



移动阅读

徐良骥,刘曙光,孟雪莹,等. 煤矿沉陷水域重金属含量高光谱反演[J]. 煤炭学报,2019,44(11):3539-3546. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.0355

XU Liangji, LIU Shuguang, MENG Xueying, et al. Hyperspectral inversion of heavy metal content in subsided waters of coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(11): 3539-3546. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2019.0355

煤矿沉陷水域重金属含量高光谱反演

徐良骥^{1,2},刘曙光²,孟雪莹²,韦任²

(1. 深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验,安徽淮南 232001; 2. 安徽理工大学 测绘学院,安徽淮南 232001)

摘要:为研究矿区沉陷水域重金属元素含量快速有效的监测方法,以淮南市潘一矿沉陷水域为研究区域;首先利用 ASD FieldSpec 4 地物光谱仪采集采样点的光谱数据并采集样本,其次,对取回的水样中 Cu, Pb, Zn, As, Cd 和 Cr 六种重金属元素含量采用原子吸收光谱仪和原子荧光光度计测定;然后,对光谱数据进行微分变换及倒数对数变换,将变换后的光谱数据与水体重金属含量进行相关性分析,并提取特征光谱;且根据相关性分析结果选择显著相关的波段进行建模。采用单波段分析、多元逐步回归(SMLR)分析及波段深度与偏最小二乘回归(PLSR)结合3种方法分别建立基于光谱反射率估算水体重金属含量的预测模型,并对预测模型进行精度评定,选取各重金属含量的最佳预测模型。结果表明,经过微分变换的光谱波段与重金属元素含量的相关系数有显著提高且达到了更高的相关度。微分变换后,Cu, Pb, Zn, As, Cd 和 Cr 六种重金属元素的最大相关系数分别为 0.874, -0.648, 0.824, 0.764, 0.636 和 -0.885; Cu, Cr 元素含量与二阶微分变换光谱建立的单波段回归模型为最佳预测模型,验证 R^2 分别为 0.823, 0.806。Pb 元素、Zn 元素、As 元素和 Cd 元素含量与光谱数据的二阶微分建立的逐步回归模型为最佳预测模型,验证 R^2 分别为 0.774, 0.724, 0.564, 0.767。该模型可用于潘一矿沉陷水域重金属含量的快速监测。

关键词:煤矿沉陷水域;重金属含量;高光谱;多元逐步回归分析;偏最小二乘回归

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2019)11-3539-08

Hyperspectral inversion of heavy metal content in subsided waters of coal mines

XU Liangji^{1,2}, LIU Shuguang², MENG Xueying², WEI Ren²

(1. National Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mine, Huainan 232001, China; 2. School of Surveying and Mapping, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: In order to study a rapid and effective monitoring method for the heavy metal elements in the subsidence waters of a mining area, the subsidence water area of Panyi Mine in Huainan, China, was taken as a research area. Firstly, the spectral data of sampling points were collected by ASD FieldSpec 4 spectrometer and some samples were collected. The contents of six heavy metals including Cu, Pb, Zn, As, Cd and Cr in water samples were determined using atomic absorption spectrometer and atomic fluorescence spectrometer. Then, the spectral data was subjected to differential transformation and reciprocal logarithmic transformation. The correlation analysis was carried out with the water content of the metal and the characteristic spectrum was extracted. The significant correlation bands were selected according to the correlation analysis results. Single-band analysis, multiple stepwise regression (SMLR) analysis and band depth and partial least squares regression (PLSR) were combined to establish a prediction model for estimating heavy metal content in water based on spectral reflectance, and the accuracy of the prediction model was evaluated.

收稿日期:2019-03-21 修回日期:2019-10-11 责任编辑:韩晋平

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41472323);安徽省对外科技合作资助项目(201904b11020015);2018年淮南市科技计划资助项目(2018A05)

作者简介:徐良骥(1978—),安徽潜山人,教授,博士生导师。E-mail:ljxu@ aust. edu. cn

The best prediction model for each heavy metal content was selected. The results show that the correlation coefficient between the spectral band of the differential transformation and the heavy metal element content of the water body is significantly improved and a higher correlation is achieved. After differential transformation, the maximum correlation coefficients of six heavy metal elements including Cu, Pb, Zn, As, Cd and Cr are 0.874, -0.648, 0.824, 0.764, 0.636 and -0.885, respectively. Based on the Cu, Cr content and second-order differential transformation spectrum, the established single-band regression model is their best predictive model, and the R^2 is verified to be 0.823 and 0.806, respectively. The stepwise regression model established by the second-order differential of Pb, Zn, As and Cd content and spectral data is their best prediction model. The verification R^2 is 0.774, 0.724, 0.564, and 0.767, respectively. The models can be used for the rapid monitoring of heavy metal content in the subsided waters at Panyi Mine.

Key words: coal mine subsidence waters; heavy metal content; hyperspectral; multiple stepwise regression analysis; partial least squares regression

近年来矿区沉陷水域的研究主要集中在水体的氮、磷含量及分布特征^[1-4]、富营养化^[1,5]、水化学特征及影响^[6-7]、微动物群落结构及影响因子^[8-9]、水质^[10]、水环境评价和综合利用分析^[11-12]等;随着对重金属污染的重视,很多学者研究了海洋^[13]、湖泊^[14]、矿区附近河水^[15-19]、沉陷水域^[20-21]的重金属含量及分布特征、重金属污染评估、有害元素的健康风险评估^[22]、重金属对微生物群落及生态环境的影响^[9]。但关于沉陷水域中重金属含量反演模型的建立很少。本工作利用地物光谱仪采集沉陷水域的光谱反射率并对光谱数据进行微分变换,采用单波段回归法、逐步回归法和波段深度与偏最小二乘结合 3 种方法分别建立各重金属元素含量的预测模型,并对 3 种回归模型进行精度评定,确定各重金属含量的最佳预测模型。

1 研究区概况

潘一矿沉陷水域位于安徽省淮南市潘集区(地理坐标为北纬 32.80°~32.83°,东经 116.78°~116.82°),该沉陷水域附近存在煤矸石堆、煤矸石充填复垦的试验田和动物养殖,该研究区包括两块沉陷水域,左侧沉陷水域目前用于水产养殖,右侧水域暂无工农业用途。研究区水域面积约为 0.35 km²,共有 43 个采样点,采样点均匀分布,各采样点间距约为 150 m(图 1)。

2 样品采集与分析

2.1 水体样品

研究水域内采集 43 个 0~10 cm 表层水体样品,每个样品取约 2 L。采用原子吸收分光光度法测定水样中 Cu, Zn, Pb, Cd 和 Cr 五种重金属元素的含量,采用原子荧光光度法测定水样中 As 元素的含量,测定结果见表 1。

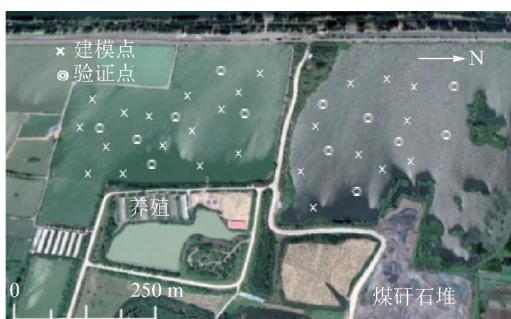


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Sampling point distribution diagram

2.2 光谱数据的采集

采用美国 ASD 公司生产的地物光谱仪 FieldSpec 4 在沉陷水域进行光谱采集,该仪器的光谱数据波段范围是 350~2 500 nm,有两种采样间隔分别为 1.4 nm(350~1 000 nm)、2 nm(1 000~2 500 nm);该实验的重采样的间隔为 1 nm^[23]。光谱数据为 2017-07-27T10:00—12:30 在潘一沉陷水域进行采集,每个采样点采集 20 条光谱曲线,并将利用 ViewSpecPro 软件剔除掉异常曲线后的反射率的算数平均值作为样本的原始反射率光谱值^[24]。

2.3 光谱数据预处理

水体光谱数据采集过程中受随机误差影响,且重金属光谱响应信号微弱、原始光谱数据难以直接反应特征波段的特点,对原始光谱数据进行一阶微分变换、二阶微分变换和倒数对数变换,增强光谱响应特征波段,变换后的光谱曲线如图 2 所示。微分变换是常见的光谱数据处理方法。可在某种程度上消除、削弱光谱数据中的噪声,放大光谱信息,改善多重共线性,提高标定方程的性能^[25]。计算公式为

$$R'(\lambda_i) = \frac{R(\lambda_{i+1}) - R(\lambda_{i-1})}{\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1}} \quad (1)$$

$$R''(\lambda_i) = \frac{R'(\lambda_{i+1}) - R'(\lambda_{i-1})}{\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1}} \quad (2)$$

表 1 水样的重金属元素含量统计特征
Table 1 Statistical characteristics of heavy metal elements in water samples

编号	元素含量/(mg · L ⁻¹)					
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	As	Cd ²⁺	Cr ⁶⁺
PB1	0.005 0	0.007 0	0.054 0	0.004 0	0.000 6	0.004 0
PB2	0.024 0	0.017 0	0.117 0	0.067 0	0.001 5	0.005 0
PB3	0.012 0	0.015 0	0.157 0	0.029 0	0.001 2	0.006 0
PB4	0.003 0	0.004 0	0.146 0	0.012 0	0.000 1	0.004 0
PB5	0.008 0	0.010 0	0.069 0	0.045 0	0.000 1	0.004 0
PB6	0.004 0	0.022 0	0.011 0	0.004 0	0.001 3	0.010 0
PB7	0.001 0	0.012 0	0.006 0	0.031 0	0.001 2	0.004 0
PB8	0.001 0	0.004 0	0.052 0	0.016 0	0.001 0	0.003 0
PB9	0.020 0	0.017 0	0.062 0	0.035 0	0.001 0	0.009 0
PB10	0.002 0	0.001 0	0.041 0	0.020 0	0.001 0	0.001 0
PB11	0.006 0	0.001 0	0.105 0	0.007 0	0.001 0	0.002 0
PB12	0.003 0	0.007 0	0.036 0	0.041 0	0.001 0	0.001 0
PB13	0.001 0	0.021 0	0.017 0	0.001 0	0.001 0	0.005 0
PB14	0.001 0	0.007 0	0.006 0	0.024 0	0.001 0	0.001 0
PB15	0.005 0	0.007 0	0.054 0	0.004 0	0.000 6	0.004 0
PB16	0.024 0	0.017 0	0.117 0	0.067 0	0.001 5	0.005 0
PB17	0.012 0	0.015 0	0.157 0	0.029 0	0.001 2	0.006 0
PB18	0.003 0	0.004 0	0.146 0	0.012 0	0.000 1	0.004 0
PB19	0.008 0	0.010 0	0.069 0	0.045 0	0.000 1	0.004 0
PB20	0.004 0	0.022 0	0.011 0	0.004 0	0.001 3	0.010 0
PB21	0.001 0	0.012 0	0.006 0	0.031 0	0.001 2	0.004 0
PB22	0.001 0	0.004 0	0.052 0	0.016 0	0.001 0	0.003 0
PB23	0.007 9	0.012 3	0.075 1	0.031 6	0.000 6	0.005 5
PB24	0.008 6	0.010 5	0.085 4	0.019 3	0.000 8	0.004 9
PB25	0.006 0	0.001 0	0.105 0	0.007 0	0.001 0	0.002 1
PB26	0.004 1	0.008 7	0.092 3	0.018 5	0.000 5	0.005 0
PB27	0.007 4	0.014 0	0.059 3	0.019 4	0.000 9	0.006 2
PB28	0.010 2	0.014 3	0.071 9	0.034 1	0.000 9	0.005 8
PB29	0.020 0	0.017 0	0.062 0	0.035 1	0.001 0	0.009 1
PB30	0.003 7	0.010 7	0.057 3	0.027 1	0.000 8	0.004 9
PB31	0.002 1	0.011 4	0.034 4	0.028 9	0.001 0	0.004 2
PB32	0.002 0	0.001 0	0.041 0	0.020 0	0.001 0	0.001 0
PB33	0.008 2	0.008 9	0.060 0	0.023 3	0.001 0	0.004 9
PB34	0.002 9	0.007 0	0.036 0	0.041 1	0.001 0	0.001 0
PB35	0.001 0	0.021 0	0.017 0	0.001 0	0.001 0	0.005 1
PB36	0.003 5	0.009 1	0.080 7	0.020 9	0.000 6	0.004 6
PB37	0.005 2	0.006 4	0.060 3	0.016 6	0.000 9	0.003 4
PB38	0.006 6	0.006 7	0.082 6	0.017 6	0.001 0	0.003 3
PB39	0.009 6	0.011 3	0.085 1	0.026 5	0.001 1	0.004 0
PB40	0.006 2	0.011 6	0.047 1	0.030 0	0.001 1	0.003 2
PB41	0.006 4	0.007 1	0.058 3	0.024 4	0.001 0	0.003 2
PB42	0.004 1	0.013 8	0.050 5	0.016 1	0.001 0	0.004 1
PB43	0.001 0	0.007 0	0.006 0	0.024 0	0.001 0	0.001 0

在对光谱研究时,将光谱原始的反射率进行倒数对数变换是常用的处理方法,该变换形式可以增强相似光谱间差异,减少因光照条件、环境变化等因素的影响,计算公式为

$$R \lg(\lambda_i) = \lg\left(\frac{1}{R(\lambda_i)}\right) \quad (3)$$

式中, $\lambda_{i+1}, \lambda_i, \lambda_{i-1}$ 为相邻的波长; $R(\lambda_{i+1}), R(\lambda_i),$

$R(\lambda_{i-1})$ 为相应波长的原始反射率; $R'(\lambda_i), R''(\lambda_i), R \lg \lambda_i$ 分别为波长 λ_i 对应的一阶微分、二阶微分、倒数对数光谱反射率值。

2.4 统计分析

采用决定系数(Coefficient of Determination, R^2)、均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)对模型的可靠性以及它的预测能力进行评价^[26-27]。 R^2 越

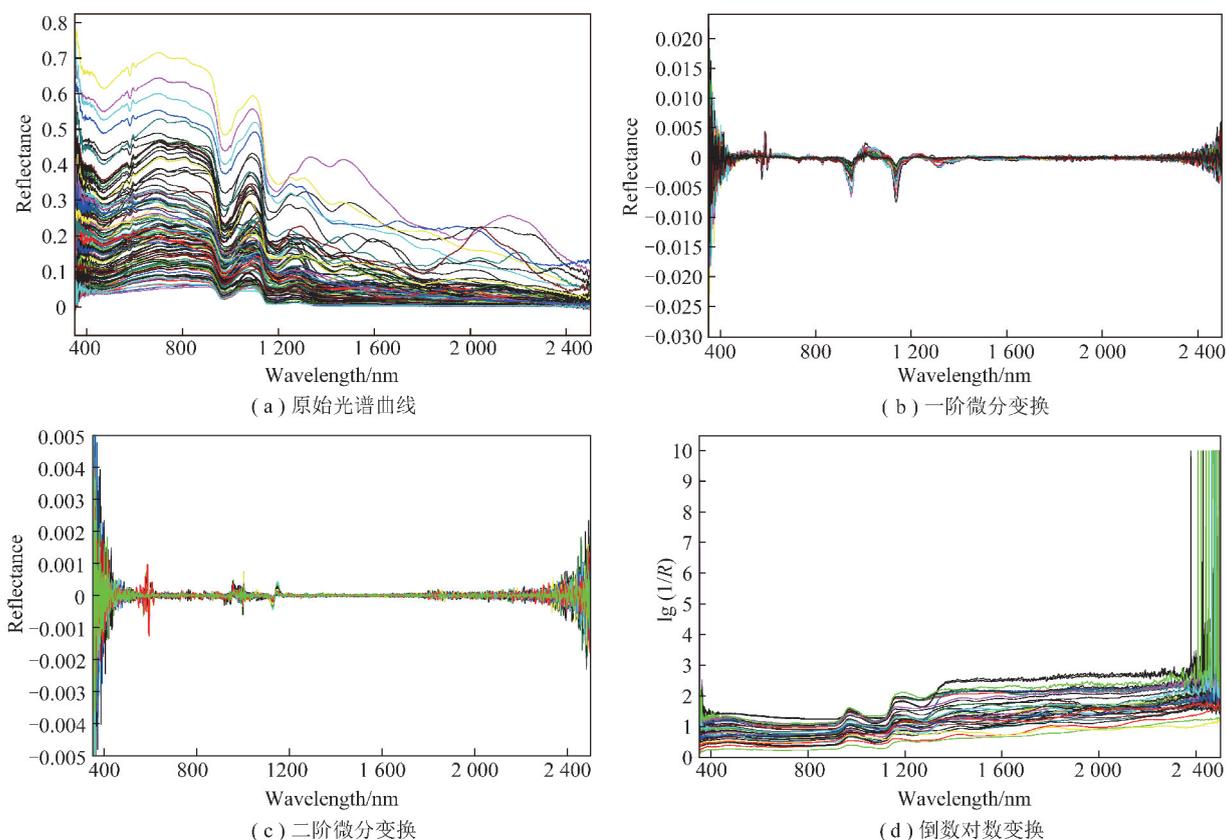


图2 沉陷水域光谱曲线

Fig. 2 Subsidence water spectral curves

接近1,表示模型的预测值越接近于实测值,模拟精度越高。RMSE越接近0,说明拟合能力好。

3 结果与分析

3.1 重金属含量与水体光谱反射率的相关性

建立沉陷水域重金属含量反演模型的首要步骤是统计分析水体中重金属元素含量与水体光谱反射率数据的相关性。分析两类数值变量的相关性的常用指标为 Pearson 相关系数,计算公式为

$$r_i = \frac{\text{cov}(X_i, Y)}{\sqrt{\text{var}(X_i)} \sqrt{\text{var}(Y)}} \quad (4)$$

式中, r_i 为光谱指标反射率与水体中重金属元素含量的相关系数; i 为波段序号; $\text{cov}(X_i, Y)$ 为第 i 个波段水体光谱指标反射率和重金属含量间协方差; $\text{var}(X_i)$ 为第 i 个波段光谱指标反射率值的方差; $\text{var}(Y)$ 为水体样本重金属含量的方差^[26]。

将6种重金属(Cu, Pb, Zn, As, Cd和Cr)含量分别与原始反射光谱(REF)、一阶微分光谱(FDR)、二阶微分光谱(SDR)、倒数对数光谱($\lg(1/R)$)进行相关性分析,相关性分析结果如图3所示。由图3可知:

(1)Pb, As, Cd元素与原始光谱相关性较低,相关系数 <0.3 ;且Cd元素与原始光谱在400~977 nm呈负相关。Cr相关性最大值在1 071 nm处,最大相

关系数为0.43,为低相关。Cu, Zn元素含量与原始光谱相关性达到中度相关,分别在波段1 077, 1 085 nm处出现最大相关系数为0.615 4, 0.53。

(2)Cu元素、Cr元素与一阶微分光谱的大多数波段含量呈显著相关,相关系数波动范围为-0.768~0.874;Zn元素含量与部分波段达到中度相关,相关系数波动范围为-0.746~0.750;Pb元素、As元素含量与一阶微分光谱呈中度相关,相关系数波动范围为-0.444~0.566;Cd元素含量与一阶微分光谱呈低度相关,相关系数波动范围为-0.49~0.47。相较于原始光谱的相关系数,都有不同程度的提高。

(3)二阶微分光谱绝大多数波段与Cu元素、Zn元素、Cr元素含量达到高度相关,相关系数在-0.885~0.824;部分波段与Pb元素、As元素、Cd元素含量呈中度相关,相关系数在-0.648~0.764。

(4)倒数对数光谱与各金属元素相关系数较小,与原始光谱的相关性曲线接近且近似呈镜面对称分布。

3.2 基于单波段的水体重金属含量估算

选出29个水样进行建模,14个水样进行验证。选取400~1 200 nm波段范围内的光谱(REF, FDR, SDR, $\lg(1/R)$)与重金属含量相关系数最大的波段建立重金属含量反演模型,各重金属的最优拟合模型方程(表2)。

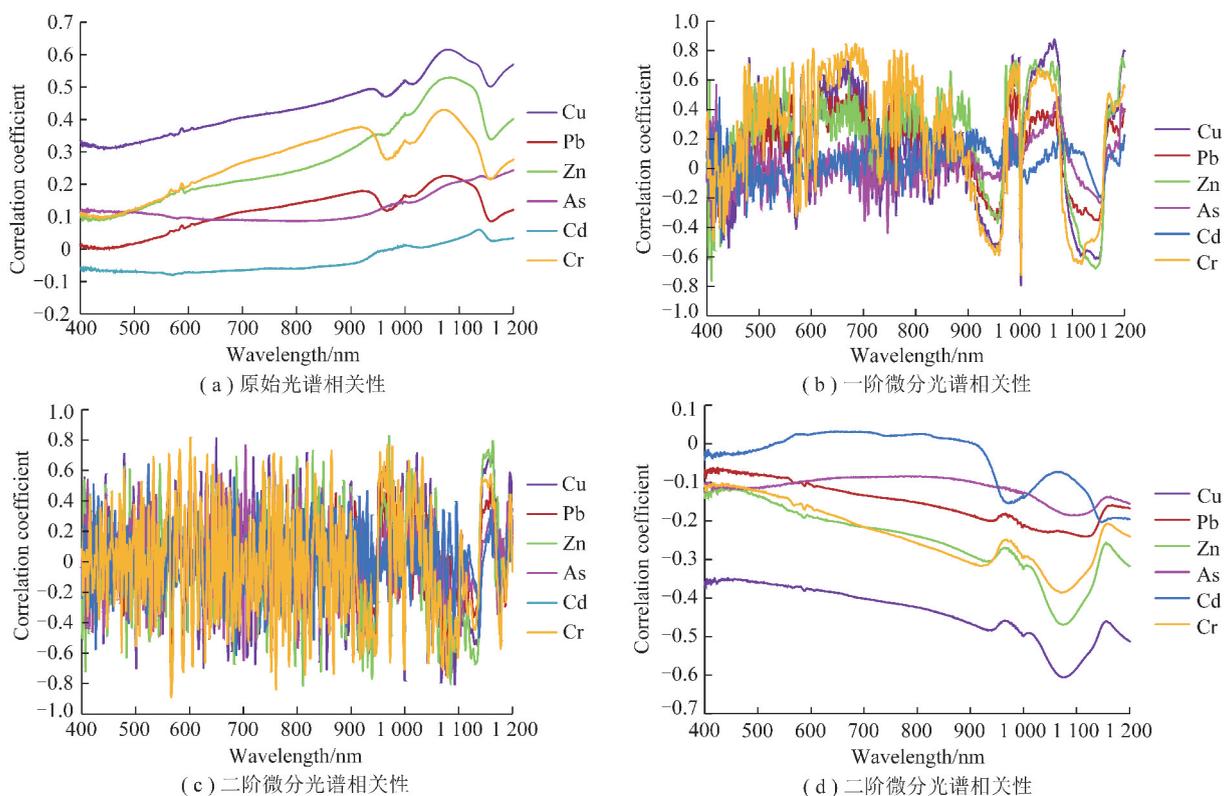


图 3 光谱指标反射率与重金属元素含量相关性

Fig. 3 Correlation between spectral reflectance and heavy metal element contents

表 2 特征单波段与重金属含量最优拟合模型

Table 2 Single-band feature and optimal fitting model of heavy metal content

重金属	波长/ nm	光谱 指标	拟合模型方程	建模		验证	
				R^2	RMSE/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	R^2	RMSE/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Cu	650	SDR	$Y=6\ 589\ 962.227x^2+126.176x+0.003$	0.796	2.80×10^{-7}	0.823	9.66×10^{-6}
Pb	565	SDR	$Y=-226\ 613.254x^2-115.097x+0.006$	0.459	5.34×10^{-7}	0.441	2.61×10^{-5}
Zn	971	SDR	$Y=6\ 815\ 483.909x^2+877.415x+0.052$	0.728	1.02×10^{-4}	0.754	6.08×10^{-4}
As	704	SDR	$Y=6\ 979\ 063.859x^2+650.508x+0.017$	0.570	8.55×10^{-6}	0.598	1.33×10^{-4}
Cd	524	SDR	$Y=-49\ 049.415x^2+13.737x+0.001$	0.419	8.64×10^{-8}	0.414	2.05×10^{-7}
Cr	566	SDR	$Y=-41\ 270.255x^2-34.374x+0.003$	0.794	5.63×10^{-7}	0.806	1.65×10^{-7}

注:拟合模型方程中, Y 为水体重金属元素含量; x 为水体光谱拟合波段的波长位置的反射率值(下同)。

相比于 REF, FDR, $\lg(1/R)$, SDR 与各重金属含量的拟合模型方程效果较好。由表 2 可知, SDR 与 Cu, Zn, As 和 Cr 元素含量的二次方程的 R^2 均 >0.5 ; 该拟合方程拟合效果较好; SDR 与重金属 Cu 含量的二次拟合模型精度最高, 建模 R^2 为 0.796, REMS 为 $0.000\ 28\ \mu\text{g}/\text{L}$; 模型验证 R^2 为 0.823, REMS 为 $9.66 \times 10^{-6}\ \text{mg}/\text{L}$ 。Pb 和 Cd 元素含量的建模 R^2 均 <0.5 , 验证 R^2 也不高, 表明该拟合方程拟合效果不好。

3.3 基于 SMLR 的水体重金属含量反演回归分析

将 400 ~ 1 200 nm 波段内的波峰、波谷和 (在 0.05 检验水平上) 与水体重金属含量成显著相关的

光谱波段选为预测模型的备选波段。利用 SPSS 软件建立拟合模型, 得到的拟合模型方程见表 3。

由表 3 可知: 同一金属元素的 REF, FDR, SDR, $\lg(1/R)$ 指标下, SDR 与重金属 (Cu, Pb, Zn, As 和 Cr) 含量的拟合模型方程的建模 R^2 均 >0.7 , 表明 SDR 的特征波段建立的拟合方程能较好的拟合光谱数据与重金属含量之间的关系。Pb, Zn, As 和 Cd 四种元素只有二阶微分光谱能与之建立较好的拟合方程。

表 3 中方差扩大因子 VIF 均 <10 , 表明各多元方程的特征波段之间不存在多重共线性。

表 3 水体重金属含量逐步回归模型
Table 3 SMLR model for heavy metal content in water

光谱指标	光谱波段/nm	拟合模型方程	建模		验证		共线性统计	
			R ²	RMSE/ (mg · L ⁻¹)	R ²	RMSE/ (mg · L ⁻¹)	容差	VIF
REF	1 161	$Y = -0.070x_{1161} + 0.091x_{1077} - 0.003$	0.505	8.97×10^{-6}	0.543	1.44×10^{-5}	0.153	6.555
	1 077						0.153	6.555
FDR	1 158	$Y = -11.653x_{1158} + 0.001$	0.120	1.64×10^{-5}	0.137	2.81×10^{-5}	1.000	1.000
Cu	672	$Y = 107.217x_{719} - 35.718x_{672} - 45.799x_{785} - 107.217x_{1005} + 0.014$	0.736	1.22×10^{-4}	0.770	1.36×10^{-4}	0.482	2.074
	719						0.433	2.310
	785						0.606	1.651
	1 005						0.834	1.199
lg(1/R)	1 167	$Y = 0.011x_{1167} - 0.035x_{1076} + 0.023$	0.511	9.08×10^{-6}	0.519	1.57×10^{-5}	0.151	6.633
1 076	0.151						6.633	
FDR	998	$Y = 7.32x_{998} + 0.005$	0.173	2.16×10^{-5}	0.210	3.70×10^{-5}	1.000	1.000
Pb	565	$Y = -146.102x_{565} - 198.881x_{864} - 277.202x_{1045} + 0.001$	0.745	6.6×10^{-6}	0.772	1.07×10^{-5}	0.331	3.024
	864						0.226	4.425
	1 045						0.450	2.224
REF	1 085	$Y = 0.31x_{1085} + 0.018$	0.262	9.46×10^{-4}	0.281	1.72×10^{-3}	1.000	1.000
FDR	1 153	$Y = 0.162x_{1153} + 0.056$	0.191	0.001 364	0.393	2.42×10^{-3}	1.000	1.000
Zn	687	$Y = -5.901x_{479} - 501.493x_{483} + 116.69x_{683} + 433.848 6x_{687} - 1 270.793x_{845} + 384.686x_{1013} + 636.293x_{1165} + 0.102$	0.775	2.89×10^{-4}	0.774	5.37×10^{-4}	0.243	4.118
	845						0.344	2.904
	1 013						0.483	2.068
	1 165						0.586	1.707
	479						0.281	3.558
	483						0.274	3.645
683	0.283	3.536						
lg(1/R)	1 074	$Y = -0.101x_{1074} + 0.155$	0.227	9.91×10^{-4}	0.220	1.86×10^{-3}	1.000	1.000
FDR	418	$Y = 27.977x_{418} + 0.027$	0.286	1.26×10^{-4}	0.320	2.26×10^{-4}	1.000	1.000
As	411	$Y = 79.102 1x_{411} + 751.033x_{704} + 0.016$	0.709	5.10×10^{-5}	0.724	9.12×10^{-5}	1.000	1.000
	704						1.000	1.000
FDR	428	$Y = -0.783x_{428} + 0.001$	0.290	1.60×10^{-7}	0.241	1.97×10^{-7}	1.000	1.000
Cd	422	$Y = 0.735x_{422} - 2.424x_{987} - 8.974x_{1051} - 5.251x_{1138} + 0.001$	0.565	4.05×10^{-8}	0.564	6.70×10^{-8}	0.529	1.890
	987						0.557	1.795
	1 051						0.955	1.048
1 138	0.592	1.689						
Cr	604	$Y = 5.433x_{604} + 8.025x_{657} + 0.003$	0.766	9.91×10^{-7}	0.767	1.68×10^{-6}	0.596	1.677
	657						0.596	1.677
SDR	566	$Y = -28.710x_{566} + 0.003$	0.781	1.07×10^{-6}	0.902	1.67×10^{-6}	1.000	1.000

3.4 波段深度与 PLSR 结合的水体重金属含量反演回归分析

连续统去除后计算如下光谱吸收特征:BD(波段深度)、BDR(波段深度比)、NBD(归一化面积波段深度)、BNA(归一化面积波段指数),表达式为

$$BD = 1 - R \quad (5)$$

$$BDR = BD/BD_{\max} \quad (6)$$

$$NBDI = (BD - BD_{\max}) / (BD + BD_{\max}) \quad (7)$$

$$BNA = BD/BD_{\text{area}} \quad (8)$$

R(连续统去除反射率)是光谱反射曲线上的波长反射率与对应连续统线上数值的比值。选取光谱的波段深度作为基础数据,计算出该光谱的特征指数,通过偏最小二乘回归方法构建与水体重金属含量的预测模型,模型精度见表 4。

由表 4 可知:重金属 Cu,Cr 元素与 BD 参数结合 PLSR 建立的模型的决定系数均大于 0.5,表明重金属 Cu,Cr 元素含量与该模型预测值具有较好的线性关系。其中,BNA 结合 PLSR 的模型的预测值与 Cu,Cr 元素含量的线性关系最好,决定系数分别为 0.783,0.758,均方根误差为 5×10^{-7} , 1.7×10^{-6} mg/L。NBDI,BNA 结合 PLSR 能建立 Zn 元素含量反演效果较好的模型;BDR,NBDI,BNA 能建立 As,Cd 元素反演效果较好的模型;NBDI 能建立 Pb 元素含量反演效果较好的模型。

4 结 论

(1)通过对沉陷水域的光谱数据进行不同形式的变换可知,一阶微分变换、二阶微分变换、倒数对数

表 4 波段深度结合偏最小二乘反演重金属结果

Table 4 BDA combined with PLSR inversion of heavy metal content model accuracy

指标		BD	BDR	NBDI	BNA
Cu	R^2	0.615	0.692	0.768	0.783
	RMSE/(mg·L ⁻¹)	4.30×10^{-6}	1.56×10^{-5}	1.45×10^{-4}	5.00×10^{-7}
Pb	R^2	0.156	0.346	0.509	0.465
	RMSE/(mg·L ⁻¹)	5.80×10^{-6}	4.50×10^{-6}	4.56×10^{-5}	7.00×10^{-7}
Zn	R^2	0.486	0.213	0.558	0.643
	RMSE/(mg·L ⁻¹)	3.70×10^{-6}	4.30×10^{-6}	6.90×10^{-6}	5.00×10^{-7}
As	R^2	0.233	0.559	0.678	0.511
	RMSE/(mg·L ⁻¹)	1.12×10^{-5}	3.64×10^{-5}	4.50×10^{-6}	1.40×10^{-6}
Cd	R^2	0.159	0.510	0.512	0.499
	RMSE/(mg·L ⁻¹)	1.55×10^{-5}	4.53×10^{-5}	1.85×10^{-5}	7.00×10^{-7}
Cr	R^2	0.598	0.610	0.720	0.758
	RMSE/(mg·L ⁻¹)	2.56×10^{-5}	3.69×10^{-5}	1.23×10^{-5}	1.70×10^{-6}

变换对光谱信息都进行不同程度的放大。①从相关系数来看,一阶微分变换、二阶微分变换效果较为明显;微分变换后的光谱波段与重金属含量达到高相关性;Cu元素与一阶微分光谱的相关系数最大,为0.874;Pb元素、Zn元素、As元素、Cd元素和Cr元素与二阶微分光谱的相关系数最大,相关系数分别为-0.648,0.824,0.764,0.636,-0.885。②根据单波段回归和多元逐步回归建模的决定系数来看,二阶微分光谱对6种重金属(Cu,Pb,Zn,As,Cd和Cr)元素含量的拟合效果效果最好;即二阶微分变换的预处理方法比较适合。

(2)根据单波段回归,多元逐步回归和波段深度与PLSR结合3种模型的 R^2 和RMSE大小可知,二元微分的单波段回归对Cu,Cr元素含量的拟合效果最好;Cu元素建模 R^2 为0.796, RMSE为 2.8×10^{-7} mg/L,模型验证的 R^2 为0.823, RMSE为 9.66×10^{-6} mg/L;Cr元素建模 R^2 为0.794, RMSE为 5.63×10^{-7} mg/L,模型验证的 R^2 为0.806, RMSE为 1.65×10^{-6} mg/L;二元微分的多波段逐步回归对Pb,Zn,As和Cd四种元素的拟合效果最好,建模 R^2 分别为0.745,0.775,0.709,0.565, RMSE分别为 6.6×10^{-6} , 2.89×10^{-4} , 5.1×10^{-5} , 4.05×10^{-8} mg/L;模型验证 R^2 分别为0.772,0.774,0.724,0.564, RMSE分别为 1.07×10^{-5} , 0.537, 9.12×10^{-5} , 6.7×10^{-8} mg/L。

参考文献 (References):

[1] 王婷婷,易齐涛,胡友彪,等.两淮采矿沉陷区水域水体富营养化及氮、磷限制模拟实验[J].湖泊科学,2013,25(6):916-926.
WANG Tingting, YI Qitao, HU Youbiao, et al. Eutrophication and nutrient enrichment bioassays in the waters of the Huainan and

HuaiBei coal mining subsidence areas, Anhui Province [J]. Lake Sciences, 2013, 25(6): 916-926.

- [2] 陈晓晴,高良敏,卓利玲.谢桥采煤塌陷水域氮、磷时空分布特征[J].环境化学,2013,3(3):446-450.
CHEN Xiaqing, GAO Liangmin, ZHUO Liling. Temporal and spatial distribution of nitrogen and phosphorus of Xieqiao coal mining subsided water area [J]. Environmental Chemistry, 2013, 3(3): 446-450.
- [3] 郑刘根,刘响响,程桦,等.非稳沉采煤沉陷区沉积物-水体界面的氮、磷分布及迁徙转化特征[J].湖泊科学,2016,28(1):86-93.
ZHENG Liugen, LIU Xiangxiang, CHENG Hua, et al. Distribution and migration characteristics of nitrogen and phosphorus in sediment-water interface from unstable coal mining subsidence area [J]. Lake Sciences, 2016, 28(1): 86-93.
- [4] 易齐涛,赵德慧,章磊,等.两淮矿区塌陷湖泊水体中磷含量水平分析[J].中国矿业大学学报,2015,44(4):754-768.
YI Qitao, ZHAO Dehui, ZHANG Lei, et al. Analysis of phosphorus content levels in Huainan and Huaibe coal mining subsidence lakes [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(4): 754-768.
- [5] 曲喜杰,易齐涛,胡友彪,等.两淮采煤沉陷积水区水体营养盐时空分布及富营养化进程[J].应用生态学报,2013,24(11):3249-3258.
QU Xijie, YI Qitao, HU Youbiao, et al. Nutrient spatiotemporal distribution and eutrophication process in subsidence waters of Huai-nan and Huaibe coal mining areas, China [J]. Water Science and Technology, 2013, 24(11): 3249-3258.
- [6] 孙鹏飞,易齐涛,许光泉.两淮采矿沉陷积水区水体化学特征及影响因素[J].煤炭学报,2014,39(7):1345-1353.
SUN Pengfei, YI Qitao, XU Guangquan. Characteristics of water chemistry and their influencing factors in subsidence waters in the Huainan and Huaibe coal mining areas, Anhui Province [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(7): 1345-1353.
- [7] 孔令健,姜春露,郑刘根,等.淮北临涣采煤沉陷区不同水体水化学特征及其影响因素[J].湖泊科学,2017,29(5):1158-

- 1167.
- KONG Lingjian, JIANG Chunlu, ZHENG Liugen, et al. Characters of hydrochemistry and their influenced factors of different waters in the Linhuan coal mining subsidence area of Huaibei City [J]. *Lake Sciences*, 2017, 29(5): 1158-1167.
- [8] 林志, 万阳, 徐梅. 淮南迪沟采煤沉陷区湖泊后生浮游动物群落结构及其影响因子[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(1): 171-182.
- LIN Zhi, WAN Yang, XU Mei, et al. Metazoan zooplankton community structure and environmental drivers of Digou coal mining subsided lakes in Huainan [J]. *Lake Sciences*, 2018, 30(1): 171-182.
- [9] 张建, 黄兰, 张婷, 等. 鄱阳湖河湖交错带重金属污染对微生物群落与多样性的影响[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(3): 640-649.
- ZHANG Jian, HUANG Lan, ZHANG Ting, et al. Effects of heavy metal pollution on microbial community and diversity in lake-river ecotone of Lake Poyang [J]. *Lake Sciences*, 2018, 30(3): 640-649.
- [10] SUN Linhua, LIU Xianghong, CHENG Chen. Quality evaluation of water from subsidence area and controlling factor analysis: Zhuxianzhuang case study [J]. *Nature Environment and Pollution Technology*, 2016: 1035-1040.
- [11] 徐良骥, 严家平. 煤矿塌陷水域水环境现状评价及综合利用分析[J]. *采矿与安全工程学报*, 2012, 29(4): 549-554.
- XU Liangji, YAN Jiaping. Assessment of water environmental status in subsided water area of coal mine and its comprehensive utilization [J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2012, 29(4): 549-554.
- [12] 陈永春, 袁亮, 徐翀. 淮南矿区利用采煤塌陷区建设平原水库研究[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(11): 2830-2835.
- CHEN Yongchun, YUAN Liang, XU Chong. Investigation on using mining subsidence area to build a reservoir in Huainan Coal Mining Area [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(11): 2830-2835.
- [13] KUANG C, SHAN Y, GU J, et al. Assessment of heavy metal contamination in water body and riverbed sediments of the Yanghe River in the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75: 1105.
- [14] JAKUB Ciazela, MARCIN Siepak, PIOTR Wojtowicz. Tracking heavy metal contamination in a complex river-oxbow lake system: Middle Odra Valley, Germany/Poland [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 616-617: 996-1006.
- [15] MAHATO M K, SINGH G, SINGH P K, et al. Assessment of mine water quality using heavy metal pollution index in a coal mining area of Damodar River Basin, India [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2017, 99: 54-61.
- [16] NURFITRI Abdul Gafur, MASAYUKI Sakakibara, SAKAE Sano, et al. A case study of heavy metal pollution in water of bone river by Artisanal Small-Scale Gold Mine Activities in Eastern Part of Gorontalo, Indonesia [J]. *Water*, 2018, 10(11): 1507-1516.
- [17] CENGIZ M, KILIC S, YALCIN F, et al. Evaluation of heavy metal risk potential in Bogacayi River water (Antalya, Turkey) [J]. *Environ Monit Assess*, 2017, 189: 248.
- [18] ZHANG K, SU F, LIU X, et al. Heavy metal concentrations in water and soil along the Hun River, Liaoning, China [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2017, 99: 391-398.
- [19] AGHILI S, VAEZIHIR A, HOSSEINZADEH M. Distribution and modeling of heavy metal pollution in the sediment and water mediums of Pakhir River, at the downstream of Sungun mine tailing dump, Iran [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77: 128.
- [20] 欧金萍, 郑刘根, 陈永春, 等. 顾桥采煤沉陷积水区重金属分布与迁移特征[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(4): 785-792.
- OU Jinping, ZHENG Liugen, CHEN Yongchun, et al. The distribution and migration of heavy metals in Guqiao coal mining subsidence water area [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(4): 785-792.
- [21] 王伟, 樊祥科, 黄春贵, 等. 江苏省五大湖泊水体重金属的监测与比较分析[J]. *湖泊科学*, 2016, 28(3): 494-501.
- WANG Wei, FAN Xiangke, HUANG Chungui, et al. Monitoring and comparison analysis of heavy metals in the five great lakes in Jiangsu Province [J]. *Lake Sciences*, 2016, 28(3): 494-501.
- [22] CHEN Guangzhou, WANG Xingming, WANG Ruwei, et al. Health risk assessment of potentially harmful elements in subsidence water bodies using a Monte Carlo approach: An example from the Huainan coal mining area, China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 737-745.
- [23] 宋练, 简季, 谭德军, 等. 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*, 2014, 34(3): 812-817.
- SONG Lian, JIAN Ji, TAN Dejun, et al. Estimation of soil's heavy metal concentration (As, Cd and Zn) in Wansheng Mining Area with geochemistry and field spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(3): 812-817.
- [24] 吴明珠, 李小梅, 沙晋明. 亚热带土壤铬元素的高光谱响应和反演模型[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(6): 1660-1666.
- WU Mingzhu, LI Xiaomei, SHA Jinming. Spectral inversion models for prediction of total chromium content in subtropical soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(6): 1660-1666.
- [25] 涂宇龙, 邹滨, 姜晓璐, 等. 矿区土壤 Cu 含量高光谱反演建模[J]. *光谱学与光谱学分析*, 2018, 38(2): 575-581.
- TU Yulong, ZOU Bin, JIANG Xiaolu, et al. Hyperspectral remote sensing based modeling of Cu content in mining soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(2): 575-581.
- [26] 徐良骥, 李青青, 朱小美, 等. 煤矸石充填复垦重构土壤重金属含量高光谱反演[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3839-3844.
- XU Liangji, LI Qingqing, ZHU Xiaomei, et al. Hyperspectral inversion of heavy metal content in coal gangue filling reclamation land [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(12): 3839-3844.