

阳洋, 黄伟濠, 卢瑛, 等. 土壤游离氧化铁高光谱特征与定量反演 [J]. 华南农业大学学报, 2020, 41(1): 91-99.
YANG Yang, HUANG Weihao, LU Ying, et al. Spectral characteristics and quantitative retrieval of free iron content in soil[J]. Journal of South China Agricultural University, 2020, 41(1): 91-99.

土壤游离氧化铁高光谱特征与定量反演

阳 洋, 黄伟濠, 卢 瑛, 李 博, 欧锦琼, 唐 贤, 王 超, 陈 勇

(华南农业大学 资源环境学院/农业农村部华南耕地保育重点实验室/

广东省土地利用与整治重点实验室, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】建立基于可见-近红外光谱的土壤游离铁精确预测模型, 简单、快速、经济地预测土壤游离铁, 有助于研究土壤发生和分类。【方法】采集广西壮族自治区的铁铝土、富铁土、淋溶土和雏形土等 82 个旱地土壤剖面的 B 层土壤, 进行室内土壤化学分析、光谱测定, 分析不同光谱变换后的光谱反射率与土壤游离铁含量的相关性。基于特征波段利用偏最小二乘回归 (PLSR) 和逐步多元线性回归 (SMLR) 法建立土壤游离铁含量光谱预测模型, 通过决定系数 (R^2)、均方根误差 (RMSE) 和相对预测偏差 (PRD) 确定最优模型。【结果】土壤光谱曲线分别在 457、800 和 900 nm 波段附近有明显的游离铁吸收和反射峰特征; 土壤游离铁含量与原始光谱反射率呈负相关; 原始光谱经过微分变换后, 游离铁含量与光谱反射率相关性显著提高; 基于 400~580 和 760~1 300 nm 特征波段和一阶微分光谱变换的 SMLR 模型预测精度最高, 其验证集的 R^2 和 RPD 分别为 0.85 和 2.62, RMSE 为 8.41 g·kg⁻¹。【结论】将可见近红外光谱技术应用于土壤游离铁含量高效快速地预测具有良好的可行性。广西旱地土壤光谱反射率与土壤游离铁含量具有高度的相关性, 应用逐步多元线性回归方法可以很好地建立土壤游离铁含量反演模型。

关键词: 土壤游离铁; 光谱特征; 光谱变换; 预测模型; 广西
中图分类号: S151 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-411X(2020)01-0091-09

Spectral characteristics and quantitative retrieval of free iron content in soil

YANG Yang, HUANG Weihao, LU Ying, LI Bo, OU Jinqiong, TANG Xian, WANG Chao, CHEN Yong
(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University/Key Laboratory of Arable Land Conservation in South China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs P. R. China/Guangdong Province Key Laboratory of Land Use and Consolidation, Guangzhou 510642, China)

Abstract: 【Objective】To establish an accurate predicted model for free iron in soil based on visible and near infrared (vis-NIR) reflectance spectroscopy, provide a simple, rapid and economical method for soil free iron determination, and facilitate the pedogenesis and classification of soil. 【Method】Soil samples in B horizon were collected from eighty-two upland soil profiles in Guangxi including ferralosols, ferrosols, argosols and cambosols. Chemical and spectral properties of soil samples were analyzed under laboratory condition. The correlation between spectral reflectance after transformation and free iron content in soils was analyzed. The predicted models of soil free iron were established by the method of partial least squares regression (PLSR) and stepwise multiple linear regression (SMLR) based on characteristic bands. The optimal model was determined by evaluating the

coefficient of determination (R^2), root mean square error (RMSE), and residual prediction deviation(RPD).
【Result】 Soil spectral curves had obvious characteristics of free iron absorption and reflection peaks near 457, 800 and 900 nm bands respectively. Free iron content in soils negatively correlated with the raw spectral reflectance. The correlation coefficient between spectral reflectance and free iron content in soils increased significantly after differential transformation of the raw spectrum. The predicted model of free iron content in soils established by the first-order differential spectral transformation and SMLR based on characteristic bands of 400–580 and 760–1 300 nm had the highest accuracy, R^2 and RPD of the verification set were 0.85, and 2.62 respectively, and RMSE was 8.41 g·kg⁻¹. 【Conclusion】 It is feasible to rapidly and cost-effectively predict free iron content in soils using vis-NIR spectral technology. Soil spectral reflectance of upland in Guangxi has a high correlation with soil free iron content. SMLR is a good method to establish the predicted model of soil free iron content.

Key words: soil free iron; spectral feature; spectral transformation; predicted model; Guangxi

土壤可见-近红外反射光谱是土壤理化特性光谱行为的综合, 土壤中许多组分在可见-近红外光谱范围内具有反射与吸收特征, 可以用来识别土壤成分^[1]。土壤反射光谱法是一种无破坏性、快速、经济的方法, 已广泛应用于土壤矿物、物理、化学和生物学特性的预测^[2-3]。土壤游离铁是成土母质风化、迁移转化的产物, 能够反映成土过程和成土环境, 是表征土壤发育程度的指标之一^[4]。在中国土壤系统分类中, 土壤游离铁含量是判断低活性富铁层、铁质特性和水耕人为土中铁聚、铁渗特征的指标^[5]。

近年来, 国内外学者在利用土壤反射光谱预测铁氧化含量和矿物类型方面开展了研究。Coleman 等^[6]认为红光波段 (630~690 nm) 和近红外波段 (1 150~1 300 nm) 是解释美国阿拉巴马州变性土和淋溶土铁氧化物变异的最重要波段。彭杰等^[7]对湖南土壤研究表明, 氧化铁含量对土壤光谱反射率有明显的影响, 利用土壤线性参数预测氧化铁含量具有可行性。夏学齐等^[8]研究江苏土壤发现铁氧化物含量和类型均可以在土壤反射率光谱或其一阶导数值中找到相关波段, 反射光谱方法能够定量铁氧化物总量、鉴别针铁矿和赤铁矿及相对含量。Summers 等^[9]报道预测澳大利亚南部土壤铁氧化物的波段是 400~1 100 nm, 不同类型和矿物组成的土壤氧化铁偏最小二乘回归 (Partial least squares regression, PLSR) 预测模型需要进行校准。谢碧裕^[10]研究江西丘陵地区水稻土时认为 PLSR 模型为土壤氧化铁含量最优估测模型。熊俊峰等^[11]利用 PLSR 对全反射波段与江苏东台市土壤中不同形态铁含量进行建模预测, 结果表明多元散射矫正光谱处理建立的模型最优。郭颖等^[12]研究表明珠江三角洲地区水稻土无定型铁的敏感波段为 404、

574、784、854 和 1 204 nm 等, BP 人工神经网络 (Back propagation neural network, BPNN) 模型预测土壤无定型铁含量的效果最佳。Xu 等^[13]报道浙江土壤游离铁的特征波段是 400~480、1 900 和 2 200 nm, PLSR 模型预测土壤游离铁准确性高。Camargo 等^[14]报道预测巴西氧化土游离铁和赤铁矿最准确的光谱波段为 380~800 nm, 预测模型为 PLSR 模型。Sellitto 等^[15]认为土壤针铁矿和赤铁矿含量分别与 420 和 535 nm 波段二阶导数处理的谱带振幅呈显著相关性, 反射光谱可用来快速测定巴西氧化土中氧化铁矿物。Rossel 等^[16]报道可见-近红外反射光谱可以用于估算澳大利亚表层土壤中赤铁矿和针铁矿的相对丰度, 特征波段分别是 880 和 920 nm。Bahia 等^[17-18]报道利用 PLSR 模型预测巴西土壤游离铁准确度高, 原始反射光谱经过二阶微分和去包络线处理后对赤铁矿和针铁矿预测效果好。而魏昌龙等^[19]研究表明 PLSR 和 BPNN 模型均不能准确预测安徽宣城土壤游离铁含量。以上研究为利用可见-近红外反射光谱预测土壤铁氧化物含量提供了依据, 但对于不同区域和类型的土壤, 精确预测铁氧化物的光谱转换、敏感或特征波段和预测模型均不一致, 因此有必要建立不同区域土壤铁氧化物的光谱预测模型。广西位于我国华南地区, 风化和淋溶作用强, 脱硅富铁铝化明显, 铁铝等元素以二三氧化物形态残留富集, 使得该地区土壤中氧化铁矿物主导了土壤的颜色, 从而明显区别于其他区域。利用土壤光谱特征定量反演广西土壤游离铁含量的研究鲜见报道, 本文通过分析广西旱地土壤反射光谱与游离铁含量的关系, 试图建立基于可见-近红外光谱的土壤游离铁含量预测模型, 为该区域土壤游离铁含量预测提供一种简单、快速、经济的方法。

1 材料与方法

1.1 土壤采集与分析

2015 年 12 月至 2017 年 12 月采集广西壮族自治区 82 个旱地土壤剖面的 B 层土壤 (图 1), 土壤类型包括锥形土、淋溶土、富铁土和铁铝土等。土壤样品经室内风干后, 制备过 60 和 100 目筛的样品, 结合参考文献 [20] 的方法进行土壤化学特性分析。土壤游离铁含量的测定用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠 (DCB) 浸提-邻菲罗啉比色法; 土壤全铁含量测定用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_4$ 消解-邻菲罗啉比色法; 土壤有机质含量测定用重铬酸钾-浓硫酸-外加热法。土壤化学性质分析于 2016 年 3 月至 2018 年 2 月完成。选取过 60 目筛的土壤于 2017 年 12 月至 2018 年 8 月进行光谱的采集与处理。

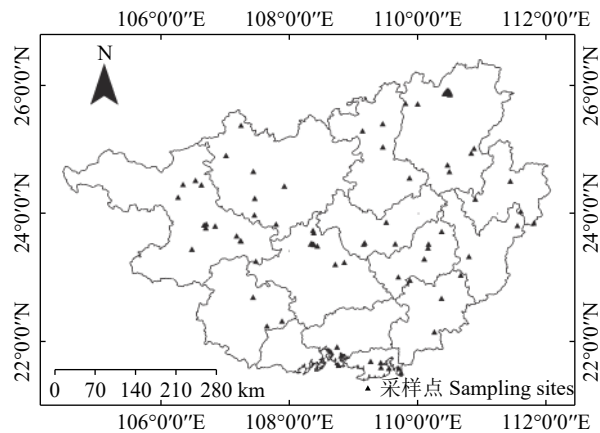


图 1 广西采样点分布图
Fig. 1 Distribution of sampling sites in Guangxi

1.2 土壤光谱数据的获取与光谱变换处理

土壤光谱用 AvaField-3 便携式地物波谱仪 (荷兰 Avantes 公司) 测定, 其波长范围是 350~2 500 nm, 采样间隔为 0.6 (区间为 300~1 000 nm) 和 6 nm (区间为 1 000~2 500 nm), 光谱分辨率为 1.4 (300~1 100 nm) 和 15 nm (1 100~2 500 nm), 波长重复性为 ± 0.3 nm, 输出波段为 1 569 nm。光谱测定在可控制光照条件的暗室内进行, 光源为一盏 50 W 的卤素灯, 光源通过光纤连接探头, 视场角为 10° 。土壤样品放置于直径 2.5 cm、高 1.5 cm 黑色瓶盖中, 将土样表面刮平。探头距土样表面 2~3 mm 垂直进行光谱数据采集, 测试之前先进行白板校正, 每个土样采集 25 条光谱曲线, 算术平均后得到该土样的实际反射光谱数据。每个土样的光谱曲线去除噪声较大的边缘波段 (350~399 和 2 401~2 500 nm), 保留 400~2 400 nm 波段的反射光谱数据用于后续研究。

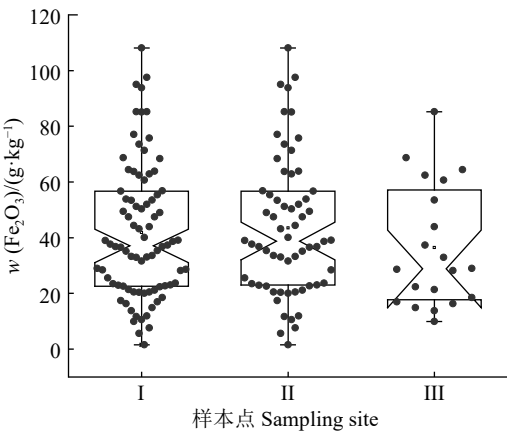
在土壤原始光谱反射率基础上进行数学形式变换可以有效减少光照、背景噪声的干扰, 提高光谱灵敏度, 更加容易分解混合特征信息 [21]。为筛选对土壤游离铁含量敏感的特征波段, 本研究对土壤原始光谱进行 10 种变换处理, 分别是一阶微分、二阶微分、倒数、倒数的对数、倒数的一阶微分、倒数的二阶微分、去包络线、平方根、平方根的一阶微分和平方根的二阶微分。用 Pearson 相关系数 (r_λ) 来衡量光谱变换后光谱反射率与土壤游离铁含量间相关程度, 其计算公式如下:

$$r_\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \tag{1}$$

式中, x_i 为第 i 个波段反射率, y_i 为第 i 个土壤游离铁含量, $\bar{x}$ 为波段反射率的平均值, $\bar{y}$ 为土壤游离铁含量的平均值。

1.3 建模样本和验证样本的划分

将供试土壤按游离铁含量高低排序后随机选取建模和验证样本。建模和验证样本数分别为 62 和 20, 占总样本的 75% 和 25%。通过 SPSS 21.0 对 2 组数据进行 K-S 检验 [12], 得到 $D=0.58$ 、 $P=0.74 > 0.05$, 故可确认这两组样本来自同一分布。各样本集土壤游离铁含量的箱型散点图见图 2, 供试土壤基本理化性质统计如下: 全铁 (Fe_2O_3) 为 9.37~124.44 g/kg, 均值为 (57.58 ± 27.26) g/kg, 变异系数为 47.35%, 游离铁 (Fe_2O_3) 为 1.58~108.13 g/kg, 均值为 (41.88 ± 24.03) g/kg, 变异系数为 57.35%, 有机质为 2.20~48.90 g/kg, 均值为 (12.13 ± 8.86) g/kg, 变异系数为 73.04%。



I: 全部样本 Whole set; II: 建模样本 Calibration set; III: 验证样本 Validation set

图 2 土壤游离铁含量箱型散点图
Fig. 2 Boxplot and scatter plot of free iron content in soil

1.4 模型建立与验证

偏最小二乘回归 (PLSR) 可以很好地解决各变量内部高度线性相关、样本个数少于变量个数等问题,很大程度上提高了模型的应用能力、精度及可靠性^[22]。逐步多元线性回归 (SMLR) 则将变量逐个选入回归方程,并考虑全部变量的方差贡献值,期间利用 F 统计量选择或剔除自变量,不断重复,直到无法引入新变量,最终建立自变量与因变量之间的回归关系^[23]。本研究采用 PLSR 和 SMLR 方法建立土壤游离铁含量预测模型,分别在 MATLAB 2016a 和 SPSS 21.0 软件中实现。

模型的预测精度通过预测值与实测值的决定系数 (R^2)、均方根误差 (RMSE) 以及相对预测偏差 (RPD) 来评价; R^2 及 RPD 越大、RMSE 越小,说明预测效果越好^[24]。当 $R^2>0.90$, $RPD>3.00$ 时,模型具有极好的预测能力;当 $0.82<R^2<0.90$, $2.50<RPD<3.00$ 时,模型具有很好的预测能力;当 $0.66<R^2<0.81$, $2.00<RPD<2.50$ 时,模型具有近似定量预测能力;当 $0.50<R^2<0.66$, $1.50<RPD<2.00$ 时,模型具有对样品高含量与低含量进行区分的可能性;当 $R^2<0.50$ 时, $RPD\leq1.50$ 时,模型不能成功预测^[25]。 R^2 、RMSE 和 RPD 计算公式如下:

$$R^2=\frac{\sum_{i=1}^n\left(\hat{y}_i-\bar{y}\right)}{\sum_{i=1}^n\left(y_i-\bar{y}\right)}, \tag{2}$$

$$RMSE=\sqrt{\sum_{i=1}^n\frac{\left(y_i-\hat{y}_i\right)^2}{n}}, \tag{3}$$

$$RPD=\frac{SD}{RMSE}, \tag{4}$$

式中, y_i 为第 i 个样本的土壤游离铁实测值; $\hat{y}_i$ 为第 i 个样本的土壤游离铁预测值; $\bar{y}$ 为 82 个样本土壤游离铁实测平均值; SD 为土壤游离铁实测值的标准差; n 为样本数。

2 结果与分析

2.1 土壤游离铁含量的光谱特征

供试土壤游离铁含量分为 <20、20~40、40~60 及 >60 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 4 组,对应的样本数分别为 13、33、18 和 18,对每一组别样本计算原始光谱反射率和去包络线处理平均值,形成不同土壤游离铁含量的光谱曲线 (图 3)。由图 3a 可知,在 400~2 400 nm 土壤游离铁含量与光谱反射率呈负相关关系,即随着土壤游离铁含量的增加,土壤光谱反射率降低;在可见光波段 (400~780 nm) 范围内光谱曲线呈明显的上升趋势,氧化铁含量越高,光谱反射率越低;在 400 nm 波段附近有一个小吸收谷;在近红外波段 (780~1 300 nm) 范围内光谱反射率上升比较平缓,在 1 300~1 600 nm 波段光谱曲线趋于重合,说明光谱曲线的差异较小;在 1 400、1 900 及 2 200 nm 附近存在明显的曲线吸收特征,主要是与铁的氧化物及高岭类黏土矿物所含 OH 有关^[26]。由图 3b 可知,在 400 nm 附近的吸收谷与氧化铁含量有关,氧化铁含量高的比较清晰;不同游离铁含量的土壤在 800 nm 附近有明显的吸收峰,900 nm 附近有吸收谷。

2.2 光谱变换形式与土壤游离铁含量的相关性

将土壤游离铁含量与原始光谱、去包络线、一阶微分、二阶微分、倒数、倒数一阶微分、倒数二阶微分、倒数的对数、平方根、平方根一阶微分和平方

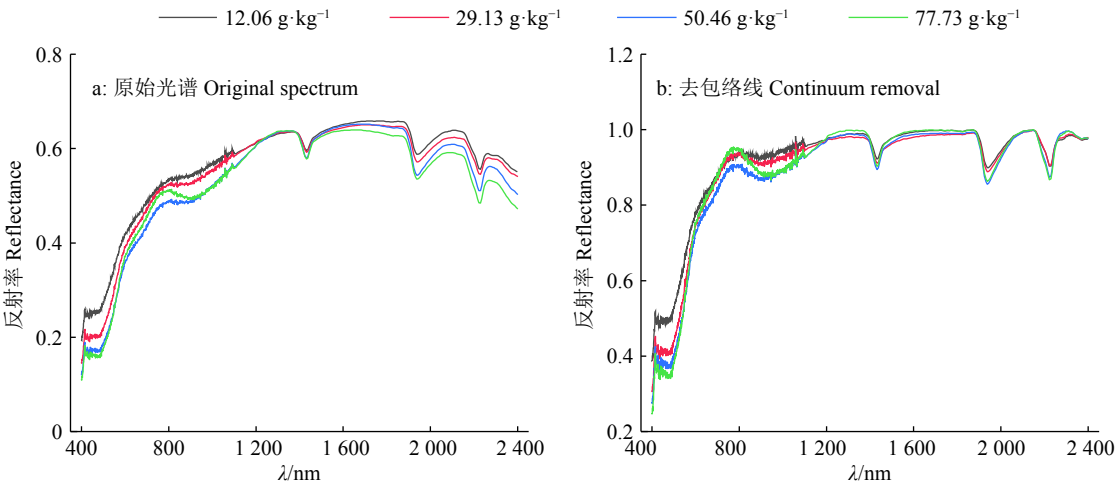


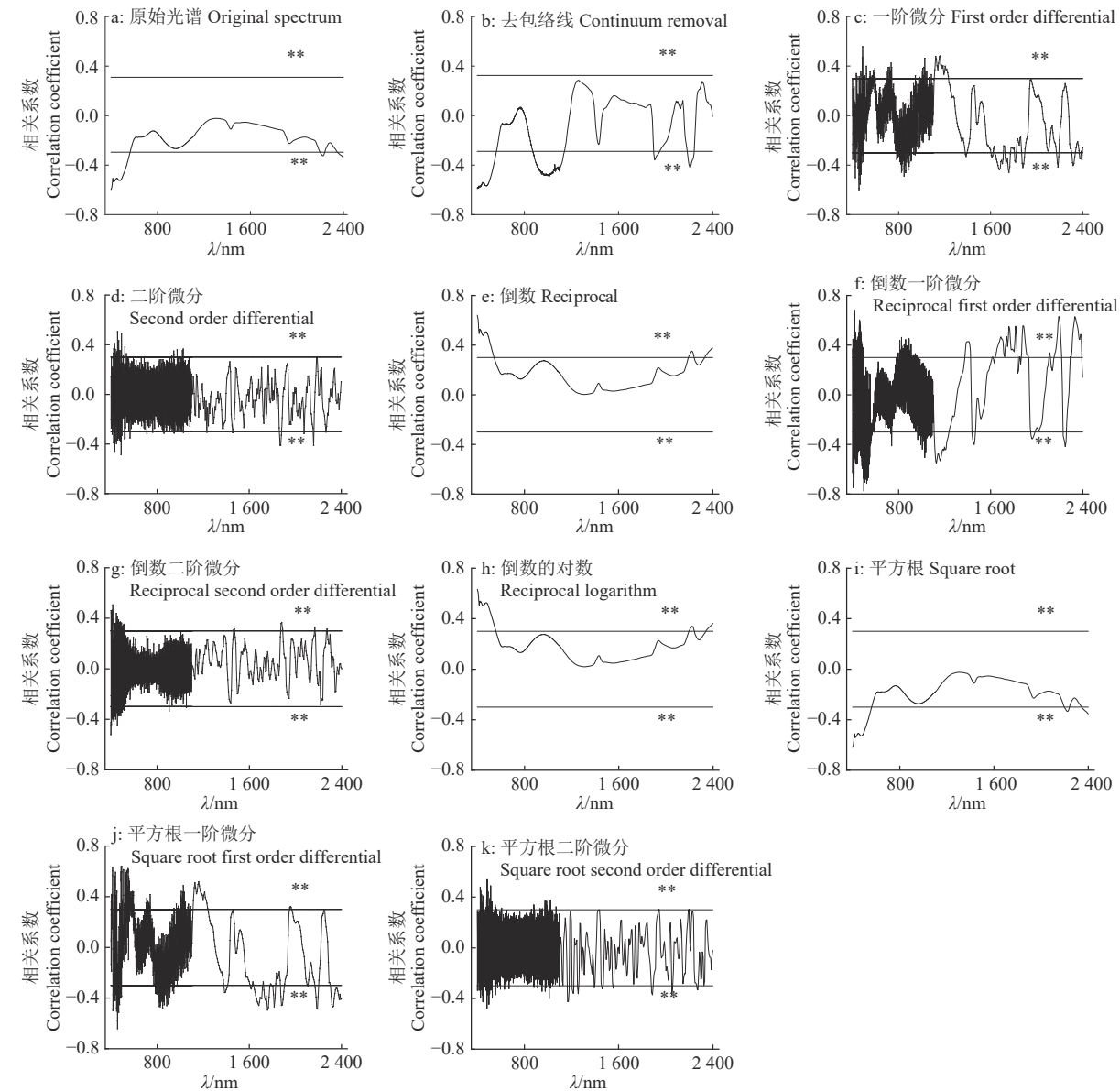
图 3 不同游离铁含量的土壤光谱曲线
Fig. 3 Reflectivity curves of soils with different free iron contents

根二阶微分变换后的光谱反射率进行 Pearson 相关性分析, 由分析结果 (图 4) 可知, 原始光谱反射率与游离铁含量呈负相关, 并且整条曲线比较平滑, 很难筛选出与游离铁含量具有良好相关性的敏感波段, 而经过光谱变换后的土壤光谱反射率与游离铁含量之间的相关性明显提高。为筛选预测土壤游离铁的不同光谱变换形式下的特征波段, 对每种光谱变换后土壤光谱反射率与游离铁含量的相关系数进行 $P=0.01$ 水平的显著性检验 ($|r_{0.01}|=0.29$)。去包络线光谱变换主要是突出了一些反射峰和吸收谷的信息, 在可见光波段范围内相关系数绝对值最大达到 0.60, 其他波段相关系数绝对值最大值约为 0.20。倒数、倒数的对数与平方根光谱变换光谱曲

线基本是原始光谱曲线以 x 轴为对称轴的相似图, 整体表现比较平缓。微分变换处理效果显著, 多处波段相关系数绝对值 ≥ 0.50 , 一阶微分变换比二阶微分变换整体效果要好。从全波段来看, 效果最好的光谱变换形式是倒数一阶微分。基于以上分析结果, 选取通过显著性检验波段数量多的一阶微分、去包络线、倒数、倒数一阶微分和平方根一阶微分的光谱变换形式建立土壤游离铁预测模型, 评估不同光谱变换后土壤游离铁含量预测精度。

2.3 不同反射光谱建模波段的确定

不同学者利用不同光谱波段建立同一土壤属性预测模型的结果不尽相同^[10, 12]。然而, 很少有学者对基于不同反射光谱波段建立的预测模型效果



**表示相关系数达 0.01 显著水平; ** represents 0.01 level of significance test of correlation coefficient

图 4 不同光谱变换形式反射率与土壤游离铁含量的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis between reflectance with different spectral transformation and soil free iron content

进行评估, 针对某种土壤属性选择较优的建模波段。

根据供试土壤在可见-近红外波段的光谱反射率与土壤游离铁含量的相关关系, 获取与土壤游离铁含量相关性较强的反射光谱建模波段。本研究中在全波段 400~2 400 nm 范围内随着土壤游离铁含量增加, 土壤光谱反射率降低, 因此选择 400~2 400 nm 波段作为全波段数据。通过不同光谱变换后的光谱反射率与土壤游离铁含量相关性分析得知, 经过一

阶微分、去包络线、倒数、倒数一阶微分和平方根一阶微分的光谱变换, 在 400~580 和 760~1 300 nm 波段范围内有明显的反射和吸收特征, 因此确定为土壤游离铁的特征波段。将光谱反射率与土壤游离铁含量的相关系数经过 $P=0.01$ 水平的显著性检验, 再通过逐步多元线性的方法剔除共线性波段, 得到 400、457、510、735、848 nm 等 12 个敏感波段。敏感波段光谱反射率与土壤游离铁含量间的相关系数以及方差膨胀因子见表 1。

表 1 敏感波段共线性检验¹⁾
Table 1 Collinearity test of sensitive band

光谱变换 Pectral transformation	λ (敏感)/nm Sensitive band	皮尔逊相关系数 Pearson correlation coefficient	容差 Tolerance	方差膨胀因子 Variance inflation factor
一阶微分 First order differential	735	0.43**	1.00	1.00
	847	-0.49**	1.00	1.00
去包络线 Continuum removal	456	0.55**	0.17	5.96
	1 102	-0.43**	0.99	1.01
倒数 Reciprocal	400	0.64**	0.19	5.18
	510	0.41**	0.19	5.18
倒数一阶微分 Reciprocal first order differential	498	-0.78**	0.54	1.84
	2 191	0.63**	0.54	1.84
平方根一阶微分 Square root first order differential	457	-0.64**	0.59	1.69
	848	-0.48**	0.65	1.54
	1 028	0.49**	0.92	1.08
	1 759	-0.50**	0.90	1.11

1)**表示0.01水平显著相关
1) ** represents 0.01 level of significant correlation

2.4 土壤游离铁含量的预测模型

利用全波段、特征波段和敏感波段建立土壤游离铁含量预测模型 (表 2)。结果表明, 基于全波段进行倒数和倒数的二阶微分光谱变换的 SMLR 模型, 验证样本的 R^2 分别为 0.80 和 0.82, RPD 分别为 2.20 和 2.21, 模型具有近似定量预测能力; PLSR 模型的验证样本 $R^2<0.80$, RPD<2.0, 模型不能进行定量预测。基于特征波段一阶微分光谱变换的 SMLR 模型, 验证样本的 R^2 为 0.85, RPD 为 2.62, 模型具有很好的预测能力; PLSR 模型的验证样本 $R^2<0.80$, RPD<2.0, 模型不能进行定量预测。基于敏感波段建模效果不理想, SMLR 和 PLSR 模型验证集 $R^2<0.80$, 除倒数一阶微分外, RPD<2.0, 模型不能进行定量预测。

图 5 为通过 3 种反射光谱建模波段建立的土壤游离铁含量最佳反演模型的实测值与预测值散点图。综合比较 R^2 、RMSE 和 RPD 评价指标可知, 基于特征波段一阶微分光谱变换的 SMLR 模型预测土壤游离铁含量的效果最佳。土壤游离铁含量的最佳预测模型表示为:

$$Y = -21\,670.551X_{457\text{ nm}} + 20\,332.458X_{1\,154\text{ nm}} - 68\,210.736X_{892\text{ nm}} - 18\,131.561X_{1\,251\text{ nm}} - 7\,618.486X_{1\,078\text{ nm}} - 17\,822.473X_{969\text{ nm}} + 44\,266.188X_{940\text{ nm}} - 27\,588.766X_{890\text{ nm}} + 29\,868.990X_{781\text{ nm}} - 11\,733.883X_{1\,087\text{ nm}} + 14.309,$$

(5)

式中, Y 表示土壤游离铁含量预测值; X 表示提取的

表 2 土壤游离铁含量预测模型¹⁾

Table 2 Calibration and validation of the model for predicting soil free iron content

光谱变换 Spectral transformation	SMLR					PLSR					
	建模样本		验证样本			建模样本			验证样本		
	Calibration set		Validation set			Calibration set			Validation set		
	R^2	RMSE/ (g·kg ⁻¹)	R^2	RMSE/ (g·kg ⁻¹)	RPD	主成分 个数	R^2	RMSE/ (g·kg ⁻¹)	R^2	RMSE/ (g·kg ⁻¹)	RPD
全波段 Full band											
FD	0.85	8.92	0.28	19.53	1.13	10	0.99	2.25	0.64	14.27	1.54
CR	0.76	12.16	0.62	17.86	1.23	3	0.51	16.10	0.69	15.56	1.42
RT	0.87	8.28	0.80	10.34	2.20	4	0.61	14.52	0.78	12.26	1.68
RTFD	0.89	7.61	0.82	9.97	2.21	9	0.96	2.85	0.69	13.80	1.60
SRFD	0.89	7.65	0.45	19.77	1.11	12	1.00	0.91	0.67	13.22	1.67
特征波段 Characteristic band											
FD	0.89	7.68	0.85	8.41	2.62	7	0.96	4.42	0.64	13.15	1.68
CR	0.83	9.77	0.78	10.00	2.20	3	0.84	9.44	0.68	11.81	1.87
RT	0.63	14.11	0.75	10.97	2.01	8	0.90	9.77	0.77	11.14	1.98
RTFD	0.89	7.73	0.40	17.08	1.29	3	0.71	12.61	0.71	13.13	1.68
SRFD	0.89	7.77	0.80	10.74	2.05	5	0.91	7.11	0.71	13.26	1.66
敏感波段 Sensitive band											
FD	0.56	15.34	0.59	14.22	1.55	2	0.64	13.89	0.64	14.09	1.56
CR	0.74	11.90	0.71	13.75	1.60	4	0.74	11.67	0.69	11.75	1.88
RT	0.70	12.70	0.48	15.36	1.43	4	0.63	13.96	0.61	13.13	1.68
RTFD	0.81	10.04	0.60	13.62	1.62	3	0.83	10.10	0.79	10.31	2.20
SRFD	0.65	13.71	0.65	12.52	1.76	2	0.68	13.13	0.67	12.75	1.73

1) FD为一阶微分;CR为去包络线;RT为倒数;RTFD为倒数一阶微分;SRFD为平方根一阶微分; R^2 为决定系数;RMSE为均方根误差;RPD为相对分析误差;全波段是400~2 400 nm;特征波段是400~580和760~1 300 nm;敏感波段是400、457、510、735、848 nm等12个波段

1) FD is first order differential; CR is continuum removal; RT is reciprocal; RTFD is reciprocal first order differential; SRFD is square root first order differential; R^2 is determination coefficient; RMSE is root mean squared error; RPD is relative percent deviation; Full bands are 400–2 400 nm; Characteristic bands are 400–580 and 760–1 300 nm; Sensitive bands are twelve bands including 400, 457, 510, 735, 848 nm, et al

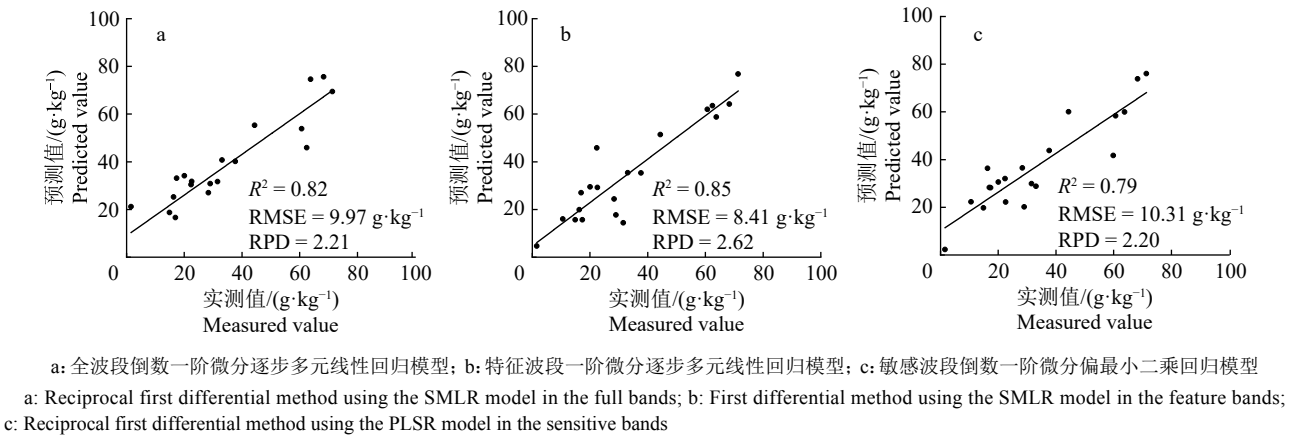


图 5 不同建模波段最佳模型的土壤游离铁含量

Fig. 5 Soil free iron content of the optimal model in different modeling band

该波段处的土壤光谱反射率。

3 结论与讨论

广西旱地土壤随着游离铁含量的增加,可见-近红外波段范围内土壤光谱反射率降低,在可见光波段的降低程度比近红外波段高,可见光波段能够提供更多的游离铁信息。土壤原始光谱经过微分光谱变换后光谱反射率与土壤游离铁含量的相关性显著提高。采用一阶微分光谱变换、特征波段(400~580、760~1 300 nm)和逐步多元线性回归建立的模型能够很好地预测广西旱地土壤游离铁含量,验证样本的 R^2 和 RPD 分别为 0.85 和 2.62。

本研究的相关性分析结果表明,土壤游离铁含量在全波段范围内与原始光谱呈负相关关系,且特征波段位于可见近红外光(400~1 300 nm)区域,在 457 和 900 nm 波段附近具有明显的氧化铁吸收谷特征,在 800 nm 波段附近有氧化铁反射峰特征。该结论同前人的研究结论一致^[27],同时也符合土壤特征光谱的产生机制^[7, 13]。其中,400~580、760~1 300、400、457、510 nm 等波段是本研究区域土壤游离铁的特征波段和敏感波段,其主要原因是不同土壤铁氧化物含量有差异,且不同的氧化物中羟基的数量也会对其敏感波段造成影响^[14-16]。其次,光谱变换形式及波段提取方法的不同,使得同一土壤属性提取的特征波段不一致。本文提取特征波段是在相关分析的前提下,相关系数通过 $P=0.01$ 显著性检验;敏感波段是进一步采用多元逐步线性手段剔除共线性波段获取的。本研究中土壤游离铁含量的反射光谱在可见光波段,反射率曲线从长波向短波波段明显下降,可见光波段反射率的降低程度高于近红外波段,这主要是由土壤铁氧化物的电子跃迁造成的,也就是说在可见光范围内能够提供更多的氧化铁信息^[7]。进入红外波段后,不同游离氧化铁含量梯度的光谱曲线在 1 400、1 900、2 200 nm 附近有强烈的吸收谷,这几个吸收谷是受到 N—H、C—H、C—O、C=O 等功能基团的影响^[3]。这与赵小敏等^[1]、郭颖等^[12]、黄应丰等^[26] 对我国南方其他区域土壤光谱特征的研究结果一致。

本研究中原始光谱反射率与土壤游离铁含量的相关性整体偏低,经过一阶微分、二阶微分、倒数、倒数的对数等 10 种形式变换后,微分光谱变换的光谱反射率与游离铁含量之间相关性显著提高,其中倒数一阶微分变换的相关系数提高最多,相关系数绝对值最大为 0.64。熊俊峰等^[11] 利用全波段数据对不同铁元素含量进行反演时认为多元散射校正(MSC)光谱处理效果最好。何挺等^[27] 计算不

同变换形式反射率与氧化铁含量的相关系数表明,变换后相关性并没有得到显著增强,只有反射率平方根的一阶微分相关系数提高最多; Xu 等^[13] 将氧化铁进行对数光谱变换后得到较好的预测模型。光谱变换能够降低外界噪声干扰,突出光谱特征,增强光谱反射率与土壤属性的相关性,提高基于土壤光谱预测土壤属性的精确性,然而不同光谱变换方法的建模精度存在差异^[11-13]。根据不同光谱波段建模结果可知,利用特征波段(400~580、760~1 300 nm)的建模效果要优于全波段(400~2 400 nm)。研究表明不同区域和不同类型土壤,基于可见-近红外反射光谱预测土壤铁氧化物的光谱变换、特征波段及预测模型均不一致。与其他区域土壤^[7, 9, 10, 12-13]不同的是,广西旱地 B 层土壤中有机质含量较少,均值仅为 12.13 g/kg,而土壤游离铁和全铁含量较高。全波段由于波段较多相应地增加了受其他因素或成分影响的程度,使得不仅没有凸显全面而丰富的氧化铁光谱特征信息,反而使得一些重要波段信息被掩盖^[7]。

一元线性回归、偏最小二乘回归、逐步多元线性回归、反向神经网络(BPNN)等是利用光谱特征预测土壤属性最普遍的建模方法。本研究选用 PLSR 和 SMLR 这 2 种模型来预测土壤游离铁含量,通过 R^2 、RMSE 和 RPD 评价, SMLR 建模效果要优于 PLSR,与何挺等^[27] 用逐步回归分析得到氧化铁的预测模型结论一致;但众多研究结果^[10, 11, 13-14, 17]表明 PLSR 模型能较好地预测土壤铁氧化物含量。造成这种结果的原因可能是:1) 研究区土壤类型多样,不同的土壤类型的反射光谱不同^[24],而光谱反射率建立在反演模型的基础上,因此对反演结果造成影响;2) 由于土壤成分复杂,当土壤氧化铁含量不高时,其他成分易对其光谱特征造成交叉干扰^[13]。不同研究区域土壤中水分含量、有机质以及盐分等差异较大,模型结果自然也有较大不同。本文虽然已经尽可能排除了这些影响,但成土母质及众多含量较少成分的影响仍难以排除,还需要继续深入研究。本研究中 SMLR 预测模型应用于验证样本的 R^2 和 RPD 分别为 0.85 和 2.62,与浙江^[13]、巴西^[14, 18]土壤游离铁预测模型相近,高于江苏省东台^[11]、安徽宣城^[19]土壤游离铁预测模型,结果表明本研究中建立的广西旱地土壤游离铁预测模型准确度较高。从不同游离铁含量的光谱特征曲线图^[24]可以看出,本研究区供试土壤光谱曲线类型属于铁影响型光谱曲线,相对来说这类光谱曲线土壤中有机质含量低,铁氧化物含量高于有机质控制型光谱曲线。根据谢碧裕^[10]、郭颖等^[12]研究不同区域水稻土的氧化

铁含量预测模型可知, 对来自不同地区不同发育母质的同一类型土壤进行预测时, 其预测精度同样不能保证。因此, 本研究预测模型综合考虑了土壤光谱反射率的影响因素, 选择室内光谱测试环境, 以避免外界环境的影响; 统一土壤化学分析测定与光谱预测时的土壤粒径, 并且选用自然风干的 B 层土壤, 最大程度降低了土壤其他组分对氧化铁光谱反演结果的影响。已有研究表明土壤有机质影响土壤铁含量与光谱反射率关系, 尤其是在可见光区域^[28], 有机质含量对游离铁估算精度的影响小于全铁、无定型铁^[11]。为了降低有机质对游离铁含量预测精度可能的影响, 本研究只选取有机质含量低的 B 层土壤, 有关土壤有机质含量对广西旱地土壤游离铁预测精度产生怎样的影响以及本研究得到的游离铁预测模型是否适用于更广泛的土壤亟待进一步深入研究。

参考文献:

[1] 赵小敏, 杨梅花. 江西省红壤地区主要土壤类型的高光谱特性研究 [J]. *土壤学报*, 2018, 55(1): 31-42.

[2] SORIANO-DISLA J M, JANIK L J, ROSSEL R A V, et al. The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties[J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2014, 49(2): 139-186.

[3] BO S, ROSSEL R A V, MOUAZEN A M, et al. Visible and near infrared spectroscopy in soil science[J]. *Adv Agron*, 2010, 107: 163-215.

[4] 贾重建, 卢瑛, 熊凡, 等. 珠江三角洲平原不同种植年限土壤铁氧化物特征研究 [J]. *土壤学报*, 2017, 54(4): 894-904.

[5] 龚子同, 张甘霖, 陈志诚, 等. 土壤发生与系统分类[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

[6] COLEMAN T L, MONTGOMERY O L. Soil moisture, organic matter, and iron content effect on the spectral characteristics of selected vertisols and alfisols in Alabama[J]. *Photogramm Eng Rem S*, 1987, 53(12): 1659-1663.

[7] 彭杰, 向红英, 周清, 等. 土壤氧化铁的高光谱响应研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 502-506.

[8] 夏学齐, 季峻峰, 陈骏, 等. 土壤理化参数的反射光谱分析 [J]. *地学前缘*, 2009, 16(4): 354-362.

[9] SUMMERS D, LEWIS M, OSTENDORF B, et al. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties[J]. *Ecol Indic*, 2011, 11(1): 123-131.

[10] 谢碧裕. 南方丘陵水稻土氧化铁高光谱特性与估测模型研究[D]. 南昌: 江西农业大学, 2015.

[11] 熊俊峰, 郑光辉, 林晨. 基于反射光谱的土壤铁元素含量估算 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(11): 3615-3619.

[12] 郭颖, 郭治兴, 刘佳, 等. 亚热带典型区域水稻土氧化铁高光谱反演: 以珠江三角洲为例 [J]. *应用生态学报*,

2017, 28(11): 3675-3683.

[13] XU D Y, MA W X, CHEN S C, et al. Assessment of important soil properties related to Chinese soil taxonomy based on vis-NIR reflectance spectroscopy[J]. *Comput Electron Agr*, 2018, 144: 1-8.

[14] CAMARGO L A, JÚNIOR J M, BARRÓN V, et al. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in oxisols using diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2015(251/252): 124-132.

[15] SELLITTO V M, FERNANDES R, BARRÓN V, et al. Comparing two different spectroscopic techniques for the characterization of soil iron oxides: Diffuse versus bi-directional reflectance[J]. *Geoderma*, 2009, 149(1/2): 1-9.

[16] ROSSEL R A V, BUI E N, CARITAT P D, et al. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible-near-infrared reflectance spectra[J]. *J Geophys Res*, 2010, 115(F4): 1-13.

[17] BAHIA A S R S, MARQUES J R J, SIQUEIRA D S. Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in oxisols of São Paulo, Brazil[J]. *Geoderma Regional*, 2015, 5: 150-156.

[18] de SOUZA BAHIA A S R, MARQUES J R J, la SCALA N, et al. Prediction and mapping of soil attributes using diffuse reflectance spectroscopy and magnetic susceptibility[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2018, 81(6): 1450-1462.

[19] 魏昌龙, 赵玉国, 鄧登巍, 等. 基于光谱分析的土壤游离铁预测研究 [J]. *土壤*, 2014, 46(4): 678-683.

[20] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.

[21] 南锋, 朱洪, 毕如田. 黄土高原煤矿区复垦农田土壤有机质含量的高光谱预测 [J]. *中国农业科学*, 2016, 49(11): 2126-2135.

[22] VOLKAN BILGILI A, van ES H M, AKBAS F, et al. Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey[J]. *J Arid Environ*, 2010, 74(2): 229-238.

[23] 石朴杰, 王世东, 张合兵, 等. 基于高光谱的复垦农田土壤有机质含量估测 [J]. *土壤*, 2018, 50(3): 558-565.

[24] 史舟, 王乾龙, 彭杰, 等. 中国主要土壤高光谱反射特性分类与有机质光谱预测模型 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(5): 978-988.

[25] VOHLAND M, BESOLD J, HILL J, et al. Comparing different multivariate calibration methods for the determination of soil organic carbon pools with visible to near infrared spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2011, 166(1): 198-205.

[26] 黄应丰, 刘腾辉. 华南主要土壤类型的光谱特性与土壤分类 [J]. *土壤学报*, 1995, 32(1): 58-68.

[27] 何挺, 王静, 程烨, 等. 土壤氧化铁光谱特征研究 [J]. *地理与地理信息科学*, 2006, 22(2): 30-34.

[28] GALVAO L S, VITORELLO I. Role of organic matter in obliterating the effects of iron on spectral reflectance and color of Brazilian tropical soils[J]. *Int J Remote Sens*, 1998, 19(10): 1969-1979.