

Többrváltozós adatelemzéssel kombinált gyengített teljes reflexiós infravörös spektroszkópia az ásványos összetétel vizsgálatában

UDVARDI Beatrix^{1,2*}, KOVÁCS István János^{1,3}, STERCEL Ferenc¹, KÓNYA Péter¹, FANCSIK Tamás¹, FALUS György¹

¹Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, 1145 Budapest, Columbus u. 17–23.

²Közlekedéstudományi Intézet Nonprofit Kft., 1119 Budapest, Than Károly u. 3–5.

³Magyar Tudományos Akadémia, Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Geodéziai és Geofizikai Intézet, Kövesligethy Radó Szeizmológiai Obszervatórium, 1118 Budapest, Meredek u. 18.

*e-mail: udvbeatrix@gmail.com

Attenuated total reflection infrared spectroscopy combined with multivariate data analysis for studying modal composition

Abstract

Quantitative interpretation of results obtained from Attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR FTIR) spectroscopy is difficult and for deeper insight it is necessary to employ various data-processing methods. These methods must be suitable for handling large multidimensional data sets and for exploring the complete spectral information simultaneously. The effective implementation of these multivariate data analysis methods, however, also requires the pre-treatment of data. The pre-processing of raw data helps in the elimination of noise and the enhancement of discriminating features. This study focuses on two commonly-used multivariate methods of analysis: principal component regression (PCR) and partial least squares regression (PLSR); these methods enable the extraction of mineralogical information from infrared spectra. The present study also discusses the various spectral preprocessing methods that are widely used in ATR FTIR spectroscopy.

A dataset of natural standards of common rock-forming minerals (calcite, dolomite, quartz, feldspar, muscovite, illite, smectite and kaolinite) and their synthetic mixtures was constructed to build PCR and PLSR models that link the mineralogy of the samples to their respective infrared spectral signatures. Infrared spectra of the samples were recorded from 400 to 4000 cm^{-1} . As a reference, modal composition was also estimated from X-ray diffraction data. The resulting PCR and PLSR models were also tested on synthetic mixtures.

The overall conclusion for the constructed 24 models is that, with respect to prediction, PCR and PLSR provide similar results. Different types of spectral treatment have greater impact on the estimated modal composition than the studied multivariate methods. Furthermore, in the models the respective amounts of various minerals were estimated with different uncertainties; this was the result of the difference in the infrared light-absorbing capacity of minerals, overlapping bands and other physical effects.

Keywords: ATR FTIR, PCR, PLSR, chemometrics, mineral mixtures

Összefoglalás

A gyengített teljes reflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (ATR FTIR) mennyiségi eredményeinek értelmezése általában nehéz és az adatok mélyebb áttekintéséhez különböző adatfeldolgozási módszereket kell alkalmazni. Ezeknek a módszereknek alkalmasnak kell lenniük a nagyméretű többdimenziós adatkészletek kezelésére és ezzel együtt a teljes spektrális információ feltárására. E többrváltozós adatelemzési módszerek hatékony végrehajtása azonban megköveteli az adatok előkezelését is. A nyers adatok előfeldolgozása segít a zaj kiküszöbölésében és a megkülönböztető jellemzők kiemelésében. Ez a tanulmány olyan két általánosan használt többrváltozós elemzésre — a főkomponens regresszióra (PCR) és a parciális legkisebb négyzetek regresszióra (PLSR) — összpontosít, amelyekkel az infravörös spektrumokból származó ásványtani információk kinyerhetők, valamint az ATR FTIR spektroszkópiában széles körben alkalmazott spektrum-előfeldolgozási módszereket tárgyalja.

A PCR és PLSR modellek létrehozásához gyakori kőzetalkotó ásványok (kalcit, dolomit, kvarc, földpát, muszkovit, illit, szmektit és kaolinit) természetes sztenderdjeit és azokból készített szintetikus keverékek egy olyan adatkészletét állítottunk elő, amelyek összekapcsolják az ásványos összetételt az infravörös spektrumokkal. A minták spektrumait a 400–4000 cm^{-1} tartományban vettük fel. Továbbá referenciaként a röntgen-pordiffrakciós adatokból becsültük meg a minták ásványos összetételét. Az eredményül kapott PCR és PLSR modelleket szintetikus keverékekkel is teszteltük.

A felállított 24 db modell arra utal, hogy a PCR és a PLSR eljárással hasonló eredményre jutunk. A különböző spektrum-feldolgozások nagyobb hatással vannak a becsült ásványos összetételre, mint a tanulmányozott többrváltozós módszerek. Továbbá különböző ásványok mennyisége a modellekben különböző bizonytalansággal becsülhető, amelyet az ásványok eltérő infravörös fényelnyelő képessége, átfedő sávok és egyéb fizikai hatások okozhatnak.

Tárgyszavak: ATR FTIR, PCR, PLSR, kemometria, ásványkeverékek

Bevezetés

A kőzetek és a bennük előforduló alkotók a különböző földtani folyamatok termékei, lenyomatai, ezért vizsgálatuk például az egykori klímára enged következtetni vagy alapját szolgáltathatják a felszíni és felszín alatti létesítmények biztonságos kialakításának. A kutatások során ezért gyakran merül fel igényként a kőzetek alkotóinak azonosítása és mennyiségi meghatározása, amelyre számos módszer ad lehetőséget. A legerteljesebb és legtöbb információt ebből a szempontból a röntgen-pordiffrakció (XRD) nyújtja, de kiegészítőként, alternatívaként szerepet kap a termogravimetria (TA) és az infravörös spektroszkópia (FTIR) is.

Az elmúlt néhány évben, e módszerek földtudományi alkalmazása közül az egyik legintenzívebben az FTIR fejlődik, amely elsősorban az olajipar esetében hozott eddig számottevő eredményeket (pl. RITZ et al. 2011, MÜLLER et al. 2014). A vizsgálatok általában három FTIR módszer köré csoportosulnak — a kálium-bromid (KBr) pasztillában végzett transzmissziós (TIR), diffúz reflektancia (DRIFT) és gyengített teljes reflexió (ATR FTIR). A DRIFT és az ATR FTIR közös előnye a TIR eljáráshoz képest, hogy minimális minta-előkészítést igényel és a KBr higroszkópos tulajdonságával, illetve a potencionálisan fellépő ioncserével sem kell számolnunk. Az ATR FTIR módszerrel a minták akár nedves állapotban vagy szuszpenzió formájában is vizsgálhatók, és a rövid mérési időből adódóan nagyszámú elemzést tesz lehetővé, valamint terepi alkalmazására is mód nyílik (WOODS et al. 2014). Ebből adódóan a három FTIR módszer közül az utóbbi időben leginkább az ATR FTIR fejlesztésére helyeződött a hangsúly.

A pormintában lévő alkotók mennyiségének FTIR meghatározása — a folyadékokhoz hasonlóan — azon alapul, hogy az egyes elnyelések intenzitása lineárisan változik az anyag mennyiségével (1, Lambert–Beer törvény), és hogy a spektrumok az egyes komponensek spektrumainak egyszerű összegzésével (2) jönnek létre (DUYCKAERTS 1959, BERTAUX et al. 1998):

$$i = \sum_{j=1}^a I \varepsilon_j c_j \quad (1)$$

ahol (a) a komponensek száma a mintában, az intenzitás (i) az egyes komponensek koncentrációjából (c_j) és fényelnyelési együtthatójából (ε_j) tevődik össze a mintán alkalmazott hullámhossz (I) mellett.

$$I = \sum_{j=1}^a i_j \quad (2)$$

ahol az egyes komponensek elnyelései (i_j) megadják az összes intenzitást (I).

A mennyiségi elemzés kalibrációs spektrumok készítésével, illetve azokból a tiszta komponensek fényelnyelési együtthatójának (extinkciós koefficiensének) meghatározásával végezhető el. A meghatározás pontossága esetenként elérheti az 1–5%-ot, ezt azonban jelentősen befolyásolja a kristályosodottsági állapot, a rácsban lévő helyettesítések, a

szemcseméret, illetve hogy a kalibrációhoz nem minden esetben állnak rendelkezésre tiszta fázisok és az egyes ásványok infravörös fényvel való kölcsönhatásának erőssége is igen eltérő (MATTESON & HERRON 1993). Ez utóbbira jó példa, hogy a kvarc infravörös intenzitása kisebb, mint ugyanakkora mennyiségű muszkovit ásványnak, hiszen a kvarc (SiO_2) egy mól Si-ot tartalmaz, míg a muszkovit ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$) három mól. Tehát attól, hogy egy porkeverék spektrumán ugyanakkora intenzitással szerepelnek a két ásványra jellemző abszorpciós sávok, az nem jelenti azt, hogy azonos koncentrációban is vannak jelen (JORDÁ et al. 2015). Ezért van szükség az ásványok fényelnyelési együtthatójának ismeretére a klasszikus mennyiségi spektroszkópiában.

A felsorolt nehézségek kiküszöbölésére egyes esetekben (pl. bauxit) a relatív intenzitások mérésével lehet a mennyiségi meghatározásokat elvégezni. Ebben az esetben az ásványok infravörös elnyelési sávjainak részarányát határozzuk meg a teljes abszorpcióhoz viszonyítva. Ezen kívül az ásványos összetétel becsléséhez felhasználhatunk sávpárányokat és belső referenciaanyagokat is (REIG et al. 2002, HENRY et al. 2017). A legtöbb geológiai minta¹ infravörös spektruma azonban összetett, a megjelenő sávok szélesek, átlapolhatnak, és egy adott komponensnek jellemzően több hullámszámtartományban is van elnyelése. A megfelelő minta-előkészítés (pl. szárítás) ugyan javíthatja a spektrumok minőségét (KOVÁCS et al. 2015), ám a kívánt információ megszerzéséhez a referencia-spektrumok mellett sok esetben elkerülhetetlen a többváltozós statisztikai módszerek — kemometria — alkalmazása. Előnye a többi kvantitatív módszerhez képest, hogy gyors és költségkímélő módon képes kinyerni a kőzetből származó információkat. Ezért a kemometriával kombinált ATR FTIR a geológiai rendszerek vizsgálatában egy viszonylag új és gyorsan fejlődő irányvonal (PALAYANGODA & NGUYEN 2012, WASHBURN & BIRDWELL 2013, MÜLLER et al. 2014).

Jelen tanulmányunk fő célja, hogy az infravörös spektroszkópiában két gyakran alkalmazott többváltozós statisztikai módszerrel — főkomponens-regresszióval (principal component regression, PCR) és a parciális legkisebb négyzetek regresszióval (partial least square regression, PLSR) — kombinált ATR FTIR módszert ásványkeverékeken szemléltessük, kihangsúlyozva a spektrumfeldolgozás jelentőségét. Először röviden összefoglaljuk a PCR és PLSR módszerek legfontosabb aspektusait, amelyek földtudományi szakemberek számára érdekesek és fontosak lehetnek, majd egy ásványkeverék-sorozaton szemléltetjük a két modellalkotási eljárás előnyeit és korlátait.

Spektrumok feldolgozása

A többváltozós statisztikai elemzések előtt az infravörös spektrumokon célszerű különböző transzformációs műveleteket végrehajtani annak érdekében, hogy minél jobban

¹A geológiai és a statisztikai minta nem összekeverendő. Jelen esetben a minta úgy értelmezendő, mint a matematikai minta egy eleme, amely a jellemezni kívánt geológiai közegnek egy része (KOVÁCS & KOVÁCSNÉ 2006).

javítsuk az optikai jelponthozást, csökkentjük a zajt és kiszűrjük a spektrumban jelentkező finom változásokat, azaz megnöveljük a mintára vonatkozó információ tartalmát.

A mérés során a kísérleti körülményekben bekövetkező változásokból adódóan (pl. levegő nedvességtartalmának változása) és a minta detektálásakor történt esetleges szóródási veszteség miatt a spektrum alapvonala eltolódhat. Ekkor a nem nulla értéken futó spektrumalapot egy görbeillesztési módszerrel korrigálhatjuk (GRIFFITHS & DE HASETH 2007). A környező levegőből származó CO_2 és H_2O spektrumon való megjelenése szintén befolyásolhatja a kiértékelést, ha koncentrációjuk a háttér spektrum felvételének pillanatához képest a detektálás során változott. Ezeket a komponenseket a spektrum atmoszférikus komponenciájával küszöbölhetjük ki (BRUKER OPTIK, 2011).

Az átfedő csúcsok elkülönítése, az alapvonal-eltolódás és a szemcseméretből fakadó spektrumbeli eltérések javítása érdekében általában az infravörös fényelnyelés hullámszám szerinti deriválását végezzük el (NAES et al. 2002). A deriválás előnye, hogy matematikailag lineáris művelet, ezért ha a Lambert–Beer törvény érvényes az eredeti spektrumra, akkor teoretikusan bármely rendű derivált ugyanúgy felhasználható mennyiségi meghatározásra. A magasabb rendű deriváltakat azonban célszerű elkerülni, mert felerősíthetik a spektrális zajokat, ezért a kis mennyiségben jelenlévő komponensek felismerését megnehezítik. A spektrális zaj csökkentése érdekében simítást is végezhetünk a spektrumon. Fontos azonban szem előtt tartani, hogy a spektroszkópiai szoftverek a deriválási műveletet gyakran simítással kombinálva végzik el (általában Savitzky–Golay módszerrel — SAVITZKY & GOLAY 1964), ezért tulajdonképpen az adott deriválási eljárás függvényében már egy simított spektrumot kapunk. Mivel a túlzott simítás a spektrális jelet torzíthatja, ezért önmagában nem célszerű alkalmazni a többváltozós elemzések bemenő adathalmazán (GEMPERLINE 2006).

Ezek a műveletek kívül a geológiai minták összetételének FTIR vizsgálatában a normalizálásnak is jelentős szerepe lehet. A rutin infravörös spektroszkópiában a legnagyobb intenzitású sávhoz képest végezzük el a normalizálást, amely során a maximum intenzitást 1 értékűnek tekintjük — az intenzitás értékétől függetlenül — és ehhez képest számoljuk a többi sáv intenzitását (ADAMU 2010). Az ATR FTIR spektrumoknál a normalizálás különösen hangsúlyos, mert az infravörös fény az alkalmazott ATR egység tulajdonságainak és a minta törésmutatójának függvényében különböző mélységben hatol a mintába (KOVÁCS et al. 2015), azaz a kapott spektrum intenzitásai egy adott effektív vastagságra — az infravörös fény behatolási mélységére — vonatkoznak (MIRABELLA 2002). Emellett, mivel a geológiai mintákat por állapotban vizsgáljuk, ezért az infravörös fény által megmintázott anyag mennyisége a szemcseméretnek és a porozitásnak is függvénye lesz (PLANINSEK et al. 2006, UDVARDI et al. 2016). Ez egyúttal azt is jelentheti, hogy mintánként eltérő mennyiségű anyagot mérhetünk, annak ellenére, hogy méréskor mindig azonos anyagmennyiségek mérésére törekedünk. A becslési modellben ahhoz, hogy egyszerűen tudjuk kezelni az FTIR módszerrel

felvett spektrumokat, az eltérő mintamennyiségből (DRIFT, ATR FTIR) vagy mintavastagságból (TIR) adódó különbségek korrigálására ezért valójában célszerű normalizálást használni, azonban nem mindegy, hogy milyen eljárás szerint, ezért ezt szemléletesen is bemutatjuk.

Többváltozós adatelemzés

Az infravörös spektrum intenzitásai és az ásványos összetétel közötti összefüggések feltárására többféle matematikai megoldás kínálkozik. Egyik lehetséges út a változó-kiválasztási módszerek alkalmazása. Ezeknek az eljárásoknak azért van jelentősége a spektrumok feldolgozásában, mert egy spektrum több száz – több ezer adatpontból (hullámszámok és a hozzájuk rendelhető infravörös intenzitásértékekből) is állhat, ezért nehezen kezelhető a sok változó. Ezek közül nem mindegyik hordoz lényegi információt, a manuális leválogatás azonban időigényes és nem feltétlenül objektív. Ezen túlmenően, mivel egy ásványhoz több abszorpciós sáv is rendelhető, amelyek egymással korrelálnak, ezért a spektrum számos korrelálható változót is tartalmaz. A változó-kiválasztási módszerek lehetővé teszik, hogy mindezeket a számunkra felesleges jeleket az adathalmazból objektíven tudjuk leválogatni, megtartva a modell szempontjából ideális tagokat.

A főkomponens-regresszió (PCR)

A spektrumok feldolgozásában az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a *főkomponens-regresszió* (PCR), amelynek célja az, hogy a többváltozós adatsort az egyes változók (tulajdonságváltozók, pl. spektrum-intenzitások) mögötti, rejtett kapcsolatok feltárásával megpróbáljunk leírni egy kisebb dimenziós térben, minél kevesebb információ elvesztése árán. Ehhez először egy olyan mátrixba rendezzük az adatainkat, amely a M változókat (oszlopok, pl. spektrumok intenzitásai hullámszámokként) tartalmazza N db objektumonként (sorok, pl. minták):

$$X_{NM} = \begin{matrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1M} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{N1} & x_{N2} & \dots & x_{NM} \end{matrix} \quad (3)$$

Az elemzés során az egymással kölcsönösen összefüggő változók közötti kapcsolatokat vizsgáljuk úgy, hogy az eredeti változókat egy ortogonális (merőleges) térbe helyezzük, amelynek eredményeként az eredeti paraméterszámoknak megfelelő „mesterséges” korrelálatlan változókat, ún. főkomponenseket hozunk létre (GELADI & KOWALSKY 1986). Ehhez az eredeti adatmátrixot két mátrix — a főkomponens-együttható mátrix (P , vetítési mátrix) és a főkomponens mátrix (T) — szorzatára bontjuk fel:

$$X = T P^T + E \quad (4)$$

amelyből a főkomponensek az eredeti változók lineáris

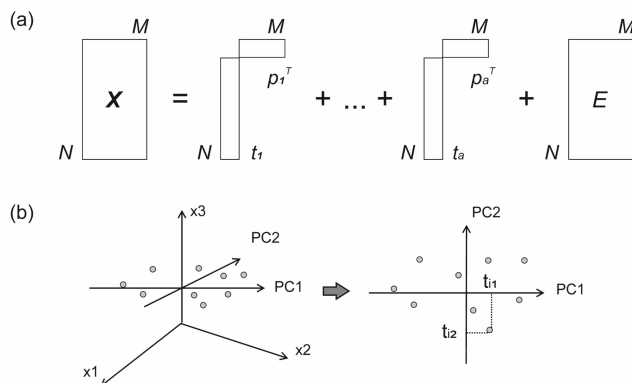
kombinációjaként állnak elő (MARTENS & NAES 1989), példaként az első főkomponens:

$$\begin{aligned} t_{11} &= x_{11}p_{11} + x_{12}p_{21} + \dots + x_{1M}p_{M1} \\ t_{21} &= x_{21}p_{11} + x_{22}p_{21} + \dots + x_{2M}p_{M1} \\ &\vdots \\ t_{N1} &= x_{N1}p_{11} + x_{N2}p_{21} + \dots + x_{NM}p_{M1} \end{aligned} \quad (5)$$

A főkomponens mátrix oszlopai a főkomponens-vektorok (scores), míg a főkomponens-együttható mátrix sorai pedig a főkomponens-együttható vektorok (loadings) lesznek. A két mátrix mellett egy hiba mátrix (E) is felírható. Ennek értéke nulla, ha az összes főkomponens és főkomponens-együttható vektort kiszámoljuk.

Ezzel az átalakítással tulajdonképpen az eredeti változók által kifeszített teret a főkomponensek segítségével alacsonyabb dimenziójú térbe vetítjük egy vetítési mátrix segítségével, és így az objektumok koordinátáit a főkomponensek hipersíkjában kapjuk meg (1. ábra). A főkomponenseket grafikusán tehát úgy tekinthetjük, mint egy új derékszögű koordinátarendszer tengelyeit, értékeit pedig mint az eredeti változók vetítéseit ezekre a tengelyekre.

A főkomponens-együtthatókhöz tartozik egy magyarázott variancia érték (sajátérték) is, ami azt mutatja meg, hogy az adott főkomponens hány százalékát magyarázza az eredeti változók együttes varianciájának (tehát a példaként



1. ábra. Az eredeti adatmátrix (X) felbontásának szemléltetése (a). Mindegyik mátrix N sorból és M oszlopból áll. E a hibamátrix, p ($i=1, \dots, a$) a főkomponens-együttható, míg t ($i=1, \dots, a$) a főkomponens. A főkomponens-regresszió sematikus szemléltetése (b). A változókat (x_1, x_2, x_3) új koordináta rendszerbe transzformáljuk, ahol az objektumok egy-egy pontnak felelnek meg a térben, a koordinátatengelyek pedig a változóknak. Az adatokra egy olyan vonalat illesztünk, amely leképezi az adatok maximális varianciáját. Ez lesz az első főkomponens (PC1). Erre az egyenesre a főkomponens-vektorok (t_i) vetítik le az objektumokat, így az eredeti objektum és vetített képe közötti távolságot reprezentálják. A második főkomponens (PC2) az első főkomponens által le nem írt maradék varianciára illeszkedik és merőleges PC1-re

Figure 1. Decomposition of the original data matrix (X) is shown (a). Each matrix has N rows and M columns. E is referred to as the error or residual matrix; p ($i=1, \dots, a$) as load vector; and t ($i=1, \dots, a$) as score vector. Schematic illustration of the principal component regression (b). The variables (x_1, x_2, x_3) are transformed to a new coordinate system with one axis for each variables thereby converting the data set to points in a multidimensional space. A line is constructed through the data swarm which best describes the variance in the data set (the variance). The line is termed principal component one, PC1. The score value t_{i1} is obtained by the projection of the point (i) onto the PC1 line, and is the distance from this projection point to the origin. The PC2 is obtained by plotting a line through the data which next best describes the variance in the data; this must be orthogonal to the first principal component

szereplő X mátrix összes elemére számított szórásnégyzetnek). Ez alapján határozzuk meg a főkomponensek sorrendiségét is. Az első főkomponens a variancia lehető legnagyobb részét magyarázza, a második a második legtöbb varianciát magyarázza és így tovább. Emellett, mivel a mesterséges változók ortogonálisak, a főkomponensek egymásra merőlegesek és korrelálatlanok.

A főkomponensek kiválasztását különböző módszerekkel optimalizálhatjuk. Általános megoldás, hogy csak azokat tartjuk meg, amelyek egy eredeti változónyi információnál többet tartalmaznak. Ezek lesznek az 1-nél nagyobb sajátértékű főkomponensek. Vagy az eredeti változók információtartalmának csak egy adott százaléknyi értékét tartjuk meg. Ezek a változókiválasztási módszerek azonban alapvetően szubjektív döntésen alapulnak, ezért számos automatizált megoldás is létezik (MARTENS & NAES 1989).

A PCR-t háttértényező keresésére használhatjuk, ha az adott főkomponenshez tulajdonságot tudunk társítani. Példaként, mivel az infravörös spektrumokon többnyire sok ismétlődő, korrelált komponens jelenik meg (pl. vízgőz, széndioxid abszorpciós sávjai, felhangok, egy komponenshez rendelhető több elnyelési sáv), ezért általában már az első néhány főkomponens leírhatja a spektrumokból felállított adathalmazunk varianciájának nagy részét. A többi főkomponenstől — amelyek főként zajt és egyéb zavaró effektusokat tartalmaznak — így ezek a főkomponensek elválaszthatók, és később bemeneti adatként szolgálhatnak a kvantitatív elemzésekhez. A főkomponensek általában egyszerre több ásványra, ásványokra jellemző tulajdonságot tartalmazhatnak, amelyeket különböző súllyal emelnek ki, de ha egyértelmű információt hordoznak, akár el is nevezhetjük a főkomponenseket (pl. kalcit spektrális tulajdonságait hordozó főkomponens).

A főkomponensek elemzése után a kiválasztott új változókat tekintjük független változóknak, és többváltozós lineáris regressziót végzünk köztük és a függő változók (pl. ásványos összetétel) közt:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N \left(y_i^{(\text{becsült})} - y_i^{(\text{mért})} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left(y_i^{(\text{mért})} - \bar{y}^{(\text{mért})} \right)^2} = \frac{SSR}{SST} \quad (6)$$

$$\text{ahol} \quad \bar{y}^{(\text{mért})} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^{(\text{mért})}}{N} \quad (7)$$

A regresszió eredményeként a determinációs együtthatókkal (R^2 , a korrelációs együttható négyzete) kifejezhetjük, hogy a regresszió hány %-ban magyarázza a teljes szórásnégyzetet. A determinációs együttható a regressziós becslések átlagtól vett eltérésnégyzet-összegének (SSR) és a függő változó átlagtól vett eltérésnégyzet-összegének (SST) hányadosa.

A fent ismertetett transzformációt végrehajthatjuk kovariancia mátrixon vagy korrelációs mátrixon is. Amennyiben a kovariancia mátrixot elemezzük, az eredmény függ a változók skálájától, mivel eltérő mértékegységek esetén a változók nem arányosan fejtik ki hatásukat a főkomponensekre. Ennek

elkerülése érdekében nem a kovariancia mátrixot, hanem a korrelációs mátrixot elemezzük. A korrelációs mátrix egy szimmetrikus mátrix, aminek az átlójában 1 van:

$$\begin{matrix} 1 & \text{cor}(X_1, X_2) & \dots & \text{cor}(X_1, X_M) \\ \text{cor}(X_2, X_1) & 1 & \dots & \text{cor}(X_2, X_M) \\ & & \ddots & \\ \text{cor}(X_M, X_1) & \text{cor}(X_M, X_2) & \dots & 1 \end{matrix} \quad (8)$$

A páronkénti korrelációkat az alábbi módon számítjuk:

$$\text{cor}(X_i, X_j) = \frac{\text{cov}(X_i, X_j)}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{E[(X_i - \mu_i)(X_j - \mu_j)]}{\sigma_i \sigma_j} \quad (9)$$

ahol cor a korreláció, cov a kovariancia, σ_i és σ_j az X_i és X_j tetszőleges változók sztenderd szórásai, míg μ_i és μ_j a változók valószínűségi eloszlásának az átlaga.

A parciális legkisebb négyzetek regresszió (PLSR)

A főkomponens-regresszióhoz hasonlóan a *parciális legkisebb négyzetek regresszió* (PLSR) is egy olyan adat-tömörítő eljárás, amely során az adathalmazból virtuális tulajdonságokat hozunk létre. A PLS komponensek előállításához ez esetben azonban már nem csak a rendelkezésre álló adatokat, pl. spektrális adathalmazt használjuk — úgy mint a főkomponensek megalkotásánál —, hanem azokat a referenciaadatokat, függő változókat is hozzárendeljük a meglévő adatokhoz, amelyeket például klaszszikus meghatározással (pl. XRD-vel meghatározott ásványos összetétele a mintáknak) kaptunk (DE JONG 1993, WOLD et al. 2001). A kiindulási változók helyett ún. látens vagy rejtett változókat használunk. A számítás során arra törekszünk, hogy a két adatmátrix rejtett változói között a korreláció maximális legyen, feltételezve, hogy közöttük lineáris kapcsolat áll fenn. Ehhez először a két adatmátrixot a PCR-hez hasonlóan külön-külön két mátrix szorzatára bontjuk fel:

$$X_{N,M} = T_{N,L} P_{L,M}^T + E \quad (10)$$

$$Y_{N,K} = U_{N,L} V_{L,K}^T + F \quad (11)$$

ahol K a függő változók száma, T és U a változók rejtett változóinak mátrixa (scores), P és V pedig a hozzájuk tartozó együttható mátrixok (loadings). Majd megkeressük a két adatmátrix azon rejtett változóit, amelyek között a korreláció a lehető legnagyobb:

$$u_{1N,1} = q_{11} t_{1N,1} \quad (12)$$

ahol u_i és t_i a változók i -edik rejtett változója, q_{11} pedig a becsülendő i -edik regressziós együttható.

A PLSR iterációs eljárásban hajtja végre ezt az összevetést a két adathalmazon, amely azt jelenti, hogy az adathalmazból lépésenként kivonódik a spektrum- és a referenciaadat egy része, miközben újabb PLS komponenseket képezünk mindaddig, amíg a teljes adathalmaz változékonyságát le nem fedi a modell. Ezen kívül a felbontott

mátrixokhoz a hiba mátrixok is felírhatók, ha a PLS komponenseket iterációs eljárásban kivonjuk az eredeti adatmátrixból. Ha az összes PLS komponens felírjuk, akkor a hibamátrixok értéke nulla lesz.

A PLSR módszerhez általában kevesebb számú változó szükséges, mint a PCR módszerhez, hogy ugyanakkora becslési hibát érjünk el, mivel a függő változóban meglévő információt is felhasználjuk a becslés során, de ez nem jelenti feltétlenül azt, hogy a PLSR-rel jobb eredményre jutnánk (WENTZELL & MONTONO 2003). A komponensek kiválasztása a PCR módszernél ismertetett módokon történhet manuális leválogatással és szoftveresen vezérelve. Jelen esetben a keresztellenőrzés egy speciális esetét vettük alapul, ezért erre a megoldásra térünk ki részletesebben.

A PLS komponensek elemzése után a kiválasztott új változók és a becsülni kívánt változók között a többváltozós lineáris regressziót a PCR módszernél ismertetett módon végezzük el.

Modellek jóságmutatói és a komponensek kiválasztása

A PCR során a főkomponensek, a PLSR során pedig a PLS komponensek kiválasztását, illetve a modellek jóságát, becslési pontosságát a becsült és az ismert ásványos összetételei adatokra számolt közepes négyzetes eltéréssel (RMSE) ellenőrizhetjük:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{(\text{becsült})} - y_i^{(\text{mért})})^2}{N}} \quad (13)$$

ahol N a minták száma, y_i a modell által becsült és a mért koncentrációérték.

Az RMSE rámutat arra, hogy a modellben megfelelően választottuk-e meg a főkomponensek, illetve a PLS komponensek számát. Ha túl sok főkomponenssel dolgozunk, a modell hibája ugyan csökken, de elveszíti robusztusságát, így külső validációt (azaz a természetes geológiai minták összetételének becslését) csak nagy hibával tudunk majd végezni, azaz túllílesztett modellhez jutunk. A túl kevés főkomponens bevonása viszont alulílesztett modellt eredményez, a becslés hibája bár kicsi lesz, a modell hibája nagy. A megfelelő számú főkomponens kiválasztásánál ezért nemcsak a becsült és az ismert adatokra számolt közepes négyzetes eltérést vesszük figyelembe, hanem a modelladatokon a keresztellenőrzés során becsült átlagos négyzetes eltérést is. Az RMSE számolására több lehetőség van: elvégezhetjük a modell építése elején a keresztellenőrzéssel, ha a modellből kivesszünk spektrumokat, és azok összetételét megbecsüljük a modell maradék tagjaival, vagy tesztmintákkal való összevetés révén. A becsült és a mért adatok összevetéséből származó determinációs együtthatók révén pedig jellemezhetjük, hogy a modell milyen mértékben képes magyarázni a mért értékeket.

Minta-előkészítés

A vizsgálatokhoz az üledékes kőzetekben gyakori ásványok természetes referenciaanyagait — kalcit, dolomit, kvarc, földpát, muszkovit, illit (IMt-1), szmektit (SWy-2), kaolinit (KGa-1) — és azok keverékéből alkotott 41 db pormintát használtuk fel. A referenciákról további részleteket a következő munkák nyújtanak: CHIPERA & BISH (2001), UDVARDI et al. (2016).

A referenciákat porcelánmozsárban porítottuk, majd 63 μm lyukátmérőjű szitán átszitáltuk és XRD-vel ellenőriztük az összetételüket (*I. táblázat*). Az ásványkeverékek összeállításánál arra törekedtünk, hogy az üledékes rendszerekre általában jellemző ásványos összetételt minél jobban lefed-

jük. 4–8 komponensű ásványkeverékeket hoztunk létre, amelyek előállításához a porított sztenderdeket analitikai mérlegben ($\pm 0,00001$ g) bemértük, majd homogenizáltuk. A tömegbemérés pontosságát visszamérésekkel ellenőriztük és összetételük meghatározásához független módszerként szintén XRD-t alkalmaztunk. A mérlegben bemért mennyiségeket az 1. digitális mellékletben közöljük.

Módszerek

Röntgen-pordiffrakció

A röntgenfelvételek 40 kV gyorsító feszültség és 30 mA áramerősség mellett egy Cu-katódsóvel és grafit mono-

I. táblázat. A természetes sztenderdek és szintetikus keverékek XRD-vel meghatározott összetétele

Table I. The modal composition observed by XRD in natural standards and synthetic mixtures

Elnevezés	Muszkovit	Illit	Kvarc	Földpát	Dolomit	Kalcit	Szmektit	Kaolinit	Amorf	Klorit	Anatáz	Amfibol
Muszkovit	94	5	0	0	0	0	0	0		1		
Illit (IMt-1)	0	90	2	0	0	2	0	3	3			
Kvarc	0	0	100	0	0	0	0	0				
Földpát	0	0	0	100	0	0	0	0				
Dolomit	0	0	0	0	98	0	0	0		2		
Kalcit	0	0	0	0	0	100	0	0				
Szmektit (SWy-2)	0	8	7	4	0	2	77	0	2			
Kaolinit (KGa-1b)	0	0	0	0	0	0	0	99			1	
MK1	0	0	9	18	20	22	21	9	1			
MK2	0	0	14	16	16	35	15	4				
MK3	0	0	19	14	18	27	10	12				
MK4	0	0	25	4	11	40	6	14				
MK5	0	0	28	15	16	6	32	2	1			
MK6	0	0	35	0	15	4	37	7	2			
MK7	0	0	38	4	13	6	33	5	1			
MK8	0	0	47	11	1	0	28	11	2			
MK9	0	0	49	8	0	1	27	14	1			
MK10	0	0	51	19	1	29	0	0				
MK11	0	0	52	3	5	23	7	10				
MK12	0	0	38	10	22	16	4	10				
MK13	0	0	47	6	21	10	0	16				
MK14	0	18	29	6	10	7	25	4	1			
MK15	0	10	43	13	4	3	19	7	1			
MK16	0	4	52	0	14	30	0	0				
MK17	0	30	38	10	0	5	9	6	2			
MK18	0	38	29	6	10	10	0	6	1			
MK19	0	49	20	0	9	5	4	11	2			
MK20	0	55	10	0	5	15	10	3	2			
MK21	6	0	50	0	14	30	0	0				
MK22	10	0	44	13	3	3	19	8				
MK23	20	0	31	5	10	8	22	3	1			
MK24	30	0	40	10	0	5	9	6				
MK25	40	0	28	5	11	10	0	6				
MK26	50	0	20	0	10	4	5	11				
MK27	58	0	10	0	6	15	9	2				
MK28	5	6	39	10	0	10	19	10	1			
MK29	11	19	30	14	11	10	0	5				
MK30	19	11	29	15	11	10	5	0				
MK31	30	10	19	9	11	0	9	10	2			
MK32	11	0	34	0	0	21	14	20				
MK33	0	14	15	25	20	1	0	25				
MK34	0	0	15	20	0	26	0	39				
MK35	16	0	24	0	0	36	5	19				
MK36	36	0	11	0	25	0	24	0	4			
MK37	25	30	3	4	3	1	28	2	4			
MK38	0	25	56	4	5	5	4	0	1			
MK39	0	34	8	0	25	1	28	0	4			
MK40	15	10	9	25	10	11	7	10	2			
MK41	10	10	9	9	11	10	7	31	3			1

kromátorral felszerelt Philips PW 1730 diffraktométerrel készültek. A mérési tartomány $2-66^\circ 2\theta$ volt $2^\circ 2\theta$ /perc goniométerssebesség mellett. Az ásványos összetétel számítása az XDB Power Diffraction Phase Analytical System 2.7 szoftverben (SAJÓ 1994) az ásványok specifikus reflexióinak relatív intenzitásarányai alapján az ásványokra vonatkozó irodalmi, illetve tapasztalati korundfaktorok alkalmazásával történt (KLUG & ALEXANDER 1954).

Gyengített teljes reflexiós infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektrumok felvételét egy Bruker Platinum egyszeres reflexiójú ATR feltétel ellátott Bruker Vertex 70 Fourier transzformációs infravörös (FTIR) spektrométerrel végeztük, amelyhez Global sugárforrás és MCT (higany-kadmium-tellurid) detektor csatlakozik (KOVÁCS et al. 2015). Az ATR feltét optikai eleme gyémántkristály, amelyben egyszeres visszaverődést szenved az infravörös fény 45° -os beesési szög mellett. A háttér és a minta spektrumait $400-4000\text{ cm}^{-1}$ közötti hullámszámtartományban, 4 cm^{-1} felbontással és 64-szeres futtatással vettük fel. A mintákat a felületi nedvesség minimalizálása érdekében a mérést megelőzően 80°C -on kiszáritottuk. A méréseket minden mintán legalább 5 mintaadagból ismételtük meg.

A spektrumok feldolgozását az OPUS 6.5 szoftverben végeztük el. A spektrumokat háttérkorrigáltuk („rubberband” korrekció, 2-szeres iteráció), átlagoltuk, majd kiimportáltuk a további műveletekhez. Ha a $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ tartományban észleltük a spektrumon a levegőből származó vízgőz abszorpciós sávjait, atmoszférikus kompenzációt is végeztünk még az átlagolást megelőzően. A rutin értékelésen kívül háttérkorrigálatlan, simítás nélküli derivált, valamint maximum abszorbancia és összabszorbancia szerinti normalizált spektrumadatokkal is dolgoztunk. A maximum abszorbancia során a legnagyobb intenzitású sáv magasságát 1 értékűnek tekintjük és a többi sávintenzitást ehhez képest arányosítottuk. Az összabszorbancia szerinti normalizálás során a spektrum összintenzitás értékével elosztottuk az eredeti spektrum minden egyes intenzitásértékét és megszoroztuk százal.

Modellalkotás és tesztelés

A modellalkotáshoz a természetes sztenderdek és az ásványkeverékek (I. táblázat, 31 db, MK1-től MK31-ig) spektrumait és XRD adatait használtuk fel. További 10 db minta adatán (MK32-től MK41-ig) pedig a modellek tesztelését végeztük el. A PCR és PLSR modelleket a GNU Octave 4.0.0 programban hoztuk létre és futtattuk le a statistics csomag felhasználásával (EATON et al. 2015). A különböző spektrumfeldolgozási módszerek összehasonlítása érdekében korrelációs mátrixokkal dolgoztunk. A mért adatokból többféle modellt felállítottunk, hogy szemléltessük a különböző spektrumfeldolgozási lépések és azok kombinációinak jelentőségét (II. táblázat). Vizsgáltuk a

II. táblázat. A spektrumokon végrehajtott feldolgozási műveletek: A: nincs feldolgozási művelet, b: háttér korrekció, N: az összabszorbancia, NM: a maximum abszorbancia szerinti normalizálás, 1d: első derivált, 2d: második derivált

Table II. Pre-processing methods are performed on spectral data: A: no pre-processing, b: background correction, N: normalization by total absorbance and NM: by maximum absorbance, 1d: first derivative, 2d: second derivative

Modellek elnevezése	Spektrumkezelési műveletek				
	b	N	NM	1d	2d
A					
N		✓			
1d				✓	
2d					✓
N1d		✓		✓	
N2d		✓			✓
b-A	✓				
b-N	✓	✓			
b-1d	✓			✓	
b-2d	✓				✓
b-N1d	✓	✓		✓	
b-N2d	✓	✓			✓
c-NM	✓		✓		
c-NM1d	✓		✓	✓	

háttérkorrekció, normalizáció és a deriválás, illetve annak fokának hatását a modellek becslési képességeire. Feldolgozási lépésként a modellek külön elnevezést kaptak. Továbbá azokból a spektrumokból is létrehoztunk modelleket, amelyeken nem hajtottunk végre spektrumkezelési műveleteket (I. II. táblázat, „A” jelöléssel). Összességében a PCR és a PLSR modellekben is 12 db feldolgozási megoldást alkalmaztunk és hasonlítottunk össze. Továbbá a maximum intenzitás szerinti normalizálás szemléltetésére két-két PCR és PLSR modellt is létrehoztunk.

A modellek főkomponenseinek, illetve PLS komponenseinek kiválasztásához és ellenőrzéséhez részhalmazokra osztással végzett keresztellenőrzést használtunk, mert így az összes modelltagot be tudtuk vonni a vizsgálatba. A 39 db mintához tartozó spektrális adatokból véletlenszerűen mindig kiválasztottunk 3 db-ot, és a maradék 36 db minta segítségével megbecsültük az ásványos összetételüket. A megszokott keresztellenőrzésekkel szemben az összes lehetséges részhalmaz kombinációra elvégeztük a keresztellenőrzést (8125 db, ha a 3 db véletlenszerűen kiválasztott részhalmaztagból csak 1 sztenderd megengedett), így pontosabb képet kaptunk arról, hogy a modell mennyire stabil és hogy hány főkomponens, illetve PLS komponens optimális az ásványos összetétel becsléséhez. Ilyen mennyiségű adatnál a random kombinációk összes lehetséges változata lefuttatható, azonban minél több elemű tagból áll a modell és a random részcsoportok, annál több időt vesz igénybe a számolás a lehetséges kombinációk számának növekedése miatt.

A modellek pontosságát a mintákra becsült ásványos összetétel és az XRD-vel meghatározott ásványos összetétel

összehasonlításával értékeltük. Ehhez a mintákban lévő 8 db ásványfázis (muskovit, illit, kvarc, földpát, kalcit, dolomit, szmektit, kaolinít) XRD-vel meghatározott mennyiségét használtuk. A kis mennyiségben előforduló alkotókat (amorf, amfibol, anatóz, klorit), amelyekből nem rendelkeztünk természetes sztenderddel, nem vettük figyelembe a modellekben.

Eredmények és diszkusszió

A modellek keresztellenőrzésének eredménye, modell optimalizáció

A 8 db ásványsztenderden és azok 31 db keverékén végzett teljes keresztellenőrzés eredménye alapján látható, hogy a modellek (I. II. táblázatban a modellek elnevezését) legkisebb átlagos négyzetes eltérése (L-RMSE) 5,7 és 10,8% között változik (III. táblázat). Eltekintve a spektrumfeldolgozási műveletektől, a PCR és a PLSR modell között minimális eltérések vannak. A két modellalkotási eljárás egyedül a deriválási műveleteknél különül el kissé, de a L-RMSE értéke ez esetben is csak néhány tized százalékban különbözik. A spektrumok feldolgozásának azonban annál jelentősebb hatása van a modellek jószágára. Megfigyelhető, hogy a legjobb közelítést az összabszorbancia szerinti normalizált spektrumokkal alkotott modellek adják (5,7–5,9%), függetlenül attól, hogy végeztünk-e megelőzően háttérkorrekciót a felvételeken vagy nem. Az RMSE értéke alapján az összabszorbancia szerinti normalizálás mellett, ha egyéb műveletet is alkalmazunk, érdemben már nem fog javulni a modell. Kiemelve például a deriválást, tehát látható, hogy ettől a művelettől nem lesz jobb az RMSE értéke, sőt, a második derivált spektrumok adják a legnagyobb becslési bizonytalanságot a többi előkezeléssel összevetve. Ezen kívül megfigyelhető, hogy a két normalizálási eljárást

összehasonlítva az összabszorbancia szerinti normalizálás ad jobb eredményt (2. ábra). A maximum abszorbancia szerinti normalizált spektrumokkal és azok első deriváltjával végrehajtott keresztellenőrzés L-RMSE értéke gyakorlatilag megegyezik, továbbá a kezeletlen spektrumok és az összabszorbancia szerinti normalizált és első derivált spektrumokkal alkotott modellek L-RMSE értéke is ugyanezt a 7% körüli értéket veszi fel. Azonban fontos megemlíteni, hogy ennek az L-RMSE értéknek az eléréséhez a maximum abszorbancia szerinti normalizált spektrumok esetében jóval több főkomponenst kell bevonni a modellbe, mint a kezeletlen és az összabszorbancia szerinti normalizált és első derivált spektrumok felhasználásakor (III. táblázat).

Az optimális főkomponens / PLS komponens szám 9 és 20 között változik, azaz mindegyik esetben több mint a sztenderd ásványok száma (III. táblázat). A PCR modellek kissé több főkomponenst igényelnek ugyanakkora mértékű variancia leírásához, mint a PLSR modellek. Ha a spektrum előkezelési műveleteket nézzük, akkor pedig minél több előfeldolgozási műveletet hajtunk végre, annál kevesebb főkomponens/PLS komponens szám szükséges a modell L-RMSE értékének minimalizálásához. A második deriváltakal alkotott PLSR modellekben például látható, hogy a legkisebb átlagos négyzetes eltérés eléréséhez már 9 PLS komponens elég, de a modell minimum hibája ettől még a többi modellhez képest nagyobb, és ha a modellezésbe további főkomponenseket vonunk be, az RMSE értéke tovább nő (2. ábra).

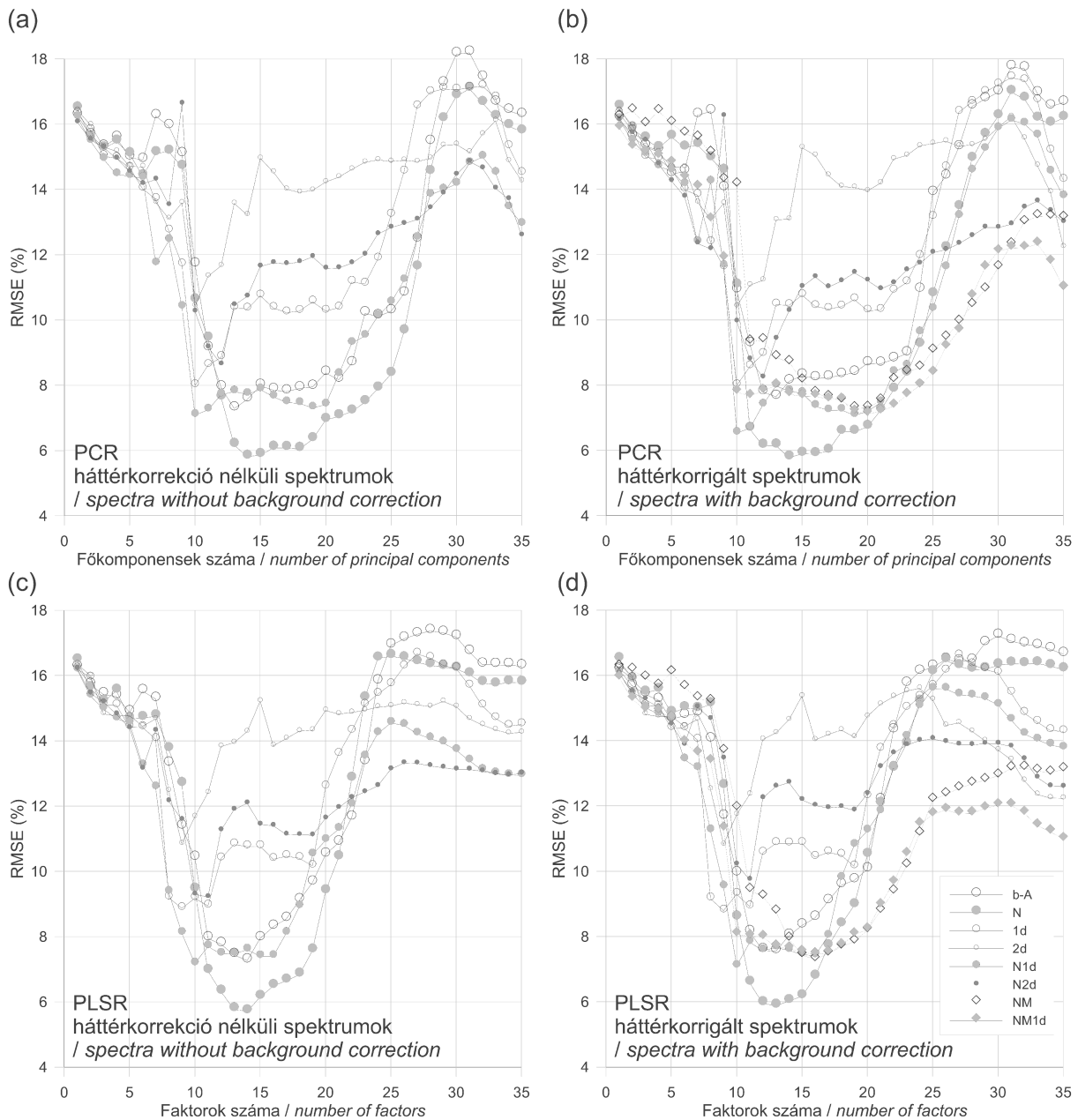
A modellek értékelése

A modellek közül a legjobb közelítést úgy tűnik, hogy akkor érjük el, ha összabszorbancia szerinti normalizálást hajtunk végre a spektrumokon, biztosítva ezzel azt, hogy azonos skálán szemléljük a spektrumokat (2. ábra). Ebből adódóan a normalizáció a csiszolatban történő transzmissziós mérésekhez hasonló vastagságkorrekciót ad az ATR spektrumokon, ahol a megmintázott vastagságot a behatolási mélység jelenti (MIRABELLA 2002). Szemben az összabszorbancia szerinti normalizálással, a többkomponensű mintáknál a maximum abszorbancia szerinti normalizálással valójában megváltoztatjuk az egyes alkotók relatív intenzitását, arányát, hiszen az egyes ásványok infravörös fényelnyelési érzékenysége eltérő, amely megnehezíti a mennyiségi becslést (JORDÁ et al. 2015). Emellett a mintában lévő ásványok mennyiségétől függően változhat, hogy a spektrumon hol jelentkezik a maximum abszorbancia (3. ábra), amely így a spektrumon különböző maximum abszorbancia helyekkel rendelkező minták értékelésében zavart okozhat. Különösen indokolt az összabszorbancia szerinti normalizálás, ha különböző készülékeken, de azonos módszerrel felvett spektrumokat szeretnénk összehasonlítani, hiszen ha más-más készüléken vettük fel a spektrumokat, vagy időben eltért a felvételezés, akkor az alkalmazott forrás által leadott teljesítmény — így a tényleges intenzitás — eltérő lehet. Ezért az összehasonlíthatóság érdekében a regressziós modellek felállítására előtt célszerű lenne összabszorbancia

III. táblázat. A teljes random keresztellenőrzés legkisebb átlagos négyzetes eltérése (L-RMSE) a hozzá tartozó főkomponens/PLS komponens számmal, PCR és PLSR modellekben

Table III. The minimum root mean square error (L-RMSE) of the complete randomized cross-validation is shown with the number of principal components/PLS components in PCR and PLSR models

	L-RMSE		Komponensek száma	
	PCR	PLSR	PCR	PLSR
A	7,3	7,3	13	14
N	5,8	5,7	14	14
1d	8,0	8,9	10	9
2d	10,4	10,8	10	9
N1d	7,1	7,2	10	10
N2d	8,2	9,2	12	11
b-A	7,6	7,5	13	13
b-N	5,8	5,9	14	13
b-1d	8,0	8,8	10	9
b-2d	10,4	10,8	10	9
b-N1d	6,5	7,1	10	10
b-N2d	8,6	9,7	12	11
c-NM	7,3	7,3	19	16
c-NM1d	7,1	7,4	20	16



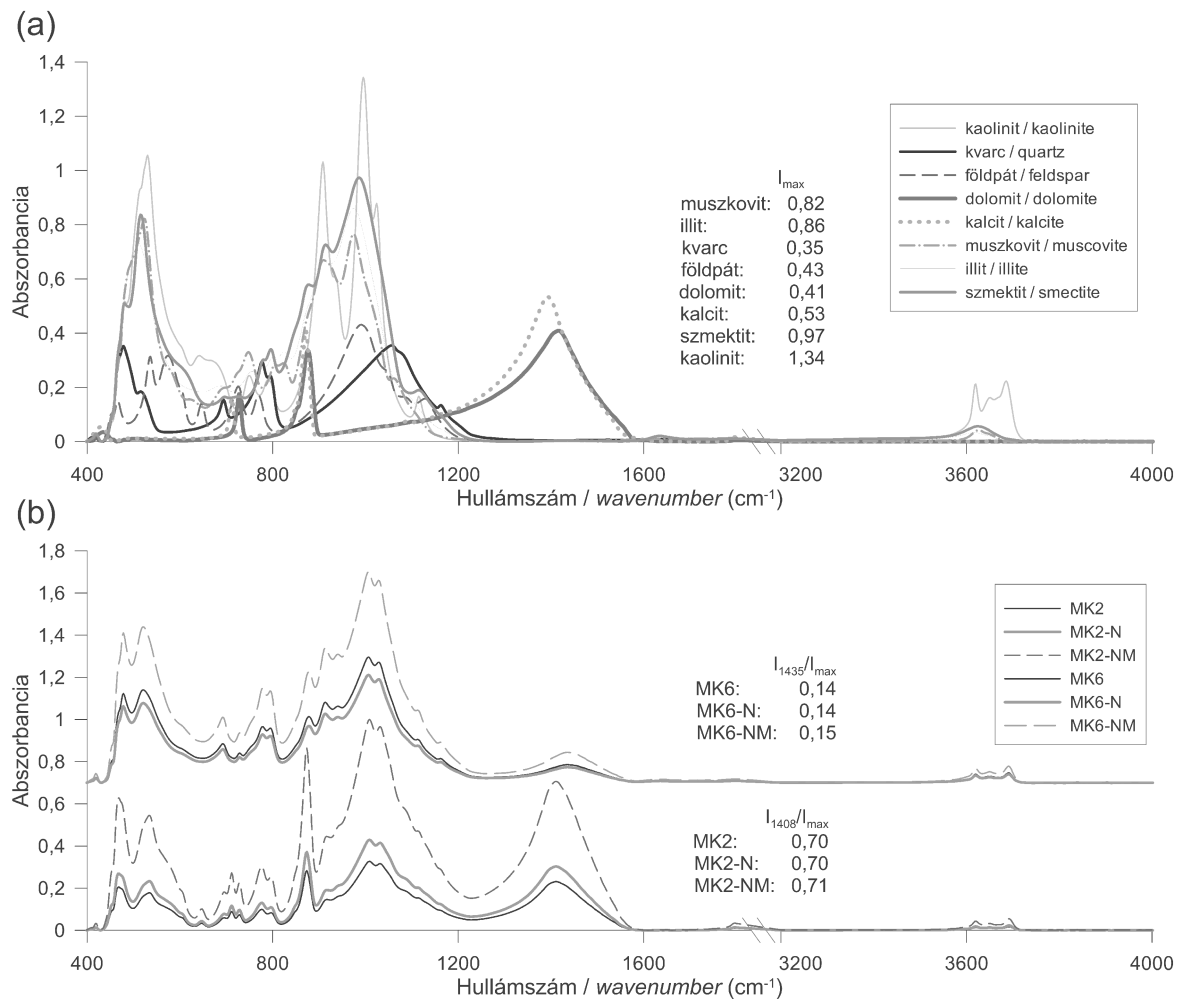
2. ábra. A teljes random keresztellenőrzés közepes négyzetes eltérése (RMSE, %) a főkomponensek számának függvényében, PCR (a, b) és PLSR (c, d) modellben. A görbék elnevezése a különböző spektrumfeldolgozási módszerekre utal

Figure 2. The root mean square error (RMSE, %) of the complete randomized cross-validation is shown with the number of principal components / PLS components in PCR (a, b) and PLSR (c, d) models. The names of the curves refer to the different pre-processing methods

szerint normalizálni a spektrumokat. További előkezelés az ismertett mintákhoz hasonló anyagok esetében már nem szükséges, esetenként ronthatja a meghatározás jószágát (2. ábra, III. táblázat). Ha a spektrumok mégis deriválást igényelnek — nagyobb alapvonal-eltolódás vagy a minták nagyon különböző szemcseméretéből adódóan —, akkor előtte célszerű normalizálni, mert ezzel legalább csökkenthető a becslés bizonytalansága, amit a deriválás által megnöveltünk. Természetesen ez a jelen feldolgozási módszerre érvényes, de ennek tesztelését akár nemlineáris algoritmusokra (pl. NIPALS) is elvégezhetjük. A L-RMSE értéke azonban ez esetben sem garantált, hogy csökkenni fog, mert

a bemenő paraméterek is hordoznak magukban becslési bizonytalanságot.

Független meghatározási módszerként jelen esetben XRD-t használtunk, amely 3–5%-os bizonytalansággal terhelt (HILLIER 2000). Valószínűleg ezért sem sikerült 5% alá szorítani a modellek becslési hibáját. Ezért érdemes nemcsak XRD-t, hanem más analitikai módszert — pl. termogravimetria szerinti tömegszázalékos vagy részletesebb, szemcseméret szerinti ásványösszetételt — is bevonni az ásvány mennyiségek becslését célzó modellek felállításakor. A legegyszerűbb megoldás jelen esetben, ha a mérlegen bemért mintatömegekkel is összevetjük a becsült ásvány-



3. ábra. Az ásványok infravörös fényelnyelése a természetes sztenderdekben (a) és a szintetikus ásványkeverékekben (b). Megfigyelhető, hogy a maximális abszorbancia (I_{max}) nagysága ásványfüggő. Két ásványkeverék infravörös spektrumának (MK2, MK6) eredeti, összábszorbancia (N) és maximum abszorbancia (NM) szerint normalizált spektrumát is feltüntettük, illetve a karbonátok karakterisztikus sávmaximuma (I_{1408} , I_{1435}) és a maximum intenzitás hányadosát

Figure 3. The absorption of the infrared light by natural standards (a) and synthetic mixtures (b) is illustrated. Value of the maximum absorbance (I_{max}) depends on the type of minerals. Original spectra, and total absorbance (N) and maximum absorbance (NM) normalized spectra of two mineral mixtures (MK2, MK6) are shown. Ratios of the characteristic peaks of carbonates (I_{1408} , I_{1435}) and I_{max} are also indicated

mennyiségeket. Valójában azonban ezzel a sztenderd mennyiségét határozzuk meg és nem pusztán egy ásvány mennyiségét, amely gyakorlati szempontból értelmetlen, ha ásványok mennyiségét szeretnénk becsülni. Az XRD-vel mért és a mérlegen bemért ásványok tömegszázalékos mennyisége között mindenesetre igen kis különbségeket tapasztal-

tunk, amelyet a két érték közötti determinációs együttható nagysága is jól szemléltet (IV. táblázat). A másik ok, amely az ásványmennyiségek meghatározásának bizonytalanságát jelentősen befolyásolhatja, hogy a minták az XRD módszer alapján néhány százalékban olyan ásványfázisokat (klorit, anatóz, kevert szerkezetek) és amorf anyagot is tartalmaz-

IV. táblázat. A determinációs együttható (R^2) az ásványok XRD-vel meghatározott és a mérlegen bemért természetes sztenderdek mennyisége közötti kapcsolatot jellemzi, modelltagokra (R_1^2): MK1-31 és teszt mintákra (R_2^2): MK32-41. Y1 és Y2 a regressziós egyenes y tengelymetszetét mutatja

Table IV. Coefficient of determination (R^2) is shown the relationship between amounts of minerals detected by XRD and the percentages of natural standards prepared by weighing in the synthetic mixtures, for the model set (R_1^2): MK1-31 and the test set (R_2^2): MK32-41. Y1 and Y2 indicate the y-intercept of the regression line

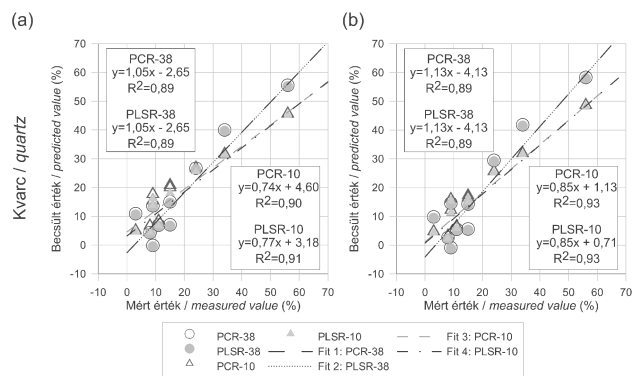
Elnevezés	Muszkovit	Illit	Kvarc	Földpát	Dolomit	Kalcit	Szmektit	Kaolinit
R_1^2	0,999	0,993	0,994	0,996	0,998	0,998	0,979	0,997
Y1	-0,20	-0,60	-0,09	0,10	-0,50	0,14	-1,21	-0,51
R_2^2	0,999	0,999	0,947	0,998	0,999	0,999	0,965	0,998
Y2	-0,05	0,02	-3,31	0,39	-0,09	-0,38	-0,68	-0,18

nak, amelyekre vagy nem rendelkezünk kalibrációval vagy infravörös inaktivitásuk miatt nem lehetséges azonosításuk az infravörös spektrumon (I. táblázat). Azaz valójában több komponens van a mintákban — látens változóként —, mint ahányra a modellt szeretnénk felállítani. Ezért is több a modellek optimális főkomponensszáma, mint a sztenderdeként definiált ásványok száma (III. táblázat). A modellezéshez szükséges főkomponensek száma ilyen típusú modellezéseknél tehát árulkodik arról, hogy hány komponens, tulajdonságváltozót nem ismerünk. A tárgyalt bizonytalansági faktorok tükrében az L-RMSE értékét esetenként csökkenthetjük — ha a megválasztott módszer indokolja — például a kalibrációs modell bővítésével, kiegészítve egyéb komponensekkel.

A modellek tesztelése: ásványok becslési bizonytalansága a modellekben

A 38 db spektrumból a 8 db ásványalkotóra felállított PCR és a PLSR modellekkel 10 db szintetikus ásványkeverék modális összetételét is megbecsültük annak érdekében, hogy egy validáló adatsoron ásványonként is szemléltessük a különböző módon előkezelt spektrumokkal végzett becslések közötti hasonlóságokat és különbségeket. Ennek szemléltetése céljából a becslött mennyiségi adatokra lineáris trendvonalat illesztettünk és vizsgáltuk annak determinációs együtthatóját, meredekségét és tengelymetszetét (I. később 5–7. ábra, 2. és 3. digitális melléklet). E paraméterek értelmezésénél azzal a megközelítéssel élhetünk, hogy minél jobban közelíti az adott ásvány XRD-vel meghatározott mennyiségét a becslött mennyiség — azaz az R^2 és a meredekség 1-hez, a tengelymetszet 0-hoz tart —, annál jobb az alkalmazott modell, illetve spektrumfeldolgozás (R^2 szignifikanciájának vizsgálatát a 4. digitális melléklet tartalmazza). Emellett azonban még két tényezőt kell figyelembe venni. Az egyik, hogy bár egy ásvány becslött mennyisége jó összefüggést mutathat az XRD adatokkal, determinációs együtthatója nagy lehet, de a tárgyalt infravörös fényvel szembeni érzékenysége miatt előfordulhat, hogy például fele akkora mennyiségben becsljük, mint az XRD által detektálható mennyisége, így a mért és becslött paraméter kapcsolatát leíró trend meredeksége nem 1 értékű lesz. A másik lényeges pont, ha a kimutatási határ nem azonos a két módszernél (I. részletesen ásványokra JORDÁ et al. 2015), az általuk definiált trend tengelymetszete nem 0 értékű lesz. Ekkor a trendvonal alsó tartománya „görbül”, a tengelymetszet negatív vagy pozitív értékű, illetve a kis mennyiségeknél az adatok szórása nagy lehet. Éppen ezért a lineáris trendvonalakat nem 0 értékben illesztettük.

A PCR és a PLSR modellezést az összes főkomponens és a keresztellenőrzés eredményében mutatkozó optimális főkomponensszámmal (III. táblázat) is elvégeztük. Úgy mint a keresztellenőrzésben, itt sem mutatkozik érdemi különbség a PCR és a PLSR modellek között (4. ábra). A teljes főkomponensszámmal, a két modellalkotási eljárásban becslött mennyiségek hat tizedesjegyre megegyeznek, míg a csökkentett főkomponensszámmal kissé nagyobbak a



4. ábra. b-N1d (a) és N1d (b) feldolgozási spektrumokon a PCR és a PLSR modellekkel becslött kvarc mennyisége, teljes (38) és a keresztellenőrzés eredménye alapján optimalizált (10) főkomponensszámmal

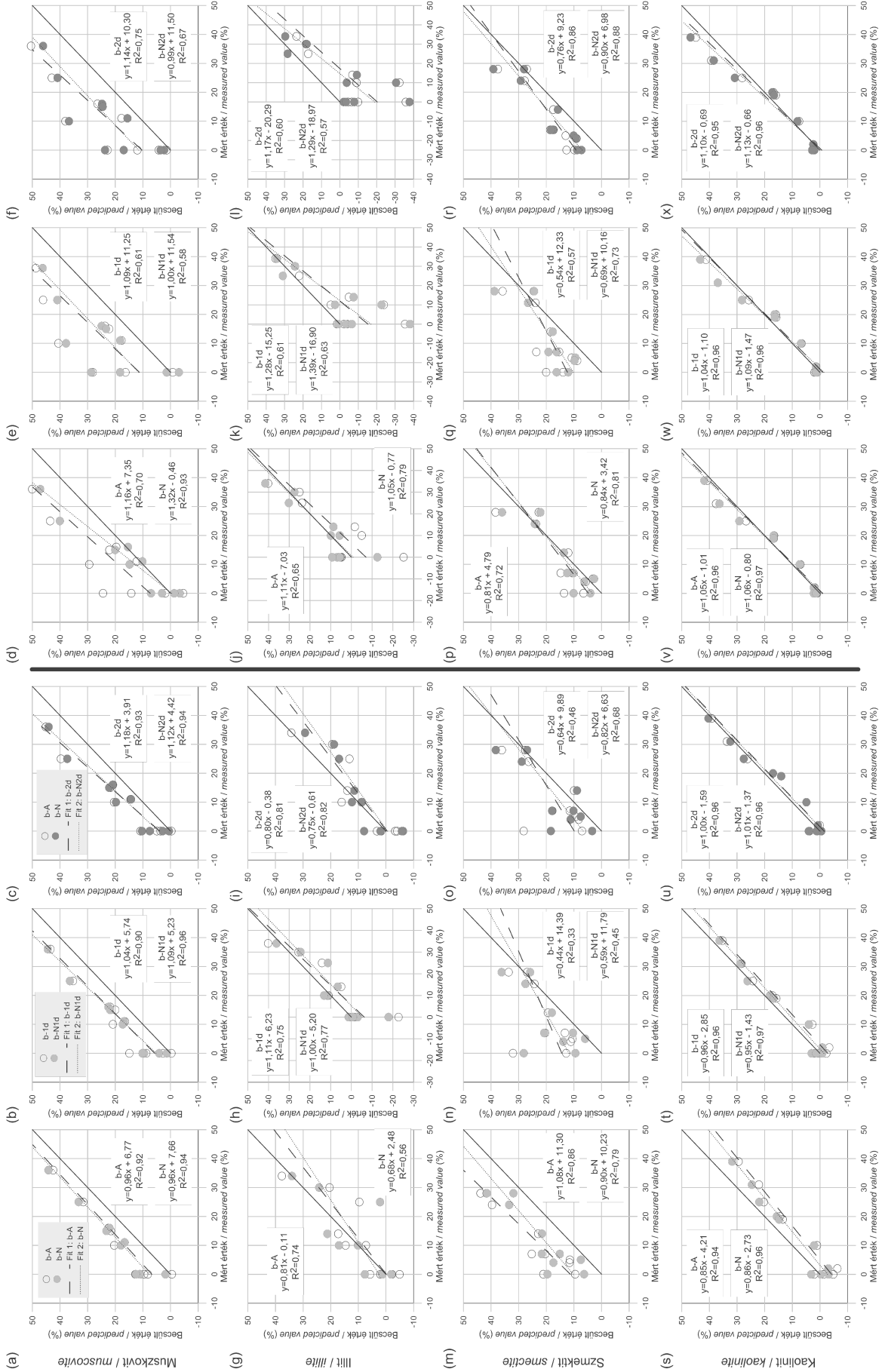
Figure 4. Predicted amounts of quartz are illustrated using b-N1d- (a) and N1d-processed (b) spectra in PCR and PLSR models. All principal components (38) and their optimized numbers by cross-validation (10) are used for the PCR and PLSR models

két modell becslése közötti különbségek. Ez utóbbi esetben nem a modellek eltérő főkomponensszámából ered a különbség, mert ott is van eltérés a becslött értékekben, ahol azonos volt az optimális főkomponensszám (4. ábra). Az eredményekből az is kitűnik, hogy a spektrumfeldolgozási műveletek jobban befolyásolják a becslött ásvány mennyiségeket (4. és 5–7. ábra), mint a választott többváltozós regresszió (PCR vagy PLSR). Ugyanakkor az is látható, hogy a háttérkorrekció és annak hiánya a becslésre minimális hatással van (4. ábra a, b), ezért a továbbiakban a PCR modellben, a spektrumok feldolgozási művelete szerint, csak a háttérkorrigált felvételekből kiindulva szemléltetjük a becslött ásvány mennyiségeket (5–7. ábra), a további részeket a 2. és 3. digitális mellékletekben közöljük.

Ha a becslött mennyiségekre illesztett lineáris trendvonalat megfigyeljük ásványonként, látható, hogy a meredekség 1-hez közeli értéket vesz fel (5–7. ábra, 2. és 3. digitális melléklet). Előfordul azonban, hogy az XRD-vel mért és becslött mennyiségek képzeletbeli 1:1 egyeneséhez képest eltér a trendvonal meredeksége — elsősorban az illitnél, smektitnél és földpátnál (5. és 6. ábra). Ez esetben az Y tengelymetszet értéke is széles tartományban változik a különböző spektrumfeldolgozásoknál, ezért az illesztett egyenes meredeksége igen eltérő lehet feldolgozási módszerenként (5. és 6. ábra, 2. és 3. digitális melléklet). A nagyfokú változékonyság egyúttal arra is utalhat, hogy azonos mennyiségeket, de különböző ásványokat különböző érzékenységgel becslhetünk. Ha megfigyeljük az Y tengelymetszet értékét, látható, hogy mely ásványokat határozunk meg jobb vagy éppen rosszabb kimutatási határral, mint XRD-vel. Ez az egyes ásványok különböző infravörös fényelnyelő képességével magyarázható, amelynek következtében az ásványok spektrumában a karakterisztikus sávok intenzitása azonos ásvány mennyiség mellett is eltérő lesz (3. ábra). A különböző modelleket vizsgálva ugyanakkor pozitív és negatív tengelymetszetek is előfordulnak, ezért egyértelműen nem állapítható meg, hogy melyik módszer lesz ideális a kis mennyiségek

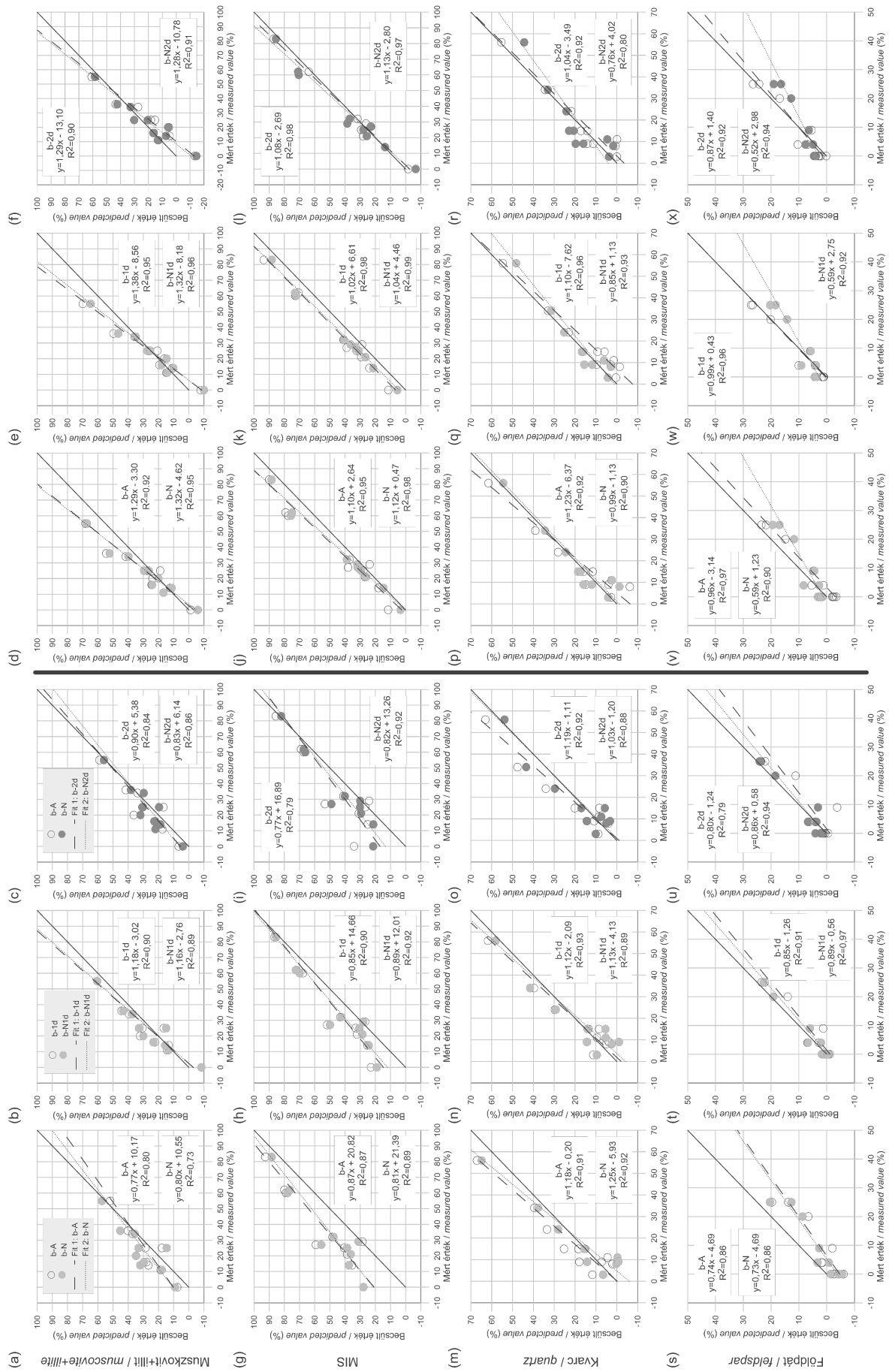
5. ábra. A mért és a PCR módszerrel becsült muszkovit, illit, szemkitt és kaolinit mennyiségének kapcsolata. Az összes főkomponens felhasználásával (a, b, c, g, h, i, m, n, o, s, t, u) és a keresztellenőrzés alapján optimalizált főkomponensszámmal (d, e, f, j, k, l, p, q, r, v, w, x) becsült ásványmennyiségeket is feltüntettük. Balról jobbra a különböző spektrumfeldolgozás után látható a PCR modellek eredménye

Figure 5. The scatter plot is shown for the relationship between measured and PCR-predicted amount of muscovite, illite, smectite and kaolinite. Predicted amounts of minerals are illustrated using total number of principal components (a, b, c, g, h, i, m, n, o, s, t, u) and optimized numbers of principal components (d, e, f, j, k, l, p, q, r, v, w, x). From left to right, the results of the PCR models are displayed using different pre-processing methods of the spectra



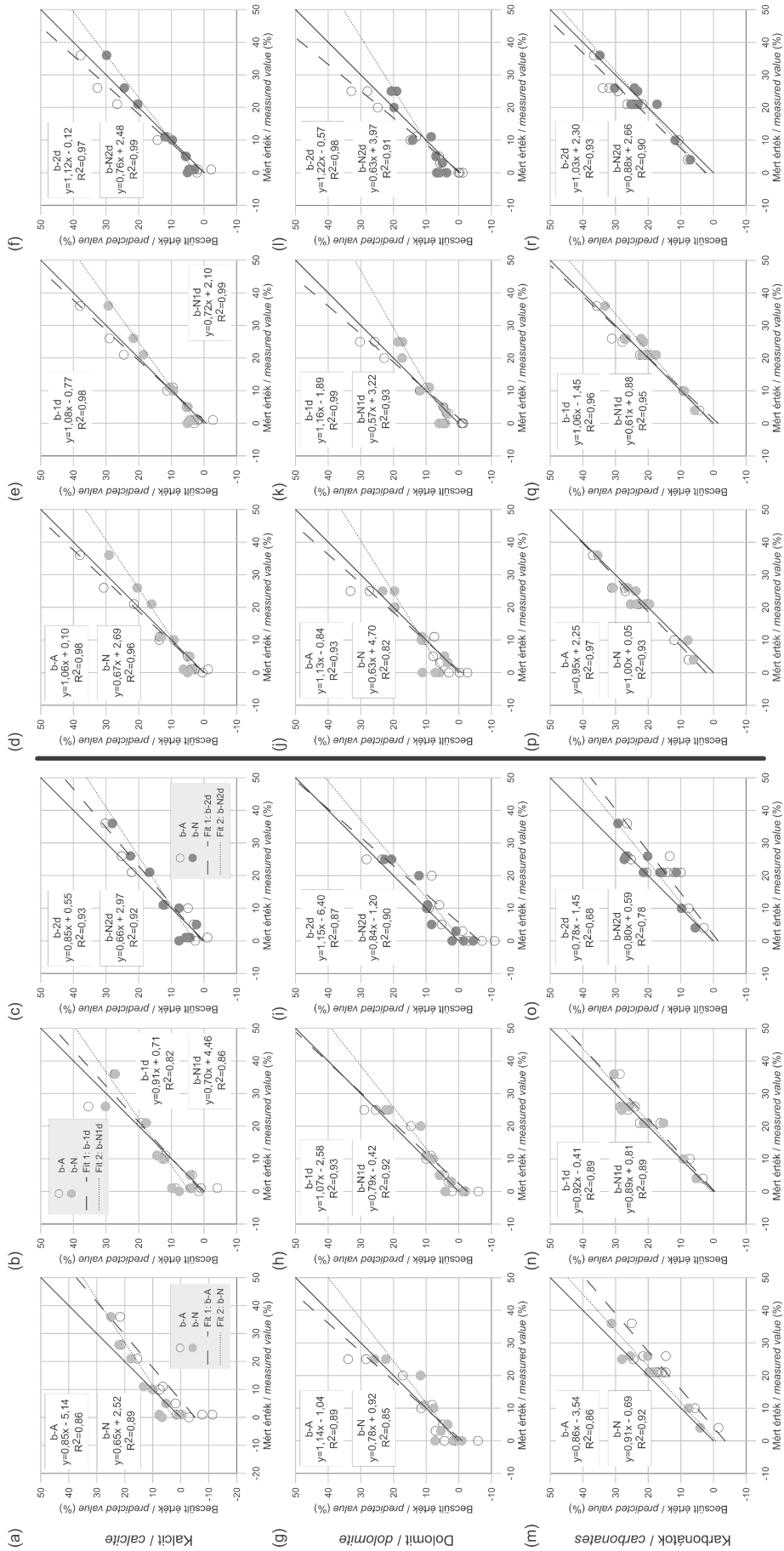
6. ábra. A mért és a PCR módszerrel becsült muszkovit+illit, muszkovit+illit+szmekit (MIS), kvarc és földpát mennyiségének kapcsolata. Az összes főkomponens felhasználásával (a, b, c, g, h, i, m, n, o, s, t, u) és a keresztellenőrzés alapján optimalizált főkomponensszámmal (d, e, f, j, k, l, p, q, r, v, w, x) becsült aránymennyiségeket is feltüntettük. Balról jobbra a különböző spektrumdíologozás után látható a PCR modellek eredménye

Figure 6. The scatter plot is shown for the relationship between measured and PCR-predicted amount of muscovite+illite, muscovite+illite+smectite (MIS), quartz and feldspar. Predicted amounts of minerals are illustrated using total number of principal components (a, b, c, g, h, i, m, n, o, s, t, u) and optimized numbers of principal components (d, e, f, j, k, l, p, q, r, v, w, x). From left to right, the results of the PCR models are displayed using different pre-processing methods of the spectra



7. ábra. A mért és a PCR módszerrel becsült kalcit, dolomit és karbonátok (kalcit-dolomit) mennyiségének kapcsolata. Az összes főkomponens felhasználásával (a, b, c, g, h, i, m, o) és a keresztellenőrzés alapján optimalizált főkomponensszámmal (d, e, f, j, k, l, p, q, r) becsült ásványmennyiségeket is feltüntettük. Balról jobbra a különböző spektrumfeldolgozás után látható a PCR modellek eredménye

Figure 7. The scatter plot is shown for the relationship between measured and PCR-predicted amount of calcite, dolomite and carbonates (calcite-dolomite). Predicted amounts of minerals are illustrated using total number of principal components (a, b, c, g, h, i, m, n, o) and optimized numbers of principal components (d, e, f, j, k, l, p, q, r). From left to right, the results of the PCR models are displayed using different pre-processing methods of the spectra



vizsgálatahoz. Ennek további megfigyeléséhez számos más tényezőt is figyelembe kell venni, ilyen például az ásványok infravörös fényelnyelő képességén túl kitéve-
tetten a szemcseméret (UDVARDI et al. 2016). Ez nyújthat magyarázatot arra, hogy a különböző spektrumfeldolgozási műveletek közül a legjobb illeszkedést a kereszttellenőrzés eredményéhez képest a tesztmintákon miért is már nem egyértelműen a normalizált spektrumok adják. Ez arra utalhat, hogy önmagában valójában nem elég a spektrumok összabszorbancia szerinti normalizálása (5–7. ábra).

A legtöbb modellben rendre nagyobb bizonytalansággal becsüljük a döntően finom szemcsemérettel jelentkező ásványokat, az illitet, muszkovitot és szmektitet. Az illit és a szmektit sokszor alkot kevert szerkezetet, amely okozhat becslési bizonytalanságot (MÜLLER et al. 2014). Jelen esetben azonban ezt az ásványos összetételt nem igazolja (I. táblázat, CHIPERA & BISH 2001). Inkább azzal magyarázható, hogy a többkomponensű keverékekben az infravörös sávjaik átfednek, nincs karakterisztikus elkülönítő bélyegük. Valószínűleg ez okozza a nagy negatív vagy pozitív értékű becsült mennyiségüket olyan mintákban is, amelyekben nem kimutatható az adott módszerrel (5. ábra). Emellett megemlítendő még, hogy a becslési bizonytalanságot a szmektit esetében az is okozhatja, hogy a mérlegen bemért és az XRD-vel határozott mennyiségek között nagyobb a különbség a többi ásványhoz viszonyítva. Ugyanez jelentkezhet a kvarc mennyiségében is, főleg a 10% körüli és annál kisebb mennyiségeknél (6. ábra). A három ásvány — muszkovit, szmektit, illit — vagy a muszkovit+illit összege ugyanakkor esetenként jobb összefüggést mutat, mint külön-külön (5. és 6. ábra). Ennek következménye, hogy célszerű a muszkovitot, illitet és szmektitet együtt kezelni a többváltozós modellekben. A karbonátokat is hasonló módon összevonhatjuk, azonban a spektrumon a dolomit karakterisztikus sávmaximumai a Mg-tartalma miatt más hullámszámnál jelentkeznek a kalcit-hoz képest, ezért önmagában is jobban elkülöníthető, becsülhető a kalcit jelenléte mellett, mint a muszkovit, illit, szmektit (7. ábra).

A legjobban becsülhető ásvány az XRD adatokhoz viszonyítva a kaolinit (5. ábra). Ebben szerepet játszhat az, hogy az egyik legerősebb infravörös abszorbanciával rendelkezik a vizsgált ásványok közül és infravörös sávjai kevésbé fednek át más ásványokkal, ellentétben a muszkovittal, illittel és szmektittel (3. ábra). Továbbá az erős abszorbanciája magyarázza azt is, hogy a kaolinit mindegyik modellben, spektrum-feldolgozási művelettől függetlenül jól becsülhető (5. ábra). Az egyes modellek között a becsült kaolinit mennyiségekre illesztett egyenes determinációs együtthatóinak szórása szűk tartományon belül változik (2. és 3. digitális melléklet). Ugyanez figyelhető meg a földpátnál is, viszont a becsült mennyisége rendre kisebb, mint az XRD-vel mért (6. ábra, 2. és 3. digitális melléklet). A földpát összabszorbanciája ugyan kevesebb, mint fele a kaolinitének, de ez önmagában nem indokolja az alulbecslést, mert a kvarc is hasonló összabszorbanciával rendelkezik, mint a földpát, mégsem becsüljük alul (3. ábra). Felvetődik annak lehetősége, hogy a többváltozós módsze-

rekkel becsült ásványmennyiségek becsült értéke fizikai tulajdonságokra is visszavezethető, például mátrixhatásra, azaz hogy milyen ásványokkal együtt fordul elő egy-egy ásvány és azoknak mi a szemcsemérete. Ennek magyarázata viszont további vizsgálatokat igényel.

Az egyes ásványok becslési bizonytalanságát a tárgyalt tényezőkön kívül az is befolyásolhatja, hogy az összetételben a 8 vizsgált ásványon kívül előforduló egyéb alkotókat nem vettük figyelembe a modellekben, ezért nem 100%-os összetételi adatokkal dolgoztunk (I. táblázat). A becsült összetételi adatok összmenyisége azonban láthatólag jól mutatja, hogy a 8 fázison kívül egyéb alkotókat is tartalmazhat. Ez esetben a becsült összmenyiség 100%-nál kevesebb

V. táblázat. A vizsgált ásványok összmenyisége az XRD módszerrel és a becsült minimum, maximum és átlagos összmenyiség a modellekben

Table V. Results show total amount of the observed minerals studied by XRD and the predicted minimum, maximum and average amount in the models

Minta	XRD %	MIN	MAX	AVG
MK32	100	99,4	102,0	100,2
MK33	100	96,8	102,5	99,8
MK34	100	95,4	104,0	100,4
MK35	100	99,1	100,6	100,0
MK36	96	95,0	99,5	98,3
MK37	96	92,6	98,6	97,4
MK38	99	98,7	100,5	99,3
MK39	96	94,4	98,2	97,0
MK40	97	97,8	100,3	99,5
MK41	97	95,2	100,0	99,0

lesz, így a becslési modell alapján arról is kaphatunk információt, hogy egyéb fázisok is előfordulhatnak a mintában (V. táblázat).

Összefoglalás

A többváltozós adatelemzéssel kombinált ATR FTIR módszer lehetővé teszi ásványmennyiségek becslését, azonban alkalmazásához számos körülményt kell megvizsgálni. Az üledékes kőzetekben gyakori ásványok természetes referenciaanyagain — kalcit, dolomit, kvarc, földpát, muszkovit, illit, szmektit, kaolinit — és azok keverékéből alkotott mintákon végzett elemzések alapján ásványkeverékek becslésére mind a főkomponens-regresszió, mind pedig a parciális legkisebb négyzetek regresszió ugyanúgy használható, lényeges különbség a két módszer eredménye között nem mutatkozik. A modellben alkalmazott spektrumok feldolgozási műveleteire azonban annál inkább ügyelni kell. Az ásványkeverékek, kőzetek ilyen jellegű vizsgálatában nincs általánosan elfogadott módszer, de a jelenlegi tapasztalataink azt mutatják, hogy esetenként célszerű összabszorbancia szerinti normalizált spektrumokkal dolgozni, és kerülendő a maximum abszorbancia szerinti normalizálás. Emellett célszerű a modell spektrum adatainak teljes random kereszttellenőrzését elvégezni — amennyiben a kombinációk száma lehetővé teszi — annak eldöntésére, hogy mekkora kezdeti hibával kell számolnunk, mennyi kompo-

nens szükséges a minél pontosabb becsléshez, van-e látens változó, és ezek alapján, ha lehetséges, a modellt tovább finomíthatjuk.

Az XRD-vel meghatározott és a felállított modellek alapján becsült ásványmennyiségek összevetéséből kitűnik, hogy az üledékes kőzetekben gyakori ásványok közül a modellekben a kaolinit becsült mennyisége önállóan is jó egyezést mutat az XRD-vel mért adatokkal, amely azzal magyarázható, hogy az egyik legerősebb infravörös abszorpciával rendelkezik a vizsgált ásványok közül és infravörös sávjai kevésbé fednek át más ásványokkal, ellentétben a muszkovittal, illittel és szmekttel. A muszkovit, illit és szmektit mennyiségére vonatkozóan a regressziós modellekben célszerű összmennyiségi becsléseket végezni az

átfedő infravörös sávjaik miatt. A földpát és kvarc XRD módszerrel és regressziós modellek segítségével meghatározott mennyisége jól szemlélteti, hogy a becslést a mennyiségi viszonyokon, sávátfedéseken kívül a fizikai tulajdonságok is befolyásolhatják (pl. szemcseméret, mátrixhatás).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk köszönetet mondani KOVÁCS Józsefnek a kézirat alapos bírálásáért és az építő jellegű megjegyzéseiért, valamint SZTANÓ Orsolyának és PIROS Olgának a szerkesztői munkájukért, melyekkel hozzájárultak a kézirat végleges formába öntéséhez.

Irodalom — References

- ADAMU, M. B. 2010: Fourier Transform Infrared Spectroscopic Determination of Shale Minerals in Reservoir Rocks. — *Nigerian Journal of Basic and Applied Science* **18**, 6–18. <https://doi.org/10.4314/njbas.v18i1.56836>
- BERTAUX, J., FRÖHLICH, F., ILDEFONSE, P. 1998: Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. — *Journal of Sedimentary Research* **68/3**, 440–447. <https://doi.org/10.1306/d42687cf-2b26-11d7-8648000102c1865d>
- BRUKER OPTIK 2011: *IR Reference Manual*. — Opus Spectroscopy Software, Ettlingen, Germany, 120 p.
- CHIPERA, S. J. & BISH, D. L. 2001: Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analyses. — *Clays and Clay Minerals* **49**, 398–409. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2001.0490507>
- DE JONG, S. 1993: SIMPLS: An alternative approach to partial least squares regression. Chemom. — *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **18**, 251–263. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(93\)85002-x](https://doi.org/10.1016/0169-7439(93)85002-x)
- DUYCKAERTS, G. 1959: The infrared analysis of solid substances. — *Analyst* **84**, 201–214.
- EATON, J. W., BATEMAN, D., HAUBERG, S., WEHBRING, R. 2015: *GNU Octave version 4.0.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations*. [<http://www.gnu.org/software/octave/doc/interpreter> – 2017.06.10.]
- GELADI, P. & KOWALSKI, B. R. 1986: Partial least-squares regression: A tutorial. — *Analytica Chimica Acta* **185**, 1–17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
- GEMPERLINE, P. 2006: Chapter 4: Principal component analysis. — GEMPERLINE, P. (ed.): *Practical Guide To Chemometrics*, 2nd ed., Boca Raton, CRS Press, Taylor & Francis Group, 552 p. ISBN: 1420018302. <https://doi.org/10.1201/9781420018301>
- GRIFFITHS, P. R. & DE HASETH, J. A. 2007: Chapter 10: Data Processing. — GRIFFITHS, P. R. & DE HASETH, J. A. (eds): *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed., New York, Wiley-Interscience, 225–250. <https://doi.org/10.1002/9780470106310.ch10>
- HENRY, D. G., WATSON, J. S. & JOHN, C. M. 2017: Assessing and calibrating the ATR FTIR approach as a carbonate rock characterization tool. — *Sedimentary Geology* **347**, 36–52. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.07.003>
- HILLIER, S. 2000: Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. — *Clay Minerals* **35**, 291–302. <https://doi.org/10.1180/000985500546666>
- JORDÁ, J. D., JORDÁN, M. M., IBANCO-CAÑETE, R., MONTERO, M. A., REYES-LABARTA, J. A., SÁNCHEZ, A. & CERDÁN, M. 2015: Mineralogical analysis of ceramic tiles by FTIR: a quantitative attempt. — *Applied Clay Science* **115**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.005>
- KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. 1954: *X-ray diffraction procedures*. — John Wiley Sons Inc., New York–London–Párizs, 716 p.
- KOVÁCS, J. & KOVÁCSNÉ SZÉKELY, I. 2006: A minta értelmezési problémái: elmélet és gyakorlat. — *Földtani Közlöny* **136/1**, 139–146.
- KOVÁCS I., UDVARDI B., FALUS GY., FÖLDVÁRI M., FANCSIK T., KÓNYA P., BODOR E., MIHÁLY J., NÉMETH CS., CZIRIÁK G., ÓSI A., VARGÁNÉ BARNÁ ZS., BHATTOA H., SZEKANECZ Z. & TURZA S. 2015: Az ATR FTIR spektrometria gyakorlati alkalmazása néhány — elsősorban földtani — esettanulmány bemutatásával. — *Földtani Közlöny* **145/2**, 173–192. <http://ojs3.mtak.hu/index.php/foldtanikozlony/article/view/116>
- MARTENS, H. S. & NAES, T. 1989: *Multivariate Calibration*. — John Wiley & Sons, New York, 438 p.
- MATTESON, A. & HERRON, M. M. 1993: Quantitative mineral analysis by Fourier transform infrared spectroscopy. — *SCA Conference Paper* **9308**, 1–16.
- MIRABELLA, F. M. 2002: Principles, Theory, and Practice Of Internal Reflection Spectroscopy. — In: MIRABELLA, F. M. (ed.): *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*. — Marcel Dekker, New York, 17–52.
- MÜLLER, C. M., PEJICIC, B., ESTEBAN, L., PIANE, C. D., RAVEN, M. & MIZAIKOFF, B. 2014: Infrared attenuated total reflectance spectroscopy: an innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems. — *Scientific Reports* **4**, 6764. <https://doi.org/10.1038/srep06764>

- NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T. & DAVIES, T. 2002: *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification*. — NIR publications, Chichester, 344 p.
- PALAYANGODA, S. S. & NGUYEN, Q. P. 2012: An ATR FTIR procedure for quantitative analysis of mineral constituents and kerogen in oil shale. — *Oil Shale* **29**, 344–356. <https://doi.org/10.3176/oil.2012.4.05>
- PLANINSEK, O., PLANINSEK, D., ZEGA, A., BREZNIK, M. & SRČIČ, S. 2006: Surface analysis of powder binary mixtures with ATR FTIR spectroscopy. — *International Journal of Pharmaceutics* **319**, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.03.048>
- REIG, F. B., ADELANTADO, J. V. G. & MOYA MORENO, M. C. M. 2002: FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. — *Talanta* **58**, 811–821. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7)
- RITZ, M., VACULÍKOVÁ, L. & PLEVOVÁ, E. 2011: Application of infrared spectroscopy and chemometric methods for the identification of selected minerals. — *Acta Geodynamica et Geomaterialia* **8**, 47–58.
- SAJÓ, I. 1994: *Powder diffraction phase analytical system 1.7*. — Users guide, Aluterv-FKI Kft., Budapest, 1–81.
- SAVITZKY, A. & GOLAY, M. J. E. 1964: Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. — *Analytical Chemistry* **36**, 1627–39. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
- UDVARDI, B., KOVÁCS, I. J., FANCSIK, T., KÓNYA, P., BÁTHORI, M., STERCEL, F., FALUS, Gy. & SZALAI, Z. 2016: Effects of Particle Size on the Attenuated Total Reflection Spectrum of Minerals. — *Applied Spectroscopy* **61**, 283–292. <https://doi.org/10.1177/0003702816670914>
- WASHBURN, K. E. & BIRDWELL, J. E. 2013: Multivariate analysis of ATR FTIR spectra for assessment of oil shale organic geochemical properties. — *Organic Geochemistry* **63**, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.07.007>
- WENTZELL, P. D. & MONTONO, L. V. 2003: Comparison of principal components regression and partial least squares regression through generic simulations of complex mixtures. — *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **65**, 257–279. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(02\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(02)00138-7)
- WOLD, S., SJOSTROM, M. & ERIKSSON, L. 2001: PLS-regression: a basic tool of chemometrics. — *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **58**, 109–130. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1)
- WOODS, B., LENNARD, C., KIRKBRIDGE, K. P. & ROBERTSON, J. 2014: Soil examination for a forensic trace evidence laboratory — Part 1: Spectroscopic techniques. — *Forensic Science International* **245**, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.08.009>
- Kézirat beérkezett: 2017. 06. 16.

