

李强, 刘坚, 李小穗, 等. 基于遗传算法的 BP 神经网络模型在岩心扫描仪测定海洋沉积物多种组分中的应用研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(5): 488-495.

LI Qiang, LIU Jian, LI Xiao-sui, et al. Determination of Multi-components in Marine Sediments by Core Scanner Based on BP Neural Network of Genetic Algorithm[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 488-495. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.05.007】

基于遗传算法的 BP 神经网络模型在岩心扫描仪测定海洋沉积物多种组分中的应用研究

李 强^{1,2}, 刘 坚^{1,2}, 李小穗^{1,2}, 涂公平^{1,2}, 杨天邦^{1,2}
(1. 国土资源部海底矿产资源重点实验室, 广东 广州 510075;
2. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760)

摘要: 海洋沉积物样品成分复杂, 由于基体效应的影响, 利用岩心扫描仪开展 X 射线荧光光谱分析只能得到目标元素的强度信息, 不利于该方法在成矿机制和古环境等研究领域更好地发挥作用。本文采用岩心扫描仪测定海洋沉积物中的铝硅钾钙钛锰铁钒铬铜锌铷锶钡和铅 15 种元素, 尝试引入 BP 神经网络模型利用其非线性拟合能力校正基体效应。实验表明, 以水系沉积物、海洋沉积物和岩石国家标准物质以及定值海洋沉积物样品为训练样本, 采用遗传算法优化 BP 神经网络的初始权值和偏置, 可以有效校正除硅之外的 14 种元素基体效应的影响, 实现了岩心扫描仪 XRF 测量结果由强度到浓度的转化。本方法的精密度为 0.6% ~ 6.8% (RSD, $n = 11$), 国家标准物质和海洋沉积物实际样品中 15 种组分的预测值与参考值的相对偏差在 0.5% ~ 17.5% 之间, 适合于海洋沉积物中多种主次量组分的快速分析, 拓展了岩心扫描仪的功能。

关键词: 遗传算法; 神经网络; 岩心扫描仪; 海洋沉积物; 基体效应

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A

X 射线荧光光谱法 (XRF) 是一种成熟的分析方法, 广泛应用于地质、冶金和材料等领域, 是大规模地球化学勘查中主次量元素分析的主导方法。但是常规的 XRF 分析方法存在制样复杂、分析周期长的问题, 同时应用于沉积物岩心分析时取样间隔一般是 10 ~ 20 cm, 存在分辨率较低的问题。岩心扫描仪 XRF 法是一种更为简单高效的分析方法, 具有快速、无损、高精度和高分辨率的特点, 可以快速获取沉积物岩心的高分辨率的元素含量信息, 从而在成矿机制、环境变化^[1]和古气候古环境研究以及岩心之间的初始相关性等研究方面, 具有广阔的应用前景^[2-7]。但是, 海洋沉积物样品成分复杂, 由于基体效应的影响, 实现多种元素的能量色散 X 射线荧光光谱 (EDXRF) 定量分析难度较大, 利用岩心扫描仪

只能得到目标元素的含量信息——强度大小^[8-9], 不利于依据准确的定量结果进行更为可靠的地球化学研究和表征, 影响该仪器在成矿理论、古气候和古环境等领域更好地发挥作用。

基体效应的校正是 XRF 分析领域的难点, 传统的校正方法有经验系数法和基本参数法, 经验系数法对标样与样品相似性要求较高, 基本参数法克服了经验系数法的不足, 但是存在某些参数难以确定的问题。人工神经网络是模拟大脑神经网络结构和功能的信息处理系统, 由输入层、隐含层和输出层组成, 能够进行复杂的逻辑操作和实现非线性关系逼近, 具有高度的并行性、非线性全局作用、联想记忆功能和自组织自学习功能, 其中 BP 神经网络是人工神经网络中应用最广泛的网络之一, 在处理非线性

性映射问题方面有突出的优势,相关应用领域有模式识别^[10]、物理参数预测模型^[11-12]和定量预测^[13-14]等,尤其是在需要处理基体复杂的非线性映射问题的化学分析领域有重要潜力。目前,BP 神经网络在激光诱导击穿光谱法^[15]、原子吸收光谱法^[16]、伏安法^[17]、滴定法^[18]、薄层色谱法^[19]、紫外分光光度法^[20]和红外光谱法^[21]等方面均有应用,并取得了令人满意的效果。同时,相关学者在 BP 神经网络应用于 XRF 分析中基体效应校正方面进行了探索。例如,石睿等^[22]建立了 Ti-V-Fe 的 BP 神经网络全谱分析模型,有效克服了谱峰重叠和元素间基体效应造成的能谱分析的复杂性,结果较为满意。徐立鹏等^[23]采用主成分分析与改进型 BP 神经网络模型相结合,比较理想地解决了元素之间的吸收-增强效应,实现地质样品中 Fe 和 Ti 含量的准确预测。李芳等^[24]建立一种基于列文伯格-马夸尔特-BP 人工神经网络的 XRF 测定土壤中 5 种重金属元素的定量分析方法,模型的相关系数为 0.98,可应用于实际样品的检测。

但是,BP 神经网络存在容易陷入局部最小和泛化能力不够的问题,遗传算法(GA)具有优秀的全局搜索能力,将遗传算法与 BP 神经网络相结合,可以实现二者优势互补,加快学习速度,增强网络的逼近能力和泛化能力^[18,25]。本文尝试采用 GA 优化的 BP 神经网络结合岩心扫描仪测定海洋沉积物中 Al₂O₃、SiO₂、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃、V、Cr、Cu、Zn、Rb、Sr、Y 和 Pb 等 15 种组分,以实现岩心扫描仪 XRF 测量结果由强度到浓度的转化,从而充分发挥该仪器的功能,更好地应用于成矿机制和古环境等研究领域。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

Itrax 岩心扫描仪(瑞典 Cox Analytical System 公司),包括高精度能量色散型 X 射线荧光分析子系统,Q-Spec 8.6.0 光谱处理软件,3 kW 钨靶高能 X 射线管,侧窗铍窗,电压 0~60 kV,电流 0~55 mA 可调,硅漂移(SDD)检测器,能量分辨率 142 eV(FWHM,Mn K α)。经过条件实验,测定条件为:主量元素测定电压为 30 kV,电流为 55 mA,微量元素测定电压为 50 kV,电流为 50 mA,测量时间 25 s。

1.2 校准样品及各组分含量范围

对于压片法制样,粒度、矿物和基体效应是分析误差的主要来源,为了最大限度地消除这些影响,

校准样品应与待分析样品有相似的粒度和化学组成,而且各组分应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。本法选用的校准样品有多类国家标准物质:水系沉积物 GBW07302、GBW07306、GBW07307a、GBW07317、GBW07318 和 GBW07309~GBW07312,海洋沉积物 GBW07313、GBW07315、GBW07316 和 GBW07333~GBW07336,河流沉积物 GBW07343 和 GBW07344,岩石 GBW07105、GBW07108 和 GBW07112,碳酸盐 GBW07132,土壤 GBW07405、GBW07407 和 GBW07408,同时还选取了 20 个定值海洋沉积物样品为校准样品。校准样品中 15 种组分的含量范围如下,Al₂O₃:1.13%~29.26%,SiO₂:6.27%~88.89%,K₂O:0.13%~5.20%,CaO:0.10%~48.16%,TiO₂:0.048%~7.69%,MnO:0.028%~2.12%,Fe₂O₃:0.73%~24.75%,V:8.80~768 μ g/g,Cr:8.10~410 μ g/g,Cu:4.90~1230 μ g/g,Zn:13.7~780 μ g/g,Rb:4.79~470 μ g/g,Sr:24.0~1100 μ g/g,Y:3.10~724 μ g/g,Pb:5.16~636 μ g/g。

1.3 样品制备

将样品研磨至粒度小于 0.074 mm,在 105℃烘干 4 h,然后准确称取 4.50 g 样品,置于专用模具(塑料环),拨平,在 20 t 压力下保持 35 s,制成外径 32 mm 的样片,放入干燥器保存,待测。

2 结果与讨论

2.1 XRF 分析测量条件的选择

光管电压、电流和测量时间是 XRF 分析的三个重要的测量条件,本文首先研究了电压和电流的影响,初步考察电压为 20、30、40 和 50 kV 以及电流分别为 40、45、50 和 55 mA 时的总输出强度,电压低于 30 kV 以及电流小于 50 mA 时总输出强度小于 50000 cps,不符合岩心扫描仪的技术要求。然后以 GBW07333 为实验样片进一步探讨了不同电压和电流下 15 种组分的测量强度,以 Si 为代表的主量元素和以 Rb、Sr 为代表的微量元素随电压和电流的变化关系如图 1a 所示。在相同电压下,Si、Rb 和 Sr 的测量强度随电流增加而增大。在相同电流下,电压越大,Si 测量强度越小,但是 Rb 和 Sr 测量强度越大。因此,测定 Al₂O₃、SiO₂、K₂O、CaO、TiO₂、MnO 和 Fe₂O₃选择电压 30 kV,电流 55 mA,测定 V、Cr、Cu、Zn、Rb、Sr、Y 和 Pb 选择电压 50 kV,电流 50 mA。

测量时间影响测量的精密度和效率,以 GBW07333 为实验样片研究了测量时间对 15 种组分的测定精密度的影响,其中 Si、Rb 和 Sr 的测量强

度的相对标准偏差(RSD)随时间的变化关系见图1b。从图1b可以看出,随着测量时间增加,Si、Rb和Sr的测量强度的RSD逐渐减小,综合考虑测定效果和效率,测量时间选择25 s。

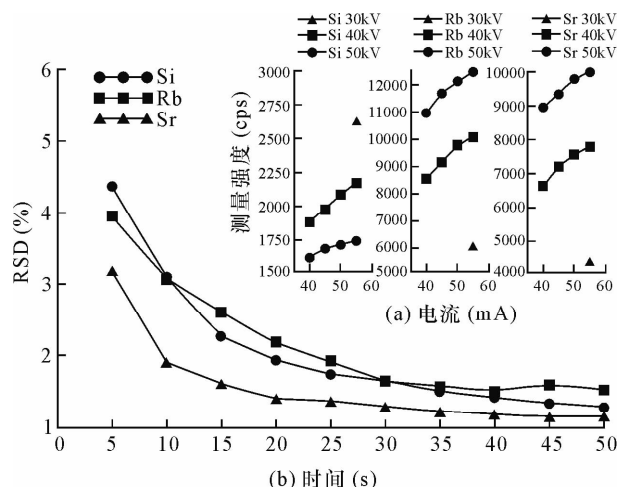


图1 Si、Rb和Sr的测量强度随(a)电压、电流和(b)时间的变化曲线

Fig.1 Variations of intensity of Si, Rb and Sr with (a) current, voltage and (b) time

2.2 基体效应的校正

本文探讨了GA-BP神经网络应用于岩心扫描仪XRF分析中基体效应校正的效果,利用MATLAB软件(版本R2014a)的神经网络工具箱(Neural Net Fitting Tool)和遗传算法工具箱(GA Tool)建立了三层^[26]GA-BP神经网络结构模型,以神经网络工具箱和遗传算法工具箱代码为基础,根据需求和实际情况修改与补充代码,实现算法流程。

2.2.1 BP神经网络模型的建立

BP神经网络即误差反向传播网络,是一种按误差逆传播算法训练的多层前馈网络,最基本的单元包括输入层、隐含层和输出层,同层之间没有权值连接,数据信息向前传播,误差反向传播并按特定的规则修正,网络拓扑结构如图2b所示。经过实验初步筛选,确定可测目标元素为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 、V、Cr、Cu、Zn、Rb、Sr、Y和Pb,因此,输入层和输出层节点数均为15。隐含层神经元数目影响训练效果和运算时间,先根据经验公式^[27]初步确定隐含层神经元数为16,然后考察了神经元数为15、16、17、18、19和20时训练效果,结果表明,神经元数为18时神经网络的误差指数mse最小,同时训练时间也较短,本文选择15-18-15的网络预

测模型。基于本文研究对象是非线性基体效应,隐含层激活函数选择Sigmoid函数中的双曲正切函数(tansig),输出层激活函数选择线性函数(purelin)。学习函数选择Bayesian^[15](trainbr),该函数虽然运算时间较长,但是能在样本相对较少的情况下获取较好的泛化能力,训练步长1000,训练目标0,μ的初始值0.005,μ的缩减因子0.1,μ的增加因子10,性能函数的最小梯度 1×10^{-7} 。

2.2.2 遗传算法模型的建立

遗传算法是基于达尔文的生物进化理论和孟德尔的遗传变异理论,模拟自然选择与遗传变异的生物进化过程,是一种具有全局性、鲁棒性和并行性的自适应搜索算法,适合于解决复杂的非线性问题,具体算法流程如图2a所示。

基于本研究变量较多,如果采用二进制编码,会存在染色体长度偏长、搜索空间长和运算效率低的问题,因而本文采用实数编码^[28],综合上述BP网络结构模型,每个染色体(个体)由隐含层权值、隐含层偏置、输出层权值和输出层偏置四个部分组成,染色体按照权值、偏置、权值、偏置的顺序以行为单位串联编码,长度573($18 \times 15 + 18 + 15 \times 18 + 15$)。确定种群规模为200,为了加快搜索速度同时又保持种群多样性,种群初始化采用随机和指定相结合(变量取值范围-1.2~1.2),70%的个体随机产生,30%的个体由BP神经网络随机训练60次得到的权值和偏置组成。适应度函数选择BP神经网络训练性能评价函数“mse”(均方误差)。选择算子采用“轮盘赌”的方式^[29];交叉采用两点算术交叉的方式,交叉概率 P_c 取值0.75;变异采用基本位变异方式,变异概率 P_m 取值0.20。进化代数选择600。

2.2.3 GA-BP神经网络的训练

BP神经网络的训练是通过特定的学习规则反向传播误差并不断调整神经网络的权重系数和偏置量,从而使网络的误差逐渐减小,网络的输出值逐步逼近期望输出值,误差满足要求或达到最大步长时结束训练。

以水系沉积物国家标准物质、海洋沉积物国家标准物质、岩石国家标准物质、土壤国家标准物质和海洋沉积物等共计45个实际样品作为训练样本。将按2.1节所述测定条件获取的训练样本中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 、V、Cr、Cu、Zn、Rb、Sr、Y和Pb的特征X射线强度作为输入向量,45个训练样本中上述15种组分的参考值作为目标向量,然后利用MATLAB编写函数(平均数方差法)对输

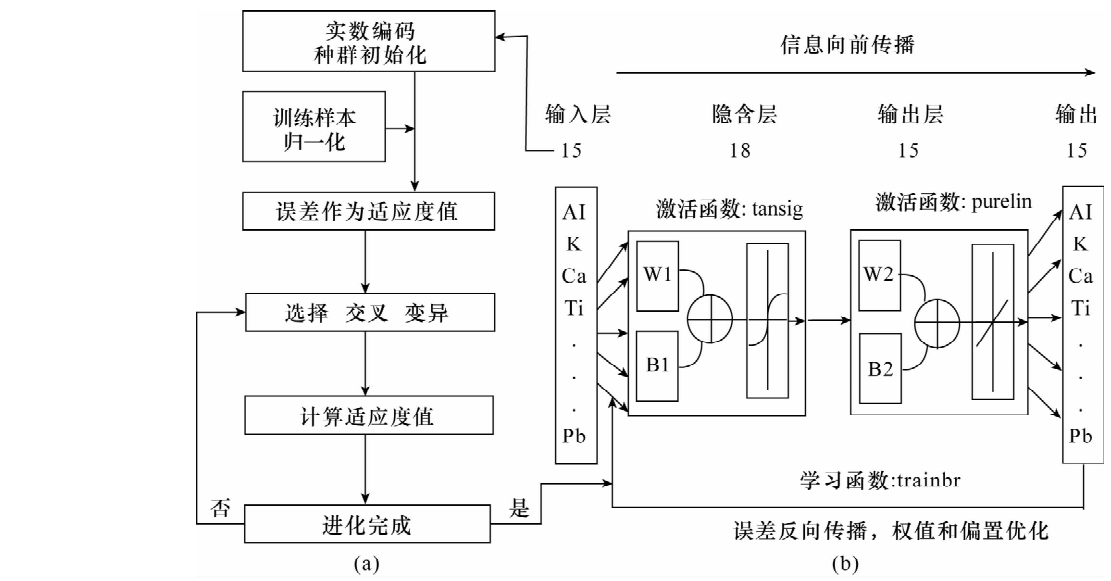


图 2 GA-BP 神经网络结构图

Fig.2 The structure of GA-BP neural network

入向量和目标向量进行归一化处理,消除不同元素的强度和浓度数据的数量级差别,提高预测准确度。为了避免常规 BP 神经网络容易陷入局部最小值的问题,采用上述遗传算法模型进行初始权值和偏置的优化,经过以适应度值为导向的选择、交叉和变异,以及迭代进化过程,得到适应度值最小时的权值和偏置。将归一化后的输入向量、目标向量以及遗传算法优化后的权值和偏置输入上述 BP 神经网络模型,采用贝叶斯学习函数“trainbr”进行训练,直至达到训练目标或最大训练步长时,训练结束,从而获取最佳隐含层、输出层权值和偏置。

2.3 基于 BP 神经网络模型的方法精密度

选取国家标准物质 GBW07309 按 1.3 节制样方式制备 7 个样片,利用岩心扫描仪按 2.1 节选定条件测试,将 15 种组分的特征 X 射线强度归一化后作为测试样本代入上述训练好的 BP 神经网络模型,被测的 15 种组分预测结果的相对标准偏差 (RSD)列于表 1,从表 1 数据可见,主量组分的 RSD 均小于 1.8%,微量组分的 RSD 均不超过 6.8%。

2.4 BP 神经网络模型预测的应用

2.4.1 国家标准物质的预测结果

选取未参与 BP 神经网络训练的国家标准物质 GBW07301a、GBW07304a、GBW07305 和 GBW07314 按 1.3 节制样方式制备样片,利用岩心扫描仪测定,将目标元素的特征 X 射线强度归一化后代入上述训练好的 BP 神经网络模型,预测结果见表 2,并与标准值对比。由表 2 数据可以看出,相对误差的绝

表 1 方法精密度

Table 1 Precision tests of the method									
组分	各组分含量分次测定值 (%)							平均值 (%)	RSD (%)
Al ₂ O ₃	10.46	10.73	10.76	10.66	10.48	10.55	10.66	10.61	1.1
SiO ₂	65.47	64.50	64.42	65.11	65.35	65.18	65.05	65.01	0.6
K ₂ O	2.01	1.97	1.98	1.97	2.03	2.01	1.98	1.99	1.2
CaO	5.31	5.38	5.43	5.37	5.31	5.30	5.32	5.35	0.9
TiO ₂	0.90	0.90	0.94	0.90	0.91	0.93	0.92	0.91	1.8
MnO	0.082	0.079	0.080	0.078	0.079	0.078	0.080	0.079	1.8
Fe ₂ O ₃	4.81	4.90	4.93	4.89	4.87	4.85	4.84	4.87	0.8
组分	各组分含量分次测定值 (μg/g)							平均值 (μg/g)	RSD (%)
V	97.7	102	95.2	99.6	101	96.6	98.4	98.6	2.4
Cr	84.5	82.1	81.9	87.2	83.6	85.5	82.3	83.9	2.4
Cu	31.1	29.9	30.7	31.6	33.4	34.0	31.1	31.7	4.7
Zn	78.9	81.8	76.0	77.7	77.5	78.2	80.4	78.6	2.5
Rb	80.9	80.1	81.3	82.3	79.5	78.4	79.5	80.3	1.6
Sr	169	170	168	167	165	157	166	166	2.6
Y	28.4	27.2	26.5	24.3	27.5	24.0	27.1	26.4	6.3
Pb	20.6	22.5	23.3	23.6	20.9	25.0	23.1	22.7	6.8

对值为 0.5% ~ 14.5%,除 SiO₂ 外各组分的相对误差均满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

2.4.2 海洋沉积物实际样品的预测结果

选取未参与 BP 神经网络训练的样品 ZJ-1、ZJ-2、ZJ-3 和 ZJ-4 按 1.3 节制样方式制备样片,利用岩心扫描仪测定,将目标元素的特征 X 射线强度归一化后代入上述训练好的 BP 神经网络模型,预测结果见表 3,并与参考值(采用 ICP-OES 和

ICP – MS 依据国标方法定值)对比。由表 3 数据可以看出,预测结果与参考值的相对偏差的绝对值为 0.6% ~ 17.5% ,除 SiO₂ 外各组分预测结果令人满意,其中 SiO₂ 的相对偏差较大,可能是由于 SiO₂ 易受其他组分测定值微小波动的综合影响。

3 结论

本研究以 45 个训练样本中 Al₂O₃、SiO₂、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、Fe₂O₃、V、Cr、Cu、Zn、Rb、Sr、Y 和 Pb

等 15 种组分的特征 X 射线强度为输入向量,45 个训练样本中上述 15 种组分的参考值作为目标向量,采用实数编码的遗传算法优化网络的初始权值和偏置,建立了海洋沉积物中 15 种主次量组分的 GA – BP 神经网络定量预测模型。该网络模型具有较强的非线性映射能力,同时避免陷入局部最小值,适合于成分复杂的海洋地质样品 X 射线荧光光谱分析中的基体效应校正,实现了岩心扫描仪 XRF 分析中测量结果由强度到浓度的转化,预测结果令人满意,

表 2 标准物质的预测结果

Table 2 The explication results of elements in national standard materials

组分	GBW07301a			GBW07304a			GBW07305			GBW07314		
	预测值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	预测值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	预测值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	预测值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)
Al ₂ O ₃	15.50	15.36	0.9	10.82	10.94	-1.1	15.24	15.37	-0.8	12.93	13.07	-1.1
SiO ₂	58.10	59.07	-1.6	71.56	73.85	-3.1	54.76	56.44	-3.0	60.22	61.91	-2.7
K ₂ O	2.75	2.80	-1.8	1.54	1.51	2.0	2.1	2.11	-0.5	2.5	2.48	0.8
CaO	4.06	4.00	1.5	0.84	0.82	2.4	5.39	5.34	0.9	4.37	4.31	1.4
TiO ₂	0.93	0.90	3.3	0.86	0.90	-4.4	0.87	0.90	-3.3	0.84	0.83	1.2
MnO	0.13	0.12	8.3	0.14	0.13	7.7	0.14	0.15	-6.7	0.093	0.096	-3.1
Fe ₂ O ₃	6.60	6.50	1.5	4.63	4.55	1.8	5.88	5.84	0.7	5.43	5.36	1.3
组分	预测值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	相对误差 (%)	预测值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	相对误差 (%)	预测值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	相对误差 (%)	预测值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	相对误差 (%)
V	121	115	5.2	94.7	99.0	-4.3	115	109	5.5	101	103	-1.9
Cr	123	128	-3.9	77.4	70.0	10.6	79.2	70.0	13.1	82.4	86.0	-4.2
Cu	30.8	28.0	10.0	30.3	33.0	-8.2	131	137	-4.4	28.6	31.0	-7.7
Zn	86.1	90.0	-4.3	136	139	-2.2	252	243	3.7	82.7	87.0	-4.9
Rb	122	126	-3.2	91.4	89.0	2.7	114	118	-3.4	113	109	3.7
Sr	510	486	4.9	148	143	3.5	205	204	0.5	156	150	4.0
Y	25.2	22.0	14.5	25.5	29.0	-12.1	23.4	26.0	-10.0	24.2	27.0	-10.4
Pb	27.6	31.0	-11.0	72.8	68.0	7.1	117	112	4.5	21.4	25.0	-14.4

表 3 海洋沉积物实际样品的预测结果

Table 3 The explication results of elements in marine sediment samples

组分	样品 ZJ-1			样品 ZJ-2			样品 ZJ-3			样品 ZJ-4		
	预测值 (%)	参考值 (%)	相对偏差 (%)	预测值 (%)	参考值 (%)	相对偏差 (%)	预测值 (%)	参考值 (%)	相对偏差 (%)	预测值 (%)	参考值 (%)	相对偏差 (%)
Al ₂ O ₃	13.75	13.92	-1.2	8.40	8.29	1.3	15.40	15.18	1.4	9.79	10.02	-2.3
SiO ₂	46.13	45.11	2.3	55.32	56.80	-2.6	50.74	52.07	-2.6	38.24	37.54	1.9
K ₂ O	3.32	3.37	-1.6	1.05	1.11	-5.4	3.42	3.39	1.0	1.59	1.57	1.5
CaO	2.56	2.51	2.0	4.97	5.00	-0.6	3.37	3.42	-1.4	18.85	19.07	-1.2
TiO ₂	0.75	0.70	7.0	0.38	0.35	7.4	1.48	1.57	-5.7	0.40	0.44	-9.9
MnO	1.30	1.34	-2.8	1.07	1.01	5.7	0.76	0.73	4.1	0.13	0.12	10.2
Fe ₂ O ₃	8.20	8.09	1.3	4.14	4.19	-1.2	9.61	9.84	-2.4	3.88	3.71	4.5
组分	预测值 (μg/g)	参考值 (μg/g)	相对偏差 (%)	预测值 (μg/g)	参考值 (μg/g)	相对偏差 (%)	预测值 (μg/g)	参考值 (μg/g)	相对偏差 (%)	预测值 (μg/g)	参考值 (μg/g)	相对偏差 (%)
V	132	123	7.3	64	68	-5.9	193	200	-3.5	92.4	98.6	-6.3
Cr	48.6	54.4	-10.7	96.2	99.7	-3.5	38.2	32.5	17.5	68.4	76.6	-10.7
Cu	313	316	-1.0	281	287	-2.1	413	402	2.7	64.0	57.7	10.9
Zn	121	125	-3.2	160	154	3.9	231	228	1.3	95.0	90.6	4.9
Rb	103	111	-7.2	68.3	76.5	-10.7	90.4	94.6	-4.4	64.0	60.2	6.3
Sr	366	382	-4.2	428	409	4.6	319	303	5.3	622	640	-2.8
Y	333	340	-2.1	231	246	-6.1	181	169	7.1	39.0	34.7	12.4
Pb	46.2	52.1	-11.3	61.7	56.4	9.4	37.4	32.6	14.7	23.20	26.6	-12.8

为X射线荧光光谱分析中基体效应的校正提供了一种新的途径,同时拓展了岩心扫描仪的功能,从而更好地在地质研究领域发挥作用。本方法简单高效,为海洋沉积物多种主微量组分的快速测定提供了一种新的选择,但是, SiO_2 的预测结果与标准值存在一定偏差,今后需要改进算法,以实现 SiO_2 更为准确的定量分析。

4 参考文献

- [1] Rodríguez-Germade I, Rubio B, Rey D. XRF Scanners as a Quick Screening Tool for Detecting Toxic Pollutant Elements in Sediments from Marín Harbour in the Ría De Pontevedra[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 86(1): 458–467.
- [2] Liang L J, Sun Y B, Yao Z Q, et al. Evaluation of High-resolution Elemental Analyses of Chinese Loess Deposits Measured by X-ray Fluorescence Core Scanner[J]. Catena, 2012, 92: 75–82.
- [3] 谢永清, 龙江平, 乔吉果, 等. 运用岩芯扫描仪划分沉积相的可行性分析[J]. 热带海洋学报, 2013, 32(4): 30–35. Xie Y Q, Long J P, Qiao J G, et al. Feasibility of Sedimentary Facies Discrimination by Core Scanner[J]. Journal of Tropical Oceanography, 2013, 32(4): 30–35.
- [4] 陈宇亮, 郑洪波. XRF 岩扫描在第四纪沉积物研究中的应用[J]. 海洋地质前沿, 2014, 30(4): 51–59. Chen Y L, Zheng H B. The Application of XRF Core Scanning to Quaternary Sediments[J]. Marine Geology Frontiers, 2014, 30(4): 51–59.
- [5] 马雪洋, 陈豆, 阳亚平, 等. 哈拉湖岩芯 XRF 扫描元素统计分析及其环境意义[J]. 盐湖研究, 2014, 22(4): 1–10. Ma X Y, Chen D, Yang Y P, et al. Statistical Analysis of XRF Scanned Elements and Their Environmental Significance in Hala Lake[J]. Journal of Saltlake Research, 2014, 22(4): 1–10.
- [6] 张晓楠, 张灿, 吴铎, 等. 基于 XRF 岩心扫描的中国西部湖泊沉积物元素地球化学特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2015, 35(1): 163–174. Zhang X N, Zhang C, Wu D, et al. Element Geochemistry of Lake Deposits Measured by X-ray Fluorescence Core Scanner in Northwest China[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2015, 35(1): 163–174.
- [7] Wang X Q, Jin Z D, Chen L M, et al. High-resolution X-ray Fluorescence Core Scanning of Landslide-dammed Reservoir Sediment Sequences on the Chinese Loess Plateau: New Insights into the Formation and Geochemical Processes of Annual Freeze-Thaw Layers[J]. Geoderma, 2016, 279: 122–131.
- [8] Flood R P, Bloemsma M R, Weltje G J, et al. Compositional Data Analysis of Holocene Sediments from the West Bengal Sundarbans, India: Geochemical Proxies for Grain-size Variability in a Delta Environment[J]. Applied Geochemistry, 2016(in press).
- [9] 张喜林, 范德江, 王亮, 等. X 射线岩心扫描系统对海洋沉积物成分测定质量的综合评价和校正[J]. 海洋学报, 2013, 35(6): 86–95. Zhang X L, Fan D J, Wang L, et al. The Calibration and Quality Evaluation of Elemental Analysis Results of Marine Sediment Measured by an X-ray Fluorescence Core Scanner[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2013, 35(6): 86–95.
- [10] 陈钢花, 胡琮, 曾亚丽, 等. 基于 BP 神经网络的碳酸盐岩储层缝洞充填物测井识别方法[J]. 石油物探, 2015, 54(1): 99–104. Chen G H, Hu Z, Zeng Y L, et al. Logging Identification Method of Fillings in Fractures and Cavers in Carbonate Reservoir Based BP Neural Network[J]. Geophysical Prospecting for Petroleum, 2015, 54(1): 99–104.
- [11] 叶咸, 许模, 廖晓超, 等. 遗传算法优化 BP 神经网络在求解水文地质参数中的应用[J]. 水电能源科学, 2013, 31(12): 55–57. Ye X, Xu M, Liao X C, et al. Application of Optimized BP Neural Network Based Genetic Algorithm in Solving Hydrogeologic Parameters[J]. Water Resources and Power, 2013, 31(12): 55–57.
- [12] 陈文景, 郭常升, 王景强, 等. 基于遗传 BP 神经网络的海底沉积物声速预报[J]. 海洋学报, 2016, 38(1): 116–123. Chen W J, Guo C S, Wang J Q, et al. A Study on Forecasting Sound Velocity of Sea-floor Sediments Based on GA-BP Method[J]. Haiyang Xuebao, 2016, 38(1): 116–123.
- [13] Ariza-Avidad M, Cuellar M P, Salinas-Castillo A, et al. Feasibility of the Use of Disposable Optical Tongue Based on Neural Networks for Heavy Metal Identification and Determination[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 783: 56–64.
- [14] 胡昊, 许冬, 龙江平, 等. 北部湾海底沉积物稀土元素与影响因子关系的 BP 神经网络定量分析[J]. 海洋学研究, 2016, 34(1): 18–26. Hu H, Xu D, Long J P, et al. Quantitative Analysis of BP Neural Network on the Relationships between REE Content and Impact Factors in Beibu Gulf[J]. Journal of Marine Sciences, 2016, 34(1): 18–26.
- [15] 沈沁梅, 周卫东, 李科学. 激光诱导击穿光谱结合神经网络测定土壤中的 Cr 和 Ba[J]. 光子学报, 2010, 39(12): 2134–2138. Shen Q M, Zhou W D, Li K X. Determination of Cr and Ba in Soil Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy with Artificial Neural Networks[J]. Acta Photonica

- Sinica, 2010, 39(12): 2134 – 2138.
- [16] 陈国松, 黄招霞, 唐美华, 等. 人工神经网络及模拟退火算法应用于原子吸收光谱法同时测定钙、磷[J]. 理化检验(化学分册), 2008, 44(7): 597 – 599.
Chen G S, Huang Z X, Tang M H, et al. Application of Algorithms of Artificial Neural Network and Simulated Annealing to Simultaneous AAS Determination of Calcium and Phosphorus [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008, 44(7): 597 – 599.
- [17] 邱萍. 人工神经网络 – 微分脉冲伏安法同时测定尿液中的多巴胺、尿酸及抗坏血酸[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 933 – 936.
Qiu P. Simultaneous Determination of Dopamine, Uric Acid and Ascorbic Acid in Urine Sample by Differential Pulse Voltammetry and Artificial Neural Networks [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(8): 933 – 936.
- [18] 曹家兴, 陆建平. 遗传算法 – 贝叶斯正则化 BP 神经网络拟合滴定糖蜜中有机酸[J]. 分析化学, 2011, 39(5): 743 – 747.
Cao J X, Lu J P. Titration Analysis of Multi-organic Acids in Sugarcane Molasses by Back-propagation Neural Network Integrated with Bayesian Regularization and Genetic Algorithm [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(5): 743 – 747.
- [19] Agatonovic-Kustrin S, Loescher C M. Qualitative and Quantitative High Performance Thin Layer Chromatography Analysis of Calendula Officinalis Using High Resolution Plate Imaging and Artificial Neural Network Data Modelling [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 798: 103 – 108.
- [20] 王书涛, 陈东营, 魏蒙, 等. 荧光光谱法和 PSO – BP 神经网络在山梨酸钾浓度检测中的应用[J]. 中国激光, 2015, 42(5): 1 – 7.
Wang S T, Chen D Y, Wei M, et al. Application of Fluorescence Spectroscopy and PSO-BP Neural Network in the Detection of Potassium Sorbate Concentration [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(5): 1 – 7.
- [21] 王菊香, 邢志娜, 李伟, 等. BP 神经网络法结合红外光谱快速测定在用润滑油胺类抗氧化剂含量[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(2): 197 – 199.
Wang J X, Xing Z N, Li W, et al. Rapid Determination of Amino Antioxidant Content in in-service Lubricating Oil Based on BP-ANN Combined with FTIR [J]. Computers and Applied Chemistry, 2016, 33(2): 197 – 199.
- [22] 石睿, 庾先国, 李哲, 等. SDD 探测 X 射线中 BP 网络全谱定量分析技术研究[J]. 分析实验室, 2013, 32(1): 121 – 124.
Shi R, Tuo X G, Li Z, et al. The Research of BP Network Quantitative Analysis Technology of the Full X-ray Spectrum Detected by SDD [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(1): 121 – 124.
- [23] 徐立鹏, 葛良全, 谷懿, 等. 基于 PCA – BP 神经网络的 EDXRF 分析测定地质样品中铁、钛元素含量的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(5): 1392 – 1396.
Xu L P, Ge L Q, Gu Y, et al. Research on the Application of Principal Component Analysis and Improved BP Neural Network to the Determination of Fe and Ti Contents in Geological Samples [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(5): 1392 – 1396.
- [24] 李芳, 陆安祥, 王纪华. 基于列文伯格 – 马夸尔特 – 反向传播人工神经网络的 X 射线荧光光谱定量分析方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1152 – 1158.
Li F, Lu A X, Wang J H. Quantitative Analysis Method Based on Levenberg-Marquardt Back-propagation Artificial Neural Network for X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(3): 1152 – 1158.
- [25] 王俊, 刘明哲, 庾先国, 等. 遗传算法优化的 BP 神经网络在 EDXRF 中对钛铁元素含量的预测[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(6): 1143 – 1148.
Wang J, Liu M Z, Tuo X G, et al. BP Neural Network Optimized by Genetic Algorithm Approach for Titanium and Iron Content Prediction in EDXRF [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2015, 49(6): 1143 – 1148.
- [26] 阴江宁, 肖克炎, 李楠, 等. BP 神经网络在化探数据分类中的应用[J]. 地质通报, 2010, 29(10): 1564 – 1571.
Yin J N, Xiao K Y, Li N, et al. Application of BP Neural Network in the Classification of Geo-chemical Survey Data [J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(10): 1564 – 1571.
- [27] 施彦编著. 神经网络设计方法与实例分析 [M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2009: 35.
Shi Y. Design Method and Example Analysis of Neural Network [M]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press, 2009: 35.
- [28] 夏祥华, 孙汉文. 基于遗传算法的曲线拟合方法用于重叠荧光光谱的定量解析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2157 – 2161.
Xia X H, Sun H W. Curve Fitting Based on Genetic Algorithms for Quantitative Resolution in Overlapped Fluorescence Spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(8): 2157 – 2161.
- [29] 邹孝恒, 郝中骥, 易荣兴, 等. 基于遗传算法和偏最小二乘法的土壤激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 分析化学, 2015, 43(2): 181 – 186.
Zou X H, Hao Z Q, Yi R X, et al. Quantitative Analysis of Soil by Laser-induced Breakdown Spectroscopy Using Genetic Algorithm-partial Least Squares [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(2): 181 – 186.

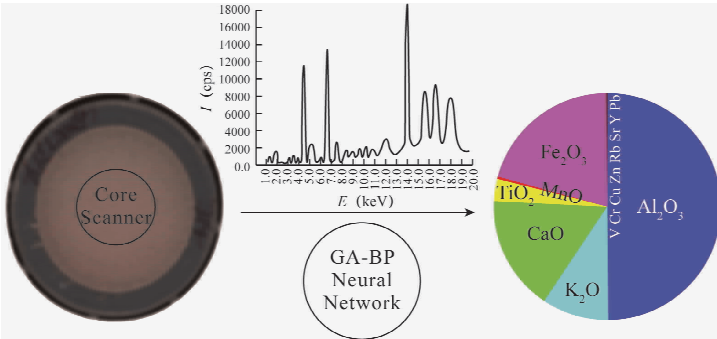
Determination of Multi-components in Marine Sediments by Core Scanner Based on BP Neural Network of Genetic Algorithm

LI Qiang^{1,2}, LIU Jian^{1,2}, LI Xiao-sui^{1,2}, TU Gong-ping^{1,2}, YANG Tian-bang^{1,2}
(1. Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guangzhou 510075, China;
2. Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Highlights:

- GA-BP neural network was established for correcting the matrix effect in core scanner XRF analysis.
- It is an excellent method for conversion of core scanner output to concentrations.
- The method is appropriate for accurate analysis of major and minor components, and core scanner will be a new tool for quantitative analysis of multi-components.

Abstract: Marine sediments have complex components. Due to the influence of the matrix effect, intensities of elements can only be acquired when using a Core Scanner to carry out X-ray Fluorescence Spectrum analysis, which restricts its application in the fields of paleoecology and mineralization. A method has been introduced for the fast determination of Al_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , V ,



Cr , Cu , Zn , Rb , Sr , Y and Pb in marine sediments by Core Scanner, the effects of back-propagation neural network on correcting the nonlinear matrix effects have been investigated and are presented in this paper. Experimental results show that using national certified reference materials of stream sediments, marine sediments and rocks as training samples, a genetic algorithm is used to optimize the initial weight and bias of BP neural network. The matrix effect of 14 elements except Si was corrected by the GA-BP neural network method, which converts the Core Scanner X-ray Fluorescence Spectrum output results from intensities to concentrations. The relative standard deviations of this method are 0.6% – 6.8% ($n = 11$). The relative deviations between the predicted values and the reference values of the 15 components of the national standard materials and marine sediment samples range from 0.5% to 17.5%. This indicates that the proposed method is suitable for fast analysis of multi-components in marine sediments, extending the functions of the Core Scanner.

Key words: genetic algorithm; neural network; core scanner; marine sediments; matrix effect