

基于光谱分析的土壤重金属含量估算研究^①

——以三江源区玉树县和玛多县为例

张 威¹, 高小红^{1*}, 杨 扬¹, 李金山¹, 张艳娇¹, 田成明¹,
贾 伟¹, 冯 玲², 马永录³, 袁蕙霞³, 修光利²

(1 青海师范大学生命与地理科学学院, 青藏高原环境与资源教育部重点实验室, 青海省自然地理与环境过程重点实验室, 西宁 810008;

2 华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237;

3 青海省有色地质测试中心, 西宁 810008)

摘 要: 以三江源区玉树县和玛多县为研究区, 利用实验室测定的 As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Hg 元素含量和室内采集的土壤原始光谱及其 4 种转换形式, 建立了光谱指标与重金属含量的多元回归模型, 利用决定系数(R^2)、相对分析误差(RPD)及均方根误差(RMSE)评价模型的精度。研究表明, 土壤 As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 含量与 SOM、Fe、Mn、Al、Mg 等元素具有显著相关关系, Hg 元素则未达到显著性水平。As、Cu、Pb、Zn、Cr 和 Cd 元素估算模型回归方程 R^2 达到了 0.5 以上, 均通过了显著性检验, 其中 Pb、Zn 和 Cr 元素验证样本 RPD 均达到了 1.4 以上, 模型具备粗略估算能力; As、Cu 和 Cd 元素验证样本 RPD 均低于 1.4, 模型不具备粗略估算能力。Hg 元素估算模型回归方程的 R^2 为 0.28, 未能通过显著性检验, 无法用于对 Hg 含量的估算。

关键词: 土壤重金属; 高光谱; 土壤光谱特征; 三江源区; 玉树县; 玛多县

中图分类号: S151.9

土壤是人类赖以生存的自然环境,也是农牧业生产最重要的自然资源,具有不可替代的作用^[1]。近年来,随着城市化、工业化和农业集约化的快速发展,特别是化学药品及化学肥料的广泛使用,以土壤重金属含量过高为代表的土壤环境问题越来越突出^[2],这不仅制约了经济的快速发展,还严重影响着农产品安全及人类健康,因此土壤重金属污染问题已经引起了广泛关注。传统的土壤重金属污染研究是利用实验室理化分析的手段,获取各采样点的重金属元素含量^[3],这种方法能够取得较高的测量精度,但采样条件要求高、耗时费力、效率低下,而且无法较好地获取空间上连续的元素分布信息^[4]。高光谱遥感技术的发展为宏观快速获取土壤重金属元素信息提供了新的途径,具有周期短、效率高、大范围获取信息等优势^[5]。

土壤中的重金属是微量元素,反射电磁辐射能量较弱,光谱特征不明显,通过直接分析其特征光谱来估算重金属含量比较困难^[4],而有机质、黏土矿物和

铁锰氧化物、碳酸盐等成分含量一般比较高,光谱特征明显,可以利用土壤光谱特征估算这些成分的含量,国内外学者对此做了相关研究,并取得了较好的估算效果^[6-9]。研究表明,土壤有机质、黏土矿物、铁锰氧化物对重金属元素具有很强的吸附集聚作用,可以通过这种赋存关系间接估算土壤重金属含量^[3-4, 10-14],因此,对于重金属含量的估算,常常通过间接估算得到。

近年来随着全球气候的变化、人类活动的加剧,有机污染物和 Hg 等挥发性金属经过大气输送到遥远的地区之后,逐步沉积到土壤中,形成污染物的“储库”,造成区域土壤受到重金属污染^[15],因此无工业分布以及人口稀少的偏远地区的土壤仍然可能受到污染。三江源区是长江、黄河和澜沧江的发源地及源头汇水区,被称为“中华水塔”,对我国生态环境和水资源的保护起着至关重要的作用,因此快速、准确获取该区域土壤重金属含量,了解近几十年来土壤环境变化状况,对三江源区生态环境的保护及畜牧业的

①基金项目: 青海省科技厅自然科学基金项目(2011-Z-903)和青海师范大学创新基金项目资助。

* 通讯作者(xiaohonggao226@gmail.com)

作者简介: 张威(1987—),男,安徽砀山人,硕士研究生,主要从事遥感与地理信息系统应用研究。E-mail: zhangweiqhnu@163.com

可持续发展都具有重要的意义。

本文选取三江源区玉树县和玛多县作为典型研究区域,利用实验室测定的土壤重金属含量与ASDFieldSpec 4地物光谱仪测定的室内土壤光谱反射率数据,通过光谱分析方法建立重金属含量与光谱反射率之间的关系模型,分析研究区光谱法估算土壤重金属含量的适用性,进而为利用高光谱遥感技术反演大区域土壤重金属含量提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

玉树县和玛多县位于青海省南部,地理位置分别为 $95^{\circ}41' \sim 97^{\circ}44'E$ 、 $33^{\circ}44' \sim 33^{\circ}46'N$ 和 $96^{\circ}50' \sim 99^{\circ}20'E$ 、 $33^{\circ}50' \sim 35^{\circ}40'N$,行政范围上分别隶属于玉树藏族自治州和果洛藏族自治州。玉树县地形以高原为主,地势高耸,地形复杂,最高海拔为5752 m,最低海拔为3350 m,平均海拔为4493.4 m,由唐古拉山余脉色吉噶牙-格拉山构成地形骨干;玛多县为高平原地区,地形起伏不大,相对平坦,地势自西北向东南倾斜,最高海拔为5266 m,最低海拔为4067 m,平均海拔在4500 m以上。玉树县和玛多县气候属典型高寒草原气候,表现为全年无四季之分,只有冷暖之别,其中玉树县年均温为 $2.9^{\circ}C$,年降水量为487 mm;玛多县年均温为 $-4.1^{\circ}C$,年降水量为303.9 mm。玉树县高山草甸土分布广泛,在高寒气候条件的影响下,热量条件受到限制,生物与化学风化过程强度小,物质释放少,迁移弱,土壤表现为厚度薄、质地粗等特征;虽然热量条件较差,但水分条件较好,有机质含量高,全量养分丰富,生产潜力较大。玛多县土壤以高山草原土为主,分布在4100~4300 m处的宽谷、湖盆、滩地及阳坡、缓坡处,水热条件严酷,土壤质地粗疏,土层浅薄,肥力低,缺少种植业的发展条件,牧业仍是主要的利用方向。除了高山草甸土和高山草原土两种主要类型外,区域高山寒漠土、山地草甸土、沼泽土、灰褐土等类型也有分布。

1.2 样品采集与处理

1.2.1 样品采集 采样路线的选取首先考虑交通的可通达性,主要沿道路两旁地形相对平坦的河谷地区和自然植被长势良好的地点进行采样。采样时间为2012年8月7日—8月17日,平均每10~15 km距离一个采样点。采集土壤表层0~30 cm的土样,大部分土壤类型采集土样1 kg,个别土壤类型采集2 kg,一共采集了175个样品,包括高山草甸土、高山草原土、山地草甸土、沼泽土和灰褐土等6个土壤类型。每个采样点的取土深度及采集量基本保持均匀一致,

采集的土壤样品用密实袋密封保存。每个采样点都用手持GPS定位,并详细记录采样点周围的土地利用类型、土壤性状、植被覆被状况等相关信息。为了消除或者减弱土壤中的水分、粒径、杂质等对土壤光谱数据的影响,将土壤样品带回室内自然风干,剔除土壤中的根系、动物残体、石块等,并过0.149 mm的土壤筛,将过筛的每个土壤样品分为3份,其中,两份分别用于土壤实验室化学元素测定和光谱采集,第三份密封保存备查,以防交叉污染。由于一些湿地类型样品风干、去除有机物质及研磨后土量很少,无法测定其光谱特征,故保留154个土壤样品。图1为研究区位置及采样点分布图。

1.2.2 理化成分测定 土壤有机质含量的测定方法为 $K_2CrO_4-H_2SO_4$ 外加热法,每20个样品加入2个空白样,空白样用石英砂代替。将0.1~0.5 g土壤溶于过量的 $K_2CrO_4-H_2SO_4$ 溶液中,控制温度加热3~5 min,加入指示剂后,用 $FeSO_4-H_2SO_4$ 溶液滴定,溶液变为砖红色即为终点。记录所耗 $FeSO_4-H_2SO_4$ 溶液容量,计算有机质含量。土壤重金属元素含量的测定由青海省有色地质测试中心测定,在各个元素测试之前,首先利用无污染的玛瑙球磨机对土样进行研磨,并用 $HNO_3-HCl-HClO_4-HF$ 进行微波消解。土壤Hg和As元素采用原子荧光光度计(AFS-8130)测定,Pb、Cr、Cd、Cu、Zn、Si元素含量采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,Fe、Mn、Si、Al元素采用X射线荧光光谱仪(Primus-II)测定。

1.2.3 光谱测定 将过0.149 mm筛的土样装满直径为10 cm、深约1 cm的黑色小盘内,用刀片刮去超出小盘高度的土壤部分,保证表面平整光滑,在暗室内利用ASD Field Spec 4型地物光谱仪采集土壤光谱曲线。室内光谱测量条件为:光源为1000 W的卤素灯,光源照射方向与垂直方向夹角为 30° ,光源距离为30 cm,探头置于土壤表面的垂直上方、距离土壤表面为15 cm。测试之前,仪器预热30 min后进行白板优化,进入反射率测量模式,仪器设置10次平均,每个土壤样品测量4个方向(转动3次,每次 90°),每个方向上保存5条光谱曲线,共20条,算术平均后作为该土壤样品的实际光谱数据。图2为全部土壤样品的室内原始光谱曲线。

2 结果与讨论

2.1 土壤重金属含量统计分析

将三江源区土壤样品实测的重金属含量进行统计分析,结果如表1所示。表中的Ⅰ级国家标准值为国家土壤环境质量标准(GB15618-1995)规定的Ⅰ级

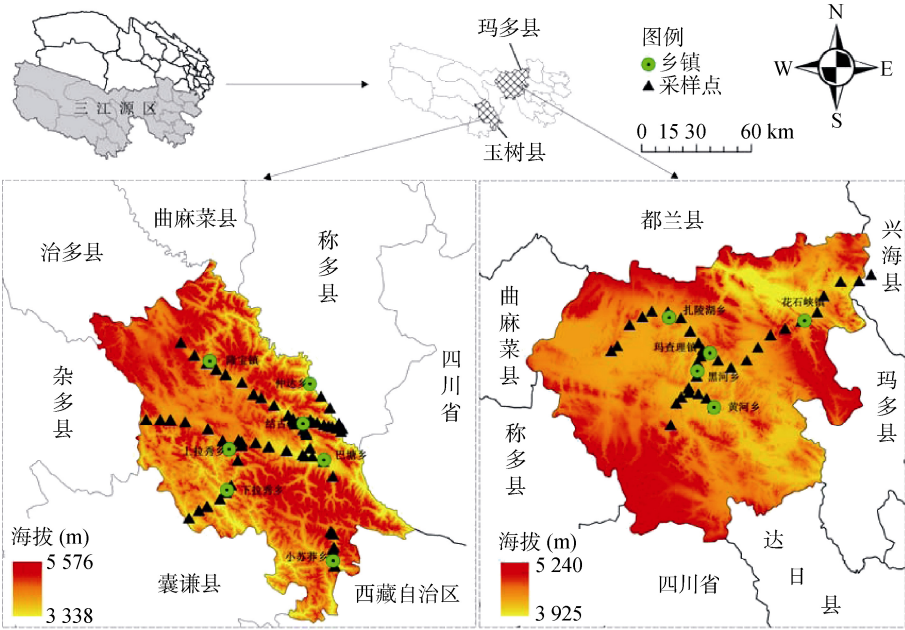


图 1 研究区位置及采样点分布图

Fig. 1 Location of the study area and distribution of soil sampling sites

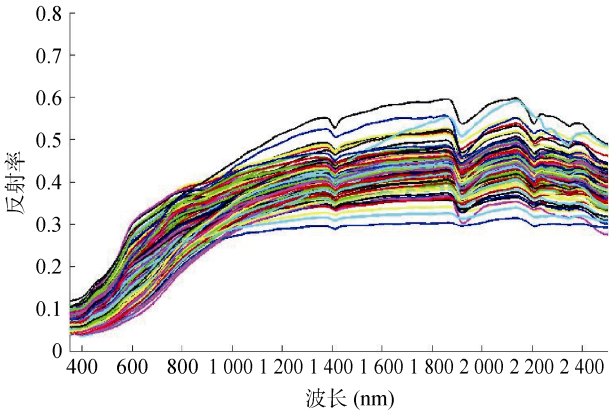


图 2 土壤样品的室内原始光谱曲线

Fig. 2 The indoor original spectra curve of soil samples

标准,符合该标准的土壤适用于国家规定的自然保护区、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区,土壤环境质量基本保持自然背景水平。从表 1

可以看出,研究区 As 元素的平均值略高于国家 I 级标准值;Cd 元素的平均值和国家 I 级标准值基本持平;Cu、Pb、Zn、Cr、Hg 元素的平均值均低于 I 级标准值,说明玉树县和玛多县地区的土壤环境基本不存在重金属污染现象。在土壤科学中,变异系数可对土壤性质的变异程度进行等级分类,变异系数在 0 ~ 15% 为小变异,16% ~ 35% 为中等变异, >36% 为高度变异^[16]。由各重金属含量的变异系数来看,Cu、Zn 元素的变异系数处于 16% ~ 35%,属于中等变异;As、Pb、Cr、Cd、Hg 元素的变异系数均在 35% 以上,属于高度变异,其中 Hg 元素达到了 200.2%,说明样本里存在特别大的样本值,对建立估算模型的精度有很大的影响,需要根据实际情况进行剔除。根据各重金属元素含量的特异值情况并保证各重金属元素样本个数的统一,本文去除 4 个样本,最终保留 150 个样本。

表 1 土壤重金属含量特征参数统计
Table 1 Statistical parameters of heavy metal contents in soil

重金属	平均值(mg/kg)	标准差	偏度	峰度	变异系数(%)	国家 I 级标准(mg/kg)
As	19.488	7.365	1.715	5.783	37.8	15
Cu	23.910	7.634	2.737	13.695	31.9	35
Pb	26.662	19.793	9.306	102.229	74.2	35
Zn	79.109	25.498	1.761	6.880	32.2	100
Cr	69.254	27.452	4.050	27.445	39.6	90
Cd	0.222	0.098	2.766	13.312	44.3	0.20
Hg	0.053	0.105	9.364	100.303	200.2	0.15

2.2 土壤重金属赋存特征分析

土壤中的有机质、铁锰氧化物和黏土矿物对土壤重金属元素有较强的吸附作用,是重金属元素富集的重要原因之一^[17-21],可利用它们之间的相关系数来反映土壤元素之间的集聚共生关系。表 2 为土壤重金属元素与有机质、铁锰氧化物、黏土矿物等元素之间的相关系数表。

从表中可以看出,土壤重金属 As、Zn、Cr 和 Cd 元素均和 SOM、Fe、Mn、Al 等元素有较高相关系数,且呈现极显著相关性,表明土壤有机质、铁锰氧化物和黏土矿物对 As、Zn、Cr 和 Cd 元素有明显

的吸附作用,并且 4 种重金属元素和铁锰氧化物、Al 元素相关系数相当,均明显高于有机质,说明 4 种重金属元素受到铁锰氧化物和黏土矿物的吸附作用相对较强;Cu 元素分别与 Fe、Mg、Mn、Al、Si 等元素均具有较高的相关性,并且达到了极显著相关,与有机质的相关性非常低,说明铁锰氧化物、硅镁铝矿物对 Cu 元素的集聚起了主要作用。Hg 元素与 SOM、Fe、Mn、Al、Si、Mg 等元素的相关系数均在 0.15 以下,均未达到显著相关性水平,表明该元素与其他元素的赋存程度较弱。

表 2 土壤重金属含量与其他化学成分含量相关系数
Table 2 Correlations between heavy metal contents and other chemical components in soil

重金属	SOM	Fe	Mn	Al	Si	Mg
As	0.32**	0.37**	0.44**	0.54**	0.06	-0.20*
Cu	0.03	0.84**	0.55**	0.36**	-0.27**	0.77**
Pb	0.18	0.22*	0.22*	0.35**	0.04	-0.05
Zn	0.57**	0.66**	0.63**	0.67**	-0.08	0.06
Cr	0.32**	0.66**	0.43**	0.48**	-0.16	0.48**
Cd	0.48**	0.49**	0.53**	0.52**	-0.13	-0.06
Hg	0.14	0.12	0.15	0.07	-0.07	0.03

注：* 表示相关性达到 $P<0.05$ 显著水平,** 表示相关性达到 $P<0.01$ 显著水平。

2.3 土壤光谱特征分析

从土壤样品的原始光谱曲线可以看出,研究区土壤样品的光谱曲线形状基本相同(图 2),各类型土壤光谱曲线存在微小差异(图 3)。山地草甸土与其他土壤类型稍有不同,即在 600 ~ 800 nm 范围光谱反射率值相对较高,800 nm 之后趋势趋于平缓,800 ~ 2 500 nm 范围反射率值低于其他土壤类型。总体来看,可见光波段(VIS)的反射率小于近红外波段(NIR),特征波段出现的位置基本一致,只是土壤成分含量不同,导致特征波段反射率大小不同^[13]。

光谱预处理可以减少光谱中因受到随机因素影

响而产生的误差,并能凸显光谱的特征波段,处理方法主要包括光谱光滑、一阶微分、二阶微分、倒数的对数及波段深度等^[3, 5]。

对原始光谱分别进行一阶微分、二阶微分、倒数对数、波段深度等处理,并寻找相应的特征波段,图 4 为各光谱变换形式反射率值。从图 4 可以看出各土壤样品的光谱特征波段出现位置基本相同,比较明显的特征波段分别在 400、429、470、550、600、815、900、1 415、1 915、2 205、2 355、2 455 nm 附近,这与龚绍琦等^[13]研究保持一致。从原始光谱曲线(图 2)来看,400 ~ 600 nm 波长范围内,光谱反射率值升高很快,光谱形状陡峭,曲线斜率较大;其中 429 nm 附近通常是土壤氧化铁微弱吸收峰,470 nm 附近则是土壤氧化锰微弱吸收峰^[13],在一阶微分、波段深度光谱曲线上表现得较为明显(图 4)。原始光谱曲线(图 2)在 600 ~ 815 nm 范围内,土壤光谱反射率值增加趋势比 400 ~ 600 nm 波长范围稍有减缓,山地草甸土、高山草原土与其他土壤类型相比,光谱曲线反射率值减缓程度大(图 3),通常认为 600 nm 附近是土壤有机质的典型反射峰^[22],815 nm 附近是土壤有机质的次反射峰,一阶微分、波段深度光谱曲线上表现更为明显(图 4)。原始光谱曲线上近红外波段的斜率进一步减小,反射率曲线逐渐下降并趋向于平缓;其中

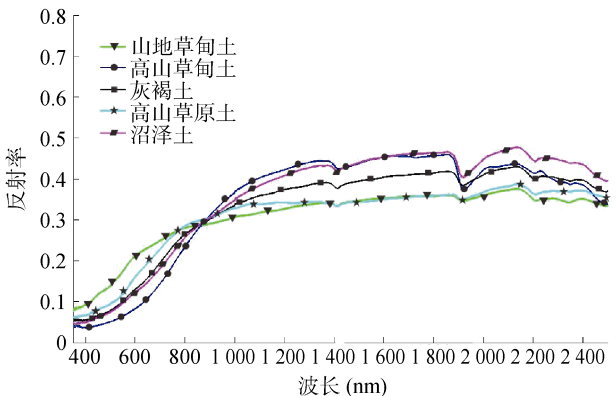


图 3 各类型土壤的室内原始光谱曲线
Fig. 3 The indoor original spectra of various types of soil

900 nm 附近存在微弱的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 吸收峰^[4], 1 415、1 915、2 205 nm 附近的吸收峰是土壤硅酸盐矿物中水分子羟基($-\text{OH}$)伸缩振动和 Al-OH 弯曲振动的合频谱带^[3,13,23], 2 455 nm 附近的吸收峰是土壤碳酸盐

中 CO_3^{2-} 基团振动产生的谱带^[12,24-25], 这个波长范围的原始光谱曲线经过一阶微分、二阶微分、倒数对数和波段深度等变换后, 光谱特征波段均得到了强化(图 4)。

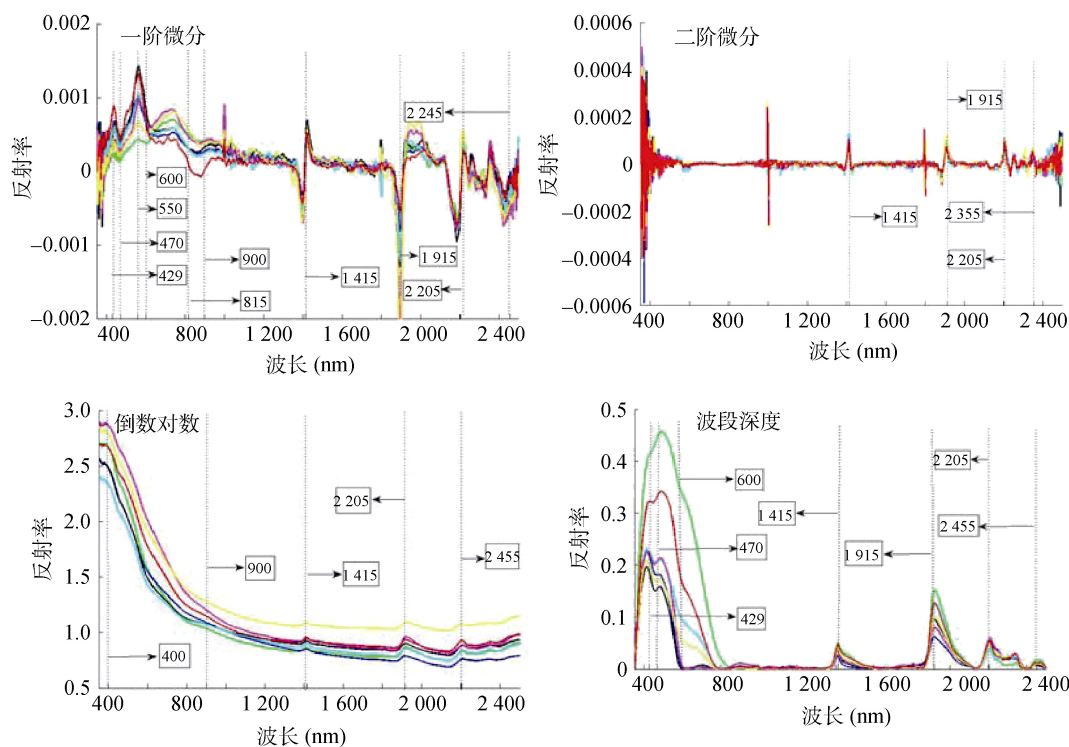


图 4 土壤原始光谱反射率的 4 种不同转换形式及其相应特征波段

Fig. 4 Four different transformations of soil spectral reflectance and feature bands

2.4 土壤光谱特征波段提取

分析土壤重金属含量与光谱变量之间的相关性能够进一步确定土壤特征光谱。将实验室测定的研究区土壤的 7 种重金属元素含量分别与原始光谱反射率、一阶微分、二阶微分、倒数对数以及波段深度等光谱指标进行相关分析, 得到各重金属元素含量与土壤光谱变量之间的相关系数, 并用 MATLAB 软件绘制其相关系数变化曲线, 如图 5 所示。从图上可以看出, 土壤 As、Pb、Zn、Cr、Cd 等重金属元素含量与土壤光谱变量之间相关系数分布趋势基本一致, 均在波长 400、429、470、550、600、815、900、1 415、1 915、2 205、2 355、2 455 nm 附近有较高的相关性, 其中 429、470 nm 附近的相关系数达到了 0.38 以上, 呈现极显著相关性, 这是由铁锰氧化物对重金属的吸附造成的; 在 600、815 nm 附近的相关系数达到了 0.39 以上, 这是土壤有机质对重金属的吸附作用造成的; 在 1 915、2 205、2 355 nm 附近, 原始光谱与重金属含量的相关系数在 0.20 以上, 呈显著相关性, 通过一阶微分变换之后, 相关程度呈现上升趋势, 其中 As、Pb、Zn、Cd 在 2 205 nm 和 2 355 nm 处升高

明显, 说明硅铝矿物对上述重金属也有吸附作用。土壤重金属 Hg 元素与土壤光谱之间相关系数曲线在 $-0.2 \sim 0.2$ 范围内波动, 在 470、600、815、900 nm 附近达到了 $P < 0.05$ 的显著水平; 光谱经过二阶微分变换之后, 相关性略有提高, 说明 Hg 元素受到有机质、铁锰氧化物的微弱吸附。对于重金属 Cu 元素来说, 其含量与土壤光谱的相关系数分布曲线与其他重金属元素有明显的差异(图 5), 1 000 ~ 1 250 nm 附近其含量和原始光谱、二阶微分光谱指标的相关性较高, 达到了极显著相关程度; 2 250 ~ 2 500 nm 附近其含量和一阶微分、二阶微分光谱指标的相关性较高, 达到了极显著相关程度。基于上述分析, 本文选择 400、429、470、550、600、815、900、1 415、1 915、2 205、2 355、2 455 nm 等波段为重金属 As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、Hg 元素的特征波段。

2.5 光谱估算模型构建

根据以上土壤有机质、黏土矿物、铁锰氧化物对土壤重金属吸附作用的分析, 筛选重金属的光谱特征波段, 利用多元逐步回归方法, 对各重金属含量与特征波段的光谱变量进行回归分析。将 150 个样本分成

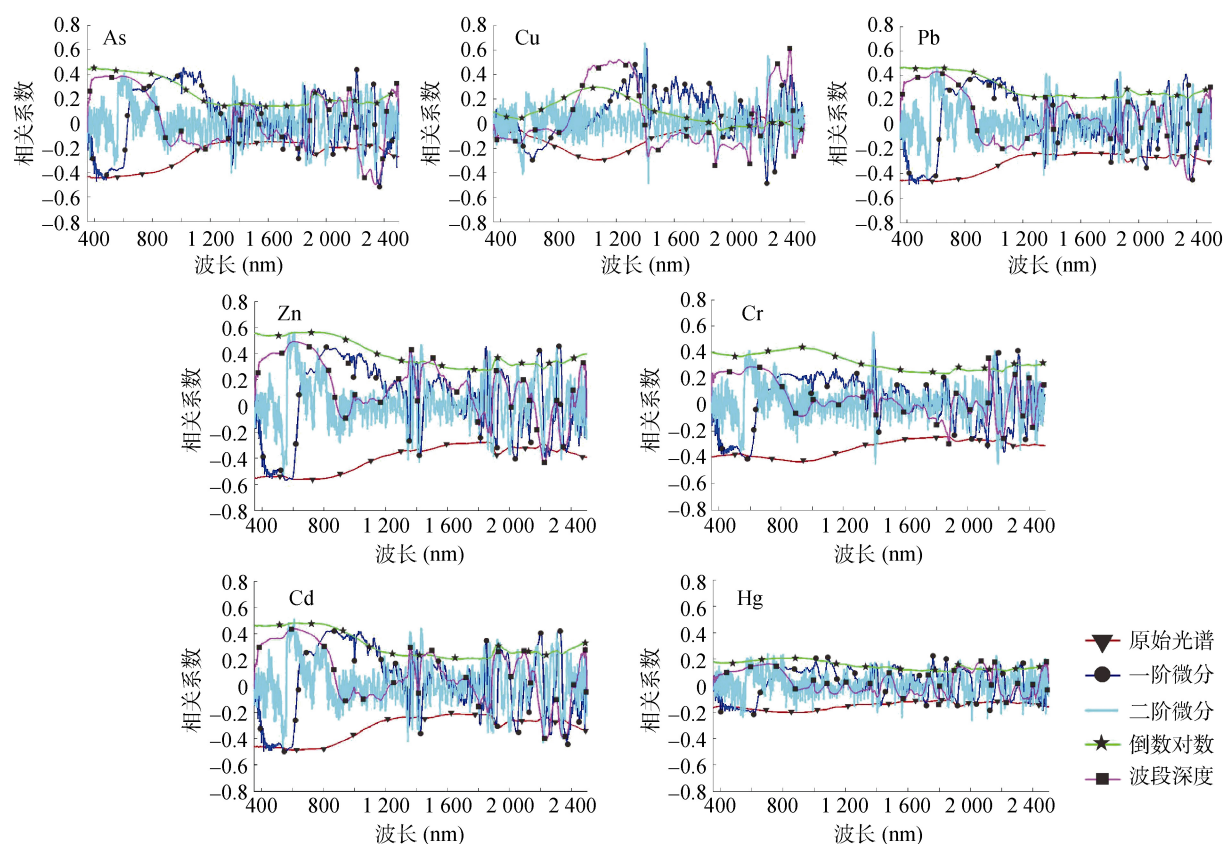


图 5 土壤重金属含量与土壤光谱的相关系数分布曲线

Fig. 5 Correlation coefficient curves between soil heavy metal contents and spectral reflectance

两组，一组用于建立回归方程，一组用于模型检验，分组的具体方法为：首先将土壤样本分别按照重金属含量从小到大进行排序，每 3 个样本抽取 1 个用于模型检验，其余样本均用于建模，这样得到的建模样本 100 个，验证样本 50 个。根据决定系数(R^2)、F 统计量和相对分析误差(RPD)^[26]最高，均方根误差(RMSE)最低的原则选择各重金属的最佳光谱估算模型^[13]，并分别统计光谱模型相关参数，如表 3 所示。各重金属含量建立的光谱估算模型如下(仅列出最佳光谱估算模型)。

(1) As 元素波段深度模型表达式：

$$Y = 15.578 + 35.047b_{40} - 286.739b_{1415} + 43.191b_{1915} + 175.652b_{2205} - 353.498b_{2355}$$

(2) Cu 元素反射率模型表达式：

$$Y = 27.429 + 435.398b_{550} - 535.644b_{600} + 528.671b_{815} - 531.363b_{900} + 101.961b_{1915} + 201.604b_{2205} - 565.101b_{2355} + 386.301b_{2455}$$

(3) Pb 元素一阶微分模型表达式：

$$Y = 40.97 + 2827.105b_{470} - 11665.547b_{550} - 11032.987b_{815} + 14514.734b_{900} + 12073.928b_{1415} - 27136.629b_{2355} + 15947.456b_{2455}$$

(4) Zn 元素反射率模型表达式：

$$Y = 129.353 - 7426.091b_{400} + 15739.125b_{429} - 10577.098b_{470} + 2800.455b_{550} - 913.733b_{600} + 40.514b_{1415} - 754.348b_{2355}$$

$$+ 773.887b_{2455}$$

(5) Cr 元素波段深度模型表达式：

$$Y = 81.021 + 542.555b_{470} - 788.648b_{550} + 486.124b_{600} - 227.342b_{815} - 310.874b_{1915} - 1796.298b_{2455}$$

(6) Cd 元素一阶微分模型表达式：

$$Y = 0.366 - 143.534b_{550} - 155.041b_{2355}$$

(7) Hg 元素一阶微分模型表达式：

$$Y = 0.194 - 168.382b_{400} - 99.766b_{600} + 223.249b_{815} - 503.871b_{900} - 85.163b_{1915}$$

由表 3 可知，As、Cr 元素最佳估算模型的光谱指标均为波段深度，Cu、Zn 元素为原始光谱，Pb、Cd、Hg 元素为一阶微分。As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 元素估算模型回归方程的 R^2 达到了 0.5 以上，均通过了显著性检验；Hg 元素估算模型回归方程的 R^2 为 0.28， F 值为 4.22，未能通过显著性检验，说明 Hg 含量与光谱变量之间构建的模型不可靠，无法用于对 Hg 含量的估算。在 As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 6 种元素构建的估算模型中，其中 Pb、Zn 和 Cr 元素验证样本的 RPD 值均达到了 1.4 以上，模型具备粗略估算能力，可用于对重金属元素含量的估算；As、Cu 和 Cd 元素的 RPD 值分别为 1.23、1.25 和 1.21，不具备粗略估算能力。从各重金属含量最佳光谱估算模型方程检验和模型估算能力总体评价，Pb、Zn 和

表 3 土壤重金属含量最佳光谱模型参数
Table 3 The optimal spectral model parameters for soil heavy metals

重金属	光谱指标	方程检验			建模集($n = 100$)		验证集($n = 50$)			总体 RMSE
		R^2	F 统计量	系数检验	R^2	RMSE	R^2	RMSE	RPD	
As	BD	0.56	13.77	极显著	0.53	4.16	0.39	4.98	1.23	4.45
Cu	REF	0.71	18.26	极显著	0.33	4.63	0.35	5.05	1.25	4.78
Pb	Der1st	0.61	12.49	极显著	0.45	4.91	0.53	4.55	1.44	4.79
Zn	REF	0.63	11.91	极显著	0.50	14.40	0.58	13.28	1.54	14.04
Cr	BD	0.51	8.55	显著	0.43	13.31	0.55	11.76	1.48	12.82
Cd	Der1st	0.51	26.64	极显著	0.38	0.06	0.32	0.06	1.21	0.06
Hg	Der1st	0.28	4.22	不显著	0.05	0.03	0.08	0.04	0.71	0.04

Cr 元素构建的光谱估算模型具备估算能力，可以用于粗略预测元素含量。

从各土壤重金属含量最佳估算模型来看，Pb 元素估算模型中光谱自变量主要处于 470、550、815、900、1 415、2 355、2 455 nm 处，这些波段分别是土壤锰氧化物弱吸收峰、有机质吸收峰、 Fe^{2+} 吸收峰、 Fe^{3+} 吸收峰、硅铝矿物合频谱带和碳酸盐谱带；Zn 元素位于 400、429、470、550、600、1 415、2 355 和 2 455 nm 处，分别是氧化铁弱吸收峰、氧化锰弱吸收峰、土壤有机质反射峰、硅铝矿物合频谱带和碳酸盐谱带；Cr 元素位于 470、550、600、815、1 915

和 2 455 nm 分别为氧化锰弱吸收峰、有机质反射峰、土壤硅铝矿物合频谱带和碳酸盐矿物谱带。以上分析可知，重金属元素含量光谱估算模型是通过土壤中光谱特征明显的铁锰氧化物、有机质、黏土矿物间接构建的，是光谱法估算土壤重金属元素含量的机理。

将建立的重金属含量的最佳估算模型用于建模样本、验证样本的预测，绘制各重金属含量的实测值和模拟值的散点图(图 6)，样本点越接近于 $y = x$ 线，说明模型反演值越接近实测值，模型反演精度越高。从散点图上可以看出，Pb、Zn 和 Cr 元素样本点大部分都集中在 $y = x$ 直线附近，有部分样点偏离这条直

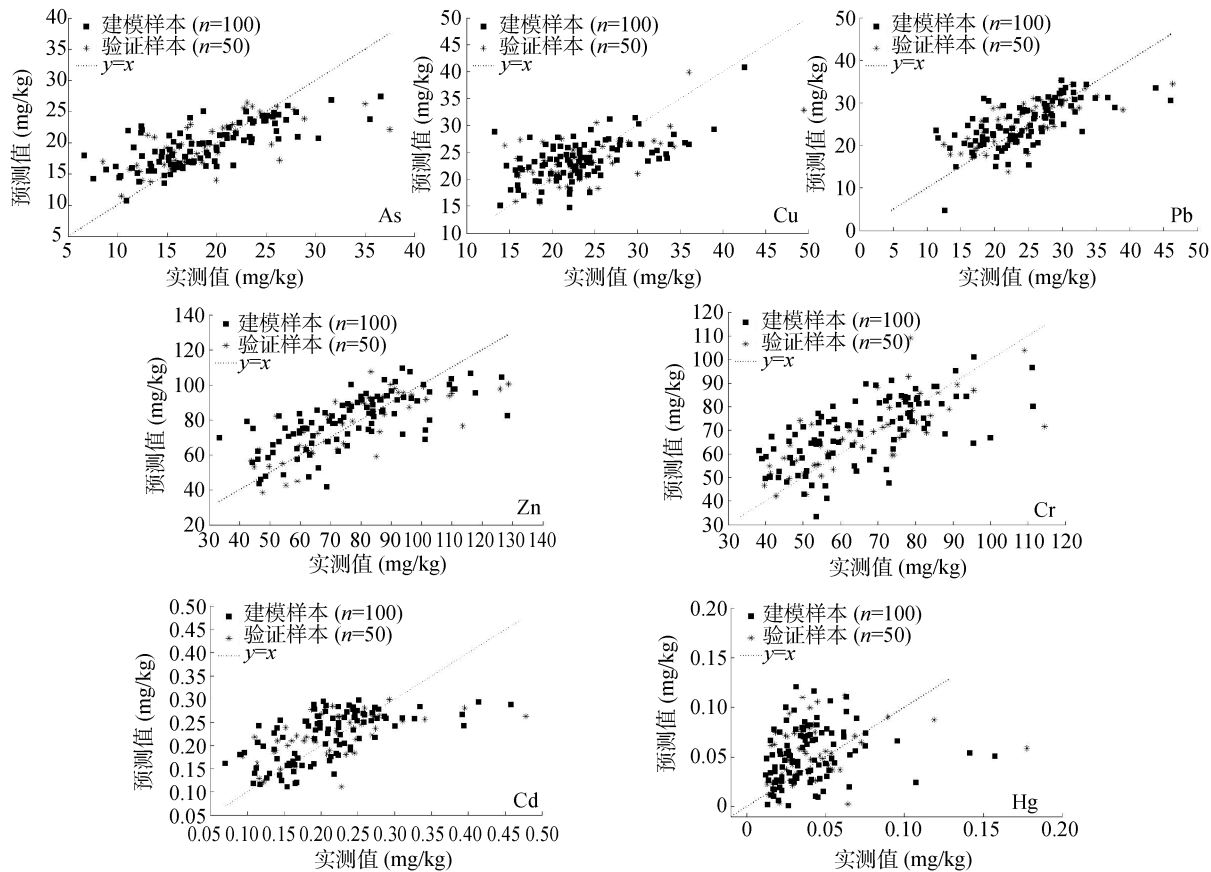


图 6 土壤重金属含量实测值与模拟值的散点图
Fig. 6 Scatter plots of soil heavy metal contents between measured and predicted value

线,建模精度和验证精度基本能够满足反演要求;As、Cu、Cd元素大部分样本点也集中在 $y=x$ 直线附近,但有部分验证样本点偏离程度相对较大,导致验证精度低下。Pb、Zn、Cr元素估算模型具备粗略预测的能力,在研究区有较好的应用潜力,其余重金属元素的预测精度还有待于提高。

3 结论

(1) 研究区 As 元素的平均值略高于国家 I 级标准值,Cd 元素的平均值和国家 I 级标准值基本持平,Cu、Pb、Zn、Cr、Hg 元素的平均值均低于国家 I 级标准值,说明玉树县和玛多县的土壤环境较好,基本不存在重金属污染现象。

(2) 土壤重金属元素 As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 等与土壤有机质、Fe、Mn、Al、Si、Mg 等元素有显著相关性;Hg 元素与土壤有机质、Fe、Mn、Al、Si、Mg 等元素相关性均未达到显著性水平,受到的吸附作用较弱。

(3) 土壤 As、Pb、Zn、Cr、Cd 元素含量在 429、470、600、815、1 915、2 205、2 355 nm 处与土壤光谱指标的相关性较高;Hg 元素与 470、600、815、900 nm 附近光谱指标的相关性达到了 $P<0.05$ 的显著水平;重金属 Cu 元素与 1 000 ~ 1 250、1 250 ~ 2 500 nm 附近的光谱指标的相关性较高。

(4) As、Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 元素估算模型回归方程的 R^2 均达到了 0.5 以上,均通过了显著性检验;Hg 元素估算模型回归方程的 R^2 为 0.28, F 值为 4.22,未能通过显著性检验,说明 Hg 含量与光谱变量之间构建的模型不可靠,无法用于对 Hg 含量的估算;Pb、Zn 和 Cr 元素建模 R^2 均达到了 0.4 以上,验证 R^2 均达到了 0.5 以上,验证样本的 RPD 值均达到了 1.4 以上,具备粗略估算重金属元素含量的能力;As、Cu 和 Cd 元素的建模 R^2 分别为 0.53、0.33 和 0.38,验证 R^2 分别为 0.39、0.35 和 0.32,RPD 值分别为 1.23、1.25 和 1.21,建模精度和验证精度相对低下,不具备粗略估算能力。光谱分析法估算土壤重金属含量显示了较好的应用潜力,对快速、大范围监测土壤重金属含量具有重要意义。

参考文献:

[1] 王祖伟,徐利森,张文具.土壤微量元素与人类活动强度的对应关系[J].土壤通报,2002,33(4):303-305
[2] 钟晓兰,周生路,李江涛,赵其国.长江三角洲地区土壤重金属污染的空间变异特征——以江苏省太仓市为例[J].土壤学报,2007,44(1):33-40

[3] 王维,沈润平,吉曹翔.基于高光谱的土壤重金属含量估算研究[J].遥感技术与应用,2011,26(3):348-354
[4] 王璐,蔺启忠,贾东,石火生,黄秀华.基于反射光谱预测土壤重金属元素含量的研究[J].遥感学报,2007,11(6):906-913
[5] 浦瑞良,宫鹏.高光谱遥感及其应用[M].北京:高等教育出版社,2003
[6] 沙晋明,陈鹏程,陈松林.土壤有机质光谱响应特性研究[J].水土保持研究,2003,10(2):21-24,54
[7] 贺军亮,蒋建军,周生路,徐军,蔡海良,张春耀.土壤有机质含量的高光谱特性及其反演[J].中国农业科学,2007,40(3):638-643
[8] 何挺,王静,林宗坚,程烨.土壤有机质光谱特征研究[J].武汉大学学报(信息科学版),2006,31(11):975-979
[9] 刘焕军,张柏,赵军,张兴义,宋开山,王宗明,段洪涛.黑土有机质含量高光谱模型研究[J].土壤学报,2007,44(1):27-32
[10] 李巨宝,田庆久,吴昀昭.汾阳河两岸农田土壤 Fe、Zn、Se 元素光谱响应研究[J].遥感信息,2005(3):10-13
[11] 刘华,张利权.崇明东滩盐沼土壤重金属含量的高光谱估算模型[J].生态学报,2007,27(8):3 427-3 434
[12] Kooistra L, Wehrens R, Leuven RSEW. Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river flood plains. Analytica Chimica Acta, 2001, 446(1): 97-105
[13] 龚绍琦,王鑫,沈润平,刘振波,李云梅.滨海盐土重金属含量高光谱遥感研究[J].遥感技术与应用,2010,25(2):169-177
[14] Liu L, Shen RP, Ding GX. 基于高光谱的土壤有机质含量估算研究[J].光谱学与光谱分析,2011,31(3):762-766
[15] 茹淑华,张国印,孙世友,耿暖,王凌.河北省土壤重金属污染源及研究现状[J].安徽农业科学,2009,37(28):13 763-13 764,13 784
[16] 张仁铎.空间变异理论及应用[M].北京:科学出版社,2005
[17] Vega FA, Covelo EF, Andrade ML. Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298, 2: 582-592
[18] 李福燕,李许明,吴鹏飞,陈柳燕,郭彬,漆智平.海南省农用地土壤重金属含量与土壤有机质及 pH 的相关性[J].土壤,2009,41(1):49-53
[19] 朱立军,傅平秋,万国江.碳酸盐岩红土中氧化铁矿物表面化学特征及其吸附机理研究[J].环境科学学报,1997,17(2):174-178
[20] 陆雅海,朱祖祥,袁可能,黄昌勇.针铁矿对重金属离子的竞争吸附研究[J].土壤学报,1996,33(1):78-84
[21] 杭小帅,周健民,王火焰,沈培友.粘土矿物修复重金属污染土壤[J].环境工程学报,2007,1(9):113-120
[22] Galvao LS, Vitorello I. Variability of laboratory measured soil lines of soils from southeastern Brazil[J]. Remote Sens. Environ., 1998, 63(2): 166-181
[23] 解宪丽,孙波,郝红涛.土壤可见光—近红外反射光谱与重金属含量之间的相关性[J].土壤学报,2007,44(6):982-993

- [24] 季耿善, 徐彬彬. 土壤粘土矿物反射特性及其在土壤学上的应用[J]. 土壤学报, 1987, 24(1): 67–76
- [25] 徐彬彬, 朱永豪. 中国陆地背景和土壤光谱反射特性的地理分区的初步研究[J]. 环境遥感, 1991, 6(2): 142–151
- [26] Chang CW, Laird D, Mausbach MJ, Hurburgh Jr CR. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(2): 480–490

Estimating Heavy Metal Contents for Topsoil Based on Spectral Analysis

——A Case Study of Yushu and Maduo Counties in the Three-River Source Region

ZHANG Wei¹, GAO Xiao-hong^{1*}, YANG Yang¹, LI Jin-shan¹, ZHANG Yan-jiao¹, TIAN Cheng-ming¹, JIA Wei¹, FENG Ling², MA Yong-lu³, YUAN Hui-xia³, XIU Guang-li²

(1 Key Laboratory of Ministry of Education on Environments and Resources in Qinghai-Tibet Plateau, Key Laboratory of Physical Geography and Environmental Process in Qinghai Province, School of Life Science and Geography, Qinghai Normal University, Xining 810008, China; 2 State Environment Protection Key Laboratory of Environment Engineering, School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3 Nonferrous Geological Test Center of Qinghai, Xining 810008, China)

Abstract: Based on soil reflectance spectral measured indoor by ASD Field Spec 4 and heavy metal contents including As, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, Hg measured in laboratory, the stepwise regression equations were established between spectral indices and soil heavy metal contents respectively, and prediction ability of models was assessed using coefficient of determination (R^2), the ratio of standard error of prediction to standard deviation (RPD), root mean square error (RMSE). The results showed that the soil heavy metals (As, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd) was well correlated with the soil organic, Fe, Mn, Al and Mg. The coefficients of determination (R^2) of estimation models on As, Cu, Pb, Zn, Cr and Cd were all over 0.5, higher than the significance level. The ratio of standard error of prediction to standard deviation (RPD) of verification samples on Pb, Zn and Cr were all reached 1.4, which showed that the model had rough estimating capacity. The ratio of standard error of prediction to standard deviation (RPD) of verification samples on As, Cu and Cd were all below 1.4, which showed the lower precision. The coefficient of determination (R^2) of estimation model of Hg was 0.28, lower than significance level, which showed the model is unreliable.

Key words: Soil heavy metal, Hyperspectral, Soil spectral features, the Three-River Source Region, Yushu Counties, Maduo Counties