شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: فناوری‌های نوین در علوم خاک

برآورد کربنات کلسیم معادل با استفاده از طیف سنجی مرئی و مادون قرمز نزدیک در خاک‌های استان فارس

منیره مینا[۱]، مهروز رضائی[۲*]، عبدالمجیدثامنی[۳]، سید علی اکبر موسوی[۴]، الهام سیرجانی[۵]

[۱]دانشجوی دکتری، بخش علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

[۲*] استادیار، بخش علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

[۳،۴] دانشیار، بخش علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

[۵]دانش آموخته دکتری، بخش علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

چکیده

استفاده از انعکاس طیفی خاک در دامنه ۴۰۰-۲۵۰۰ نانومتر، به عنوان روشی سریع، کم مخرب و تا حدی کم هزینه در برآورد ویژگی‌های مختلف خاک مرسوم شده است. این مطالعه با هدف بررسی توانایی داده‌های طیفی در برآورد درصد کربنات کلسیم معادل خاک‌های سطحی استان فارس انجام شد. برای این منظور ۶۰ نمونه خاک از کل استان فارس جمع آوری شد. مقدار کربنات کلسیم معادل با روش استاندارد اندازه‌گیری شد. سپس نمونه های خاک با دستگاه طیف بین با قدرت تفکیک یک نانومتر در دامنه ۴۰۰-۲۵۰۰ نانومتر اسکن شدند و مدلسازی آن با استفاده از روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) انجام شد و انواع روش‌های پیش پردازش مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار ضریب تبیین (R^2) برای پارامتر مورد مطالعه در پیش پردازش‌های مختلف برای داده‌های کالیبراسیون در روش PLSR همراه با پیش پردازش مشتق دوم (R^2=۰/۹۴) به دست آمد. با توجه به مقادیر انحراف پیش بینی باقیمانده (RPD) پیش بینی مدل کاملاً مناسب می‌باشد. بنابراین روش طیف سنجی مرئی- مادون قرمز نزدیک توانایی برآورد ویژگی‌های شیمیایی خاک از جمله کربنات کلسیم معادل را دارد.

کلمات کلیدی: آهک، طیف سنجی، PLSR، پیش پردازش

مقدمه

کربنات‌ها که از اجزاء متداول تشکیل دهنده خاک‌ها در مناطق خشک و نیمه خشک می‌باشند، اثرات قابل توجهی بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌ها از جمله تشکیل ساختمان خاک، نفوذپذیری خاک، واکنش خاک، جذب و نگهداری و آزادسازی کاتیون‌ها و آنیون‌ها را دارا می-باشند (ریحانی تبار،۱۳۸۹). به دلیل زمان بر و پرهزینه بودن اندازه‌گیری مستقیم خصوصیات فیزیکوشیمیایی و همچنین نیاز به نمونه‌های فراوان، جستجو برای یافتن روش‌های غیرمستقیم، ارزان، سریع و غیرمخرب به یکی از اولویت‌های مهم پژوهشی در علوم خاک تبدیل شده است (شیفرد و همکاران، ۲۰۰۲). انعکاس طیفی خاک در دامنه‌های طیفی مرئی و مادون قرمز نزدیک (طول موج های بین ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر) به‌عنوان روش‌هایی جایگزین استفاده می‌شود (جانیک و همکاران، ۲۰۰۹). تمرکز عمده این تحقیقات بر مطالعه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک همچون توزیع اندازه ذرات خاک (بن دور، ۱۹۹۵؛ گومز ۲۰۰۸)، مقدار ماده آلی (نوکیتا، ۲۰۱۳)، مقدار آهک (گومز و همکاران،۲۰۰۸)، هدایت الکتریکی و ظرفیت تبادل کاتیونی (جانیک و همکاران،۲۰۰۹؛ ساودس، ۲۰۱۰) می‌باشد. تاکنون برای برقراری ارتباط بین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک همراه با پارامترهای طیفی ثبت شده خاک‌ها روش‌هایی متعدد مورد استفاده قرار گرفته از جمله کاربردی‌ترین این روش‌ها، رگرسیون حداقل مربعات جزئی (سورنسون،۲۰۱۸)، رگرسیون مؤلفه‌های اصلی (چانگ، ۲۰۰۱) و رگرسیون‌های خطی و غیرخطی (دالال و هنری، ۱۹۸۶) می‌باشند. یکی اصلی‌ترین مراحل در تخمین ویژگی‌های خاک به روش طیف سنجی بکارگیری پیش پردازش است. روش‌های پیش پردازش با استفاده از توابع ریاضی، روابط غیرخطی ایجاد شده در رابطه با میزان جذب نور را تصحیح نموده و با حذف نویز باعث وضوح مشخصه‌های جذبی و در نهایت بهبود کالیبراسیون می-

[۱*]. ایمیل نویسنده مسئول (mahrooz.rezaei@shirazu.ac.ir)

شوند. در بیشتر پژوهش‌ها از روش های پیش پردازش مشتق اول (First Derivative, FD) و مشتق دوم (Second Derivative, SD) (مارتینز، ۱۹۸۹) و متغیر نرمال استاندارد (Standard Normal Variate, SNV) (بارنز، ۱۹۸۹) در مدلسازی طیفی، استفاده می‌شود.

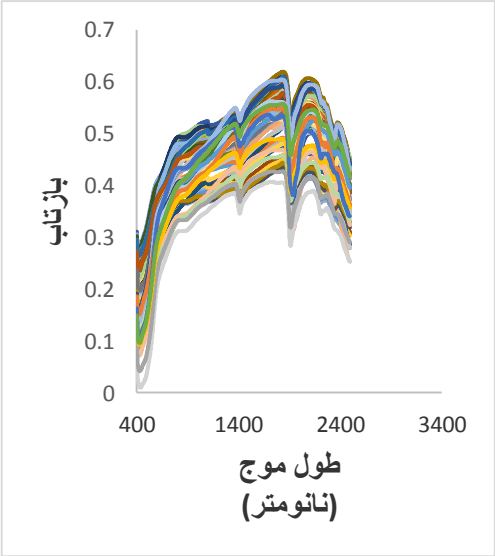
این مطالعه با هدف بررسی توانایی داده‌های طیفی در برآورد کربنات کلسیم معادل با استفاده از مدلسازی PLSR بر روی خاک‌های سطحی استان فارس انجام شد و همچنین انواع روش‌های پیش پردازش مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر در استان فارس واقع در جنوب ایران مرکزی با وسعت ۱۲۲۶۰۸ کیلومترمربع انجام شد. تعداد ۶۰ نمونه از ۲۰ منطقه استان فارس به صورت تصادفی انتخاب و سپس نمونه‌برداری از حداکثر ۳۰ سانتی متری خاک سطحی صورت گرفت. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک و به نرمی کوبیده شده و برای تجزیه‌های آزمایشگاهی از الک دو میلی‌متر عبور داده شدند (فنگ و همکاران، ۲۰۱۱) . ویژگی شیمیایی خاک، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون با اسیدکلریدریک (پانچو گاتیرو، ۲۰۰۶) اندازه گیری شد.

اندازه گیری بازتاب طیفی

بازتاب‌های طیفی خاک به وسیله دستگاه طیف‌سنجی با دامنه طول موج‌های مرئی- مادون قرمز نزدیک در گستره ۲۵۰۰ – ۴۰۰ نانومتر برداشته شد. ۵۰ گرم از هر نمونه خاک هوا خشک با اندازه کوچک‌تر از ۲ میلی‌متر درون یک پتری‌دیش مخصوص قرار داده شد. سپس به‌منظور به حداقل رساندن اثرات زبری سطح خاک بر انعکاس طیفی، سطح نمونه‌ها خاک با تیغه فلزی صاف و هموار گردید. برای اندازه‌گیری توزیع تابش در ناحیه طول موج خاصی از آشکار سازها استفاده می‌شود. ۲۰ تکرار برای هر نمونه خاک در نظر گرفته شـد و با استفاده از نرم افزار View Spect Pro از هر۲۰ تکرار یک میانگین گرفته شد. در شکل ۱میانگین منحنی‌های خام بازتاب طیفی خاک‌ها ارائه شده است. بدین ترتیب برای هر نمونه خاک یک طیف که بیانگر طیف بازتابی آن باشد در فایل اصلی داده‌ها ثبت شد.



شکل ۱ . میانگین منحنی‌های اولیه طیفی خاک‌های منطقه مورد مطالعه

همچنین انواع روش های مدلسازی، شامل روش PLSR تا حدی شبیه به تحلیل مولفه‌های اصلی است با این تفاوت که در روش رگرسیون PLSR متغیرهای مستقل X نیز هم‌زمان با متغیرهای وابسته Y به تعدادی مولفه‌های اصلی تبدیل می‌شود به نحوی که بیشترین درصد تغییرات در مولفه‌های اولیه بیان می شود. از مولفه‌های متغیر X برای پیش‌بینی امتیاز (Scores) متغیر Y استفاده می‌شود و از امتیاز متغیر Y پیش‌بینی‌شده برای برآورد ارزش واقعی متغیر Y استفاده می‌گردد (عباسی، ۱۳۸۸). در واقع هدف اصلی رگرسیون PLSR ساختن یک مدل خطی بر اساس Y=Xb+E است که در آن Y متغیر برآورد شده (ویژگی های خاک) و X متغیر مستقل پیش‌بینی‌کننده (باندهای طیفی از ۴۰۰تا ۲۵۰۰ نانومتر) است. مراحل توصیف آماری متغیرها، پیش پرداز ها و مدل سازی این پژوهش با استفاده از نرم افزار Unscrambler x 10.4 انجام شد.

در این پژوهش داده‌ها به صورت تصادفی به دو بخش ۴۰ تایی (داده‌های صحت سنجی) و ۲۰ تایی (اعتبارسنجی) تقسیم گردیدند. جهت ارزیابی کارآیی مدل‌ها و روش‌های مختلف پیش‌بینی پارامترهای مورد نظر از معیاره‌های R^2 ضریب تعیین[۲]، میانگین مربعات خطا[۳] (RMSE) و انحراف پیش بینی باقیمانده[۴] (RPD) استفاده شد (عباسی و همکاران، ۲۰۱۱). براساس مطالعات، یکی از متداول ترین شاخص‌های ارزیابی دقت در مطالعات طیف سنجی، شاخص RPD می‌باشد (چانگ و همکاران، ۲۰۰۱).

نتایج و بحث

نمونه‌های خاک پس از جمع آوری، خشک و الک کردن در آزمایشگاه، طبق استانداردهای از قبل تعیین شده برای اندازه‌گیری پارامتر کربنات کلسیم معادل مورد آنالیز قرار گرفت که نتایج این آنالیز در جدول ۱ ارائه شده است که ۶۰ نمونه خاک از ۲۰ منطقه مختلف استان فارس را در دو مجموعه داده اعتبار سنجی و صحت سنجی نمایش می‌دهد. میانگین و انحراف معیار پارامترهای دو گروه کالیبراسیون و اعتبارسنجی تقریبا مشابه می-باشند و این مسئله نشان می‌دهد که گروه اعتبارسنجی نماینده مناسبی از مجموعه داده‌ها می‌باشد. (جدول ۱).

جدول ۱.پارامترهای آماری کربنات کلسیم معادل نمونه‌های خاک.

		حداقل		حداکثر		میانگین		انحراف معیار		ضریب تغییرات	
ویژگی خاک	واحد	الف	ب	الف	ب	الف	ب	الف	ب	الف	ب
کربنات کلسیم معادل	٪	۲۳/۷۵	۲۵	۸۴/۵	۸۵	۵۲/۰۸	۵۱/۹۹	۱۶/۴۱	۱۶/۶۵	۳۱/۵۲	۳۲/۰۳

(الف) و (ب) به ترتیب مجموعه داده کالیبراسیون و اعتبار سنجی هستند.

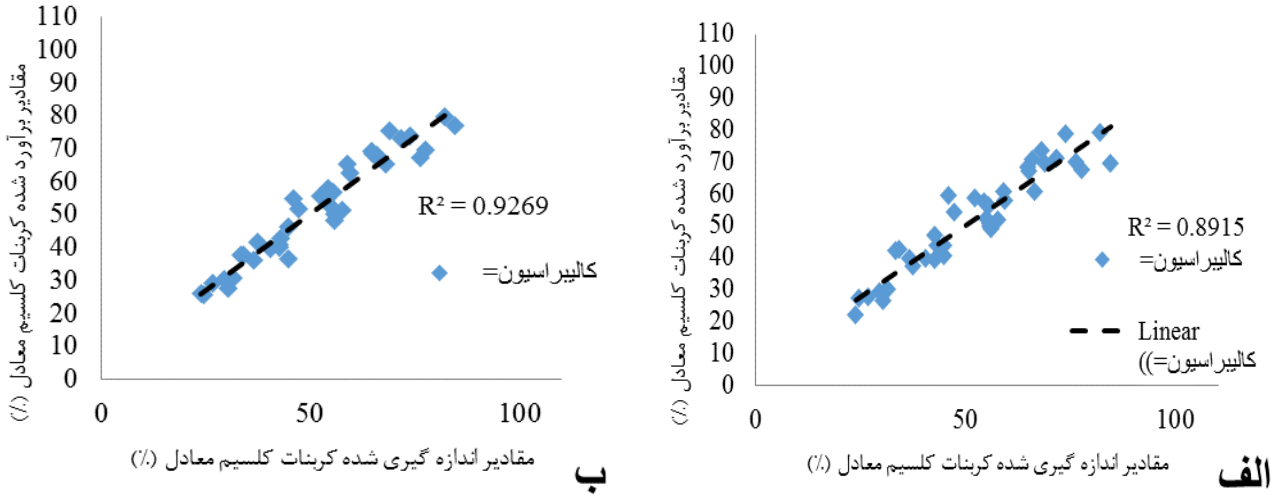
جدول ۲ مقادیر R^2، RMSE و RPD حاصل از مدل‌سازی، را در برآورد کربنات کلسیم معادل را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده، کالیبراسیون و اعتبارسنجی مدل PLSR، همراه با پیش پردازش‌های مختلف ارائه شده است. نتایج بیان‌کننده این نکته است که کمترین دقت برآورد در مدل PLSR در دو مرحله کالیبراسیون و اعتبارسنجی به پیش پردازش SNV تعلق دارد و بیشترین دقت برآورد در مدل PLSR در هر دو مرحله کالیبراسیون و اعتبارسنجی مربوط به روش پیش پردازش SD می باشد. علاوه بر RMSE دقت مدل پیش بینی شده توسط RPD که نسبت انحراف معیار مقادیر اندازه‌گیری شده به حداقل مربعات خطای مدل می‌باشد، نیز مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (ویلیامز، ۲۰۰۱) که به ۶ کلاس خیلی ضعیف (RPD<1)، ضعیف (۱-۱/۴)، متوسط (۱/۴-۱/۸)، خوب (۱/۸-۲)، خیلی خوب (۲-۲/۵) و عالی (RPD>) طبقه بندی می‌شوند (Lacerda et al., 2016). با توجه به این طبقه‌بندی گفته شده، انواع پیش پردازش‌ها در کلاس‌های متفاوت قرار می‌گیرند (جدول۲).

[2] Coefficient of Determination
[3] Root mean square error
[4] Residual Prediction Deviation

جدول ۲. نتایج آماری روش PLSR و روش های مختلف پیش پردازش طیفی در تعیین درصد کربنات کلسیم معادل

ویژگی خاک	مدل	پیش پردازش	کالیبراسیون			اعتبارسنجی		
			R^2	RMSE	RPD	R^2	RMSE	RPD
کربنات کلسیم معادل	PLSR	NO	۰/۸۹	۵/۴۰	۲/۸۶	۰/۸۶	۶/۱۱	۲/۳۷
		FD	۰/۹۲	۴/۴۳	۳/۵۶	۰/۹۰	۵/۱۷	۳/۰۷
		SD	۰/۹۴	۳/۸۰	۴/۲۰	۰/۹۲	۴/۵۲	۳/۳۲
		SNV	۰/۸۶	۶/۱۰	۲/۸۲	۰/۸۶	۶/۲۱	۲/۱۵

شکل۱ نتیجه اعمال روش PLSR در حالت طیف انعکاسی (الف) و مشتق اول طیفی (ب) نمودارهای مقادیر اندازه‌گیری شده در برابر مقادیر پیش بینی شده پارامترهای مورد مطالعه را در گروه کالیبراسیون نشان می‌دهد. مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده پارامترهای مختلف و میزان بیش برآوردی و کم برآوردی آنها را در گروه کالیبراسیون نشان می‌دهد. نتایج بر قابل قبول بودن تخمین دلالت دارد چرا که مقادیر پیش بینی شده و اندازه گیری شده تا حد زیادی بر هم منطبق‌اند. در واقع نمودارها نشان می‌دهند که اختلاف مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده توسط مدل چشمگیر نبوده و کم برآوردی و بیش برآوردی داده‌های پیش بینی شده با توجه به مقادیر RMSE و RPD در حدی نبوده که باعث عدم اعتبار مدل رگرسیونی گردد.



در برآورد کربنات کلسیم معادل با استفاده از روش PLSR ، مقدار R^2 در گروه کالیبراسیون و اعتبارسنجی به ترتیب از ۰/۸۶ تا ۰/۹۴ و ۰/۷۷ تا ۰/۸۵ متغیر است. کمترین مقدار RMSE و بیشترین مقدار شاخص RPD برای روش SD در گروه کالیبراسیون و اعتبار سنجی به دست آمد (جدول۲). با توجه به اینکه بهترین پیش پردازش SD است پس مقادیر RPD برای داده های کالیبراسیون برابر با ۴/۲۰ و برای داده های اعتبارسنجی برابر با ۳/۳۲ محاسبه شد برای کربنات کلسیم معادل پیش بینی کاملا مناسب است. در پژوهش خیامیم و همکاران (۱۳۹۴) روش PLS توانست ۵۲ درصد از تغییرات مربوط درصد کربنات کلسیم معادل را بیان کند. بیلگیلی و همکاران (۲۰۱۰) و سامرز و همکاران (۲۰۱۱) مقدار ضریب تعیین ۰/۶۴ و ۰/۶۹ را در برآورد درصد کربنات کلسیم معادل با استفاده از روش PLS به ترتیب در ترکیه و استرالیا گزارش کردند. در پژوش بیلیگی و همکاران (۲۰۱۰) و

سامرز و همکاران (۲۰۱۱) مقدار خطا کمتر از ۵٪ است در حالی‌که در روش تیتراسیون با اسید مقدار خطا بیشتر از ۵٪ است. گومز و همکاران (۲۰۰۸) بیان داشتند که روش PLS در برآورد کربنات کلسیم دارای دقت خوبی است. بیلگیلی و همکاران (۲۰۱۰) و سامرز و همکاران (۲۰۱۱) مقدار ضریب تعیین ۰/۶۴ و ۰/۶۹ را در برآورد درصد کربنات کلسیم معادل با استفاده از روش PLS به ترتیب در ترکیه و استرالیا گزارش کردند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، امکان استفاده از داده‌های طیفی خاک گستره مرئی - مادون قرمز نزدیک برای برآورد کربنات کلسیم معادل ارزیابی شد. نتایج نشان داد بهترین روش پیش پردازش داده‌های طیفی در روش PLSR برای برآورد کربنات کلسیم معادل به ترتیب پیش پردازش SD می‌باشد. در این بررسی قابلیت طیف سنجی بازتابی برای برآورد کربنات کلسیم معادل بررسی و به طور کلی نتایج نشان داد که بین پارامتر مورد مطالعه و بازتاب طیفی خاک ارتباط بسیار قوی وجود دارد و می توان از بازتاب طیفی خاک به منظور برآورد پارامترهای مورد مطالعه استفاده کرد. بنابراین با توجه به نتایج این پژوهش می توان نتیجه‌گیری کرد که روش طیف‌سنجی بازتابی به عنوان روشی غیرمخرب،سریع، آسان، کم هزینه و قابل انجام در منطقه می-باشد و به‌عنوان روشی غیرمستقیم برای برآورد ویژگی‌های خاک می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

ریحانی تبار، ع.، ۱۳۸۹.بررسی خصوصیات واکنش پذیری کربنات ها در برخی از خاک های آهکی ایران. مجله تحقیقات آب و خاک ایران،۴۱ (۲)، ۲۰۱.

عباسی م. درویش‌صفت ع، شپمن م. مهاجر م ر. و سبحانی ه. ۱۳۸۸. بررسی تفاوت انعکاس طیفی برگ مهمترین گونه‌های درختی جنگل‌های خرزی با استفاده از طیف‌سنج زمینی. فصلنامه علمی-پژوهشی تحقیقات جنگل و صنوبر ایران. جلد ۱۷. صفحات ۵۶۸ تا ۵۸۰.

Barnes R.J., Dhanoa M.S., and Lister S.J. 1989. Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. Applied Spectroscopy, 43:772-777.

Ben-Dor E. and Banin A. 1994. Visible and near-infrared (0.4-1.1 mum) analysis of arid and semiarid soils. Remote Sensing Environment 48: 261-274.Ben-Dor E. and Banin A. 1995. Visible and near-infrared (0.4-1.1 mum) analysis of arid and semiarid soils. Remote Sensing Environment 48: 261-274.

Chang C. W. Laird D.A. Mausbach M.J. and Hurburgh C.R. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. Soil Science Society of America Journal 65:480-490.

Dalal, R. C. and Henry, R. J. 1986. Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry. Soil Science Society of America Journal, 50: 120–123.

Feng, G., Sharratt, B., Wendling, L., 2011. Fine particle emission potential from loam soils in a semiarid region. Soil Sci. Soc. Am. J. 75 (6), 2262–2270.

Gomez, C., Lagacherie, P., Coulouma, G. (2008). Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements. *Geoderma*, 148, 141-148.

Janik L.J. Forrester S.T. and Rawson A. 2009. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. Chemometrics and intelligent laboratory systems 97:179–188.

Jordán, A., Zavala, L. M. and Gil, J. 2010. Effects of mulching on soil physical properties and runoff under semi-arid conditions in southern Spain, Catena, 81, 77–85.

Martens, H. & T. Naes, 1989. Multivariate calibration, Second edition. John Wiley and Sons Ltd press, Chichester, UK, 419 p.

Mulumba, L. N. and Lal, R. 2008. Mulching effects on selected soil physical properties. Soil Tillage Research, 98, 106–111.

Pansu, M., Gautheyrou, J., 2006. Handbook of Soil Analysis, Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer, pp. 993.

Peng, Z., Ting, W., Haixia, W., Min, W., Xiangping, M., Siwei, M. and Qingfang, H. 2015. Effects of straw mulch on soil water and winter wheat production in dryland farming. Scientific Report.

Sadeghi, S. H. R., Gholami, L., Homaee, M. and Khaledi Darvishan, A. 2015. Reducing sediment concentration and soil loss using organic and inorganic amendments at plot scale. Solid Earth, 6, 445–455.

Savvides, A., Corstanje, R., Baxter, S.J., Rawlins, B.J. and Lark, R.M. (2010). The relationship between diffuse spectral reflectance of the soil and its cation exchange capacity is scale dependent. *Geoderma*, 154, 353–358.

Shaver, T. M. 2010. Crop residue and soil physical properties. In: Proceeding of the 22nd Annual Central Plains Irrigation Conference. Kearney, February 23-24.

Shepherd, K.D., Walsh, M.G. (2002). Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 988-998.

Sorenson PT, Quideau SA, Rivard B. 2018. High resolution measurement of soil organic carbon and total nitrogen with laboratory imaging spectroscopy. Geoderma, 315: 170-177.

Zhang, S., Yang, X. and Lovdahl, L. 2016. Soil management practice effect on water balance of a dryland soil during fallow period on the Loess Plateau of China. Soil and Water Research, 11, 64-73.

Zhou, X., Lin H.S. and White, E.A. 2008. Surface soil hydraulic properties in four soil series under different land use and their temporal changes.Catena, 73, 180-188.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Novel Technologies in Soil Science

Estimation of Equivalent Calcium Carbonate using Visible and Near Infrared Spectroscopy in Fars Province

Mina, M.[*1], Rezaei, M.[*2], Sameni, A.[3], Mousavi, S.A.[4], Sirjani, E.[5]

[1] P.hD. Student, Soil Science Department, School of Agriculture, Shiraz University, Iran
[2*] Assistant Prof., Soil Science Department, School of Agriculture, Shiraz University, Iran
[3, 4] Associate Prof., Soil Science Department, School of Agriculture, Shiraz University, Iran
[5] P.hD. graduated, Soil Science Department, School of Agriculture, Shiraz University, Iran

Abstract

Spectral reflection of the soil, in the range of 400-2500 nm, is one of the fast, non-destructive and cheap methods for estimation of different soil properties. This study aims to investigate the ability of spectral data for estimation of calcium carbonate equivalent content of surface soils in Fars province. For this, 60 soil samples were collected. The amount of calcium carbonate equivalent was measured by the standard method. Then soil samples were scanned with a spectroscopy device having a resolution power of 1 nm in the range of 400-2500 nm. Modeling was done using partial least squares regression (PLSR) method and various pre-processing methods were evaluated. Results showed that the maximum value of the coefficient of variation (R^2) for the studied parameter in different preprocesses for calibration data of the PLSR method was obtained by the second derivative pre-processing (R^2 = 0.94). With regards to the residual predictive deviation (RPD), model prediction is quite appropriate. Therefore, the visible-near infrared spectroscopy method has the ability to estimate the chemical properties of soil, including calcium carbonate equivalent.

Keywords: Lime, Spectroscopy, PLSR, Preprocess

[*] Corresponding author, Email: mahrooz.rezaei@shirazu.ac.ir