

基于高光谱技术的黑土地微量金属元素探测方法及地学意义

王建华^{1,5}, 左玲², 李志忠³, 穆华一³, 周萍², 杨佳佳⁴, 赵英俊⁶, 秦凯⁶
WANG Jianhua^{1,5}, ZUO Ling², LI Zhizhong³, MU Huayi³, ZHOU Ping², YANG Jiajia⁴, ZHAO Yingjun⁶,
QIN Kai⁶

1. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100101;
2. 中国地质大学(北京), 北京 100083;
3. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054;
4. 中国地质调查局沈阳地质调查中心, 辽宁 沈阳 110034;
5. 国际黑土地协会, 辽宁 沈阳 110034;
6. 核工业北京地质研究院遥感信息与图像分析技术国家级重点实验室, 北京 100029

1. *Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;*

2. *China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;*

3. *Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710054, Shannxi, China;*

4. *Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, Lianing, China;*

5. *International Black Soil Society, Shenyang 110034, Liaoning, China;*

6. *National Key Laboratory of Remote Sensing Information and Imagery Analyzing Technology, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China*

WANG J H, ZUO L, LI Z Z, et al., 2021. A detection method of trace metal elements in black soil based on hyperspectral technology: Geological implications [J]. Journal of Geomechanics, 27 (3): 418-429. DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021.27.03.038

Abstract: In the case of low content of heavy metals in soil, the hyperspectral characteristic response of heavy metals is very weak, so it is difficult to construct an accurate direct hyperspectral inversion model. In order to solve the above problems, according to the physical and chemical properties of soil chemical variables, the enrichment characteristics of heavy metals are transferred to the related major chemical elements, so that the weak information of heavy metals can be indirectly quantitatively inverted. In this paper, the black soil in Hailun was taken as the research object. Through principal component analysis and cluster analysis, it was confirmed that there was an obvious adsorption occurrence relationship between the major element iron oxide (Fe_2O_3) and trace heavy metals As, Zn, Cd. The best inversion model of iron oxide content in the study area was established by partial least square method (the determination coefficient is 0.704, the root mean square difference is 0.148, and the F-test is 12.732). Based on the occurrence relationship between iron oxide and As, Zn, Cd, a nonlinear fitting model between the predicted value of iron oxide and the real value of heavy metals was constructed by neural network. The fitting results show that the fitting degree of As, Zn and Cd is $\text{As} > \text{Zn} > \text{Cd}$. The overall correlations are 0.796, 0.732, 0.530 respectively. The study results show that the indirect prediction model based on iron oxide content

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190316); 国际地学计划项目 (IGCP-665)

This research is financially supported by the Geological Survey Projects of China Geological Survey (Grant No. DD20190316), and the International Geoscience Program (Grant No. IGCP-665)

第一作者简介: 王建华 (1979—), 男, 助理研究员, 研究方向为遥感在土壤信息提取、评价中的应用。E-mail: wangjh@aircas.ac.cn

通讯作者: 穆华一 (1974—), 女, 讲师, 长期从事地质科技管理和地质杂志英文编辑。E-mail: 1517993978@qq.com

收稿日期: 2021-02-09; **修回日期:** 2021-05-10; **责任编辑:** 范二平

引用格式: 王建华, 左玲, 李志忠, 等, 2021. 基于高光谱技术的黑土地微量金属元素探测方法及地学意义 [J]. 地质力学学报, 27 (3): 418-429. DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021.27.03.038

can better quantitatively predict As, Zn and Cd, which provides a new method for the quantitative analysis of trace heavy metal content. This model provides a basis for hyperspectral remote sensing technology to predict soil heavy metal content, enhances the feasibility of soil trace heavy metal inversion, and is helpful to refine the quality monitoring of natural resource. It is of great significance to deepen the comprehensive analysis and evaluation of geoscience system.

Key words: heavy metal; soil; occurrence relationship; hyperspectral; geochemistry; nonlinear fitting model; indirect prediction; neural networks

摘要: 在土壤中重金属含量较低的情况下, 重金属的高光谱特征响应非常微弱, 不易构建精确的高光谱直接反演模型。为了解决上述问题, 依据土壤化学变量间的理化性质, 将重金属富集特征转移到与之相关的化学主量元素上, 使重金属微弱的信息得以间接定量反演。文中以海伦市黑土土壤为研究对象, 通过主成分分析、聚类分析确定了主量元素氧化铁 (Fe_2O_3) 与微量重金属 As、Zn、Cd 之间存在明显吸附赋存关系。选用偏最小二乘法构建了研究区氧化铁含量的最佳反演模型 (决定系数为 0.704, 均方根误差为 0.148, F 检验为 12.732), 并利用氧化铁与 As、Zn、Cd 之间的赋存关系, 通过神经网络构建了氧化铁预测值与重金属真实值间的非线性拟合模型, 得出 As 含量的拟合程度最高, Zn 的拟合程度较好, Cd 的拟合效果较理想, 总体相关性分别为 0.796、0.732、0.530。研究结果表明, 基于氧化铁含量的间接预测模型能对微量重金属 As、Zn、Cd 进行较好的定量预测, 为微量重金属含量的定量分析提供了新的方法参考, 为高光谱遥感技术预测土壤重金属含量提供了依据, 增强了土壤微量重金属反演可行性, 对细化自然资源质量监测、深化开展地学系统综合分析评价有重要意义。

关键词: 重金属; 土壤; 赋存关系; 高光谱; 地球化学; 非线性拟合模型; 间接预测; 神经网络

中图分类号: P237; X87 **文献标识码:** A

0 引言

重金属污染是影响土壤质量的重要因素, 重金属在土壤中迁移缓慢、难以分解, 长期积累可导致土壤质量下降、生态环境恶化, 甚至会威胁粮食安全和人类健康。因此, 准确调查土壤中重金属含量和分布, 预防和控制重金属危害, 对于保护粮食产区土壤和粮食安全至关重要 (Lu et al., 2019; 秦元礼等, 2020)。

土壤微量元素是指土壤中低于 0.01% 的矿物质, 例如重金属中的 As、Mn、Cu、Cd、Mo 等元素。土壤主量元素是土壤中含量大于 1% (或 0.1%) 的组分, 在土壤中以阳离子形式与氧结合形成氧化物 (或氧的化合物), 例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MgO 和 P_2O_5 等, 是组成土壤粘土矿物的主要来源 (陈积权等, 2017)。金属氧化物 (或氧的化合物) 主要通过专性吸附作用聚集土壤中的微量重金属, 土壤在矿物组成上的差异也一定程度影响着对重金属的吸附能力 (黄斌, 2016)。根据土壤重金属的富集形成过程, 倪善芹等 (2009) 通过碳酸盐岩原岩-风化岩-共生土壤系统发现重金属元素 Cr、Zn、Cd 和 Pb 表现出的

富集趋势与氧化铁具有一致性。白德奎等 (2010) 研究了不同环境下氧化铁对 As 的吸附规律, 结果显示不同酸碱度和离子条件下, 氧化铁对 As 的吸附能力不同。Shen et al. (2019) 利用有机质和粘土矿物相关联的组合谱带建立了重金属快速反演模型, 提出土壤 Cr、Ni、Cu 和 Pb 的光谱响应与粘土矿物相关带和有机质相关带密切相关。Covelo et al. (2007) 通过分析 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的吸附和迁移, 证实了 Pb 和 Cu 的吸附与粘土矿物含量有关, 且粘土矿物中的高岭土对土壤中的重金属 Ni 元素具有很强的吸附作用。

目前, 针对农田土壤重金属的反演研究已经采用了多种手段, 包括地球化学分析、地面光谱测量、航空高光谱测量 (赵宁博等, 2018), 多源数据综合运用以及多种反演建模方式提高了重金属污染测量的精度和效率 (马伟波等, 2016; 潘岑岑, 2017)。然而, 目前研究主要针对土壤光谱特征与重金属含量之间的经验关系建立土壤重金属反演模型, 却很少研究土壤重金属反演基本机理 (贺军亮等, 2015)。实际应用中, 土壤中重金属的光谱响应非常微弱 (Alloway, 2013), 而且受到土壤区域的差异性、形成过程的复杂性和土壤成分的变异性等因素影响, 反演模型可迁移性不强, 使国内外重金属定

量反演技术的发展相对缓慢 (Li et al., 2014)。Shen et al. (2019) 利用土壤元素相关分析, 选取与铁元素相关系数最高的铜元素为例, 以铁元素间接预测土壤铜浓度, 取得了比直接法更优的效果。Gannouni et al. (2012) 在矿山废弃物研究中指出对铁相关矿物和粘土矿物的光谱解释表明, 它们与污染物有关, 可作为污染的间接光谱指标。国内重金属间接反演模型构建研究起步较晚。向颖 (2015) 通过分析 Cu、Pb 含量与土壤光谱变量相关性分析, 构建了水稻土重金属铜和铅含量的高光谱反演模型。卓萃 (2010) 以有机质为中间量, 构建了高光谱数据间接量化分析模型。兰泽英和刘洋 (2015) 利用有机质含量, 引入人工神经网络间接定量反演了 Cu、Zn、Pb 的含量, 并且间接反演模型有较强的适宜性。

土壤重金属的聚集受到土壤主量元素较大影响, 引入相关性显著的主量元素参与重金属含量预测建模, 有助于提高微量重金属的预测精度, 为高光谱遥感技术在土壤中重金属的有效检测提供了理论依据和新思路。

1 研究区与数据源

1.1 研究区概况

研究区位于黑龙江省海伦市中部, 总面积约为 15 km^2 , 属于松嫩平原东北部边缘和小兴安岭西麓过渡带, 是黑土地富硒带核心区。地层由老至新依次为二迭系下统平山组 (P_{1p}), 白垩系姚家组 (K_{1y})、嫩江组 (K_{1n}) 和中更新统 (Qp^2)、上更新统 (Qp^3)、全新统 (Qh) (赵新峰等, 2008)。构造方面, 受区域大地构造体系的控制, 研究区主要受北东向展布的挤压构造所控制, 即在白垩纪末期松嫩平原发生的一次区域性隆起, 形成了北北东向的复背斜和复向斜, 同时伴有高角度的纵横断层。主要活动断裂有通肯河断裂、扎音河断裂、海伦河断裂、克音河断裂、安达-海北断裂、大青观断裂。主要褶皱有伦河-海伦复背斜、海北-永和复向斜和哈拉巴山背斜 (田辉, 2020)。研究区属于温带大陆性季风气候, 年平均气温 $1.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 年降水量 $500 \sim 600 \text{ mm}$, 无霜期 120 d 左右, 地形多为波状起伏的漫川漫岗, 地貌主要是粘土质的垆岗状平原和泥沙质河谷平原, 地势较低且广阔平坦, 湿地发育, 耕地连片分布于通

肯河、海伦河和扎音河的河阶地和河漫滩上, 土壤母质大部分为河湖相冰水沉积物, 土壤类型以黑土、黑钙土、草甸土为主, 农作物主要是大豆、水稻和玉米。研究区所在的海伦市俗有“中国黑土硒都”和“粮仓”之称 (海伦县土壤普查办公室, 1985)。根据近年调查, 海伦市重金属污染均未超标, 但部分重金属含量高于松嫩平原背景值, 空间上表现为南高北低, 并受人类活动影响不断演变 (宋恒飞等, 2018)。海伦市黑土质量高, 但在近些年的开发利用中也受到了一定程度的污染, 黑土质量逐年下降, 重金属含量有所提高。

1.2 土样的采集化验与光谱测试

土壤样品采集时间为 2018 年 4 月, 采集对象是种植大豆的旱地黑土土壤, 采用“S”形确定五点, 每点采集约 200 g 的表层土壤 ($0 \sim 20 \text{ cm}$), 同时使用 GPS 获取采样点中心地理位置。对所有采样点, 记录空间位置、植被、土壤类型及覆盖物等, 共获取了 111 个有效土壤样品。根据国家最新标准, 测定了包括镉 (Cd)、汞 (Hg)、砷 (As)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、镍 (Ni)、锌 (Zn) 等农用地土壤污染风险筛选值项目。以火焰原子吸收分光光度法测定 Cu、Cr、Zn 和 Ni 的浓度, 原子荧光光谱法测定 As 和 Hg 的浓度, 石墨炉原子吸收分光光度法测定 Cd 和 Pb 的浓度, 通过湿法氧化用重铬酸钾和硫酸的混合物在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定土壤 SOM 浓度, 电位法测定 pH 值, X 射线荧光光谱法分析土壤主量元素氧化铁的浓度 (魏振林等, 2008)。采用美国 ASD 公司生产的便携式地物光谱仪 FieldSpec4 测量土样反射光谱数据, 光谱范围为 $350 \sim 2500 \text{ nm}$, 其中 $350 \sim 1000 \text{ nm}$ 范围光谱采样间隔为 1.4 nm , $1000 \sim 2500 \text{ nm}$ 范围光谱采样间隔为 2 nm , 重采样间隔为 1 nm 。在暗室中开展实验, 将土壤样品放置在直径为 10 cm , 深度为 2 cm 的黑色容器中, 以 1000 W 卤素灯作为光源, 光源距离样品 60 cm , 沿 30° 入射角照射样品, 探头位于样品上方 15 cm 处, 视角为 15° (张明月等, 2019)。为了去除实验环境和仪器影响, 对原始光谱曲线的“跳阶”和“噪声”使用 ViewSpecPro 和 MatlabR2016a 软件进行连接修订和 Savitzky-Golay 平滑去噪。

2 研究方法

文中的研究路线如图 1 所示。首先通过相关性

分析、聚类分析、主成分分析等方法利用土壤样本地球化学数据, 分析土壤重金属元素与化学主量元素之间的赋存关系; 利用一阶微分、光谱包络线去除及多元散射校正变换等方法对土壤地面光谱进行处理, 平缓背景值影响, 固化曲线变化, 使光谱曲线轮廓更加清晰, 减少噪声 (张东辉等, 2018); 最后利用偏最小二乘法、BP神经网络方法等构建土壤重金属间接预测模型, 并进行精度检验。

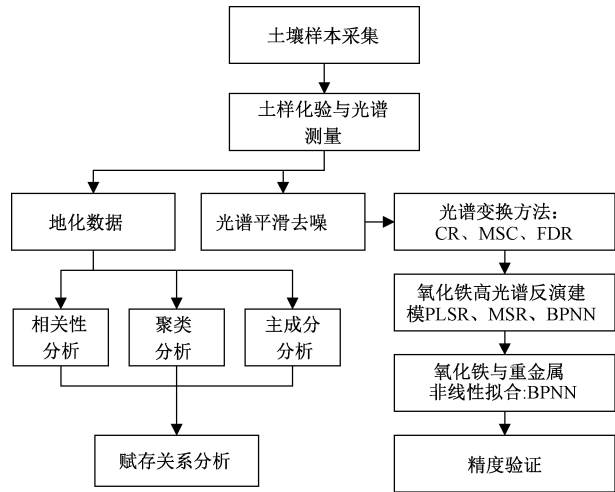


图1 研究方法流程图

Fig. 1 Flow chart of the research method

2.1 赋存关系分析方法

2.1.1 主成分分析

主成分分析 (principal component analysis, PCA) 通过正交变换将一组可能存在相关性的变量转换为线性不相关的变量, 转换后的这组变量叫主成分。通过 PCA 方法, 从土壤化学多个变量中提取主成分, 分析每种主成分的主量信息和各化学变量间的溯源情况 (Moros et al., 2009), 间接反映土壤重金属的吸附赋存关系, 同时证明用土壤主量元素信息间接反演重金属的可行性。

2.1.2 聚类分析

聚类分析 (cluster analysis, CA) 指将物理或抽象对象的集合分组为由类似的对象组成的多个类的分析过程。其原理是: 规定个体对 (变量对) 之间的接近程度指标和类与类之间的接近程度指标, 越接近的个体 (变量) 越具有相似性, 将最接近的两类合并成一个新的类, 然后计算新类与其他类之间的接近程度, 重复以上过程, 直至满足一定的标准后, 停止合并。通过 CA 方法, 将土壤化学变量分类, 寻找与氧化铁聚类距离最短的重

金属元素。

2.2 光谱变换方法

光谱变换通过对遥感图像的线性变换, 以获得新的波段数据, 实现在降低数据冗余、压缩数据量的同时, 保留主要信息、增强有用信息的目的。通过光谱变换能有效平缓背景影响, 固化曲线变化, 使光谱曲线轮廓更清晰, 减少噪声 (张东辉等, 2018)。一阶微分 (first-ordered differential, FD) 能表现出光谱曲线的曲率变化情况, 消除背景噪声的影响, 有利于增强土壤重金属光谱信息; 光谱包络线是光谱曲线的外壳, 光谱包络线去除 (continuum removal, CR) 有效突出光谱曲线的吸收、反射和发射特征, 并将光谱反射率值归一到 0~1 之间, 有利于和其他光谱曲线进行特征数值的比较; 多元散射校正变换 (multivariate scattering correction, MSC) 通过理想光谱修正光谱数据的基线平移和偏移现象, 有效消除由于散射水平不同带来的光谱差异, 从而增强光谱与数据之间的相关性。

2.3 间接预测模型建立方法

偏最小二乘法 (partial least squares regression, PLSR) 是一种新型的多变量回归分析方法, 是一种数学优化技术, 通过最小化误差的平方和找到一组数据的最佳函数匹配。以偏最小二乘法进行连续光谱分析时, 在减少光谱维数同时, 能从光谱数据中揭示土壤化学变量变化的主控波段, 同时实现回归建模。偏最小二乘算法利用主成分分析, 但过程中主成分个数的增加会产生过拟合的现象, 需用交叉验证方法来确定主成分个数, 选择部分样本建模, 剩余样本来对模型进行验证, 重复此过程, 计算所有预测模型的误差平方和。

反向传播神经网络 (Back Propagation Neural Network, BPNN) 是对非线性可微分函数进行权值训练的多层前向网络, 由输入层、输出层及隐层组成, 隐层可以为单层或多层 (王智伟等, 2020), 每一层都有若干神经元, 神经元之间的连接可设权重, 在网络结构中利用已知信息反复进行训练学习, 逐步调整权重值, 来更好的模拟输入和输出之间的关系。神经网络所需的参数不需要很多, 所以在处理模糊数据, 随机数据和非线性数据时非常合适。因为氧化铁与重金属含量之间关系复杂且没有具体的指示信息, 所以 BP 神经网络适用于探求和构建氧化铁与微量重金属之间

的关系。

3 模型结果及相关性分析

3.1 土壤重金属含量统计分析

研究区土壤 pH 值在 4.73~7.80 之间, 均值为 5.70, 属于酸性土壤。Cd、As、Hg、Cr、Cu、Pb、Ni 和 Zn 含量的统计特征如表 1 所示。以上元素平均含量 (Mean) 均不超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 15618-2018) 中的风险筛选界值, 但是 Cd、Hg、Cr 和 Ni 平均含量超过松嫩平原北部背景值 (BV), 超出率

分别为 14.1%、81.25%、44.18% 和 21.6%。标准差 (SD) 和极值 (Min/Max) 反应了研究区土壤重金属浓度的离散程度, 从标准差上看, 研究区土壤重金属含量存在明显的空间分异, 特别是 Cr、Cu、Pb 和 Ni 分散程度较大。变异系数 (CV) 反映研究区土壤重金属浓度突变情况, Pb、Cu、Ni 和 Hg 元素变异较大, 变异系数分别是 0.421、0.342、0.335 和 0.334。单项污染指数 (Pi) 反映了研究区污染级别 (赵英民, 2008), 研究区土壤中金属元素的 Pi 值均小于 1, 研究区土壤重金属污染风险极低, 对农作物生长、农产品安全影响非常小。

表 1 土壤重金属含量的统计特征

Table 1 Statistical characteristics of heavy metal contents in soil

重金属 Heavy Metal	最小值 Min/ (mg/kg)	最大值 Max/ (mg/kg)	均值 Mean/ (mg/kg)	标准差 Standard Deviation (SD) / (mg/kg)	变异系数 Coefficient of Variation (CV) / %	单项污染指数 Average of Pollution index (Pi)	背景值 (张慧等, 2018) Background Values (BV) / (mg/kg)	GB 15618-2018 风险筛选值/ (mg/kg)
Cd 镉	0.065	0.123	0.089	0.007	0.079	0.297	0.078	0.3
As 砷	5.136	10.703	8.164	0.764	0.094	0.204	9.282	40
Hg 汞	0.020	0.089	0.029	0.010	0.345	0.016	0.016	1.8
Cr 铬	52.549	124.378	72.930	13.025	0.179	0.486	50.583	150
Cu 铜	13.006	71.859	17.794	6.083	0.342	0.356	18.683	50
Pb 铅	16.100	68.741	20.225	8.513	0.421	0.225	22.652	90
Ni 镍	20.171	89.038	29.238	9.781	0.335	0.418	24.037	70
Zn 锌	46.469	80.848	58.668	6.579	0.112	0.293	57.112	200

注: 1. 样本数目 Number=111; 2. CV=SD/Mean; 3. 平均污染指数 Pi=Mean/评价标准值, “评价标准值”(GB15618-1995); 4. 风险筛选值选取 (pH: 5.5<pH≤7.5) 为评价标准值

3.2 土壤微量重金属与氧化铁的赋存关系分析

3.2.1 综合相关性分析

Pearson 相关系数矩阵 (表 2) 的相关系数大小和显著性水平, 在一定程度上反映了土壤各化学变量之间的聚集共生关系。从 Pearson 相关系数矩阵 (表 2) 可以看出 Zn、As、Hg、Cr 相关性显著, Ni、Hg、Cr 之间也存在显著相关

性, 说明这几种重金属元素之间存在明显的共生关系。从重金属与氧化铁相关性看, 氧化铁与除 Pb 元素外的其他重金属元素均显著相关, 显著性水平为 0.05, 且均显著正相关。土壤 pH 值与重金属元素之间无显著相关性, 有机质 (SOM) 只与 Zn 在 0.01 水平上存在唯一显著相关 (0.298)。

表 2 土壤化学变量的 Pearson 相关系数矩阵

Table 2 Pearson correlation coefficient matrix for the selected chemical variables in soil

土壤化学变量 (Soilchemicalvariable)	Cd	As	Hg	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	pH	SOM	Fe ₂ O ₃
Cd	1										
As	0.398**	1									
Hg	0.046	0.043	1								
Cr	0.210*	0.302**	0.427**	1							
Cu	0.029	0.203*	0.153	0.336**	1						
Pb	-0.014	-0.006	0.201*	0.355**	0.450**	1					
Ni	0.085	0.134	0.583**	0.737**	0.253*	0.178	1				
Zn	0.263**	0.473**	0.128	0.351**	0.337**	0.064	0.245**	1			
pH	0.183	-0.012	-0.060	-0.061	-0.068	-0.037	-0.087	0.083	1		
SOM	0.071	0.019	0.070	-0.015	0.103	0.014	0.087	0.298**	0.296**	1	
Fe ₂ O ₃	0.417**	0.762**	0.158	0.376**	0.345**	0.112	0.195*	0.647**	0.004	0.157	1

注: **—在 0.01 水平上显著相关; *—在 0.05 水平上显著相关

3.2.2 主成分分析

采用主成分分析法进行特征提取, 进一步分析土壤重金属元素与氧化铁的赋存关系。因子分析可减少原始变量个数, 筛选出主要影响因子, 为氧化铁与土壤重金属间赋存关系研究提供依据 (Facchinelli et al., 2001)。此次研究主成分分析共提取了 4 个主成分 (表 3), 累计方差贡献率为 74.334%, 反映了研究区土壤重金属大部分信息。从旋转后因子的载荷量可知, 主成分 PC1 由 Hg、Ni、Cr 组成, Cr 的载荷为

79.2%, 其他三种组分载荷均超过 97%, 方差贡献率为 24.109%; 主成分 PC2 由 As、Zn、Cd、氧化铁组成, Cd 和 Zn 载荷分别为 62.8%和 68.4%, As 和氧化铁的载荷数均超过 80%, 方差贡献率为 23.442%; 主成分 PC3 为 Cu、Pb 组成, Cu 载荷数为 80.7%, Pb 载荷数为 82.2%解释了总方差的 14.391%, 其中两种元素载荷数均超过 80%。主成分 PC4 为 pH 和 SOM, 解释了总方差的 12.392%, pH 载荷数为 77.7%, SOM 载荷数为 80.7%。

表 3 土壤化学变量的主成分分析结果

Table 3 Principal component analysis of the selected chemical variables in soil

土壤化学变量 Soil chemical variable	旋转前矩阵 Component matrix				旋转后矩阵 Rotated component matrix			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Cd	0.386	0.480	0.068	-0.276	0.079	0.628	-0.199	0.141
As	0.589	0.555	-0.297	-0.208	0.060	0.875	0.029	-0.126
Hg	0.743	-0.555	0.217	-0.251	0.979	0.067	0.080	0.011
Cr	0.814	-0.335	0.007	-0.092	0.792	0.285	0.269	-0.057
Cu	0.537	-0.059	-0.234	0.614	0.151	0.223	0.807	0.015
Pb	0.343	-0.277	-0.206	0.680	0.136	-0.076	0.822	-0.017
Ni	0.743	-0.555	0.217	-0.251	0.979	0.067	0.080	0.011
Zn	0.661	0.420	0.062	0.095	0.184	0.684	0.236	0.261
Fe ₂ O ₃	0.712	0.548	-0.214	-0.019	0.108	0.891	0.215	0.017
pH	-0.018	0.326	0.702	0.165	-0.085	0.039	-0.123	0.777
SOM	0.205	0.244	0.685	0.328	0.061	0.090	0.118	0.807
特征值	3.655	1.988	1.296	1.238	2.652	2.579	1.583	1.363
方差贡献率/%	33.226	18.072	11.783	11.254	24.109	23.442	14.391	12.392
累计方法贡献率/%	33.226	51.298	63.081	74.334	24.109	47.551	61.942	74.334

3.2.3 聚类分析

利用基于 Pearson 系数加权对土壤化学变量参数进行了聚类分析。这个方法是证明变量之间相关性最合适的方法。如图 2 所示, 距离轴表示变量组之间的关联程度, 轴上距离越短, 关联度越高。当组间距离为 15 时, 土壤化学变量聚类关系分为 4 类: ①氧化铁-As-Zn-Cd; ②Ni-Hg-Cr; ③Cu-Pb; ④pH-SOM。

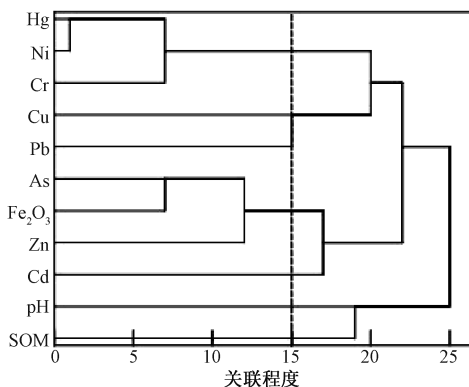


图 2 土壤化学变量聚类分析树状图

Fig. 2 Cluster analysis tree diagram of the selected chemical variables in soil

3.2.4 赋存关系分析

综合以上分析结果, 将土壤化学变量归为四类 (表 4)。第一类, Cd、As、Zn 与氧化铁相关性显著, 显著性水平均小于 0.01, 说明氧化铁浓度高地区, Cd、As、Zn 含量表现明显。这是由于 Cd、Zn、As 为亲硫元素 (White, 2013), 常以类质同象形式赋存于铁氧化矿物中, 而矿物氧化过程和酸化过程中使 Cd、Zn、As 释放出来 (乔东海等, 2017), 存在同源共生性。根据载荷量和聚类距离, 得出氧化铁对这三种重金属的赋存强度为 As>Zn>Cd。第二类, Ni、Hg 与氧化铁显著性水平未通过 0.01, 仅 Cr 与氧化铁显著性水平小于 0.01, 且相关性系数不高 (0.376; 表 2)。有研究表明 Ni、Hg 和 Cr 与含钾离子粘土矿物中明显赋存的现象, 且钾元素是伊利石、蒙脱石、高岭石等粘土矿物的主要组分 (陈开惠等, 1991)。第三类, Pb 与氧化铁的没有显著相关性, 仅 Cu 与 Fe₂O₃ 显著性水平小于 0.01, 相关性系数不高 (0.345; 表 2)。有研究显示, 氧化锰是 Pb 的主要吸附剂 (沈强等, 2019)。第四类, pH、SOM 与土壤重金属含量相关性很弱。经分析认为是此次黑土样本土质均匀, pH 和有机质变化幅度

较小,大多稳定在一个水平区间,未对重金属聚集起到明显的控制作用。因此,可以排除 pH 和 SOM 对重金属分布聚集的影响,突出主量元素的主控作用。

表 4 土壤化学变量相关性分类表

Table 4 Correlation table of chemical variables in soil

组别 Group	土壤化学变量 Soil chemical variable	个数 Number
第一类	Cd、As、Zn、氧化铁	4
第二类	Hg、Cr、Ni	4
第三类	Cu、Pb	2
第四类	pH、SOM	2

因地理位置、大自然和人类活动等因素形成的土壤重金属的异常迁移和演变,通过土壤主量元素或其他因素的吸附特性形成显著性相关关系,可利用主成分分析和聚类分析探索重金属的来源和集聚过程(于锐等,2017),定性预测研究区域中重金属聚集情况。在该机制基础上,探讨利用主量元素氧化铁间接定量预测重金属 Cd、As、Zn 的方法。

3.3 土壤重金属间接预测模型构建及精度验证

3.3.1 土壤地面高光谱分析

为了突出光谱特征波段和分离平行背景值,此次研究中还使用了 FDR、CR、MSC 等三种光谱变换方法。研究区样本光谱反射率比一般土壤偏低,总体位于 0.1 和 0.35 间。通过光谱变换后,光谱响应灵敏度增强较明显,原始波谱中不易识别波段中许多弱吸收峰有所增大,光谱特征带位置更明显,尤其是在波长为 500~800 nm 区间波段。从原始波谱(OR)和去包络线(CR)曲线上观察到在 610~700 nm、1390~1433 nm、1770~1790 nm、1900~1920 nm、2202~2204 nm、2280~2400 nm、2460~2482 nm 区间可以看到明显的特征吸收峰。如图 3 所示,上述区间的土壤原始波谱特征吸收波段反映了土壤中粘土矿物、铁锰氧化物及碳酸盐矿物的一OH(1400~1420 nm)、结合水(1919~1923 nm)、Al—OH(2204 nm)、Fe—OH/Mg—OH(2330~2355 nm)、碳酸根基团(2460~2482 nm)的特征波段。小于 1000 nm 的波段主要表现出土壤各种金属离子的电子跃迁强吸收特征。该区间波段特征提取方法是目前重金属反演中常用手段,应用了重金属的吸附赋存机理(龚绍琦等,2010),证明了利用粘土矿物和铁氧化物在土壤光谱曲线中典型的光谱特征预测土壤重金属元

素含量的可行性。然后,计算出了各化学变量 OR、FDR、CR、MSC 变换后的相关系数,根据相关系数的显著性检验,OR 和 MSC 在整个波段未通过 0.1 显著性水平,而 FDR 和 CR 的部分曲线可达到 0.05 显著性水平,少数达到 0.01 显著性水平。

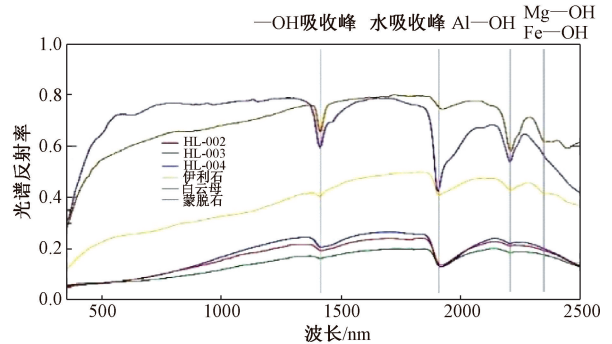


图 3 土壤原始反射波谱与粘土矿物波谱特征对比图

Fig. 3 Comparison of original reflection spectrum of soil and spectrum of clay minerals

3.3.2 土壤氧化铁的高光谱反演

使用 Rand-KS 算法(刘伟等,2014)从 111 个土壤样本中挑选出 89 个样本(按 80% 比例抽取)组成建模样本集,剩下的 22 个组成验证样本集。Rand-KS 抽样保证选取样本的代表性。由于 OR 和大部分 MSC 的波段与各化学变量相关系数显著性 P 均未达到 0.1,说明两种光谱曲线的响应非常微弱,不参与建模分析。

偏最小二乘法(PLSR)是当前土壤化学变量反演的主要手段,常用的方法还有多元逐步回归统计(multiple stepwise regression, MSR)和 BP 神经网络(backpropagation, BP; 郭颖等,2018)。为构建更精确的反演模型,利用以上三种方式反演了土壤中氧化铁含量,并进行精度检验(表 5)。结果显示,偏最小二乘法的决定系数最高,更适合构建氧化铁的反演模型。最后,筛选特征波段中显著性在 0.1 水平以上的波段和相关性系数中显著性水平在 0.05 以上的波段作为自变量参与建模,对 Cd、As、Zn 和氧化铁进行了 PLSR 反演。PLSR 反演会出现过拟合现象,即随着主成分个数增加,模型的决定系数和均方根误差会变小。此次研究采用十折交叉验证来确定 PLSR 的主成分个数,尽量避免过拟合现象出现。

根据 F 统计量最高,决定系数(R^2)接近 1,均方根误差(RMSE)最小,相对分析误差(RPD)

表 5 土壤氧化铁含量高光谱反演模型对比分析

Table 5 Comparative analysis of hyperspectral inversion models for iron oxide content in soil

模型 Model	波谱变换 Spectral index	决定系数 R^2	均方根误差 RMSE
MLSR	CR	0.443	3.311
	FDR	0.569	1.980
BP	CR	0.314	1.769
	FDR	0.632	2.750
PLSR	CR	0.704	0.148
	FDR	0.223	0.240

最大的原则 (左玲, 2020), 选择最佳回归模型, 并将检验样本带入最佳模型进行预测 (图 4)。从表 6 中可知, 相比于重金属直接参与 PLSR 反演模型构建, 氧化铁的模型预测精度相对更高。最后选取的氧化铁最佳预测模型为 Fe_CR_PLSR, 决定系数为 0.704, 均方根误差为 0.148 mg/kg^{-1} , F 统计量为 12.723; 验证样本决定系数为 0.657, 相对分析误差为 1.700, 表明此模型具有较好的预测能力, 具体模型见公式 (1):

$$Y = -307.402 + 2.583X_{371} + 78.944X_{2475} + 729.123X_{2331} - 518.05X_{2362} + 398.306X_{2398} - 189.458X_{2438} + 170.954X_{2447} + 558.252X_{2417} - 313.749X_{2414} - 203.364X_{2382} - 93.713X_{2452} + 70.307X_{2207} - 78.452X_{2192} - 298.419X_{2418} \quad (1)$$

其中, X_a 表波段 a_{nm} 处的反射率值; Y 表示氧化铁含量预测值。

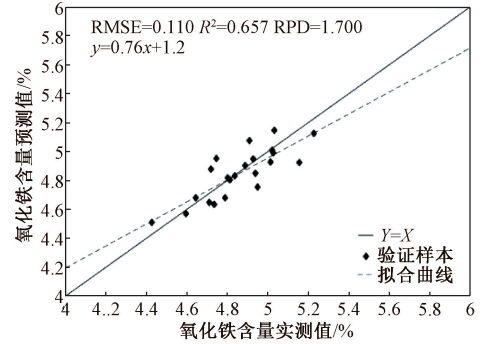


图 4 基于 PLSR 模型的氧化铁预测值与实测值散点图
Fig. 4 Scatter plot of predicted and measured values of iron oxide based on PLSR model

表 6 基于偏最小二乘法 (PLSR) 的土壤化学变量高光谱反演模型精度评价表

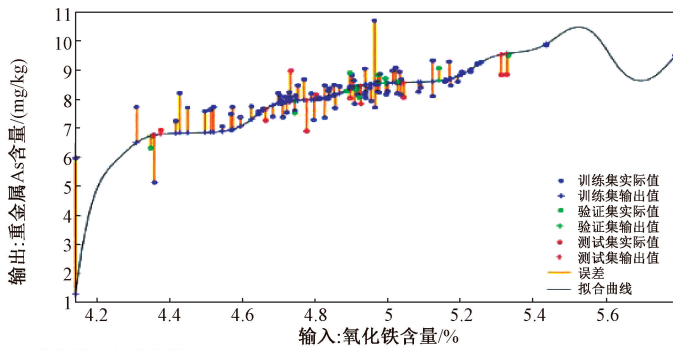
Table 6 Accuracy evaluation table of the hyperspectral inversion model of chemical variables in soil based on PLSR

土壤化学变量 Soil chemical variable	光谱变换 Spectral index	自变量所在波段 Independent variable band	预测样本集 Training: 89			验证样本集 Validation: 22		
			RMSE	R^2	F	RMSE	R^2	RPD
Cd	CR	2246、1678、356、1680	0.008	0.184	5.680	0.007	0.012	0.939
	FDR	2204、1438、2490、1767、366、356、1376、2495	0.006	0.421	6.390	0.009	0.001	1.317
As	CR	2484、371、1679	0.709	0.237	8.811	0.543	0.110	1.152
	FDR	407、1642、382、393	0.672	0.316	9.695	0.629	0.031	1.216
Zn	CR	2331、2356	6.622	0.112	5.394	5.245	0.140	1.070
	FDR	377、363、366	7.075	0.073	4.702	5.285	0.140	0.999
Fe ₂ O ₃	CR	371、2475、2331、2362、2398、2438、2447、2417、2414、2382、2452、2207、2192、2418	0.148	0.704	12.723	0.110	0.657	1.700
	FDR	377、1642、1087、447	0.240	0.223	6.014	0.343	0.016	1.141

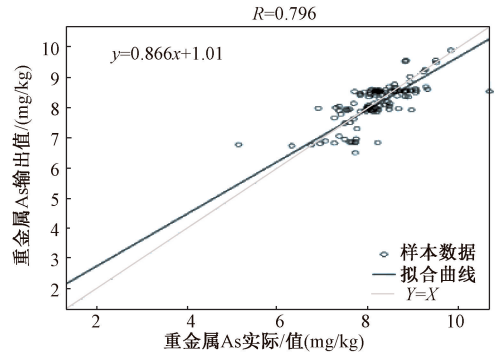
3.3.3 预测氧化铁含量与重金属含量非线性拟合模型

依据氧化铁与重金属的赋存关系, 利用 PLSR 模型计算出的氧化铁预测值, 实现波谱对土壤重金属的间接定量统计。利用 Matlab 反向传播神经网络拟合工具对 Cd、As、Zn 含量和 PLSR 模型预测的氧化铁含量之间进行拟合回归分析, 实现赋存关系的拟合计算。在工具中设置输入为 PLSR 模型预测氧化铁含量 (Inputs), 输出为重金属含量 (Targets); 然后, 对 111 个土壤样本进行随机划分, 其中训练样本 (Training) 占 80%, 验证样本 (Validation) 占 10%, 测试样本 (Testing) 占 10%; 设定隐含层

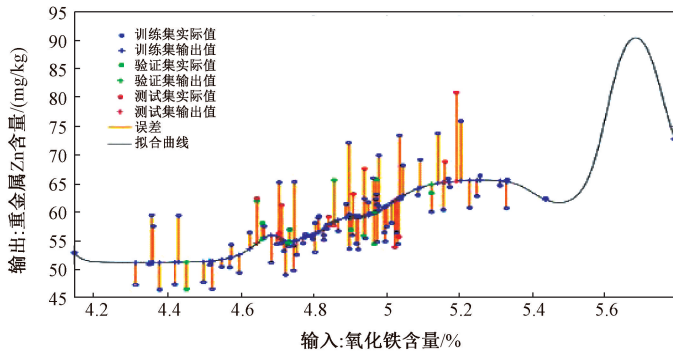
节点为 10; 再利用 Levenberg-Marquardt 作为训练算法进行神经网络回归计算, 得出输出值与实际值之间的非线性拟合模型; 最后, 对比实测值与输出值的总体相关性 (R), 判断模型拟合效果。结果显示, As 的拟合效果最好 (图 5a、5b), 模型输出值与实际值偏差较小, 样本点均匀分布在模型拟合曲线两侧, 总体相关性 (R) 达 0.765; Zn 的拟合效果较好 (图 5c、5d), 模型输出值与实测值偏差增大, 总体样本相关性 (R) 为 0.723, 符合要求; Cd 的拟合效果较理想 (图 5e、5f), 输出值偏差较大, 总体相关系数 (R) 为 0.530。预测结果与上文研究的氧化铁对 As、Zn、Cd 的赋存关系相吻合。



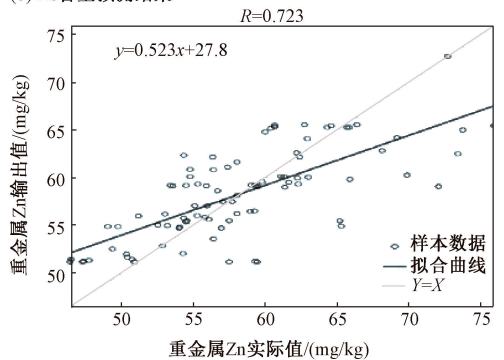
(a) 重金属As拟合曲线



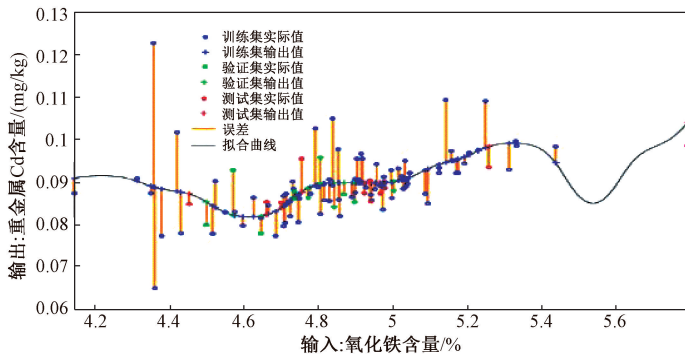
(b) As含量预测结果



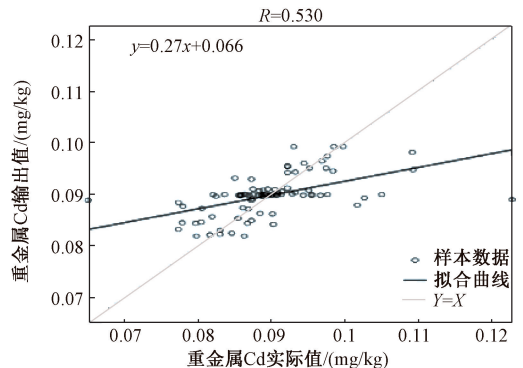
(c) 重金属Zn拟合曲线



(d) Zn含量预测结果



(e) 重金属Cd拟合曲线



(f) Cd含量预测结果

图5 重金属As、Zn、Cd含量拟合曲线模型及预测结果精度评价

Fig. 5 Fitting curve model for heavy metal contents of As, Zn and Cd and accuracy evaluation of the predicted results

4 分析与展望

山水林田湖草等自然资源的质量禀赋关系到国内生态文明建设和美丽中国建设进程，关系到国家生态安全和中华民族永续发展。其中，耕地质量既是各门类自然资源中最易受到周边影响的因素，也是与人地关系最为密切的环节，是一项重要研究课题。传统利用野外采样、室内化验分析方式进行土壤重金属监测，资金投入大，监测周期长，难以满足农田大面积快速监测需求。

高光谱定量遥感技术经过多年的研发和积累，

在空气、土壤、植被和水质监测等方面形成了大量研究经验和反演模型（汪大明等，2018），此次提出的高光谱土壤重金属间接预测模型为利用高光谱遥感技术预测土壤重金属含量提供了依据，增强了土壤微量重金属反演的可行性，提高了定量反演的精度，为航空高光谱、卫星高光谱在土壤重金属快速监测的应用奠定了基础。在模型可迁移方面，基于氧化铁对重金属吸附特性的深入研究，不过分依赖地域性样本的选择，在农田土壤微量重金属监测中，有望大规模推广应用。

近些年随着国内5 m光学业务卫星、高分五号系列高光谱卫星的发射，高光谱数据获取能力显

著提升(熊盛青, 2020), 在全球范围内开展天-空-地一体化土壤质量调查、监测, 既可获取区域宏观观测结果, 也可快速跟踪重要地学要素长时序演化过程信息, 对于细化自然资源质量监测、深化开展地学系统综合分析评价有重要意义。

5 结论

文中以海伦市农田黑土土壤为研究对象, 利用 111 个土壤样本的地球化学测试数据和地面高光谱数据, 探索土壤重金属与氧化铁的吸附赋存关系, 构建了基于氧化铁反演的土壤重金属间接反演模型, 对重金属含量模型反演输出值与重金属实测值进行拟合比对, 探讨了微量重金属间接定量反演模型的可行性和准确性。结论如下:

(1) 研究区土壤重金属平均含量均未超过《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618-2018)中的风险筛选界值, Cd、Hg、Cr 和 Ni 平均含量高于松嫩平原北部背景值, 土壤重金属污染低, 对农作物生长、农产品安全影响可以忽略, 但具有较明显的空间分异, 说明研究区存在重金属聚集和迁移。对样本中主量元素和重金属元素含量进行 Pearson 相关系数计算, 主成分分析和聚类分析后得出, Cd、As、Zn 与氧化铁具有显著的相关性, 且源于同一地球化学过程, 氧化铁含量与 Cd、As、Zn 含量正相关, 具有明显的同源共生性。

(2) 将土壤的地面光谱特征波段与土壤主量元素的粘土矿物特征波段比对, 在 610~700 nm、1390~1433 nm、1770~1790 nm、1900~1920 nm、2202~2204 nm、2280~2400 nm、2460~2482 nm 区间波段基本都表现出了粘土矿物、铁锰化合物、碳酸盐矿物的吸收特征。包络线去除(CR)光谱变换更能突出相关性特征, 利用特征波段和相关系数相结合选取符合显著性水平的波段参与 PLSR 建模。通过模型检验, 微量重金属的直接反演建模基本都达不到要求, 而氧化铁反演模型具有最佳的预测能力。利用 PLSR 反演的氧化铁预测值与地球化学分析测试获取的 As、Zn、Cd 含量构建神经网络拟合曲线模型, As 拟合效果最佳, Zn 拟合效果较好, Cd 拟合较理想。

(3) 文中只讨论了氧化铁这一种土壤主量元素和土壤重金属元素的相关性, 基于氧化铁反演

构建土壤重金属的间接预测模型。但在重金属吸附和聚集过程中, 重金属的聚集受到氧化锰、二氧化硅、氧化铝、有机质和离子环境等多种因素综合影响。单一条件下的间接预测有其局限性, 后续研究需考虑多元因素综合分析构建间接反演模型, 提高间接定量反演模型的精确性和实用性。

References

- ALLOWAY B J, 2013. Sources of heavy metals and metalloids in soils [M] // Heavy metals in soils. Dordrecht: Springer: 11-50.
- BAI D K, ZHU X P, WANG Y Y, et al., 2010. Study on adsorption behaviors of As (III) by manganese oxide, iron oxide and aluminium oxide [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 29 (1): 55-60. (in Chinese with English abstract)
- CHEN J Q, GAO Y, QIN J M, et al., 2017. Clay mineral and major element geochemical features and their paleoclimate significance in Nenjiang formation 1st and 2nd members, eastern margin of Songliao Basin [J]. *Coal Geology of China*, 29 (8): 17-24. (in Chinese with English abstract)
- CHEN K H, ZHANG N X, ZHANG Q C, et al., 1991. Mineralogy of potassium bearing clay in Qianshan County, Jiangxi Province [J]. *Nonmetallic Geology*, (4): 9-13, 50. (in Chinese)
- COVELO E F, VEGA F A, ANDRADE M L, 2007. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: I. Selectivity sequences [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (3): 852-861.
- FACCHINELLI A, SACCHI E, MALLE L, 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils [J]. *Environmental Pollution*, 114 (3): 313-324.
- GANNOUNI S, REBAI N, ABDELJAOUED S, 2012. A spectroscopic approach to assess heavy metals contents of the mine waste of Jalta and Bougrine in the North of Tunisia [J]. *Journal of Geographic Information System*, 4 (3): 19597.
- GONG S Q, WANG X, SHEN R P, et al., 2010. Study on heavy metal element content in the coastal saline soil by hyperspectral remote sensing [J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 25 (2): 169-177. (in Chinese with English abstract)
- GUO Y, BI R T, ZHENG C, et al., 2018. Review of hyperspectral remote sensing retrieval of soil heavy metals [J]. *Environmental Science and Technology*, 31 (1): 67-72. (in Chinese with English abstract)
- HE J L, ZHANG S Y, ZHA Y, et al., 2015. Review of retrieving soil heavy metal content by hyperspectral remote sensing [J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 30 (3): 407-412. (in Chinese with English abstract)
- Helen County Soil Survey Office, 1985. Helen soil records [M]. Heilongjiang: Helen County Soil Office. (in Chinese)
- HUANG B, 2016. Studies on the adsorption, accumulation, transportation and immobilization of heavy metals in paddy soil [D]. Changsha: Hunan University. (in Chinese with English abstract)

- LAN Z Y, LIU Y, 2015. Research on indirect hyperspectral estimating model and the spatial distribution characteristics of heavy metal contents in basin soil of lean river [J]. *Geography and Geo-Information Science*, 31 (3): 26-31. (in Chinese with English abstract)
- LI Z Y, MA Z W, VAN DER KUIJP T J, et al., 2014. 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.
- LIU W, ZHAO Z, YUAN H F, et al., 2014. An optimal selection method of samples of calibration set and validation set for spectral multivariate analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, (4): 947-951. (in Chinese with English abstract)
- LU Q, WANG S J, BAI X Y, et al., 2019. Rapid inversion of heavy metal concentration in karst grain producing areas based on hyperspectral bands associated with soil components [J]. *Microchemical Journal*, 148: 404-411.
- MA W B, TAN K, LI H D, et al., 2016. Hyperspectral inversion of heavy metals in soil of a mining area using extreme learning machine [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 32 (2): 213-218. (in Chinese with English abstract)
- MOROS J, DE VALLEJUELO S F O, GREDILLA A, et al., 2009. Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the Nerbioi-Ibaizabal River (Metropolitan Bilbao, Bay of Biscay, Basque Country) [J]. *Environmental Science and Technology*, 43 (24): 9314-9320.
- NI S Q, JU Y W, HOU Q L, et al., 2009. Comparison of the role of iron oxides in the migration and weathering of heavy metals and the enrichment of heavy metals in carbonate rocks [J]. *Progress in Natural Science*, 19 (1): 61-68. (in Chinese with English abstract)
- PAN C C, 2017. Study on the hyperspectral remote sensing inversion of soil heavy metal concentrations based on random forest model [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology. (in Chinese with English abstract)
- QIAO D H, ZHAO Y Y, WANG A, et al., 2017. Geochronology, fluid inclusions, geochemical characteristics of Dibao Cu (Au) deposit, Duolong ore concentration area, Xizang (Tibet), and its genetic type [J]. *Acta Geologica Sinica*, 91 (7): 1542-1564. (in Chinese with English abstract)
- QIN Y L, ZHANG F G, PENG M, et al., 2020. Geochemical distribution characteristics and sources of heavy metals in soils of Wuding County, Yunnan Province [J]. *Geology and Exploration*, 56 (3): 540-550. (in Chinese with English abstract)
- SHEN Q, XIA K, ZHANG S W, et al., 2019. Hyperspectral indirect inversion of heavy-metal copper in reclaimed soil of iron ore area [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222: 117191.
- SHEN Q, ZHANG S W, GE C, et al., 2019. Hyperspectral inversion of heavy metal content in soils reconstituted by mining wasteland [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 39 (4): 1214-1221. (in Chinese with English abstract)
- SONG H F, WU K N, LI T, et al., 2018. The spatial distribution and influencing factors of farmland heavy metals in the cold black soil region: A case of Hailun county [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 49 (6): 1480-1486. (in Chinese with English abstract)
- TIAN H, 2020. Research on water resources simulation and reasonable allocation of Hailun city based on SWAT and Visual Modflow [D]. Changchun: Jilin University. (in Chinese with English abstract)
- WANG D M, QIN K, LI Z Z, et al., 2018. Retrieval of organic matter content in black soil based on Airborne Hyperspectral Remote Sensing Data: Taking Jiansanjiaogou district in Heilongjiang Province as an example [J]. *Earth Sciences*, 43 (6): 2184-2194. (in Chinese with English abstract)
- WANG Z W, WANG L, HUANG G W, et al., 2020. Research on multi-source heterogeneous data fusion algorithm of landslide monitoring based on BP neural network [J]. *Journal of Geomechanics*, 26 (4): 575-582. (in Chinese with English abstract)
- WEI Z L, LI H, RUI Y K, 2008. Determination of major elements in soil from cancer village by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28 (11): 2706-2707. (in Chinese with English abstract)
- WHITE W M, 2013. *Geochemistry* [M]. Chichester: Wiley-Blackwell: 269-271.
- XIANG Y, 2015. Studies on Cu and Pb content of paddy soil in Chengdu plain based on the hyper-spectrum estimation model [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University. (in Chinese with English abstract)
- XIONG S Q, 2020. Innovation and application of airborne geophysical exploration technology [J]. *Journal of Geomechanics*, 26 (5): 791-818. (in Chinese with English abstract)
- YU R, WANG Y, WANG C X, et al., 2017. Survey of heavy metal pollution and source identification of black soil in Zea mays L. cultivated region of Yushu city, China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 26 (10): 1788-1794. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG D H, ZHAO Y J, QIN K, et al., 2018. Influence of spectral transformation methods on nutrient content inversion accuracy by hyperspectral remote sensing in black soil [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 34 (20): 141-147. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG H, MA X P, SUI H J, et al., 2018. Background value and accumulation of heavy metals in soil of Northern Songnen Plain [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 49 (1): 176-183. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG M Y, ZHANG Q L, WANG L, et al., 2019. Research on chromium retrieval of black soil with hyperspectral imagery in Northeast of China [J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 34 (2): 313-322. (in Chinese with English abstract)
- ZHAO N B, ZHAO Y J, QIN K, et al., 2018. Retrieval of selenium content in black soil based on airborne hyperspectral data [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38 (S1): 329-330.
- ZHAO X F, YANG L R, SHI Q, et al., 2008. Nitrate pollution in groundwater for drinking and its affecting factors in Hailun, northeast

- China [J]. *Environmental Science*, 29 (11): 2993-2998. (in Chinese with English abstract)
- ZHAO Y M, 2008. *China environmental protection standards Book 2007-2008 Volume II* [M]. China Environmental Science Press, 1612. (in Chinese)
- ZHUO L, 2010. The research of estimating heavy metal spatial distribution of soil using hyperspectral data [D]. Wuhan: Wuhan University. (in Chinese with English abstract)
- ZUO L, 2020. Research on hyperspectral remote sensing monitoring method of heavy metals in black soil region [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing). (in Chinese with English abstract)
- ### 附中文参考文献
- 白德奎, 朱霞萍, 王艳艳, 等, 2010. 氧化锰、氧化铁、氧化铝对砷(III)的吸附行为研究 [J]. *岩矿测试*, 29 (1): 55-60.
- 陈积权, 高远, 秦健铭, 等, 2017. 松辽盆地东缘嫩江组一二段黏土矿物和主量元素地球化学特征及其古气候意义 [J]. *中国煤炭地质*, 29 (8): 17-24.
- 陈开惠, 张乃娴, 张铨昌, 等, 1991. 江西铅山县含钾粘土矿物学研究 [J]. *建材地质*, (4): 9-13, 50.
- 龚绍琦, 王鑫, 沈润平, 等, 2010. 滨海盐土重金属含量高光谱遥感研究 [J]. *遥感技术与应用*, 25 (2): 169-177.
- 郭颖, 毕如田, 郑超, 等, 2018. 土壤重金属高光谱反演研究综述 [J]. *环境科技*, 31 (1): 67-72.
- 海伦县土壤普查办公室, 1985. 海伦土壤志 [M]. 黑龙江: 海伦县土壤办公室.
- 贺军亮, 张淑媛, 查勇, 等, 2015. 高光谱遥感反演土壤重金属含量研究进展 [J]. *遥感技术与应用*, 30 (3): 407-412.
- 黄斌, 2016. 重金属在稻田土壤中的吸附、富集、迁移特征及稳定化研究 [D]. 长沙: 湖南大学.
- 兰泽英, 刘洋, 2015. 乐安河流域土壤重金属含量高光谱间接反演模型及其空间分布特征研究 [J]. *地理与地理信息科学*, 31 (3): 26-31.
- 刘伟, 赵众, 袁洪福, 等, 2014. 光谱多元分析校正集和验证集样本分布优选方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, (4): 947-951.
- 马伟波, 谭琨, 李海东, 等, 2016. 基于超限学习机的矿区土壤重金属高光谱反演 [J]. *生态与农村环境学报*, 32 (2): 213-218.
- 倪善芹, 据宜文, 侯泉林, 等, 2009. 铁氧化物在重金属元素迁移风化过程中的作用对比及碳酸盐岩中重金属元素的富集 [J]. *自然科学进展*, 19 (1): 61-68.
- 潘岑岑, 2017. 基于随机森林的土壤重金属高光谱遥感反演研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学.
- 乔东海, 赵元艺, 汪傲, 等, 2017. 西藏多龙矿集区地堡铜(金)矿床年代学、流体包裹体、地球化学特征及其成因类型研究 [J]. *地质学报*, 91 (7): 1542-1564.
- 秦元礼, 张富贵, 彭敏, 等, 2020. 云南省武定县土壤重金属地球化学分布特征及其来源浅析 [J]. *地质与勘探*, 56 (3): 540-550.
- 沈强, 张世文, 葛畅, 等, 2019. 矿业废弃地重构土壤重金属含量高光谱反演 [J]. *光谱学与光谱分析*, 39 (4): 1214-1221.
- 宋恒飞, 吴克宁, 李婷, 等, 2018. 寒地黑土典型县域土壤重金属空间分布及影响因素分析: 以海伦市为例 [J]. *土壤通报*, 49 (6): 1480-1486.
- 田辉, 2020. 基于SWAT与Visual Modflow的海伦市水资源模拟与合理配置研究 [D]. 长春: 吉林大学.
- 汪大明, 秦凯, 李志忠, 等, 2018. 基于航空高光谱遥感数据的黑土地有机质含量反演: 以黑龙江省建三江地区为例 [J]. *地球科学*, 43 (6): 2184-2194.
- 王智伟, 王利, 黄观文, 等, 2020. 基于BP神经网络的滑坡监测多源异构数据融合算法研究 [J]. *地质力学学报*, 26 (4): 575-582.
- 魏振林, 李禾, 芮玉奎, 2008. X射线荧光光谱法分析癌症村土壤主量元素 [J]. *光谱学与光谱分析*, 28 (11): 2706-2707.
- 向颖, 2015. 成都平原水稻土重金属铜和铅含量的高光谱反演研究 [D]. 雅安: 四川农业大学.
- 熊盛青, 2020. 航空地球物理勘查科技创新与应用 [J]. *地质力学学报*, 26 (5): 791-818.
- 于锐, 王洋, 王晨旭, 等, 2017. 榆树市玉米种植区黑土重金属污染状况及来源浅析 [J]. *生态环境学报*, 26 (10): 1788-1794.
- 张东辉, 赵英俊, 秦凯, 等, 2018. 光谱变换方法对黑土养分含量高光谱遥感反演精度的影响 [J]. *农业工程学报*, 34 (20): 141-147.
- 张慧, 马鑫鹏, 隋虹均, 等, 2018. 松嫩平原北部土壤重金属背景值及累积特征研究 [J]. *土壤通报*, 49 (1): 176-183.
- 张明月, 张奇栎, 王璐, 等, 2019. 东北黑土区土壤铬含量高光谱反演研究 [J]. *遥感技术与应用*, 34 (2): 313-322.
- 赵宁博, 赵英俊, 秦凯, 等, 2018. 基于航空高光谱的黑土地硒含量反演研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 38 (S1): 329-330.
- 赵新峰, 杨丽蓉, 施茜, 等, 2008. 东北海伦地区农村地下水硝酸盐氮污染特征及其影响因素分析 [J]. *环境科学*, 29 (11): 2993-2998.
- 赵英民, 2008. 中国环境保护标准全书: 2007—2008年 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1612.
- 卓幸, 2010. 基于高光谱遥感的土壤重金属空间分布研究 [D]. 武汉: 武汉大学.
- 左玲, 2020. 黑土区土壤重金属高光谱遥感监测方法探究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京).

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

可扫码直接下载文章电子版,也有可能听到作者的语音介绍及更多文章相关资讯

