V
16		Kukruse poti seest savitükk V
17		Kukruse I proov
18		Kukruse VI proov
19		Kukruse IX proov
20		Kukruse XV proov
21		Kukruse XXXVII proov
22		Kukruse XLIII proov
23	Safran OÜ	Lõuna-Eesti ookerpunane + savipulber
24		Lõuna-Eesti punane savipulber
25		Põhja-Eesti savipulber
26	Dr. Ivari Kaljurand	
27		
28		
29		Tiigisavid
30		
31		
32		
33		Erakogu
34	Mineraalpuuder	
35	Rummu savi	
36	TÜ arheoloogia osakond (saadud Dr. Ester Oraselt)	Jakobi 2 segatud luud (punane proov)
37		Proov TÜ botaanika aiast 2032: A2011
38		Saviproov 16., 17. Sajand Tartu Magasini tänavalt
39		Oranži värvi saviproov valget värvi lisanditega (TÜ 765: 1 1200°C)
40		Tumepunane glasuuritud seguproov (TÜ 765: 5)
41		Halli värvi seguproov (TÜ 765: 7)
42		Must läikiv proov, meenutab asfaldipinnast (TÜ 765: 8)

43		Glasuuritid punakat tooni saviproov (535)
44		Jakobi 2 õu jäätmekast.3 loomaluude hulgast,
45	Professor Ivo Leito	Valge killustiku tolm
46		Ehitusliiv
47		Vanemuise tururistmikult proov
48	Hea Maja Pood	Valge savi
49		Karamelli värvi savi peenviimistluskrohv
50		Sinepi värvi savi peenviimistluskrohv
51		Hall savi peenviimistluskrohv
52		Lubikrohv (peenviimistlus 0-1 mm)
53		Lubikrohv (peenviimistlus 0-4 mm)
54		Punane savikrohv (peenviimistluskrohv)
55	Dr. Heili Kasuk	Eesti savi
56		Saksamaa pruun savi
57		Saksamaa valge savi
58	Uninaks AS	Ahjusegu
59	Proovid saadud prof. William C. Mahaney'lt (Keeniast pärit saviproovid)	Gor 64-Ah1
60		Gor 64-Ah2
61		Gor 64-Ah3
62		Gor 64-Ah4
63		Gor 64-2Bw1
64		Gor 64-2Bw2
65		Gor 64-2Cox1
66		Gor 64-2Cox2
67		Gor 64-3Ahb
68		Gor 64-4Btb
69		Gor 68-Ah1
70		Gor 68-Ah2
71		Gor 68-2Bw1
72		Gor 68-2Bw2
73		Gor 68-3Cox
74		Gor 69-4Ahb
75		Gor 68-5Bwb1
76		Gor 68-5Bwb2
77		Gor 68-5Coxbm
78		Gor 69-Ah1
79		Gor 69-Ah2
80		Gor 69-2Bwm1
81		Gor 69-2Bwm2
82		Gor 69-3Ahb
83		Gor 69-4Btb
84		Gor 69-4Cb

## Lisa 2

Arheoloogiline proov Otto Friedrich von Richteri Egiptuse muististe kollektsiooni kuuluva linnu mummia savinõult.



**Foto 1.** Linnu mummia savinõu.



**Foto 2.** Linnu mummia koos väikese poisi muumiaga.

### Lisa 3

#### Narva jõeorust pärit arheoloogilised proovid.

Vasakpoolsetel fotodel on kujutatud uuritud arheoloogilisi objekte ning toodud välja täpne asukoht, kust võeti analüüsiks kasutatud proov. Parempoolsetel fotodel on näha (kolme kordusmõõtmisega) analüüsiks kasutatud proovikogused.



Foto 3. Arheoloogiline objekt nr 1.

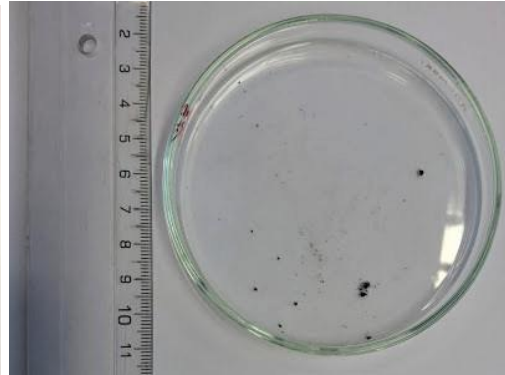


Foto 4. Arheoloogiline proov nr 1.



Foto 5. Arheoloogiline objekt nr 2.

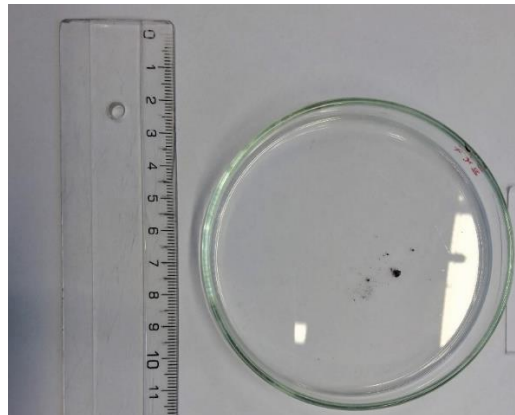


Foto 6. Arheoloogiline proov nr 2.

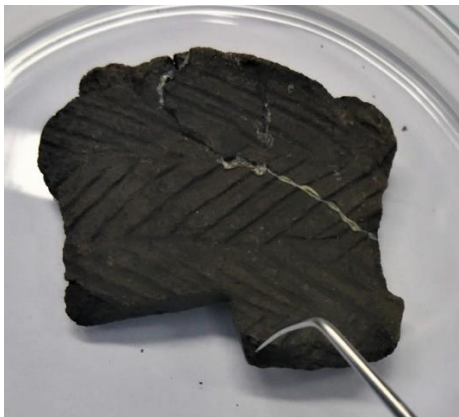


Foto 7. Arheoloogiline objekt nr 3.

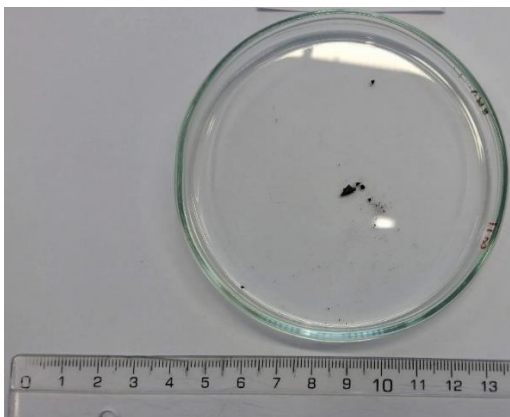
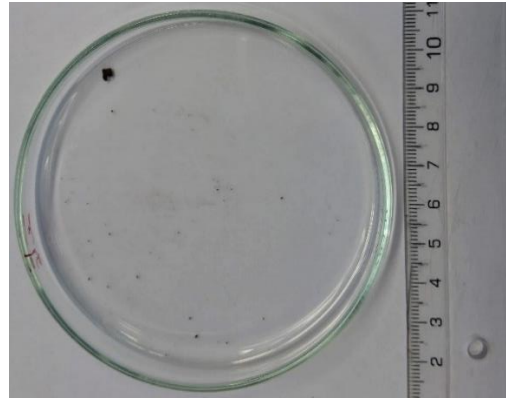


Foto 8. Arheoloogiline proov nr 3.



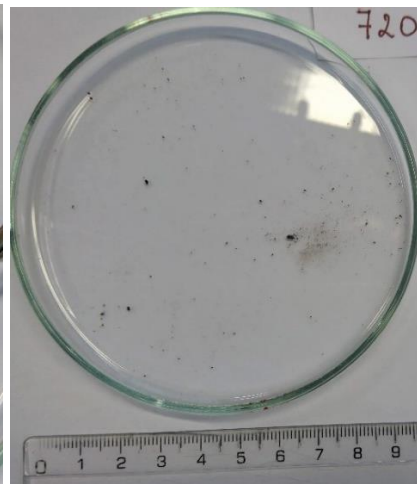
**Foto 9.** Arheoloogiline objekt nr 4.



**Foto 10.** Arheoloogiline proov nr 4.



**Foto 11.** Arheoloogiline objekt nr 5.



**Foto 12.** Arheoloogiline proov nr 5.

## Lisa 4

### PLS mudelis kasutatud regioonid.

Components in Regions Table													
Index	Measurement Location / Range	Kva	Päevak	Klor	Kaol	KaltDo	Amfibo	IISmVi	MulSil	Hemat	Göt	Gib	Aug
1	230.00 - 815.00	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	815.00 - 1235.00	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	1260.00 - 1560.00					+							
4	3050.00 - 3610.00			+				+					
5	3610.00 - 3750.00			+	+		+	+					

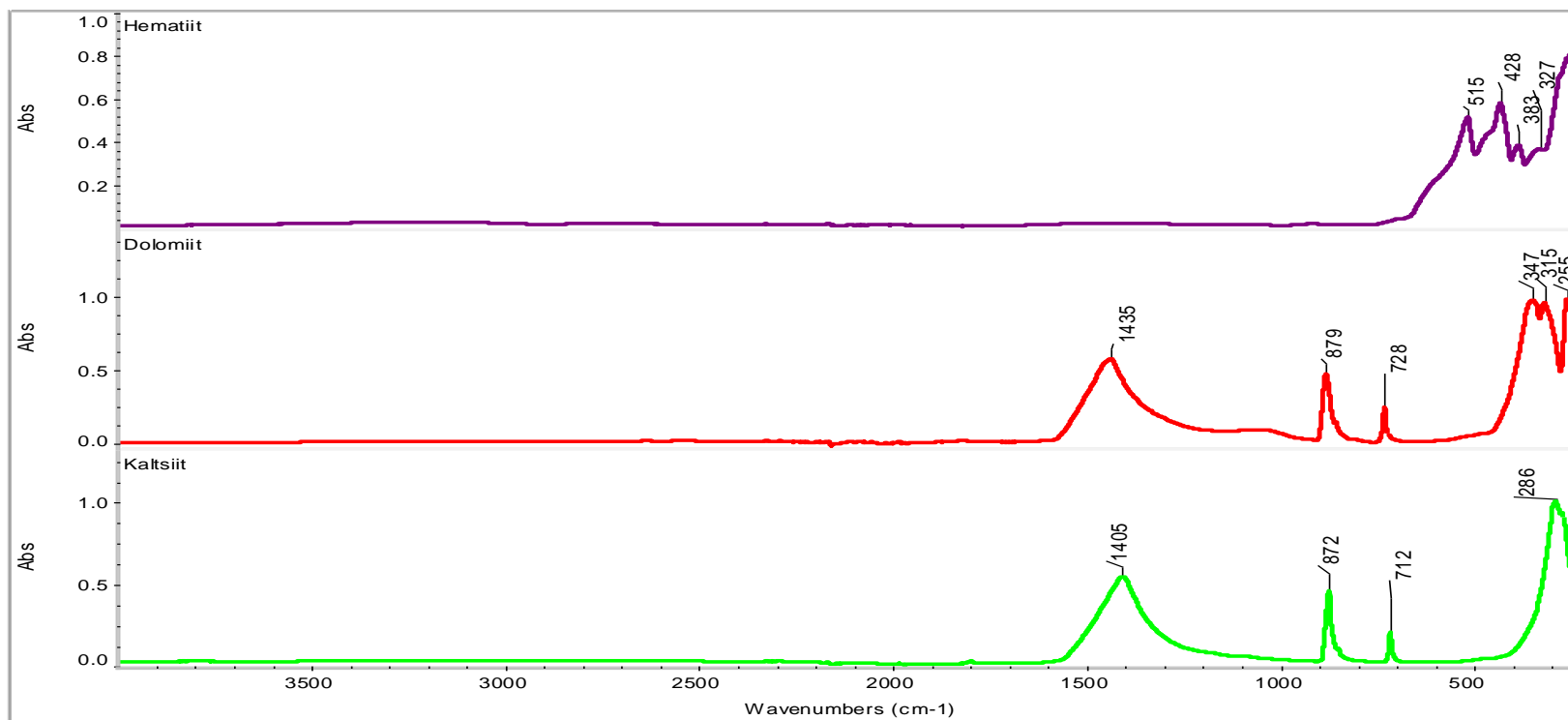
**Joonis 1.** PLS mudelis defineeritud lainearvude vahemikud võttes arvesse erinevate komponentide neeldumisi.

Tähistused joonisel:

Kva - kvarts-kristobaliit; Päevak- päevakivid; Klor- kloriit; KaltDol- kaltsiit-dolomiit; Amfibo- Amfiboolid; IISmVi- illiit-smektiit-vilk; MulSil- muliit-sillimaniit; Hemat-hematiit; Göt- götiit; Gib- gipsiit; Aug- augiit

## Lisa 5

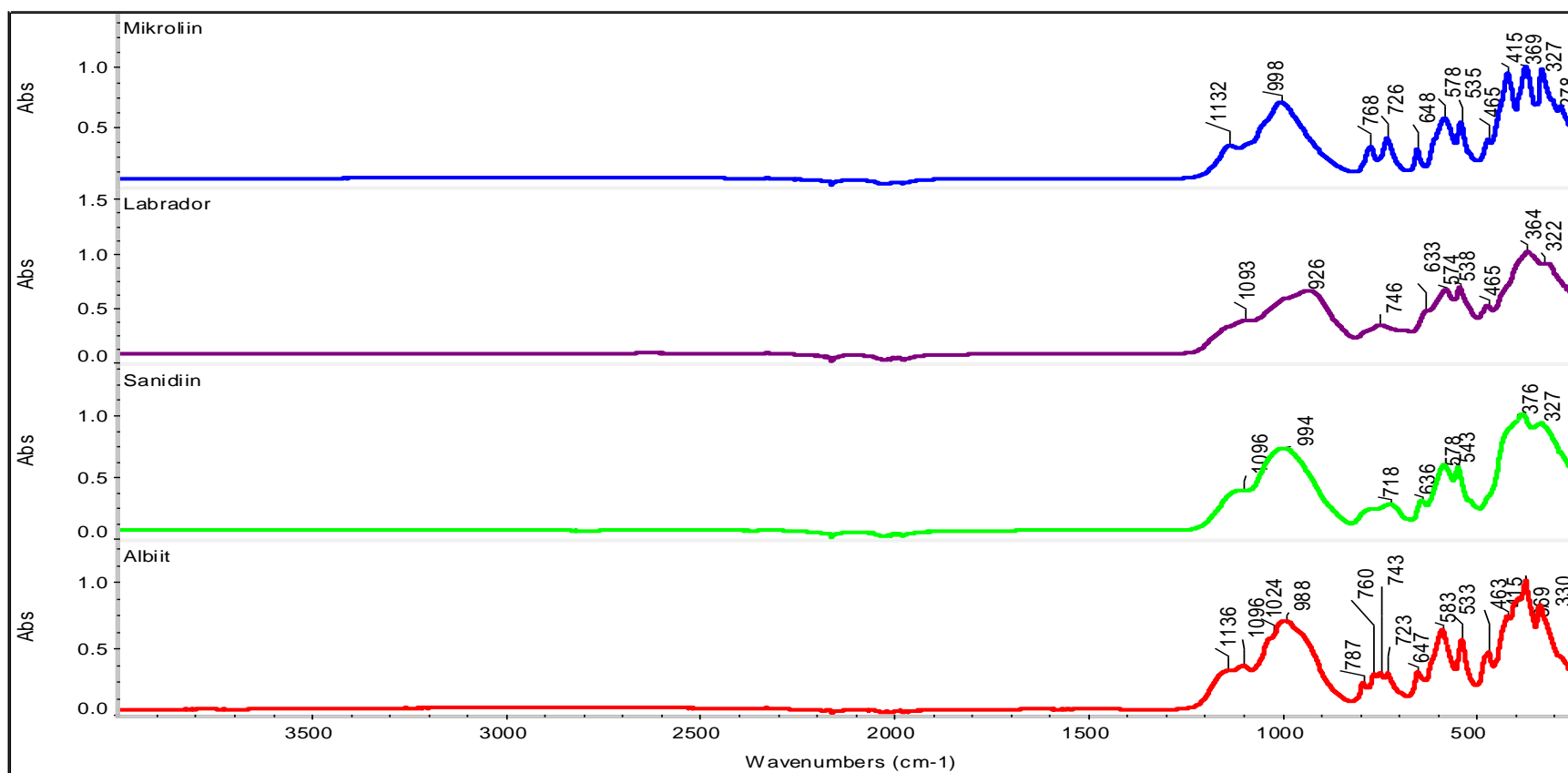
### Individuaalsete savi põhikomponentide ATR-FT-IR spektrid ja nende interpretatsioonid.



**Joonis 2.** Hematiidi, dolomiidi ja kaltsiidi ATR-FT-IR spektrid.

**Tabel 2.** Hematiidi, dolomiidi ja kaltsiidi ATR-FT-IR spektrite interpretatsioonid [41].

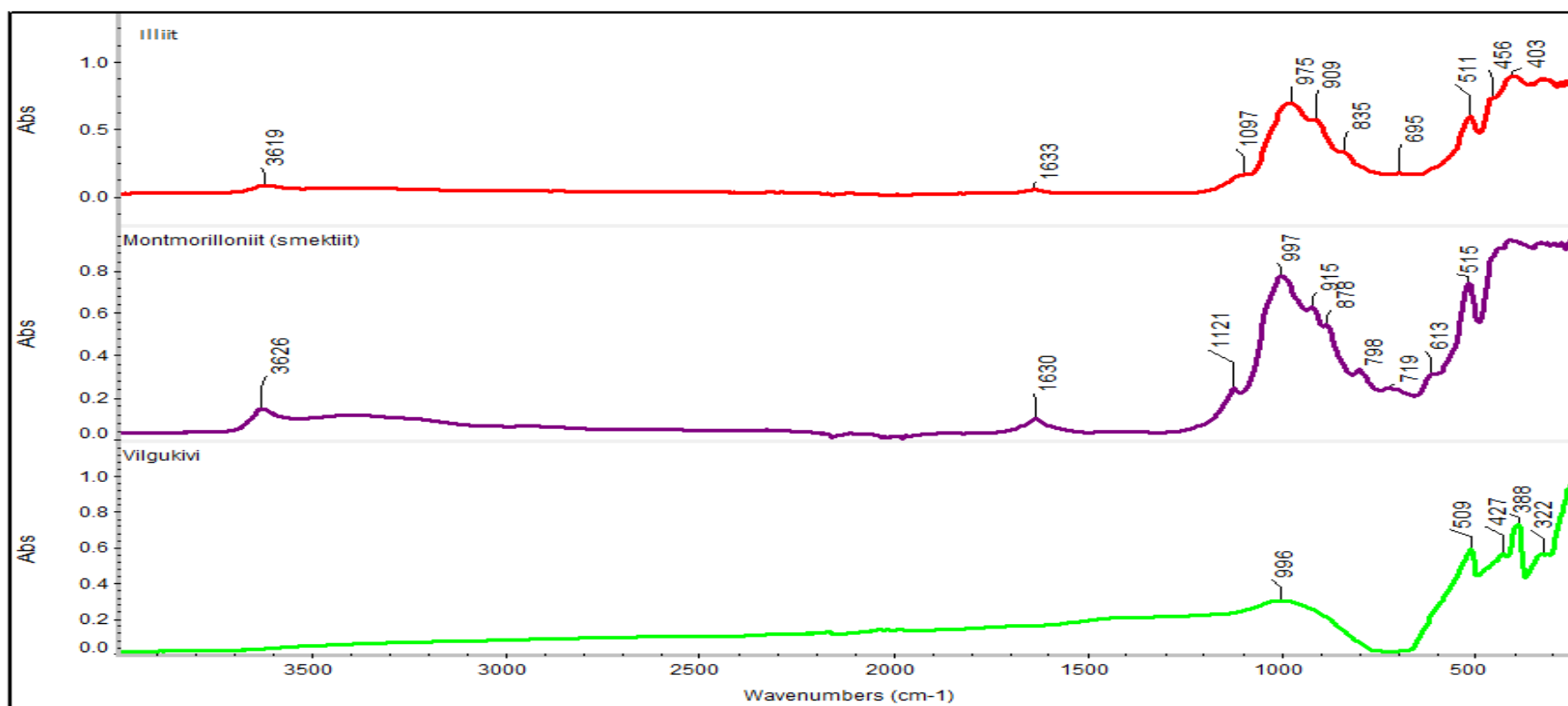
Mineraalid	Lainearvud (cm <sup>-1</sup> ) ja võnkumiste assigneeringud
<b>Hematiit</b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	515, 428, 383, 327 (Fe-O võnkumised)
<b>Dolomiit</b> (CaMg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> )	1435 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> iooni C-O valentsv.), 879 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> iooni C-O <i>out-of-plane</i> defv.), 728 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> iooni C-O <i>in-plane</i> defv.), 347-255 (võib olla C-O, Ca-O ja Mg-O kombineeritud defv.)
<b>Kaltsiit</b> (CaCO <sub>3</sub> )	1405 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> iooni C-O valentsv.), 872 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> iooni C-O <i>out-of-plane</i> defv.), 712 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> iooni C-O <i>in-plane</i> defv.), 286 (võib olla C-O ja Ca-O kombineeritud defv.)



**Joonis 3.** Mikroliini, plagioklassi, sanidiini ja albiiti ATR-FT-IR spektrid.

**Tabel 3.** Mikroliini, plagioklassi, albiiti ja sanidiini ATR-FT-IR spektrite interpretatsioonid [41–43].

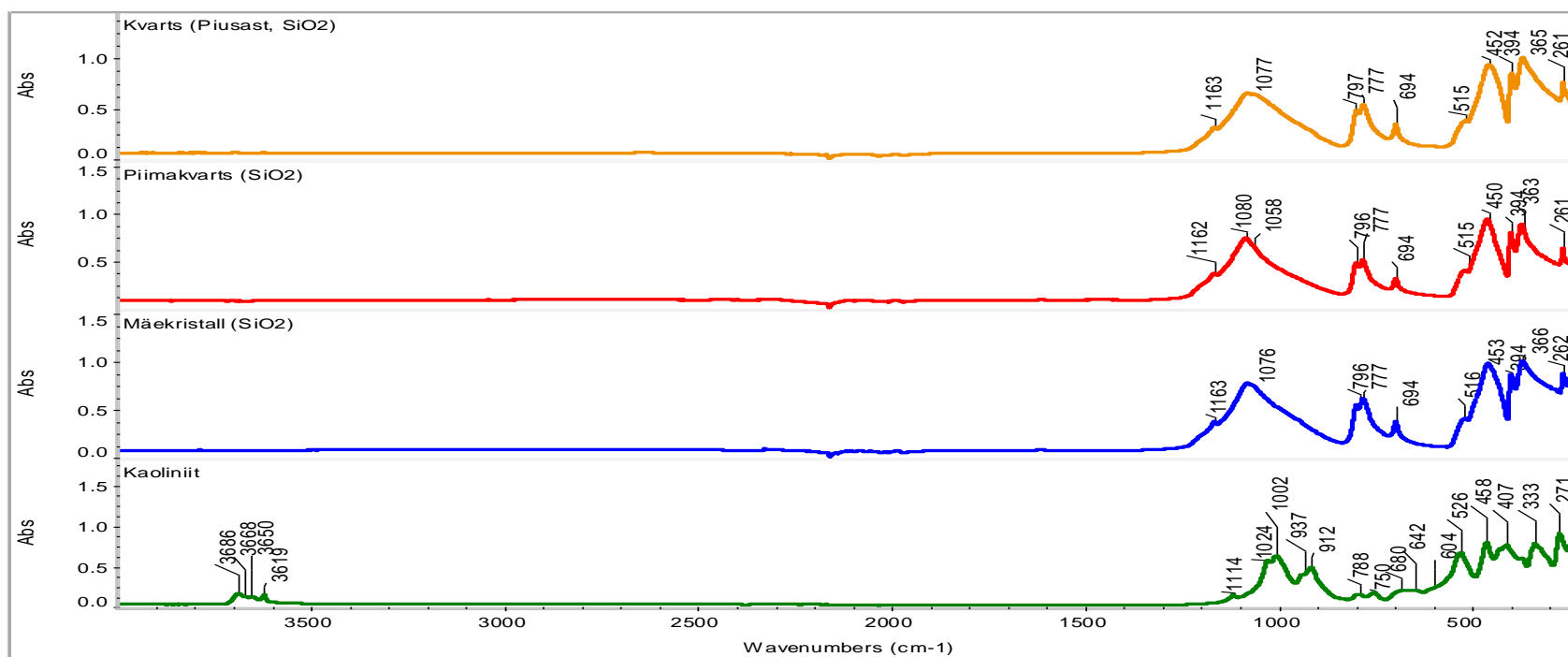
Mineraalid	Lainearvud (cm <sup>-1</sup> ) ja võnkumiste assigneeringud
<b>Mikroliin</b> (K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ])	1132-998 (Si-O-Si asüm. valentsv.), 768-278 (Si-O-Si defv. ja Al-O defv.)
<b>Labrador</b> (Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	1093-926 (Si-O-Si asüm. valentsv.), 746 (Si-O-Si defv.), 633-322 (Si-O defv.)
<b>Sanidiin</b> (K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ])	1096-994 (Si-O-Si asüm. valentsv.), 718 (Si-O-Si defv.), 636-327 (Si-O defv.)
<b>Albiit</b> Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	1136-988 (Si-O-Si asüm. valentsv.), 787-723 (Si-O-Si defv.), 647-330 (Si-O defv.)



**Joonis 4.** Illiidi, montmorilloniidi ja vilgukivi ATR-FT-IR spektrid.

**Tabel 4.** Illiidi, montmorilloniidi ja vilgukivi ATR-FT-IR spektrite interpretatsioonid [3,41,42].

Mineraalid	Lainearvud (cm <sup>-1</sup> ) ja võnkumiste assigneeringud
<b>Illiit</b> (K <sub>1-1.5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	3619 (Al--O-H valentsv.), 1097-975 (Si-O ja Si-O-Si valentsv.), 909 (Al--O-H defv.), 511-403 (Si-O defv.)
<b>Montmorilloniit (smektiit)</b> ((Na,Ca) <sub>0.3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	3626 (Al-O-H valentsv.), 1630 (H-O-H defv.), 997 (Si-O-Si valentsv.), 915 (Al--O-H defv.), 798 [(Al, Mg)--O-H võnkumine], 515 (Si-O-(Mg) defv.)
<b>Vilgukivi</b> (K, Na) <sub>X</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> , (milles X=Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Li <sup>+</sup> ) ja n=2 või 3	996 (Al-O-H), 509-322 (Si-O defv.)

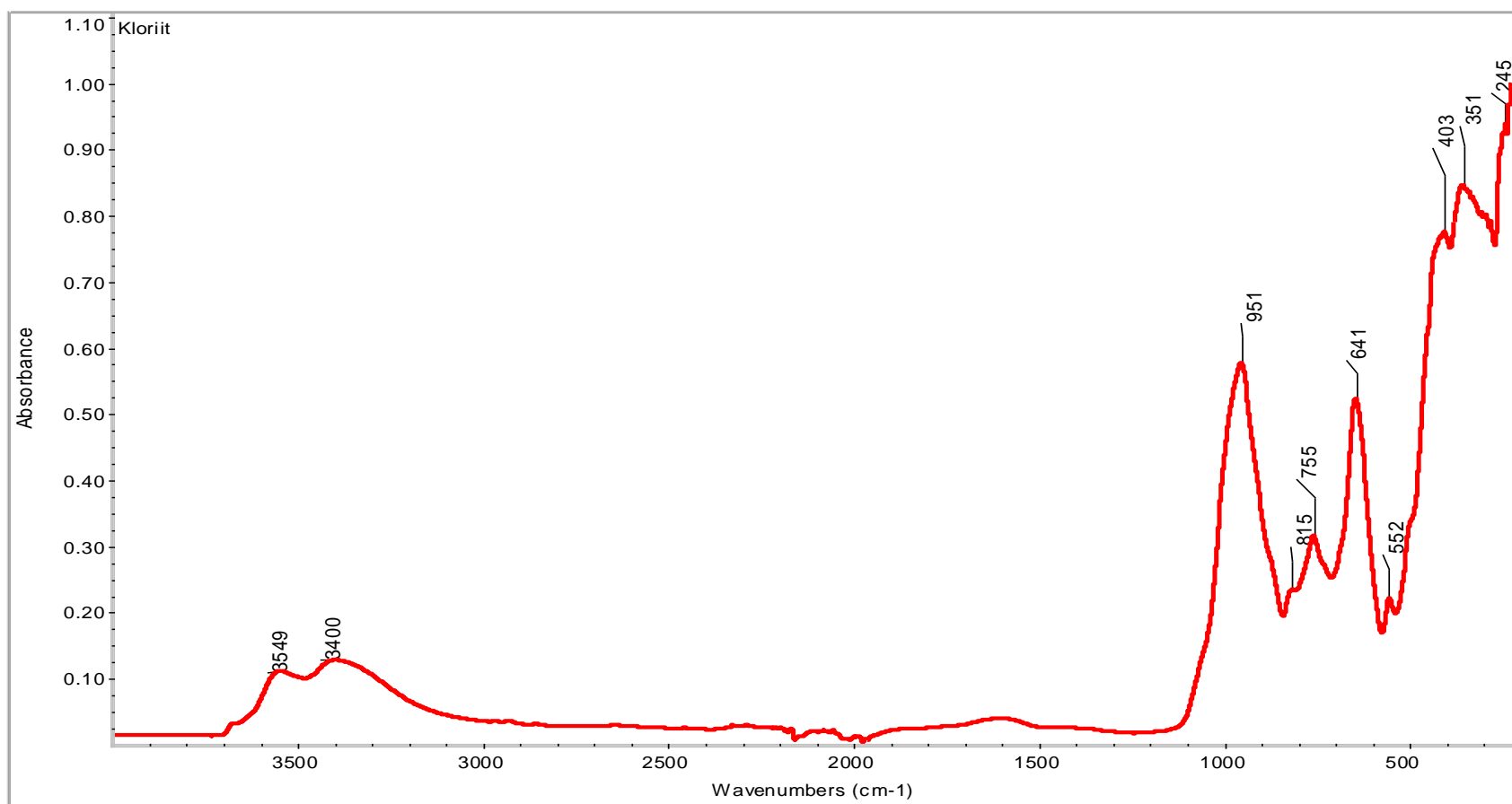


**Joonis 5.** Kvartsi, mäekristalli, piimakvartsi ja kaoliniidi ATR-FT-IR spektrid.

**Tabel 5.** Kvartsi ja kaoliniidi ATR-FT-IR spektrite interpretatsioonid [5,41,44].

Mineraalid	Lainearvud (cm <sup>-1</sup> ) ja võnkumiste assigneeringud
<b>Kvarts</b> (SiO <sub>2</sub> )*	1163 (Si-O asüm. valentsv.), 1077 (Si-O-Si valentsv.), -797- 777 (Si-O(-Si) sümm. valentsv.), 515-261 (Si-O(-Si) defv.)
<b>Kaoliniit</b> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	3686-3619 (Al--O-H valentsv.), 1114 (Si-O valentsv.), 1024 (Si-O-Si valentsv.), 1002 (Si-O-Al valentsv.), 937 ja 912 (Al--O-H defv.), 788 (Si-O valentsv.), 750 ja 680 (Si-O valentsv.), 526 (Si-O-Al defv.), 458-271 (Si-O(-Si) defv.)

\*Kvarts, mäekristall ja piimakvarts on kõik ränioksiidid (SiO<sub>2</sub>), seega tabelis on toodud ainult Piusast pärit kvartsi IR spektri interpretatsioon.



**Joonis 6.** Kloriidi ATR-FT-IR spekter.

**Tabel 6.** Kloriidi ATR-FT-IR spektri interpretatsioon [41,42,45].

Mineraal	Lainarvud (cm <sup>-1</sup> ) ja võnkumiste assigneeringud
<b>Kloriit</b> (Fe, Mg, Al) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	3549-3400 ((Fe,Mg)--O-H valentsv.), 951 (Si-O valentsv.), 755 (Si-O valentsv.), 641 (Si-O-Mg defv.), 552 (Si-O-Al defv.), 403-245 (Si-O defv.)

Lisa 6

Tabel 7. XRD ja PLS tulemused.

Proovi nr	Kasutus	Kvarts-kristsobaliit		Päevakivid		Kaoliniit		Kaltsiit-dolomiit		Illiit-smektiit-vilk		Hematiit	
		XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS	XRD	PLS
1	Kal	19.6	25.8	21.2	16.3	1.3	3.6	31.1	29.5	18.7	25.3	0	-3.3
2	Kal	45.2	38.9	5.4	8.7	26.6	23.8	0	2.1	20	26.5	2.1	0.9
3	Kal	21.3	30.5	24	26.4	6.3	7	14.5	10.8	22.5	26	0	0.9
4	Kal	16.5	19.5	10.8	17.7	12	16.7	6.7	3.5	38.2	40.6	0	2
5	Kal	17.5	18.5	4.2	2	15.9	14.4	0	1.2	61.5	59.9	0	1.6
6	Kal	72.7	54.4	11.9	13.2	4.7	9	0	1.8	10	10.8	0	0.3
7	Kal	41	40.2	28.1	19.3	4.1	4.1	1	2.8	21.6	29.5	0	-0.7
8	Kal	26.9	24.8	6.5	11.8	29	28.4	2.3	1.8	33.9	34.3	0	3.5
9	Kal	26.8	26.9	6.6	7.6	5.4	4.8	0	0.2	50.8	53.1	1.6	0.8
11	Val	27.1	39.9	25.1	20.5	5.3	4.2	13.3	6	18.7	26.4	0	0.9
13	Val	22.3	23	8.6	10	40.8	40.4	0	0.5	27.4	32.6	0	2.7
14	Kal	1.6	-2.7	7.9	7.4	0	1	0	1	90.5	78.3	0	0.6
16	Kal	6.5	10.2	2.6	6.8	0	-1.7	76.6	75	0	1.5	0	-1.4
17	Kal	55.8	51.6	25.4	34.1	0	-2.4	1.5	1.1	11.9	10.4	3.8	2.3
18	Val	35.1	44	20.4	20.3	0	-1.4	0	0.9	44.4	25.7	0	-0.1
19	Kal	45.6	49.5	32.7	20.4	2.9	2.8	2.8	-0.3	14.9	21.8	0	1.4
20	Val	45.5	44	30.3	28.9	0	0.2	0	-0.7	22.5	19.3	0	5.7
21	Kal	37.3	42.4	24.2	25.4	0	-1.4	0	1.6	38.5	20.4	0	0.9
22	Kal	56.2	49.8	12.6	17.2	0	-0.7	0.3	1.4	30.3	20.8	0	0.3
23	Val	45.6	35.7	1	7.9	21.9	24	1	2.9	25.7	26.6	1.3	0.7
24	Kal	28.9	29.1	6.4	6.8	15.4	14.1	0	0.8	36.4	44.1	8.3	2.1
25	Val	27.7	29.4	4.7	4.6	3.3	7.2	1.9	-0.4	47.2	51.4	0	2.2
26	Val	58.7	50.9	26.1	22.1	0	1.7	0	1.9	10.7	15.3	0	-1.1
27	Kal	22.7	31.2	24.1	18	2.4	1.4	31.3	31.7	14.7	17.2	0	-0.5

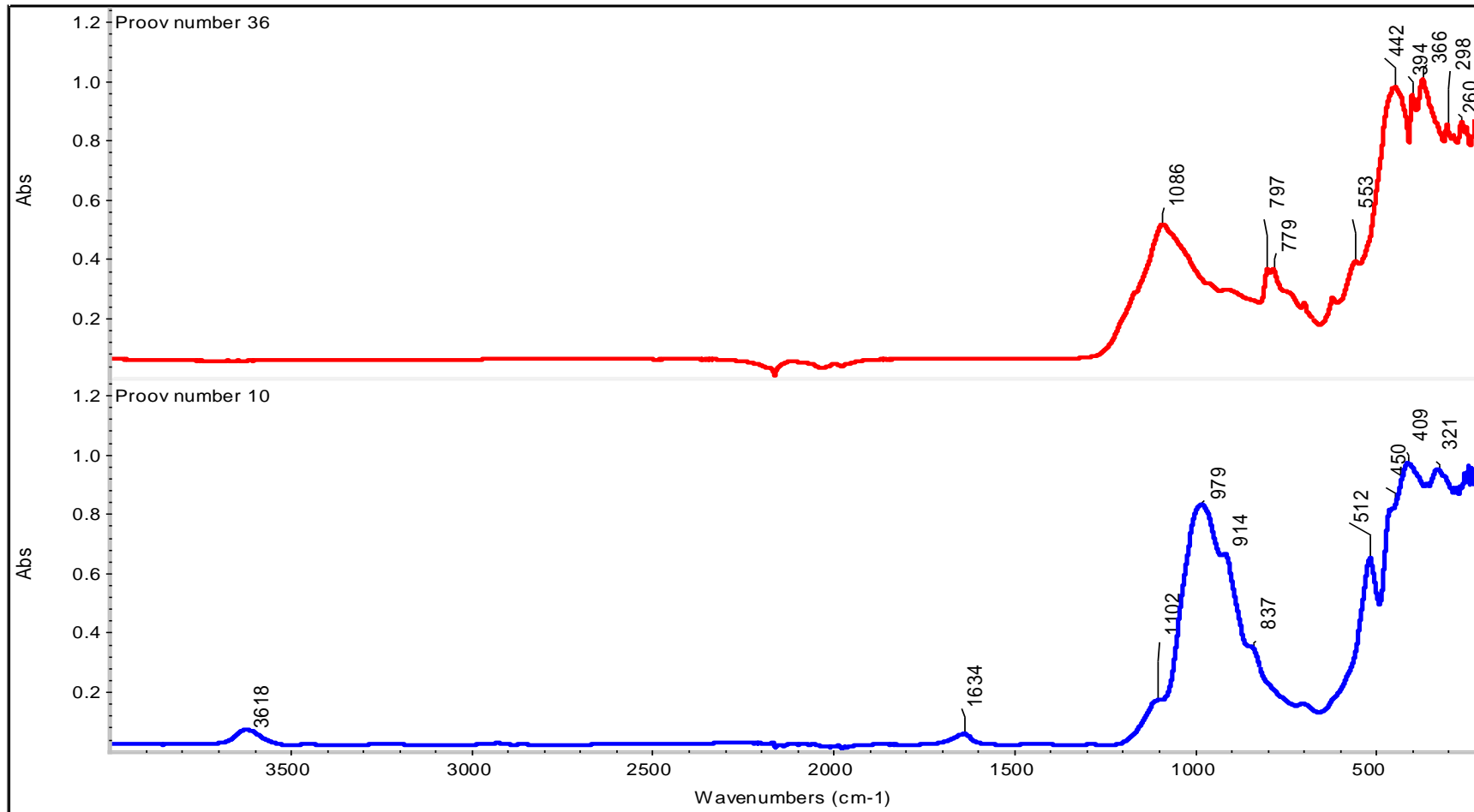
28	Kal	70.5	69.1	22.1	18.6	0	-0.1	0	0.8	5.1	2.1	0	-0.1
29	Kal	69.7	66.9	21.1	18.9	0	-2.3	0	-0.9	6.2	9.2	0	2.5
30	Kal	42.7	37.7	18.3	19.7	0	-0.2	24.7	27.3	10.3	14.8	0	-0.2
31	Kal	52.4	43.8	16.1	20.4	0	-0.8	23.6	25.2	6.3	11.3	0	0.7
32	Kal	44.5	40.6	20	18.3	0	-0.2	24.2	23.5	8.6	14.3	0	1
33	Kal	5.1	1.4	0	-1	7.1	7.5	78.2	79.4	9.4	7.3	0	-3.1
35	Val	58.5	54.5	0	2.5	0	-0.1	0	-0.3	0	1.5	0	4.1
37	Kal	50	45.1	29.8	24.1	0	1.7	0	0	0	6.9	2.5	10.8
38	Kal	24.3	28	5.2	4	2.1	6.1	0.7	0.5	60.1	48.7	2.5	2.8
39	Kal	31.6	32.6	41.4	43.7	0.7	0	0	0.4	4.8	3.8	13	12.2
39	Kal	31.7	30.9	49.6	46.4	0	2.6	0	-0.1	5.2	-0.7	13.5	13.5
40	Val	44.9	39.5	40.3	31.6	0	3.1	0	-0.9	0	1.3	14.7	14.2
41	Kal	52.4	52.9	0	1.1	0	-1.4	0	-0.6	0	2.7	0	0.6
42	Kal	42.3	41.6	4.1	13.1	0	1.1	0	-0.3	0	7.7	28.9	14
43	Kal	44.1	40.8	25.4	28.3	0	2.9	0	0.3	0	2.4	17	14.7
44	Kal	53.9	54.7	0	1.3	0	1.1	0	-1.5	0	1.9	0	6.4
45	Kal	11.9	12.5	3.8	2.3	0.9	1.7	80.9	81.5	4.8	-4.4	0	-1.2
46	Kal	67.6	71.5	18	21.4	0	-0.1	14.4	18.3	0	-3.8	0	-0.6
47	Kal	61.2	74.1	23.3	21.3	0	-1.3	12	9.8	2.5	-2.2	0	-1.7
48	Kal	1.1	7	0	2	10.2	11.6	88.6	89.5	0	-6.5	0	-0.9
49	Kal	2.8	-2.6	2	1.9	0	-2.9	86.4	92.5	7.4	9.8	1.4	4.8
50	Kal	2.3	0.7	0	-0.2	0	-0.1	88.6	86.4	5.6	8.7	1.7	2.7
51	Val	5.9	10	1.7	0.2	0	3.8	85.3	78.3	5.5	5.7	0	1.3
54	Kal	6.7	6.2	1.5	-1.1	0	3.5	86.1	78.9	5.7	9	0	2
55	Kal	29.7	38.4	21.2	18.4	6.4	4.7	9	5.9	29.3	25.7	0.2	2.5
56	Val	32.4	31.8	2.6	16.5	42.8	38.4	0	3	1.3	7	2	1.8
57	Kal	41.3	38.5	5.8	5.7	37.5	37.6	0	4.6	10.2	7.8	0	0.5
58	Val	54.3	55.6	14.9	7.2	0	-0.5	18	25.6	10.9	9.8	0	-0.1

59	Kal	3.9	5	73.3	72.6	14.8	18.8	0	-0.4	0	-6.7	2.5	3.8
60	Kal	2.6	5.3	72.8	71.5	19.3	20.2	0	-1	0	-4.7	1.8	3.9
61	Kal	3.8	3.1	77.7	75.6	14.3	17.9	0	0.3	0	-2.1	1.2	0.8
62	Kal	3.6	4.2	68.9	71.1	19.8	16.1	0	-0.2	0	4	2	0.3
63	Kal	2.3	2.2	75.3	79.6	15.9	18.3	0	-0.9	0	-2.2	2.5	1.8
64	Val	1.6	1.3	74.9	74.3	16.3	20	0	0	0	0.7	2.5	1.7
65	Kal	0.5	2.9	68.1	72	24.3	26.2	0	0.1	0	-3.6	2.6	1
66	Kal	1	3.2	59	64.8	29.2	25.8	0	0.1	0	3.5	3.6	2.4
67	Val	0.8	7	71.8	61.9	16.6	13.7	0	-0.5	0	4.9	3.8	3.6
68	Kal	0.7	4.2	70.5	65.9	18.4	11.2	0	-1	0	7.5	3	3.9
69	Kal	0	-3.6	96.4	95	0	-0.9	0	-0.2	0	-2.4	0.8	0.3
70	Kal	1.1	6.1	69.8	63.5	22.4	22.9	0	0.1	0	-5.4	2.8	5
71	Kal	1.1	3.2	70.8	66.7	21.7	24	0	-0.3	0	1.4	1.9	2.5
72	Kal	7.5	14.9	52.3	53.1	13.7	12.7	0	0.5	6.1	-0.9	0.7	0.4
73	Kal	0.8	-3.6	92.9	91.3	1.8	1.5	0	-0.2	0	0.5	0	1.6
74	Kal	6.5	9.4	64.7	56.7	22.6	17.9	0	0	2.3	0.3	3.6	6.7
75	Kal	9.1	10.4	57.9	55.3	18.2	15.2	0	0.7	1.5	3.1	2.9	0.2
76	Kal	8.2	3.7	65.5	68.2	13.3	10.6	0	-0.5	3.1	7.3	4	3.1
77	Kal	0.9	-1.6	76.7	78.2	0	11	0	-1.5	0	5.6	0.6	-0.7
78	Kal	1.5	-0.4	76	77.1	14.9	15.6	0	0.7	0	-1.2	3.3	3.2
79	Val	2	0.3	83.6	83.1	9.3	12.1	0	-0.3	0	0.6	0.8	0.8
80	Val	0.9	-1	75.2	78.6	15.3	15.3	0	0.9	0	2.1	2.8	2.4
81	Kal	2	5.8	60.7	59.5	29.9	24.5	0	0.6	0	-0.1	1.1	3.7
82	Kal	7.2	4.7	67.4	68.6	16.2	15.8	0	0	0	4.4	1.7	0.8
83	Kal	0	-6.2	77.1	79.4	17.2	15.1	0	1.3	0	5	0.9	-0.2
84	Kal	0.6	0.7	77.6	81.2	17.1	17.7	0	-0.1	0	-1.5	0.6	0.7

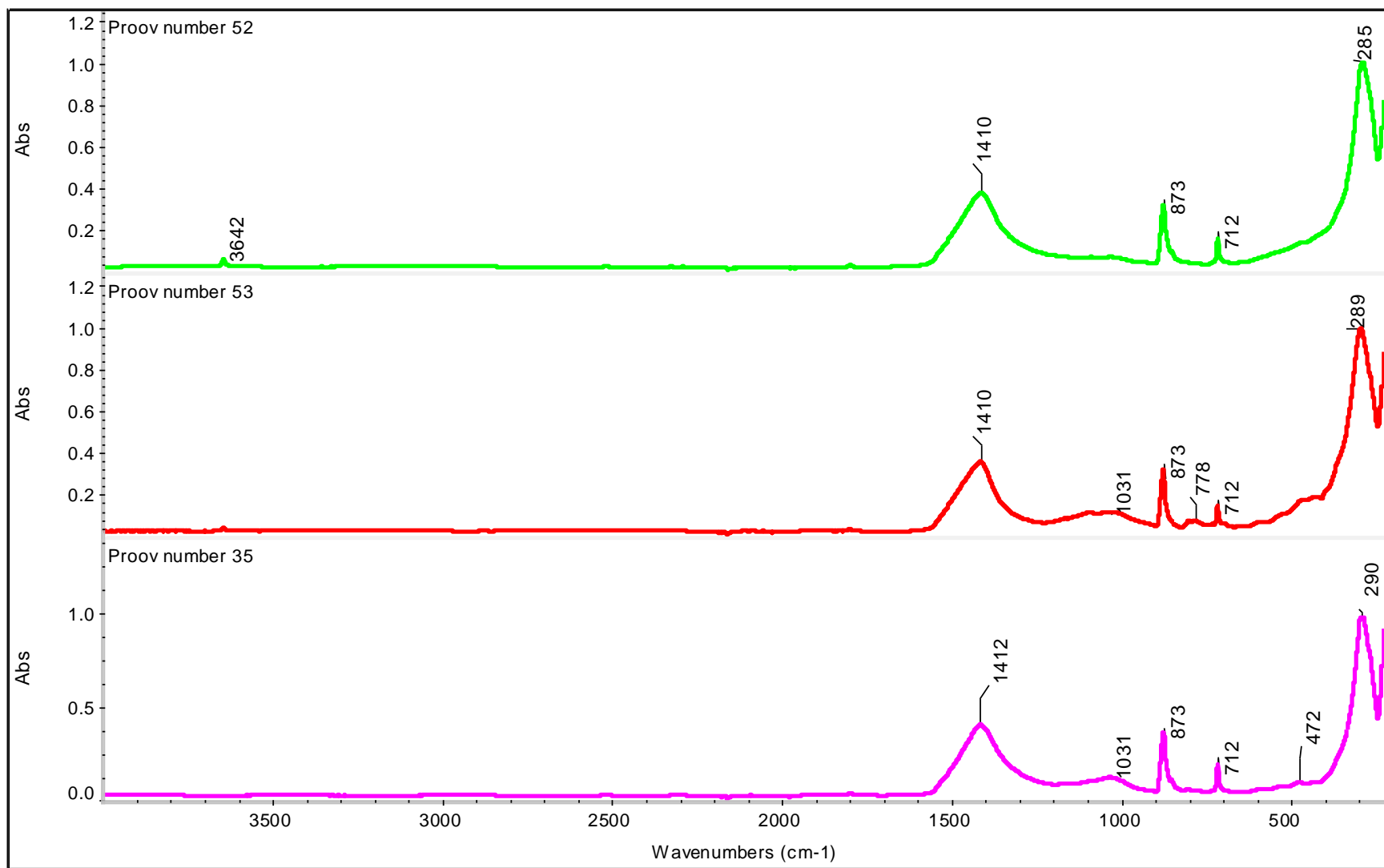
Kal-kalibreerimisproov, Val-valideerimisproov

## Lisa 7

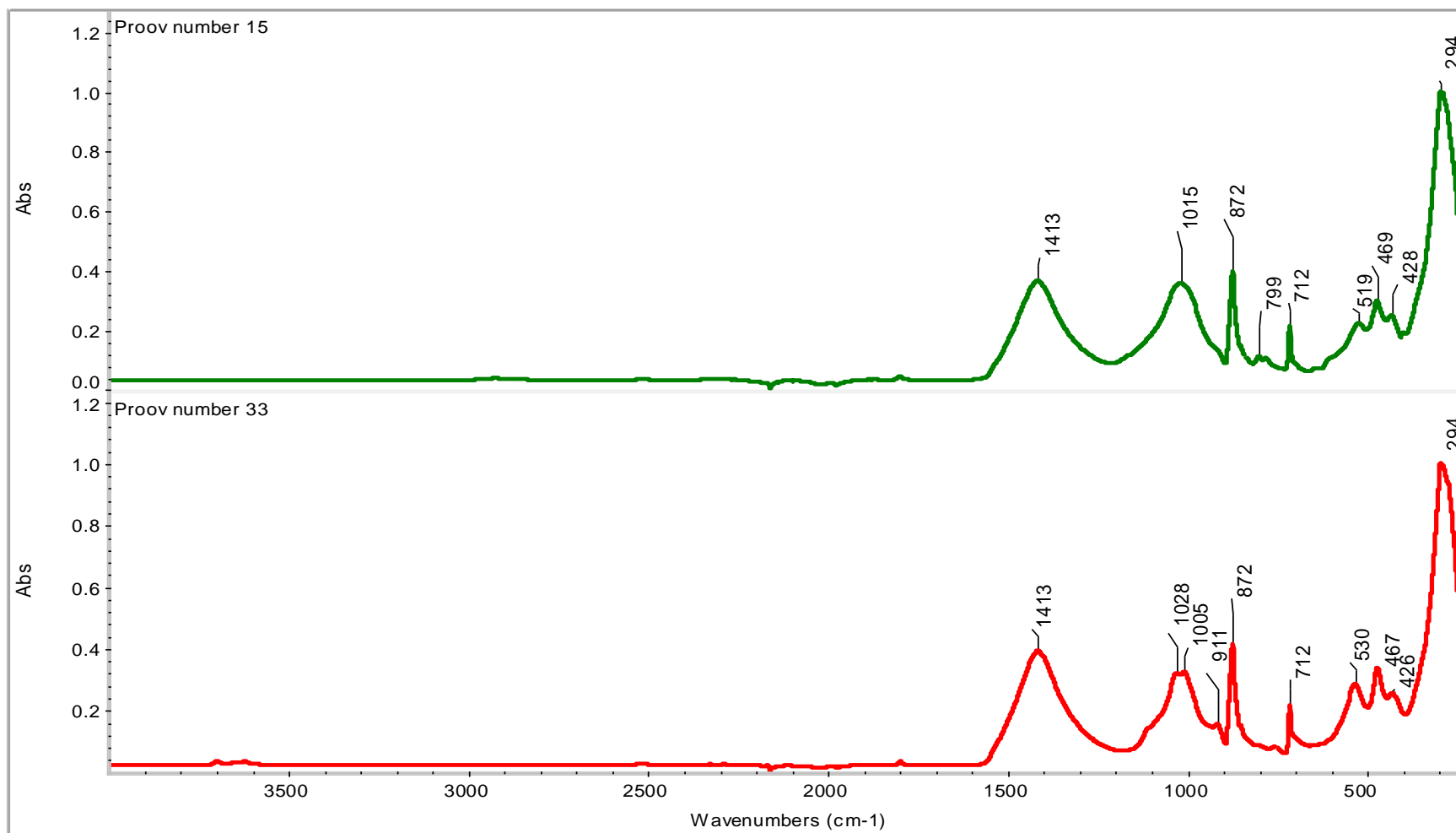
### PLS mudelist väljajäetud proovide ATR-FT-IR spektrid.



**Joonis 7.** Proovid, mis jäeti mudelist välja, sest nende spektrid erinesid tunduvalt teistest kalibreerimisproovidest ning proovi number 36 puhul oli teada, et proov sisaldab amorfset faasi, mida XRD analüüs ei suuda tuvastada.



**Joonis 8.** Proovid, mis jäeti kvantitatiivsest mudelist välja, sest need koosnesid peaaegu täielikult karbonaatidest.



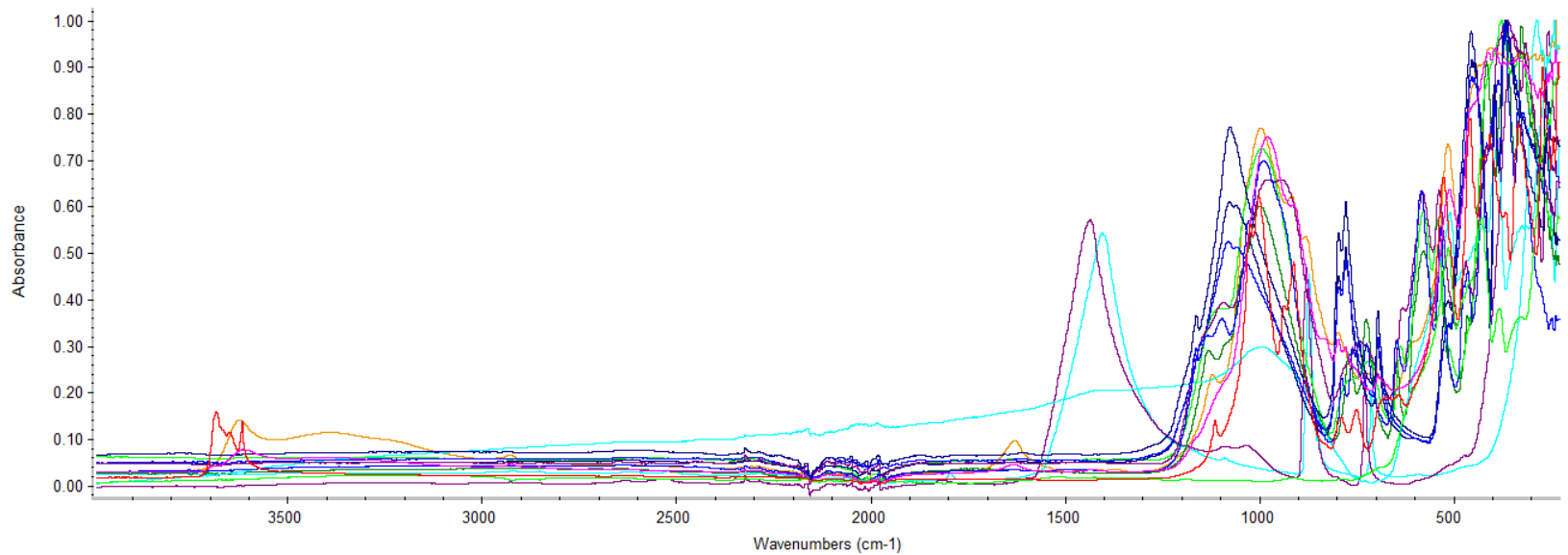
**Joonis 9.** Mudelist väljajäetud spektrid, mille puhul mudelisse sisestatud väärtused ei ole kooskõlas spektraalsete andmetega.

Mudelist väljajäetud proovid, mille puhul on alust arvata, et on juhtunud eksimus andmete töötlemisel või sisestamisel.

Mõlemalt spektrilt on näha intensiivseid neeldumi, mis kuuluvad kaltsiidile või dolomiidile (1413 cm<sup>-1</sup>, 872 cm<sup>-1</sup>, 712 cm<sup>-1</sup>), kuigi mudelisse sisestatud XRD tulemuste kohaselt peaks nendes proovides kaltsiit-dolomiidi sisaldus olema nullilähedane.

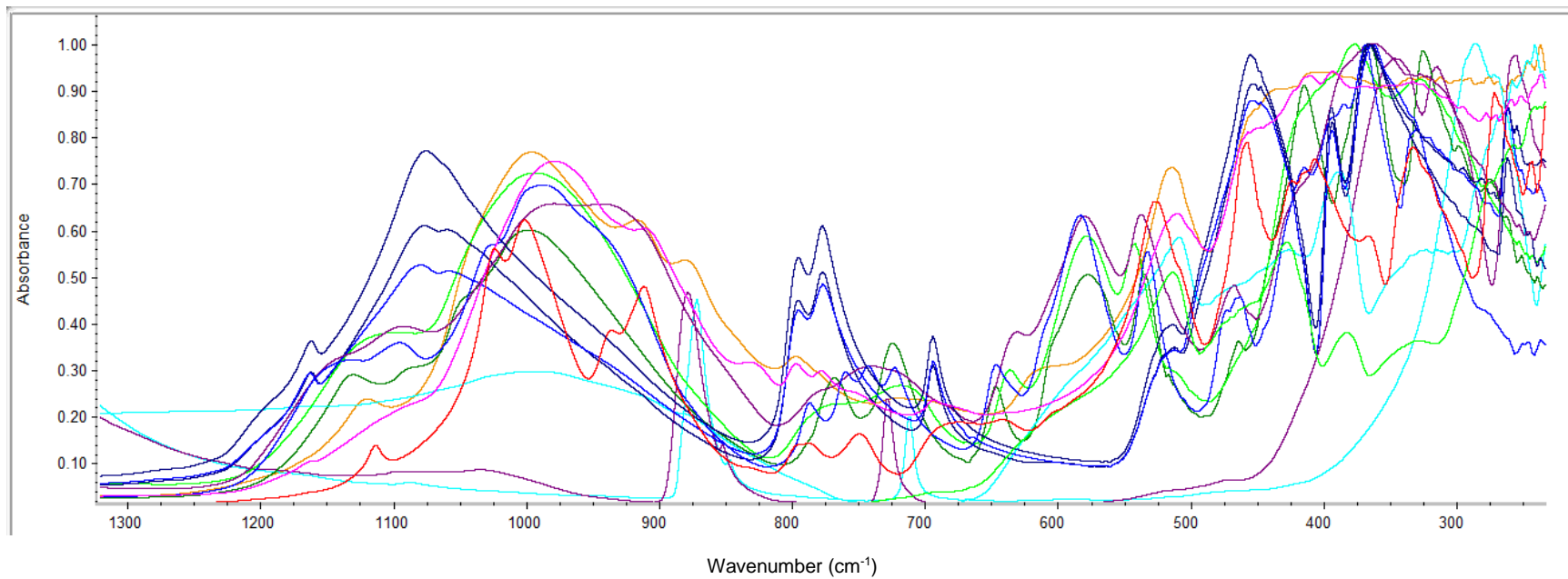
## Lisa 8

### Individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektrid.



**Joonis 10.** Illustratiivne joonis individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektritest.

Savi koostises levinud mineraalide individuaalsed IR spektrid on toodud illustreerimaks, et eraldi vaadates on need mineraalid üksteisest eristatavad. Samas omavad need mineraalid neeldumismaksimume sarnases lainearvude piirkonnas (1550-225 cm<sup>-1</sup>), mistõttu võib nende mineraalide eristamine seguproovides hulgaliste kattuvuste tõttu väga keerukaks osutada ning vajalikuks osutub kemomeetriliste meetodite kasutamine.

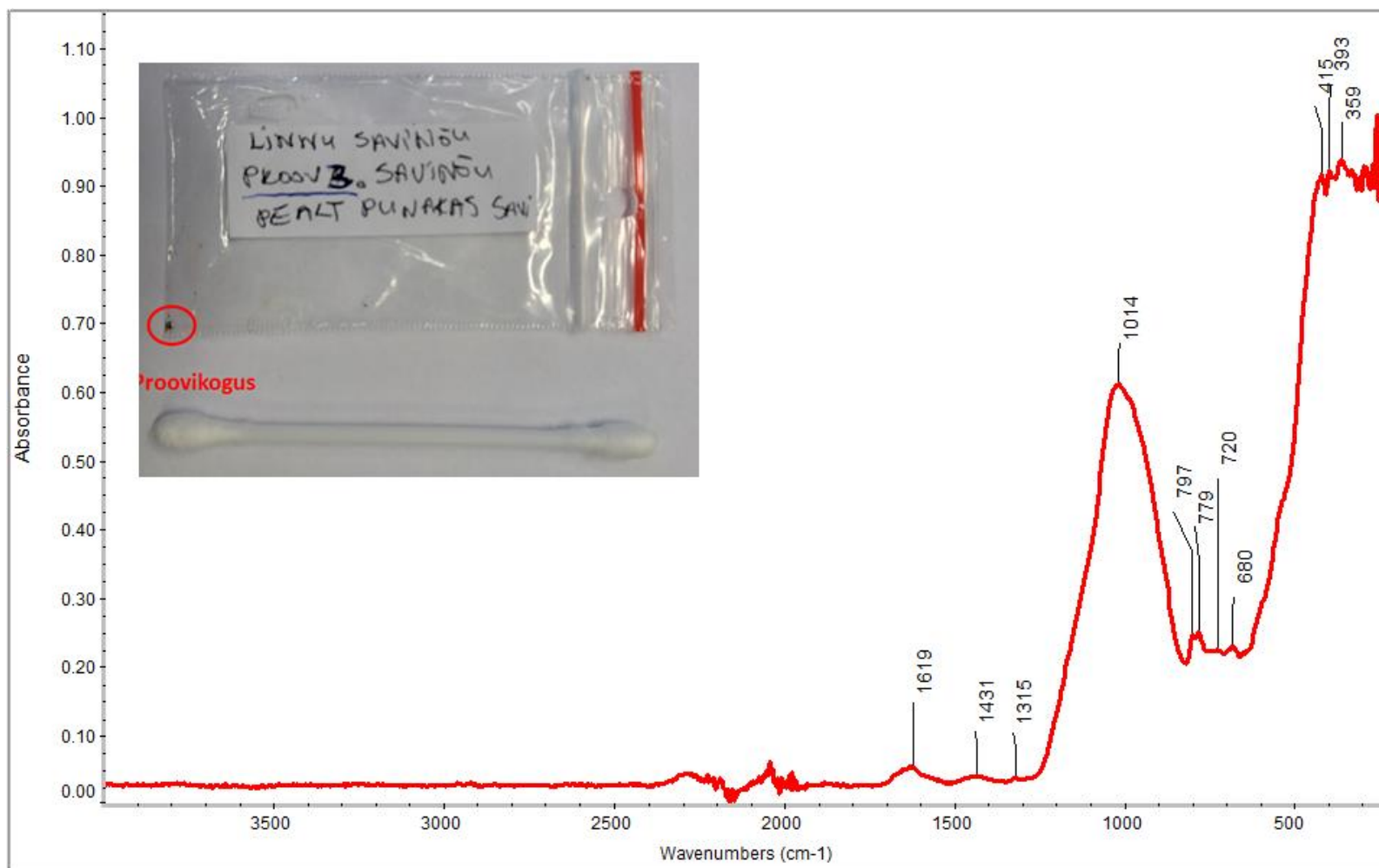


**Joonis 11.** Illustratiivne joonis individuaalsete mineraalide ATR-FT-IR spektritest lainearvude vahemikus 1300-225  $\text{cm}^{-1}$ .

Joonisel on toodud individuaalsete mineraalide IR spektrite vaade lainearvude vahemikus 1300-225  $\text{cm}^{-1}$ , kus asub kõige rohkem mineraalide karakteristlikke neeldumisi, kuid samas ka enim spektrite vahelisi kattuvusi.

## Lisa 9

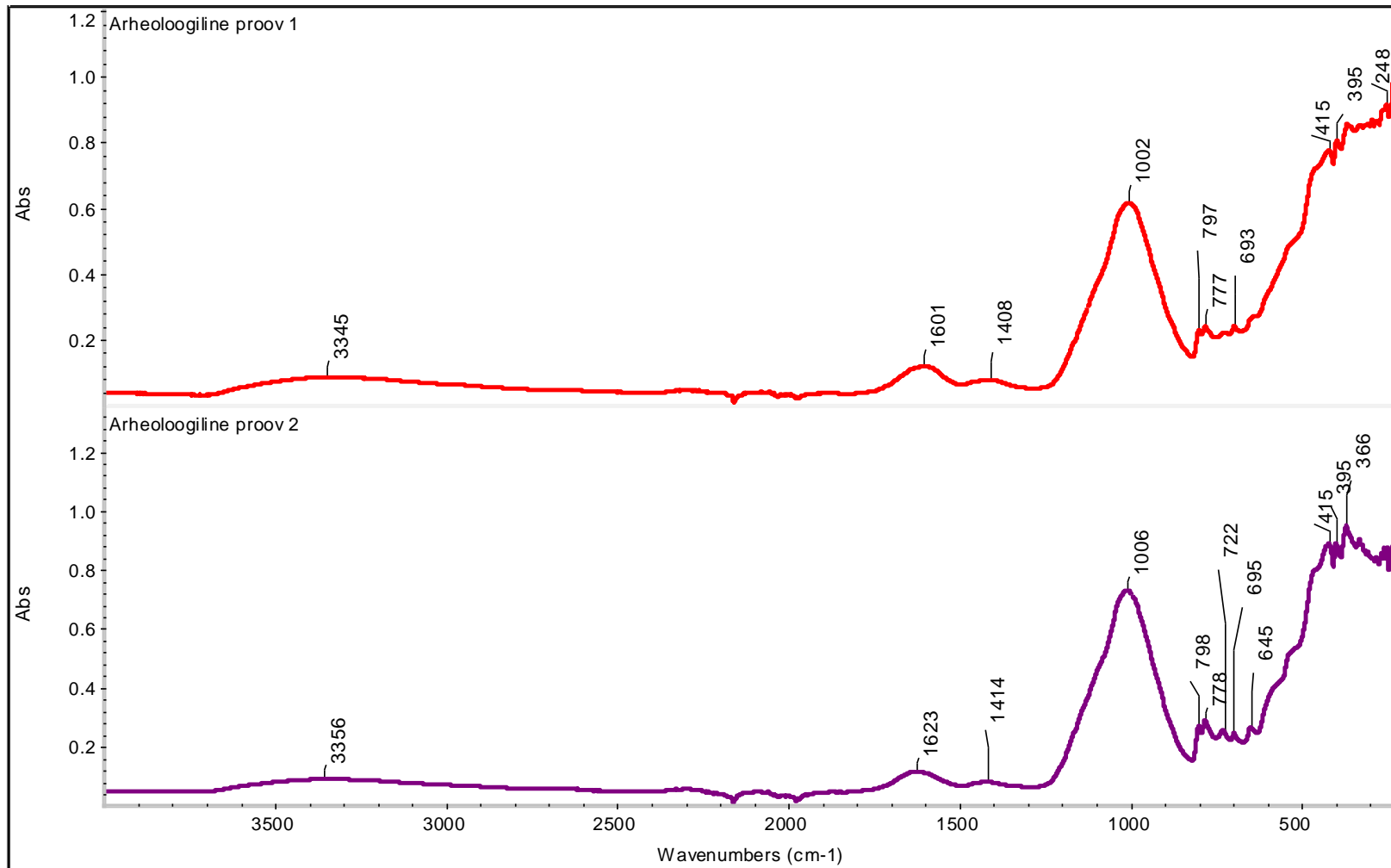
Linnu mummia savinõult võetud proovi kogus ning analüüsitud proovi ATR-FT-IR spekter.



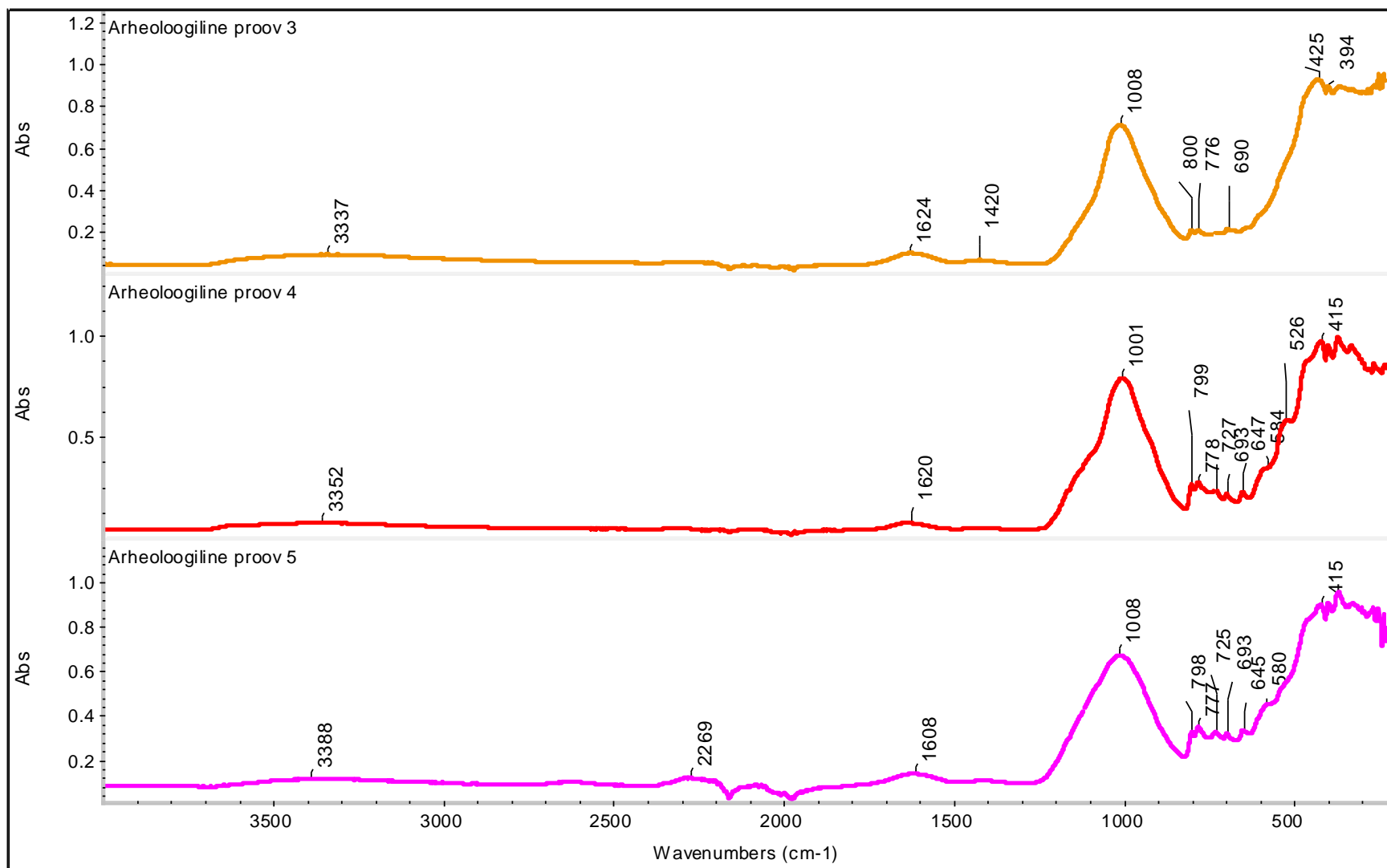
Joonis 12. Linnu mummia savinõult võetud proovi kogus ning analüüsitud proovi ATR-FT-IR spekter.

## Lisa 10

Narva jõeorust pärit arheoloogiliste proovide ATR-FT-IR spektrid.



Joonis 13. Arheoloogiliste proovide 1 ja 2 ATR-FT-IR spektrid.



**Joonis 14.** Arheoloogiliste proovide 3-5 ATR-FT-IR spektrid.

## INFOLEHT

### **Savi komponentide kvantitatiivne analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil**

Käesoleva töö eesmärgiks oli välja töötada kvantitatiivne meetodika saviproovides põhikomponentide kvantitatiivseks analüüsiks kasutades kombineeritult ATR-FT-IR spektroskoopiat ja kemomeetrilist PLS meetodit. Mudeli ülesehitamiseks kasutati rohkearvulist seguproovide kogumit, mille kvantitatiivsed koostised leiti XRD analüüsil. Väljatöötatud meetodika on kiire ja lihtne kasutada ning võimaldab analüüsida ka väga väikseid proovikoguseid, mis on eelkõige oluline arheoloogiliste leidude ja kultuuriväärtuste puhul. Väljatöötatud mudel leidis rakendust kuue arheoloogilise proovi analüüsiks, millest vanim pärines umbes 5000 eKr.

Märksõnad: savi, ATR-FT-IR, PLS, PCA

### **Quantitative analysis of clay components using ATR-FT-IR spectroscopy**

The main purpose of this thesis was to develop a method for quantitative analysis of clays using ATR-FT-IR spectroscopy and PLS method. For developing the method a large variety of samples was used. The quantitative composition of samples was found using XRD analysis. The method is quick and easy to use and enables analysis of very small samples. This is extremely important, when working with the samples from archaeological and cultural heritage objects. The developed method was used to analyse six archaeological samples, of which the oldest dates back to approximately 5000 BC.

Keyword: clay analysis, ATR-FT-IR, PLS, PCA

CERCS: P300 Analüütiline keemia / Analytical chemistry

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Lisett Kiudorv

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

Savi komponentide kvantitatiivne analüüs ATR-FT-IR spektroskoopilisel meetodil

mille juhendajad on teadur Signe Vahur ja prof. 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 alates **30.05.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

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

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

Tartus, **30.05.2018**