

# 滇西兰坪铅锌矿区土壤重金属含量的高光谱反演分析

程先锋<sup>1,2</sup>, 宋婷婷<sup>3,4</sup>, 陈 玉<sup>4</sup>, 魏永明<sup>4</sup>, 沈金祥<sup>2</sup>, 齐武福<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 云南国土资源职业学院, 云南 昆明 652501; 3. 北京化工大学, 北京 100029;  
4. 中国科学院遥感与数字地球研究所, 北京 100094)

**摘 要:** 滇西兰坪金顶超大型铅锌多金属矿床是我国最重要的铅锌矿产集中开发区之一。始于 20 世纪 80 年代的矿业开发活动逐渐增强, 导致该区土壤重金属污染问题不断加重。本文系统开展了兰坪矿区土壤样本的 Zn、Pb、As、Cd 共 4 种重金属含量与光谱响应测试实验, 详细分析了土壤样本中 4 种重金属的敏感波段位置及其与土壤中粘土矿物、铁氧化物及碳酸盐矿物之间的赋存关系, 构建了 4 种重金属含量与土壤实测光谱之间的多元线性回归模型。结果表明: ① 区内 4 种重金属元素含量均超标, 且具显著的相关性; ② 重金属含量与土壤光谱反射率、反射率的一阶微分及连续统去除变量具有较高的相关性; ③ 用实测光谱的逐步回归方法预测土壤重金属含量的反演模型具有较高的精度,  $R^2$  均高于 0.816。本结果可为大尺度土壤重金属含量监测及其它污染信息提取提供借鉴。

**关键词:** 重金属; 土壤; 高光谱遥感; 多元逐步回归; 金顶铅锌矿区

中图分类号: TP751

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-0060-10

## Retrieval and analysis of heavy metal content in soil based on measured spectra in the Lanping Zn-Pb mining area, western Yunnan Province

CHENG Xian-feng<sup>1,2</sup>, SONG Ting-ting<sup>3,4</sup>, CHEN Yu<sup>4</sup>, WEI Yong-ming<sup>4</sup>, SHEN Jin-xiang<sup>2</sup> and QI Wu-fu<sup>2</sup>

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Yunnan Land and Resources Vocational College, Kunming 652501, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 4. Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

**Abstract:** The Jinding giant Zn-Pb polymetallic deposit, located in Lanping County, western Yunnan Province is one of the most important mining areas of lead and zinc resource in China. The continuous active mining has induced increasing heavy soil pollution in and around this area since the 1980s, and is an ideal region to analyze the mining environmental problems. Based on the field work and sample collection, the authors measured the content of four heavy metals of zinc, lead, arsenic, cadmium in 77 soil samples and analyzed the sensitive bands of these heavy metals and their occurrences within soil clay minerals, iron-manganese oxides and carbonates. On such a basis, the Multiple Linear Regression Models (MVLRL) was constructed between these four kinds of heavy metals and their measured spectra of the soil. Some results have been obtained: ① the values of the four kinds of heavy metals in this area all exceed the standard values, and show significant correlations; ② the values of these heavy metals have a high correlation with the soil spectral reflectance, the first-order differential equation of the reflectance and the continuum removed variables; ③ the accuracies ( $R^2$ ) of the fitting models are higher than 0.816, which proves that the predicting heavy metal content based on the measured spectra is feasible

收稿日期: 2016-10-10; 接受日期: 2016-12-13

基金项目: 云南省国土资源厅科技项目(2013-1); 海南省自然科学基金项目(20154188); 国家自然科学基金项目(U0933605); 中国地质调查局国土资源调查专项(1212011020000150011)

作者简介: 程先锋(1982-), 男, 在读博士生, 副教授, 主要从事环境地质方面的教学与研究, E-mail: chengxianfeng@foxmail.com。

and reliable. So, the results can provide a technical support for retrieving the heavy metal content of soil by hyperspectral remote sensing technology and for mapping soil heavy metal pollution on large scale by satellite or aerial remote sensing technology.

**Key words:** heavy metal; soil; hyperspectral; multiple stepwise regression; Jinding Zn-Pb mine; western Yunnan Province

**Fund support:** Science and Technology Item of Bureau of Land Resources of Yunnan Province (2013-1); Natural Science Foundation of Hainan Province Municipal Natural Science Foundation (20154188); National Natural Science Foundation of China (U0933605); China Geological Survey in National Land and Resources Survey (1212011020000150011)

矿业开发活动不可避免地对周边地区造成环境影响,其中的重金属元素污染尤其不容忽视(Li *et al.*, 2013)。而对矿区及其周边重金属元素污染状况进行调查,是有效的环境保护及防治措施提出和实施的前提。当前,常用的重金属元素监测技术精度虽已较高,但因其人力物力耗费量大,难以适应大范围环境污染监测的需求。高光谱遥感技术具有快速、宏观、分辨率高等特性,具有精准确度高、重金属元素监测空间尺度大的优势,已逐渐成为研究的热点(吴健生等,2011)。

现场样品的实验室光谱分析与建模是遥感反演的前期基础,但对地观测遥感成像复杂,土壤重金属含量低,微弱的重金属元素光谱响应信号又受到多种成像因素的噪声干扰,难以形成显著性的光谱响应特性,有效的反演建模的实现仍是主要的制约因素(肖捷颖等,2013)。重金属元素通常吸附或赋存于粘土矿物、铁氧化物和有机质等土壤组分中,其间常具有相对显著的光谱特性,因而可用其光谱特性间接地反演土壤的重金属元素含量(Kemper and Sommer, 2002; 解宪丽等, 2007; Horta *et al.*, 2015)。例如,王璐等(2007)采用偏最小二乘方法,构建了基于土壤反射光谱的 Cd、Pb、Hg 含量预测模型;王维等(2011)利用高光谱数据应用多元回归分析方法反演了土壤中 Cu 的含量;宋练等(2014)利用线性回归模型较好地拟合了土壤样品中 As 和 Zn 的含量,采用指数模型才能较好地拟合出 Cu 的含量。可见,对于重金属元素类别、用地类型不同的区域,基于实测光谱反演各种重金属元素含量的方法较为相似,但其反演模型并不相同。

滇西兰坪金顶铅锌矿是一个超大型多金属矿床,矿业开发已导致严重的土壤环境污染。其中,区内的重金属污染问题已引起广泛关注,主要集中在矿区周边地区的土壤、植被及流经矿区西侧的泚江

河水(王李鸿等, 2009; Yi *et al.*, 2012)。李瑞萍等(2009a, 2009b)查明了矿区土壤中 Pb、Zn、Cd 的分布特征,发现 3 种重金属元素大范围超标;李航等(2007)查证了区内 Cd 的地球化学特征及其环境效应,提出富 Cd 岩石和矿物的风化是造成泚江水体和沉积物中 Cd 污染的直接原因;Wen 等(2015)借助 Pb、Cd 同位素示踪分析,指出兰坪铅锌矿区周边土壤中 Pb、Cd 的污染起因于采矿和冶炼过程中产生的灰尘沉降。

本文尝试基于该矿区土壤样本的实测光谱,结合同步测定的铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、砷(As)共 4 种重金属元素含量,探索利用实测光谱反演全矿区土壤重金属含量的光谱响应特性,并建立其反演模型。以期利用高光谱遥感数据,开展重金属元素污染土壤的大范围时空连续常态化监测提供有益的借鉴。

## 1 地质概况

金顶铅锌矿区位于云南省怒江傈僳族自治州兰坪县金顶镇南西平距 1~3 km 处,泚江东岸,地理坐标 E 99°24'~99°26', N 26°23'~26°25',面积约 8 km<sup>2</sup>,主要包括北厂、架崖山、跑马坪、蜂子山、南厂、西坡、白草坪共 7 个矿段(图 1)。区内海拔 2 254~2 885 m,地形坡度 25°~45°,属中等切割中山地貌。全区属温带山地主体型季风气候,年平均气温 10.4~11.8℃;雨量较为充沛,年均降雨量 1 088.43 mm,其中 6~9 月为雨季。

金顶铅锌矿是我国目前已经探明的最大的铅锌矿床,探明的 Pb+Zn 金属储量 1 500 万吨(平均品位 Pb 1.29%, Zn 6.08%),伴生的 Tl(8 167 t)、Cd(17×10<sup>4</sup> t)、Ag(1 722 t)、S(513×10<sup>4</sup> t)、Sr(147×10<sup>4</sup> t)也分别达到大型矿床规模(Xue *et al.*, 2007),具有

储量大、品位高、矿化集中、易于开采等特点。原生矿石中金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和白铁矿等,氧化矿石中除残留部分原生矿石外,表生矿物发育,主要有水锌矿、菱锌矿、白铅矿、褐铁矿、方硫锑矿等(李瑞萍等,2009b)。

矿区采矿炼银最早始于明朝,而 20 世纪 80 年代的群采活动一度盛行。目前,矿区开采方式主要是露天开采,集中在北厂、架崖山矿段,部分地段(如跑马坪、蜂子山矿段)为地下开采。区内矿业活动比较集中,既有及现存的采、选、冶等设施主要分布在金顶镇周边的沱江两岸及河谷地带,对矿区周边分布较多的村庄和农田造成潜在的环境威胁。为有效控制长期存在的无序开采、乱采乱挖局面,2000 年以来政府不断加大矿山秩序的整顿力度,但矿业开发对环境造成的破坏已是既成事实。

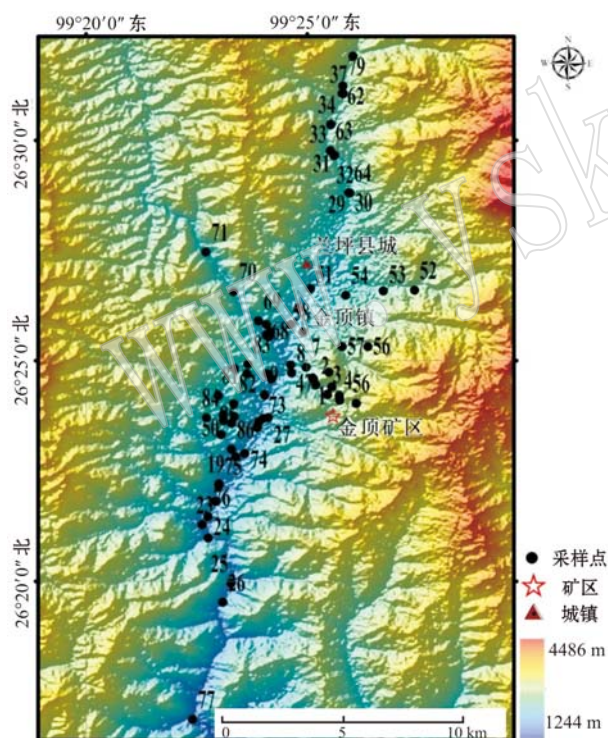


图 1 金顶铅锌矿区取样位置图

Fig. 1 Sampling locations in the vicinity of the Jinding Zn-Pb mining area

## 2 数据测定与处理方法

### 2.1 数据获取

#### 2.1.1 土壤样本采集

共采集土壤样本 77 件,均为表层(0~20 cm)的土样。每件样本的取土深度及采集量基本保持一

致,重 0.5 kg 左右,用土壤密实袋密封保存。采样时用手持 GPS 定位,实地观测记录采样点土壤表面状况及景观特征,并用数码相机对采样区域进行拍照。采集的土壤样本在实验室内自然风干后,用木棒压磨去除土壤中的杂质(如砂砾石、岩屑、植物残体等)、研磨,最后进行烘干。

#### 2.1.2 土壤重金属含量测定

使用美国伊诺斯公司原装进口的 X 射线荧光仪(型号为 X-50 便携式 XRF)测定土壤样本共 77 个,获得 Zn、Pb、As、Cd 4 种重金属含量结果见表 1。并对其中 38 个样品的 Zn、Pb 两种重金属元素基于电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行精度验证(括号内为 ICP-MS 验证数据),结果表明平均相对误差为 11.8%,可以满足本次研究需要。

#### 2.1.3 土壤光谱测量

光谱测量于室内进行,用于土壤光谱测量的光谱仪为美国分析光谱设备公司(Analytical Spectral Devices Inc., ASD)的 Field Spec Pro FR 仪器,其光谱范围 350~2 500 nm,分辨率为 1 nm。测定时,取直径约 10 cm、高度约 2 cm 的烘干土样放于白纸上,置于水平台并保持与光谱仪探头(视场角 = 15°)垂直相距 10 cm,并用两盏溴钨灯作模拟日光(为使两个灯照的中心位置重叠以减少背景散射光的影响,光源照射方向与垂直方向夹角为 15°,光源到土壤样本中心的距离为 30 cm)。每个样本扫描 5 次,以算术平均值为最终光谱反射率数据。为消除测量的不稳定性,测定前用白色参考板对光谱仪进行标准化。

### 2.2 光谱预处理

#### 2.2.1 断点修正

Field Spec Pro FR 光谱仪在整个 350~2 500 nm 波段范围内由 3 个探测元件组成,采用的是低噪声 512 阵元的 PDA,1 000~1 800 nm 和 1 700~2 500 nm 采用的是 2 个 InGaAs 探测器单元。因而,在两种探测元件结合处会出现一点偏差,在 1 000 nm 和 1 700~1 800 nm 范围处的曲线会有一个陡变。因此,需要对原始反射光谱数据进行校正,消除不同探测元件造成的误差。本次使用光谱仪自带的软件 View Spect Pro 的断点修正工具进行断点修正。

#### 2.2.2 平滑处理

由于受光谱仪各个波段间对能量响应上的差异及测试环境的影响,测量的光谱数据存在类似“毛刺”的白噪声,信噪比降低。为使光谱平稳变化,提高信噪比,需要对光谱数据进行平滑处理。主要利

表 1 土壤重金属含量测量及验证结果数据

mg/kg

Table 1 Measurement and validation results of the heavy metal content

样品编号	Zn	Pb	As	Cd	样品编号	Zn	Pb	As	Cd
L16-01	77 816	3 440	0	852	L16-40	112(108.4)	56(54)	0	0
L16-02	44 445	3 294	0	425	L16-41	500(527.3)	162(162)	0	0
L16-03	36 211	4 414	0	464	L16-42	53(73.35)	0(24)	0	0
L16-04	1 610(1 600)	393(420)	0	0	L16-43	142(134.1)	63(56)	0	0
L16-05	1 565(2 000)	404(480)	0	0	L16-44	177(146.1)	78(67)	0	0
L16-06	93(152.1)	27(43)	0	0	L16-45	67(80.11)	34(39)	28	0
L16-07	206(200.4)	89(75)	0	0	L16-46	206(243.6)	70(86)	51	0
L16-08	97(95.14)	48(39)	0	0	L16-47	110(111.3)	56(38)	0	0
L16-09	211(248.3)	247(261)	96	0	L16-48	70(68.78)	27(27)	0	0
L16-10	142(174.2)	158(184)	0	0	L16-49	38 486	3 486	632	409
L16-11	158(150.7)	206(164)	0	0	L16-50	9 372	1 297	0	196
L16-12	116(155.1)	106(98)	47	0	L16-51	14 206	2 514	0	230
L16-13	476(505.2)	314(298)	115	0	L16-52	9 132	1 261	0	162
L16-14	829(752.2)	6 505(6 700)	0	0	L16-53	326	37	43	0
L16-15	7 747	5 527	0	0	L16-54	43	0	0	0
L16-16	898(857)	2 783(2 900)	0	0	L16-55	9 193	1 658	0	202
L16-17	186(233.1)	69(101)	0	0	L16-56	2 348	519	0	0
L16-18	210(256.9)	86(115)	0	0	L16-57	1961	725	0	0
L16-19	1 460	725	0	0	L16-58	1 931	402	0	0
L16-20	176(191.5)	49(59)	31	0	L16-59	1 754	257	0	0
L16-21	266(329.5)	76(73)	73	0	L16-60	2361	538	0	108
L16-22	398(451.3)	136(147)	57	0	L16-61	2 648	814	0	0
L16-23	287(273)	160(147)	173	0	L16-62	1 063	249	0	0
L16-24	217(206.2)	146(120)	124	0	L16-63	1 525	393	0	0
L16-25	244	2 382	0	0	L16-64	773	492	0	0
L16-26	64(57.68)	68(74)	233	0	L16-65	675	131	0	0
L16-27	132(119)	80(75)	138	0	L16-66	15191	4 432	0	212
L16-28	211(196.7)	49(59)	97	0	L16-67	332	107	0	0
L16-29	61(67.24)	41(36)	54	0	L16-68	4204	988	0	134
L16-30	6 905	1 455	0	154	L16-69	96	47	0	0
L16-31	2 322	741	0	0	L16-70	85	0	24	0
L16-32	2 163	614	0	0	L16-71	194	87	57	0
L16-33	269(240.5)	103(111)	55	0	L16-72	178	89	51	0
L16-34	287(289.2)	105(96)	42	0	L16-73	461	144	194	0
L16-35	384(375)	107(104)	46	0	L16-74	304	148	290	0
L16-36	330(335.1)	144(121)	0	0	L16-75	88	0	26	0
L16-37	126(124.9)	41(37)	0	0	L16-76	500	140	49	0
L16-38	104(113.8)	42(37)	0	0	L16-77	665	253	0	0
L16-39	77(77.65)	81(53)	0	0					

用矿物组分精细鉴别系统(FMIS),实现了基于傅里叶变换的平滑处理过程。

2.2.3 光谱变换

主要包括光谱一阶微分和光谱连续统去除。其中,对光谱的一阶微分处理可以去除平缓背景、噪声干扰,增强光谱数据轮廓,同时还可放大微小峰值,有效突出光谱特征。一般情况下,一阶微分计算公式如下:

$$R'(\delta_i)=[R'(\delta_{i+1})-R(\delta_{i-1})]/(\delta_{i+1}-\delta_{i-1})$$

式中, $\delta_{i+1}$ 、 $\delta_i$ 、 $\delta_{i-1}$ 为相邻波长, $R'(\delta_i)$ 为波长 $\delta_i$ 的一阶微分光谱。

光谱连续统去除是用实际光谱反射率值去除包络线上相应波段反射率值,将反射率光谱归一化到0~1之间的值,利于在一致背景上进行特征数值比较,从而提取可供分类识别的特征波段。本次利用遥感图像处理软件ENVI 5.0中的Spectral模块,对光谱进行连续统去除处理。



### 3 特征数据分析

#### 3.1 土壤样本重金属元素含量

矿区 77 件土壤样本的 Zn、Pb、As 和 Cd 等 4 种重金属含量的分析结果见表 2。金顶地区土壤重金属含量背景值数据引自昆明冶金研究院(鄢亚玲, 1998)。从表中对比可以看出, 土壤已受到严重的 Zn、Pb、As、Cd 污染, 其均值远远高于背景值, 土壤显示出重金属复合污染的特点。

依据元素变异系数可对土壤性质的变异程度进行等级分类, 变异系数值在 0~0.15 为小变异, 0.16

~0.35 为中等变异, 大于 0.36 为高度变异(季耿善等, 1987)。从表 1 可以看出, Zn、Pb、As、Cd 等 4 种元素都属于高度变异, 说明土壤中这 4 种元素受外界干扰较显著, 空间分异大。这种分异应主要归结于矿区及周边地区的矿业活动影响。

一般地, 同一地质体中元素共生组合的各元素性质相近, 并有成因联系, 而元素相关性可以间接反映土壤中元素之间的共生程度。相关性分析表明(表 3), 在 0.01 或 0.05 置信水平下, Zn、Pb、As、Cd 等 4 种重金属元素之间呈显著正相关, 表明这些重金属元素呈现较为密切的共生关系, 在迁移和富集过程中受到某些共同因素的影响。

表 2 金顶矿区土壤样本重金属含量分析结果

mg/kg

Table 2 Statistical results of the heavy metal content in soil samples from the Jinding mining area

元素	均值	最大值	最小值	均方差	峰度	偏度	样本容量	变异系数	背景值
Zn	4 039	77 816	43	11 718	23.17	4.54	77	2.90	66.98
Pb	295	1 658	27	385	3.97	2.1	77	1.30	54.98
As	77	233	24	57	2.09	1.6	77	0.74	27.94
Cd	296	852	108	213	3.69	1.84	77	0.72	1.7

表 3 金顶矿区土壤重金属含量的相关系数矩阵

Table 3 Correlation coefficient matrix of the heavy metal content in soil samples from the Jinding mining area

	Zn	Pb	As	Cd
Zn	1.00			
Pb	0.583 **	1.00		
As	0.829 **	0.622 **	1.00	
Cd	0.981 **	0.728 **	1.00 **	1.00

注: \*\* 在置信度(双测)为 0.01 时, 相关性是显著的。

#### 3.2 土壤实测光谱曲线分析

图 2a 为矿区土壤样本在可见光-近红外-短波红外波段的反射光谱曲线, 其反射率值高低不同, 但整个光谱曲线的变化趋势基本一致, 形状大致相同, 反射率值分布在区间[0.1, 0.7]。随波长的增加, 据曲线变化趋势不同可分为 3 个波段区间: 在可见光(350~760 nm)波段, 反射率的值较低, 但增加迅速, 光谱曲线陡峭; 在近红外(760~2 100 nm)波段, 反射率值较高, 缓慢增大, 光谱曲线变化较平缓; 在短红外(2 100~2 500 nm)波段, 反射率值迅速下降, 曲线较陡峭。

图 2b 为矿区土壤中主要矿物反射光谱特征曲线, 包括石英、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、高岭石、方解石, 矿物光谱数据来自矿物波谱库 USGS。可以看

出, 矿区土壤光谱特征与粘土矿物高岭石、方解石较相似。430 nm、485 nm 处存在微弱的氧化铁的吸收峰, 470 nm 处则是土壤氧化锰微弱的吸收峰; 波长 600 nm 则是土壤有机质典型的反射峰; 在 900 nm 附近, 出现了铁氧化物微弱的吸收特征, 1 000 nm 附近的吸收峰是土壤中铁的氢氧化物的特征谱带; 1 400 nm 和 1 900 nm 出现两处吸收特征, 其中 1 400 nm 处为 OH 和 H<sub>2</sub>O 二者的合成峰, 为结晶水, 1 900 nm 处为 H<sub>2</sub>O 吸附水吸收峰; 2 210 nm 处吸收峰是粘土矿物中金属-OH 振动的合频产生的; 2 455 nm 附近的吸收峰则是土壤碳酸盐中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 基团振动产生的谱带(吴昉昭, 2005; 夏军, 2014)。显然, 矿区土壤光谱曲线在可见光波段波动小, 在近红外波段波动较大, 因而在近红外波段更容易识别土壤光谱特征, 在一定程度上可以为土壤类型划分、矿物成分鉴定和理化特征参数定量预测等提供依据。

### 4 土壤重金属含量的高光谱反演分析

#### 4.1 土壤光谱变量与重金属含量的相关分析

为探讨土壤重金属含量与土壤光谱之间的关联性, 将土壤中 Zn、Pb、As 和 Cd 4 种元素含量分别与土壤原始光谱、光谱一阶导数、光谱连续统去除变量

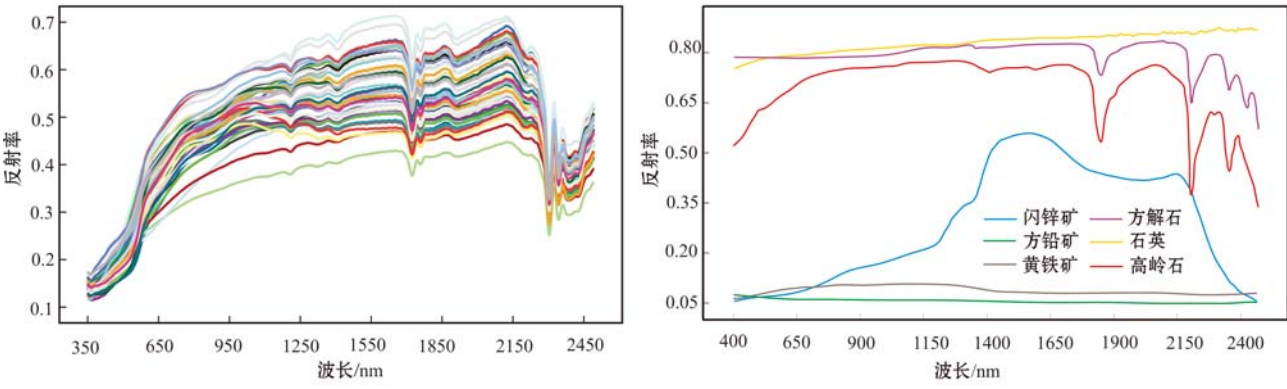


图 2 金顶矿区土壤样品(a)与典型矿物(b)光谱曲线  
Fig. 2 Spectral curve of soil samples(a) and that of and typical minerals(b)

进行相关分析,其相关系数曲线见图 3。从图中可以看出,4 种重金属元素与土壤原始光谱和连续统去除光谱变量的相关性总体较高,而 Pb、As 和 Cd 3 种元素含量与土壤光谱一阶导数变量也有较高的相关性,表明利用土壤实测光谱及其变换反演重金属含量是可行的。

4.2 土壤重金属回归模型分析

对所有样本进行筛选,剔除掉重金属含量异常和光谱曲线波动较大的样本,使样本因变量呈正态

分布。从每种重金属样本中随机抽取 12 个样本作为预测样本,其余样本用来建模,采用 SPSS 软件进行多元逐步回归分析。统计分析入选变量(波段)条件设定为贡献显著性水平为 0.05 和  $0 < VIF < 10$ ,剔除掉不显著波段,即入选的波段全部为显著且不存在多重共线性,然后对各重金属含量参数与光谱变量进行回归分析。根据回归系数( $R^2$ )最高、均方差最小、统计量( $F$ )最高的原则,选择确定土壤重金属含量高光谱反演的最佳回归模型。

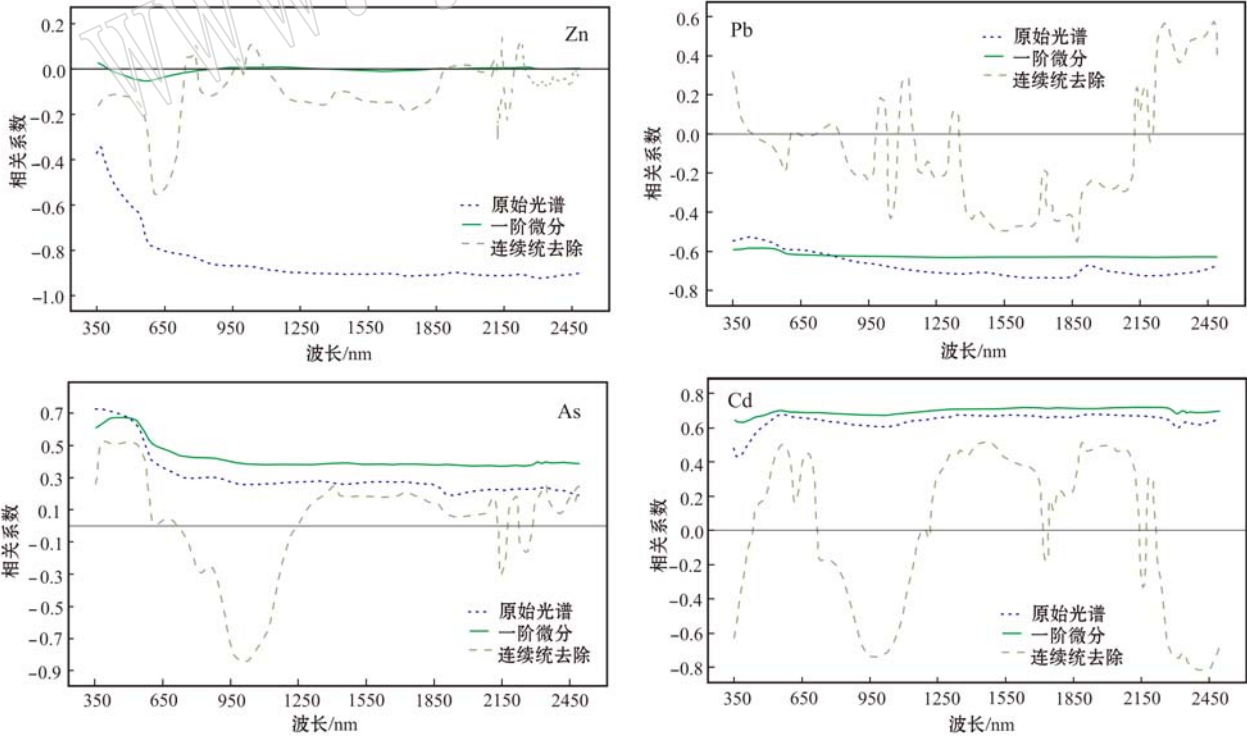


图 3 土壤重金属含量与土壤光谱的相关系数曲线  
Fig. 3 Curves of correlation coefficients between heavy metal content and spectra of soil

建模所用的光谱是光谱反射率和光谱反射率的一阶变化,连续统去除变换。由表 4 可以看出,As 的连续统去除变换的建模效果最好,判定系数( $R^2$ )高达 0.935, Cd、Zn 和 Pb 的建模效果较好,最好的判定系数( $R^2$ )分别为 0.929、0.868 和 0.816,因为 Zn

的元素金属含量和光谱一阶导数变量不具相关性,所以未回归出模型。总体而言,利用光谱反射率及其变换形式估算土壤重金属离子含量,大部分能获得较高的判定系数,利用一阶微分和连续统去除法对光谱进行变换可提高模型的精度,反演效果较好。

表 4 土壤重金属逐步回归光谱模型参数

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

重金属/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	光谱变量	回归系数( $R^2$ )	统计量( $F$ )	均方差	$P$ 值
Zn	反射率	0.868	48	4 574	0.000
	一阶微分	—	—	—	—
	连续统去除	0.863	62	4 545	0.000
Pb	反射率	0.76	23	200	0.000
	一阶微分	0.531	22	270	0.000
	连续统去除	0.816	27	178	0.000
As	反射率	0.677	18	34	0.000
	一阶微分	0.776	29	25	0.000
	连续统去除	0.935	105	34	0.000
Cd	反射率	0.462	9	163	0.015
	一阶微分	0.954	55	53	0.000
	连续统去除	0.929	35	34	0.000

图 4 为重金属含量实测值与预测值的散点图。从图上可以看出, Pb 的  $R^2$  最大, 为 0.963, 说明该模型对 Pb 的预测能力最强; As 和 Cd 的模型预测能力相当,  $R^2$  分别为 0.877 和 0.929; Zn 模型预测能力相对较低,  $R^2$  为 0.832。可见, 基于线性逐步回归方法建立的土壤重金属含量估测模型反演效果很好。

从各指标建立的最优模型的波段来看(表 5), 区内土壤的敏感波段位于 355 ~ 557 nm, 636 ~ 809 nm, 976 ~ 1 188 nm, 1 318 ~ 1 867 nm, 2 135 ~ 2 471 nm 之间。其中, 355 ~ 557 nm 波段处于黄铁矿、闪锌矿微弱的吸收峰附近, 主要受闪锌矿、黄铁矿及其他矿物中铁锰氧化物的吸收影响; 636 ~ 809 nm 波段主要受土壤中有机质影响; 976 ~ 1 188 nm 波段处于闪锌矿反射峰附近; 1 318 ~ 1 867 nm 主要受水分子和高岭石中羟基( $\text{OH}^-$ )的吸收影响; 2 135 ~ 2 471 nm 处于高岭石的次级吸收特征附近。由此可以看出, 土壤中 Zn 主要存在于闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等原生矿物及高岭石、方解石等次生矿物中, 并受土壤中铁锰氧化物、粘土矿物及有机质的影响; Pb 主要存在于方铅矿、闪锌矿等原生矿物及高岭石、方解石等次生矿物中, 还受土壤中铁氧化物及粘土矿物的影响; As 主要存在于方铅矿、闪锌矿等原生矿物及

高岭石、方解石等次生矿物中, 且受土壤中铁氧化物及粘土矿物的影响; 而土壤中 Cd 主要存在于黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等原生矿物及高岭石、方解石等次生矿物中, 也受铁氧化物及粘土矿物的影响。可见, 土壤重金属反演所选用的特征波段受土壤矿物组分及土壤有机质、铁锰氧化物和粘土矿物影响, 铁锰氧化物、有机质及粘土矿物对土壤中重金属元素的吸附量可用可见光-近红外-短波红外光谱估算土壤重金属元素含量。

## 5 结论

(1) 兰坪金顶矿区土壤中 Zn、Pb、As 和 Cd 等 4 种重金属元素含量均值均高于背景值, 表现出高度变异性和显著相关性, 其含量和分布应受某些共同因素的控制, 并存在相似的迁移和富集过程。

(2) 除 Zn 与一阶微分变换光谱相关性较低外, 土壤中 Cd、As 和 Pb 含量与光谱反射率、一阶微分和连续统去除变量都存在较高的相关性。而土壤有机质、粘土矿物、铁锰氧化物及其化合物对土壤重金属的吸附作用明显, 其中 Zn 主要受土壤中铁氧化物、有机质及粘土矿物的影响, Cd、As、Pb 的主要影响因素则为铁氧化物及粘土矿物。

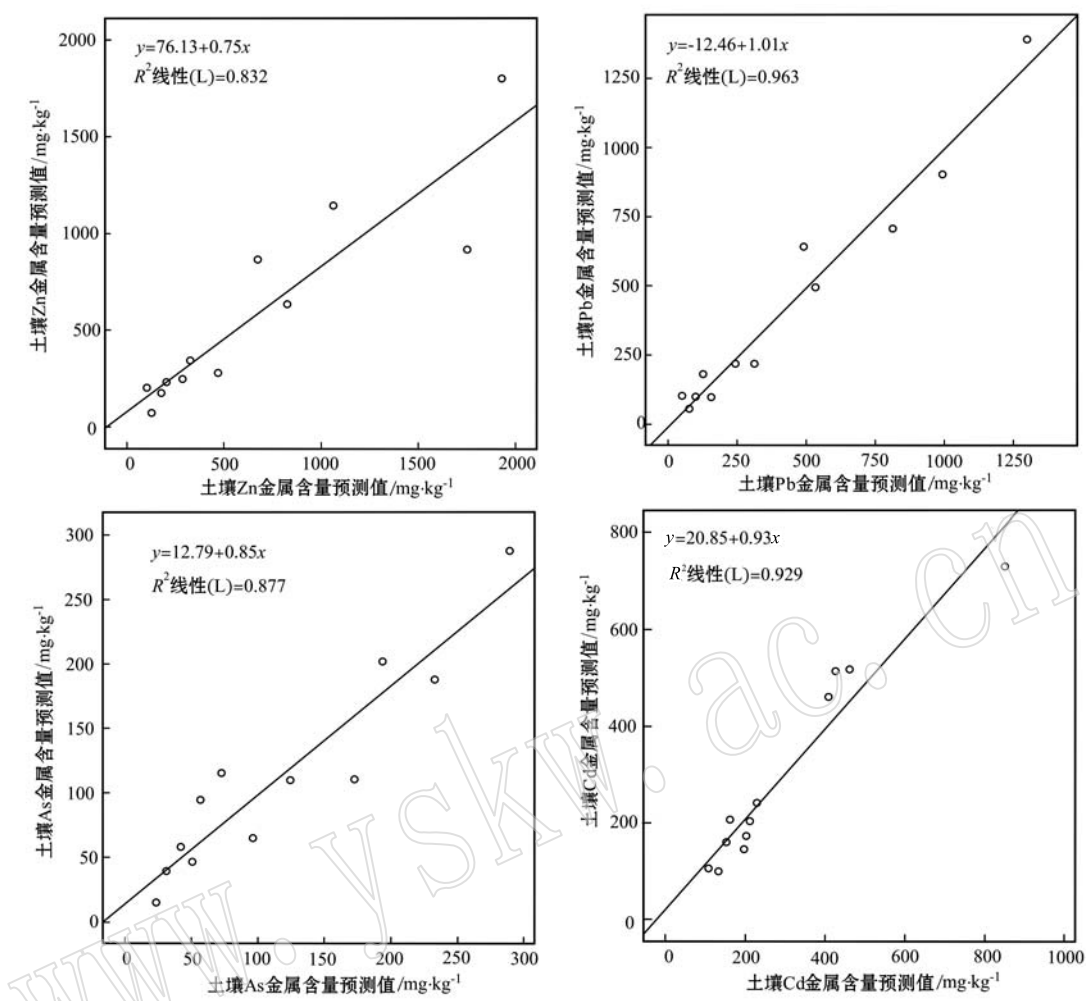


图 4 土壤重金属元素含量的实测值和预测值散点图

Fig. 4 Scatter diagram of measured values and predicted values of heavy metal content in soil

表 5 土壤重金属含量逐步回归光谱模型

Table 5 Spectral model of stepwise regression for heavy metal in soil

重金属/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	光谱变量	回归系数( $R^2$ )	反演模型
Zn	反射率	0.868	$Y = -9\,101 + 2\,040\,015\,X_{455} - 1\,881\,582\,X_{496} - 837\,017\,X_{636} + 2\,297\,592\,X_{808} - 2\,641\,399\,X_{992} + 743\,061\,X_{1125} + 145\,0731\,X_{1358} - 1\,567\,261\,X_{1462}$
	一阶微分	—	—
	连续统去除	0.863	$Y = 514\,630 + 161\,778\,X_{355} - 159\,166\,X_{378} + 64\,157\,X_{557} - 1\,740\,320\,X_{976} + 1\,032\,404\,X_{1111} - 399\,396\,X_{1324} + 636\,345\,X_{2191}$
Pb	反射率	0.76	$Y = 1\,612 + 49\,610\,X_{1318} - 51\,010\,X_{1373} - 92\,559\,X_{1841} + 10\,3701\,X_{1867} - 13\,258\,X_{2219}$
	一阶微分	0.531	$Y = 1\,414 + 87\,411\,X_{2303} - 86\,489\,X_{2320}$
	连续统去除	0.816	$Y = -203\,893 - 39\,011\,X_{1141} + 123\,557\,X_{1321} - 842\,49\,X_{1347} - 22\,512\,X_{1805} + 209\,552\,X_{2152} + 17\,280\,X_{2471}$
As	反射率	0.677	$Y = -78 + 1\,918\,X_{363} + 1\,918\,X_{718}$
	一阶微分	0.776	$Y = 34.485 + 1\,118\,X_{448} - 381\,X_{809}$
	连续统去除	0.935	$Y = 37\,321 + 533\,X_{407} - 8\,697\,X_{1013} - 29\,072\,X_{2158}$
Cd	反射率	0.462	$Y = -24 + 1\,491\,X_{560}$
	一阶微分	0.954	$Y = 133 + 3\,371\,X_{571} + 32\,922\,X_{2136} - 40\,263\,X_{2274}$
	连续统去除	0.929	$Y = -3\,365\,127 - 4\,836\,X_{1188} + 3\,376\,381\,X_{2135} - 7\,687\,X_{2425}$

注：Y 代表土壤重金属的预测值， $X_i$  代表波长  $i$  处的光谱反射率。

(3) 利用土壤重金属元素与 3 种光谱变量逐步回归分析确立了土壤重金属反演最佳回归模型, 精度较高, 可以用于预测土壤重金属含量。

**致谢** 衷心感谢兰坪县国土资源局和云南金鼎锌业有限公司在野外取样和资料搜集方面给予的大力帮助和支持!

## References

- Horta A, Malone B, Stockmann U, *et al.* 2015. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review[J]. *Geoderma*, 241~242 (3): 180~209.
- Ji Gengshan and Xu Binbin. 1987. Reflectance of soil clay minerals and its application in pedology[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 24(1): 67~76(in Chinese with English abstract).
- Kemper T and Sommer S. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy[J]. *Environmental Science and Technology*, 36: 2 742~2 747.
- Li Hang, Ye Lin, Xiao Tangfu, *et al.* 2007. Geochemistry and environmental effect of cadmium in Jinding Pb-Zn deposit of Yunnan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(2): 225~232(in Chinese with English abstract).
- Li Ruiping, Wang Anjian, Cao Dianhua, *et al.* 2009a. Research on the distribution characteristics of Zn, Cd in the soil of Jinding Pb-Zn deposit, Lanping County[J]. *Geological Review*, 55(1): 126~133 (in Chinese with English abstract).
- Li Ruiping, Wang Anjian, Cao Dianhua, *et al.* 2009b. Distribution of Pb in soils of the Jinding Pb-Zn deposit, Lanping, Yunnan Province [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 30(1): 72~78(in Chinese with English abstract).
- Li Z, Ma Z, Kuijp T J V D, *et al.* 2013. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 468~469: 843~853.
- Song Lian, Jian Ji, Tan Dejun, *et al.* 2014. Estimation of soil's heavy metal concentrations (As, Cd and Zn) in Wansheng mining area with geochemistry and field spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 34(3): 812~817(in Chinese with English abstract).
- Wang Lihong, Jiao Yuanmei, Ming Qingzhong, *et al.* 2009. Evaluation of heavy metal pollution in Bijiang Basin in Yunnan Province[J]. *Research of Environmental Sciences*, 22(5): 595~600(in Chinese with English abstract).
- Wang Lu, Lin Qizhong, Jia Dong, *et al.* 2007. Study on the prediction of soil heavy metal elements content based on reflectance spectra[J]. *Journal of Remote Sensing*, 11(6): 906~913(in Chinese with English abstract).
- Wang Wei, Shen Runping and Ji Caoxiang. 2011. Study on heavy metal Cu based on hyperspectral remote sensing[J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 26(3): 348~354(in Chinese with English abstract).
- Wen H, Zhang Y, Cloquet C, *et al.* 2015. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes[J]. *Applied Geochemistry*, 52(3): 147~154.
- Wu Jiansheng, Song Jing, Zheng Maokun, *et al.* 2011. Review of methods for monitoring soil heavy metal concentrations[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 42(5): 133~139(in Chinese with English abstract).
- Wu Yunzhao. 2005. Heavy metal pollution in suburban soils of the Nanjing Area: A feasibility study of remote sensing geochemistry[D]. Nanjing: Nanjing University.
- Xia Jun. 2014. Study on the monitoring of soil heavy metal pollution with hyperspectral remote sensing in the Eastern Junggar Coalfield [D]. Urumqi: Xinjiang University.
- Xiao Jieying, Wang Yan, Zhang Qian, *et al.* 2013. Review on methods of monitoring soil heavy metal based on hyperspectral remote sensing data[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 52(6): 1 248~1 259 (in Chinese with English abstract).
- Xie Xianli, Sun Bo and Hao Hongtao. 2007. Relationship between visible - near infrared reflectance spectroscopy and heavy metal of soil concentration[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 44(6): 982~993 (in Chinese with English abstract).
- Xue C, Zeng R, Liu S, *et al.* 2007. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 31(1~4): 337~359.
- Yan Yaling. 1998. Back-ground value research of the soil environment of Jinding district in Lanping County[J]. *Yunnan Environmental Science*, 17(2): 15~17(in Chinese with English abstract).
- Yi Q, Dou X D, Huang Q R, *et al.* 2012. Pollution Characteristics of Pb, Zn, As, Cd in the Bijiang River[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 13: 43~52.



## 附中文参考文献

- 季耿善, 徐彬彬. 1987. 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, 24(1): 67~76.
- 李航, 叶霖, 肖唐付, 等. 2007. 云南金顶超大型铅锌矿区镉的地球化学特征及其环境效应[J]. 矿物学报, 27(2): 225~232.
- 李瑞萍, 王安建, 曹殿华, 等. 2009a. 兰坪金顶铅锌矿区土壤重金属 Zn、Cd 分布特征研究[J]. 地质论评, 55(1): 126~133.
- 李瑞萍, 王安建, 曹殿华, 等. 2009b. 云南兰坪金顶铅锌矿区土壤中 Pb 分布特征[J]. 地球学报, 30(1): 72~78.
- 宋练, 简季, 谭德军, 等. 2014. 万盛采矿区土壤 As, Cd, Zn 重金属含量光谱测量与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 34(3): 812~817.
- 王李鸿, 角媛梅, 明庆忠, 等. 2009. 云南省沱江流域水体重金属污染评价[J]. 环境科学研究, 22(5): 595~600.
- 王璐, 蔺启忠, 贾东, 等. 2007. 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, 11(6): 906~913.
- 王维, 沈润平, 吉曹翔. 2011. 基于高光谱的土壤重金属铜的反演研究[J]. 遥感技术与应用, 26(3): 348~354.
- 吴健生, 宋静, 郑茂坤, 等. 2011. 土壤重金属全量监测方法研究进展[J]. 东北农业大学学报, 42(5): 133~139.
- 吴昀昭. 2005. 南京城郊农业土壤重金属污染的遥感地球化学基础研究[D]. 南京大学.
- 夏军. 2014. 准东煤田土壤重金属污染高光谱遥感监测研究[D]. 新疆大学.
- 肖捷颖, 王燕, 张倩, 等. 2013. 土壤重金属含量的高光谱遥感反演方法综述[J]. 湖北农业科学, 52(6): 1248~1259.
- 解宪丽, 孙波, 郝红涛. 2007. 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, 44(6): 982~993.
- 鄢亚玲. 1998. 兰坪金顶地区土壤环境背景值研究[J]. 云南环境科学, 17(2): 15~17.