

# 土壤可见光 - 近红外反射光谱与重金属含量之间的相关性\*

解宪丽 孙波 郝红涛

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要** 发展基于反射光谱技术的快速、简便、低成本的土壤重金属信息提取方法是区域土壤重金属污染治理所需要的。选择江西贵溪铜冶炼厂污染区, 分析了9种重金属元素(Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Fe、Mn及Cr)与土壤可见光 - 近红外反射光谱之间的相关性及其相关的原因。研究表明, 研究区土壤中存在Cu(含量介于66.71~387 mg kg<sup>-1</sup>之间)和Cd(含量介于0.36~6.019 mg kg<sup>-1</sup>之间)的强烈富集。土壤重金属含量与反射光谱之间存在显著相关, 污染元素Cu的最高相关系数为-0.87, Pb、Zn、Co、Ni、Fe的最高相关系数达到高度相关(|r| > 0.80), Cr、Cd、Mn的最高相关系数达到显著相关(|r| > 0.70)。微分光谱适于获取土壤中的重金属元素信息, 利用组合波段能显著提高相关性。Cu与反射光谱之间的相关性主要受有机质的影响; Pb、Zn、Co、Ni主要受黏土矿物和铁锰氧化物的影响; Cr与反射光谱之间的相关性同时受有机质和黏土矿物的影响。

**关键词** 土壤污染; 重金属元素; 反射光谱; 可见光 - 近红外; 相关关系

**中图分类号** S151.9

**文献标识码** A

在各种类型的土壤污染中, 重金属易于积累, 并通过食物链蓄积危害人体健康<sup>[1]</sup>。基于定点采样、点源观测的土壤重金属污染传统监测方法成本高、效率低, 而且针对不同的重金属元素, 往往需要不同的分析方法, 无法做到快速、动态、大范围的土壤重金属污染调查, 难于满足区域尺度土壤重金属污染监测和修复的需要。

土壤的反射光谱包含有丰富的土壤信息, 是土壤性状的综合反映<sup>[2]</sup>。反射光谱特别是近红外反射光谱分析能够较好的测定土壤中的水分、有机质、全氮、黏土矿物、碳酸盐、酸碱度以及氧化铁等属性。近年来, 研究者开始探索利用反射光谱预测土壤重金属含量。Kooistra等<sup>[3]</sup>使用可见光 - 近红外反射光谱和偏最小二乘回归法预测了莱茵河流域土壤镉、锌含量。Kemper等<sup>[4]</sup>利用近红外反射光谱精确预测了西班牙Aznalcollar矿区土壤中铅和汞的含量, 但是对铜、锌及镉的预测精度不高。Gzegorz等<sup>[5]</sup>使用近红外和中红外漫反射光谱预测了波兰Tarnowskie Gory矿区土壤中铜、铅、镍、锌的含量, 其决定系数(R<sup>2</sup>)分别达到0.98、0.90、0.95、0.86、0.94以及0.93。Wu等<sup>[6]</sup>利用紫外 - 可见光 - 近红外光谱和偏最小二乘回归法预测了中国南

京郊区土壤中镍、铬、铜、汞、铅、锌以及砷元素的含量。李巨宝等<sup>[7]</sup>发现滏阳河两岸农田土壤中铁、锌、硒元素与土壤的可见光 - 近红外反射光谱存在较好的相关性。上述研究还发现, 利用反射光谱对土壤重金属进行预测的精度往往取决于重金属元素与土壤有机质、黏土矿物以及铁氧化物之间的相关性。这说明, 虽然土壤中的重金属元素属于微量成分(mg kg<sup>-1</sup>级别), 其光谱特征有可能会被土壤主要组分的光谱特征所掩蔽, 但是由于重金属元素一般吸附或赋存于有机质、铁锰氧化物、硅酸盐以及碳酸盐等具有明显光谱特征的主要土壤组分中, 重金属与这些组分之间的相关关系是利用反射光谱对其进行定量分析的机理。

江西省贵溪铜冶炼厂是全国最大的铜冶炼基地, 其铜产量占全国产量的2/3。根据已有的研究<sup>[8~10]</sup>, 该厂附近区域表层土壤中铜、镉含量已经达到严重污染水平, 局部存在铅、锌的污染。本文选择该冶炼厂附近区域为研究区, 在其废渣渗滤液污染区域采集土样, 分析可见光 - 近红外光谱反射率与土壤重金属含量之间的相关性及其形成原因, 为使用成像光谱进行土壤重金属污染的快速反演和空间预测提供理论支持。

\* 中国科学院知识创新方向性项目(KSCX2 - YW - N - 038)和国家自然科学基金项目(40271104)资助

作者简介: 解宪丽(1974~), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事遥感和地理信息系统在土壤学中的应用。E-mail: xlxie@issas.ac.cn

收稿日期: 2006 - 07 - 06; 收到修改稿日期: 2006 - 10 - 27

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区背景

贵溪铜冶炼厂位于江西省贵溪市东北约 4 km 处,地理坐标为东经 117°12',北纬 28°19',属于亚热带季风湿润气候。该区为低丘地形,坡度在 5°~8° 之间,土壤为红砂岩母质发育的红壤和红壤性水稻土,主要土地利用类型是水稻田。该区主要污染源包括废气(二氧化硫和粉尘)、废水(选冶废水,主要污染物为铜、铅、锌等重金属元素)和废渣。本研究选择了受废渣场渗滤液污染的区域作为采样区,分布在冶炼厂东北方向的苏门村。

### 1.2 土壤样品采集与分析

采用随机网格采样,样点间隔控制在 50~200 m 之间,取样深度为 0~15 cm。设采样点 24 个(图 1)。每个采样点在 30 cm 的直径范围内采集 3 个土样。采集的土样自然风干后过 10 目筛,混匀取 200 g 过 100 目筛供重金属含量分析。另取适量过 10 目筛的土样用于光谱测试。

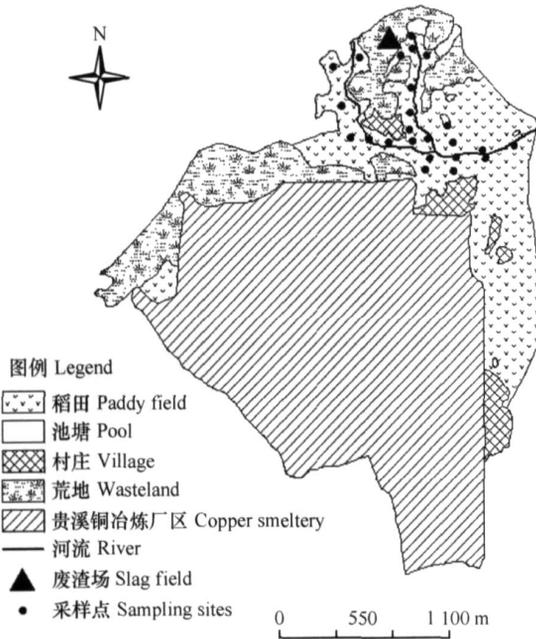


图 1 研究区采样点示意图

Fig. 1 Sampling sites in the study area

土壤有机质(OM)采用重铬酸钾氧化法;土壤 pH 值用电位法在 1:2.5 的水土比下测定。土样经过 4:1(v/v)的 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 消化,利用电感耦合等离子发射光谱—质谱联用仪(ICP-MS, 美国 Thermo Electron)测定重金属元素含量,包括:锌(Zn)、铜

(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、锰(Mn)、镍(Ni)及铁(Fe)。

### 1.3 反射光谱测试

土壤光谱用 ASD FieldSpec-FR 型光谱仪对过 10 目筛的土样进行测试。测试时使用功率为 50 W 的卤素灯的光源和 8 视场角的探头,探头垂直于土样表面,光源照射方向与垂直方向夹角 15°,探头到土样表面距离 15 cm,光源到土样中心的距离为 30 cm,测试土样 4 个方向的光谱曲线,算术平均后作为该土样的反射光谱数据。光谱反射系数经专用平面白板标准化。光谱仪在 350~1 000 nm 抽样间隔和光谱分辨率分别为 1.4 nm 和 3 nm,在 1 000~2 500 nm 的抽样间隔和光谱分辨率为 2 nm 和 10 nm。光谱仪自带软件的重采样间隔为 1 nm,共有 2 151 个波段。为了减少计算量,对波段进行压缩,根据光谱仪在不同波长的分辨率,对 350~1 000 nm 和 1 000~2 500 nm 两个波段范围内的数据分别以 3 nm 和 10 nm 为间隔进行算术平均运算。由于波段测试范围两头(350 nm、2 500 nm)附近为光谱数据不稳定区域,去除外界噪音影响较大的 350~399 nm 和 2 451~2 500 nm 两段数据,最后获得 345 个波段。

### 1.4 数据处理与分析

**1.4.1 光谱吸收波段** 采用连续统去除法<sup>[11]</sup>分析主要吸收波段。“连续统”定义为逐点直线连接那些光谱曲线上凸出的“峰”值点,并使折线在“峰”值点上的外角大于 180°,逐点连接线称为包络线。连续统去除法就是用实际光谱反射率值去除包络线上相应波段反射率值。

**1.4.2 主成分分析** 由于波段个数太多,彼此之间的信息有所重叠,利用主成分分析法可以找出几个综合因子来代表原来众多的变量,而且彼此之间不相关。因子旋转方法选择方差最大正交旋转法,以使每个因子上的具有最高载荷的变量数最小,以简化对因子的解释。提取特征值大于 1 的因子作为主成分。

**1.4.3 光谱变换和组合** (1) 光谱微分变换。对光谱曲线取一阶、二阶微分,可以对重叠混合光谱进行分解以便识别,扩大样品之间的光谱特征差异,易于提取含量较少组分的光谱信息。一阶和二阶微分光谱的计算方法分别如下:

$$R(i) = [R(i+1) - R(i-1)]/2 \quad (1)$$

$$R(i) = [R(i+1) - R(i-1)]/2 \\ = [R(i+1) - 2R(i) + R(i-1)]/2 \quad (2)$$

式中,  $\lambda_i$  为波长,  $R(\lambda_i)$  为波长  $\lambda_i$  的光谱反射率,  $R'(\lambda_i)$ 、 $R''(\lambda_i)$  分别为波长  $\lambda_i$  的一阶和二阶微分光谱;  $\Delta\lambda = \lambda_{i+1} - \lambda_i$ , 在 350 ~ 1 000 nm,  $\Delta\lambda = 3$  nm; 在 1 000 ~ 2 500 nm,  $\Delta\lambda = 10$  nm。

(2) 双波段组合。由于不同波段提供的信息可以互相补充, 因此利用组合波段建立模型的可靠性要优于单波段的。本研究计算了任意两个波段光谱变量的差值和比值。 $R(i, j)$  和  $r(i, j)$  分别为任意两个波段光谱数据的比值和差值:

$$R(i, j) = R_i - R_j \quad (3)$$

$$r(i, j) = R_i / R_j \quad (4)$$

式中,  $R_i$  和  $R_j$  分别为第  $i$  和  $j$  波段的光谱变量(原始光谱、一阶微分及二阶微分光谱)。

1.4.4 相关分析 利用各类单波段和双波段组合光谱变量与土壤重金属元素含量进行相关分析。相关系数  $r$  计算公式为:

$$r = \frac{xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sqrt{\left[ \sum x^2 - \frac{1}{n} \left( \sum x \right)^2 \right] \left[ \sum y^2 - \frac{1}{n} \left( \sum y \right)^2 \right]}} \quad (5)$$

1.4.5 曲线拟合 选择与土壤重金属含量的相关系数  $r$  最大的光谱变量作为自变量, 使用 5 个模型对土壤重金属含量进行曲线拟合。包括: 简单线性函数,  $y = a + bx$ ; 对数函数,  $y = a + b \ln(x)$ ; 一元二次函数,  $y = a + bx + cx^2$ ; 一元三次函数,  $y = a + bx + cx^2 + dx^3$ ; 指数函数,  $y = a \exp^{(bx)}$ 。式中,  $y$  代表土壤重金属拟合值,  $x$  代表光谱变量,  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  为常数。其目的是在这些模型中将选择一个能产生最大拟合度 ( $R^2$ ) 的模型。本研究涉及的统计分析采用统计学软件 SPSS (13.0) 进行处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤属性

2.1.1 土壤中重金属元素的分布 研究区土壤 pH 值介于 4.01 ~ 5.07 之间, 属于强酸性 - 酸性土壤, 这主要是由于冶炼产生的酸性废弃物进入土壤中造成的。土壤有机质含量总体上属于中下水平。本区地带性土壤为红壤, 由于母质为砂页岩, 且土壤中物质的风化淋溶作用比较强烈, 因此土壤重金属元素的自然背景值比较低(见表 1)。

表 1 表层土壤属性的统计分析

Table 1 Statistical results of soil heavy metal contents, organic matter content and pH

项目 Items	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Co	Mn	Ni	Fe	OM	pH
	(mg kg <sup>-1</sup> )								(g kg <sup>-1</sup> )	(g kg <sup>-1</sup> )	
平均值 Mean	191	25.8	45.6	1.50	13.6	2.46	35.6	8.40	7.27	20.5	4.35
中值 Median	179	20.2	31.2	0.98	14.1	2.22	33.8	7.85	6.48	20.7	4.30
标准偏差 Std. Deviation	76.6	12.9	31.4	1.51	3.57	0.92	9.98	2.32	2.73	6.69	0.25
偏度 Skewness	0.60	1.86	1.67	2.41	0.54	1.68	0.75	0.75	0.77	-0.38	1.27
峰度 Kurtosis	0.36	3.27	2.18	5.49	1.72	3.78	-0.15	-0.32	-0.46	0.98	1.78
最小值 Minimum	66.7	13.5	19.9	0.36	7.42	1.25	22.2	5.40	3.37	5.10	4.01
最大值 Maximum	387	64.7	138	6.02	23.7	5.46	57.8	13.5	12.7	34.8	5.07
红壤表层土壤元素背景中值 <sup>[12]</sup> Median of elemental background value in the surface layer of red soils	20.0	26.3	71.0	0.05	55.1	10.0	320	22.0			
国家一级标准自然背景值 The first level of national background value of soils	35.0	35.0	100	0.20	90			40.0			
国家二级标准自然背景值 (pH < 6.5) The second level of national background value of soils (pH < 6.5)	50.0	250	200	0.30	250			40.0			

根据本研究采集的 24 个土壤样品的化学分析数据,土壤 Cu 的含量介于  $66.7 \sim 387 \text{ mg kg}^{-1}$  之间,与各类自然背景值相比较呈现强烈富集,全部样品超过国家二级土壤质量标准( $\text{pH} < 6.5$ , 维护人体健康的土壤限制值)。土壤 Cd 的含量介于  $0.36 \sim 6.02 \text{ mg kg}^{-1}$  之间,也表现为强烈富集,全部样品的含量超过二级土壤质量标准。另外,Cd 的含量分布非常不均匀,其中 92% 的样品含量小于  $2.85 \text{ mg kg}^{-1}$ ,而另外 2 件样品的含量分别高达  $5.96$  和  $6.02 \text{ mg kg}^{-1}$ 。土壤 Pb、Zn 的含量范围分别为  $13.5 \sim 64.67 \text{ mg kg}^{-1}$ 、 $19.87 \sim 137.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ,分别有 12.5% 和 8% 的样品超过一级土壤质量标准,全部样品低于土壤质量二级标准。土壤中的 Cr、Mn、Co、Ni 的含量最大值均小于表中所列的各类背景值,表现相对贫化。

从元素含量的频数分布上看,Cu、Mn、Ni、Fe 以及有机质的含量接近正态分布,其他元素不符合。经过对数转换之后(为避免出现负数,对原始数据乘以 10 再进行对数转换),Cu、Mn、Ni、Fe 更接近正态分布,其他重金属元素含量接近正态分布。因此,本研究在进行统计分析时,对各重金属元素进行了对数转换。

**2.1.2 土壤重金属元素之间的关系** 表 2 是 11 个变量的相关矩阵,包括 9 个重金属元素(Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Co、Mn、Ni 及 Fe 等)、有机质和酸碱度 pH。亲铜元素(Cu、Pb、Zn 及 Cd)之间,Pb 与 Zn 的关系非常密切(相关系数  $r = 0.84$ ),这是因为 Zn 的地球化学行为与 Pb 极为相似。Cu 与 Zn 之间无明显相关性存在,与 Pb、Cd 之间的相关达到显著程度,但相关性不高。Cd 与 Pb、Zn 之间的相关性也不高。铁族元素 Co、Ni、Mn、Fe 之间均存在极显著正相关,说明了这些元素在表生环境下具有相似的迁移规律。Cr 元素与 Co、Ni 呈极显著正相关,与 Fe、Mn 的相关性则稍弱。亲铜元素 Pb、Zn、Cd 与除 Cr 之外的铁族元素间均存在极显著或者显著的相关,而 Cu 与 Fe、Mn 之间则没有明显相关。

相关系数反映了元素之间的共生程度。一般来说,同类元素应该相互聚集,反之则表现了其中某种元素在表生环境下迁移行为的差异性。本研究区中,Cu、Cd 的行为异常,二者的含量数据也表现出强烈富集,说明冶炼厂废渣造成了附近区域土壤中 Cu、Cd 的异常富集;Cr 的行为虽然也表现出一定异常,但是其含量还远低于污染标准。

表 2 研究区土壤重金属含量相关矩阵

Table 2 Pearson correlation coefficient matrix for selected soil chemical variables

	log Cu	log Pb	log Zn	log Cd	log Cr	log Co	log Mn	log Ni	log Fe	OM	pH
log Cu	1										
log Pb	0.58**	1									
log Zn	0.37	0.84**	1								
log Cd	0.59**	0.53**	0.52**	1							
log Cr	0.49*	0.38	0.23	0.51*	1						
log Co	0.56**	0.84**	0.83**	0.65**	0.54**	1					
log Mn	0.39	0.61**	0.55**	0.50**	0.47*	0.76**	1				
log Ni	0.53**	0.79**	0.70**	0.63**	0.74**	0.88**	0.75**	1			
log Fe	0.27	0.73**	0.76**	0.55**	0.43*	0.82**	0.88**	0.74**	1		
OM	0.72**	0.25	0.04	0.30	0.60**	0.31	0.26	0.46*	0.04	1	
pH	-0.32	-0.25	-0.12	-0.36	-0.06	-0.37	-0.15	-0.25	-0.16	-0.23	1

\*, \*\*: 相关显著( $p < 0.05$ )和极显著( $p < 0.01$ ) \* , \*\*: The correlation coefficients are significant at  $p < 0.05$  and  $p < 0.01$  levels respectively

OM 与 Cu、Cr 之间存在极显著正相关,与其他重金属元素没有明显相关。根据重金属元素与有机质、Fe 之间的相关性,可将其分为以下两组:一组包

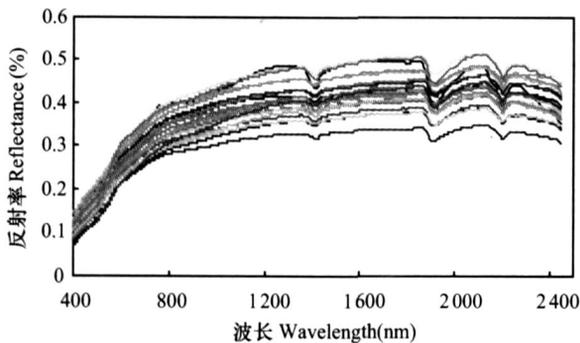
括 Pb、Zn、Co、Mn、Ni 和 Cd(与 Fe 呈极显著正相关),另外一组包括 Cu 和 Cr(与有机质呈极显著正相关),同时 Cr 又与 Fe 存在显著相关。这反映了重金

属元素在研究区土壤中地球化学行为的不同。土壤中的重金属元素与不同成分结合形成不同的化学形态,通常将重金属形态区分为水溶态、交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态与矿物残留态<sup>[13,14]</sup>。在本研究中,对于 Pb、Zn 和 Cd 元素,铁锰氧化物的富集能力要相对大于有机质的;对于 Cu,则有机质的富集能力要大于铁锰氧化物的,这是因为铜离子对有机质具有特殊的亲和力,土壤中的 Cu 主要以有机质结合态的形式存在<sup>[15]</sup>;有机质含量与 Cr 含量呈显著正相关的原因在于有机质对 Cr 的吸附。

土壤酸碱度与重金属元素之间均没有明显相关性,主要是因为其变幅较小,对重金属元素全量的影响不明显。

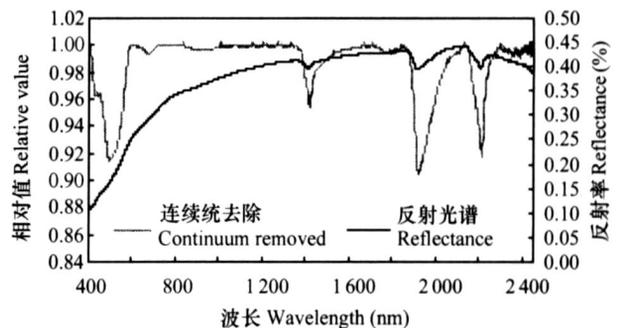
## 2.2 土壤反射光谱特征

**2.2.1 光谱曲线形态与特征吸收波段** 从 24 个土壤样品的可见光-近红外波段光谱反射率曲线看(图 2a),所有土样的光谱曲线形态大致相同,曲线近似平行,可见光波段光谱反射率小于近红外波段的,差别也略小于近红外波段的;特征吸收带出现的



a. 土样的反射光谱曲线 Soil reflectance spectral curves

位置大致相同,只是深度略有差别;在 400~600 nm 区域形状较陡,斜率最大,这与土壤中所含的铁有关。采用连续统去除法获得土壤主要吸收波段的位置:429 nm、492 nm、669 nm、906 nm、1 415 nm、1 795 nm、1 915 nm、2 205 nm、2 315 nm、2 385 nm,其中非常明显的是 429 nm、492 nm、1 415 nm、1 915 nm、2 205 nm 处的吸收带(图 2b)。对于土壤反射光谱而言,其吸收特征与某些特定的土壤属性有关。在可见光(400~700 nm)和短近红外(700~1 000 nm)波段范围,土壤光谱的吸收特征主要由于金属离子(如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  等)的电子跃迁形成的;在短波红外区域(1 000~3 000 nm),土壤的吸收主要归因于有机质、层状硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐等矿物的各类分子团(包括  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}-\text{OH}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$ 、 $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Mg}-\text{OH}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等)中化学键的伸展、弯曲、变形等振动所造成的<sup>[16~21]</sup>。对于研究区土壤,429 nm、492 nm、669 nm、906 nm 处的吸收来自于铁锰氧化物的吸收,1 415 nm、1 915 nm、2 205 nm 处的吸收来自水分子和高岭石中羟基( $\text{OH}^-$ )的吸收,2 315 nm、2 385 nm 是高岭石的次级吸收特征,1 795 nm 处的吸收是土壤中硫酸盐矿物的吸收。



b. 连续统去除后的光谱曲线 Continuum-removed spectral curves

图 2 研究区土壤的反射光谱曲线以及特征吸收波段

Fig. 2 Soil reflectance spectral curves and characteristic absorption bands

**2.2.2 基于主成分分析的土壤反射光谱特征** 利用主成分分析进一步分析了影响土壤反射光谱特征的主要因素。结果表明(表 3),前四个主成分代表所有自变量方差的绝大部分(99.8%),其中第一主成分代表了原始变量的 47.66% 的信息,第二、三主成分分别代表了 28.1%、23.6%。

前四个主成分的特征向量分布图(图 3)显示了各波段反射率数据与有关主成分的相关系数。第一主成分载荷较大的为 560~1 700 nm,其中载荷最高

的波段为 600~800 nm ( $r > 0.8$ )。第一主成分与有机质含量呈显著相关(表 3),应该是反映了有机质的吸收。第二主成分载荷较大的为 1 700 nm 之后的长近红外波段,载荷最高的波段位于 2 205 nm 附近,反映了黏土矿物高岭石的吸收。第二主成分与 Cu、Pb、Zn、Cr、Co、Ni 等元素呈负相关,表明了硫酸盐矿物对这些重金属元素的吸附。第三主成分与 400~560 nm 波段呈密切相关 ( $r > 0.7$ ),与 Fe、Mn 含量呈显著负相关,反映了铁锰氧化物的光谱吸收。

### 2.3 光谱变量与土壤重金属含量之间的相关分析

**2.3.1 单波段相关分析** 为了找出土壤反射光谱与重金属元素含量之间的关联,将三种光谱变量(原始光谱、一阶微分光谱及二阶微分光谱)分别与9种重金属元素及有机质进行单相关分析。单波段线性相关分析获得的最高相关系数为 - 0.87 (0.99

可靠性水平),是 Cu 和 966 nm 一阶微分光谱之间的相关(图 4)。图 5 所示是原始光谱及一阶、二阶微分光谱与各土壤参数的相关系数  $r$  在波段上的分布图。对于显著性水平 0.05、0.01,相关系数的临界值分别为 0.404、0.515。

**表 3 提取的前四个主成分特征值和累积贡献率以及主成分与土壤重金属含量的相关系数**

**Table 3** Eigenvalues and cumulative variations of the first four principal components, and correlation coefficients between principal components and soil heavy metal contents

项目 Items	主成分 Principal components			
	PC1	PC2	PC3	PC4
特征值 Eigenvalue	164	96.8	81.5	1.45
方差百分比 % of variance	47.66	28.07	23.61	0.42
方差累计百分比 Cumulative % of variance	47.66	75.73	99.34	99.76
log Cu	- 0.47 *	- 0.58 **	0.11	0.38
log Pb	- 0.21	- 0.63 **	- 0.38	0.11
log Zn	- 0.14	- 0.50 *	- 0.44 *	0.08
log Cd	- 0.11	- 0.36	- 0.12	0.25
log Cr	0.02	- 0.56 **	0.18	- 0.27
log Co	- 0.24	- 0.64 **	- 0.42 *	0.05
log Mn	- 0.14	- 0.39	- 0.56 **	- 0.01
log Ni	- 0.16	- 0.71 **	- 0.23	- 0.16
log Fe	0.01	- 0.37	- 0.70 **	- 0.02
OM	- 0.68 **	- 0.33	0.35	- 0.12

\*, \*\*: 相关显著 ( $p < 0.05$ ) 和极显著 ( $p < 0.01$ ) \* , \*\*: The correlation coefficients are significant at  $p < 0.05$  and  $p < 0.01$  levels respectively

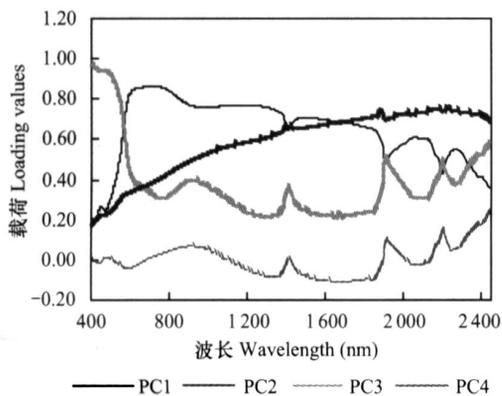


图 3 前四个主成分的载荷图

Fig. 3 Loading curves of the first four principal components

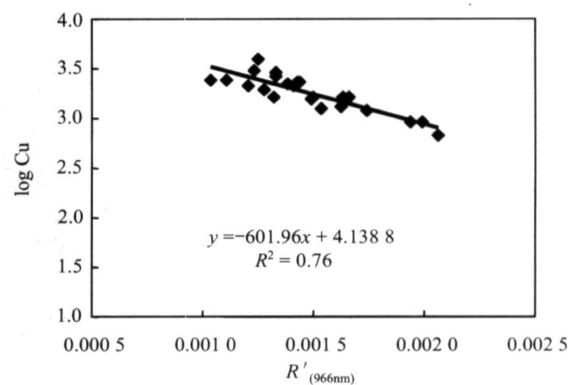


图 4 土壤铜含量与 966 nm 一阶微分光谱的相关关系

Fig. 4 Relationship between soil Cu content and the first derivative spectrum in 966 nm

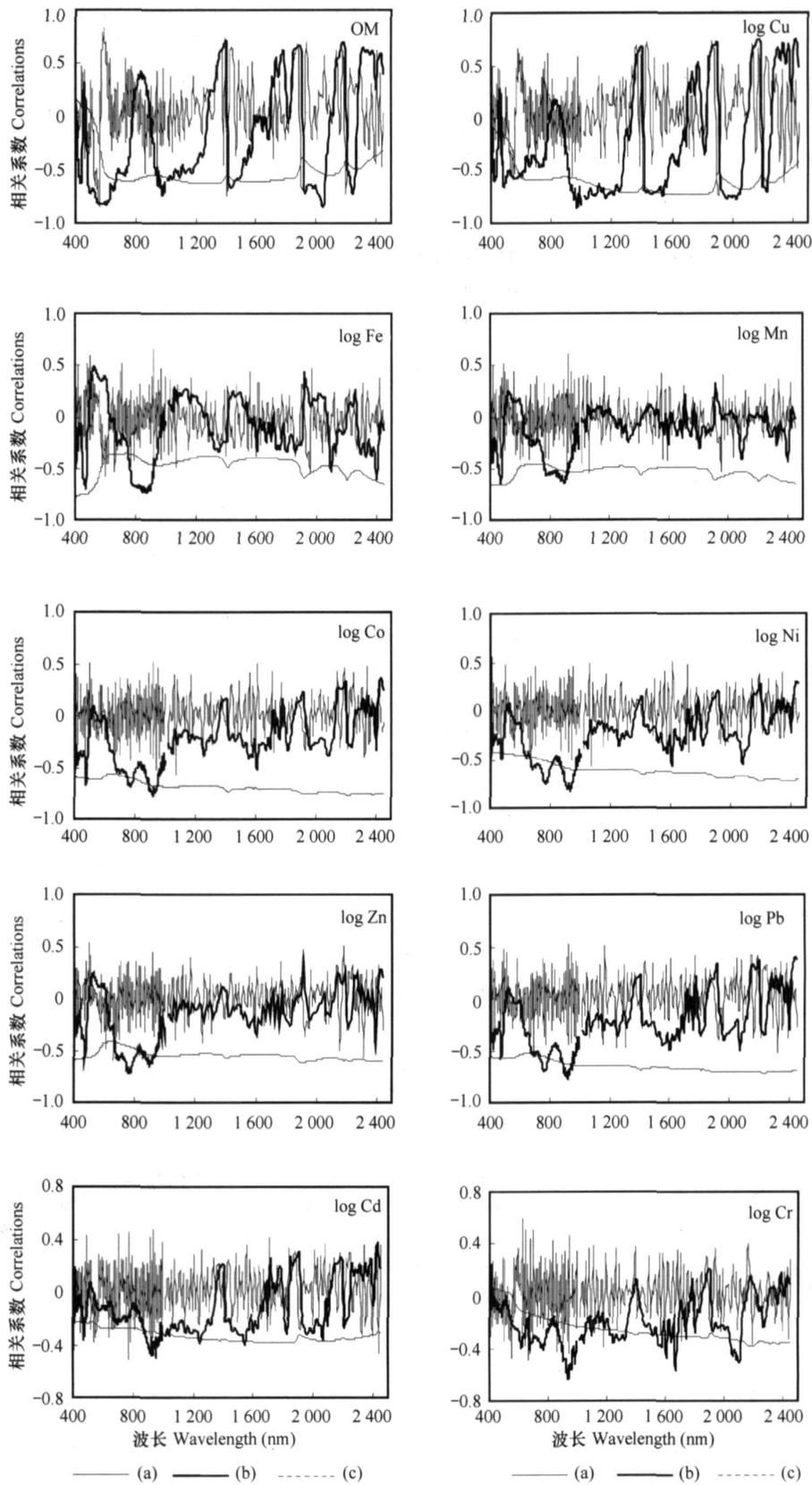


图 5 原始光谱 (a) 及一阶 (b)、二阶 (c) 微分光谱与土壤重金属元素及有机质含量的相关性系数分布

Fig. 5 Distribution of correlation coefficients of soil chemical variables with (a) the original spectral reflectance; (b) the first derivative spectral reflectance; (c) the second derivative spectral reflectance

Cu 与原始光谱的相关系数除了在 400 ~ 579 nm 光谱范围内没有达到极显著水平,其他光谱范围内均达到极显著水平,最大相关波段是 175 nm ( $r = -0.73$ )。Cu 与一阶微分光谱、二阶微分光谱的相关系数达到极显著水平的的光谱范围覆盖了可见光 - 近红外的许多区域,近红外波段的相关性要高于可见光区域的,与一阶微分光谱获得的最高相关系数为  $-0.87$  (966 nm),与二阶微分光谱获得的最高相关系数为  $0.74$  (1 865 nm)。单波段相关分析结果表明,作为研究区土壤中的主要重金属污染元素,Cu 在土壤反射光谱的许多光谱区域都是活跃的。

根据相关系数曲线,可以认为有机质在整个可见光 - 近红外范围内的许多区域都是有光谱响应的。有机质与原始光谱的最高相关波段为 1 275 nm ( $r = -0.63$ ),与一阶微分光谱的最高相关波段为 2 045 nm ( $r = -0.84$ ),与二阶微分光谱的最高相关波段为 558 nm ( $r = -0.83$ )。有机质与原始光谱的相关系数曲线与 Cu 的非常接近,不同之处在于 639 ~ 855 nm 区域有机质的相关水平略高于 Cu 的,在 855 ~ 2 445 nm 区域 Cu 的明显高于有机质的。一阶微分光谱在近红外区域与有机质、Cu 的相关系数曲线的峰和谷的中心波长位置基本上是相同或非常接近的,区别之处在于在可见光 600 nm 附近,有机质也到达高度相关 ( $r = -0.82$ ),Cu 的相关则较弱。

Fe 与有机质的相关系数曲线方向正好相反,说明两者对土壤反射光谱的贡献是相反的。Fe 与原始光谱在 402 ~ 570 nm、2 155 ~ 2 445 nm 光谱区域上达到极显著水平,最高相关波段为 405 nm ( $r = -0.78$ )。Mn 与原始光谱的相关系数曲线形状与 Fe 的非常接近。Fe、Mn 与一阶微分光谱在中心波长 474 nm、765 ~ 918 nm 范围内均达到极显著水平,Fe 在 876 nm 获得最高相关 ( $r = -0.74$ ),Mn 在 474 nm 获得最高相关 ( $r = -0.65$ )。Fe、Mn 与二阶微分光谱的最高相关的中心波段均位于 921 nm 处。

Pb、Zn、Co、Ni 与原始光谱产生的相关系数曲线形状非常接近,相关系数达到极显著水平 (0.99 可靠性水平)的光谱区域基本相同,但不同元素获得最大相关的波段不一致,其最高相关波段分别为

2 235 nm (Pb,  $r = -0.72$ )、1 905 nm (Zn,  $r = -0.62$ )、2 215 nm (Co,  $r = -0.77$ ) 和 2 205 nm (Ni,  $r = -0.73$ )。原始光谱产生的最大相关波段基本上位于层状硅酸盐矿物的特征吸收波段处。一阶微分光谱产生的达到极显著相关的中心波段位置也比较接近: Pb 为 474、699、762、918 nm; Zn 为 474、699、765、897 nm; Co 为 402、474、699、765、918、1 605 nm; Ni 为 678、768、930 nm。这些中心波长基本位于铁锰氧化物及其水化物的特征吸收光谱区域附近。

Cd 与原始光谱之间不存在明显相关性,说明原始光谱对 Cd 的含量变化是不敏感的,原因可能与其含量很低有关。Cd 和二阶微分光谱 (405 nm) 存在极显著相关,该波段正处于铁氧化物的强烈吸收范围内,同时表明二阶微分光谱可能有利于提取含量稀少成份的信息。

Cr 与原始光谱间也不存在显著相关;与一阶微分光谱在中心波长 939、1 675、2 105 nm 处达到极显著水平,最高相关系数为  $-0.63$  (939 nm);与二阶微分光谱在两处达到极显著水平 (627、702 nm)。

根据单波段相关分析的结果,发现与土壤 Cu、Pb、Zn、Cr、Co、Ni 及 OM 取得最高相关系数的光谱变量为一阶微分光谱,与 Fe、Mn 的相关系数最高的光谱变量为原始光谱,而与 Cd 的相关系数最高的则为二阶微分光谱。二阶微分光谱与除了 Cd 以外的土壤重金属元素之间的相关系数在很多区域低于一阶微分光谱或原始光谱。虽然微分光谱有利于分解波段间的重叠,减弱波段间的自相关性和光谱均值计算的影响,有利于获取保持在窄波段之间的信息,但是随着微分光谱阶数的提高,信噪比随之下降<sup>[22]</sup>,可能在某些波段上会减弱与土壤参数的相关性。

选择与土壤参数的相关系数最高的光谱变量作为自变量,对土壤重金属含量进行曲线拟合,生成的最佳回归方程见表 4。对于 Cr,二次多项式为最佳回归模型;对于其他重金属元素,非线性模型回归产生的拟合度与线性模型相比没有显著提高;而对于有机质,指数模型回归的拟合度较其他拟合方程的明显增加。

表 4 土壤重金属含量与单波段和双波段组合光谱变量的回归分析

Table 4 Regression analysis of the relations of soil heavy metal contents with spectra variables of single-band, dual-band combinations

项目 Items	最佳回归方程 Optimum regression equation	$R^2$	光谱变量 Spectral data
log Cu	$\log \text{Cu} = -601.96x + 4.1388$	0.76	$R_{(966\text{nm})}$
	$\log \text{Cu} = 0.4892x + 2.0021$	0.72	$R_{(672\text{nm})} / R_{(975\text{nm})}$
log Pb	$\log \text{Pb} = -558.11x + 3.265$	0.62	$R_{(918\text{nm})}$
	$\log \text{Pb} = 0.2167x + 1.4727$	0.70	$R_{(525\text{nm})} / R_{(975\text{nm})}$
log Zn	$\log \text{Zn} = -510.78x + 4.1$	0.52	$R_{(765\text{nm})}$
	$\log \text{Zn} = 3.4009x - 0.4672$	0.66	$R_{(630\text{nm})} / R_{(699\text{nm})}$
log Cd	$\log \text{Cd} = 378.05x + 1.0213$	0.40	$R_{(405\text{nm})}$
	$\log \text{Cd} = 3.5835x - 3.7739$	0.54	$R_{(441\text{nm})} / R_{(480\text{nm})}$
log Cr	$\log \text{Cr} = -779.293x^2 + 2132.4x + 0.7313$	0.52	$R_{(939\text{nm})}$
	$\log \text{Cr} = -1E + 0.7x^2 + 1763.4x + 2.139$	0.70	$R_{(627\text{nm})} - R_{(672\text{nm})}$
log Co	$\log \text{Co} = -444.97x + 2.0783$	0.61	$R_{(918\text{nm})}$
	$\log \text{Co} = 0.1773x + 0.647$	0.66	$R_{(522\text{nm})} / R_{(975\text{nm})}$
log Mn	$\log \text{Mn} = -3.4273x + 2.9205$	0.44	$R_{(405\text{nm})}$
	$\log \text{Mn} = -1325.5x + 2.5198$	0.50	$R_{(705\text{nm})} - R_{(921\text{nm})}$
log Ni	$\log \text{Ni} = -374.48x + 2.5089$	0.69	$R_{(930\text{nm})}$
	$\log \text{Ni} = 0.1466x + 1.3194$	0.65	$R_{(519\text{nm})} / R_{(975\text{nm})}$
log Fe	$\log \text{Fe} = -5.4443x + 5.4435$	0.61	$R_{(405\text{nm})}$
	$\log \text{Fe} = -1.7926x + 6.2735$	0.73	$R_{(483\text{nm})} / R_{(504\text{nm})}$
OM	$\text{OM} = 70.291e^{-90.788x}$	0.89	$R_{(2045\text{nm})}$
	$\text{OM} = 43.325e^{97.177x}$	0.93	$R_{(1625\text{nm})} - R_{(2045\text{nm})}$

2.3.2 双波段相关分析 利用双波段组合获得的各类光谱变量与土壤重金属元素进行相关分析的结果见表 5。对于 Pb、Zn、Cd、Co、Ni 和 Fe, 最高的相关系数来自一阶微分光谱的比值。Cu 与 963 nm 和 969 nm 原始光谱数据的差值之间的高度相关 ( $r = 0.87$ ), 实际上反映了与 966 nm 处一阶微分光谱的相关, 而 Ni 与 924 nm 和 933 nm 原始光谱数据的差值之间的高度相关 ( $r = 0.84$ ) 则近似反映了与 930 nm 处一阶微分光谱的相关。因此, 对于 Cu 和 Ni 元素, 利用双波段组合进行相关分析所获得的最高相关系数实际上也来自一阶微分光谱的比值。对于 Cr, 最佳相关系数来自二阶微分光谱差值 (627 nm 和 672 nm), 其次是原始光谱差值 (1915 nm 和 2345 nm)。对于 Mn, 最佳相关系数也是来自二阶微分光谱差值 (705 nm 和 921 nm), 其次则是一阶微分光谱比值 (483 nm 和 504 nm)。

选择获得最高相关的双波段组合值作为自变量, 土壤重金属含量作为因变量进行曲线拟合, 得到的最佳回归方程见表 5。与单波段曲线拟合的结果类似, Cr 的二次多项式模型回归的拟合度比线性拟合和方程的有明显提高。有机质的最佳回归模型还是

指数模型, 这与 Vinogradov<sup>[23]</sup> 等的发现一致, 证明指数模型适于预测土壤有机质含量。

除了 Cu 和 Ni 元素, 双波段组合与其他重金属元素的最高相关系数明显高于单波段, 这是因为与来自不同波段的信息相互补充。由于重金属元素在土壤中通常存在多种化学形态, 不同形态具有不同的敏感光谱特征。对不同的重金属元素, 在取得最佳相关的各类双波段组合中含有位置相同或是非常接近的波段。Cu、Pb、Co、Ni 的最高相关波段组合中均出现了 975 nm 波段, 位于 950 nm 羟基 ( $\text{OH}^-$ ) 吸收波段附近, 这是由于土壤溶液中的过渡金属离子易与羟基结合成羟基阳离子从而被吸附转入固相。Pb、Co、Ni 的最高相关波段组合中分别出现了 525 nm、522 nm、519 nm, 位于铁锰氧化物光谱吸收区域。Cr、Mn、Fe 与一阶微分光谱比值取得的最高相关波段组合中均出现了 504 nm 波段。Cr 和有机质与二阶微分光谱比值取得的最高相关波段组合中均出现了 627 nm 波段。Cd 的最高相关双波段组合中出现的 480 nm 与 Fe 的最高相关双波段组合中出现的 483 nm 非常接近。

表5 双波段组合光谱变量与土壤重金属含量的最高相关系数  
Table 5 Highest correlation coefficients between soil heavy metal contents and reflectance values of dual-band combinations

项目 Items	原始光谱比值 Difference between two original reflectance data		一阶微分光谱差值 Difference between two first derivative reflectance data		二阶微分光谱差值 Difference between two second derivative reflectance data		二阶微分光谱比值 Ratio of two second derivative reflectance data					
	波段组合 Combined bands	r	波段组合 Combined bands	r	波段组合 Combined bands	r	波段组合 Combined bands	r				
log Cu	$R'_{(865nm)} - R'_{(969nm)}$	0.87	$R'_{(972nm)}/R'_{(981nm)}$	0.73	$R'_{(2175nm)} - R'_{(2325nm)}$	0.84	$R'_{(672nm)}/R'_{(975nm)}$	0.85	$R''_{(1865nm)} - R''_{(2125nm)}$	0.81	$R''_{(612nm)}/R''_{(771nm)}$	-0.70
log Pb	$R'_{(915nm)} - R'_{(921nm)}$	0.79	$R'_{(438nm)}/R'_{(471nm)}$	-0.61	$R'_{(1445nm)} - R'_{(1965nm)}$	0.71	$R'_{(325nm)}/R'_{(975nm)}$	0.83	$R''_{(495nm)} - R''_{(1245nm)}$	0.69	$R''_{(783nm)}/R''_{(1755nm)}$	0.74
log Zn	$R'_{(669nm)} - R'_{(906nm)}$	0.76	$R'_{(2205nm)}/R'_{(2375nm)}$	0.62	$R'_{(630nm)} - R'_{(699nm)}$	0.80	$R'_{(630nm)}/R'_{(699nm)}$	0.82	$R''_{(495nm)} - R''_{(1245nm)}$	0.70	$R''_{(606nm)}/R''_{(2135nm)}$	0.72
log Cd	$R'_{(909nm)} - R'_{(912nm)}$	0.52	$R'_{(405nm)}/R'_{(408nm)}$	-0.64	$R'_{(441nm)} - R'_{(483nm)}$	0.59	$R'_{(441nm)}/R'_{(480nm)}$	0.73	$R''_{(405nm)} - R''_{(420nm)}$	0.69	$R''_{(1015nm)}/R''_{(1185nm)}$	-0.73
log Cr	$R'_{(1915nm)} - R'_{(2345nm)}$	0.78	$R'_{(936nm)}/R'_{(939nm)}$	0.68	$R'_{(2155nm)} - R'_{(2185nm)}$	-0.72	$R'_{(504nm)}/R'_{(2055nm)}$	0.72	$R''_{(627nm)} - R''_{(672nm)}$	0.79	$R''_{(729nm)}/R''_{(1685nm)}$	-0.76
log Co	$R'_{(690nm)} - R'_{(1015nm)}$	0.79	$R'_{(444nm)}/R'_{(459nm)}$	-0.59	$R'_{(636nm)} - R'_{(669nm)}$	0.74	$R'_{(322nm)}/R'_{(975nm)}$	0.81	$R''_{(495nm)} - R''_{(942nm)}$	0.69	$R''_{(642nm)}/R''_{(1755nm)}$	0.71
log Mn	$R'_{(897nm)} - R'_{(900nm)}$	0.67	$R'_{(444nm)}/R'_{(447nm)}$	-0.66	$R'_{(2325nm)} - R'_{(2425nm)}$	-0.64	$R'_{(483nm)}/R'_{(504nm)}$	-0.70	$R''_{(705nm)} - R''_{(921nm)}$	-0.71	$R''_{(804nm)}/R''_{(1165nm)}$	-0.69
log Ni	$R'_{(924nm)} - R'_{(933nm)}$	0.84	$R'_{(924nm)}/R'_{(933nm)}$	0.64	$R'_{(1025nm)} - R'_{(1145nm)}$	-0.68	$R'_{(519nm)}/R'_{(975nm)}$	0.80	$R''_{(405nm)} - R''_{(1955nm)}$	0.77	$R''_{(867nm)}/R''_{(1655nm)}$	-0.66
log Fe	$R'_{(873nm)} - R'_{(879nm)}$	0.74	$R'_{(405nm)}/R'_{(414nm)}$	-0.82	$R'_{(486nm)} - R'_{(513nm)}$	-0.82	$R'_{(483nm)}/R'_{(504nm)}$	-0.86	$R''_{(618nm)} - R''_{(921nm)}$	-0.75	$R''_{(600nm)}/R''_{(2135nm)}$	0.69
OM	$R'_{(2165nm)} - R'_{(2225nm)}$	-0.88	$R'_{(2225nm)}/R'_{(2385nm)}$	0.80	$R'_{(1625nm)} - R'_{(2045nm)}$	0.89	$R'_{(1425nm)}/R'_{(2225nm)}$	-0.83	$R''_{(558nm)} - R''_{(627nm)}$	-0.88	$R''_{(558nm)}/R''_{(771nm)}$	0.81

### 3 结论

土壤重金属元素与反射光谱之间存在显著相关,特别是污染元素 Cu 的相关系数可以达到 -0.87, Pb、Zn、Co、Ni、Fe 的最高相关系数的绝对值达到极显著相关 ( $|r| > 0.80$ ), Cd、Cr、Mn 的最高相关系数的绝对值达到显著相关 ( $|r| > 0.70$ )。通过分析重金属元素与光谱变量的相关系数曲线形状以及获得最高相关的单波段位置和双波段组合,可以确定重金属元素与土壤反射光谱之间存在显著相关可归因于土壤中的有机质、层状硅酸盐矿物、铁锰氧化物及其水合物对金属阳离子的吸附作用。对于 Cu, 其与反射光谱之间的关系主要受有机质的影响;对于 Pb、Zn、Co、Ni, 主要受黏土矿物和铁锰氧化物的影响;对于 Cr, 有机质和黏土矿物的影响均存在。研究还发现微分光谱适于获取土壤中的重金属元素信息, 而利用组合波段则能显著提高相关性。

在铜冶炼厂污染区土壤重金属含量与土壤反射光谱之间存在较高的相关性, 说明利用遥感方法实现土壤重金属污染的定量监测评估有一定的可行性, 但是真正的监测还需要考虑大气、环境等诸多影响因素。土壤重金属元素的存在方式受多种因素的影响, 除了元素本身的地球化学行为外, 还与成土过程中影响元素迁移、转化、富集的环境条件有关。因此, 需要针对不同土壤类型、不同的重金属污染类型和污染程度, 系统分析土壤反射光谱特征差异, 结合土壤矿物成分、化学成分以及重金属化学形态测试, 探索其光谱响应机理和响应区间, 为利用成像光谱数据监测区域土壤重金属污染提供理论依据。

### 参考文献

- [ 1 ] 陈怀满等. 土壤-植物系统中的重金属污染. 北京: 科学出版社, 1996. Chen H M, *et al.* Heavy Metal Pollution in Soil-plant System (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996
- [ 2 ] 徐彬彬. 土壤剖面的反射光谱研究. 土壤, 2000, 32(6): 281~287. Xu B B. Study on reflectance spectra of soil profiles (In Chinese). Soils, 2000, 32(6): 281~287
- [ 3 ] Kooistra L, Wehrens R, Leuven R S E W, *et al.* Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river flood plains. Analytica Chimica Acta, 2001, 446: 97~105
- [ 4 ] Kemper T, Sommer S. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. Environmental Science and Technology, 2002, 36(12): 2742~2748
- [ 5 ] Grzegorz S, Gregory W M, Tomasz I S, *et al.* Near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. Journal of Environment Quality, 2004, 33: 2056~2069
- [ 6 ] Wu Y Z, Chen J, Wu X M, *et al.* Possibilities of reflectance spectroscopy for the assessment of contaminant elements in suburban soils. Applied Geochemistry, 2005, 20: 1051~1059
- [ 7 ] 李巨宝, 田庆久, 吴昀昭. 滏阳河两岸农田土壤 Fe、Zn、Se 元素光谱响应研究. 遥感信息, 2005(3): 10~13. Li J B, Tian Q J, Wu Y Z. The study of spectral responses of agricultural soil for Fe, Zn and Se in the area of Fuyang riversides (In Chinese). Remote Sensing Information, 2005(3): 10~13
- [ 8 ] 孙华, 张桃林, 孙波. 江西省贵溪市污灌水田重金属污染状况评价研究. 农业环境保护, 2001, 20(6): 405~407. Sun H, Zhang T L, Sun B. Assessment of pollution of heavy metals on paddy field with sewage irrigation in Guixi City, Jiangxi Province (In Chinese). Agro-environmental Protection, 2001, 20(6): 405~407
- [ 9 ] 胡宁静, 李泽琴, 黄朋, 等. 贵溪市污灌水田重金属元素的化学形态分布. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 683~686. Hu N J, Li Z Q, Huang P, *et al.* Chemical forms of heavy metals in swage-irrigated paddy soil in Guixi City (In Chinese). Journal of Agro-environment Science, 2004, 23(4): 683~686
- [ 10 ] 曹尧东, 孙波, 宗良纲, 等. 丘陵红壤重金属复合污染的空间变异分析. 土壤, 2005, 37(2): 140~146. Cao Y D, Sun B, Zong L G, *et al.* Spatial variation of combined heavy metal pollution of red soils in a hill region (In Chinese). Soils, 2005, 37(2): 140~146
- [ 11 ] Clark R N, Roush T L. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing application. Journal of Geophysical Research, 1984, 89: 6329~6340
- [ 12 ] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. China Environmental Monitoring Master Station. Elemental Background Values of Soils in China (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1990
- [ 13 ] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 1979, 51: 844~851
- [ 14 ] 陈怀满主编. 环境土壤学. 北京: 科学出版社, 2004. Chen H M. ed. Environmental Soil Science (In Chinese). Beijing: Science Press, 2004
- [ 15 ] 陈世俭, 胡霭堂. 土壤铜形态及有机物质的影响. 长江流域资源与环境, 1995, 4(4): 367~371. Chen S J, Hu A T. Effects of organic matter on fraction and availability of copper in soil (In Chinese). Resources and Environment in the Yangtze Valley, 1995, 4(4): 367~371
- [ 16 ] Ben-Dor E. Quantitative remote sensing of soil properties. Advances in Agronomy, 2002, 75: 173~243
- [ 17 ] 王晋年, 郑兰芬, 童庆禧. 成像光谱图像光谱吸收鉴别模型与矿物填图研究. 环境遥感, 1996, 11(1): 20~31. Wang J N, Zhen L F, Tong Q X. The spectral absorption identification model and mineral mapping by imaging spectrometer data (In Chinese). Remote Sense of Environment, 1996, 11(1): 20~31
- [ 18 ] 甘甫平, 王润生, 马蔼乃. 基于特征谱带的高光谱遥感矿物谱系识别. 地学前缘, 2003, 10(2): 445~454. Gan F P, Wang R

- S, Ma A N. Spectral identification tree (SIT) for mineral extraction based on spectral characteristic of mineral (In Chinese). *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(2): 445 ~ 454
- [19] 刘伟东, Fredeic B, 张兵, 等. 高光谱遥感土壤湿度信息提取研究. *土壤学报*, 2004, 41(5): 700 ~ 706. Liu W D, Fredeic B, Zhang B, *et al.* Extraction of soil moisture information by hyperspectral remote sensing (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(5): 700 ~ 706
- [20] 周清, 周斌, 张杨珠, 等. 成土母质对水稻土高光谱特性及其有机质含量光谱参数模型影响的初步研究. *土壤学报*, 2004, 41(6): 905 ~ 911. Zhou Q, Zhou B, Zhang Y Z, *et al.* Influence of parent materials on paddy soil hyperspectral characteristics and SOM spectral-parameter-models (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(6): 905 ~ 911
- [21] Shi Z, Cheng J L, Huang M X, *et al.* Assessing reclamation levels of coastal saline lands with integrated stepwise discriminant analysis and laboratory hyperspectral data. *Pedosphere*, 2006, 16(2): 154 ~ 160
- [22] 浦瑞良, 宫鹏. 高光谱遥感及其应用. 北京: 高等教育出版社, 2000. Pu R L, Gong P. *Hyperspectral Remote Sensing and Its Application* (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2000
- [23] Vinogradov B V. Remote sensing of the humus content of soils. *Soviet Soil Sci.*, 1982, 13: 103 ~ 113

## RELATIONSHIP BETWEEN VISIBLE-NEAR INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY AND HEAVY METAL OF SOIL CONCENTRATION

Xie Xianli Sun Bo Hao Hongtao

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

**Abstract** A rapid, simple and low-cost method, based on the technology of reflectance spectroscopy, for measuring soil heavy metal contents is needed for monitoring and remedying heavy metal contaminated soils. Soil samples were collected from a Cu-Cd contaminated area in the vicinity of a copper smeltery in Guixi, Jiangxi Province, to explore relationships between visible-infrared reflectance spectra and contents of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, and Fe in the heavy metal contaminated soil and their mechanisms. Results show that Cu (ranging from  $66.7 \text{ mg kg}^{-1}$  to  $387 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and Cd (from  $0.36 \text{ mg kg}^{-1}$  to  $6.02 \text{ mg kg}^{-1}$ ) were highly enriched in the soil, and reflectance spectra of the soil samples were significantly related to contents of heavy metals in the soil, with the highest correlation coefficient of Cu being - 0.87, of Pb, Zn, Co, Ni and Fe being > 0.80, and of Cr, Cd and Mn being > 0.70. Derivative spectra are applicable to extraction of information of heavy metals in soils and bands combination may significantly improve their correlations. The relationship of Cu with reflectance spectra was affected by organic matter; of Zn, Pb, Co, and Ni, by silicate minerals and ferrous-manganese oxides; and of Cr, by both organic matter and clay minerals.

**Key words** Soil pollution; Heavy metal; Reflectance spectroscopy; Visible-near infrared; Relationship