

Melléklet

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

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

UDVARDI Beatrix 1,2*, KOVÁCS István János 1,3, STERCEL Ferenc 1, KÓNYA Péter 1,
FANCSIK Tamás 1, FALUS György 1

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

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

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

*e-mail: udvbeatrix@gmail.com

Appendix 1. Weight percentages (%) of the natural standards in the mineral mixtures are shown. The mixtures were prepared by weighing directly the mass of the natural standards on an analytical balance.

1. melléklet. Az ásványkeverékekben a mérlegen bemért sztenderdek tömegszázalékos (%) mennyisége.

Appendix 2. Parameters of the linear trend are shown characterizing the relationship between measured and predicted amounts of minerals. All principal components (PCR-38, PLSR-38) and their optimized numbers (PCR-opt, PLSR-opt) by cross-validation are used in the models, based on non-background corrected spectra.

2. melléklet. A mért és a különböző modellekkel becsült ásványmennyiségek közötti lineáris trend paramétereit. A teljes (PCR-38, PLSR-38) és a kereszttellenőrzés alapján optimalizált (PCR-opt, PLSR-opt) főkomponens számot használtuk a háttérkorrekció nélküli spektrumokon alapuló modellekben.

Determinációs együttható Coefficient of determination				Meredekség Slope			Tengelymetszet Intercept			
	PCR-38/ PLSR-38	PCR-opt	PLSR-opt	PCR-38/ PLSR-38	PCR-opt	PLSR-opt	PCR-38/ PLSR-38	PCR-opt	PLSR-opt	
muszkovit	A	0,81	0,83	0,93	0,90	1,23	1,28	9,33	6,51	1,03
	N	0,89	0,91	0,95	0,87	1,20	1,23	8,04	1,60	0,38
	1d	0,87	0,61	0,68	1,06	1,09	1,12	6,75	11,38	11,69
	N1d	0,93	0,59	0,65	1,06	0,96	0,99	6,35	11,07	9,98
	2d	0,90	0,76	0,67	1,13	1,15	1,12	4,89	10,36	10,46
	N2d	0,92	0,70	0,72	1,06	0,96	0,95	4,77	10,84	10,68
illit	A	0,69	0,65	0,70	0,78	1,05	1,04	3,29	-4,20	-4,30
	N	0,54	0,77	0,84	0,71	1,03	0,98	2,73	-0,07	1,14
	1d	0,75	0,61	0,64	1,10	1,27	1,26	-5,32	-15,20	-14,83
	N1d	0,76	0,60	0,62	1,02	1,37	1,34	-5,47	-16,69	-15,22
	2d	0,86	0,60	0,57	0,95	1,18	1,11	-0,15	-20,10	-17,73
	N2d	0,88	0,59	0,62	0,94	1,30	1,28	-1,91	-17,65	-16,87
kvárc	A	0,88	0,91	0,89	1,06	1,08	1,07	-1,16	-3,55	-3,11
	N	0,93	0,92	0,93	1,12	0,97	0,98	-4,61	-2,34	-2,89
	1d	0,91	0,96	0,95	1,12	1,10	1,08	-2,88	-7,67	-6,55
	N1d	0,89	0,90	0,91	1,05	0,74	0,77	-2,65	4,60	3,18
	2d	0,89	0,92	0,95	1,13	1,05	1,05	0,65	-3,74	-3,88
	N2d	0,82	0,72	0,79	0,94	0,66	0,69	-0,05	5,43	5,95
földpát	A	0,89	0,98	0,94	0,73	0,98	0,93	-3,10	-2,81	-3,43
	N	0,95	0,90	0,87	0,79	0,57	0,55	-1,46	2,11	2,16
	1d	0,91	0,96	0,96	0,86	0,99	0,99	-0,98	0,50	-0,26
	N1d	0,97	0,94	0,94	0,89	0,54	0,54	0,19	3,33	3,34
	2d	0,83	0,92	0,90	0,83	0,86	0,85	-1,60	1,40	1,10
	N2d	0,95	0,95	0,94	0,88	0,46	0,46	0,86	3,45	3,59
dolomit	A	0,94	0,97	0,95	1,22	1,08	1,10	-1,17	-2,91	-0,71
	N	0,91	0,89	0,87	0,79	0,68	0,70	4,12	2,38	2,30
	1d	0,94	0,99	0,99	1,07	1,17	1,10	-1,32	-1,83	-1,71
	N1d	0,91	0,95	0,94	0,79	0,61	0,62	0,40	2,86	3,11
	2d	0,91	0,98	0,98	1,14	1,22	1,17	-5,64	-0,61	-0,56
	N2d	0,92	0,92	0,94	0,79	0,67	0,65	0,18	3,79	3,12
kalcit	A	0,90	0,98	0,98	0,93	1,01	0,99	-5,81	3,45	1,17
	N	0,87	0,95	0,96	0,70	0,77	0,76	-2,28	4,79	4,53
	1d	0,84	0,98	0,98	0,92	1,08	1,08	-0,18	-0,87	-1,09
	N1d	0,92	0,99	0,99	0,76	0,75	0,75	3,37	2,19	2,36
	2d	0,94	0,97	0,97	0,93	1,12	1,09	-0,96	-0,30	0,01
	N2d	0,97	0,98	0,98	0,79	0,79	0,78	1,32	2,59	2,10
szmektit	A	0,89	0,84	0,76	1,00	0,89	0,86	5,26	1,20	6,56
	N	0,78	0,77	0,68	0,88	0,79	0,72	7,68	3,08	4,68
	1d	0,39	0,57	0,60	0,45	0,54	0,56	11,37	12,20	11,86
	N1d	0,48	0,71	0,72	0,54	0,66	0,66	10,58	10,09	10,02
	2d	0,42	0,86	0,87	0,57	0,77	0,79	7,38	9,23	8,62
	N2d	0,62	0,90	0,89	0,71	0,88	0,88	7,01	7,08	6,99
kaolinit	A	0,95	0,96	0,96	0,91	1,11	1,11	-2,98	-1,74	-1,19
	N	0,96	0,97	0,97	0,85	0,99	0,97	-1,59	-0,20	-0,16
	1d	0,97	0,96	0,96	0,98	1,04	1,06	-1,82	-1,09	-1,57
	N1d	0,97	0,97	0,97	0,90	1,02	1,03	-0,52	-1,23	-1,15
	2d	0,96	0,95	0,96	1,03	1,10	1,12	-1,53	-0,67	-1,14
	N2d	0,96	0,96	0,96	0,99	1,06	1,07	-1,27	-0,27	-0,61
		MIN	MAX	SZÓRÁS	MIN	MAX	SZÓRÁS	MIN	MAX	SZÓRÁS
	muszkovit	0,59	0,95	0,12	0,87	1,28	0,12	0,38	11,69	3,63
	illit	0,54	0,88	0,10	0,71	1,37	0,18	-20,10	3,29	8,05
	kvárc	0,72	0,96	0,06	0,66	1,13	0,15	-7,67	5,95	3,84
	földpát	0,83	0,98	0,04	0,46	0,99	0,18	-3,43	3,59	2,25
	dolomit	0,87	0,99	0,03	0,61	1,22	0,23	-5,64	4,12	2,57
	kalcit	0,84	0,99	0,04	0,70	1,12	0,14	-5,81	4,79	2,56
	szmektit	0,39	0,90	0,16	0,45	1,00	0,15	1,20	12,20	2,93
	kaolinit	0,95	0,97	0,01	0,85	1,12	0,07	-2,98	-0,16	0,68

Appendix 3. Parameters of the linear trend are shown characterizing the relationship between measured and predicted amounts of minerals. All principal components (PCR-38, PLSR-38) and their optimized numbers (PCR-opt, PLSR-opt) by cross-validation are used in the models, based on background corrected spectra.

3. melléklet. A mért és a különböző modellekkel becsült ásványmennyiségek közötti lineáris trend paramétereit. A teljes (PCR-38, PLSR-38) és a kereszttellenőrzés alapján optimalizált (PCR-opt, PLSR-opt) főkomponens számot használtuk a háttérkorrigált spektrumokon alapuló modellekben.

	Determinációs együttható <i>Coefficient of determination</i>			Meredekség <i>Slope</i>			Tengelymetszet <i>Intercept</i>			
	PCR-38/PLSR-38	PCR-opt	PLSR-opt	PCR-38/PLSR-38	PCR-opt	PLSR-opt	PCR-38/PLSR-38	PCR-opt	PLSR-opt	
muszkovit	A	0,92	0,70	0,92	0,96	1,16	1,37	6,77	7,35	1,53
	N	0,94	0,93	0,94	0,96	1,32	1,29	7,66	-0,46	-0,37
	1d	0,90	0,61	0,67	1,04	1,09	1,12	5,74	11,25	11,68
	N1d	0,96	0,58	0,63	1,09	1,00	1,02	5,23	11,54	10,90
	2d	0,93	0,75	0,67	1,18	1,14	1,12	3,91	10,30	10,46
	N2d	0,94	0,67	0,74	1,12	0,99	1,02	4,42	11,50	9,83
illit	A	0,74	0,65	0,74	0,81	1,11	1,04	-0,11	-7,03	-2,87
	N	0,56	0,79	0,82	0,68	1,05	1,01	2,48	-0,77	0,04
	1d	0,75	0,61	0,65	1,11	1,28	1,26	-6,23	-15,25	-14,93
	N1d	0,77	0,63	0,65	1,00	1,39	1,37	-5,20	-16,90	-15,77
	2d	0,81	0,60	0,57	0,80	1,17	1,10	-0,38	-20,29	-17,93
	N2d	0,82	0,57	0,60	0,75	1,29	1,22	-0,61	-18,97	-15,81
kvarc	A	0,91	0,92	0,85	1,18	1,23	1,09	-0,20	-6,37	-1,43
	N	0,92	0,90	0,90	1,25	0,99	0,95	-5,93	-1,13	-1,14
	1d	0,93	0,96	0,95	1,12	1,10	1,09	-2,09	-7,62	-6,52
	N1d	0,89	0,93	0,93	1,13	0,85	0,85	-4,13	1,13	0,71
	2d	0,92	0,92	0,95	1,19	1,04	1,04	-1,11	-3,49	-3,72
	N2d	0,88	0,80	0,82	1,03	0,76	0,77	-1,20	4,02	4,13
földpát	A	0,86	0,97	0,96	0,74	0,96	0,95	-4,69	-3,14	-3,34
	N	0,89	0,90	0,90	0,73	0,59	0,59	-3,83	1,23	1,07
	1d	0,91	0,96	0,96	0,85	0,99	0,99	-1,26	0,43	-0,35
	N1d	0,97	0,92	0,93	0,89	0,59	0,59	-0,56	2,75	2,72
	2d	0,79	0,92	0,90	0,80	0,87	0,85	-1,24	1,40	1,13
	N2d	0,94	0,94	0,92	0,86	0,52	0,52	0,58	2,98	3,08
dolomit	A	0,89	0,93	0,95	1,14	1,13	1,08	-1,04	-0,84	0,71
	N	0,85	0,82	0,85	0,78	0,63	0,63	0,92	4,70	5,02
	1d	0,93	0,99	0,99	1,07	1,16	1,11	-2,58	-1,89	-1,80
	N1d	0,92	0,93	0,93	0,79	0,57	0,57	-0,42	3,22	3,30
	2d	0,87	0,98	0,98	1,15	1,22	1,18	-6,40	-0,57	-0,48
	N2d	0,90	0,91	0,95	0,84	0,63	0,61	-1,20	3,97	2,99
kalcit	A	0,86	0,98	0,96	0,85	1,06	0,96	-5,14	0,10	-0,19
	N	0,89	0,96	0,96	0,65	0,67	0,67	2,52	2,69	3,01
	1d	0,82	0,98	0,98	0,91	1,08	1,08	0,71	-0,77	-0,94
	N1d	0,86	0,99	0,99	0,70	0,72	0,73	4,46	2,10	2,11
	2d	0,93	0,97	0,97	0,85	1,12	1,09	0,55	-0,12	0,19
	N2d	0,92	0,99	0,98	0,66	0,76	0,77	2,97	2,48	1,90
szmektit	A	0,86	0,72	0,80	1,08	0,81	0,88	11,30	4,79	2,91
	N	0,79	0,81	0,80	0,90	0,84	0,83	10,23	3,42	3,68
	1d	0,33	0,57	0,61	0,44	0,54	0,56	14,39	12,33	11,93
	N1d	0,45	0,73	0,74	0,59	0,69	0,69	11,79	10,16	9,78
	2d	0,46	0,86	0,87	0,64	0,76	0,79	9,89	9,23	8,60
	N2d	0,68	0,88	0,87	0,82	0,90	0,91	6,63	6,98	6,82
kaolinit	A	0,94	0,96	0,96	0,85	1,05	1,09	-4,21	-1,01	-2,36
	N	0,96	0,97	0,97	0,86	1,06	1,03	-2,73	-0,80	-0,28
	1d	0,96	0,96	0,96	0,96	1,04	1,06	-2,85	-1,10	-1,56
	N1d	0,97	0,96	0,96	0,95	1,09	1,09	-1,43	-1,47	-1,45
	2d	0,96	0,95	0,96	1,00	1,10	1,12	-1,59	-0,69	-1,15
	N2d	0,96	0,96	0,96	1,01	1,13	1,13	-1,37	-0,66	-0,73
	MIN			MAX			SZÓRÁS			
	muszkovit	0,58	0,96	0,14	0,96	1,37	0,12	-0,46	11,68	4,11
	illit	0,56	0,82	0,09	0,68	1,39	0,21	-20,29	2,48	8,05
	kvarc	0,80	0,96	0,04	0,76	1,25	0,15	-7,62	4,13	3,28
	földpát	0,79	0,97	0,04	0,52	0,99	0,17	-4,69	3,08	2,44
	dolomit	0,82	0,99	0,05	0,57	1,22	0,25	-6,40	5,02	2,97
	kalcit	0,82	0,99	0,05	0,65	1,12	0,17	-5,14	4,46	2,16
	szmektit	0,33	0,88	0,17	0,44	1,08	0,16	2,91	14,39	3,36
	kaolinit	0,94	0,97	0,01	0,85	1,13	0,08	-4,21	-0,28	0,97

4. melléklet.

Az összefüggések szignifikanciájának vizsgálatára F- és t-próbát hajtottunk végre, azonban ezek az adatok fenntartással kezelendők, tekintve hogy a tesztmintákon bemutatott R^2 egy szűk csoportra (10 db geológiai minta) vonatkozik.

A nullhipotézis, hogy nem áll fenn lineáris összefüggés a modellben becsült és a mért ásványmennyiségek között. Ellenkező esetben a modell – a felhasználó által választott megbízhatóság mellett (95%) - elfogadható. F-próbával a modellek egyetlen kivétellel (szmektit háttérkorrigált és 1. derivált spektrumaival képzett (BG1der) modell)-szignifikánsnak tekinthetők. Nem ilyen egyértelmű azonban a modellek megítélése, ha a t-próba eredményét is megnézzük. A regressziós együtthatók közül a tengelymetszetek több esetben nem tekinthetők szignifikánsnak, a meredekségre viszont ez nem volt jellemző. Valószínűleg ebben szerepet játszik az, hogy a statisztikát kevés mintán tudtuk elvégezni, illetve hogy a mért értékeknek – főleg a nyomnyi mennyiséghoz közel tartományban – a relatív intenzitásarányokon alapuló XRD meghatározása is bizonytalanságot hordoz. Példaként az összes főkomponenssel és a keresztennőrzés alapján optimalizált (opt) főkomponens számmal elvégzett, háttérkorrigált spektrumokon alapuló modellalkotás hipotézisvizsgálatának eredményét mutatjuk be.

4. melléklet/a: F-próba során a kapott F-érték szignifikanciája

	BG	BGN	BG1der	BGN1der	BG2der	BGN2der
muszkovit	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
muszkovit opt	0.003	0.000	0.008	0.010	0.001	0.004
illit	0.001	0.012	0.001	0.001	0.000	0.000
illit opt	0.005	0.001	0.007	0.006	0.009	0.011
kvarc	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kvarc opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
földpát	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
földpát opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
dolomit	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
dolomit opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kalcit	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kalcit opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
szmektit	0.000	0.001	0.083	0.033	0.032	0.003
szmektit opt	0.002	0.000	0.012	0.002	0.000	0.000
kaolinit	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kaolinit opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MIS	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
MIS opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
csillám	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
csillám opt	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

4. melléklet/b: A t-próba során a regressziós együtthatók p-értéke

		BG	BGN	BG1der	BGN1der	BG2der	BGN2der
muszkovit	Tengelymetszet	0.003	0.001	0.022	0.004	0.061	0.024
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
muszkovit opt	Tengelymetszet	0.129	0.829	0.055	0.045	0.026	0.019
	Meredekség	0.003	0.000	0.008	0.010	0.001	0.004
illit	Tengelymetszet	0.971	0.523	0.151	0.161	0.875	0.786
	Meredekség	0.001	0.012	0.001	0.001	0.000	0.000
illit opt	Tengelymetszet	0.202	0.822	0.042	0.033	0.009	0.025
	Meredekség	0.005	0.001	0.007	0.006	0.009	0.011
kvarc	Tengelymetszet	0.952	0.084	0.453	0.262	0.716	0.722
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kvarc opt	Tengelymetszet	0.066	0.690	0.004	0.572	0.201	0.246
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
földpát	Tengelymetszet	0.010	0.013	0.341	0.436	0.542	0.598
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
földpát opt	Tengelymetszet	0.003	0.223	0.431	0.010	0.269	0.001
	Meredekség	0.000	0.000	13.173	0.000	0.000	0.000
dolomit	Tengelymetszet	0.609	0.585	0.112	0.722	0.019	0.403
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
dolomit opt	Tengelymetszet	0.584	0.011	0.020	0.003	0.492	0.004
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kalcit	Tengelymetszet	0.029	0.087	0.778	0.025	0.690	0.028
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kalcit opt	Tengelymetszet	0.909	0.007	0.426	0.002	0.919	0.002
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
szmektit	Tengelymetszet	0.001	0.004	0.004	0.012	0.034	0.070
	Meredekség	0.000	0.001	0.083	0.033	0.032	0.003
szmektit opt	Tengelymetszet	0.130	0.166	0.001	0.003	0.001	0.006
	Meredekség	0.002	0.000	0.012	0.002	0.000	0.000
kaolinit	Tengelymetszet	0.023	0.073	0.058	0.277	0.321	0.399
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
kaolinit opt	Tengelymetszet	0.493	0.577	0.490	0.347	0.701	0.705
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MIS	Tengelymetszet	0.003	0.001	0.008	0.015	0.022	0.006
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
MIS opt	Tengelymetszet	0.512	0.831	0.016	0.010	0.307	0.351
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
csillám	Tengelymetszet	0.023	0.058	0.466	0.512	0.196	0.094
	Meredekség	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
csillám opt	Tengelymetszet	0.404	0.147	0.022	0.012	0.013	0.025
	Meredekség	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000