

Laser-indusoitu plasmaspektroskopia
mineraalikoostumuksen määrittämisessä
sulfidimineraalipitoisista kivistä

Pro gradu tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

21. huhtikuuta 2017

Tuomo Niilahti

Tiivistelmä

Tämän Pro gradu tutkielman teoreettisessa osassa on tutkittu kivinäytteiden analytyikkaan käytettyjä menetelmiä, sekä alkuaine että mineraalita-solla. Eri menetelmistä on koottu niiden toimintaperiaatteet, menetelmien ominaisuudet ja niiden soveltuvuus kivinäytteiden alkuaineiden sekä mine-raalien määrittämiseen. Erityisen huomion kohteena olivat rikki-pitoiset mi-neraalit, sillä ne ovat erittäin tärkeitä malmimineraaleja. Kokeellisessa osas-sa mitattiin sulfidimineraalipitoisia kivinäytteitä laser-indusoidulla plasmas-pektroskopiolla. Mittauksilla määritettiin kairasydännäytteen pinnan semi-quantitatiivinen alkuainekoostumus sekä mineraalikoostumus. Alkuainekoos-tumuksen määrittämistä varten alkuaineille valittiin tähän näytematriisiin sopivat spektriviivat. Näytteiden mineraalikoostumus määritettiin luokitte-lemalla spektrit muodon perusteella pienin neliösumma- (PNS) ja pääkom-ponenttianalyysimenetelmillä (PCA).

Mittaukset suoritettiin rikin atomiemission spektrialueilla, lähi-infrapuna-(NIR) ja vakuumiultraviolettipektrialueilla (VUV), joissa jälkimmäisellä alu-eella metallien ja rikin emissiot ovat voimakkaampia. NIR-alue oli erityisen kiinnostuksen kohteena, sillä sitä voidaan käyttää etämittauksessa. Spektri-alueiden tuloksia verrattiin ja todettiin, että NIR-alueelta voidaan parhaim-millaan tunnistaa sulfidimineraalit eroon toisistaan ja muista mineraaleista lähes yhtä tarkasti kuin VUV-alueelta. Myös rikin, sinkin, kuparin, kalsiumin ja bariumin määrittäminen eri spektrialueilta onnistui yhtä tarkasti, mut-ta kuparin kohdalla NIR:ssä ja bariumin kohdalla VUV:ssa tarvittiin eril-lisiä spektrikorjauksia. Näytteiden mineraalikoostumuksen määrittämisessä eri menetelmät toimivat yhtä hyvin päämineraalien määrittämiseen, mutta PCA:lla oli haastavampi luokitella näytteessä harvinaisemmat mineraalit.

Esipuhe

Haluaisin kiittää laser *in-situ* -projektin väkeä, Saara Kaskea, Sari Romppasta ja Heikki Häkkästä, mahdollisuudesta olla osana tätä tutkimusryhmää. Kiitokset heille myös kaikesta avusta mitä olen saanut heiltä erikoistyössäni ja gradun kirjoittamisessa. Erityiskiitos Saaralle, joka toimi graduohjaajani. Kiitokset Suomen Akatemialle tämän projektin rahoituksesta.

Käytetyt lyhenteet

AAS	Atomiabsorptiospektroskopia
AES	Atomiemissiospektroskopia
BSE	Takaisinheijastuvat elektronit
CF-LIBS	Kalibraatioton laser-indusoitu plamaspektroskopia
EDS	Energia-dispersiivinen röntgenspektroskopia
EPMA	Elektronimikroanalyysi
ESA	Euroopan avaruusjärjestö
FAAS	Liekki-AAS
GFAAS	Grafiittiuuni-AAS
HR-CS-AAS	Korkean resoluution jatkuvan säteilylähteen AAS
ICP	Induktiivisesti kytketty plasma
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plamaspektrometria
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty optinen emissiospektroskopia
LA	Laser-ablataatio
LIBS	Laser-indusoitu plamaspektroskopia
LOD	Havaitsemisraja
LOI	Häviö poltossa
LSQ	Pienin neliösumma -sovitus
MLA	Mineraaliliberaatioanalyysi
MS	Massaspektrometria
NIR	Lähi-infrapuna
NIST	National Institution of Standards and Technology
PC	Pääkomponentti
PGE	Platinaryhmän alkuaineet
PLS	Osittainen pienin neliösumma -sovitus
ppb	Miljardisosa
ppm	Miljoonasosa
ppt	Triljoonasosa
SEM	Pyyhkäiselektronimikroskopia
WDS	Aallonpituusdispersiivinen röntgenspektroskopia
VUV	Vakuumiultravioletti
XRD	Röntgendiffraktio
Z	Järjestysluku

Sisältö

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Käytetyt lyhenteet	iii
1 Johdanto	1
2 Rikkimineraalit	4
3 Kivinäytteiden analytiikka	8
3.1 Kivinäytteet näytematriisina	8
3.2 Näytteen valmistus	10
3.2.1 Näytteenotto	10
3.2.2 Näytteen valmistelu	11
4 Kemialliset analyysimenetelmät	14
5 Spektroskopiset analyysimenetelmät	15
5.1 GFAAS/FAAS	15
5.2 ICP-OES	18
5.3 LIBS	21
5.4 Massaspektrometria	26

5.5	Röntgenfluoresenssi	29
5.6	EPMA	33
6	Mineraalien tunnistamismenetelmät	36
6.1	Mikroskopia-menetelmät	36
6.2	Röntgendiffraktio	39
6.3	Raman-spektroskopia	41
6.4	Automaattinen mineralogia	45
7	Yhteenveto menetelmistä	48
	KOKEELLINEN OSA	52
8	Laitteisto	52
8.1	VUV	52
8.2	Yhdistetty VUV ja NIR mittaus	54
9	Toteamisrajan mittaus	56
9.1	Näytteiden valmistaminen	56
9.2	Rikin toteamisraja VUV-alueella	58
9.3	Rikin toteamisraja NIR-alueella	61
9.4	Rikkimineraalien mittaus	62

10 Pyhäsalmen kairasydännäytteiden mittaus	66
11 Alkuainekartat	68
11.1 Spektriviivojen valinta	68
11.2 Alkuainekartan määrittäminen	70
11.3 VUV-mittauksen alkuainekartat	72
11.3.1 Kalibrointikorjaus	73
11.3.2 Pohjajorjaus	74
11.3.3 Normitus	76
11.3.4 Väriskaalaus	77
11.3.5 VUV-mittauksen tulokset	78
11.3.6 Yhdistetty VUV ja NIR mittaustulokset	79
12 Mineraalien lajittelu	87
12.1 Pienin neliösumma -sovitus	87
12.1.1 Suoraan kytketty VUV	89
12.1.2 Yhdistetty mittaus	95
12.2 Pääkomponenttianalyysi	101
12.2.1 PCA-lajittelun suoritus	104
12.2.2 Tulokset	106

13 Etämittaus	113
14 Yhteenveto	115
Kirjallisuus	119

1 Johdanto

Mineraalit ovat luonnossa esiintyviä kiinteitä alkuaineita tai epäorgaanisia yhdisteitä, joilla on säännöllinen kiderakenne ja kemiallinen koostumus. Malmimineraalit ovat mineraaleja, joista rikastetaan teollisuuden metalleja. Teollisuusmineraaleiksi puolestaan kutsutaan muita teollisuuden käyttämiä mineraalisia luonnonvaroja. Malmimineraalit voidaan jakaa kemiallisen koostumuksen mukaan neljään ryhmään: metallit, oksidi-, sulfidi- ja muut malmimineraalit.¹ Näistä sulfidimineraalit sisältävät rikkiä (S^{2-}) ja ovat Suomen kaivostoiminnan kannalta erittäin tärkeitä mineraaleja.² Mineraalit muodostavat edelleen kivilajeja, jotka koostuvat yleensä useammasta kuin yhdestä mineraalista, ja kivilajit muodostavat kallioperän. Kallioperän alueista voidaan edelleen löytää esiintymiä. Esiintymää sanotaan malmiesiintymäksi, jos se sisältää malmimineraaleja tarpeeksi suurilla pitoisuuksilla, että sen hyödyntäminen on taloudellisesti kannattavaa.³

Kemiallisilla analyyseillä voidaan selvittää kivilajin alkuainepitoisuudet, ja tarvittaessa määrittäminen voidaan haluta tehdä pääkomponenttitasolla ($>1\%$), sivukomponenttitasolla ($1-0,01\%$) tai hivenainetarkkuudella ($<0,01\%$).⁴ Kemiallisten analyysien perusteella voidaan selvittää onko mineraaliesiintymä tarpeeksi rikas malmiksi. Myös mineraalien jatkojalostuksessa olennaista on, että voidaan valvoa prosessin toimivuutta prosessin eri vaiheissa kivilajien analytiikalla.⁵ Mineraalivarojen analytiikalle on myös ympäristöllisiä syitä, sillä esimerkiksi sulfidimineraalit muodostavat rikkihappoa reagoiessaan veden ja hapen kanssa aiheuttaen ympäristön happamoitumista. Kaivoksilla louhinta ja rikastusprosesseissa on siksi tärkeää erotella sulfidimineraalit muista mineraaleista erikoiskäsittelyyn louhinta- ja rikastusprosesseissa.⁶

Tarkat kemialliset analyysit kivinäytteistä suoritetaan laboratoriossa laitteistoanalyysimenetelmillä.⁷ Kivinäytteiden analyysit voidaan suorittaa myös paikan päällä (*in-situ*), mikä on hyödyllistä, sillä silloin näytteistä saadaan määritettyä tarvittavat tiedot nopeasti. Useaa laboratoriossa kivinäytteiden tutkimiseen käytettävää menetelmää sovelletaan myös *in-situ*-analytiikassa. Esimerkiksi voidaan käyttää käsin kannettavia laitteistoja⁸ tai tehdä jatkuvaa analyysiä kaivosten kuljetuslinjoilla.⁹

Kivinäytteiden tapauksessa usein pelkkä kemiallinen analyysi ei riitä kertomaan kaikkea esiintymän laadusta, sillä mineraalien hyödyntämisen ja prosessoinnin kannalta tärkeää on myös missä muodossa (mineraaleina) alkuaineet ovat. Esimerkiksi malmin prosessoinnissa hydrofiiliset partikkelit voidaan erotella hydrofobisista partikkeleista (vaahdotus). Näin erotellaan esimerkiksi sulfidimineraalit muista harmemineraaleista eli muista kuin hyödyntämisen kohteena olevista mineraaleista.^{5,9} Lisäksi yksi olennainen määritettävä asia kivinäytteistä on sen mineralogia eli mineraalien, niiden kemiallisten koostumuksien ja keskinäisten tekstuuriin muodostama kokonaisuus. Tekstuurit, kuten mineraalipartikkelien raekoko ja muoto kivessä, sekä harmemineraalit voivat vaikeuttaa tai rajoittaa malmin hyödyntämistä.^{5,10}

Kivinäytteiden tutkimiseen on siten monia menetelmiä, jotka vastaavat kivinäytteiden tutkimisen asettamiin erilaisiin tarpeisiin. Osalla menetelmistä pystytään vastaamaan useimpiin tai kaikkiin tarpeisiin, mutta ”täydellisemmät” menetelmät ovat aikaavieviä ja siten kalliimpia. Sen takia on tärkeä tietää mikä analyysimenetelmä sopii mihinkin kivinäytteiden analytiikan osaluueeseen. Tässä tutkielmassa esitellään erilaisia kivinäytteiden tutkimiseen soveltuvia ja käytettyjä menetelmiä, niiden toimintaperiaatteita sekä ominaisuuksia. Kokeellisessa osassa käytettiin laser-indusoitua plasm-spektros-

kopioa rikkipitoisten kiviäytteiden mittaamiseen. Tutkimustavoitteena oli selvittää etämittaussovelluksiin sopivan lähi-infrapunaspektrialueen soveltuvuutta mineraalien ja erityisesti rikkimineraalien tunnistamiseen.

2 Rikkimineraalit

Rikkimineraaleista tärkein ryhmä on sulfidimineraalit, jotka ovat metallin ja sulfidi-anionin (S^{2-}) muodostamia mineraaleja.¹ Niitä tunnetaan kolmisensataa, joista noin sata on kompleksisia sulfosuoloja. Päämineraaleina esiintyviä sulfideja on vain kolmisenkymmentä, ja loput sulfidimineraalit esiintyvät näiden kanssa yhdessä pieninä pitoisuuksina.¹¹ Sulfidimineraalit muodostavat myös malmikiviä, ja niihin kuuluu moni tärkeä malmimineraali. Yleisimpiä sulfidimineraaleja, rikkikiisua (FeS_2) ja magneettikiisua ($Fe_{1-x}S$), esiintyy pieninä pitoisuuksina (0.01-0.1%) lähes kaikissa kivissä.⁴ Näitä ei kuitenkaan käytetä raudan tuotannossa, sillä rikin erottaminen raudasta on työlästä ja rikki epäpuhtautena raudassa heikentää teräksen laatua. Sulfidimineraaleista ei myöskään tuoteta rikkiä.¹²

Taloudellisesti tärkeimmät sulfidimineraalit ovat yleisten metallien lähteet kuten kuparikiisu ($CuFeS_2$), sinkkivälke ($(Zn,Fe)S$) ja lyijyhohde (PbS). Kuparin, sinkin ja lyijyn tuotanto tapahtuu suurimmaksi osaksi näistä mineraaleista.¹² Sulfidimineraaleissa on usein epäpuhtautena pieniä määriä kultaa ja hopeaa, joka on myös yksi syy sulfidimineraalien louhimiseen.⁵ Lisäksi platinaryhmän alkuaineet (PGE) muodostavat sulfidimineraaleja, joita esiintyy hivenpitoisuuksina yhdessä yleisien sulfidimineraalien kanssa, erityisesti kuparisulfidimineraalien kanssa.¹¹

Toinen rikkiä sisältävä mineraaliryhmä on sulfaattimineraalit (SO_4^{2-}), johon puolestaan kuuluu tärkeitä teollisuusmineraaleja kuten kipsi ($CaSO_4 \cdot H_2O$), anhydriitti ($CaSO_4$) ja baryytti ($BaSO_4$). Kipsiä ja anhydriittiä käytetään sementeissä ja laasteissa, kun taas baryytti on pääasiallinen bariumin lähde.¹² Rikkipitoisia malmi- ja teollisuusmineraaleja on esitelty taulukossa 1.

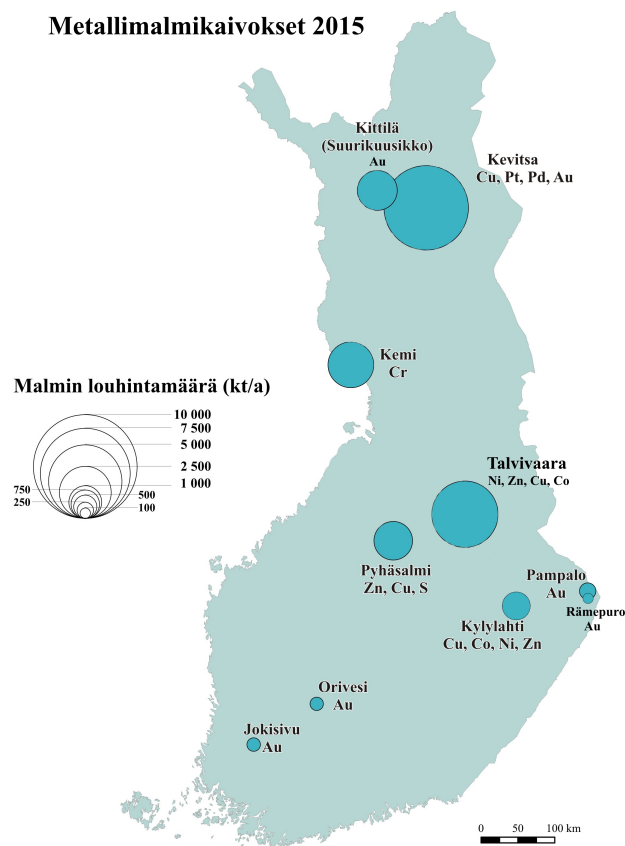
Taulukko 1: Rikkiptoiset mineraalit ja niiden stoikiometrinen kemiallinen koostumus (m-%). *x=0-0,17

Mineraalin nimi	Kaava	Stoikiometrinen koostumus(m-%)			
Rikkikiisu	FeS ₂	53,45% S	46,55% Fe		
Magneettikiisu	Fe _{1-x} S*	37,67% S	62,33% Fe		
Kuparikiisu	CuFeS ₂	34,94% S	30,43% Fe	34,63% Cu	
Sinkkivälke	(Zn,Fe)S	33,06% S	64,06% Zn	2,88% Fe	
Molybdeenihohde	MoS ₂	40,06% S	59,94% Mo		
Lyijyhohde	PbS	13,40% S	86,60% Pb		
Arsenikiisu	FeAsS	19,60% S	34,30% Fe	46,01% As	
Pentlandiitti	(Fe,Ni) ₉ S ₈	33,23% S	32,56% Fe	34,21% Ni	
Baryytti	BaSO ₄	13,74% S	58,84% Ba	27,42% O	
Kipsi	CaSO ₄ · H ₂ O	18,62% S	23,28% Ca	2,34% H	55,76% O
Anhydriitti	CaSO ₄	23,55% S	29,44% Ca	47,01% O	

Suomen malmimineraaliesiintymät ovat pääasiassa sulfidimineraalipitoisia. Nykyään Suomen kaivosteollisuus keskittyy lähinnä teollisuusmetallien ja arvometallien louhintaan. Suurimmat mineraaliesiintymät Suomessa sijaitsevat Talvivaarassa (Kuusamo), Kevitsassa (Sodankylä), Kemissä, Suurikuusikossa (Kittilä) ja Pyhäsalmeilla (Pyhäjärvi). Näistä Kemin, Talvivaaran, Kevitsan ja Pyhäsalmen esiintymät ovat sulfidimineraalipitoisia teollisuusmetalliesiintymiä ja Kittilän esiintymä sulfidimineraalipitoinen kulta- ja kupariesiintymä. Suomesta löytyy lisäksi useita pienempiä sulfidimineraalipitoisia kultaesiintymiä.² Suomen metallimalmiesiintymiä ja -kaivoksia on esitelty tarkemmin kuvassa 1 ja taulukossa 2.

Taulukko 2: Suomen metallimalmikaivokset vuonna 2015, niistä louhittu malmin määrä ja esiintymän arvioitu suuruus²

Nimi	Rikastus	Esiintymä	Vuodet
Talvivaara	Ni, Co, Zn	55/2100 Mt	2008-
Kevitsa	Ni, Cu, PGE	16,2/272 Mt	2012-
Kemi	Cr	44/190 Mt	1966-
Pyhäsalmi	Zn, Cu	53,6/67,4 Mt	1962-
Suurikuusikko	Au	6,0/57,6 Mt	2008-
Kylylahti	Co, Cu, Ni	1.7/9.8 Mt	2011-
Kutemajärvi	Au	3.0/3.4 Mt	1994-2003, 2007-
Jokisivu	Au	0.53/1.91 Mt	2009-
Pampalo	Au	1.27/1.89 Mt	1996, 2002, 2011-
Rämeपुरo	Au	0.052/0.29Mt	2015-



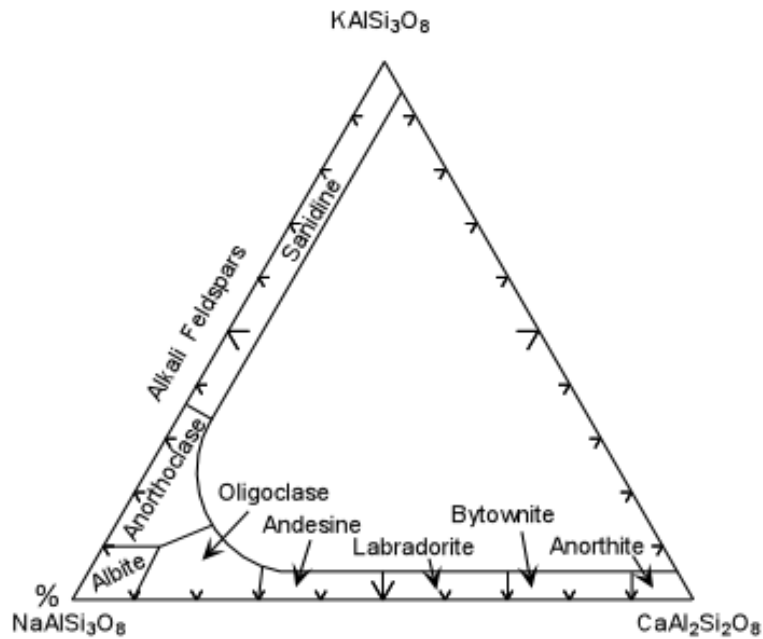
Kuva 1: Suomen metallimalmikaivokset vuonna 2015.²

Sulfidi- ja sulfaattimineraalien rikkipitoisuudet vaihtelevat kymmenistä prosenteista kuuteenkymmeneenprosenttiin (taulukko 1). Mineraalien suuret rikkipitoisuudet aiheuttavat ongelmia niiden hyödyntämisen kannalta, sillä rikki reagoi veden ja hapen kanssa rikkihapoksi aiheuttaen ympäristön happamoitumista. Rikkipitoisten mineraalien prosessointi ja louhiminen vaativat siksi erityistoimenpiteitä tämän estämiseksi. Ongelmaksi useimmiten muodostuu rikkipitoinen sivukivi (louhinnan sivutuote), ja erityisesti sen säilöminen turvallisesti.⁶ Esimerkiksi rikkikiisu on yleensä sulfidimineraalien louhinnassa sivutuote. Happamoitumisen estämiseksi malmin prosessointilinjoissa voidaan käyttää ylimääräistä prosessia, joka erottaa rikkipitoiset harmemineeraalit muista harmemineraaleista. Rikkipitoisten mineraalien tutkiminen on näin taloudellisten ja ympäristöllisten syiden vuoksi tärkeää.⁹

3 Kivinäytteiden analytiikka

3.1 Kivinäytteet näytematriisina

Näytematriisi, eli näytteen kaikki muu kuin analyysin kannalta kiinnostava osa, vaikuttaa mittauksiin häiritsemällä mittauksen vastetta. Näitä vaikutuksia kutsutaan matriisiefekteiksi.¹³ Kivinäytteet ovat matriiseiltaan monimutkaisimpia näytteitä. Kivet koostuvat yhdestä tai useammasta mineraalista. Mineraaleja tunnetaan yli 4000 erilaista, joista kuitenkin vain muutama kymmenen mineraalia ovat yleisiä (yleensä silikaattimineraaleja).^{3,4} Vielä hankalammaksi kivimatriisin tekee vaihtelu mineraalien kiderakenteessa: mineraalien kemiallinen koostumus eroaa useimmiten jonkin verran stoikiometrisestä koostumuksesta, sillä mineraalin kiderakenteeseen voi korvautua toinen noin samankokoinen ja samanvarauksinen alkuaine.¹⁴ Korvautumisen vuoksi mineraalien alkuaineiden suhteelliset pitoisuudet voivat vaihdella suurestikin, ja jos korvautuminen on suurta joskus määritellään uusi mineraali. Esimerkiksi määsälpämineraalit jaetaan eri mineraaleiksi niiden korvautumisasteen mukaan (kuva 2). Mineraalien kiderakenteeseen voi korvautua myös mineraaliin ”kuulumattomia” harvinaisempia alkuaineita. Kivinäytteissä voi lisäksi esiintyä jalometalleja puhtaina alkuainepartikkeleina (esimerkiksi Au).⁵



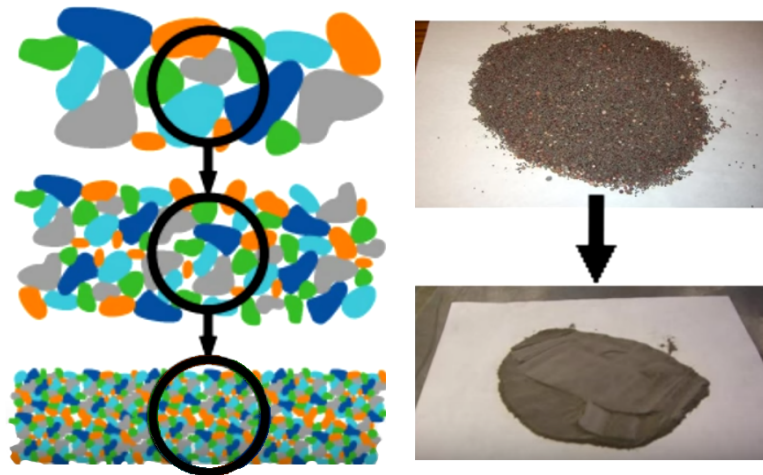
Kuva 2: Maasälpämineraalit jaetaan eri mineraaleiksi niiden $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$ ja $CaAl_2Si_2O_8$ pitoisuuksien mukaan. Tällaisia substituutiosarjoja kuvataan kolmiolla, ja kolmion eri pitoisuusalueiden mukaan määritetään sarjan eri mineraalit.¹⁵

Kivinäytteissä on sen eri mineraalien sekä korvautumisen puolesta kymmeniä tai useita kymmeniä alkuaineita. Alkuaineet ovat lisäksi jakautuneet epätasaisesti kivinäytteissä, sillä mineraalit ovat jakautuneet epätasaisesti vaihtelevan kokoisiin ja muotoisiin partikkeleihin (tekstuurit).⁵ Kivinäytteet ovat verrattain epähomogeenisia näytteitä, ja epähomogeenisuus vaikeuttaa niiden analytiikkaa. Matriisiefektien vaikutusta analytiikassa voidaan vähentää sopivalla näytteenkäsittelyllä.

3.2 Näytteen valmistus

3.2.1 Näytteenotto

Jos mittausta ei voida suorittaa paikan päällä, täytyy mitattavasta asiasta ottaa näyte. Näytteen täytyy olla edustava, eli sen tulee vastata mittauksen kohdetta. Jos näyte ei ole edustava saadaan analyysimenetelmästä riippumatta virheellisiä tuloksia. Näytteenotto on siksi yksi suurimmista analytiikan virheenlähteistä.¹⁶ Otettavan näytteen määrä riippuu näytteen homogeenisuudesta: mitä homogeenisempi aines on, sitä vähemmän näytettä tarvitsee ottaa, että näyte olisi edustava.¹⁶ Geologiset materiaalit murskataan tämän takia hienommaksi (kuva 3). Toinen seikka kiviläytteenäytteenotossa on ”hippuefekti”: Arvometalliesiintymissä (kulta, hopea ja platinaryhmän alkuaineet) metallipitoisuudet ovat äärimmäisen pieniä, vain joitain gramoja tonnia kohden. Jos näytteessä sattuu olemaan hippu, jossa analysoitavaa metallia on paljon, näytteenoton virhe tulee olemaan suuri. Tämän takia hivenpitoisuuksien analytiikassa näytteen määrän tulee olla suuri.⁷



Kuva 3: Kiviläytteen partikkelikoon vaikutus näytteenottoon. Homogeenisesta näytteestä saadaan otettua edustavampi näyte samalla näytemäärällä.¹⁷

Kivinäytteitä otetaan geokemialliseen analyysiin esimerkiksi malminetsintätarkoituksessa,¹⁸ tai mineraalien prosessointilinjojen toiminnan seuraamiseksi.⁹ Malminetsintää tehdään joko pintanäytteenä (lapio tai kaivinkone) tai syväkairauksena. Pintanäytteitä analysoimalla voidaan tunnistaa mahdolliset esiintymät, kun taas kairauksella määritetään malmiesiintymän laajuutta kilometrienkin syvyydestä.¹⁸ Mineraalien prosessoinnissa kivinäytteiden kemiallinen analyysi kertoo prosessointilinjojen toimivuudesta. Esimerkiksi rikastusprosessissa kemiallinen analyysi prosessiin syötettävästä malmista, rikasteesta ja jätteestä kertoo kuinka hyvin rikastusprosessi toimii.⁹

3.2.2 Näytteen valmistelu

Näytteen valmistelun tehtävä on tehdä näytteestä sopiva analyysimenetelmille. Näytteen kokoa yleensä pienennetään mittauksia varten. Tämän takia näyte pitää jauhaa hienoksi, että näytteen jakamisessa osiin näyte pysyy edustavana.¹⁶ Näytteen jauhaminen hienoksi parantaa myös analytiikassa mahdollisesti käytettävien kemikaalien tehokkuutta.¹⁹

Kivinäytteiden valmistelu alkaa kuivauksella. Näytteet tulee aina kuivata, sillä vesi vaikuttaa punnitustuloksiin ja mahdollisesti myös mittauksiin.¹⁶ Kuivaus tapahtuu uunissa alle sadan asteen lämpötilassa. Kuivaamisen jälkeen näyte murskataan hienommaksi jauhamista varten. Jos näyte täytyy jakaa edelleen pienempiin osanäytteisiin, murskataan näyte jo tässä vaiheessa mahdollisimman hienoksi, että näytteen jakaminen onnistuu edustavimmin.⁷

Jauhamisessa näyte jauhetaan erittäin hienoksi, alle 100 μm partikkelikokoon. Jauhamisvaiheessa huomionarvoista on, että myllyn materiaalista tulee aina pieniä määriä kontaminaatiota. Myllyn materiaali pitää valita näytteestä mitattavien alkuaineiden perusteella. Käytetyt materiaalit ovat eri-

laiset teräkset (Fe, Mn, Ni, Cu, Cr tai Co kontaminaatio, teräslaadusta riippuen), wolframikarbidi (W, Co kontaminaatio) ja agaatti (Si kontaminaatio). Wolframikarbidia käytetään tarkuutta vaativassa analyysissä,⁷ sillä materiaalina se on erittäin kovaa, ja aiheuttaa siksi vain vähän kontaminaatiota.¹⁶

Hienoksi jauhattua ja sopivan kokoisiin osiin jaettua näytettä voidaan käyttää analyysiin sellaisenaan joillakin menetelmillä.⁷ Jauhe voidaan myös puristaa pelleteiksi analyysiä varten. Jauheessa ja pelleteissä alkuaineet ovat kuitenkin edelleen jakautuneet hieman epätasaisesti niin sanottujen mineralogisien efektien vuoksi (jäljelle jääneet mineraalipartikkelit), ja näytematriisin vaikutus on vielä merkittävä. Yleensä jauhattu kivinäyte liuotetaan happoon tai sulatetaan suolaan, että saadaan mineraalipartikkelit hajotettua ja näytteen matriisi samanlaiseksi mittauksiin. Tällöin saadaan määritettyä koko näytteen keskimääräiset alkuainepitoisuudet, mutta toisaalta menetetään tieto alkuaineiden jakaumasta näytteessä.⁴ Myös selektiivisiä, vain analyytit liuottavia, liotusmenetelmiä käytetään.⁷

Kivijauheen liuottamiseen käytetään happojen yhdistelmiä. Yleisesti käytetään suolahapon (HCl), typpihapon (HNO₃), perkloorihapon (HClO₄), vetyfluorihapon (HF) ja vetyperoksidin (H₂O₂) sekoituksia. Kuningasvesiliuotusta (3 osaa HCl, 1 osa HNO₃) voidaan käyttää päämetallien liuottamiseen näytteestä. Kivi­näytteen kokonaisanalyysiin käytetään HF-HClO₄ -liuotusta, sillä silikaattimineraalien liuotus vaatii vetyfluoridihapon. Liuotusta voidaan nopeuttaa käyttämällä ultraääntä²⁰ tai mikroaaltoja.²¹ Suolasulate puolestaan valmistetaan sulattamalla näyte alkaliperoksidiin, esimerkiksi natriumperoksidiin (Na₂O₂).⁷ Valmistetuista liuoksista ja suolaseoksista voidaan analysoida alkuaineet eri menetelmin.

Arvometallit erotellaan kivijauheesta yleensä *Pb-fire-assay* -menetelmällä.

Menetelmässä saadaan sopivia kemikaaleja käyttämällä sulattamalla näyte noin 1100 °C lämpötilassa eroteltua arvometallit lyijyoksiidiin ja matriisialkuaineet kuonaan. Lyijyoksidinapista saadaan edelleen analysoitua arvometallien suhteelliset pitoisuudet liuottamalla ja analysoimalla se laitteistomenetelmin.²² Syanidiuttoa käyttämällä voidaan erottaa kivijauheesta kupari, kulta ja hopea selektiivisesti analysointia varten.⁷

4 Kemialliset analyysimenetelmät

Gravimetriset menetelmät ovat ensimmäisiä geologisten näytteiden tutkimiseen kehitettyjä menetelmiä. Niissä näytteestä valmistetusta liuksesta saadaan saostettua alkuaineet ensin ryhmittäin ja lopuksi yksitellen sopivin reagenssein. Punnitsemalla sakka saadaan laskettua alkuaineen pitoisuus.¹⁶ Gravimetria on kuitenkin hidas menetelmä ja se vaatii tekijältä vankkaa kokemusta. Siksi uudemmat analyysimenetelmät, joilla voidaan mitata liuksesta alkuaineet suoraan, ovat syrjäyttäneet sen lähes täysin. Korvaavia menetelmiä olivat aluksi liekkifotometri, spektrofotometria ja kompleksometrinen titraus. Nämäkin menetelmät ovat sittemmin korvautuneet moderneilla laitteistomenetelmillä. Joitain perinteisiä kemiallisia analyysimenetelmiä käytetään kivinäytteiden tutkimiseen vielä tänäkin päivänä.⁴

Gravimetrisia menetelmiä käytetään nykyään vielä haihtuvien yhdisteiden määrän määrittämiseen (*loss on ignition, LOI*) ja vaihtoehtoisena analyysimenetelmänä arvometallien määrittämiseen.⁷ LOI-määrittämisellä saadaan määritettyä näytteen hehkutuksessa haihtuvien aineiden eli veden, hiilen, rikin ja orgaanisen aineen määrä.⁴ Gravimetrisella kullin ja hopean määrittämisellä saadaan määritettyä arvometallipitoisuudet laajemmalla konsentraatioalueella kuin instrumentaalisilla menetelmillä, mikä tulee kyseeseen lähinnä kulta- ja hopearikkaissa näytteissä.⁷

5 Spektroskopiset analyysimenetelmät

Spektroskopiset menetelmät perustuvat sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutukseen aineen kanssa. Sähkömagneettinen säteily voi absorboitua, emittoitua tai siirtää aineen atomien elektronien tai ytimien kanssa. Absorptiossa kvantittunut tila vastaanottaa valokvantin energian ja virittyy korkeammalle tilalle. Viritystilasta voi purkautua emissiolla, jossa elektroni siirtyy puolestaan alemmalle kvantittuneelle tilalle vapauttaen energiaeron sähkömagneettisena säteilyä. Absorptio- ja emissioprosessien mittaaminen näiden tilojen välillä johtavat spektroskopiaan: atomeilla atomiabsorptiospektroskopiaan (AAS) ja atomiemissiospektroskopiaan (AES), molekyyleillä värähdys- ja rotaatiospektroskopiaan.²³

5.1 GFAAS/FAAS

Atomiabsorptiospektroskopiassa (AAS) näyte höyrystetään ja atomisoidaan korkeassa lämpötilassa liekillä tai uunissa. Atomisoituun näytteeseen kohdistetaan analysoitaville alkuaineille sopivaa säteilyä, jonka näytteen alkuaineet absorboivat. Näytteen läpäisevästä säteilystä voidaan mitata näytteen absorptiokertoimen, joka on verrannollinen absorboivan aineen konsentraatioon. Atomiabsorptiospektroskopia on herkkä mittaustekniikka, jolla voidaan määrittää alkuaineet monimutkaisestakin näytteestä yksi kerrallaan. Näytteenä AAS:ssa käytetään liuoksia, joka mahdollistaa näytteen pää- ja hivenkomponenttien analysoinnin sopivaa AAS-tekniikkaa, laimennuksia tai konsentroitua käyttämällä. Analysoitavat alkuaineet voidaan todeta ppm ($1/10^6$) - ppt ($1/10^{12}$) tarkkuudella. AAS kalibroidaan tunnettujen konsentraatioiden kalibraatioliuoksilla, joilla saadaan määritettyä analyysin absorptiokertoimen

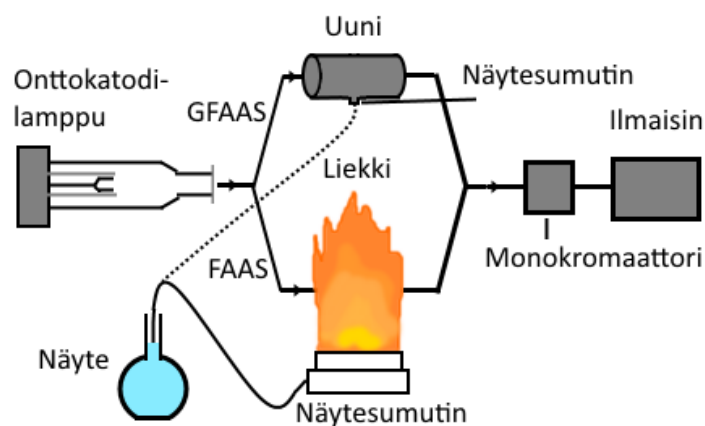
riippuvuus sen konsentraatiosta.¹⁶

Säteilylähteenä atomiabsorptiospektroskopiassa käytetään onttokatodilampuja, joilla saadaan tuotettua analysoitavalle alkuaineelle sopivaa säteilyä. Onttokatodilampun sisältämä neon- tai argon-kaasu ionisoidaan, ja ionit kiihdytetään katodille. Katodin päällysteenä käytetään samaa alkuainetta kuin analyytti, jotta saadaan tuotettua absorptioon sopivaa säteilyä. Ionisoituneet kaasuatomit irroittavat ja samalla virittävät katodin päällysteen alkuaineen atomeja. Lopulta syntyy erittäin kapea-aallonpituista säteilyä atomien viritystilan purkautuessa emission kautta.¹⁶

Säteilylähteenä voidaan myös käyttää jatkuvaa säteilyä, joka on uusin sovellus atomiabsorptiomenetelmien alalla (*high resolution continuum source* HR-CS-AAS). Tässä menetelmässä käytetään kapeiden atomiemiisioviivojen sijasta laaja-alaista, koko mittausalueen kattavaa jatkumusäteilyä. Nämä säteilylähteet lähettävät 10-100 kertaa intensiivisempää säteilyä kuin onttokatodilamput mahdollistaen herkemmän mittauksen kuin perinteisessä AAS-mittauksessa. Korkean resoluution spektrometrillä saadaan mitattua absorbanssin lisäksi myös aallonpituusalue. Spektrometrin hilaa säätämällä voidaan mitata yksitellen peräkkäin noin 10-15 alkuainetta minuutissa. Menetelmä myös mahdollistaa alkuaineiden määrittämisen atomisoinnin jälkeen syntyvien molekyylien absorptiosta.²⁴

Atomiabsorptiomenetelmät jaetaan atomisointimenetelmän mukaan liekki (FAAS) ja grafiittiuuni-atomiabsorptiospektroskopiaan (GFAAS, kuva 4). Liekkiatomiabsorptiossa liuosmainen näyte sumutetaan aerosolina liekkiin, jolloin näyte hyörystyy heti ja atomisoituu. Samalla muodostuu myös molekyylejä, jotka heikentävät analyytin signaalia. Liekin lämpötila vaihtelee 2400 - 4800 K välillä käytetyistä kaasuista riippuen. Yleensä käytetään asetyleeniä,

joka poltetaan ilmassa. Liekissä atomisoidun näytteen läpi lähetetään käytetyn säteilylähteen säteily. GFAAS-menetelmässä puolestaan käytetään grafiittista valmistettua suljettua kammiota, ”uunia”. Näyte injektoidaan uuniin ja uuni lämmitetään 2000 K/s nopeudella höyrystäen ja atomisoiden näytteen heti. Uunin sisäilma on korvattu argonilla grafiitin hapettumisen estämiseksi. Uunissa on ikkunat joiden läpi säteilylähteen säteily pääsee näytteelle ja ulos.¹⁶



Kuva 4: GFAAS- ja FAAS-laitteistot eroavat vain atomisointimenetelmän osalta. AAS:sä näyte injektoidaan atomisoitavaksi liekkiin tai uuniin. Monokromaattorilla valitaan tarkasti vain analyytin absorboima aallonpituus, jonka intensiteetti mitataan ilmaisimella.

GFAAS on tarkempi analyysimenetelmä kuin FAAS, sillä grafiittiuunissa analyytti on pitempään säteilylähteen säteilyn tiellä, koska grafiittiuuni on suljettu tila. Liekkiä käytettäessä analyytti nousee liekin mukana nopeasti ohi säteilylähteen. Lisäksi grafiittiuunissa muodostuu argon-ympäristön vuoksi vähemmän mittausta häiritseviä molekyylejä. GFAAS-menetelmässä voidaan myös konsentroida laimea näyte injektoimalla ja atomisoimalla usea vertaisnäyte grafiittiuunissa ennen mittausta.¹⁶ GFAAS-menetelmää käytetäänkin äärimmäistä tarkkuutta vaativaan analyysiin. GFAAS on kuitenkin

haastavampi käyttää ja laitteistoltaan sekä käyttökustannuksiltaan kalliimpi menetelmä kuin FAAS.²⁵

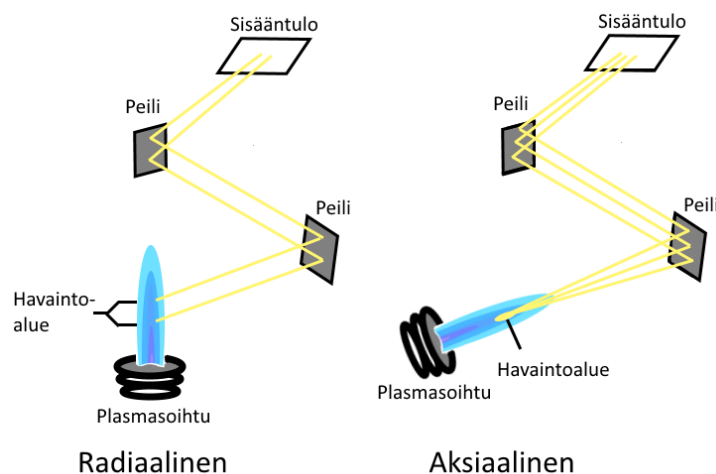
Kivinäytteiden analytiikkaan AAS-menetelmiä käytetään lähinnä arvometallien analytiikkaan menetelmän tarkkuuden ja spesifisyyden vuoksi.⁷ AAS-menetelmät vaativat kivinäytteen liuotuksen tai analyytin eristämisen näytteestä (*fire assay*, selektiivinen uutto), joten ne ovat vaihtoehtoisia muiden liuosmenetelmien kanssa. Perinteisillä AAS-menetelmillä alkuaineiden määrittäminen tapahtuu yksitellen, minkä vuoksi muut analyysimenetelmät ovat käytännöllisempiä alkuaineanalytiikassa. AAS-laitteistot sekä niiden käyttökustannukset ovat kuitenkin halvempia kuin ICP-menetelmien.²⁶ Uusi HR-CS-AAS -menetelmä mahdollistaa nopeamman alkuaineanalytiikan halvemmilla kustannuksilla, ja voi tulevaisuudessa nousta muiden liuosanalytiikkamenetelmien rinnalle.²⁴

5.2 ICP-OES

Induktiivinen plasmaemissiospektroskopia (ICP-OES) on atomiemissiospektroskopian muoto. Siinä atomisoidaan nestemäinen tai kaasumainen näyte injektoimalla se kemiallisesti inerttiin argonplasmaan. Plasman muodostamisessa aluksi kipinällä saadaan aikaan argonkaasun ionisointi ja vapaita elektroneja. Sitten oskilloiva magneettikenttä kiihdyttää ioneja ja elektroneja, ionisoiden ja lämmittäen argonia ketjureaktion tavoin synnyttäen nopeasti plasman. Plasman lämpötila on noin 10 000 K, ja aerosolina injektoitu näyte hyörystyy ja atomisoituu heti törmäyksissä plasman atomeihin viritetyen samalla elektronisesti. Plasman energian ollessa korkea törmäykset voivat johtaa myös näytteen alkuaineiden ionisaatioon. Virittyneiden atomien ja ionien viritystilan purkautuessa vapautuu emissiosäteilyä, josta voidaan

määrittää näytteen alkuaineet kvantitatiivisesti.²⁷ Säteilyä emittoivat sekä näytteen atomit että ionit vaikka menetelmä luetaankin atomiemissiospektroskopiaan, joskus menetelmästä käytetäänkin myös lyhennystä ICP-AES.

ICP-OES -menetelmällä voidaan määrittää käytännössä kaikki alkuaineet, ja useimmat alkuaineet voidaan määrittää samanaikaisesti, sekä hiven- että pääalkuainetasoilla.²⁶ Emissiospektrin mittaus voidaan menetelmässä suorittaa kahdella tavalla: aksiaalisesti tai radiaalisesti (kuva 5). Aksiaalisessa mittauksessa ilmaisinsijainti sijaitsee plasmasoihdun päässä ja emissiospektri mitataan plasman suuntaisesti. Tällöin mittaus on herkempi, mikä mahdollistaa hivenaineiden mittauksen. Aksiaalinen mittaus on toisaalta myös herkempi näytteen matriisin aiheuttamille häiriöille. Radiaalisessa mittauksessa plasman emissiospektri mitataan kohtisuorasti. Tällöin voidaan myös valita analyylille sopiva lämpötila-alue plasmasoihdusta. Radiaalinen mittaus ei kuitenkaan ole niin herkkä kuin aksiaalinen. Radiaalinen mittaus on toisaalta myös vähemmän herkkä häiriöille, ja sen takia sitä käytetään suurien konsentraatioiden määrittämiseen.²⁸



Kuva 5: Aksiaalinen ja radiaalinen mittaus ICP-OES-menetelmässä. Mukailtu lähteestä.²⁸

Emissiospektrit ovat erittäin monimutkaisia, sillä elektronisia tiloja joilta emittoida on alkuaineilla kymmenistä tuhansiin.²³ Samasta alkuaineesta voi muodostua myös ioneja, joiden elektroniset tilat eroavat vastaavan atomin tiloista, mikä monimutkaistaa plasman emissiospektriä entisestään. Lisäksi näytteessä on useimmiten useita alkuaineita, joten emissiospektristä havaitaan useiden alkuaineiden emissioviivat. Siksi alkuaineiden määrittäminen tehdään havainnoimmalla alkuaineelle sopivaksi todetun spektriviivan intensiteettiä. Spektriviivoja valittaessa huomioidaan näytteen muiden alkuaineiden spektriviivojen aiheuttama mahdollinen häiriö, ja valitaan näytematriisiin sopiva häiriötön spektriviiva.²⁶

Kevyillä alkuaineilla kuten, boori, fosfori, typpi, rikki ja hiili, emissio tapahtuu vakuumiultravioletialueella (10-200 nm), jossa ongelmana on että ilman happi absorboi emissiosäteilyn ja mittauksessa happi täytyy korvata soveltuvalla kaasulla. Alkalimetalleilla emissioviivat sijaitsevat puolestaan lähi-infrapuna alueella. Spektrometrit täytyy suunnitella kullekin aallonpituusalueelle sopivaksi, mikä rajoittaa samanaikaisesti määritettävien alkuaineiden määrää.²⁶ ICP-OES-menetelmällä voidaan kuitenkin määrittää samanaikaisesti 70 alkuainetta.²⁸

ICP-OES kalibroidaan tunnettujen konsentraatioiden kalibraationäytteillä, joiden avulla saadaan kalibraatiosuora eli valitun spektriviivan intensiteetin tai pinta-alan riippuvuus alkuaineen konsentraatiosta. Kalibraatiosuoraan vertaamalla saadaan määritettyä näytteen alkuaineen konsentraatio.²⁶ Menetelmässä voidaan käyttää myös erilaisia kalibraatiostrategioita, kuten multilineaarista regressiota, joka tulee kyseeseen jos näytematriisista löytyy alkuaineita jotka aiheuttavat toisilleen paljon spektrihäiriöitä (esim. raskasmetallit). Multilineaarisen regression avulla voidaan määrittää häiriöalkuai-

neiden vaikutus analyytin emissioviivan intensiteettiin ja määrittää näin analyytti tarkasti spektrihäiriöstä riippumatta²⁸

ICP-OES on käytetyin menetelmä geologisten näytteiden laboratorioanalytiikassa alkuaineanalyysiin. Menetelmällä voidaan määrittää näytteen kaikki alkuaineet sekä hiven että pääalkuainetasolla.⁷ Alkuaineiden määrittäminen sillä on nopeaa ja suurin osa alkuaineista voidaan myös määrittää erittäin tarkasti, jopa noin ppb ($1/10^9$) toteamisrajoilla.¹⁶ Näytteen valmistus mittaukseen on menetelmän aikaanvievin osa, sillä näytteen pitää olla liuos tai kaasu. Kivinäytteiden liuottaminen on hidasta, vaarallista ja joidenkin mineraalien kohdalla haastavaa (ks. luku 3.2.2). Liuosmenetelmänä ICP-OES on jokseenkin riippumaton näytteen matriisista, mutta liuoksista mitattaessa menetetään tietoa esimerkiksi alkuaineiden jakautumisesta näytteessä. Jos tämä halutaan määrittää, voidaan käyttää kiinteitä näytteitä ja laser-ablaatiota (LA-ICP-OES), jossa korkeaenergisellä laserpulsilla saadaan irroitettua ja muutettua plasmaksi hallittu määrä näytettä näytteen pinnasta ja plasman alkuaineet johdetaan edelleen ICP-plasmaan mitattavaksi.²⁹ Se kuitenkin vaatii tietoa näytteen matriisin vaikutuksesta mittaukseen, sillä plasman muodostuminen laserablaatiossa riippuu siitä suuresti.³⁰ Suoraan laser-ablaatiossa muodostuneesta plasmasta mitataan laser-indusoidussa plasm-spektroskopiassa (ks. luku 5.3).

5.3 LIBS

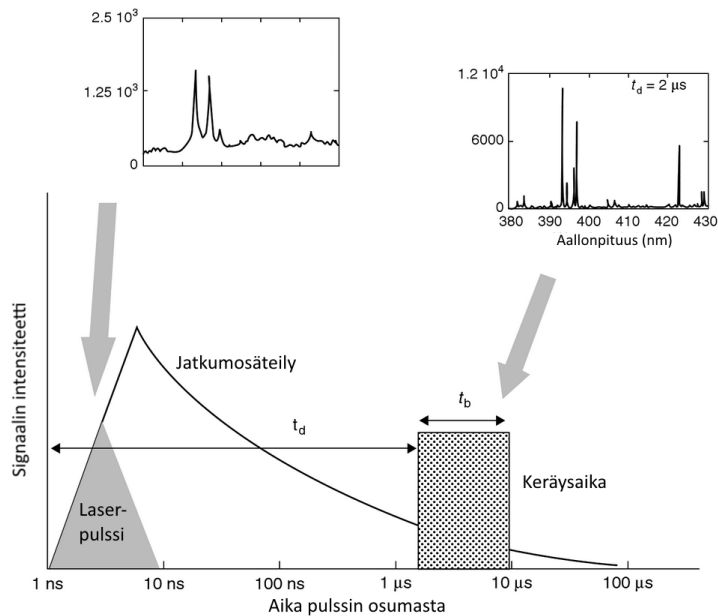
Laser-indusoitu plasm-spektroskopia (*laser-induced breakdown spectroscopy*, LIBS) on atomiemissiospektroskopian muoto, jossa näyte atomisoidaan ja viritetään muodostamalla siitä plasmaa korkeaenergisellä laserpulsilla. LIBS:n emissiosignaali on lähes samanlainen kuin ICP-OES:n, sillä molemmissa me-

netelmissä mitataan plasman emissiota. Ero menetelmien välillä on miten plasma muodostetaan, mikä vaikuttaa plasman ominaisuuksiin ja lopulta sen emissiospektriin. LIBS-menetelmässä lyhytaikaisella (nanosekunneista femtosekunneihin) ja tiheään fokusoidulla laserpulsilla saadaan irroitettua ja höyrystettyä noin 100 pg - 10 µg ainetta näytteen pinnalta (ablatointi). Höyrystynyt aine saa edelleen laserpulsista energiaa ja muuttuu plasmaksi. Laserpulsin loputtua plasma alkaa jäähtymään ja hajoaa lopulta. Plasmassa alkuaineet ovat ioni- ja atomimuodossa, ja virittyneet alkuaineet lähettävät atomi- ja ioniemissiosäteilyä joka voidaan mitata. Emissiosäteilyn perusteella voidaan määrittää näytteen alkuaineet reaaliajassa kvalitatiivisesti, sekä parhaimmillaan kvantitatiivisesti³¹ Menetelmällä voidaan määrittää kaikki litiumia raskaammat alkuaineet, ja jopa vety.³²

Näytteenä LIBS-menetelmässä voidaan käyttää kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä, sekä aerosoleja. LIBS:n vahvuutena on sen nopeus, mitattua spektristä voidaan määrittää näytteen kaikki alkuaineet samanaikaisesti, ja LIBS ei vaadi työlästä näytteenkäsittelyä. Lisäksi ablatoinnilla voidaan puhdistaa mittauspinta esimerkiksi liasta tai oksideista ennen mittaus- ta. Näiden etujen vuoksi LIBS-mittauksissa käytetäänkin yleensä kiinteitä näytteitä.³¹

Plasman elinaika on joitain mikrosekunteja, ja plasman emissiosignaali muuttuu sen elinajan aikana. Plasman muodostumisen aikana neutraaleista atomeista irtoaa elektroneja ja muodostuu ioneja. Vapaat elektronit plasmassa aiheuttavat ns. jatkumosäteilyä vuorovaikutuksissa materian kanssa. Tämä jatkumosäteily on tasaista kaikilla aallonpituuksilla, ja se ei sisällä spektroskopista informaatiota, vaan peittää emissiosäteilyä. Plasman muodostuttua plasman alkuaineiden ionisaatioaste on suurimmillaan, ja voidaan havaita

ioniemissiosäteilyä. Plasman jäähtymisen aikana ionit yhdistyvät elektronien kanssa ja muuttuvat vähitellen atomeiksi ja nähdään yhä enemmän atomiemissiosäteilyä. Samalla jatkumosäteily vähenee, ja varattujen hiukkasten aiheuttaman Starkin levenemän vaikutus spektriviivojen levenemään pienenee, ja spektreistä tulee parempilaatuisia (kuva 6). Plasman elinajan loppuvaiheessa alkuaineet voivat muodostaa virittyneitä kevyitä molekyyliä, jotka lähettävät molekyyliemissiosäteilyä.³¹ Esimerkiksi ilman kaasujen kanssa voi muodostua erilaisia oksideja ja CN-molekyyliä.³³ LIBS-menetelmän vahvuutena onkin se, että mittausajankohtaa säätämällä voidaan mitata haluttaessa pääasiassa ioniemissiota, atomiemissiota tai molekyyliemissiota, mikä voi olla hyödyllistä tiettyjen alkuaineiden määrittämisen kannalta.³¹ Lisäksi plasman ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa pulssien määrällä: esimerkiksi tuplapulssimenetelmässä saadaan plasmaan korkeampi lämpötila plasmaan, millä voidaan vaikuttaa plasman emissio-ominaisuuksiin.³⁴



Kuva 6: Mittausviiveen vaikutus LIBS-spektriin. Viivyttämällä mittausta tarpeeksi saadaan mitattua emissiosäteilyä, sillä jatkumosäteilyn intensiteetti vähenee plasman jäähtyessä. Mukailtu lähteestä.³¹

Kvalitatiivinen mittaus on LIBS-menetelmällä helppoa ja nopeaa. Yksi menetelmän vahvuuksista onkin materiaalien tunnistaminen. Materiaalit, sekä niiden epäpuhtaudet voidaan tunnistaa niiden alkuainejakaumasta eli spektrin muodosta. LIBS-menetelmästä löytyykin monia sovellutuksia materiaalin tunnistamisen saralta. Kvantitatiivinen mittaus puolestaan on haasteellista mutta mahdollista. Kvantitatiivinen mittaus LIBS:llä voidaan tehdä kalibrointinäytteiden avulla, monimuuttuja-analyysimenetelmien keinoin tai laskennallisesti plasman ominaisuuksista (*calibration-free LIBS*).³¹

Kalibrointinäytteiden avulla saadaan kalibraatio-suora tai -käyrä, jonka perusteella voidaan määrittää alkuaineen pitoisuus. Koska LIBS-menetelmässä ei esikäsitellä näytteitä tai esikäsitteily on vähäistä, on näytteestä riippuvien kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien (matriisiefektien) vaikutus mittaukseen suuri ja kvantitatiivisen mittauksen suoritus on haastavaa. Esimerkiksi muodostuvan plasman määrä riippuu laserin parametrien lisäksi näytteen fysikaalisista ominaisuuksista. Kemiallisia matriisiefektejä ovat esimerkiksi helposti ionisoituvat alkuaineet, jotka muuttavat plasman atomi-ioni tasapainoa. Toisena esimerkkinä on itseabsorptio, joka johtuu plasman jäähtymisestä nopeammin reunoiltaan kuin keskeltä. Tästä johtuen plasman reunan jo perustilaan palanneet atomit alkavat absorboimaan vielä keskeltä tulevaa saman alkuaineen emissiosäteilyä. Itseabsorptioilmiö on huomattava, jos alkuaineen konsentraatio näytteessä on suuri. Tämä aiheuttaa sen, että suuremmilla konsentraatiolla kalibraatio ei olekaan lineaarinen vaan kaartuu alaspäin.³¹

Samanlaisen fysikaalisen ja kemiallisen matriisin kalibraationäytteillä saadaan otettua huomioon matriisin vaikutus mittaukseen, mutta monimutkaisen matriisin näytteiden kohdalla sopivien kalibrointinäytteiden valmistus

on haastellista, ellei mahdotonta.³¹ Toisaalta yksinkertaisille ja homogeenisille näytteille LIBS-menetelmän on todettu toimivan ppm tarkkuudella.³⁵ Monimuuttujamenetelmät ovat yksi tapa huomioida matriisiefektien vaikutus kalibraatioon ja vähentää niiden vaikutusta mittauksessa. Yksi näistä menetelmistä on ”partial least squares” (PLS), jolla voidaan tehdä kalibraatio monesta muuttujasta riippuvaiselle muuttujalle, kuten eri alkuaineiden aiheuttaman kemiallisen matriisin vaikutuksesta analyytin emissiosignaalin intensiteettiin. PLS-mallissa tehdään regressio-analyysi näytteen jokaiselle alkuaineelle, ja saadaan tehtyä kvantitatiivisia alkuainemittauksia.³⁶

Toinen tapa ottaa huomioon matriisiefektien vaikutus on ns. kalibraatioton LIBS (*calibration-free LIBS*, CF-LIBS). Se on fysikaalis-matemaattinen malli, jossa matriisiefektien vaikutus huomioidaan laskuissa sisällyttämällä ne plasman ominaisuuksiin (esimerkiksi lämpötila ja elektronitiheys). Plasman lämpötila saadaan laskettua elektronisten tilojen populaatiosta ja elektronitiheys spektriviivojen Starkin-levenemästä. Malli koostuu plasman alkuaineiden emissioviivojen suhteellisista intensiteeteistä ja Boltzmannin jakaumasta, jonka avulla saadaan määritettyä plasman alkuaineiden konsentraatiot huomioimalla, että plasman komponentit muodostavat 100 % plasmasta.³⁷ Lisäksi CF-LIBS-mallissa on huomioitu itse-absorption vaikutus.³⁸ Mallissa on oletettu termodynaaminen tasapaino ja plasman homogeenisuus, mitkä eivät välttämättä pidä todellisuudessa paikkaansa. CF-LIBS menetelmällä voidaan kuitenkin mitata 1-2 % tarkkuudella näytteen pääalkuaineen pitoisuudet ja 10 % tarkkuudella hivenalkuaineiden pitoisuudet metalliseoksista.³⁹

LIBS-menetelmä soveltuu hyvin kivinäytteiden tutkimiseen. Menetelmällä voidaan tunnistaa mineraalit kivinäytteistä, ja saada tarvittaessa tietoa myös mineraalien ja alkuaineiden jakaumasta näytteessä. LIBS-menetelmän on to-

dettu toimivan karbonaatti ja silikaattimineraalien,⁴⁰ sekä sulfidimineraalien tunnistamiseen.⁴¹ LIBS-menetelmällä voidaan määrittää kivinäytteiden alkuainepitoisuuksia PLS-regressioanalyysin avulla semi-kvantitatiivisesti. Nykyään LIBS-mittauslaitteita on käytössä mineraalien prosessointilinjoilla metallipitoisuuksien määrittämisessä,⁴² sekä on kehitetty LIBS-laitteistoja kairansydännäytteiden analysointiin.⁴³

Laser-indusoidulla plasmaspektroskopiolla voidaan tehdä myös etämittauksia. Lasersäteily saadaan koherenttina sähkömagneettisena säteilynä kohdistettua mitattavaan näytteeseen jopa kymmenen metrin etäisyydeltä, ja plasman emissiosignaali saadaan kerättyä spektrometrille teleskooppi-optiikan avulla.³¹ Tunnetuin tällainen etämittauslaitteisto, ChemCam on käytössä Curiosity Mars -luotaimella. ChemCam-laitteisto pystyy mittaamaan 7 metrin päästä kiven alkuainekoostumuksen ja sitä kautta mineraalit. Alkuaineet voidaan määrittää sillä hivenainetarkkuudella.⁴⁴ Myös rikkipitoisia mineraaleja on mitattu etämittauksena LIBS-menetelmällä, mutta havaittavat rikki-pitoisuudet olivat vain yli 5-10 %.⁴⁵ Etämittaukseen on myös kehitetty yhdistettyjä LIBS ja Raman laitteistoja, joilla voidaan mitata samanaikaisesti LIBS- ja Raman-spektrit 9 m etäisyydeltä. Raman-spektroskopiaa käyttämällä voidaan samalla mittauksella määrittää myös näytteen mineraalit käytännössä samanlaisella mittauslaitteistolla.^{46,47} Raman-spektroskopiaa on käsitelty tarkemmin luvussa 6.3.

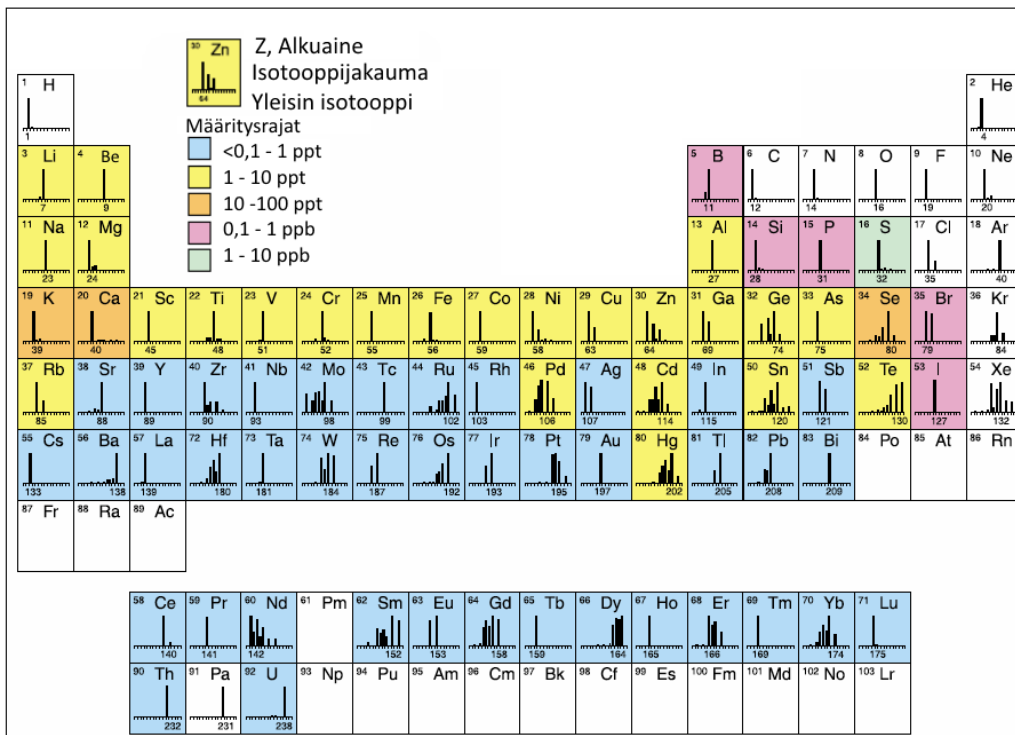
5.4 Massaspektrometria

Massaspektrometriassa määritetään kvantitatiivisesti alkuaineiden pitoisuudet ionisoimalla näyte, ja erottelemalla ionit niiden massan perusteella. Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria (ICP-MS) tarjoaa mah-

dollisuuden erittäin tarkkaan alkuaineanalyysiin. Siinä näytteestä muodostetaan plasma induktiivisesti kuten ICP-OES-menetelmässä (ks. luku 5.2) ja alkuaineet määritetään siitä massaspektrometrialla. Myös ICP-MS mittauksissa näytteenä käytetään nestemäisiä näytteitä tai laserablaatiota kiinteille näytteille (LA-ICP-MS). ICP-MS ja ICP-OES menetelmillä on samat hyödyt ja haitat näytteen ja plasman muodostamisen osalta (riippumattomuus matriisista, nopeus, määrittää kaikki alkuaineet), mutta ne eroavat toisistaan signaalin havaitsemisessa.¹⁶

ICP-MS mittauksessa plasmassa muodostetut kationit johdetaan massaspektrometrille, missä massafiltteri erottelee ne massa/varaus suhteen mukaan. Ilmaisimella mitataan eroteltujen kationien määrät, jotka ovat verrannollisia kunkin alkuaineen konsentraatioon. Näytteen konsentraatio voidaan määrittää vertaamalla kalibroitaispektriin tai muilla tavoilla määritettyyn alkuaineen isotoopin määrään, sekä isotooppilaimennusta käyttämällä.⁴⁸ Isotooppilaimennuksessa näytteeseen lisätään tunnettu määrä isotooppia, jonka signaaliin intensiteettiä voidaan verrata analyytin signaaliin, ja laskea analyytin konsentraatio.⁴⁹

Massaspektri on paljon yksinkertaisempi kuin emissiospektri, sillä varsinkin kun painavilla alkuaineilla elektronisia tiloja on tuhansia, isotooppeja on vain muutamia.²⁶ Massaspektrometria on siksi äärimmäisen tarkka määrittäminen: määritettävien alkuaineiden toteamisrajat ovat ppb luokkaa kevyille alkuaineille, ja painaville alkuaineille parhaimmillaan 1 ppt.¹⁶ Kevyempien halogeenien (F, Cl) määrittäminen ei onnistu massaspektrometrialla, sillä ne eivät muodosta kationeja. Bromin ja jodin kohdalla määrittäminen onnistuu, joskin huonoilla toteamisrajoilla.⁵⁰ Kuvassa 7 on esitetty menetelmällä määritettävät alkuaineet ja niiden määrittämisrajat.



Kuva 7: Perkin-Elmer -laitteistovalmistajan ICP-MS laitteiston toteamisrajat alkuaineille. Jaksolliseen järjestelmään on myös merkitty alkuaineiden isotooppijakaumat.

Massaspektri ei kuitenkaan ole häiriötön: isobaariset häiriöt sekä muodostuvat polyatomiset ionit häiritsevät analyysin määrittämistä. Isobaarisissa häiriössä samanmassaiset toisen alkuaineen isotoopit voivat lisätä analyysin signaalia. Esimerkiksi plasman ^{40}Ar peittää yleisimmän kalsium-isotoopin (^{40}Ca) piikin, joten kalsiumin määrittämisessä pitää havainnoida sen toista isotooppia (^{44}Ca 2,1 % luonnossa). Plasmassa muodostuu myös ionisoituneita molekyylejä analyytistä, matriisista tai plasman kaasuista. Muodostuvien molekyylien massa voi olla sama kuin analyytillä lisäten analyysin signaalia tai analyytti voi muodostaa molekyylin, jota taas voi peittää jonkin toisen alkuaineen piikki. Yksi esimerkki tästä tapauksesta on raudan pääisotoopin (^{56}Fe) määrittäminen. Siinä $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ molekyylin massapiikki häiritsee raudan pää-

isotoopin määrittämistä ja rauta määritetäänkin yleensä ^{57}Fe -isotoopista. Myös muodostuvat oksidit ja hydroksidit voivat häiritä mittausta jos oksidin massa on sama kuin analyytillä. Yleensä näin käy kevyiden ($Z = 57-64$) ja painavien harvinaisten maametallien ($Z = 39, 65-71$) välillä.²⁶ Määrittämällä isobaarisen alkuaineen määrä muodostuvan oksidin tai muun molekyylin suhteen alkuainetta kohden, voidaan korjata massaspektrin häiriöitä.¹⁹

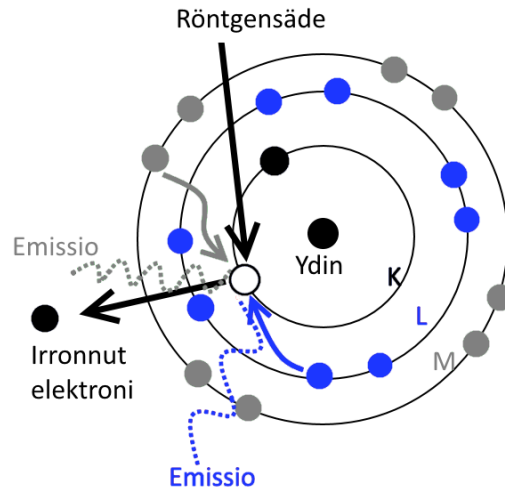
Massaspektrin häiriöiden vuoksi painavien alkuaineiden määrittäminen on tarkempaa. Kevyiden alkuaineiden kohdalla spektrin häiriöt ovat todennäköisempiä, sillä muodostuvat molekyylit ovat kevyitä ja isobaarisia häiriöitä tapahtuu enemmän kevyillä alkuaineilla.⁵¹ Tästä johtuen joidenkin kevyiden alkuaineiden kohdalla joudutaan käyttämään niiden toisia stabiileja isotooppeja, mikä huonontaa määrittämistä.²⁶ Määritettävät alkuaineet voidaan myös erotella kemiallisesti isobaarisia häiriöitä aiheuttavista alkuaineista.²²

ICP-MS on myös erittäin käytetty menetelmä kiviainesten tutkimisessa. Sen käyttökohteet löytyvät hivenalkuaineiden määrittämisestä,⁷ sillä menetelmä on erittäin herkkä ja tarkka. Sitä käytetään esimerkiksi harvinaisten maametallien⁵² ja jalometallien määrittämiseen kiviainesteistä.⁷ Koska massaspektrometrialla voidaan määrittää alkuaineiden isotooppien pitoisuudet ja niiden suhteet, voidaan ICP-MS menetelmää käyttää myös radioaktiivisia alkuaineita sisältävien mineraalien ja kiviainesten geologisen iän määrittämiseen alkuaineiden isotooppisuhteista.⁵³

5.5 Röntgenfluoresenssi

Röntgenfluoresenssi (*X-ray fluorescence*, XRF) on yleinen alkuaineiden määrittämiseen käytettävä materiaalianalyysimenetelmä. Se perustuu korkeaener-

gisen röntgensäteilyn aikaansaamaan atomien sisäkuorien elektronien irtoamiseen. Näytettä säteilytetään röntgensäteillä, mikä aiheuttaa elektronivakanssin näytteen pinnan atomien sisäkuorille. Sen jälkeen korkeampienerginen ulomman kuoren elektroni täyttää spontaanisti elektronivakanssin ja vapauttaa kuorien välisen energian röntgensäteilynä, mikä voidaan havaita ilmaisimella (kuva 8). Elektronikuorien energia on alkuaineille ominainen, ja fluoresenssin intensiteetti on verrannollinen konsentraatioon, joten näytteen alkuaineet voidaan määrittää kvantitatiivisesti. Röntgenfluoresenssi kalibroidaan kalibrointinäytteitä käyttäen.⁵⁴

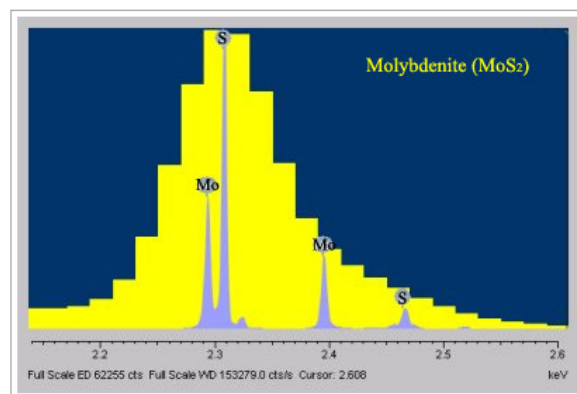


Kuva 8: Röntgenfluoresenssi-ilmiössä elektronikuorien välinen energia vapautuu mitattavina röntgensäteinä. Esimerkiksi K-kuoren elektronin tyhjän paikan voi täyttää L-kuoren (sininen) tai M-kuoren elektroni (harmaa).

Röntgenfluoresenssispektrit ovat yksinkertaisia, sillä niiden signaalien määrä riippuu korkeampien elektronikuorien määrästä: painavillakaan alkuaineilla ei ole montaa mahdollista siirtymää elektronivakanssin paikkaamiseksi. Spektrien yksinkertaisuus helpottaa kvantitatiivista analyysiä, sillä niissä on vähän spektrihäiriöitä. XRF-menetelmällä ei kuitenkaan voida määrittää kvantitatiivisesti natriumia ($Z = 11$) kevyempiä alkuaineita,⁵⁵ ja se kär-

sii tarkkuudessa kevyiden alkuaineiden kohdalla.⁵⁶ Kevyiden alkuaineiden määrittämisessä ongelmana on se, että niillä elektronikuorien välisen siirtymän energia on pieni, ja tätä vastaava röntgensäteily absorboituu helposti ilman molekyyliin heikentäen fluoresenssin saantoa.⁵⁷

Röntgenfluoresenssispektri voidaan mitata aallonpituusdispersoivasti (WDS) tai energiadiispersoivasti (EDS). WDS-menetelmässä näytteen fluoresenssi hajotetaan kidehilalla eri aallonpitoisuuksiin (Braggin diffraktio), joista vain kapea osa menee kerrallaan ilmaisimelle.⁵⁴ EDS-menetelmässä taas fluoresenssispektrin hajotus energian mukaan tapahtuu vasta spektrometrillä. Tämän vuoksi WDS mittausrésoluutio on tarkempi, 5-20 eV, kun taas EDS résoluutio on 150-300 eV detektorin tyypistä riippuen (kuva 9). WDS:n tarkempi résoluutio vähentää spektrien peittoa toistensa kanssa, mikä tekee siitä paremman menetelmän monimutkaisten näytteiden mittaamiseen. WDS on myös tarkempi menetelmä kevyempien ja painavimpien alkuaineiden analyysiin kuin EDS.⁵⁴ WDXRF-laitteisto on kalliimpi, sillä laitteiston toimintaperiaatteen vuoksi detektoriin tuleva fluoresenssisignaali on heikompi, ja tätä kompensoidaan tehokkaammalla ja kalliimmalla röntgenlähteellä. Lisäksi WDXRF-mittaus on hitaampi.⁵⁶



Kuva 9: Esimerkki EDS (keltainen) ja WDS (vaalean sininen) menetelmillä mitattujen spektrien résoluutioerosta molybdeenihöhteen (MoS₂) mittauksessa.⁵⁸

Kivinäytteiden analyysissä XRF on erittäin käytännöllinen menetelmä, sillä se on nopea, helppokäyttöinen, tehokas, ei välttämättä vaadi näytteenkäsittelyä ja se ei tuhoa näytettä (mahdollisen näytteenkäsittelyn jälkeen). Röntgenfluoresenssilla voidaan mitata, kevyitä alkuaineita mukaanlukematta, lähes kaikki näytteen alkuaineet samanaikaisesti ppm tarkkuudella. Röntgenfluoresenssia käytetään kivinäytteiden tutkimiseen laboratoriossa, teollisuudessa ja kentällä.⁵⁴ Kuitenkin maankuoren yleisimmät alkuaineet ovat kevyitä alkuaineita, joiden määrittäminen on haastavaa XRF-menetelmällä.⁵⁹

Kivinäytteiden laboratorioanalytiikassa WDS on käytetty standardimenetelmä kokokivianalyysiin.⁷ Näytteenä käytetään kivijauheesta puristettua pellettiä tai jauheesta sulattamalla litiumtetraboraattiin ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) valmistettua suolasulatetta.⁶⁰ Suolasulatteen valmistus on työläämpi, mutta tarkempi menetelmä, sillä jauheen sulattaminen tuhoaa jauheen mineraalipartikkelit ja saa näytteen alkuaineet hajaannutettua tasaisemmin näytteeseen. Lisäksi suolasulatteen valmistuksessa voidaan laimentaa näytettä, mikä vähentää näytematriisin merkitystä.⁵⁹ WDXRF mittauksella voidaan määrittää näistä pää-, sivu ja moni hivenalkuaine. Toteamisrajat ovat joitakin kymmeniä ppm useimmille alkuaineille (painavat alkuaineet), kun taas kevyempien alkuaineiden kohdalla raja on sadasta ppm:stä ylöspäin.⁷

Teollisuudessa XRF-menetelmää käytetään kokokivianalyysiin hienoksi murskatusta kivistä, mistä saadaan selville malmikiven metallipitoisuus (*grade*). Kaivosteollisuudessa röntgenfluoresenssia käytetäänkin mineraalien prosessin jatkuvaan analyysiin, josta huomataan vaihtelut kiven metallipitoisuudessa ja prosessin toimivuudessa. EDXRF-laitteistoja on asennettu tähän tarkoitukseen tehtaille ympäri maailmaa Ag, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn ja Zn pitoisuuksien analysointiin.⁶¹

Röntgenfluoresenssispektroskopia soveltuu hyvin kivien *in-situ* -analyysiin. Elektroniikan kehittymisen myötä käsin kannettavat XRF-laitteistot ovat nykyään laajassa käytössä malminetsinnässä.⁸ XRF-menetelmän avulla voidaan mitata kiven metallipitoisuus ja tunnistaa malmion rajat paikan päällä. Kuitenkaan kivien analyysi *in-situ*-röntgenfluoresenssilla ei ole ongelmattonta, sillä XRF vaatii puhtaan ja tasaisen kiven pinnan tutkimiseen, mikä vaatii valmistelua.⁶² Myös mineraalien suurempi raekoko ja kosteus aiheuttaa epätarkuutta mittaukseen.⁶³

5.6 EPMA

Elektronimikroanalyysi (*electron probe micro analysis*, EPMA) perustuu samaan ilmiöön kuin röntgenfluoresenssi, mutta siinä ominaisen röntgensäteilyn näytteestä aikaansaa korkeaenerginen elektronisuihku, jonka elektronit törmätessään irrottavat näytteen pinnan atomien sisäkuorien elektroneja. Sitä käytetään mikrometritason kvantitatiiviseen kemialliseen analyysiin. Menetelmässä kohdistetaan elektronisuihku tarkasti näytteen pintaan, millä päästään 1 μm resoluutioon. Näytteen pitää olla erittäin sileä, sekä päällystetty johtavalla materiaalilla negatiivisen varauksen kerääntymisen estämiseksi, mikä vaatii työlästä näytteenkäsittelyä.⁶⁴

Kuten röntgenfluoresenssissa, muodostunut röntgensäteily voidaan mitata EDS tai WDS-ilmaisimella, joista WDS on tarkempi (ks. luku 5.5). EPMA:n tarkkuus on $\pm 1\%$ ja alkuaineiden toteamisrajat ovat ppm - ppb luokkaa, mutta menetelmää ei voida käyttää kevyiden alkuaineiden määrittämiseen. EPMA-menetelmää käytetään yleensä yhdessä pyyhkäisyelektronimikroskopian (SEM, ks. luku 6.1) kanssa, sillä siinä on jo valmiiksi kohdistettu elektronisuihku, ja laitteistoon tarvitsee lisätä vain EDS- tai WDS-ilmaisim. Sa-

manaikaisesti saadaan yhdistettyä alkuaineanalyysi elektronimikroskopiakuvaan.⁶⁴

Kivinäytteiden tutkimisessa EPMA-menetelmässä voidaan käyttää kiven palaa tai jauhattua kiveä. Näytteenkäsittelyssä ne sekoitetaan epoksiin ja niistä valmistetaan epoksiekko (kuva 10). Jauhamalla kivinäyte hienoksi jauheeksi saadaan aikaan hienokokoisia partikkeleja, jotka epoksiin sekoitettuna muotissa muodostavat kiekon, jonka pintaan partikkelit asettuvat. Koska EPMA on tarkka pinta-analyysimenetelmä näytteen pinnan täytyy olla erittäin sileä. Hiomis- ja kiillotusprosesseissa haastellista on saada eri kovuuksiset mineraalit hioutumaan ja kiillottumaan samalla lailla. Näyte täytyy myös päällystää johtavalla materiaalilla, sillä muuten käytetyn elektronisuihkun vuoksi näytteen pintaan kertyy negatiivista varausta haitaten analyysiä. Yleensä päällysteenä käytetään ohutta hiilikerrosta, sillä hiili on niin kevyt alkuaine, ettei sitä havaita mittauksessa.⁵⁸



Kuva 10: Kivinäytteiden mikroanalyyssissä käytetään mikroskooppisen hienoksi kiilloitettua näytettä joka valmistetaan epoksiin. Myös jauhenäytteistä voidaan valmistaa samantyyppinen näyte.⁵⁸

Geologisten näytteiden tutkimisessa EPMA on tehokas pienten alueiden ana-

lyysiin eli kivinäytteiden analytiikassa sitä käytetään yksittäisen mineraalin koostumuksen analyysiin näytteessä. Koska menetelmässä on tarkka resoluutio, voidaan mittaus kohdistaa vain yhteen mineraaliin ja saada selville sen kemiallinen koostumus. Tämä tieto on tärkeää mineraalivarojen hyödyntämisen kannalta, sillä mineraalien kemiallinen koostumus voi vaihdella suurestikin tai sisältää pieninä pitoisuuksina arvometalleja.⁵ Yhdistettynä pyyhkäisyelektronimikroskopiaan EPMA mittauksella saadaan määritettyä myös muuta mineralogista tietoa.⁶⁴

6 Mineraalien tunnistamismenetelmät

Perinteisesti mineraalien tunnistusmenetelmät ovat perustuneet silmämääräisesti nähtäviin mineraalien ominaisuuksiin. Joillakin mineraaleilla näitä ominaisuuksia voidaan käyttää niiden luotettavaan tunnistamiseen. Mineraalien tunnistukseen käytettäviä ominaisuuksia ovat mineraalien kidejärjestelmä, mineraalin asu, lohkeavuus, kovuus, väri, viirun väri (tuoreen mineraalipinnan väri), kiilto, ominaispaino ja mahdollinen magneettisuus, radioaktiivisuus tai fluoresenssi. Myös kemiallisia kokeita käytetään joidenkin mineraalien tunnistamiseen. Esimerkiksi kalsiitti (CaCO_3) liukenee suolahappoon, mitä voidaan käyttää kalsiitin tunnistamiseen.³

Mineraalien tunnistaminen edellä esitetyllä tavalla voidaan suorittaa paikan päällä, mutta tunnistaminen vaatii vankkaa kokemusta. Lisäksi joitain yleisiäkin mineraaleja ei voida luotettavasti tunnistaa näiden ominaisuuksien perusteella. Myös mineraalien pieni raekoko vaikeuttaa tällaista tunnistamista. Tarkempi mineraalien tunnistaminen vaatii laboratoriotutkimuksia. Mineraalien tunnistamiseen käytettyjä menetelmiä ovat muun muassa optinen mikroskopia, elektronimikroskopia, röntgendiffraktio, Raman-spektroskopia ja automaattinen mineralogia.³

6.1 Mikroskopia-menetelmät

Mineraalien tunnistamiseen voidaan käyttää optista mikroskopiaa tai elektronimikroskopiaa. Näillä menetelmillä voidaan tutkia jauhettuja kivinäytteitä tai ohuthieitä, ja tunnistaa niistä näytteen mineraalit. Näytteenä mikroskopia-menetelmissä käytetään mikroskooppisen hienoksi killoitettuja ohuthieitä tai epoksiekkoja. Ohuthieet valmistetaan leikkaamalla kivinäytteestä siivu, jo-

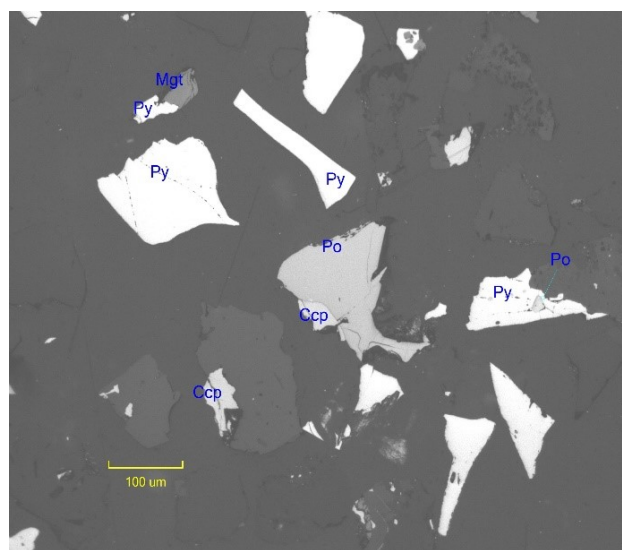
ka lopulta hiotaan muutaman kymmenen mikrometrin paksuiseksi. Epoksi-näyte (ks. luku 5.6), voidaan valmistaa kiven palasesta tai jauhetusta kivi-näytteestä. Epoksinäytteissä riittävän laimealla jauheen ja epoksin sekoitus-suhteella saadaan mineraalipartikkelit erottumaan toisistaan kiekon pinnal-la mikroskopiaa varten. Elektronimikroskopiaa varten nämä näytteet täytyy lisäksi päällystää johtavalla materiaalilla, yleensä hiilellä.^{5,65}

Näytteen valmistus mikroskopiaan on työlästä, ja näitä menetelmiä käytetään pääasiassa näytteen mineralogian tutkimiseen. Ohuthieistä voidaan tutkia kivien tekstuureja. Esimerkiksi voidaan määrittää minkä kokoisina rakeina hyödynnettävä mineraali on kivessä. Myös voidaan arvioida jauhetun kivi-näytteen mineraalipartikkelien liberaatioastetta eli yhden mineraalin prosen-tuaalista osuutta mineraalipartikkelissa.^{5,65} Esimerkiksi rikastusprosesseissa olennaista on, että rikastettavat mineraalipartikkelit ovat mahdollisimman puhtaita, eli liberaatioaste on suuri. Näin mikroskopiolla voidaan arvioida esimerkiksi rikastusprosessin toimivuutta.⁵

Optisessa mikroskopiassa mineraalit voidaan tunnistaa niistä heijastuvan tai läpikulkevan valon perusteella. Painavammat mineraalit, esimerkiksi malmi-mineraalit, sisältävät enemmän elektroneja ja heijastavat mikroskoopin valon tehokkaammin takaisin kuin kevyemmät mineraalit. Kevyemmät mineraalit ovat yleensä harmemineraaleja, ja valo puolestaan kulkee niiden läpi tehok-kaammin. Mineraalit eroavat toisistaan myös niiden muodon ja tekstuurin perusteella, jotka riippuvat esimerkiksi mineraalien lohkeamissuunnista. Mi-neraalit voidaan tunnistaa siten niiden värin ja muodon perusteella.⁵

Takaisinheijastuvaa valoa käyttämällä voidaan tunnistaa malmimineraalit eroon toisistaan, sillä ne heijastavat erilaisilla mikroskoopin valoa takaisin ja näkyvät erisävyisen kirkkaina mikroskoopissa. Kevyiden harmemineraalien

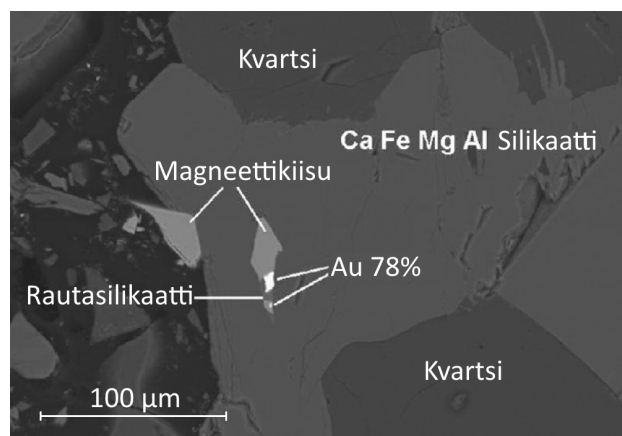
kohdalla ei ole samanlaista kontrastieroä takaisinheijastuvaa valoa käyttämällä (kuva 11). Ohuthieitä käyttämällä voidaan tunnistaa kevyet mineraalit eron toisistaan tutkimalla hieestä läpikulkevaa valoa. Tällöin puolestaan malmimineraalit näkyvät mikroskooppikuvassa opaakkeina, sillä niiden läpi ei kulje valoa. Mineraalien tunnistaminen optisella mikroskopiolla vaatii kokeneen käyttäjän, mutta itse määrittäys on siinä nopea.⁵



Kuva 11: Optinen mikroskopiakuva kuparimalmin rikastusprosessista ylijääneestä rikkipitoisesta jätekivistä. Eri mineraalit heijastavat mikrokoopin valon eri värisenä takaisin. Py=rikkikiisu, Po=magneetikiisu, Ccp=kuparikiisu, Mgt=magneetti.⁶⁶

Elektronimikroskopian kohdalla mineraalien tunnistamiseen käytetään yleensä pyyhkäiselektronimikroskopiaa (*scanning electron microscopy*, SEM). Siinä näytettä pommitetaan elektroneilla, ja elektronien vuorovaikutuksesta näytteen atomien kanssa saadaan erilaisia mitattavia signaaleja, joista mineraalien tunnistamisen kannalta olennaisimmat ovat takaisinheijastuvat elektronit (*backscattered electrons*, BSE) ja röntgenfluoresenssi (ks. luku 5.6). Elektronien takaisinheijastuminen riippuu pääasiassa partikkelin keskimää-

räisestä atomimassasta siten, että painavammat atomit partikkeleissa heijastavat tehokkaammin elektroneja takaisin kuin kevyemmät. BSE-signaaleista saadaan muodostettua elektronimikroskopiakuva, siten että kuvapisteyden kirkkaus riippuu BSE-signaalin suuruudesta (kuva 12). BSE-signaalien perusteella voidaan tunnistaa tarkasti kaikki partikkelien mineraalit, joiden elektronien heijastuskyky eroaa toisistaan, kalibroimalla laite. Kalibrointiin voidaan käyttää puhtaita alkuaineita, joiden elektronien takaisinheijastustehokkuus tiedetään. Mineraalien tunnistamiseen voidaan myös tarvittaessa käyttää apuna elektronisuihkun aikaansaamaa röntgenfluoresenssia (EPMA), josta saadaan puolestaan määritettyä partikkelien kemiallinen koostumus.⁶⁵



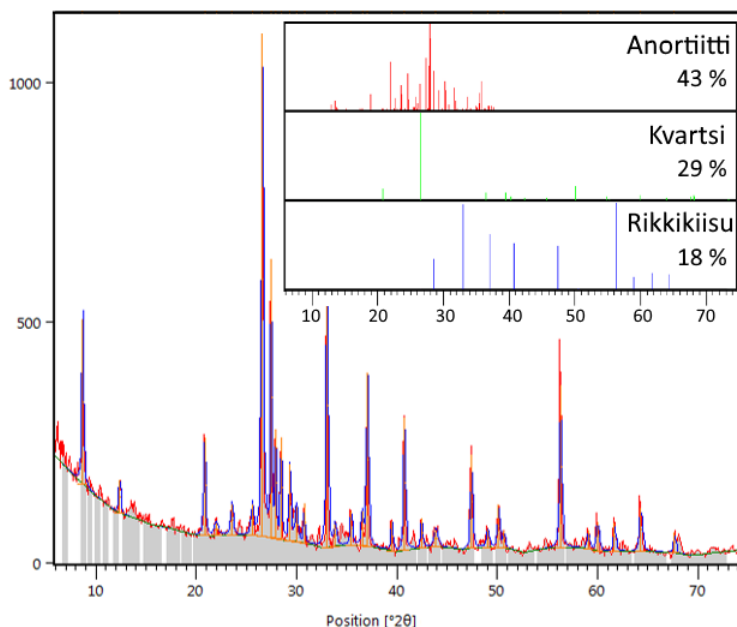
Kuva 12: Elektronimikroskopiakuva kivinäytteestä, mukailtu lähteestä.⁶⁷ Eri mineraaleilla on BSE-kuvassa erilainen kirkkaustaso, jonka perusteella ne voidaan määrittää.

6.2 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio (*X-ray diffraction*, XRD) on kiteisten materiaalien karakterisointimenetelmä. XRD-menetelmällä voidaan myös määrittää kvantitatiivisesti näytteen eri kiteisten faasien pitoisuudet. XRD perustuu röntgensäteilyn taittumiseen, eli diffraktioon, näytteen pinnan kidehilasta. Taittu-

minen kiteestä tapahtuu vain tietyillä tulokulmilla kiteeseen Braggin lain mukaan. Kiderakenteessa atomien etäisyydet toisistaan ovat sille ominaiset, joten myös taittuvien röntgensäteiden jakauma on kiderakenteesta riippuva. Materiaalien karakterisoinnissa käytetään yleensä jauhe-diffraktiota eli mitaus tehdään jauheesta. Jauhenäytteiden kohdalla voidaan ajatella, että hienot partikkelit ovat jakautuneet satunnaisesti jokaisen mahdollisen diffraktiotason suuntaisesti. Koska säteilyä pitää tulla kiteeseen tietyssä kulmassa että diffraktiota tapahtuu, XRD-mittaus suoritetaan skannamaalla säteilylähteellä kaikki diffraktiokulmat (0 - 90°). Näin saadaan mitattua diffraktion riippuvuus säteilyn tulokulmasta eli diffraktiokuva. Tästä diffraktiokuvasta voidaan laskea näytteen kiderakenne, ja tärkeämmin tunnistaa kiderakenteen perusteella materiaali.²⁶

Mineraalien tunnistamiseen röntgendiffraktio on standardimenetelmä, sillä XRD-menetelmällä saadaan nopeasti tunnistettua kiviinäytteen päämineraalit. Määrittäminen tapahtuu jauhetusta kivistä kokokivianalyysinä, jossa jauheen suositeltava partikkelikoko on alle 10 µm. Menetelmä on nopea, sillä mittaus kestää joitakin kymmeniä minuutteja ja näytteen jauhaminen on nopeahko näytteen valmistelumenetelmä.⁶⁸ Mineraalien pitoisuudet näytteessä voidaan määrittää myös kvantitatiivisesti käyttäen Rietveld-yhtälöä. Rietveldin yhtälö yhdistää diffraktiokuvion intensiteetit ja kiderakenteet, mittausparametrit huomioon ottaen mittauksen joka pisteessä. Näin lasketut mineraalien diffraktiokuviot sovitetaan näytteen diffraktiokuvaan iteratiivisesti pienimmän neliösumman menetelmällä, joka antaa näytteen eri mineraalien konsentraatiot sovituksen perusteella (kuva 13).⁶⁹ Eri mineraalien kvantitatiivinen määrittäminen XRD-menetelmällä onnistuu jopa sivumineraalitasolla, sillä mineraalien määrittämissä menetelmällä on 1 m-%.¹⁰



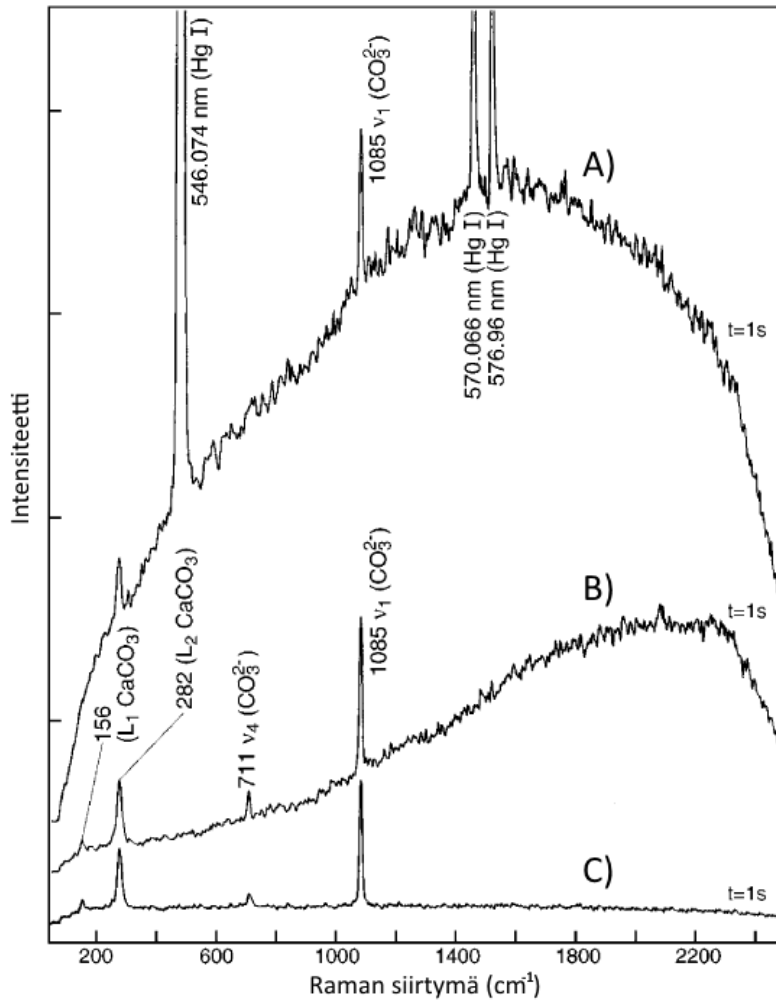
Kuva 13: Kuvassa kivi jauheesta määritetty röntgendiffraktiokuvio sekä Rietveld-menettelmällä lasketut näytteen päämineraalien pitoisuudet ja niiden diffraktiokuviot.⁶⁶

6.3 Raman-spektroskopia

Raman-spektroskopia on molekyyli-spektroskopian menetelmä, jolla voidaan tunnistaa molekyylejä niiden sidosten värähtelyjen ja molekyylien pyörimisen perusteella. Raman-spektroskopiassa käytetään lasersäteilyä, joka on tarpeeksi voimakas säteilylähde mitattavan voimakkaan Raman-sironnan aikaansaamiseksi. Vain yksi valokvantti kymmenestä miljoonasta siroaa Raman-mekanismilla, joten valonlähteen täytyy olla erittäin voimakas, että mitattavaa Raman-sirontaa voidaan havaita.⁷⁰ Raman-sironnassa siroavan lasersäteilyn energia muuttuu hieman vuorovaikutuksessa molekyylin värähdystilan tai rotaatiotilan kanssa, ja muutos voidaan mitata ja tunnistaa molekyyli. Yleensä Raman-spektroskopiassa mitataan sidosten värähdystilojen Raman-

sirontaa.²³

Raman-spektroskopiolla voidaan karakterisoida erilaisia yhdisteitä niiden kemiallisten sidosten värähtelyjen perusteella. Kaikki molekyylin värähdykset eivät kuitenkaan vuorovaikuta sähkömagneettisen säteilyn kanssa Raman-mekanismilla. Sidoksen värähtelyn on saatava aikaan muuttuva polaroituvuus eli muuttuva elektronien kyky muodostaa hetkellisiä dipoleja, jotta Raman-sirontaa voi tapahtua. Tämä riippuu värähtelyn symmetriasta, ja näin vain tietyt molekyylin värähtelyt ovat Raman-aktiivisia. Sähkömagneettisen säteilyn sironnan lisäksi näytteessä voi tapahtua myös absorptiota, jos käytettävän säteilylähteen energia on sopiva viritykseen. Fluoresenssi-ilmiössä elektroninen viritystila purkautuu pienemmällä energialla kuin viritystila. Se häiritsee Raman-spektroskopiassa mittausta, sillä se aiheuttaa mittauksessa taustasäteilyä, joka peittää mitattavaa heikkoa Raman-sirontaa.²³ Pulssit- taista laseria ja mittauksen ajankohtaa kontrolloivalla laitteistolla voidaan vähentää fluoresenssin vaikutusta, sillä Raman-sironta tapahtuu erittäin nopeasti fluoresenssiin verrattuna. Lisäksi lyhytkestoisella mittauksella voidaan mitata myös päivänvalossa, sillä taustavalon jatkuvan säteilyn vaikutus mitattuun spektriin on silloin pieni (kuva 14).⁷¹



Kuva 14: Esimerkki kalsiitin (CaCO₃) Raman-spektristä erilaisissa mittauksissa. Mittausajankohtaa säätämällä saadaan mitattua vähentynyttä fluoresenssitaustaa. A) Jatkuva mittaus huoneenvalossa, B) jatkuva mittaus pimeässä ja C) mittaus huoneenvalossa valotusaikaa säätäen. Mukailtu lähteestä.⁷¹

Raman-spektroskopiaa voidaan käyttää kivenäytteiden tutkimisessa mineraalien tunnistamiseen kivenäytteiden pinnasta. Mineraalien Raman-spektrit ovat ominaisia, sillä mineraalit eroavat toisistaan kiderakenteeltaan ja alkuaineiltaan eli niiden sidokset ovat yksilöllisiä. Mineraalien tunnistus voidaan tehdä Raman-spektroskopiolla nopeasti ja näytettä tuhoamatta. Menelmäl-

lä voidaan myös saada tietoa mineraalin sisältämistä alkuaineista, mineraalin kiteisyydestä ja symmetriasta.⁷² Raman-spektroskopiolla voidaan myös tunnistaa mineraalien polymorfit eli mineraalit, joilla on sama kemiallinen koostumus, mutta eri rakenne. Kaikki mineraalien sidokset eivät kuitenkaan ole Raman-aktiivisia ja mineraalien Raman-sidonnan suuruus voi vaihdella suuresti eri mineraalityyppien välillä. Esimerkiksi rikkipitoisten mineraalien kohdalla sulfidimineraalit ovat heikkoja Raman-siroajia, kun taas sulfaattimineraalit siroavat tehokkaammin.⁷³ Mineraalien Raman-spektreja on dokumentoitu laajasti RRUFF-tietokantaan.⁷⁴

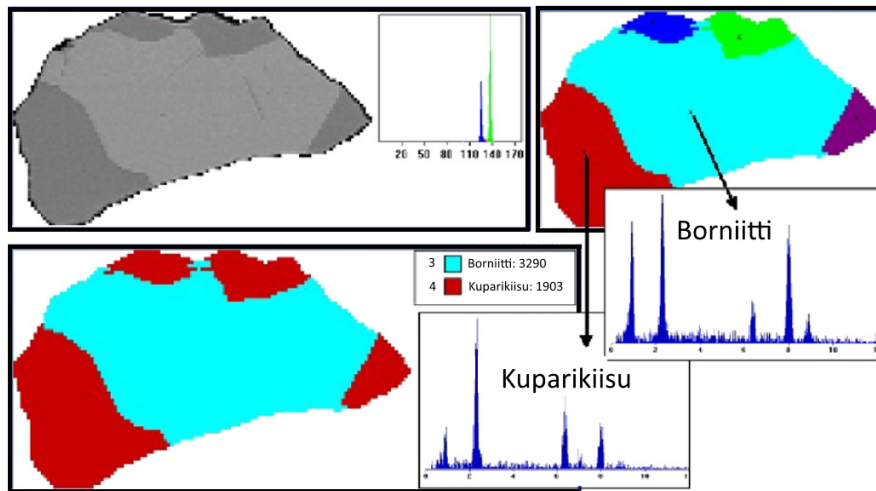
Kvantitatiivinen mineraalien määrittäminen Raman-spektroskopiolla on kuitenkin haastavaa: Monifaasisen aineen eri Raman-signaalien intensiteetit eivät ole verrannollisia faasin pitoisuuteen mittaustilavuudessa, sillä niihin vaikuttavat monet hallitsemattomat tekijät mittauksessa, kuten mineraalikiteiden järjestäytyminen lasersäteilyn polarisaatioon nähden tai näytteen pinnan fysikaalisista ominaisuuksista riippuva mittaustilavuus. Pientä, muutaman mikrometrin kokoista, mittaustilavuutta käyttämällä voidaan kuitenkin osua laserilla vain yhteen mineraalifaasiin. Näin määrittämällä mineraalit pienistä pisteistä suuremmalta pinta-alalta kvantitatiivinen mineraalien määrittäminen onnistuu pisteistä laskemalla.⁷⁵

Raman-spektroskopiaa voidaan käyttää myös mineraalien etämäärittäykseen, sillä Raman-spektroskopiassa käytetty lasersäteily kantaa pitkälle. Raman-sironnan signaali voidaan mitata useiden kymmenien metrien etäisyydeltä teleskooppi-optiikkaa käyttäen.⁷⁵ Mineraalien etämäärittäykseen Raman-spektroskopiolla on kehitetty laitteistoja avaruustutkimuksessa. Menetelmä voidaan myös helposti yhdistää LIBS-menetelmän (ks. luku 5.3) kanssa laitteistojen samankaltaisuuden vuoksi. Yksi tällainen laitteisto on kehitetty

Mars-tutkimukseen ESA:n ExoMars -ohjelmaa varten.⁴⁷

6.4 Automaattinen mineralogia

Automaattinen mineralogia on ryhmä menetelmiä, jolla voidaan määrittää kivinäytteiden mineraalikoostumus erittäin tarkasti, ns. mineralogisella tasolla, automaattisin mittausmenetelmin. Automaattiseen mineralogiaan on kehitetty kaksi kaupallista mittausmenetelmää: MLA (*mineral liberation analyzer*) ja QEMSCAN (*Quantitative evaluation of mineralogy by scanning electron microscopy*). Molemmat menetelmät perustuvat mineraalipartikkelien automaattiseen tunnistamiseen ja kuvantamiseen pyyhkäisyelektronimikroskopiolla: MLA-menetelmässä tunnistaminen tehdään partikkelin faasin keskimääräisen molekyyli­massan perusteella eli takaisinheijastuvista elektroneista, kun taas QEMSCAN-menetelmällä mineraalifaasit tunnistetaan pääasiassa niiden kemiallisesta koostumuksesta röntgenfluoresenssin perusteella (kuva 15). Automaattisella mineralogialla saadaan kuvattua alkuaineiden ja mineraalipartikkelien jakauma näytteessä.⁷⁶



Kuva 15: Automaattisen mineralogian toimintaperiaate. Elektronimikroskopiasta voidaan erottaa eri mineraalifaasit kirkkauden perusteella, ja määrittää niiden kemiallinen koostumus röntgenanalyysillä mitatun faasin keskeltä. Kuva mukailtu lähteestä.⁶⁷

Automaattisen mineralogian menetelmät ovat kokokivianalyysimenetelmiä, jotka vaativat kivinäytteestä huolellisesti valmistetun näytettä edustavan osanäytteen. Näytteenä käytetään jauhetusta kivinäytteestä valmistettua epoksiekkoa (ks. luku 5.6).⁷⁶ Tietokoneohjelma mittaa elektronimikroskopialla koko kiekon pinnan, ja ilmaisin tunnistaa eri mineraalit partikkeleista. Ohjelma tunnistaa mineraalit tehokkaasti, ja samanaikaisesti mittaa kunkin partikkelin koon. Tietokoneohjelma laskee sitten mittauksen perusteella näytteessä olevien mineraalien osuudet, partikkelien kokojakauman, mineraalien osuuden kussakin partikkelikokofraktiossa, mineraalien assosiaatiot muiden mineraalien kanssa (esimerkiksi minkä mineraalien kanssa kukin mineraali esiintyy näytteessä, sekä esiintyykö mineraali yhden vai useamman mineraalin kanssa). Automaattinen mineralogia on ainoa menetelmä, jolla voi määrittää kvantitatiivisesti mineraalien liberaatioasteen.⁷⁶ MLA-menetelmään voidaan myös yhdistää helposti EPMA-menetelmä (ks. luku 5.6), joilla voidaan

määrittää jokaisen mineraalin keskimääräinen kemiallinen koostumus näytteessä.⁶⁷ QEMSCAN-menetelmällä saadaan määritettyä mineraalien kemiallinen koostumus suoraan.⁷⁶

Automaattisen mineralogian menetelmät antavat kaiken mahdollisen informaation mitä kiviinäytteestä voidaan saada. Ne ovat lisäksi erittäin tarkkoja menetelmiä, sillä niillä voidaan tunnistaa näytteen mineraalit 0,01 m-% tarkkuudella. Automaattisen mineralogian menetelmiä ei kuitenkaan käytetä kuin mineraalipartikkelien vapausasteen (liberaation) määrittämiseen, sillä menetelmässä käytetty laitteisto on kallis ja näytteen valmistus sekä mittaus ovat aikaavieviä.¹⁰

7 Yhteenveto menetelmistä

Edellä on esitetty kivinäytteiden tutkimiseen käytettyjä monia menetelmiä. Kivinäytteiden tutkimisessa on kolme tasoa: alkuaineiden analytiikka, mineraalien analytiikka ja mineralogian tutkiminen. Tutkimiseen käytetty menetelmä riippuu siitä mitä kivinäytteistä halutaan määrittää, kuinka tarkka määrittäminen täytyy olla sekä mitkä menetelmän kustannukset ovat.

Menetelmien kustannukset riippuvat laitteistojen osto- ja käyttökustannuksista sekä analyysiin käytettävästä työajasta. Analyysimenetelmissä yksi suurimmista ajankäytön kohteista on näytteen valmistelu, ja edullista on, jos analyysi voidaan tehdä mahdollisimman lyhyellä näytteen valmistelulla. Kuitenkin tarkat analyysit vaativat työlästä näytteen valmistelua. Laboratorioolosuhteissa voidaan tehdä tarkempia määrittämiä kuin kentällä, kun taas *in-situ*-analytiikassa määrittäminen voidaan tehdä nopeammin, mutta vähemmän tarkasti.

Näytteen valmistelumenetelmistä nopeimmat ovat jauhaminen ja puristaminen. Kivijauheen liuottaminen ja sulattaminen on puolestaan melko työlästä. Liuoitusta voidaan kuitenkin nopeuttaa ultraääni- tai mikroaaltoavusteisesti. Epoksinäytteiden ja ohuthieiden valmistaminen mikroskopiamenetelmiin ovat näytteen valmistelumenetelmistä aikaavievimmät.

Liuosnäytteitä käytettäessä voidaan määrittää kivinäytteiden alkuaineet kokivianalyysinä. Yleisesti käytetyt menetelmät tähän ovat AAS, ICP-OES ja ICP-MS, joista MS on tarkin ja yleisesti käytetty vain hivenaineiden analytiikkaan. ICP-OES ja AAS-menetelmät puolestaan ovat halvempia menetelmiä ja niitä käytetään myös hivenaineiden sekä pääalkuaineiden analyysin. Näistä menetelmistä ICP-OES on nopeampi mittaamaan, koska sillä voidaan

mitata lähes kaikki näytteen alkuaineet samanaikaisesti. AAS-menetelmät ovat hitaampia, mutta niitä käytetään halvempien laitteistokustannuksien vuoksi. GFAAS on lisäksi tarkempi mittaamaan kuin ICP-OES.

Jauhettuja kiviäytteitä käytetään XRF- ja XRD-menetelmissä. Röntgenfluoresenssissa alkuaineiden määrittäminen jauheesta kärsii tarkkuudessa mineralogisten efektien vuoksi, ja vaihtoehtoisena näytteenä voidaan käyttää suolasulatettuja kiviäytteitä. Röntgendiffraktiolla puolestaan määritetään jauheen mineraalit kvantitatiivisesti.

Käsittlemättömästä kiviäytteestä voidaan mitata suoraan vain röntgenfluoresenssilla, Raman-spektroskopiolla tai laser-indusoidulla plasm-spektroskopiolla. Ramanilla voidaan määrittää vain näytteen mineraaleja, kun taas LIBS- ja XRF-menetelmillä voidaan analysoida näytteen alkuainepitoisuudet. Kiviäytteen alkuainepitoisuuksista voidaan myös määrittää sen mineraalit. LIBS-menetelmän avulla voidaan kuitenkin mitata myös kevyitä alkuaineita, mihin XRF ei pysty. Kevyet alkuaineet ovat erittäin yleisiä kallioperässä ja mineraaleissa, mikä tekee LIBS-menetelmästä tehokkaamman menetelmän mineraalien tunnistamiseen kuin XRF.

Esimerkiksi rikki on niin kevyt alkuaine, että varsinkin runsaasti rikkiä sisältävät kiviäytteet ovat haastavia mitata röntgenfluoresenssilla. Tämä voisi olla hyvä sovellutus laser-indusoidulle plasm-spektroskopiolle. Tämän vuoksi tämän työn kokeellisessa osassa on tutkittu sulfidimineraalipitoisia kiviäytteitä LIBS:llä. LIBS-mittaukset voidaan suorittaa myös useiden metrien etäisyydeltä, ja kokeellisessa osassa on arvioitu rikkimineraalien etämittaussmahdollisuuksia. Sulfidimineraalien nopea tunnistaminen kaivoksella on tärkeää, sillä silloin voidaan erotella louhintaprosesseihin sivukivi, rikkipitoinen sivukivi ja rikastettavat sulfidimineraalit. Sulfidimineraalien tunnistaminen on

myös tärkeää arvometallien louhinnassa, sillä jotkin sulfidimineraalit esiintyvät usein arvometalliesiintymien yhteydessä. Etämittaus mahdollistaisi mineraalien tunnistamisen paikoista, joista mittaaminen olisi muuten vaikeaa tai vaarallista. Seuraavassa taulukossa on tiivistetty edellä esitettyjen menetelmien ominaisuuksia kiviäytteidien tutkimisessa.

Menetelmä	Määrittäminen					Nopeus			Muuta
	Alku- aineet	Mine- raalit	Minera- logia	Herkkyys	Tarkkuus	Näytteen valmistelu	Mittaus		
FAAS	×			ppm - ppb	1 - 10 %	melko nopea	nopea	halvempi kuin GFAAS	
GFAAS	×			ppb - ppt	1 - 10 %	melko nopea	melko nopea		
ICP-OES	×			ppb	1 - 5 %	melko nopea	erittäin nopea	myös LA-ICP- menetelmä	
LIBS	×	×		ppb	%	nopea/ei ollenkaan	erittäin nopea	myös <i>in-situ</i>	
ICP-MS	×			ppt	2 - 4%	keskinopea	erittäin nopea	Kallis ja haasta- va menetelmä, myös LA-ICP- menetelmä	
XRF	×	×		ppm - ppb	%	nopea/ei ollenkaan	erittäin nopea	myös <i>in-situ</i>	
EPMA	×	×		ppm - ppb	1 %	hidas	hidas		
Optinen mik- roskopia		×	×	-	-	melko hidas	nopea	tulkinnanvarainen, vaatii kokemusta	
Elektroni- mikroskopia		×	×	-	-	hidas	nopea	Usein samanai- kainen EPMA- mittaus	
Raman- spektroskopia		×		-	-	nopea/ei ollenkaan	nopea	myös <i>in-situ</i>	
XRD		×		1 m-%	-	nopea	hidas		
Automaattinen mineralogia	×	×	×	0,01 m-%	-	erittäin hidas	erittäin hidas	kallis käyttö- ja laitteistokustan- muksiltaan	

KOKEELLINEN OSA

8 Laitteisto

Mittauksissa laserina käytettiin Optex excimer KrF 248 nm eksimeerilaseria, jonka säteily kohdistettiin näytteen pintaan puolen tuuman linsillä. Laserin pulssin pituus oli 9 ns, spottikoko näytteellä $150 \times 350 \mu\text{m}$ ja laserin energiaksi linssin polttopisteessä (polttoväli 40 mm) mitattiin 1,9 mJ. Näyteteline oli kytketty Standa-mikrosiirtimiin, joilla näytettä voitiin siirtää näytteen tason suunnissa mikrometritarkkuudella. Näyte voitiin kohdistaa linssin polttopisteeseen digimikroskooppikameran avulla. Mittausdatan käsittelyssä käytettiin MATLAB R2013a ohjelmistoa.

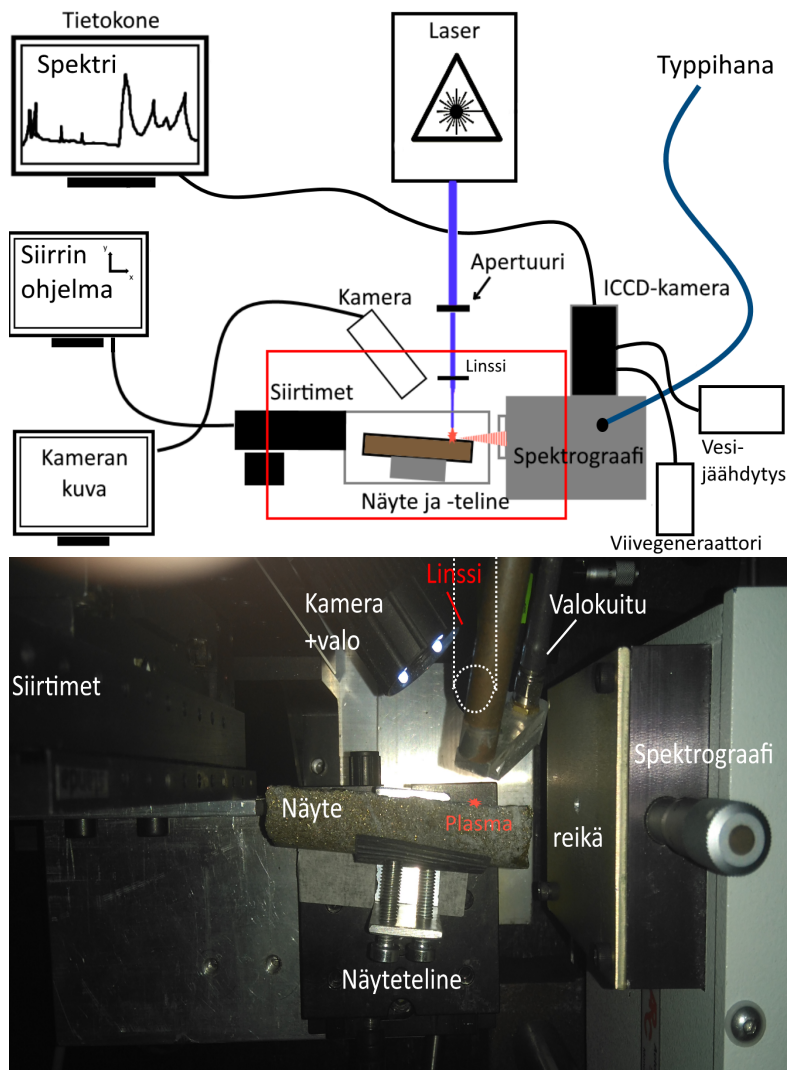
Työssä käytettiin kahdenlaista mittausjärjestelyä: mittausjärjestelyä pelkätään VUV-alueen mittaamiseen, jossa plasman emissiosäteily kulki suoraan spektrograafille (suoraan kytketty mittaus), ja mittausjärjestelyä VUV- ja NIR-alueiden samanaikaiseen mittaukseen (yhdistetty mittaus), jossa emissiosignaalin kuljettamiseen käytettiin valokuituja.

8.1 VUV

Mittauksessa käytettiin Andor Research Corp. SP-150 spektrograafia, 2400/1 mm hilaa ja hilan keskikohtaa 200 nm. Spektrograafin kamerana toimi Oriel Instaspec V ICCD-kenno, joka oli jäädytetty $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan. ICCD-kennossa oli 1024 valoa keräävää elementtiä eli pikseliä x-suunnassa. Spektrograafia huuhdeltiin tyypellä, jotta saatiin happi poistettua sen sisältä. Mittauksessa käytettiin Stanford Research Systems DG 535 viivegeneraattoria

mittausajankohdan säätämisessä.

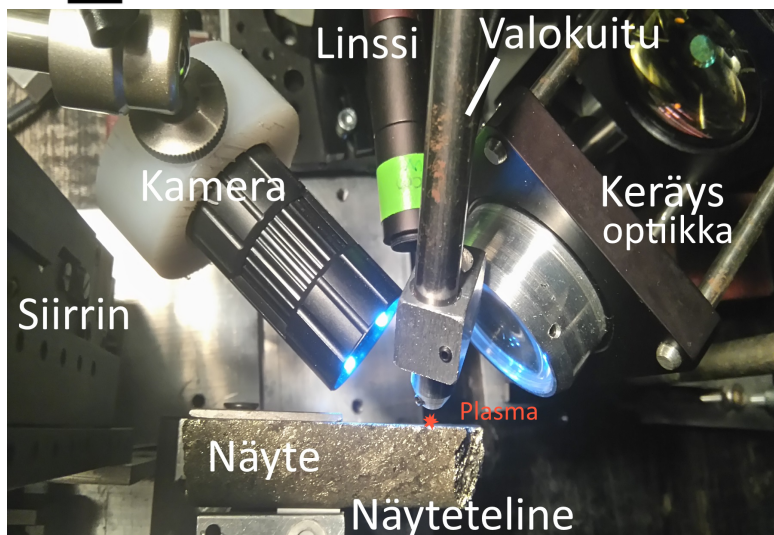
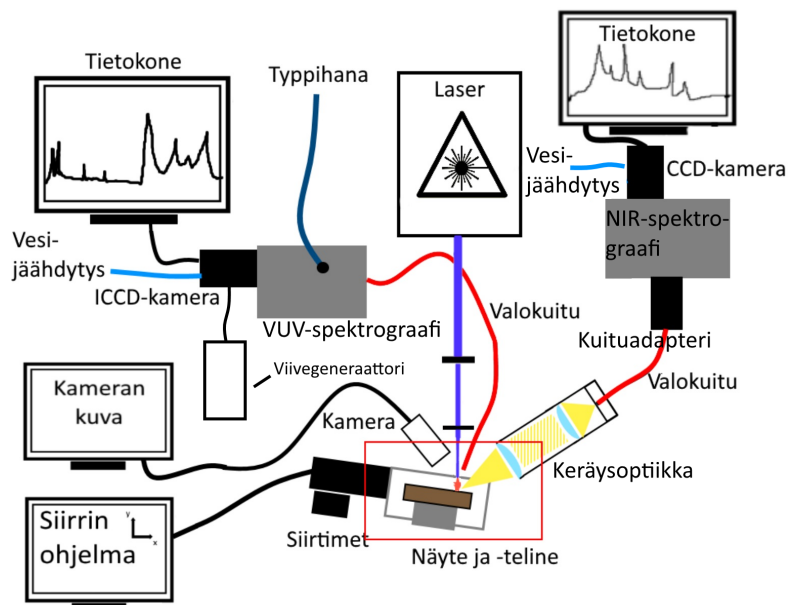
Suoraan kytkeytyssä mittausjärjestelyssä spektrograafi sijaitsi noin 2,5 cm etäisyydellä plasmasta. Spektrograafin sivuseinässä oli reikä, josta plasman emissiosäteily pääsi sisälle. Näyte oli asetettava pieneen kulmaan spektrograafiin nähden, jotta se keräisi paremmin valoa (kuva 16).



Kuva 16: Kaaviokuva ja kuva mittausalueesta (punainen laatikko) suoraan kytkeytyssä mittausjärjestelyssä.

8.2 Yhdistetty VUV ja NIR mittaus

Toisessa mittauksessa plasman emissio mitattiin samanaikaisesti VUV- ja NIR-alueilla. VUV-mittaus toimi edellä kuvatulla tavalla, mutta tällä kertaa signaali tuotiin spektrograafille plasman kohdalle kohdistetun valokuidun avulla. Lähi-infrapuna alueella käytettiin Acton SP2150-spektrografia, 150/1 mm hilaa ja hilan keskikohtaa 1050 nm. Kamerana käytettiin Andor iDUS InGaAs CCD-kennoa, jossa pikseleitä oli 512 x-suunnassa. Signaali kerättiin keräysoptiikalla, joka koostui kahdesta puolikuperasta linsistä. Linsien halkaisija oli 5 cm, ja ne keräsivät valon valokuidulle (kuva 17).



Kuva 17: Kaaviokuva ja kuva mittausalueesta (punainen laatikko) yhdistetyssä mittaussäätelyssä.

9 Toteamisrajan mittaaminen

Mittausjärjestelyiden vertaamiseksi haluttiin tutkia, kuinka hyvin rikki näkyy eri aallonpituuksilla ja millä tavoin intensiteetti kannattaa spektriviivasta määrittää. Tätä varten tehtiin näytesarja, jonka rikkipitoisuus tunnettiin. Samalla verrattiin rikin spektriviivojen soveltuvuutta kvantitatiiviseen mittaamiseen. Toteamisrajat laskettiin lineaarisen regressioanalyysin avulla rikin eri atomiemissioviivoille, määritettiin mittauspisteiden minimi ja maksimivirheet keskihajonnasta ja laskettiin muuttujien lineaarinen korrelaatiokerroin (R^2).

9.1 Näytteiden valmistaminen

Hienoksi jauhetusta kaliumsulfaatti- (K_2SO_4) ja kaliumbromidi- (KBr) jauheista valmistettiin sopivilla suhteilla sekoittamalla ja puristamalla tabletit. Aluksi valmistettiin rikin suhteen 15 massaprosenttinen seos sekoittamalla 8,1529 g K_2SO_4 ja 1,8471 g KBr. Tästä seoksesta valmistettiin 2,5, 5 ja 10 prosenttiset laimennokset kaliumbromidiin (taulukko 3). 2,5 m-% seoksesta valmistettiin edelleen 10 seosta kaliumbromidiin rikin massaprosenttein 0,1 % - 1,0 % (taulukko 4).

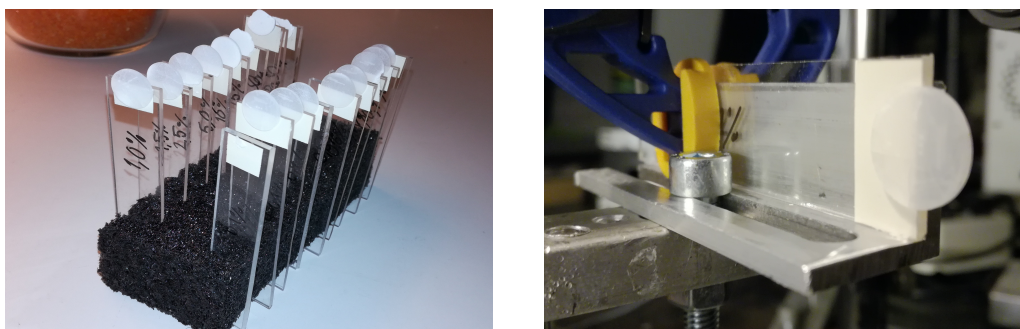
Taulukko 3: 15% K_2SO_4 ja KBr seoksesta valmistetut laimennukset, punnitustulokset ja lasketut todelliset rikkiprosentit

Tabletti	massa (g)		S m-%
	15% m(K_2SO_4)	m(KBr)	
2,5	1,6667	8,3333	2,500
5	0,3333	0,6668	4,999
10	0,6666	0,3333	10,000

Taulukko 4: 2,5 % K₂SO₄ ja KBr seoksesta valmistetut laimennukset, punnitukset ja lasketut todelliset rikkiprosentit

Tabletti	massa (g)		S m-%
	2,5% m(K ₂ SO ₄)	m(KBr)	
0,1	0,0399	0,9602	0,0997
0,2	0,0801	0,9201	0,2002
0,3	0,1199	0,8798	0,2998
0,4	0,1601	0,8399	0,4003
0,5	0,2002	0,7999	0,5004
0,6	0,2401	0,7600	0,6002
0,7	0,2802	0,7203	0,7001
0,8	0,3199	0,6802	0,7997
0,9	0,3600	0,6400	0,9000
1,0	0,4002	0,6000	1,0002
1,5	0,6002	0,3998	1,5005

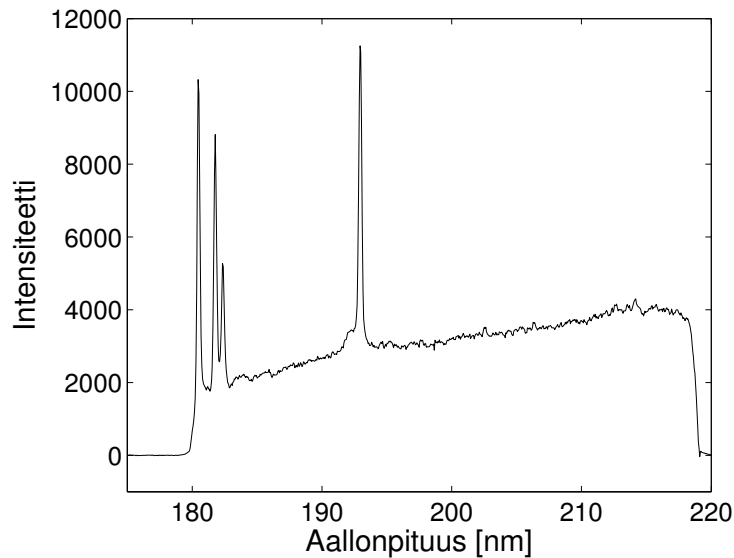
Valmistetuista seoksista puristettiin tabletit, joita käytettiin mittauksissa. Mittauksessa tabletit kiinnitettiin muoviliuskaan kaksipuoleisella teipillä, ja muoviliuskoja varten valmistettiin telineet säilytykseen ja mittaukseen (Kuva 18).



Kuva 18: Valmistetut tabletit ja muoviliuskateline sekä näyteteline mittauspaikalla.

9.2 Rikin toteamisraja VUV-alueella

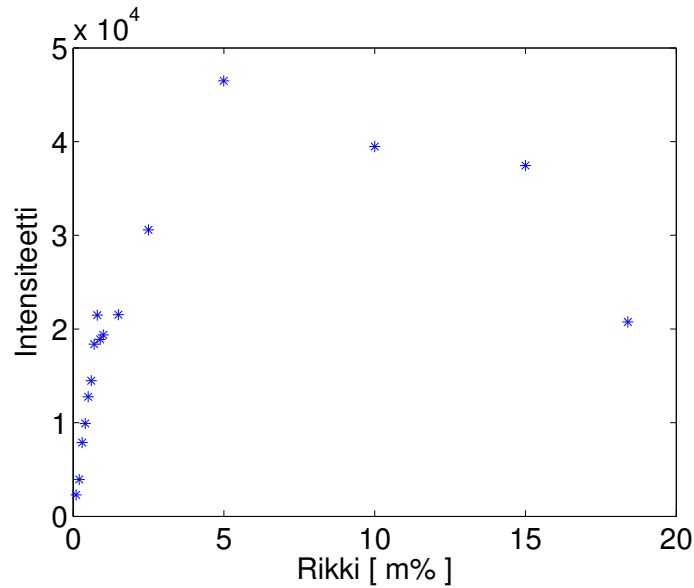
Vakuumiultraviolettialueen mittauksen viive oli 200 ns ja signaalin keräysaika 1000 ns. Mittauksessa käytettiin suoraan kytkettyä mittausjärjestelyä. Spektrograafin kameran vahvistuksen arvo oli kolme (asteikolla 0-9). Tabletteista mitattiin 10 pisteen sarja 400 μm välein, jossa jokaisesta pisteestä mitattiin 10 pulssin spektrien summa. VUV-alueella rikin voimakkain atomiemissio tapahtuu 180,73, 182,03 ja 182,62 nm aallonpituuksilla. Kuvassa 19 on esitetty laimeimman tabletin mittauksen spektri. Kuvasta nähdään, että spektrit sisälsivät lisäksi hiilen spektriviivan (noin 193 nm), ja että spektrien pohjataso oli huomattava. Pohjatorjasta ei kuitenkaan tehty sillä pohjataso pysyi samansuuruisena mittausten välillä.



Kuva 19: 0,1 m-% K_2SO_4 tabletista mitattu kymmenen mittauksen keskiarvon spektri.

Rikin spektriviivojen maksimia, keskiarvoa ja pinta-alaa käytettiin kalibraatiokäyrän sovittamiseen pienin neliösumma -menetelmällä. Kalibraatiokäyrä oli

lineaarinen 2,5 massaprosenttiin, isommilla konsentraatioilla se alkoi kaartumaan alaspäin (kuva 20). Koska tarkastellut rikin emissioviivat olivat ns. resonanssiiviivoja eli viritystila purkautuu perustilalle, on oletettavaa että taipuminen johtui itseabsorptiosta.



Kuva 20: Rikkitableteista mitattu rikin spektriviivan 180,73 nm maksimi-intensiteetti rikin massaprosentin funktiona.

Suoran sovitus tehtiin lineaariselle alueelle ja laskettiin toteamisraja rikille, sekä sovituksen korrelaatiokerroin. Lineaarisen regression virhe, $s_{y/x}$, laskettiin sovituksen y-arvojen jäännöksistä⁷⁷

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}, \quad (1)$$

missä y_i on mittauspisteen mitattu y-arvo, \hat{y}_i on vastaavan mittauspisteen sovitetun suoran antama y-arvo ja n on mittauspisteiden määrä. Toteamisraja

(*limit of detection, LOD*) määritettiin lineaarisen regression virheen avulla⁷⁷

$$LOD = \frac{3 \times (s_{y/x})}{b}, \quad (2)$$

missä b on sovitetun suoran kulmakerroin. Sovituksen korrelaatiokerroin R^2 laskettiin⁷⁷

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (3)$$

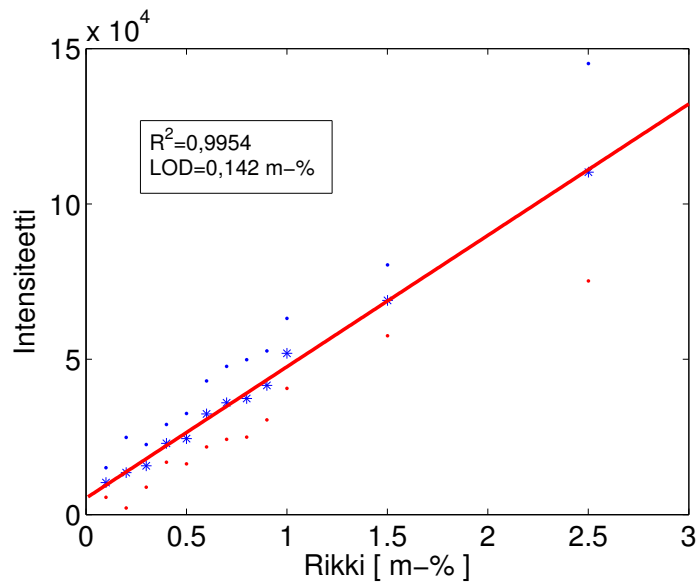
missä SS_{res} on y :n jäännöksiä neliösumma ja SS_{tot} on y :n arvon erotus y :n keskiarvosta (\bar{y}_i) eli neliösumma. Näin lasketut tulokset eri rikin spektriviivoille 180,73 nm, 182,03 nm ja 182,62 nm spektriviivan maksimista (*max*), keskiarvosta (*mean*) ja pinta-alasta (A , määritettiin integraalina, *trapz*) on ilmoitettu taulukossa 5.

Taulukko 5: Määritetyt korrelaatiokertoimet ja toteamisrajat rikin eri emissioviivoille niiden maksimeista, keskiarvosta ja pinta-alasta

	180,73 nm			182,03 nm			182,62 nm		
	max	mean	A	max	mean	A	max	mean	A
R^2	0,9954	0,9947	0,9947	0,9918	0,9901	0,9899	0,9812	0,9801	0,9801
LOD (m-%)	0,142	0,152	0,152	0,190	0,209	0,211	0,288	0,297	0,297

Paras toteamisraja, 0,142 %, oli rikin spektriviivalla 180,73 nm ja toisilla spektriviivoilla toteamisrajat olivat selvästi huonommat. Tämä johtui luultavasti siitä, että 182,03 ja 182,62 nm spektriviivat ovat niin lähellä toisiinsa, että ne peittävät toisiaan hyvälläkin spektrin resoluutiolla. Spektriviivan maksimi-intensiteetistä laskettu toteamisraja oli joka rikin spektriviivan kohdalla pienin, mutta muilla tavoilla määritetyissä ei ollut suurta eroa. Tätä voi selittää se, että keskiarvosta ja pinta-alasta määritetyt spektriviivan arvot ovat herkempiä mahdolliselle spektrin kalibraation muutokselle,

joka voi tapahtua jos näyte on hieman eri kohdassa spektrograafiin nähden. Kuvassa 21 on esitetty parhaimman toteamisrajan antaneen 180,73 nm spektriviivan maksimimäärityksen suoran sovitus. Tuloksista huomataan, että laser-indusoidulla plasmaspektroskopiolla voidaan määrittää kvantitatiivisesti pieniä rikkipitoisuuksia, mutta spektriviivan valintaan ja intensiteetin arvon laskemiseen tulee kiinnittää huomiota.

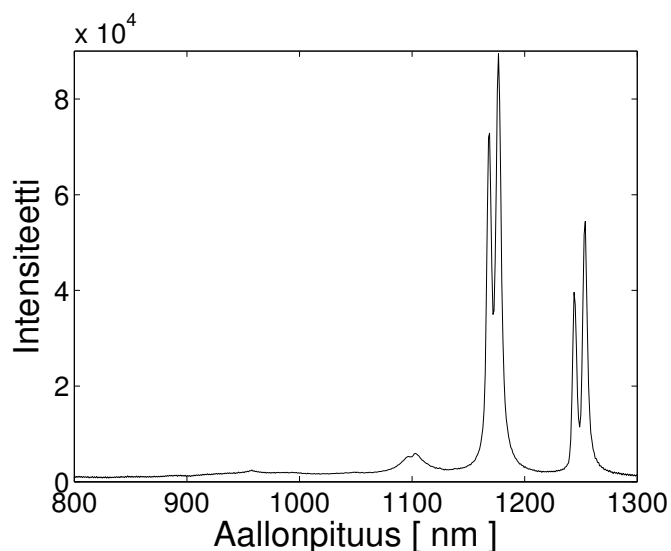


Kuva 21: K_2SO_4 ja KBr jauheista sekoitetusta tableteista mitattu rikin spektriviivan 180,73 nm maksimi-intensiteetti massaprosentin funktiona ja suoran sovitus. Datapisteisiin on myös merkitty niiden virhe, joka määritettiin 10 mittauksen keskihajonnasta.

9.3 Rikin toteamisraja NIR-alueella

Lähi-infrapuna-alueella rikin voimakkaimmat emissioviivat ovat 921,29 nm ja 1045,55 nm. Rikin toteamisrajojen laskemiseksi tältä spektrialueelta mitattiin samat tabletit NIR-mittausjärjestelyllä. Tableteista ei voitu kuitenkaan määrittää rikkiä, sillä sitä ei näkynyt spektreissä käytännössä lainkaan: kaliumin emissioviivat olivat suuret intensiteetiltään ja rikin spektriviivat huk-

kuivat taustaan (kuva 22). Toteamisrajan mittaaminen NIR-alueella voisi onnistua näytteistä, jossa ei ole mittausta häiritseviä alkuaineita kuten alkali ja maa-alkalimetalleja. Kokeilun arvoinen vaihtoehto määrittämiseen voisi olla suodatinpaperille imeytetty sarja eri vahvuuksisia rikkihappoliuoksia, sillä hiilen emissiota ei käytännössä tapahdu NIR-alueella. VUV-alueella hiilen emissio olisi kuitenkin hyvin voimakas, joten tämän projektin aikana molemmille aallonpituusalueille sopivaa kalibrointinäytettä ei löydetty, ja siten varsinaista vertailua VUV- ja NIR-alueiden kesken ei voitu tehdä.



Kuva 22: 1 % K_2SO_4 -tablettista mitattu spektri NIR-alueella. Spektrissä näkyy voimakkaasti kaliumin spektriviivat (1150-1300 nm), mutta rikin spektriviivoja ei havaita käytännössä lainkaan (alueella 900-1050 nm), ei edes y-akselin skaalaa muuttamalla.

9.4 Rikkineraalien mittaus

Koska rikkipitoisilla mineraaleilla kuuluisi stoikiometrian perusteella olla tunnettu osuus rikkiä, tutkittiin mahdollisuutta käyttää mineraalien spektrejä VUV- ja NIR-alueiden vertailuun. Rikkipitoisista mineraaleista mitat-

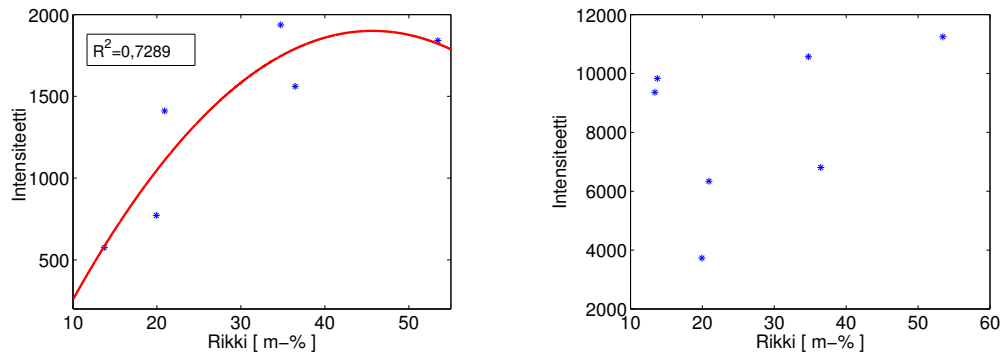
tiin spektrit ja määritettiin rikin spektriviivan intensiteetin ja mineraalin rikkiprosentin korrelaatio. Spektrit mitattiin sulfidi- ja sulfaattimineraalipitoisista kivistä silmämääräisesti oikean mineraalin kohdasta yhtäaikaaisesti VUV- ja NIR-alueilta (yhdistetty mittaus). Mitatut mineraalit olivat: BaSO₄, FeAsS, (Ni,Fe)₉S₈, (Zn,Fe)S, CuFeS₂, PbS ja FeS₂. Mineraaleille laskettiin stoikiometriset rikkipitoisuudet, joita käytettiin kalibraatiokäyrän piirtämiseen (taulukko 6). Emissiosäteily kerättiin valokuidulla, jolloin VUV-alueella rikin ensimmäinen emissioviiva 180,73 nm absorboitui valokuituun. Tämän vuoksi määrittäminen suoritettiin 182,03 nm spektriviivasta, joka oli todettu VUV-alueen toiseksi parhaaksi rikin viivaksi. NIR-puolella määrittämiseen käytettiin rikin emissioviivaa 921,29 nm, sillä se oli mittauksessa intensiivisimmäksi havaittu spektriviiva, ja 1045,55 nm spektriviivaa peitti lyijyn spektriviiva PbS-näytteessä.

Taulukko 6: Mitatut rikkipitoiset mineraalit ja niiden stoikiometrinen rikkipitoisuus

Mineraalin nimi	Kaava	S m-%
Lyijyhohde	PbS	13,40 %
Baryytti	BaSO ₄	13,74 %
Arseenikiisu	FeAsS	19,60 %
Sinkkivälke	(Zn,Fe)S	33,06 %
Pentlandiitti	(Fe, Ni) ₉ S ₈	33,23 %
Kuparikiisu	CuFeS ₂	34,94 %
Rikkikiisu	FeS ₂	53,45 %

Eri sulfidimineraaleista ja baryytistä mitatuista spektreistä määritettiin, edellisen mittaustuloksen perusteella, rikin emissioviivan maksimi-intensiteetit. VUV-puolella huomattiin, että lyijyhohde (PbS) maksimi-intensiteetti erosi suuresti massaprosentin mukaisesta maksimi-intensiteetistä. Tämän huomattiin johtuvan siitä, että lyijyn spektriviiva peittää myös rikin VUV-alueen spektriviivoja, ja tämän takia se jätettiin tämän määrittämisen ulkopuolelle.

Maksimi-intensiteettien arvot esitettiin rikin massaprosentin funktiona (kuva 23). VUV-alueella huomattiin, että rikkipitoisuus korreloi melko hyvin rikin emissioviivan intensiteetin kanssa eri mineraaleissa. Toisen asteen polynomi kuvasi mittauspisteitä paremmin, joka johtui luultavasti itseabsorption vaikutuksesta. Itseabsorbtiota tapahtuu jos alkuaineen konsentraatio on suuri, ja se pienentää spektriviivan intensiteettiä.³¹ NIR-alueella samanlaista korrelaatiota ei havaittu, vaan mineraalien rikin emissioviivan intensiteetti ei korreloinut ollenkaan niiden rikkipitoisuuksien kanssa.



Kuva 23: Rikin spektriviivan maksimi-intensiteetti kuvattuna rikin massaprosenttia vastaan eri mineraaleilla. Vasemmalla VUV-alue ja spektriviiva 182,03 nm. Oikealla NIR-alue ja spektriviiva 921,28 nm.

VUV-alueella kalibraatiokäyrän sovituksen R^2 -arvoksi saatiin 0,7289. Tämä on hyvä korrelaatio siihen nähden, että määrittäminen oli näytteiden takia hieman puuttellinen. Koska näytteet olivat käsittelemättömiä kiviä, ja jotkin mineraalit olivat pieniä raekooltaan ja haasteellisia tunnistaa, voitiin kustakin mineraalista mitata vain yksi spektri. Kerasysteemillä voitiin varmistaa, että kivet olivat asetettu plasman muodostumisen kannalta oikeaan kohtaan, mutta tämä kiven kohta oli usein epätasainen. Tämä oli luultavasti suurin syy miksei NIR-alueen mittaus toiminut: koska signaalin keräys NIR-spektrograafille tapahtui kulmaan näytettä vasten asetetulla linssisys-

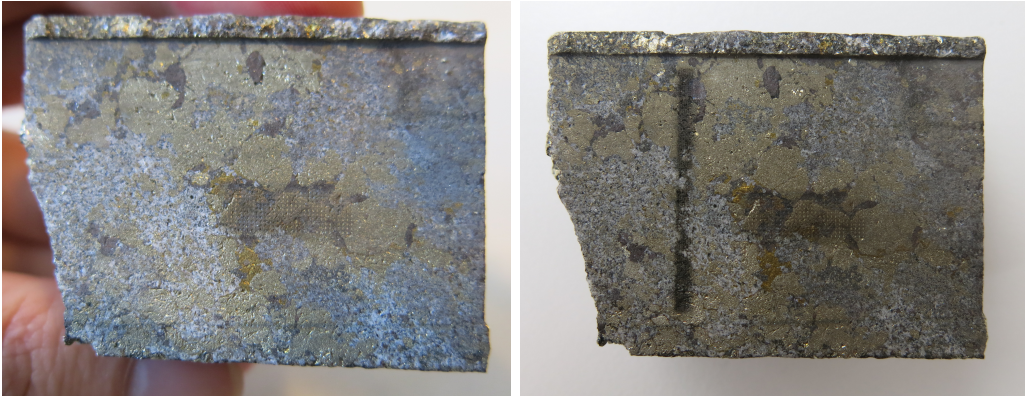
teemillä, se oli herkempi pinnanmuotojen vaihtelulle (kuva 17). Lisäksi on mahdollista, että laserpulssi osui osittain muuhun kuin mitattavaan mineraaliin. Mineraalien rikkipitoisuus voi myös vaihdella hieman, mikä aiheuttaa lisää epätarkkuutta määrittämiseen. Oikeanlaisilla näytteillä (puhdas ja tasainen mineraalikide) saataisiin luultavasti parempi korrelaatio myös NIR-alueelle. Mittauksesta huomataan kuitenkin, että rikkipitoisten mineraalien matriisi on riittävän samanlainen, että korrelaatiota rikin emissioviivan intensiteetillä ja rikkipitoisuudella havaitaan. Tarkemman kalibraatiomallin määrittäminen rikkipitoisille mineraaleille on kuitenkin haastellista matriisin vaihtelun ja laajan pitoisuusalueen aikaansaaman itseabsorbtion vuoksi. Siksi tässä työssä keskityttiin seuraavissa mittauksissa alkuaineiden suhteellisten määrien mittaamiseen eli tehdyt mittaukset olivat semi-kvantitatiivista.

10 Pyhäsalmen kairasydännäytteiden mittaus

Näytteinä käytettiin puolitettuja kairasydän kiviinäytteitä Pyhäsalmen kairavokselta. Näytteet nimettiin niiden ottosyvyyden mukaan P2504, P685, P54, P39 ja P13 (ottosyvyydet: tuntematon, 68,5, 5,4, 3,9, 1,3 m). Näytteiden päämineraalit olivat sinkkivälke, rikkikiisu ja kuparikiisu, ja sivumineraaleina olivat baryytti, kalsiitti ja dolomiitti. Kiviinäytteiden lisäksi mitattiin alkuaineiden tunnistamisen helpottamiseksi spektrit myös joistain puhtaista alkuaineista (Al, Cu, Mg, Ni, Pb, S, Si ja Zn) ja yhdisteistä (BaSO_4 ja CaCO_3).

Kiviinäytteistä mitattiin LIBS-spektrit näytteen pinnasta suorakulmion muotoiselta alueelta (ns. kartta). Karttamittauksia tehtiin kaksi, joissa molemmissa mitattiin kartta joka näytteestä. Kartan mittauspisteistä mitattiin spektrit kymmenen laserpulssin keskiarvona (taajuus 10 Hz). Ensimmäinen karttamittaus tehtiin suoraan kytketyllä VUV-järjestelyllä. Siinä mitattiin 120×6 pisteen kartta 250 μm välein, mikä kattoi 30 mm \times 1,5 mm alueen. Mittauksen viive oli 200 ns, valotusaika 1000 ns ja vahvistus oli nolla.

Toinen karttamittaus tehtiin samanaikaisesti VUV- ja NIR-alueet mittaamalla yhdistettyä mittausjärjestelyä käyttämällä. Kartta oli 10×100 pisteen alue 250 μm välein, mikä kattoi 25 mm \times 2,5 mm alueen. VUV-mittauksen viiveenä käytettiin 200 μs , valotusaikana 1000 ns ja vahvistuksena nollaa. NIR-mittauksessa puolestaan viive oli 300 ns ja valotusaika 2000 ns. Kuvassa 24 on esitetty kuva yhdestä näytteestä mittausta ennen ja sen jälkeen.



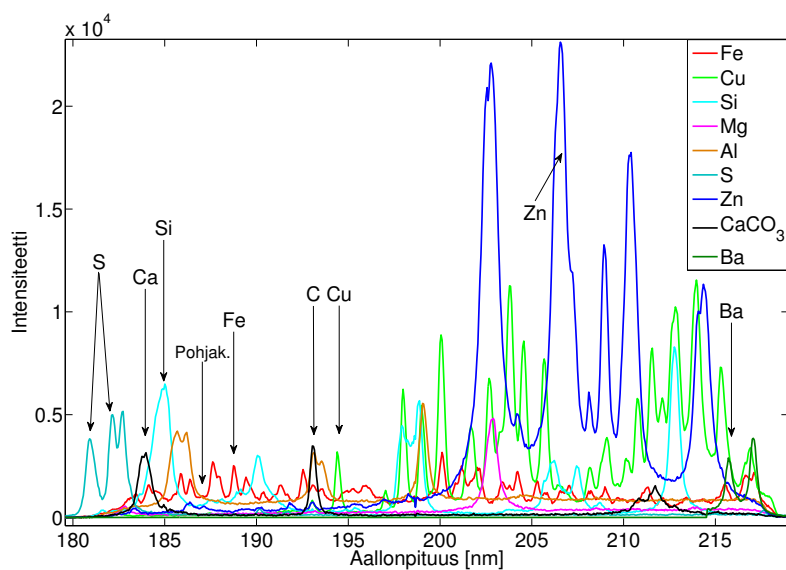
Kuva 24: Kuva näytteestä P54 ennen mittausta ja ensimmäisen mittauksen jälkeen. Mitattu alue näkyy tummana toisessa kuvassa, sillä laser-ablaatio tummensi kiven pinnan rikkipitoisissa kohdissa.

11 Alkuainekartat

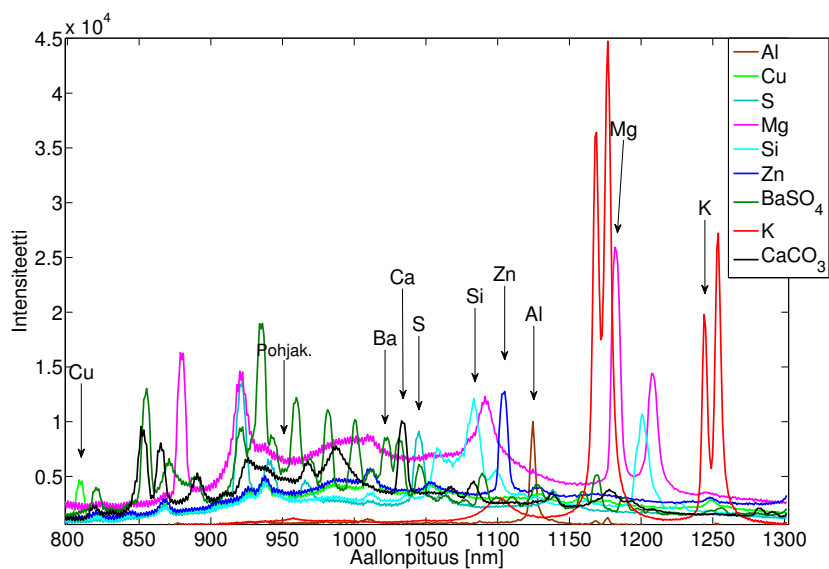
11.1 Spektriviivojen valinta

Alkuaineiden spektriviivat etsittiin mitattujen alkuaineiden spektrien sekä NIST Atomic Spectra -tietokannan⁷⁸ avulla. Alkuainekartan määrittämiseen valittiin alkuaineille tähän näytematriisiin sopivat spektriviivat. Spektriviivat valittiin siten, että muiden näytteessä esiintyvien alkuaineiden spektriivat eivät peittäneet niitä. Samalla valittiin sopivat spektriviivan integrointirajat mittausta varten. Integrointirajoina käytettiin kapeaa aluetta spektriviivoista spektrihäiriöiden minimoimiseksi.

VUV-alueella alkuainekartoissa määritettiin rikki, kupari, sinkki, rauta, kalsiumi, hiili, pii ja barium. NIR-alueelta määritetyt alkuaineet vaihtuivat hie-
man, sillä NIR-alueella ei näy hiiltä ja rautaa (peittyivät pohjaan), mutta toisaalta alumiini, magnesium ja kalium näkyvät hyvin. Alkuainekarttojen määrittämiseen valitut spektriviivat ovat esitetty kuvissa 25 ja 26 ja taulu-
kossa 7. Rikin määrittäminen tehtiin NIR-alueella 1045 nm spektriviivasta, sillä
tässä mittauksessa intensiivisimmäksi rikin spektriviivaksi havaittu 921 nm
kärsi magnesiumin ja erityisesti kalsiumin aiheuttamasta spektriviivan pei-
tosta.



Kuva 25: Alkuainekarttoihin valitut emissioviivat ja pohjakorjauksen paikka. Bariumin, kalsiumin ja hiilen spektrit ovat skaalattu kuvaan sopivaksi.



Kuva 26: NIR-alueen alkuainekarttaan valitut spektriviivat ja pohjakorjauksen paikka. Kaliumin spektri on skaalattu kuvaan sopivaksi.

Taulukko 7: VUV ja NIR -spektrialueilta määritettyjen alkuaineiden emissioviivat ja NIST-tietokannan vastaavat arvot

Alkuaine	VUV (nm)		NIR (nm)	
	Mitattu	NIST	Mitattu	NIST
S	180,3-180,9 182,5-182,7	180,73 ⁱ 182,62 ⁱⁱ	1045	1045,68 ⁱⁱⁱ
Fe	188,45-188,9	188,87	-	-
Cu	204,5-204,75	204,38	809,1	809,26
Zn	206,9-207,4	206,423	1105	1105,43
Ca	183,4-184	183,801	1034	1034,38
C	192,8-193,1	193,091	-	-
Si	184,8-185	10 spektri- viivaa	1202	1203,15
Ba	215,7-215,9	215,393	1022	1023,31
K	-	-	1244	1243,23
Al	-	-	1125	1125,32
Mg	-	-	1182	1182,82

11.2 Alkuainekartan määrittäminen

Alkuainekartat tehtiin komentosarjalla NIR ja VUV -spektrialueille erikseen. Komentosarjalla määritettiin luvussa 11.1 valittujen spektriviivojen pinta-
alat integraaleina. Näistä arvoista piirrettiin kartta jokaiselle alkuaineelle. Al-
kuainekartoista tehtiin erilaisia versioita: normittamaton ja normitettu ver-
sio, sekä erilaisia pohjakorjauksia ja väriskaalauksia kokeiltiin kartoissa.

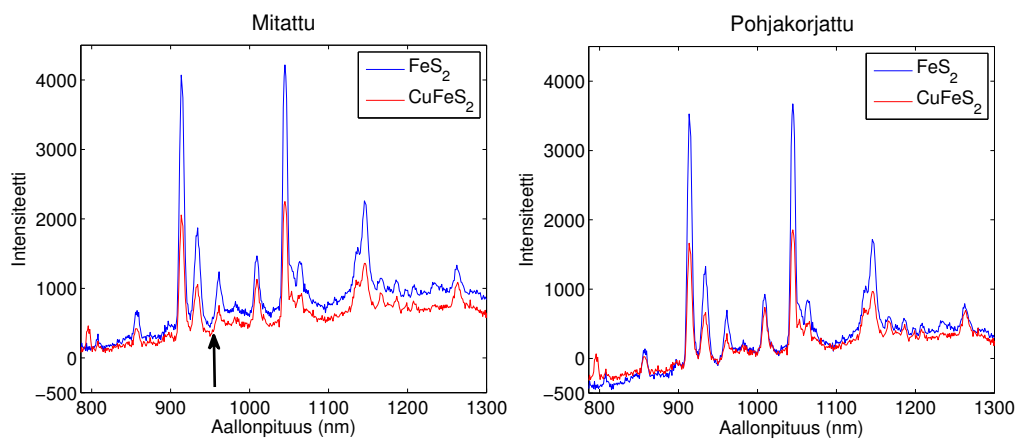
Pohjakorjaus tehtiin, koska sillä voitiin tasoittaa spektrien intensiteettitaso-
vaihteluja. Muodostuvan plasman määrä ja kuumuus riippuvat muun muassa

ⁱKäytettiin suoraan kytketyssä mittauksessa.

ⁱⁱKäytettiin edellisen rikin spektriviivan sijasta kuidulla kytketyssä mittauksessa.

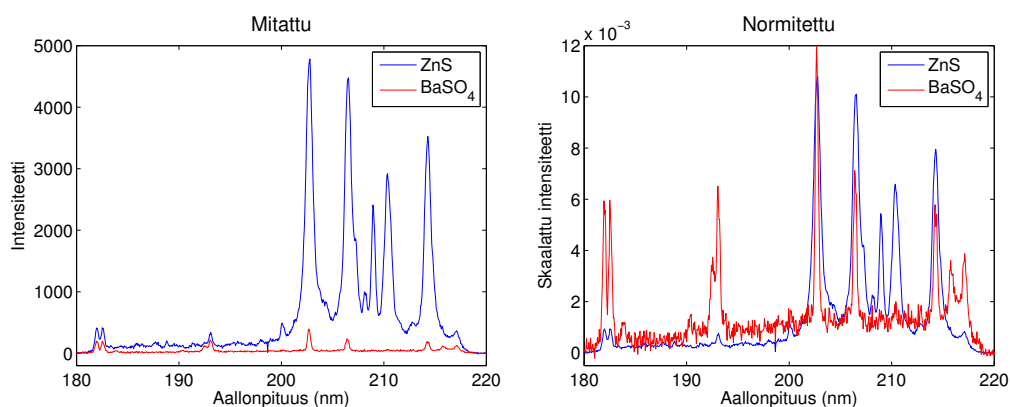
ⁱⁱⁱMyös rikin emissioviivat 1045,55 ja 1045,94 nm menivät resoluution vuoksi samaan mitattuun spektriviivaan.

laserpulssin energiasta, joka voi vaihdella hieman pulsseittain. Tämä vaikuttaa mitattuun spektriin muuttamalla sen intensiteettitasoa. Pohjakorjaukset tehtiin määrittämällä sopiva, spektriviivaton, kohta spektristä, jonka intensiteetin arvo vähennettiin jokaisesta spektrin pikselin intensiteetistä. Tällä voitiin suhteuttaa alkuaineiden spektriviivojen intensiteetit plasman vaihtelusta johtuvaan intensiteetin vaihteluun (kuva 27).



Kuva 27: Esimerkki työssä käytetystä pohjakorjauksesta. Vähentämällä sopivan kohdan (kuvassa merkitty nuolella) intensiteetin arvo jokaisesta spektrin pikselin arvosta saadaan tasattua spektrin pohjatason vaihtelua.

Myös spektrin normitusta käytettiin, koska sillä voidaan vähentää pääasiassa muodostuvan plasman määrän vaihtelun aiheuttamaa häiriötä.⁷⁹ Normitetussa versiossa spektrin pikselien intensiteetit jaettiin vastaavan spektrin kokonaisintensiteetillä. Tällä saatiin spektriviivojen intensiteetit skaalattua sopivalle tasolle alkuainekarttaa varten, mikäli spektrin kokonaisintensiteetti vaihteli suuresti. Kuvassa 28 on esitetty tämän normituksen vaikutusta spektriin.



Kuva 28: Esimerkki työssä käytetystä normituksesta. Suhteuttamalla spektrin pikselien intensiteetit spektrin kokonaisintensiiteettiinsä saatiin skaalattua spektrit samaan skaalaan, jos spektrin intensiteetit erosivat suuresti.

11.3 VUV-mittauksen alkuainekartat

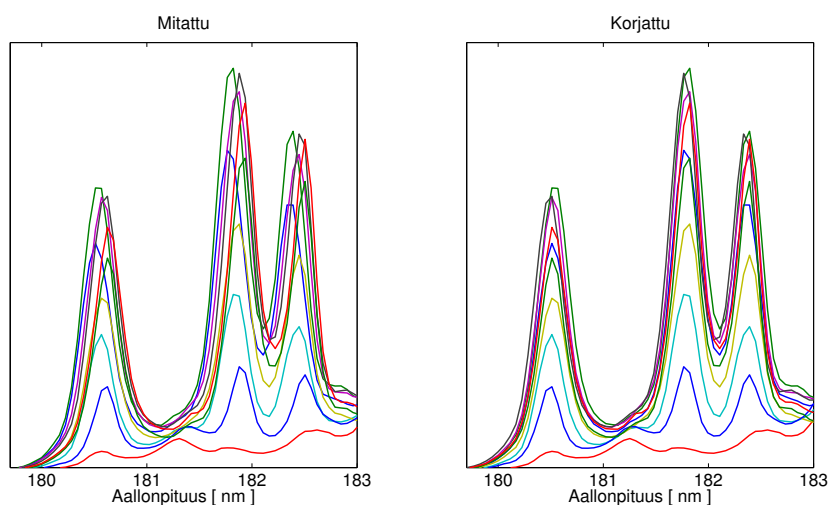
Suoraan spektrometrille kytketyssä mittausjärjestelyssä käytettiin rikin karttaa varten emissioviivaa 180,73 nm. Yhdistetyssä mittausjärjestelyssä määrittäminen täytyi tehdä toisesta spektriviivasta, sillä valokuitu absorboi tämän aallonpituuksisen emissiosäteilyn. Rikin kartta määritettiin tällöin 182,62 nm emissioviivasta. Spektrit erosivat myös toisesta päästä: suoraan kytketyssä mittauksessa spektrit jatkuivat 1 nm pidemmälle, jolloin niissä oli mukana ylimääräinen raudan emissioviiva. Tällä ei kuitenkaan ollut merkitystä alkuaineiden määrittämisen kannalta. Muut alkuainekartat voitiin määrittää samoista emissioviivoista, mutta datankäsittelyohjelmaan jouduttiin hieman muuttamaan integrointirajoja, sillä spektrograafin kalibraatio oli muuttunut hieman mittausten välissä. Tämä johtui luultavasti siitä, että spektrograafin hilan kohta oli hieman siirtynyt paikaltaan.

11.3.1 Kalibrointikorjaus

Spektrejä tutkittaessa huomattiin, että spektrien kalibraatio muuttui muuttaman nanometrin kymmenyksen mittauksen aikana kahdessa näytteessä (P13 ja P2504), mikä johtui luultavasti näytteen asettelusta (kuva 29). Jos näyte on aavistuksen vinossa, plasman muodostumiskohta spektrograafiin nähden eroaa hieman. Plasman emissiosignaali saapuu tällöin spektrograafille vähän eri kulmassa, ja osuu ICCD-kennolle hieman eri kohtaan, muuttaen kalibraatiota.

Spektrien kalibraation muutos korjattiin valitsemalla spektriviiva jonka paikka tiedettiin hyvin. Kalibraatioon käytettäväksi spektriviivaksi valittiin rikin emissioviiva 180,73 nm, sillä se löytyi kaikista mittauspisteissä tässä mittauksessa, sillä myös pisteistä, joissa ei ollut sulfidimineraalia, löytyi hieman rikkiä. Näiden spektriviivojen maksimit määritettiin ja maksimeista määritettiin spektrin ero oikeaan kalibraatioon pikseleinä. ICCD-kennon pikselien rekisteröimien intensiteettien arvoja siirrettiin sitten tämän eron verran. Tämän tekemiseen kehitettiin automaattisesti sen tekevä komentosarja.

Korjaus tehtiin P13 ja P2504 näytteen spektreille tässä mittauksessa. Tämän kalibraation muutoksen vaikutus alkuainekarttoihin oli kuitenkin erittäin pieni ja vaikeasti erotettava silmämääräisesti: korjaus muutti vain hieman karttojen värien erottuvuutta. Vaikutus oli suurin niissä alkuaineissa, joihin rauta aiheutti pohjaa: jos spektrin kalibraatio erosi muutaman pikselin verran sai alkuaineen spektriviivan integraali pienemmän arvon pohjaan verrattuna, koska integrointiraja oli kapea.



Kuva 29: Esimerkki suoraan kytketyssä VUV-mittauksessa tapahtuneesta kalibraation muutoksesta ja sen korjauksesta. Kuvassa spektrinpätkä, jossa sijaitsee rikin emissioviivat. Kuvan spektrit ovat peräisin näytteen P2504 ensimmäisen rivin mittauspisteistä 30-120 kymmenen mittauspisteen välein. Maksimissaan spektriviivoilla on eroa 0,2 nm. Korjaus muutti koko spektrin alkamaan samasta kohdasta.

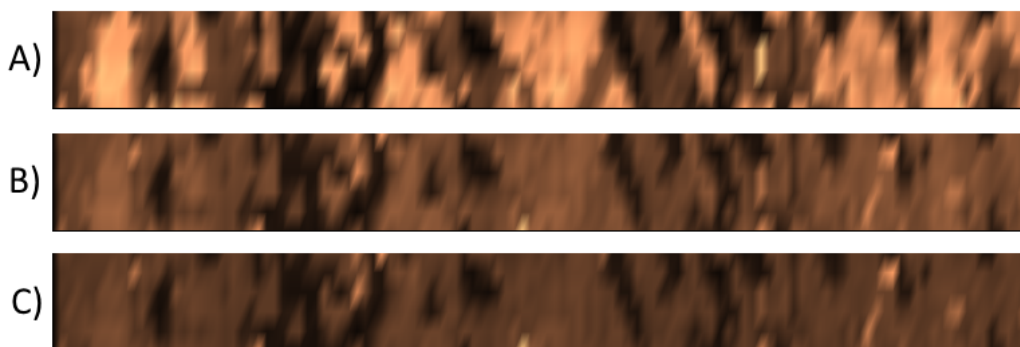
11.3.2 Pohjakorjaus

Spektrien intensiteettitasojen huomattiin vaihtelevan VUV-alueella mineraaleittain suuresti: Baryytin ja rikkikiisun intensiteettitaso oli vain noin kymmenesosa sinkkivälkkeen intensiteettitasosta. Karbonaatti, silikaattimineraalien ja kuparikiisun intensiteettitaso oli puolestaan noin puolet sinkkivälkkeen intensiteettitasosta. Tämä vaihtelu aiheutti sen, että bariumin alkuainekartta vastasi kuparin karttaa, sillä kuparin ja bariumin spektriviivat ovat erittäin lähellä toisiaan ja kuparin spektriviivan reuna nostaa spektrin pohjaa määritettävän bariumin viivan kohdalla. Tarkemman tarkastelun tuloksena huomattiin, että sinkin ja vähemmässä määrin myös raudan spektrit nostavat pohjaa hieman bariumin määritykseen käytettävän spektriviivan lähellä. Hiilen alkuainekartassa voitiin havaita huomattavaa pohjaa raudan alkuai-

nekartasta. Tämän huomattiin johtuvan raudan spektriviivan aiheuttamasta osittaisesta peitosta hiilen spektriviivan kanssa. Myös alumiinin spektriviivan huomattiin peittävän hiilen spektriviivaa hieman.

Eri spektrin kohdista tehtyjen pohjakorjausten vaikutusta alkuainekarttoihin kokeiltiin. Pohjakorjaukset eivät vaikuttaneet suuresti mihinkään alkuainekarttaan tässä mittauksessa, ei myöskään bariumin alkuainekarttaan. Tämän takia alkuainekartoissa testattiin myös spektrin kokonaisintensiteettiä normitettua versiota. Pohjakorjausta 193,6 nm kohdalta kokeiltiin hiilen alkuainekartan parantamiseksi. Pohjakorjaus vähensi hieman raudan aiheuttamaa pohjaa, mutta ero oli niin pieni, että lopullisessa alkuainekartassa tätä pohjakorjausta ei käytetty.

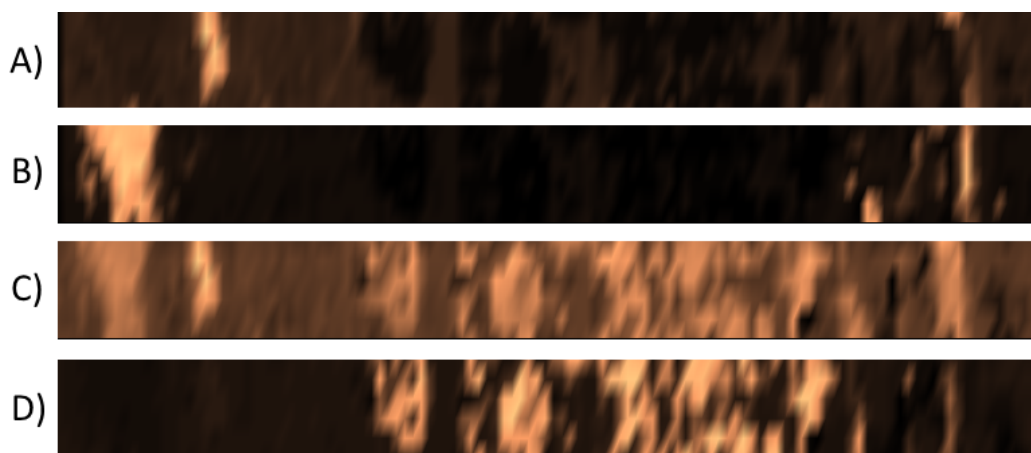
Lopullisessa alkuainekarttaversiossa pohjakorjaus tehtiin väliltä 186,8-187 nm, sillä se madalsi hieman raudan aiheuttamaa pohjaa alkuainekartoissa. Pohjakorjauksen vaikutus oli suurin kuparin kartassa (kuva 30C) ja siinäkin sen vaikutus oli todella pieni (kuva 30B).



Kuva 30: Näytteestä P13 mitattuja alkuainekarttoja: A) rauta, B) kupari ja C) kupari pohjakorjattuna. Kuparin kartassa näkyy vaaleina kohtina kohdat joissa on kuparikiisua CuFeS_2 . Pohjakorjaus saa nämä kohdat erottumaan hieman paremmin raudan aiheuttamasta tummanruskeasta pohjasta.

11.3.3 Normitus

Kokonaisintensiteettiin normitettu versio toimi hyvin bariumille, sillä baryyttikohdissa spektrin kokonaisintensiteetti oli pieni. Normitus ei kuitenkaan toiminut rikin kartalle, sillä rikin spektriviivat olivat suhteellisesti erittäin pieni osa sinkkivälkkeen kokonaisintensiteetistä, ja puolestaan suuri osa baryytin kokonaisintensiteetistä. Tällöin normitus kadotti rikin kokonaan kartan kohdissa, jossa oli sinkkiä. Samanlainen ongelma löytyi myös raudan kartasta normittamisessa kokonaisintensiteettiin. Sinkkivälkkeessä on vaihtelevia määriä rautaa ja kuparikiisussa on rautaa, kokonaisintensiteettiin normittaessa normitus kadottaa raudan sinkkivälke- ja kuparikiisukohdissa, sillä niiden kokonaisintensiteetti on huomattavasti suurempi kuin rikkikiisukohdissa. Normittamaton versio toimi paremmin rikin, raudan, kuparin ja sinkin kartoille, kalsium toimi kiitettävästi molemmissa versioissa ja hiilen sekä piin kartat olivat vain hieman parempia normittettuina. Tämän takia normitusta ei lopulta käytetty kuin bariumin alkuainekartan kohdalla. Kuvassa 31 on esitetty normituksen vaikutus bariumin alkuainekarttoihin bariumpitoisessa näytteessä P54.



Kuva 31: Näytteestä P54 mitattuja alkuainekarttoja: A) kupari, B) sinkki, C) normittamaton bariumi ja D) normitettu bariumi. Normittamattomasta bariumin kartasta nähdään, että bariumin kartassa näkyvät vahvasti kuparikohdat ja hieman heikommin sinkkikohdat. Normitettu bariumin kartta onnistui erittelemään oikeat bariumkohdat näytteestä.

11.3.4 Väriskaalaus

Alunperin karttojen väriskaalaus tehtiin asettamalla värikartan tummin väri vastaamaan pienintä alkuaineen emissioviivan integraalin arvoa ja kirkkain väri vastaavasti suurinta. Karttojen värit skaalattiin näin aluksi näytteittäin. Esimerkiksi nämä arvot vaihtelivat näytteessä P13 sinkillä välillä 120 - 9960 ja bariumilla, normituksen jälkeen, 0,002 - 0,02. Tässä kuitenkin ongelmana oli se että bariumia oli vain kahdessa näytteessä. Näin skaalattuina näytteissä, jossa ei ollut bariumia, integraalin arvo ei saanut yhtä suuria arvoja, joten alkuainekartta näytti siltä että bariumia oli kohdissa jossa sitä ei pitäisi olla. Esimerkiksi näytteessä P685 sinkin väri skaalaus tapahtui välillä 30 - 1060, ja bariumilla 0,001 - 0,008. Samanlainen ilmiö oli myös hiilen alkuainekartoissa näytteissä, jossa ei ollut karbonaattimineraaleja.

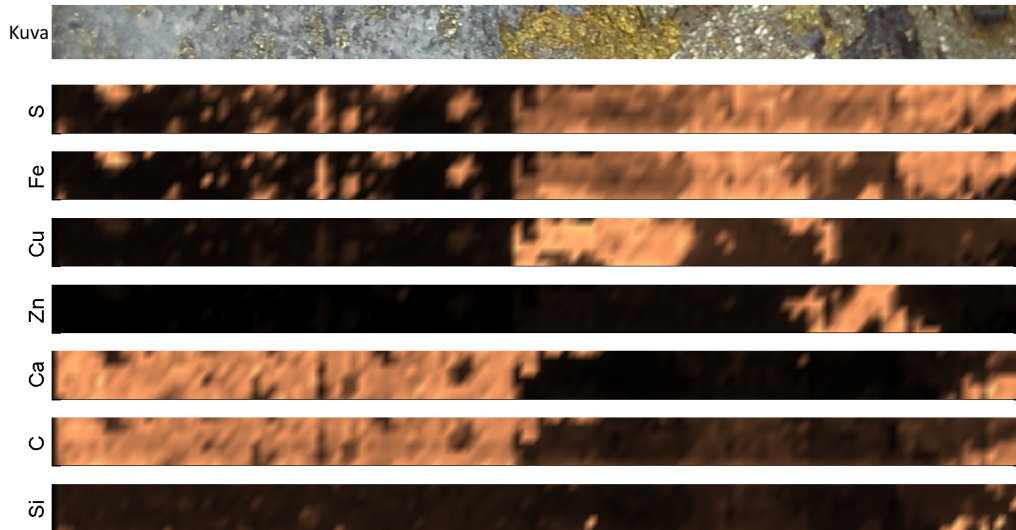
Tämän vuoksi väriskaalausta kokeiltiin alkuaineittain kaikkien näytteiden al-

kuaineiden minimi- ja maksimiarvon mukaan. Tämä antoi todellisemman kuvan alkuaineiden jakaumasta näytteissä, sillä tällöin, jos alkuainetta ei ollut näytteessä, ei sitä myöskään näkynyt kartassa. Tämä korjaus oli tarpeellinen vain bariumin ja hiilen kartoille näytteissä, joissa ei ollut vastaavia alkuaineita. Tätä värikorjausta ei kuitenkaan käytetty lopullisessa versiossa, sillä komentosarja tähän oli työläs, ja ei niin tarpeellinen, sillä nämä alkuainekartat oli helppo tunnistaa virheellisiksi näytteen mineraalikoostumuksen ja muihin alkuainekarttoihin vertaamalla.

11.3.5 VUV-mittauksen tulokset

Kuvassa 32 on esitetty alkuainekarttatulokset P685 näytteelle. Tässä näytteessä ei ole baryyttiä, joten bariumin kartta on jätetty pois kuvasta. Muiden näytteiden tulokset löytyvät liitteestä 1. Kuvasta nähdään, että suoraan kytketty mittausjärjestely 180-220 nm alueella toimii näytteen pääalkuaineiden määrittämiseen. Alkuaineiden kartat vastaavat näytteen pinnan kuvasta näkyviä näytteen mineraaleja. Kuvassa kullankeltainen mineraali on kuparikii-
su, josta alkuainekartat löytävät kuparia, rautaa ja rikkiä. Tummanharmaa mineraali on sinkkivälkettä, jossa on alkuainekartan mukaan sinkkiä, rikkiä ja vaihteleva määrä rautaa. Harmaan mineraalin alueista alkuainekartat löytävät kalsiumin ja hiilen, mutta tarkemman spektritarkastelun perusteella mineraali tunnistettiin dolomiitiksi ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$), sillä spektreissä näkyi myös magnesiumin spektriviiva 202,58 nm. Magnesiumin karttaa ei kuitenkaan määritetty tältä alueelta, sillä tämä spektriviiva on magnesiumin ainoa spektriviiva tällä alueella, ja se sijoittuu samalle alueelle kuin sinkin intensiivinen spektriviiva. Alkuainekartat erottivat myös kohdat, joita ei silmämääräisesti erota mineraalin värin tai mineraalirakeen koon puolesta. Alkuaine-

kartat toimivat erinomaisesti: vain hiilen ja kuparin kartassa on näkyvissä hieman raudan kartan aiheuttamaa pohjaa.

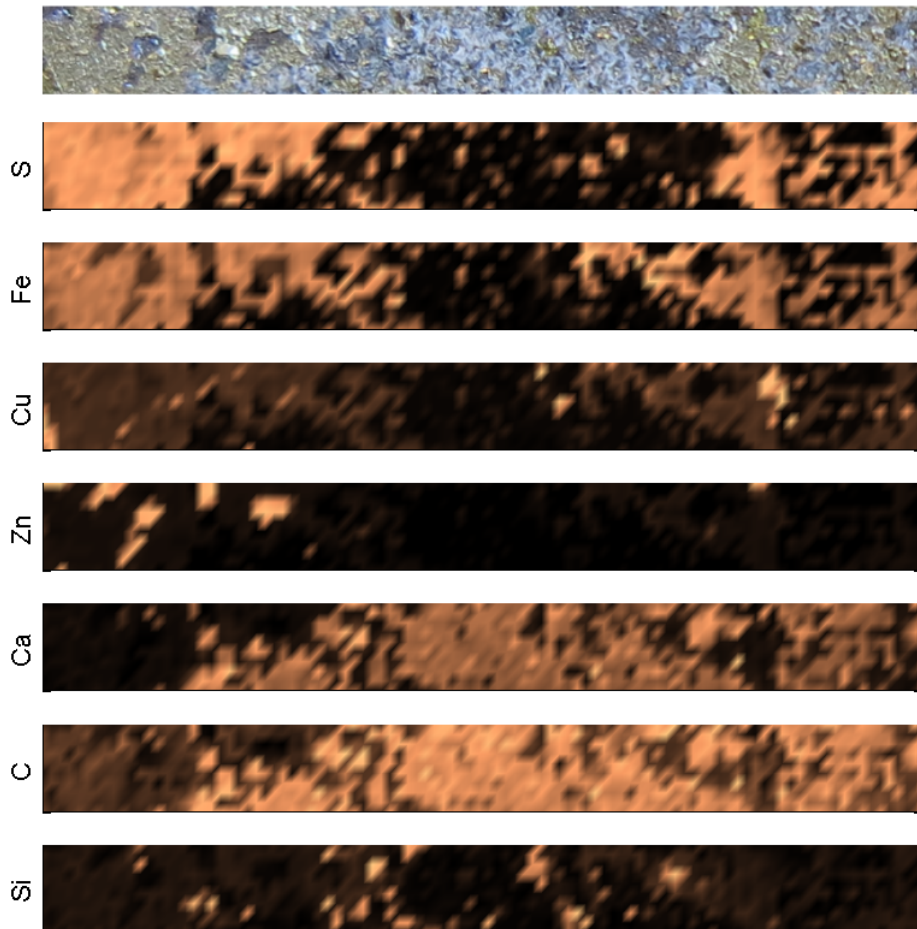


Kuva 32: Mitatuista spektreistä määritetyt alkuainekartat näytteelle P685 suoraan kytketyssä mittauksessa. Vertailuksi kuvaan on myös lisätty mitatun alueen kuva näytteestä. Alkuainekartat vastaavat hyvin kiven pinnan mineraalien rajoja.

11.3.6 Yhdistetty VUV ja NIR mittaustulokset

Tässä mittauksessa VUV-puolella voitiin käyttää lähes samoja, edellisessä mittauksessa optimoituja, parametrejä alkuainekarttojen piirtämiseen, sillä spektrit erosivat vain hieman loppu- ja alkupäästä mittausten välillä, mikä ei vaikuttanut kuin rikin spektriviivan määrittämiseen. Spektrien intensiteettitasot erosivat myös tässä mittauksessa mineraaleittain, mikä aiheutti sen, että pienen intensiteettitason spektrit (esimerkiksi baryytti) olivat huomomman signaalin keräyksen takia erittäin pieniä intensiteeteiltään. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut alkuainekarttojen määrittämiseen: VUV-puolen alkuainekartat toimivat molemmissa mittauksissa yhtä hyvin. Kuvassa 33 on esitetty yhden näytteen alkuainekarttatulokset. Optimoitujen VUV-puolen alkuaine-

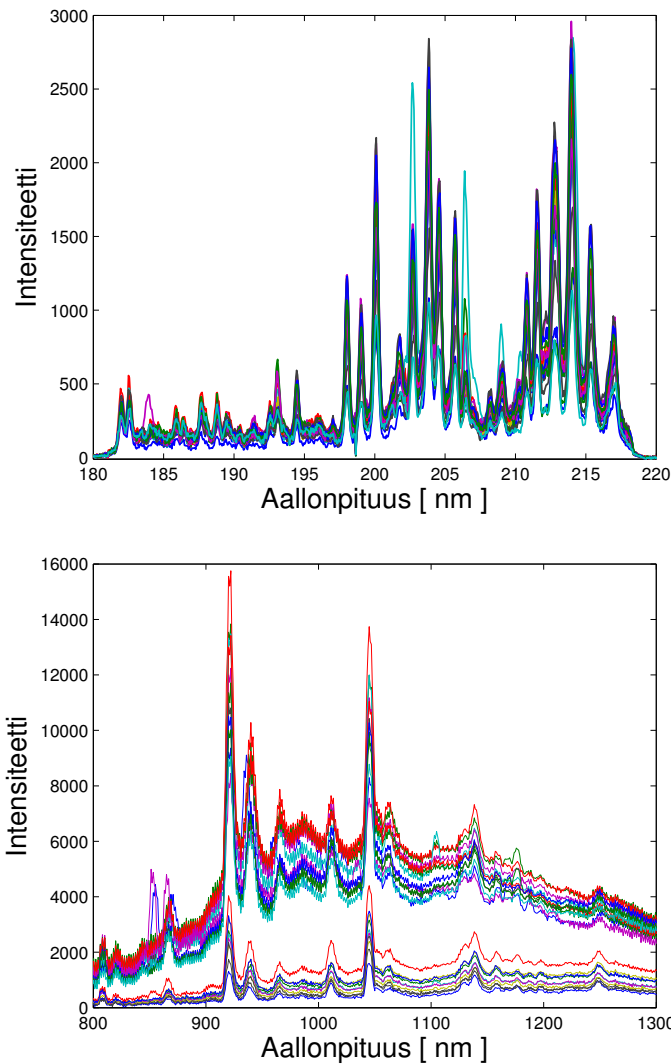
karttojen avulla voitiin verrata NIR-puolen alkuainekarttojen toimivuutta.



Kuva 33: Näytteestä P685 VUV-alueelta määritetty alkuainekartat yhdistetyssä mittauksessa. Näytteessä ei ollut bariumia, joten sen kartta on jätetty esittämättä.

NIR-alueella spektriensiteettitaso vaihtelu ei ollut niin huomattavaa kuin VUV-alueella. Suurin intensiteetti oli kaliumin spektriviivoilla, jotka olivat noin nelinkertaiset intensiteettitaso keskiarvoon verrattuna. Kalsiumin spektriviivat olivat myös intensiteettitasoltaan noin kaksinkertaiset keskiarvoon verrattuna. Intensiteettitaso pienempi vaihtelu ei aiheuttanut samantyyppisiä ongelmia alkuainekartassa kuin VUV-alueella. Normitusta ei tarvittu NIR-alkuainekartoissa.

NIR-alueella ongelmaksi muodostui korkea ja vaihtelevan muotoinen spektrin pohja. Spektrin pohjataso vaihteli sekä eri mineraalien välillä että saman mineraalien välillä eri näytteissä. P54 ja P39 -näytteillä pohja oli tasaisempi ja pienempi kuin muilla. Esimerkki tästä pohjaviivan vaihtelusta näytteiden välillä on esitetty kuvassa 34, jossa on kuvattuna VUV-mittauksessa löydettyjen kuparikiisukohtien spektrit VUV ja NIR -alueella. Koska tämä vaihtelu havaittiin vain NIR-mittauksessa eikä samanaikaisella VUV-mittauksella ollut eroa, voidaan olettaa, että kyse ei ollut plasman vaihtelusta johtuvasta pohjan muutoksesta. Toisaalta, voi olla kuitenkin mahdollista että NIR-mittauksessa on kerätty emissiota hieman eri kohdasta kuin VUV-mittauksessa, jolloin eri mineraalien plasmojen koon vaihdellessa, on osuttu eri lämpötila-alueeseen plasmassa. Suuremmassa plasmassa lämpötila on korkeampi ja NIR-spektreihin on saatu korkeampi pohjataso samalla mittausviiveellä. Tämä voisi selittää NIR-alueella havaittavaa pohjatason vaihtelua, mutta asian selvittämiseksi tarvitaan lisätutkimusta.

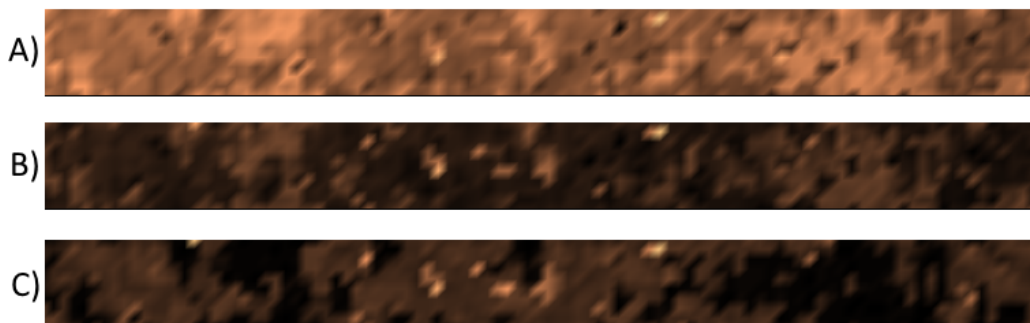


Kuva 34: Kaikista näytteistä mitattuja kuparikiisukohtien spektrejä VUV- ja NIR-alueella. VUV-alueella spektreissä ei ole huomattavaa eroa, kun taas NIR-alueella ne jakautuvat kahteen ryhmään pohjan eron vuoksi. NIR-spektrissä alemman ryhmän kuparikiisun spektrejä muodostavat näytteistä P39 ja P54 löydetyt kuparikiisun spektrit.

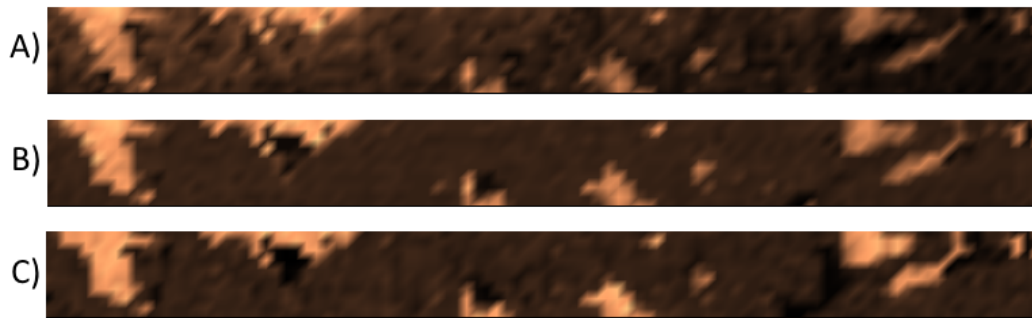
Spektrin pohja oli merkittävän suuri 800 - 1100 nm alueella rikkipitoisissa mittauspisteissä, ja sen suuruus erosi mineraaleittain. Kuparikiisun kohdalla spektrin pohja oli pienin, kun taas baryytillä ja rikkikiisulla se oli suurin. Täl-

löin kuparin alkuainekartta vastasi sekä bariumin että rikin karttoja voimakkaasti. Tämän vuoksi tehtiin pohjakorjaus 947,8 - 951,8 nm väliltä, sillä siinä kohdassa kuparikiisuspektrissä pohja oli pienempi kuin muilla rikkiptoisilla mineraaleilla. Pohjakorjauksen vaikutus oli suuri korkean pohjan näytteissä (P2504, P685 ja P13), mutta sen vaikutus pienen pohjan näytteissä (P54 ja P39) oli myös merkittävä.

Kuvassa 35 on esitetty pohjakorjauksen vaikutusta P13 näytteen alkuainekarttoihin. Pohjakorjaus hävittää suurimman osan näkyvästä bariumin kartasta (isot vaaleat alueet) ja rikin kartan pohjan kokonaan (muut tummat alueet), löytäen vain kartan kirkkaimmat kohdat. Pohjakorjauksen vaikutuksesta NIR-alueen (kuva 35B) kartta vastaa kirkkaiden pisteiden osalta lähes täysin samanaikaisesti määritettyä VUV-alueen karttaa (kuva 35C). Näytteessä P39 ei ollut korkeaa pohjaa mutta pohjakorjaus teki kuparin kartasta hieman paremman. Pohjakorjaus hävittää rikin kartan pohjan kokonaan (kuva 36).

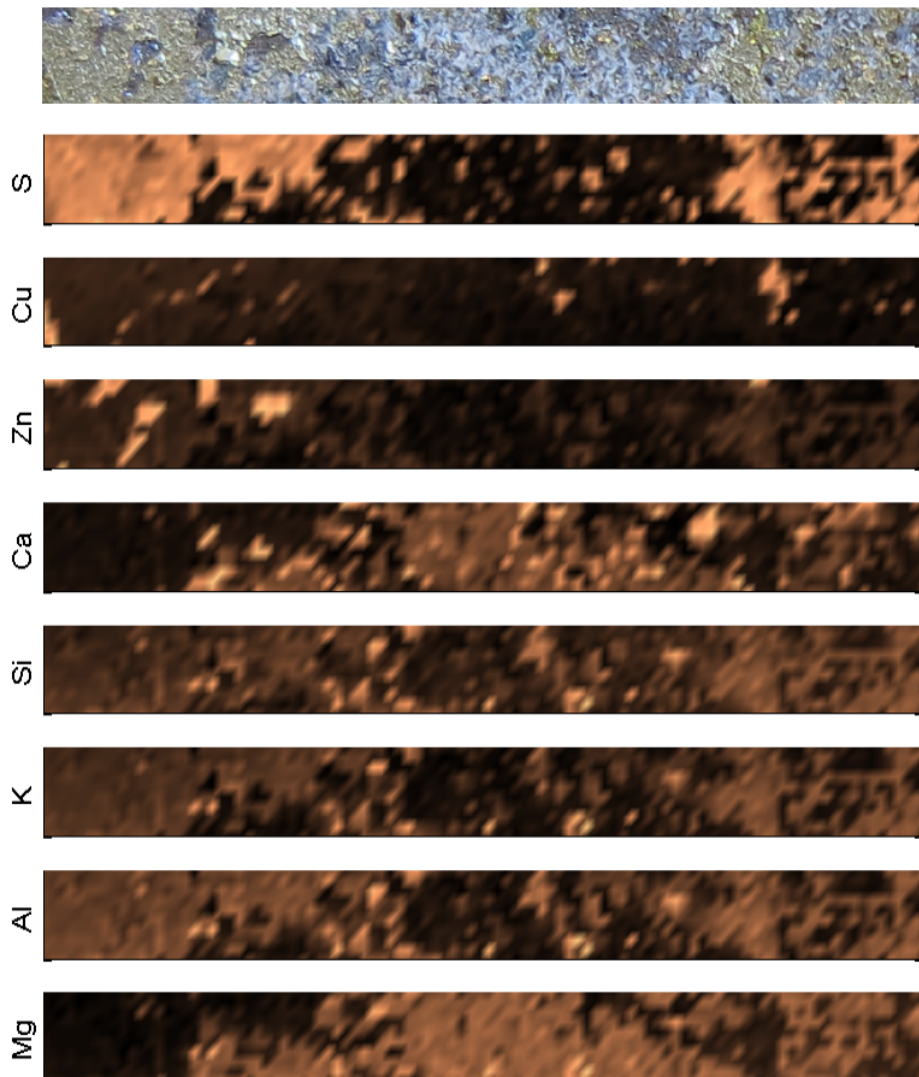


Kuva 35: Pohjakorjauksen vaikutus kuparin NIR-alueen alkuainekarttaan näytteessä P13: A) pohjakorjaamaton, B) pohjakorjattu ja C) vastaava VUV-kartta. Näytteessä P13 oli korkea pohja, ja pohjakorjauksen vaikutus karttaan on suuri.



Kuva 36: Pohjakorjauksen vaikutus kuparin NIR-alueen alkuainekarttaan näytteessä P39: A) pohjakorjaamaton, B) pohjakorjattu ja C) vastaava VUV-kartta. Pohjakorjauksen vaikutuksesta NIR-alueen kartta (B) vastaa lähes täysin VUV-alueen karttaa (C).

Tehty pohjakorjaus ei kuitenkaan auttanut kaliumin, piin ja alumiinin karttoihin. Näillä alkuaineilla määrittämiseen käytetty spektriviiva oli intensiivinen spektreissä, ja siksi alkuainekartoissa näkyi kirkkaina pisteinä kohdat, jossa näitä alkuaineita oli. Kartassa näkyi myös muita kohtia, jotka korreloivat rikin kartan kanssa. Edellinen pohjakorjaus ei auttanut näiden alkuaineiden karttoihin. Tarkemman tarkastelun tuloksena huomattiin että spektrien pohjataso vaihteli 1100 - 1300 nm alueella eli alueella, josta nämä alkuaineet määritetään, siten että sulfidimineraaleilla oli yleensä korkeampi pohja muihin mineraaleihin verrattuna tällä alueella. Toisia pohjakorjauksia kokeiltiin, mutta ne eivät muuttaneet tilannetta. Mikäli kaliumia, piitä ja alumiinia haluttaisiin vielä tarkemmin esittää alkuainekartoissa, rikin aiheuttaman häiriön vähentämiseen tulisi löytää toimiva korjaus kartan tekevässä komentosarjassa. Kuvassa 37 on esitetty NIR-alueen alkuainekartat näytteestä P685.



Kuva 37: Näytteestä P685 NIR-alueelta määritetty alkuainekartat. Näytteessä ei ollut bariumia, joten sen kartta on jätetty esittämättä.

Vakuumi UV-alueella metallien ja rikin emissioviivat ovat paljon intensiivisempia ja niitä on useampia kuin NIR alueella. Niinpä alkuolettamuksena oli, että VUV-kartta toimisi paremmin. NIR-alueen huomattiin kuitenkin toimivan kiitettävästi (kuvat 33 ja 37). Rikin kartta oli täysin sama molemmissa mittauksissa, joten rikin tunnistaminen onnistuu hyvin myös

NIR-alueella. Toisaalta tähän vertaukseen vaikutti se, että valokuitu heikensi VUV-alueen rikin emissioviivojen intensiteettiä. Kuparin kartan huomattiin toimivan NIR-alueella ehkä jopa hieman paremmin, sillä rauta ei aiheuttanut siihen samanlaista pohja-ongelmaa kuin VUV-alueella. Sinkin kartta toimi myös NIR-alueella kiitettävästi VUV-alueeseen verrattaessa, mutta edellä mainittu rikin aiheuttama pohja häiritsi karttaa hieman. Kalsiumin kartta toimi myös NIR-alueella ehkä jopa paremmin kuin VUV-alueella, sillä siinä erottuivat hieman paremmin intensiteettierot. Magnesiumin kartta toimi myös erinomaisesti. Alumiinin, piin ja kaliumin alkuainekartat toimivat ihan hyvin: Näytteistä voitiin tunnistaa näitä alkuaineita sisältävät kohdat, vaikkakaan se ei ollut niin helppoa kuin muilla alkuaineilla, sillä rikki aiheutti niihin pohjaa. Näiden alkuaineiden kohdalla ei myöskään ollut vertailukohtaa VUV-alueeseen, sekä niitä ei löytynyt kaikista näytteistä. Muiden näytteiden alkuainekartat ovat esitetty liitteessä 2.

12 Mineraalien lajittelu

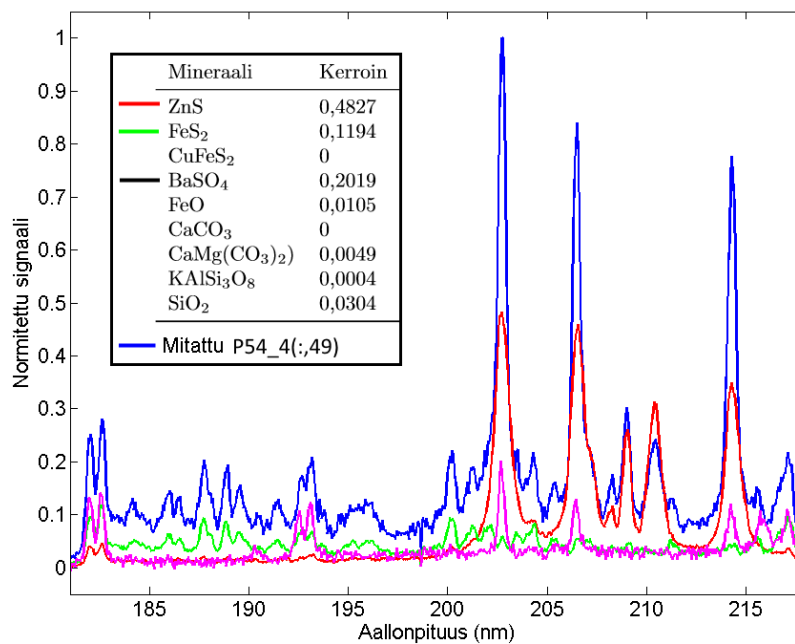
Näytteen mineraalikoostumus määritettiin karttamittauksen spektreistä lajittelemalla spektrit automaattisesti eri mineraalien spektreiksi. Lajittelu suoritettiin kahdella tavalla: pienin neliösumma -sovituksen (PNS), sekä pääkomponenttianalyysin avulla. Lajitelluista mineraaleista piirrettiin kartta, jota voitiin verrata määritettyihin alkuainekarttoihin. PNS-lajittelu tehtiin näytteistä tunnistettujen eri mineraalien spektrien avulla, kun taas pääkomponenttianalyysi voitiin suorittaa ilman etukäteistä tietoa näytteistä.

12.1 Pienin neliösumma -soitus

Pienimmän neliösumman soitus on matemaattinen menetelmä, jolla löydetään dataa parhaiten kuvaava suora tai käyrä. Siinä lasketaan dataan sovitettavalle suoralle tai käyrälle datapisteiden etäisyyksien summa. Datapisteiden etäisyys sovituksesta (ns. jäännökset) saadaan laskettua sovituksen arvon ja datapisteen arvon erotuksen neliönä. Dataa parhaiden kuvaava soitus saadaan minimoimalla kaikkien datapisteiden jäännösten summa.⁸⁰ PNS-menetelmä on standardimenetelmä regressioanalyysiin, jossa tutkitaan muuttujien välistä riippuvuutta.⁷⁷ PNS-menetelmän avulla voidaan kuvata minkälaista tahansa riippuvuutta⁸⁰ ja arvioida sovituksen toimivuutta.

Laser-indusoidussa plasm-spektroskopiassa PNS-sovitusta voidaan käyttää spektrien luokittelussa ja tunnistamisessa. Mitattuja mallispektrejä voidaan verrata näytteen spektreihin ja PNS-sovituksen neliösummasta voidaan nähdä kuinka hyvin spektrit vastaavat toisiaan. Esimerkiksi näin on luokiteltu eri mineraalien LIBS-spektrejä rajoitettua PNS-sovitusta (*non-negative*) käyttäen. Tässä luokittelutavassa mitatut spektrit voitiin muodostaa mo-

nen mallispektrin lineaarikombinaationa negatiiviset kertoimet hylkäävällä ei-negatiivisella-PNS-sovituksella. Tällöin lineaarikombinaation mallispektrien kertoimista nähdään mitä mallispekttriä mitattu spektri vastaa parhaiten.⁴¹ Kuvassa 38 on esitetty miten spektrien sovitus tällä menetelmällä toimii.



Kuva 38: PNS-menetelmän avulla laskettiin mitatulle spektrille lineaarikombinaatio (summa) mallispektreistä. Kuvassa 349. mittauspisteen spektri näytteestä P54, muutama mallispektri piirrettynä samaan kuvaan kertoimineen ja kaikkien mallispektrien kertoimet sovituksessa. Mitattu spektri vastaa parhaiten sinkkivälkkeen spektriä (suurin kerroin).

Mittauspisteet lajiteltiin mineraaleihin spektrien mukaan. Lajittelu tehtiin sovittamalla maksimi-intensiteettiin normitettuja mallispektrejä negatiiviset kertoimet hylkäävällä PNS-metodilla- mittauspisteistä mitattuihin spektreihin. Lajitteluun etsittiin alkuainekarttojen perusteella mitatuista spektreistä näytteiden mineraaleja vastaavat mallispektrit. Sovituksessa käytettiin normitusta koska silloin sovitusta ei häiritse spektrien intensiteetin vaihtelut,

vaan luokittelu tapahtuu spektrin muodon perusteella. Tämä oli tarpeellista, sillä LIBS:ssä spektrin intensiteetti voi vaihdella esimerkiksi laserpulssin energian vaihtelun takia.

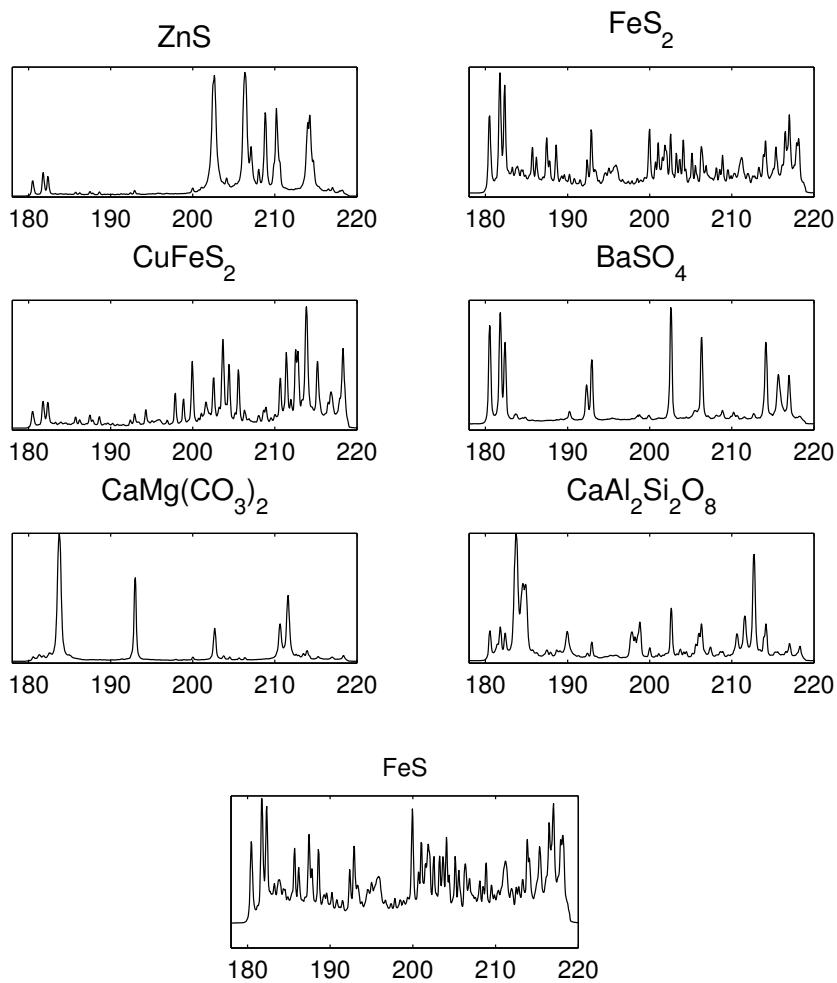
Lajittelu tehtiin automaattisesti komentosarjalla. Komentosarja toimi siten että pienin neliösumma -sovitus antoi jokaiselle karttamittauksen pisteelle sovituksen toimivuudesta kertovan parametrin, jonka maksimiarvon perusteella luokiteltiin mineraali ja piirrettiin kartta mitatun alueen mineraaleista. Parametrille asetettiin minimiarvo: jos kaikkien mallispektrien sovituksen arvo jäi alle sen, ne jäivät luokittelun ulkopuolelle. Luokittelun raja-arvot säädettiin luokittelun tuloksia katsomalla joka mittaukselle sopivaksi. Lajittelun perusteella laskettiin myös mineraalien prosentuaaliset osuudet.

Luokittelu tehtiin sekä VUV että yhdistetty NIR ja VUV-mittauksille. Koska näytteen kohta ei ollut sama, havaittiin mittauksissa muutamia eri mineraaleja. Lisäksi valokuidun absorption takia spektrit erosivat hieman VUV-alueella, joten lajitteluun valittiin kummallekin mittaukselle oma mallispektrisarjansa.

12.1.1 Suoraan kytketty VUV

Suoraan kytketyssä VUV-mittauksessa lajitteluun käytetyt mallispektrit olivat VUV-mittauksessa (Zn,Fe)S, FeS₂, FeS, CuFeS₂, BaSO₄, Ca,Mg(CO₃)₂ ja jokin kalsiumalumiinisilikaattimineraali (luultavasti anortiitti CaAl₂Si₂O₈, tai yleisemmin plagioklaasi). Tämän mittauksen spektrien lajitteluun käytetyt mineraalien spektrit ovat esitetty kuvassa 39. Näistä näytteistä mitatuissa spektreissä huomionarvoista oli, että baryytin spektreissä oli aina mukana sinkin vahvimmat spektriviivat ja kalsiumalumiinisilikaattimineraalissa oli mukana hieman rikkiä. Tämän takia luokittelussa on tärkeää käyttää näyt-

teestä mitattuja mallispektrejä eikä esimerkiksi puhtaista yhdisteistä mitattuja spektrejä. Magneettikiisu (FeS) otettiin myös mukaan luokitteluun valitsemalla mittauksesta löytynyt spektri jossa rikin ja raudan emissioviivojen intensiteetit olivat eniten samansuuruiset.

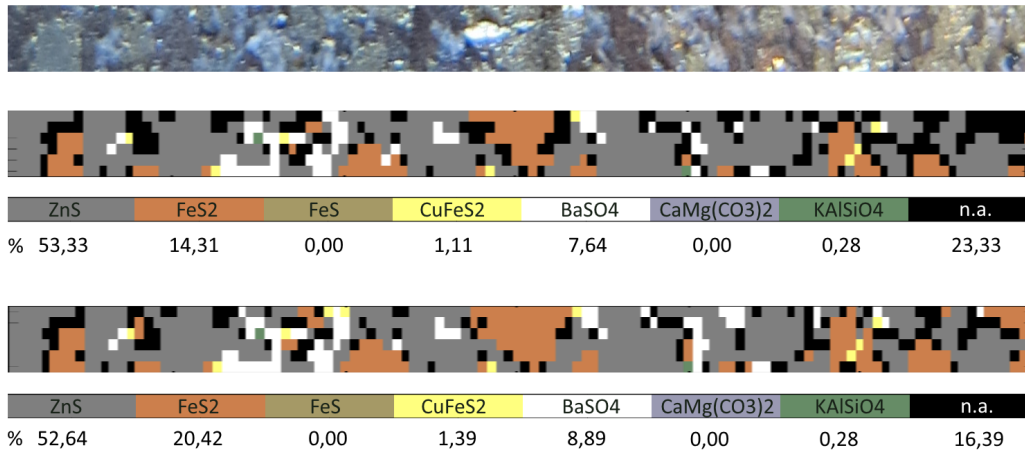


Kuva 39: Suoraan kytketyn mittauksen mineraalien mallispektrit 180-220 nm alueella.

Mineraalien lajittelu PNS-menetelmällä toimi hyvin VUV-puolella, sillä eri mineraaleilla oli hyvin toisistaan erottuvat spektrit (kuva 39). Lajittelun ongelmakohtia olivat kalibraation muutos, baryytin lajittelu ja “sekaspektit“.

Spektrien kalibraation muutos näytteissä P13 ja P2504 vaikutti paljon suuremmin mineraalien lajitteluun, sillä jos spektrit eroavat joka kohdasta hieman, vaikutus PNS-sovitukseen laskemaan sovituksen arvoon on suurempi. Niinpä mineraalien lajittelussa käytettiin näiden näytteiden spektrien kohdalla samaa korjausta, joka tehtiin myös alkuainekarttoihin (luku 11.3.5). Myös sovituksessa käytetyt mallispektrit korjattiin, jos ne olivat peräisin näistä näytteistä. Lopullisessa luokittelussa käytettiin näiden näytteiden kohdalla korjattuja spektrejä.

Näytteiden P13 ja P2504 lajittelussa spektrien kalibraation korjaus näytti toimivan ja vaikutus oli suurin P13 näytteellä: korjatut spektrit muuttivat luokittelua lähinnä siten että lajittelu lajitteli enemmän kohtia rikkikiisuksi (kuva 40). Tämä oli merkittävää P13 näytteessä, jossa korjaamaton lajittelu jätti lajittelematta noin 23 %, kun taas korjatussa lajittelussa 16 % jäi luokittelun ulkopuolelle. Kalibraation muutoksen merkitys oli luultavasti suurin nimenomaan rikkikiisun luokitteluun, sillä sen spektrissä oli eniten spektriviivoja: pieni ero kalibraatiossa vaikuttaa sovituksen toimivuuden arvoon sillä eniten, ja rikkikiisukohtia jäi luokittelun ulkopuolelle. P2504 näytteessä korjaamatonkin lajittelu onnistui lajittelemaan mineraalit hyvin, joten korjatussa versiossa ei ollut suurta eroa: vain muutaman mittauspisteen lajittelu erosi, ja nekin olivat sekaspektrejä, jonka lajittelu oli muutenkin haastavaa.



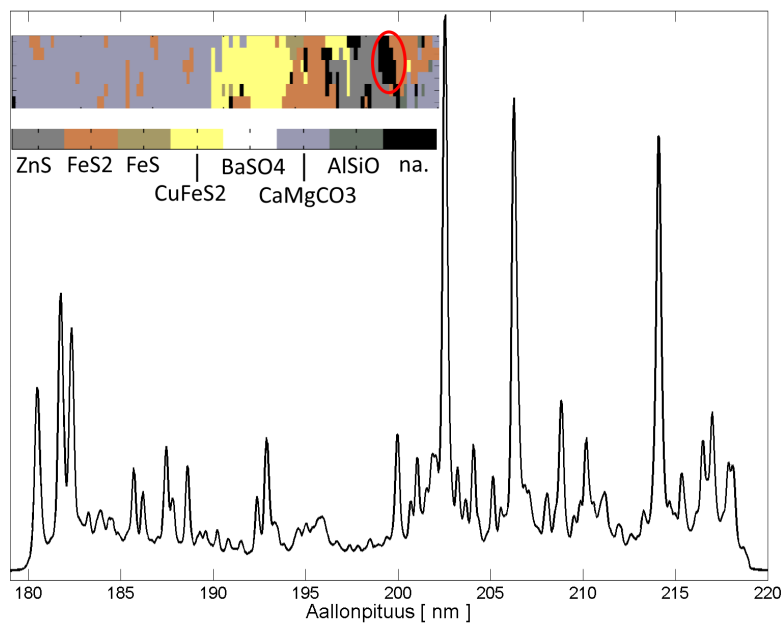
Kuva 40: Spektrien kalibraation korjauksen vaikutus mineraalien luokitteluun näytteessä P13. Yllä kuva karttamittauksen alueesta, keskellä korjaamaton lajittelu ja alla korjattu lajittelu. Korjaamattomassa lajittelussa nähdään, että mittauksen edetessä (vasemmalta oikealle ja alhaalta ylöspäin) luokittelu jättää enemmän kohtia luokittelematta (mustat alueet).

Bariumin lajittelu oli haastavaa, sillä näytteestä löydettyt bariumkohdat sisältivät spektrin perusteella bariumia, rikkiä ja sinkkiä (kuva 39). Mitattujen spektrien intensiteettitaso vaihteli siten, että bariumin spektriviivojen intensiteetit olivat erittäin pienet, kun taas sinkin intensiivisimmät: luultavasti baryytissä oli vähän sinkkiä, mutta se näkyi mittauksessa paremmin. Näin ollen luokittelun oli joissain kohdissa vaikea erottaa sinkkivälke ja baryytti toisistaan.

Sekaspektrejä tuli kohdista, joissa laser osui samanaikaisesti useampaan mineraaliin. Ne jäivät usein luokittelun ulkopuolelle, sillä ne jäivät valitun raja-arvon alle, koska niissä oli monen mineraalin mallispektrin piirteitä. Lajittelukuvassa ei-tunnistetut kohdat ovatkin usein mineraalirakeiden rajapinnoilla (kuva 41). Lajittelun raja-arvo valittiin lopulta näiden sekaspektrien mukaan siten, että ne jäisivät lajittelun ulkopuolelle. Tätä varten lajittelukomentosarjaan lisättiin osa, joka piirsi automaattisesti kuhunkin mineraaliluokkaan

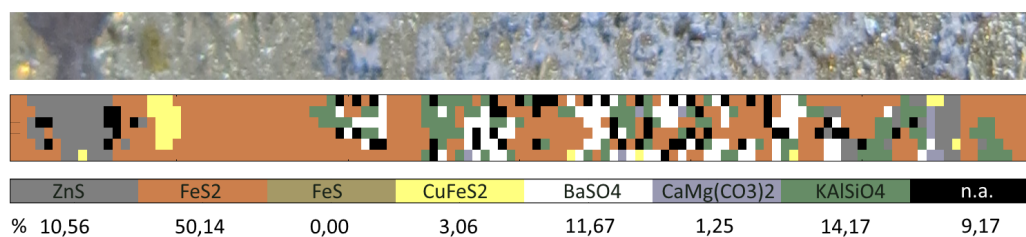
luokitellut mittauspisteiden spektrit. Kommentosarjalla voitiin myös helposti tarkistaa toimiiko luokittelu, sillä luokitelluista spektreistä oli helppo nähdä kuuluivatko ne oikeaan luokkaan.

Osa luokittelemattomista kohdista voi olla mallispektrisetiin kuulumattomia mineraaleja, ja jäädä lajittelun ulkopuolelle siksi. Toisaalta ei ole välttämättä selvää onko tunnistamaton kohta ”sekaspektri”, uusi mineraali vai onko mineraalin alkuainekoostumus erilainen. Esimerkiksi näytteen P685 lajittelukuvassa nähdään melko iso tunnistamaton alue, jonka keskimääräinen spektri on esitetty kuvassa 41. Spektri vastaa melkein täysin raudan spektriä, mutta spektrissä on lisänä myös sinkin spektriviivat. Spektrien mittausalue sijaitsee sinkkivälkkeen ja rikkikiisun rajapinnalla, mutta alueen koon puolesta voi olla mahdollista että alue on erittäin rautarikas sinkkivälke-alue.



Kuva 41: Luokittelun ulkopuolelle jäänyt alue näytteestä P685, ja alueen spektrit keskiarvona (spektrit olivat kaikki samanlaisia). Spektri vastaa raudan, rikin ja sinkin spektrejä. Tämän näköisiä spektrejä löytyi myös muiden näytteiden luokittelemattomista kohdista.

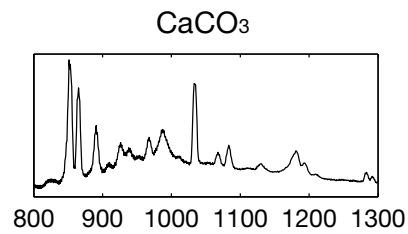
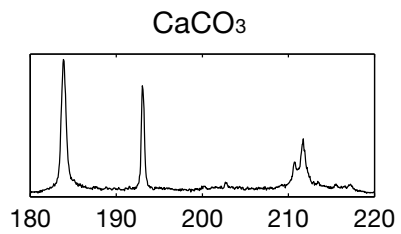
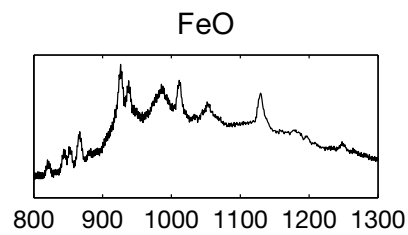
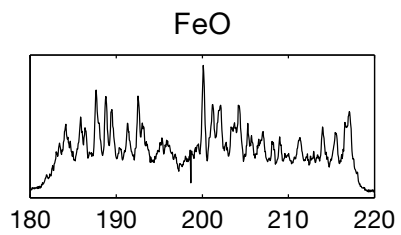
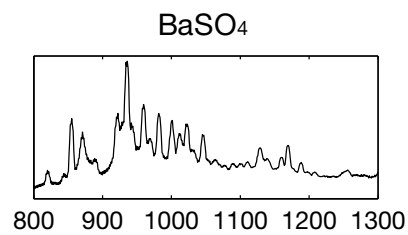
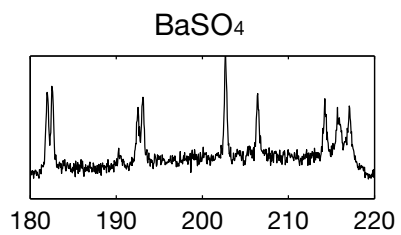
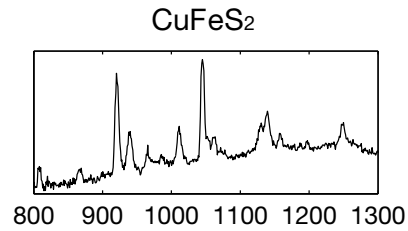
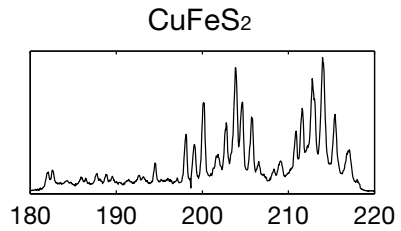
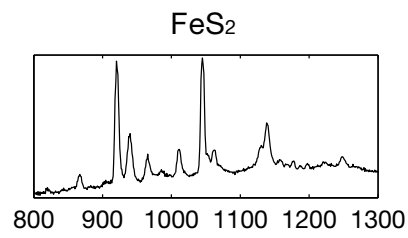
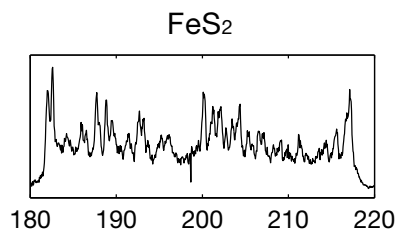
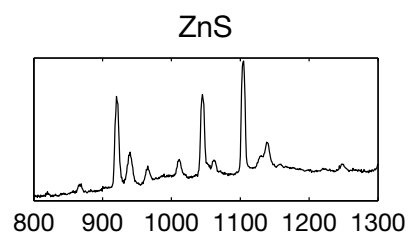
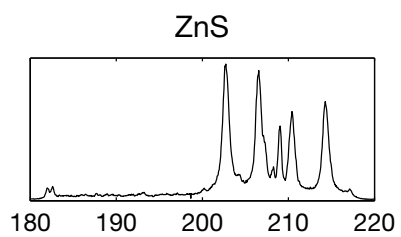
Luokittelussa lopullinen raja-arvo oli 0,47 baryyttipitoisille näytteille ja 0,55 muille näytteille. Baryytin tunnistaminen vaati alemman raja-arvon. Lopullisen luokittelun version spektrejä tulkittaessa huomattiin, että spektrien luokittelu tällä tavalla toimii erinomaisesti: kunkin luokan spektrit todettiin oikeiksi, ja niissä oli vain hieman sekaspektreistä peräisin olevaa vaihtelua. Kaikista luokitelluista mineraalien spektriryhmistä löydettiin joitakin spektrejä, jotka sisälsivät lisäksi jonkin muun mineraalin alkuaineiden spektriviivat pienin intensiteetein. Luokittelun ulkopuolelle jääneet spektrit tutkittiin ja huomattiin, että niissä ei ollut mitään erinäköisiä spektrejä eli luokittelun ulkopuolelle ei jäänyt spektrejä sen takia, että näytteissä olisi ollut muita mineraaleja kuin mitä luokittelussa käytettiin. Lajittelun avulla pystyttiin erittelemään myös rikkikiisu (FeS_2) ja magneettikiisu (FeS), sillä luokittelussa löydettiin yksi isohko alue magneettikiisua näytteestä P685 (kuva 41 ja liite 1). Baryytin luokittelu oli hieman ongelmallinen, sillä sen spektreissä oli aina jotain ylimääräistä bariumin ja rikin spektriviivojen lisäksi. Kuvassa 42 on esitetty P54 näytteen lajittelun tulos. Tämän näytteen mineraaleista saatiin lajittelun perusteella tunnistettua 91 % VUV-alueen spektrimittauksessa. Loput tulokset ovat esitetty liitteessä 1.

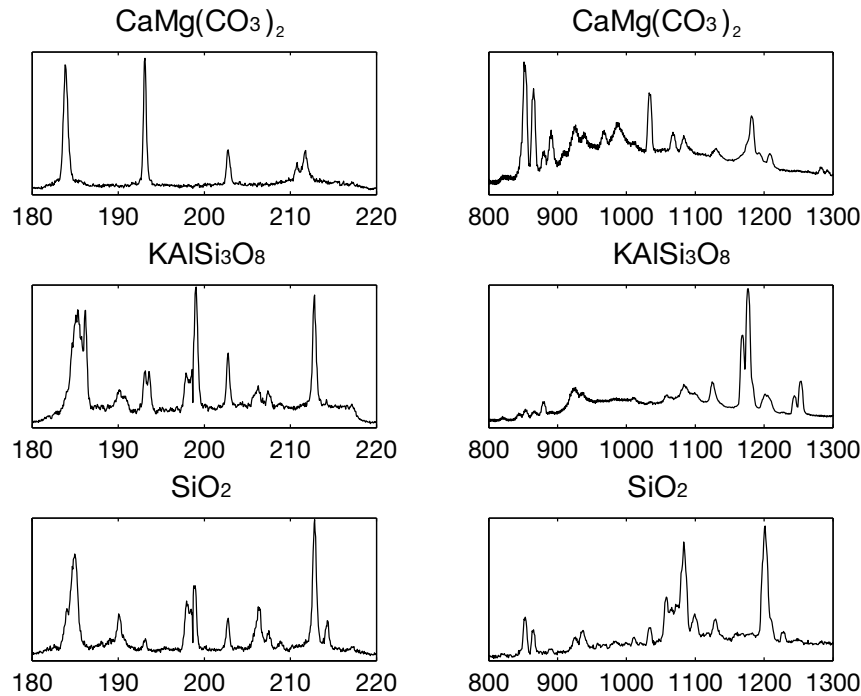


Kuva 42: Näytteen P54 mineraalien luokittelu. Mineraalien värikoodien alla on myös luokittelun antamat mineraalien prosentuaaliset osuudet.

12.1.2 Yhdistetty mittaus

Yhdistetyssä VUV ja NIR-mittauksessa löydettiin enemmän mineraaleja, sillä NIR-alueella näkyi muun muassa kaliumin alumiinin ja magnesiumin spektriviivat selkeämmin. Molempia spektrialueita katsomalla (samanaikaisesti mitattiin NIR ja VUV-alueet) voitiin myös määrittää mineraalien mallispektrit tarkemmin, sillä toisesta spektrialueesta voitiin varmistaa mallispektrin valinta. Tunnistamiseen käytettiin tässäkin puhtaista alkuaineista ja tunnetuista seoksista mitattuja näytteitä. Lajittelussa käytetyt mallispektrit olivat (Zn,Fe)S, FeS₂, CuFeS₂, BaSO₄, FeO, CaCO₃, Ca,Mg(CO₃)₂, jokin kaliumalumiinisilikaattimineraali (luultavasti kalimaasälpä KAlSi₃O₈) ja SiO₂. Yhdistetyn mittauksen lajitteluun käytetyt mineraalien spektrit VUV- ja NIR-alueella ovat esitetty kuvassa 43.





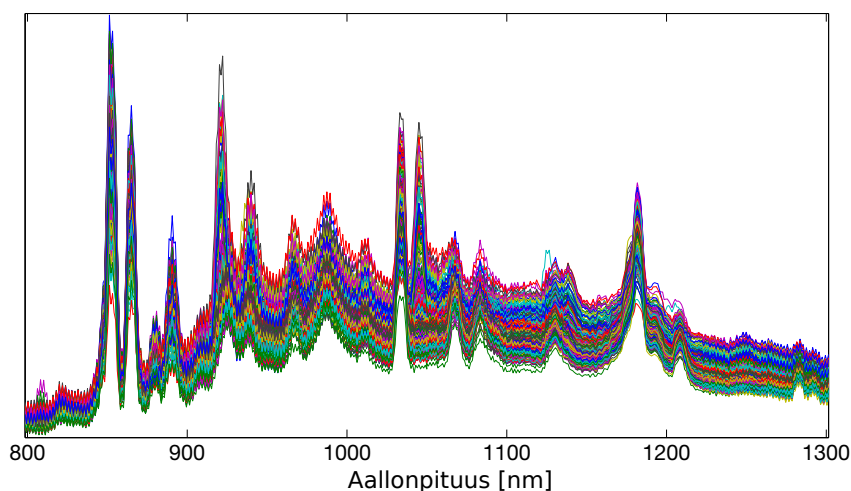
Kuva 43: Yhdistetyn mittauksen tuloksiin lajitteluun käytetyt mineraalien mallispektrit. Vasemmassa sarakeessa VUV-puolen spektri ja oikeassa NIR spektri.

Kuidulla kytketyllä mittausjärjestelyllä mitattujen VUV-puolen spektrien lajittelu pienin neliösumma -menetelmällä toimi erittäin hyvin, jopa hieman paremmin kuin suoraan kytketyssä mittausjärjestelyssä: luultavasti siksi että sovitettavat mallispektrit voitiin valita tarkemmin kahden spektrialueen perusteella. Signaalin heikkeneminen ei haitannut spektrien sovitusta, koska spektrit normitettiin niiden maksimi-intensiteettiin. Selvästi heikompi signaali kuitenkin vaikutti spektreihin siten että kosmisen säteilyn aiheuttamat häiriöt spektriin olivat selvempiä. Tämän ei kuitenkaan todettu vaikuttavan käytännössä ollenkaan lajitteluun, sillä kosmisen säteilyn aiheuttamat kapeat viivat spektrissä muodostivat vieläkin vain merkitsemättömän pienen osan spektristä. Tämä voidaan tarvittaessa korjata sopivalla komentosarjalla, joka

poistaa korkeat yhden pikselin levyiset piikit spektristä.

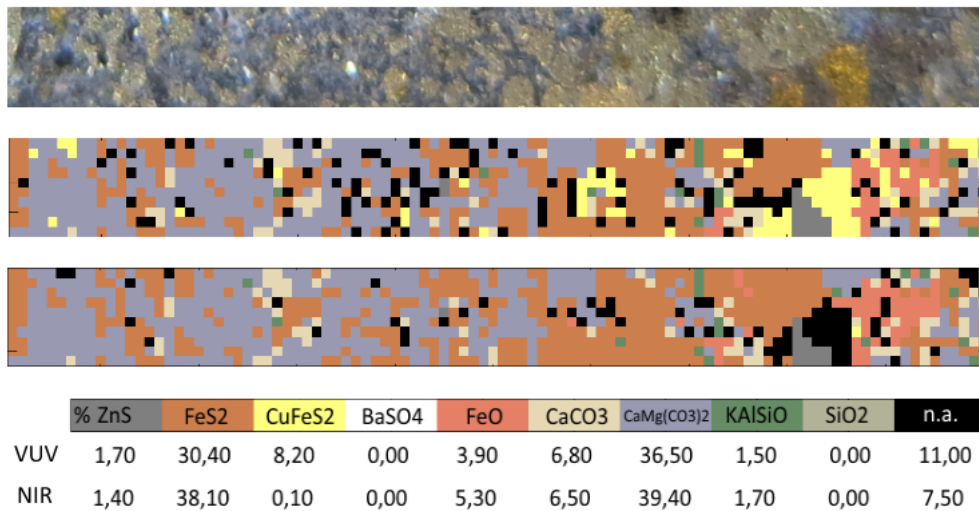
Tämän mittauksen lajittelussa ei kokeiltu eritellä FeS_2 - ja FeS -mineraaleja, sillä suoraan kytketyssä mittauksessa, jossa rikin spektriviivat olivat vahvemmat, ei löydetty käytännössä ollenkaan magneettikiisua (vain pieni alue näytteessä P685). Luokitteluun otettiin mukaan magnetiitiksi (Fe_3O_4) tulkittu spektri, sillä joistain näytteistä löytyi alueita joiden spektri vastasi puhtaasta raudasta mitattua spektriä, jossa kuitenkin NIR-alueella nähtiin selvemmin kohtien sisältävän myös hieman kalsiumia. Lajittelussa edelleen oli ongelma sekaspektrit, ja varsinkin kuvassa 41 esitetty raudan ja sinkin spektrin lajittelu. Myös kalsiitiksi ja dolomiitiksi lajiteltujen spektrien huomattiin sisältävän sekaspektrejä korkeillakin lajittelun raja-arvoilla. Baryytin lajittelu oli edelleen ongelmallinen VUV-puolella. Siksi lajittelun raja-arvoksi asetettiin 0.5 baryyttipitoisille näytteille ja 0,6 muille näytteille.

Lähi-infrapuna-alueella luokittelu PNS-menetelmällä toimi lähes yhtä hyvin kuin VUV-puolella. Ongelmana NIR-alueella oli se, että spektrin pohjan muoto vaihteli näytteiden välillä siten että P54 ja P39 pohja oli pienempi ja tasaisempi, kun taas muilla näytteillä pohja oli suuri. Pohjataso vaihteli myös jonkin verran saman näytteen mineraalien välillä (kuvat 34 ja 44), mutta tämä ei aiheuttanut spektrien normituksen jälkeen ongelmia, sillä luokittelut vastasivat hyvin VUV-puolen luokittelua. Erilainen pohjan muoto näytteiden välillä saatiin osittain korjattua alkuainekartoissa, mutta spektrien sovituksessa se aiheutti ongelmia.

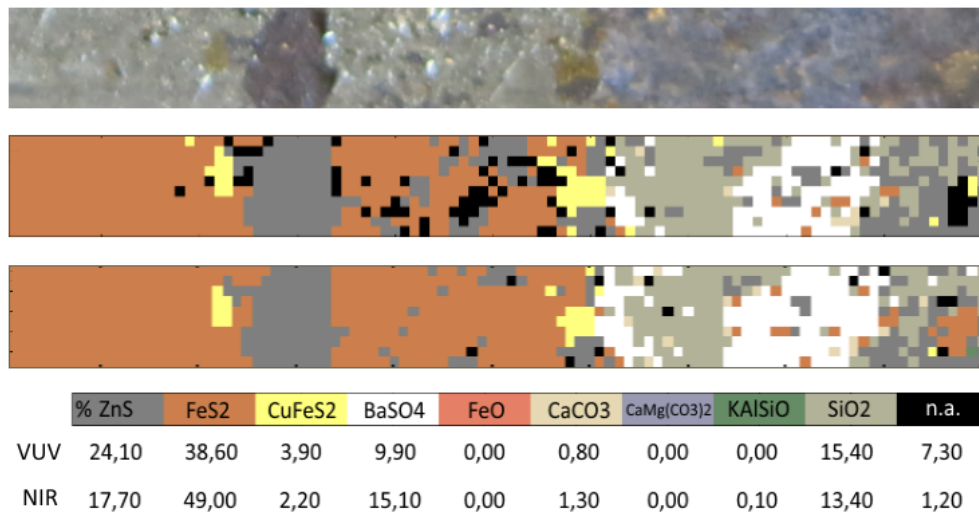


Kuva 44: Näytteen P2504 dolomiitiksi luokiteltujen kohtien spektrit. Spektrien intensiteettitaso vaihtelee hieman, mutta normituksen vuoksi se ei haitannut. Kuvasta nähdään että luokittelu toimii, sillä samanlaiset spektrit luokitellaan samaan luokkaan.

Näytteiden P54 ja P39 mineraalien luokittelu onnistui NIR-puolellakin hyvin. Muilla näytteillä sopivat mallispektrit valitsemalla saatiin melkein kaikki mineraalit luokiteltua vastaamaan VUV-mittauksen tuloksia, mutta tämä ei ollut yksioikoista: Monen mallispektrien yhdistelmän testaamisen jälkeen saatiin viimeisessä versiossa luokiteltua kaikki mineraalit paitsi kuparikiisu (kuva 45). Kuparin yksi spektriviiva NIR-alueella oli riittämätön kuparikiisun luokitteluun vaihtelevan spektrin pohjan vuoksi, sillä pohjan vaihtelu vaikutti enemmän PNS-sovitukseen kuin kuparin spektriviiva. Matalan pohjan näytteissä mineraalien luokittelu vastasi hyvin VUV-alueen luokittelua (kuva 46). Luokittelun raja-arvoksi asetettiin 0,5. Kaikki mittaustulokset ovat esitetty liitteessä 2.



Kuva 45: Huomattavan spektripohjan näytteen P2504 mineraalien luokittelu. Yllä kuva mittausalueesta, keskellä VUV-luokittelu ja alla NIR-luokittelu. Luokittelut vastaavat hyvin toisiaan kuparikiisun luokittelua lukuunottamatta.



Kuva 46: Matalan spektrin pohjan näytteen P54 mineraalien luokittelu. Ylhäältä alaspäin kuvassa kuva mittausalueesta, VUV-luokittelun ja NIR-luokittelu. Luokittelut vastaavat erinomaisesti toisiaan: eroa löytyy hieman sinkkivälke/rikkikiisu rajatapausten ja baryytin luokittelussa.

Muiden mineraalien kuin kuparikiisun luokittelussa oli vain pientä eroa VUV- ja NIR-mittausten välillä. Nämä erot luokitteluissa olivat peräisin spektria-

lueiden ominaisuuksista. Joidenkin alkuaineiden emissioviivojen suhteelliset intensiteetit eroavat VUV- ja NIR-alueella. Määritettävät metallit näkyvät parhaiten VUV-alueella, kun taas alkali- ja maa-alkalimetallit näkyvät paremmin NIR-alueella. Huomattavin ero tässä oli bariumin, kaliumin ja magnesiumin spektriviivoilla, jotka ovat paljon intensiivisemmät NIR-alueella kun taas sinkillä VUV-alueen spektriviivat ovat intensiivisemmät. Tämä aiheutti sen, että luokittelut erosivat näiden alkuaineiden spektrien kohdalla, siten että jos ”sekaspektrikohdassa” oli hieman jotain alkuainetta, jonka emissioviivan intensiteetti oli suuri oli sen vaikutus mineraaliluokitteluun suuri.

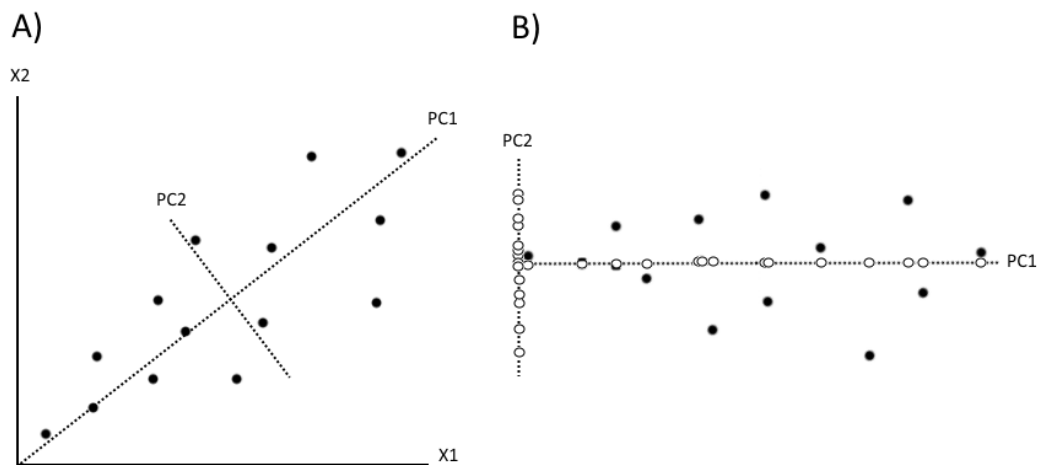
Esimerkiksi VUV-alueella sinkkivälke/rikkikiisu rajatapaukset jäivät luokittelun ulkopuolelle sillä sinkin spektriviivat muuttivat spektrin muotoa enemmän, mikä laski sovituksen laskemaa sovituksen kertoimen arvoa. NIR-alueella sinkillä on vain yksi spektriviiva, joten sen merkitys neliösummasovituksen sovituservoon oli paljon pienempi, joten tällaiset sekaspektrikohdat luokitte- luivat rikkikiisuksi NIR-luokittelussa (kuva 46). Samanlainen ilmiö oli NIR- alueella barium-, magnesium- ja kaliumpitoisissa spektreissä, mikä aiheutti sen, että luokittelu löysi enemmän näitä alkuaineita sisältäviä mineraaleja luokittelussa. Rikillä intensiivisimmät emissioviivat löytyvät VUV-alueelta, mutta mittausjärjestelyn vuoksi, niiden intensiteetit olivat pienempiä. Tä- män vuoksi rikin emissioviivat olivat yhtä hyvin näkyvät NIR- ja VUV- alueilla ja luokittelussa ei ollut niiden osalta eroa.

12.2 Pääkomponenttianalyysi

Pääkomponenttianalyysi (*principal component analysis*, PCA) on matemaat- tinen menetelmä, jolla saadaan pienennettyä moniulottuvuuksisen datan ulot- tuvuuksien määrää samalla säilyttäen mahdollisimman paljon datan keskeisim-

mistä piirteistä. Pääkomponenttianalyysissä muutetaan alkuperäiset muuttajat uusiksi muuttujiksi, pääkomponenteiksi. Pääkomponentit ovat toisiaan kohden ortogonaalisia (kohtisuoria) akseleita, jotka kuvaavat datasta löytyvän suurimman varianssin suuntaa. Ne valitaan siten, että ensimmäinen pääkomponentti kuvaa suurinta osaa datan varianssista, toinen toiseksi suurimman osan, kolmas kolmanneksi jne. Pääkomponentit saadaan määritettyä matemaattisesti, ja niitä voidaan määrittää yhtä monta kuin datassa on ulottuvuuksia. Valitsemalla lopullisen tarkastelun kohteeksi vain muutama pääkomponentti voidaan mitattu data kuvata pienellä määrällä muuttujia useiden tuhansien muuttujien sijaan säilyttäen suurin osa datan varianssista. PCA-menetelmä on hyödyllinen, sillä moniulottuvuudesta mittaustulosta voi olla haastavaa huomata korrelaatiota, kun taas muutamalla muuttujalla kuvattua dataa voidaan huomata helpommin samankaltaisuuksia.⁷⁷

Kuvassa 47 on esitetty mielivaltaisen kaksiulotteisen mittausdatan pääkomponenttien sijainti ja pääkomponenttianalyysin periaate havainnollistamisen vuoksi kaksiulotteiselle datalle. Pääkomponentit, tässä tapauksessa kaksi pääkomponenttia PC1 ja PC2, löytyvät mittausdatan (mustat pisteet) kahden suurimman kohtisuoran variaation suunnista (kuva 47A). Kun pääkomponentit ovat löytyneet voidaan mittausdata kuvata pääkomponenttien avulla, projisoimalla mittauspisteet pääkomponenttiakseleille (kuva 47B).⁷⁷



Kuva 47: A) Kahdesta muuttujasta (X_1 ja X_2) riippuva mittausdata sekä pääkomponentit (PC1, PC2). B) Mittausdatan projisointi (mustat pisteet) pääkomponenttiakseleille (valkoiset pisteet).

Kuvan 47 mukainen käsittely voidaan tehdä myös n -ulotteiselle datalle. Alkuperäiset muuttujat (n -muuttujaa) voidaan kuvata n :llä pääkomponentilla siten, että pääkomponentit muodostavat n -ulotteisen avaruuden, jonne mittauspisteet voidaan kuvata kunkin pääkomponentin kertoimen määräämisen paikan mukaan. Samanlaiset mittauspisteet kuvautuvat samanlaisilla pääkomponenttien kertoimilla. Kun moniulotteinen mittausdata kuvataan näin kaksi tai kolmiulotteisessa koordinaatistossa, on helppo havainnollistaa ryhmittymiä datapisteissä ja eroja datapisteiden välillä. Näitä ryhmittymiä myös voidaan etsiä automaattisesti klusterianalyysillä.⁷⁷ Pääkomponenttianalyysin vahvuus onkin siinä että kaksi- ja kolmiulottuvuuksisilla kuvauksilla päästään pitkälle, sillä ne kuvaavat kaksi tai kolme suurinta variaation suuntaa, mikä yleensä kattaa suurimman osan mittausdatan varianssista.⁸¹

Pääkomponenttianalyysi on erittäin käytetty menetelmä spektroskopisen datan tulkintaan, sillä spektri on moniulotteinen muuttuja. Spektrometrissä eri valon aallonpituuksia kerääviä elementtejä eli pikseleitä on sadoista tuhan-

siin, ja jokaisen pikselin mittaama intensiteetti on muuttuja. Kaikkien pikselien rekisteröimät intensiteetti-arvot eivät kuitenkaan ole olennaisia, sillä näytteessä on vain tiettyjä alkuaineita ja spektreissä niiden emissioviivoja. Pääkomponenttianalyysin avulla spektreistä voidaan ottaa talteen vain niiden olennaisimmat spektriviivat eli spektriviivat joiden intensiteetin arvoilla on suurin varianssi mitattujen näytteiden ryhmässä. Spektridatan eri pääkomponentit kuvaavat siten spektridatan erilaisia piirteitä, ja sisältävät jo itsessään korrelaatiota. Esimerkiksi spektri, jossa on tietyn alkuaineen spektriviiva, sisältää saman alkuaineen muutkin spektriviivat. Pääkomponenttianalyysissa saadaan siis spektroskopiassa helposti erotettua erilaiset spektrit toisistaan monimutkaisista spektreistä ja suurestakin spektrijoukosta.

LIBS-menetelmässä on käytetty viime vuosina paljon pääkomponenttianalyysiä erilaisten mittausten tunnistamiseen ja luokitteluun. Geokemiallisessa tutkimuksessa pääkomponenttianalyysiä LIBS-menetelmän kanssa on käytetty esimerkiksi erilaisten mineraalien⁸² ja malmien⁸³ tunnistamiseen ja luokitteluun, sekä kairasydännäytteiden⁸⁴ tutkimiseen.

12.2.1 PCA-lajittelun suoritus

Mitattujen pisteiden spektrit luokiteltiin myös pääkomponenttianalyysillä. Pääkomponenttianalyysin tehtiin komentosarja, joka määrittä kaikki pääkomponentit (yhtä monta kuin mittauspisteitä) ja pääkomponenttien selittävyys eli kuinka suuren osan datan varianssista pääkomponentit järjestyksessä kattavat. Pääkomponenttien selittävyys avulla määritettiin kuinka monta pääkomponenttia otetaan mukaan pääkomponenttianalyysillä tehtävään mineraalien luokitteluun.

Pääkomponenttianalyysiä varten spektridata keskitettiin siten, että spektrin

keskiarvo oli 0 ja keskihajonta 1 (*standardized z-score*). Tämä muutti spektrien muotoa niin, että niiden muodot korostuivat paremmin ja spektrien intensiteetit muuttuivat saman suuruusluokkaisiksi. Keskitettyä mittausdataa käytettiin, koska luokittelun huomattiin toimivan sen kanssa paremmin. Tämä johtui luultavasti eri mineraalien intensiteettitason suuresta vaihtelusta. Pääkomponenttianalyysissä mitattu data kuvataan pääkomponenttien lineaarikombinaationa. Tätä käytettiin spektrien luokitteluun: mittauspisteet luokiteltiin määrittämällä minkä pääkomponentin kerroin oli suurin missäkin mittauspisteessä eli mitä pääkomponenttia mitattu spektri vastaa parhaiten. Näin lajiteltujen spektrien keskiarvospektrit määritettiin komentosarjalla, ja voitiin määrittää mikä pääkomponentti ”vastaa” mitäkin mineraalia.

Valittujen pääkomponenttien lukumäärä vaihteli näytteittäin neljästä seitsemään pääkomponenttiin. Määrän valinta tehtiin tekemällä useita eri versioita luokitteluista ja katsomalla mikä niistä toimii parhaiten: pääkomponentteja lisättiin luokitteluun yksitellen ja lisääminen lopetettiin kun luokittelutulos ei ollut enää järkevä. Pääkomponenttien selittävyystaulukko antoi tässä suuntaa ja luokitelluista spektreistä näki milloin luokittelu ei enää toiminut. Esimerkiksi liikaa pääkomponentteja valittaessa kosmisen säteilyn spektriin aiheuttamat häiriöt vaikuttivat jo luokitteluun. Useimmiten tässä kohdalla pääkomponenttien selittävyyskin laski radikaalisti, ja siksi spektrejä ei lähdetty korjaamaan. Lopullisiin luokitteluihin valittiin 4-7 pääkomponenttia ja ne kattoivat noin 98 % datan varianssista (taulukko 8).

Taulukko 8: 10 ensimmäisen pääkomponentin selittävyys (%) mittauksissa

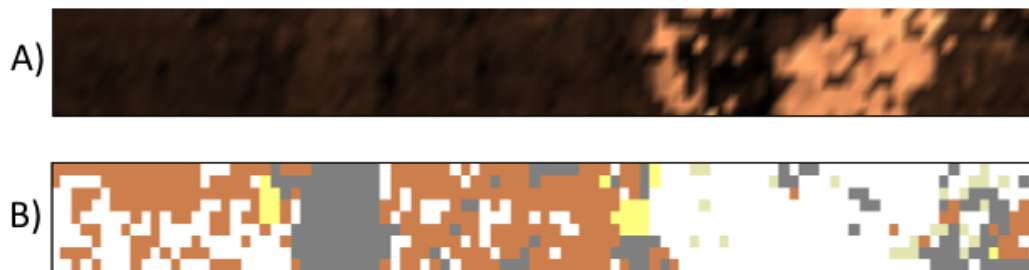
PC	VUV					NIR				
	P13	P39	P54	P685	P2504	P13	P39	P54	P685	P2504
1.	81,21	89,03	67,50	72,76	72,25	76,93	79,56	64,71	63,00	65,20
2.	16,07	5,96	14,08	21,97	23,59	14,49	11,95	16,97	23,55	23,92
3.	1,74	2,56	11,57	2,91	2,37	4,57	3,93	10,29	5,65	5,99
4.	0,50	0,97	4,40	1,05	0,64	1,20	1,76	3,06	3,36	1,48
5.	0,29	0,45	1,66	0,46	0,41	0,94	1,23	2,05	2,46	1,14
6.	0,09	0,40	0,25	0,30	0,22	0,60	0,19	1,02	0,55	0,56
7.	0,03	0,17	0,12	0,28	0,17	0,14	0,10	0,62	0,36	0,48
8.	0,02	0,12	0,09	0,14	0,15	0,07	0,07	0,13	0,25	0,15
9.	0,01	0,07	0,07	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,08
10.	0,01	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,06

Pääkomponenttianalyysi suoritettiin kahdella tavalla sekä NIR- että VUV-alueittain: pääkomponenttianalyysi kaikkien viiden näytteen datasta (yhdistetty data) ja pääkomponenttianalyysi näytteiden datasta yksittäin. Näin tehtyjen pääkomponenttianalyysien avulla tehtiin luokittelut ja verrattiin NIR- ja VUV-alueen toimivuutta. Lisäksi tutkittiin 2-3 ensimmäisen pääkomponentin muodostamaa avaruutta ja mitattujen spektrien sijaintia siellä.

12.2.2 Tulokset

Pääkomponenttianalyysin tuloksia verrattiin edellisiin PNS-luokittelun ja alkuainekarttojen tuloksiin. Pääkomponenttianalyysi kaikista näytteistä samanaikaisesti hylättiin, sillä sen luokittelu ei toiminut mineraaleille, joita oli vain hieman muutamassa näytteessä (esimerkiksi Fe_3O_4 ja SiO_2). Tämä johtui todennäköisesti siitä, että kyseiset mineraalit muodostivat vain erittäin pienen osan kokonaisdatasta, ja näin ollen pääkomponenttianalyysi ei pystynyt luokittelemaan niitä. Tämä oli huomattavaa vain yhdistetyssä

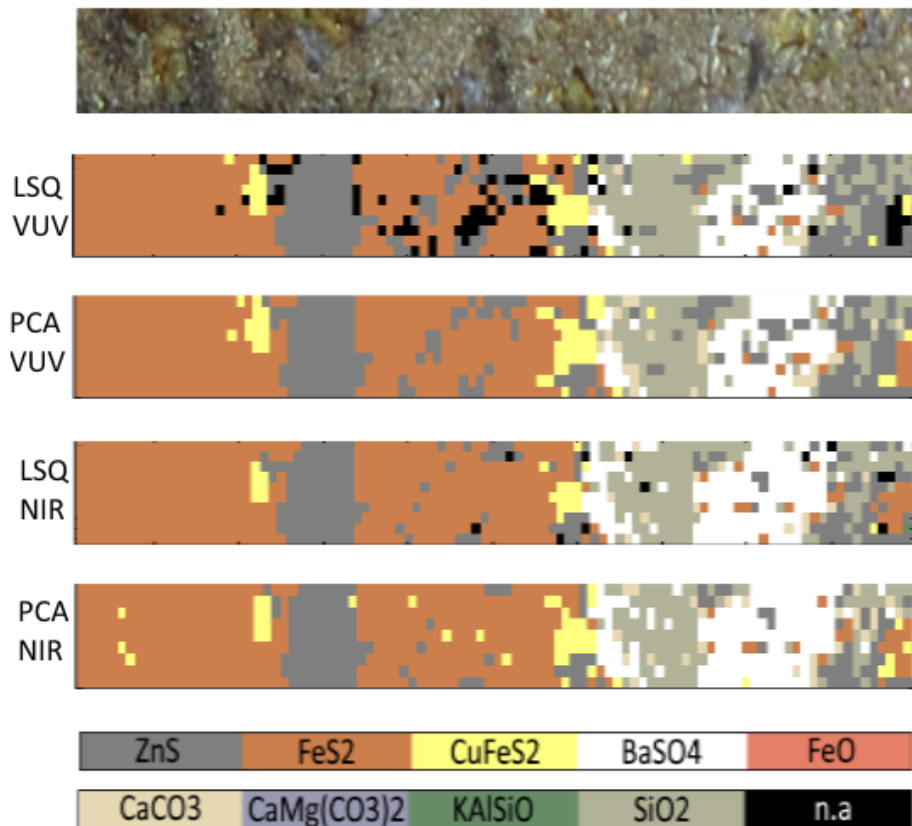
mittauksessa, sillä siinä oli osuttu epähomogeenisempiin alueisiin näytteissä. Esimerkiksi PNS-luokitteluihin verrattaessa huomattiin, että Fe_3O_4 ja FeS_2 sekä SiO_2 ja KAlSi_3O_8 mineraaleja ei voitu eritellä yhdistetyn datan PCA-luokittelussa toisistaan. NIR-puolella puolestaan vaihtelevan pohjan muodon takia koko mittausdatasta tehtävä pääkomponenttianalyysi ei toiminut, sillä pääkomponentit pyrkivät selittämään myös vaihtelevaa pohjanmuotoa. Tämä aiheutti esimerkiksi sen että NIR-alueen luokittelussa pääkomponenttianalyysi löysi baryyttiä näytteistä ja kohdista, joissa sitä ei ollut (kuva 48). Lopullinen luokittelu pääkomponenttianalyysin avulla tehtiin siis näytteittäin spektrialue kerrallaan, koska se toimi parhaiten.



Kuva 48: A) bariumin NIR-alueen alkuainekartta ja B) yhdistetyn datan luokittelu. Baryyttiä (kuvassa valkoisena) löytyi kohdista joissa ei ollut bariumia.

Koska PCA-luokittelu luokitteli mineraalit vain pääkomponenttien perusteella, piti sen luokittelemien ryhmien mineraalit tunnistaa jälkeempään. Tunnistaminen tehtiin sen ryhmiin luokittelemien spektrien avulla, ja asetettiin PNS-luokittelua vastaavat värit mineraalikarttaan. Pääkomponenttien kertomien maksimien perusteella tehdyn luokittelun huomattiin toimivan yhtä hyvin kuin PNS-luokittelu, silloin kun mineraaleilla oli selvästi toisistaan erottuvat spektrit kuten sulfidi- ja karbonaattimineraaleilla. Toisaalta esimerkiksi kuparikiisun ja sinkkivälkkeen spektrit erosivat rikkikiisun spektristä vain yhdellä spektriviivalla NIR-alueella. Tämä ero ei aiheuttanut tarpeeksi

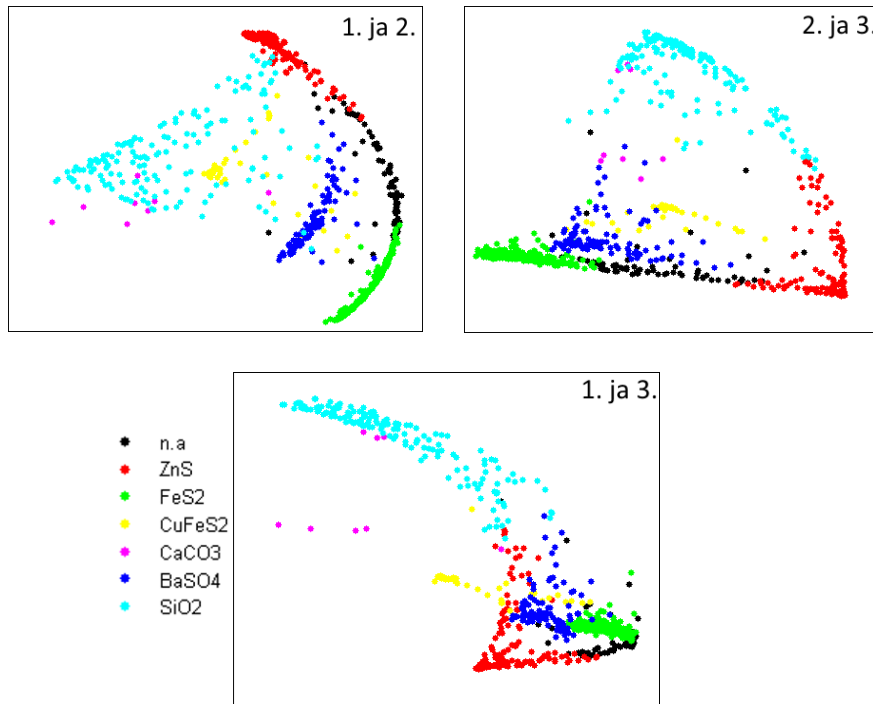
suurta varianssia näytteen dataan, jotta pääkomponentin maksimin avulla tehty luokittelu olisi ollut luotettava kaikissa tapauksissa. Toisaalta jos tälläistä mineraalia oli suuri osa näytteestä, silloin yksikin spektriviiva aiheutti tarpeeksi varianssia näytteen dataan, että luokittelu toimi. Tämän vuoksi pääkomponenttianalyysin mukainen luokittelu toimi hyvin VUV-puolella ja NIR-puolella vain silloin jos näytteessä ei ollut montaa mineraalia. Ylipääntänsä luokittelutuloksista voitiin nähdä, että pääkomponenttianalyysillä tehty luokittelu toimii vain näytteen päämineraalien luokitteluun, sillä sivumineraalien varianssin osuus datassa on pieni. Kuvassa 49 on esitetty näytteen P54 PCA-luokittelun tulos. Muut lajittelutulokset ovat esitetty liitteissä 1 ja 2.



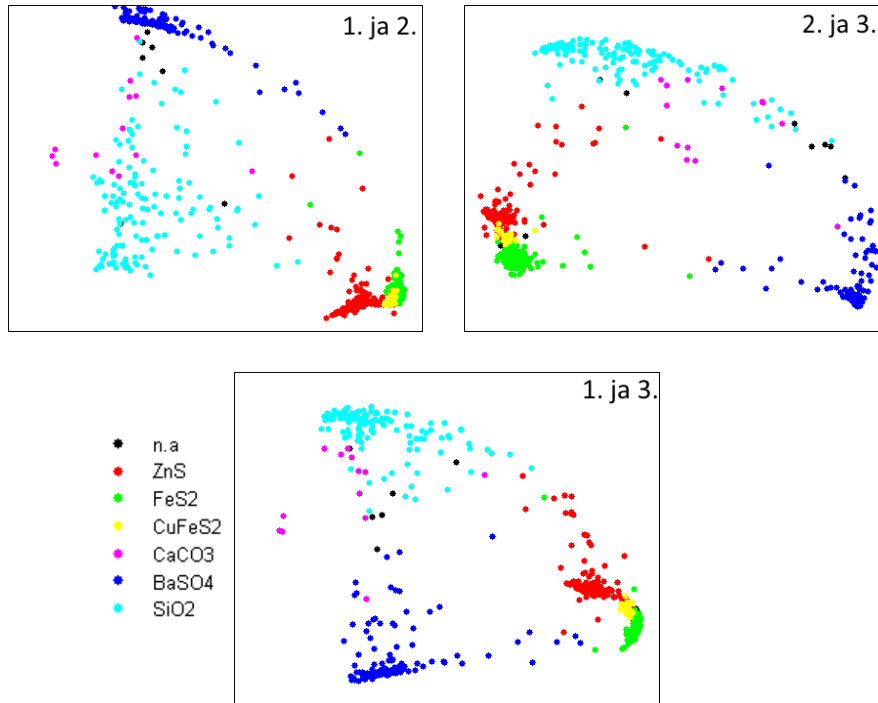
Kuva 49: Näytteen P54 mineraalien PCA-luokittelutulokset. Vertailuksi kuvassa on lisäksi PNS-sovituksen mineraaliluokittelutulokset (LSQ) sekä kuva mitatusta alueesta.

Pääkomponenttianalyysiluokittelun tuloksia verrattiin muihin luokittelutuloksiin myös tutkimalla mitattujen spektrien sijaintia ensimmäisen, toisen ja kolmannen pääkomponentin muodostamassa avaruudessa. PCA-luokittelu tehtiin useammalla pääkomponentilla (4-7-ulotteinen avaruus), mutta havainnollisen kuvan esittämiseksi mittauspisteet ovat kuvattu kolmiulotteisessa avaruudessa. P54 näyte valittiin koska sen NIR-spektreissä oli matala pohjataso ja näytteessä oli useita mineraaleja. Kuvissa 50 ja 51 on esitetty mittauspisteet edellämainittujen pääkomponenttien muodostamassa kolmiulotteisessa avaruudessa VUV- ja NIR-PCA-luokitteluisissa. Kuviin on merkitty

vastaavan PNS-luokittelun mittauspisteiden mineraalit eri väreillä. Spektrien muodostomien ryhmien kaartuva muoto johtuu spektridatan keskittämisestä.



Kuva 50: Näytteen P54 VUV-alueen mittauspisteiden spektrien sijainti ensimmäisen kolmen pääkomponentin avaruuden tasoissa. Mittauspisteiden mineraaliluokittelu peräisin VUV-PNS-luokittelusta.



Kuva 51: Näytteen P54 NIR-alueen mittauspisteiden spektrien sijainti ensimmäisen kolmen pääkomponentin avaruuden tasoissa. Mittauspisteiden mineraaliluokittelu peräisin NIR-PNS-luokittelusta.

VUV-kuvasta voidaan nähdä, että eri mineraalit sijoittuvat pääkomponenttiavaruudesta eri alueille ja muodostavat ryhmiä. Luokittelun ulkopuolelle jääneiden pisteiden voidaan nähdä sijaitsevan pääasiassa FeS_2 ja $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ spektrien välillä. Nämä spektrit ovat mahdollisesti peräisin sinkkivälkkeen rautapitoisuuden vaihtelusta. NIR-puolella puolestaan nähdään, että kaikki muut mineraalit paitsi sulfidimineraalit muodostivat erottuvia ryhmiä. Sulfidimineraalit muodostavat yhden ryhmän, jossa on kolme alaryhmää ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$, FeS_2 ja CuFeS_2). Tämä johtuu nimenomaan edellämainitusta näiden spektrien samankaltaisuudesta, ja kuva selventää miksi pääkomponenttianalyysillä oli vaikea erotella sulfidimineraalit toisistaan NIR-alueella. Koska edellä mainitut sulfidimineraalit sijaitsevat pääkomponenttiavaruudessa lähellä

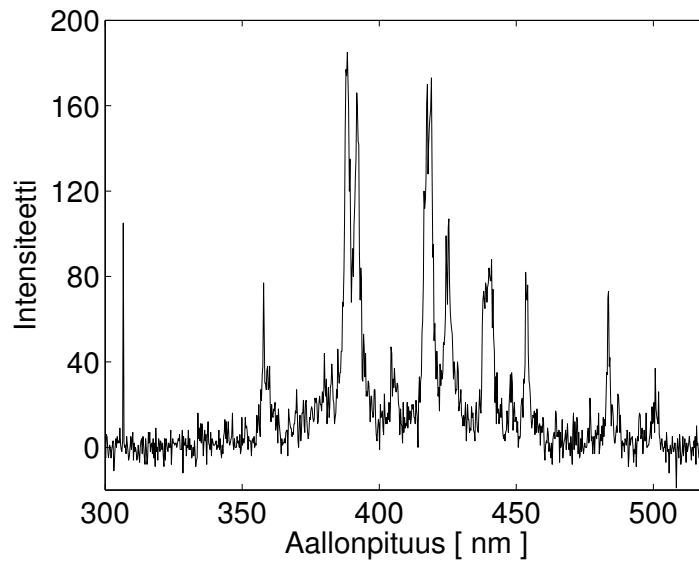
toisiaan parhaimmassakin tapauksessa, maksimin avulla tehty luokittelu ei välttämättä pysty erottamaan niitä. Vaihtelevan pohjan näytteissä sulfidim mineraalit eivät muodostaneet yhtä selviä ryhmiä kuten P54-näytteen kohdalla.

Kuvista 50 ja 51 nähdään myös, että mineraalien luokittelu olisi myös mahdollista tehdä niiden sijainnin pääkomponenttiavaruudessa perusteella (eli analyysissä käytettyjen pääkomponenttien kertoimien perusteella). Koska mineraalien spektrit muodostavat avaruuteen ryhmiä, voitaisiin luokittelu tehdä klusterianalyysillä. Klusterianalyysillä voitaisiin luokitella tarkemmin mineraalit, sillä muodostuvat klusterit vastaavat mineraaleja ja hajapisteet voitaisiin jättää luokittelun ulkopuolelle (peräisin sekaspektreistä). Klustereilla voisi myös mahdollisesti erotella FeS ja FeS₂ eri ryhmiin, sillä ne luultavasti muodostaisivat erilliset ryhmät, vaikka niiden pääkomponentin maksimi olisi samalla pääkomponentilla.

13 Etämittaus

Rikin atomiemissiota voi mitata etämittauksella vain NIR-alueelta, sillä ilman happi absorboi VUV-alueen emissioviivat. Näytteenä käytettiin sulfidimineraalin sijaan kalsiittimineraalia (CaCO_3), sillä koejärjestelyn aikaan saatavilla ei ollut laitteistoa NIR-alueen mittaukseen. Mittausta kokeiltiin Andor Instaspec Oriel spektrograafilla, eri hiloilla ja hilan keskikohtaa 400 nm käyttämällä. Mittauksen viive oli 100 ns, keräysaika 1000 ns ja kameran vahvistuksen arvo oli kaksi. Plasman emissiosignaalin keräys tehtiin noin 1,5 m etäisyydeltä, puolen tuuman halkaisijan puolikuperalla linssillä, joka oli kytketty valokuituun.

Etämittauksessa todettiin, että 2400 1/mm hilalla ei saatu näkymään plasman emissiosignaalia. Hila vaihdettiin pienemmän resoluution hilaksi (600 1/mm), jolla ICCD-kennon yksittäinen pikseli keräsi signaalin laajemmalla aallonpituusalueelta. Tämä sai pikseleiden rekisteröimän signaalin tarpeeksi suureksi, että näytteestä saatiin mitattava spektri. Kuvassa 52 on esitetty kalsiitista mitattu spektri ja taulukkoon 9 on kirjattu mitatut spektriviivat sekä vastaavat NIST-tietokannan arvot.⁷⁸ Kalibraation huomattiin heittävän 5 nm mittauksessa, joka voidaan korjata spektrograafin hilan kulmaa säätämällä.



Kuva 52: Etämittauksena mitatut kalsiitin (CaCO_3 mineraali) spektri. Kuvassa näkyvät emissioviivat ovat kalsiumin spektriviivoja.

Taulukko 9: Etämittauksessa kalsiitista mitatut kalsiumin spektriviivat, sekä vastaavat NIST-tietokannan arvot

Mitattu (nm)	358	388	391	419	425	439	453	483
NIST (nm)	364,44	393,36	396,85	422,673	430,25	445,48	458,59	487,81

Tulosten perusteella voidaan olettaa, että vastaavalla mittausjärjestelyllä voitaisiin mitata NIR-spektrialueen spektri sulfidimineraalien etämäärityksessä. Tämä etämittaus suoritettiin 1,5 m etäisyydestä, mutta suuremmalla linssillä ja muutenkin paremmalla keräyssysteemillä saataisiin parempia tuloksia ja mitattua pidemmältä etäisyydeltä.

14 Yhteenveto

Tuloksista (liitteet 1 ja 2) huomataan, että vakuumi-UV-spektrialueelta, 180-220 nm, voidaan tunnistaa sulfidi- ja sulfaattimineraalien määrittämisen kannalta olennaiset alkuaineet rikki, rauta, kupari, sinkki ja barium, sekä yleiset harmemineraalien (rikkipitoisten mineraalien hyödyntämisen kannalta) alkuaineet pii, hiili ja kalsium. Nämä alkuaineet, bariumia lukuunottamatta, voitiin määrittää suoraan mitatuista spektreistä. Barium vaati spektrien normittamisen kokonaisintensiteettiin. Barium näkyy VUV-alueella heikosti, johtuen luultavasti erilaisesta matriisista, sillä baryyttikohtien spektrien kokonaisintensiteetti oli pieni. Mahdollisesti plasmassa sulfaatista peräisin olevat happi-atomit alkoivat plasman lämpötilan jäähtyessä absorboimaan muiden alkuaineiden emissiota, sillä happi absorboi VUV-alueella voimakkaasti.⁸⁵

Lähi-IR-spektrialueella, 800-1300 nm, voitiin myös määrittää rikkipitoisten mineraalien kannalta tärkeät alkuaineet rikki, kupari, sinkki ja barium. Raudan spektriviivoja ei havaittu mittauksissa. Raudan intensiivisin spektriviiva NIR-alueella 1178,33 nm on noin 70 kertaa pienempi suhteelliselta intensiteetiltään kuin raudan intensiivisin mitattu spektriviiva,⁷⁸ mikä voi selittää sen, että rautaa ei havaittu mittauksissa NIR-alueella. Bariumilla puolestaan on useita intensiivisiä spektriviivoja tältä alueelta, joten sen tunnistaminen oli NIR-alueella helpompaa kuin VUV-alueella. Lähi-IR alueella voitiin tunnistaa myös pii ja kalsium sekä lisäksi alumiini ja magnesium hyvin, joskin rikki aiheutti alkuainekarttoihin pohjaa. NIR-alueella kuitenkin jouduttiin muokkaamaan mitattua spektridataa pohjakorjauksin alkuaineiden määrittämiseksi, sillä NIR-alueella spektrin pohja oli korkea ja vaihtelevan muotoinen. Alkuainekarttojen laatua voitaisiin edelleen parantaa tekemäl-

lä alkuainekartan määrittämiseen käytetyille spektriviivalle pohjaviivan korjaus määrittämällä spektriviivan pohjataso sen molemmin puolin. Tällöin päättäisiin eron spektrin pohjatason vaihtelun aiheuttamasta häiriöstä alkuainekartoissa. Taulukossa 10 on koottu vakuumiultravioletti ja lähi-infrapuna spektrialueiden toimivuutta työssä tutkittujen alkuaineiden kvalitatiiviseen määrittämiseen.

Taulukko 10: VUV ja NIR-spektrialueiden soveltuvuus tutkittujen alkuaineiden määrittämiseen. Kaksi plussaa: määrittäminen toimi erinomaisesti, yksi plussa: määrittäminen toimi kiitettävästi, yksi miinus: määrittäminen saatiin toimimaan sopivin spektrikorjauksin, kaksi miinusta: määrittäminen ei toiminut

Spektrialue	Alkuaine										
	S	Fe	Cu	Zn	Ba	Ca	C	Si	K	Al	Mg
VUV	++	+	++	++	-	+	+	++	--	--	--
NIR	+	--	-	+	++	+	--	+	+	+	++

Mineraalien tunnistamisen kannalta VUV-alue oli tarkempi, sillä alueella sulfidimineraaleilla oli metallien spektrien vuoksi toisistaan paremmin erottuvat spektrit, sekä spektrin signaali-tausta-suhde oli parempi. NIR-alueelta voitiin kuitenkin tunnistaa mineraalit lähes yhtä tehokkaasti ja baryytin tapauksessa jopa paremmin kuin VUV-alueelta. Sinkkivälkkeen, rikkikiisun ja kuparikiisun spektrit erosivat NIR-alueella vain yhden spektriviivan verran, mikä aiheutti hieman haasteita näiden erottamiseen toisistaan, jos spektrien pohjataso vaihteli mineraalien välillä suuresti. Lähi-IR-alueen spektrin pohjatason vaihtelun vuoksi mittauksen viivettä ja valotusaikaa vaihtelemalla voisi jatkossa löytyä paremmin sulfidimineraalimatriisille sopivat mittausparametrit. Taulukossa 11 on vedetty yhteen VUV- ja NIR-spektrialueiden toimivuutta mineraalien tunnistamiseen.

Taulukko 11: VUV ja NIR-spektrialueiden soveltuvuus tutkittujen mineraalien tunnistamiseen. Kaksi plussaa: tunnistaminen toimi erinomaisesti, yksi plussa: määrittäminen toimi hyvin (mutta pienemmällä erotuskyvyllä), miinus: määrittäminen toimi huonosti

Spektrialue	Mineraali								
	FeS ₂	(Zn,Fe)S	CuFeS ₂	BaSO ₄	Ca,Mg(CO ₃) ₂	CaCO ₃	KAlSi ₃ O ₈	SiO ₂	Fe ₃ O ₄
VUV	++	++	++	-	++	++	+	++	++
NIR	-	+	-	++	++	++	++	++	++

Mineraalien tunnistaminen spektrien automaattisella luokittelulla onnistui erittäin tarkasti pienin neliösumma -sovituksella ja hyvin pääkomponenttiallyysin keinoin. PNS-luokittelussa etuna oli sen tarkkuus: sopivien mallispektrien avulla voidaan erottaa samankaltaisetkin spektrit toisistaan. Mallispektrien mittaaminen ja etsiminen on toisaalta työlästä, sillä mittausparametrien muuttuessa muuttuvat mitatut spektritkin, ja mallispektrit olisi hyvä mitata samalla mittauskerralla. PCA-luokittelu puolestaan soveltui käytännössä vain näytteen päämineraalien luokitteluun, mutta siihen ei tarvitse mitata mallispektrejä. Toisaalta pääkomponenttien avulla tehdyn luokittelun mineraalien tunnistaminen tapahtuu vasta jälkikäteen pääkomponenttien ryhmien spektrejä tarkastelemalla, sillä pääkomponentteja vastaavat mineraalit vaihtavat järjestystä näytteestä riippuen (pääkomponenttien järjestys datan varianssin mukaan). Tämä tekee mineraalien automaattisesta tunnistamisesta haastavaa pääkomponenttiallyysillä. Toisaalta pääkomponenttiallyysin jälkeen pääkomponenttiluokkien tunnistus voitaisiin tehdä automaattisesti mittauksessa kiinnostaville mineraaleille (esimerkiksi PNS-menetelmällä). Pienin neliösumma -luokittelu vaikuttaa näistä menetelmistä tehokkaammalta ja helpommalta luokittelumenetelmältä, mutta se vaatii alkuarvauksen näytteen mineraaleista. Pääkomponenttiallyysi taas luokittelee spektrit puhtaasti niiden erojen perusteella, mutta toimii vain mittausalu-

een päämineraalien luokitteluun. Klusterianalyysillä tai muulla tavalla suoritettulla pääkomponenttianalyysiluokittelulla voisi mahdollisesti saada parempia pääkomponenttianalyysiluokittelutuloksia ja saada luokiteltua myös muut kuin päämineraalit.

Työssä on tarkasteltu vain VUV- ja NIR-spektrialueita, sillä rikin emissioviivat näkyvät käytännössä vain näillä alueilla. Etäsovelluksissa VUV-spektrialuetta ei kuitenkaan voida käyttää. Työssä on todettu, että lähi-infrapuna spektrialue toimii kiitettävästi rikki- ja rautapitoisten mineraalien ja yleisten harmemineraalien, sekä näiden alkuaineiden tunnistamiseen. Sulfidimineraalien tunnistamisen erotuskykyä voitaisiin tarvittaessa parantaa mittaamalla NIR-alueen lisäksi näkyvän valon spektrialuetta (VIS). Tällä saataisiin lisäksi tarvittaessa laajennettua määritettävien alkuaineiden ja mineraalien määrää.

Etämittauksen kannalta työssä on demonstroitu, että se on mahdollista, mutta etänä mitattujen spektrien resoluutio on huonompi. Tämä aiheuttanee haasteita eri alkuaineiden määrittämiseen etänä, sillä spektriviivat yhdistyvät useiden nanometri-alueella, ja eri alkuaineiden emissioviivat voivat yhdistyä yhdeksi leveäksi spektriviivaksi. Etämittauksessa alkuaineiden määrittäminen tulisi siis suorittaa siten että määrittämiseen valittuja spektriviivoja ei peitä muiden alkuaineiden spektriviivat, mutta tällaisia emissioviivoja ei löydy useita. Mineraalien luokitteluun huonompi spektrin resoluutio etämittauksessa ei luultavasti haittaa suuresti, sillä eri mineraalien spektrin muoto yhä eroaa mineraaleittain riittävästi spektrin huonommasta resoluutiosta huolimatta.

Viitteet

1. P. Karhunen, Malminetsijän kiviopas, *Geologian tutkimuskeskus*, **1994**.
2. Fennoscandian Mineral Deposits, <http://gtkdata.gtk.fi/fmd/>, (12.12.2016).
3. S. Grönholm, R. Alviola, K. Kinnunen, K. Kojonen, N. Kärkkäinen, ja H. Mäkitie, Retkeilijän kiviopas, *Geologian tutkimuskeskus*.
4. R. Saikkonen, *Chemical analysis of rocks and minerals. New analytical methods developed for some major and minor components*, väitöskirja, Geological Survey of Finland, **1996**.
5. J. R. Craig ja D. J. Vaughan, *Ore microscopy and ore petrography*, Wiley, **1994**.
6. A. Akcil ja S. Koldas, Acid mine drainage (amd): causes, treatment and case studies, *Journal of Cleaner Production*, **2006**, 14(12–13), 1139 – 1145.
7. Sample preparation and analytical methods, Labtium Oy, **2015**.
8. R. Cesareo, A. Markowicz, M. H. Ramsey, S. Piorek, G. Liangquan, O. Williams-Thorpe, ja G. Fraser, *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
9. J. Drzymala, *Mineral Processing, Foundations of theory and practice of mineralurgy*, Oficyna Wydawnicza PWR, **2007**.
10. M. Parian, P. Lamberg, R. Möckel, ja J. Rosenkranz, Analysis of mineral grades for geometallurgy: Combined element-to-mineral conversion and quantitative X-ray diffraction, *Minerals Engineering*, **2015**, 82, 25 – 35.

11. V. Toropainen, Yhteenvedo sulfidimalmikaivostoiminnasta Suomessa ja toiminnassa muodostuvista sivutuotteista sekä niiden ympäristövaikutuksista, **2006**.
12. J. E. Kogel, *Industrial Minerals and Rocks : Commodities, Markets, and Uses.*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.), 7. painos, **2009**.
13. IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book, <https://goldbook.iupac.org/>, (15.2.2016).
14. C. Housecroft ja A. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, 4. painos, **2012**.
15. S. Nelson, Tectosilicates, Carbonates, Oxides & Accessory Minerals, <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/tectosilicates{others}.html>, (11.1.2017).
16. D. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman, **2010**.
17. International Precious Metals Institute - Videos, <https://www.ipmi.org/videos/index.cfm?page=4>, (18.1.2017).
18. A. Hakapää ja P. Lappalainen, *Kaivos- ja louhintatekniikka*, Opetushallitus, 2. painos, **2011**.
19. B. F. Arbogast, Analytical methods manual for the Mineral Resource Surveys Program U . S . Geological Survey, **1996**.
20. F. Priego-Capote ja L. de Castro, Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **2007**, 70(2), 299–310.

21. M. Balcerzak, Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques., *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, **2002**, 18(7), 737–750.
22. M. Gros, J.-P. Lorand, ja A. Luguët, Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited, *Chemical Geology*, **2002**, 185(3–4), 179 – 190.
23. J. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley, 4. painos, **2004**.
24. B. Welz, High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2005**, 381(1), 69–71.
25. ICP or ICP-MS ? Which technique should I use ?, Thermo Elemental, **2001**.
26. D. Skoog, F. Holler, ja S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, 6. painos, **2007**.
27. X. Hou ja B. T. Jones, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Encyclopedia of analytical chemistry*, **2000**, s. 9468–9485.
28. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry*, Wiley, **2003**.
29. A. Limbeck, P. Galler, M. Bonta, G. Bauer, W. Nischkauer, ja F. Vanhaecke, Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry, *Analytical and bioanalytical chemistry*, **2015**, ss. 6593–6617.

30. M. Motelica-Heino, O. F. X. Donard, ja J. M. Mermet, Laser ablation of synthetic geological powders using ICP-AES detection: effects of the matrix, chemical form of the analyte and laser wavelength, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1999**, *14*(4), 675–682.
31. D. Cremers ja L. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Wiley, **2013**.
32. K. H. Kurniawan ja K. Kagawa, Hydrogen and Deuterium Analysis Using Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Applied Spectroscopy Reviews*, **2006**, *41*(2), 99–130.
33. S. J. Mousavi, M. Hemati Farsani, S. M. R. Darbani, A. Mousavi-azar, M. Soltanolkotabi, ja A. Eslami Majd, CN and C2 vibrational spectra analysis in molecular LIBS of organic materials, *Applied Physics B*, **2016**, *122*(5), 106.
34. M. A. Gondal, A. Dastageer, M. Maslehuddin, A. J. Alnehmi, ja O. S. B. Al-Amoudi, Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system, *Optics and Laser Technology*, **2012**, *44*(3), 566–571.
35. M. Gondal ja T. Hussain, Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy, *Talanta*, **2007**, *71*(1), 73 – 80.
36. S. M. Clegg, E. Sklute, M. D. Dyar, J. E. Barefield, ja R. C. Wiens, Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **2009**, *64*(1), 79–88.

37. A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, ja E. Tognoni, New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **1999**, *53*(8), 960–964.
38. D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, ja E. Tognoni, A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2002**, *57*(2), 339 – 353.
39. E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, M. Mueller, U. Panne, ja I. Gornushkin, A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2007**, *62*(12), 1287 – 1302.
40. N. J. McMillan, R. S. Harmon, F. C. De Lucia, ja A. M. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: Carbonates and silicates, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2007**, *62*(12), 1528–1536.
41. S. Kaski, H. Häkkänen, ja J. Korppi-Tommola, Sulfide mineral identification using laser-induced plasma spectroscopy, *Minerals Engineering*, **2003**, *16*(11), 1239–1243.
42. M. Gaft, L. Nagli, Y. Groisman, ja A. Barishnikov, Industrial online raw materials analyzer based on laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **2015**, *68*(9), 1004–1015.
43. K. Kuhn, J. A. Meima, D. Rammlmair, ja C. Ohlendorf, Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral

- resource exploration, *Journal of Geochemical Exploration*, **2015**, *161*, 72–84.
44. S. Maurice, R. C. Wiens, M. Saccoccio, *et al*, The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Science objectives and mast unit description, *Space Science Reviews*, **2012**, *170*(1-4), 95–166.
45. M. Gaft, L. Nagli, I. Fasaki, M. Kompitsas, ja G. Wilsch, Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line sulfur analyses of minerals in ambient conditions, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **2009**, *64*(10), 1098–1104.
46. R. C. Wiens, S. K. Sharma, J. Thompson, A. Misra, ja P. G. Lucey, Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2005**, *61*(10), 2324–2334.
47. G. Bazalgette Courrèges-Lacoste, B. Ahlers, ja F. R. Pérez, Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2007**, *68*(4), 1023–1028.
48. D. Pröfrock ja A. Prange, Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: A review of challenges, solutions, and trends, *Applied Spectroscopy*, **2012**, *66*(8), 843–868.
49. J. D. Fassett ja J. Paul, Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis, *Analytical chemistry*, **1989**, *61*(10), 643–649.

50. R. E. Wolf, What is icp-ms?... and more importantly, what can it do?, <http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>, **2005**, (15.2.2017).
51. T. W. May, R. H. Wiedmeyer, M. Chaudhary-webb, *et al*, A table of polyatomic interferences in ICP-MS, *Atomic Spectroscopy*, **1998**, *19*(5), 150–155.
52. F. G. Pinto, R. Escalfoni Junior, ja T. D. Saint’Pierre, Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review, *Analytical Letters*, **2012**, *45*(October), 1537–1556.
53. S. E. Jackson, N. J. Pearson, W. L. Griffin, ja E. A. Belousova, The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology, *Chemical Geology*, **2004**, *211*(1-2), 47–69.
54. *Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques*, International Atomic Energy Agency, **1998**.
55. K. Wirth ja A. Barth, X-ray fluorescence (xrf), <http://serc.carleton.edu/research{ }education/geochemsheets/\techniques/xrf.html>, (15.7.2016).
56. Comparison between EDXRF and WDXRF - HORIBA, <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/comparison-between-edxrf-and-wdxrf/>, (12.12.2016).
57. A. Castellano ja R. Cesareo, A portable instrument for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur, *Nuclear Instruments and Methods*

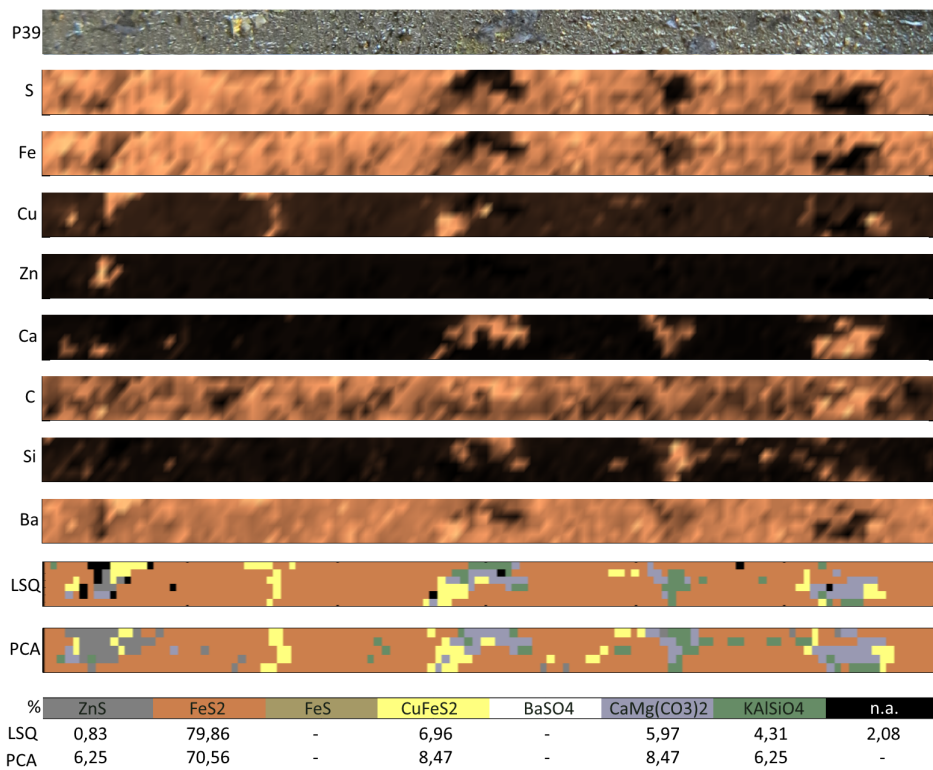
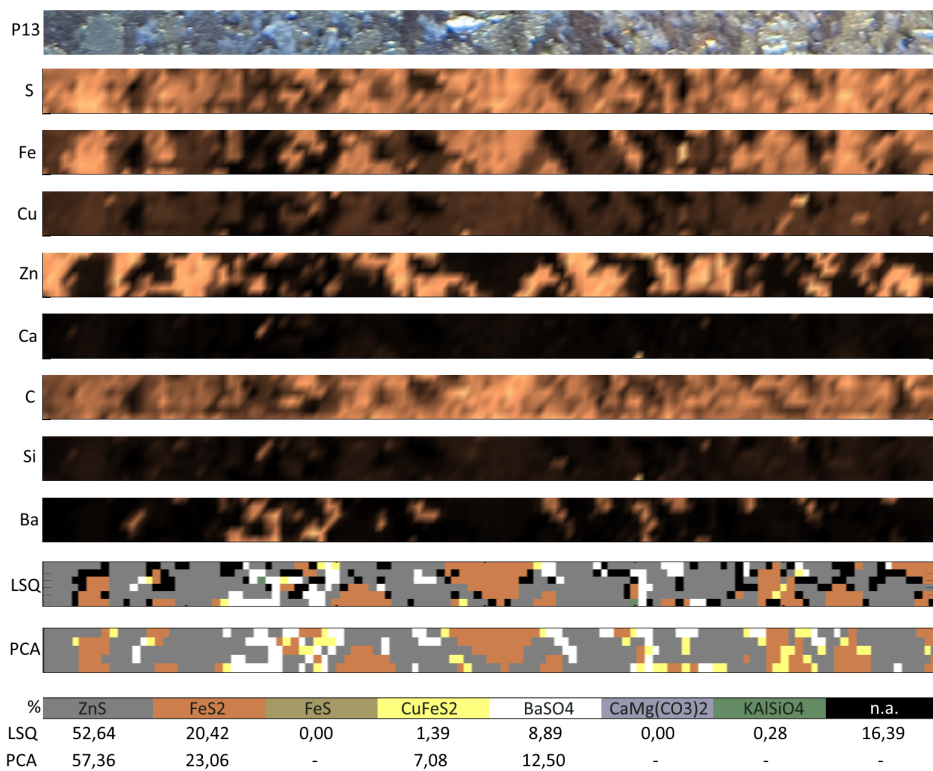
- in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **1997**, 129(2), 281 – 283.
58. J. Goodge, Electron probe micro-analyzer (EPMA), <http://serc.carleton.edu/research{ }education/geochemsheets/techniques/EPMA.html>, (15.2.2017).
 59. T. La Tour, Analysis of rocks using X-ray fluorescence spectrometry, *The Rigaku Journal*, **1989**, 6(1), 3–9.
 60. A. Goto ja T. Yoshiyuki, Quantitative Analysis of Rock Samples By, *The Rigaku Journal*, **1994**, 11(1), 40–59.
 61. K. Varmola, *Development towards an integrated on-stream analyser system for the mineral industry*, International Atomic Energy Agency, **1991**.
 62. A. Markowicz, D. Wegrzynek, ja K. Will, *In situ applications of X ray fluorescence techniques: final report of a coordinated research project, 2000-2003*, IAEA, International Atomic Energy Agency, **2005**.
 63. P. J. Potts, O. Williams-Thorpe, ja P. C. Webb, The bulk analysis of silicate rocks by portable X-ray fluorescence: Effect of sample mineralogy in relation to the size of the excited volume, *Geostandards and Geoanalytical research*, **1997**, 21(1), 29–41.
 64. S. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, 2. painos, **2005**.
 65. D. Harding, Mineral identification using a scanning electron microscope, *Minerals and Metallurgical Processing*, **2002**, 19(4), 215–219.

66. T. Niilahti, S. Engström, ja F. Abrahamsson, A study of the Aitik process on a mineralogical level with focus on desulfurization, Luleå University of Technology, **2016**, Process Mineralogy kurssin lopputyö.
67. R. Fandrich, Y. Gu, D. Burrows, ja K. Moeller, Modern SEM-based mineral liberation analysis, *International Journal of Mineral Processing*, **2007**, *84*(1–4), 310 – 320.
68. B. L. Dutrow ja C. M. Clark, X-ray Powder Diffraction (XRD), <http://serc.carleton.edu/research{ }education/geochemsheets/techniques/\XRD.html>, (12.12.2016).
69. C.-D. Ruan ja C. R. Ward, Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in australian coals using rietveld methods, *Applied Clay Science*, **2002**, *21*(5–6), 227 – 240.
70. P. Atkins ja J. D. Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 9. painos, **2010**.
71. A. K. Misra, S. K. Sharma, C. H. Chio, P. G. Lucey, ja B. Lienert, Pulsed remote Raman system for daytime measurements of mineral spectra, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2005**, *61*(10), 2281–2287.
72. S. Das ja M. J. Hendry, Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes, *Chemical Geology*, **2011**, *290*(3-4), 101–108.
73. S. N. White, Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals, *Chemical Geology*, **2009**, *259*(3-4), 240–252.

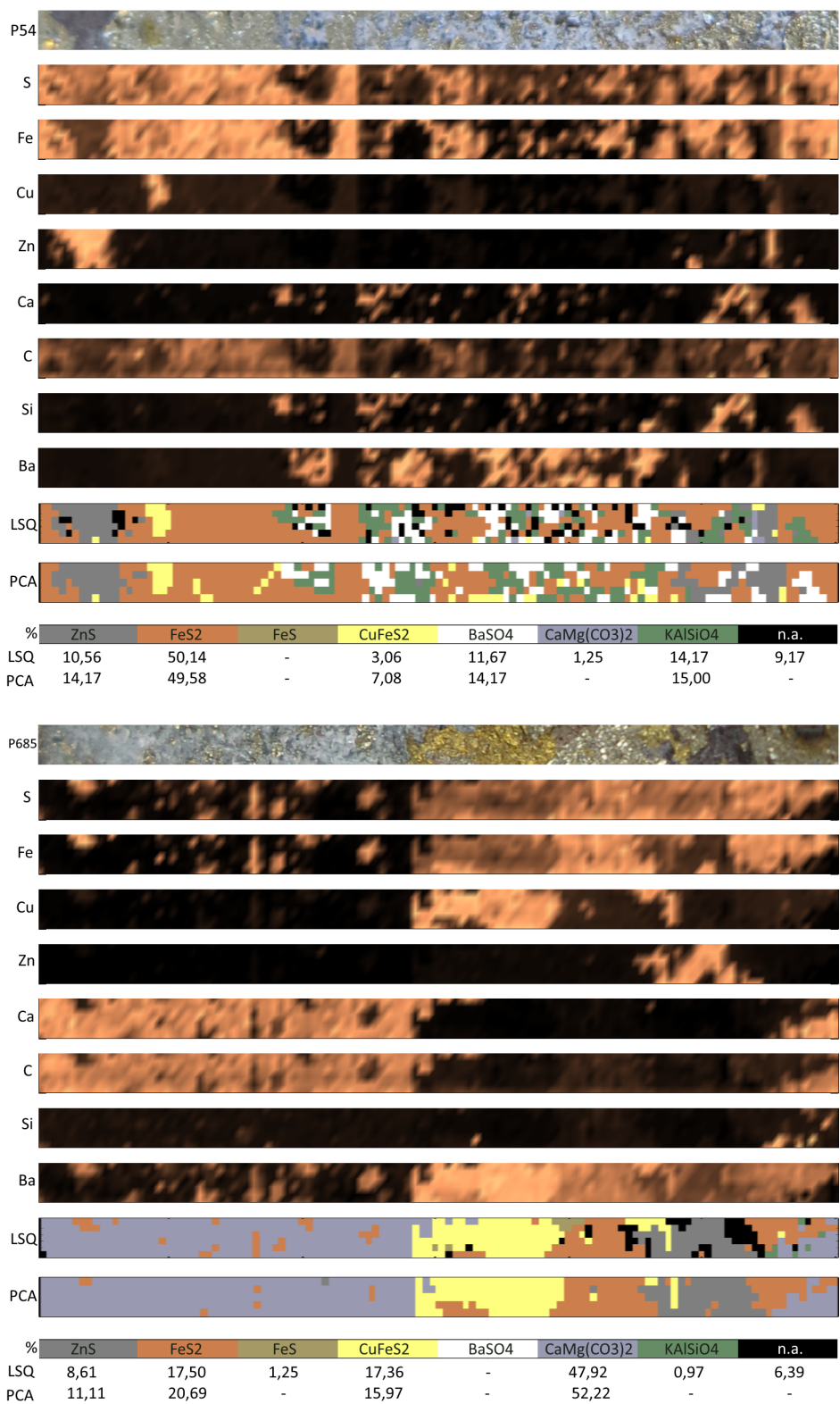
74. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals, <http://rruff.info/>, (13.12.2016).
75. L. A. Haskin, A. Wang, K. M. Rockow, B. L. Jolliff, *et al*, Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis : A point count method, *Journal of Geophysical Research*, **1997**, *102*(97), 19293–19306.
76. W. R. Goodall ja P. J. Scales, An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy, *Minerals Engineering*, **2007**, *20*(5), 506–517.
77. J. Miller ja J. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education, Prentice Hall, 4. painos, **2000**.
78. NIST: Atomic Spectra Database Lines Form, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines{ }form.html>, (13.12.2016).
79. R. B. Anderson, R. V. Morris, S. M. Clegg, J. F. Bell, *et al*, The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy, *Icarus*, **2011**, *215*(2), 608–627.
80. E. W. Weisstein, Least Squares Fitting, <http://mathworld.wolfram.com/LeastSquaresFitting.html>, (13.12.2016).
81. I. T. Jolliffe, Principal Component Analysis, Second Edition, *Encyclopedia of Statistics in Behavioral Science*, **2002**, *30*(3), 487.
82. J. L. Gottfried, R. S. Harmon, F. C. De Lucia, ja A. W. Miziolek, Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signa-

- tures for geomaterial classification, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **2009**, *64*(10), 1009–1019.
83. P. Pořízka, a. Demidov, J. Kaiser, J. Keivanian, I. Gornushkin, *et al*, Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ qualitative and quantitative analysis of mineral ores, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2014**, *101*, 155–163.
84. O. Haavisto, T. Kauppinen, ja H. Häkkänen, Laser-induced breakdown spectroscopy for rapid elemental analysis of drillcore, *IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)*, **2013**, *15*(PART 1), 87–91.
85. M. Gondal, A. Dastageer, M. Maslehuddin, A. Alnehmi, *et al*, Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system, *Optics Laser Technology*, **2012**, *44*(3), 566 – 571.

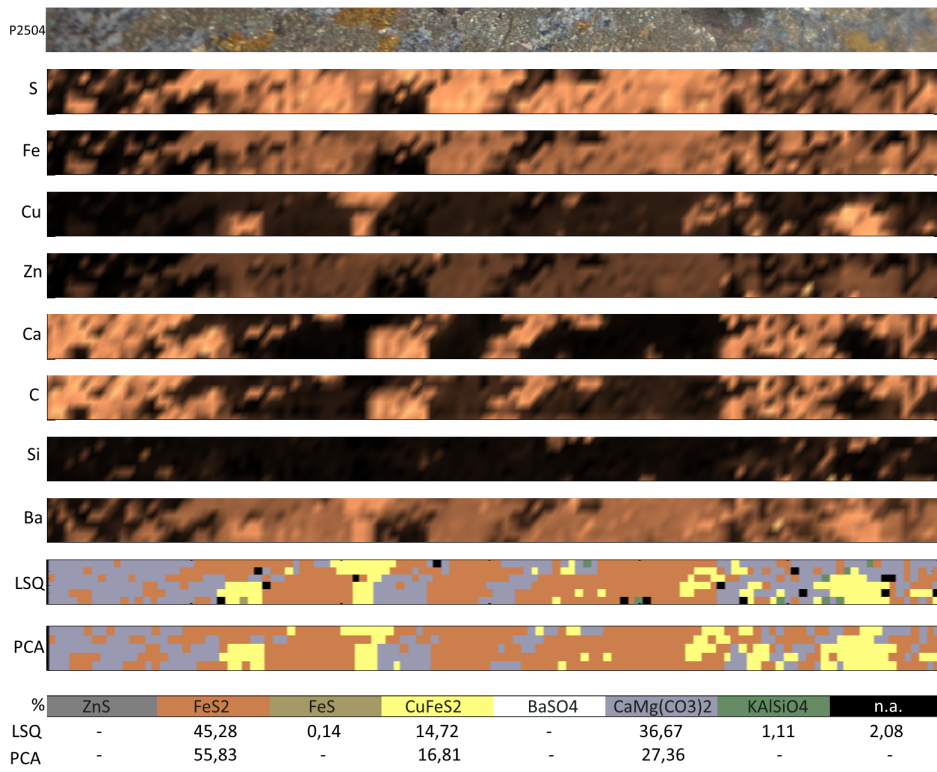
Liite 1



Liite 1



Liite 1



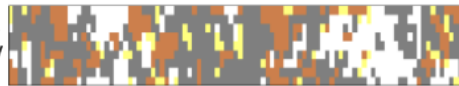
P13



LSQ
VUV



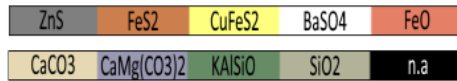
PCA
VUV



LSQ
NIR



PCA
NIR



Mineraali	Prosenttia (%)			
	LSQ VUV	PCA VUV	LSQ NIR	PCA NIR
FeS ₂	12,6	20,7	32,4	45,7
ZnS	35,2	47,9	22,1	22,4
CuFeS ₂	1,9	6,8	-	-
BaSO ₄	22,9	24,6	35,6	30,6
CaMg(CO ₃) ₂	-	-	0,3	-
CaCO ₃	0,4	-	-	1,3
KAlSiO	-	-	-	-
SiO ₂	0,5	-	-	-
FeO	0,2	-	0,4	-
Tunnistamaton	26,3	-	9,2	-

VUV



S



Fe



Cu



Zn



Ca



C



Si



Ba

NIR



S



Cu



Zn



Ca



Si



K



Al



Mg



Ba

P39



LSQ
VUV



PCA
VUV



LSQ
NIR



PCA
NIR

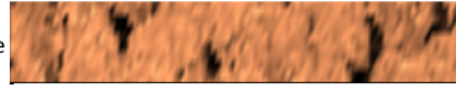


Mineraali	Prosenttia (%)			
	LSQ VUV	PCA VUV	LSQ NIR	PCA NIR
FeS ₂	69,6	68,6	74,5	77,1
ZnS	1,2	5,1	0,9	-
CuFeS ₂	16,2	16,0	14,5	12,6
BaSO ₄	-	-	-	-
CaMg(CO ₃) ₂	-	-	-	-
CaCO ₃	4,1	5,4	5,0	6,6
KAlSiO	2,3	4,9	3,4	3,7
SiO ₂	-	-	0,9	-
FeO	-	-	-	-
Tunnistamaton	6,6	-	0,8	-

VUV



S



Fe



Cu



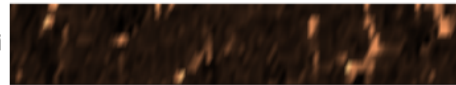
Zn



Ca



C

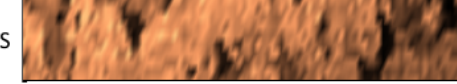


Si



Ba

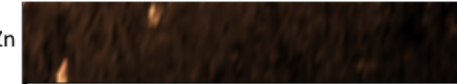
NIR



S



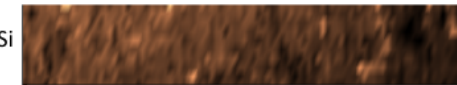
Cu



Zn



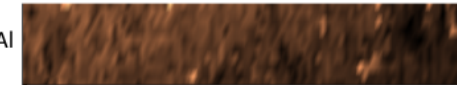
Ca



Si



K



Al



Mg



Ba

P54



VUV



NIR



LSQ
VUV



Fe



Cu



PCA
VUV



Cu



Zn



LSQ
NIR



Zn



Ca



PCA
NIR



Ca



Si



C



K



Si



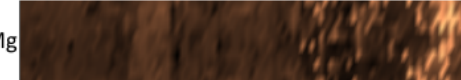
Al



Ba



Mg

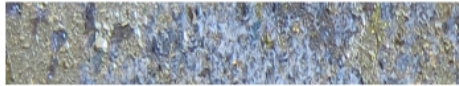


Ba

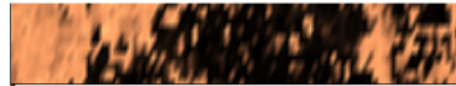


Mineraali	Prosenttia (%)			
	LSQ VUV	PCA VUV	LSQ NIR	PCA NIR
FeS ₂	38,6	45,4	49,0	48,2
ZnS	24,1	23,6	17,7	15,6
CuFeS ₂	3,9	5,2	2,2	5,5
BaSO ₄	9,9	10,4	15,1	15,7
CaMg(CO ₃) ₂	-	-	-	-
CaCO ₃	0,8	2,7	1,3	3,2
KAISiO	-	-	0,1	-
SiO ₂	15,4	12,7	13,4	11,8
FeO	-	-	-	-
Tunnistamaton	7,3	-	1,2	-

P685



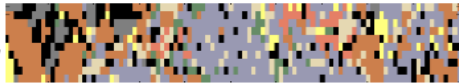
VUV



NIR



LSQ
VUV



S



Fe



Cu

PCA
VUV



Cu



Cu



Zn

LSQ
NIR



Zn



Zn



Ca

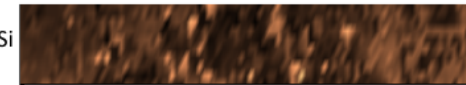
PCA
NIR



Ca



Ca



Si



C



K

Si



Al

Ba



Mg

Ba



Mineraali	Prosenttia (%)			
	LSQ VUV	PCA VUV	LSQ NIR	PCA NIR
FeS ₂	22,9	25,7	17,3	40,3
ZnS	4,5	9,7	1,3	10,0
CuFeS ₂	4,8	7,3	-	-
BaSO ₄	-	-	-	-
CaMg(CO ₃) ₂	33,9	40,2	36,4	23,5
CaCO ₃	10,2	10,7	11,6	-
KAISiO	4,2	0,6	4,3	6,0
SiO ₂	-	-	-	-
FeO	4,3	5,8	5,8	5,8
Tunnistamaton	15,2	-	23,3	14,4*

*PCA luokitteli tähän ryhmään usean mineraalin, mutta se otettiin mukaan koska vasta seuraava pääkomponentti luokitteli ZnS

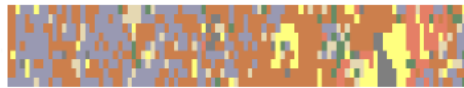
P2504



LSQ
VUV



PCA
VUV



LSQ
NIR



PCA
NIR



Mineraali	Prosenttia (%)			
	LSQ VUV	PCA VUV	LSQ NIR	PCA NIR
FeS ₂	30,4	40,8	38,1	54,9
ZnS	1,7	3,4	1,4	4,6
CuFeS ₂	8,2	9,5	0,1	-
BaSO ₄	-	-	-	-
CaMg(CO ₃) ₂	36,5	29,4	39,4	32,9
CaCO ₃	6,8	7,0	6,5	-
KAlSiO	1,5	3,9	1,7	-
SiO ₂	-	-	-	-
FeO	3,9	6,0	5,3	7,6
Tunnistamaton	11,0	-	7,5	-

VUV



S



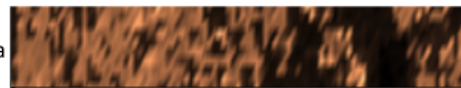
Fe



Cu



Zn



Ca



C



Si



Ba

NIR



S



Cu



Zn



Ca



Si



K



Al



Mg



Ba