

# 基于分子光谱的翡翠不同产地快速鉴别研究

雷蕾<sup>1</sup>, 滕亚君<sup>2</sup>, 刘汗青<sup>2</sup>, 祖恩东<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093;

<sup>2</sup> 昆明海关技术中心, 云南 昆明 650228

**摘要** 以缅甸、俄罗斯、危地马拉翡翠为研究对象, 利用分子光谱对三个产地翡翠的光谱特征进行了对比分析。以红外光谱和激光拉曼光谱为基础, 结合主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 和反向 (Back Propagation, BP) 神经网络, 建立了产地判别模型, 并对其判别效果进行了检验。结果表明: 不同产地翡翠的红外吸收光谱基本一致, 拉曼光谱呈现一定差异, 缅甸、危地马拉和俄罗斯翡翠均具有特征拉曼光谱。利用基于红外光谱的 PCA-BP 神经网络判别模型鉴别训练样品和检验样品, 准确率分别为 94.2% 和 91.6%; 利用基于激光拉曼光谱的 PCA-BP 神经网络判别模型鉴别训练样品和检验样品, 准确率分别为 93.48% 和 100.0%。由此可知, 基于红外光谱和拉曼光谱的 PCA-BP 神经网络判别模型对翡翠产地的鉴别准确率均较高, 表明其在翡翠产地快速鉴别方面具有一定的实用性和可行性。

**关键词** 光谱学; 红外光谱; 拉曼光谱; 翡翠; 产地; BP 神经网络

**中图分类号** TN219; TN249

**文献标志码** A

**doi:** 10.3788/LOP202158.1230002

## Rapid Discrimination of Jade Origins Based on Molecular Spectra

Lei Lei<sup>1</sup>, Teng Yajun<sup>2</sup>, Liu Hanqing<sup>2</sup>, Zu Endong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> China Faculty of Material Science and Engineer, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China;

<sup>2</sup> Kunming Customs Technology Center, Kunming, Yunnan 650228, China

**Abstract** The spectral characteristics of jades from Burma, Russia, and Guatemala are compared and analyzed. Based on the infrared spectroscopy and Raman spectroscopy combined with the principal component analysis (PCA) and the back propagation (BP) neural network, the model is built for discriminating jade origins, whose discrimination effect is tested. The results show that the infrared absorption spectra of jades from different origins are basically similar, but there exists certain difference in their Raman spectra. In addition, Jades from Burma, Guatemala, and Russia all possess the characteristic Raman spectra. Based on the PCA-BP neural network discrimination model of infrared spectra, the discrimination accuracies of training samples and test samples are 94.2% and 91.6%, respectively. In contrast, based on the PCA-BP neural network discrimination model of Raman spectra, the discrimination accuracies are 93.48% and 100.0%, respectively. It can be seen that the PCA-BP neural network discrimination models based on infrared spectra and Raman spectra both have high accuracy in identifying jade origins, indicating they have certain practicability and feasibility for rapid identification of jade origins.

**Key words** spectroscopy; infrared spectroscopy; Raman spectra; jade; origin; BP neural network

**OCIS codes** 300.6340; 300.6450

收稿日期: 2020-08-31; 修回日期: 2020-09-22; 录用日期: 2020-10-21

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFF0215400)

\* E-mail: zend88@163.com

## 1 引言

翡翠被誉为“玉石之王”，具有独特的文化魅力和经济价值。国际珠宝市场的宝石级翡翠主要来自缅甸，但随着市场需求的增大，缅甸宝石级翡翠的产量逐渐降低，资源日益枯竭，其他产地的优质翡翠逐渐在市场上流行，例如俄罗斯、危地马拉等地的翡翠。国内学者对翡翠产地的研究主要集中在宝石矿物学方面，取得了一定的进展。王亚军等<sup>[1]</sup>对缅甸翡翠的红外光谱进行了解析，获得了化学成分对翡翠光谱的影响规律，为鉴别翡翠提供了一种快速无损的分析手段。邹好等<sup>[2]</sup>利用电子探针和偏光显微镜，对缅甸、俄罗斯、哈萨克斯坦的翡翠矿物组成和地质成因进行了分析，探讨了不同产地翡翠的成矿过程差异。陈全莉等<sup>[3]</sup>利用激光拉曼光谱对危地马拉的翡翠进行了测试分析，对该产地的翡翠矿物组成和光谱特征进行了分析研究，探索了危地马拉翡翠的成矿机理。Harlow 等<sup>[4-6]</sup>利用岩相矿物学分析法，对危地马拉硬玉岩的成矿过程进行了研究，提出该产地的硬玉岩是由俯冲带中的蛇纹岩化流体结晶而成的。Shi 等<sup>[7]</sup>提出缅甸翡翠是由源于地幔的原始岩浆中的硬玉质硅酸盐熔融体结晶而成的。孟繁聪等<sup>[8]</sup>提出俄罗斯极地乌拉尔超基性岩体中的硬玉岩是由热液中的流体结晶形成的，该产地硬玉岩主要产自蛇纹岩。

目前，翡翠鉴别技术主要使用电子显微镜、红外光谱和紫外可见光光谱等传统方法。传统常规鉴定手段需要辅以专业人士加以鉴定，不同产地的相似品种易混淆，不能满足海关进口检验样品的处理效率要求。因此，建立一种智能化识别模型对实现翡翠产地高效、简便、无损、客观的鉴别具有重要意义。基于不同产地翡翠的分子光谱特征，本文提出了主成分分析-反向传播（Principal Component Analysis-Back Propagation, PCA-BP）神经网络产地判别方法，为实现海关样品的快速检验提供了可能，在非专业人士环境下也具有较高的准确率。反向传播（BP）神经网络即多层前馈人工神经网络，也被称为误差反向传播神经网络。BP 神经网络有很好的学习、非线性映射和自学习功能，能较好解决信息少、数据少和不确定性等问题<sup>[9-10]</sup>，因此是目前应用十分广泛的神经网络模型，被广泛应用于食品、医药、矿业等领域<sup>[11-14]</sup>。

本文采用傅里叶红外光谱仪和激光拉曼光谱仪，对缅甸、俄罗斯、危地马拉的翡翠进行了系统测

试分析，采用分子光谱技术，结合主成分分析法和 BP 神经网络，建立了翡翠产地判别模型，并对模型的判别预测效果进行了检验。所提方法为进口翡翠产地的海关检验监管提供了一种高效简便的新途径。

## 2 实验部分

以缅甸、危地马拉、俄罗斯产出的翡翠为研究对象，其中缅甸翡翠样品 20 块，危地马拉翡翠样品 20 块，俄罗斯翡翠样品 15 块，共计 55 块。

实验仪器为德国 Bruker 公司的傅里叶红外光谱仪，型号为 TENSOR27。测试条件如下：漫反射法，中红外光谱的测试范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ，扫描频率为  $10 \text{ kHz}$ ，光阑孔径大小为  $6 \text{ mm}$ ，样品扫描时间为  $16 \text{ s}$ 。

拉曼光谱测试采用显微激光拉曼光谱仪，测试条件如下：激发光源波长为  $785 \text{ nm}$ ，拉曼光谱的测试范围为  $50 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ，光阑的狭缝宽度为  $25 \mu\text{m}$ ，扫描次数为 15。

根据不同的光谱测试结果，获得不同光谱数据的主成分累计贡献率，运用主成分因子并结合人工神经网络，建立不同光谱下翡翠产地的判别模型，对模型的判别效果进行检验。PCA 分析法采用降维的思想，在处理高维数据时通过投影，将代表整体数据样本的多个变量指标提取转化为极少数变量指标，使极少数变量指标表征整个原始样本信息，极少数变量指标即主成分。利用主成分分析法，将翡翠分子光谱中的数据信息转化成少数综合成分，提高模型的效率和判别准确率。BP 神经网络的拓扑结构包括输入层、隐含层和输出层，具有输入信号正向传播、误差反向传播的特点，输入信号参数从输入层输入，经由隐藏层处理，由输出层输出，信号完成前向传播。当输出信号不能满足输出要求，则转向误差逆向传播，通过误差和期望值，调整训练网络的权值和阈值，最终输出达到预设目标的判别结果。

## 3 结果与分析

### 3.1 红外光谱分析

翡翠的主要矿物为硬玉，是单链状硅酸盐矿物。其晶体化学式为  $M_2M_1Si_2O_6$ ，硅氧骨干  $[\text{SiO}_4]$  四面体中的部分 Si 常被 Al 替代，形成  $[\text{AlO}_6]$  八面体，规则八面体配位的阳离子即  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等离子占据  $M_1$  位置，发生畸变的八面体配位的阳离子即  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等离子占据

$M_2$  位置<sup>[1]</sup>。

缅甸、危地马拉、俄罗斯翡翠(图 1)在  $600 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  处均存在三个吸收峰,分别对应  $590, 534, 472 \text{ cm}^{-1}$ ,这是由于氧(M—O)基团与金属阳离子( $M_1, M_2$  配位体)引起了振动吸收。在  $1200 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  处都存在 2~3 个吸收峰,是 Si—O—Si 非对称伸缩振动导致的,其中  $1073 \text{ cm}^{-1}$  左右的吸收峰最强。实验结果如图 1 所示。

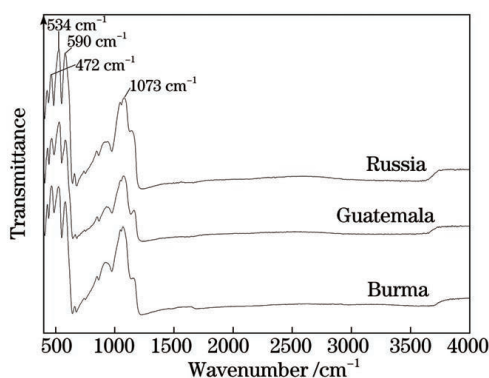


图 1 翡翠样品的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of jade samples

### 3.2 拉曼光谱分析

缅甸、危地马拉翡翠(图 2)均在  $1046, 995, 878, 787, 706, 585, 531, 430, 380, 318, 265, 214 \text{ cm}^{-1}$  附近有明显的拉曼位移峰,为翡翠特征拉曼光谱,其中  $1046, 706, 380 \text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼位移峰最尖锐,表明两个产地翡翠的结晶程度较好。在翡翠单链状硅氧骨干中,O 主要以  $O_{br}, O_{nb1}, O_{nb2}$  三种不同形式存在,即桥氧(Si— $O_{br}$ —Si)、非桥氧(Si— $O_{nb1}$ —Al)和(Si— $O_{nb2}$ —Al)。在拉曼光谱中, $1046 \text{ cm}^{-1}$  对应 Si— $O_{nb1}$ —Al 非桥氧对称伸缩振动, $995 \text{ cm}^{-1}$  对应 Si— $O_{nb2}$ —Al 非桥氧对称伸缩振动, $878 \text{ cm}^{-1}$  对应 Si— $O_{nb2}$ —Al 反对称伸缩振动, $787 \text{ cm}^{-1}$  对应硅氧四面体(SiOT)对称伸缩振动,Si— $O_{br}$ —Si 弯曲振动主要表现在  $706, 585, 214 \text{ cm}^{-1}$  处,Si— $O_{nb1}$ —Al 弯曲振动主要表现在  $531 \text{ cm}^{-1}$  和  $380 \text{ cm}^{-1}$  处, $430 \text{ cm}^{-1}$  对应 Si— $O_{nb2}$ —Al 摇摆振动, $318 \text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼位移峰是由 SiOT 的平移振动引起的, $265 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼位移峰是由晶格振动引起的<sup>[15-16]</sup>。与其他产地翡翠比较,俄罗斯翡翠(图 2)出现了翡翠特征拉曼位移峰,且在  $1317 \text{ cm}^{-1}$  处出现了尖锐拉曼位移峰。根据翡翠晶体结构和前人理论计算,推测  $1317 \text{ cm}^{-1}$  处的尖锐拉曼位移峰可能是由 Si— $O_{nb}$ —Al 和 Si— $O_{br}$ —Si 反对称伸缩振动引起的<sup>[17]</sup>,该拉曼位移峰在缅甸、危地马拉翡翠中少见。

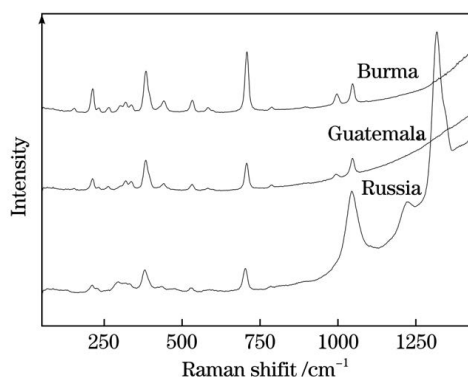


图 2 翡翠的激光拉曼光谱

Fig. 2 Laser Raman spectra of jade

## 4 PCA-BP 神经网络分析

不同产地翡翠的分子光谱图中的吸收峰位置类似,但吸光度仍存在一定差异,波峰位置有所偏移,因此利用主成分分析法并结合 BP 神经网络模型处理数据,输入数据为分子光谱的吸光度,输出数据为翡翠产地。

### 4.1 红外光谱 PCA-BP 神经网络判别模型

以样品的红外光谱数据为输入数据,但由于红外光谱测试采集范围为  $4000 \sim 8000 \text{ cm}^{-1}$ ,数据维度大,模型计算量大,且弱吸收处会对模型的准确性和实用性产生影响,因此本文选取  $400 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}, 2000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  两处特征吸收峰的吸光度作为输入数据,达到简化模型的目的。主成分分析结果如表 1 所示,可以看出,前 6 个主成分的累计贡献率达 99.749%,表明前 6 个主成分基本可以表征总体信息。

表 1 主成分累计贡献率

Table 1 Accumulative contribution rate of each principal component

Principal component	Variance contribution rate /%	Accumulative contribution rate /%
PC1	93.015	93.015
PC2	3.227	96.242
PC3	2.368	98.610
PC4	0.578	99.188
PC5	0.416	99.605
PC6	0.145	99.749

将 55 个翡翠样品随机分为训练样本和检验样本,采用前 6 个主成分并结合 BP 神经网络建立翡翠产地判别模型。BP 神经网络的拓扑结构为输入层、隐含层、输出层。采用主成分分析法提取的 6 个

主成分作为 BP 神经网络模型的输入数据,因此输入层节点为 6;以产地判别结果为输出数据,即输出层节点为 3;隐藏层含 3 个节点。隐藏层的激活函数为双曲正切函数,Softmax 作为输出层激活函数,得到节点数比为 6 : 3 : 3 的三层 BP 神经网络模型。模型开始训练,达到目标误差或预设迭代数时

判别停止,输出判别结果。基于 BP 神经网络模型较强的映射和自学特点,结合主成分分析方法,网络因子之间的关联性得以减少;利用模型的自学能力,不断通过数据优化和修正模型,鉴别结果十分准确。判别结果如表 2 所示,可以看出,训练样品和检验样品的判别准确率分别为 94.2%和 91.6%。

表 2 翡翠产地的鉴别结果

Table 2 Discrimination results of jade origin

Sample classification	Origin	Discrimination result			Accuracy / %	Average discrimination accuracy rate / %
		Russia	Guatemala	Burma		
Training set	Russia	10	1	0	90.90	94.20
	Guatemala	0	11	1	91.70	
	Burma	0	0	15	100.00	
Testing set	Russia	3	1	0	75.00	91.60
	Guatemala	0	8	0	100.00	
	Burma	0	0	5	100.00	

#### 4.2 基于激光拉曼光谱的 PCA-BP 神经网络判别模型

以激光拉曼光谱中  $100\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  处的平均吸光度为输入数据,获得的主成分得分如表 3 所示,可以看出,前 5 个主成分的累计贡献率达 99.898%。利用前 5 个主成分并结合 BP 神经网络,得到节点数比为 5 : 6 : 3 的三层神经网络判别模型,对模型进行检验,结果如表 4 所示。模型对训练样品和检验样品的判别准确率分别为 93.48%和 100%,表明该模型的判别准确率较高。实验结果显示,两种光谱模型均能准确识别翡翠产地,红外光谱与激光拉曼光谱可应用于翡翠产地鉴别,且准确

率高。

表 3 主成分累计贡献率

Table 3 Accumulative contribution rate of each principal component

Principal component	Variance contribution rate / %	Accumulative contribution rate / %
PC1	78.237	78.237
PC2	19.586	97.822
PC3	1.729	99.551
PC4	0.220	99.772
PC5	0.126	99.898

表 4 翡翠产地的鉴别结果

Table 4 Discrimination results of jade origin

Sample classification	Origin	Discrimination result			Accuracy rate / %	Average discrimination accuracy / %
		Russia	Guatemala	Burma		
Training set	Russia	6	0	0	100.00	93.48
	Guatemala	0	13	2	86.70	
	Burma	0	1	15	93.75	
Testing set	Russia	9	0	0	100.00	100.00
	Guatemala	0	5	0	100.00	
	Burma	0	0	4	100.00	

## 5 结 论

PCA-BP 神经网络判别方法与传统宝石鉴定方

法相比,效率高,操作简便,移植性强,能实现翡翠产地的鉴别。基于红外光谱的判别模型鉴别训练样品和检验样品的准确率达到 94.2%和 91.6%,基于激

光拉曼光谱的判别模型鉴别训练样品和检验样品的准确率分别为 93.48% 和 100.0%, 因此基于红外光谱和激光拉曼光谱的 PCA-BP 神经网络判别模型对翡翠产地的鉴别准确率均较高。PCA-BP 神经网络分析法应用于翡翠产地的快速鉴别是可行的, 具有很好的鉴别预测效果和应用前景。

为了提高模型的预测精度和应用范围, 在后续工作中, 需要收集更多产地翡翠的矿物化学成分数据, 对模型进行不断的扩充和优化, 提高模型鉴别的可靠度, 建立系统化模型标准, 为翡翠产地鉴别提供更高效可靠的方法。

### 参 考 文 献

- [1] Wang Y J, Shi B, Yuan X Q, et al. The impacts of the variation of Myanmar jade component on its infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(8): 2094-2098.  
王亚军, 石斌, 袁心强, 等. 缅甸翡翠化学成分的变化对其红外光谱的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(8): 2094-2098.
- [2] Zou Y, Liang Y W, Liu Y T, et al. Mineral chemistry composition and structural characteristics of jadeite from Burma, Kazakhstan and Russia[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(S1): 144-152.  
邹好, 梁雨薇, 刘奕町, 等. 缅甸、哈萨克斯坦和俄罗斯翡翠矿物化学组成及结构特征[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(S1): 144-152.
- [3] Chen Q L, Yin Z W, Bu Y W, et al. Raman spectroscopy study on the mineral composition of the Guatemalan jade [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(9): 2447-2451.  
陈全莉, 尹作为, 卜明文, 等. 拉曼光谱在危地马拉翡翠矿物组成中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2447-2451.
- [4] Harlow G E. Jadeitites, albitites and related rocks from the Motagua Fault Zone, Guatemala [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 1994, 12(1): 49-68.
- [5] Sorensen S. The origin of jadeite-forming subduction-zone fluids: CL-guided SIMS oxygen-isotope and trace-element evidence [J]. *American Mineralogist*, 2006, 91(7): 979-996.
- [6] Harlow G E, Sisson V, Sorensen S. Jadeite from Guatemala: new observations and distinctions among multiple sources[J]. *Geologica Acta*, 2011, 9(3/4): 363-387.
- [7] Shi G H, Cui W Y, Wang C Q, et al. The fluid inclusions in jadeite from Pharkant area, Myanmar [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2000, 45(20): 1896-1901.
- [8] Meng F C, Макаев А Б, Yang J S, et al. Jadeite from symn-keu ultramafic complex, polar urals, Russia[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(11): 2766-2774.  
孟繁聪, Макаев А Б, 杨经绥, 等. 俄罗斯极地乌拉尔 Сым-Кей 超基性岩体中的硬玉岩[J]. *岩石学报*, 2007, 23(11): 2766-2774.
- [9] Song H S, Ma L Z, Wang Y F, et al. Recognition of formaldehyde, methanol based on PCA-BP neural network [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071201.  
宋海声, 麻林召, 王一帆, 等. 基于 PCA-BP 神经网络对甲醛和甲醇的识别研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071201.
- [10] He Y, Li X L, Deng X F. Discrimination of varieties of tea using near infrared spectroscopy by principal component analysis and BP model [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 79(4): 1238-1242.
- [11] Li Z, Liu M D, Ji S X. The identification of the origin of Chinese wolfberry based on infrared spectral technology and the artificial neural network [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(3): 720-723.  
李仲, 刘明地, 吉守祥. 基于枸杞红外光谱人工神经网络的产地鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(3): 720-723.
- [12] Hoseinian F S, Abdollahzade A, Mohamadi S S, et al. Recovery prediction of copper oxide ore column leaching by hybrid neural genetic algorithm [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(3): 686-693.
- [13] Hu J, Liu Y D, Sun X D, et al. Quantitative determination of benzoic acid in flour based on terahertz time-domain spectroscopy and BPNN model [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 073002.  
胡军, 刘燕德, 孙旭东, 等. 基于 BP 神经网络的太赫兹时域光谱对面粉中苯甲酸的定量检测研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 073002.
- [14] Mi B H, Hong W X, Song J L, et al. Myocardial ischemia pre-diagnosis method based on infrared thermal imaging and BP neural network[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(1): 011101.  
宓保宏, 洪文学, 宋佳霖, 等. 基于红外热成像技术与 BP 神经网络的心肌缺血预诊断方法研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(1): 011101.
- [15] Mao J, Chai L T, Liu X L, et al. Research of genesis of black bands in Burma jadeite[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(9): 2411-2415.

- 毛荐, 柴林涛, 刘学良, 等. 缅甸翡翠中黑色条带的表征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2411-2415.
- [16] Fan J L, Guo S G, Liu X L. Application of Raman spectrometer (785 nm) to jadeite test[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(10): 2057-2060.
- 范建良, 郭守国, 刘学良. 拉曼光谱(785 nm)在翡翠检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(10): 2057-2060.
- [17] Wei G C, You J L, Ma N, et al. Raman spectroscopic study of the chain silicate minerals[J]. The Journal of Light Scattering, 2017, 29(1): 62-69.
- 魏广超, 尤静林, 马楠, 等. 链状硅酸盐矿物的拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2017, 29(1): 62-69.