

矿业废弃地重构土壤重金属含量高光谱反演

沈 强¹, 张世文^{2*}, 葛 畅², 刘慧琳², 周 妍³, 陈元鹏³, 胡青青², 叶回春^{4*}, 黄元仿⁵

1. 安徽理工大学测绘学院, 安徽 淮南 232001
2. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001
3. 国土资源部土地整治中心, 北京 100035
4. 中国科学院遥感与数字地球研究所, 北京 100094
5. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193

摘 要 矿产资源对工业和国民经济的发展有重要的作用,但是随着矿业开采规模的扩大,资源枯竭、经营不善而形成的矿业废弃地越来越多。由于长时间受到采矿的影响,矿业废弃地土壤中存在大量的重金属元素,高浓度重金属可能会对环境和人体产生影响。土地复垦是整治污染、退化土壤再利用的重要方法,对重构后的土壤进行重金属含量检测是衡量土地复垦成效的重要指标,需要长期进行跟踪监测。传统的化学检测方法效率低、成本高、无法实现重金属大范围检测。高光谱是一种新兴的、发展潜力巨大的技术,在环境保护,资源利用,区域可持续发展等方面有着广泛的应用。经过近几十年的快速发展,仪器精度逐渐提高,检测方法逐渐成熟,为实现土壤重金属高效、便捷检测提供了可能。正常土壤重金属含量一般相对较低,采用光谱测量重金属含量较为困难,但铁矿开采区矿业废弃地由于土壤中的铁元素较多,会使土壤中的重金属的存在和聚集形式发生变化,影响重金属对光谱的响应,从而使土壤光谱反射率与重金属含量之间关系更加明显。以湖北省大冶市复垦矿区研究区,采样化学检测方法获取土壤重金属(As, Cr, Zn)含量;借助于美国 ASD 公司生产的 FieldSpec4 地物光谱仪(350~2 500 nm)获取土壤反射率,应用一阶微分、倒数对数、连续统去除法分别对反射率曲线进行预处理,提取出光谱特征波段,分析三种重金属元素与光谱特征间的相关性并建立逐步回归模型。研究表明,光谱数据预处理可使光谱特征波段更加明显,其中一阶微分和连续统去除法的效果最为明显。3 种重金属元素的特征波段为 495, 545, 675, 995, 1 425, 1 505, 1 935, 2 165, 2 205, 2 275 和 2 355 nm。将土壤重金属含量与光谱特征波段之间做相关性分析,三种重金属都表现出了与光谱曲线的相关性,相关系数大部分都达到了 0.5 以上,最大相关系数为 0.663,由于重金属种类和预处理方式的不同会导致相关性系数存在明显的差异。利用与土壤重金属相关性最大的特征波段建立三种重金属反演模型,并以反演模型 r 大小选择每种重金属的最优反演模型。由于重金属种类的不同,模型的选择也有差异,Cr 和 Zn 一阶微分逐步回归为最佳反演模型,重金属 As 连续统去除法逐步回归为最佳反演模型。通过检验,三种重金属中 Cr 反演效果最好, RMSE 为 2.67,其次是 Zn 和 As。对比当前不同检测手段可知,基于土样和光谱数据预处理的土壤重金属含量地物光谱仪高光谱反演是比较理想的。可为矿业废弃地土壤重金属含量高光谱反演提供参考。

关键词 矿业废弃地; 重构土壤; 重金属; 高光谱反演

中图分类号: TP79 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1214-08

收稿日期: 2018-03-06, 修订日期: 2018-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41471186), 国家重点研发计划项目(2016YFD0300801)资助

作者简介: 沈 强, 1995 年生, 安徽理工大学硕士研究生 e-mail: AUSTshenqiang@126.com

* 通讯联系人 e-mail: mamin1190@126.com

引 言

矿产资源对人类的生产生活有着十分重要的作用,但是随着矿山的开采也暴露出了越来越多的问题。在矿物资源的开采过程中产生的大量废水、废气和固体废料污染着我们的环境。矿业废弃地作为一种特殊的国土空间,由于历史原因,污染更加严重。土地复垦是实现废弃地再利用的有效途径,但复垦效果的好坏需要进行跟踪监测,《土地复垦条例》明确规定:复垦土地需要开展五年监测,开展长时间传统方法跟踪监测需要耗费大量的人力、物力。高光谱遥感以其高效、便捷、节约成本、适用于长期和大范围等特点,越来越多的被应用到土壤重金属检测中,为解决传统方法的弊端提供了一个崭新的方向。

高光谱是近几年遥感发展的前沿,它利用很多很窄的电磁波波段从感兴趣的物体中获得有关数据,它包含了丰富的空间、辐射和光谱三重信息。目前高光谱主要应用在植物叶绿素等生物物理参数的分析和地质方面对岩石矿物的光谱特性研究,对土壤的高光谱主要是测定土壤有机质含量和氮含量^[1-4]。对于土壤重金属检测,不同学者也先后进行了尝试。龚绍琦等通过对滨海盐土的研究发现利用光谱数据倒数对数法和连续统去除法可以有效的得到光谱特征波段,利用这些波段可以有效的反映出土壤黏土矿、铁锰化合物以及碳酸盐的光谱特征。并找出了土壤中的 Cr, Cu 和 Ni 的特征波段^[2]。Kemper 等利用可见光-近红外高光谱技术成功反演了 As, Hg 和 Pb 等元素,认为土壤重金属含量与铁、铁氧化物的含量有关^[5]。郭颖等针对珠三角水稻土壤研究表明了,可以利用高光谱数据预测土壤中氧化铁含量^[6]。目前该领域研究主要集中于正常土壤重金属含量光谱反演,而针对具有采矿污染背景下的重构土壤,特别是矿业废弃地研究尚少有报道,如何结合这种特殊扰动土壤高重金属含量、高铁锰含量等特征,更好的揭示出重金属含量与光谱数据之间的对应变化规律等不足,开展矿业废弃地重构土壤重金属反演数据处理与模型建立方法研究至关重要。

以矿业废弃地复垦重构土壤为研究对象,运用三种数据预处理方法、逐步回归分析模型建立法,探究在铁元素含量较多的情况下,研究区土壤重金属(As, Cr 和 Zn)含量与光谱反射率之间的变化规律,利用研究区的土壤实测数据对模型的精度进行了检验,并与荧光分析法进行对比。通过研究,揭示矿业重构土壤中重金属含量与光谱反射率之间相关性关系,以为土壤重金属检测和重金属含量动态监测提供方法参考。

1 实验部分

1.1 研究区概况

研究区位于长江中下游南岸,地处湖北省东部,南部与大冶市、下陆区相邻(图 1)。研究区属于亚热带季风气候,全年降水量充足,夏季光照强度高,四季分明。该区域地势北高南低,区内山峦起伏四面环山,为丘陵地貌。研究区是

我国著名的铁矿产地,已有 3 000 多年开采历史,区域内采矿用地占全区近 24%。由于历史上长期的粗放开采导致大量固体废料、废渣等随意堆放,进而影响土壤环境状况,主要污染类型为砷、锌、铬等重金属污染。

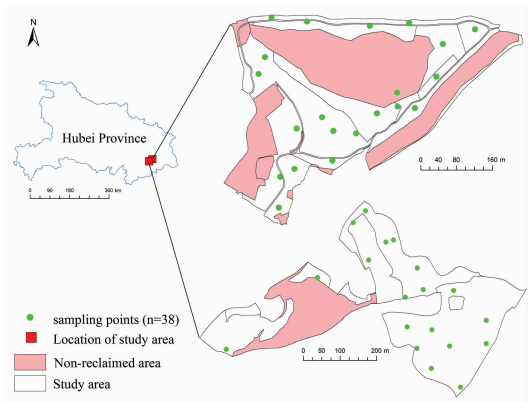


图 1 研究区概况及采样点分布图

Fig. 1 Overview of the study area and locations of soil sampling points

研究区复垦工作于 2014 年完成,复垦措施主要为覆土、平整,复垦方向主要为耕地。

1.2 土壤采样及光谱数据获取

选择两个相邻地块为研究区,采用网格布点,并综合考虑复垦方向和复垦措施,分层抽样,共采集 38 个土壤样品(图 1),采样深度为 0~20 cm。由于土壤中含水量、颗粒粒径等因素都会对光谱反射率产生影响,为了消除这些影响,对土壤样品进行预处理。土样风干后去除石子植物根茎和大颗粒土块等杂物,研磨过 10 目筛,将土样随机等分为两份,一份进行土壤重金属含量等化学成分的检测,另一份用于测量土壤光谱反射率。

土壤 As, Cr 和 Zn 采用电感耦合等离子体质谱仪进行测试;采用离子计法测定土壤 pH 值;土壤有机质测定方法为重铬酸钾容量法。土壤光谱数据主要使用美国 ASD 公司的 FieldSpec4 便携式地物光谱仪获取。测试选择在暗室中进行,选择 50 W 的卤素灯为光源,25°裸光纤镜头接收反射波段。测量时将样本放入直径为 100 mm,高 2 mm 的透明玻璃培养皿中,光源距离样品 50 cm,光线与样品成 15°角,探头距样本 10 cm 位于光源对面,探头光纤末端位于土壤样本正上方。该仪器的光谱测量范围是 350~2 500 nm 包括了全部可见光和近红外区域,两次采样的间隔为 1 nm,光谱分辨率为 10 nm,共有 2 151 个波段。由于光谱采样过程中光谱波段两侧会出现不稳定的噪声区,去除 350~399 和 2 450~2 500 nm 两处波段的数据,获得 2 050 个波段。为减少计算量对数据进行压缩处理,选取相邻 10 个波段计算算术平均值,最终得到 205 组数据。

1.3 数据的预处理和分析

使用地物光谱仪采集到土壤样品的原始光谱反射率曲线(图 2)。

图 2 显示,所有样品的光谱反射率曲线变化趋势大体相

同,可见光部分的光谱反射率呈上升趋势,至近红外部分逐渐趋于平稳;不同土壤样品的特征吸收带出现的位置总体上是一致的,只是深度有所不同;在近红外部分可以看出某些光谱特征波段的大致位置,而可见光部分则较为困难。

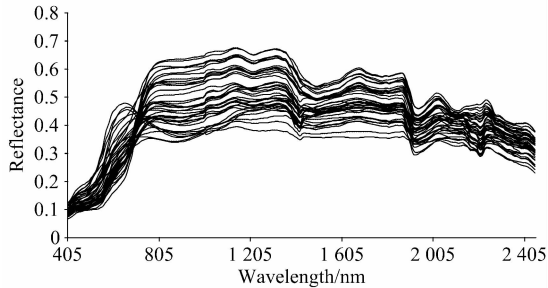


图 2 土壤原始光谱反射率曲线

Fig. 2 The soil spectral reflectance curve

为更好的反映土壤重金属含量与光谱反射率之间的对应关系,消除噪声干扰,分离重叠样本,更加准确的寻找特征波段。分别采用求光谱曲线一阶微分,对光谱数据取倒数对数,连续统去除法对光谱反射率进行预处理。此三种预处理方法是光谱数据处理常用方法,且可以达到较好效果^[1-5]。

1.3.1 光谱曲线一阶微分

微分法能去除噪声干扰对光谱波段的影响^[7],一阶微分是光谱曲线上各点切线的斜率,图 3 为光谱反射率一阶微分结果曲线图,计算公式为

$$R'(\lambda_i) = [R(\lambda_{i+1}) - R(\lambda_{i-1})] / 2\Delta\lambda$$

其中 λ_i 为光谱波长值, $R(\lambda_i)$ 为对应光谱波段的反射率, $\Delta\lambda$ 为 λ_{i+1} 与 λ_i 之间的差值。

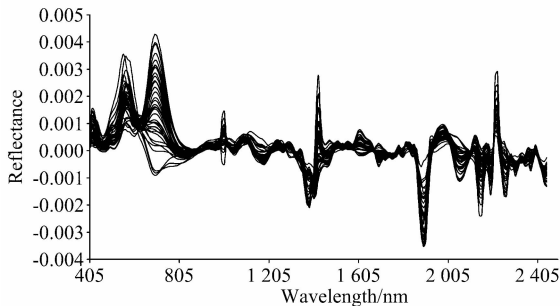


图 3 一阶微分土壤光谱反射率曲线

Fig. 3 The first order differential of spectral curves about reflectance

通过对光谱曲线一阶微分处理,消除了平行噪声的影响;重叠的样本得到分离,从而提取出原始数据中差异性不大的光谱信息;光谱特征波段处的峰值更加明显,出现峰值的位置与夏军等的研究结果相同^[11-12]。相比原始数据来说一阶微分的图像更加清晰、分辨率更高、更易找出特征波段。

1.3.2 光谱曲线倒数对数

光线的亮度变化和土壤表面凹凸不平也会对实验结果产生影响^[11],利用取光谱反射率倒数对数的方法,可以避免这方面的影响。倒数对数的计算公式为

$$\log\left(\frac{1}{R(\lambda_i)}\right) = \log \frac{1}{R(\lambda_i)}$$

其中 λ_i 为光谱波长值, $R(\lambda_i)$ 为对应光谱波段的反射率。

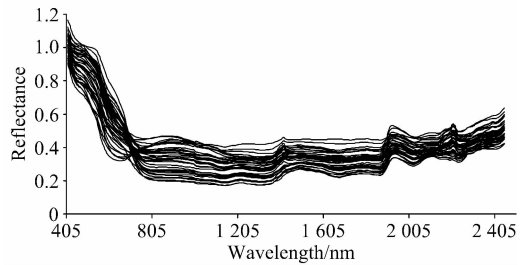


图 4 倒数对数土壤光谱反射率曲线

Fig. 4 The spectral curves about logarithm of inversely proportional to reflectance

从图中可以看出,经过倒数对数处理的光谱曲线与原始曲线的变化情况相反,在 405~805 nm 之间曲线呈下降趋势且下降幅度较快,反射率数值位于 0.2~1.2 之间;805 nm 之后样本曲线总体保持水平,反射率数值变化较小,大致位于 0.2~0.4 之间。

1.3.3 连续统去除法

连续统去除法的具体内容是,选取光谱曲线上的峰值,用一条相对平滑的曲线将各个峰值连接起来,这条曲线称之为包络线。最后用对应波段光谱曲线上的实际数值除以包络线上对应的数值。连续统去除法的实质是将光谱曲线上的差异区间固定到 0~1 的数值范围内,而无差异波段则固定为数值 1,从而实现了特征波段输出扩大的效果。具体结果与输出主要应用 Wolfram Mathematica 软件编程运算得到。编程语言与计算公式如下

$$B(\lambda_i) = -\text{EstimatedBackground}[-R(\lambda_i)]$$

$$\left(\frac{R(\lambda_i)}{B(\lambda_i)}\right) = \frac{R(\lambda_i)}{B(\lambda_i)}$$

其中 λ_i 为光谱波长值, $B(\lambda_i)$ 为提取到的包络线上对应的光谱值, $R(\lambda_i)$ 为对应光谱波段的反射率。

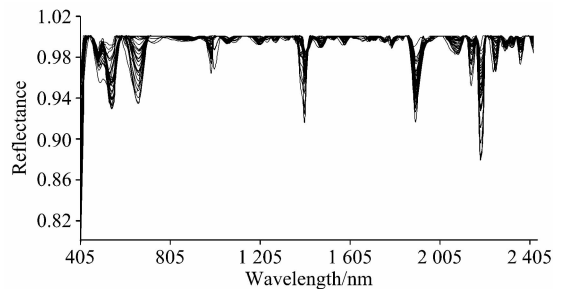


图 5 连续统去除法土壤光谱反射率曲线

Fig. 5 The continuum-removed of spectral curves about reflectance

如图 5 所示,利用连续统去除法有效抑制了背景光谱,放大了吸收光谱的信息,将光谱反射率值统一在 0.8~1.0 之间,得到了归一化的光谱值。

总体来说,利用三种光谱预处理方法,都在不同程度

上对光谱数据的信息进行了扩大,增大了光谱曲线在不同波段处的差异,只是数据信息的扩大程度和曲线的形态不同。从扩大光谱数据的信息,消除噪声影响的效果上来看,采用一阶微分和连续统去除法的效果最好,更容易反映出光谱的微弱变化。

1.4 光谱反演模型的建立

逐步回归分析的基本原理是采用双检验原则,逐步引进新的自变量,每引进一个变量就进行一次 F 检验,如果引进变量的 F 检验不显著就剔除引进的变量。不断从重复引进变量、F 检验、剔除变量这三个过程。直到无变量可以引进,无变量可以剔除为止,其实质是寻找变量间最优回归方程的过程。利用这种方法建立重金属含量与光谱数据间的模型,可以有效的避免干扰波段的影响,提高模型的精确度^[2]。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量分析

利用 SPSS20.0 软件,获取采样点土壤重金属含量、有机质和 pH 值的相关统计参数(表 1)。

表 1 土壤样本化学成分含量统计表

Table 1 Descriptive statistics for chemical variables concentrations in soil samples

statistics	OM	As	Cr	Zn	pH
	g · kg ⁻¹		mg · kg ⁻¹		
Min	0.88	2.64	26.70	43.00	4.80
Max	18.10	197.00	125.00	404.00	8.06
Mean	6.99	42.84	76.37	150.50	6.47
standard deviation	5.04	38.40	30.20	93.80	1.15

由表 1 可知,研究区 pH 值变化范围为 4.80~8.06,样本中 20% 土壤为弱碱性外,80% 土壤为酸性。主要是因为冶炼矿物时产生的酸性废料污染造成的。土壤有机质含量少,土地贫瘠,化学元素种类较为复杂,区域土壤为黄壤,地质构造以坚硬的大理岩为主。

根据土壤采样数据统计分析情况,可以看出三种重金属含量最大值与最小值之间的差异性还是十分明显的。但是从标准差来看,除 Zn 元素的离散程度较大外,其他元素都相对较小。三种重金属在不同的区域内都出现了一定程度的富集,特别是 As 和 Zn 这两种元素表现的最为明显。

2.2 土壤重金属元素相关性分析

表 2 的数据展示了土壤样本中三种重金属和有机质含量之间的相关性。

表 2 显示,As 与绝大多数重金属之间有明显的相关性,主要原因是 As 元素含量较高,重金属多与其存在共生关系或与其聚集。有机质与重金属之间的相关系数不高,主要由于矿区土壤较为贫瘠,有机质含量较少,对重金属的吸附力较小。结合表 1 与表 2,可以看出有机质对土壤光谱反射率

的影响不大。研究区为多年的铁矿开采区,铁元素含量较高,三种重金属元素与铁元素存在共生和聚集关系,对光谱曲线有增强作用。从表中也可以看出,As, Cr 和 Zn 三种元素都出现了行为异常,说明长期的采矿造成了矿区土壤的污染和重金属的异常富集。

表 2 土壤化学成分的皮尔森系数矩阵

Table 2 Pearson correlation matrix for selected soil chemical variables

	OM	As	Cr	Zn
OM	1			
As	-0.215	1		
Cr	-0.334*	0.538**	1	
Zn	0.264	0.832**	-0.491**	1

** Correlation is significant at the 0.01 level(two-tailed)

* Correlation is significant at the 0.05 level(two-tailed)

2.3 特征波段的提取及模型建立

通过原始光谱反射率曲线可以看出在某些波段处光谱反射率明显的突变情况,但是由于原始曲线的表达不是十分清晰,无法准确找出光谱的特征波段。光谱的特征吸收波段大致范围是 470~600, 800~1 500, 1 360~1 430, 1 840~2 030 和 2 110~2 210 nm。光谱预处理可以准确找出光谱曲线对应的特征波段,主要有: 495, 545, 675, 995, 1 425, 1 505, 1 935, 2 165, 2 205, 2 275 和 2 355 nm, 与解宪丽等^[1]所提取的波段相同。

以此为基础可以得出不同重金属在不同的特征波段下对应的光谱特征值的相关系数(表 3)。

因重金属种类和光谱数据预处理方式的不同,3 种重金属适合的光谱预处理方法和适宜的建模波段都有一定的差异。总体上来说大多数的光谱波段都达到了显著相关的水平,最高相关系数为 0.663。其中 As 采用三种处理方法的相关性都较强;Cr 采用一阶微分和倒数对数处理方法的相关性较强;Zn 由于处理方式的不同相关性变化较大,用一阶微分进行处理后几乎均达到了显著相关以上,相比用连续统去除法的效果较差,仅在三个波段达到了显著相关水平。三种重金属光谱预处理效果与贺军亮等^[8]的研究结果相似。

通过对比相关系数的大小,选取与重金属相关性大的光谱波段,利用逐步回归分析的方法,对不同重金属元素和不同的处理方法进行分析^[2]。模型建立前从 38 组采样数据中均匀的选取了 10 组数据作为测试数据,另外 28 组数据带入逐步回归模型中(表 4)。

可以看出三种数据预处理方法,提取到的重金属逐步回归模型 r 值均大于 0.5,说明了土壤中的重金属含量与对应的光谱反射率之间有较好的线性关系,与徐良骥等^[7]的研究结果相似。根据回归系数和显著性检验的结果,选择 r 值最大的模型为重金属各自的最优逐步回归模型。其中 Zn 和 Cr 两种元素反演效果最好, r 值可以达到 0.9 以上。

表 3 土壤重金属含量与光谱特征值相关系数统计表

Table 3 Correlation coefficients between soil heavy metals content and spectral characteristic values

Feature Wavelength	As			Cr			Zn		
	First order differential	Reciprocal logarithm	Continuous division	First order differential	Reciprocal logarithm	Continuous division	First order differential	Reciprocal logarithm	Continuous division
495	-0.445**	0.530**	0.416*	-0.494**	0.497**	0.503**	-0.548**	0.572**	0.396*
545	-0.403**	0.583**	-0.505**	-0.454**	0.519**	-0.749**	-0.467**	0.596**	-0.280
675	0.447**	0.509**	-0.263	0.529**	0.423*	-0.383*	0.505**	0.485**	-0.177
1 005	0.067	-0.663**	0.214	0.309	-0.550**	0.259	0.073	-0.561**	0.259
1 425	-0.424**	-0.619**	0.488**	-0.509**	-0.532**	0.435*	-0.471**	-0.464**	0.524**
1 505	-0.241	-0.478**	-0.284	-0.100	-0.434*	-0.368*	-0.282	-0.321	-0.212
1 935	-0.485**	-0.594**	0.115	-0.287	-0.487**	-0.031	-0.587**	-0.405*	0.262
2 145	0.460**	-0.519**	0.198	0.556**	-0.469**	0.258	0.498**	-0.286	0.257
2 205	0.403**	-0.659**	0.372*	0.497**	-0.558**	0.386*	0.436**	-0.449**	0.364*
2 265	-0.337*	-0.529**	-0.164	-0.427**	-0.461**	-0.268	-0.375*	-0.299	-0.080
2 355	0.480**	-0.497**	-0.334	0.459**	-0.416*	-0.500**	0.532**	-0.260	-0.205

** Correlation is significant at the 0.01 level(two-tailed)

* Correlation is significant at the 0.05 level(two-tailed)

表 4 土壤重金属含量逐步回归模型

Table 4 Spectral model parameters of stepwise regression for soil heavy metals

Heavy metal	variables	Stepwise regression model	r	significance test
As	First order differential	$y=49.073-151.814.853X_{1.935}-29.689.826X_{2.165}$	0.730	Extremely remarkable
	Reciprocal logarithm	$y=-112.284+171.872X_{495}$	0.662	remarkable
	Continuous division	$y=-1.411.765-623.979X_{545}+1.190.941X_{2.165}+890.652X_{1.935}$	0.731	Extremely remarkable
Zn	First order differential	$y=229.517-42.5014X_{2.205}-17.6495X_{495}+861.366X_{2.355}-191.415X_{2.165}$	0.900	Extremely remarkable
	Reciprocal logarithm	$y=-262.896+462.119X_{495}$	0.528	remarkable
	Continuous division	$y=-14.479.646+10.870.576X_{1.425}+4.033.162X_{1.935}$	0.569	remarkable
Cr	First order differential	$y=130.614-53.468.004X_{495}-83.254.344X_{2.165}-151.436.621X_{1.505}+132.960.97X_{2.205}$	0.907	Extremely remarkable
	Reciprocal logarithm	$y=-133.742+243.235X_{495}$	0.780	Extremely remarkable
	Continuous division	$y=1.304.685-1.289.395X_{545}$	0.749	Extremely remarkable

2.4 模型检验

将之前选出的 10 组测试的采样点数据代入到最优逐步回归模型中,将重金属含量的预测值与实测值进行比较,可得到图 6 的散点图。

散点图的中分线为 $y=x$ 的直线,测试点距离直线越近模型预测精度越高。总体上来说,测试点大部分位于中分线附近,建立的最优模型与土壤中重金属含量之间存在较好的相关性。Cr 元素的预测效果最好均方根误差为 2.67,其次是 Zn 和 As 均方根误差分布为 6.86 和 8.41。

2.5 不同手段下土壤重金属检测方法比较

X 射线荧光分析仪凭借效率高、成本低等特点,在土壤重金属检测方面有广泛的应用。选取相同的 10 组测试点的土壤样本在相同条件下,利用 X 射线荧光分析仪进行检测,并将两种土壤检测方法进行比较(图 7)。

从图 7 可以看出,荧光分析仪的检测结果均位于中分线以下,所有点的预测值都低于实测值;地物光谱仪的检测结果均匀分布在分线两侧,且距离更近,特别是 Cr 和 Zn 的趋势线几乎与中分线重合。从检测精度上来看,地物光谱仪的检测结果精度较高,模型反演的结果比较理想。

研究表明,在研究区土壤环境下,重金属 As, Cr 和 Zn 的含量与光谱反射率之间存在一定的相关性。原始光谱曲线反射率整体偏低,光谱预处理的峰值起伏明显(图 2—图 5),主要是由于土壤中铁元素含量较高导致的^[6]。通过比较模型相关系数 r 值的显著性可以得知,As 通过连续统去除法建立的逐步回归分析模型为最优,Cr 和 Zn 通过一阶微分法建立的逐步回归分析模型为最优,这与龚绍琦等^[2]在盐土中得出的成果也相似。针对含铁元素较多的矿业废弃地重构土壤和不同的重金属元素选择适当的模型,可以在一定精度条件下实现对重金属 As, Cr 和 Zn 的快速检测;为土壤重金属检测提供技术参考;提高检测效率、节约经济成本、有效避免了对环境的二次污染。

基于土壤光谱反射率数据,运用三种光谱数据预处理方法和逐步回归分析模型建立法,重点研究了在矿业废弃地重构土壤环境下,As, Cr 和 Zn 的含量与光谱反射率之间的相关性关系,并建立了重金属含量的逐步回归分析模型。虽然对模型的精度进行了检验,但由于研究区范围的限制,模型在其他类似的土壤环境下的预测结果是否准确尚有待于进一步分析研究。

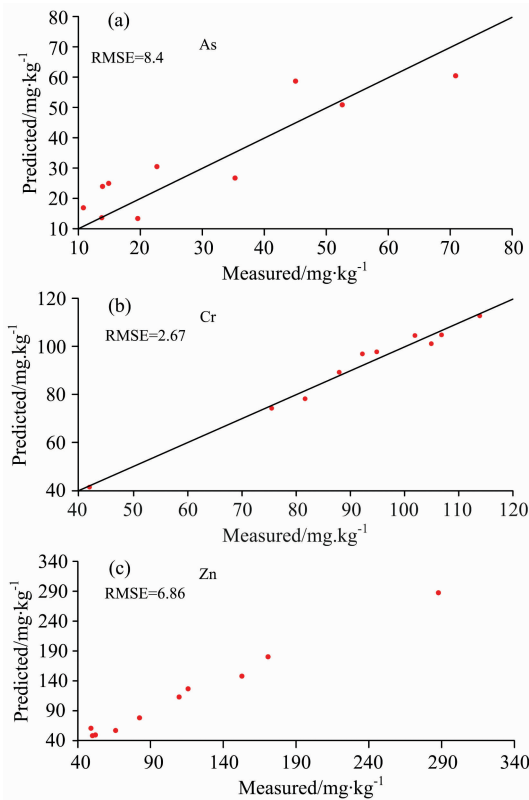


图 6 土壤重金属含量实测值与预测值散点图

Fig. 6 Scatterplot of soil heavy metals content between measured and predicted data

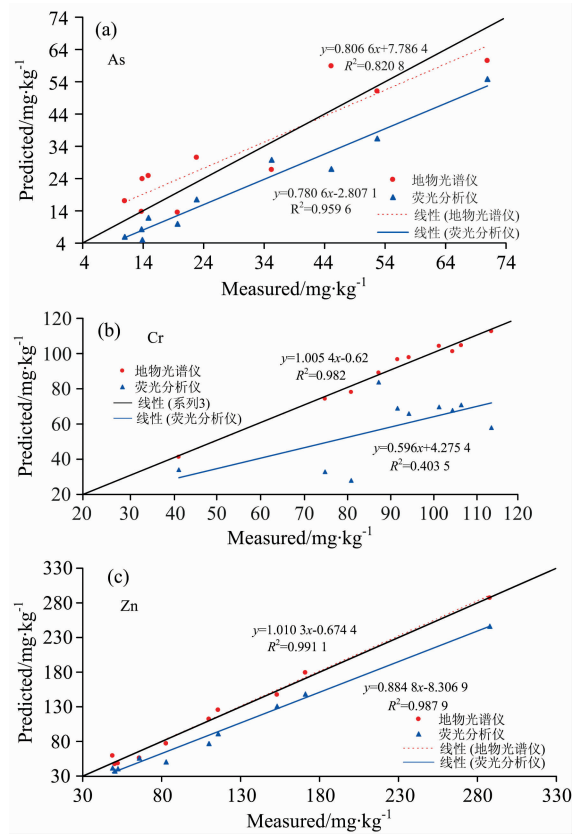


图 7 土壤检测方法对比散点图

Fig. 7 Scatterplot of soil detection methods

3 结论

(1)从原始的光谱反射率曲线可以看出,土壤重金属含量对光谱曲线有一定程度的影响,但无法准确反映光谱特征波段。通过对原始数据进行一阶微分、倒数对数、连续统去除法三种预处理方法,可以有效的提取出光谱的特征波段,重金属元素的特征波段为:495, 545, 675, 995, 1 505, 1 935, 2 165, 2 205, 2 275 和 2 355 nm。从预处理的结果上来看,一阶微分与连续统去除法的处理效果最好。

(2)分别对三种重金属(As, Cr, Zn)建立逐步回归模型,根据不同模型 RMSE 和 r 值的大小,选择出不同重金属对应的最优回归模型,分别为:As 连续统去除法逐步回归模型

RMSE 为 8.41, r 值为 0.731; Cr 一阶微分逐步回归模型 RMSE 为 2.67, r 值为 0.907; Zn 一阶微分逐步回归模型 RMSE 为 6.86, r 值为 0.900。模型预测结果与 X 射线荧光分析仪进行对比,可以看出模型拟合效果较好。不同重金属检测的自然背景、数据处理方法、模型精度都存在一定的差异,需要针对不同重金属进行调整。

(3)已有的研究结果表明,铁元素特别是大量氧化铁对重金属光谱反射曲线有着显著的影响。铁锰化合物的存在使明重金属的光谱特征更加明显。以此为背景建立的重金属含量预测模型,可以满足一定的精度需求,可以为矿业废弃地重构土壤重金属检测提供方法参考,同时也可以为高光谱技术在微量物质测量领域的应用提供思路。

References

[1] XIE Xian-li, SUN Bo, HAO Hong-tao, et al(解宪丽, 孙波, 郝红涛). Acta Pedologica Sinica(土壤学报), 2007, 44(6): 982.
 [2] GONG Shao-qi, WANG Xin, SHEN Run-ping, et al(龚绍琦, 王鑫, 沈润平, 等). Remote Sensing Technology and Application(遥感技术与应用), 2010, 25(2): 169.
 [3] Nachiyar K S K, Annadurai B, et al. Asian Journal of Microbiology Biotechnology & Environmental Sciences, 2013, 15(4): 709.
 [4] Dai Zhixiu. Sci-Tech Innovation and Productivity, 2016, 6: 214.
 [5] Kemper T, Sommer S. Environmental Science & Technology, 2002, 36(12): 2742.
 [6] GUO Ying, GUO Shao-xing, LIU Jia, et al(郭颖, 郭绍兴, 刘佳). Remote Sensing Information(遥感信息), 2005, (3): 10.
 [7] XU Liang-ji, LI Qing-qing, ZHU Xiao-mei, et al(徐良骥, 李青青, 朱小美). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),

2017, 37(12): 3839.

- [8] HE Jun-liang, ZHANG Shu-yuan, ZHA Yong, et al(贺军亮, 张淑媛, 查 勇). Remote Sensing Technology and Application(遥感技术与应用), 2015, 30(3): 407.

Hyperspectral Inversion of Heavy Metal Content in Soils Reconstituted by Mining Wasteland

SHEN Qiang¹, ZHANG Shi-wen^{2*}, GE Chang², LIU Hui-lin², ZHOU Yan³, CHEN Yuan-peng³, HU Qing-qing², YE Hui-chun^{4*}, HUANG Yuan-fang⁵

1. Faculty of Surveying and Mapping, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China
2. College of Earth and Environmental Science, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China
3. Land Consolidation and Rehabilitation Center of the Ministry of Natural Resources, Beijing 100035, China
4. Institute of Remote Sensing and Digital Earth Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China
5. College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China

Abstract Mineral resources play an important role in the development of industry and national economy. However, with the expansion of mining scale, more and more abandoned mining land is formed due to resource depletion and poor management. Due to the prolonged mining impact, a large amount of heavy metal elements are present in the soils of mining wastelands. In such contaminated areas, high levels of heavy metals may have an impact on the environment and the human body. Land reclamation is an important method for remediation of contaminated and degraded soils. The detection of heavy metal content in the reconstructed soils is an important indicator of land reclamation efficiency and requires long-term follow-up and monitoring. The traditional chemical detection methods are inefficient and costly, and can not detect a wide range of heavy metals. Hyperspectral technology is a new technology with great potential for development and has a wide range of applications in environmental protection, resource utilization and regional sustainable development. After the rapid development in recent decades, the accuracy of instruments has been gradually increased, and the detection methods have gradually become mature, so as to realize the high efficiency of soil heavy metals. Easy detection provides a new way. Normal soil heavy metal content is generally relatively lower, and the use of spectral techniques to measure heavy metal content is more difficult, but mining iron ore mining area due to the soil more iron, will make the soil heavy metals in the form of existence and aggregation changes, impact the response of heavy metals to the spectra, and make the correlation between soil spectral reflectance and heavy metal content even more pronounced. The contents of heavy metal (As, Cr, Zn) in soils were obtained by sampling chemical detection method in the study area of reclamation mining area in Daye City, Hubei Province. The soil reflectance was obtained by means of FieldSpec4 spectrophotometer (350~2 500 nm) First-order differential, reciprocal logarithm, and continuous unmixing method were used to preprocess the reflectance curve respectively, and the spectral characteristic bands were extracted. The correlations between the three heavy metal elements and spectral features were analyzed and a stepwise regression model was established. The results showed that compared with the general soil, spectral data preprocessing could make spectral characteristic bands more obvious, of which the first-order differential and continuous removal were the most obvious. The characteristic bands of the three heavy metal elements were 495, 545, 675, 995, 1 425, 1 505, 1 935, 2 165, 2 205, 2 275 and 2 355 nm. Correlation analysis between soil heavy metal content and spectral characteristic bands showed that all the three heavy metals showed correlation with spectral curve, and most of the correlation coefficients reached above 0.5 and the maximum correlation coefficient was 0.663, and different heavy metal species and treatment methods led to significant differences in the correlation coefficients. Three heavy metal inversion models were established based on the characteristic bands with the highest correlation with heavy metals in soil. The optimal inversion model for each heavy metal was selected based on the size of inversion model r . Because of different selection of heavy metal species, Cr, Zn First-order differential step-by-step regression was the best inversion model, and heavy metal As continuous removal method gradually regression was the best inversion model. Through the test, Cr in the three kinds of heavy metals was the best, and RMSE is 2.67, followed by Zn, and As is the worst. Comparing the current different detection methods, we can see that hyperspectral inversion of soil heavy metal content spectrometer based on soil samples and spectral data pre-treatment is ideal. The related research results can provide reference for the hyperspectral inversion of heavy metals in mining-abandoned soils.

Keywords Mining wasteland; Reconstruction of soil; Heavy metal; Hyperspectral inversion

* Corresponding authors

(Received Mar. 6, 2018; accepted Aug. 12, 2018)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从2004年起为月刊,大16开本,2019年仍为月刊,每期332页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以8000字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过5000字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过10000字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过5000字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以3000~4000字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以800字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或e-mail方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用6号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用Matlab, Excel, Visio或Origin等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关GB标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以15~20条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在30天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊2册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081北京市海淀区学院南路76号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)
电话:010-62182998或62181070 传真:010-62181070
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com