



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

AUTOMATICKÁ KLASIFIKACE GEOLOGICKÝCH VZORKŮ POMOCÍ SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU A STROJOVÉHO UČENÍ

AUTOMATIC CLASSIFICATION OF GEOLOGICAL SAMPLES USING LASER-INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY AND MACHINE LEARNING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Klára Stříbrná

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Prochazka, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Bc. Klára Stříbrná**
Studijní program: Přesná mechanika a optika
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. David Prochazka, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Automatická klasifikace geologických vzorků pomocí spektroskopie laserem buzeného plazmatu a strojového učení

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) se ukázala jako vhodná metoda pro geologický výzkum díky své schopnosti prvkového mapování velkých ploch (stovky cm²) v reálném čase a detekci prvků v téměř celém rozsahu periodické tabulky včetně lehkých prvků. “Manuální” klasifikace vzorku z LIBS spektra je však náročná a při velkém množství spekter, které vznikají při prvkovém mapování, prakticky nemožná. Pro tento účel se ukázaly jako vhodné metody strojového učení.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je vytvořit databázi LIBS spekter geologických vzorků. Na základě této databáze pak natrénovat model vybrané metody strojového učení a následně model validovat na slepém vzorku.

Seznam doporučené literatury:

CREMERS, David A. a RADZIEMSKI, Leon J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Second edition. Hoboken: Wiley, 2013. ISBN 978-111-9971-122.

LIMBECK, Andreas, et al. Methodology and applications of elemental mapping by laser-induced breakdown spectroscopy. Analytica chimica acta, 2021, 1147: 72-98.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá tvorbou databáze LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) spekter geologických vzorků, na jejíž základě jsou pak natrénovány klasifikační modely konvoluční neuronové sítě (CNN), které slouží k automatické klasifikaci vzorků. Natrénované modely jsou následně validovány na neznámých datech a porovnány mezi sebou z hlediska spolehlivosti a času potřebného pro jejich natrénování. Motivací práce je otestovat metodu LIBS v kombinaci se strojovým učením jako potenciální metodu automatické klasifikace geologických vzorků. Současná řešení jsou totiž často finančně i časově nákladná. Metoda LIBS umožňuje rychlé chemické mapování a systémy jsou ve srovnání s jinými metodami chemické analýzy standardně používanými v geologii poměrně levné. LIBS navíc umožňuje detekci lehkých prvků (např. Li, Be), které jiné metody detekovat nedokáží.

Abstract

This thesis focuses on creating a database of LIBS spectra from geological samples. These spectra are then used to train a Convolutional Neural Network (CNN)-based classification model for the automatic classification of the samples. The trained models are validated on unknown data and compared in terms of accuracy and training time. The aim of the thesis is to evaluate the potential of combining LIBS with Machine Learning for the automatic classification of geological samples. Current methods are often time-consuming and expensive. LIBS allows for fast chemical mapping and, compared to other methods of chemical analysis used in geology, is relatively inexpensive. Additionally, LIBS can detect light elements (such as Li and Be) that are undetectable by other methods.

Klíčová slova

LIBS, spektroskopie, chemické mapování, PCA, strojové učení, umělé neuronové sítě, automatická klasifikace, geologické vzorky, minerály, pegmatity

Keywords

LIBS, Spectroscopy, elemental mapping, PCA, Machine Learning, Artificial Neural Networks, automatic classification, geological samples, minerals, pegmatites

Bibliografická citace

STŘÍBRNÁ, Klára. Automatická klasifikace geologických vzorků pomocí spektroskopie laserem buzeného plazmatu a strojového učení. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/160255>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce David Prochazka.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Automatická klasifikace geologických vzorků pomocí spektroskopie laserem buzeného plazmatu a strojového učení“ vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů na konci dokumentu.

24. května 2024

.....

Klára Stříbrná

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Davidu Prochazkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady ochotu a trpělivost v průběhu její tvorby. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jakubu Budayovi za naměření a poskytnutí LIBS dat, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. V souvislosti s tím také děkuji doc. Mgr. Janu Cempírkovi, Ph.D. z Ústavu geologických věd Masarykovy univerzity za poskytnutí vzorků a referenčních dat. Dále bych ráda poděkovala doc. RNDr. Tomášovi Kohoutovi, Ph.D. a RNDr. Davidovi Kordovi, Ph.D. za velkou ochotu a podporu na stáži na Univerzitě v Helsinkách. V neposlední řadě mé díky za velkou podporu mému příteli a spolužačce Kateřině Stloukalové, která po mém boku vytvářela svojí diplomovou práci ve dne i v noci a byla mi tím velkou psychickou oporou.

Obsah

Úvod	11
1	Úvod do spektroskopie laserem buzeného plazmatu..... 13
1.1	Základní prvky sestavy pro provedení měření metodou LIBS 13
1.1.1	Pulzní laser 15
1.1.2	Spektrometr 15
1.2	Plazma, jeho vznik a vývoj v čase..... 16
1.3	Výstupy měření metodou LIBS a jejich analýza..... 19
1.3.1	Předzpracování dat získaných měřením metodou LIBS 19
1.3.2	Výběr spektrálních rysů..... 20
1.4	Aplikace metody LIBS..... 21
1.4.1	Chemické mapování 22
1.5	Srovnání metody LIBS s jinými metodami používanými pro chemické mapování geologických vzorků..... 23
1.5.1	Mikro rentgenová fluorescence (μ XRF)..... 23
1.5.2	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací (LA-ICP-MS)..... 24
1.5.3	Elektronová mikrosonda (EMPA) 26
1.5.4	Ramanova spektroskopie..... 28
1.5.5	Shrnutí..... 30
2	Strojového učení a jeho aplikace pro klasifikaci LIBS spekter 32
2.1	Úvod do chemometrie a klasifikace LIBS spekter 34
2.2	Proces návrhu klasifikačního modelu 35
2.2.1	Analýza hlavních komponent (PCA) 38
2.2.2	Umělé neuronové sítě..... 39

3	Návrh a ověření algoritmu pro automatickou klasifikaci geologických vzorků.....	43
3.1	Sběr dat.....	43
3.1.1	Vzorky.....	43
3.1.2	Mapování vzorků metodou LIBS.....	43
3.2	Předzpracování naměřených dat.....	48
3.2.1	Výběr spektrálních rysů pomocí PCA.....	48
3.3	Označení dat.....	54
3.3.1	Vzorek Mar1A.....	54
3.3.2	Vzorek Mar1B.....	58
3.4	Algoritmus trénování klasifikačního modelu.....	60
3.4.1	Trénování klasifikačního modelu.....	60
3.5	Trénování modelů a klasifikace dat.....	62
3.5.1	Vzorek Mar1A.....	62
3.5.2	Vzorek Mar1B.....	65
3.5.3	Kombinace dat z obou vzorků.....	66
3.5.4	Redukovaná data pomocí PCA.....	68
3.5.5	Porovnání modelů.....	71
	Závěr	76
	Bibliografie.....	78
	Seznam Příloh.....	85

Úvod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, ve zkratce LIBS (z anglického *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), si získala značnou pozornost v oblasti geologie díky své schopnosti rychle a kvazi-nedestruktivně charakterizovat vzorky minerálů. Proces zahrnuje působení laserového pulzu o vysoké plošné hustotě výkonu na povrch vzorku, čímž vzniká plazma, které emituje světlo. Toto světlo se dále analyzuje za účelem stanovení prvkového složení vzorku. Použití LIBS pro analýzu geologických vzorků ukazuje slibné výsledky z hlediska přesnosti, účinnosti a jednoduchosti, což z ní činí atraktivní techniku pro klasifikaci vzorků minerálů. [1] Kombinace se strojovým učením má navíc potenciál jednak zvýšit přesnost a rychlost klasifikačního procesu, ale hlavně celý proces zautomatizovat. [2]

Použití metody LIBS při analýze minerálů poskytuje nejen informace o prvkovém složení, ale umožňuje také prostorově rozlišené analýzy, díky čemuž lze provádět podrobné chemické mapování vzorků. To je při analýze vzorků hornin nezbytné, neboť mají zpravidla nehomogenní složení. Díky znalosti prostorových souřadnic jednotlivých spekter je možné rekonstruovat chemické mapy vzorků a analyzovat rozložení jednotlivých prvků, ale i jejich kombinací a vzájemných poměrů, a tím identifikovat hranice zrn jednotlivých minerálů v rámci vzorku. Pro vytvoření takovéto mapy je však zapotřebí klasifikovat velké množství dat, což standardně zabralo hodně času. Díky strojovému učení je však možné efektivně a automaticky zpracovávat velké objemy dat a díky tomu v okamžiku získat podrobnou mapu jednotlivých minerálů ve vzorku. Integrace technik strojového učení s daty LIBS může navíc umožnit identifikaci jemných spektrálních rysů, které nemusí být snadno rozpoznatelné pomocí tradičních metod analýzy. To může vést ke komplexnější a přesnější klasifikaci vzorků minerálů, zejména v případech, kdy se prvkové složení různých minerálních fází může překrývat [2].

V oblasti klasifikace minerálů v rámci geologie se tradičně používá řada analytických metod, z nichž každá má své silné a slabé stránky. Zavedené techniky, jako je mikro rentgenová fluorescence (μ XRF), rentgenová difrakce (XRD), Ramanova spektroskopie, elektronová mikrosondová analýza

(EMPA), skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou spektroskopií (SEM-EDS) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací (LA-ICP-MS), patří již dlouho ke stálícím ve výbavě geologů [3]. Mezi touto řadou zavedených metodik se však jako slibný uchazeč objevuje metoda LIBS, která nabízí výrazné výhody v některých zásadních aspektech. LIBS vyniká rychlými možnostmi analýzy in-situ, vyžaduje minimální přípravu vzorku a zároveň se jedná o relativně nákladově efektivní řešení. Na rozdíl od některých tradičních metod, které mohou vyžadovat časově náročné postupy nebo specifické formy vzorků, LIBS vyniká tím, že poskytuje údaje o prvkovém složení v reálném čase, což umožňuje rychlé rozhodování při geologickém průzkumu. Kromě toho LIBS vykazuje všestrannou schopnost analyzovat široké spektrum typů vzorků, což dokazuje přizpůsobivost v různých geologických podmínkách a aplikacích. Vzhledem k tomu, že se geologové pohybují v rozvíjejícím se prostředí metodik analýzy minerálů, LIBS se stále častěji dostává do povědomí jako moderní nástroj, který významně přispívá ke zdokonalení postupů klasifikace minerálů. [3]

V následujících částech se budu zabývat konkrétními metodikami a technikami integrace LIBS a strojového učení, které umožňují automatickou klasifikaci minerálních vzorků, a zdůrazním výhody a potenciální problémy spojené s tímto přístupem, stejně jako srovnání s ostatními metodami používanými za tímto účelem.

1 Úvod do spektroskopie laserem buzeného plazmatu

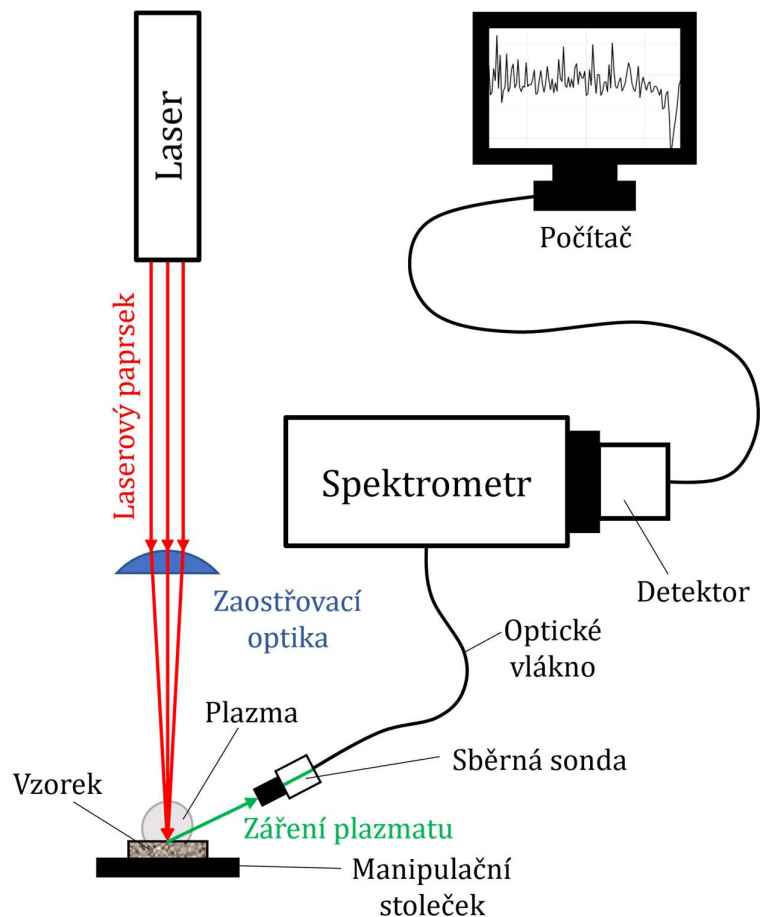
Jak už bylo řečeno, LIBS je metoda atomové emisní spektroskopie založená na plazmatu. Využívá pulzní laser pro vytvoření plazmatu z malého objemu vzorku. Proces začíná zaostřením laserového pulzu na povrch vzorku, což způsobí rychlé ohřátí, roztavení odpaření a ionizaci odpařeného materiálu. Vzniká tak mikroplazma obsahující excitované atomy a ionty. Vzniklé plazma emituje světlo, které je např. pomocí optického vlákna vedeno do spektrometru, kde je dále analyzováno. Jednotlivé části procesu a aparatury jsou podrobněji popsány v následujících kapitolách.

1.1 Základní prvky sestavy pro provedení měření metodou LIBS

Mezi hlavní části sestavy patří pulzní laser, čočka pro zaostření laserového pulzu na cílový vzorek, systém sběru světla, disperzní systém, který spektrálně rozptyluje shromážděné světlo pro analýzu, detekční systém, který detekuje rozptýlené světlo, generátor pulzů, který zajišťuje časově rozlišené měření, a počítač, který ovládá detektor, spouští laser a ukládá spektrální data. Schématické vyobrazení sestavy je na obrázku 1. Pulzní laser je nezbytný pro generování optických pulzů používaných k vytváření mikroplazmatu, zatímco čočka zaostřuje laserový pulz na povrch vzorku. Systém sběru světla shromažďuje a směřuje světlo emitované mikroplazmatem do disperzního systému (spektrometru), kde je rozptýleno do jednotlivých složek vlnových délek. Dále je snímáno detekčním systémem, který je zodpovědný za detekci jednotlivých vlnových délek, aby bylo možné určit prvkové složení vzorku. Data z detektoru jsou pak dále zpracovávána v počítači. [4]

Aparatura pro měření LIBS je poměrně jednoduchá, flexibilní, a není náchylná na přesnou justaci. Kromě relativně nižších pořizovacích nákladů je pak výhodou možnost ručních přenosných zařízení, která je možné použít mimo prostory laboratoře. [5]. Měření je také možné provádět na velké vzdálenosti, což umožňuje přístup do těžko dostupných míst. Měření na velké vzdálenosti lze provádět buď vzduchem, nebo optickým vláknem. V prvním případě je laserový paprsek i detektor

světelného signálu po ablaci materiálu směrován přímo na povrch vzorku a oba signály jsou přenášeny vzduchem. Ve druhém případě jsou oba signály vedeny buď jedním společným, nebo dvěma separátními optickými vlákny k místu měření. Obě tato řešení jsou oproti stolním aparaturám náročnější na návrh fokusační optiky a nedosahují takové citlivosti. Neodmyslitelnou výhodou je ale, stejně jako v případě ručních systémů, možnost použití přímo v místě těžby geologických vzorků a možnost měření v místech, kam by se jiné techniky nedostaly. V situacích, kdy je předmětem měření pouze prvotní analýza, je v mnoha případech snižená citlivost dostačující a výhoda měření přímo na místě převažuje.



Obrázek 1 Schéma aparatury pro provedení měření metodou LIBS

1.1.1 Pulzní laser

Pulzní laser, je typ laseru, který vyzařuje světlo v krátkých intervalech, nikoli nepřetržitě. Tyto pulzy mají obvykle velmi vysoký špičkový výkon, ale krátkou dobu trvání. Ta se v případě LIBS nejčastěji pohybuje v řádech nanosekund. Mezi základní charakteristiky pulzního laseru patří maximální špičkový výkon, výstupní vlnová délka, pulzní frekvence, šířka pulzu a kvalita paprsku. [6] Primárním účelem pulzního laseru v LIBS je přeměna malého množství materiálu vzorku na zářivé plazma, které vyzařuje charakteristické spektrální čáry pro prvkovou analýzu. Po interakci s cílovým materiálem intenzivní laserový pulz rychle ohřeje malé množství materiálu natolik, že dojde k odpaření, atomizaci a ionizaci a vytváří se mikroplazma. Toto plazma vyzařuje světlo ve formě charakteristických atomových emisních čar, které se následně analyzují za účelem určení prvkového složení vzorku.

Vznik a vlastnosti plazmatu v LIBS jsou ovlivněny zejména různými parametry laserových pulzů. Parametry, jako je délka pulzu, vlnová délka, energie, kvalita svazku a podmínky fokusace, mají významný vliv na vlastnosti indukovaného plazmatu, což má zásadní vliv na kvalitu naměřených dat. Zároveň také významně ovlivňují velikost a tvar kráteru vzniklého po odpaření materiálu, což má vliv na míru poškození vzorku, ale hlavně na velikost stopy, což předurčuje schopnosti prostorového rozlišení při chemickém mapování. Proces chemického mapování je více rozebrán v kapitole 1.4.1. Parametry laserového pulzu lze přizpůsobit tak, aby byla optimalizována účinnost ablace a emisní charakteristiky plazmatu pro různé vzorky. Dalšími faktory ovlivňujícími tvorbu a vývoj plazmatu jsou například složení a tlak okolní atmosféry. [7]

1.1.2 Spektrometr

Spektrometr slouží k rozložení světla vyzářeného plazmatem do jednotlivých vlnových délek. Disperzním elementem většiny moderních spektrometrů je difrakční mřížka. Hlavní charakteristikou spektrometru je jeho rozlišení a ohnisková vzdálenost. Spektra vzorků s velkou prvkovou rozmanitostí bývají poměrně hustá. Pro precizní analýzu tedy vyžadují spektrometry s vysokým rozlišením. Rozlišení je úměrné hustotě vrypů difrakční mřížky. Nejčastějšími typy uspořádání

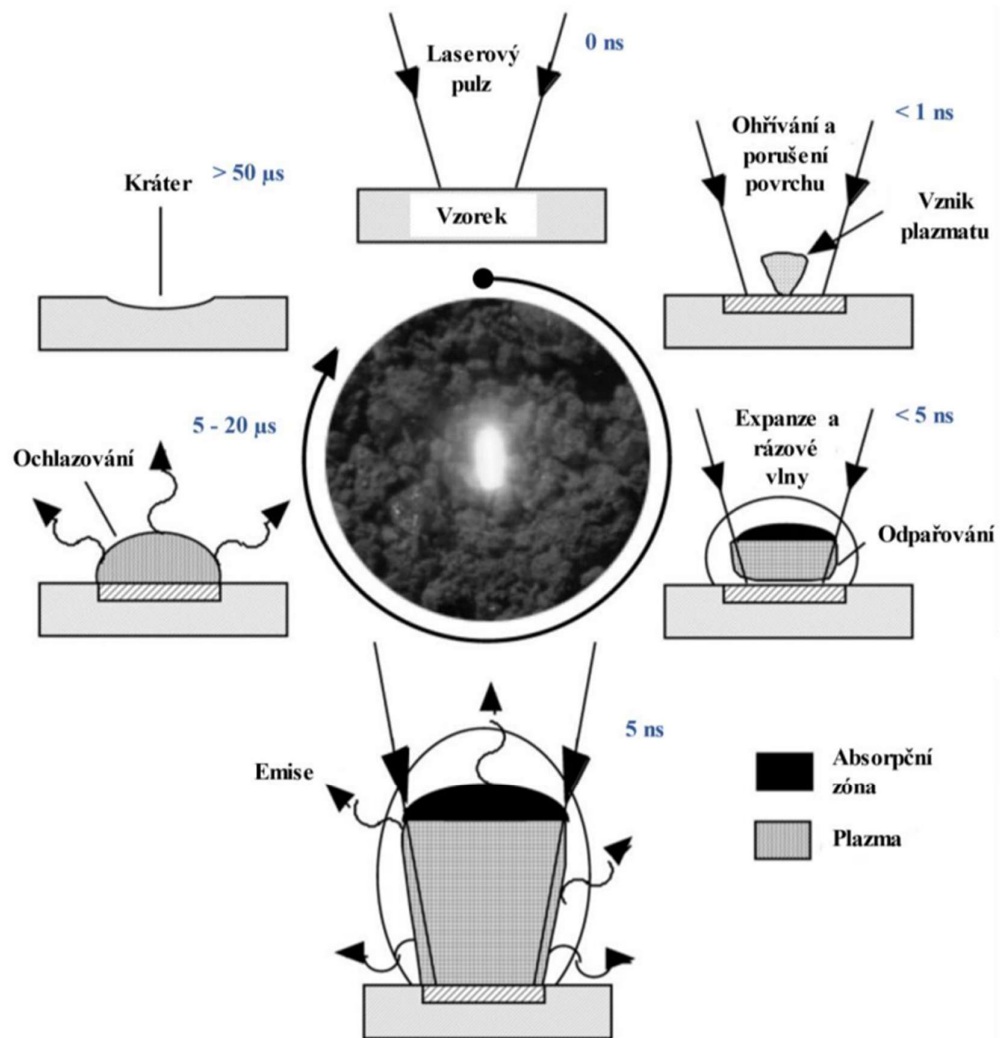
spektrometru používaném pro LIBS měření je uspořádání typu *echelle* a *Czerny-Turner*. Spektrometr s uspořádáním typu *echelle* zpravidla pokrývá velký rozsah spektra. Na úkor toho je ale snížena intenzita záření dopadajícího na detektor. Uspořádání *Czerny-Turner* na rozdíl od toho pokrývá menší rozsah spektra, ale zato je detekovaný signál intenzivnější. Volba uspořádání vždy záleží na konkrétní aplikaci. [8]

1.2 Plazma, jeho vznik a vývoj v čase

Plazma bývá často označována jako čtvrté skupenství hmoty, vedle pevných látek, kapalin a plynů. Vzniká procesem ionizace plynu, kdy dochází k odtržení elektronů z elektronového obalu atomů. Plazma se skládá z volně pohybujících iontů a elektronů, případně neutrálních atomů nebo molekul. I přes volný pohyb elektronů a iontů v plazmatu se jejich celkové hustoty náboje vzájemně vyruší, čímž vytváří takzvaný kvazineutrální stav. Vložíme-li do plazmatu testovací náboj, bude přitahovat náboje s opačnou polaritou a odpuzovat ty se stejnou polaritou. Toto přerozdělení nábojů vytvoří kolem testovacího náboje jakýsi plášť, který účinně ostíní jeho elektrické pole za hranicí tzv. Debeyeovy stínící délky. V důsledku toho potenciál testovacího náboje exponenciálně klesá se vzdáleností a za Debyeovou délkou se stává zanedbatelným. Plazma též projevuje kolektivní chování, což znamená, že nabitě částice v něm nesetrvávají nezávisle, ale interagují s mnoha dalšími částicemi ve svém okolí současně. Informace o teorii plazmatu v této kapitole jsou čerpány z [9; 10].

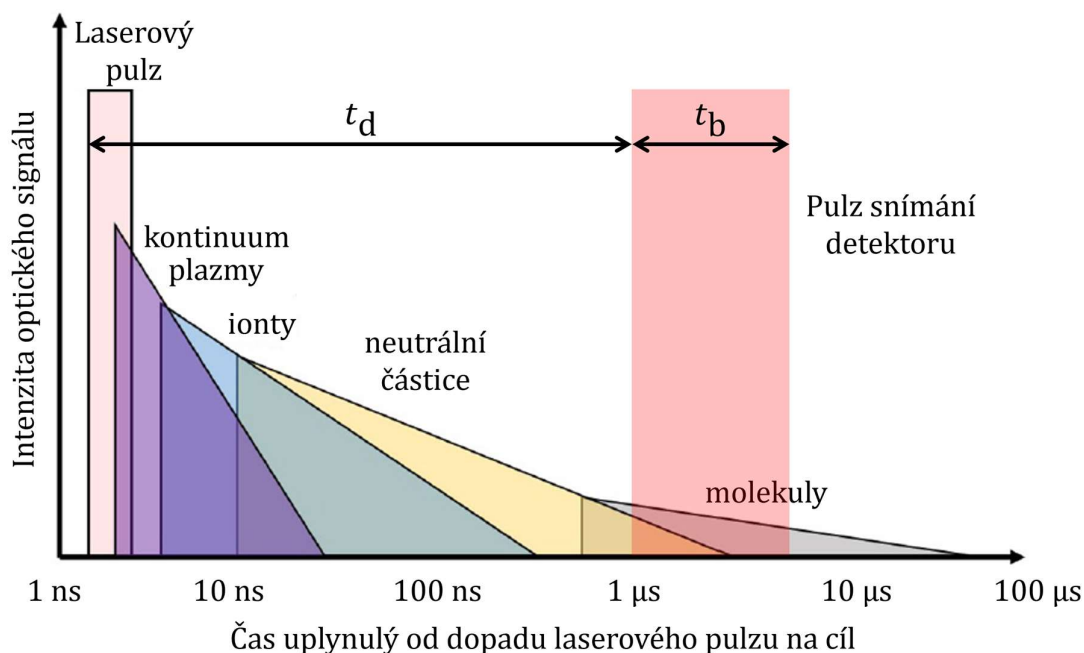
Laserem indukované plazma je vytvořeno pomocí procesu laserové ablace. Jeho vývoj v čase je schematicky znázorněn na obrázku 2. Proces laserové ablace začíná dodáním laserového pulzu na povrch cílového materiálu. Laserový pulz je na povrch zaostřen pomocí zaostřovací optiky, aby došlo ke zvýšení koncentrace výkonu. Tento intenzivní příval energie vyvolá okamžité zahřátí a odpaření a vytvoří lokalizovanou oblast extrémních teplot. Samotný laserový pulz však není dostatečný k vytvoření plazmatu; je nezbytné dosáhnout určité mezní hodnoty plošné hustoty zářivého výkonu laseru. Tato prahová hustota je specifická pro každý materiál a vyjadřuje množství energie na jednotku plochy za jednotku času. Při dosažení této

prahové hodnoty plošné hustoty zářivého výkonu materiál prochází transformační fází, kdy přechází z pevného nebo kapalného stavu do vysoce ionizovaného plynu a vytváří plazma, které se dále šíří do všech směrů od ohniska laserového paprsku. Během jednoho pulzu s délkou přibližně 5 ns narůstá hustota a energie elektronů, což nakonec způsobí, že se plazma stává pro laserový paprsek neprůhledným. To vede k vytvoření absorpční vrstvy plazmatu, která se následně šíří směrem od zdroje laserového paprsku. Při tom vytváří rázovou vlnu s doprovodným zvukovým efektem. [7]



Obrázek 2 Cyklus vzniku a existence plazmatu při procesu LIBS. Převzato z [7], přeloženo a doplněno o časové intervaly podle [11].

Při vytváření plazmatu pomocí optické excitace jsou klíčové dva hlavní kroky, které vedou k narušení povrchu vzorku. Prvním krokem je generace několika volných elektronů, které se následně začínají srážet s fotony a neutrálními částicemi. Druhým krokem je lavinová ionizace v ohnisku dopadu laserového paprsku. Elektrony jsou mezi srážkami urychlovány elektrickým polem optického pulzu. Energie elektronů postupně narůstá a současně se zvyšuje počet srážek, které uvolňují další elektrony (lavinová reakce). Tím se zároveň zvyšuje teplota plazmatu.



Obrázek 3 Schématické zobrazení pozorování iontů, atomů a molekul pozorovaných v plazmatu v závislosti na čase od laserového pulzu. Převzato a upraveno z [3] a [4].

Přirozená nestabilita plazmatu vyvolává uvolňování fotonů při rekombinaci elektronů s ionty, což vede k emisi světla v celém spektru vlnových délek. Toto záření spolu s brzdným zářením¹ je nevhodné pro prvkovou analýzu. Proto jsou měření prováděna s určitým zpožděním, nazývaným gate delay [12]. Když částice v plazmatu chladnou a přecházejí z vyšších energetických hladin zpět do svých základních stavů, emitují charakteristické spektrální záření. Toto emisní záření

¹ Brzdné záření je elektromagnetické záření, které vzniká, pokud je nabitá částice zpomalována nebo vychylována elektrickým polem nebo jinou nabitou částicí. Zpomalení vede k uvolnění energie ve formě fotonů, které mohou pokrývat široký rozsah elektromagnetického spektra včetně rentgenového záření.

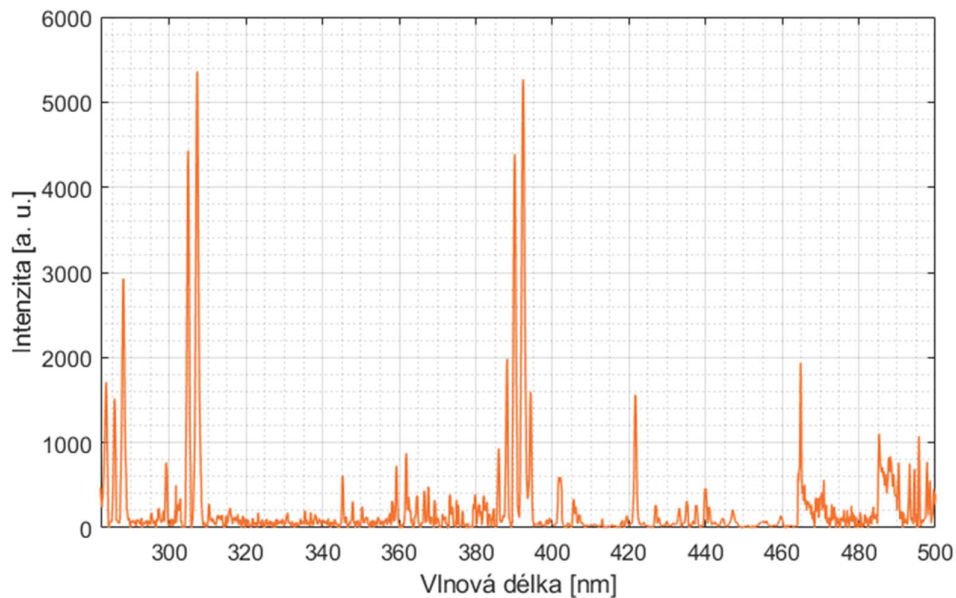
slouží jako základ pro následnou spektroskopickou analýzu v technikách, jako je LIBS, která umožňuje rychlou a přesnou identifikaci prvků. Řízená orchestrace laserem indukovaného plazmatu je klíčovým krokem pro dosažení co nejkvalitnějšího signálu a nejpřesnějších výsledků. [7]. Obrázek 3 zobrazuje průběh intenzity optického signálu v čase, kde kóta t_d představuje gate delay a t_b označuje dobu, po kterou je optický signál zaznamenáván. Zároveň také ukazuje, jaké informace v čase optický signál nese.

1.3 Výstupy měření metodou LIBS a jejich analýza

Metoda LIBS generuje charakteristické spektrum (Obrázek 4), které obsahuje informace o chemickém složení vzorku. Výsledné spektrum představuje závislost intenzity záření plazmatu na vlnové délce. Získané hodnoty jsou následně srovnávány s tabulkovými údaji, dostupnými například v online databázi NIST [13]. Každý prvek má svůj specifický soubor spektrálních čar, určený konkrétními vlnovými délkami v rozmezí od ultrafialového (UV) přes viditelnou část spektra až po oblast infračerveného záření (IR). Výsledky měření závisí na konkrétních podmínkách experimentu. Při konstantních experimentálních podmínkách a matici vzorku lze obecně říci, že čím vyšší jsou hodnoty intenzity konkrétních spektrálních čar, tím vyšší je podíl daného prvku ve vzorku. Výstupem LIBS měření je tedy závislost intenzity světla na vlnové délce. Výstupní data mohou být před finálním zobrazením podrobena úpravám, jako je odstranění šumu a kalibrace pomocí různých metod popsaných v této práci [12].

1.3.1 Předzpracování dat získaných měření metodou LIBS

Prvním krokem předzpracování naměřených dat metodou LIBS je odstranění pozadí, jehož zdroje jsou detailněji popsány v [14; 7]. Odstranění je částečně zajištěno vhodným načasováním měření, konkrétně vhodnou délkou slotu pro detekci signálu t_b a délkou gate delay t_d , popsaných v kapitole 1.2. Způsoby odstranění pozadí a kontinua shrnují L. Brunnbauer *et al.* v článku [15] v kapitole 2.1.1. Dopodrobna se metodami odstraňování šumu a jejich vlivem na kvalitu LIBS dat věnuje E. Képeš v článku [16].



Obrázek 4 Příklad spektra získaného metodou LIBS.

Dalším krokem je normalizace dat, jejíž cílem je zmírnění následků jednoho z nedostatků metody LIBS, kterým je nestabilita signálu. Výsledky měření jsou významně ovlivněny specifickými podmínkami experimentu, kterými jsou například plošná hustota zářivého výkonu laserového pulzu nebo nedostatečná homogenita vzorku a změny jeho morfologických vlastností. To vše může vést k fluktuacím signálu napříč skupině příbuzných vzorků, ale také v rámci jednoho samotného vzorku měřeného za stejných podmínek. Vliv různých strategií normalizace dat na výkonnost klasifikace pomocí metody LIBS zkoumali Pořízka *et al.* [17]. Nejčastěji používané metody normalizace shrnují L. Brunnbauer *et al.* v článku [15] v kapitole 2.1.2. V následující kapitole pak shrnují i metody odstraňování šumu. Charakteristické LIBS spektrum je totiž vždy kombinací užitečných spektrálních informací a šumu pocházejícího z měření, ať už z detektoru, nebo z plazmatu.

1.3.2 Výběr spektrálních rysů

Měření metodou LIBS není cílené na jeden konkrétní prvek nebo skupinu prvků a spektrum zpravidla obsahuje velké množství emisních čar. Z hlediska klasifikace vzorků jsou často užitečné jen některé z nich, kdežto jiné nenesou žádnou užitečnou informaci. Širokopásmové LIBS spektrum obvykle zahrnuje rozmezí

vlnových délek větší než 500 nm. Množství bodů připadajících na jedno spektrum, a tedy na jeden bod měření, se pak pohybuje v řádech desítek tisíc. To může snadno vést na tzv. „kletbu dimenzionality“, jejíž důsledky jsou blíže pospány v kapitole 2.2. Cílem výběru spektrálních rysů je tedy maximálně snížit dimenzionalitu, ale zároveň zachovat maximum užitečných informací obsažených v datech.

V současné době je používána řada různých metod výběru spektrálních rysů, které shrnují L. Brunnbauer *et al.* v článku [15] v kapitole 2.2. Nejjednodušší z nich je založená na extrakci všech emisních čar ve spektru, což sice vede na snížení dimenzionality, ale soubor může stále obsahovat data, která jsou pro konkrétní cíl klasifikace irelevantní. Těmi jsou například emisní signály z nečistot přítomných na povrchu vzorku nebo emisní čáry pocházející z atmosféry, ve které je vzorek měřen (např. Ar, He, nebo vzduch). Všechny tyto informace mohou vést k nepřesnostem při automatické klasifikaci a prodloužit dobu jejího procesu. Z těchto důvodů je žádoucí zvolit komplexnější metody selekce spektrálních rysů, kterými mohou být například ruční výběr spektrálních rysů, které jsou pro klasifikaci relevantní. Mezi hlavní spektrální rysy metody LIBS patří intenzity spektrálních čar nebo určité oblasti spekter. Do hloubky se spektrálním rysům věnují Lohninger a Ofner v článku [18]. Metoda ručního výběru však vyžaduje jistou míru znalostí chemického hlediska problému, která nemusí být vždy dostupná. Z toho důvodu může být výběr obohacen také o informace z jiných metod, jakými jsou třeba analýza hlavních komponent (PCA z Principal Component Analysis). V kapitole 2 této práce se podrobně věnují metodám používaným pro automatickou klasifikaci LIBS spekter a souvisejícím způsobům výběru konkrétních spektrálních rysů.

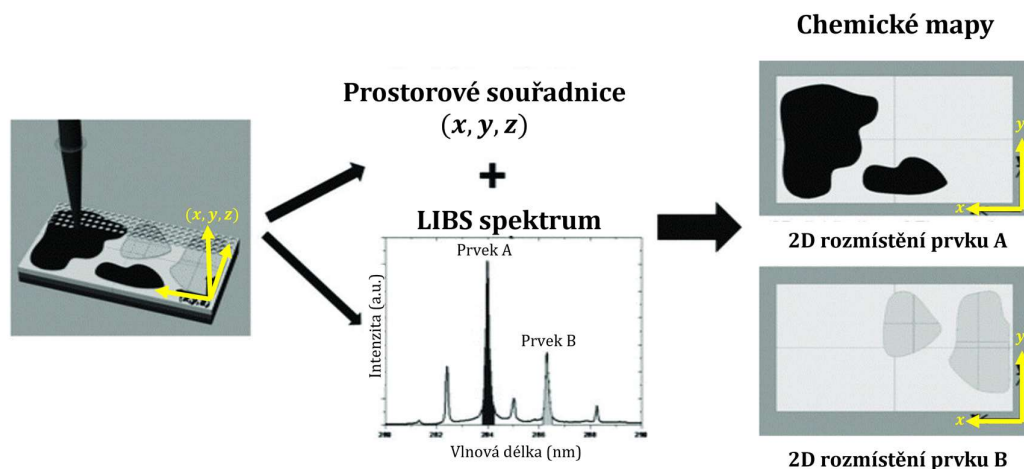
1.4 Aplikace metody LIBS

Díky rozmanitým výhodám, které metoda LIBS poskytuje při analýze prvků, našla své využití v široké škále oborů, zahrnujících materiálové vědy, forenzní vědy, biologický a environmentální výzkum, archeologii, a zkoumání fosilií či uměleckých děl. Schopnost provádět měření i v odlišných atmosférických podmínkách umožnila začlenění LIBS do vesmírného výzkumu prostřednictvím nástroje SuperCam na vozítku Perseverance, který od roku 2020 zkoumá povrch Marsu. Fabre ve svém

článku [3] shrnuje okruhy využití metody LIBS a zaměřuje se zejména na aplikace v geologii, kde porovnává výsledky s jinými metodami chemické analýzy používaných v tomto oboru.

1.4.1 Chemické mapování

Metoda LIBS je díky pulznímu laseru schopná účinně ablatovat materiál s minimálním tepelným poškozením okolních oblastí [14]. Díky těmto vlastnostem je možné analyzovat ablatovaný materiál jen z velmi malého objemu vzorku. Díky tomu je měření metodou LIBS prakticky nedestruktivní. Hlavně je ale tato vlastnost zásadní při použití metody LIBS pro chemické mapování nehomogenních vzorků, kterými jsou i vzorky minerálů, protože zajišťuje vysokou míru prostorového rozlišení a umožňuje s vysokou přesností rozlišit hranice jednotlivých komponent vzorku.



Obrázek 5 Schéma procesu tvorby chemické mapy metodou LIBS. Převzato a upraveno z [19].

Jak už bylo popsáno výše, LIBS získává informaci o chemickém složení jednoho bodu vzorku, respektive malé plošky, na kterou je zaostřen laser. V případě homogenních materiálů je tenhle přístup dostačující, nicméně v případě heterogenních materiálů, kterými jsou například betonové matrice vzorky měkkých tkání živočichů nebo vzorky pegmatitů (druh horniny), LIBS umožňuje daleko praktičtější využití. Chemické mapování dokáže poskytnout velmi přesnou vizuální

formu informace o prostorovém rozmístění jednotlivých chemických prvků v analyzované oblasti vzorku. Prostorové rozlišení může dosahovat až jendotek μm .

Praktické provedení mapování sestává z vytyčení zkoumané oblasti, která je následně pokryta sítí bodů o zvolené hustotě. Jedna z částí aparatury, laser nebo manipulační stolek, na kterém je uchycen vzorek, se pak pohybuje a postupně analyzuje všechny předem určené body. V některých případech může být za účelem skenování vychylován laserový paprsek opticky. Dochází k vytvoření souboru dat – emisních spekter, které jsou navíc prostorově vázány souřadnicemi. Ty je pak možné vizualizovat. Proces mapování je schematicky vyobrazen na obrázku 5. Tato kapitola čerpá z [19].

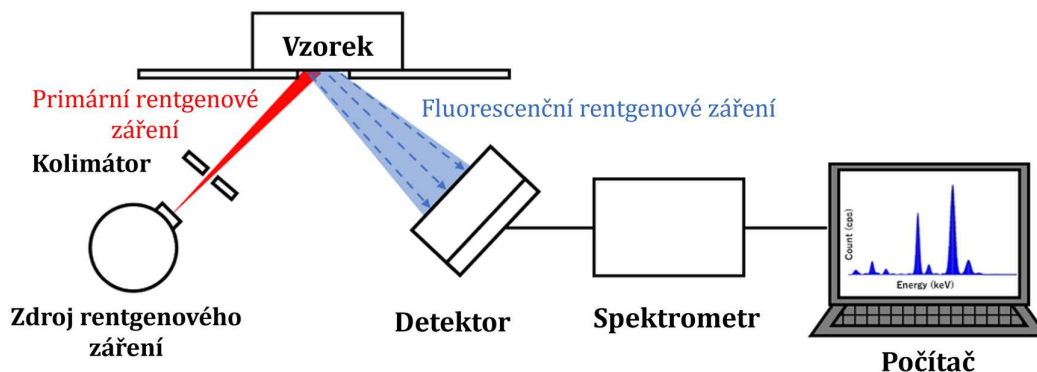
1.5 Srovnání metody LIBS s jinými metodami používanými pro chemické mapování geologických vzorků

LIBS metodě chemického mapování přináší řadu benefitů, kterými jsou například vysoká rychlost sběru a projekce dat, nebo minimální nároky na přípravu vzorku. Zejména však oproti jiným metodám, LIBS poskytuje kompromis mezi citlivostí, rozlišením, rychlostí měření, cenou zařízení a náklady na analýzu. V. Balaram ve svém článku [20] shrnuje využití analytických technik ve všech oblastech souvisejících s geologií. Vyzdvihuje metodu LIBS zejména pro její nedestruktivnost a nenáročnost. V následujících podkapitolách jsou popsány jednotlivé tradičně používané metody pro chemické mapování a jejich přednosti a nedostatky v kontextu geologického výzkumu.

1.5.1 Mikro rentgenová fluorescence (μXRF)

Standardní rentgenová fluorescence (XRF, z anglického X-ray Fluorescence) využívá rentgenové záření pro excitaci atomů ve vzorku a vytvoření fluorescence. Elektronů obíhající kolem atomového jádra přechází do vyšších energiových hladin, a poté se zase vrací do základních stavů za ztráty energie ve formě rentgenové fluorescence, jejíž emisní spektrum je, podobně jako u LIBS, charakteristické pro daný materiál a reprezentuje jakýsi jeho jedinečný „otisk prstu“. XRF využívá polykapilární a dvojitě zakřivenou rentgenovou optiku pro

zaostření rentgenového svazku do malého bodu na povrchu vzorku, což umožňuje velmi přesné mapování s vysokým rozlišením. [21] Schématické uspořádání sestavy je na obrázku 6.



Obrázek 6 Schématické znázornění měřicí sestavy μ XRF. Převzato a upraveno z [22]

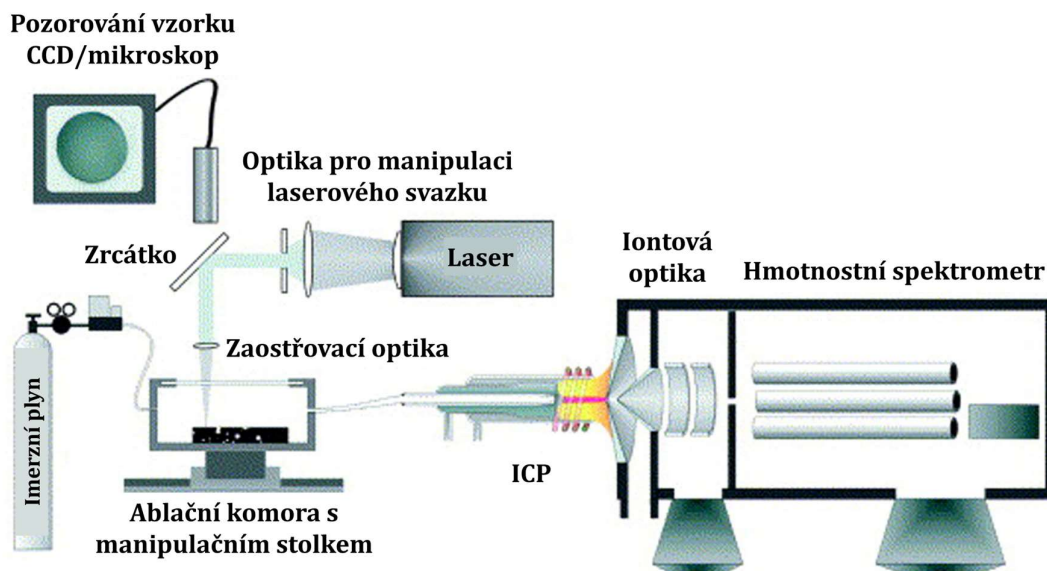
Mezi výhody μ XRF patří, podobně jako u LIBS, nízké nároky na přípravu vzorku a nedestruktivnost měření. S rozlišením je možné se dostat až na 25 μm a citlivost dosahuje desítek ppm (parts per million). Díky vysoké rychlosti měření (až 0,3 ms na pixel) je metoda vhodná pro mapování velkých vzorků s vysokým rozlišením v relativně krátkém čase. Existují také přenosné ruční μ XRF systémy, které umožňují orientační analýzu přímo na místě sběru vzorků. Vzorky navíc mohou být jak pevného, tak kapalného skupenství. [23] Obecným limitem XRF metod je detekce lehkých prvků s atomovým číslem menším, než 11 (Na, F, O, N, C, B, Be, Li, H) [24].

1.5.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací (LA-ICP-MS)

LA-ICP-MS (z anglického Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) je výkonná analytická metoda, která umožňuje provádět prvkovou a izotopovou analýzu přímo na pevných vzorcích s velmi vysokou citlivostí dosahující řádů ppb (parts per billion). Podobně jako LIBS, je základem metody LA-ICP-MS laserová ablace (LA). Na rozdíl od LIBS je ale ablatovaný materiál transportován ke zdroji sekundární excitace (ICP-MS) ve formě aerosolu. Zde jsou částice ionizovány. Nabité ionty jsou urychlovány elektrickým polem a poté jsou

magnetickým polem vychylovány v závislosti na poměru hmotnosti a náboje. Lehčí atomy s menší kinetickou energií budou zahýbat více než ty těžší s vyšší kinetickou energií. Detektor pak zaznamenává relativní četnost iontů v různých poměrech hmotnosti ku náboji. Výsledkem je hmotnostní spektrum, které je charakteristické pro daný materiál. [25]

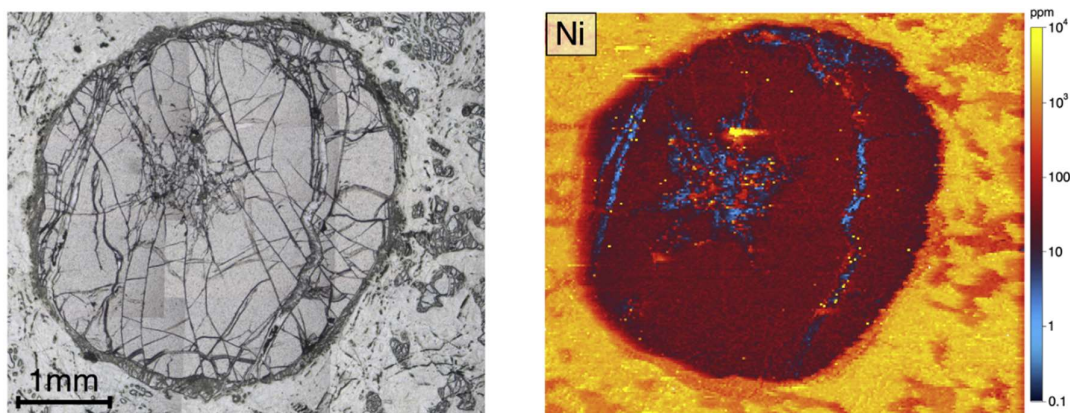
Aparatura LA-ICP-MS je schematicky znázorněna na obrázku 7. Součástí systému pro LA-ICP-MS je pulzní laser, zaostřovací optika, vzduchotěsná komora se vzorkem, která je obvykle pod atmosférickým tlakem, přepravní linka a ICP-MS detektor. V závislosti na analyzovaném materiálu je zapotřebí použití inertních plynů (např. Ar nebo He) jako aerosolových nosičů, aby se optimalizoval výtěžek iontů potřebný pro kvantifikaci stopových prvků. [25]



Obrázek 7 Schématické zobrazení systému LA-ICP-MS. Převzato a přeloženo z [26].

LA-ICP-MS, podobně jako LIBS, nemá velké nároky na přípravu vzorku a je kvazi-nedestruktivní. Systém je ale poměrně složitý a instrumentace může být, oproti LIBS, nákladná. Proces analýzy navíc zahrnuje více kroků, což zpomaluje měření. Interpretace výsledků je náročná vlivem matrice a je zapotřebí kalibrace a optimalizace parametrů měření pro každý vzorek zvlášť. Přesná detekce lehkých prvků, jako vodík, dusík nebo kyslík, je navíc zvláště náročná kvůli jejich nízkému ionizačnímu potenciálu. Nespornou výhodou je ale, oproti jiným metodám, již zmíněná vysoká citlivost, která dělá LA-ICP-MS ideální metodou pro analýzu

stopových prvků. S vhodnými kalibračními strategiemi může LA-ICP-MS poskytnout přesnou a precizní kvantifikaci prvků s typickou nejistotou v řádu několika procent. [25] Umožňuje také chemické mapování s vysokým prostorovým rozlišením. Na rozdíl od LIBS ale v případě LA-ICP-MS probíhá odběr vzorku v jiném místě než detekce. Je tedy zapotřebí dodržovat dostatečné časové mezery mezi jednotlivými ablacemi, jinak dochází takzvanému rozmazávání signálu. To je způsobeno smícháním ablatovaného materiálu z jedné ablace s tou následující v důsledku nedostatečné pauzy mezi nimi. Efekt je ilustrován na obrázku 8. Předcházení tomuto efektu způsobuje prodloužení času mapování.

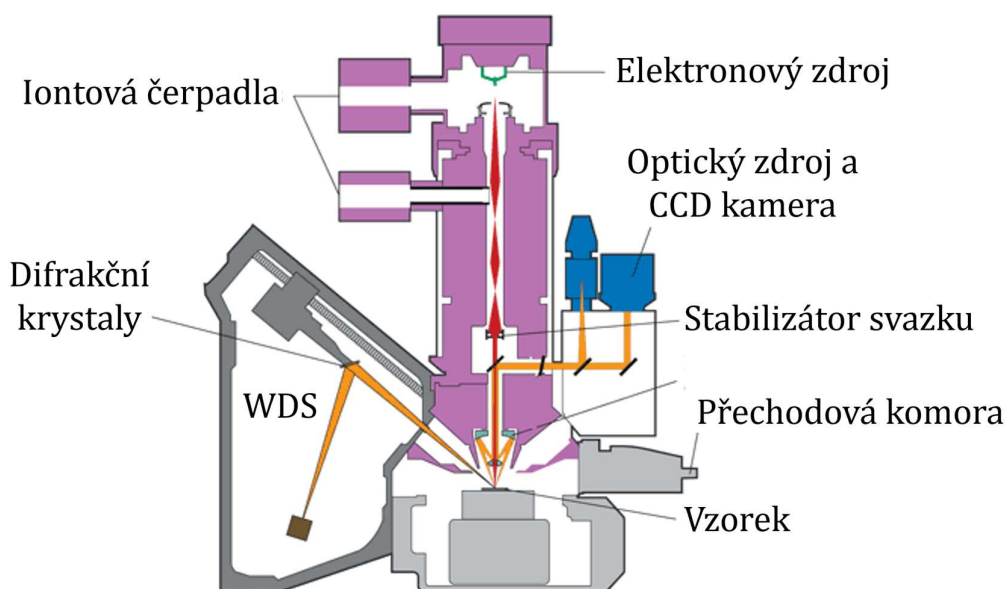


Obrázek 8 Ukázka efektu rozmazání signálu při mapování granátu metodou LA-ICP-MS v důsledku nedostatečných pauz mezi jednotlivými ablacemi. Vlevo snímek z mikroskopu s rovinným polarizátorem, vpravo mapa koncentrace Ni. Převzato z [27].

1.5.3 Elektronová mikrosonda (EMPA)

EPMA (z anglického Electron Probe Microanalysis) funguje na principu měření charakteristických intenzit rentgenového záření, které vyzařují prvky přítomné ve vzorku při jeho bombardování fokusovaným svazkem elektronů. Tato technika umožňuje stanovit lokální složení pevných vzorků. Výsledkem je intenzitní spektrum emitované rentgenového záření, které je charakteristické pro daný materiál. Pro určení koncentrace jednotlivých prvků se vypočítá poměr intenzity emitovaného rentgenového záření ze vzorku k intenzitě emitované standardem známého složení, tzv. poměr k . Tyto naměřené poměry k se pak používají k určení koncentrací prvků ve vzorku pomocí analytických algoritmů. Metoda EPMA je

vhodná pro analýzu vzorků, které jsou homogenní v mikronovém měřítku, obvykle kolem 1 μm . Tato technika využívá rentgenové spektrometry k analýze prvků od Be po U s vysokou přesností, nízkými limity detekce a vysokým prostorovým rozlišením. Kromě toho může EPMA poskytnout podrobné rentgenové mapování kontrastu složení a běžně se používá v různých oblastech chemické mikroanalýzy, kterou je i geologie. [28]



Obrázek 9 Schematické znázornění aparatury pro EPMA (Electron Probe Microanalysis). Převzato a přeloženo z [29].

Aparatura EPMA je schematicky vyobrazena na obrázku 9. Základní komponenty přístroje pro EPMA zahrnují elektronový tubus, který se skládá z elektronového děla a systému elektromagnetických čoček pro zaměření svazku elektronů na cílový vzorek. Elektronové dělo, obvykle termo-emisní dělo vyrobené z materiálů jako W nebo LaB_6 (filament), vysílá elektrony, které jsou urychlovány přes systém elektrostatických a magnetických čoček na vzorek. Součástí přístroje jsou také rentgenové spektrometry, které mohou být vlnově disperzní (WDS, z anglického Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy) a/nebo energiově disperzní (EDS, z anglického Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), pro analýzu emitovaného rentgenového záření. Zařízení EPMA obvykle obsahuje několik vyměnitelných spektrometrů vybavených různými krystaly, které pokrývají široký rozsah vlnových délek pro prvkovou analýzu. Aby nedocházelo k oxidaci filamentu

nebo interakcím elektronů s okolní atmosférou, je součástí systému i vakuový systém. V neposlední řadě je součástí systému také optický mikroskop, který slouží k lokalizaci oblasti zájmu na vzorku. [28]

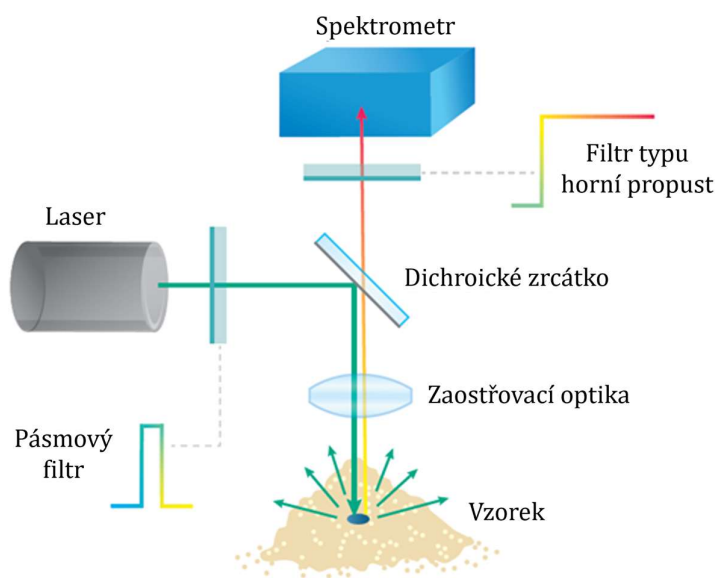
EPMA je nedestruktivní analytická metoda, která poskytuje vysoké prostorové rozlišení (v řádech μm) citlivost v řádu ppm, a přesnou informaci o koncentracích většiny prvků obsažených ve vzorku. Kombinuje kvantitativní chemickou analýzu se zobrazovacími schopnostmi skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), které slouží k detailnímu mapování kontrastu ve složení. Složitost systému spolu s elektronovým tubusem a rentgenovými spektrometry však zapříčiňuje vysoké náklady na výrobu, údržbu i provoz. Pro přesnou kvantitativní analýzu je navíc zapotřebí správná kalibrace systému, což může být spolu s přípravou vzorku a interpretací naměřených dat časově náročné. Prostředí vakua také nemusí být vhodné pro všechny typy vzorku, zejména pak pro biologické vzorky, které podléhají rychlé dehydrataci. [28] Dalším problémem může být, zejména v geologii, malé zorné pole systému. Při mapování větších vzorků je pak zapotřebí mapovanou plochu rozdělit do menších snímků, které se mapují zvlášť a výsledná mapa pak vznikne jejich složením. Akviziční čas při měření jednoho bodu je navíc oproti LIBS delší. To se dá sice částečně vykompenzovat použitím většího počtu detektorů, což ale výrazně zvyšuje už tak vysokou cenu celého systému. Z důvodu malého zorného pole a delšího akvizičního času je čas potřebný k mapování daleko delší než u mapování metodou LIBS. V neposlední řadě je pro analýzu EPMA také limitující detekce lehkých prvků kvůli jejich slabým intenzitám rentgenového záření a potenciální interference se signály z pozadí [28].

1.5.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je založena na principu Ramanova rozptylu, což je jev, při kterém je malá část dopadajícího světla neelasticky rozptýlena molekulárními vibracemi uvnitř vzorku. Hlavním principem Ramanovy spektroskopie je interakce mezi fotony a molekulárními vibracemi ve vzorku, která vede k posunu energie rozptýleného světla oproti dopadajícímu světlu. Tento energetický posun odpovídá vibračním módům molekul a poskytuje cenné

informace o jejich chemickém složení a strukturních vlastnostech. Podrobněji je princip Ramanovy spektroskopie popsán v [30].

Klíčové komponenty přístroje pro Ramanovu spektroskopii obvykle zahrnují laserový zdroj, monochromátor nebo interferometr pro volbu vlnové délky, komoru nebo stůl pro umístění vzorku, detektor pro měření rozptýleného světla a software pro analýzu dat. Laserový zdroj poskytuje monochromatický světelný paprsek k excitaci vzorku, obvykle ve viditelné nebo blízké infračervené oblasti. Monochromátor nebo interferometr pomáhá vybrat specifické vlnové délky světla pro excitaci a detekci. Rozptýlené světlo ze vzorku se shromažďuje a směřuje do spektrometru, kde je rozloženo do jednotlivých vlnových délek. Detektor pak měří intenzitu Ramanova rozptýleného světla při různých vlnových délkách. Data získaná z detektoru se nakonec zpracují a analyzují pomocí softwaru, aby se vytvořila Ramanova spektra a získaly informace o molekulárním složení a struktuře vzorku. [30]



Obrázek 10 Schématické zobrazení aparatury pro Ramanovu spektroskopii. Převzato a přeloženo z [31].

Ramanova spektroskopie je nedestruktivní bezkontaktní metoda chemické analýzy, která nevyžaduje složitou přípravu vzorku a je použitelná pro všechna skupenství látek. Poskytuje informaci o molekulách tvořících vzorek a jejich vazbách. Existují také přenosné systémy, které je možné využít přímo v lokalitě

výzkumu. Citlivost dosahuje v dobrých podmínkách až řádů ppb. Limit detekce je však výrazně ovlivněn přítomností fluorescenční interference zejména v biologických vzorcích. Obecně je signál z Ramanovy spektroskopie poměrně slabý. Pro dosažení vysoké citlivosti je zapotřebí použít výkonné laserové záření, což může v některých případech vzorek spálit. [32]

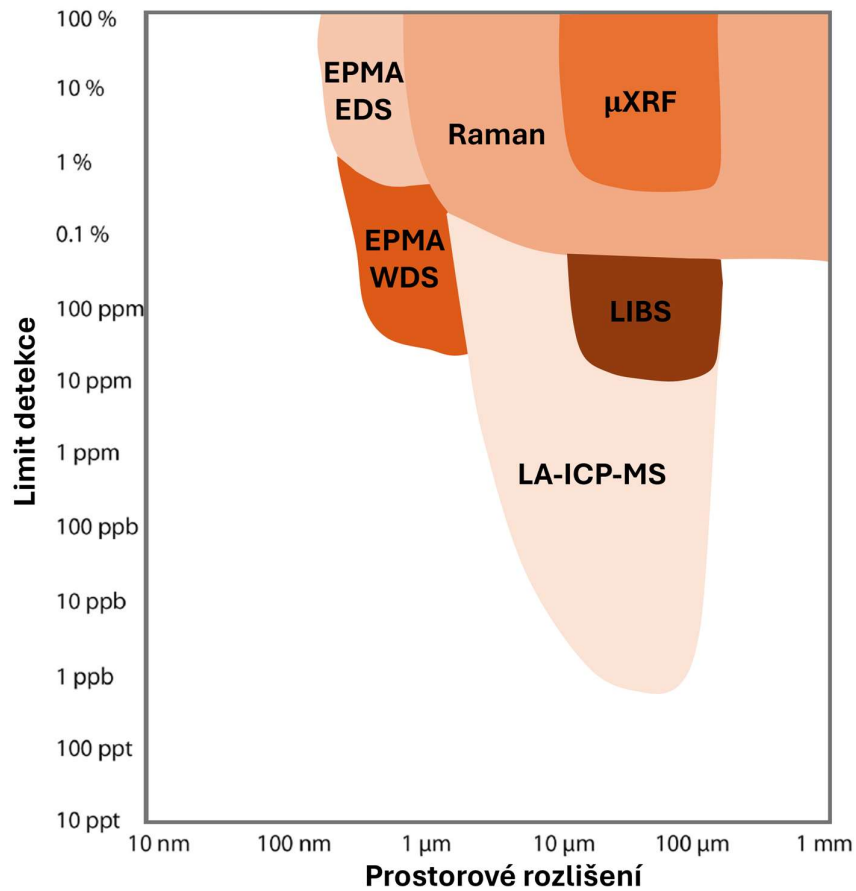
1.5.5 Shrnutí

Tabulka 1 Kvalitativní srovnání analytických technik používaných v geologii.

	Rychlost	Cena	Citlivost	Rozlišení
LIBS	★★★★★	★★★★★	★★★	★★★
LA-ICP-MS	★★★	★★	★★★★★	★★★
Raman	★★★★★	★★★★	★★	★★★★★
EPMA	★★	★	★★★	★★★★★
μXRF	★★★★★	★★★★★	★	★★★

Každá z výše zmíněných technik pro analýzu chemického složení má v geologii své místo. Není žádná technika, která by byla ve všech směrech dokonalá a u výběru vždy záleží na konkrétní aplikaci. Grafické srovnání jednotlivých technik z hlediska citlivosti a prostorového rozlišení je na obrázku 11. Pro přehlednost jsou jednotlivé techniky kvalitativně srovnány v tabulce 1. Metoda LIBS je jako jedna z mála metod schopná detekovat všechny chemické prvky, a to i ty lehké, s dostatečným kontrastem. Systém LIBS je navíc jednoduchý a relativně levný. Umožňuje také, v porovnání s ostatními technikami, velmi rychlé chemické mapování s dostatečným rozlišením. V otázce citlivosti však nepřekoná metodu LA-ICP-MS, která v této oblasti výrazně dominuje ostatním technikám. Pro velice precizní mapování s vysokým rozlišením je vhodné použití EPMA. Zde je ale zapotřebí počítat s výrazně vyššími náklady a dlouhou dobou mapování. Ramanova spektroskopie jako jediná poskytuje informaci i o vibračních vazbách mezi molekulami, nicméně díky slabému signálu je komplikované detekovat malé koncentrace prvků, aniž by došlo k poškození vzorku. μXRF pak poskytuje srovnatelnou rychlost mapování, relativně nízkou cenu a prostorové rozlišení

s metodou LIBS, nicméně naráží na limity při detekci lehkých prvků. Pro dosažení nejpřesnějších výsledků chemické analýzy je vždy vhodné použití kombinace více zmíněných metod. Kvalitu výsledků lze také zvýšit pomocí strojového učení, jak je blíže popsáno v kapitole 2.



Obrázek 11 Diagram znázorňující prostorové rozlišení a limit detekce pro různé analytické techniky používané v geologii. Převzato a upraveno z [33].

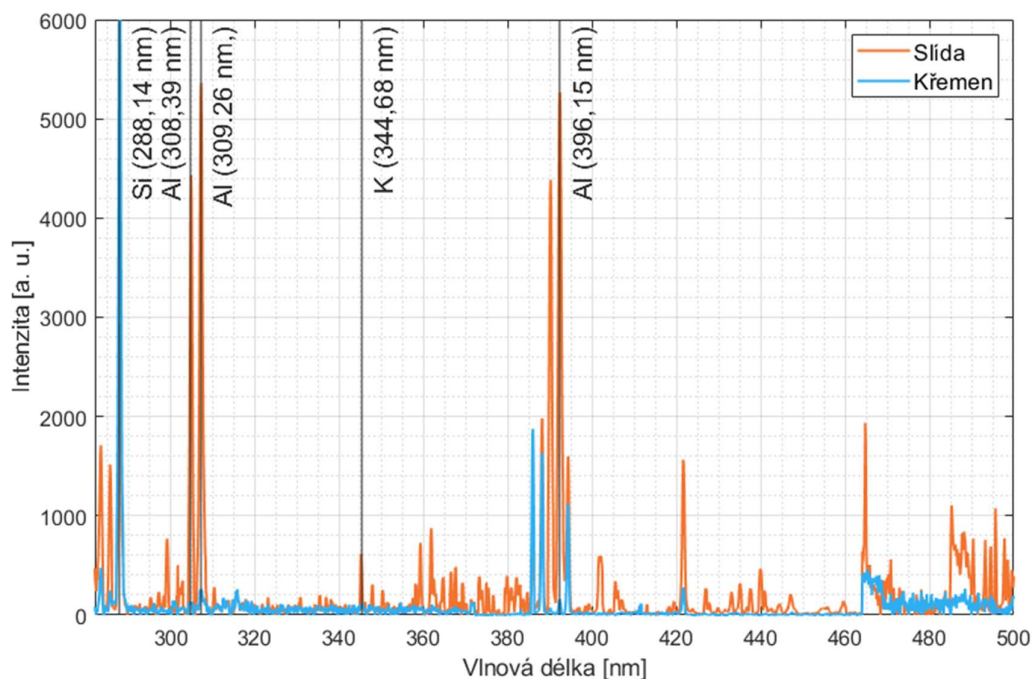
2 Strojového učení a jeho aplikace pro klasifikaci LIBS spekter

Jak již bylo zmíněno, výsledkem měření metody LIBS je charakteristické emisní spektrum, ze kterého lze analýzou jednotlivých spektrálních čar odhalit chemické složení určité oblasti vzorku. Jelikož je předmětem této diplomové práce klasifikace minerálů, bude následující problematika popsána v kontextu s nimi. Každý minerál (minerální fáze) má odlišné chemické složení, které se projeví na jeho LIBS spektru. Na obrázku 12 jsou přes sebe vykresleny části LIBS spekter dvou minerálů, křemene (SiO_2) a muskovitu ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), což je druh tvrdé slídy. V grafu jsou také vyznačeny důležité spektrální čáry, díky kterým je možné poznat rozdíly mezi jednotlivými spektry. Křemen zjevně obsahuje větší množství Si, ale neobsahuje na rozdíl od slídy žádný Al nebo K. Na základě znalosti spektrálních čar příslušných prvků a chemických vzorců minerálů je tedy možné nejen určit rozdíly, mezi jednotlivými minerály, ale také je klasifikovat. Pro správnou klasifikaci minerálů je zapotřebí provést jak kvalitativní, tak kvantitativní analýzu.

Výše popsaný přístup s sebou nese řadu nevýhod. Aby byla klasifikace možná, je zapotřebí hloubějšího porozumění jak minerálům, tak spektrům. Chceme-li navíc klasifikovat celou mapu vzorku, která obsahuje velké množství spekter, jeví se tento přístup jako velmi nepraktický a časově náročný. U geologických vzorků může být také obtížné odlišit některé minerální fáze, které mají velmi podobné chemické složení. Z těchto důvodů je zde snaha o automatizaci klasifikačního procesu. Některé metody automatizace dokáží rozpoznat takové rozdíly mezi spektry, které je pouhou vizuální inspekcí nemožné najít. Zároveň je také možné zpracovat velký objem dat v relativně krátkém čase. Díky automatizaci je možné proces klasifikace výrazně zrychlit, zjednodušit, zefektivnit a zpřesnit.

Standardní metoda pro kvantitativní analýzu chemického složení je kalibrační křivka, která se konstruuje na základě dat naměřených na vzorcích se známým chemickým složením. Tento přístup se ale jeví jako nedostatečný při klasifikaci geologických vzorků na základě jejich LIBS spekter. Díky komplexnosti a diverzitě chemického složení geologických vzorků jsou jejich LIBS spektra

poměrně složitá a obsahují málo charakteristických spektrálních rysů. Jejich kvalitativní i kvantitativní analýza je pak náročná a nemusí být dostatečně přesná. Často je zapotřebí použití některé z dalších analytických technik pro doplnění potřebných informací a dosažení potřebné přesnosti. Díky strojovému učení je však možné ze složitých LIBS spekter efektivně získat užitečné informace, potlačit vliv matrice a přesnost klasifikace a kvantitativní analýzy vzorků. [34]

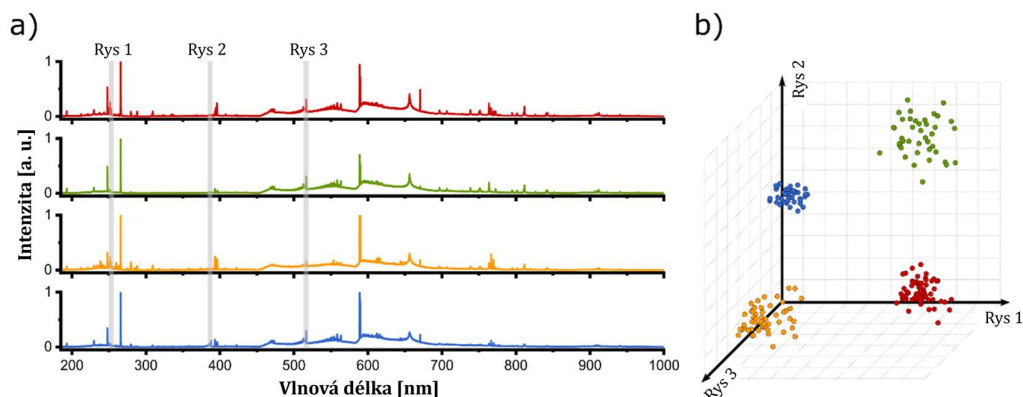


Obrázek 12 Výřez LIBS spekter slídy a křemene s vyznačenými spektrálními čarami Si, K a Al.

V současné době existuje řada metod strojového učení pro automatickou klasifikaci nebo kvantitativní analýzu. Mezi ně patří metoda extrémního učení (ELM, z anglického Extreme Learning Machine), umělé neuronové sítě (ANN, z anglického Artificial Neural Network), podpůrné vektory (SVM, z anglického Support Vector Machine) a další. Strojové učení a umělá inteligence (AI) nabízejí nové příležitosti pro extrakci informací z velkého množství složitých spekter. V důsledku toho výzkum v oblasti strojového učení dosáhl pozoruhodného pokroku jak v algoritmech, tak v aplikacích. [34]

2.1 Úvod do chemometrie a klasifikace LIBS spekter

Chemometrie je vědní disciplína zaměřená na využití matematických a statistických funkcí ke zpracování fyzikálně-chemických dat. Z chemometrického hlediska může být LIBS spektrum chápáno jako soubor bodů v multidimenzionálním prostoru. Zatímco analyzované vlnové délky definují souřadnicový systém, odpovídající spektrální intenzity určují polohu v prostoru. Předpokládejme, že látky ze stejné třídy vykazují stejné spektrální charakteristiky (stejný spektrální „otisk prstu“) a vzdálenosti v prostoru jsou spolehlivými ukazateli podobnosti těchto otisků prstů. Spektra látek patřících do stejné třídy se pak shlukují v určité oblasti LIBS prostoru, který tuto třídu reprezentuje. Nalezneme-li spektrum neznámé látky v jedné z těchto oblastí, získáme informaci o jeho identitě, tedy o příslušnosti do dané třídy – klasifikaci. Princip klasifikace je znázorněn na obrázku 13. [15]



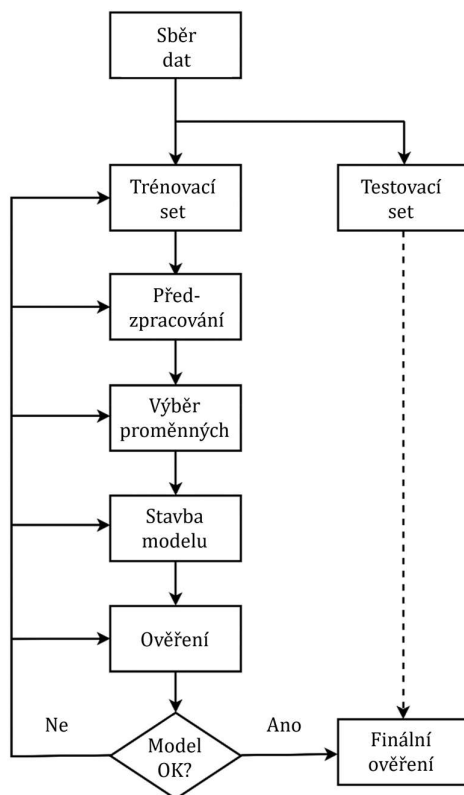
Obrázek 13 a) Ukázková LIBS spektra a b) Intuitivní znázornění chemometrického prostoru (LIBS). Převzato z [15].

V prvním kroku klasifikace dat se obvykle zkoumá, jestli se chemické rozdíly mezi jednotlivými třídami odrážejí v jejich spektrech a pokud ano, tak jestli jsou dostatečně zřetelné na to, aby bylo možné od sebe spektra jednotlivých tříd odlišit. To lze provést jak ručně, tak i automaticky pomocí nástrojů, jakými jsou například analýza hlavních komponent (PCA, z anglického Principal Component Analysis). Tento nástroj je podrobněji popsán v kapitole 2.2.1. Je-li prokázáno, že jsou od sebe spektra jednotlivých tříd dostatečně odlišná, je možné pokračovat na návrh klasifikačního modelu, který umožní spektra automaticky klasifikovat do předem

definovaných tříd. Při prvotní analýze spekter je také zapotřebí vyřadit ta spektra, která obsahují zřejmé abnormality. Posuzovací kritérium pro abnormality však nesmí být příliš přísné, aby nebyla narušena přirozená struktura dat, které je pro trénování dobrého klasifikačního modelu nezbytná.

2.2 Proces návrhu klasifikačního modelu

Jednotlivé kroky návrhu klasifikačního modelu jsou schematicky znázorněny na obrázku 14. Každý z kroků výrazně ovlivňuje kvalitu výsledného klasifikačního modelu, a proto je zapotřebí je provádět pečlivě. Vzoroky a podmínky měření by se měly přibližovat budoucím identifikačním scénářům. Po sběru dat pro účely tvorby klasifikačního modelu se standardně data rozdělí na trénovací a testovací data. Trénovací data představují přibližně 80 % celkových dat a testovací data přibližně zbývajících 20 %. Trénovací data se použijí pro tvorbu klasifikačního modelu a jeho optimalizaci. Testovací data se následně použijí na vyhodnocení přesnosti vytvořeného klasifikačního modelu.

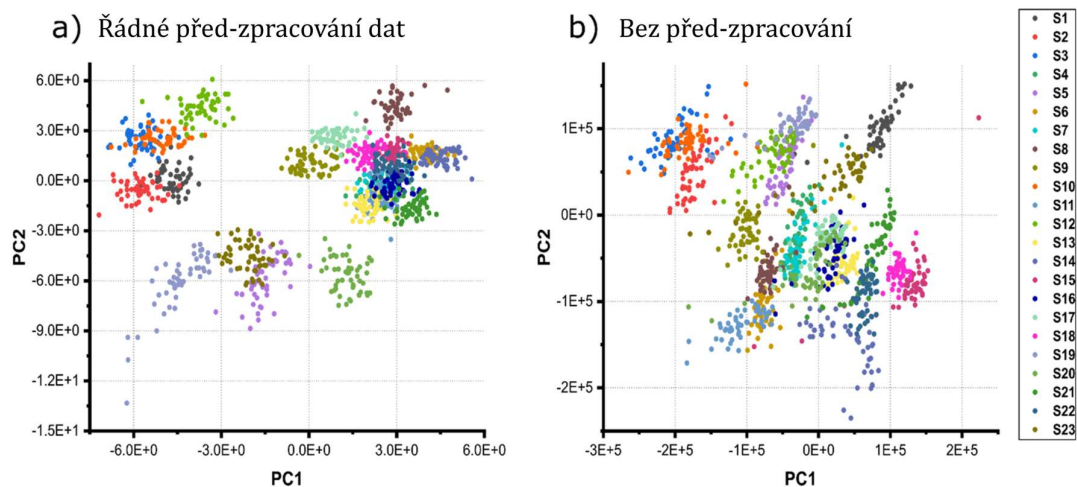


Obrázek 14 Proces návrhu klasifikačního modelu. Převzato a přeloženo z [15].

Po výběru dat pro trénování následuje proces před-zpracování, který je blíže popsán v kapitole 1.3.1. Jeho účelem je odstranění irelevantních částí spekter, která ale mohou variovat. Tím by se mohlo trénování modelu zkomplikovat a výsledný model by mohl být nepřesný. Vhodné je také snížit dimenzionalitu učicího prostoru výběrem spektrálních rysů, které jsou pro klasifikaci relevantní. S rostoucím počtem dimenzí totiž exponenciálně narůstá objem multidimenzionálního prostoru, což může zapříčinit, že data, která máme k dispozici, zřídnou. Aby bylo stále možné dosáhnout spolehlivých výsledků, narůstá exponenciálně i množství dat potřebných pro trénování. Tento fenomén bývá nazývaný jako „*kletba dimenzionality*“ [35]. Proces výběru spektrálních rysů je podrobněji probrán v kapitole 1.3.2. Vhodný výběr spektrálních rysů výrazně zkracuje čas trénování i průběžné kontroly například pomocí PCA. V průběhu předzpracování je totiž vždy zapotřebí kontrolovat, zdali není narušena struktura dat a rozmístění do tříd v chemometrickém prostoru. Pokud data jednoznačně reprezentují příslušnost do jednotlivých tříd je možné přejít k procesu trénování klasifikačního modelu. Na obrázku 15 je názorně ukázán vliv před-zpracování dat na výsledek PCA.

Proces trénování zahrnuje použití vhodného klasifikačního algoritmu (například umělé neuronové sítě, viz kapitola 2.2.2), který se naučí funkci, která mapuje spektra do jednotlivých tříd. Každý klasifikační algoritmus má sadu charakteristických proměnných – hyperparametrů. Ty je zapotřebí naladit pro konkrétní scénář. Toho lze dosáhnout buď použitím validačního setu dat, což je část dat u trénovacího setu, nebo pomocí k -fold křížové validace. Ta je založená na rozdělení dat do k podmnožin. $k - 1$ podmnožin se pak použije pro trénování a k -tá vynechaná podmnožina se použije pro validaci. Tento proces se zopakuje k -krát tak, aby každá z podmnožin byla právě jednou použita pro validaci. Výsledné predikce jednotlivých podmnožin jsou poté zprůměrovány a poskytují odhad spolehlivosti klasifikačního modelu. k -fold křížová validace je obecně vnímána jako spolehlivější a je obvykle upřednostňována. Kromě samotného průměru predikcí jednotlivých podmnožin je také užitečná směrodatná odchylka, díky níž je možné určit stabilitu modelu, tedy například jeho citlivost na velké odchylky v datech. Z obrázku 14 je patrné, že proces tvorby klasifikačního modelu je iterativní. Pokud

není výsledný model dostatečně spolehlivý, je možné se vrátit do kterékoliv fáze procesu tvorby a provést v ní změny. Jednotlivá nastavení v různých iteracích je možné porovnat za pomoci k -fold křížové validace a následně vybrat nejspolehlivější model. [15; 36]



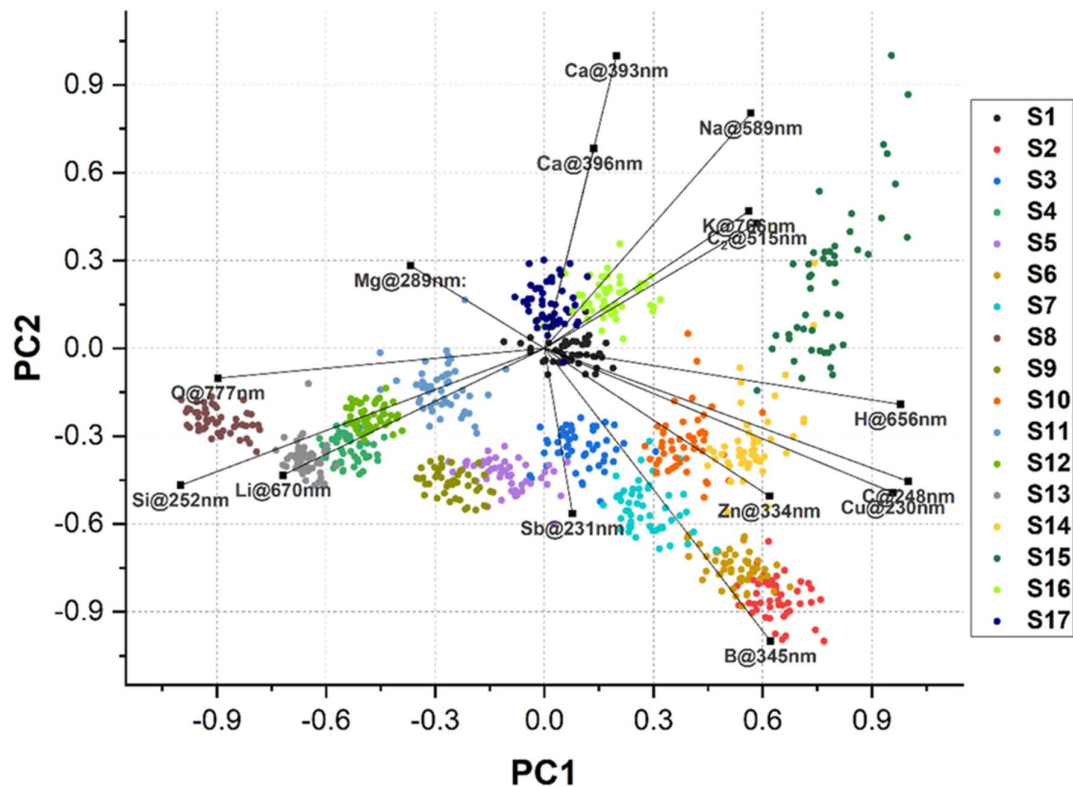
Obrázek 15 Srovnání dvou bodových grafů zobrazujících PCA stejného setu spektrálních dat polymeru složeného ze 23 kompozitů a) Data byla předzpracována. Před provedením PCA byla provedena normalizace, odstranění pozadí a škálování proměnných. b) Data nebyla předem zpracována. Pro PCA byla použita surová spektra. Převzato z [15].

Po výběru nejlepšího klasifikačního modelu je jeho schopnost správně identifikovat neznámá spektra otestována na nezávislém testovací setu dat. Do této chvíle byl testovací set netknutý. Nyní se data před-zpracují způsobem identickým tomu, který byl použitý pro předzpracování trénovacích dat vybraného klasifikačního modelu. Poté je set použit pro finální vyhodnocení navrženého klasifikačního modelu a jeho schopnosti spolehlivě predikovat příslušnost neznámého spektra do jednotlivých tříd. Jak bylo zmíněno v kapitole 1.3.1, vliv matrice je jedním z hlavních faktorů, který ovlivňuje kvalitu a interpretovatelnost LIBS spekter. Testujeme-li finální míru spolehlivosti klasifikačního modelu na datech, která pochází ze stejného měření, jako trénovací data, může být výsledek zavádějící. Proto je vhodné pro trénování i výslednou validaci použít data z různých experimentů, aby se do učícího procesu zavedl právě i vliv matrice.

2.2.1 Analýza hlavních komponent (PCA)

Jak již bylo zmíněno, před zahájením i v průběhu procesu tvorby klasifikačního modelu je potřebné dobře porozumět datům, která jsou předmětem klasifikace. Je třeba do jisté míry znát vztahy mezi daty a určité vzorce jejich chování. Za tímto účelem se nejčastěji používají techniky strojového učení takzvaně „bez učitele“. Jednou z takových technik je i PCA, která se v posledních letech stala jednou z nejčastěji používaných technik pro tento účel. Použití PCA pro analýzu LIBS dat shrnují ve svém článku Pořízka *et al.* [37].

PCA předpokládá, že největší množství informací lze nalézt tam, kde data nejvíce variují. Techniku lze popsat jako lineární transformaci původních proměnných na nové, nekorelované proměnné, nazývané hlavní komponenty (PC, z anglického Principal Component). Každá hlavní komponenta pak představuje lineární kombinaci původních proměnných. Základní charakteristikou každé hlavní komponenty, je její míra variability, tedy rozptyl. Technika vykresluje data v novém systému souřadnic, ve kterém jednotlivé dimenze představují jednotlivé hlavní komponenty. Dimenze jsou vzájemně ortogonální a sestupně seřazené podle míry rozptylu. Obrazy dat v rovinách vymezených různými kombinacemi dvou hlavních komponent poskytují velice užitečné informace. Vícerozměrná data jsou zobrazena ve dvourozměrném prostoru, díky čemuž je možné odhalit uspořádání dat do jednotlivých tříd nebo případné odchylky. Data jsou zobrazována do bodového diagramu, kde každý bod reprezentuje jedno spektrum. Bodový diagram může být také doplněn o graf komponentních vah, který představuje vztah mezi jednotlivými proměnnými. Pak se jedná o kombinovaný graf (bi-graf), jehož ukázka je na obrázku 16. Tento kombinovaný graf zobrazuje vztah mezi jednotlivými třídami a intenzitami spektrálních čar, které jsou zodpovědné za jejich vznik. [15; 37]

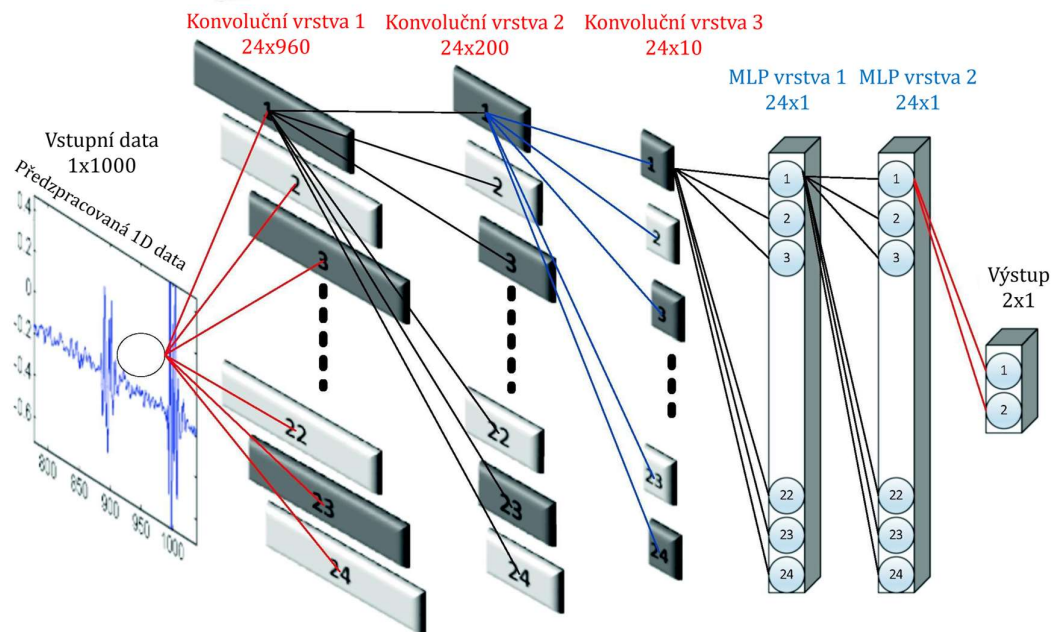


Obrázek 16 Bi-graf zobrazující vztahy mezi jednotlivými třídami a spektrálními čarami podílejícími se na jejich vzniku. Převzato z [15]

2.2.2 Umělé neuronové sítě

Umělé neuronové sítě (ANN, z anglického Artificial Neural Networks) označují skupinu rozmanitých klasifikačních algoritmů, které se od sebe vzájemně odlišují jejich strukturou. Jsou určeny k pro distribuované paralelní zpracování dat. Základním stavebním prvkem jsou umělé neurony, které jsou mezi sebou různými způsoby propojeny umělými synaptickými vazbami. Vzorem jejich chování je chování neuronů v mozku, i když princip neuronových sítí se od původního vzoru liší. Každý neuron může mít libovolný počet vstupů, ale pouze jediný výstup. Výstupní signál z neuronu je veden do dalších připojených neuronů, které jej transformují pomocí takzvaných aktivačních přenosových funkcí. Přestože tyto funkce jednotlivých neuronů mohou být poměrně jednoduché (například hyperbolický tangens aplikovaný na vážený součet vstupů [15]), spojením mnoha neuronů se funkce výsledného modelu zesložituje.

V závislosti na struktuře a typech synaptických vazeb, rozlišujeme řadu druhů ANN. Patří mezi ně například vícevrstvé perceptyony (MLP, z anglického Multi-Layer Perceptrons), konvoluční neuronové sítě (CNN, z anglického Convolutional Neural Networks), nebo samoorganizující sítě (SOM, z anglického Self-Organizing Maps). Vzhledem k tomu, že tato práce využívá pro automatickou klasifikaci geologických vzorků konvoluční neuronovou síť, budou se následující odstavce soustředit právě na její strukturu.

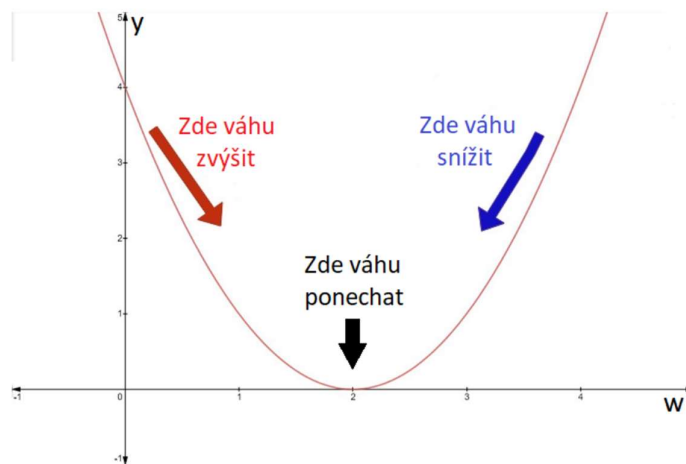


Obrázek 17 Příklad struktury 1D CNN se třemi konvolučními skrytými vrstvami a dvěma zcela propojenými MLP skrytými vrstvami. Převzato a přeloženo z [38].

Standardně se ANN skládá z několika vrstev, přes které se propagují informace. Charakteristické jsou zejména tři vrstvy, vstupní vrstva, skryté vrstvy a výstupní vrstva. Surová data putují do vstupní vrstvy, která je pasivní, a pak dále pokračují přes určité množství skrytých vrstev do výstupní vrstvy. Výstupní vrstva je tvořena takovým počtem neuronů, který odpovídá počtu tříd. Struktura CNN je názorně představena na obrázku 17. CNN se od ostatních ANN odlišuje přítomností konvolučních a kompresních vrstev (anglicky pooling layers). CNN alespoň v jedné ze svých vrstev používá konvoluční operace místo maticových operací. CNN byly primárně vytvořeny za účelem zpracování 2D dat (2D CNN), tedy obrázků. Později

vznikla alternativní CNN pro 1D signály – 1D CNN [38], které se věnují následující odstavce.

Základem 1D CNN je konvoluční vrstva, která zahrnuje posouvání malého okénka přes vstupní data. Toto okénko je nazývané jako filtr nebo kernel. V každé pozici kernel spočítá skalární součin mezi jeho vahami a hodnotami vstupních dat příslušného segmentu. Výsledkem je jediná hodnota, která dále projde již zmíněnou aktivační funkcí, která má za úkol vnést do sítě nelinearitu. Mezi nejčastěji používanou aktivační funkce patří ReLU (z anglického Rectified Linear Unit), která pro záporné hodnoty vrací nulu a pro kladné hodnoty hodnotu samotnou. Funkce je popsána jako $\text{ReLU}(x) = \max(0, x)$ [39]. Posouváním filtru přes hodnoty vstupních dat vytvoří konvoluční vrstva nový soubor výstupních hodnot, jež nazýváme aktivační mapa. Každý filtr v konvoluční vrstvě funguje jako jakýsi detektor rysů a zachycuje různé vzory přítomně ve vstupních datech. Tyto vzory mohou představovat charakteristiky, jako jsou hrany, tvary nebo časové závislosti, v závislosti na povaze vstupních dat. CNN také dále obsahují kompresní vrstvy, které mají za úkol snížit rozměry aktivačních map beze ztráty nejdůležitějších rysů. To má za následek mimo jiné i snížení výpočetní náročnosti. Poté, co data projdou jednu nebo více konvolučními a kompresními vrstvami, jsou obvykle narovnána do jednorozměrného vektoru, který slouží jako vstup do jedné nebo více zcela propojených skrytých vrstev (obvykle MLP vrstvy). Které na základě získaných rysů provedou klasifikaci. [38; 39; 35]



Obrázek 18 Graf závislosti hodnot funkce ztrát na hodnotě váhy. Převzato z [40].

Během trénování se CNN učí vybírat smysluplné rysy ze vstupních dat úpravou vah filtrů a plně propojených vrstev pomocí algoritmů zpětného šíření a gradientního sestupu. Síť minimalizuje předem definovanou funkci ztrát (loss function), která měří rozdíl mezi předpovídanými a skutečnými výstupy, aby optimalizovala svůj výkon v dané úloze. Graficky je tento princip znázorněn na obrázku 18. [38; 39; 35]

3 Návrh a ověření algoritmu pro automatickou klasifikaci geologických vzorků

Cílem práce bylo vytvořit databázi LIBS spekter geologických vzorků. Na základě této databáze pak natrénovat model vybrané metody strojového učení a následně model validovat na slepém vzorku. Za tímto účelem byly ústavem geologických věd Masarykovy univerzity zapůjčeny vzorky hornin, které posloužily jako zdroj dat pro trénování a validaci klasifikačního modelu. V následujících kapitolách je podrobně popsán konkrétní proces sběru a přípravy dat a následné trénování a vyhodnocování výsledků klasifikace.

3.1 Sběr dat

3.1.1 Vzorky

U zapůjčených vzorků hornin se jedná o granitické pegmatity z lokality Maršíkov D6e. Fotografie vzorků jsou na obrázku 19. Vzorek byl původně v celku, ale z důvodu snadnější manipulace a měření byl rozdělen na dvě poloviny. Horní polovina vzorku s označením Mar1B se nacházela na povrchu, kdežto druhá polovina vzorku pochází z větší hloubky pod povrchem a je označena Mar1A. Pegmatity se v přírodě nejčastěji objevují jako žilná tělesa a jsou specifické vysokým stupněm chemické a texturní frakcionace. Obsahují velké množství různých chemických prvků, které jsou jinak v zemské kontinentální kůře vzácné. Patří mezi ně zejména Li, Be, F, Rb, Cs, Ta a Nb. Ve studovaném vzorku horniny převažují tři minerály: křemen, albit a muskovit neboli slída. Dále je zde významně zastoupen granát a v malém množství je přítomen i beryl. V blízkosti povrchu se pak vyskytuje v nezanedbatelné míře i biotit neboli tmavá slída a plagioklas.

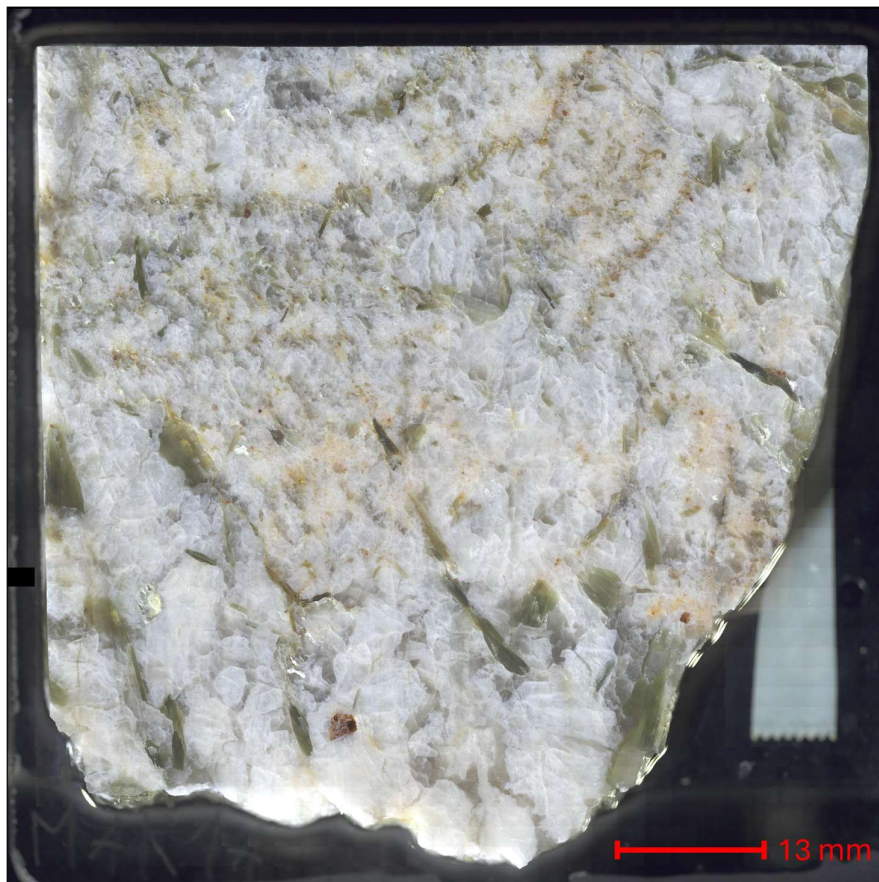
3.1.2 Mapování vzorků metodou LIBS

Všechny vzorky byly naměřené na specializovaném systému FireFly, který pro analýzu využívá metodu LIBS. Součástí systému je pevnolátkový laser s diodovým čerpáním s vlnovou délkou 266 nm, délkou pulzu 10 ns, frekvencí 50 Hz

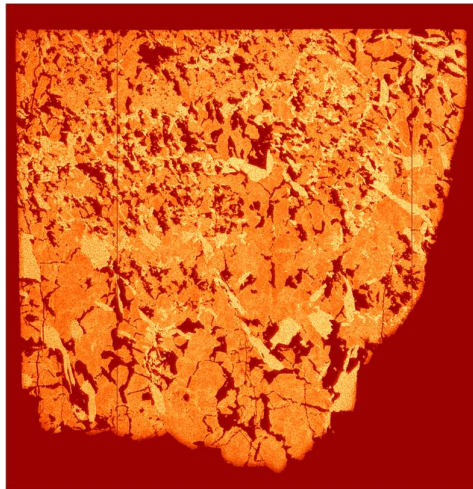
a výkonem 7 mJ. Charakteristické záření plazmatu je sbíráno širokouhlým objektivem s ohniskovou vzdáleností 37,5 mm a svazkem optických vláken s průměrem jádra 400 μm . Každé z vláken sbírá emisní záření s mírně odlišné části oblaku plazmatu. Systém je dále vybaven sérií 4 spektrometrů typu *Czerny-Turner*, které dohromady pokrývají rozsah vlnových délek od 180 do 690 nm s krokem 0,035 nm. Vzorky byly umístěny na motorizovaný stolek, který se pohyboval tak, aby každý laserový pulz dopadl do nového dříve nezasaženého místa. Průměr vzniklého kráteru po ablaci materiálu byl 40 μm a stolek se pohyboval s krokem 80 μm . Výsledkem měření byla hyperspektrální „datová kostka“ obsahující necelý milion spekter na jeden vzorek. Získaná data byla použita pro tvorbu chemických map vybraných prvků, jejichž výběr je na obrázcích 20 a 21. Tyto chemické mapy vykreslují intenzitu spektrální čáry daného prvku v daném bodě měření. Data byla dále zpracována a použita pro tvorbu klasifikačního modelu pro automatickou klasifikaci přítomných minerálů. V tabulce 2 jsou shrnuty detekované prvky a dimenze obou vzorků. Hlavní prvky jsou prvky, které se ve vzorcích vyskytují poměrně hojně, kdežto vedlejší prvky jsou detekovány jen stopově. Naměřená data byla uložena ve formátu hdf5 a kromě samotných spekter obsahovala i souřadnice x a y, hodnoty vlnových délek a některé parametry měření.

Tabulka 2 Prvky detekované při spektrální analýze vzorků.

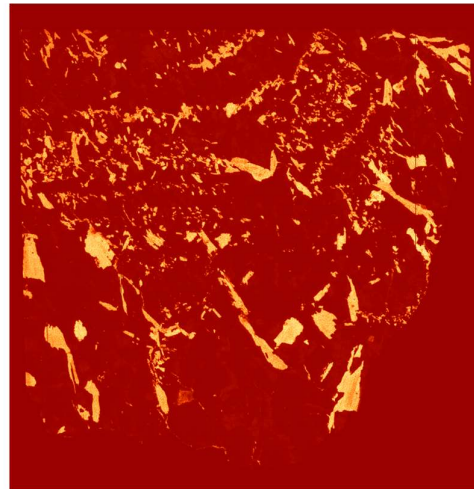
Vzorek	Hlavní prvky	Vedlejší prvky	Dimenze vzorku
Mar1A	Li, Be, Na, Ca, Al, Fe, Mn, Mg, Sr, Si,	Ba, Ga, Nb, Ge, Sr, F, Ti, B	994x961 bodů
Mar1B	Cu, Zn		957x952 bodů



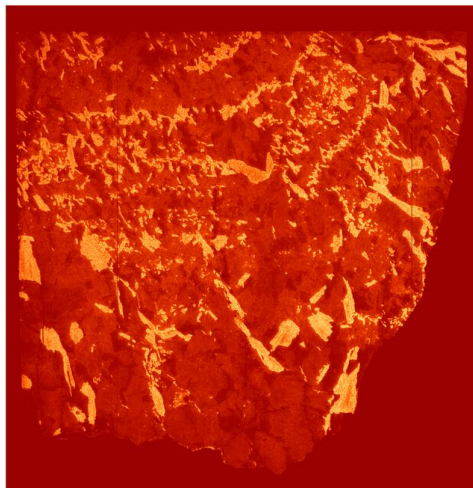
Obrázek 19 Fotografie vzorků granitických pegmatitů z lokality Maršíkov D6e použitých jako zdroj dat pro trénování klasifikačního modelu. Nahoře vzorek s označením Mar1B; dole vzorek s označením Mar1A.



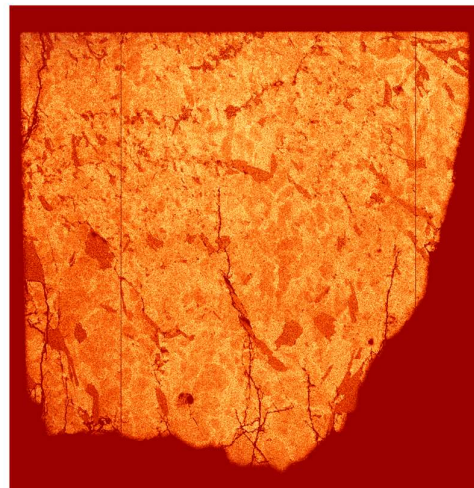
Al I; 396,17 nm



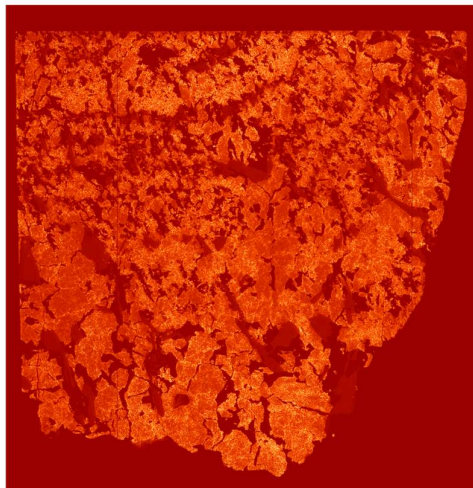
Li I; 670,78 nm



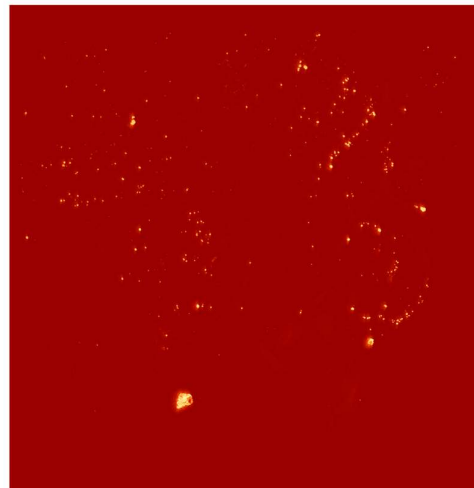
Mg I; 285,21 nm



Si I; 390,55 nm

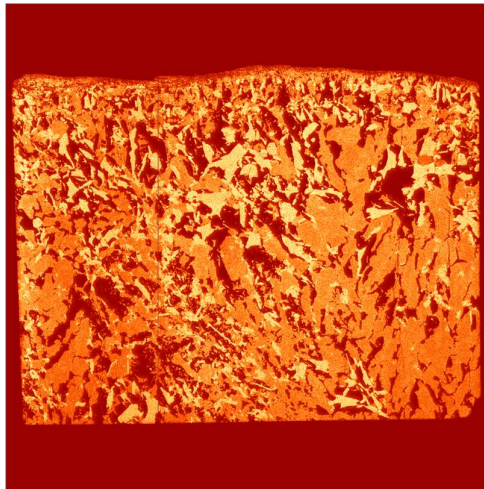


Na I; 588,86 nm

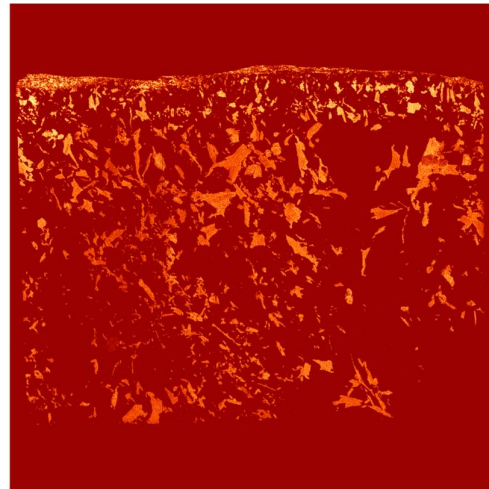


Mn II; 294,90 nm

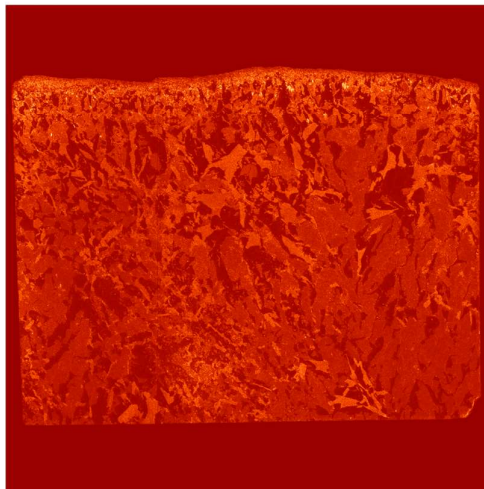
Obrázek 20 Chemické mapy vzorku Mar1A naměřené metodou LIBS.



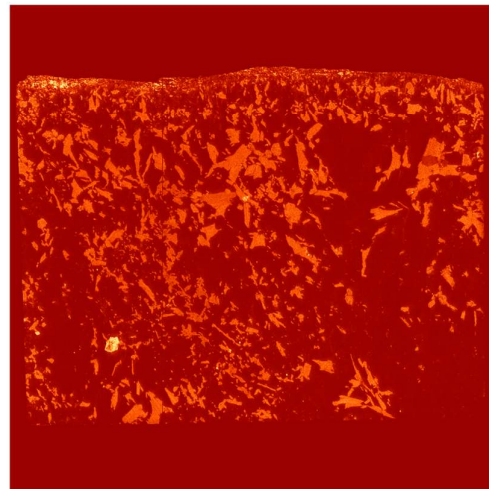
Al I; 396,15 nm



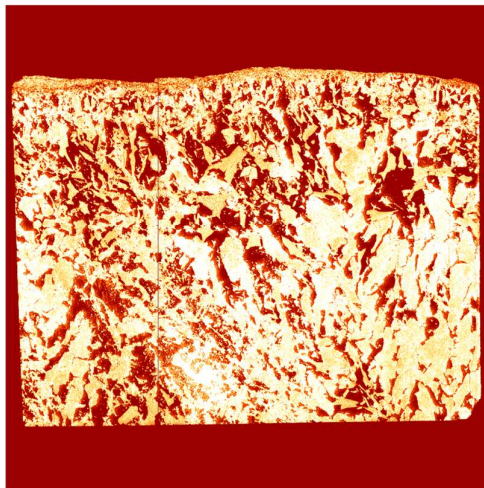
Li I; 670,78 nm



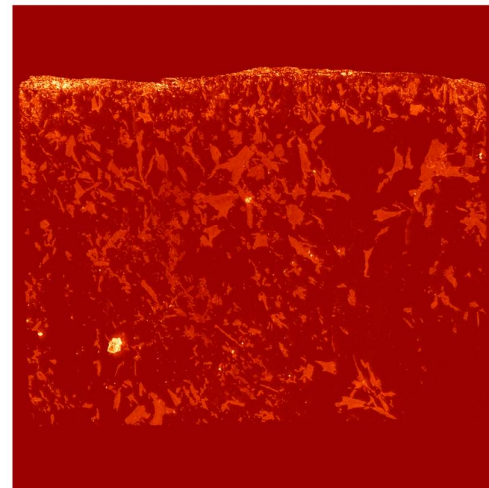
Ca I; 422,67 nm



Fe I 302,06 nm



Na I; 589,59 nm



Mg II; 179,88 nm

Obrázek 21 Chemické mapy vzorku Mar1B naměřené metodou LIBS.

3.2 Předzpracování naměřených dat

Hlavním cílem předzpracování dat je v tomto případě snížení dimenzionality datového souboru. Jak již bylo zmíněno, jeden datový soubor obsahuje téměř milion spekter, kde se každé z nich stává z přibližně necelých 15 000 vlnových délek. Jednotlivé vlnové délky můžeme chápat, jako proměnné. Takový datový soubor má pak velikost kolem 45 GB, což by značně prodloužilo jak čas trénování klasifikačního modelu, tak i následnou automatickou klasifikaci. Kromě toho může vést příliš velká dimenzionalita datového souboru na tzv. „kletbu dimenzionality“, jejíž důsledky jsou podrobněji popsány v kapitole 2.2.

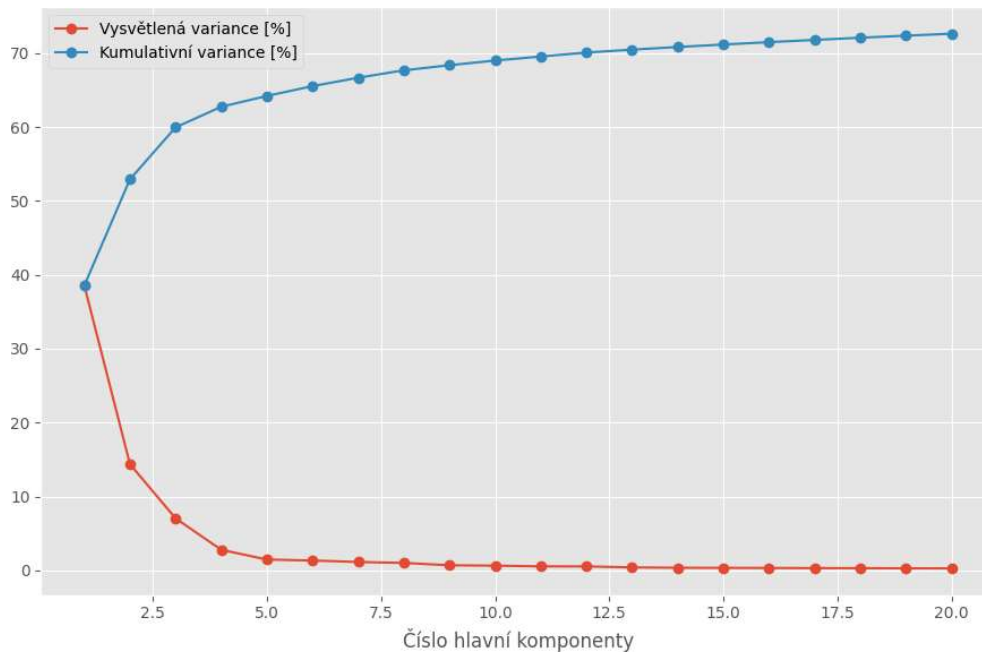
Aby bylo možné přesně určit hranice zrn jednotlivých minerálů, není vhodné snižovat dimenzionalitu na úkor snížení prostorového rozlišení. Vhodnější je tedy provedení výběru spektrálních rysů. V tomto případě zde byla snaha o vytvoření co nejjednoduššího procesu předzpracování dat pro automatickou klasifikaci, aby bylo jeho použití univerzálně využitelné pro tvorbu databáze LIBS spekter minerálů. Aby byl totiž klasifikační model univerzální, je zapotřebí použít pro trénování spektra odpovídající co možná největšímu množství různých minerálů.

Prvky obsažené v použitých vzorcích je možné detekovat v rozmezí vlnových délek přibližně 245 až 670 nm. Prvním krokem bylo tedy oříznutí spekter na tento interval. Dalším krokem bylo automatické snížení rozlišení vlnových délek na přibližně 0,17 nm. Snížení rozlišení bylo provedeno s ohledem na zachování hodnot maximálních intenzit jednotlivých spektrálních čar. Ve výsledku byl počet proměnných snížen na přibližně 3300, což odpovídá snížení o více než 75 % z původního počtu. Takto zmenšená data už jsou sama o sobě použitelná pro trénování CNN, nicméně stále obsahují velké množství informací, které nejsou pro klasifikaci přínosná.

3.2.1 Výběr spektrálních rysů pomocí PCA

Kapitola 2.2.1 popisuje metodu PCA jako vhodný nástroj ke snížení dimenzionality dat a výběru spektrálních rysů. Díky této metodě je možné vybrat z dat ty komponenty, které nejvíce variiují a tím nejvíce přispívají k rozlišitelnosti

jednotlivých spekter. Prvním krokem při výběru spektrálních rysů pomocí PCA je určení počtu hlavních komponent, které ještě nesou užitečnou informaci. Za tímto účelem byla vykreslena variance jednotlivých hlavních komponent (Obrázek 22). Zatímco vysvětlená variance reprezentuje příspěvek každé hlavní komponenty, kumulativní variance vyjadřuje, jaký počet hlavních komponent je zapotřebí k vysvětlení zvolené míry variance, tedy například kolik hlavních komponent je zapotřebí k vysvětlení 95 % variance. Za účelem PCA byl vytvořen skript v programovacím jazyce Python, který je součástí přílohy 1.

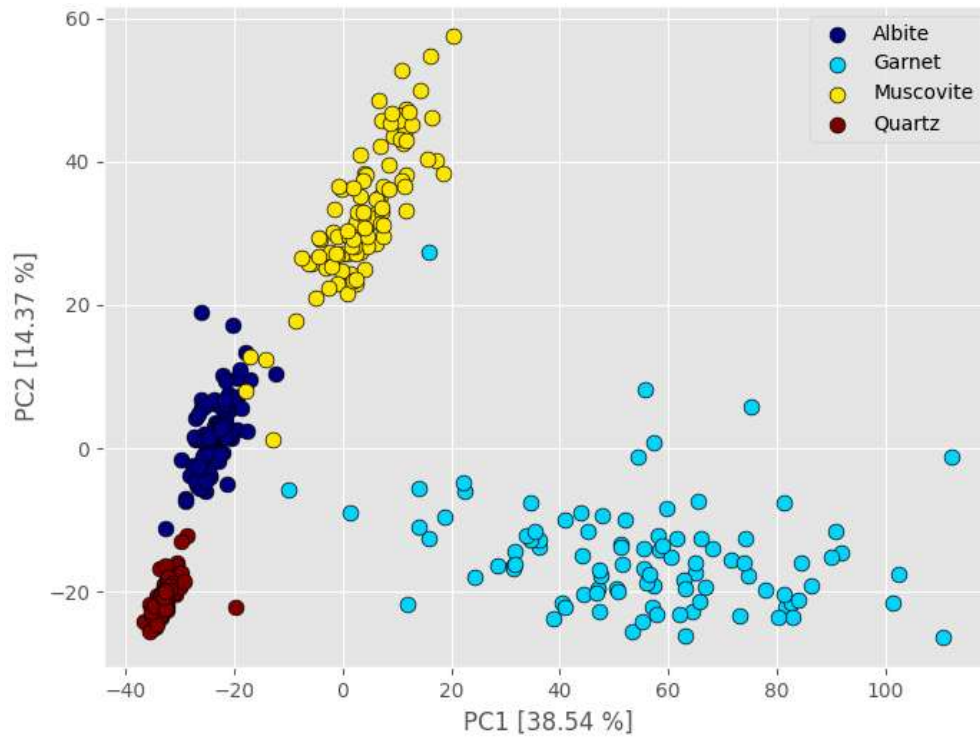


Obrázek 22 Závislost variance na počtu hlavních komponent. Vytvořeno na základě dat ze vzorku Mar1A

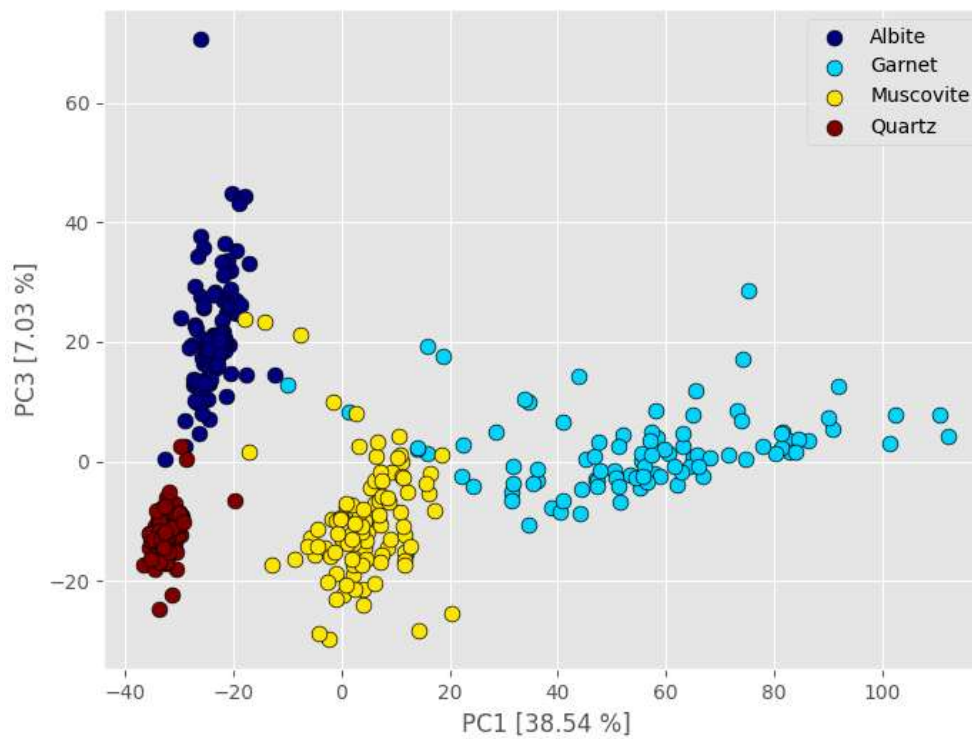
Z grafu na obrázku 22 je patrné, že vysvětlená variance je přibližně od třinácté komponenty blízka nule. Kumulativní variance od určitého bodu roste lineárně a vypadá to, že roste dále i při dosažení počtu dvaceti komponent. Lineární nárůst kumulativní variance je pravděpodobně způsoben vlivem šumu. Z toho důvodu je vhodné se zaměřit primárně na vysvětlenou varianci, která v tomto případě lépe reprezentuje, kolik hlavních komponent je vhodné zvolit. Na základě této analýzy bylo zvoleno 15 hlavních komponent. Výstupem PCA je také konkrétní sada skóre všech hlavních komponent příslušná každému spektru. Způsob výpočtu

jednotlivých skóre je blíže popsán níže. Takto vytvořená data stále dostatečně reprezentují významné spektrální rysy a mohou sloužit jako vstup pro trénování klasifikačního modelu. Od původního již jednou redukováného souboru navíc tímto způsobem dochází k další významné redukci dimenzionality dat, což snižuje jak čas potřebný k trénování, tak i výpočetní náročnost. Nový soubor dat v tomto případě obsahuje pouze 15 proměnných, což je z úplně původních přibližně 15 000 snížení o více než 99 %.

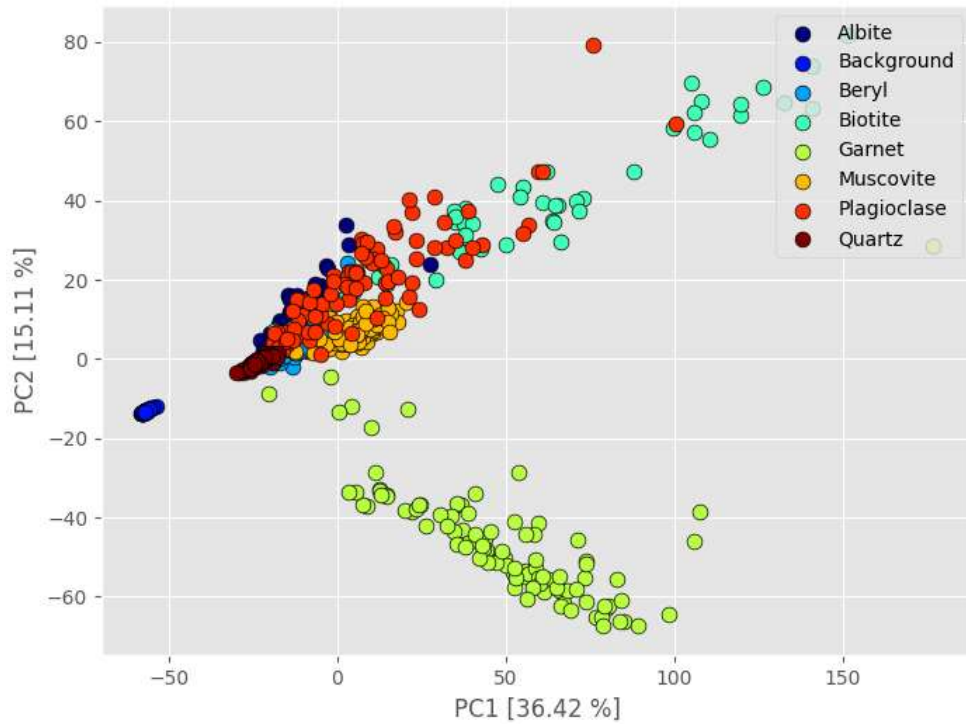
Kromě výběru počtu hlavních komponent a následného vytvoření PCA modelu je možné analyzovat, zda zvolené hlavní komponenty dostatečně reprezentují třídy. Na obrázku 23 je vykreslen bodový graf PCA provedené na datech ze vzorku Mar1A. Z grafu je patrné, že všechny minerály se poměrně dobře separují a tvoří shluky. To napovídá tomu, že naměřená data budou od sebe dobře odlišitelná. Pro porovnání je na obrázku 24 zobrazena i závislost první a třetí komponenty, která vykazuje podobné chování. V závorkách je u každé komponenty uvedena hodnota vysvětlené variace v procentech. Na obrázcích 25 a 26 jsou obdobné grafy vytvořené na základě dat ze vzorku Mar1B. Ve druhém případě už se data neseperují taky hezky, jako u vzorku Mar1A. Je to způsobeno tím, že vzorek Mar1B je rozmanitější a jednotlivá zrna jsou malá, což mohlo při sběru dat (blíže popsáno v kapitole 3.3.2) způsobit chybné označení spektra. Některé minerály jsou si navíc poměrně podobné složením. Například muskovit a biotit se oba řadí mezi tmavé slídy a může být tedy poměrně náročné je odlišit.



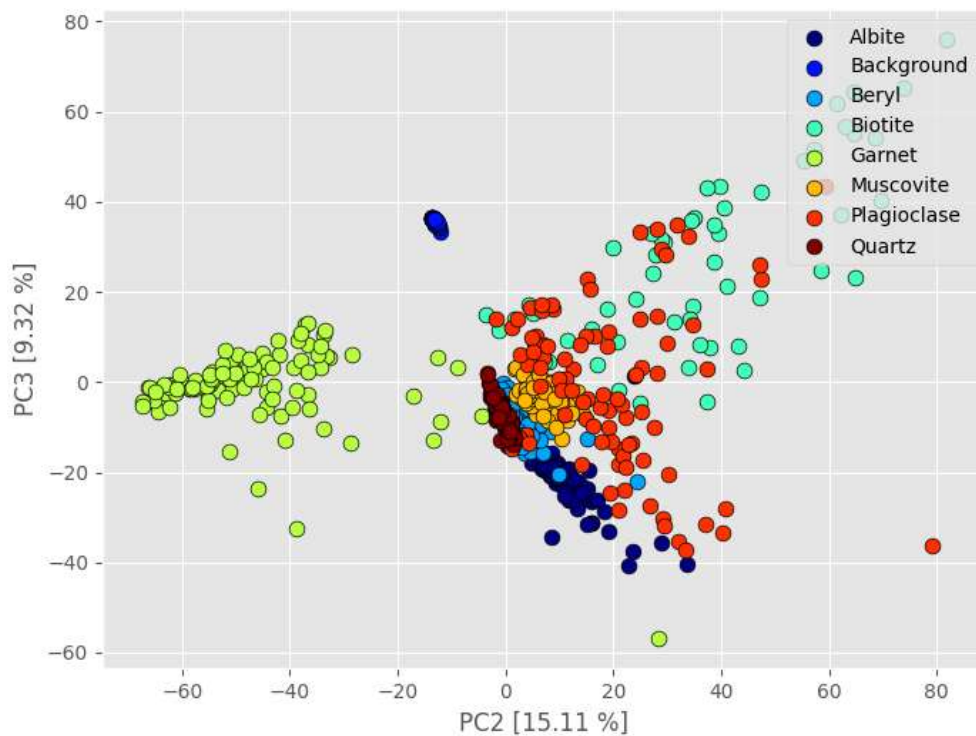
Obrázek 23 Bodový graf PCA zobrazující závislost prvních dvou hlavních komponent. Graf byl vytvořen na základě dat naměřených na vzorku Mar1A.



Obrázek 24 Bodový graf PCA zobrazující závislost první a třetí hlavní komponenty. Graf byl vytvořen na základě dat naměřených na vzorku Mar1A.

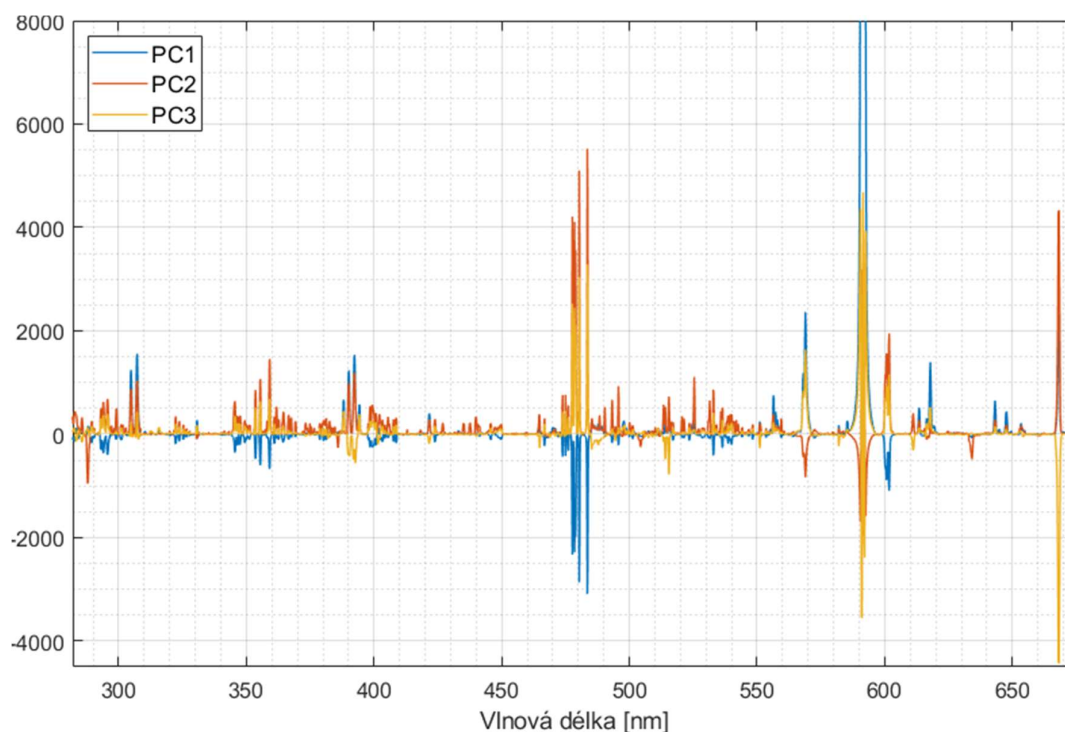


Obrázek 25 Bodový graf PCA zobrazující závislost prvních dvou hlavních komponent. Graf byl vytvořen na základě dat naměřených na vzorku Mar1B.

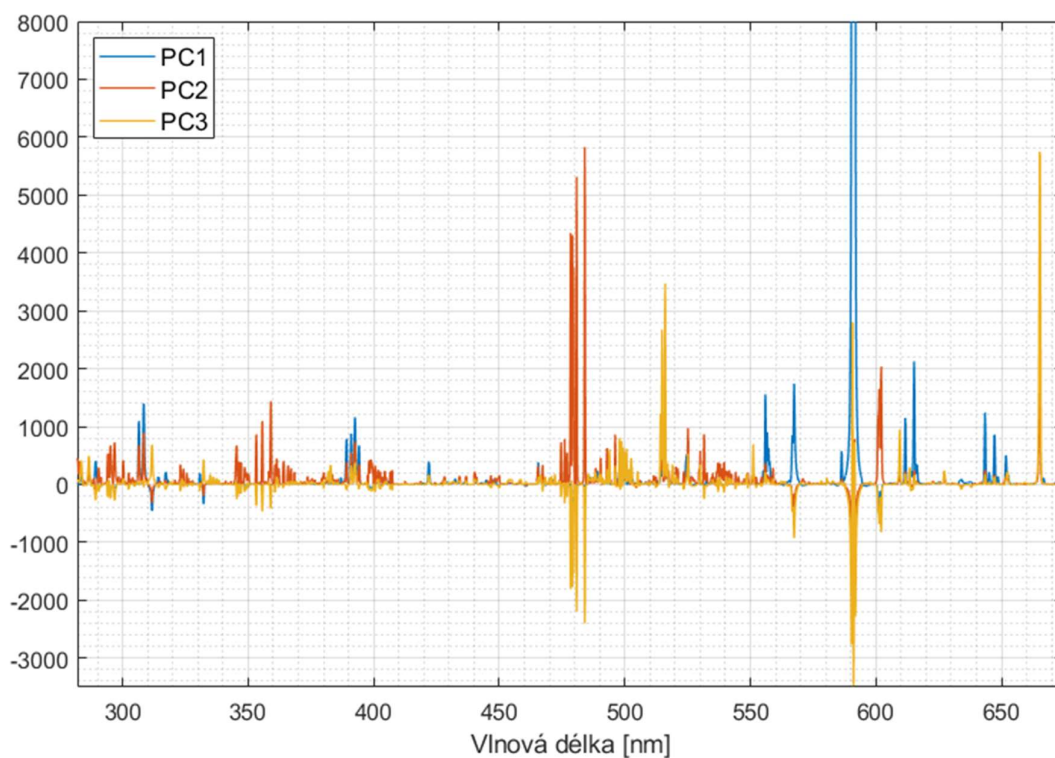


Obrázek 26 Bodový graf PCA zobrazující závislost druhé a třetí hlavní komponenty. Graf byl vytvořen na základě dat naměřených na vzorku Mar1B.

PCA dále poskytuje informace o tom, které konkrétní spektrální rysy se jako mírou podílejí na varianci, a tedy na odlišitelnosti jednotlivých spekter. Při PCA je každé proměnné přidělen koeficient odpovídající každé hlavní komponentě. Tyto koeficienty se nazývají komponentní váhy. Je-li zvoleno 15 hlavních komponent, každá proměnná (vlnová délka) bude mít příslušných 15 komponentních vah. Těmito vahami (v angl. loadings) jsou následně vynásobeny všechny původní hodnoty proměnných. Součtem výsledných hodnot je pak tzv. skóre komponenty. Vykreslíme-li si hodnoty komponentních vah v závislosti na vlnové délce, můžeme pozorovat, které vlnové délky se jako mírou podílejí na skóre dané komponenty. Na obrázcích 27 a 28 jsou zobrazeny grafy závislostí hodnot komponentních vah na vlnové délce pro první 3 hlavní komponenty. Záporné hodnoty vah značí, že příslušná proměnná záporně koreluje s danou hlavní komponentou a podílí se tedy na snižování hodnoty výsledného skóre komponenty.



Obrázek 27 Závislost hodnot komponentních vah na vlnové délce prvních 3 hlavních komponent. Graf byl vytvořen na základě PCA dat ze vzorku Mar1A.

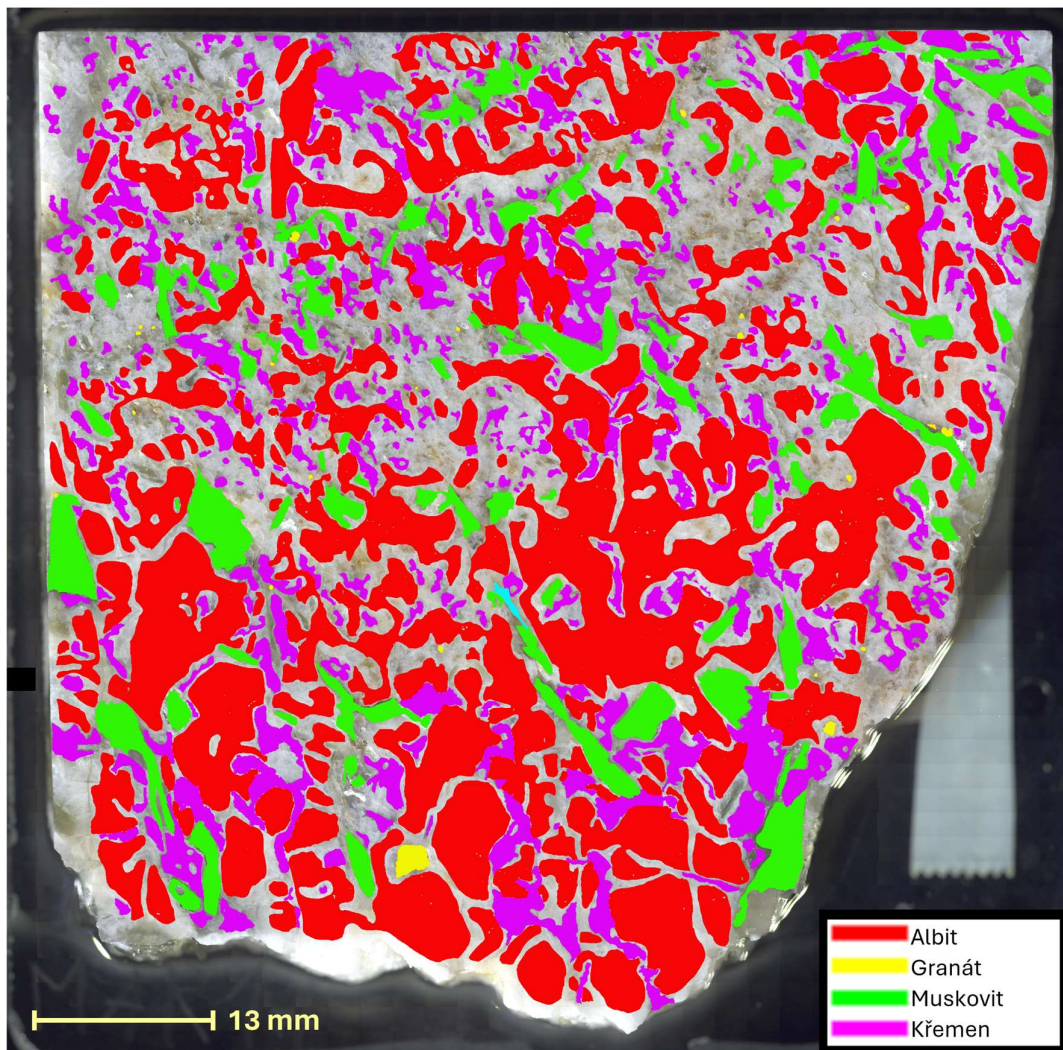


Obrázek 28 Závislost hodnot komponentních vah na vlnové délce prvních 3 hlavních komponent. Graf byl vytvořen na základě PCA dat ze vzorku Mar1B.

3.3 Označení dat

3.3.1 Vzorek Mar1A

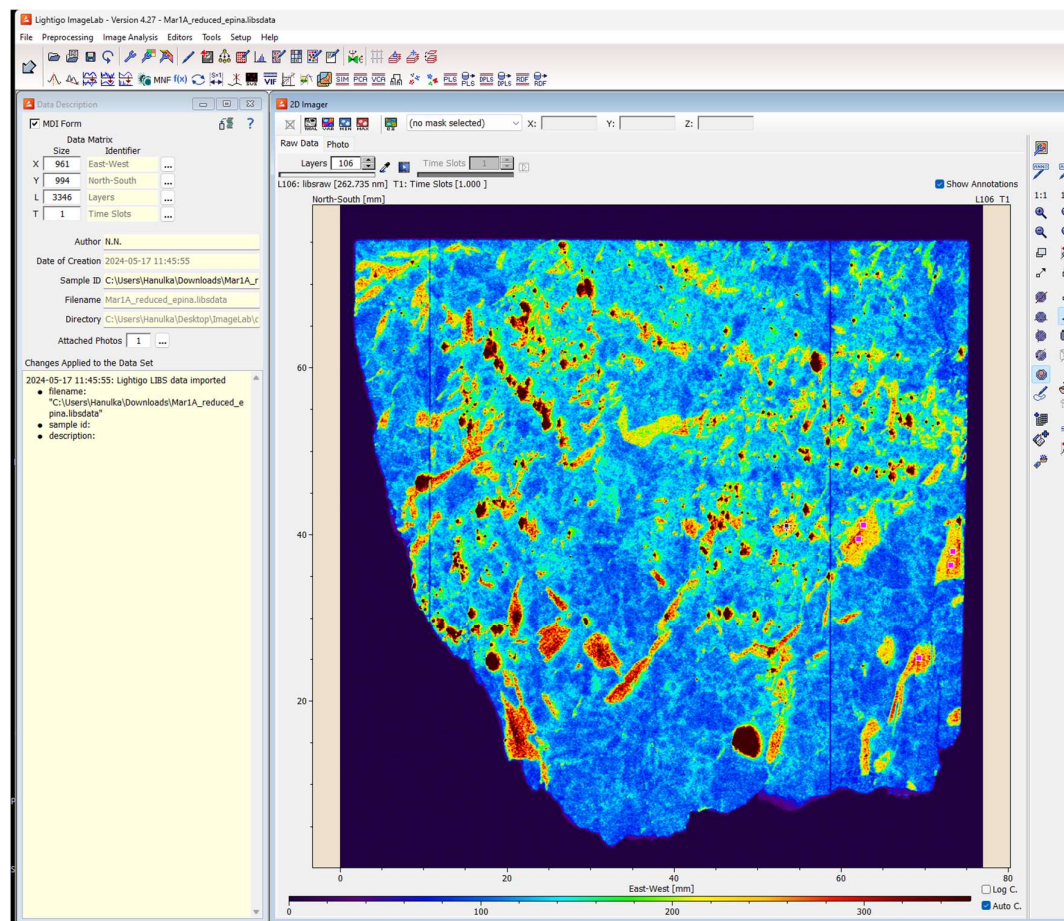
Nezbytným vstupem algoritmu tvorby klasifikačního modelu jsou označená data (viz kapitola 2.2). Bylo tedy zapotřebí vytvořit databázi označených spekter všech hlavních minerálů, které se ve vzorcích nacházejí. V první fázi byl za tímto účelem použit vzorek Mar1A, který má větší zrna a obsahuje méně minerálů. Zrna jsou navíc snadno rozlišitelná a klasifikovatelná pouhým okem, případně lupou či klasickým světelným mikroskopem. Na přístroji FireFly byly kromě LIBS měření pořízeny také fotografie s velmi vysokým rozlišením (viz obrázek 19). Tyto snímky byly použity pro ruční výběr oblastí, o kterých lze s jistotou říct, že spektra v nich naměřené odpovídají danému minerálu. To vedlo k vytvoření masky, která mohla být dále použita pro výběr odpovídajících spekter. Maska (obrázek 29) byla vytvořena v grafickém editoru GIMP.



Obrázek 29 Maska pro výběr označených spekter ze vzorku Mar1A.

Vytvořená maska byla dále vložena do programu Image Lab™, který slouží pro analýzu a zpracování prostorově rozlišených dat, mezi která patří i spektra naměřená metodou LIBS. Program zobrazuje data podle jejich souřadnic v prostoru a umožňuje například vytváření výsledných intenzitních map jako na obrázcích 20 a 21. Kromě toho program také umožňuje vkládání obrázků jako vrstev, které lze přes mapy překrýt. Těto funkce bylo využito i v tomto případě, kdy byla přes mapu naměřených bodů překryta vytvořená maska. Tím byly definovány oblasti výskytu spekter, která reprezentují daný minerál. Na obrázku 30 je snímek obrazovky z prostředí programu Image Lab™, kde je vykreslena chemická mapa vzorku Mar1A. Přes tuto mapu byla následně překryta vytvořená maska ve formátu png. Aby maska

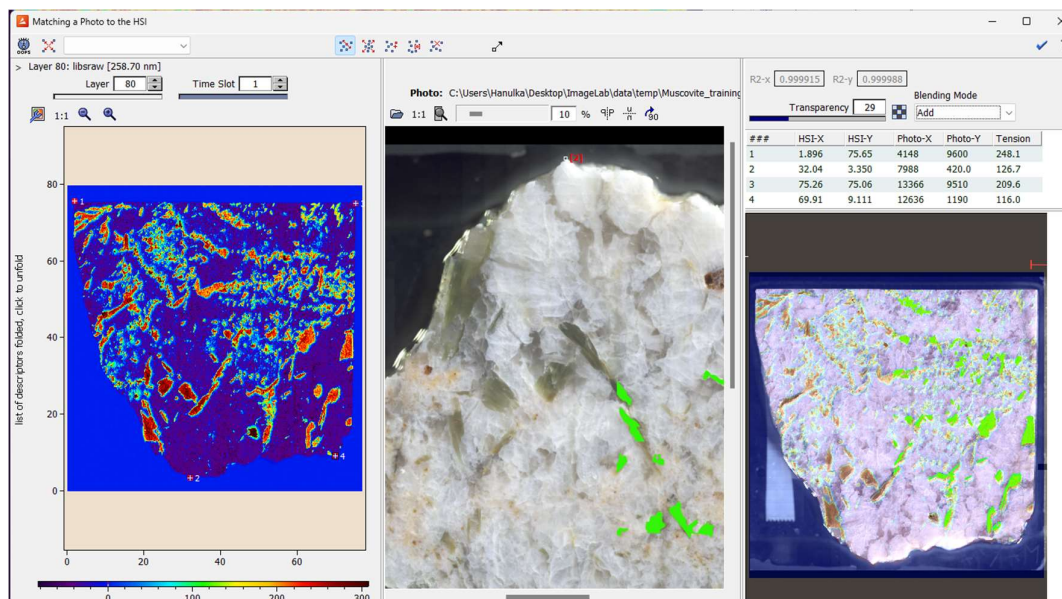
přesně pasovala na vykreslenou mapu, bylo zapotřebí jí transformovat a přizpůsobit velikosti mapy. Proces je znázorněn na snímku obrazovky na obrázku 31. Proces spočívá v umístění 3 (nebo více) bodů na mapu a 3 korespondujících bodů na masku, díky čemuž se oba obrazy zarovnají. V tomto případě byly použity 4 body, které byly umístěny do rohů vzorku.



Obrázek 30 Snímek obrazovky z prostředí programu Image LabTM.

Po zarovnání masky a mapy bylo možné přímo z masky vybírat konkrétní spektra a ukládat je do kolekce. Díky zarovnání body masky totiž odpovídají bodům mapy a je možné je považovat za příslušné danému minerálu. Výběr spekter je znázorněn na snímku obrazovky na obrázku 32, kde jsou růžově vyznačeny vybrané body odpovídající spektrům. Ve druhém okně je pak seznam všech vybraných spekter a jejich souřadnic v prostoru. Pro každý minerál bylo ručně vybráno průměrně 200 bodů se spektry. Z vytvořené kolekce je následně možné vygenerovat

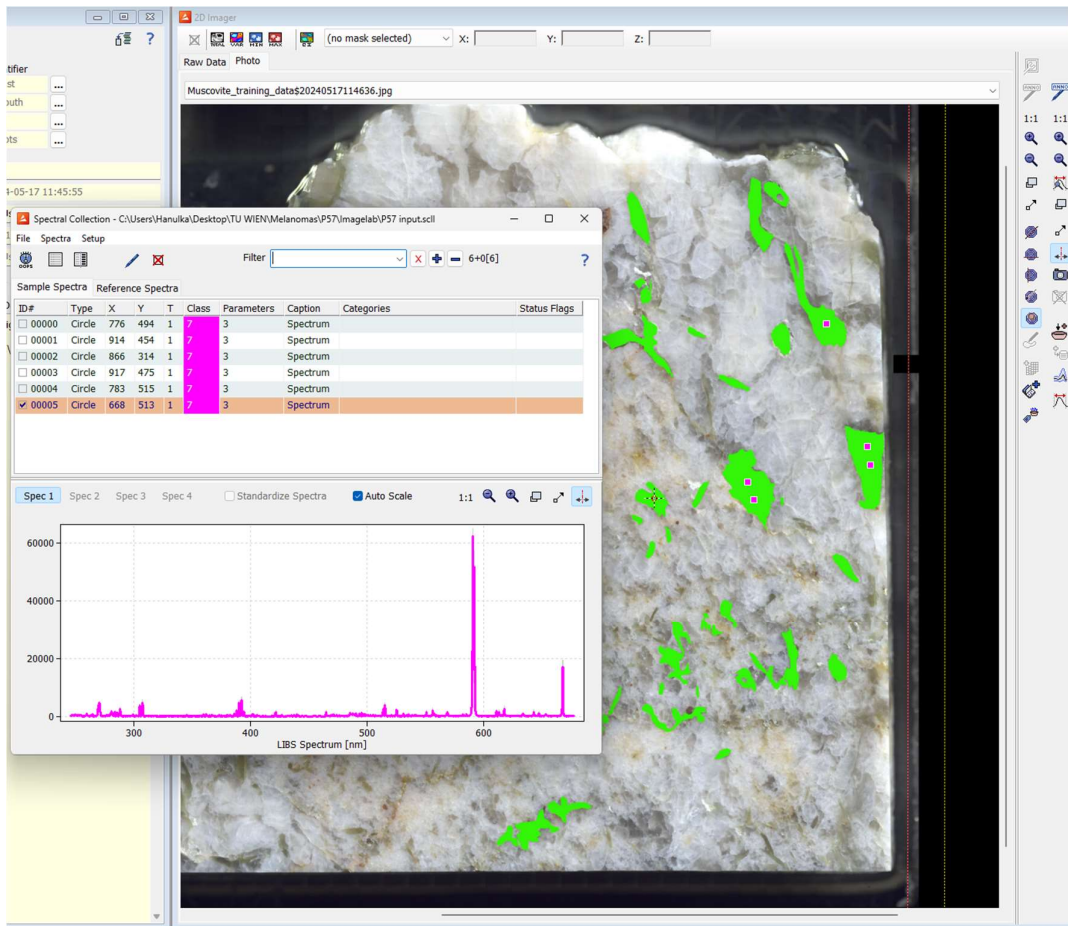
textový soubor obsahující souřadnice x a y zvolených bodů a příslušné štítky, tedy názvy odpovídajících minerálů. Tyto soubory byly vygenerovány pro každý minerál a použity jako identifikátory pro extrakci konkrétních spekter z celkového souboru naměřených dat, případně z jeho redukovanych verzí.



Obrazek 31 Snímek obrazovky z prostředí programu Image LabTM zachycující proces zarovnávání chemické mapy a masky oblastí odpovídající konkrétním minerálům.

Za účelem extrakce označených dat z celkového souboru byl napsán skript v programovacím jazyce Python, který je součástí přílohy 2. Skript iteruje přes všechna spektra a jejich příslušné souřadnice a hledá ty, které odpovídají souřadnicím získaným z programu Image LabTM. Takto vybraná spektra byla následně uložena do separátního textového souboru, který kromě spekter obsahuje i příslušné štítky. Tyto soubory byly uloženy ve formátu csv, který je snadno zobrazitelný a editovatelný v programu Microsoft Excel. První sloupec tvoří názvy minerálů a následující sloupce už samotná spektra, kdy každý sloupec odpovídá jedné proměnné (vlnové délce nebo hlavní komponentě v případě PCA). Formát csv byl vybrán díky snadné ruční manipulaci, nicméně vhodným formátem je i formát hdf5, který umožňuje vytvořit komplexnější strukturu uložených dat a tím oddělit samotná data od jejich štítků. Takto připravené soubory s označenými daty bylo

dále možné použít jako vstup do algoritmu pro trénování klasifikačního modelu, který je popsán v následujících kapitolách.

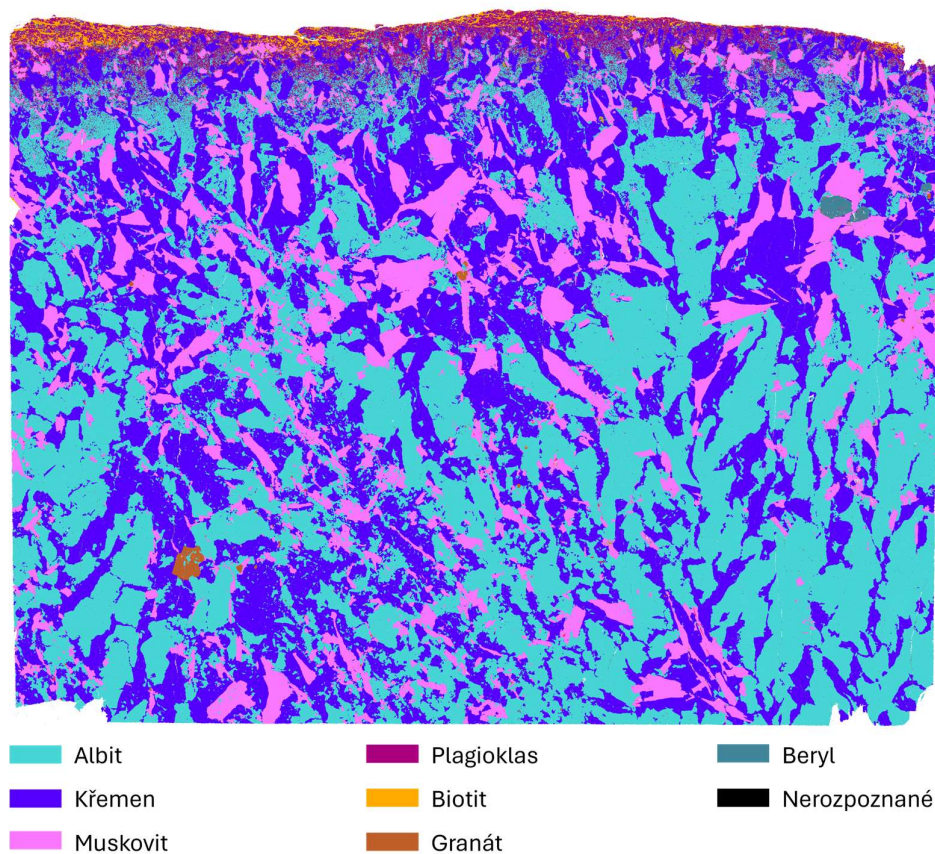


Obrázek 32 Snímek obrazovky z prostředí programu Image LabTM zachycující proces výběru spekter a jejich ukládání do kolekce. Body odpovídající vybraným spektrům jsou na obrázku označeny růžově.

3.3.2 Vzorek Mar1B

Na rozdíl od vzorku Mar1A má vzorek Mar1B daleko menší zrna, a to zejména u nových druhů minerálů, která se od sebe hůře odlišují pouhým okem, což komplikuje tvorbu masky. Zrna plagioklasu a biotitu, která se vyskytují na vnější straně vzorku, mají navíc podobnou barvu a jsou prakticky nerozlišitelná. Bylo tedy zapotřebí najít způsob, jakým data odlišit a označit, aby se dala použít pro trénování nového klasifikačního modelu.

Ústav geologických věd Masarykovy univerzity využívá pro analýzu geologických vzorků komerční systém TESCAN TIMA. Systém funguje na principu elektronové mikrosondy (viz kapitola 1.5.3) a pro detekci emitovaného rentgenového záření využívá 4 EDS detektory. [41] Systém dokáže vzorky mapovat s velmi vysokým rozlišením, které převyšuje možnosti LIBS systémů. Součástí systému je také rozsáhlá databáze minerálů, která umožňuje automatickou klasifikaci. Celý systém je však výrazně nákladnější, než kterýkoliv LIBS systém a není tedy vhodným řešením pro všechny laboratoře. Měření takto velkého vzorku je navíc výrazně časově náročnější než měření metodou LIBS. Data z něj lze ale použít jako referenční data pro tvorbu databáze LIBS spekter, tedy pro získání označených spekter. Na obrázku 33 je mapa vzorku Mar1B vytvořená systémem TESCAN TIMA. Tato mapa byla použita jako maska pro získání označených dat stejným způsobem, jako u vzorku Mar1A. Soubor s označenými daty byl získán analogicky, jak je popsáno v kapitole 3.3.1.



Obrázek 33 Mapa minerálů vzorku Mar1B vytvořená systémem TESCAN TIMA.

3.4 Algoritmus trénování klasifikačního modelu

Zvoleným klasifikačním modelem je již zmíněná konvoluční neuronová síť (CNN). Konkrétní implementace byla vytvořena na základě algoritmu D. Kordy *et al.* na univerzitě v Helsinkách [42]. Ten byl vytvořen za účelem vytvoření klasifikačního modelu pro klasifikování a predikci složení asteroidů na základě jejich reflektančních spekter. Algoritmus trénuje CNN pomocí iteračních algoritmů zpětné propagace a úpravy gradientu. Blíže jsou struktura a trénování CNN popsány v kapitole 2.2.2. Algoritmus byl naprogramován v jazyce Python a standardně využívá knihovnu Keras a optimalizační algoritmus Adam [43]. Algoritmus byl upraven pro potřeby LIBS spekter a byly změněny hyperparametry pro trénování nových modelů. Příslušné skripty jsou součástí přílohy 3.

Neuronová síť použije na vstupu spektrum, které se následně šíří jednotlivými vrstvami, které ho nelineárně transformují. Každá vrstva se skládá z jednotlivých výpočetních jednotek (neuronů). Parametry transformací jsou postupně zlepšovány a tím dochází k učení. Označíme-li si vstupy jako matici \mathbf{h} a výstupy jako matici \mathbf{o} , pak můžeme transformaci mezi nimi zapsat jako

$$\mathbf{o} = f(\mathbf{Wh} + \mathbf{b}), \quad (1)$$

kde W jsou váhy, b je zkreslení a f je nelineární aktivační funkce. Parametry, které se trénují, jsou váhy a zkreslení všech vrstev. Volba aktivační funkce a struktura vrstev je naproti tomu považována za parametr návrhu modelu. Výstupem poslední vrstvy je vektor pravděpodobností příslušnosti do definovaných tříd.

3.4.1 Trénování klasifikačního modelu

Soubor s označenými daty byl rozdělen na trénovací, validační a testovací data. Struktura výsledného klasifikačního modelu a hyperparametry (viz kapitola 2.2) byly zvoleny na základě výsledků klasifikace validačních dat za použití náhodných kombinací struktur a hodnot hyperparametrů z určitého intervalu. Tímto způsobem bylo natrénováno 50 modelů, z nichž ten, který měl nejmenší střední kvadratickou odchylku (RMSE) validace, byl zvolen jako finální. Parametry související s návrhem struktury modelu jsou uvedeny v tabulce 3. Aby bylo

zabráněno nadměrnému přizpůsobení („*overfitting*“) trénovacích dat při transformaci v jednotlivých vrstvách, byly použity dva způsoby regularizace. Pro váhy a zkreslení byla použita metoda L1 (absolutní hodnota) podporuje malé hodnoty vah. Dále byla použita takzvaná „dropout“ regularizace, která v průběhu trénování náhodně nastaví některá propojení mezi neurony na nulu tím je zruší. Mimo to byla mezi vrstvami použita takzvaná „normalizace po dávce“ (anglicky Batch Normalization), která zajišťuje větší stabilitu a robustnost modelu a zrychluje trénování. Významným hyperparametrem pro trénování klasifikačního modelu je také míra učení (angl. learning rate), která řídí, do jaké míry se mohou upravovat váhy s hledem na gradient funkce ztrát. V základu míra učení určuje velikost kroku změn při optimalizačním procesu. Je-li krok příliš velký, proces trénování se může stát nestabilním. Je-li zase příliš malý, trénování může trvat déle a může se zaseknout na některém z lokálních minim místo globálního.

Tabulka 3 Zvolené hyperparametry pro trénování klasifikačního modelu.

Typ modelu	CNN
Počet skrytých vrstev	2
Počet uzlů v každé vrstvě	[6, 2]
Šířka kernelu	5
Aktivační funkce skrytých vrstev	ReLU
Aktivační funkce výstupní vrstvy	Softmax
„dropout rate“ mezi vstupy a první skrytou vrstvou	0
„dropout rate“ mezi skrytými vrstvami	0,3
„dropout rate“ mezi druhou skrytou vrstvou a výstupní vrstvou	0,4
Optimalizační algoritmus	Adam
Počet epoch	50
Velikost jedné dávky	8
Míra učení	0.0005

Finální struktura modelu se skládá ze dvou skrytých konvolučních vrstev a jedné výstupní vrstvy. Obě konvoluční vrstvy využívají aktivační funkci ReLU. Výstupní vrstva jako aktivační funkci používá Softmax (2). První skrytá konvoluční vrstva má 6 kernelů a druhá 2. Výsledný natrénovaný model je následně možné použít pro automatickou klasifikaci neznámých (neoznačených) dat. Výstupem klasifikace je pak vektor pravděpodobností příslušnosti do všech definovaných tříd, tedy v tomto případě minerálů. Modelů se stejnou strukturou lze natrénovat mnoho a pouze měnit vstupní označená data. Každý takovýto model pak bude mít jinou spolehlivost. V rámci této diplomové práce bylo natrénováno několik různých modelů na základě různých dat či jejich kombinací. Jednotlivé modely jsou srovnány v následujících kapitolách. Výstupní vektory pravděpodobností jsou ukládány do souboru hdf5 spolu s příslušnými prostorovými souřadnicemi pro snadnější následnou interpretaci výsledků.

$$f(x)_i = \frac{e^{x_i}}{\sum_{j=1}^N e^{x_j}} \quad (2)$$

3.5 Trénování modelů a klasifikace dat

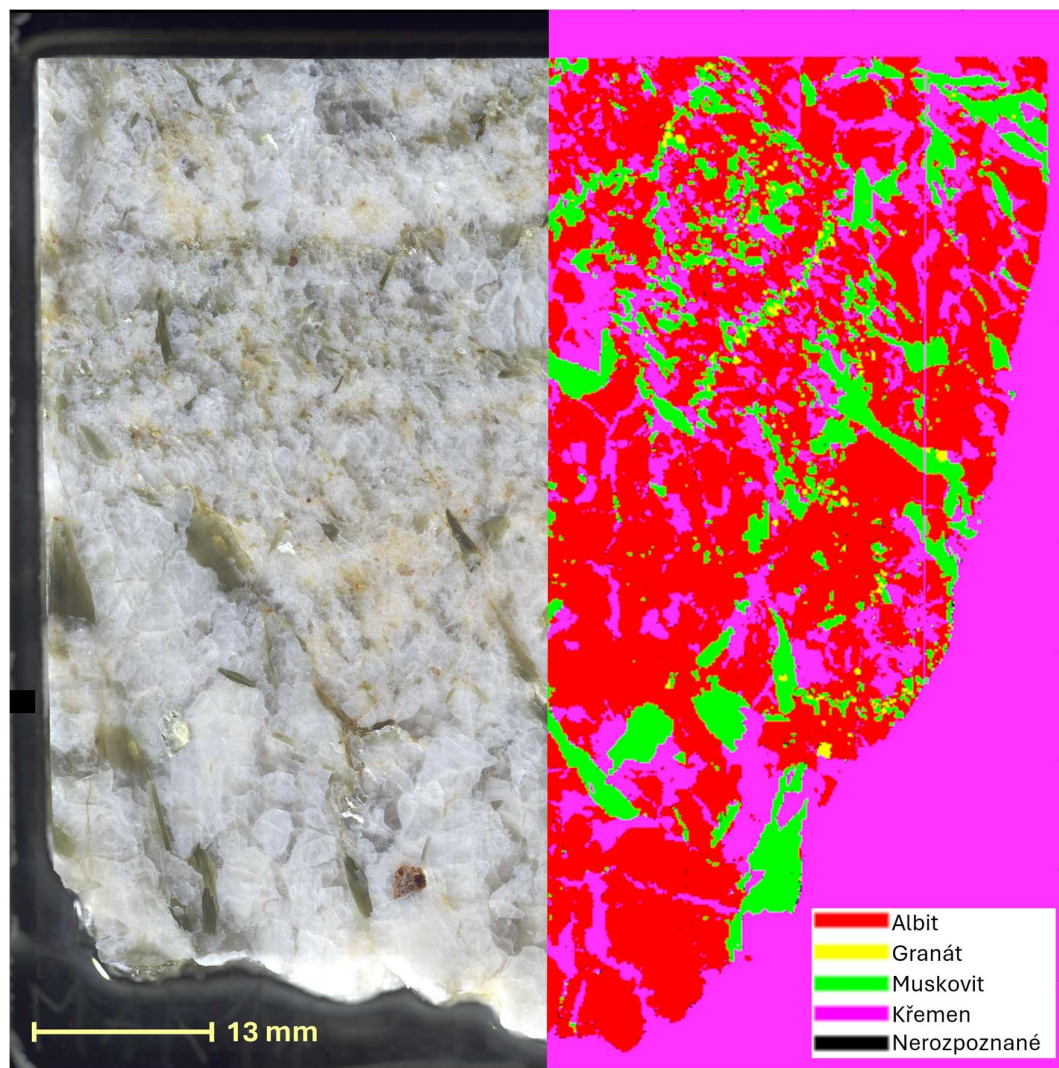
3.5.1 Vzorek Mar1A

Pro natrénování prvního klasifikačního modelu byla použita data ze vzorku Mar1A, která byla pouze částečně zredukovaná procesem popsaným v kapitole 3.2. Proces označení dat je podrobně popsán v kapitole 3.3.1. Aby bylo možné relevantně určit spolehlivost vytvořeného klasifikačního modelu, byla celá mapa rozdělena na dvě poloviny. Označená spektra byla pak vybrána pouze z levé poloviny, zatímco všechna data z pravé poloviny byla použita jako neznámá data, která pak hotový klasifikační model vyhodnocoval. Pokud by byla data použitá pro trénování klasifikačního modelu obsažená i v souboru s neznámými daty, klasifikační model by je pak vyhodnotil se spolehlivostí 100 %, což by ovlivnilo celkové skóre.

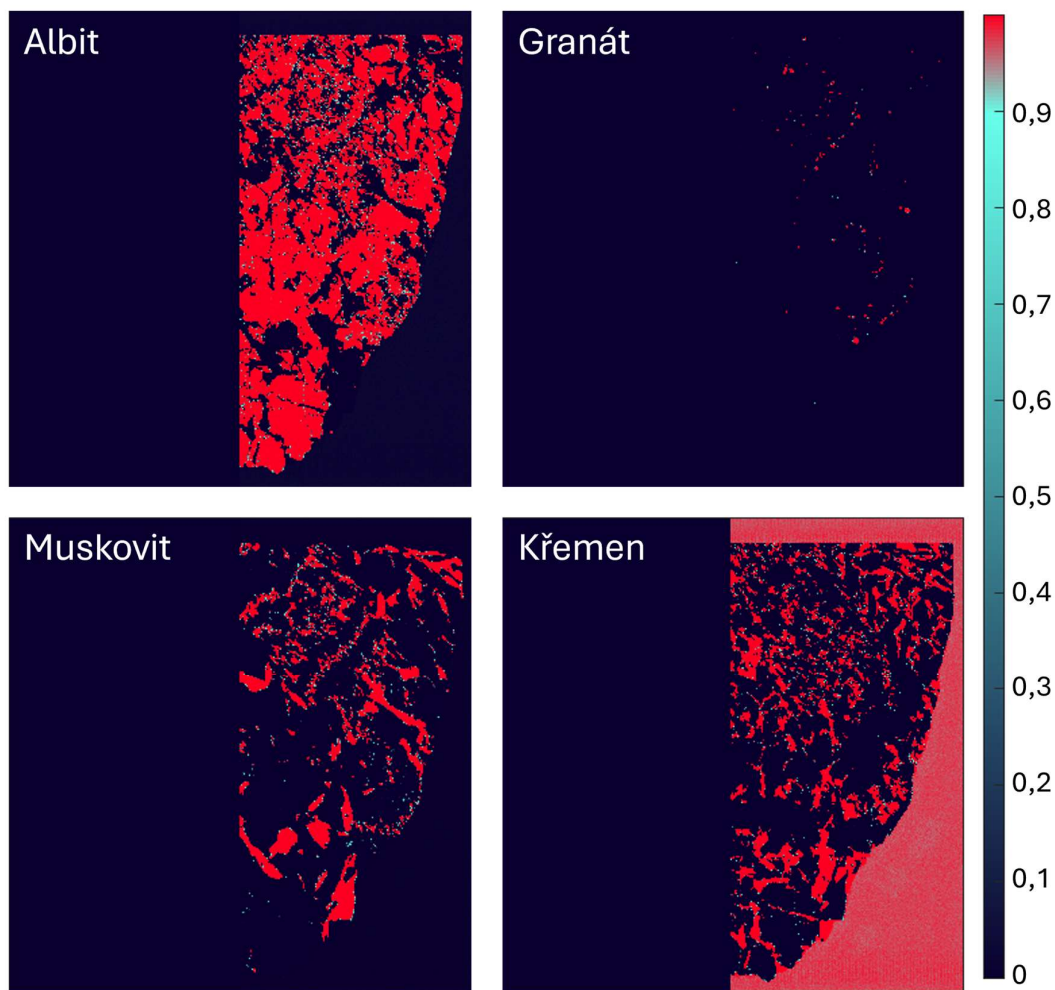
Natrénovaný model byl použit pro klasifikaci neoznačených dat, tedy dat z pravé poloviny vzorku Mar1A. Výsledná klasifikovaná mapa je na obrázku 34. Mapa byla vytvořena na základě výsledných vektorů pravděpodobností. Každému bodu

přísluší jeden vektor pravděpodobností příslušnosti do všech tříd minerálů. Každý bod mapy byl vybarven podle toho, do které třídy byl klasifikován s příslušností více než 70 %. Skript pro tvorbu klasifikovaných map byl napsán v prostředí MATLAB a je součástí přílohy 4. V legendě oproti obrázku s maskou (Obrázek 29) přibyla položka „nerozpoznané“ označená černou barvou. Tyto černé body představují spektra, která model nedokázal klasifikovat se spolehlivostí větší, než 70 %. Tyto body tvoří méně než 1 % celkového počtu bodů. Dále je možné si všimnout, že pozadí vzorku model vyhodnotil chybně jako křemen. Žádný model nedokáže klasifikovat třídu, kterou nezná a jejíž označená data nebyla použita pro trénování. V případě vzorku Mar1A nebyla součástí označených dat žádná data z pozadí, nicméně bylo předpokládáno, že model vyhodnotí body pozadí jako nerozpoznané. Ten však vyhodnotil spektra pozadí jako křemen se spolehlivostí větší, než 97 %. Pravděpodobná příčina toho je, že vzorky jsou připevněné na skleněných destičkách a spektra skla mohou mít některé podobné rysy, jako spektra křemene.

Kromě mapy minerálů bylo zjišťováno, jak se pravděpodobnost příslušnosti do tříd jednotlivých minerálů lišila v rámci zrn, tedy jestli byly nějaké rozdíly mezi centrálními oblastmi zrny a jejich hranicemi. Za tímto účelem byly pro každý minerál vykresleny mapy spolehlivosti, se kterou je model klasifikoval (Obrázek 35). Tyto mapy však neukázaly žádné souvislosti se spolehlivostí klasifikace a polohou bodu v rámci zrna. Skript pro tvorbu map spolehlivosti byl napsán v prostředí MATLAB a je součástí přílohy 5.



Obrázek 34 Mapa automaticky klasifikovaných minerálů vzorku Mar1A.



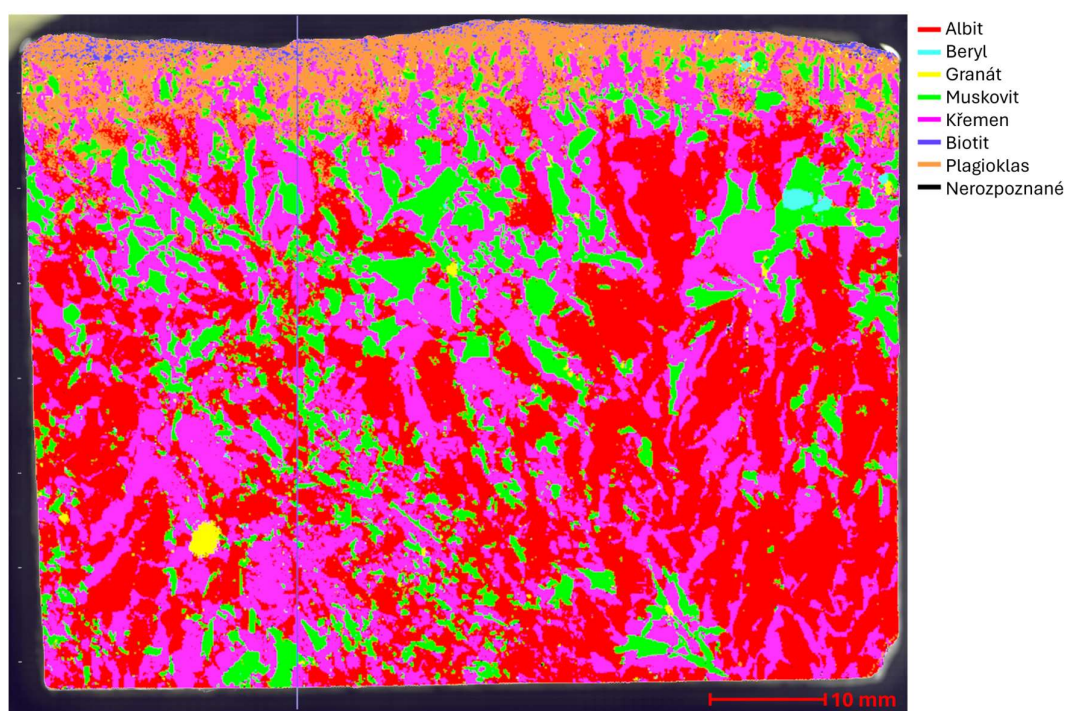
Obrázek 35 Mapy spolehlivosti klasifikace jednotlivých minerálů.

3.5.2 Vzorek Mar1B

Vzorek Mar1B obsahuje více druhů minerálů než vzorek Mar1A. Nebylo tedy možné pro klasifikaci použít dříve natrénovaný model a bylo zapotřebí vytvořit nový, který bude zahrnovat všechny přítomné minerály. U vzorku Mar1B byl postup klasifikace ve většině bodů stejný, jako u Mar1A, nicméně v některých bodech se lišil. V tomto případě byly jednak zohledněny zkušenosti z předchozího klasifikačního procesu, ale i využity externí zdroje informací, které vedly k přesnějšímu výsledku. Pro trénování byla, stejně jako v předchozím případě, použita pouze částečně redukovaná data. Proces výběru označených dat je popsán v kapitole 3.5.2.

Pro trénování nového modelu již nebyla provedena optimalizace struktury CNN a hyperparametrů. Byly použity stejné hodnoty a stejná struktura jako v předchozím případě, jelikož se tato kombinace prokázala jako spolehlivá. Nový model byl však natrénován na nových datech s přidáním označených dat tří nových druhů minerálů a také s označenými daty pozadí.

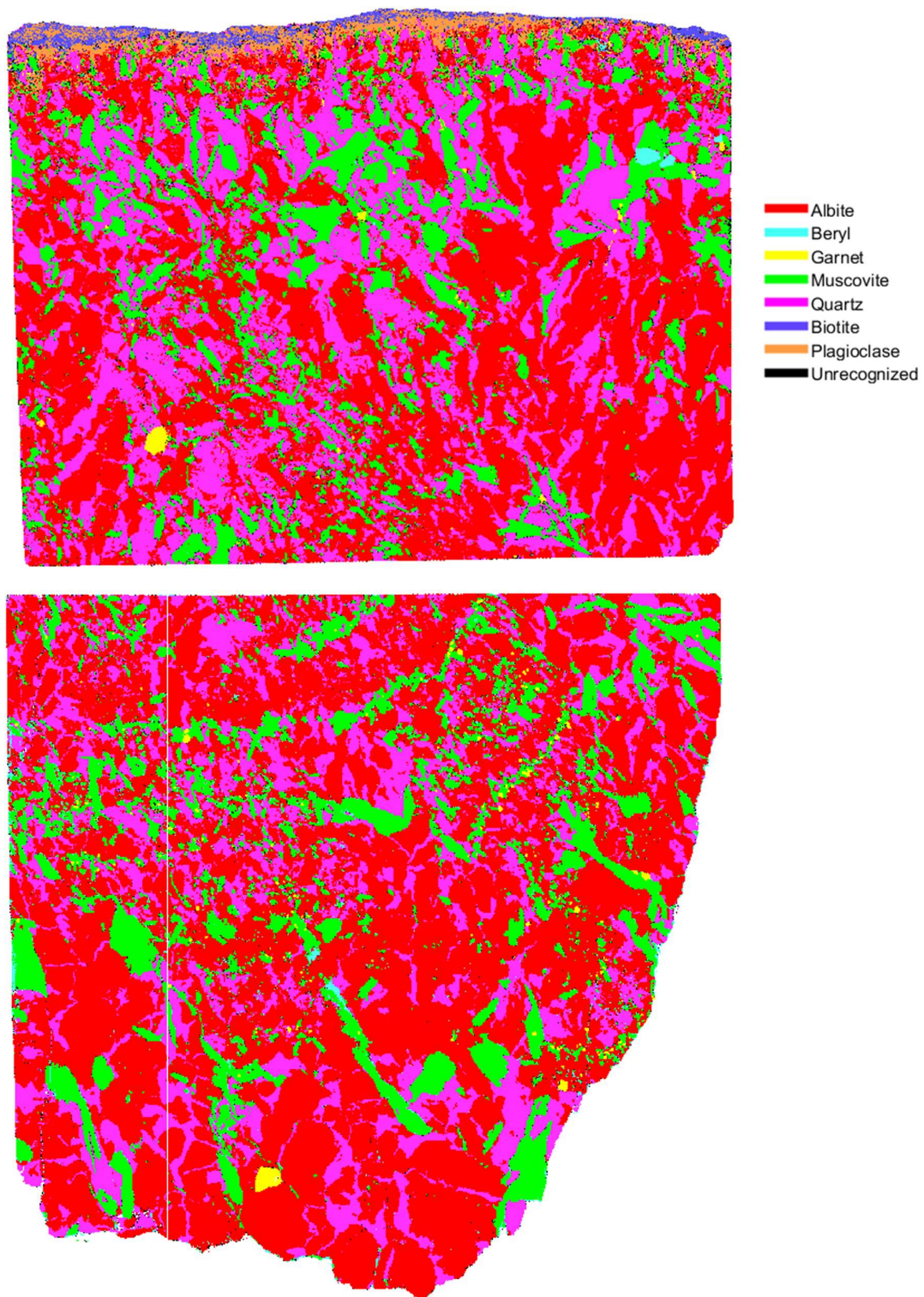
Na rozdíl od předchozího modelu byl nový model použit pro klasifikaci všech označených i neoznačených dat, aby vznikla celistvá mapa vzorku. Skóre modelu může být tímto méně relevantní, nicméně v případě map je spíše než čísla důležitá samotná grafická interpretace výsledků. Výsledná mapa je na obrázku 36.



Obrázek 36 Mapa automaticky klasifikovaných minerálů vzorku Mar1B.

3.5.3 Kombinace dat z obou vzorků

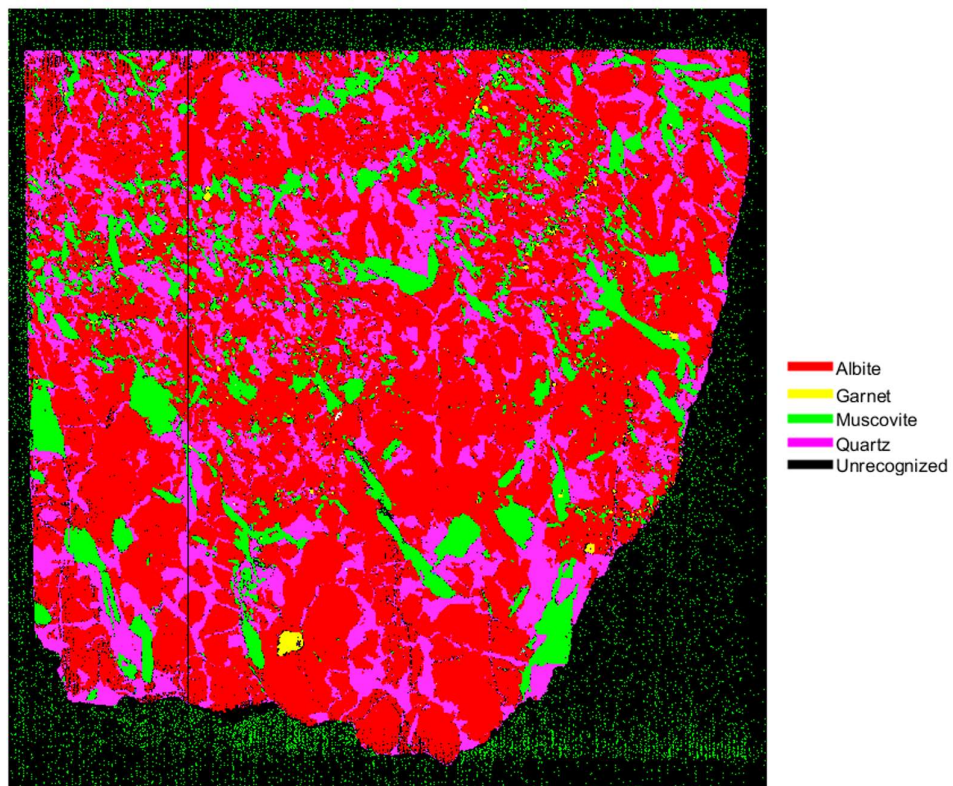
Aby byl natrénovaný klasifikační model univerzálnější, je vhodné pro trénování použít data z obou vzorků. Označená data obou vzorků použita pro natrénování předchozích dvou modelů byla v tomto případě spojena a použita pro natrénování nového modelu. Výsledné klasifikované mapy obou vzorků jsou na obrázku 37.



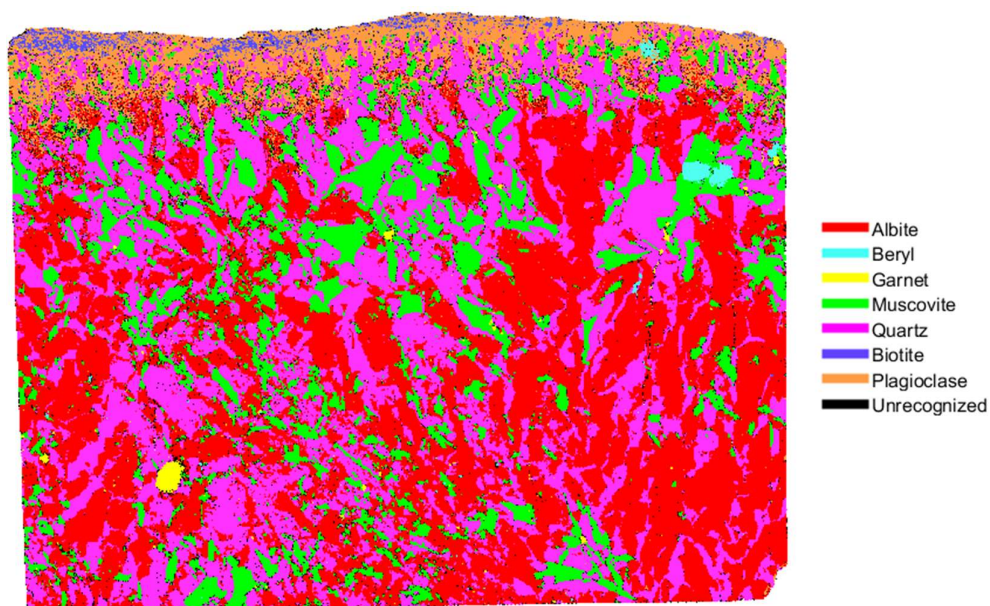
Obrázek 37 Automaticky klasifikované mapy minerálů vzorků Mar1A a Mar1B. Použitý klasifikační model byl natrénován na datech z obou vzorků.

3.5.4 Redukovaná data pomocí PCA

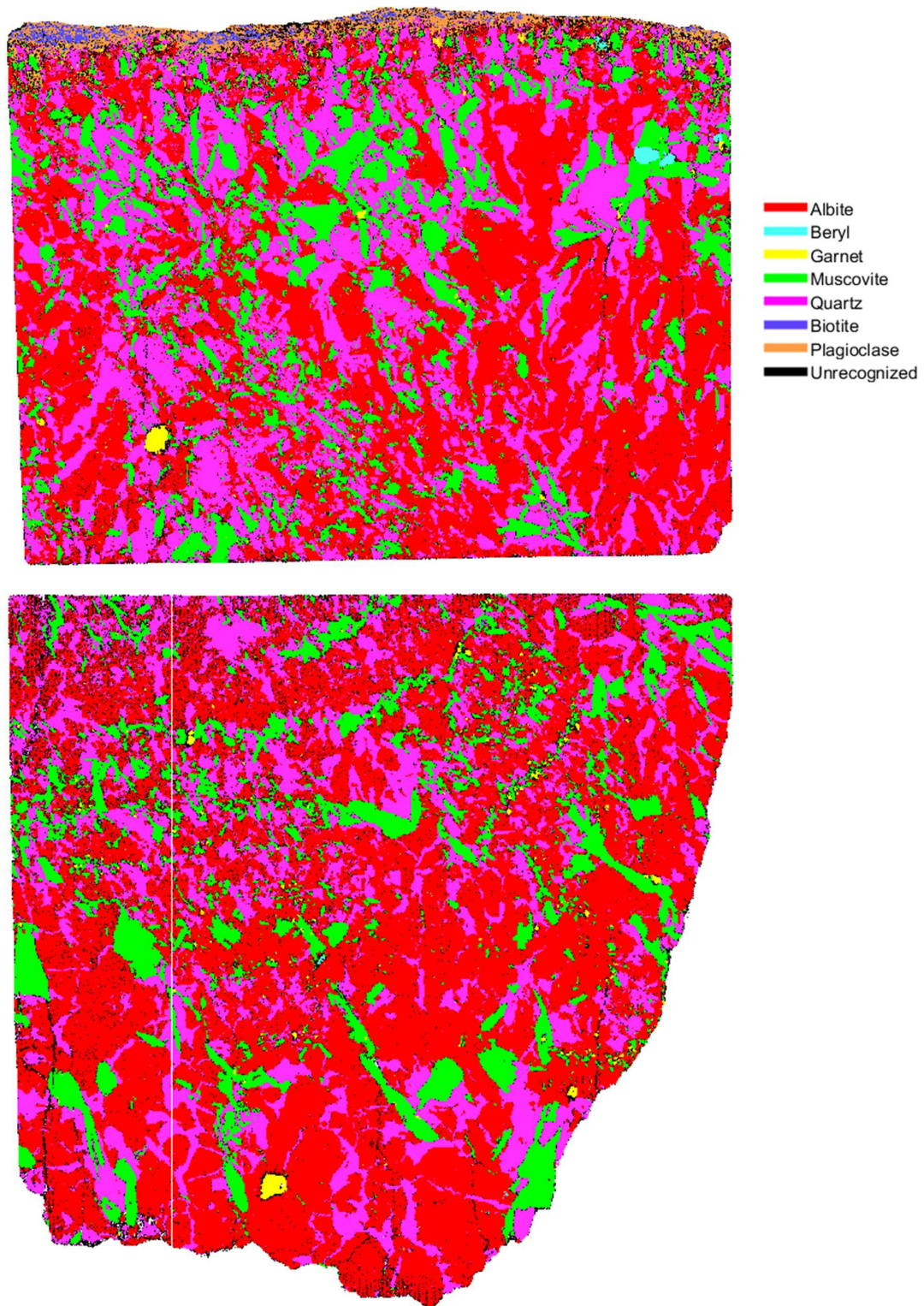
Poslední modely byly natrénovány pomocí označených dat zredukovaných pomocí metody PCA. Nejprve byly natrénovány modely pro každý vzorek zvlášť. Poté byl ještě natrénován poslední model pomocí dat z obou vzorků dohromady. Výhodou provedení redukce dimenzinality pomocí metody PCA je, že mají všechna data stejný počet proměnných. Soubory obsahující takováto data mají zároveň oproti nezredukovaným datům malý objem a trénování i následná klasifikace jsou výrazně rychlejší a výpočetně méně náročné. Výsledné klasifikované mapy jsou na obrázcích níže. Na obrázku 38 je možné si všimnout černého pozadí. U vzorku Mar1A totiž, stejně jako v kapitole 3.5.1, nebyla pro trénování použita označená data pozadí a model je tedy nezná. V tomto případě, na rozdíl od obrázku 34, je pozadí z velké části vyhodnoceno jako nerozpoznané, což je validnější výsledek. Vypovídá to o tom, že PCA dokáže v některých případech odstranit nerelevantní informace a zpřesnit tak natrénovaný model.



Obrázek 38 Mapa automaticky klasifikovaných minerálů vzorku Mar1A. Klasifikační model byl natrénován na datech ze vzorku Mar1A redukováných metodou PCA



Obrázek 39 Mapa automaticky klasifikovaných minerálů vzorku Mar1B. Klasifikační model byl natrénován na datech ze vzorku Mar1B redukováných metodou PCA



Obrázek 40 Automaticky klasifikované mapy minerálů vzorků Mar1A a Mar1B. Použitý klasifikační model byl natrénován na datech z obou vzorků. Data byla redukována metodou PCA.

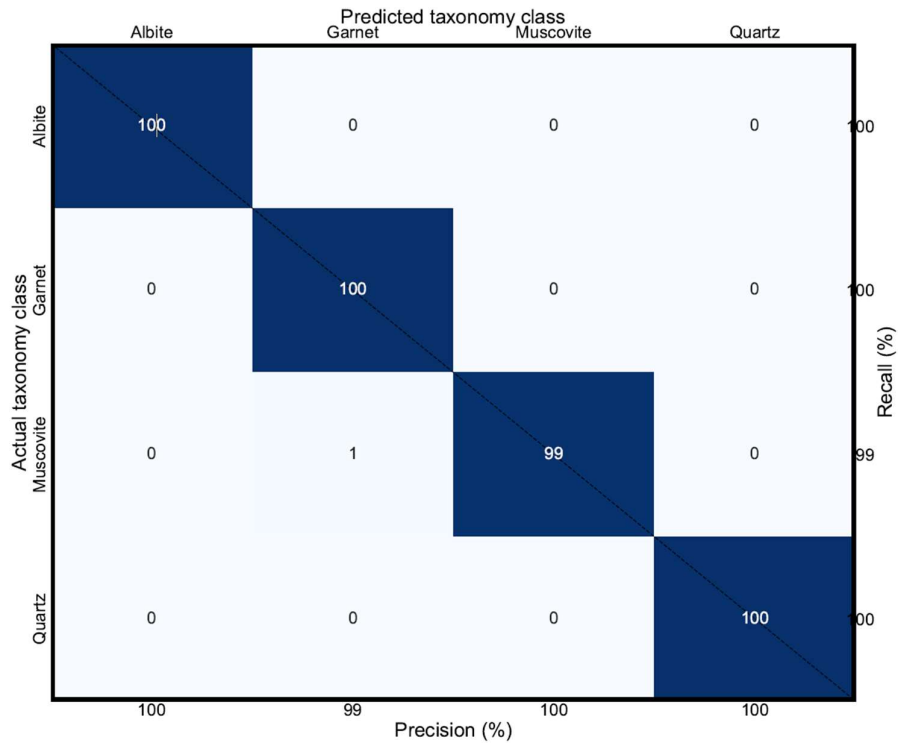
3.5.5 Porovnání modelů

V předcházejících podkapitolách byly stručně popsány jednotlivé natrénované modely a výsledné mapy automaticky klasifikovaných minerálů. Jednotlivé mapy se mohou zdát na první pohled velice podobné. Je tedy vhodné porovnat jednotlivé modely kvalitativně na základě jejich spolehlivosti, času trénování nebo podílu nerozpoznaných bodů. Dobrým ukazatelem kvality modelu jsou také matice záměn, které ukazují, ve kterých případech model chybně klasifikoval minerál a se kterým minerálem ho zaměnil. Matice záměn jsou založené na označených testovacích, validačních nebo trénovacích datech. Nejvíce vypovídající hodnotu mají matice vytvořené z testovacích dat, protože testovací data se vyhodnocují až na samotném závěru trénovacího procesu a natrénovaný model je ještě nezná. Cílem je, aby bylo co nejvíce minerálů přítomných na diagonále matice. V tabulce 4 je číselné srovnání všech výše zmíněných natrénovaných modelů a jejich příslušné matice záměn.

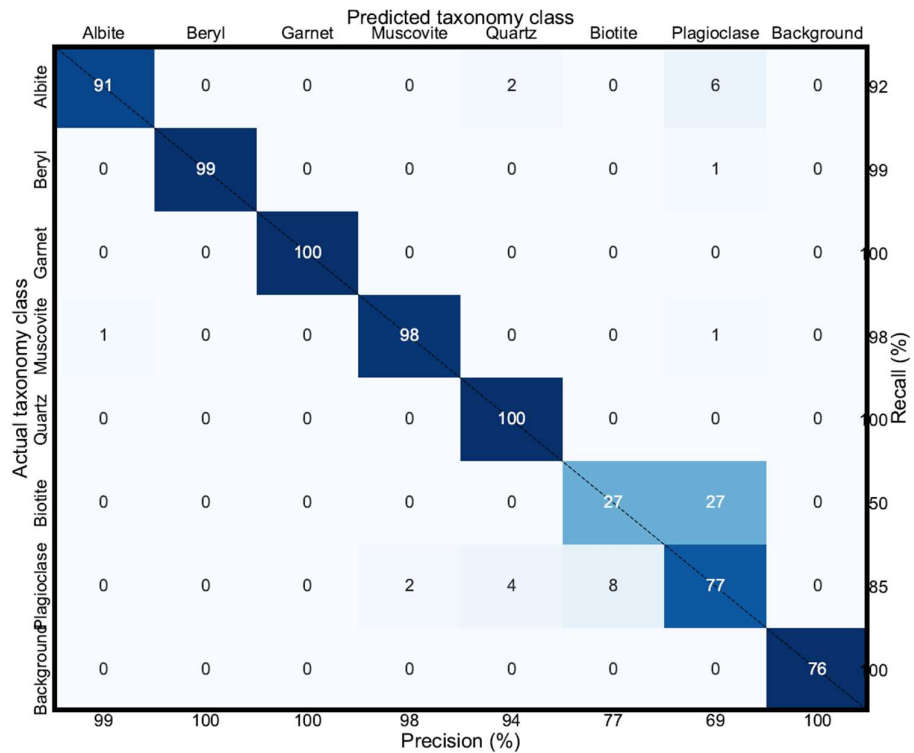
Tabulka 4 Srovnání natrénovaných modelů.

Trénováno na datech	Přesnost modelu			Doba trénování jedné epochy	Podíl nerozpoznaných bodů [%]	Číslo obrázku matice záměn
	Trénovací data	Validační data	Testovací data			
Mar1A	1	1	0,998	13 ms	0,95	41
Mar1B	0,947	0,927	0,928	14 ms	1,86	42
Mar1A + Mar1B	0,998	0,932	0,896	14 ms	0,73 na Mar1A 1,29 na Mar1B	43
Mar1A PCA	0,975	0,990	0,980	2 ms	28,47	44
Mar1B PCA	0,918	0,938	0,903	2 ms	2,25	45
Mar1A PCA + Mar1B PCA	0,950	0,932	0,928	2 ms	5,03 na Mar1A 3,44 na Mar1B	46

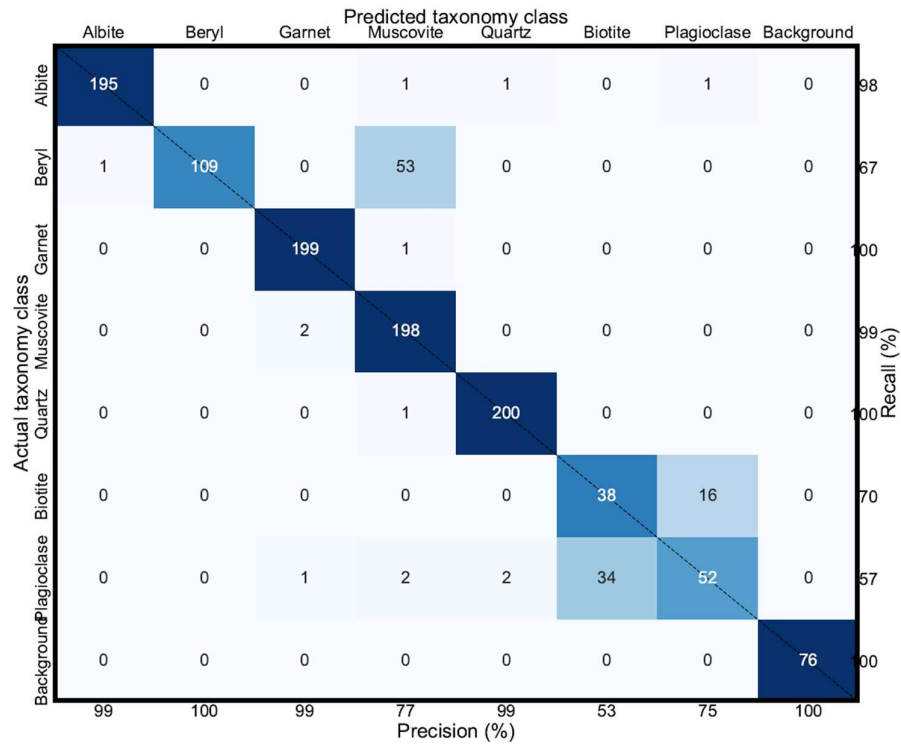
Z tabulky vyplývá, že všechny natrénované klasifikační modely jsou poměrně hodně přesné. Nejpřesnější jsou modely trénované pouze na datech ze vzorku Mar1A, protože v něm byly identifikovány pouze 4 třídy minerů a označená data byla navíc vybírána z oblastí velkých zrn, což zvýšilo pravděpodobnost, že budou vybraná data označena správně. Na rozdíl od toho má vzorek Mar1B daleko menší zrna a zejména u minerálů nacházejících se blízko povrchu (plagioklas a biotit) a bylo daleko obtížnější data správně označit. To potvrzují i matice záměny na obrázcích 42, 43, 45 a 46, které odpovídají modelům trénovaným na datech obsahujících označená data ze vzorku Mar1B. Zde je možné si všimnout, že plagioklas a biotit jsou mezi sebou často zaměňovány. To je v tomto případě způsobeno spíše chybným výběrem označených dat než tím, že by od sebe oba minerály byly špatně rozlišitelné. Navíc může dojít při měření k ablaci na rozhraní dvou zrn. Spektra z těchto bodů jsou pak nesměrodatná a není vhodně je použít jako označená data pro trénování. V tomto případě by bylo vhodné naměřit relevantní označená data buď na surových minerálech, nebo na vzorcích s většími zrny daných minerálů, a ty pak přidat do databáze spekter a použít je pro trénování. Z tabulky dále vyplývá, že u modelů trénovaných na datech redukovaných metodou PCA dochází k významné úspoře času trénování. V tabulce je také možné si všimnout vysokého podílu nerozpoznaných bodů u modelu trénovaného na datech ze vzorku Mar1A redukovaných metodou PCA. Výsledná mapa klasifikovaná tímto modelem je na obrázku 38. Zde je možné si všimnout, že většina nerozpoznaných bodů tvoří pozadí vzorku. Důvod nerozpoznání bodů pozadí je vysvětlen v příslušné kapitole 3.5.4.



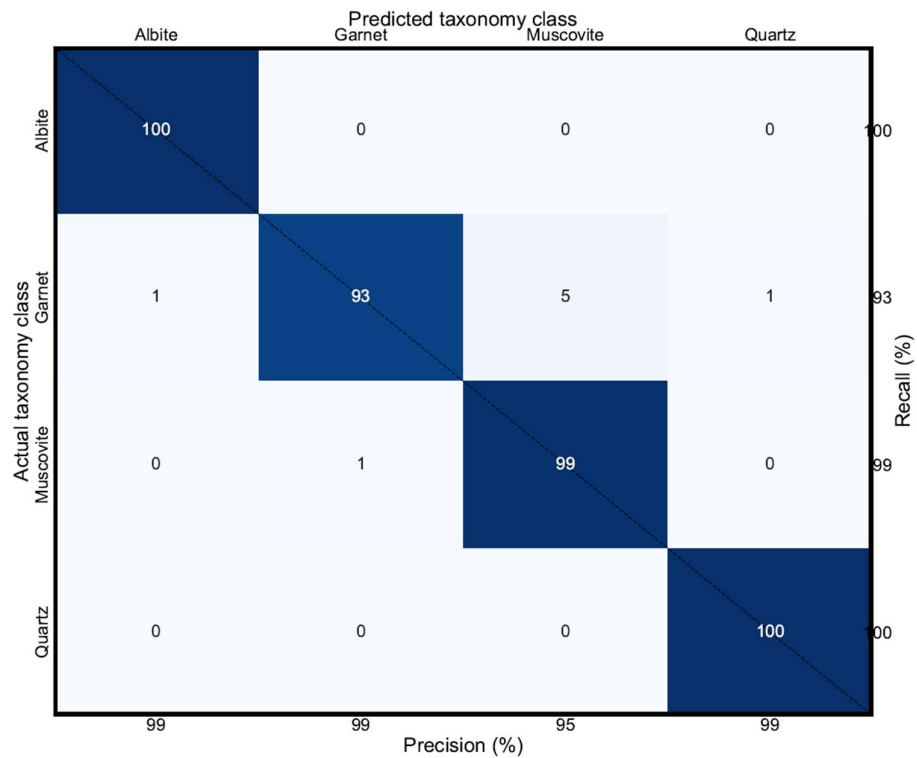
Obrázek 41 Matice záměn modelu trénovaného na částečně redukováných datech ze vzorku Mar1A.



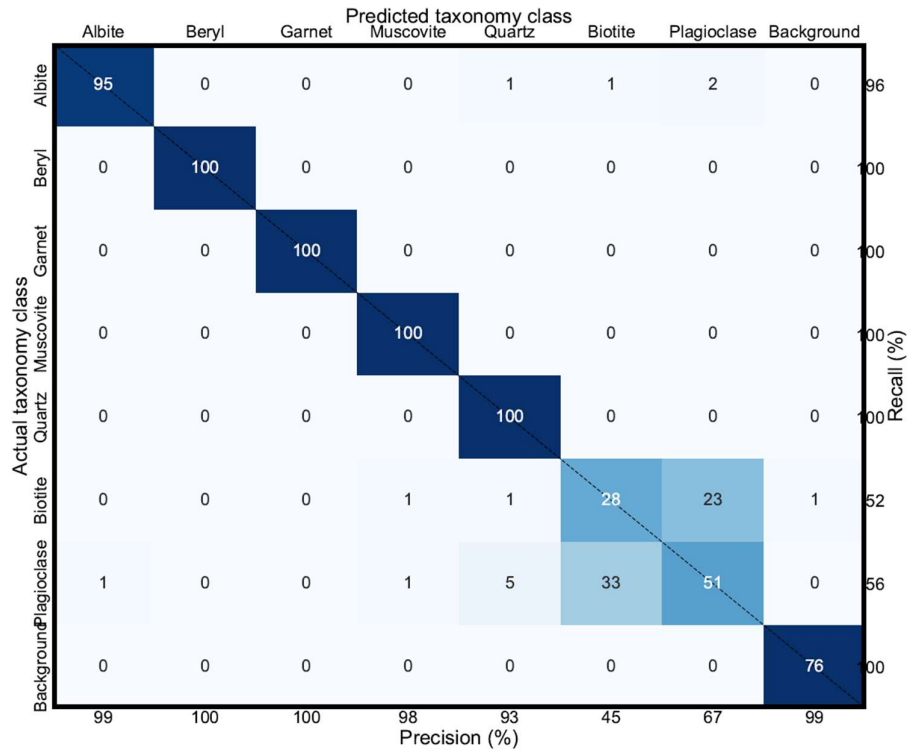
Obrázek 42 Matice záměn modelu trénovaného na částečně redukováných datech ze vzorku Mar1B.



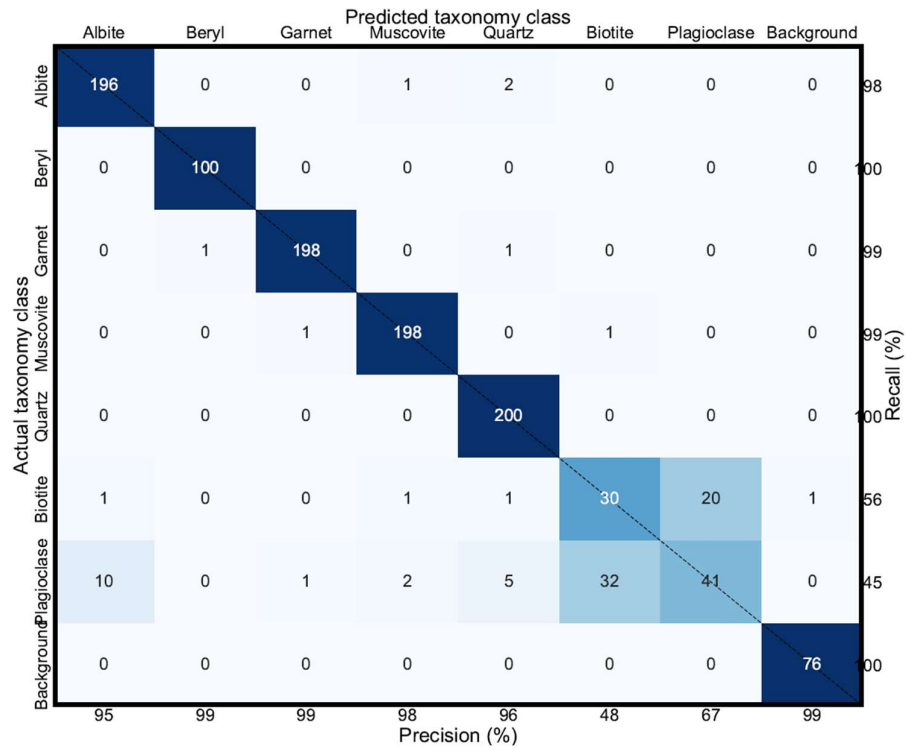
Obrázek 43 Matice záměn modelu trénovaného na částečně redukováných datech ze vzorku Mar1A a Mar1B.



Obrázek 44 Matice záměn modelu trénovaného na datech redukováných metodou PCA ze vzorku Mar1A.



Obrázek 45 Matice záměn modelu trénovaného na datech redukováných metodou PCA ze vzorku Mar1B.



Obrázek 46 Matice záměn modelu trénovaného na datech redukováných metodou PCA ze vzorku Mar1A a Mar1B

Závěr

Předmětem této diplomové práce bylo nalézt způsob, jak automaticky klasifikovat minerály v geologických vzorcích. Za tímto účelem byly ústavem geologických věd Masarykovy univerzity zapůjčeny vzorky hornin. Jedná se o granitické pegmatity z lokality Maršíkov. Pegmatity jsou charakteristické vysokou mírou chemické a texturní rozmanitosti a obsahují mnoho chemických prvků, které jsou jinak v kontinentální zemské kůře vzácné. Takovými prvky jsou například Li nebo Be. Konkrétní zapůjčené vzorky jsou navíc specifické i svojí velikostí, díky čemuž mohou být některé metody chemické analýzy, které se v geologii tradičně používají, nevhodnou volbou.

Metoda LIBS se v geologii těší stále většímu zájmu, a to zejména pro její jednoduchost, univerzálnost použití a rychlost měření. Standardně používané metody chemické analýzy mohou v některých aspektech metodu LIBS předčít, ale je to právě ten kompromis, který metoda LIBS nabízí, který může být v mnoha aplikacích postrádaný. Metoda LA ICP-MS zajisté dosahuje větší míry citlivosti než LIBS, a elektronová mikrosonda zase umožňuje dosažení nepřekonatelného rozlišení. Oba tyto systémy jsou však výrazně složitější a nákladnější jak na výrobu, tak na provoz. U Ramanovy spektroskopie může být limitující příliš slabý signál, jehož zesílení může vést až ke spálení vzorku. Metoda μ XRF zase, stejně jako ostatní zmíněné metody, není schopná detekovat některé lehké prvky, kterými jsou například již dříve zmíněné Li nebo Be. Metoda LIBS je schopná detekovat všechny chemické prvky a poskytuje navíc rychlé mapování s dostatečným rozlišením. Díky tomu se jeví jako ideální metoda analýzy geologických vzorků.

Výsledkem metody LIBS je charakteristické spektrum, které je specifické pro každý materiál a můžeme jej chápat jako jakýsi otisk prstu dané látky. Každý prvek emituje světlo o jiné vlnové délce. Detekcí intenzity spektrálních čar odpovídajících vlnovým délkám, na kterých vyzařují dané prvky, můžeme určit přítomnost prvku v látce. Ač se může zdát, že na základě znalosti chemického složení je jednoduché rozlišit jednotlivé minerály ve vzorku, není tomu vždy tak. Metoda LIBS sice dokáže spolehlivě detekovat přítomnost prvků, nicméně určení jejich koncentrací je o poznání složitější. To způsobuje mimo jiné i vliv matrice, díky kterému jsou

výsledky měření s různými podmínkami mezi sebou jen velmi obtížně porovnatelná z hlediska koncentrací. Některé minerály mohou mít velice podobné chemické složení lišící se od sebe právě jen v koncentracích jednotlivých prvků. Mimo to je také potřeba brát v úvahu fakt, že pokud je mapován velký vzorek s vysokým rozlišením, bude obsahovat velké množství bodů, a tedy i velké množství spekter. Ruční klasifikace by v takovém případě byla velice neefektivní. Díky tomu vznikl požadavek na automatizaci celého klasifikačního procesu, a to právě některou z metod strojového učení.

Vybranou metodou strojového učení byla v tomto případě konvoluční neuronová síť (CNN). Algoritmus pro natrénování klasifikačního modelu vychází z práce D. Kordy *et al.* [42], který vytvořil algoritmus pro trénování CNN pro klasifikaci asteroidů na základě jejich reflektančních spekter. Algoritmus byl upraven pro potřeby trénování klasifikačního modelu na základě LIBS spekter. Spektra použita pro trénování byla naměřena na již zmíněných vzorcích pegmatitů. U naměřených spekter byl nejprve oříznut rozsah vlnových délek a následně sníženo jejich rozlišení. Díky tomu bylo jednoduše dosaženo významné redukce velikosti vstupních dat pro trénování klasifikačního modelu, a tím snížena výpočetní náročnost a doba trvání celého procesu. Pro ještě větší redukci objemu dat byla navíc provedena PCA pro 15 hlavních komponent. Následně byla z oběma způsoby redukováných souborů dat vybrána označená data, na nichž byly výsledné klasifikační modely natrénovány. Jednotlivé klasifikační modely byly poté použity pro vytvoření map automaticky klasifikovaných vzorků a porovnány mezi sebou.

Výsledky automatické klasifikace pomocí CNN se v rámci použitých vzorků jeví jako velmi slibné. Některé klasifikační modely jsou schopné klasifikovat minerály se spolehlivostí přes 99 %. Standardně se přesnost modelů pohybuje nad 90 %. Žádná metoda strojového učení bohužel nedokáže klasifikovat něco, co nezná. Vytvořený klasifikační model tedy nikdy nebude schopný určit nic víc, než 7 přítomných minerálů. Aby bylo možné navrženou metodu použít do budoucna univerzálně, je zapotřebí vytvořit daleko větší databázi označených spekter všech minerálů a tu použít pro trénování klasifikačního modelu. Tato práce nicméně poskytuje návod, jak postupovat, aby takováto databáze mohla vzniknout.

Bibliografie

- [1] HARMON, R. S.; LAWLEY, C. J. M.; WATTS, J.; HARRADEN, C.; SOMERS, A. M. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy-An emerging analytical tool for mineral exploration. online. *Minerals (Basel)*. 2019, roč. 9, č. 12, s. 718. ISSN 2075-163X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/min9120718>. [cit. 2024-02-20].
- [2] HARMON, R. S.; REMUS, J.; MCMILLAN, N. J.; MCMANUS, C.; COLLINS, L. et al. LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. online. *Applied geochemistry*. 2009, roč. 24, č. 6, s. 1125-1141. ISSN 0883-2927. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.02.009>. [cit. 2024-02-20].
- [3] FABRE, C. Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis for geology: A critical review. online. *Spectrochimica acta. Part B: Atomic spectroscopy*. 2020, roč. 166, s. 105799. ISSN 0584-8547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105799>. [cit. 2024-03-01].
- [4] CREMERS, D. a RADZIEMSKI, L. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0-470-09299-8.
- [5] CONNORS, B.; SOMERS, A. a DAY, D. Application of Handheld Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) to Geochemical Analysis. online. *Applied spectroscopy*. 2016, roč. 70, č. 5, s. 810-815. ISSN 0003-7028. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/0003702816638247>. [cit. 2024-03-05].

- [6] HITZ, C. B.; EWING, J. J. (James J.) a HECHT, J. *Introduction to laser technology*. 4th ed. John Wiley & Sons: IEEE Press, 2012. ISBN 978-0-470-91620-9.
- [7] MIZIOLEK, A. W.; PALLESCHI, V. a SCHECHTER, I. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. ISBN 0-521-85274-9.
- [8] NOVOTNÝ, J. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2012.
- [9] GIBBON, P. *Introduction to Plasma Physics*. online. 2020. Dostupné z: <https://arxiv.org/abs/2007.04783>.
- [10] GOLDSTON, R. J a RUTHERFORD, P. H. *Introduction to plasma physics*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1997. ISBN 0-7503-0183-X.
- [11] VÍTKOVÁ, G. *Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) vzdálených objektů*. Disertační práce, vedoucí Karel NOVOTNÝ. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2015. Dostupné také z: <https://is.muni.cz/th/b10me/>. Obr. 3.
- [12] ŠRENK, D. *Vizualizace spektroskopických dat pomocí metody analýzy hlavních komponent*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2019.
- [13] NIST. online. In: NIST Atomic Spectra Database. 2015. Dostupné z: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [14] SINGH, J. P a THAKUR, S. N. *Laser-induced breakdown spectroscopy*. 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-51734-0.

- [15] BRUNNBAUER, L.; GAJARSKA, Z.; LOHNINGER, H. a LIMBECK, A. A critical review of recent trends in sample classification using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). online. *TrAC, Trends in analytical chemistry (Regular ed.)*. 2023, roč. 159, s. 116859. ISSN 0165-9936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116859>.
- [16] KÉPEŠ, E.; POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; MODLITBOVÁ, P. a KAISER, J. Influence of baseline subtraction on laser-induced breakdown spectroscopic data. online. *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2018, roč. 33, č. 12, s. 217-2115. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c8ja00209f>.
- [17] POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; HRDLIČKA, A.; VRÁBEL, J.; ŠKARKOVÁ, P et al. Impact of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data normalization on multivariate classification accuracy. online. *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2017, roč. 32, č. 2, s. 277-288. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c6ja00322b>.
- [18] OFNER, J. a LOHNINGER, H. Multisensor hyperspectral imaging as a versatile tool for image-based chemical structure determination. *Spectroscopy Europe*. 2014, roč. 26, č. 5, s. 1-5.
- [19] PIÑON, V; MATEO, M. P a NICOLAS, G. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Chemical Mapping of Materials. online. *Applied spectroscopy reviews*. 2013, roč. 48, č. 5, s. 357-383. ISSN 0570-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/05704928.2012.717569>.
- [20] BALARAM, V. Advances in Analytical Techniques and Applications in Exploration, Mining, Extraction, and Metallurgical Studies of Rare Earth Elements. online. *Minerals (Basel)*. 2023, roč. 13, č. 8, s. 1031. ISSN 2075-163X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/min13081031>.
- [21] BECKHOFF, B. (Burkhard). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Berlin ; New York: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-28603-5.

- [22] *XRF Key Components*. online. In: HORIBA Scientific. Dostupné z: <https://www.horiba.com/cze/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/xrf-key-components/>.
- [23] BUAMONO, Hannah A. *Applications of Micro-X-Ray Fluorescence (μ XRF) Techniques to Ore Formation Questions in Economic Geology*. 2022. ISBN 9798368457512.
- [24] CHEW, D.; DROST, K.; MARSH, J. H. a PETRUS, J. A. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. online. *Chemical geology*. 2021, roč. 559, s. 119917. ISSN 0009-2541. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119917>.
- [25] KOCH, J. a GÜNTHER, D. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Third Edition. Elsevier Ltd, 2017, s. 526-532. ISBN 0128032251. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00024-8>.
- [26] ORELLANA, F. A.; GÁLVEZ, C. G.; ROLDÁN, M. T. a GARCÍA-RUIZ, C. Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence. online. *TrAC, Trends in analytical chemistry (Regular ed.)*. 2013, roč. 42, s. 1-34. ISSN 0165-9936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.015>.
- [27] PETRUS, J.A.; CHEW, D.M.; LEYBOURNE, M.I. a KAMBER, B.S. A new approach to laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) using the flexible map interrogation tool 'Monocle'. online. *Chemical geology*. 2017, roč. 463, s. 76-93. ISSN 0009-2541. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.027>.

- [28] LLOVET XIMENES, X. Electron probe microanalysis: principles and applications. In: SEOANE, José Ramón a LLOVET XIMENES, Xavier. *Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research*. 2012. Centres Científics i Tecnològics. Universitat de Barcelona, 2012. ISBN 9788461553730.
- [29] CAMECA. *Introduction to EPMA*. online. In: CAMECA. 2017. Dostupné z: <https://www.cameca.com/products/epma/epma-introduce>. [cit. 2024-03-26].
- [30] SMITH, E. a DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Second edition. Hoboken ; Chichester: Wiley, 2019. ISBN 978-1-119-44055-0.
- [31] *How Does a Raman Spectrometer Work?*. online. In: Wasatch Photonics. 2024. Dostupné z: <https://wasatchphotonics.com/technologies/how-raman-spectrometer-works/>. [cit. 2024-03-26].
- [32] LEWIS, I. R a EDWARDS, H. G. M. *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York: Marcel Dekker, 2001. ISBN 0-8247-0557-2.
- [33] LI, X. a LI, Q. Major advances in microbeam analytical techniques and their applications in Earth Science. online. *Science bulletin (Beijing)*. 2016, roč. 61, č. 23, s. 1785-1787. ISSN 2095-9273. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1197-5>.
- [34] CHEN, T.; ZHANG, T. a LI, H. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with machine learning in geochemical and environmental resources exploration. online. *TrAC, Trends in analytical chemistry (Regular ed.)*. 2020, roč. 133, s. 116113. ISSN 0165-9936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116113>.
- [35] JOSHI, A. V. *Machine learning and artificial intelligence*. Second edition. Switzerland: Springer, 2023. ISBN 978-3-031-12281-1.

- [36] BELEITES, C. a SALZER, R. Assessing and improving the stability of chemometric models in small sample size situations. online. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2008, roč. 390, č. 5, s. 1261-1271. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1818-6>.
- [37] POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; KÉPEŠ, E.; PROCHAZKA, D.; HAHN, D. W. et al. On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review. online. *Spectrochimica acta. Part B: Atomic spectroscopy*. 2018, roč. 148, s. 65-82. ISSN 0584-8547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.030>.
- [38] KIRANYAZ, S.; AVCI, O.; ABDELJABER, O.; INCE, T.; GABBOUJ, M. et al. 1D convolutional neural networks and applications: A survey. online. *Mechanical systems and signal processing*. 2021, roč. 151, s. 107398. ISSN 0888-3270. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ymsp.2020.107398>.
- [39] KROHLING, R. A. 1D Convolutional neural networks and machine learning algorithms for spectral data classification with a case study for Covid-19. online. *ArXiv.org*. 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.48550/arxiv.2301.10746>.
- [40] KADLEC, F. *Neuronová síť pro přenos stylu*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2019.
- [41] TESCAN GROUP, A.S. *TESCAN TIMA for Mineral Processing*. online. 2020. Dostupné z: <https://www.tescan.com/product/tescan-sem-solutions-tescan-tima-for-mineral-processing/>. [cit. 2024-05-07].
- [42] KORDA, D.; PENTTILÄ, A.; KLAMI, A. a KOHOUT, T. Neural network for determining an asteroid mineral composition from reflectance spectra. online. *ArXiv.org*. 2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202243886>.

[43] KINGMA, D. P a BA, J. Adam: A Method for Stochastic Optimization.
online. *ArXiv.org*. 2017. Dostupné z:
<https://doi.org/10.48550/arxiv.1412.6980>.

Seznam Příloh

Příloha 1 Skript pro analýzu a redukci objemu dat pomocí PCA.

Příloha 2 Skript pro extrakci označených dat z původního souboru dat na základě souřadnic.

Příloha 3 Soubor skriptů pro trénování klasifikačního modelu pomocí CNN.

Příloha 4 Skript pro vygenerování automaticky klasifikovaných map vzorků.

Příloha 5 Skript pro vygenerování map spolehlivostí vzorků.