UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale SiReNa Lorraine

# Couplage micro-XRF et tomographie X : avancer vers la chimie élémentaire 3D

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 27 novembre 2025

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université de Lorraine**
**(mention Géosciences. Structure et évolution de la Terre et des autres planètes)**

par

Said SADEG

**Composition du jury**

| | | |
|---|---|---|
| *Président :* | Sébastien BOURGUIGNON | Professeur à l'Ecole Centrale de Nantes, LS2N |
| *Rapporteurs :* | Sébastien BOURGUIGNON | Professeur à l'Ecole Centrale de Nantes, LS2N |
| | Marc ULRICH | MCF HDR, Université de Strasbourg, ITES |
| *Examinateurs :* | Vincent MAZET | MCF HDR, Université de Strasbourg, ICube |
| | Jean CAUZID | MCF HDR, Université de Lorraine, GeoRessources (co-encadrant) |
| | El-Hadi DJERMOUNE | Professeur, Université de Lorraine, CRAN (co-directeur) |
| | Cécile FABRE | Professeur, Université de Lorraine, GeoRessources (directrice) |

geoRessources

**GeoRessources, Université de Lorraine, CNRS**
**Faculté des Sciences et Technologies, BP 70239, 54506 Vandœuvre Cedex**

**Remerciements**

Au terme de ce travail de thèse, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet scientifique et personnel.

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Jean Cauzid, El-Hadi Djermoune ainsi que Cécile Fabre, pour leur accompagnement, leurs précieux conseils et la confiance qu'ils m'ont témoigné tout au long de ce travail. Leur rigueur scientifique, leur disponibilité et leurs encouragements constants ont constitué une source d'inspiration et de motivation.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury de thèse, Sébastien Bourguignon, Marc Ulrich et Vincent Mazet pour avoir accepté de prendre le temps d'évaluer ce travail.

Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire GeoRessources pour l'accueil chaleureux, les échanges stimulants et l'environnement de recherche riche qu'ils m'ont offert, et je tiens également à remercier le laboratoire CRAN et particulièrement l'équipe SiMul pour l'aide apportée dans cette thèse.

Je souhaite particulièrement citer l'ensemble des doctorants avec lesquels j'ai eu le plaisir de partager des moments durant cette thèse : Baptiste, Océane, Naila , Marjolène, Jean-Charles, Caroline, Thomas, Quentin, Lucas, Hugo, et toutes celles et ceux que j'aurais pu oublier.

Je n'oublie pas ma famille, dont le soutien indéfectible, la patience et les encouragements ont été essentiels pour mener à bien ce projet exigeant. Leur présence et leur confiance m'ont toujours donné la force nécessaire pour persévérer .

À toutes celles et ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à cette thèse, je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus sincère.

La vérité peut être visible pour tous et pourtant demeurer incomprise...

# Table des matières

**Table des figures** **ix**

**Abréviations et notations** **xiii**

**Abréviations** **xiii**

**1 Introduction** **1**
1.1 Contexte . . . . . 1
1.2 Objectifs de la thèse . . . . . 2
1.3 Organisation du manuscrit . . . . . 2
1.4 Publications . . . . . 3

**2 Concepts de base de la $\mu$-XRF et de la tomographie X** **5**
2.1 Introduction . . . . . 5
2.2 Spectroscopie de fluorescence des rayons X . . . . . 5
2.2.1 La fluorescence X . . . . . 6
2.2.2 Les diffusions élastiques et inélastiques . . . . . 6
2.2.3 Les dispositifs de la XRF . . . . . 9
2.3 La diffraction des rayons X . . . . . 10
2.3.1 Introduction . . . . . 10
2.3.2 Principe de la diffraction . . . . . 11
2.3.3 Les structures cristallines des atomes . . . . . 13
2.3.4 Le diffractomètre . . . . . 13
2.4 La tomographie . . . . . 15
2.4.1 Introduction . . . . . 15
2.4.2 Principe de la tomographie X . . . . . 16
2.5 Conclusion . . . . . 19

**3 Baseline estimation of hyperspectral images** **21**
3.1 Introduction . . . . . 21
3.2 Baseline estimation . . . . . 21
3.3 Single spectrum background estimation . . . . . 22

3.4 Hyperspectral image background estimation . . . 24
3.4.1 Algorithm . . . 24
3.4.2 Implementation . . . 25
3.5 Experimental results . . . 25
3.5.1 Simulated data . . . 25
3.5.2 Application on real geological data . . . 26
3.6 Baseline estimation on the full map . . . 28
3.7 Baseline estimation with samples from Northern Finland . . . 29
3.8 Discussion . . . 34
3.9 Conclusion . . . 35

**4 Diffraction peak identification and correction 37**
4.1 Introduction . . . 37
4.2 Diffraction in energy dispersive X-ray fluorescence . . . 38
4.3 Material and methods . . . 40
4.3.1 Methods based on the datacubes . . . 40
4.3.2 Method based on fitted images . . . 42
4.4 Result and discussion . . . 43
4.4.1 Diffraction from the spectral point of view . . . 43
4.4.2 Diffraction from the spatial point of view . . . 44
4.4.3 Discussion . . . 46
4.5 Use of extracted diffraction peaks . . . 46
4.6 Correcting diffraction peaks on data cubes . . . 51
4.6.1 Raw data cubes . . . 51
4.6.2 Fitted models . . . 52
4.6.3 Comparison . . . 53
4.7 Discussion . . . 54
4.8 Conclusion . . . 56

**5 Étude de la corrélation entre la tomographie X et la ligne de base XRF 61**
5.1 Introduction . . . 61
5.2 Lame mince de Saint-Mélany . . . 64
5.3 Échantillons de demi-carotte . . . 65
5.3.1 Échantillon de Siilinjärvi . . . 67
5.3.2 Échantillon de Kylylahti . . . 68
5.3.3 Échantillon de Vaara . . . 72
5.4 Discussion . . . 74
5.5 Conclusion . . . 79

**Conclusion et perspectives 83**

**A Apprentissage automatique** **85**
A.1 Introduction . . . 85
A.2 Apprentissage supervisé . . . 85
A.2.1 Régression linéaire . . . 86
A.2.2 Arbre de décision . . . 86
A.2.3 Machines à vecteurs de support (SVM) . . . 87
A.2.4 Réseaux de neurones artificiels . . . 88
A.3 Apprentissage non supervisé . . . 89
A.3.1 Les K-moyennes (K-means) . . . 90
A.3.2 Le clustering hiérarchique . . . 91
A.3.3 DBSCAN . . . 92
A.3.4 Le spectral clustering . . . 92
A.3.5 Décomposition en valeurs singulières (SVD) . . . 93
A.3.6 Analyse en composantes principales (ACP) . . . 93
A.3.7 Non-negative matrix factorization (NMF) . . . 94

**Bibliographie** **97**

# Table des figures


2.1 Modèle planétaire des orbitales électroniques d'un atome. Les orbitales réelles dans l'espace ne sont pas nécessairement sphériques et ne sont pas régulièrement espacées comme sur ce schéma. L'intérêt de ce schéma est de rendre visible l'organisation en couches successives d'énergie de liaison avec le noyau décroissante du coeur vers l'extérieur. Le dessin du phénomène de fluorescence X est ainsi plus lisible. . . . . 7
2.2 Spectre représentant le signal émis par le tube de rayons X avec effet de Bremsstrahlung et pics de Rh(Rhodium). . . . . 8
2.3 Illustration d'un dispositif XRF [Thirion-Merle14] . . . . . 10
2.4 Machine Burker Tornado M4 présente au sein du service SCMEM du laboratoire GeoRessources . . . . . 10
2.5 Exemple d'une image hyperspectrale acquise à l'aide d'un dispositif $\mu$-XRF . . . . . 11
2.6 Illustration de la diffraction produite avec la position de Bragg [Waseda11] . . . . . 12
2.7 Exemple de structure cristalline des atomes [Waseda11] . . . . . 14
2.8 Exemple du fonctionnement d'un diffractromètre . . . . . 15
2.9 Exemple de fonctionnement d'un tomographe . . . . . 17
2.10 Exemple d'un échantillon d'une demi carotte reconstruite en 3D (échantillon d'une demi carotte issue du gisement de Kylylahti en Finlande) . . . . . 19

3.1 Results of baseline fit on the simulated hyperspectral image . . . . . 26
3.2 Baseline fit on the geological hyperspectral image. (a) Example on a quartz cluster with various spatial regularization factors and SNIP. (b) Variability of the baseline on the entire image with the same spatial regularization factors as in (a) . . . . . 28
3.3 Clustering results on (a) original data and (b) cleaned data. Green = cassiterite; Dark blue = quartz; Yellow = other crystals . . . . . 29
3.4 Examples of baselines obtained on two pixels of the XRF hyperspectral image. A quartz spectrum (top) and a wolframite spectrum (bottom) . . . . . 30
3.5 Distribution of baselines ($\beta = 1.5$) and XRF hyperspectral image clustering . . . . . 31
3.6 Examples of baselines obtained on two pixels of the hyperspectral image of the Kylylahti, Siilinjärvi and Vaara half-core. . . . . 32
3.7 Clustering results for XRF and baseline data from Kylylahti, Siilinjärvi and Vaara half cores . . . . . 33

3.8 Algorithmic complexity as a function of image size on simulated data . . . . . 34

4.1 Illustration of diffraction removal based on spatial binning . . . . . 42
4.2 Sum spectra from the original datacubes . . . . . 44
4.3 Sum spectra from the hyperspectral images processed to remove diffraction peaks . . 45
4.4 Effect of diffraction corrections on the tin (Sn) map based on its K emission line . . 46
4.5 Effect of diffraction corrections on the tin (Sn) map based on its L emission line . . . 47
4.6 Effect of diffraction corrections on the silicon (Si) map . . . . . 47
4.7 Effect of diffraction corrections on the manganese (Mn) map . . . . . 48
4.8 Effect of diffraction corrections on the niobium (Nb) map . . . . . 48
4.9 Effect of diffraction corrections on the copper (Cu) map. The curves below each image are profile plots of the same row (white line drawn on the image). A large diffraction region is visible on the top right-hand corner of $D_2^{\text{fit}}$ and $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$. The color bars on the right represent the signal intensity in the images . . . . . 49
4.10 Effect of diffraction corrections on the rubidium (Rb) map . . . . . 50
4.11 XRD signal for extracted cassiterite (blue). The other signals are extracted from the RRuff database. L is the diffraction order which corresponds to n in Bragg's law. . 51
4.12 XRD of extracted wolframite vs. reference signal . . . . . 52
4.13 XRD of the extracted quatrz vs. the reference signal . . . . . 53
4.14 Illustration of the different methods used to process diffraction peaks: the Minimum method refers to the approach proposed by Nikonow *et al.* [Nikonow16], while the Difference method refers to the subtraction of data cubes from their sum. . . . . 54
4.15 Illustration of the proposed method on a pixel and a complete image . . . . . 55
4.16 Fitted niobium map from data cubes . . . . . 56
4.17 Fitted map of tin from data cubes . . . . . 56
4.18 Fitted silicon map from data cubes . . . . . 57
4.19 Fitted copper map from data cubes . . . . . 57
4.20 Fitted gallium map from data cubes . . . . . 58
4.21 Fitted nickel map from data cubes . . . . . 58
4.22 Fitted map of rubidium from data cubes . . . . . 59

5.1 Résultats du clustering sur la radiographie et des diffusés extraite du signal de $\mu$-XRF de la lame mince de de Saint-Mélany . . . . . 66
5.2 Diagramme de dispersion des diffusés en fonction de la tomographie pour les données de la lame mince de de Saint-Mélany . . . . . 67
5.3 Illustration de l'échantillon de Siilinjärvi. Minerai de phosphate. Roche contenant principalement des phosphates, silicates, carbonates et sulfures. Les rectangles noirs représentent les zones sélectionnées dans cette analyse. (a) photographie optique, (b) clustering obtenu à partir des données de fluorescence, (c) valeurs extraites du signal de tomographie, (d) valeurs correspondant à l'intégrale du signal des diffusés sur l'ensemble de la gamme d'énergie du spectre XRF. . . . . 69

5.4 Distributions globales des intensités de pixels pour la somme des diffusés (a) et la surface de tomographie (b) de l'échantillon de Siilinjärvi . . . . . 70
5.5 Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Siilinjärvi pour $K = 4$ clusters. La première ligne présente les résultats de clustering obtenus par K-means et spectral clustering sur les images de diffusion, ainsi que par k-means sur la tomographie. La seconde ligne montre les distributions de pixels par cluster associé. . . . . 71
5.6 Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Siilinjärvi pour $K = 5$ clusters. La première ligne présente les résultats de clustering obtenus par K-means et spectral clustering sur les images de diffusion, ainsi que par k-means sur la tomographie. La seconde ligne montre les distributions de pixels par cluster associé. . . . . 71
5.7 Diagramme de dispersion des diffusés en fonction de la tomographie pour les données issues de l'échantillon de Siilinjärvi. Le label des points correspond au résultat d'un clustering effectué sur les données fluorescence . . . . . 72
5.8 Illustration de l'échantillon de Kylylahti. Les rectangles noirs visibles sur les figures (a) indiquent la zone sélectionnée pour l'acquisition de la carte de fluorescence par $\mu$-XRF et sur la figure (c) la zone extraite de la surface de tomographie. (a) Photographie optique, (b) clustering issu des données de fluorescence, (c) valeurs extraites du signal de tomographie, (d) intégrale des diffusés sur l'ensemble du spectre XRF. . . . . 73
5.9 Distributions globales des intensités de pixels pour la somme des diffusés (a) et la surface de tomographie (b) de l'échantillon de Kylylahti . . . . . 74
5.10 Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Kylylahti pour différentes approches. La première ligne présente les cartes de clustering (k-means, spectral), tandis que la seconde montre les distributions de pixels par le cluster correspondantes. . . . 75
5.11 Diagramme de dispersion des diffusés en fonction de la tomographie pour les données issues de l'échantillon de Kylylahti . . . . . 75
5.12 Illustration de l'échantillon de Vaara. Le rectangle noir visible sur les figures (a) indique la zone sélectionnée pour l'analyse par cartographie $\mu$-XRF. (a) Photographie optique, (b) clustering basé sur les données de fluorescence, (c) signal issu de la tomographie, (d) somme des diffusés du spectre XRF. . . . . 76
5.13 Distribution globale des intensités de pixels pour les diffusés et la tomographie de l'échantillon . . . . . 77
5.14 Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Vaara. La première ligne présente les résultats des méthodes de clustering (k-means et spectral clustering sur la somme des diffusés, puis k-means sur les données tomographiques). La seconde ligne montre les distributions de pixels par cluster correspondantes . . . . . 78
5.15 Relation entre pixels de tomographie et des diffusés . . . . . 79
5.16 Exemple de la transmission du signal du quartz extrait du logiciel PyMCA . . . . . 80

A.1 Exemple d'un apprentissage supervisé qui sépare les données en deux classes . . . . . 86
A.2 Régression linéaire simple . . . . . 87

A.3 Exemple de construction d'un arbre de décision . . . . . 88
A.4 Exemple de fonctionnement d'un SVM . . . . . 88
A.5 illustration d'un partitionnement réalisé par un algorithme K-means . . . . . 91

# Abréviations et notations

## Abréviations

| | | |
|---|---|---|
| DRX | : | Diffraction des Rayons X (XRD en anglais) |
| EDS, EDXS | : | *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* |
| EDX | : | *Energy Dispersive X-ray spectrometry* |
| WDS | : | *Wavelength Dispersive Spectrometer* |
| EDXRF | : | *Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence* |
| PyMCA | : | *Python Multichannel Analyzer* (logiciel) |
| XCT | : | *X-ray Computed Tomography* (tomodensitométrie à rayons X) |
| XRD | : | *X-Ray Diffraction* (DRX en français) |
| XRF | : | *X-Ray Fluorescence* (spectrométrie de fluorescence des rayons X) |
| $\mu$-XRF | : | micro-XRF (résolution spatiale de l'ordre du micromètre) |

## Notations principales

| | | |
|---|---|---|
| $x$, $X$ | : | scalaire |
| $\mathbf{x}$ | : | vecteur |
| $\mathbf{X}$ | : | matrice |
| $\mathcal{X}$ | : | tenseur |
| $\|\mathbf{x}\|$, $\|\mathbf{x}\|_2$ | : | norme euclidienne d'un vecteur |
| $\|\mathbf{X}\|_F$, $\|\mathcal{X}\|_F$ | : | norme de Frobenius d'une matrice ou d'un tenseur |
| $\mathbf{X}^+$ | : | pseudo-inverse de $\mathbf{X}$ |
| $\mathbf{I}_n$ | : | matrice identité de dimension $n$ |
| $\mathbf{x}^\top$, $\mathbf{X}^\top$ | : | transposé d'un vecteur ou d'une matrice |
| Card$\{\cdot\}$ | : | cardinal |

# Chapitre 1

# Introduction

## 1.1 Contexte

Dans le domaine des sciences de la terre, les techniques d'analyses ont occupé une place importante et croissante ces dernières années, du fait de l'avancement des technologies pour l'acquisition de données nouvelles et de l'augmentation des puissances de calcul pour le traitement de données de plus en plus massives. Ces techniques d'analyse sont un fondement en Sciences de la Terre mais aussi dans beaucoup d'autres domaines comme l'agriculture, la biologie, la médecine, l'industrie, etc. En effet, ces différentes techniques permettent de caractériser les phénomènes physiques ou chimiques qui se produisent au sein des objets étudiés. La spectroscopie est une vaste famille de techniques d'analyses qui permet d'exploiter les interactions entre la lumière et la matière pour mieux caractériser cette dernière. Il existe plusieurs techniques de spectroscopie qui exploitent quasiment tout le spectre de la lumière en commençant par les rayons gamma jusqu'aux radiofréquences : spectrométrie gamma, fluorescence X, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge, résonance paramagnétique électronique, résonance magnétique nucléaire et bien d'autres.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur une technique de spectroscopie à savoir la $\mu$-XRF et à son couplage avec la tomographie X. En effet ces deux techniques permettent de fournir des informations distinctes mais très complémentaires sur un échantillon donné : la fluorescence X permet de réaliser une caractérisation chimique élémentaire de la surface d'un échantillon, tandis que la tomographie X permet de mesurer en 3D la densité électronique des matériaux présents dans l'échantillon. En projetant le signal de la fluorescence acquis *via* la $\mu$-XRF à l'intérieur de la carte 3D de tomographie nous pourrions obtenir une carte de chimie élémentaire en 3D des échantillons analysés, qui permettrait de voir la distribution des éléments chimiques à l'échelle 3D, tout en préservant l'échantillon intact. Cela ouvrirait de nombreuses perspectives puisque les données de composition ne sont généralement accessibles que par la surface, donc dépendantes de la direction de coupe d'échantillons généralement hétérogènes et fréquemment anisotropes. Une illustration simple est le calcul des teneurs des différents éléments dans le volume et les sous-volumes de l'échantillon.

Pour y parvenir, plusieurs défis doivent être surmontés. En effet, le signal enregistré par un détecteur lors d'une expérience de $\mu$-XRF est un signal riche et complexe. En plus de la XRF

au sens strict, il enregistre tous les photons X issus d'autres phénomènes physiques, notamment les diffusions et diffractions de rayons X. Ces phénomènes parasitent la XRF mais contiennent également des informations exploitables.

## 1.2 Objectifs de la thèse

Cette thèse vise à développer une approche de traitement du signal pour les données hyperspectrales issues de la spectroscopie par fluorescence des rayons X ($\mu$-XRF). L'objectif est de séparer le signal de fluorescence des autres composantes, en particulier celles liées à la diffusion. Ces dernières présentent des similarités avec la tomographie X car toutes deux dépendent de la densité électronique des matériaux. Par contre, là où la tomographie X ne correspond qu'à une valeur unique en chaque point, les diffusions dans le signal XRF se manifestent par des lignes de base, des émissions caractéristiques du tube à rayons X, ainsi que des signaux de diffraction. Ainsi, au-delà de cette séparation des signaux, nous cherchons à identifier, parmi les composantes non fluorescentes, un signal qui pourrait servir de proxy vers le signal tomographique. Cela permettrait d'établir un lien entre les données de $\mu$-XRF et celles issues de la XCT.

Pour répondre à cette problématique, ces travaux ont été organisé en plusieurs étapes : d'abord, le développement d'une méthode robuste pour extraire la ligne de base des images hyperspectrales $\mu$-XRF ; ensuite, la détection et la suppression automatique des pics de diffraction ; enfin, l'évaluation du potentiel du signal de ligne de base comme indicateur de densité électronique, et donc comme intermédiaire entre le signal de fluorescence et les données tomographiques. Ce travail a d'abord été mené sur des échantillons simples en lame mince, puis l'avons étendu à des demi-carottes de forage provenant de gisements miniers. Cette approche permettrait à terme de propager le signal de fluorescence dans le volume de l'échantillon.

## 1.3 Organisation du manuscrit

Le premier chapitre présente les concepts fondamentaux que seront utilisé tout au long de cette thèse. Il commence par une introduction à la spectroscopie par fluorescence des rayons X (XRF) et aux différentes composantes spectrales qui l'accompagnent. Nous détaillons le processus physique de la fluorescence ainsi que les contributions spectrales parasites comme la diffusion et les lignes de base. Nous explorons ensuite les principes physiques de la diffraction des rayons X (DRX) et ses applications pour l'identification des phases cristallines dans les matériaux. Enfin, le chapitre se termine par une présentation de la tomographie X, où nous abordons les méthodes d'acquisition et les principes de reconstruction des images tridimensionnelles, ainsi que les propriétés physiques qui influencent le contraste tomographique.

Le deuxième chapitre s'articule autour du problème de l'estimation de la ligne de base dans les images hyperspectrales. Pour résoudre cette question, nous avons développé un algorithme original qui permet d'estimer simultanément la ligne de base sur toute l'image hyperspectrale. Contraire-

ment aux méthodes classiques de la littérature, qui reposent principalement sur une pénalisation spectrale, notre approche ajoute une pénalisation spatiale. Cette pénalité permet de tenir compte des relations entre pixels voisins, ce qui améliore la cohérence spatiale des estimations. Nous avons testé l'algorithme sur des images synthétiques ainsi que sur des données réelles provenant d'échantillons géologiques, notamment des lames minces et des demi-carottes de forage

Le troisième chapitre se concentre sur la détection et la correction des pics de diffraction qui apparaissent dans le signal de $\mu$-XRF. Nous avons exploré plusieurs approches pour identifier et éliminer ces pics, en nous basant sur les cubes de données brutes et ajustées, les images élémentaires, ainsi que sur différentes techniques de regroupement spatial des pixels. L'objectif est de distinguer ces signaux parasites du signal de fluorescence d'intérêt pour améliorer la qualité des images élémentaires. Ces méthodes ont été testées sur une lame mince contenant un cristal de cassitérite, particulièrement riche en phénomènes de diffraction, qui constitue un cas d'étude représentatif des difficultés rencontrées. Ce chapitre examine aussi comment exploiter le signal de diffraction extrait pour identifier les phases minérales.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous concentrons sur la possibilité d'utiliser le signal de diffusion comme un proxy pour la propagation du signal 2D de fluorescence dans l'image 3D de tomographie. Cette approche vise à établir un lien entre les deux modalités d'imagerie en exploitant leur dépendance commune à la densité électronique des matériaux. Pour cela, la relation entre le signal de diffusion et celui de la surface de tomographie a été étudiée, en appliquant des algorithmes de clustering pour comparer les informations contenues dans ces deux signaux et en réalisant des histogrammes et des diagrammes de dispersion sur ces signaux. Ce travail a été mené d'abord sur le cas le plus simple, à savoir une lame mince, puis étendu vers les échantillons de demi-carottes pour valider l'approche sur des géométries plus complexes.

Dans l'annexe de ce mémoire, nous exposons les les bases théoriques des méthodes d'apprentissage supervisé et non supervisé, ainsi que les techniques de réduction de dimension utilisées tout au long de ce travail.

## 1.4 Publications

### Revue internationale

[A1] S. Sadeg, J. Cauzid, C. Fabre and E.-H. Djermoune. Diffraction peak identification and correction in EDXRF spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 221 :107060, 2024. https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107060.

### Conférences internationales

[Ci1] S. Sadeg, J. Cauzid, C. Fabre, and E.-H. Djermoune Sorting signals recorded during EDX experiments. In *21st Annual Conference of the International Association for Mathematical Geosciences*, Nancy, France, 2022 (poster).

[Ci2] S. Sadeg, J. Cauzid, C. Fabre, Y. Song, D. Brie, and E.-H. Djermoune. A background correction algorithm for hyperspectral images. In *European Signal Processing Conference*, Helsinki, Finland, 2023.

**Conférence nationale**

[Cn1] S. Sadeg, J. Cauzid, E.-H. Djermoune, C. Fabre, Y. Song, et D. Brie. Estimation de la ligne de base d'images hyperspectrales. In *29ème Colloque GRETSI Traitement du Signal & des Images*, Grenoble, France, 2023.

**Séminaire**

[S1] « Couplage $\mu$-XRF et tomographie X ». Journée du GdR NuTS (Numérique en Terre Solide) : *Machine learning en Science de la Terre*, Lyon, 30 mai – 2 juin 2023.

# Chapitre 2

# Concepts de base de la $\mu$-XRF et de la tomographie X

## 2.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des concepts physiques et expérimentaux utilisés dans ce travail de thèse. Il commence par l'explication du principe de la fluorescence X (XRF), en mettant en évidence les phénomènes physiques qui contribuent à la génération du signal de fluorescence et d'autres signaux parfois considérés comme parasites. Ensuite, il décrit la diffraction des rayons X utilisée pour caractériser la structure cristalline de la matière, et la tomographie X permettant d'obtenir une représentation d'un échantillon en 3D.

## 2.2 Spectroscopie de fluorescence des rayons X

La spectroscopie par fluorescence X (XRF) est une méthode de caractérisation chimique des matériaux largement employée dans divers champs d'application. Cette technique trouve son utilité en paléolimnologie [Davies15, Kylander12], pour évaluer la granulométrie des sédiments lacustres stratifiés au Canada [Cuven10], ou encore pour examiner les processus sédimentaires et les changements climatiques durant le Dernier Maximum Glaciaire [Jouve13]. L'usage de la fluorescence X à haute résolution s'avère pertinent pour l'analyse des séquences sédimentaires du Lac Lachet en France [Kylander11]. En combinaison avec d'autres approches, elle contribue à l'analyse géochimique des squelettes calcitiques de crinoïdes [Gorzelak13]. La XRF est également un outil précieux en biologie et en sciences de l'environnement [De Samber08, Kaulich09, McIntosh15], pour l'analyse des éléments traces *via* l'imagerie par micro-fluorescence X en mode confocal [Vincze04], pour déterminer la répartition d'éléments spécifiques dans les os humains [Zoeger08], pour l'imagerie quantitative élémentaire des tissus [Wróbel17], ou pour localiser le cuivre et les éléments traces dans les tumeurs mammaires [Farquharson07]. Associée à la spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (XANES), elle permet d'étudier les variations de la concentration en sulfates atmosphériques capturés dans les stalagmites [Frisia05]. Son application s'étend à l'analyse de sculptures

polychromes brésiliennes [Freitas19], à la recherche de cadmium dans le riz [Tefera20], et elle est comparée au MEB pour l'analyse de composants électriques [Komatani13]. Couplée à la diffraction des rayons X (DRX) et au XANES, elle permet de réaliser des micro-analyses sur des sédiments tertiaires [Denecke07]. La XRF est aussi utilisée pour l'examen d'objets historiques tels que les pièces de monnaie médiévales polonaises [delHoyo-Meléndez15], des papiers peints décoratifs du début du XIXe siècle [Castro07], l'étude de céramiques anciennes [Papadopoulou06], ainsi que les manuscrits de la mer Morte [Lachmann16, Mantouvalou11]. Elle intervient également dans l'analyse des éléments traces dans les carbonates [De Winter17]. Kanngießer et al. [Kanngießer07] ont mis au point une technique basée sur la XRF pour l'analyse tridimensionnelle de spécimens biologiques.

### 2.2.1 La fluorescence X

La fluorescence X est un phénomène physique qui consiste en l'émission d'un photon X lors de la relaxation d'un atome ionisé en couche électronique interne par un photon X primaire. En effet, lorsqu'un photon X primaire touche un atome dans l'échantillon cible, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Ce photon peut céder une partie ou la totalité de son énergie à un électron des couches profondes de cet atome. Si le photon cède la totalité de son énergie, il sera annihilé, l'électron sera éjecté et l'atome deviendra ionisé, ce qui correspond à un état excité. Pour retrouver un état stable, un électron des couches externes va remplacer l'électron éjecté. Lors de ce processus, une énergie sera émise sous la forme d'une radiation électromagnétique dans la même gamme que l'énergie des rayons X. Ce processus s'appelle la fluorescence X. L'énergie de ce rayonnement $E$ est liée au numéro atomique $Z$. En effet, Moseley [Moseley13, Moseley14] a découvert qu'il existe une relation entre le rayonnement caractéristique $E$ et le nombre atomique $Z$ appelée loi de Moseley :

$$E = C_1 \cdot (Z - C_2)^2 \tag{2.1}$$

où $C_1$ et $C_2$ sont des constantes qui dépendent des couches électroniques impliquées dans l'émission. Lorsqu'un atome est ionisé dans les couches internes, l'électron éjecté sera remplacé par un électron de couche supérieure, cette couche devient par la suite ionisée à son tour et récupère un électron d'un couche supérieure, jusqu'à la couche la plus externe qui va récupérer un électron du continuum après quoi l'atome sera de nouveau dans un état stable. Lors du processus de transition, l'énergie émise est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie caractérisant ces couches. L'émission de cette énergie peut se faire par deux processus en compétition, les photons X et les électrons d'Auger [Auger25]. Chacune des orbites électroniques (les orbites K, L et M, figure 2.1) d'un atome a un niveau d'énergie spécifique, et la différence d'énergie entre ces orbites $\Delta E$ permet de caractériser chaque atome. Cela va permettre de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon et sous certaines conditions de quantifier ces éléments.

### 2.2.2 Les diffusions élastiques et inélastiques

D'autres phénomènes peuvent se produire lors de l'interaction entre les photons X primaires et les atomes. Parmi ces phénomènes, on trouve les diffusés élastiques et inélastiques (*Rayleigh scattering*

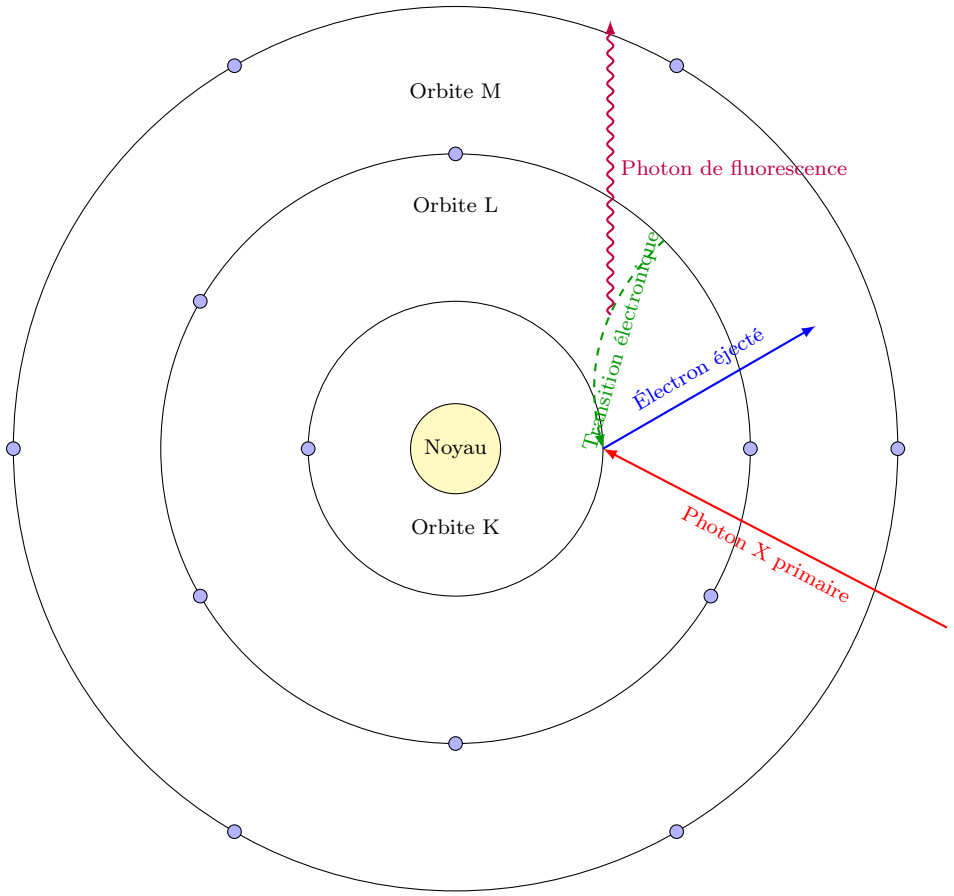



FIGURE 2.1 – Modèle planétaire des orbitales électroniques d'un atome. Les orbitales réelles dans l'espace ne sont pas nécessairement sphériques et ne sont pas régulièrement espacées comme sur ce schéma. L'intérêt de ce schéma est de rendre visible l'organisation en couches successives d'énergie de liaison avec le noyau décroissante du coeur vers l'extérieur. Le dessin du phénomène de fluorescence X est ainsi plus lisible.

et *Compton scattering*, respectivement). En effet lorsqu'un photon X primaire interagit avec le nuage électronique de l'atome, il peut être dévié de sa trajectoire sans que son énergie soit modifiée, dans ce cas on parle de diffusion élastique. Dans d'autres cas, le photon peut céder une partie de son énergie initiale au nuage électronique sans être annihilé ; on parle alors de diffusion inélastique. L'intensité des diffusions dépend en partie du numéro atomique $Z$ moyen de l'échantillon. La probabilité de diffusion inélastique dépend de la densité d'un échantillon. L'équation est [Itou15] :

$$dN = \Phi_0 t_1 t_2 \rho_e dV \frac{d\sigma_{\mathrm{KN}}}{d\Omega}, \tag{2.2}$$

La probabilité de diffusion est donc proportionnelle à la densité électronique de l'échantillon. Ceci n'est toutefois observable directement que pour un échantillon de faible taille. Pour les échantillons épais, la transmittance aux rayons X de l'échantillon ($t1$ et $t2$ dans l'équation) devient prédominante. Cela est particulièrement vrai lorsque l'irradiation et la détection sont effectués du même côté de

l'échantillon. Cette probabilité décroît fortement avec $Z$ et dans des mesures sur échantillon épais, le signal Compton sera plus intense pour des échantillons de faible densité. La diffusion Rayleigh croît également avec le Z moyen de l'échantillon mais la dépendance n'est pas linéaire ; le Z est affecté d'une puissance supérieure à 1 [Cesareo01]. Tout comme pour le signal Compton, l'épaisseur de l'échantillon intervient et conduit à une baisse du signal Rayleigh sur les échantillons épais. Les deux signaux évoluent donc dans le même sens mais pas de la même manière et le rapport Compton sur Rayleigh est un bon proxy de la densité d'un échantillon [Thanh20].

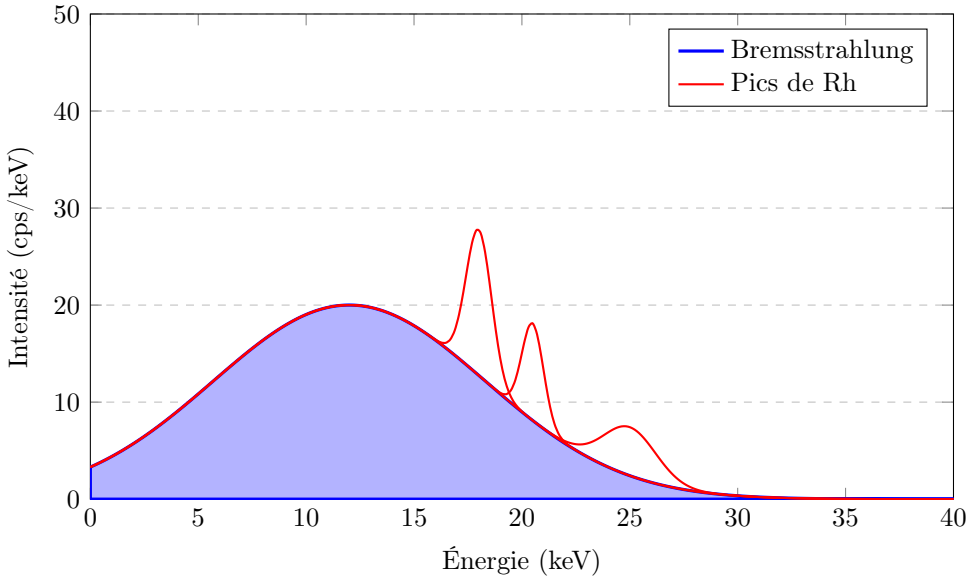



FIGURE 2.2 – Spectre représentant le signal émis par le tube de rayons X avec effet de Bremsstrahlung et pics de Rh(Rhodium).

#### 2.2.2.1 Rayons X

La source des rayons X est généralement composée d'un tube à rayons X et d'une alimentation. Le tube est composé d'une anode et d'une cathode. Lorsqu'un courant électrique passe par la cathode (généralement composée de tungstène), celle-ci libère des électrons qui sont accélérés vers l'anode. Lors du bombardement de l'anode par les électrons, une partie de leur énergie cinétique se transforme en photon X par deux effets :

— l'effet *Bremsstrahlung* qui correspond à une diffusion inélastique des électrons dans l'anode, l'énergie perdue par ces électrons est partiellement convertie en photons X. Le *Bremsstrahlung* consiste en des photons d'énergie comprise entre 0 keV et $X$ keV, $X$ étant la tension d'accélération des électrons entre la cathode et l'anode du tube. Les photons les plus nombreux sont ceux de basse énergie et le nombre de photons décroit vers l'énergie $X$ keV. Toutefois, les membranes entre le détecteur et l'échantillon absorbent préférentiellement les photons de basse énergie et le *Bremsstrahlung* arrivant sur l'échantillon forme une courbe continue bombée avec un signal intense aux énergies moyennes et des valeurs tombant à zéro aux basses et aux

hautes énergies.

— la relaxation des atomes de l'anode ionisés en couche profonde par les électrons engendre des pics d'émission correspondant au matériau dont est fait l'anode, ce sont les émissions spécifiques des atomes de l'anode et ils s'ajoutent au *Bremsstrahlung*.

L'interaction entre les rayons X et les atomes peut donner lieu à plusieurs phénomènes. Le premier est l'inhibition des photons X primaires lors de l'éjection des électrons des couches internes de l'atome ; ce phénomène est la photoionisation qui correspond à la phase d'excitation des atomes qui se relaxeront par fluorescence X ou émission Auger. Les autres phénomènes sont les diffusions Compton et Rayleigh et la création de paires électron-positon pour des photons de très haute énergie sortant du cadre de cette thèse.

### 2.2.3 Les dispositifs de la XRF

Il existe différents types de dispositifs XRF, mais ils partagent en général plusieurs composants en commun comme (figure 2.3) :

— **une source de rayon X** : cette source peut être soit un tube de rayons X dans les dispositifs de laboratoire, une source radioactive pour les dispositifs portables ou encore un rayonnement synchrotron ;

— **des optiques et des filtres** : les optiques sont utilisées pour modifier la distribution d'énergie du rayonnement ou pour réaliser une mise en forme du faisceau ;

— **un dispositif pour l'échantillon** : il est présent dans les machines de laboratoire et non dans les appareils portables. Il permet de positionner et, en général, de déplacer l'échantillon selon les trois axes $x$, $y$ et $z$ ;

— **un détecteur** : le détecteur a pour fonction de capter les photons émis par l'échantillon et de les convertir en un signal électrique qui peut être enregistré par la machine. On peut retrouver deux types de détecteurs. Les détecteurs qui captent la longueur d'onde du photon émis et, dans ce cas, on parle d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS). Les détecteurs qui captent l'énergie du photon sont des spectromètres dispersifs en énergie (EDS). Un WDS permet de mieux discriminer les interférences lorsque les photons ont une énergie proches mais il faut choisir *a priori* les éléments à chercher, tandis qu'un EDS permet de capter tous les photons émis par l'échantillon sans avoir besoin de sélectionner les éléments à détecter.

À titre d'illustration, le spectromètre Bruker Tornado M4 (figure 2.4), équipé d'un tube à rayons X à anode de rhodium (Rh) et de deux détecteurs à dérive en silicium (SDD), permet l'acquisition de cartes élémentaires $\mu$-XRF sous forme d'images hyperspectrales, comme illustré sur la figure 2.5. Ces images se présentent sous la forme d'une image hyperspectrale de dimensions $m \times n \times p$, où $m, n$ représentent les dimensions spatiales et $p$ la dimension spectrale. Cet instrument est capable d'analyser des échantillons de 15 cm $\times$ 20 cm et pesant jusqu'à 4 kg. La taille maximale de l'image dépend de la taille du disque dur de l'équipement. La résolution spatiale maximale est de 20 $\mu$m.

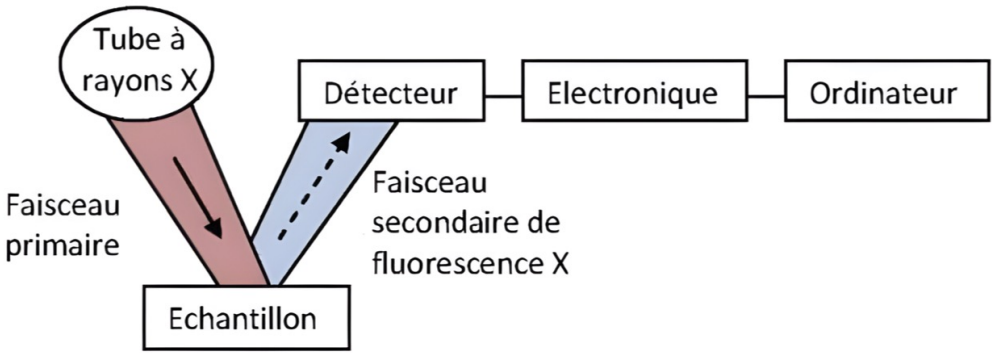



FIGURE 2.3 – Illustration d'un dispositif XRF [Thirion-Merle14]




FIGURE 2.4 – Machine Burker Tornado M4 présente au sein du service SCMEM du laboratoire GeoRessources

## 2.3 La diffraction des rayons X

### 2.3.1 Introduction

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique qui utilise les rayons X pour caractériser la structure cristalline des matériaux. Cette méthode est largement utilisée pour diverses applications, notamment dans le domaine de la géologie, comme par exemple pour l'étude et la caractérisation des amphores, ou pour surveiller le processus de cristallisation [Blagden03], pour l'analyse chimique et la classification des minéraux [Hanawalt38]. La DRX est aussi utilisée pour l'analyse des poudres dans le domaine minier ou dans l'industrie de cimenterie [Clark36, Berger66, Ballantyne68, Stutzman96]. Elle est aussi utilisée dans le domaine pharmaceutique [Byard05, Suryanarayanan91, Yamada07, Bates07, Newman08]. Elle permet de faire des études sur la cristallinité de différents produits médicaux comme les antibiotiques [Pikal78, Kamat88, Makoto90],

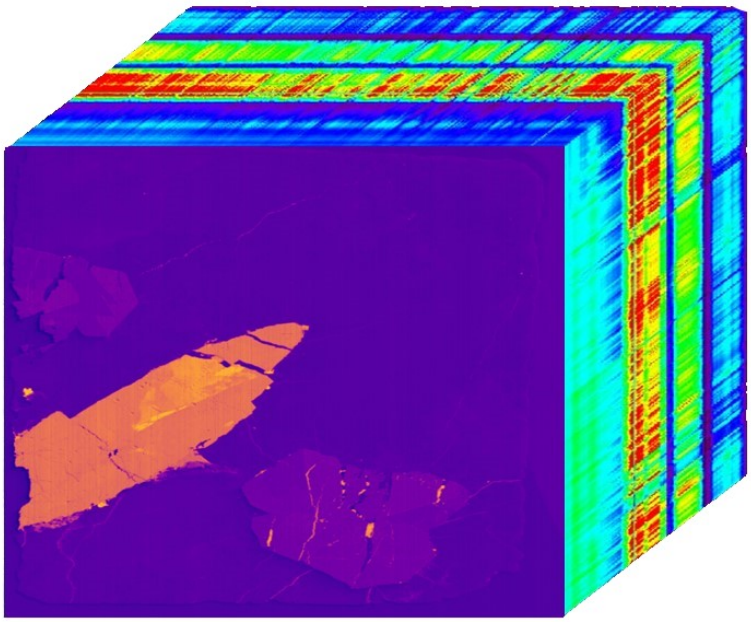


FIGURE 2.5 – Exemple d'une image hyperspectrale acquise à l'aide d'un dispositif $\mu$-XRF

ou d'autres substances médicales et pharmaceutiques [Black77, Clas95, Imaizumi80, Fukuoka86]. On peut aussi trouver d'autres utilisations de la DRX dans le domaine médical en complément aux autres techniques d'analyse plus classiques (scanner, analyses sanguines ..etc), comme par exemple pour l'étude et la caractérisation des structures osseuses [Peters00] [Amprino52], de la cornée [Worthington85], et du cartilage articulaire [Mollenhauer02]. On utilise aussi la DRX dans l'étude d'autres produits organiques comme les micro-cristaux dans la cellulose, [Nakai77] ou les cristaux dans le lactose [Nakai82]. Elle est utilisée dans d'autres cas pour analyser certains types de poudres comme du noir de carbone [Otwinowski97] et des polymères [Poulin-Dandurand79]. La DRX est la technique de première approche et de référence en minéralogie. La liste des études faisant appel à cette technique est donc extrêmement longue mais l'on peut citer de manière arbitraire des exemples d'analyses de minéraux contenant du magnésium, du molybdène, de l'étain, de l'argent,... [Tsirelson98, Sciau04, Moreau71, Lu01, Dezanneau04, Lebedev10, Harada70, Belío-Reyes09] .

### 2.3.2 Principe de la diffraction

La diffraction des rayons X est un phénomène physique lié aux structures cristallines dans lesquelles les atomes sont positionnés. En effet, la diffraction est le produit de la cohérence de phase entre des photons X diffusés élastiquement par les structures cristallines présentes dans l'échantillon. Lorsque les atomes présents dans le cristal diffusent élastiquement des photons X, les rayons X peuvent être représentés par des ondes sphériques centrés sur les atomes. Selon les chemins que ces ondes prendront, des différences de longueur de chemin vont créer des décalages de phases entre

les ondes. On parle de cohérence de phase lorsque la différence entre les longueurs de chemins est nulle ou qu'elle est un multiple entier de la longueur d'onde. La différence de longueur entre les chemins pris par deux ondulations quelconques peut être caractérisée par une déviation $\delta$. Quand les deux phases sont parfaitement en cohérence, la valeur de cette déviation sera un multiple entier de la longueur d'onde $\lambda$. Les deux ondes seront alors combinées et forment par la suite la même onde avec une amplitude qui sera doublée. Dans le cas où il n'y a pas de cohérence de phase, la valeur de $\delta$ ne sera pas un multiple de la longueur d'onde $\lambda$. Un cas spécifique est lorsque $\delta$ est égal à $\lambda/2$ ; dans ce cas les deux ondes sont en opposition de phase et vont s'annuler mutuellement, du fait de leurs amplitudes opposées. En fonction des chemins pris par ces ondes, d'autres situations peuvent se manifester entre les deux cas précédents. La relation entre la différence de chemin entre les rayons X diffusés et le multiple de la longueur d'onde des rayons incidents s'appelle la loi de Bragg. Cette loi intègre ce que l'on appelle l'angle de Bragg $\theta$ qui correspond à l'angle d'incidence formé entre le faisceau des rayons transmis et le plan normal formé par les atomes dans le cristal (ou le demi angle de la déviation de rayons X par le plan cristallin). Les atomes dans le cristal sont rangés dans un réseau périodique avec un espacement interplanaire $d$ (figure 2.6). La diffraction sera détectable lorsque la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{2.3}$$

où $n$ est l'ordre de réflexion qui correspond au nombre de longueurs d'onde dans la différence de trajet entre les rayons X diffractés provenant de plans cristallins adjacents.

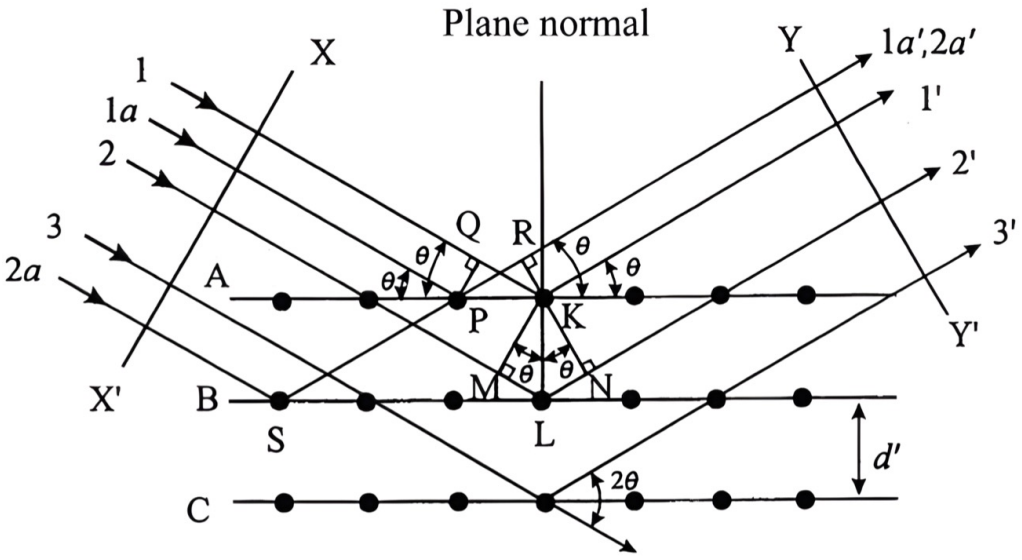



FIGURE 2.6 – Illustration de la diffraction produite avec la position de Bragg [Waseda11]

### 2.3.3 Les structures cristallines des atomes

La cristallographie étudie comment les cristaux sont construits à partir de petites unités, appelées cellules unitaires, qui se répètent indéfiniment dans l'espace. La structure des cristaux peut être décrite par un réseau avec un groupe d'atomes à chaque point du réseau. Les cristaux sont classifiés en 32 groupes ponctuels basés sur huit types d'éléments de symétrie et en sept systèmes cristallins qui comprennent 14 types de réseaux de Bravais.

En ajoutant des groupes ponctuels, des réseaux de Bravais (Figure 2.7), des axes hélicoïdaux et des axes de réflexion glissée, on obtient 230 classifications spatiales. Chaque cristal appartient à l'un de ces groupes spatiaux. Un réseau ponctuel tridimensionnel est une disposition de noeuds dans l'espace, chacun partageant le même environnement. La petite unité qui se répète est la cellule unitaire, définie par trois vecteurs et les angles entre eux, appelés paramètres ou constantes de réseau.

Il existe plusieurs opérations de symétrie macroscopique : réflexion, rotation, inversion et inversion rotatoire. Par exemple, un cube a plusieurs plans de symétrie et peut montrer une symétrie de rotation autour d'un axe.

### 2.3.4 Le diffractomètre

Un appareil de mesure nommé diffractomètre se caractérise par sa structure bimoteur rotative indépendante. Il existe principalement deux types de diffractomètre :

— Le diffractomètre sur monocristal, qui permet une caractérisation complète du réseau cristallin en mesurant les longueurs des vecteurs et les angles,

— Le diffractomètre sur poudre, conçu pour analyser des échantillons polycristallins ou pulvérulents.

C'est ce deuxième type, pertinent pour la présente étude, qui est décrit ci-après. Il est conçu pour capturer les données relatives à l'intensité d'un rayonnement X diffracté par un échantillon en poudre, en faisant varier l'angle pour répondre aux exigences de la loi de Bragg. Son objectif principal est de mesurer les distances interréticulaires (les « d » de la loi de Bragg) pour identifier un minéral par comparaison avec une base de données de référence.

La configuration fondamentale de cet équipement se compose de trois constituants majeurs : le générateur de rayons X, le support d'échantillon et le capteur, tous disposés le long de la périphérie d'un cercle dénommé « cercle de focalisation » (figure 2.8).
La configuration la plus courante utilise un faisceau incident monochromatique (une seule longueur d'onde). On place un échantillon de poudre cristalline sur une plaque plane au centre du dispositif. Au cours de l'analyse, l'axe complémentaire effectue une rotation double par rapport à l'axe principal, une méthode désignée sous le terme de « balayage $\theta$-$2\theta$ ». Cette technique garantit que l'angle entre le plan de l'échantillon et le faisceau incident reste égal à celui du faisceau diffracté. On mesure ainsi l'intensité diffractée en fonction de l'angle pour déterminer les distances interréticulaires. Plus rarement, une autre configuration peut être utilisée : le faisceau incident est polychromatique (large spectre de longueurs d'onde ou "blanc") et l'angle de diffraction est, lui, maintenu fixe. Dans ce cas, pour un angle $2\theta$ donné, la loi de Bragg est

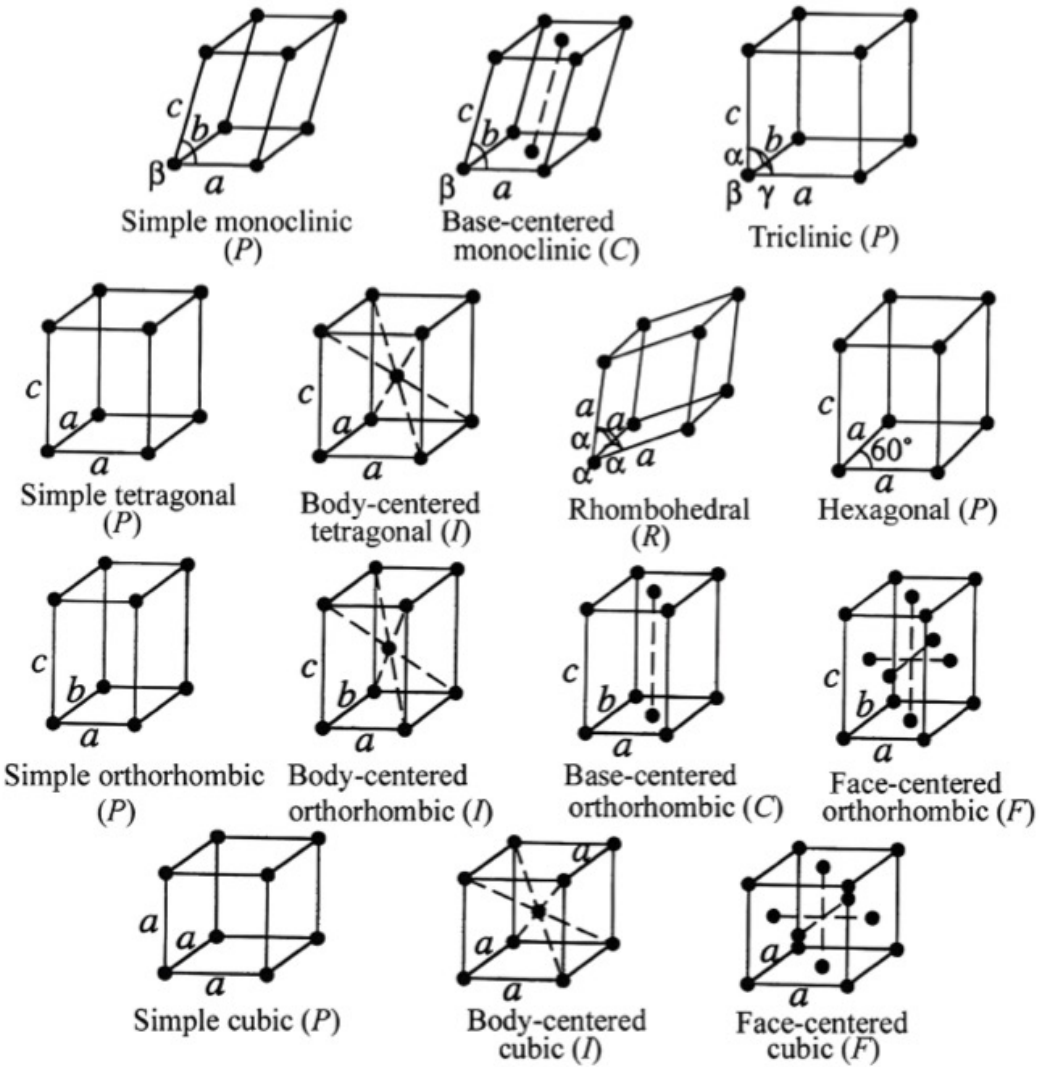



FIGURE 2.7 – Exemple de structure cristalline des atomes [Waseda11]

satisfaite pour chaque famille de plans cristallins par une longueur d'onde différente. Le détecteur mesure donc l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde). C'est ce phénomène qui se produit de manière parasite dans un spectromètre de fluorescence X (XRF), où le faisceau blanc primaire peut être diffracté par les cristallites du même échantillon, créant des raies de diffraction qui se superposent au spectre de fluorescence et doivent être identifiées.

Pour réduire la dispersion angulaire et accroître la précision spatiale des faisceaux incident et diffracté, on insère des dispositifs de fentes dans leur trajet. On utilise aussi une fente de Soller, composée d'une série de lamelles métalliques fines et parallèles, alignées avec le plan du cercle du diffractomètre, afin de limiter la dispersion verticale des faisceaux. Les fentes divergentes et les fentes de diffusion contrôlent la dispersion latérale des rayons, tandis que la fente réceptrice, située devant le détecteur, définit la résolution spatiale. L'aspect crucial d'un diffractomètre réside non

seulement dans la limitation de la dispersion par ces fentes, mais également dans la concentration du faisceau diffracté à travers la fente réceptrice. Ce concept de collimation et de focalisation, nommé para-focalisation, optimise la mesure de l'intensité et renforce la résolution.

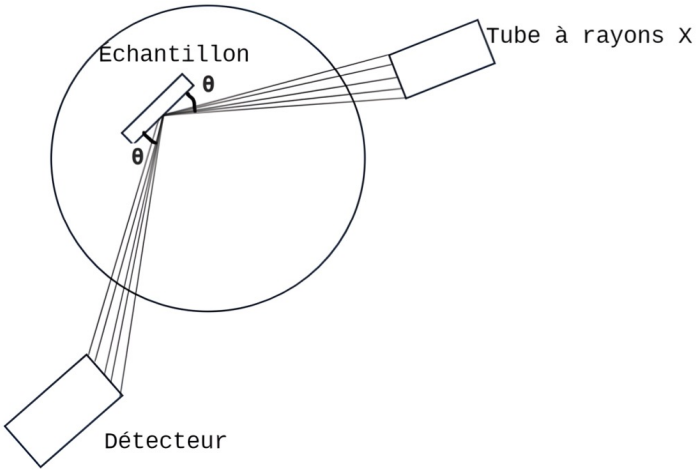



FIGURE 2.8 – Exemple du fonctionnement d'un diffractromètre

## 2.4 La tomographie

### 2.4.1 Introduction

La tomographie X est une technique d'imagerie tridimensionnelle non destructive qui permet une caractérisation approfondie de divers types d'échantillons. Cette méthode est mise en oeuvre dans de nombreux secteurs. Elle est notamment utilisée dans divers secteurs de l'industrie, incluant la recherche et le développement, pour l'étude, la caractérisation et la visualisation de différents types de matériaux allant de la fibre plastique [Zanini23], aux mousses [Ercelik24] et dans l'industrie pétrochimique en général [Akin03], ainsi que les batteries électriques, un secteur qui connait un engouement de plus en plus grandissant ces dernières années [Evans23, Lu20, Silva23]. Dans le domaine aérospatial [Naresh20], elle est employée pour l'étude des polymères [Garcea18] et des matériaux composites [Emerson17, Nikishkov13, Straumit18]. Elle est également utilisée pour analyser des matériaux qui composent les éoliennes [Wang18]. De même, elle permet de faire des analyses sur le comportement des fibres et résines lors de processus de fabrication ou pour le contrôle de la qualité de ces fibres [Ali20, Ali19, Hemmer18, Sisodia16], ou d'un autre coté les fibres naturelles tissées [Bruni-Bossio19]. On peut citer encore son utilisation dans le domaine agroalimentaire pour l'étude des aliments ou l'évaluation de la production agricole [Schoeman16, Kotwaliwale14]. La tomographie est aussi une technique qui est largement utilisée dans le domaine de l'archéologie où elle est par exemple employée pour numériser des artefacts anciens [Abel11]. Un autre domaine qui utilise largement cette technique est la géologie, notamment pour l'étude des sols, et des différents

types de minerais qui sont exploités dans différents types de gisements [Baveye10, Bhuiyan13] ou des études paléontologiques [O'Connor10, Haubitz88, Copes16]. Mais cette technique joue aussi un rôle important dans l'étude des êtres vivants, que ça soit pour visualiser différents types de tissus biologiques [Shearer16, Marxen08], ou pour l'aide dans le diagnostique de plusieurs maladies allant du covid-19 [Pontone21], aux cancers [Miles02, Boone06, Haaga76] , et d'autres maladies encore [Genant87, Rao98]. Elle est même utilisée pour faire des études sur les greffes et implants dans le corps humain [Cartmell04, Trieb19].

### 2.4.2 Principe de la tomographie X

La tomographie par rayons X a pour objectif de créer une image tridimensionnelle d'un objet en utilisant les projections recueillies lors du passage des rayons X à travers cet objet. Elle peut être considérée comme une suite de la radiographie 2D, elles exploitent toutes les deux l'effet d'absorption des rayons X par les objets qu'ils traversent pour permettre de caractériser les contrastes de densité présents dans l'objet. La tomographie à rayons X se base sur l'analyse des interactions entre un faisceau de rayons X et la matière qu'il traverse. Cette technique se décline en deux variantes principales : la tomographie en absorption et la tomographie à contraste de phase. Dans le cas de la tomographie en absorption, l'image reconstruite représente la fonction d'atténuation des photons X au sein de l'objet examiné. Autrement dit, elle mesure la quantité d'énergie absorbée par l'objet, ce qui permet de déduire sa densité. Pour la tomographie à contraste de phase, l'information reconstruite est relative à la modification de la phase de l'onde électromagnétique des rayons X après leur passage à travers l'objet. Cette méthode est particulièrement utile pour visualiser des structures fines ou des interfaces subtiles qui ne sont pas aisément détectables par la tomographie en absorption, tout comme la $\mu$-XRF qui ne peut avoir de tels niveau de détails.

La tomographie par rayons X est une méthode de transmission où l'objet à étudier est placé entre une source de rayons X et un détecteur. Les projections recueillies sous différents angles permettent ensuite de reconstruire une image tridimensionnelle de l'objet. C'est ici que le théorème de Radon entre en jeu, en fournissant les bases mathématiques nécessaires à cette reconstruction. Énoncé par Johann Radon en 1917, ce théorème stipule qu'il est possible de reconstituer une fonction bidimensionnelle à partir de ses projections linéaires intégrales. En d'autres termes, il est possible de retrouver la structure interne d'un objet en analysant les données collectées sous différents angles de vue.

Le phénomène intéressant dans la tomographie est celui de l'inhibition. En effet, l'image radiographique mesure l'absorption des rayons X émis par le tube *via* l'inhibition des photons X lorsqu'ils interagissent avec les atomes de l'objet. De ce fait c'est le nombre de photons qui traversent l'objet qui est pris en compte. L'atténuation de l'intensité du faisceau lorsqu'il traverse un objet d'une épaisseur $L$ peut être décrite par :

$$I = I_0 e^{-\mu_g L} \tag{2.4}$$

où $\mu_g$ est le coefficient global d'atténuation qui s'écrit

$$\mu_g = \mu_{\text{Compton}} + \mu_{\text{Rayleigh}} + \mu_{\text{inhibition}} + \mu_{\text{électron-positon}} \tag{2.5}$$

Les effets autres que l'inhibition résultant de l'interaction photons-matière sont considérés comme du bruit et peuvent affecter la qualité et la netteté de l'image radiographique. Pour cela des filtres (aluminium ou cuivre) sont utilisés pour minimiser ces effets et maximiser l'effet d'inhibition.

#### 2.4.2.1 Techniques d'acquisition

Il existe plusieurs types de tomographes à rayons X qui peuvent se différencier par le dispositif d'acquisition ou par la nature géométrique du faisceau du tube d'émission (figure 2.9).

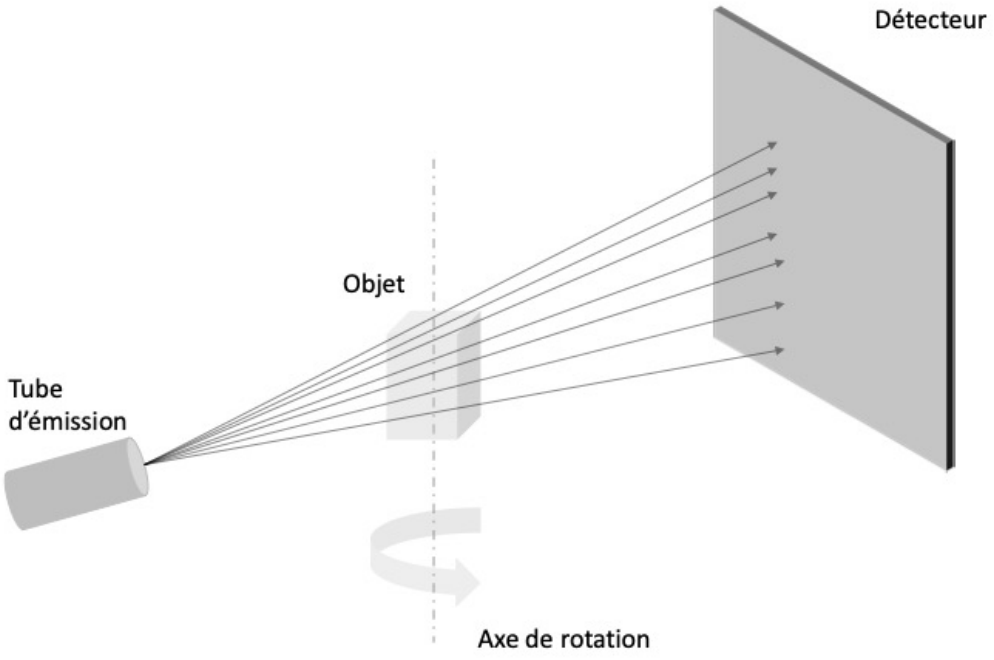



FIGURE 2.9 – Exemple de fonctionnement d'un tomographe

**Dispositif d'acquisition** Le premier type de dispositif a une configuration où l'objet reste fixe sur un axe tandis que la source et le détecteur de rayons X sont en mouvement de rotation autour de l'objet durant la durée d'acquisition. Ce type de scanner est particulièrement utilisé dans le domaine médical, ou généralement pour scanner les êtres vivants. La résolution de ce système dépend principalement de la taille des pixels, de leur écartement, ainsi que de la taille de la matrice du détecteur et celle du point focal du tube à rayons X. Le deuxième type de dispositif possède une configuration où le tube d'émission et le détecteur restent fixes tandis que l'objet analysé est en mouvement rotatif. En outre, la position de l'objet peut être ajustable pour l'approcher de la source ou du détecteur,

ce qui va permettre d'ajuster la résolution de l'acquisition. En effet, plus l'échantillon est proche de la source plus la résolution est grande, et inversement. Ce deuxième type de configuration est utilisé dans des tomographes dite *ex vivo*.

**Géométrie du faisceau** Les tomographes peuvent être classifiés en trois catégories selon la géométrie de leur faisceau. La première, la géométrie en éventail, produit une image de projection 1D à partir d'un faisceau divergent et nécessite une combinaison de mouvements de rotation et de translation pour la reconstruction 3D, comme dans les scanners CT médicaux avec une trajectoire en spirale. La seconde, la géométrie conique, utilise un faisceau conique pour obtenir une image de projection 2D et permet une acquisition 3D en une seule rotation, sans mouvement de translation. Enfin, la géométrie parallèle requiert un faisceau de photons X parallèles, généralement produit par un synchrotron, et ne permet pas d'agrandissement en raison de l'absence de divergence du faisceau, avec la résolution dépendant directement de l'optique d'acquisition.

#### 2.4.2.2 Reconstruction de l'image tomographique

Afin de reconstruire une image tomographique 3D d'un objet (comme dans la figure 2.10), il faut utiliser les différentes projections bidimensionnelles acquises sous plusieurs angles. Dans chaque tomographe, il existe un réseau de détecteurs qui permettent de mesurer l'intensité des rayons qui pénètrent l'objet. Ces données-là seront par la suite utilisées pour calculer une distribution spatiale des coefficients d'atténuation à l'intérieur de l'objet, qui seront les valeurs de chaque voxel dans l'image 3D. On retrouve principalement deux types de données utilisées pour la reconstruction : les données brutes, qui sont directement collectées par les détecteurs selon les angles de projection, et les sinogrammes, qui sont des graphiques de données pour tous les angles de projection obtenus par la transformation de Radon. La reconstruction d'image en tomographie est un problème inverse, ce qui signifie que l'objectif est de récupérer l'objet original (distribution spatiale des coefficients d'atténuation qui constituent les voxels) à partir de l'ensemble de ces projections. Il existe plusieurs approches pour résoudre ce problème. L'une des méthodes couramment utilisée est la rétroprojection filtrée. Cette méthode implique les étapes suivantes : le filtrage des données brutes dans le domaine fréquentiel pour mettre en évidence les limites de l'objet, la rétroprojection des données filtrées selon les angles d'acquisition initiaux, et enfin la sommation de ces rétroprojections afin de reconstruire l'image 3D finale. Cependant cette méthode comporte certaines limitations qui peuvent affecter la qualité de l'image 3D reconstruite, notamment le nombre d'angles de projection, qui doit être suffisamment représentatif de l'objet, le niveau de filtrage, qui peut affecter la résolution spatiale et le niveau de bruit. Pour pallier ces problèmes une nouvelle famille d'algorithmes dite itératifs a vu le jour. Ces derniers ont largement été utilisés ces dernières années, notamment grâce à l'augmentation de la puissance de calcul des machines de traitement.



FIGURE 2.10 – Exemple d'un échantillon d'une demi carotte reconstruite en 3D (échantillon d'une demi carotte issue du gisement de Kylylahti en Finlande)

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre présente les principes de fonctionnement ainsi que les fondements théoriques des différentes méthodes analytiques mobilisées dans le cadre de cette thèse. Chacune de ces méthodes fera l'objet d'une description détaillée dans les chapitres suivants.

# Chapter 3

# Baseline estimation of hyperspectral images

## 3.1 Introduction

During the interaction between X-rays and matter, several phenomena can occur. One of these effects is the *Bremsstrahlung*, which is a continuous spectrum created by the braking radiation of electrons as they pass through the X-ray emission tube. This spectrum is superimposed on the fluorescence peaks and is therefore generally considered to be a nuisance signal that must be suppressed for better interpretation of the fluorescence signal. However, this signal contains useful information such as the electron density of the sample materials. One of the aims of this thesis is to exploit this information as a mean of obtaining the density at the surface of a sample from an XRF image. To do this, efficient extraction of the baseline accompanying the XRF signal is required. In this chapter, we present an algorithm capable of determining the baseline of a complete hyperspectral image. Unlike conventional methods that estimate the baselines of each of the image spectra separately, the proposed method performs this estimation jointly by incorporating spatial and spectral regularisations.

The proposed method is presented here in the form of the EUSIPCO 2023 [Sadeg23a] conference paper, supplemented by an experimental section from section 3.6 and after using complete maps from the Saint-Mélany and Northern Finland [Sadeg23b] deposits.

## 3.2 Baseline estimation

Hyperspectral imaging has received considerable interest in the last years as it is of major importance in many fields of application such as medical imaging [Lu14], remote sensing [Wolfe97], chemical characterization of materials [Thumm10, Kim21], and food quality control [Barbin13, Huang14]. This method allows to obtain more detailed information than those provided by conventional imaging techniques based only on three color channels or, at least, a few spectral bands. In contrast, each pixel of a hyperspectral image contains several spectral bands that can range from X-rays to

infrared.

The spectral-spatial information provided by hyperspectral imaging systems is often embedded in the so-called background spectrum related to the acquisition system or the imaged material. The latter often appears as a sample-independent smooth curve in the spectrum corresponding to a given pixel. Several methods have been proposed to fit and substract this baseline from raw spectra. Some of them are now discussed. Asymmetric Least Squares (ALS) [Eilers05] seeks to iteratively estimate the baseline using weights that penalize rapid changes. An improvement to this method, named Adaptive Iteratively Reweighted Penalized Least Squares (airPLS), uses an exponential weighting of the negative residuals [Zhang10]. Another improvement (Improved Asymmetrically Reweighted Penalized Least Squares, iarPLS) was recently proposed by Ye *et al.* [Ye20]. It uses an adjusted weighting formula to improve the baseline estimation when fitting small peaks in noisy data. Other approaches include Peaked Signal's Asymmetric Least Squares Algorithm (PSALSA) [Oller-Moreno14], Iterative Reweighted Spline Quantile Regression [Han18], and Statistics-sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping (SNIP) [Ryan88, Morháč97] based on peak clipping. The method proposed in [Mazet05] approximates the baseline with a polynomial function whose coefficients are estimated by minimizing a non-quadratic cost function.[Mazet13] also proposed a method for estimating both the baseline and spectral lines in multispectral images using a Bayesian formulation coupled with MCMC-based optimization. Another way to fit a baseline is to use deep learning techniques. For instance, Schmidt *et al.* [Schmidt19] proposed a convolutional neural network approach to estimate the baseline. A trained adversial neural network was also presented in [Liu21].

All of these methods aim to fit a baseline to a single spectrum associated with a pixel in a hyperspectral image. When processing a hyperspectral image, it is obviously useful to exploit neighboring pixels to improve baseline estimation. It is worth to mention that the algorithm presented in [Peng21] is able to perform baseline correction from multiple spectra collected several times for the same sample. The objective of this work is to propose an algorithm, tailored for hyperspectral images, and in which baseline estimation also accounts for the similarity of immediate neighboring pixels. We also propose an implementation scheme to avoid direct inversion of the underlying large matrices.

## 3.3 Single spectrum background estimation

Let $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^p$ be a $p$-point spectrum. Each point corresponds to a spectral band noted $y_i$, $i = 1, 2, \ldots, p$. It is assumed that $\mathbf{y}$ is the superposition of a smooth baseline $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^p$, the useful spectrum composed of peaks whose positions and intensities depend on the considered sample, and noise. When the intensity of all useful peaks is greater than the baseline, it has already been reported that estimating the latter using an asymmetric least squares-type method leads to better results [Mazet05]. Baseline correction can be formulated as the minimization of the following cost function:

$$J(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{p} \varphi(y_i - x_i) + \alpha ||\mathbf{D}_p \mathbf{x}||_2^2, \tag{3.1}$$

where $\varphi(x)$ is a non-quadratic and asymmetric function which strongly penalizes negative and small values of $x$ and whose cost is lower for large positive values. This property allows for robust estimation as the minimizer is less sensitive to outliers and/or large peaks in data than the squared error loss. In this work, we use the asymmetric Huber function defined as follows:

$$\varphi(x) = \begin{cases} x^2, & \text{if } x < s, \\ 2sx - s^2, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{3.2}$$

where $s \geq 0$ is a tuning parameter. Notation $||\cdot||_2$ stands for the Euclidean norm and $\mathbf{D}_p \in \mathbb{R}^{(p-1)\times p}$ is a finite difference matrix of order 1:

$$\mathbf{D}_p(i,j) = \begin{cases} -1, & \text{if } j = i, \\ +1, & \text{if } j = i+1, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{3.3}$$

The parameter $\alpha > 0$ allows one to control the smoothness of the baseline along the spectral dimension. As the objective function in (3.1) is not quadratic in $\mathbf{x}$, its minimizer cannot be expressed analytically. The method proposed in [Song15] consists in using a half-quadratic minimization which is more efficient than gradient methods. The half-quadratic minimization consists of introducing auxiliary variables $\mathbf{z} = [z_1, \ldots, z_p]^\top$ in a new criterion $K(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ that admits the same minimum as the original criterion $J(\mathbf{x})$:

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{z}) = \frac{1}{c} \sum_{i=1}^{p} \tfrac{1}{2} \left[ (y_i - x_i - z_i)^2 + u(z_i) \right] + \alpha ||\mathbf{D}_p \mathbf{x}||_2^2, \tag{3.4}$$

where $u(z) = \sup_x (c\varphi(x) - (x-z)^2/2)$ and $c = 1/2$ [Mazet05]. The criterion $K(\mathbf{x}, \mathbf{z})$ is half-quadratic because it is quadratic in $\mathbf{x}$ and convex in $\mathbf{z}$. The minimizer $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{z}})$ is calculated using an alternating approach: for a given $\mathbf{x}$, we seek for the minimizer over $\mathbf{z}$, and with this value the criterion is then minimized with respect to $\mathbf{x}$. Let $(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{z}^{(k-1)})$ be the solution at iteration $(k-1)$, and $(\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{z}^{(0)})$ as the initial point. At iteration $k$ we calculate:

$$\mathbf{z}^{(k)} = \arg\min_{\mathbf{z}} K(\mathbf{x}^{(k-1)}, \mathbf{z}) \Longrightarrow z_i^{(k)} = -(y_i - x_i^{(k-1)}) + c\varphi'(y_i - x_i^{(k-1)}), \tag{3.5}$$

$$\mathbf{x}^{(k)} = \arg\min_{\mathbf{x}} K(\mathbf{x}, \mathbf{z}^{(k-1)}) \Longrightarrow \mathbf{x}^{(k)} = (\mathbf{I}_p + \alpha \mathbf{D}_p^\top \mathbf{D}_p)^{-1} (\mathbf{y} + \mathbf{z}^{(k-1)}), \tag{3.6}$$

with $\varphi'(x) = 2\min(x, s)$ and $\mathbf{I}_p \in \mathbb{R}^{p\times p}$ is the identity matrix. We assume that the convergence is reached when $||\mathbf{x}^{(k)} - \mathbf{x}^{(k-1)}||_2 / ||\mathbf{x}^{(k)}||_2 < \epsilon$, where $\epsilon = 10^{-6}$ in this work.

## 3.4 Hyperspectral image background estimation

### 3.4.1 Algorithm

In this section, we present our proposed method to estimate the baseline of an entire data cube. Instead of considering spectra as independent from each other, we stack those spectra in a tensor $\mathcal{Y} \in \mathbb{R}^{m \times n \times p}$ along the third dimension while the first two represent the spatial dimensions. We then add a penalty to the cost function, accounting for the similarity of the baseline over neighboring pixels, to estimate the baseline $\mathcal{X} \in \mathbb{R}^{m \times n \times p}$ for the image $\mathcal{Y}$. Let us denote $\mathcal{A} \bullet_d \mathbf{B}$ the $p$-mode product of a tensor $\mathcal{A}$ and a matrix $\mathbf{B}$ [Kolda09]. In this product, summation is performed on the second index of the matrix $\mathbf{B}$, e.g., if $\mathcal{A} \in \mathbb{R}^{m \times n \times p}$ and $\mathbf{B} \in \mathbb{R}^{q \times m}$, then $\mathcal{A} \bullet_1 \mathbf{B} \in \mathbb{R}^{q \times n \times p}$ with $[\mathcal{A} \bullet_1 \mathbf{B}]_{ijk} = \sum_{\ell=1}^{m} \mathcal{A}_{\ell jk} B_{i\ell}$. The new cost function can be expressed as

$$J(\mathcal{X}) = \phi(\mathcal{Y} - \mathcal{X}) + \alpha ||\mathcal{X} \bullet_3 \mathbf{D}_p||_F^2 + \beta \left( ||\mathcal{X} \bullet_1 \mathbf{D}_m||_F^2 + ||\mathcal{X} \bullet_2 \mathbf{D}_n||_F^2 \right), \tag{3.7}$$

where $||\cdot||_F$ stands for the Frobenius norm and $\beta$ is the parameter that controls the spatial smoothness of the baseline. With a slight abuse of notation $\phi(\mathcal{Y} - \mathcal{X}) = \sum_{i,j,k} \varphi(\mathcal{Y}_{ijk} - \mathcal{X}_{ijk})$. The last term on the RHS of (3.7) penalizes large deviations of the baselines among connected pixels. It is also worth to notice that this penalty is separable along the two spatial dimensions. This choice is motivated by the need to design a fast algorithm able to process large data cubes.

Now, we need to vectorize equation (3.7) in order to build an algorithm estimating the entries of tensor $\mathcal{X}$. Let $\mathbf{x} = \text{vec}(\mathcal{X})$ and $\mathbf{y} = \text{vec}(\mathcal{Y})$, where $\text{vec}(\cdot)$ denotes the vectorization operator applied on a matrix or a tensor. We denote $\mathbf{X}_{(d)}$ the mode-$d$ matricization (or flattening) of the tensor $\mathcal{X}$; this operation arranges the mode-$d$ fibers to be the columns of the resulting matrix [Kolda09]. The following property will help us to express the matricization operation by means of Kronecker products [Kolda06]:

$$\mathcal{Y} = \mathcal{X} \bullet_1 \mathbf{A}_1 \cdots \bullet_N \mathbf{A}_N \iff \mathbf{Y}_{(d)} = \mathbf{A}_d \mathbf{X}_{(d)} \left( \mathbf{A}_N \otimes \cdots \mathbf{A}_{d+1} \otimes \mathbf{A}_{d-1} \otimes \cdots \mathbf{A}_1 \right)^\top, \tag{3.8}$$

where $\otimes$ stands for the Kronecker product. The vector form of the first term on the RHS of (3.7) can be easily expressed as

$$\text{vec}(\mathcal{Y} - \mathcal{X}) = \mathbf{y} - \mathbf{x}. \tag{3.9}$$

Moreover, using the flattening property in (3.8) and the fact that $\text{vec}(\mathbf{ABC}) = (\mathbf{C}^\top \otimes \mathbf{A})\text{vec}(\mathbf{B})$, we obtain:

$$\begin{aligned} \text{vec}(\mathcal{X} \bullet_3 \mathbf{D}_p) &= \text{vec}(\mathcal{X} \bullet_1 \mathbf{I}_m \bullet_2 \mathbf{I}_n \bullet_3 \mathbf{D}_p) \\ &= \text{vec}\left( \mathbf{I}_m \mathbf{X}_{(1)} (\mathbf{D}_p \otimes \mathbf{I}_n)^\top \right) \\ &= (\mathbf{D}_p \otimes \mathbf{I}_n \otimes \mathbf{I}_m) \text{vec}\left( \mathbf{X}_{(1)} \right) \\ &= (\mathbf{D}_p \otimes \mathbf{I}_n \otimes \mathbf{I}_m) \mathbf{x}, \end{aligned} \tag{3.10}$$

Proceeding in the same way for $(\mathcal{X} \bullet_1 \mathbf{D}_m)$ and $(\mathcal{X} \bullet_2 \mathbf{D}_n)$, we get:

$$\text{vec}\,(\mathcal{X} \bullet_1 \mathbf{D}_m) = (\mathbf{I}_p \otimes \mathbf{I}_n \otimes \mathbf{D}_m)\mathbf{x}, \tag{3.11}$$

$$\text{vec}\,(\mathcal{X} \bullet_2 \mathbf{D}_n) = (\mathbf{I}_p \otimes \mathbf{D}_n \otimes \mathbf{I}_m)\mathbf{x}. \tag{3.12}$$

Finally, equation (3.7) can be rewritten as follows:

$$J(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{y} - \mathbf{x}) + \alpha||(\mathbf{D}_p \otimes \mathbf{I}_{mn})\mathbf{x}||_2^2 + \beta||(\mathbf{I}_{np} \otimes \mathbf{D}_m)\mathbf{x}||_2^2 + \beta||(\mathbf{I}_p \otimes \mathbf{D}_n \otimes \mathbf{I}_m)\mathbf{x}||_2^2. \tag{3.13}$$

Therefore, the minimizer of $J(\mathbf{x})$ can be computed similarly to the one-dimensional case. The hyperspectral counterpart of the iteration in (3.6) is:

$$\mathbf{x}^{(k)} = \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{y} + \mathbf{z}^{(k-1)}), \tag{3.14}$$

except that here $\mathbf{z}^{(k)} \in \mathbb{R}^{mnp}$, and

$$\mathbf{A} = \mathbf{I}_{mnp} + \alpha(\mathbf{D}_p^\top \mathbf{D}_p) \otimes \mathbf{I}_{mn} + \beta \mathbf{I}_{mp} \otimes (\mathbf{D}_m^\top \mathbf{D}_m) + \beta \mathbf{I}_p \otimes (\mathbf{D}_n^\top \mathbf{D}_n) \otimes \mathbf{I}_m. \tag{3.15}$$

### 3.4.2 Implementation

As most of iterative algorithms for baseline correction, the proposed scheme involves the inversion matrix $\mathbf{A}$ in (3.15). This is a very challenging issue, both from memory requirement and calculation time points of view, because the dimension of the matrix is $mnp \times mnp$ which can be very large for large data cubes. Fortunately, as $\mathbf{A}$ is a sparse matrix containing only a small amount of non-zero entries, efficient iterative techniques have been developed to solve a system of linear equations of the form $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ without explicitly inverting matrix $\mathbf{A}$. For instance, we can cite the conjugate gradient and Lanczos algorithms [Coppersmith85, Odlyzko85] as well as the Wiedemann algorithm [Wiedemann86]. In this work, only the non-zero entries of $\mathbf{A}$ are stored in memory [1] and we use the preconditioned conjugate gradient method (PCG), as sketched in Algorithm 1. The Matlab code is available on request from the authors.

## 3.5 Experimental results

In this section, we will discuss the results obtained by applying the algorithm on both synthetic and real geological hyperspectral images.

### 3.5.1 Simulated data

In this first experiment, our objective is to assess the quality of the estimated background in a fully controlled setting; i.e. when the true baseline is perfectly known. The hyperspectral image is of size $10 \times 10 \times 1000$. Each pixel is a spectrum composed of a sum of narrow Gaussian peaks

1. The number of non-zero entries in $\mathbf{A}$ is linear in $mnp$.

**Algorithm 1:** Hyperspectral image baseline correction algorithm

**Input :** $\mathcal{Y} \in \mathbb{C}^{m \times n \times p}$, $s$, $\alpha$, $\beta$, $\epsilon$

Initialization: $\mathbf{y} \leftarrow \text{vec}\,(\mathcal{Y})$, $\mathbf{x}^{(0)} \leftarrow \mathbf{0}$, $\mathbf{z}^{(0)} \leftarrow \mathbf{0}$, $k \leftarrow 0$, $\mathbf{A}$ : `sparse`;

**repeat**

  $k \leftarrow k + 1$;

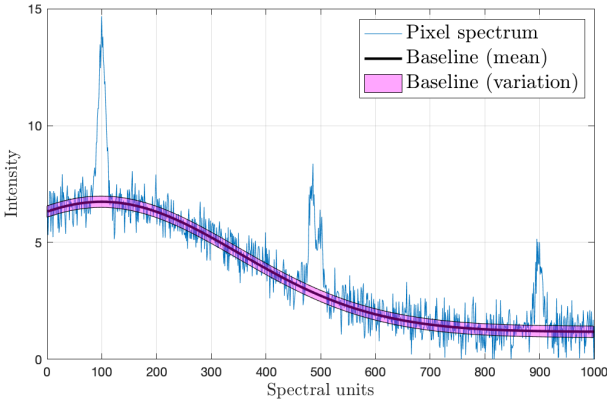
  $z_i^{(k)} \leftarrow -(y_i - x_i^{(k-1)}) + c\varphi'(y_i - x_i^{(k-1)})$, for $i = 1, \ldots, mnp$;

  $\mathbf{x}^{(k)} \leftarrow \texttt{pcg}(\mathbf{A}, \mathbf{y} + \mathbf{z}^{(k-1)})$;

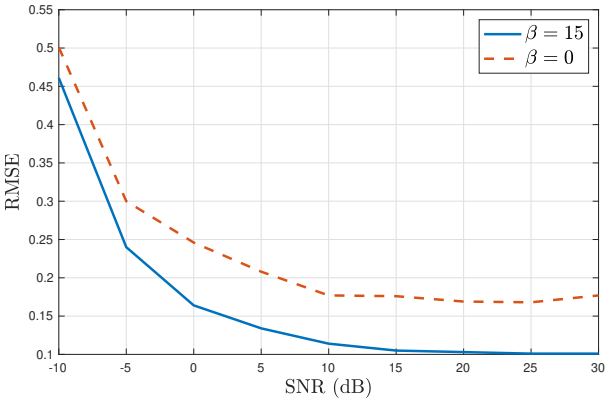
**until** $||\mathbf{x}^{(k)} - \mathbf{x}^{(k-1)}||_2 < \epsilon$;

$\mathcal{X} \leftarrow \texttt{unfold}(\mathbf{x})$;

**Output:** $\mathcal{X} \in \mathbb{R}^{m \times n \times p}$




(a) Example of a pixel spectrum with its baseline for SNR = 5 dB




(b) RMSE as a function of SNR

Figure 3.1 – Results of baseline fit on the simulated hyperspectral image

embedded in a wide Gaussian baseline and an additive zero-mean white noise. The baseline is subject to random shifts from one pixel to another; the amplitude of the shifts obeys a uniform law in the interval $[-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$. A spectrum extracted from the resulting image is shown in Figure 3.1(a). During our experiments we have tested different signal-to-noise ratios (SNRs) to compare the influence that have the spatial regularization on the baseline fitting. We use the root-mean-square error (RMSE) metric to assess the fitting quality; it is defined by $\text{RMSE} = ||\hat{\mathcal{X}} - \bar{\mathcal{X}}||_F / \sqrt{mnp}$, where $\hat{\mathcal{X}}$ and $\bar{\mathcal{X}}$ are the estimated and mean baseline over all pixels, respectively. The parameter $\alpha$ is set to 1500. As $s$ depends on the noise level, its value is fixed at each SNR so as to obtain the best fit. As can be seen in Figure 3.1(b), the RMSE decreases as the SNR increases. The RMSE obtained with a spatial regularization ($\beta = 15$) is smaller than the one with $\beta = 0$ even at small SNR.

### 3.5.2 Application on real geological data

The geological data comes from a $\mu$-XRF hyperspectral image obtained on a thin section of a solid sample from the Saint-Mélany Sn-W deposit in French Massif Central. This sample is composed of wolframite and cassiterite macro-crystals surrounded by quartz. During our experiment we imaged

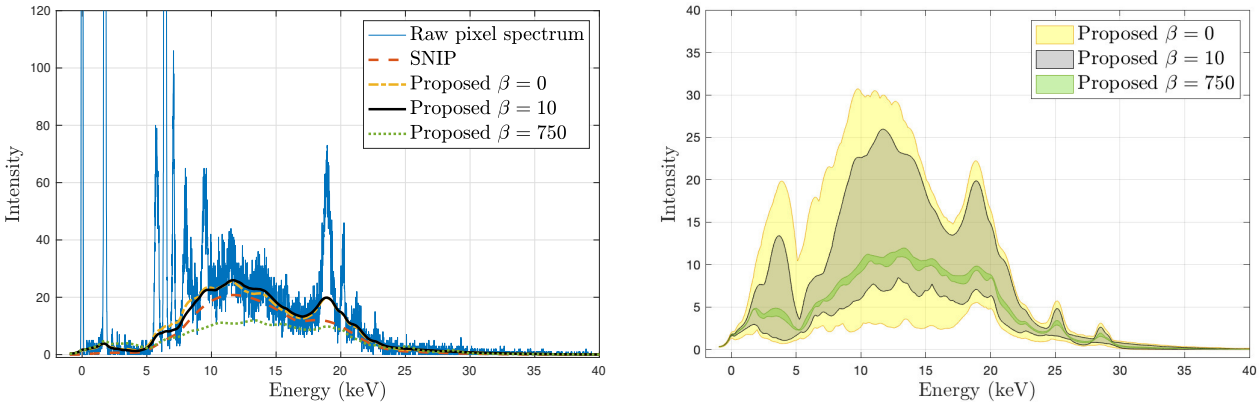
a subsection from this sample centered on a cassiterite crystal with quartz surrounding it. Data acquisition was done with a Bruker Tornado M4 equipped with a rhodium (Rh) tube working under a voltage of 50 kV and an intensity of 300 mA. Detection was done with two 30 $mm^2$ XFlash SDD detectors. The pixel size was set to 20 $\mu$m with a dwell time of 20 ms in each pixel.

Due to the low SNR, we performed spatial binning to group pixel patches of size $10 \times 10$ in one pixel of a new hyperspectral image. Hence, the original image of size $550 \times 550 \times 4096$ was reduced to $55 \times 55 \times 4096$ containing a total of 3025 spectra. The proposed algorithm is running under Matlab on a computer equipped with Intel Xeon 3.20 GHz with 32 GB of RAM. Different values of $\beta$ have been tested to see the effect of the spatial regularization on the baseline fitting. The other parameters were fixed: $\alpha = 1500$ and $s = 2.5$. The results are compared with those obtained using SNIP algorithm which is applied sequentially on each spectrum in the image. The half-window length in SNIP was set at 50.

As shown in Figure 3.2(a), when we do not apply spatial regularization to the hyperspectral image, we observe that the baseline follows too much the variations of the spectrum even in areas without peaks and picks up parts of the signal especially between 5 and 10 keV. When we set $\beta = 10$, we note that the baseline is smoother and passes through the lower parts of the peaks, especially at the fluorescence peaks, although it remains high at the scattering peaks from 18 to 23 keV. However, with a strong spatial penalty, the baseline does not average out the noise in areas where there are no spectral peaks. Using SNIP algorithm, we can see that the baseline is lower than the one obtained with the proposed algorithm with $\beta = 10$, particularly in the range 9–15 keV where we see that the former is clearly underestimated. When we compare all baselines together in Figure 3.2(b), we observe that, with spatial regularization, the curves become closer and closer as $\beta$ increases. With $\beta = 750$ ends with a baseline almost constant on the entire image, which is not expected as density influences the baseline shape and quartz has a much lower density compared to cassiterite. Hence, with $\beta = 10$ was chosen for the following steps.

Once the background of the image has been corrected, we perform K-means clustering to check whether the fluorescence information is preserved. In Figure 3.3, we show the clustering on the original data without extracting the baseline and with baseline extraction. We choose to cluster the data into three groups: the central cluster represents the cassiterite crystal, the second cluster is composed of quartz surrounding the crystal, and we added a third cluster for the other minerals present in small quantities in the sample and pixels in which more than one crystal was present. We note that the clustering applied to the raw image and the one applied to the corrected one are almost identical with no lost information from data peaks. Even if the calculated baseline sometimes enters peaks, that subtraction remains negligible compared to the preserved signal. Most subtraction of peaks from the baseline occurs on scattering peaks (18 to 23 keV), which holds no elementary information. At the same time, in Figure 3.3(c), we can observe the baseline of each cluster. Cluster "other" corresponds to pixels included or at the edge of the cassiterite crystal (Figures 3.3(a) and 3.3(b)). It is then expected that some cassiterite signal will be held into these pixels, which is visible with baselines "cassiterite" and "other" being similar (Figure 3.3(c)). On the contrary, the "quartz" baseline is really different with a much higher elevation between 5 and 23 keV, which is expected

from the lower quartz density. The ability of the algorithm to maintain this feature when the spatial regularization is not too high is essential in its applicability to geological samples.




(a) Baseline at one pixel

(b) Baseline distribution over all image pixels

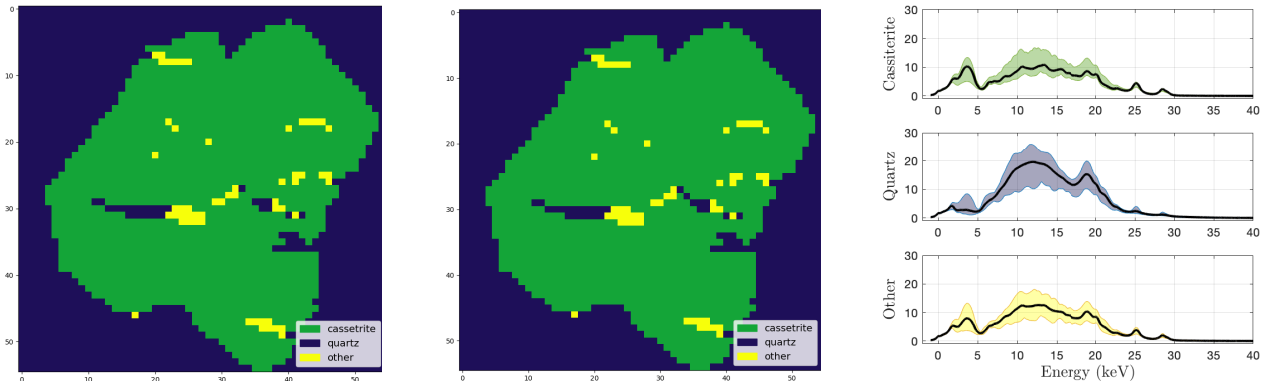
Figure 3.2 – Baseline fit on the geological hyperspectral image. (a) Example on a quartz cluster with various spatial regularization factors and SNIP. (b) Variability of the baseline on the entire image with the same spatial regularization factors as in (a)

## 3.6 Baseline estimation on the full map

After estimating the baseline on the cassiterite crystal, we applied the method to the image corresponding to the entire sample including the wolframite crystal and some minerals present in small quantities. We acquired a $\mu$-XRF map of size $1650 \times 1169 \times 4096$ and, to improve the signal-to-noise ratio, we performed spatial binning of $6 \times 6$ and spectral binning of 2, which reduced the image size to $275 \times 195 \times 2048$. The parameters used for this study are $s = 2.5$ , $\alpha = 1500$ and $\beta \in \{0, 1.5\}$.

Figure 3.4 shows the estimated baseline on a wolframite pixel and a quartz pixel. On the quartz pixel, we observe that there is no significant difference between the baselines obtained with $\beta = 0$ and $\beta = 1.5$. In contrast, for the wolframite pixel, we clearly observe an improvement in baseline estimation especially below the main W L-fluorescence peaks in the 8 to 12 keV.

We also performed clustering using the k-means algorithm on the baselines extracted from the hyperspectral image, on one hand, and on the fluorescence data, on the other hand, as shown in figure 3.5. By comparing the two results, we observe that the information contained in the baseline indeed allows to distinguish well the major minerals present in the sample. Thus, the shapes of the cassiterite and wolframite crystals are similar in figures 3.5(b) and 3.5(c). In contrast, for the residual minerals, we observe that the classification with the fluorescence peaks is much more precise. By also observing the distribution of baselines in each of the minerals, we see that each mineral presents a specific baseline shape which suggests that it is possible to separate or classify certain minerals based on the baseline. The shapes are clearly different in the 14-20 keV region with the Compton peak (19 keV) being visible in quartz (d = 2.65 g/cm$^3$) and not with the must




(a) Original image (b) Cleaned image with $\beta = 10$ (c) Baseline distribution in the 3 clusters

Figure 3.3 – Clustering results on (a) original data and (b) cleaned data. Green = cassiterite; Dark blue = quartz; Yellow = other crystals

denser cassiterite (d = 6.3-7.3) and wolframite (d = 7.14 - 7.54). This observation suggests that the baseline contains surface density information. However, the shape of the baselines is influenced by fluorescence as bumps are visible at the energies of Si (K-line 1.74 keV) in quartz, Sn (L-lines 3keV) in cassiterite, Fe (K-line 6.4 keV) and W (L-lines 8-12 keV) in wolframite. Hence, if the baseline holds a density information that helps using it as a proxy of a tomography signal, some of the signal shape corresponds to relics of the fluorescence signal.

## 3.7 Baseline estimation with samples from Northern Finland

The samples used here are half-cores from the Kylylahti, Siilinjarvi and Vaara mines, located in northern Finland. Each of these cores presents a different mineralogy, which will allow testing the algorithm on several mineralogical configurations, all different from that of the tin-tungsten deposit of Saint-Mélany. We acquired the XRF map on each of the samples using the Bruker Tornado M4 imager with a pixel size of 30 $\mu$m and an acquisition time of 20 ms. On these three samples, we estimated the baselines with two values of $\beta \in \{0, 1.5\}$. For the Kylylahti sample, we chose $\alpha = 800$ and $s = 0.9$. On the image of figure 3.6(a) which represents a pixel of the Kylylahti sample, we see that the baseline estimated with a spatial penalty $\beta = 1.5$ is more regular than that with $\beta = 0$, but we also notice that the baseline is underestimated in the 4 to 6 keV zone. Keeping the two values of $\beta$ for the Siilinjarvi sample, the other parameters are set to $\alpha = 500$ and $s = 0.8$. Figure 3.6(b) shows that the baseline fitting with spatial regularization allows a smoother estimation especially on zones where large peaks are present, such as the 6 – 6.4 keV or 8.3 – 9.5 keV zones. On the Vaara sample, the chosen parameters are $\alpha = 400$ and $s = 1.0$. According to figure 3.6(c), we observe that the two values of $\beta$ lead to the same baseline except in the zone ranging from 5 to 7 keV.

Figures 3.7(a) and 3.7(b) show the clustering results by the k-means method obtained on the Kylylahti sample using the baselines and the fluorescence spectra respectively. We chose to group the pixels into three clusters corresponding to the number of minerals or groups of minerals present in

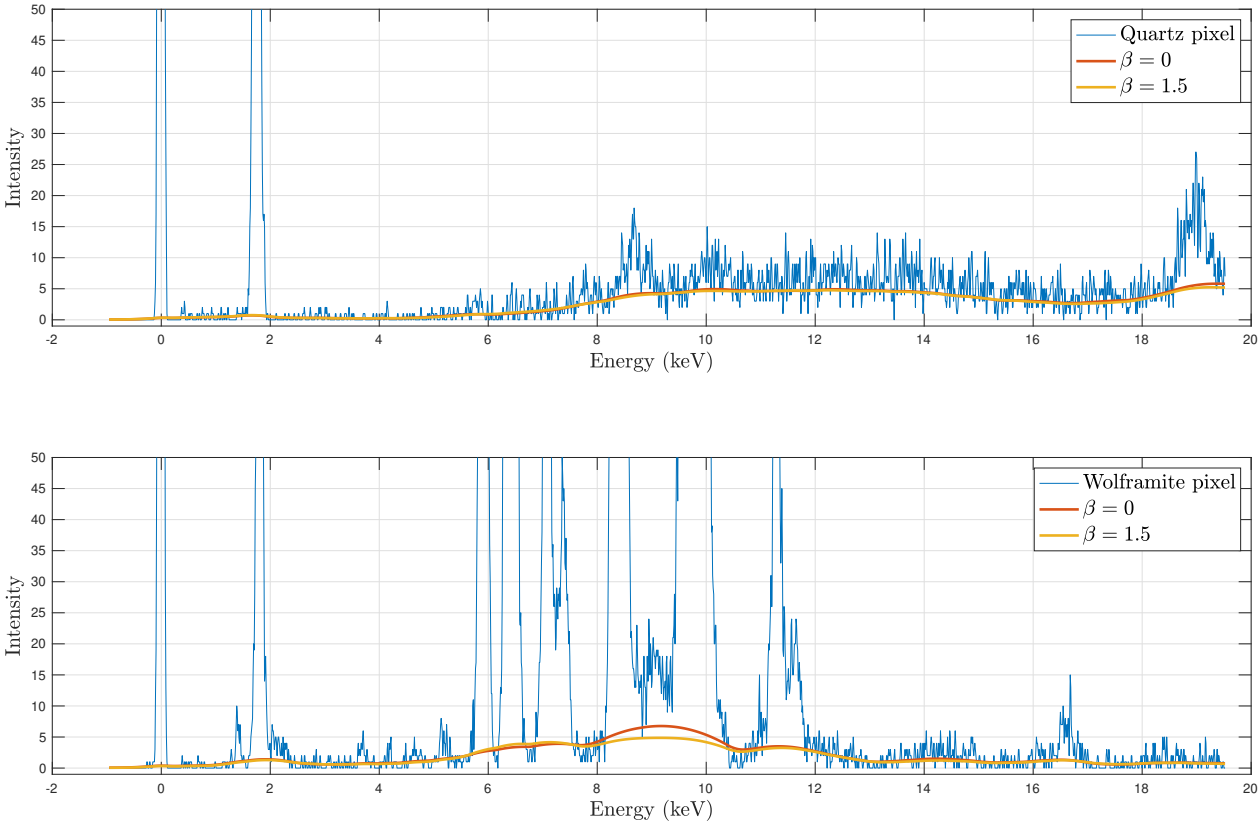
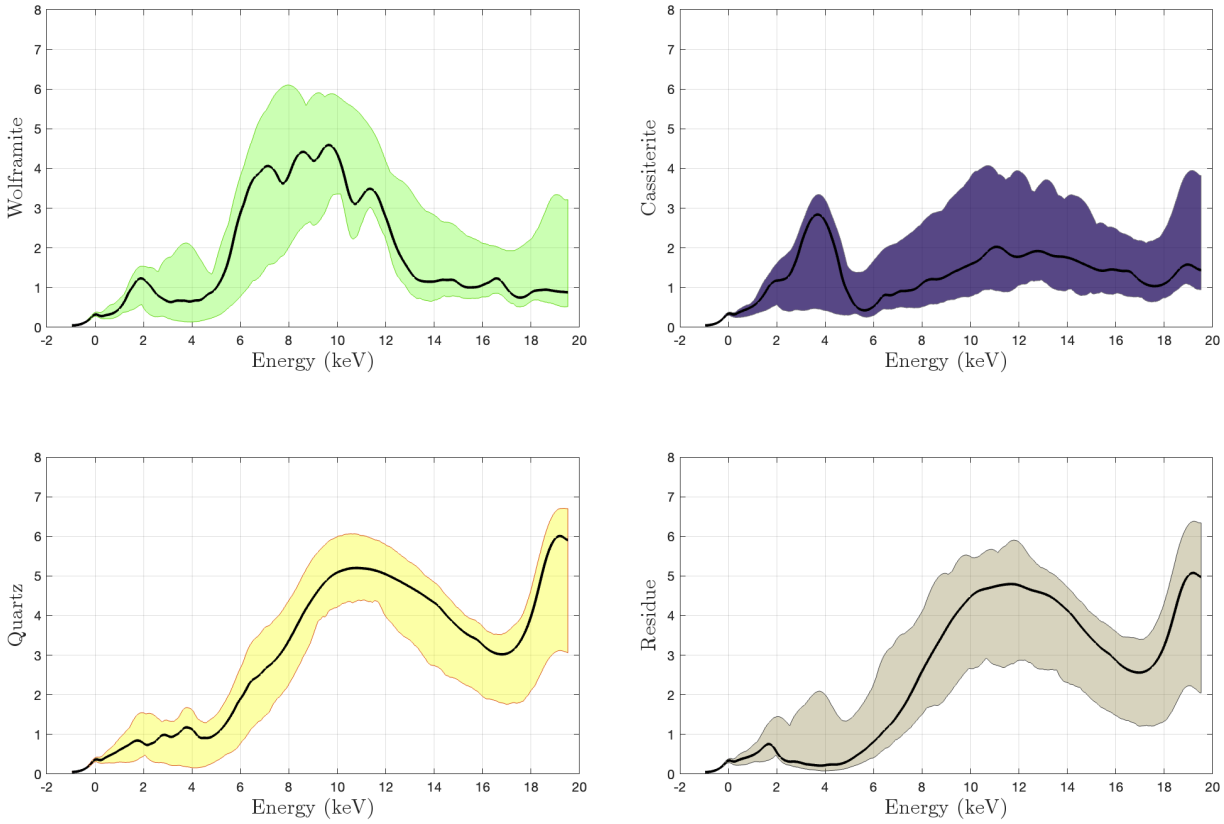
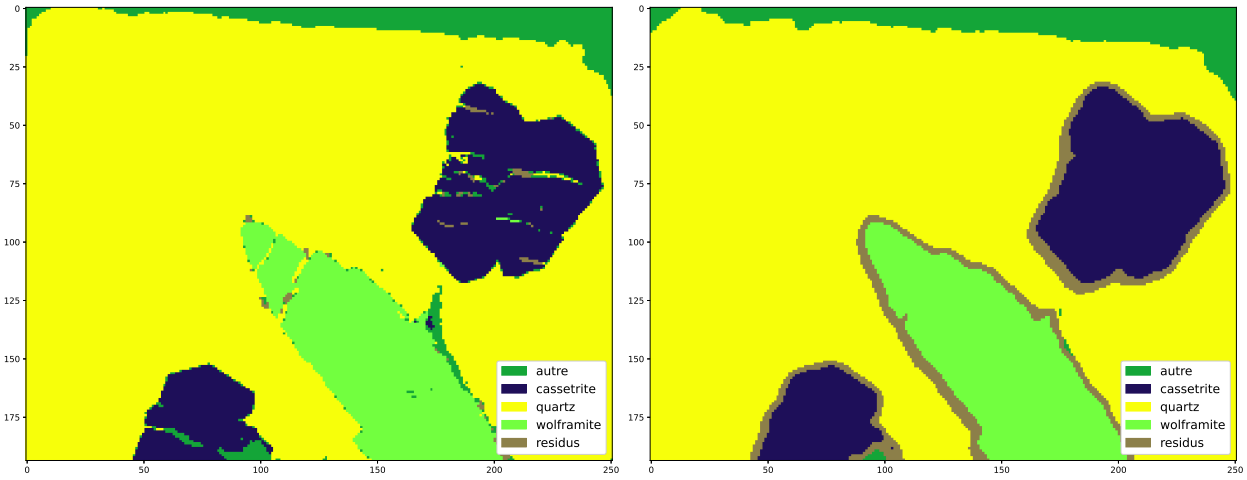



Figure 3.4 – Examples of baselines obtained on two pixels of the XRF hyperspectral image. A quartz spectrum (top) and a wolframite spectrum (bottom)

this sample. These results will be discussed in greater detail in Chapter 5 but overall, we can observe that the main structures are preserved. Regarding the Siilinjarvi sample, we chose five clusters for the minerals present in the sample as well as one cluster for the empty surface that surrounds it. The clustering result is represented in figures 3.7(c) and 3.7(d). As for the previous sample, the main structures are indeed similar between the two clusterings but we also find smoothing and continuity zones in the baseline clustering and that of the XRF. Note that in the clustering obtained with the baseline, the empty zone that surrounds the sample is split into two blocks one of which is comparable to calcite. This grouping may be due to edge effects or to X-ray scattering which have a density close to this mineral. Finally, the map of the Vaara half-core was divided into four clusters with three for the minerals present in the sample and one for the empty zone that surrounds it. According to the results of figures 3.7(e) and 3.7(f), we can observe that the main groups are distributed in the same way, however the millerite cluster occupies a much more important part in the baseline clustering than that of the fluorescence and overflows mainly on the chalcopyrite cluster.



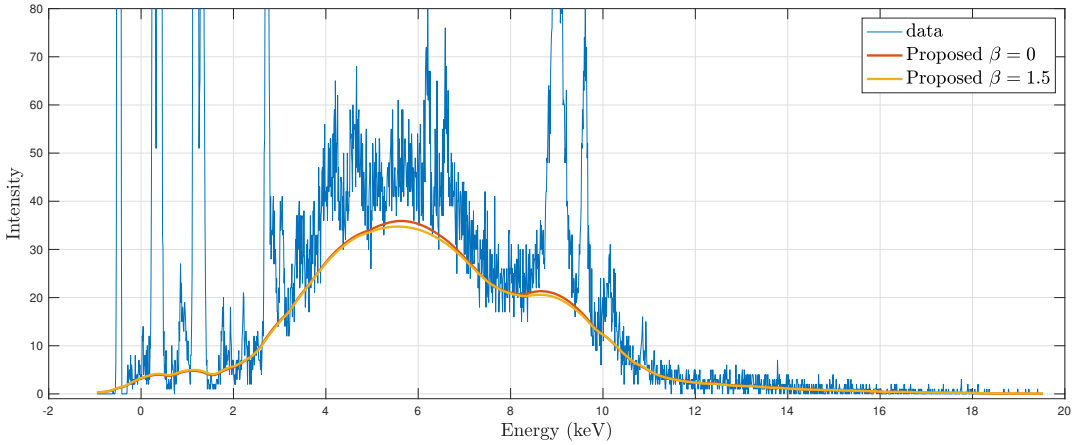

(a) Baselines distribution in 4 clusters



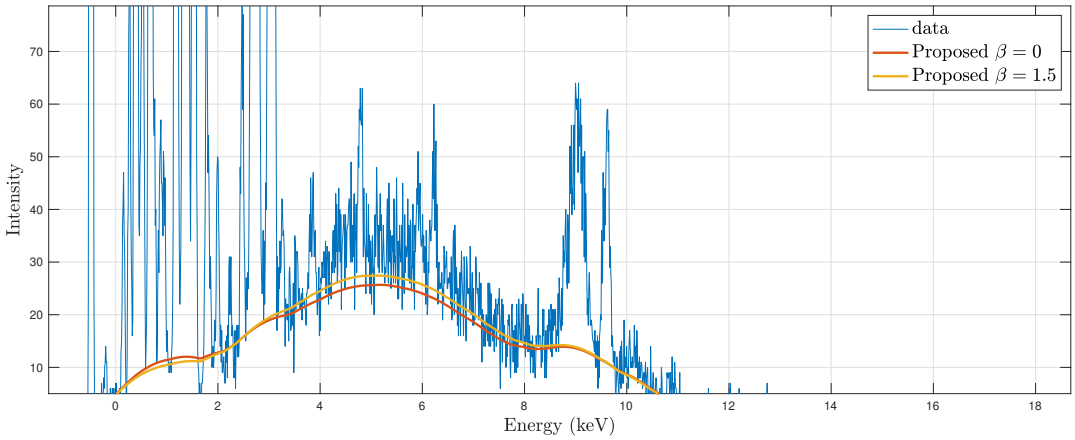

(b) Clustering on XRF data

(c) Clustering on baselines

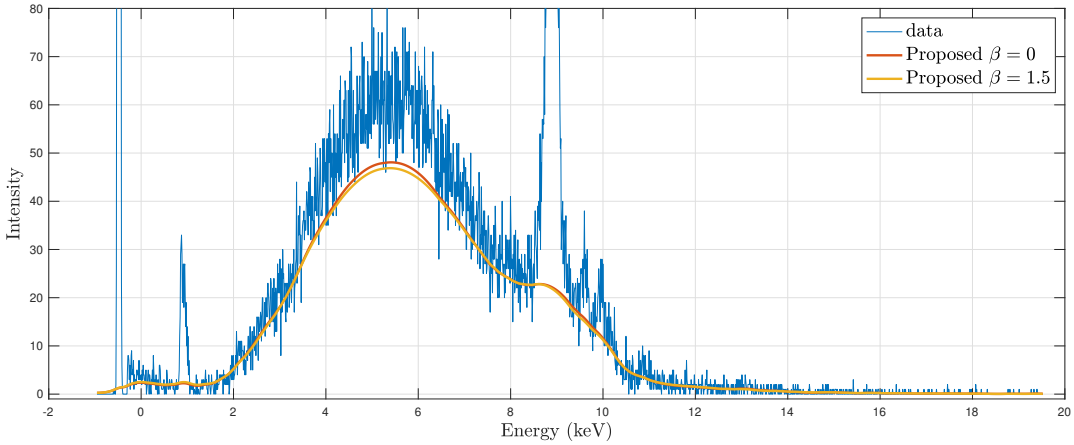
Figure 3.5 – Distribution of baselines ($\beta = 1.5$) and XRF hyperspectral image clustering




(a) Kylylahti sample

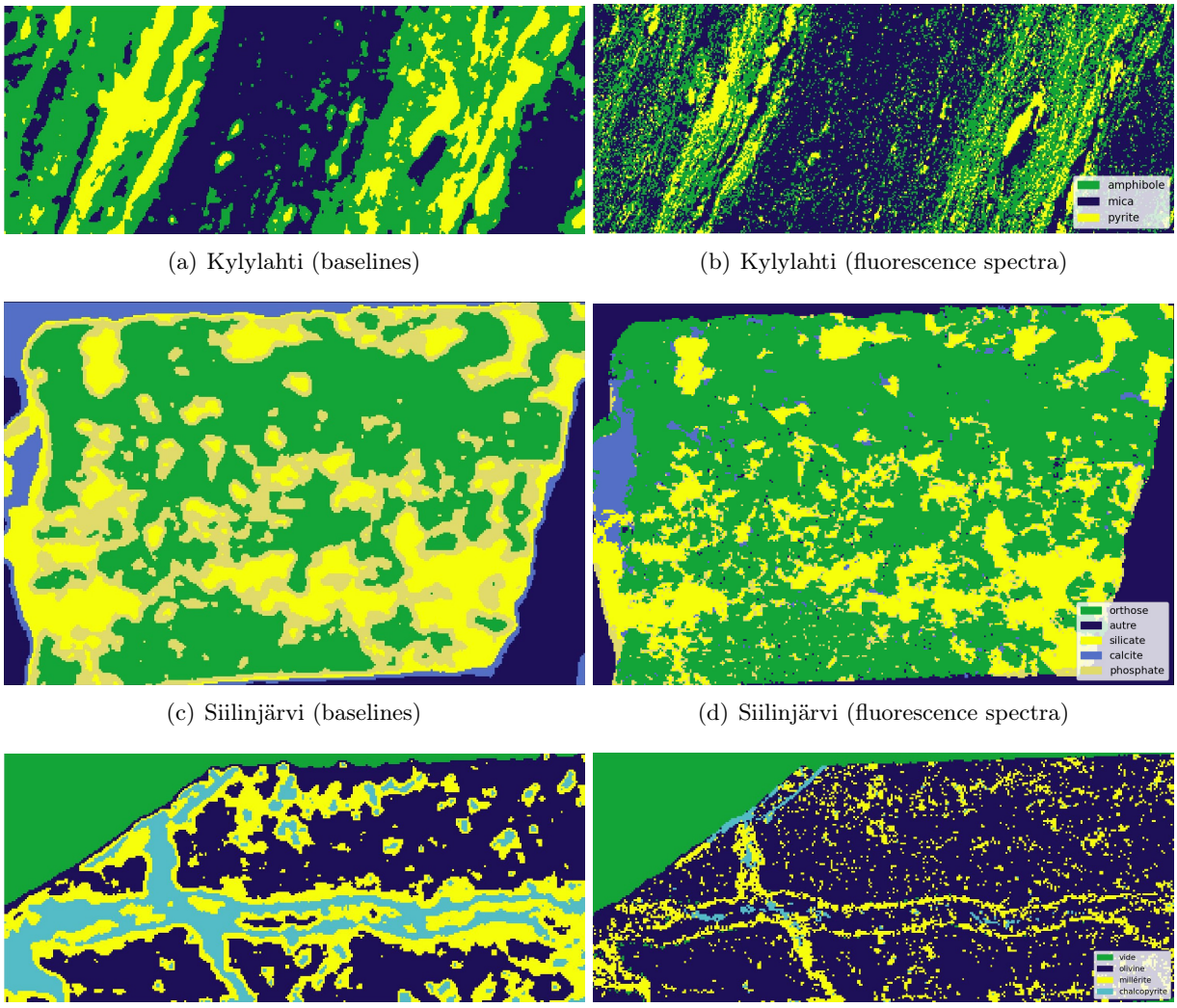



(b) Siilinjarvi sample




(c) Vaara sample

Figure 3.6 – Examples of baselines obtained on two pixels of the hyperspectral image of the Kylylahti, Siilinjärvi and Vaara half-core.




(a) Kylylahti (baselines)

(b) Kylylahti (fluorescence spectra)

(c) Siilinjärvi (baselines)

(d) Siilinjärvi (fluorescence spectra)

(e) Vaara (baselines)

(f) Vaara (fluorescence spectra)

Figure 3.7 – Clustering results for XRF and baseline data from Kylylahti, Siilinjärvi and Vaara half cores

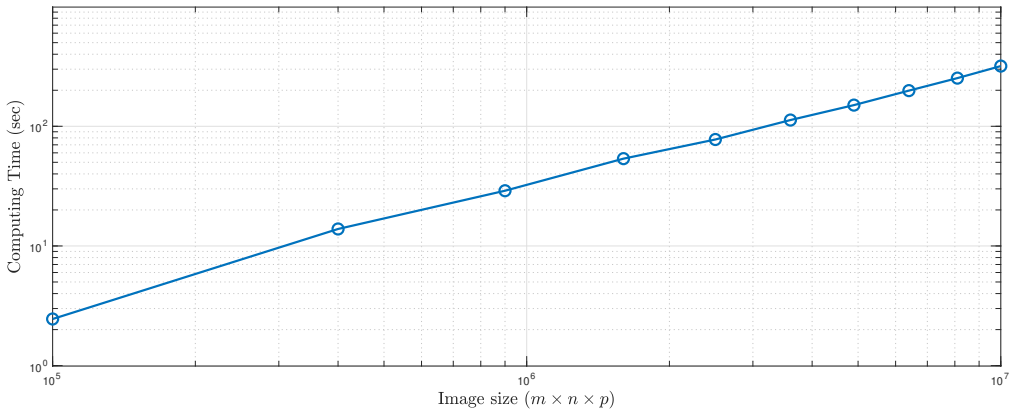



Figure 3.8 – Algorithmic complexity as a function of image size on simulated data

## 3.8 Discussion

Upon comparing the baseline estimation results on the thin section and on the three half-core samples, we notice that the addition of the spatial regularization parameter $\beta$ allowed to smooth the baseline especially in high energy zones where peaks can be wider and which tend to cause over-estimation under their areas. Indeed, when we find ourselves under narrow and high peaks, the data fidelity term $\phi(\mathbf{y}-\mathbf{x})$ allows to have a more robust baseline fitting, but on wide and low peaks which can have a shape closer to a baseline, the distinction becomes more difficult. Therefore, the addition of a spatial penalty allows to constrain the baseline to be more homogeneous between pixels of the same neighborhood even if there exist some minor differences from one spectrum to another especially at the level of noise or wide peaks. If we take the example of the quartz spectrum on the thin section or the spectrum of the Vara pixel, we notice that we find few fluorescence peaks or wide peaks and, therefore, the addition of the spatial penalty did not affect the baseline estimation. On the other hand, for the other spectra of wolframite and those associated with the Kylylahti and Siilinjarvi samples, the addition of this penalty allows to estimate the baseline well especially under wide peaks. The parameters have to be chosen to balance between fitting the narrow fluorescence peaks and the scattering of the broad of bremsstrahlung signal between 2 and 10 keV. As scattering is dependent on density, keeping the most accurate estimation of the baseline is of importance and that has to be balanced with the necessity of reducing the fluorescence signal kept in the baseline estimation.

When it comes to comparing clustering based on baseline data versus fluorescence data, we observe that the baseline produces a clustering generally similar to that of fluorescence, but some differences exist especially on the edges of minerals which can sometimes be smoothed resulting in an overflow effect on other clusters. This is partly due to the addition of the spatial penalty which smooths the transition from one mineral to another. Finally, the proposed method has a linear numerical complexity with respect to the size of the hyperspectral image as shown in figure 3.8. It can therefore be used on large-size images.

## 3.9 Conclusion

Baseline estimation is an important task in $\mu$-XRF signal processing. In this chapter, we have developed an algorithm that allows to jointly estimate all the baselines of a hyperspectral image. Unlike methods that process spectra one by one, the proposed method estimates baselines on the entire image with linear algorithmic complexity. To account for the spatial relationship that exists between neighboring pixels, we have introduced spatial regularization to the cost function. This algorithm has been tested on simulated data and real data. On simulated data, we have shown that the addition of a spatial penalty allows to improve baseline estimation. Concerning real images, we have shown the results obtained on hyperspectral images acquired on a thin section and half-cores. By analyzing the results, we have observed that the addition of a spatial penalty indeed allows to improve baseline estimation especially in high energy zones where wide peaks can appear, but also in zones where peaks are very close together or even contiguous.

# Chapter 4

# Diffraction peak identification and correction

## 4.1 Introduction

As we have mentioned in the previous chapters, the signal recorded by $\mu$-XRF devices includes several signals that can be considered as parasitic which can sometimes lead to a poor interpretation of information on the elements present in the sample or on their quantities. Among these signals, we find that of diffraction. This signal is the result of a physical phenomenon associated with the periodic arrangement of atoms in a crystalline lattice of a material. Indeed, when two photons elastically scattered by atoms find themselves in phase coherence, the amplitude of the wave arriving at the detector is the sum of the two (constructive interference). In the opposite case, this amplitude will be weak or even null (destructive interference). In the case of the $\mu$-XRF device, the tube signal is polychromatic and the diffraction angle is fixed. The lattice spacing defines the energy of photons that can be diffracted. To obtain a diffraction signal, the crystal must be in Bragg position, that is to say have the diffracting lattice plane orthogonal to the plane defined by the tube – analysis point – detector system. A given lattice plane is therefore present on only one detector at a time. A same crystal having numerous interlattice planes, two planes of a same crystal can be in Bragg position, but they will differ in interlattice distances. The $\mu$-XRF device being equipped with two detectors, this will allow us to have different diffraction peaks from one detector to another, unlike XRF peaks. This difference will then be exploited to identify and separate diffraction peaks from XRF peaks.

This chapter is devoted to the extraction of diffraction peaks using two hyperspectral $\mu$-XRF images. The first part of this chapter follows the plan of the review article published in 2024 [Sadeg24]. From section 4.5, we will present other approaches to remove diffraction peaks based on the use of raw data and on data cubes fitted by the free software PyMCA [Solé07].

## 4.2 Diffraction in energy dispersive X-ray fluorescence

In Earth science analytical application field, determining the elemental composition and the spatial distribution of these elements in rock samples is often a necessary step in the geologist's work. There are various analytical techniques available to obtain that information, such as LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) [Xiu14], LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) [Chang06], and $\mu$-XRF (micro X-Ray Fluorescence). The latter technique provides the elemental composition of the sample. The $\mu$-XRF technique is used in various fields including the analysis of pharmaceutical samples [Mazel11], medical analysis [Silveira14], plants [Rodrigues18], and printed circuit boards [Serranti18]. It also can be coupled with chemometrics to detect asbestos fibers [Serranti20, Bonifazi18], or with Raman and FT-IR to analyze cupboard [Felix18]. Moreover, it can be combined with other imaging techniques such as LIBS and hyperspectral imaging to characterize and classify minerals [Nikonow19] or to detect secondary minerals in mine sites [Redwan21]. By combining X-ray fluorescence with LIBS and Raman spectroscopy, one can compensate for its defects in the detection of light elements such as lithium, as well as in the identification of mineral phases [Merk23]. A recently published review outlines the state of the art in the use of LIBS across various fields of geology [Harmon21]. It was also used in a multivariate analysis to estimate the distribution of arsenic in tobacco seedlings [Capobianco18], in archeology for the determination of alteration parameters affecting the Luxor Avenue of the Sphinxes [El-Gohary18], and to investigate metal objects from the archaeological site of Ferento in Italy [Capobianco20]. Kim *et al.* proposed a machine learning approach, named SMART, with XRF and XRD (X-Ray Diffraction) data for 2D mineral characterization [Kim16]. Pinto *et al.* also used XRF and other techniques to study the biosynthesis of copper nanoparticles [Wong-Pinto21].

The analysis of $\mu$-XRF signal must be done with caution. As mentioned by Tanaka *et al.* [Tanaka16] there are some signals that interfer with the fluorescence peaks including sum peaks, diffraction peaks and escape peaks. Diffraction peaks can be misinterpreted as fluorescence when they occur at energy positions of specific elemental emissions. The corresponding elements can then be either overestimated or even considered to be present in a sample when they are in fact absent. Nikonow *et al.* [Nikonow16] proposed a study that investigates the effects of diffraction in the EDXRF signal. The authors also proposed to correct these diffractions to avoid manual and time consuming verification at the cost of reducing the amount of fluorescence signal. More recently, Orenstein *et al.* [Orenstein23] proposed an improvement to this method by introducing a threshold that affects only diffraction peaks. Both of these methods have their drawbacks. The method proposed by Nikonow *et al.* affects all channels, not just those influenced by diffraction. Although the method by Orenstein *et al.* can target spectral channels suspected of being affected by diffraction, it requires high signal-to-noise ratios and therefore much longer acquisition times. In this work we propose novel methods to effectively locate and remove diffraction peaks. In addition, this diffraction signal, which is currently considered as spurious, can be extracted and exploited to refine knowledge on the sample's mineralogy. For example, a Synchrotron X-ray diffraction spectroscopy was used in [Cui13] to study the (de)lithiation process on batteries. It was also used to characterize

arsenite oxidation by manganese oxide [Lafferty10] and to study single-layer $MoS_2$ [Joensen87]. Tice *et al.* [Tice22] used a combination of X-ray fluorescence and diffraction and multispectral imaging to infer the alteration history within the Séítah formation.

The diffraction phenomenon is related to the periodic arrangement of atoms in a crystal. It is the product of phase coherence between elastically scattered photons of equal wavelengths. If the trajectories of two photons on the path from the X-ray tube, to the sample and the detector differ by exactly a multiple of their wavelength, they will arrive at the detector in phase coherence and the sum of the two corresponding waves will be doubled in amplitude. Otherwise, the amplitude of the sum of the two waves is much smaller, or zero if they are out of phase. Bragg's law [Bragg13] can therefore be used to determine the inter-reticular distances of the sample's crystalline structure:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{4.1}$$

where $d$ is the inter-reticular distance, $\theta$ is the Bragg's angle, $n$ is the reflecting order, and $\lambda$ is the wavelength. In most EDXRF, the X-ray tube provides a polychromatic excitation. As the angle of diffraction is fixed, the distance between the reticular planes defines the energy of the photons that can be diffracted. Diffraction requires that the crystal is in the Bragg position, meaning that the plane of the diffraction grating must be perpendicular to the plane defined by the tube, the analysis point and the detector. As a result, if an XRF system holds more than a single detector, a given reticular plane will provide a diffraction peak on only one detector at a time. As the same crystal has several reticular planes, two planes from the same crystal can be in Bragg position on two detectors but having different interreticular spacings they will provide a diffraction signal at different energies. On the contrary to XRD, XRF emission is isotropic. If several detectors are installed on the XRF device, collecting equal solid angles, XRF remains similar on the detectors. XRD, if present, will add on the XRF signal. Hence, when comparing the signal from several detectors, at any energy position on the two spectra, the signal least affected by XRD is the weakest. This allows us to distinguish XRD peaks from the rest of the fluorescence peaks.

We investigate different methods for correcting and extracting diffraction peaks from the data cube or fitted images. The first method is to locate and adjust the diffraction peaks by applying various pixel grouping techniques to enhance the signal-to-noise ratio. These techniques are based on spatial binning of the pixels, clustering of the minerals, and clustering within each mineral to segregate the diffraction-affected regions. The second method is to process the diffraction after obtaining the elemental chemistry images. These methods aim to isolate the diffraction from the other signals and to overcome the limitations of the method proposed by Nikonow *et al.* [Nikonow16]. We evaluate the merits and drawbacks of each method and their impact on the EDXRF signal.

In section 4.3, we provide a detailed description of the data acquisition and the methods we propose for correcting the diffraction effects on the data cube or the stitched images. We also explain the rationale and the advantages of our methods over existing ones. In section 4.4, we present the results obtained on real images and elaborate on their implications for the quality and accuracy of the elemental chemistry images. We also compare our results with those obtained by

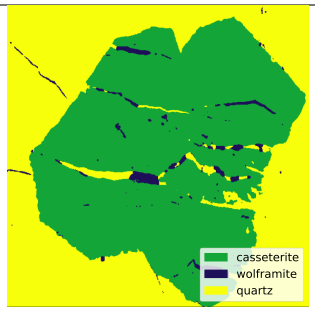
| Mineral phases | Proportion | Sample image |
|---|---|---|
| Cassiterite | 52 % |   |
| Quartz | 46 % | |
| Wolframite | 2 % | |

Table 4.1 – Sample composition

other methods and discuss sources of error and uncertainty.

## 4.3 Material and methods

Data were acquired with a Bruker Tornado M4. This device is equipped with an X-ray tube with a Rh anode operating at a voltage of up to 50 kV. It is also equipped with two 30 $mm^2$ SDD X-Flash6 detectors, each positioned at $\pm$ 90 degrees to the tube. It is possible to map the sample by recording an XRF spectrum in each pixel of an image. In this case, a data cube of size $m \times n \times p$ is obtained, where $m = 500$ and $n = 500$ represent the spatial dimensions of the sample and $p = 4096$ stands for the spectral dimension. The images acquired by the two detectors are stored in two different data cubes. Although the detectors are similar, tiny differences between them can be observed on the two sets of signals. The mismatch was corrected by performing a long-duration point-measurements on pure metals (aluminum, titanium and lead) and acrylic for covering a large density range. The correction factor between the two detectors was averaged for the four measurements and applied to the datacubes of detector 1. This ensures that the signals from the two detectors become comparable. The sample consists in cassiterite ($SnO_2$) surrounded by quartz ($SiO_2$) with small wolframite ($(Fe, Mn, Mg)WO_4$) crystals in cracks inside cassiterite. In the next subsection, we present the proposed methods to identify and remove diffraction from the XRF signal. These methods are split in two categories, the first is based on the raw data cubes and the second on the elemental images obtained by fitting each datacube separately.

### 4.3.1 Methods based on the datacubes

To separate diffraction peaks from the fluorescence signal on each spectral channel, we used several methods. The first one is suggested in [Nikonow16]. It consists in taking the minimum between the two detectors on each channel. In this way, element peaks remain while diffraction peaks on one detector are corrected by the other one. We implemented three other methods focusing only on diffraction peaks without affecting other parts of the signal. To do so, we need to identify small and noisy peaks in the data cubes. As the signal-to-noise ratio is too weak to distinguish diffraction

peaks from other signals, we opted for pixel grouping. The signal-to-noise ratio can be determined by analyzing the spectrum to see whether the peaks have the correct shapes. This involves examining the spectral data to ensure that the peaks are well-defined and distinguishable from the background noise. The latter may be achieved in several ways ranging from simple spatial binning, which results in mineral overlapping, to pixel grouping following mineral clustering. We now give some details on these methods.

#### 4.3.1.1 Grouping pixels with spatial binning

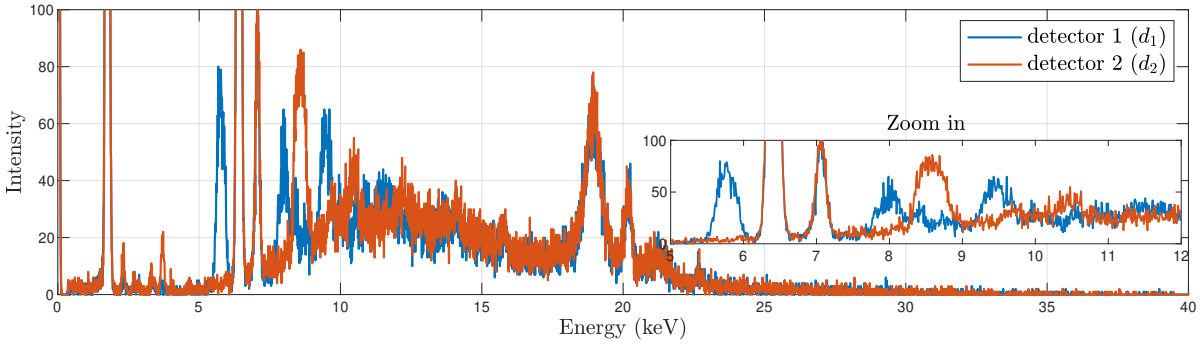
Spatial binning is a simple way to improve the signal-to-noise ratio in noisy images. It should be noted that this operation will cover areas that span over multiple minerals, which may lead to a mixture of diffraction peaks in the resulting image. Once the hypercubes from the two detectors have passed through binning operations, we compute the difference between the spectra at each pixel, keeping only the positive part. If we denote the two spectra at a given pixel $(i, j)$ by $d_1(\lambda)$ and $d_2(\lambda)$, then we can compute two differences $d = \max(d_1 - d_2, 0)$ and $d' = \max(d_2 - d_1, 0)$. The diffraction peaks can lie in either $d$ or $d'$. Since diffraction peaks span a range of wavelengths, we can look for areas in $d$ (resp. $d'$) where the intensity is zero in a wavelength range whose width is greater than a threshold $\lambda_{\min}$. We then use the intensity of the spectrum $d'$ (resp. $d$), in the same interval, to calculate the area under the curve. If this area is much smaller than the area obtained in the same interval in the original spectrum ($d_1$ or $d_2$) then the peak is considered to be a diffraction peak that has to be removed from the original images. This method is illustrated in figure 4.1.

#### 4.3.1.2 Grouping pixels with clustering

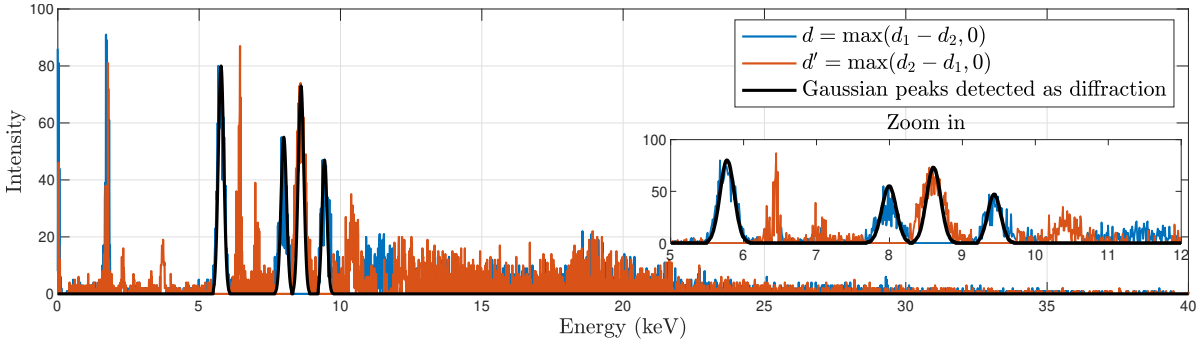
As this method does not use a binned map, it avoids overlapping minerals in the same pixel. It does, however, generate large diffraction differences due to the presence of different crystal planes for the same mineral. Here, we used the K-means algorithm. The number of clusters is set according to the number of minerals in the sample. The data used for clustering are derived from the fluorescence data cube, which was flattened to construct the input data matrix. Clustering was performed on one signal detector, and the resulting labels were used to group pixels in each signal detector.

#### 4.3.1.3 Grouping pixels with double clustering

To avoid regions with different crystal planes in the same cluster, we developed this third approach which involves a second clustering on each mineral separately to separate these regions. We selected cluster numbers for each mineral zone based on their pixel proportions in the map. To achieve this, each mineral is treated individually after clustering, as in the previous step. The data used for clustering is derived from the difference between the two detectors, which allows for the suppression of fluorescence data and retains only the information that can separate crystal planes. Once the data are prepared for each mineral, the K-means algorithm is applied in order to identify the crystal planes within it. In all these methods, to identify diffraction peaks, we use a threshold-based approach to compare the peak positions on the signals from the two detectors. Then, we fit




(a) original binned spectra $d_1$ and $d_2$ (same pixel)




(b) differences $d$ and $d'$ between the two detectors

Figure 4.1 – Illustration of diffraction removal based on spatial binning

the peaks with a suitable model to obtain their parameters. Once the position of the diffraction peaks of the grouped pixels has been estimated, the diffraction is subtracted from the original image at the associated pixel positions. Finally, we can create another data cube containing all diffractions extracted from original data cubes. We accomplish this by first determining the position and size of the peaks using the proposed methods, then subtracting these peaks from the signals from both detectors. Afterwards, we create a new data cube, identical in size to the original, to store the substracted peaks.

### 4.3.2 Method based on fitted images

The XRF cube is used to build chemical maps by fitting each spectrum with Gaussian or Voigt functions, each at a specific energy characteristic of one element [1]. These images can be built from the corrected data cubes, so that the elementary images do not suffer from XRD interference. Alternatively, they can be constructed from the uncorrected data cubes, in which case the images will be affected by XRD peaks. Hence, another method of eliminating diffraction is to use the *fitted images* from both detectors. In fact, since diffraction appears in the image corresponding to the detector most affected by XRD, it is sufficient to calculate the difference between the sum of the fitted images and their absolute difference for each chemical element, that is: $D^{\text{fit}} = D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$,

1. The fitting may be performed using, for instance, the Python multichannel analyzer (PyMCA) free software presented in [Solé07].

where $D_i^{\text{fit}}$ is an elemental fitted image corresponding to detector $i \in \{1, 2\}$. The intensity of the diffraction signal will thus be reduced, or even eliminated in $D$. This approach does not require curve fitting over the whole spectrum, which reduces computational costs.

## 4.4 Result and discussion

Diffraction can be observed both on the sum spectrum of each data cube and on the chemical maps obtained using a given tool for data analysis. In this paper, we used PyMCA [Solé07].

### 4.4.1 Diffraction from the spectral point of view

In figure 4.2, the sum of all spectra from the two detectors are shown. Diffraction peaks are those visible on only one of these two sum spectra while peaks appearing on both sum spectra are XRF peaks. Several diffraction peaks are visible from 5 keV to 17 keV, in which range many chemical elements also have their fluorescence peaks. In some cases, such as at 5.89 keV, it is even difficult to determine whether this peak is a fluorescence only or a fluorescence peak affected by diffraction. This energy corresponds to the emission of manganese. In such a situation, the diffraction part of the peak will be totally or partially interpreted by the fitting process as the fluorescence of the element, hence wrongly increasing its intensity on the corresponding image. Another example can be found in the sum spectrum around 4.95 keV as diffraction which appears as a significant difference in intensity and a slight offset between the peaks from the two detectors. That is the energy of titanium and vanadium peaks. On the contrary we see that major elements in the sample like tin (3.44 keV) and silicon (1.74 keV) were not affected by diffraction. Similarly, niobium (16.62 keV), a trace element, remains free of interferences. Comparing the sum spectra obtained with the three XRD correction methods based on the datacubes provides a way of comparing the effectiveness of the XRD removal from the signal. In figure 4.3, one can observe that diffraction is largely corrected with the binning method, particularly in the ranges 4.90 keV to 5.90 keV and from 9.50 keV to 10.70 keV. Moreover, when we look at the major and trace elements that were not affected by diffraction, we see that intensity in their peaks is not affected by the algorithm. For the clustering method, the diffraction was removed in the most part of the sum spectrum but this correction is not uniform across the spectrum. Indeed, in some parts the signal has been overcorrected compared to other parts, especially in the range 7.20 to 8.20 keV where we see that the signal drops too low. The same applies to the double clustering method. For example, the diffraction around 10 keV is only partially removed from the signal, even though the whole peak is diffraction. Concerning the method of Nikonow *et al.* [Nikonow16], the signal was considerably reduced on all spectral bands, including fluorescence peaks. In fact, given the low signal-to-noise ratio in each pixel, the discrepancies between the signals from the two detectors are significantly amplified. When the minimum value of the two signals is selected, a substantial portion of the signal is suppressed across all components, including fluorescence, baseline, and emission tube scattering.

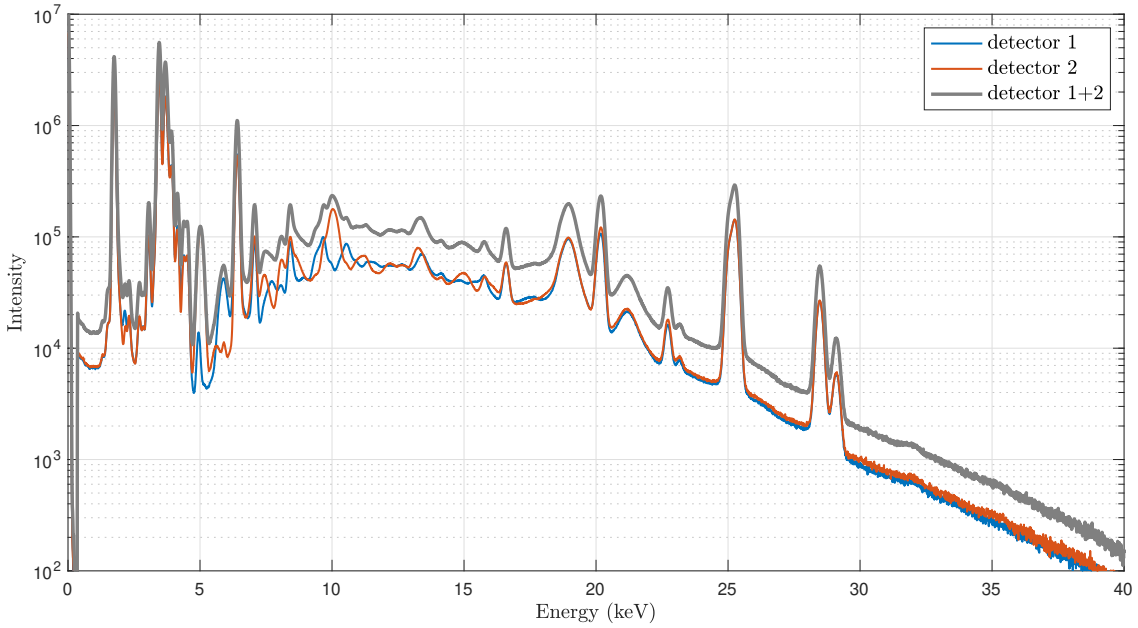



Figure 4.2 – Sum spectra from the original datacubes

### 4.4.2 Diffraction from the spatial point of view

In order to better compare the diffraction correction methods, maps of major elements (Si, Sn and Mn), minor elements (Cu and Nb) and unexpected elements in this sample (Rb) have been calculated. Among those elements, the observation of the sum spectra showed that Mn is probably affected by diffraction. Si is expected in quartz only. Sn is expected in cassiterite only. Mn is expected in wolframite inside cassiterite but neither in cassiterite itself nor quartz. Cu can be found as a trace element in wolframite but not in cassiterite or quartz. Nb is expected as an heterogeneously distributed trace element in growth zones of cassiterite and wolframite as well as tiny accessory minerals inside cassiterite [Harlaux19]. Rb is not expected at all in the sample. If we look at the tin maps (Figs. 4.4 and 4.5), we notice that it is a major element in the cassiterite crystal which does not suffer from diffraction. So intensity of the signal is preserved with all methods except the method of the minimum (Nikonow *et al.*) in which the signal is greatly reduced. The same applies to the silicon map (Fig. 4.6) which is a major element in quartz and is not affected by diffraction peaks. Thus, the diffraction does not affect the major elements in quartz and cassiterite. This is consistent with our expectations, as we see that their signal remains unchanged when we apply our methods. In contrast, the method of Nikonow *et al.* [Nikonow16] significantly reduced their signal by a factor of 2. On the manganese map (Fig. 4.7) the diffraction is located in the upper left part of the quartz, and there is also a growth area in the center of the map. The diffraction was completely removed with all methods but the growth area signal was partially affected using the clustering and double clustering methods. When we look at the niobium map (Fig. 4.8), which is a trace element that forms growth zones in the cassiterite crystal and does not present diffractions, we observe that all of the methods preserve the signal, except for the method of minimum. This method can obscure

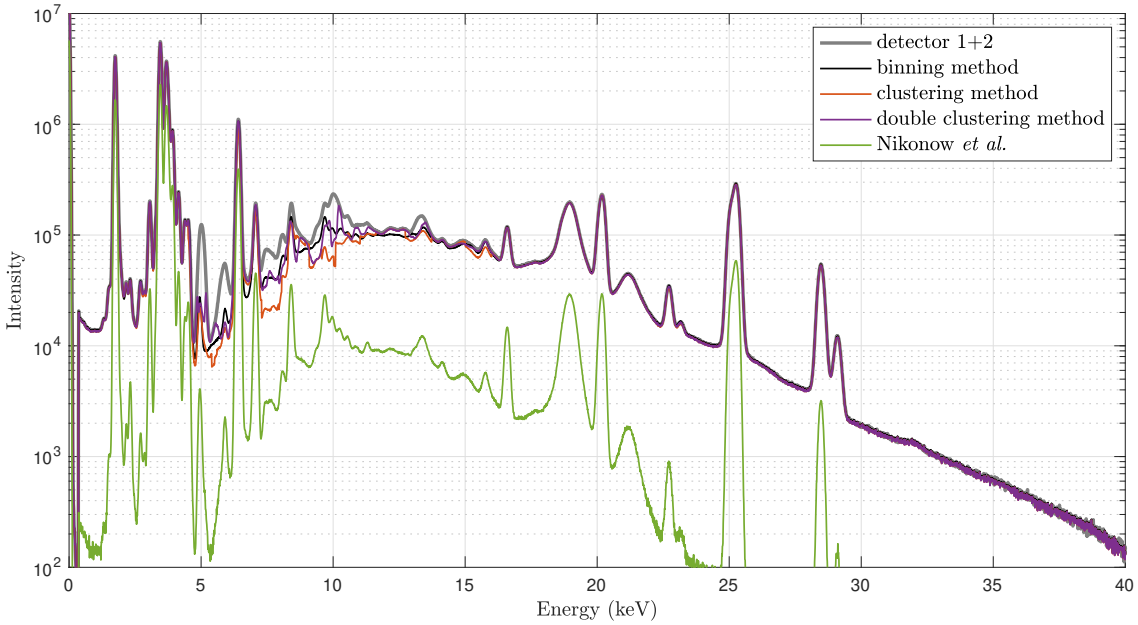
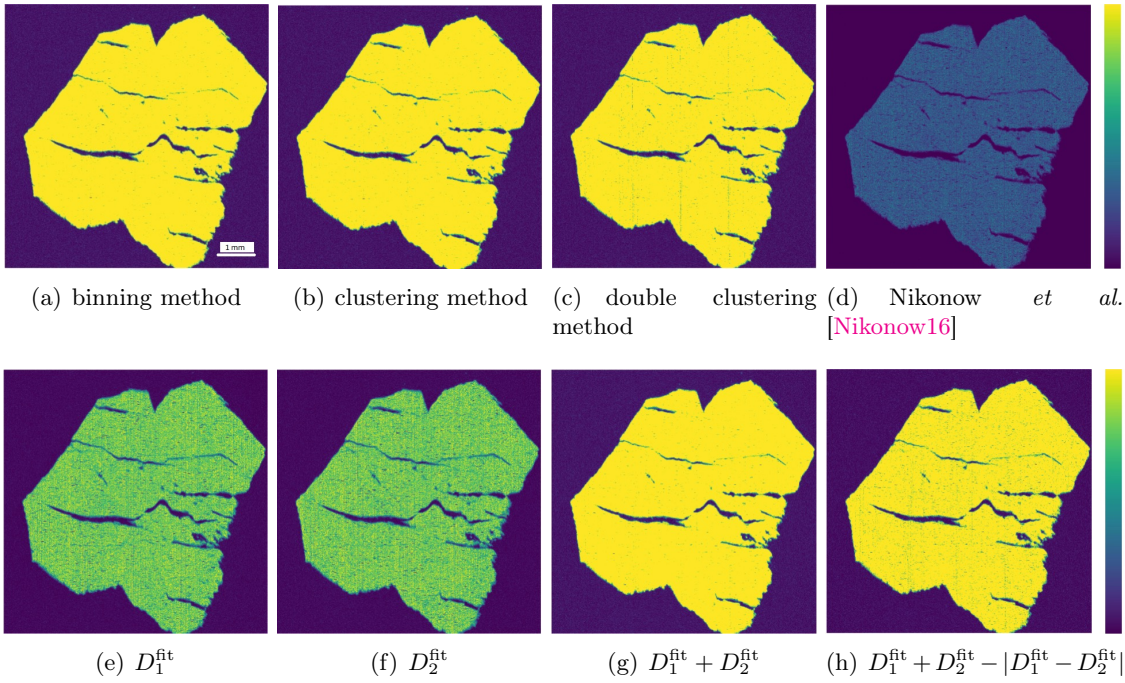



Figure 4.3 – Sum spectra from the hyperspectral images processed to remove diffraction peaks

some interesting growth areas. On the copper map (Fig. 4.9), we see that the distribution of this element is somewhat similar to the niobium map but we note the presence of more signal in the cracks of the cassiterite crystal and a diffraction zone at the top left of the crystal. With the binning method we see that the diffraction zone was completely removed. The same applies to the clustering method but we see that some growth areas disappear around the center of the map. Again, with the minimum method the signal is drastically reduced. As Rb is not present in the sample, the corresponding map (Fig. 4.10) is an example of a pure diffraction signal. With Rb, the cassiterite crystal is visible through its growth sectors. A perfect correction should lead to a homogenous map with only noise that could differ in intensity between quartz and cassiterite. We see a difference between the maps of the two detectors, which indicates the presence of diffraction at this element. Using clustering method we see that the diffraction has been removed from only a small part of the image and some of the diffraction still remains. At the same time, the clustering method remove a little more signal than the double clustering method, but even if not completely. With the binning method, we see that the diffraction was removed better than the two previous methods, but this correction causes square shapes to appear in the image instead of regular correction. When we take just the minimum between the two detectors, we notice that the signal in the image is largely decreased. Using only the maps from PyMCA is faster and less resource-intensive than the ones that use the whole data cube. The spectra related to major elements are preserved. The diffraction is correctly removed from the copper and manganese maps without altering other signals. However, some diffraction signal is still present in the Rb map, which is entirely composed of it. This approach also discards the spectral dimension, and we cannot locate or retrieve the diffraction peaks, since the PyMCA software already processed the data cubes without diffraction removal.



(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]

(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

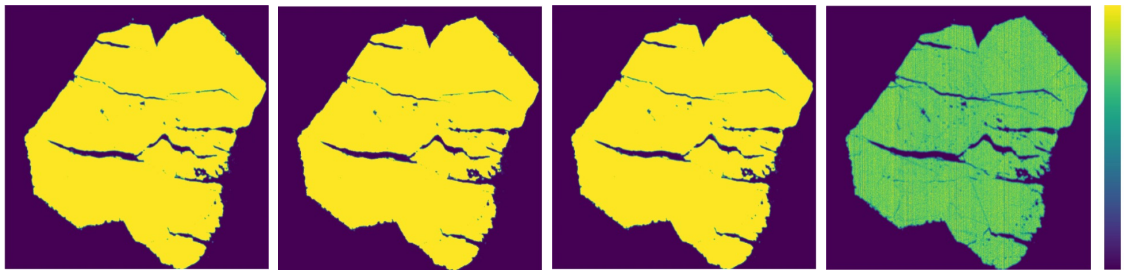
Figure 4.4 – Effect of diffraction corrections on the tin (Sn) map based on its K emission line

### 4.4.3 Discussion

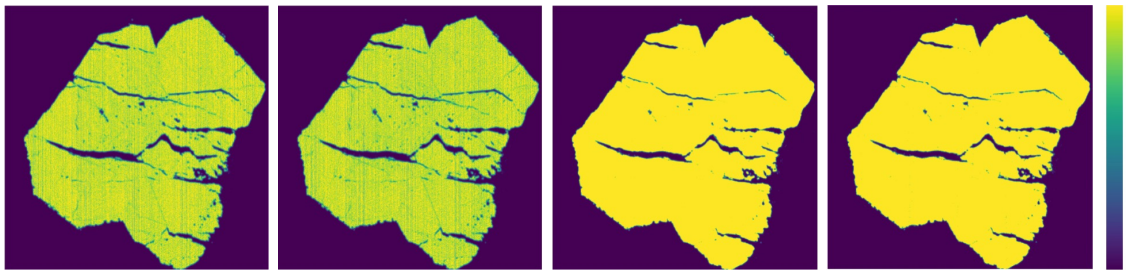
Finally, each method applied on the data cubes affects diffraction in different ways. The clustering method provides a more uniform correction in the mineral crystals, but misses some diffraction peaks, such as in rubidium. In this case, the large clusters with multiple crystal planes make the shapes of diffraction peak complex and hard to detect. The double clustering method improves the diffraction detection, but also leaves some diffraction uncorrected, because the clustering within minerals does not separate the crystal planes perfectly. This method also has the highest computational cost. Compared to the clustering methods, the binning method enables a better detection of diffraction peaks. This is because the grouped zones have a smaller size, which simplifies the shapes of diffraction peaks and makes them easier to detect. However, this method sometimes produces a visual effect in the images, with small squares appearing in the corrected areas. As for the method of minimum, we also observed that it efficiently eliminates diffractions, but the fluorescence spectrum is strongly affected to the point that the signal of some elements such as niobium, which is a highly sought-after rare metal, may vanish, which can lead to misinterpration of elemental maps.

## 4.5 Use of extracted diffraction peaks

Once we extracted the diffraction peaks in the previous part, we are going to focus on the possibility of exploiting this signal for the identification of minerals present in the sample. In our case, our sample is well characterized by previous studies, and the main minerals present in this thin section are well known (namely cassiterite, wolframite and quartz). This offers us an opportunity

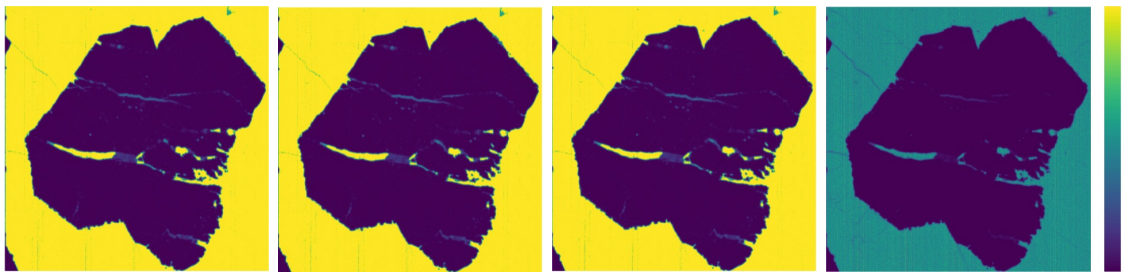


(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]

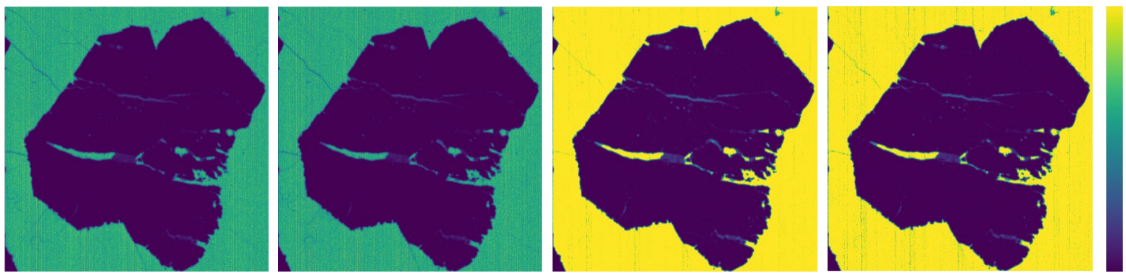


(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

Figure 4.5 – Effect of diffraction corrections on the tin (Sn) map based on its L emission line

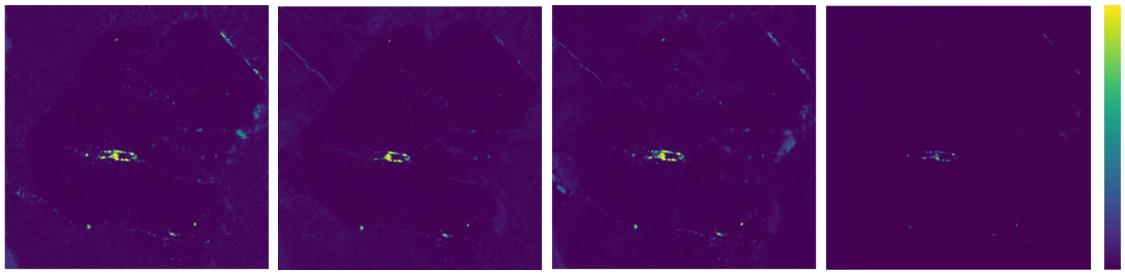


(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]

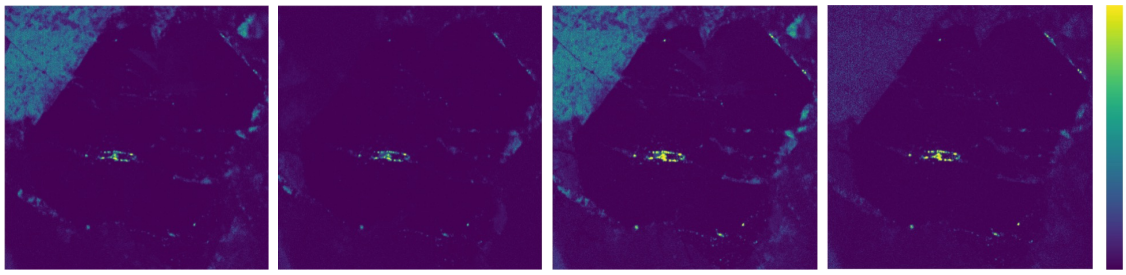


(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

Figure 4.6 – Effect of diffraction corrections on the silicon (Si) map

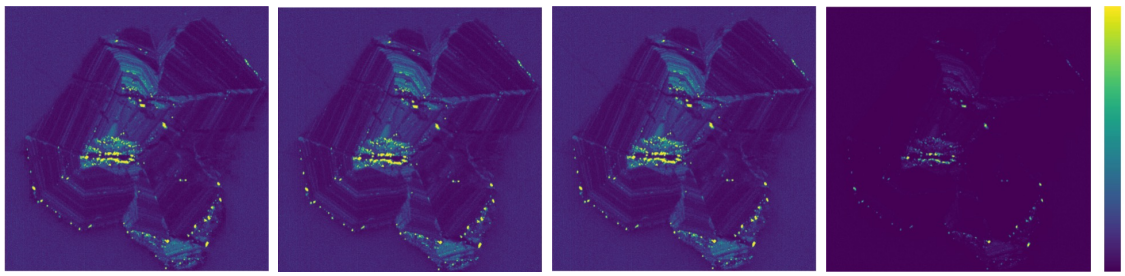


(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]

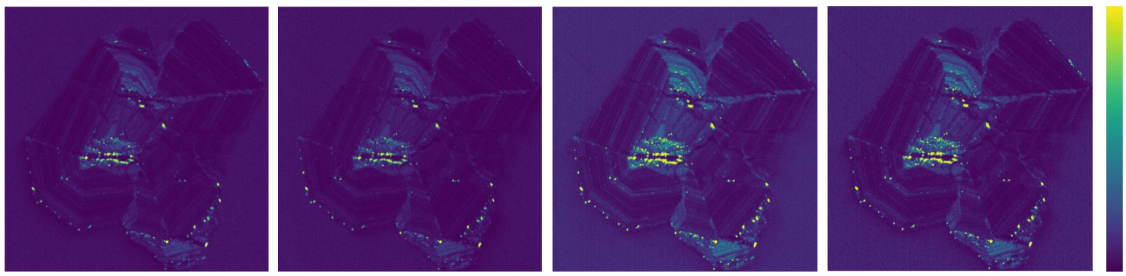


(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

Figure 4.7 – Effect of diffraction corrections on the manganese (Mn) map

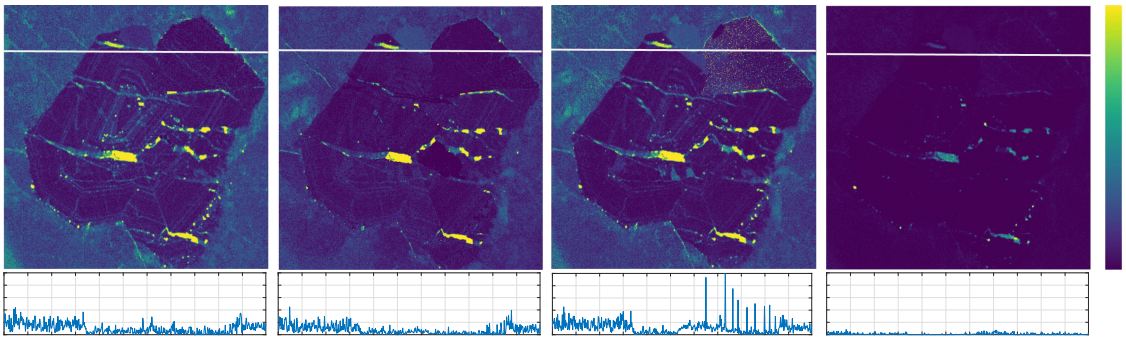


(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]

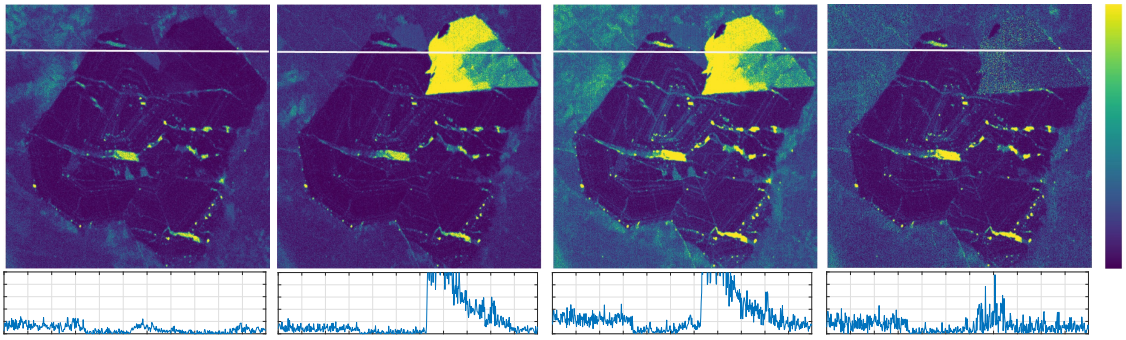


(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

Figure 4.8 – Effect of diffraction corrections on the niobium (Nb) map

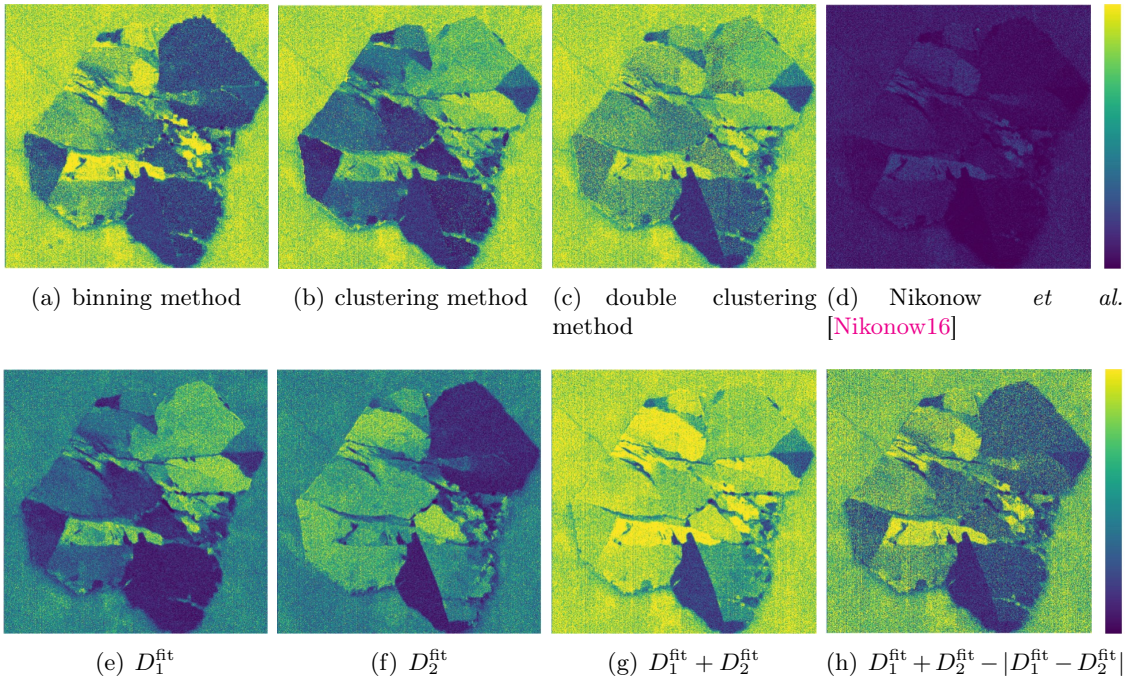


(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]



(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

Figure 4.9 – Effect of diffraction corrections on the copper (Cu) map. The curves below each image are profile plots of the same row (white line drawn on the image). A large diffraction region is visible on the top right-hand corner of $D_2^{\text{fit}}$ and $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$. The color bars on the right represent the signal intensity in the images



(a) binning method (b) clustering method (c) double clustering method (d) Nikonow *et al.* [Nikonow16]

(e) $D_1^{\text{fit}}$ (f) $D_2^{\text{fit}}$ (g) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}}$ (h) $D_1^{\text{fit}} + D_2^{\text{fit}} - |D_1^{\text{fit}} - D_2^{\text{fit}}|$

Figure 4.10 – Effect of diffraction corrections on the rubidium (Rb) map

to test if the diffraction peaks extracted previously can be used to identify these three minerals.

To make this comparison we extracted three sum-spectra corresponding to each of the minerals present in the sample, and this by grouping the pixels *via* clustering based on fluorescence data. Once these spectra were extracted, we compared them to reference spectra present in the RRuff database [2], after having converted the energy axis present in the initial spectra to interplanar distance $D$. Figure 4.11 shows the X-ray diffraction (XRD) signal of a cassiterite crystal plotted in comparison with the diffractograms extracted from the RRuff database for cassiterite. The first-order diffraction ($n = 1$ in Bragg's law) is found at large values of $d$, which corresponds to low energies in the XRF spectrum. To observe these diffraction peaks, the diffraction angle in the experimental setup must be reduced. Another solution consists of recording the signal at higher energies. This is why EDXRD configurations generally use low-angle and high-energy beams. This is achieved in synchrotron radiation sources using Ge detectors, more suitable for high-energy X-ray detection (for example, [Farla22]). Moreover, the use of slits is necessary to reduce $\Delta\theta$, which results in broadened peaks. Figures 4.12 and 4.13 show the signals of the two other minerals compared to their reference diffractograms, and we can observe that the results are similar with cassiterite despite a lower number of peaks than for the cassiterite case. All these parameters are not accessible in a commercial configuration. The Bruker Tornado M4 is not optimized for XRD with relatively low energy, Si detectors and high angles (50° in the vertical plane between the sample surface and either the detector or the tube). The tube and detector being at 90° from each other in the horizontal plane, this leads to an angle $\theta \approx 65°$ in the tube-sample-detector plane. Under these conditions,

2. https://rruff.info/

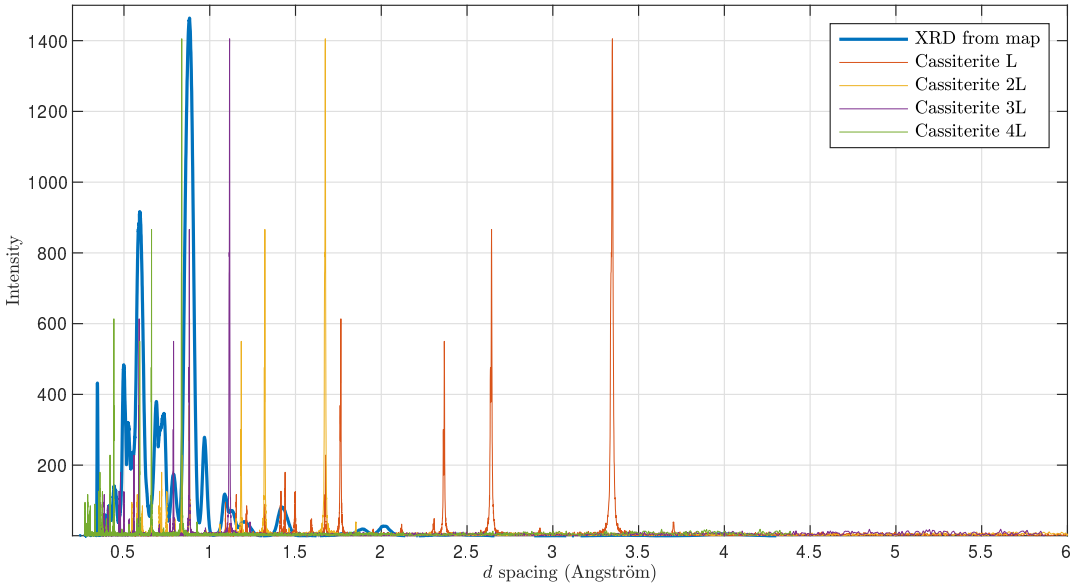



Figure 4.11 – XRD signal for extracted cassiterite (blue). The other signals are extracted from the RRuff database. L is the diffraction order which corresponds to n in Bragg's law.

diffraction orders $n = 3$ and $n = 4$ are those mainly observed in the XRF data. The tube signal is not known either, and the sample is not in powder form, which leads to diffraction signals that do not follow the relative intensities of the RRuff database. Unsurprisingly, the diffraction signal obtained *via* XRF cannot really be compared to what could be obtained with an adequate XRD configuration, whether ADXRD or EDXRD. Clearly, that signal cannot be used to name a mineral from its diffraction. However, we aim to perform a complete analysis of more minerals. This effort will allow us to explore the possibility to differentiate between mineral polymorphs as those cannot be recognized based on their chemical signature only. These expanded researches will provide us with a more global and precise understanding of the potential applications of diffraction data derived from the EDXRF signal from XRF devices.

## 4.6 Correcting diffraction peaks on data cubes

The objective of this part is to present another approach to process diffraction peaks using two detectors relying on the complete data cubes. This method can be implemented either directly on raw data, or on fitted spectra using the PyMCA software [Solé07]. Figure 4.14 shows the operating principle of the methods that will be presented in this section.

### 4.6.1 Raw data cubes

Unlike the method proposed in [Nikonow16] which takes the minimum of the two detectors in each energy channel, we propose to use the sum of the two detectors from which we subtract their difference:

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_1 + \mathcal{D}_2 - |\mathcal{D}_1 - D_2|. \tag{4.2}$$

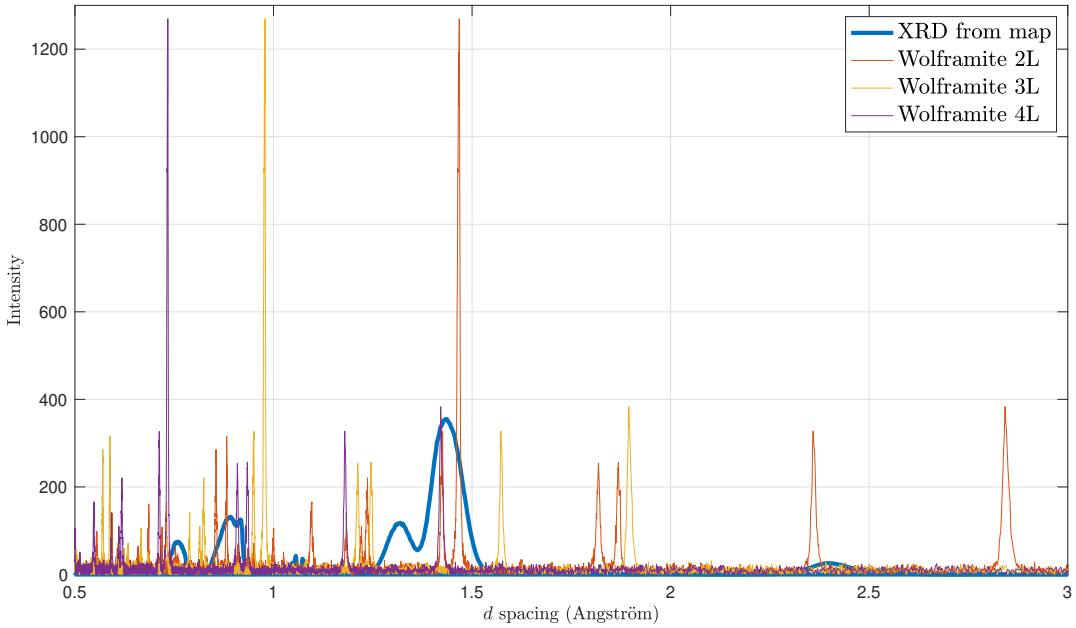



Figure 4.12 – XRD of extracted wolframite vs. reference signal

This will allow to keep a part of the signal that would be lost if we used just the minimum of the two detectors. Indeed, when we observe the signal corresponding to a single raw pixel (without any grouping or smoothing method) like those of figure 4.15(a), we can notice that the signal-to-noise ratio is low and that, apart from diffraction, there are indeed differences in these two signals. Figure 4.15(b) shows a comparison of results obtained with the proposed approach and that of Nikonow *et al.* using the two spectra of a single pixel. We can notice that the first indeed allows to keep more signal. The same observation can be made on the "sum-spectra [3]" constructed from the two hyperspectral images as can be noticed in figure 4.15(c).

### 4.6.2 Fitted models

Instead of using raw data to remove diffractions as in equation (4.2), we can also use data resulting from the fitting of a Gaussian model to the data performed with the PyMCA software:

$$\mathcal{D}^{\text{fit}} = \mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}} - |\mathcal{D}_1^{\text{fit}} - \mathcal{D}_2^{\text{fit}}|. \tag{4.3}$$

The fitting of raw data allows to remove the noise present in the signal and, therefore, when we subtract the difference of the two detectors, the diffraction will be reduced without the fluorescence signal being altered. As can be noticed in figure 4.15(c), the peaks of the spectrum resulting from this method are better preserved than for the minimum or the difference on raw data. We also notice that certain peaks exceed the peaks of initial data and this is due to the fitting results which can sometimes overestimate certain peaks.

3. A sum-spectrum is the sum of spectra associated with all pixels of the hyperspectral image of a sample.

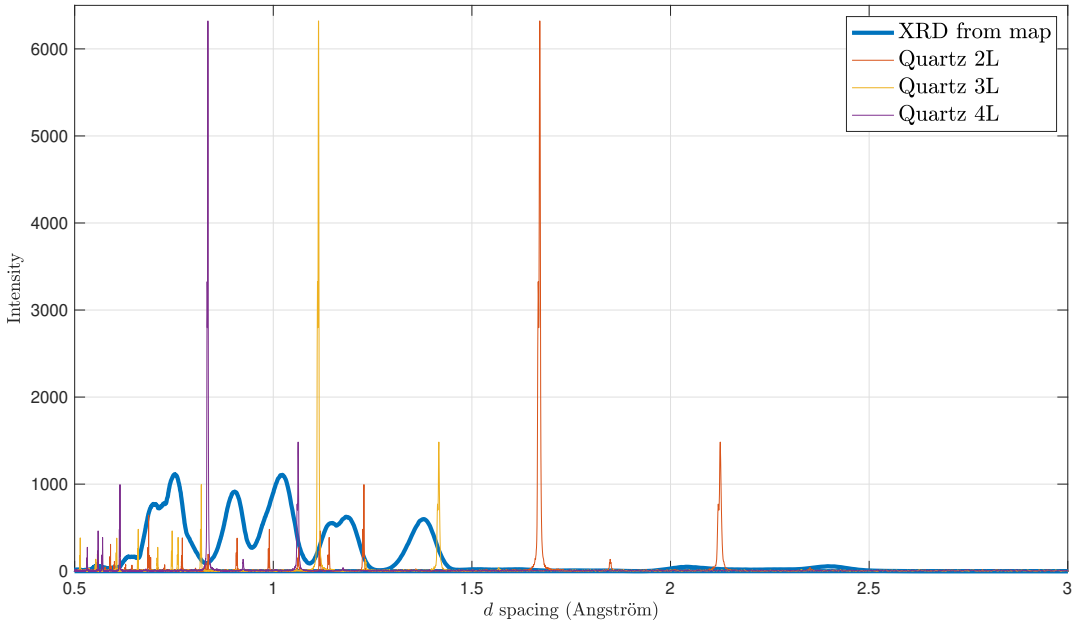



Figure 4.13 – XRD of the extracted quatrz vs. the reference signal

### 4.6.3 Comparison

In this part, we use the same sample presented in paragraph 4.3 by enlarging the quartz zone that surrounds the cassiterite crystal. Like what was presented in paragraph 4.4.2, the comparison between methods will be performed on chemical maps obtained using the PyMCA software.

The maps considered are those relating to the following elements: niobium (Figure 4.16), tin (Figure 4.17), silicon (Figure 4.18), copper (Figure 4.19), gallium (Figure 4.20), nickel (Figure 4.21)and rubidium (Figure 4.22). In each figure from 4.16 to 4.22 the first map is done with the Nikonow method, the second is made using the sum minus the difference of the raw data, the third one is made using the sum minus the difference of the fitted data and the last one is made using the sum of the raw data. On elements not affected by diffraction peaks (Nb, Ti, Si), we can observe that with the minimum method [Nikonow16], the signal is much weaker, the difference method $\mathcal{D}$ applied on the raw data is higher, the difference method $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ obtained after fitting a Gaussian model is even higher and the highest is the sum of the two detectors without correction. The color code does also show that depending on the element, the $\mathcal{D}$ method can be closer to the minimum method (Nb, Ti) or to that of the method $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (Si). On the Nb maps, we also observe that growth zones in the cassiterite crystal become invisible with the minimum and $\mathcal{D}$ methods. On elements affected by diffraction, the correction methods are never perfect. The trend on signal preservation is similar as for elements not affected by diffraction peaks. Regarding diffraction corrections, results are not similar. Maps on copper and nickel are well corrected by the three methods. Gallium and rubidium show distinct features. Gallium mainly has unchanged signal variations in the cassiterite crystal but for a small portion along a crack on the flat top left edge. Rubidium shows compositional variation on growth sectors that are not corrected. These are only affected by the average change in signal

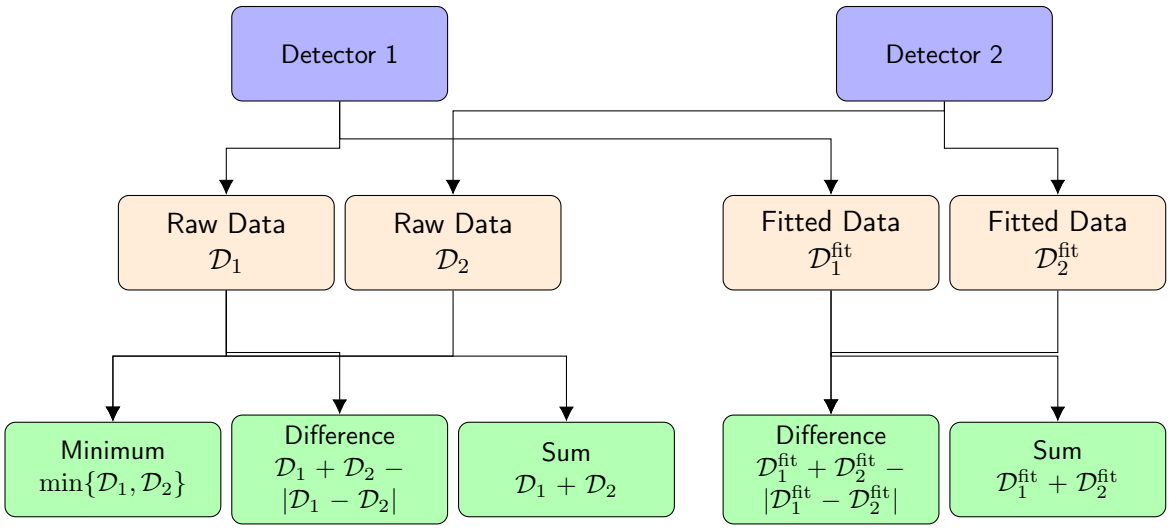
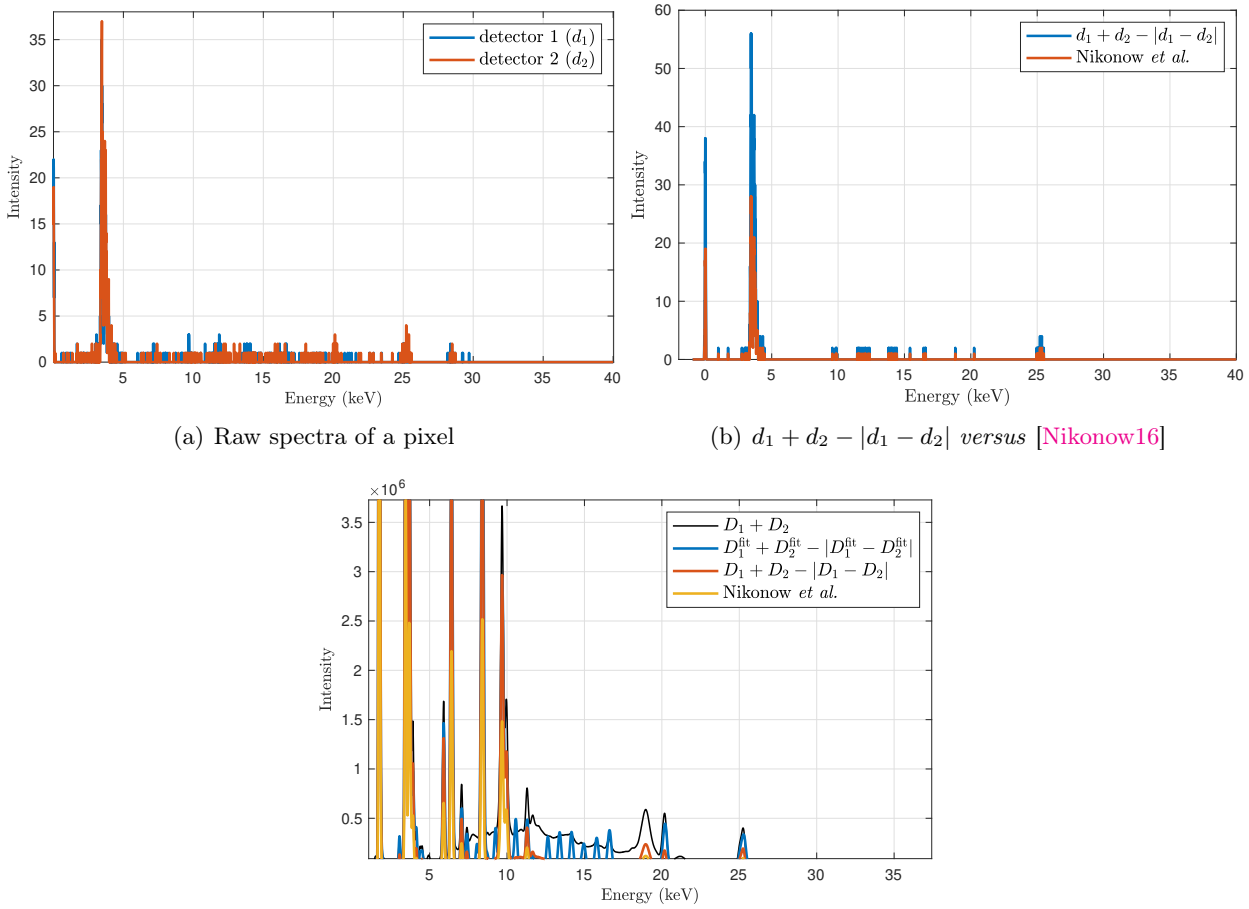



Figure 4.14 – Illustration of the different methods used to process diffraction peaks: the Minimum method refers to the approach proposed by Nikonow *et al.* [Nikonow16], while the Difference method refers to the subtraction of data cubes from their sum.

intensity depending on the correction method.

## 4.7 Discussion

In order to extract and suppress diffraction peaks in the $\mu$-XRF signal, we have evaluated different approaches and methods, each presenting advantages and disadvantages. To be able to estimate the position of diffraction peaks in the XRF signal, we first need to improve the signal-to-noise ratio. For this, we tested three approaches, the first consisted of using pixel grouping (binning) by taking small blocks of fixed size, the second approach consisted of grouping pixels by performing clustering on the data to group pixels belonging to the same mineral in the same group. And finally we opted for clustering within minerals using peaks by trying to group zones affected by diffraction together. These methods offer the possibility to detect the exact position of diffraction peaks and to extract them and put them in a new data cube for future use. However, these methods require loading the two data cubes in memory in order to perform comparison between pixels which is sometimes not feasible with all computer equipment. In addition to that, methods based on clustering grouping may sometimes not detect certain diffraction peaks, while binning grouping leaves visual effects on elemental images that are extracted from these cubes. We also tested another approach which consists of making the difference directly on elemental images, after having processed the data cube. This approach allows to have diffraction-free images that can be exploited by geologists without them having to process entire data cubes on their machines. But this technique does not allow to have data cubes cleaned of diffraction nor to have the positions of these peaks in the signal.
To preserve data cubes cleaned of diffraction two new approaches have been tested. The first consists of subtracting the difference of the two raw data cubes from their sum, this will allow to keep a good part of the signal while suppressing the diffractions present. The second approach consists of




(a) Raw spectra of a pixel

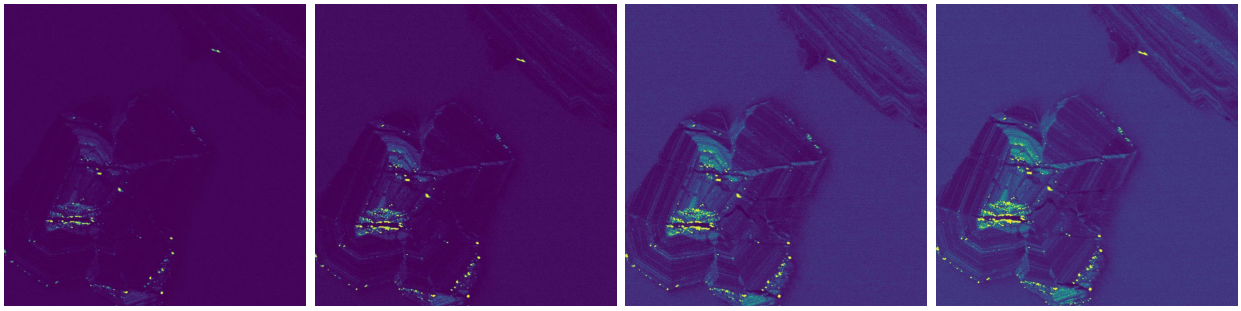
(b) $d_1 + d_2 - |d_1 - d_2|$ *versus* [Nikonow16]

(c) Sum spectra of $\mathcal{D}_1^\bullet + \mathcal{D}_2^\bullet - |\mathcal{D}_1^\bullet - \mathcal{D}_2^\bullet|$ *versus* [Nikonow16]

Figure 4.15 – Illustration of the proposed method on a pixel and a complete image

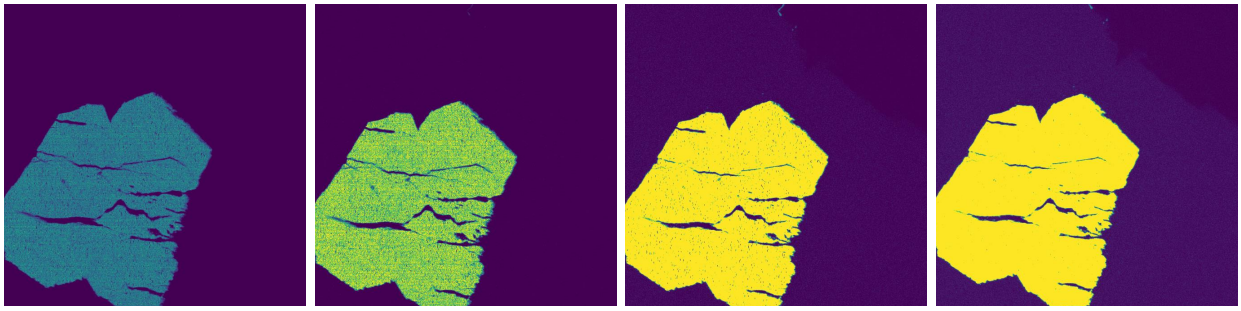
using the same operation as the first but on fitted data cubes. These two methods allow us to have raw or fitted data cubes that do not contain diffraction peaks and which can be exploited for other analyses without fearing a misinterpretation of diffraction. But these two methods do not allow to have positions of diffraction peaks which can be interesting for a possible identification of minerals present in the sample.

All the methods that we have presented in this chapter allow to isolate and suppress (or simply suppress) diffraction peaks from $\mu$-XRF data and act differently to find these diffractions. But each of these methods has its limitations which must be taken into account to choose the method to use. If for example, we are only interested in having elemental maps that are not parasitized by diffraction, the methods acting on raw or fitted data cubes will be effective in most cases. But to have diffraction peaks separated from other signals which allow to perform mineralogical identification, the use of methods based on pixel grouping is more interesting. Also, we must take into account the capabilities of machines to process large data cubes which can sometimes be very voluminous for machines not dedicated to massive data processing. Overall, these methods proposed here provide an improvement in signal intensity compared to the current state of the art developed by Nikonow et al



(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $\mathcal{D}$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

Figure 4.16 – Fitted niobium map from data cubes



(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $D$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

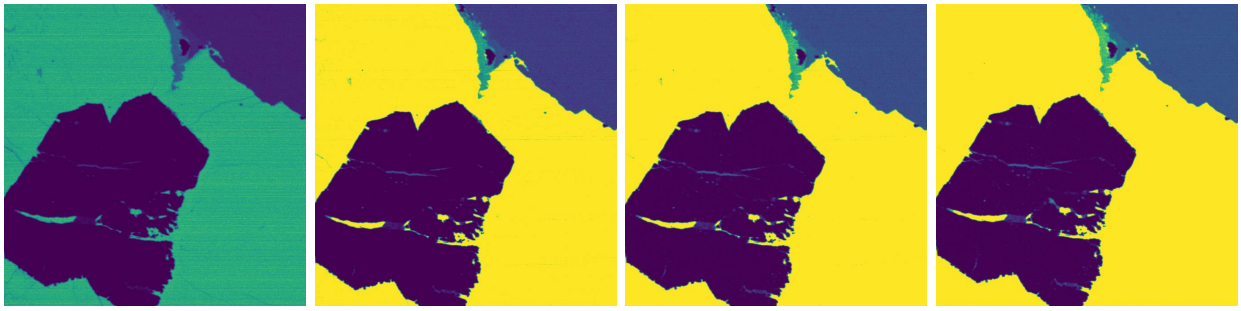
Figure 4.17 – Fitted map of tin from data cubes

[Nikonow16]. By using such a method, one can more easily help differentiating between diffraction on one hand, which affects only one of the two detectors in the XRF setup and, on the other hand, compositional features that are specific to growth zones. Indeed, some elements do preferentially substitute along particular crystal surfaces ([Seal85], [Bonnet16]). That is particularly visible on the Rb distribution (Figure 4.22) which is not changed by diffraction correction, on the contrary to copper.

## 4.8 Conclusion

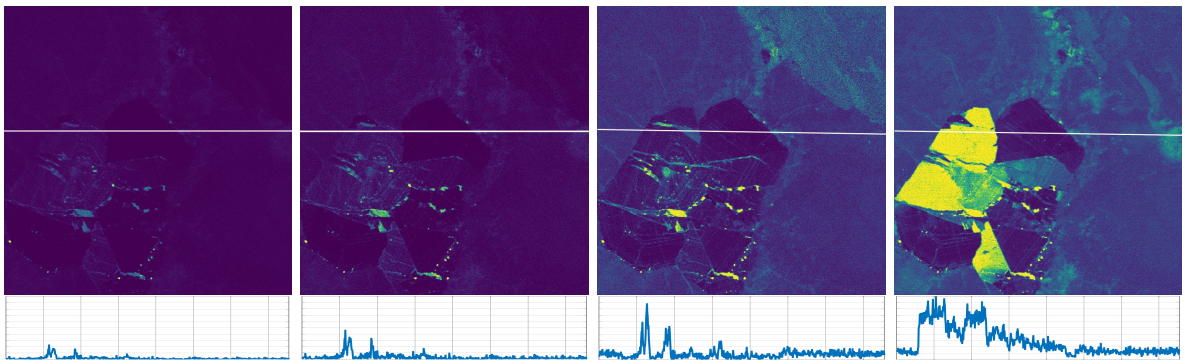
In this chapter, we explored various methods for processing diffraction peaks in the $\mu$-XRF signal in order to obtain a clean fluorescence signal and potentially exploit the extracted diffraction. The extraction of diffraction is a crucial task in the processing of $\mu$-XRF signals, as this component can sometimes be misinterpreted as fluorescence or even overlap with the fluorescence signal, thereby obscuring certain details. Within the framework of this thesis, projecting the surface fluorescence signal into the interior of the sample requires a signal that is free from diffraction artifacts, which could otherwise spread within the sample and lead to interpretation or even quantification issues.

The approaches we proposed enabled the removal of diffraction from the signal and even its



(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $\mathcal{D}$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

Figure 4.18 – Fitted silicon map from data cubes



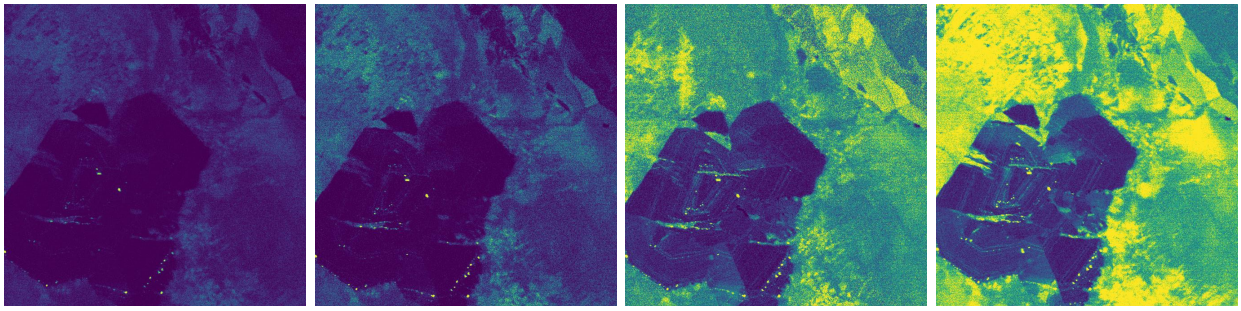
(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $\mathcal{D}$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

Figure 4.19 – Fitted copper map from data cubes

extraction into a new data cube that could be further exploited. However, the choice of method must consider the limitations inherent to each approach. Each method has its own advantages and disadvantages that must be taken into account, along with the specific context in which it will be applied. For instance, binning- and clustering-based methods not only allow the removal of diffraction peaks but also enable their extraction for potential use. Nevertheless, these methods may introduce visual effects that can interfere with interpretation.

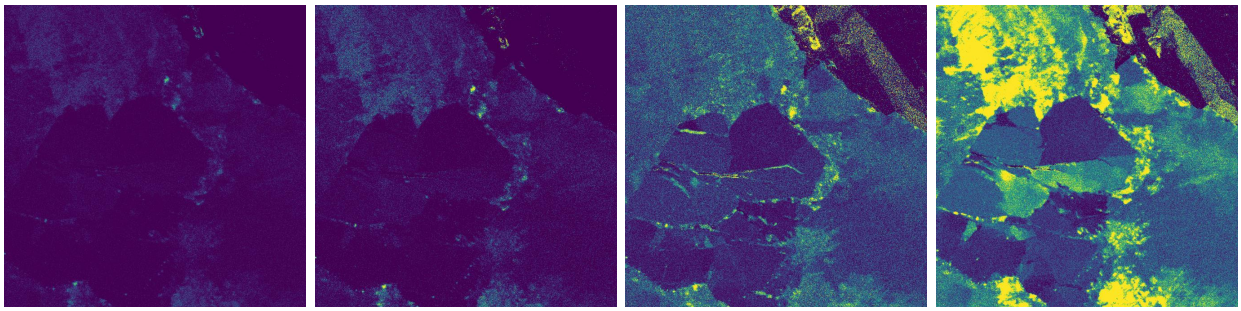
Conversely, the method based on fitted images provides diffraction-free images without requiring full data cubes, which are often large and not suitable for all computing environments. Additionally, methods based on differencing directly applied to raw or fitted data cubes allow for straightforward diffraction removal while preserving the data cubes for future use. These methods also better conserve the signal compared to the approach of [Nikonow16], which significantly alters the fluorescence signal, particularly for trace elements. These elements, often critical in mineralogical research, may also have significant economic and strategic value, and thus their signal must be preserved as much as possible.

Other approaches can be explored to identify and extract diffraction peaks, such as artificial



(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $\mathcal{D}$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

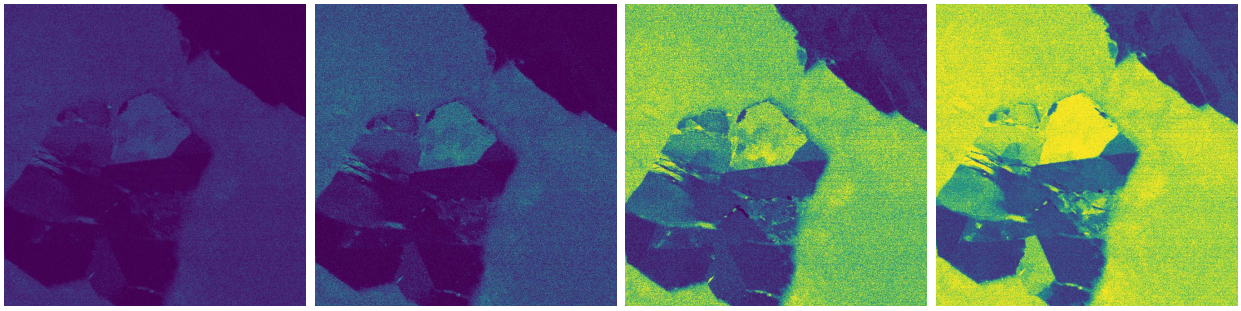
Figure 4.20 – Fitted gallium map from data cubes



(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $\mathcal{D}$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

Figure 4.21 – Fitted nickel map from data cubes

neural networks. Several avenues can be pursued to leverage neural networks, notably training a convolutional neural network to distinguish peaks and regions affected by diffraction. One could also investigate autoencoder architectures for dimensionality reduction or even for projecting data into subspaces devoid of diffraction.



(a) Nikonow *et al.* [Nikonow16] (b) $\mathcal{D}$ (c) $\mathcal{D}^{\text{fit}}$ (d) $\mathcal{D}_1^{\text{fit}} + \mathcal{D}_2^{\text{fit}}$

Figure 4.22 – Fitted map of rubidium from data cubes

# Chapitre 5

# Étude de la corrélation entre la tomographie X et la ligne de base XRF

## 5.1 Introduction

La $\mu$-XRF est une technique d'analyse de surface puissante, permettant de déterminer la composition chimique élémentaire d'un échantillon. Pour les applications géologiques, elle se révèle particulièrement utile pour identifier les phases minérales et cartographier la distribution spatiale des éléments chimiques au sein de ces dernières. Cependant, il est important de noter que les informations obtenues sont intrinsèquement bidimensionnelles (2D). Or, en géologie, les échantillons qui sont extraits et étudiés sont volumiques, comme par exemple les carottes de forage, et les lames minces. En effet, comme l'ont souligné [Tung22] et [Voytekhovsky19], les objets géologiques peuvent souvent présenter une anisotropie variable dans leurs structures, qui peut être le résultat de différents phénomènes de la croûte terrestre comme les déformations. Une cartographie 2D ne permettra pas de représenter de telles anisotropies. Avoir une présentation de la distribution élémentaire en 3D des éléments chimiques dans ces objets offre plusieurs possibilités d'analyse tridimensionnelle de caractéristiques, comme la caractérisation granulométrique des particules et des grains, la détermination des densités particulaires et des facteurs de forme, l'évaluation des associations minérales, ainsi que les phénomènes de libération et d'enclavement.

Plusieurs approches ont été proposées pour atteindre cet objectif. On peut trouver, par exemple, la fluotomographie X (XRF-CT), qui permet de réaliser des images tomographiques 3D à partir du signal de fluorescence, comme par exemple dans [Laforce16, Hertz14] qui ont appliqué cette technique sur de petits échantillons biologiques, tout comme dans [Laforce17] qui ont combiné l'XRF-CT avec la tomographie X pour analyser une petite espèce de crustacé. Mais ces techniques ne sont appliquées qu'à des échantillons relativement petits et peu profonds (de l'ordre de quelques millimètres). Pour avoir une représentation chimique élémentaire en 3D des échantillons plus grands, le couplage de la $\mu$-XRF et de la tomographie semble une approche plus pertinente. Le travail présenté dans [Tung22] consiste à utiliser un framework de deep learning pour la segmentation et la propagation du signal de la $\mu$-XRF dans l'image tomographique. De même, celui proposé dans [Luth22] utilise une machine

GeoCore X10 avec un logiciel propriétaire [Bergqvist19] pour combiner le signal de fluorescence et celui de la tomographie pour analyser des carottes de forage. Ces dernières approches utilisent le même signal qui sera projeté à l'intérieur de l'image tomographique pour faire l'appariement en surface (à savoir le signal de fluorescence lui-même). Cela pourra poser certains problèmes. En effet, en comparant la surface de tomographie avec le signal de fluorescence, nous rendons cette technique dépendante de ce dernier, ce qui peut poser un certain nombre de problèmes si le traitement du signal XRF est mal fait ou si des améliorations du traitement ont été introduites entre-temps. Cela nous obligera à revoir cette propagation depuis la surface et à refaire tout le travail d'appariement. Découpler les étapes de comparaison et de propagation va permettre d'éliminer cette dépendance. De plus, cela va contribuer à rendre cette méthode plus robuste. Nous devons donc identifier un signal qui soit à la fois indépendant de la fluorescence et qui contienne des informations permettant de le corréler à la tomographie. Pour propager en profondeur le signal $\mu$-XRF acquis en surface de l'échantillon, un appariement avec la tomographie X est nécessaire. Cet appariement requiert un signal pouvant servir de « proxy » entre ces deux modalités.

Le signal de diffusion, comprenant la ligne de base et l'émission spécifique du tube, apparaît comme le candidat idéal. En effet, ce signal, qui se superpose à la fluorescence et est souvent considéré comme un parasite, renferme des informations précieuses pour notre étude. De plus, il est présent même en l'absence de fluorescence, notamment pour des matériaux comme le graphite, la résine ou la glace. Ces derniers, composés d'éléments légers (carbone, hydrogène, etc.), ne sont pas toujours détectés par fluorescence mais interagissent avec le rayonnement incident, générant ainsi un signal de diffusion exploitable.

Bien que les deux signaux (diffusion et tomographie) donnent des informations sur la densité électronique, ils proviennent de phénomènes physiques différents. Le signal de diffusion résulte de la déviation des photons X primaires par le nuage électronique de l'atome cible, avec ou sans perte d'énergie initiale du photon (voir §2.2). En revanche, le signal tomographique enregistré résulte de l'absorption des rayons X lorsqu'ils traversent l'objet (voir §2.4). Notre objectif est d'exploiter l'information de densité contenue dans ces deux signaux tout en tenant compte des différences qui existent entre eux.
Le but de ce travail est de trouver comment utiliser le signal diffusé comme proxy de l'absorption pour, à terme, propager la fluorescence X en 3D grâce au signal tomographique. Pour y parvenir, nous avons procédé en deux étapes. D'abord, nous avons travaillé en 2D à partir de la lame mince du gisement de Saint-Mélany. Cette première étape a permis de travailler sans gérer l'extraction d'un signal 2D à partir d'une tomographie. Ensuite, nous avons étendu notre travail à trois demi-carottes issues de gisements du nord de la Finlande. Pour chaque échantillon, quatre images initiales ont été faites : une première image qui est la photographie optique de l'échantillon et une deuxième image issue du clustering basé sur le signal de fluorescence. Cette deuxième image, validée par les critères de reconnaissance sur image optique, permet d'affecter à chaque pixel un nom de minéral basé sur une information chimique riche. Cette indexation sera notre référence. La troisième image est l'image de l'intensité du signal de tomographie pour les demi-carottes et une image de radiographie pour la lame

mince, le détail est donné dans les sections correspondantes. La quatrième est celle de l'intégrale de l'intensité des diffusés. Des images 3 et 4 est systématiquement extrait un histogramme permettant de vérifier le caractère monomodal ou plurimodal et symétrique ou asymétrique des populations de pixels.

Les pixels des images de la tomographie et des diffusés sont ensuite classé à l'aide du clustering. Nous avons choisi d'utiliser deux méthodes de clustering : le K-means et le spectral clustering [Von Luxburg07, Yu03] (voir la partie Annexe A). Le clustering K-means, bien que rapide, peine à séparer les classes non-convexes, car son approche basée sur des centroïdes favorise des regroupements sphériques. Le spectral clustering surmonte cette limitation. Il transforme l'ensemble des données en un graphe de similarité, puis utilise les vecteurs propres du laplacien de ce graphe pour projeter les données dans un espace de plus faible dimension. Dans cette nouvelle représentation, la structure intrinsèque des données est révélée, rendant les clusters, même de formes complexes, plus aisément séparables et donc plus faciles à partitionner efficacement. Ces deux algorithmes ont été appliqués sur les images hyperspectrales de diffusion de chaque échantillon de demi-carotte, en utilisant les 4096 canaux de l'image comme variables. Pour la lame mince, seul les K-means ont été appliqués. Sur l'image de surface de tomographie, qui ne contient qu'un seul canal, seul l'algorithme K-means a été appliqué en ne tenant compte que d'un seul canal qui correspond au niveau de gris. Le travail de clustering a été fait pour 3, 4 ou 5 clusters selon la minéralogie de l'échantillon. Dans un seul cas (demi-carotte de Siilinjärvi), deux tests ont été faits avec 4 puis 5 clusters. Un histogramme de répartition des valeurs dans chaque image a été construit. Pour l'image hyperspectrale du signal des diffusés, la somme de tous les canaux a été prise pour construire cet histogramme. Pour chaque résultat de clustering (diffusés/K-means, diffusés/spectral clustering, tomographie/K-means), un histogramme de répartition des valeurs dans chaque cluster lui a été associé. Pour la tomographie qui ne comporte qu'une seule valeur pour le clustering, les classes sont des bandes verticales qui commencent et finissent à une valeur précise. Pour les diffusés dont le clustering se base sur un signal spectral, les classes présentent des recouvrements car une même valeur de l'intégrale des intensités peut masquer une forme de signal différente. Nous avons également effectué une projection du nuage de points du signal des diffusés en fonction du signal de tomographie. Ce nuage de points a été étiqueté selon les clusters des minéraux, déterminés sur la base de l'analyse du signal chimique de fluorescence et des images élémentaires extraites à partir de ce signal. Cette dernière représentation permet de visualiser la différence de classement entre les trois jeux de données disponibles pour la classification : fluorescence, tomographie et diffusés.

Les images des diffusés et des tomographies ont été acquises avec des dispositifs différents et ne se correspondent pas. Elles présentent des distorsions liées au mode d'acquisition. Des traitements numériques ont donc été appliqués en amont de toutes les autres étapes de traitement sur l'image de radiographie pour bien l'aligner par rapport à la carte de fluorescence dont sont extraites également les cartes des diffusés. Une fonction mathématique appelée homographie, présente dans la bibliothèque Python OpenCV, a été appliquée pour corriger ces distorsions.

## 5.2 Lame mince de Saint-Mélany

Afin d'étudier le lien entre le signal de diffusion et celui de la tomographie X, nous avons débuté par le cas le plus simple : une lame mince contenant un ensemble de minéraux bien distincts, avec de grandes plages minérales homogènes dans l'échantillon, comme on l'a décrit dans le chapitre 3. Pour analyser cet échantillon, nous avons d'abord réalisé une carte $\mu$-XRF couvrant l'ensemble de la lame. L'acquisition des données a été réalisée à l'aide d'un appareil Bruker Tornado M4, équipé d'un tube en rhodium (Rh) fonctionnant sous une tension de 50 kV et une intensité de 300 mA. La détection a été assurée par deux détecteurs XFlash SDD de 30 $mm^2$. La taille des pixels a été fixée à 20 $\mu$m avec un temps d'acquisition de 10ms par pixel, et aucun filtre n' a été inséré entre le tube et l'échantillon. La taille de la carte obtenue est de $1169 \times 1510 \times 4096$. Ensuite, un binning spatial $6 \times 6$ a été appliqué, et la ligne de base (diffusés) a été extraite à l'aide de l'algorithme que nous avons développé précédemment dans le chapitre 3.4. Pour obtenir un signal d'absorption 2D sur l'ensemble de l'échantillon, un dispositif de radiographie dentaire a été utilisé. L'absorption de la lame de verre et de la colle est supposée constante sur l'ensemble de la lame, permettant d'obtenir une carte de l'absorption de l'échantillon en 2D, et sur les 30$\mu$m d'épaisseur de la lame. Ces informations sont donc comparables à celles qu'un dispositif de tomographie pourrait fournir avec un voxel cubique de 30 $\mu$m de côté, pour une surface plane parfaitement alignée avec deux axes de la reconstruction tomographique.

Pour examiner le lien entre le signal des diffusés de la $\mu$-XRF et le signal d'absorption 2D, nous avons utilisé un clustering avec l'algorithme K-Means. Le clustering sur les diffusés a été effectué sur l'ensemble de l'image hyperspectrale extraite en utilisant les 4096 canaux de l'image comme variables, tandis que le clustering sur la radiographie ne tient compte que d'un seul canal, qui correspond au niveau de gris. Cinq clusters ont été retenus, comme illustré en figure 5.1 : wolframite, quartz, cassitérite, autres minéraux en faible quantité, et un dernier cluster regroupant les résidus (notamment la colle présente dans la lame). Le nombre de clusters et leurs noms ont été choisis à partir des informations fournies par les images élémentaires extraites du signal de fluorescence, ainsi que des informations que nous avions à priori sur cet échantillon. Cependant, il est intéressant de noter que, lorsque l'on choisit un nombre de clusters égal à 5 pour le signal de radiographie, on constate que la cassitérite est séparée en deux, et que les autres clusters se mélangent entre eux. Pour cela, nous avons choisi d'ajouter un nouveau cluster pour les deux cristaux de cassitérite, et de garder les autres clusters bien séparés. En radiographie, une large portion de la plage de quartz reconnue avec les diffusés est classée en « autre » simplement parce que cette zone a été déformé lors de l'étape de recalage des pixels ce qui a crée une partie qui ne comporte pas de valeurs. En revanche, les autres minéraux et groupes sont correctement classés dans les deux analyses. L'histogramme des valeurs des pixels dans les images de radiographie (figure 5.1, (d) et (f)) montre quatre ensembles distincts, un ensemble pour le quartz et un autre pour la wolframite et deux pour la cassitérite. On trouve également le pic correspondant aux pixels hors image de radiographie avant de procéder à l'homographie pour rendre les mesures des deux types d'images superposables. Pour le signal des diffusés (figures 5.1(c) et (e)), il y a trois pics : un pour le quartz, un pour la wolframite, et un pour

la cassitérite, comme observé sur l'image de clustering. Par ailleurs, l'ordre des minéraux est inversé entre les deux images : des basses aux hautes valeurs on trouve la cassitérite, puis la wolframite et enfin le quartz en diffusés alors que l'ordre est quartz, wolframite et enfin cassitérite en radiographie.

Sur la figure représentant le signal de la diffusion en fonction du signal de tomographie (Figure 5.2), de larges portions de pixels sont clairement identifiées par les deux techniques en quartz, wolframite et cassitérite. Selon l'axe Y (ligne de base), les trois minéraux sont assez bien différenciés malgré un recouvrement important entre quartz et wolframite. Selon l'axe X, en revanche (tomographie), les recouvrements entre les trois minéraux sont plus importants. Cette représentation vient donc avantageusement compléter les histogrammes : si la radiographie distingue bien les différents ensembles, il existe cependant un recouvrement important entre les différentes phases. Ce recouvrement est visible en comparant les images de diffusés et de radiographie : là où les résidus marquent les interfaces minérales en difffusés, la radiographie attribue ces mêmes pixels à l'un ou l'autre minéral, particulièrement autour de la cassitérite.

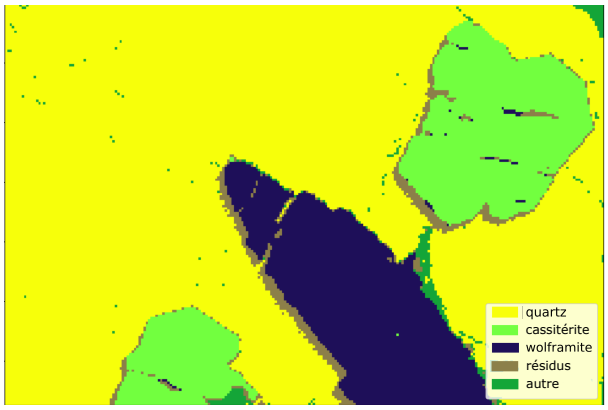
## 5.3 Échantillons de demi-carotte

Une fois la validation du concept faite sur une lame mince, le travail a été poursuivi dans des conditions plus proches de celles d'un cas d'application réel, avec des demi-carottes. Cela introduit deux contraintes supplémentaires : pour la XRF, l'échantillon est épais, et des effets liés à la troisième dimension (hétérogénéités, épaisseur sondée par le faisceau selon les éléments chimiques) peuvent se manifester. Pour la XCT, la surface plane de la demi-carotte n'est pas parallèle à deux axes de la reconstruction tomographique, et il faut malgré tout extraire le signal de la première couche de voxels de cette surface.

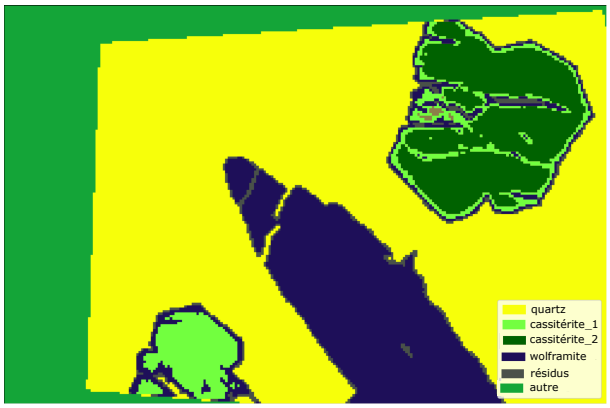
Les échantillons de demi-carottes de forage proviennent de différents gisements situés dans le nord de la Finlande. Nous avons sélectionné trois demi-carottes issues de trois gisements distincts, présentant des minéralisations variées (Kylylahti, Siilinjärvi, Vaara) qui seront brièvement décrites plus tard. Ces demi-carottes ont été scannées par tomographie X dans le cadre du projet EUROCORE [1], dont la base de données est disponible en ligne. Pour extraire la surface plane de ces images, une fonction de rotation a été appliquée et, ensuite, une fonction d'homographie a été utilisée pour aligner les pixels entre ces images et les cartes des diffusés.

Des cartes $\mu$-XRF de ces échantillons ont été acquises à l'aide de l'appareil Bruker Tornado M4 pour cette étude, avec la même configuration que dans la partie 5.2. La taille des pixels a été fixée à 30 $\mu$m, avec un temps d'acquisition de 20 ms par pixel. L'extraction de la ligne de base (diffusés) pour chacune des cartes est réalisée avec l'algorithme développé dans le chapitre 3 (§3.4). Un binning spatial de $6 \times 6$ a été effectué sur les cartes des diffusés, et la taille des images de surface de tomographie a été ajustée pour correspondre à celle des cartes de diffusés.

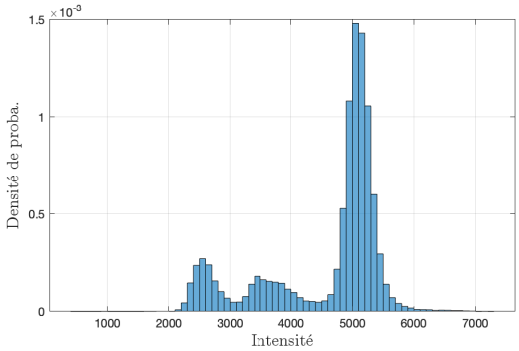
1. https://eurocore.rocks/



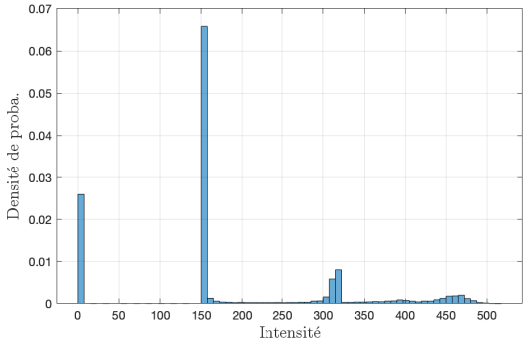

(a) Clustering des diffusés



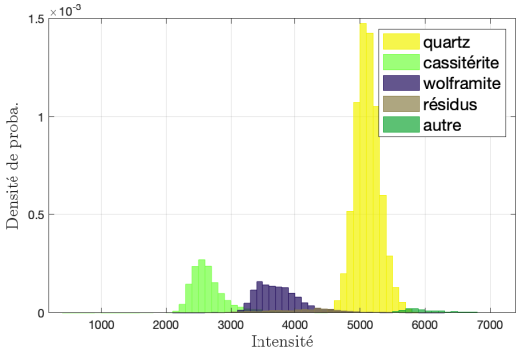

(b) Clustering de la radiographie



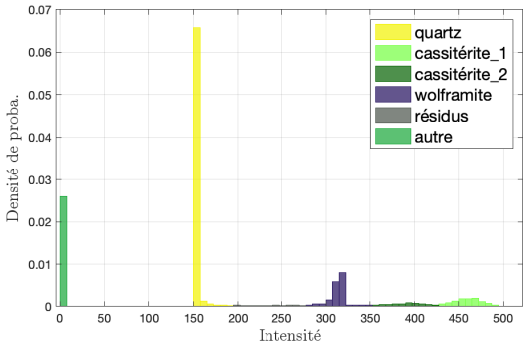

(c) Histogramme des pixels des diffusés




(d) Histogramme des pixels de tomographie




(e) Distribution des clusters des diffusés




(f) Distribution des clusters de la tomographie

FIGURE 5.1 – Résultats du clustering sur la radiographie et des diffusés extraits du signal de $\mu$-XRF de la lame mince de de Saint-Mélany

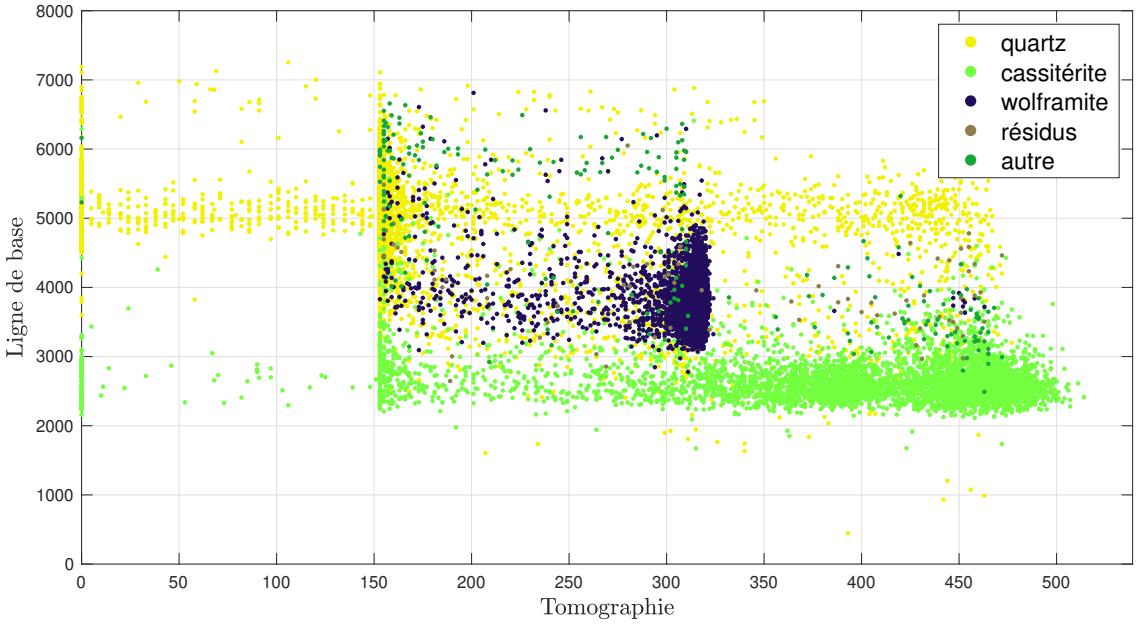



FIGURE 5.2 – Diagramme de dispersion des diffusés en fonction de la tomographie pour les données de la lame mince de de Saint-Mélany

### 5.3.1 Échantillon de Siilinjärvi

Le gisement de Siilinjärvi est un gisement magmatique associé à des carbonatites enrichi en Cu, Fe, Ti, V, Nb-Ta, REE et U. C'est un gisement Neoarchéen du district de Iisalmi, près de la ville de Kuopio en Finlande [2]. La minéralogie consiste principalement en de l'apatite, des carbonates (calcite majoritaire et dolomite minoritaire) et du phlogopite. Sur l'échantillon sélectionné, les silicates s'expriment aussi largement sous forme d'orthose. Sur cet échantillon, une carte $\mu$-XRF a été réalisée, couvrant toute la surface plane de la demi-carotte, et la surface de tomographie a été extraite de l'image 3D. À partir des images $\mu$-XRF et de tomographie, une zone centrale de taille $70 \times 295$ a été sélectionnée après binning. Cette zone exclut l'espace vide entourant l'échantillon tout en incluant l'ensemble des minéraux présents (figure 5.3). Sur l'image optique, les orthoses sont visibles grâce à leur aspect rose marqué. Le phlogopite est présent dans les agrégats sombres. Des plages blanches peuvent être des carbonates (à gauche sur la photographie) ou d'autres silicates. Les phosphates sont petits, verdâtres et peu visibles sur l'image. Le clustering basé sur la XRF reprend cette classification avec une surreprésentation apparente des orthoses, des phosphates entourant les autres silicates, ce qui ne correspond que partiellement aux observations macroscopiques. Les silicates sombres sont bien classés dans la catégorie des autres silicates. Les histogrammes des images de clustering de la tomographie sont représentés en figure 5.4. On observe une distribution bimodale des pixels en tomographie et trimodale des pixels pour les diffusés.

Pour cet échantillon, le clustering a été effectué avec deux nombres de clusters différents (figures 5.5–5.6), avec pour objectif de séparer la calcite, l'orthose, les phosphates et de rassembler

2. https://eurocore.rocks/#/deposit/7

les autres silicates dans un seul ensemble. Avec K-means, en choisissant 4 clusters, la calcite et les silicates ne sont plus distingués. En revanche, avec le Spectral Clustering, la calcite présente dans la partie gauche de l'échantillon est bien séparée des silicates. Lorsque le nombre de clusters est fixé à 5, les silicates sont correctement différenciés de la calcite dans les deux algorithmes appliqués à la ligne de base. Cependant, l'effet d'un cinquième cluster sur le signal de tomographie est plutôt délétère, car il a tendance à affecter négativement la différenciation entre orthose et phosphates. Aucune solution ne s'avère adéquate pour toutes les méthodes afin de maintenir un clustering interprétable sur les données de tomographie, seul le cas à 4 clusters est utilisé dans la suite.

Les clusterings réalisés sur les diffusés sont proches l'un de l'autre en ce qui concerne la séparation de l'orthose et des phosphates. Cependant, pour la calcite et les autres silicates, les K-means regroupent la plupart des pixels de ces deux minéraux en un seul ensemble noté « calcite » sur la figure. Le clustering sur le signal de tomographie conserve bien les coeurs des plages identifiées comme carbonates ou autres silicates mais leurs bordures sont attribuées dans le groupe des pixels qui recouvrent les zones correspondant à l'orthose sur l'image optique. Enfin, les phosphates sont assez largement surreprésentés par rapport à ceux identifiés en XRF, cela dans les trois clusterings et ne semblent pas principalement cantonnés aux pourtours des « autres silicates ».

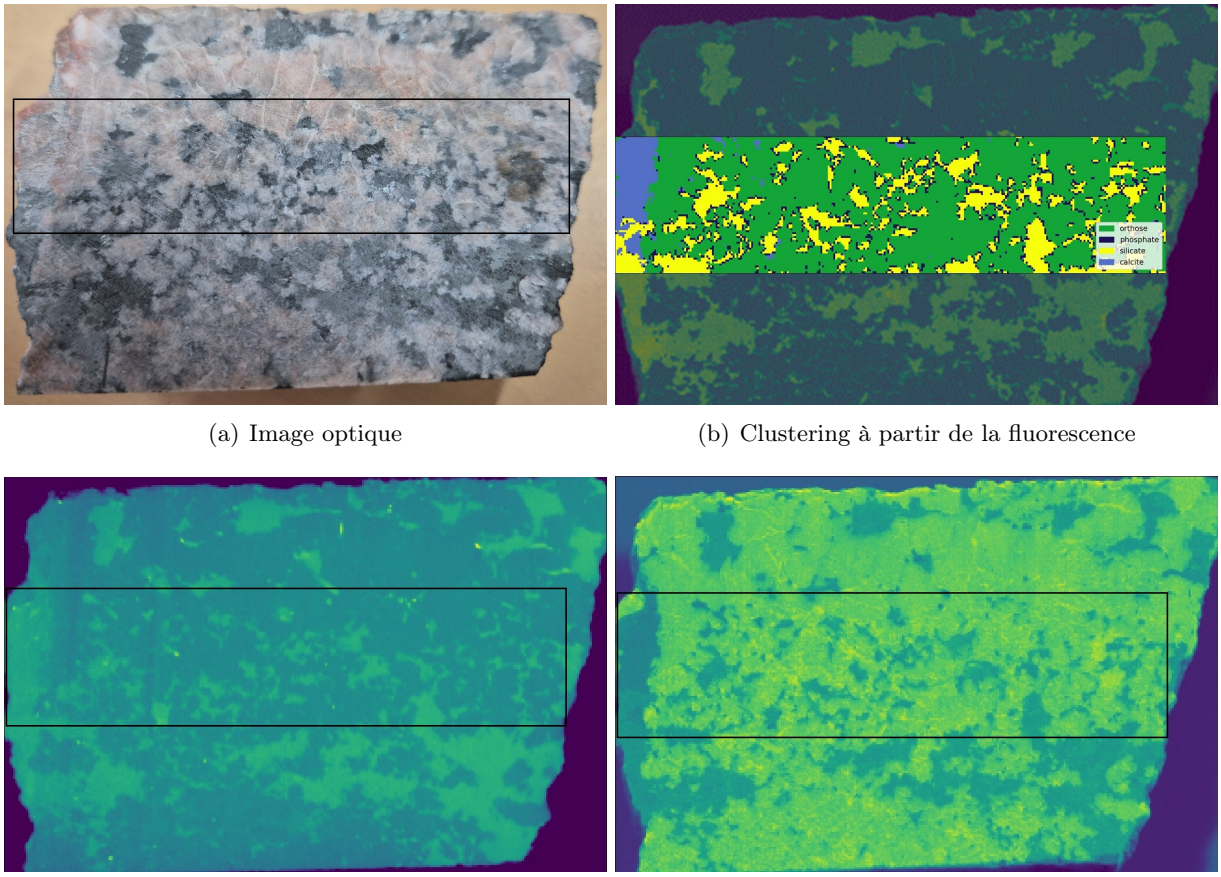
En examinant la distribution des valeurs des pixels des diffusions et de la tomographie (figure 5.5) on observe que la population des pixels de faible valeur se partage entre orthose aux basses valeurs et phosphates aux valeurs intermédiaires. La deuxième population se partage entre calcite aux valeurs intermédiaires et autres silicates aux fortes valeurs. Pour les clusterings basés sur les diffusés, les deux méthodes séparent la population aux fortes valeurs en deux groupes l'un orthose aux valeurs intermédiaires et l'autre phosphates aux fortes valeurs. La population aux plus faibles valeurs est toujours attribuée aux carbonates. La troisième population, aux valeurs intermédiaires est soit entièrement attribuée aux autres silicates avec le spectral clustering, soit séparé entre calcite et autres silicates avec les K-means.

Comme pour l'échantillon précédent, une figure a été construite avec l'ensemble des pixels positionnés selon leur signal en tomographie (axe X) et en diffusion (axe Y), et étiquetés grâce à leur chimie, extraite du signal XRF (figure 5.7). On remarque que, dans la direction verticale (signal des diffusés), l'orthose, les autres silicates et la calcite sont bien différenciés malgré de forts recouvrements par les phosphates de l'orthose, et d'une partie des autres silicates. Le long de l'axe horizontal, la tomographie n'apporte pas autant de détails : les centroïdes de l'orthose et de la calcite se différencient bien, mais l'ensemble des clusters se recouvrent largement.

### 5.3.2 Échantillon de Kylylahti

Kylylahti est un gisement polygénétique sulfuré semi-massif Paléoprotérozoïque minéralisé en Co, Cu Ni, (Zn, Au). C'est un gisement du district de Outokumpu-Ruskeala, au nord-ouest de la ville de Joensuu, en Finlande[3]. La minéralogie du minerai est variée avec une dominance de pyrite, pyrrhotite, sphalérite, chalcopyrite, magnétite, cobaltite, pentlandite encaissés dans des serpenti-

3. https://eurocore.rocks/#/deposit/3




(a) Image optique

(b) Clustering à partir de la fluorescence

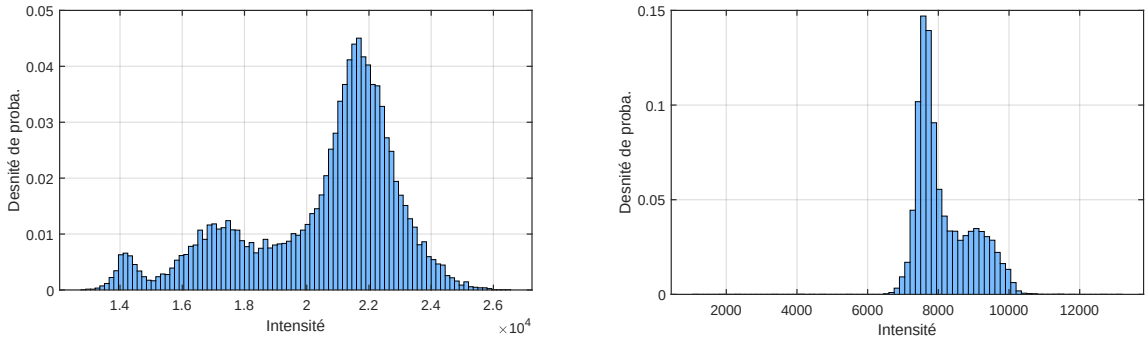
(c) Surface de tomographie

(d) Somme des diffusés

FIGURE 5.3 – Illustration de l'échantillon de Siilinjärvi. Minerai de phosphate. Roche contenant principalement des phosphates, silicates, carbonates et sulfures. Les rectangles noirs représentent les zones sélectionnées dans cette analyse. (a) photographie optique, (b) clustering obtenu à partir des données de fluorescence, (c) valeurs extraites du signal de tomographie, (d) valeurs correspondant à l'intégrale du signal des diffusés sur l'ensemble de la gamme d'énergie du spectre XRF.

nites, micaschistes, marbres dolomitiques et schistes noirs dont les minéraux d'altération principaux sont le quartz, la calcite et la trémolite ainsi que des micas, des amphiboles et des plagioclase. Sur la demi-carotte de Kylylahti, une carte $\mu$-XRF a été réalisée sur la zone centrale de la carotte en raison de sa grande taille. Cette carte présente une résolution spatiale de $2350 \times 925$ pixels. Après binning spatial l'image a été réduite à $151 \times 391$. À partir de l'image de tomographie 3D la surface a été extraite et sa taille a été ajustée pour correspondre à la carte des diffusés.

Sur la figure 5.8, l'image optique montre un échantillon microcristallin sur lequel des sulfures sont visibles, probablement majoritairement de la pyrite. Le reste de la carotte consiste en des ensembles noir à gris clair. L'ensemble est laminé avec des structures obliques sur la surface plane. L'image de clustering basé sur le signal de fluorescence fait ressortir ces structurations avec un signal des sulfures (dénommés pyrite par simplicité) bien positionné par rapport aux sulfures visibles sur l'image optique. Par contre, les signatures chimiques des zones noires à grises clair ne sont pas très nettement




(a) Histogramme des pixels (diffusés )

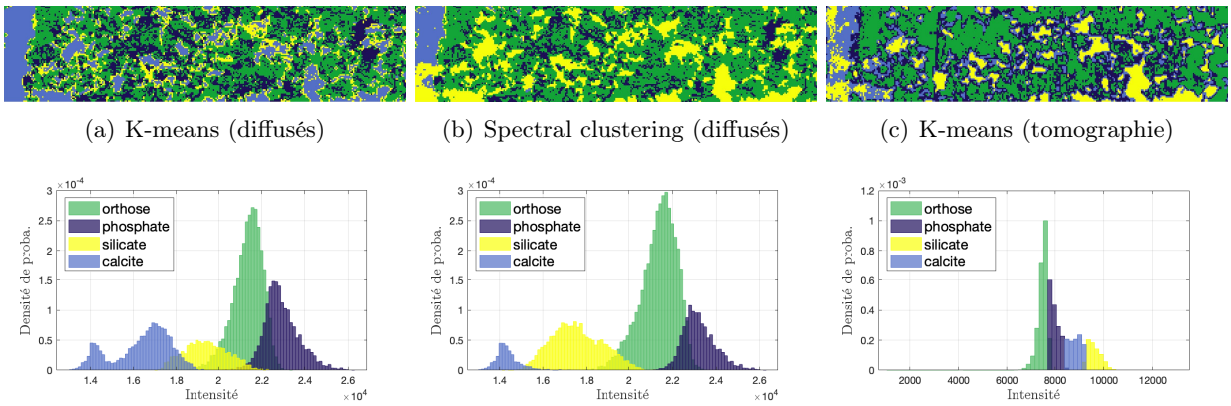
(b) Histogramme des pixels (tomographie)

FIGURE 5.4 – Distributions globales des intensités de pixels pour la somme des diffusés (a) et la surface de tomographie (b) de l'échantillon de Siilinjärvi

différenciées bien que les proportions élémentaires relatives puissent évoquer des ensembles plus amphiboliques ou micacées. Les clusterings sur la ligne de base et sur la tomographie présentent des caractéristiques très similaires avec les sulfures qui ressortent nettement, la structuration identique mais la même difficulté à représenter les couleurs observables sur l'échantillon à partir de l'image optique.

L'histogramme issu de l'image des diffusés (figure 5.9) est bimodal avec une très grande majorité des valeurs sur une population recouvrant une large gamme de valeurs plutôt élevées et une très petite population aux faibles valeurs. Celui de la tomographie ne présente qu'un mode aux faibles valeurs avec une distribution asymétrique légèrement étendue vers les valeurs élevées. Quand les pixels sont indexés et représentés par leur couleur dans l'histogramme (figure 5.10), les deux distributions basées sur les diffusés montrent des similarités avec les amphiboles et les micas se répartissant dans la population nombreuse aux valeurs élevées avec des micas sur la moitié de ce pic correspondant aux valeurs élevées et les amphiboles sur la moitié de ce pic correspondant aux valeurs moyennes. Les pyrites sont associées à une gamme de pixels plus large, mordant sur les amphiboles, avec les K-means. Elles sont plus restreintes au domaine de la petite population aux basses valeurs dans le cas du spectral clustering. Cette seconde classification semble mieux correspondre aux observations faites sur l'image optique même si celle faite sur la fluorescence semble intermédiaire entre les classifications K-means et spectral clustering faites sur les diffusés. L'histogramme colorisé de la tomographie montre une distribution similaire mais inversée : micas et amphiboles se séparent la population principale avec les micas aux faibles valeurs et les amphiboles aux valeurs moyennes ; les sulfures correspondent à la queue de ce pic qui s'étend vers les fortes valeurs.

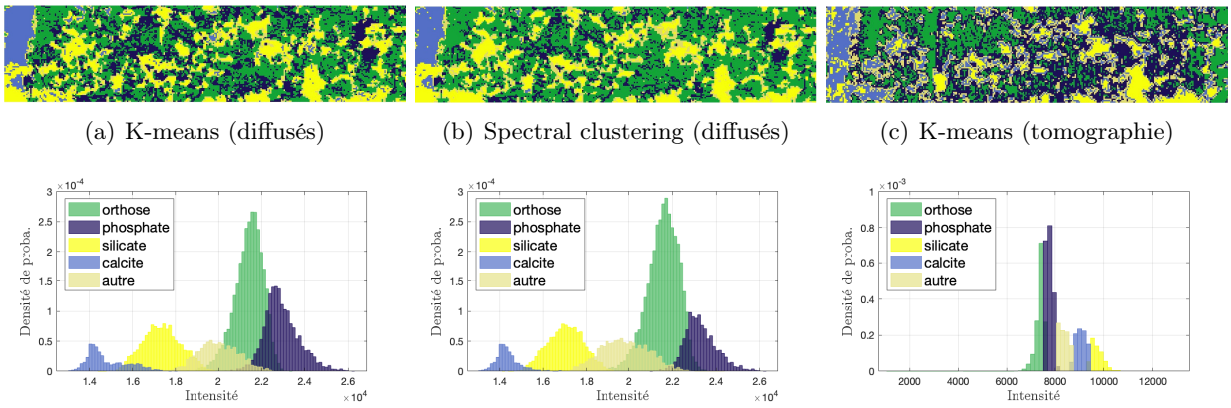
En projetant les données de la tomographie en fonction des diffusés, comme illustré en figure 5.11, on constate que la séparation entre les différents clusters n'est pas nette. Si les centroïdes des nuages des trois ensembles sont séparés selon l'axe vertical (les diffusés), ils ne le sont pas du tout selon l'axe horizontal, celui de la tomographie. Pour chaque pixel pris individuellement, il y a donc une forte variabilité de l'attribution d'une étiquette en fonction des classifications, ceci bien que les images




(a) K-means (diffusés) (b) Spectral clustering (diffusés) (c) K-means (tomographie)

(d) Distribution K-means (diffusés) (e) Distribution Spectral clustering (diffusés) (f) Distribution K-means (tomographie)

FIGURE 5.5 – Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Siilinjärvi pour $K = 4$ clusters. La première ligne présente les résultats de clustering obtenus par K-means et spectral clustering sur les images de diffusion, ainsi que par K-means sur la tomographie. La seconde ligne montre les distributions de pixels par cluster associé.




(a) K-means (diffusés) (b) Spectral clustering (diffusés) (c) K-means (tomographie)

(d) Distribution K-means (diffusés) (e) Distribution Spectral clustering (diffusés) (f) Distribution K-means (tomographie)

FIGURE 5.6 – Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Siilinjärvi pour $K = 5$ clusters. La première ligne présente les résultats de clustering obtenus par K-means et spectral clustering sur les images de diffusion, ainsi que par K-means sur la tomographie. La seconde ligne montre les distributions de pixels par cluster associé.

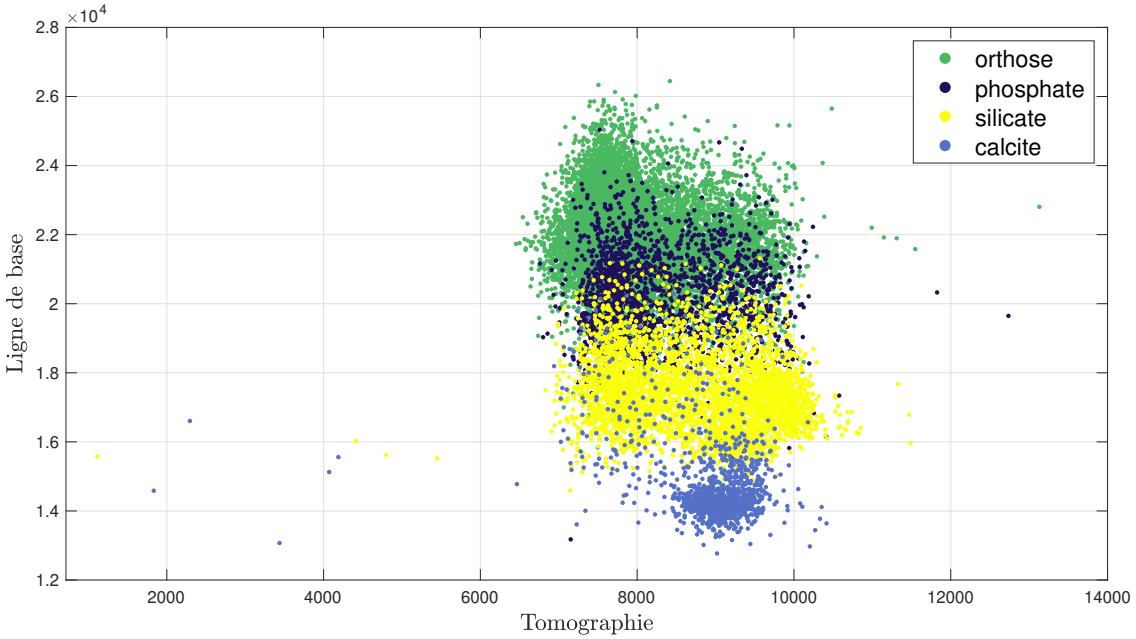
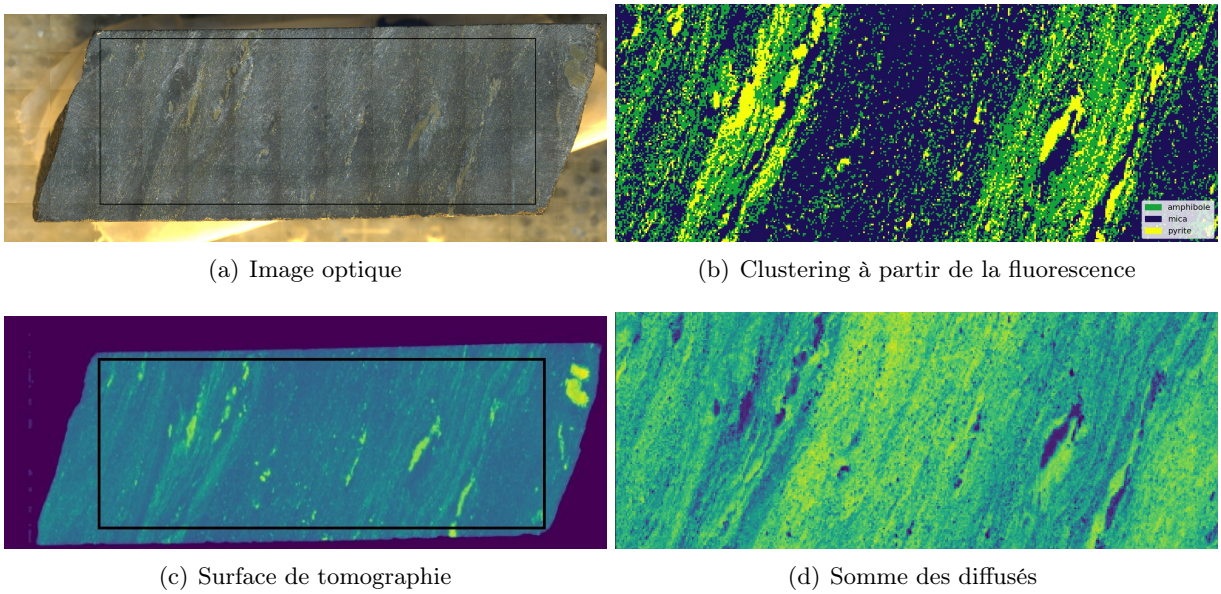



FIGURE 5.7 – Diagramme de dispersion des diffusés en fonction de la tomographie pour les données issues de l'échantillon de Siilinjärvi. Le label des points correspond au résultat d'un clustering effectué sur les données fluorescence

semblent apparemment similaires à l'oeil.

### 5.3.3 Échantillon de Vaara

Vaara est un gisement de Ni, (Co, CU, PGE) associé à du volcanisme ultramafique Néoarchéen. Il est situé à l'est de la ville d'Oulu dans le district de Kuhmo en Finlande. Outre les komatiites, les roches encaissantes contiennent des argiles noires sulfurées et des formations de fer. La minéralogie consiste principalement en de la millérite, de la pyrite, de la violarite, de la pentlandite et de la chalcopyrite. Les minéraux d'altération des roches hôtes sont la serpentine, le talc, des carbonates, de la tremolite, de la chlorite et de la magnétite. Comme pour les échantillons précédents, une carte $\mu$-XRF a été réalisée avec une dimension spatiale de $2578 \times 801$ pixels et de $429 \times 133$ pixels après binning. À partir de l'image tomographique 3D la surface a été extraite après rotation de l'image initiale. La taille des deux images a été ajustée pour supprimer le maximum d'espace vide qui entoure l'échantillon. L'observation de l'image optique (figure 5.12) est difficile, cet échantillon présentant de nombreux traits de scie. On observe tout de même une matrice noire avec des cristaux blancs disséminés ainsi que deux veines, l'une horizontale ondulante avec deux bords clairs et un coeur plus sombre et une interface entre ces deux ensembles légèrement brune. La deuxième veine est sub-verticale, à gauche de l'échantillon et semble décalée par la première. Cette deuxième veine ne semble pas avoir d'ensemble clair aux épontes contrairement à la première. Les images des clusterings montrent bien les deux veines observables et soulignent les ensembles plus bruns riches en cuivre, soufre et fer dénommés chalcopyrite par simplicité. Les points plus clairs identifiables sur l'image optique semblent mieux définis avec les clusterings des diffusés et de la tomographie qu'avec celui de




(a) Image optique

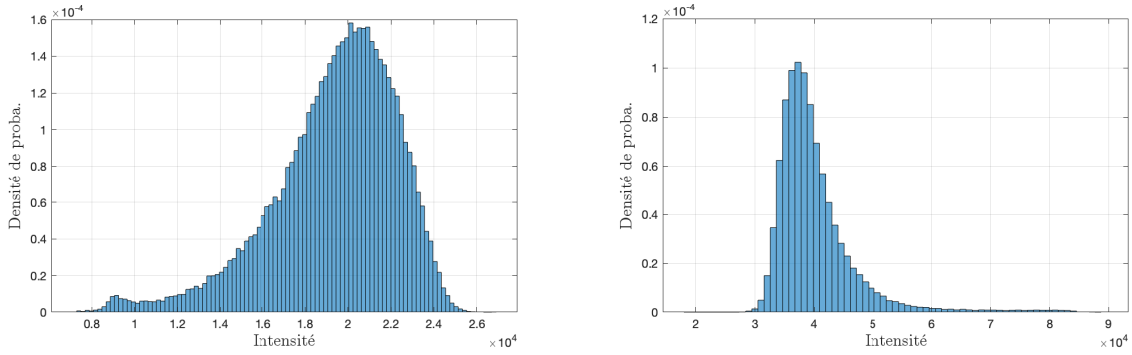
(b) Clustering à partir de la fluorescence

(c) Surface de tomographie

(d) Somme des diffusés

FIGURE 5.8 – Illustration de l'échantillon de Kylylahti. Les rectangles noirs visibles sur les figures (a) indiquent la zone sélectionnée pour l'acquisition de la carte de fluorescence par $\mu$-XRF et sur la figure (c) la zone extraite de la surface de tomographie. (a) Photographie optique, (b) clustering issu des données de fluorescence, (c) valeurs extraites du signal de tomographie, (d) intégrale des diffusés sur l'ensemble du spectre XRF.

la fluorescence qui a tendance à les agrandir en mordant sur ce qui les entoure. Les histogrammes (figure 5.13) montrent une distribution bimodale pour les diffusés qui a un pic large aux valeurs moyennes et un pic étroit aux valeurs élevées. L'histogramme de la tomographie montre également deux populations, une à zéro qui correspond aux pixels en-dehors de la carotte et une population unique aux valeurs moyennes dont le pic est légèrement asymétrique avec une queue plus étendue vers les valeurs élevées. Pour l'étape de clustering, 4 clusters ont été choisis pour représenter trois minéraux et les pixels mesurés en-dehors de l'échantillon (figure 5.14). Les clusterings sur les données des diffusés et de la tomographie font ressortir les deux veines et les points blancs dans la matrice en-dehors de ces veines. Les deux clusterings sur les diffusés ressemblent plus à celui de la fluorescence avec une surestimation de la proportion de points blancs. Ils ont également un front plus diffus autour de ces veines, ce qu'on ne retrouve pas sur le clustering de la fluorescence. Le clustering de la tomographie présente des bords de veine plus nets et une distribution des points blancs dans la matrice plus proche de celle observable en optique. Les trois clusterings font apparaître des zones homogènes dont le cœur correspond aux sulfures sur l'image optique. Ces zones sont plus larges que ce qui est observable optiquement et les points blancs sur la photo optique sont également identifiés comme faisant partie de ce cluster sur les trois clusterings avec une surestimation décroissante de la taille de ces plages des K-means sur diffusés vers le clustering de la tomographie en passant par le spectral clustering sur la ligne de base. Les minéraux sont organisés de manière régulière dans ces histogrammes avec les pixels hors de l'échantillon aux fortes valeurs dans les histogrammes des diffusés (respectivement à zéro dans l'histogramme de la tomographie), puis l'olivine sur la moitié




(a) Histogramme des pixels (diffusés )

(b) Histogramme des pixels (tomographie)

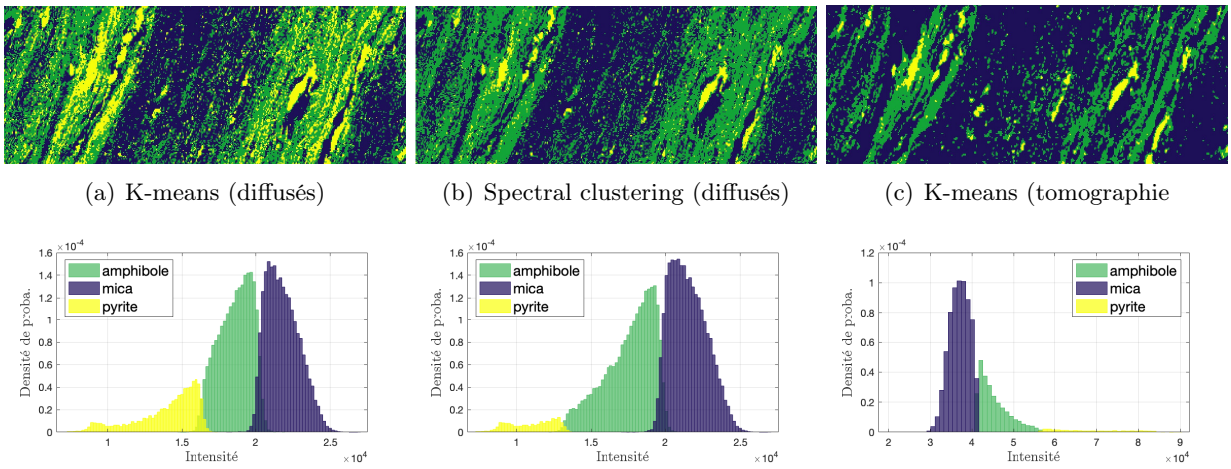
FIGURE 5.9 – Distributions globales des intensités de pixels pour la somme des diffusés (a) et la surface de tomographie (b) de l'échantillon de Kylylahti

correspondant aux fortes valeurs sur la population principale de l'histogramme (resp. la moitié correspondant aux faibles valeurs pour celui de la tomographie), puis la millérite sur la moitié correspondant aux valeurs intermédiaires sur la population principale de l'histogramme (resp. la moitié correspondant aux valeurs intermédiaires pour celui de la tomographie) et enfin la chalcopyrite aux faibles valeurs (resp. fortes valeurs).

En projetant les signaux des diffusés et de tomographie (figure 5.15), on observe une faible différenciation de l'olivine d'une part et millérite et chalcopyrite d'autre part le long de l'axe vertical (diffusés). Les pixels hors de l'échantillon semblent recouvrir dans la direction de cet axe. Dans la direction de l'autre axe, horizontal (tomographie), on observe une nette différentiation des pixels hors de l'échantillon ; tous les autres sont confondus. Les recouvrements sont dans tous les cas très importants.

## 5.4 Discussion

Les quatre échantillons sont très différents. Le premier, en lame mince avec de larges plages cristallines homogènes est un cas très favorable pour nos mesures puisque cela limite les possibilités de pixels mélangés. À l'inverse, les trois demi-carottes sont épaisses et peuvent présenter des pixels de mélanges dans la troisième dimension même dans le cas de plages cristallines assez larges pour l'échantillon de Siilinjärvi. Pour les échantillons de Kylylahti et Vaara, les matrices sont microcristallines, mal identifiées minéralogiquement et hétérogènes, il devient donc difficile de savoir quels pixels correspondent à un minéral unique. Cela se traduit sur les histogrammes avec des pics bien séparés pour Saint-Mélany, plusieurs pics se recouvrant pour Siilinjärvi et une seule population pour les deux derniers échantillons. La taille des minéraux par rapport au faisceau ($\mu$-XRF) et à la résolution de la caméra semble donc être un critère déterminant pour la capacité à différencier les ensembles. Par ailleurs, la densité est un paramètre attendu comme déterminant. Les principaux minéraux reconnus ou attendus dans les échantillons et leurs densités sont indiqués dans le tableau 5.1. On s'aperçoit à la lecture de ce tableau qu'à l'exception de Siilinjärvi, les minéraux sont or-




(a) K-means (diffusés) (b) Spectral clustering (diffusés) (c) K-means (tomographie

(d) Distribution K-means (diffusés) (e) Distribution Spectral clustering (diffusés) (f) Distribution K-means (tomographie)

FIGURE 5.10 – Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Kylylahti pour différentes approches. La première ligne présente les cartes de clustering (k-means, spectral), tandis que la seconde montre les distributions de pixels par chaque cluster correspondant.

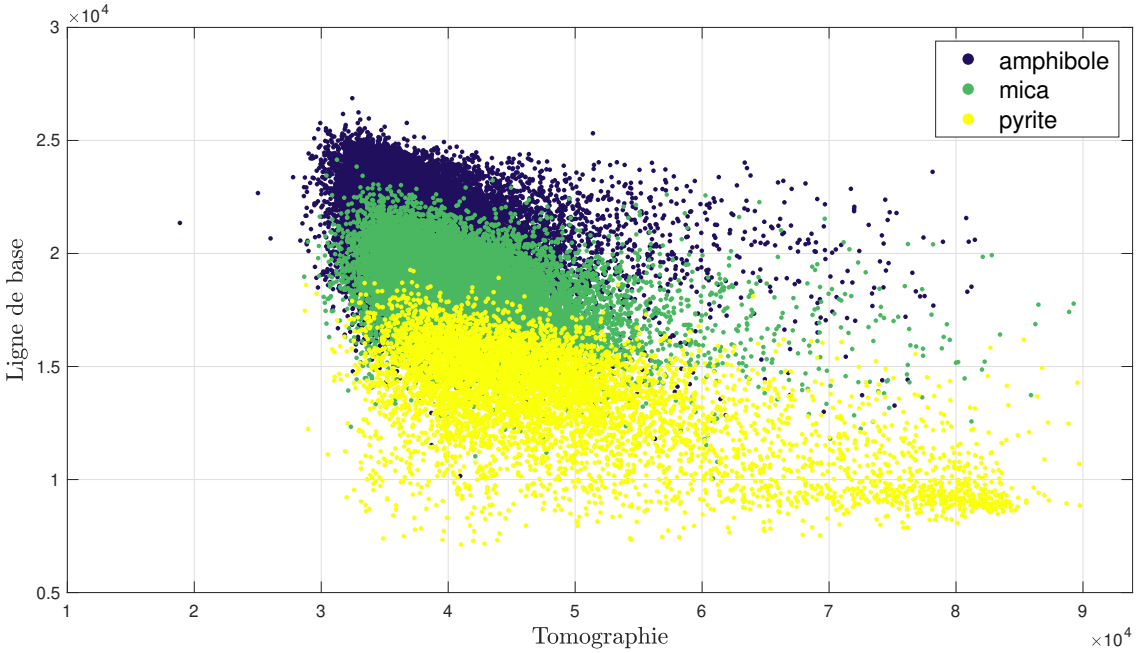
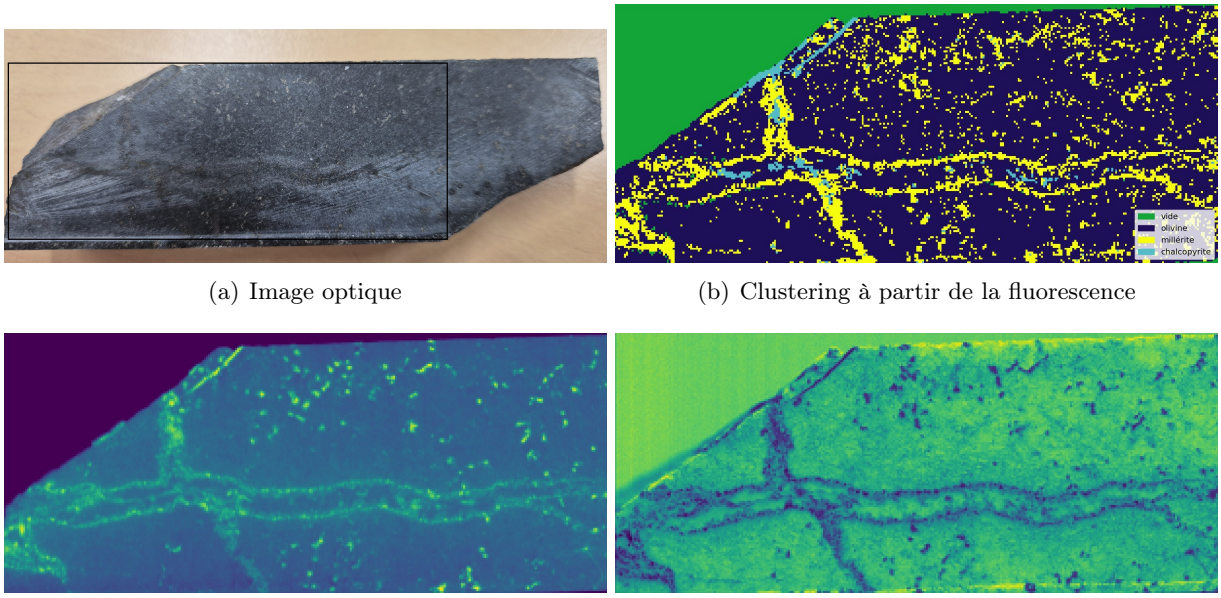



FIGURE 5.11 – Diagramme de dispersion des diffusés en fonction de la tomographie pour les données issues de l'échantillon de Kylylahti




(a) Image optique

(b) Clustering à partir de la fluorescence

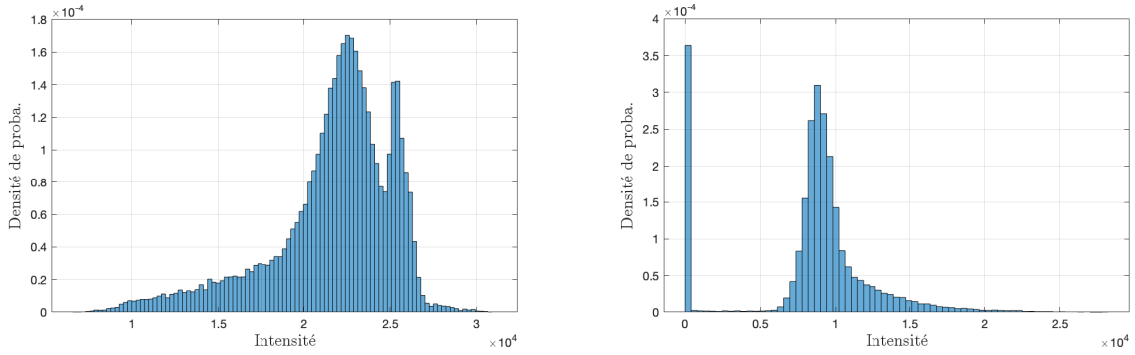
(c) Surface de tomographie

(d) Somme des diffusés

FIGURE 5.12 – Illustration de l'échantillon de Vaara. Le rectangle noir visible sur les figures (a) indique la zone sélectionnée pour l'analyse par cartographie $\mu$-XRF. (a) Photographie optique, (b) clustering basé sur les données de fluorescence, (c) signal issu de la tomographie, (d) somme des diffusés du spectre XRF.

ganisés selon des valeurs de densité globalement décroissantes. Le mauvais classement dans le cas de Saint-Mélany pourrait être dû à la présence de nombreuses micro-inclusions de minéraux de Nb dans la cassitérite augmentant la densité moyenne de ce minéral au-dessus de celle de la wolframite à l'échelle du faisceau. Pour Vaara, l'attribution du nom « chalcopyrite » pour les sulfures a été faite sur la base de la présence de Cu, Fe et S mais les sulfures de cuivre et fer sont nombreux et certains ont une densité supérieure à celle de la millérite. La connaissance de la minéralogie n'est pas la même pour les quatre échantillons. Les demi-carottes doivent être préservées et n'ont pas pu faire l'objet d'une préparation de lame mince pour en connaître la minéralogie détaillée. La connaissance est donc limitée aux rapports du GTK et aux observations à l'oeil nu et à la loupe. Les noms des minéraux peuvent donc être approximatifs et les pixels sont probablement des mélanges de minéraux, laissant une millérite mélangée à des minéraux moins denses. Il est très probable que le mauvais classement selon la densité soit lié à cette mauvaise connaissance dans l'échantillon de Vaara. Enfin, pour Siilinjärvi, les densités sont très proches les unes des autres et on touche peut-être la limite de sensibilité de ce qui est observable avec ces techniques. Ces explications ne s'opposent pas les uns aux autres.

Outre les effets de différence de taille et de densité, il existe des différences de prise de mesure qui impactent la correspondance entre les images issues de la $\mu$-XRF et celles issues de la tomographie. D'abord, la géométrie d'acquisition est différente : en tomographie X, les photons X sont détectés sur la face de l'échantillon opposée à celle qui fait face au tube à rayons X. L'angle entre le détecteur, l'objet et la source est donc plat. En revanche, pour la $\mu$-XRF, les photons X incidents sont émis et




(a) Histogramme des pixels (diffusés)

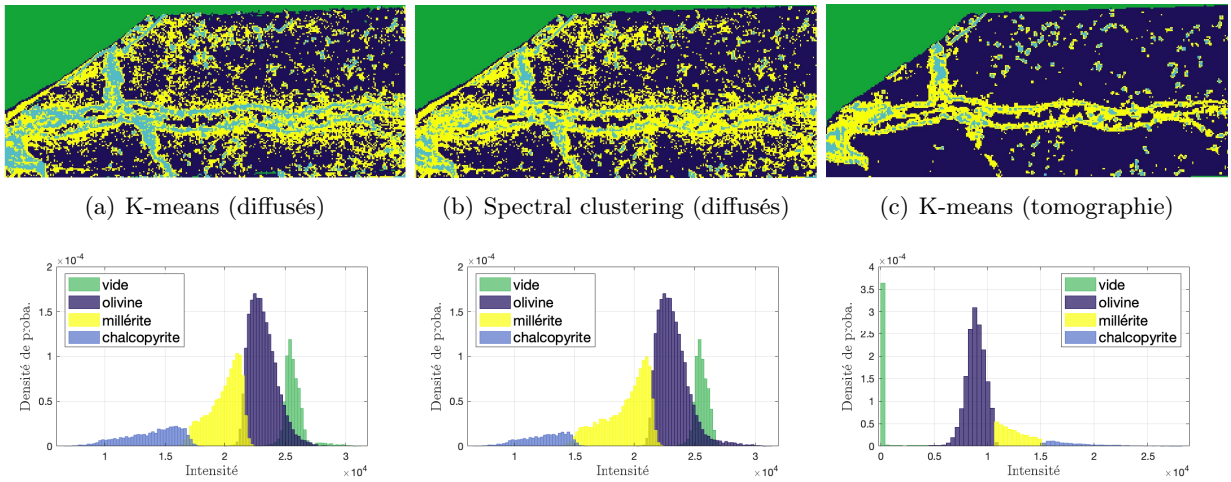
(b) Histogramme des pixels (tomographie)

FIGURE 5.13 – Distribution globale des intensités de pixels pour les diffusés et la tomographie de l'échantillon

| **Localité** | **Minéral** | **Densité** |
|---|---|---|
| Saint-Mélany | cassitérite | 6.3 – 7.3 |
| | wolframite | 7.14 – 7.54 |
| | quartz | 2.65 |
| Sillinjärvi | calcite | 2.7 |
| | phlogopite | 2.78 – 2.85 |
| | orthose | 2.55 – 2.63 |
| | apatite | 3.16 – 3.2 |
| Kylylahti | pyrite | 5 |
| | amphibole | 3 – 3.6 |
| | mica | 2.7 – 3 |
| Vaara | chalcopyrite | 4.1 – 4.3 |
| | millerite | 5.3 – 5.6 |
| | olivine | 3.27 – 3.37 |

TABLE 5.1 – Gammes de densités possibles pour les minéraux observés ou attendus dans les échantillons de cette étude. Les minéraux sont organisés pour chaque échantillon comme dans les histogrammes des K-means des diffusés, selon les valeurs croissantes dans cet histogramme.

les photons diffusés sont captés du même côté de l'échantillon. L'inclinaison du faisceau par rapport à la surface induit des phénomènes de parallaxe à l'origine de déformations des images. Par ailleurs, les images de tomographies n'ont pas deux directions d'axes parallèles à la surface plane des demi-carottes, elles ont été corrigées par rotation mais cela est fait par interpolation, ce qui peut induire des valeurs de pixel modifiées par rapport aux valeurs initialement mesurées. Enfin, l'énergie des photons n'est pas la même : supérieure à 80 keV en tomographie et inférieure à 50 keV en XRF. La pénétration du faisceau n'est donc pas la même puisque l'absorption des photons X par l'échantillon dépend de leur énergie. Même si la surface seule est utilisée en tomographie, limitant ainsi l'effet




(a) K-means (diffusés) (b) Spectral clustering (diffusés) (c) K-means (tomographie)

(d) Distribution K-means (diffusés) (e) Distribution Spectral clustering (diffusés) (f) Distribution K-means (tomographie)

FIGURE 5.14 – Résultats du clustering appliqué à l'échantillon de Vaara. La première ligne présente les résultats des méthodes de clustering (k-means et spectral clustering sur la somme des diffusés, puis k-means sur les données tomographiques). La seconde ligne montre les distributions de pixels par cluster correspondantes

de durcissement du faisceau, la pénétration des rayons X de 50keV en XRF implique un sondage d'une certaine épaisseur de l'échantillon, probablement supérieure à celle de la première couche de voxels de la tomographie. Le signal de la ligne couvre une gamme d'énergie allant de 1 à 40 keV (les photons au-delà de 40keV ne sont pas enregistrés). La profondeur de diffusion des photons de basse énergie se comptera en micromètres, leur absorption étant très forte même dans une matrice quartzeuse (figure 5.16). À l'inverse, les photons X de 40keV peuvent être transmis sur plusieurs centaines de micromètres. Le signal de densité enregistré par les diffusés est donc un mélange de plusieurs profondeurs, ce que n'est pas le signal de tomographie.

Parmi toutes les différences ci-dessus, la lame mince est l'échantillon qui présente le moins de sources d'erreurs possibles : les plages minérales sont grandes, les densités contrastées, la minéralogie bien connue y compris par la connaissance d'inclusions de Nb dans la cassitérite, l'épaisseur de l'échantillon est faible et constante, la géométrie de prise de mesure fait que le recalage de la tomographie est plus limité. Cela explique en grande partie que les résultats de clustering entre la ligne de base et la tomographie soient bien meilleurs que pour les demi-carottes. La principale source résiduelle d'erreur dans le cas de Saint-Mélany est celle liées au positionnement des sources et des détecteurs de rayons X des dispositifs d'acquisition. Les difficultés vont en s'accroissant avec Siilinjärvi qui conserve des minéraux de taille importante mais de formes très digitées et de nature mal contrainte. Enfin, les cas de Kylylahti et Vaara sont symptomatiques d'échantillons très difficiles mais ce sont des cas très courants.

Pour les demi-carottes, certaines disparités persistent entre les images de tomographie et de ligne de base, notamment dans les zones minéralogiquement hétérogènes. Les minéraux majoritaires dans ces échantillons semblent être surreprésentés dans les cartes de tomographie par rapport aux cartes de la

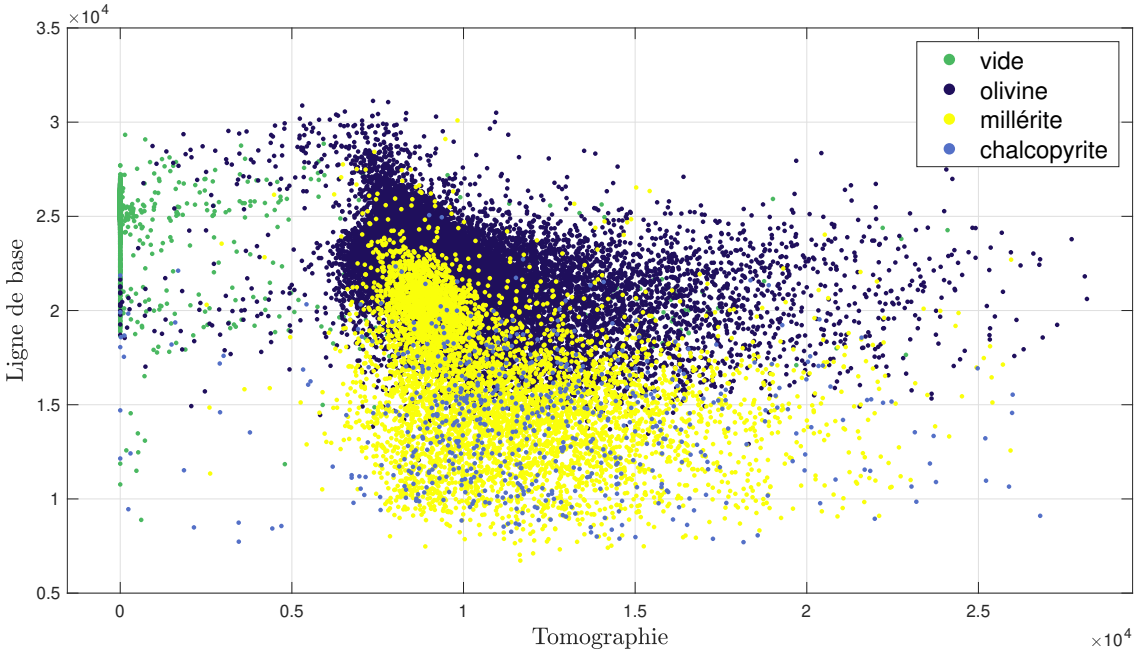



FIGURE 5.15 – Relation entre pixels de tomographie et des diffusés

ligne de base. Par exemple, pour l'échantillon de Kylylahti, les micas occupent une proportion plus importante dans la carte de tomographie que dans celle de la ligne de base, comme en témoignent les clusters et la distribution des pixels. Une observation similaire est faite pour l'échantillon de Siilinjärvi, où l'orthose est plus présent dans les données de tomographie que dans celles de la ligne de base, quel que soit le nombre de clusters (4 ou 5). De même, pour l'échantillon de Vara, l'olivine est surreprésentée dans la tomographie. Ces observations suggèrent que la tomographie réalisée sur les demi-carottes n'a pas permis de mettre en évidence les zones contenant un faible nombre de pixels par rapport à la taille de l'échantillon. À l'inverse, pour la ligne de base, les informations de densité ont permis un clustering plus détaillé. Bien que la ligne de base soit un signal spectral plus riche que les valeurs de tomographie, elle souffre d'une faible intensité et par ailleurs mélange le signal de plusieurs profondeurs. Sa capacité à mieux différencier les minéraux entre eux, notamment ceux de densité proches pose donc question. Il est donc possible que la séparation entre le signal XRF au sens strict et le signal des diffusés soit imparfaite et que des résidus de fluorescence restent présents dans le signal des diffusés. Cela introduirait dans la ligne de base une fraction de signal chimique (les bases de pics des éléments majeurs) en plus du signal physique (la densité de la zone sondée).

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré la possibilité d'utiliser le signal de ligne de base comme un proxy pour projeter le signal de fluorescence dans les cartes de tomographie. Pour cela, nous avons d'abord traité le cas d'une lame mince pour laquelle une carte $\mu$-XRF et une image de radiographie ont été acquises. Après avoir traité ces deux images pour faciliter la correspondance des pixels entre

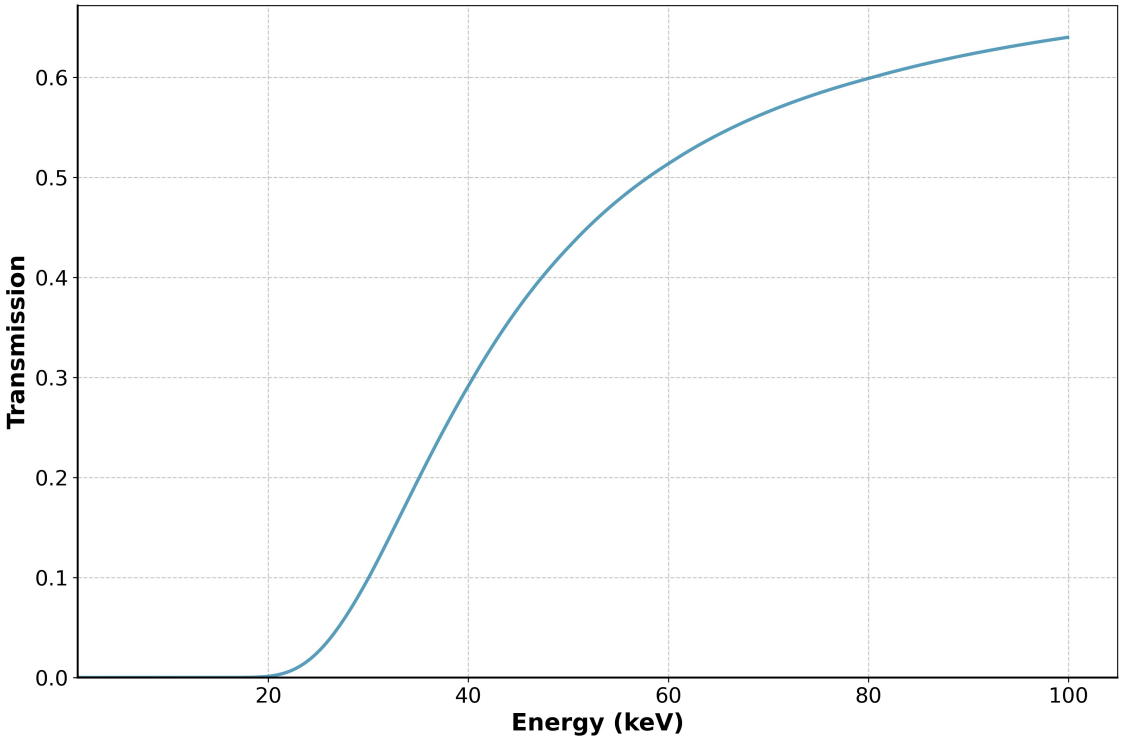



FIGURE 5.16 – Exemple de la transmission du signal du quartz extrait du logiciel PyMCA

elles, nous avons constaté que la projection du signal de ligne de base sur celui de la radiographie révèle une corrélation entre ces deux signaux. De plus, les résultats du clustering effectués sur ces deux cartes confirment cette correspondance.

Ensuite, nous avons étudié des échantillons de demi-carottes provenant de différents gisements situés au nord de la Finlande. Pour les échantillons de Kylylahti et de Vara, bien que les résultats de clustering des données de ligne de base et de la surface de tomographie présentent des similarités, la projection des deux signaux ne montre pas l'existence d'une relation directe entre eux. En revanche, pour l'échantillon de Siilinjärvi, la projection des signaux de ligne de base et de tomographie met en évidence une certaine forme de relation entre ces deux signaux.

En conclusion, la relation entre le signal de ligne de base et celui de la tomographie n'est pas systématiquement observée pour tous les échantillons analysés. Cela pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs : la taille des minéraux, les effets des hétérogénéités dans la troisième dimension, une connaissance imparfaite de la minéralogie, le recalage des images de tomographie, la géométrie du dispositif d'acquisition. Les cas les plus favorables pour ce type de travail sont les échantillons comportant des minéraux de grande taille et de densité contrastée. Ce sont malheureusement aussi les cas dans lesquels l'apport de la XRF est le plus faible puisque les différences peuvent être reconnues par croisement des données optiques et de tomographie. L'apport de la XRF est important quand les critères de reconnaissance optique utilisables sur carottes (forme, clivages, dureté, couleur) ne permettent pas une identification précise des minéraux. Dans ce cas, la taille des minéraux par rapport à celle du faisceau sera importante. Dans l'idée de construire un dispositif à façon, il conviendrait

| Échantillon | XRF | Diffusés K-means | Diffusés spectral clustering | Tomographie |
|---|---|---|---|---|
| **Saint-Mélany** | / | Quartz (63 %) | / | Quartz (47 %) |
| | / | Cassitérite (14 %) | / | Autres (19 %) |
| | / | Wolframite (12 %) | / | Wolframite (12 %) |
| | / | Autres (3.3 %) | / | Cassitérite 1 (3 %) |
| | / | / | / | Cassitérite 2 (8 %) |
| **Siilinjärvi** | Orthose (65 %) | Orthose (44 %) | Orthose (55 %) | Orthose (40 %) |
| | Calcite (10 %) | Calcite (25 %) | Calcite (17 %) | Calcite (14 %) |
| | Phosphate (19 %) | Phosphate (18 %) | Phosphate (6 %) | Phosphate (17 %) |
| | Silicate (6 %) | Silicate (13 %) | Silicate (22 %) | Silicate (28 %) |
| **Kylylahti** | Amphibole (53 %) | Amphibole (43 %) | Amphibole (49 %) | Amphibole (69 %) |
| | Mica (35 %) | Mica (41 %) | Mica (46 %) | Mica (28 %) |
| | Pyrite (12 %) | Pyrite (14 %) | Pyrite (4 %) | Pyrite (3 %) |
| **Vaara** | Olivine (67 %) | Olivine (45 %) | Olivine (48 %) | Olivine (64 %) |
| | Vide (17 %) | Vide (17 %) | Vide (16 %) | Vide (17 %) |
| | Millérite (13 %) | Millérite (27 %) | Millérite (30 %) | Millérite (15 %) |
| | Chalcopyrite (3 %) | Chalcopyrite (11 %) | Chalcopyrite (6 %) | Chalcopyrite (5 %) |

TABLE 5.2 – Comparaison des résultats entre XRF, clustering (K-means, spectral) et tomographie pour différents échantillons.

probablement de limiter la taille du faisceau quitte à limiter également la surface analysée par XRF. Il conviendrait également de limiter les effets de parallaxe en ayant une irradiation par le faisceau XRF normale à la surface de l'échantillon. Il reste à établir si cela aura un coût quant à la qualité des signaux XRF et diffusés. L'intérêt d'extraire le signal de la ligne de base comme proxy de la tomographie se pose à la fin de ce travail. Pour des questions de temps et de recherche infructueuse de collaboration avec des physiciens, il n'a pas été possible de générer des spectres de diffusés théoriques pour évaluer la proportion de signal XRF résiduel dans le signal expérimental des diffusés. Cette information aurait permis de savoir si les résidus probables de XRF dans le signal expérimental des diffusés est indispensable pour parvenir à classer les pixels en fonction de leur densité. A ce stade, nous ne sommes donc pas absolument certains que le signal à propager (la chimie à travers la XRF) ne soit pas encore présent dans le signal servant à le propager (la densité évaluée par les diffusés d'une part et la tomographie d'autre part). Les résultats sont cependant prometteurs et l'étude mérite d'être poursuivie.

# Conclusion et perspectives

Les méthodes analytiques comme la spectroscopie de fluorescence X (XRF) et la tomographie X sont couramment utilisées dans le domaine des Sciences de la Terre et dans beaucoup d'autres domaines encore. Chacune de ces méthodes offre des informations et des perspectives qui permettent aux géologues de mieux caractériser et comprendre leurs échantillons, ce qui est essentiel non seulement pour analyser la composition chimique et minéralogique des roches, mais constitue aussi une phase importante pour les géologues pour comprendre les mécanismes complexes qui se sont produits ou qui se produisent dans la croûte terrestre. Mais malgré la diversité d'informations qu'offrent ces méthodes, certaines limites existent encore. Cela a conduit les chercheurs à envisager de fusionner certaines de ces techniques pour tirer plus d'informations et exploiter pleinement le potentiel qu'offrent ces méthodes. Plusieurs techniques ont déjà fait l'objet d'un couplage ou de fusion, comme la XRF et la LIBS ou le MEB et le Raman,.. .
Dans cette optique, ce travail de thèse a exploré la possibilité de coupler le signal de la $\mu$-XRF avec celui de la tomographie et cela en travaillant en premier lieu sur la $\mu$-XRF afin de séparer les différents signaux présents en plus de la fluorescence et chercher un signal qui servira de proxy entre la XRF et la tomographie. Durant cette thèse plusieurs aspects liés à cette problématique ont été abordés. En effet le signal de $\mu$-XRF est complexe et riche en informations qui peuvent être extraites et exploitées de différentes manières.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au signal de ligne de base qui est produit par le phénomène appelé «*Bremsstrahlung*», pour cela nous avons développé un algorithme qui estime cette ligne de base sur l'image hyperspectrale entière, tout en ajoutant une pénalité spatiale pour tenir compte des relations spatiales qui existent dans l'image au lieu de prendre chaque spectre indépendamment. Cet algorithme a été d'abord testé sur des lames minces puis sur des échantillons de demi carottes, et a montré des résultats satisfaisants sur l'ajout des contraintes spatiales pour l'estimation de la ligne de base, tout en maintenant un temps de calcul linéaire par rapport à la taille de l'image.

Dans un second temps, nous avons traité le problème des pics de diffraction qui parasitent parfois le signal de la $\mu$-XRF. Pour cela nous avons développé plusieurs approches qui permettent de supprimer et/ou extraire ces pics de diffraction. Chacune de ces méthodes présente ses avantages et limitations qui doivent être pris en compte lors de leur utilisation. En plus de ça, nous avons exploré la possibilité qu'offrent les pics de diffraction extraits pour une identification minéralogique de certains types d'échantillon sans nécessairement passer par la DRX. La DRX enregistrée par le

détecteur XRF ne permet pas d'identifier un échantillon inconnu car la géométrie de l'appareil n'est pas favorable à la genèse d'un signal DRX de qualité. Par contre, ce signal peut être suffisant pour trancher entre des hypothèses : par exemple différencier des minéraux de composition proche ou reconnaître un polytype particulier.

Enfin, en dernière partie, nous avons exploré la possibilité d'utiliser le signal de ligne de base comme un proxy pour la projection du signal de fluorescence dans l'image tomographique. Pour cela nous avons commencé le travail sur une lame mince puis nous l'avons étendu sur trois demi carottes. Nous avons extrait les lignes de base à partir des données de $\mu$-XRF, et ensuite nous avons extrait la surface plate des images tomographiques après quelques traitements numériques. Nous avons effectué des projections des données de signaux ainsi que du clustering pour essayer d'identifier l'existence de relation entre ces deux signaux. La taille des minéraux et la connaissance minéralogique des échantillons sont les deux paramètres les plus immédiatement importants pour le couplage de ces méthodes. Notamment, le degré de connaissance de la minéralogie est fréquemment faible au moment de l'observation des carottes. Ce point entre en contradiction avec les développements faits sur l'extraction du signal de DRX. Il est donc peu probable que la fusion des trois types de données (chimie par XRF, densité par tomographie et cristallographie par DRX) soit réalisable sans un effort extensif de développements matériels et méthodologiques.

En termes de perspectives, ce travail que nous avons effectué jusqu'ici, ouvre plusieurs pistes de recherche et développements futurs. Par exemple, l'exploitation des pics de diffraction extraits du signal de la $\mu$-XRF peut être étendue sur d'autres types d'échantillons avec des compositions minéralogiques différentes, de tailles différentes afin de déterminer avec précision dans quel contexte ces pics peuvent être exploités et quelles sont les limitations que pose ce type de signal par rapport au signal de la DRX. Aussi d'autres méthodes d'estimation et de suppression de pics de diffraction peuvent être développées en se basant notamment sur des techniques de machine learning avancées ou du deep learning ou même des méthodes de décomposition tensorielles. Un travail plus approfondi est aussi nécessaire sur le signal de tomographie et de ligne de base afin notamment de déterminer quels sont les types de minéraux et d'échantillons qui sont les plus challengeants, et éventuellement développer d'autres méthodes qui pourraient mieux faire correspondre le signal de ligne de base et de tomographie pour réduire au maximum tout risque d'artefact ou de bruit lié aux traitements numériques des deux signaux. Enfin, ces résultats vont permettre de se pencher sur les problématiques de propager le signal de fluorescence au sein de l'image tomographique 3D, et de choisir les meilleurs algorithmes qui seront capables de tenir compte des spécificités du signal de tomographie et les effets liés à la pénétration des rayons dans les objets, et les autres problèmes qui peuvent être rencontrés lors de cette projection.

# Annexe A

# Apprentissage automatique

## A.1 Introduction

L'apprentissage automatique, ou machine learning, est un domaine dynamique qui équipe les machines de la capacité d'apprendre à partir des données. Il repose sur des algorithmes capables de découvrir des caractéristiques cachées dans les données, permettant ainsi de réaliser des prédictions ou des classifications sur de nouvelles données non vues par le modèle. Cette branche est actuellement l'une des plus actives et les plus utilisées en intelligence artificielle. Le machine learning trouve son application dans de nombreux domaines, notamment la vision par ordinateur pour la détection d'objets, de mouvements ou la classification d'images [Khan21, Yang20], [Dorrer20, Zhang21, Hakim23, Gao22]. Il est également prépondérant dans le traitement automatique du langage pour les résumés de textes [Zhang19, Merchant18, Crossley19], la classification des textes [Lavanya21, Verma20, Jacobs92, Ormandjieva07], et dans les grands modèles de langage (LLM) [Topsakal23, Hong23, Huang22, Xu24, Sui24, Liu23], ainsi que dans les systèmes de recommandation [Furtado20, Thangavel17]. Son importance croît dans des domaines variés allant de la médecine [Murtaza20, Chauhan21, Panda24], à la biologie [Vert10, Jain09, Yan22], l'industrie [Sircar21, Paolanti18], et les sciences de la terre [Pereira Borges19, Ullah23, Maitre19, Jooshaki21, Duponchel23, Nardecchia20]. L'apprentissage supervisé, qui utilise des données étiquetées pour l'entraînement, et l'apprentissage non supervisé, qui explore les caractéristiques cachées dans des données non étiquetées, sont les deux branches principales du machine learning.

## A.2 Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervisé (supervised learning) est une branche de l'apprentissage automatique, qui utilise des données étiquetées pour entraîner une fonction de prédiction appelée aussi un modèle (Figure A.1). Soit $x \in \mathcal{X}$ un vecteur contenant les caractéristiques d'un individu dans l'ensemble de la base d'apprentissage et $y \in \mathcal{Y}$ l'étiquette associée à cet individu, l'objectif de l'apprentissage supervisé est d'apprendre les paramètres d'une fonction qui permet de prédire $y$ à partir de $x$ : $y = f(x)$. On peut peux distinguer deux principaux types de prédiction, la classification et la

régression. La classification vise à prédire une étiquette pour données tandis que la régression vise à prédire des valeurs réelles. Plusieurs algorithmes d'apprentissage supervisé existent, parmi eux on trouve la régression linéaire, les arbres de décision, les SVM, les réseaux de neurones, etc.

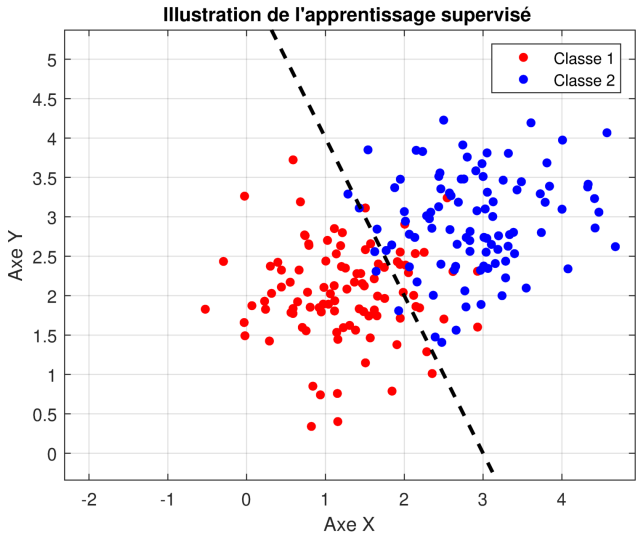



FIGURE A.1 – Exemple d'un apprentissage supervisé qui sépare les données en deux classes

### A.2.1 Régression linéaire

La régression linéaire est un des algorithmes d'apprentissage automatique les plus simples. Il vise à retrouver une relation linéaire entre un ensemble de variables indépendantes dites explicatives, et une ou plusieurs variables dites expliquées (Figure A.2). Soit un ensemble de vecteur$(x_1, x_2, ..., x_n) \in \mathcal{X}^{\setminus}$ contenant des variables explicatives, et $y \in \mathcal{Y}$ la variable expliquée, le modèle de qui permet d'estimer $y$ en fonction de $x_i$ s'écrit :

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + ... + \beta_n x_n + \epsilon \tag{A.1}$$

où $\beta_i$ sont des paramètres à estimer et $\epsilon$ est l'erreur résiduelle du modèle.

### A.2.2 Arbre de décision

Les arbres décision sont une méthode d'apprentissage supervisé, utilisée dans plusieurs domaines que ça soit le marketing, la reconnaissance de formes, etc. La construction d'un arbre de décision repose sur une structure hiérarchique avec une racine, des nœuds, et les feuilles qui représentent les résultats désirés, et les nœuds reliés entre eux par des branches. Les nœuds internes sont appelés des nœuds de décision qui peuvent contenir une ou plusieurs règles. Pour faire une prédiction dans un arbre de décisions il faut parcourir l'arbre à partir de la racine jusqu'à la feuille qui est aussi appelée nœuds de décision (Figure A.3). Il existe plusieurs algorithmes pour construire un arbre de décisions comme l'ID3, CART ou C4.5.

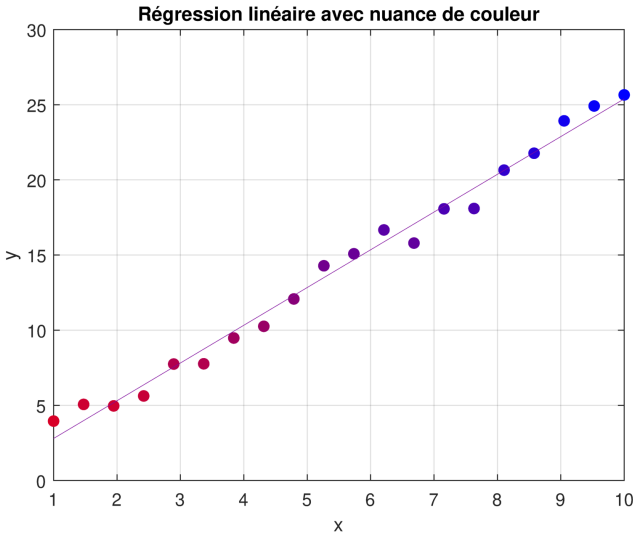



FIGURE A.2 – Régression linéaire simple

L'un des avantages des arbres de décision est la clarté visuelle qui permet de facilement interpréter les décisions et résultats obtenus. Mais cet arbre peut facilement devenir profond ce qui peut conduire à un sur apprentissage, pour palier cela il faut procéder à ce qu'on appel l'élagage pour réduire la complexité des données. D'autres approches ont été proposées comme le *Random Forest* ou le *Boosting* pour améliorer la robustesse des arbres de décisions classiques.

### A.2.3 Machines à vecteurs de support (SVM)

Les SVM (Support Vector Machine) sont une famille d'algorithmes de machine learning [Boser92] apparut dans les années 90. L'objectif des SVM est de chercher un hyperplan qui sépare au mieux les classes dans un espace de grande dimension. Pour choisir cet hyperplan on prend des points qui maximisent les distances entre les classes (marge), ces points-ci sont appelés des vecteurs de support. L'objectif de l'entraînement des SVM est de trouver ses points afin de maximiser la distance entre les classes (Figure A.4). L'hyperplan recherché s'écrit sous la forme :

$$w^\top x + b = 0 \tag{A.2}$$

où $w$ est le vecteur normal de l'hyperplan, $x$ est vecteur des données et $b$ sont les biais. L'objectif de l'entraînement des SVM est de minimiser la valeur de $||w||$ (maximiser $\frac{1}{||w||}$), tout en satisfaisant la contrainte de classification pour chaque point de données $(x_i, y_i)$ :

$$y_i(w^\top x_i + b) \geq 1, \forall i \in 1, 2, ..., n \tag{A.3}$$

Les SVM peuvent effectuer une classification non linéaire en ajoutant un noyau au modèle qui permettra de projeter les données dans des dimensions supérieures afin de retrouver des hyperplans qui vont permettre de séparer les données. Il existe plusieurs type de noyaux parmi eux : les noyaux

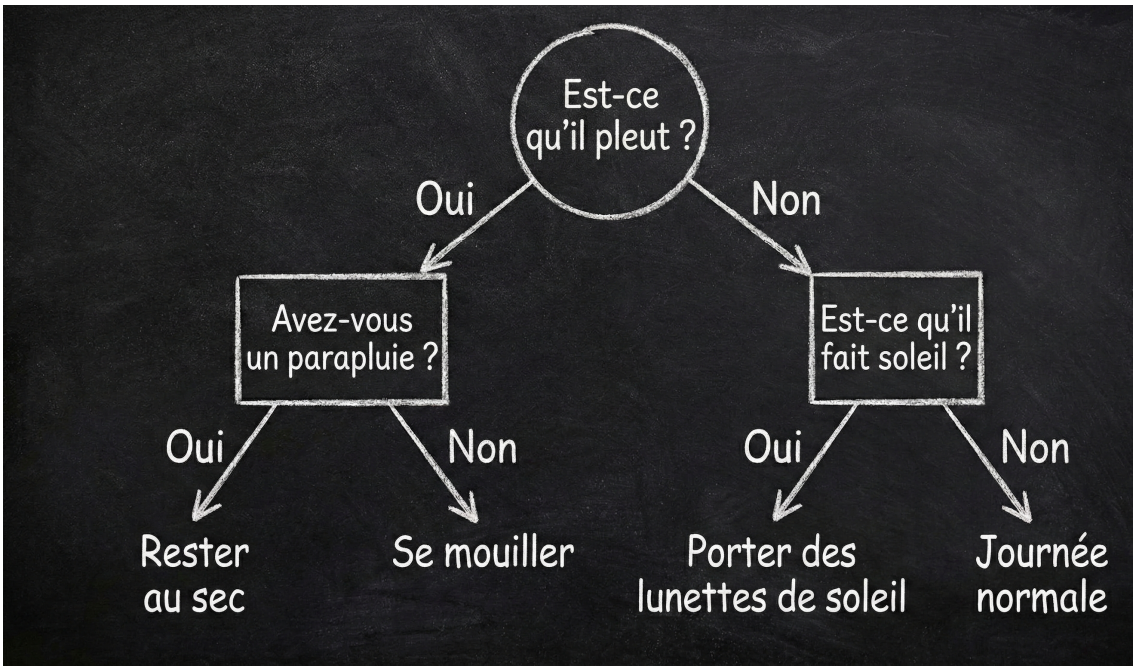



FIGURE A.3 – Exemple de construction d'un arbre de décision

gaussiens $k(x_i, y_i) = e^{(-\lambda||x_i \dot{y}_i||^2)}$, les noyaux polynomiaux : $k(x_i, y_i) = ||x_i \dot{y}_i||^d$, ou sigmoïde.

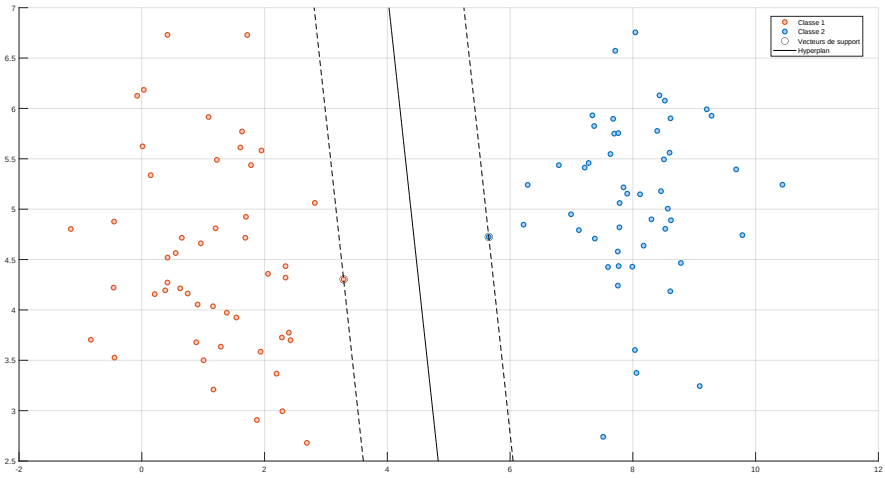



FIGURE A.4 – Exemple de fonctionnement d'un SVM

### A.2.4 Réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels sont une des approches de machine learning les plus utilisés de nos jours. Inspirés par le cerveau humain, leur mécanisme de fonctionnement et d'entraînement est similaire à celui des neurones biologiques, imitant ainsi en partie la manière d'envoi des signaux de ces neurones. Pour représenter un neurone biologique d'un point de vue mathématique, Warren McCulloch et Walter Pitts [McCulloch43] ont proposé un modèle de neurone formel. Un neurone

formel peut être vu comme une fonction qui a $m$ entrées $x_i$, rattachées à $m$ poids $w_i$ et une sortie $y$. La première opération réalisée par ce neurone est de calculer la somme des entrées multipliées par les poids :

$$x_1 w_1 + \cdots + x_m w_m = \sum_{i=1}^{m} x_i w_i \tag{A.4}$$

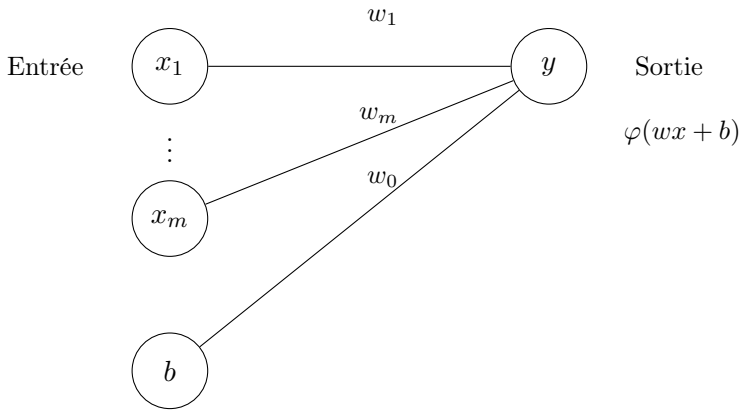
à cette somme on peut parfois ajouter un biais $b$ avec un poids $w_0$. Cette somme passe par la suite sur une fonction d'activation :

$$\varphi\left(bw_0 + \sum_{i=1}^{m} x_i w_i\right) \tag{A.5}$$

La fonction d'activation présentée par McCulloch et Pitts [McCulloch43] est une fonction appelée de Heaviside (ou marche d'escalier) qui se définie comme suit :

$$\varphi(z) = \begin{cases} 1, & \text{si } z > t, \\ 0, & \text{si } z < t. \end{cases} \tag{A.6}$$

avec $t$ un seuil fixé qui permet d'activer ou non le neurone.




Pour l'entraînement des réseaux de neurones, on cherche à optimiser une fonction de perte qui compare la sortie du réseau de neurones avec la sortie souhaitée, pour ensuite mettre à jour les valeurs des poids dans le réseau de sorte que sa sortie se rapproche le plus de la sortie réelle. Un des algorithmes qui sont utilisés pour l'entraînement du réseau est l'algorithme de descente du gradient. Cet algorithme permet de trouver un minimum local pour une fonction $f(\theta)$ en utilisant le gradient $-\Delta f(\theta)$ et le pas de la descente $\sigma$.

## A.3 Apprentissage non supervisé

Parmi les autres approches fondamentales de l'apprentissage automatique, on trouve l'apprentissage non supervisé. En effet contrairement au cas de l'apprentissage supervisé, l'apprentissage non supervisé ne nécessite pas l'utilisation de données étiquetées lors de la phase d'apprentissage. Le but de l'apprentissage non supervisé est de découvrir les structures cachées dans les données afin de

permettre de faire des regroupements et extraire des informations utiles des ces données. L'absence d'informations a priori sur les données rend parfois l'apprentissage non supervisé plus délicat à interprété et à exploiter, mais il est très utile dans les cas où c'est difficile d'avoir des labels (ou le coût de la labélisation est trop important). On peut distinguer deux tâches principales dans l'apprentissage non supervisé :

— **Le clustering** : Le clustering est une méthode de classification non supervisée qui a pour but de regrouper les objets similaires dans le même cluster de façon à ce que les objets dans le même cluster soient le plus proches possible entre eux et qu'ils soient le plus loin possible des objets des autres clusters. Il existe plusieurs approches pour la réalisation du clustering parmi lesquels on trouve le K-means, le clustering hiérarchique qui sont les algorithmes les plus connus, ainsi que d'autres algorithmes tels que le DBSCAN

— **La réduction de la dimension** : La réduction de dimension est une approche d'apprentissage non supervisée qui permet de projeter les données qui sont dans un espace de grande dimension vers un espace de dimension réduite. L'objectif est de réduire le nombre de variables aléatoires sous-jacentes, ce qui permet de résoudre le problème de la malédiction de la dimensionnalité et de faciliter la visualisation des données. Il existe plusieurs méthodes pour la réduction des données parmi elles, l'analyse en composante principale ACP, la SVD (*Singular Value Decomposition*) et la NMF (*Nonnegative Matrix Factorization*).

### A.3.1 Les K-moyennes (K-means)

L'algorithme du K-means est un algorithme d'apprentissage non supervisé qui vise à partitionner $n$ observations en $k$ partitions ou clusters. Chaque observation est affectée au cluster dont elle est le plus proche de son centre. Le but du K-means est de minimiser la variation inter-classes. Le problème de partitionnement K-means est difficile à résoudre et il est NP hard, mais il existe certaines heuristiques qui permettent de converger vers des optimums locaux. Le problème de K-means consiste à minimiser la somme des distances de chaque point par rapport à son centroïde de cluster. En prenant un ensemble de données $(x_1, x_2, ..., x_n)$ et un ensemble de partition $(s_1, s_2, .., s_k)$ avec leur centroide respectif $(\mu_1, \mu_2, ..., \mu_k)$ la fonction objective à minimiser devient :

$$J = \sum_{i=1}^{k} \sum_{x \in s_i} ||x - \mu_i||^2 \tag{A.7}$$

$\mu_i$ est le centroïde du cluster $s_i$ :

$$\mu_i = \frac{1}{\text{Card}(s_i)} \sum_{x \in s_i} x \tag{A.8}$$

Pour minimiser cette fonction objective il existe plusieurs méthodes. Parmi elle on trouve l'algorithme de Lyolds et qui procède de la manière suivante :

— initialiser les centroïdes $(\hat{\mu}_1^0, \hat{\mu}_2^0, \ldots, \hat{\mu}_k^0)$ aléatoirement.

— à l'itération $t = 0, 1, \ldots$, assigner chaque point à son cluster le plus proche en calculant leurs

distances euclidiennes aux centroïdes :

$$\hat{s}_i^t = \{x_p : ||x_p - \hat{\mu}_i^t||^2 \leq ||x_p - \hat{\mu}_j^t||^2, \forall j \in \{1, 2, ..., k\}\} \tag{A.9}$$

— recalculer les nouveaux centroïdes des clusters :

$$\hat{c}_i^{t+1} = \frac{1}{\text{Card}(\hat{s}_i^t)} \sum_{x \in \hat{s}_i^t} x \tag{A.10}$$

— jusqu'à convergence, c'est-à-dire lorsque les assignments des points aux clusters ne changent plus ou que la fonction objectif $J$ ne diminue plus significativement.

D'autres variantes de K-means existent comme les algorithmes K-Medians et K-Medoids qui permettent de mieux traiter les valeurs aberrantes.

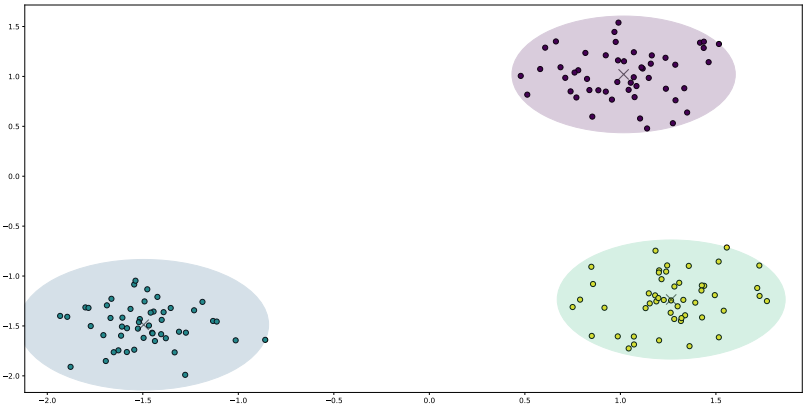


FIGURE A.5 – illustration d'un partitionnement réalisé par un algorithme K-means

### A.3.2 Le clustering hiérarchique

La classification hiérarchique ascendante est une méthode de clustering qui permet de regrouper les éléments en fonction de leur similarité. Cette technique s'appuie sur des mesures de dissimilarité, telles que la distance euclidienne ou la distance de Manhattan, pour évaluer la proximité entre les éléments. Au départ, chaque élément est considéré comme un cluster à part entière. Puis, de manière itérative, les éléments les plus similaires sont fusionnés, menant à la création d'un seul et unique cluster englobant tous les éléments. Ce processus génère une structure arborescente, appelée dendrogramme. La décision de couper cet arbre à un niveau spécifique est essentielle pour déterminer la formation des clusters finaux. Comme l'algorithme K-means, cette méthode exige une décision en amont concernant le niveau de coupure de l'arbre pour établir les clusters, ce qui peut être vu comme un défi dans l'analyse des données.

En plus de fournir une visualisation claire de la manière dont les éléments sont regroupés à différents niveaux de similarité, la classification hiérarchique ascendante permet également une flexibilité dans le choix du nombre de clusters. Cela peut être particulièrement avantageux dans les situations où la structure des données n'est pas clairement définie ou lorsque l'on souhaite explorer différentes possibilités de regroupement. Toutefois, cette méthode peut être coûteuse en termes de calcul, surtout avec de grands ensembles de données, car elle nécessite de recalculer les distances entre les clusters à chaque étape de la fusion.

### A.3.3 DBSCAN

L'algorithme DBSCAN (*Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise*), introduit en 1996 [Ester96], est une méthode de clustering basée sur la densité des points dans un espace, où cette densité est généralement estimée par une distance euclidienne. Cet algorithme est caractérisé par deux paramètres principaux : le premier détermine le nombre minimal de points requis pour former un cluster, tandis que le second définit la proximité nécessaire entre les points pour qu'ils soient considérés comme voisins et donc inclus dans le même cluster. La particularité de DBSCAN est qu'il identifie également les points isolés, qui ne sont suffisamment proches d'aucun cluster ni capables d'en former un, et les classe comme des anomalies n'appartenant à aucun groupe défini. En outre, DBSCAN est particulièrement efficace pour identifier des formes de clusters arbitraires et peut gérer des données contenant du bruit. Il ne nécessite pas de spécifier le nombre de clusters à l'avance, contrairement à d'autres méthodes comme K-means. De plus, DBSCAN est robuste face aux outliers, les traitant comme des points de bruit plutôt que de les forcer à appartenir à un cluster, ce qui peut améliorer la qualité de la classification dans des ensembles de données complexes.

### A.3.4 Le spectral clustering

Le spectral clustering est un algorithme de partitionnement récent qui exploite les caractéristiques spectrales des graphes pour un meilleur clustering par rapport aux algorithmes classiques tels que le K-means, surtout dans le cas ou la structure des classes n'est pas convexe, par exemple lorsque les clusters forment des cercles imbriqués. Le spectral clustering commence par la construction d'un graphe de similarité entre les données. Il existe plusieurs forme de graphes comme par exemple :

- un graphe $\epsilon$-voisinage : qui connecte toutes les paires de données dont la distance est inférieure à $\epsilon$.
- un graphe des $k$ plus proches voisins : où on connecte deux points de données s'ils font partie de $k$ plus proches voisins de l'un ou l'autre.
- un graphe de similarité avec un noyau gaussien.

À partir de ce graphe de similarité, un graphe Laplacien est construit : $L = D - W$, où $W$ est la matrice d'adjacence du graphe de similarité et $D$ est une matrice diagonale des degrés des nœuds du graphe de similarité. Une fois le graphe Laplacien construit, une matrice de $k$ valeurs propres est calculée à partir de ce graphe, et enfin un algorithme classique de K-means est appliqué sur cette matrice pour partitionner les données.

### A.3.5 Décomposition en valeurs singulières (SVD)

La méthode SVD (*Singular Value Decomposition*) [Stewart93] est une technique d'algèbre linéaire qui permet de décomposer une matrice en trois autres matrices. Elle a de nombreuses applications dans le traitement du signal, les statistiques, la fouille de données, etc. Cette décomposition s'effectue sur une $M \in \mathbb{R}^{m \times n}$ qui peut se factoriser comme suit :

$$M = USV^\top \tag{A.11}$$

où $U^\top U = I_m$, $V^\top V = I_n$,et les colonnes de $U$ sont les vecteurs propres orthonormés de $AA^\top$ et les colonnes de $V$ sont les vecteurs propres orthonormés de $A^\top A$. Enfin $S$ est une matrice diagonale contenant la racine des valeurs propres $\sigma_i$ de la matrice $A^\top A$ ou $AA^\top$. Les valeurs singulières sont généralement ordonnées d'une manière décroissante $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq ... \geq \sigma_n \geq 0$ (avec les vecteurs propres de $U$ et $V$ correspondant). La décomposition SVD permet de faire une approximation de la matrice $M$ par une matrice de rang inférieur $k \ll (m, n)$.

### A.3.6 Analyse en composantes principales (ACP)

L'ACP (Analyse en Composantes Principales) [Esbensen87] est une méthode statistique qui permet de réduire la dimensionnalité d'un jeu de données en conservant le maximum d'information. Elle consiste à transformer des variables corrélées en nouvelles variables non corrélées appelées composantes principales. On note $X \in \mathbb{R}^{n \times p}$ la matrice de données constituée de $n$ individus décrits par $p$ variables :

$$X = (x_1, x_2, \ldots, x_n). \tag{A.12}$$

L'ACP consiste à chercher un sous-espace $E_k$ de dimension $k \leq p$ tel que le nuage des individus, une fois projeté dans ce sous-espace, soit au minimum déformé. Comme la projection diminue nécessairement les distances, on cherche le sous-espace qui maximise la moyenne des carrés des distances entre individus :

$$\max \sum_{i,i'=1}^{n} d^2(h_i, h_{i'}) \tag{A.13}$$

où $h_i$ est la projection de l'individu $x_i$ dans le sous-espace $E_k$. Ce qui est équivalent à :

$$\max \sum_{i=1}^{n} \pi_i d^2(h_i, g) \tag{A.14}$$

où $g$ est le centre de gravité du nuage des individus et $\pi_i$ est le poids associé. Ce problème peut encore s'exprimer par la minimisation de l'inertie perdue par la projection :

$$I_{E_K} = \sum_{i=1}^{n} \pi_i d^2(x_i, E_k). \tag{A.15}$$

Ce problème peut être résolu par la diagonalisation de la matrice des covariances ou des corrélations selon si l'on veut une ACP non-normée ou normée, respectivement. Pour cela il suffit de chercher les valeurs propres et les vecteurs propres associés de la matrice $X^\top X$. Les axes principaux de l'ACP correspondent aux vecteurs propres de cette matrice, rangés dans l'ordre décroissant des valeurs propres. Les composantes principales sont obtenues en projetant les individus dans l'espace formé par les vecteurs propres. Il existe une relation entre l'ACP et la SVD en notant que :

$$X^\top X = (USV^\top)^\top USV^\top = VSU^\top USV^\top = VS^2V^\top. \tag{A.16}$$

Les éléments diagonaux de $S^2$ (le carré des valeurs singulières de $X$) sont les valeurs propres de la matrice de covariance, et les colonnes de $V$ sont les vecteurs propres associés.

### A.3.7 Non-negative matrix factorization (NMF)

La NMF est une méthode de réduction de dimension adaptée aux matrices creuses contenant des données positives comme les matrices documents-termes pour les textes. Soit une matrice $X \in \mathbb{R}_+^{n\times p}$ ne contenant que des valeurs non négatives. L'objectif de la NMF est de chercher deux matrices $W \in \mathbb{R}_+^{n\times r}$ et $H \in \mathbb{R}_+^{r\times p}$ de sorte que $X \approx WH$. La factorisation est résolue par la recherche d'un optimum local du problème d'optimisation (l'optimum global est généralement difficile à obtenir) :

$$\min_{W,H\geq 0} L(X, WH) + P(W, H) \tag{A.17}$$

où $L$ est une fonction de perte mesurant la qualité de l'approximation. Cette mesure correspond généralement au carré de la norme de Frobenius $L(X, WH) = ||X - WH||_F^2$. La fonction $P$ est une pénalité qui permet de régulariser la solution. La NMF possède des propriétés de clustering [Wang21, Chris05]. La matrice $H$ permet d'affecter les individus à des clusters, par exemple si $H_{kj} > H_{ij}$ pour tout $i \neq k$, cela indique que l'individu $x_j$ appartient au cluster $k$. La matrice $W$ donne les centroïdes des clusters. Un des algorithme pour approximer les valeurs de $W$ et $H$ est proposé par [Daniel00] :

— initialiser $W$ et $H$ avec des valeurs non négatives

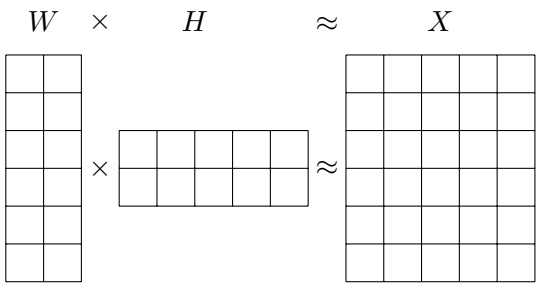
— mettre à jour les valeurs de $W$ et de $H$ à chaque itération $n$ comme suit :

$$H_{i,j}^{n+1} \leftarrow H_{i,j}^n \frac{((W^n)^\top X)_{i,j}}{((W^n)^\top W^n H^n)_{i,j}} \tag{A.18}$$

et

$$W_{i,j}^{n+1} \leftarrow W_{i,j}^n \frac{(X(H^{n+1})^\top)_{i,j}}{(W^n H^{n+1}(H^{n+1})^\top)_{i,j}} \tag{A.19}$$

— arrêter les itérations lorsque $W$ et $H$ sont stables et vérifiants




La NMF est une méthode de réduction de dimension efficace, souvent considérée comme supérieure à des techniques classiques telles que l'ACP. Cependant, elle présente certaines limitations, notamment sa restriction aux données non négatives et son coût de calcul.

# Bibliographie


[Abel11] Abel R.L., Parfitt S., Ashton N., Lewis S.G., Scott B., and Stringer C. Digital preservation and dissemination of ancient lithic technology with modern micro-ct. *Computers & Graphics*, 35(4) :878–884, 2011.

[Akin03] Akin S. and Kovscek A. Computed tomography in petroleum engineering research. *Geological Society, London, Special Publications*, 215(1) :23–38, 2003.

[Ali19] Ali M., Umer R., Khan K., and Cantwell W. Xct-scan assisted flow path analysis and permeability prediction of a 3D woven fabric. *Composites Part B : Engineering*, 176 :107320, 2019.

[Ali20] Ali M., Umer R., and Khan K. A virtual permeability measurement framework for fiber reinforcements using micro ct generated digital twins. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 3(3) :204–216, 2020.

[Amprino52] Amprino R. and Engström A. Studies on x ray absorption and diffraction of bone tissue. *Cells Tissues Organs*, 15(1-2) :1–22, 1952.

[Auger25] Auger P. Sur l'effet photoélectrique composé. *Journal de Physique et le Radium*, 6(6) :205–208, 1925.

[Ballantyne68] Ballantyne C. Quantitative automatic determination of cement compound composition using X-ray diffraction techniques. *Cement and Concrete Association Report*, 1968.

[Barbin13] Barbin D.F., ElMasry G., Sun D.W., and Allen P. Non-destructive determination of chemical composition in intact and minced pork using near-infrared hyperspectral imaging. *Food Chemistry*, 138(2-3) :1162–1171, 2013.

[Bates07] Bates S., Kelly R.C., Ivanisevic I., Schields P., Zografi G., and Newman A.W. Assessment of defects and amorphous structure produced in raffinose pentahydrate upon dehydration. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96(5) :1418–1433, 2007.

[Baveye10] Baveye P.C., Laba M., Otten W., Bouckaert L., Sterpaio P.D., Goswami R.R., Grinev D., Houston A., Hu Y., Liu J., et al. Observer-dependent variability of the thresholding step in the quantitative analysis of soil images and X-ray microtomography data. *Geoderma*, 157(1-2) :51–63, 2010.

[Belío-Reyes09] Belío-Reyes I.A., Bucio L., and Cruz-Chavez E. Phase composition of proroot mineral trioxide aggregate by X-ray powder diffraction. *Journal of Endodontics*, 35(6) :875–878, 2009.

[Berger66] Berger R., Frohnsdorff G., Harris P., and Johnson P. Mineralogical analysis of portland cement. *Special Report*, 90 :234, 1966.

[Bergqvist19] Bergqvist M., Landström E., Landström E., and Luth S. Access to geological structures, density, minerals and textures through novel combination of 3D tomography, XRF and sample weight. *ASEG Extended Abstracts*, 2019(1) :1–3, 2019.

[Bhuiyan13] Bhuiyan I.U., Mouzon J., Forsberg F., Forsmo S., Sjödahl M., and Hedlund J. Consideration of X-ray microtomography to quantitatively determine the size distribution of bubble cavities in iron ore pellets. *Powder Technology*, 233 :312–318, 2013.

[Black77] Black D. and Lovering E. Estimation of the degree of crystallinity in digoxin by X-ray and infrared methods. *Journal of pharmacy and pharmacology*, 29(1) :684–687, 1977.

[Blagden03] Blagden N., Davey R., Song M., Quayle M., Clark S., Taylor D., and Nield A. A novel batch cooling crystallizer for in situ monitoring of solution crystallization using energy dispersive X-ray diffraction. *Crystal Growth & Design*, 3(2) :197–201, 2003.

[Bonifazi18] Bonifazi G., Capobianco G., and Serranti S. Asbestos containing materials detection and classification by the use of hyperspectral imaging. *Journal of Hazardous Materials*, 2018. doi :https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.056.

[Bonnet16] Bonnet J., Mosser-Ruck R., Caumon M.C., Rouer O., Andre-Mayer A.S., Cauzid J., and Peiffert C. Trace element distribution (cu, ga, ge, cd, and fe) in sphalerite from the tennessee mvt deposits, usa, by combined empa, la-icp-ms, raman spectroscopy, and crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54(5) :1261–1284, 2016.

[Boone06] Boone J.M., Kwan A.L., Yang K., Burkett G.W., Lindfors K.K., and Nelson T.R. Computed tomography for imaging the breast. *Journal of Mammary Gland Biology and Neoplasia*, 11 :103–111, 2006.

[Boser92] Boser B.E., Guyon I.M., and Vapnik V.N. A training algorithm for optimal margin classifiers. In *Proceedings of the Fifth Annual Workshop on Computational Learning Theory*, pages 144–152. 1992.

[Bragg13] Bragg W.H. and Bragg W.L. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society A*, 88 :428–438, 1913. doi :https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040.

[Bruni-Bossio19] Bruni-Bossio B.M., Melenka G.W., Ayranci C., and Carey J.P. Micro-computed tomography analysis of natural fiber and bio-matrix tubular-braided composites. *Journal of Composite Materials*, 53(28-30) :4003–4013, 2019.

[Byard05] Byard S.J., Jackson S.L., Smail A., Bauer M., and Apperley D.C. Studies on the crystallinity of a pharmaceutical development drug substance. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 94(6) :1321–1335, 2005.

[Capobianco18] Capobianco G., Brunetti P., Bonifazi G., Costantino P., Cardarelli M., and Serranti S. The use of micro-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry combined with a multivariate approach to determine element variation and distribution in tobacco seedlings exposed to arsenate. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 2018. doi :https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.029.

[Capobianco20] Capobianco G., Sferragatta A., Lanteri L., Agresti G., Bonifazi G., Serranti S., and Pelosi C. $\mu$-XRF mapping as a powerful technique for investigating metal objects from the archaeological site of Ferento (Central Italy). *Journal of Imaging*, 2020. doi :https://doi.org/10.3390/jimaging6070059.

[Cartmell04] Cartmell S., Huynh K., Lin A., Nagaraja S., and Guldberg R. Quantitative microcomputed tomography analysis of mineralization within three-dimensional scaffolds in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 69(1) :97–104, 2004.

[Castro07] Castro K., Pérez-Alonso M., Rodríguez-Laso M.D., Etxebarria N., and Madariaga J.M. Non-invasive and non-destructive micro-XRF and micro-Raman analysis of a decorative wallpaper from the beginning of the 19th century. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 :847–860, 2007.

[Cesareo01] Cesareo R., Balogun F., Brunetti A., and Borlino C.C. 90° compton and rayleigh measurements and imaging. *Radiation Physics and Chemistry*, 61(3-6) :339–342, 2001.

[Chang06] Chang Z., Vervoort J.D., McClelland W.C., and Knaack C. U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2006.

[Chauhan21] Chauhan T., Palivela H., and Tiwari S. Optimization and fine-tuning of densenet model for classification of covid-19 cases in medical imaging. *International Journal of Information Management Data Insights*, 1(2) :100020, 2021.

[Chris05] Chris D., Xiaofeng H., and D S.H. On the equivalence of nonnegative matrix factorization and spectral clustering. *Proceedings of the 2005 SIAM International Conference on Data Mining (SDM)*, pages 606–610, 2005.

[Clark36] Clark G.L. and Reynolds D.H. Quantitative analysis of mine dusts : an X-ray diffraction method. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 8(1) :36–40, 1936.

[Clas95] Clas S.D., Faizer R., O'Connor R., and Vadas E. Quantification of crystallinity in blends of lyophilized and crystalline MK-0591 using X-ray powder diffraction. *International Journal of Pharmaceutics*, 121(1) :73–79, 1995.

[Copes16] Copes L.E., Lucas L.M., Thostenson J.O., Hoekstra H.E., and Boyer D.M. A collection of non-human primate computed tomography scans housed in MorphoSource, a repository for 3D data. *Scientific data*, 3(1) :1–8, 2016.

[Coppersmith85] Coppersmith D., Odlyzko A., and Schroeppel R. Discrete logarithms in GF($p$). *Algorithmica*, 1 :1–15, 1985.

[Crossley19] Crossley S.A., Kim M., Allen L., and McNamara D. Automated summarization evaluation (ASE) using natural language processing tools. In *Artificial Intelligence in Education : 20th International Conference, AIED 2019, Chicago, IL, USA, June 25-29, 2019, Proceedings, Part I 20*, pages 84–95. Springer, 2019.

[Cui13] Cui Y., Abouimrane A., Lu ., Bolin T., Ren Y., Weng W., Sun C., Maroni V.A., Heald S.M., and Amine K. (De)lithiation mechanism of Li batteries determined by in situ Synchrotron X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. doi :https://doi.org/10.1021/ja402597g.

[Cuven10] Cuven S., Francus P., and Lamoureux S.F. Estimation of grain size variability with micro X-ray fluorescence in laminated lacustrine sediments, Cape Bounty, Canadian high arctic. *Journal of Paleolimnology*, 44 :803–817, 2010.

[Daniel00] Daniel L., Sebastian S.H., and T L. Algorithms for non-negative matrix factorization. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2000.

[Davies15] Davies S.J., Lamb H.F., and Roberts S.J. Micro-XRF core scanning in palaeolimnology : Recent developments. In I.W. Croudace and

R.G. Rothwell, editors, *Micro-XRF Studies of Sediment Cores : Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences*, pages 189–226. Springer Netherlands, Dordrecht, 2015. ISBN 978-94-017-9849-5. doi :10.1007/978-94-017-9849-5_7. URL https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_7.

[De Samber08] De Samber B., Silversmit G., Evens R., De Schamphelaere K., Janssen C., Masschaele B., Van Hoorebeke L., Balcaen L., Vanhaecke F., Falkenberg G., et al. Three-dimensional elemental imaging by means of synchrotron radiation micro-XRF : developments and applications in environmental chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 :267–271, 2008.

[De Winter17] De Winter N.J., Sinnesael M., Makarona C., Vansteenberge S., and Claeys P. Trace element analyses of carbonates using portable and micro-X-ray fluorescence : performance and optimization of measurement parameters and strategies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(6) :1211–1223, 2017.

[delHoyo-Meléndez15] del Hoyo-Meléndez J.M., Świt P., Matosz M., Woźniak M., Klisińska-Kopacz A., and Bratasz Ł. Micro-XRF analysis of silver coins from medieval poland. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 349 :6–16, 2015.

[Denecke07] Denecke M.A., Somogyi A., Janssens K., Simon R., Dardenne K., and Noseck U. Microanalysis (micro-XRF, micro-XANES, and micro-XRD) of a tertiary sediment using microfocused synchrotron radiation. *Microscopy and Microanalysis*, 13(3) :165–172, 2007.

[Dezanneau04] Dezanneau G., Audier M., Vincent H., Meneghini C., and Djurado E. Structural characterization of $La_{1-x}$ $MnO_{3\pm\delta}$ by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 69(1) :014412, 2004.

[Dorrer20] Dorrer M. and Tolmacheva A. Comparison of the YOLOv3 and mask R-CNN architectures' efficiency in the smart refrigerator's computer vision. *Journal of Physics : Conference Series*, 1679(4) :042022, 2020.

[Duponchel23] Duponchel L., Fabre C., Bousquet B., and Motto-Ros V. Statistical comparison of predictive models for quantitative analysis and classification in the framework of LIBS spectroscopy : A tutorial. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, page 106776, 2023.

[Eilers05] Eilers P. and Boelens H. Baseline correction with asymmetric least squares smoothing. Technical report, Leiden University Medical Centre Report, 11 2005.

[El-Gohary18] El-Gohary M. and Redwan M. Alteration parameters affecting the Luxor Avenue of the Sphinxes-Egypt. *Science of The Total Environment*, 626 :710–719, 2018. doi :https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.297.

[Emerson17] Emerson M.J., Jespersen K.M., Dahl A.B., Conradsen K., and Mikkelsen L.P. Individual fibre segmentation from 3D X-ray computed tomography for characterising the fibre orientation in unidirectional composite materials. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 97 :83–92, 2017.

[Ercelik24] Ercelik M., Ismail M.S., Hughes K.J., Ingham D.B., Ma L., and Pourkashanian M. X-ray CT-based numerical investigation of nickel foam-based GDLs under compression. *international Journal of Hydrogen Energy*, 50 :1338–1357, 2024.

[Esbensen87] Esbensen K. and Geladi P. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2(1-3) :37–52, 1987.

[Ester96] Ester M., Kriegel H.P., Sander J., Xu X., et al. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. In *KDD-96 Proceedings*, pages 226–231. 1996.

[Evans23] Evans D., Luc P.M., Tebruegge C., and Kowal J. Detection of manufacturing defects in lithium-ion batteries-analysis of the potential of computed tomography imaging. *Energies*, 16(19) :6958, 2023.

[Farla22] Farla R., Bhat S., Sonntag S., Chanyshev A., Ma S., Ishii T., Liu Z., Néri A., Nishiyama N., Faria G.A., et al. Extreme conditions research using the large-volume press at the P61B endstation, PETRA III. *Journal of Synchrotron Radiation*, 29(2) :409–423, 2022.

[Farquharson07] Farquharson M., Geraki K., Falkenberg G., Leek R., and Harris A. The localisation and micro-mapping of copper and other trace elements in breast tumours using a synchrotron micro-XRF system. *Applied Radiation and Isotopes*, 65(2) :183–188, 2007.

[Felix18] Felix V.S., Mello U.L., Pereira M.O., Oliveira A.L., Ferreira D.S., Carvalho C.S., Silva F.L., Pimenta A.R., Diniz M.G., and Freitas R.P. Analysis of a European cupboard by XRF, Raman and FT-IR. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018. doi :https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.036.

[Freitas19] Freitas R.P., Felix V.S., Pereira M.O., Santos R.S., Oliveira A.L., Gonçalves E.A., Ferreira D.S., Pimenta A.R., Pereira L.O., and Anjos M.J. Micro-XRF analysis of a Brazilian polychrome sculpture. *Microchemical Journal*, 149 :104020, 2019.

[Frisia05] Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J., and Susini J. Variations in atmospheric sulphate recorded in stalagmites by synchrotron micro-XRF and XANES analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3-4) :729–740, 2005.

[Fukuoka86] Fukuoka E., Makita M., and Yamamura S. Some physicochemical properties of glassy indomethacin. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 34(10) :4314–4321, 1986.

[Furtado20] Furtado F. and Singh A. Movie recommendation system using machine learning. *International Journal of Research in Industrial Engineering*, 9(1) :84–98, 2020.

[Gao22] Gao Y., Shi S., Sun Z., and Ling C. The combination of transformer and CNN in computer vision. In *2022 IEEE 4th International Conference on Civil Aviation Safety and Information Technology (ICCASIT)*, pages 321–325. IEEE, 2022.

[Garcea18] Garcea S., Wang Y., and Withers P. X-ray computed tomography of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 156 :305–319, 2018.

[Genant87] Genant H.K., Block J.E., Steiger P., Glueer C.C., and Smith R. Quantitative computed tomography in assessment of osteoporosis. *Seminars in Nuclear Medicine*, 17(4) :316–333, 1987.

[Gorzelak13] Gorzelak P., Stolarski J., Mazur M., and Meibom A. Micro-to nanostructure and geochemistry of extant crinoidal echinoderm skeletons. *Geobiology*, 11(1) :29–43, 2013.

[Haaga76] Haaga J.R., Alfidi R.J., Zelch M.G., Meany T.F., Boller M., Gonzalez L., and Jelden G.L. Computed tomography of the pancreas. *Radiology*, 120(3) :589–595, 1976.

[Hakim23] Hakim A.A., Juanara E., and Rispandi R. Mask detection system with computer vision-based on CNN and YOLO method using Nvidia Jetson Nano. *Journal of Information System Exploration and Research*, 1(2), 2023.

[Han18] Han Q., Peng S., Xie Q., Wu Y., and Zhang G. Iterative reweighted quantile regression using augmented Lagrangian optimization for baseline correction. In *2018 5th International Conference on Information Science and Control Engineering (ICISCE)*, pages 280–284. Los Alamitos, CA, USA, July 2018. doi :10.1109/ICISCE.2018.00066. URL https://doi.ieeecomputersociety.org/10.1109/ICISCE.2018.00066.

[Hanawalt38] Hanawalt J., Rinn H., and Frevel L. Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 10(9) :457–512, 1938.

[Harada70] Harada J., Pedersen T., and Barnea Z. X-ray and neutron diffraction study of tetragonal barium titanate. *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 26(3) :336–344, 1970.

[Harlaux19] Harlaux M., Mercadier J., Marignac C., Villeneuve J., Mouthier B., and Cuney M. Origin of the atypical Puy-les-Vignes W breccia pipe (Massif Central, France) constrained by trace element and boron isotopic composition of tourmaline. *Ore Geology Reviews*, 114 :103132, 2019. ISSN 0169-1368. doi :https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103132.

[Harmon21] Harmon R.S. and Senesi G.S. Laser-induced breakdown spectroscopy – A geochemical tool for the 21st century. *Applied Geochemistry*, 128 :104929, 2021.

[Haubitz88] Haubitz B., Prokop M., Döhring W., Ostrom J., and Wellnhofer P. Computed tomography of archaeopteryx. *Paleobiology*, 14(2) :206–213, 1988.

[Hemmer18] Hemmer J., Burtin C., Comas-Cardona S., Binetruy C., Savart T., and Babeau A. Unloading during the infusion process : direct measurement of the dual-scale fibrous microstructure evolution with X-ray computed tomography. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 115 :147–156, 2018.

[Hertz14] Hertz H.M., Larsson J.C., Lundström U., Larsson D.H., and Vogt C. Laboratory X-ray fluorescence tomography for high-resolution nanoparticle bioimaging. *Optics Letters*, 39(9) :2790–2793, 2014.

[Hong23] Hong Y., Zhen H., Chen P., Zheng S., Du Y., Chen Z., and Gan C. 3D-LLM : Injecting the 3D world into large language models. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 36 :20482–20494, 2023.

[Huang14] Huang H., Liu L., and Ngadi M.O. Recent developments in hyperspectral imaging for assessment of food quality and safety. *Sensors*, 14(4) :7248–7276, 2014.

[Huang22] Huang J., Gu S.S., Hou L., Wu Y., Wang X., Yu H., and Han J. Large language models can self-improve. *arXiv preprint arXiv :2210.11610*, 2022.

[Imaizumi80] Imaizumi H., Nambu N., and Nagai T. Stability and several physical properties of amorphous and crystalline forms of indomethacin. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 28(9) :2565–2569, 1980.

[Itou15] Itou M., Orikasa Y., Gogyo Y., Suzuki K., Sakurai H., Uchimoto Y., and Sakurai Y. Compton scattering imaging of a working battery using synchrotron high-energy x-rays. *Synchrotron Radiation*, 22(1) :161–164, 2015.

[Jacobs92] Jacobs P.S. Joining statistics with nlp for text categorization. In *Third Conference on Applied Natural Language Processing*, pages 178–185. 1992.

[Jain09] Jain P., Garibaldi J.M., and Hirst J.D. Supervised machine learning algorithms for protein structure classification. *Computational Biology and Chemistry*, 33(3) :216–223, 2009.

[Joensen87] Joensen P., Crozier E.D., Alberding N., and Frindt R.F. A study of single-layer and restacked MoS2 by X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 20(26) :4043, sep 1987. doi :10.1088/0022-3719/20/26/009.

[Jooshaki21] Jooshaki M., Nad A., and Michaux S. A systematic review on the application of machine learning in exploiting mineralogical data in mining and mineral industry. *Minerals*, 11(8) :816, 2021.

[Jouve13] Jouve G., Francus P., Lamoureux S., Provencher-Nolet L., Hahn A., Haberzettl T., Fortin D., Nuttin L., Team P.S., et al. Microsedimentological characterization using image analysis and $\mu$-XRF as indicators of sedimentary processes and climate changes during lateglacial at Laguna Potrok Aike, Santa Cruz, Argentina. *Quaternary Science Reviews*, 71 :191–204, 2013.

[Kamat88] Kamat M.S., Osawa T., DeAngelis R.J., Koyama Y., and DeLuca P.P. Estimation of the degree of crystallinity of cefazolin sodium by X-ray and infrared methods. *Pharmaceutical Research*, 5 :426–429, 1988.

[Kanngießer07] Kanngießer B., Malzer W., Pagels M., Lühl L., and Weseloh G. Three-dimensional micro-XRF under cryogenic conditions : a pilot experiment for spatially resolved trace analysis in biological specimens. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389 :1171–1176, 2007.

[Kaulich09] Kaulich B., Gianoncelli A., Beran A., Eichert D., Kreft I., Pongrac P., Regvar M., Vogel-Mikuš K., and Kiskinova M. Low-energy X-ray fluorescence microscopy opening new opportunities for bio-related research. *Journal of the Royal Society Interface*, 6(suppl_5) :S641–S647, 2009.

[Khan21] Khan A.A., Laghari A.A., and Awan S.A. Machine learning in computer vision : a review. *EAI Endorsed Transactions on Scalable Information Systems*, 8(32) :e4–e4, 2021.

[Kim16] Kim J.J., Ling F.T., Plattenberger D.A., Clarens A.F., Lanzirotti A., Newville M., and Peters C.A. SMART mineral mapping : Synchrotron-based machine learning approach for 2D characterization with coupled micro XRF-XRD. *Computers and Geosciences*, 2016. doi :https://doi.org/10.1016/j.cageo.2021.104898.

[Kim21] Kim J.J., Ling F.T., Plattenberger D.A., Clarens A.F., Lanzirotti A., Newville M., and Peters C.A. Smart mineral mapping : Synchrotron-based machine learning approach for 2D characterization with coupled micro XRF-XRD. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 156, 2021. doi :https://doi.org/10.1016/j.cageo.2021.104898.

[Kolda06] Kolda T.G. Multilinear operators for higher-order decompositions. Technical Report SAND2006-2081, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, Livermore, CA, 2006.

[Kolda09] Kolda T.G. and Bader B.W. Tensor decompositions and applications. *SIAM Review*, 51(3) :455–500, 2009.

[Komatani13] Komatani S., Aoyama T., Nakazawa T., and Tsuji K. Comparison of sem-eds, micro-XRF and confocal micro-XRF for electric device analysis. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 11 :133–137, 2013.

[Kotwaliwale14] Kotwaliwale N., Singh K., Kalne A., Jha S.N., Seth N., and Kar A. X-ray imaging methods for internal quality evaluation of agricultural produce. *Journal of Food Science and Technology*, 51 :1–15, 2014.

[Kylander11] Kylander M.E., Ampel L., Wohlfarth B., and Veres D. High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence : new insights from chemical proxies. *Journal of Quaternary Science*, 26(1) :109–117, 2011.

[Kylander12] Kylander M.E., Lind E.M., Wastegård S., and Löwemark L. Recommendations for using XRF core scanning as a tool in tephrochronology. *The Holocene*, 22(3) :371–375, 2012.

[Lachmann16] Lachmann T., van der Snickt G., Haschke M., and Mantouvalou I. Combined 1D, 2D and 3D micro-XRF techniques for the analysis of illuminated manuscripts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(10) :1989–1997, 2016.

[Lafferty10] Lafferty B.J., Ginder-Voge M., Zhu M.Q., Livi K.J.T., and Sparks D.L. Arsenite oxidation by a poorly-crystalline manganese oxide 2. Results from X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction. *Environmental Science & Technololy*, 2010. doi :https://doi.org/10.1021\%2Fes102016c.

[Laforce16] Laforce B., Vermeulen B., Garrevoet J., Vekemans B., Hoorebeke L.V., Janssen C., and Vincze L. Laboratory scale X-ray fluorescence tomography : instrument characterization and application in earth and environmental science. *Analytical Chemistry*, 88(6) :3386–3391, 2016.

[Laforce17] Laforce B., Masschaele B., Boone M.N., Schaubroeck D., Dierick M., Vekemans B., Walgraeve C., Janssen C., Cnudde V., Van Hoorebeke L., and Vincze L. Integrated three-dimensional microanalysis combining X-ray microtomography and X-ray fluorescence methodologies. *Analytical Chemistry*, 89(19) :10617–10624, 2017.

[Lavanya21] Lavanya P. and Sasikala E. Deep learning techniques on text classification using natural language processing (NLP) in social healthcare network : A comprehensive survey. In *2021 3rd International Conference on Signal Processing and Communication (ICPSC)*, pages 603–609. IEEE, 2021.

[Lebedev10] Lebedev Y.A., Korolev Y.M., Polikarpov V., Ignat'eva L., and Antipov E. X-ray powder diffraction study of polytetrafluoroethylene. *Crystallography Reports*, 55 :609–614, 2010.

[Liu21] Liu Y. Adversarial nets for baseline correction in spectra processing. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 213 :455–500, 2021.

[Liu23] Liu Z., Zhong A., Li Y., Yang L., Ju C., Wu Z., Ma C., Shu P., Chen C., Kim S., et al. Tailoring large language models to radiology : A preliminary approach to LLM adaptation for a highly specialized domain. In *International Workshop on Machine Learning in Medical Imaging*, pages 464–473. Springer, 2023.

[Lu01] Lu Z. and Dahn J. In situ X-ray diffraction study of P2 Na2/3 [Ni1/3Mn2/3] O2. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(11) :A1225, 2001.

[Lu14] Lu G. and Fei B. Medical hyperspectral imaging : A review. *Journal of Biomedical Optics*, 19(1) :010901, 2014.

[Lu20] Lu X., Bertei A., Finegan D.P., Tan C., Daemi S.R., Weaving J.S., O'Regan K.B., Heenan T.M., Hinds G., Kendrick E., et al. 3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling. *Nature Communications*, 11(1) :2079, 2020.

[Luth22] Luth S., Sahlström F., Bergqvist M., Hansson A., Lynch E.P., Sädbom S., Jonsson E., Andersson S.S., and Arvanitidis N. Combined X-ray computed tomography and X-ray fluorescence drill core scanning for 3-D rock and ore characterization : Implications for the lovisa stratiform Zn-Pb deposit and its structural setting, Bergslagen, Sweden. *Economic Geology*, 117(6) :1255–1273, 2022.

[Maitre19] Maitre J., Bouchard K., and Bédard L.P. Mineral grains recognition using computer vision and machine learning. *Computers & Geosciences*, 130 :84–93, 2019.

[Makoto90] Makoto O. and Nobuyoshi K. Effect of grinding on the crystallinity and chemical stability in the solid state of cephalothin sodium. *International Journal of Pharmaceutics*, 62(1) :65–73, 1990.

[Mantouvalou11] Mantouvalou I., Wolff T., Hahn O., Rabin I., Lühl L., Pagels M., Malzer W., and Kanngiesser B. 3D micro-XRF for cultural heritage objects : new analysis strategies for the investigation of the Dead Sea Scrolls. *Analytical Chemistry*, 83(16) :6308–6315, 2011.

[Marxen08] Marxen J.C., Prymak O., Beckmann F., Neues F., and Epple M. Embryonic shell formation in the snail biomphalaria glabrata : a comparison between scanning electron microscopy (SEM) and synchrotron radiation micro computer tomography (SR$\mu$CT). *Journal of Molluscan Studies*, 74(1) :19–26, 2008.

[Mazel11] Mazel V., Reiche I., Busignies V., Walter P., and Tchoreloff P. Confocal micro-X-ray fluorescence analysis as a new tool for the non-destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets. *Talanta,*, 2011. doi : https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.027.

[Mazet05] Mazet V., Carteret C., Brie D., Idier J., and Humbert B. Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76(2) :121–133, 2005. doi : https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.10.003.

[Mazet13] Mazet S., Faisan S., Masson A., Gaveau M.A., Poisson L., and Mestdagh J.M. Approche bayésienne pour la décomposition conjointe d'une séquence de spectres de photo-électrons. *Traitement du signal*, 30(1-2) :9–34, 2013.

[McCulloch43] McCulloch W.S. and Pitts W. A lofical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mothemnticnl Biology*, 1943. doi :https: //doi.org/10.1016/j.sab.2016.09.018.

[McIntosh15] McIntosh K.G., Cordes N.L., Patterson B.M., and Havrilla G.J. Laboratory-based characterization of plutonium in soil particles using micro-XRF and 3D confocal XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(7) :1511–1517, 2015.

[Merchant18] Merchant K. and Pande Y. Nlp based latent semantic analysis for legal text summarization. In *2018 International Conference on Advances in Computing, Communications and Informatics (ICACCI)*, pages 1803–1807. IEEE, 2018.

[Merk23] Merk V., Berkh K., Rammlmair D., and Pfeifer L. Chemical and mineralogical analysis of samples using combined LIBS, Raman spectroscopy and $\mu$-EDXRF. *Minerals*, 13(6), 2023. ISSN 2075-163X. doi :10.3390/min13060729.

[Miles02] Miles K. Functional computed tomography in oncology. *European Journal of Cancer*, 38(16) :2079–2084, 2002.

[Mollenhauer02] Mollenhauer J., Aurich M., Zhong Z., Muehleman C., Cole A., Hasnah M., Oltulu O., Kuettner K., Margulis A., and Chapman L. Diffraction-enhanced X-ray imaging of articular cartilage. *Osteoarthritis and Cartilage*, 10(3) :163–171, 2002.

[Moreau71] Moreau J.M., Michel C., Gerson R., and James W.J. Ferroelectric BiFeO3 X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6) :1315–1320, 1971.

[Morháč97] Morháč M., Kliman J., Matoušek V., Veselský M., and Turzo I. Background elimination methods for multidimensional coincidence $\gamma$-ray spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 401(1) :113–132, 1997. ISSN 0168-9002. doi :https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)01023-1. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900297010231.

[Moseley13] Moseley H.G.J. XCIII. the high-frequency spectra of the elements. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26(156) :1024–1034, 1913.

[Moseley14] Moseley H.G. LXXX. the high-frequency spectra of the elements. part ii. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 27(160) :703–713, 1914.

[Murtaza20] Murtaza G., Shuib L., Abdul Wahab A.W., Mujtaba G., Mujtaba G., Nweke H.F., Al-garadi M.A., Zulfiqar F., Raza G., and Azmi N.A. Deep learning-based breast cancer classification through medical imaging modalities : state of the art and research challenges. *Artificial Intelligence Review*, 53 :1655–1720, 2020.

[Nakai77] Nakai Y., Fukuoka E., Nakajima S., and Hasegawa J. Crystallinity and physical characteristics of microcrystalline cellulose. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 25(1) :96–101, 1977.

[Nakai82] Nakai Y., Fukuoka E., Nakajima S., and Morita M. Physicochemical properties of crystalline lactose. i. estimation of the degree of crystallinity and the disorder parameter by an X-ray diffraction method. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 30(5) :1811–1818, 1982.

[Nardecchia20] Nardecchia A., Fabre C., Cauzid J., Pelascini F., Motto-Ros V., and Duponchel L. Detection of minor compounds in complex mineral samples from

millions of spectra : a new data analysis strategy in LIBS imaging. *Analytica Chimica Acta*, 1114 :66–73, 2020.

[Naresh20] Naresh K., Khan K., Umer R., and Cantwell W.J. The use of X-ray computed tomography for design and process modeling of aerospace composites : A review. *Materials & Design*, 190 :108553, 2020.

[Newman08] Newman A., Engers D., Bates S., Ivanisevic I., Kelly R.C., and Zografi G. Characterization of amorphous API : polymer mixtures using X-ray powder diffraction. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(11) :4840–4856, 2008.

[Nikishkov13] Nikishkov Y., Airoldi L., and Makeev A. Measurement of voids in composites by X-ray computed tomography. *Composites Science and Technology*, 89 :89–97, 2013.

[Nikonow16] Nikonow W. and Rammlmair D. Risk and benefit of diffraction in energy dispersive X-ray fluorescence mapping. *Spectrochimica Acta Part B*, 2016. doi :https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.09.018.

[Nikonow19] Nikonow W., Rammlmair D., Meima J.A., and Schodlok M.C. Advanced mineral characterization and petrographic analysis by $\mu$-EDXRF, LIBS, HSI and hyperspectral data merging. *Miner Petrol*, 2019. doi :https://doi.org/10.1007/s00710-019-00657-z.

[O'Connor10] O'Connor P.M., Sertich J.J., Stevens N.J., Roberts E.M., Gottfried M.D., Hieronymus T.L., Jinnah Z.A., Ridgely R., Ngasala S.E., and Temba J. The evolution of mammal-like crocodyliforms in the cretaceous period of gondwana. *Nature*, 466(7307) :748–751, 2010.

[Odlyzko85] Odlyzko A.M. Discrete logarithms in finite fields and their cryptographic significance. In T. Beth, N. Cot, and I. Ingemarsson, editors, *Advances in Cryptology*, pages 224–314. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.

[Oller-Moreno14] Oller-Moreno S., Pardo A., Jimenez-Soto J.M., Samitier J., and Marco S. Adaptive asymmetric least squares baseline estimation for analytical instruments. In *IEEE 11th International Multi-Conference on Systems, Signals Devices (SSD14)*, pages 1–5. 2014. doi :10.1109/SSD.2014.6808837.

[Orenstein23] Orenstein B.J., Flannery D.T., Casey L.W., Elam W.T., Heirwegh C.M., and Jones M.W. A statistical approach to removing diffraction from X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 200 :106603, 2023.

[Ormandjieva07] Ormandjieva O., Hussain I., and Kosseim L. Toward a text classification system for the quality assessment of software requirements written in natural

language. In *Fourth international Workshop on Software Quality Assurance : in conjunction with the 6th ESEC/FSE joint meeting*, pages 39–45. 2007.

[Otwinowski97] Otwinowski Z. and Minor W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. In *Methods in Enzymology*, volume 276, pages 307–326. Elsevier, 1997.

[Panda24] Panda S.K., Ramesh J.V.N., Ghosh H., Rahat I.S., Sobur A., Bijoy M.H., and Yesubabu M. Deep learning in medical imaging : A case study on lung tissue classification. *EAI Endorsed Transactions on Pervasive Health and Technology*, 10, 2024.

[Paolanti18] Paolanti M., Romeo L., Felicetti A., Mancini A., Frontoni E., and Loncarski J. Machine learning approach for predictive maintenance in industry 4.0. In *2018 14th IEEE/ASME International Conference on Mechatronic and Embedded Systems and Applications (MESA)*, pages 1–6. IEEE, 2018.

[Papadopoulou06] Papadopoulou D., Zachariadis G., Anthemidis A., Tsirliganis N., and Stratis J. Development and optimisation of a portable micro-XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics. *Talanta*, 68(5) :1692–1699, 2006. ISSN 0039-9140. doi :https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.051. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005005461.

[Peng21] Peng J., S. Peng A.J., Wei J., Li C., and Tan J. Asymmetric least squares for multiple spectra baseline correction. *Analytica Chimica Acta*, 683(1) :63–68, 2021.

[Pereira Borges19] Pereira Borges H. and de Aguiar M.S. Mineral classification using machine learning and images of microscopic rock thin section. In *Advances in Soft Computing : 18th Mexican International Conference on Artificial Intelligence, MICAI 2019, Xalapa, Mexico, October 27–November 2, 2019, Proceedings 18*, pages 63–76. Springer, 2019.

[Peters00] Peters F., Schwarz K., and Epple M. The structure of bone studied with synchrotron X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 361(1-2) :131–138, 2000.

[Pikal78] Pikal M., Lukes A., Lang J.E., and Gaines K. Quantitative crystallinity determinations for $\beta$-lactam antibiotics by solution calorimetry : Correlations with stability. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 67(6) :767–773, 1978.

[Pontone21] Pontone G., Scafuri S., Mancini M.E., Agalbato C., Guglielmo M., Baggiano A., Muscogiuri G., Fusini L., Andreini D., Mushtaq S., et al. Role of computed

tomography in covid-19. *Journal of Cardiovascular Computed Tomography*, 15(1) :27–36, 2021.

[Poulin-Dandurand79] Poulin-Dandurand S., Pérez S., Revol J.F., and Brisse F. The crystal structure of poly (trimethylene terephthalate) by X-ray and electron diffraction. *Polymer*, 20(4) :419–426, 1979.

[Rao98] Rao P.M., Rhea J.T., Novelline R.A., Mostafavi A.A., and McCabe C.J. Effect of computed tomography of the appendix on treatment of patients and use of hospital resources. *New England Journal of Medicine*, 338(3) :141–146, 1998.

[Redwan21] Redwan M., Rammlmair D., and Berkh K. Secondary minerals in a calcareous environment : an example from Um Gheig Pb/Zn mine site, Eastern Desert, Egypt. *Environmental Earth Sciences*, 2021. doi :https://doi.org/10.1007/s12665-021-09590-x.

[Rodrigues18] Rodrigues E.S., Gomes M.H.F., Duran N.M., Cassanji J.G.B., da Cruz T.N.M., Sant-Anna Neto A., Savassa S.M., de Almeida E., and Carvalho H.W.P. Laboratory microprobe X-ray fluorescence in plant science : Emerging applications and case studies. *Frontiers in Plant Science*, 9, 2018. ISSN 1664-462X. doi :10.3389/fpls.2018.01588.

[Ryan88] Ryan C.G., Clayton E., Griffin W.L., Sie S.H., and Cousens D.R. SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 34(3) :396–402, September 1988. doi :10.1016/0168-583X(88)90063-8. URL https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1988NIMPB..34..396R.

[Sadeg23a] Sadeg S., Cauzid J., Fabre C., Song Y., Brie D., and Djermoune E.H. A background correction algorithm for hyperspectral images. In *Proceedings of the 31st European Signal Processing Conference, EUSIPCO*. Helsinki, Finland, 2023.

[Sadeg23b] Sadeg S., Cauzid J., Fabre C., Song Y., Brie D., and Djermoune E.H. Estimation de la ligne de base d'images hyperspectrales. In *XXIXème Colloque Francophone de Traitement du Signal et des Images, GRETSI*. Grenoble, France, 2023.

[Sadeg24] Sadeg S., Cauzid J., Fabre C., and Djermoune E.H. Diffraction peak identification and correction in EDXRF spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 221 :107060, 2024.

[Schmidt19] Schmidt M.N., Alstrom T.S., Svendstorp M., and Larsen J. Peak detection and baseline correction using a convolutional neural network. In *IEEE ICASSP*, pages 2757–2761. 2019. doi :10.1109/ICASSP.2019.8682311.

[Schoeman16] Schoeman L., Williams P., Du Plessis A., and Manley M. X-ray micro-computed tomography ($\mu$CT) for non-destructive characterisation of food microstructure. *Trends in Food Science & Technology*, 47 :10–24, 2016.

[Sciau04] Sciau P., Kania A., Dkhil B., Suard E., and Ratuszna A. Structural investigation of AgNbO3 phases using X-ray and neutron diffraction. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(16) :2795, 2004.

[Seal85] Seal R.R., Cooper B.J., and Craig J.R. Anisotropic sphalerite of the elmwood-gordonsville deposits, tennessee. *The Canadian Mineralogist*, 23(1) :83–88, 1985.

[Serranti18] Serranti S., Capobianco G., and Bonifazi G. Integrated micro X-ray fluorescence and chemometric analysis for printed boards recycling. *Detritus*, 2018. doi :https://doi.org/10.26403/detritus/2018.4.

[Serranti20] Serranti S., Capobianco G., Malinconico S., and Bonifazi G. Micro X-ray florescence imaging coupled with chemometrics to detect and classify asbestos fibers in demolition waste. *Detritus*, 2020. doi :https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.14007.

[Shearer16] Shearer T., Bradley R.S., Hidalgo-Bastida L.A., Sherratt M.J., and Cartmell S.H. Three-dimensional visualisation of soft biological structures by X-ray computed micro-tomography. *Journal of Cell Science*, 129(13) :2483–2492, 2016.

[Silva23] Silva M.I., Malitckii E., Santos T.G., and Vilaça P. Review of conventional and advanced non-destructive testing techniques for detection and characterization of small-scale defects. *Progress in Materials Science*, page 101155, 2023.

[Silveira14] Silveira J., Godinho J., A. Mata M.L.C., and Pessanha S. Assessment of teeth elemental content using $\mu$-EDXRF : effects by in-office and at-home bleaching products. *X-Ray Spectrometry*, 2014. doi :https://doi.org/10.1002/xrs.2569.

[Sircar21] Sircar A., Yadav K., Rayavarapu K., Bist N., and Oza H. Application of machine learning and artificial intelligence in oil and gas industry. *Petroleum Research*, 6(4) :379–391, 2021.

[Sisodia16] Sisodia S.M., Garcea S., George A., Fullwood D., Spearing S., and Gamstedt E. High-resolution computed tomography in resin infused woven carbon fibre composites with voids. *Composites Science and Technology*, 131 :12–21, 2016.

[Solé07] Solé V.A., Papillon E., Cotte M., Walter P., and J. S. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 2007.

[Song15] Song Y. *Extensiometry signal denoising*. Master's thesis, Université de Technologie de Troyes, France, 2015. (in French).

[Stewart93] Stewart G. On the early history of the singular value decomposition. *SIAM Review*, 35(4) :551–566, 1993.

[Straumit18] Straumit I., Baran I., Gorbatikh L., Farkas L., Hahn C., Ilin K., Ivens J., Lessard L., Liu Y., Nguyen N., et al. Micro-CT-based analysis of fibre-reinforced composites : Applications. In *Proceedings of the 18th European Conference on Composite Materials, ECCM*, pages 1–8. 2018.

[Stutzman96] Stutzman P.E. Pattern fitting for quantitative X-ray powder diffraction analysis of portland cement and clinker. *International Cement Microscopy Association, Houston, TX*, 1996.

[Sui24] Sui Y., Zhou M., Zhou M., Han S., and Zhang D. Table meets LLM : Can large language models understand structured table data ? A benchmark and empirical study. In *Proceedings of the 17th ACM International Conference on Web Search and Data Mining*, pages 645–654. 2024.

[Suryanarayanan91] Suryanarayanan R. and Herman C.S. Quantitative analysis of the active tablet ingredient by powder X-ray diffractometry. *Pharmaceutical Research*, 8 :393–399, 1991.

[Tanaka16] Tanaka R., Kawai J., and Alawadhi H. Artificial peaks in energy dispersive X-ray spectra : sum peaks, escape peaks, and diffraction peaks. *X-ray Spectrometry*, 2016. doi :https://doi.org/10.1002/xrs.2697.

[Tefera20] Tefera W., Liu T., Lu L., Ge J., Webb S.M., Seifu W., and Tian S. Micro-XRF mapping and quantitative assessment of Cd in rice (Oryza sativa l.) roots. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 193, 2 2020. doi :10.1016/j.ecoenv.2020.110245.

[Thangavel17] Thangavel S.K., Bkaratki P.D., and Sankar A. Student placement analyzer : A recommendation system using machine learning. In *2017 4th International Conference on Advanced Computing and Communication Systems (ICACCS)*, pages 1–5. IEEE, 2017.

[Thanh20] Thanh T.T., Cuong N.Q.B., Chuong H.D., Thong N.D., Nguyen V.H., Ho P.L., Tai C.T., Van Tao C., et al. Study of different methods to estimate the rayleigh to compton scattering ratio and the effective atomic number (10<

z< 30) using si (li) detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 969 :163995, 2020.

[Thirion-Merle14] Thirion-Merle V. Spectrométrie de fluorescence X. In *Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*, Collection Sciences Archéologiques. Editions des archives contemporaines, 2014. URL https://hal.science/hal-01393984.

[Thumm10] Thumm A., Riddell M., Nanayakkara B., Harrington J., and Meder R. Near infrared hyperspectral imaging applied to mapping chemical composition in wood samples. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 18(6) :507–515, 2010.

[Tice22] Tice M.M., Hurowitz J.A., Allwood A.C., Jones M.W.M., Orenstein B.J., Davidoff S., Wright A.P., Pedersen D.A., Henneke J., Tosca N.J., Moore K.R., Clark B.C., McLennan S.M., Flannery D.T., Steele A., Brown A.J., Zorzano M.P., Hickman-Lewis K., Liu Y., VanBommel S.J., Schmidt M.E., Kizovski T.V., Treiman A.H., O'Neil L., Fairén A.G., Shuster D.L., Gupta S., and Team T.P. Alteration history of Séítah formation rocks inferred by PIXL X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and multispectral imaging on Mars. *Science Advances*, 8(47) :eabp9084, 2022. doi :10.1126/sciadv.abp9084.

[Topsakal23] Topsakal O. and Akinci T.C. Creating large language model applications utilizing langchain : A primer on developing LLM apps fast. In *International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences*, volume 1, pages 1050–1056. 2023.

[Trieb19] Trieb K., Glinz J., Reiter M., Kastner J., and Senck S. Non-destructive testing of ceramic knee implants using micro-computed tomography. *The Journal of Arthroplasty*, 34(9) :2111–2117, 2019.

[Tsirelson98] Tsirelson V., Avilov A., Abramov Y.A., Belokoneva E., Kitaneh R., and Feil D. X-ray and electron diffraction study of MgO. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 54(1) :8–17, 1998.

[Tung22] Tung P.K.M., Halim A.Y., Wang H., Rich A., Marjo C., and Regenauer-Lieb K. Deep-XFCT : deep learning 3D-mineral liberation analysis with micro-X-ray fluorescence and computed tomography. *Energies*, 15(15) :5326, 2022.

[Ullah23] Ullah J., Li H., Ashraf U., Heping P., Ali M., Ehsan M., Asad M., Anees A., and Ren T. Knowledge-based machine learning for mineral classification in a complex tectonic regime of Yingxiu-Beichuan fault zone, Sichuan basin. *Geoenergy Science and Engineering*, 229 :212077, 2023.

[Verma20] Verma P., Goyal A., and Gigras Y. Email phishing : Text classification using natural language processing. *Computer Science and Information Technologies*, 1(1) :1–12, 2020.

[Vert10] Vert J.P. Reconstruction of biological networks by supervised machine learning approaches. *Elements of Computational Systems Biology*, pages 163–188, 2010.

[Vincze04] Vincze L., Vekemans B., Brenker F.E., Falkenberg G., Rickers K., Somogyi A., Kersten M., and Adams F. Three-dimensional trace element analysis by confocal X-ray microfluorescence imaging. *Analytical Chemistry*, 76(22) :6786–6791, 2004.

[Von Luxburg07] Von Luxburg U. A tutorial on spectral clustering. *Statistics and Computing*, 17 :395–416, 2007.

[Voytekhovsky19] Voytekhovsky Y. Modal analysis of rocks and ores in thin sections. In *International Congress on Applied Mineralogy*, pages 162–166. Springer, 2019.

[Wang18] Wang Y., Mikkelsen L.P., Pyka G., and Withers P.J. Time-lapse helical X-ray computed tomography (CT) study of tensile fatigue damage formation in composites for wind turbine blades. *Materials*, 11(11) :2340, 2018.

[Wang21] Wang S., Chang T.H., Cui Y., and Pang J.S. Clustering by orthogonal nmf model and non-convex penalty optimization. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 69 :5273–5288, 2021. doi :10.1109/TSP.2021.3102106.

[Waseda11] Waseda Y., Matsubara E., and Shinoda K. *X-ray diffraction crystallography : Introduction, examples and solved problems.* Springer Science & Business Media, 2011.

[Wiedemann86] Wiedemann D.H. Solving sparse linear equations over finite fields. *IEEE Transactions on Information Theory*, 32 :54–62, 1986.

[Wolfe97] Wolfe W.L. *Introduction to imaging spectrometers.* SPIE Press, 1997.

[Wong-Pinto21] Wong-Pinto L.S., Mercado A., Chong G., Salazar P., and Ordonez J.I. Biosynthesis of copper nanoparticles from copper tailings ore – An approach to the 'Bionanomining'. *Journal of Cleaner Production*, 2021. doi : https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128107.

[Worthington85] Worthington C. and Inouye H. X-ray diffraction study of the cornea. *International Journal of Biological Macromolecules*, 7(1) :2–8, 1985.

[Wróbel17] Wróbel P.M., Bała S., Czyzycki M., Golasik M., Librowski T., Ostachowicz B., Piekoszewski W., Surówka A., and Lankosz M. Combined micro-XRF

and TXRF methodology for quantitative elemental imaging of tissue samples. *Talanta*, 162 :654–659, 2017.

[Xiu14] Xiu J., Zhong S., Hou H., Lu Y., and Zheng R. Quantitative determination of manganese in aqueous solutions and seawater by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) using paper substrates. *Applied Spectroscopy*, 2014.

[Xu24] Xu X., Yao B., Dong Y., Gabriel S., Yu H., Hendler J., Ghassemi M., Dey A.K., and Wang D. Mental-LLM : Leveraging large language models for mental health prediction via online text data. *Proceedings of the ACM on Interactive, Mobile, Wearable and Ubiquitous Technologies*, 8(1) :1–32, 2024.

[Yamada07] Yamada H. and Suryanarayanan R. X-ray powder diffractometry of intact film coated tablets—an approach to monitor the physical form of the active pharmaceutical ingredient during processing and storage. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96(8) :2029–2036, 2007.

[Yan22] Yan J. and Wang X. Unsupervised and semi-supervised learning : The next frontier in machine learning for plant systems biology. *The Plant Journal*, 111(6) :1527–1538, 2022.

[Yang20] Yang R., Singh S.K., Tavakkoli M., Amiri N., Yang Y., Karami M.A., and Rai R. CNN-LSTM deep learning architecture for computer vision-based modal frequency detection. *Mechanical Systems and signal processing*, 144 :106885, 2020.

[Ye20] Ye J., Tian Z., Fei H., and Li Y. Baseline correction method based on improved asymmetrically reweighted penalized least squares for the Raman spectrum. *Applied Optics*, 59(34) :10933–10943, 2020.

[Yu03] Yu and Shi. Multiclass spectral clustering. In *Proceedings Ninth IEEE International Conference on Computer Vision*, pages 313–319 vol.1. 2003. doi : 10.1109/ICCV.2003.1238361.

[Zanini23] Zanini F., Sorgato M., Lucchetta G., and Carmignato S. Metrological X-ray computed tomography for fiber geometrical characterization and mechanical properties prediction in fiber-reinforced plastic parts. *Polymer Testing*, 129 :108263, 2023. ISSN 0142-9418. doi :https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108263. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941823003434.

[Zhang10] Zhang Z.M., Chen S., and Liang Y.Z. Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst*, 135(5) :1138–1146, 2010.

[Zhang19] Zhang H., Xu J., and Wang J. Pretraining-based natural language generation for text summarization. *arXiv preprint arXiv :1902.09243*, 2019.

[Zhang21] Zhang K., Wang W., Lv Z., Fan Y., and Song Y. Computer vision detection of foreign objects in coal processing using attention CNN. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 102 :104242, 2021. ISSN 0952-1976. doi :https://doi.org/10.1016/j.engappai.2021.104242. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0952197621000890.

[Zoeger08] Zoeger N., Streli C., Wobrauschek P., Jokubonis C., Pepponi G., Roschger P., Hofstaetter J., Berzlanovich A., Wegrzynek D., Chinea-Cano E., et al. Determination of the elemental distribution in human joint bones by SR micro XRF. *X-Ray Spectrometry : An International Journal*, 37(1) :3–11, 2008.

## Résumé

Les techniques spectroscopiques connaissent un essor considérable dans les sciences de la Terre, en raison de leur capacité à fournir des informations chimiques et structurales à différentes échelles d'observation. Parmi elles, la micro-fluorescence X hyperspectrale ($\mu$-XRF) permet d'obtenir une cartographie de la composition élémentaire en surface, tandis que la tomographie aux rayons X (XCT) renseigne sur l'organisation tridimensionnelle interne des échantillons. La complémentarité de ces deux approches constitue le cadre de cette thèse, dont l'objectif principal est d'explorer les conditions de couplage entre le signal $\mu$-XRF et le signal tomographique, afin d'étendre l'information chimique de la surface vers le volume.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs défis méthodologiques ont été abordés. Le premier concerne le développement d'un algorithme d'extraction de la ligne de base, capable de traiter une image hyperspectrale complète (Chapitre 3). Le second vise à gérer la présence de pics de diffraction parasites : leur suppression permet de limiter les artefacts, tout en évaluant leur potentiel informatif pour l'identification minéralogique (Chapitre 4). Enfin, dans le Chapitre 5, nous avons exploré la relation entre le signal de la ligne de base et le signal tomographique, afin d'évaluer si ce premier pouvait constituer un proxy pertinent pour propager l'information de fluorescence à l'intérieur de l'image tomographique .



**Mots-clés :** Fluorescence X, Tomographie , Diffraction , Traitement de Signal ..



## Abstract

Spectroscopic techniques are experiencing significant growth in the Earth sciences due to their ability to provide chemical and structural information across multiple observational scales. Among these, hyperspectral micro-X-ray fluorescence ($\mu$-XRF) enables detailed surface mapping of elemental composition, while X-ray computed tomography (XCT) provides insights into the three-dimensional internal organization of samples. The complementarity of these two approaches forms the framework of this thesis, whose main objective is to investigate the conditions for coupling $\mu$-XRF and tomographic signals, with the aim of extending surface chemical information into the sample volume.

To achieve this objective, several methodological challenges were addressed. The first involved the development of a baseline extraction algorithm capable of processing an entire hyperspectral image (Chapter 3). The second focused on handling parasitic diffraction peaks: their removal reduces artifacts while also assessing their potential usefulness for mineralogical identification (Chapter 4). Finally, in Chapter 5, we explored the relationship between the baseline signal and the tomographic signal, in order to assess whether the former could serve as a relevant proxy for propagating fluorescence information into the tomographic image.



**Keywords:** X-ray Fluorescence, Tomography , Diffraction , Signal Processing ...