

ارزیابی قابلیت طیف‌سنجی بازتابی در پیش‌بینی کربنات‌های خاک (مطالعه موردی): منطقه جونقان در استان چهارمحال و بختیاری)

نجمه عسگری هفشجانی^۱، شمس اله ایوبی^{۲*}، الکساندر دمته^۳ و حسین خادمی^۲

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استاد، گروه علوم خاک، دانشگاه ESALQ، ساو پائولو - برزیل

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۰۴ پذیرش نهایی: ۱۳۹۸/۰۴/۰۳	
کلمات کلیدی: پیش‌پردازش طیفی، طیف‌سنجی انعکاسی پخشیده، طیف بازتابی خاک، PLSR منحنی حذف پیوستار	
* عهده دار مکاتبات Email: ayoubi@cc.iut.ac.ir	
	<p>در سال‌های اخیر طیف‌سنجی به‌عنوان یکی از تکنیک‌های ممکن در جایگزینی روش‌های مرسوم آزمایشگاهی در علوم خاک معرفی شده است. هدف از پژوهش حاضر، ارزیابی قابلیت این تکنیک در دو محدوده‌ی مرئی-مادون قرمز نزدیک (Vis-NIR) و مادون قرمز میانی (mid-IR) در پیش‌بینی کربنات‌های خاک در منطقه جونقان استان چهارمحال و بختیاری می‌باشد. به این منظور ۲۷۲ نمونه‌ی خاک سطحی از عمق ۱۰-۰ سانتی‌متری جمع‌آوری و میزان کربنات هر یک با روش تیتراسیون برگشتی تعیین شد. اطلاعات طیفی خاک‌ها در گستره Vis-NIR با استفاده از اسپکترومتر زمینی FieldSpec 3, ASD-Analytical Spectral Devices, Boulder Colorado, (USA) در محدوده‌ی ۲۵۰۰-۳۵۰۰ نانومتر با تفکیک طیفی ۱ نانومتر و در محدوده mid-IR با اسپکترومتر تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA) در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (۲۵۰۰-۲۵۰۰۰ نانومتر) با تفکیک طیفی ۱/۲ نانومتر استخراج شد. سپس انواع مختلف روش‌های پیش‌پردازش بر اطلاعات طیفی، اعمال شده، داده‌ها به دو گروه واسنجی (۷۰٪) و اعتبارسنجی (۳۰٪) تقسیم و چهار مدل، رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، ماشین بردار پشتیبان (SVM)، جنگل تصادفی (RF) و رگرسیون فرآیند گاوسی (GPR) برای پیش‌بینی کربنات‌ها از این اطلاعات، برآزش یافت. نتایج نشان داد که ترکیب مدل SVM با داده‌های خام طیفی در محدوده‌ی Vis-NIR و ترکیب مدل PLSR با روش پیش‌پردازش منحنی حذف پیوستار (CR) در گستره mid-IR، به ترتیب با $R^2=0/81$ و $R^2=0/86$ بهترین عملکرد را در پیش‌بینی کربنات‌ها داشته‌اند. همچنین نتایج نشان داد که عملکرد گستره mid-IR در برآورد کربنات‌ها نسبت به Vis-NIR بالاتر بوده است. در مجموع می‌توان تکنیک طیف‌سنجی را به‌عنوان روشی سریع و البته دقیق در تخمین کربنات‌های خاک مطرح و مورد ارزیابی‌های بیشتر قرار داد.</p>

مقدمه

کربنات‌ها یکی از اجزای مهم و تاثیرگذار بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک هستند. بر اساس طبقه‌بندی اقلیمی کوپن، ایران به طور عمده دارای اقلیم خشک و نیمه خشک است (حدود ۹۰ درصد مساحت کشور). خاک‌های آهکی که شامل ۵ درصد یا بیشتر (حجمی) کربن غیرآلی یا کربنات کلسیم معادل هستند (۲۵)، تشکیلات غالب در مناطق خشک و نیمه خشک را تشکیل می‌دهند. خاک‌هایی از این دست، اغلب در مناطقی که میزان بارش برای شستشوی کانی‌های خاک، کافی نباشد گسترش می‌یابند. بر اساس گزارش فانو، حدود ۱۲ درصد از خاک‌های سراسر جهان (۱۱) و ۶۵ درصد خاک‌های ایران آهکی هستند (۱۲). از این رو کربنات‌ها به عنوان یک جزء کلیدی، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و به تبع باروری و بهره‌وری خاک‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند.

روش‌های مرسوم تجزیه ویژگی‌های خاک مورد استفاده در علوم خاک بر اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی استوار است که بعضاً پرهزینه، زمان‌بر و مخرب هستند. بنابراین گسترش روش‌های مقرون به صرفه و سریعتر برای ارزیابی این ویژگی‌ها ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. در طول چند دهه اخیر، روش‌های طیف‌سنجی انعکاسی پخشیده شامل طیف مرئی-مادون قرمز نزدیک (Vis-NIR) و مادون قرمز میانی (mid-IR)، بعنوان تکنیک‌هایی سریع، ساده، نسبتاً ارزان و غیرمخرب به عنوان جایگزینی برای روش‌های مرسوم آنالیز خاک، به طور گسترده در سرتاسر جهان مورد توجه قرار گرفته‌اند. در طول این سال‌ها این تکنیک‌ها به عنوان یک ابزار کمی قوی در مطالعات علوم خاک در بررسی طیف وسیعی از ویژگی‌های خاک از جمله کربنات‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. چانگ و همکاران^۱ (۵)، بیش از ۳۰ ویژگی خاک را به طور همزمان، با طیف‌سنجی

Vis-NIR به کمک روش رگرسیون مؤلفه‌های اصلی (PCR)، پیش‌بینی نمودند. نتایج نشان داد که پیش‌بینی ویژگی‌هایی نظیر میزان کربن آلی کل و نیتروژن (گرم بر کیلوگرم)، میزان آب ثقلی خاک، میزان آب در ۱/۵- مگاپاسکال، کلسیم قابل تبادل، ظرفیت تبادل کاتیونی و میزان سیلت و شن، با موفقیت ($R^2 > 0.80$) صورت گرفته است. براون و همکاران^۲ (۴)، به منظور ارزیابی صحت مدل‌های تجربی Vis-NIR در پیش‌بینی ویژگی‌های جهانی خاک، بیش از ۴۱۰۰ نمونه خاک سطحی و زیر سطحی را از ایالات متحده، آفریقا و آسیا بررسی نمودند. آن‌ها گزارش کردند که این تکنیک کانی‌هایی نظیر کائولینیت و مونت‌موریلونایت و ویژگی‌هایی همچون میزان رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، کربن آلی، کربن غیر آلی و آهن قابل تبادل را به خوبی پیش‌بینی نموده است. ولکان و همکاران^۳ (۳۲) و سامرز و همکاران^۴ (۲۷)، به ترتیب مقدار R^2 پیش‌بینی کربنات‌ها با استفاده از تکنیک Vis-NIR در خاک‌های ترکیه و استرالیا را ۰/۷۹ و ۰/۶۹ عنوان نمودند. بن‌دور و بنین^۵ (۲) نیز R^2 پیش‌بینی CaCO_3 از محدوده‌ی طیفی Vis-NIR در استرالیا را ۰/۶۹ گزارش کردند. همچنین چانگ‌ون و همکاران^۶ (۶)، در چین R^2 مدل PLSR در تخمین کربنات‌های خاک از اطلاعات محدوده طیفی mid-IR را ۰/۹ (RPD=۲/۴۳) و جانیک و اسکیمستات^۷ (۱۷)، در استرالیا ۰/۹۴ گزارش نمودند. برخی مطالعات نشان داده‌اند که به طور متوسط، محدوده طیفی mid-IR در برآورد ویژگی‌های خاک عملکرد بهتری نسبت به محدوده طیفی Vis-NIR داشته است (۱۹، ۲۲ و ۲۹). ویژگی‌های جذبی در محدوده mid-IR منطبق با ارتعاشات ملکولی پیوندهای بنیادین است در حالی که ویژگی‌های جذبی در محدوده Vis-

2- Brown et al.

3- Volkan et al.

4- Summers et al.

5- Ben-Dor and Banin

6- Changwen et al.

7- Janik and Skjemstad

1- Chang et al.

عبور داده شد. میزان کربنات هر یک از نمونه‌های خاک با روش تیتراسیون برگشتی تعیین شد (۱).

استخراج طیف بازتابی خاک و پیش‌پردازش‌های طیفی

به منظور استخراج بازتاب طیفی نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده‌ی Vis-NIR از دستگاه اسپکترومتر زمینی ASD-FieldSpec 3, Analytical Spectral Devices, Boulder Colorado, (USA)، استفاده شد. این دستگاه بازتاب طیفی را در محدوده‌ی ۲۵۰۰-۳۵۰۰ نانومتر با تفکیک طیفی ۱ نانومتر (در مجموع ۲۱۵۰ طول موج) استخراج می‌کند. نمونه‌های خاک در پتری‌دیش‌هایی با ارتفاع حدوداً یک سانتیمتر و قطر ۱۰ سانتیمتر قرار داده شد. برای هر نمونه خاک با چرخاندن پتری‌دیش با زاویه حدوداً ۹۰ درجه چهار اندازه‌گیری طیفی صورت گرفت و سپس به منظور دستیابی به یک طیف مشخصه، میانگین آن‌ها محاسبه و در بررسی‌های بعدی استفاده شد. برای هر نمونه خاک ۱۰۰ طیف توسط دستگاه اسکن شد. پیش از شروع و در حین استخراج‌های طیفی (تقریباً هر بیست دقیقه) از صفحه سفید استاندارد با بازتاب ۱۰۰ درصد به منظور واسنجی دستگاه استفاده شد.

بازتاب طیفی نمونه‌های خاک مورد مطالعه در گستره mid-IR با استفاده از اسپکترومتر تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA)، در محدوده‌ی طیفی $(4000-400 \text{ cm}^{-1})$ با تفکیک طیفی ۱/۲ نانومتر استخراج شد. به این منظور ظرف مخصوص نگهداری نمونه از جنس آلایژ ضد زنگ، با حدود ۱ سانتیمتر مکعب از هر نمونه خاک پر شده و سطح آن با قاشقک مخصوص کاملاً مسطح شد. پیش از اسکن هر نمونه خاک، از یک صفحه کوچک از جنس طلا برای واسنجی دستگاه استفاده شد.

NIR مرتبط با ارتعاشات فرعی و ترکیبی از ارتعاشات این پیوندهاست (۱۹).

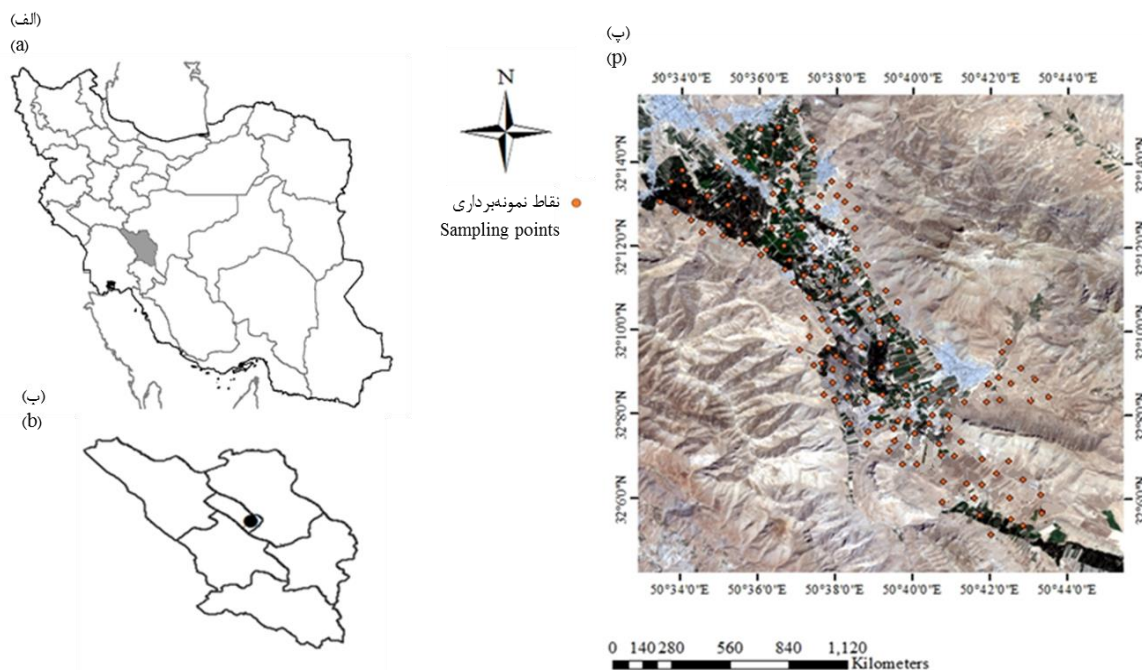
در پژوهش حاضر فرض بر آن است که تکنیک طیف‌سنجی قادر به تمایز عناصر با ساختار ملکولی متفاوت بوده و می‌تواند به‌عنوان ابزاری قوی در پیش‌بینی کربنات‌های خاک در منطقه مورد مطالعه در استان چهارمحال و بختیاری استفاده شود. علاوه بر این، علی‌رغم توسعه تکنیک‌های طیف‌سنجی در سرتاسر جهان، تاکنون مطالعات اندکی درباره ارزیابی عملکرد این تکنیک (به ویژه محدوده‌ی طیفی mid-IR) در تخمین ویژگی‌های خاک در ایران انجام شده است. بنابراین اهداف کلی پژوهش حاضر به شرح زیر است: ۱. تخمین میزان کربنات‌ها با استفاده از اطلاعات طیفی دو محدوده‌ی Vis-NIR و mid-IR. ۲. تعیین بهترین مدل و روش پیش‌پردازش اطلاعات طیفی در منطقه نیمه‌خشک جونقان، استان چهارمحال و بختیاری.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه تقریباً به مساحت ۱۶۰۰۰ هکتار بین $33^{\circ} 50'$ تا $50^{\circ} 44'$ درجه طول شرقی تا $32^{\circ} 5'$ و $16'$ عرض شمالی در منطقه جونقان، استان چهارمحال و بختیاری در جنوب غربی ایران واقع شده است (شکل ۱). میانگین سالیانه بارش در منطقه، ۷۵۰ میلیمتر و میانگین درجه حرارت سالیانه ۱۱ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. رژیم رطوبتی خاک‌های منطقه زریک، در قسمتی از بخش‌های میانی اکوتیک و رژیم حرارتی خاک‌های منطقه مزیک است (۲۵). اراضی این منطقه عمدتاً زیر کشت محصولات آبی، کشت دیم و مرتع می‌باشد. سازندهای زمین‌شناسی منطقه عمدتاً شامل سنگ آهک، رسوبات آبرفتی قدیمی و جدید است.

۲۷۲ نمونه‌ی خاک سطحی از عمق ۱۰-۰ سانتی‌متری جمع‌آوری، هوا خشک و از الک ۲ میلیمتری



شکل (۱) الف: ایران، ب: منطقه جونقان در استان چهارمحال و بختیاری، پ: منطقه مورد مطالعه و محل نقاط نمونه‌برداری
 Figure (1) a. Iran, b. Juneqan district in Charmahal and Bakhtiari Province, c: The location of the study area and sampling points (Landsat 8 image; RGB: 243).

در مرحله بعد مجموعه داده‌های طیفی به‌طور تصادفی به دو مجموعه واسنجی (شامل ۷۰ درصد نمونه‌ها) و مجموعه داده اعتبارسنجی (شامل ۳۰ درصد نمونه‌ها) تقسیم شد. چهار مدل، رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، ماشین بردار پشتیبان (SVM)، جنگل تصادفی (RF) و رگرسیون فرآیند گاوسی (GPR) برای پیش‌بینی کرنات‌ها استفاده شد.

PLSR، یک مدل رگرسیون خطی چند متغیره است که توسط ولد و همکاران^۲ (۳۳) معرفی شد و می‌تواند چندین متغیر پاسخ که رابطه خطی قوی با یکدیگر دارند را مدل کند. PLSR رایج‌ترین مدل در پیش‌بینی ویژگی‌های خاک از طیف‌های بازتابی پخشیده است.

RF، یکی از الگوریتم‌های یادگیری ماشین است که در سال ۲۰۰۱ توسط بریمن^۳ (۳) معرفی شده و توسعه یافت و قادر است یک متغیر وابسته را از مجموعه‌ای از

اولین گام در بررسی‌های طیف‌سنجی انجام پیش‌پردازش‌هایی برای ارزیابی و افزایش احتمالی کیفیت اطلاعات طیفی است. پیش‌پردازش‌های طیفی تکنیک‌هایی شامل روش‌های مختلف ریاضی است که برای اصلاح تفرق نور در اندازه‌گیری‌های بازتابی و بهبود کیفیت اطلاعات پیش از استفاده از آن‌ها در مدل‌های پیش‌بینی کننده بر داده‌های خام طیفی اعمال می‌شوند (۱۴). در پژوهش حاضر هفت روش پیش‌پردازش شامل، تبدیل انعکاس به جذب ($A = \log(1/R)$ ؛ جذب ظاهری، R: درصد بازتاب)، نرمال‌سازی بر اساس میانگین، متغیر نرمال استاندارد (SNV)، تصحیح پخشیده چندگانه (MSC)، فیلتر ساویتزکی و گلای (SGD)، Detrend و منحنی حذف پیوستار بر روی اطلاعات خام طیفی انجام شد. شرح کامل این روش‌ها در مقاله رینان و همکاران^۱، (۲۳) ارائه شده است.

2- Wold *et al.*
 3- Breiman

1- Rinnan *et al.*

عملکرد مدل قابل قبول و در مقادیر کمتر از ۱/۴ عملکرد مدل ضعیف می‌باشد. به‌طور کلی، یک مدل دقیق و قابل اعتماد باید R^2 و RPD بالا و مقدار RMSE کمی داشته باشد.

نتایج و بحث

طبق نتایج تجزیه آماری، میزان کربنات‌ها در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از ۱ تا ۷۶ درصد (با میانگین ۲۴/۷ درصد) متغیر بوده و چولگی آن (۰/۴۸) نشان می‌دهد که توزیع تقریباً متقارن و نرمال است (جدول ۱). به‌طور کلی، تفاوت‌های طیفی از طریق شکل کلی منحنی‌های طیفی، شدت بازتاب، باندهای جذبی و زاویه جهت روند آن‌ها بهتر قابل تشخیص هستند (۸). به منظور ارزیابی اثر میزان کربنات‌ها بر تغییرات ویژگی طیفی خاک‌ها، نمونه‌های مورد مطالعه از نظر میزان کربنات‌ها به چهار گروه شامل: کمتر از ۱۵، ۱۵-۳۰، ۳۰-۶۰ و بیشتر از ۶۰ درصد تقسیم شده و میانگین منحنی‌های خام و منحنی‌های حذف پیوستار بازتاب طیفی آن‌ها در گستره Vis-NIR در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود شکل کلی منحنی‌های طیفی این محدوده، تقریباً یکسان و در تمامی آن‌ها سه مشخصه جذبی برجسته در طول موج‌های ۱۴۰۰، ۱۹۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر به چشم می‌خورد (شکل ۲). دتمه و همکاران^۳ (۸)، بیان نمودند که مشخصه‌های جذبی موجود در طول موج‌های ۱۴۰۰، ۱۹۰۰ نانومتر مربوط به گروه OH- و ارتعاشات ملکول‌های آب و ویژگی جذبی در ۲۲۰۰ نانومتر نشان دهنده‌ی حضور کاتولینایت و یا سایر فیلسیلیکات‌هاست. به عبارت دیگر، ویژگی‌های جذبی آب در ۱۴۰۰ و ۱۹۰۰ نانومتر و ویژگی جذبی رس در ۲۲۰۰ نانومتر در تمامی منحنی‌های طیفی مورد بررسی مشترک هستند.

متغیرهای مستقل با ایجاد درخت‌های تصمیم چند متغیره و فشرده کردن نتایج حاصل از آن پیش‌بینی کند. SVM، یک روش مبتنی بر نظریه یادگیری آماری است که توسط وپنیک^۱ (۳۰) در سال ۱۹۹۵ پیشنهاد و گسترش داده شد و ابزاری برای طبقه‌بندی باینری است که برای حل مسئله طبقه‌بندی طراحی شده است. SVM یک روش قوی برای انجام طبقه‌بندی غیرخطی، رگرسیون غیرخطی و تخمین عملکرد چند متغیره است. GPR، یکی دیگر از الگوریتم‌های یادگیری ماشین است که با رویکرد غیر پارامتری قوی می‌تواند برای حل مسائل طبقه‌بندی و رگرسیون استفاده شود (۲۱).

در پژوهش حاضر، برای ارزیابی نتایج مدل‌ها و بررسی کارایی و دقت آن‌ها برای برآورد میزان کربنات‌های خاک، از سه شاخص آماری، ضریب تبیین (R^2)، ریشه دوم میانگین مربعات خطا (RMSE) و انحراف پیش‌بینی باقیمانده (RPD) استفاده شد که معادلات آن‌ها به شرح زیر است:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i)^2}{n}} \quad (2)$$

$$RPD = \frac{SD}{RMSE} \quad (3)$$

که در این روابط، \hat{Y} ، \bar{Y} و Y به ترتیب، مقادیر اندازه‌گیری شده، مقادیر پیش‌بینی شده و میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده، n تعداد نمونه‌های خاک، SD انحراف استاندارد و RMSE ریشه دوم میانگین مربعات خطا هستند. دسته‌بندی‌های گوناگونی برای ارزیابی RPD وجود دارد. مطابق با میناسی و همکاران^۲ (۲۰) و چانگ و همکاران (۵) مقدار RPD بیش از ۲ نشان می‌دهد که مدل، پیش‌بینی کاملاً دقیقی داشته، در مقدار بین ۱/۴ تا ۲

3- Demattê et al.

1- Vapnik
2- Minasny et al.

جدول (۱) توصیف آماری کربنات‌های نمونه‌های خاک مورد مطالعه
 Table (1) Statistical description of carbonates in studied soil samples

Mean، میانگین (%)	24.70
Minimum، حداقل (%)	1.00
Maximum، حداکثر (%)	76.50
Skewness، چولگی	0.48
Kurtosis، کشیدگی	1.30
Standard deviation، انحراف استاندارد	1.14

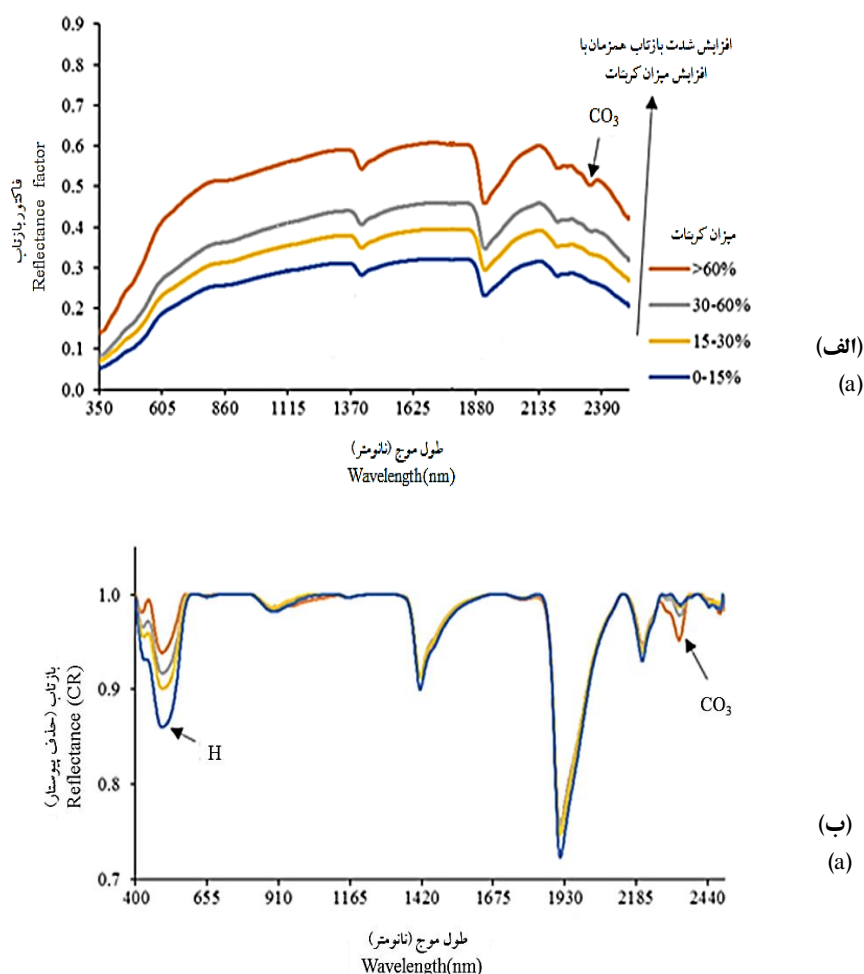
ترکیبات عامل تیرگی رنگ شناخته می‌شود (۲۴). از طرف دیگر کربنات‌ها یکی از اجزای مهمی هستند که باعث روشن‌تر شدن خاک‌ها می‌شوند (۲۶). بنابراین شاید روند معکوس میزان بازتاب این دو ترکیب به این دلیل است که مقادیر بالاتر کربنات‌ها سطح ذرات خاک را پوشانده و بدین ترتیب میزان بازتاب نور از سطح هماتیت را کاهش می‌دهد.

همان‌طور که در مورد طیف Vis-NIR اشاره شد، نمونه‌های مورد مطالعه از نظر میزان کربنات به چهار گروه شامل: کمتر از ۱۵، ۱۵-۳۰، ۳۰-۶۰ و بیشتر از ۶۰ درصد تقسیم شده و میانگین منحنی‌های خام آن‌ها در گستره mid-IR در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، در محدوده‌ی طیفی mid-IR در مقایسه با گستره Vis-NIR تعداد بیشتری ویژگی جذبی وجود دارد که به برهمکنش بیشتر تابش‌های این محدوده با ترکیبات آلی و معدنی خاک مربوط است (۱۶). تعداد بیشتر این ویژگی‌های جذبی اطلاعات بیشتری درباره ویژگی‌های خاک در محدوده‌ی mid-IR فراهم می‌کند. تاکنون مطالعات اندکی درباره ویژگی‌های جذبی مشخصه کربنات‌ها در محدوده‌ی طیفی mid-IR صورت گرفته است. در این پژوهش، (همان‌طور که در شکل نشان داده شده است) ویژگی‌های جذبی در طول موج‌های ۷۱۴، ۸۵۰، ۸۷۰، ۱۷۹۶، ۲۱۵۰ و 2510 cm^{-1} به‌عنوان ویژگی‌های مشخصه CaCO_3 در نظر گرفته شد (شکل ۳).

در این پژوهش، بیشترین و کمترین شدت بازتاب به ترتیب مربوط به میزان کربنات‌ها بیشتر از ۶۰ و کمتر از ۱۵ درصد بوده است. در حقیقت مقادیر بیشتر کربنات‌ها به واسطه‌ی تاثیر بر رنگ خاک و روشن‌تر کردن آن شدت بازتاب بیشتری را موجب شده است.

ویژگی جذبی مشخصه کربنات‌ها به طول موج ۲۳۳۸ نانومتر اختصاص دارد به‌طوری که در این طول موج با افزایش درصد کربنات‌ها میزان جذب افزایش می‌یابد. ویسکارا راسل و همکاران^۱ (۳۱) و خیامیم و همکاران (۱۸) نیز این طول موج را به‌عنوان ویژگی جذبی مشخصه کربنات‌ها معرفی کردند. بر اساس هانت و سالیسبری^۲ (۱۵)، طیف بازتابی CaCO_3 ویژگی‌های مشخصه‌ی مختلفی در محدوده‌ی Vis-NIR نشان می‌دهد که در اثر جذب مولتی فونونی (فرآیند جذبی که در آن چندین فونون (کوانتوم انرژی مرتبط با ارتعاش شبکه بلورین) در ارتباط با جذب یک فوتون ایجاد می‌شود) ارتعاشات بنیادی داخلی و ارتعاشات شبکه‌ای رادیکال کربنات ایجاد می‌شود. سایر مشخصات جذبی موجود به منظور شناسایی اجزای مختلف خاک و کانی‌ها بدین شرح است: طول موج ۴۹۰ نانومتر مربوط به هماتیت و ۲۴۴۳ نانومتر مربوط به فیلسیلیکات‌های ۱:۲. همان‌طور که شکل ۲(ب) نشان می‌دهد همگام با افزایش درصد کربنات‌ها میزان بازتاب هماتیت (انرژی جذبی) کاهش می‌یابد. هماتیت در برخی خاک‌ها به‌عنوان یکی از

1- Viscarra Rossel *et al.*
 2- Hunt and Salisbury

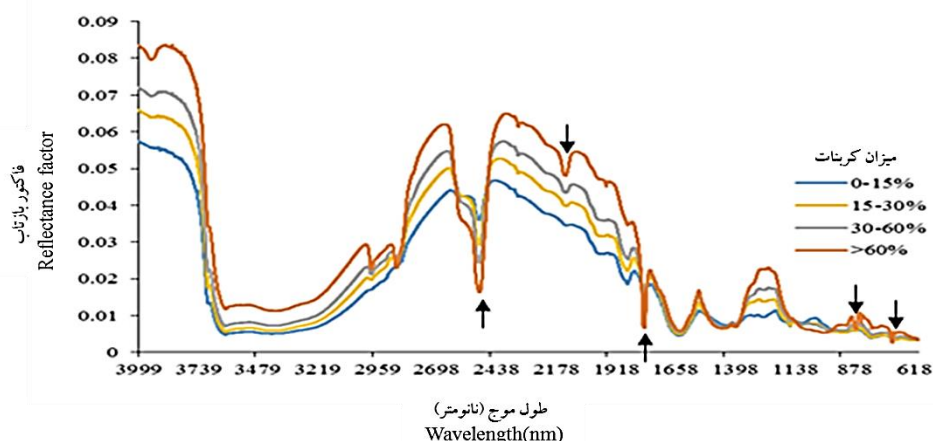


شکل (۲) الف: منحنی‌های طیفی Vis-NIR نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت کربنات‌ها، ب: منحنی حذف پیوستار مربوطه

Figure(2) a: Vis-NIR Spectral curves of soil samples contain different amount of carbonates, b: Continuum-removed (CR) reflectanc. H: Hematite

نشان می‌دهد که در این محدوده شدت بازتاب با افزایش میزان CaCO_3 افزایش می‌یابد. این نتایج با یافته‌های دتمه و همکاران (۱۰) مبنی بر افزایش شدت بازتاب به دنبال افزایش CaCO_3 همخوانی دارد. همچنین روند این تغییرات در منحنی‌های طیفی پس از افزودن CaCO_3 از طریق کودهای شیمیایی توسط دتمه و همکاران (۹) تایید شده است.

در این طول موج‌ها با افزایش درصد کربنات‌ها افزایش قابل توجهی در عمق تفرع ویژگی‌های مشخصه دیده می‌شود. طول موج‌های نامبرده یا یافته‌های چانگ‌ون و همکاران (۶) مطابقت دارند. به‌طور کلی می‌توان گفت که افزایش میزان کربنات تغییر شکل منحنی‌های طیفی را بدنبال داشته است. علاوه بر ویژگی‌های جذب، CaCO_3 همچنین پیک‌هایی در محدوده‌ی $1280-1200 \text{ cm}^{-1}$



شکل (۳) منحنی‌های طیفی mid-IR نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت کربنات

Figure (3) a: mid-IR Spectral curves of soil samples contain different amount of carbonates

ضریب تبیین و ریشه دوم میانگین مربعات خطای پیش‌بینی CaCO_3 را به ترتیب ۰/۶۹ و ۱/۳۴ گزارش نمود. ریز و اسمیت^۲ (۲۲) در آمریکا ضریب تبیین ۰/۸۳ ($\text{RPD}=2/5$) و خیامیم و همکاران (۱۸)، ضریب تبیین ۰/۵۴ در خاک‌های استان اصفهان را برای تخمین کربنات‌ها از طیف Vis-NIR گزارش دادند.

در شکل ۴، نمودار پراکنش ۱:۱ مقادیر کربنات پیش‌بینی شده در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده در مجموعه واسنجی و اعتبارسنجی بهترین مدل برآورد با استفاده از داده‌های محدوددهی طیفی Vis-NIR (مدل SVM با استفاده از داده‌های خام طیفی) ارائه شده است. گمز و همکاران (۱۴)، در جنوب فرانسه ضریب تبیین مدل PLSR در پیش‌بینی CaCO_3 از محدوددهی طیفی Vis-NIR را ۰/۹۷ ($\text{RPD}=6/06$) گزارش نمودند.

جدول ۳ عملکرد مدل‌های پیش‌بینی کننده کربنات‌های خاک با استفاده از داده‌های طیفی محدوددهی mid-IR را تحت روش‌های مختلف پیش‌پردازش در دو مجموعه داده واسنجی و اعتبارسنجی نشان می‌دهد؛ از این میان مدل PLSR در ترکیب با روش پیش‌پردازش منحنی حذف پیوستار بهترین عملکرد را در پیش‌بینی کربنات‌ها ارائه نموده ($\text{RMSE}=4/5$ و $\text{R}^2=0/86$) و با توجه به میزان

پیش‌بینی کربنات‌ها

جدول ۲ عملکرد هر کدام از مدل‌های پیش‌بینی کننده کربنات‌ها با استفاده از داده‌های طیفی محدوددهی Vis-NIR را تحت روش‌های مختلف پیش‌پردازش در هر یک از مجموعه داده‌های واسنجی و اعتبارسنجی نشان می‌دهد. در همه‌ی مدل‌های مورد استفاده در پژوهش حاضر استفاده از اطلاعات طیف خام (بدون اعمال پیش‌پردازش) بهترین کارایی را در پیش‌بینی کربنات‌ها در مجموعه داده اعتبارسنجی در پی داشته است. از میان چهار مدل برازش یافته مدل SVM بهترین ($\text{RMSE}=8/14$) RF و مدل ($\text{R}^2=0/81$, $\text{RMSE}=5/36$)، پایین‌ترین کارایی را در ترکیب با اطلاعات خام طیفی داشته است. همچنین نتایج حاکی از آن است که ترکیب داده‌های خام طیفی با سه مدل PLSR، SVM و GPR پیش‌بینی کاملاً دقیق ($\text{RPD}>2$) و مدل RF کارایی قابل قبولی ($\text{RPD}>1/4$) در برآورد کربنات‌ها را باعث شده است. طبق برخی پژوهش‌ها، SVM یک روش یادگیری بانظارت و غیرپارامتریک است و از این جهت نسبت به سایر روش‌های کالیبراسیون متفاوت بوده و می‌تواند بر مشکلات دیگر روش‌ها که از گرایش بالقوه آن‌ها به بیش‌برازش (over-fitting) اطلاعات بازمی‌گردد، غلبه کند (۱۳،۳۰). بن دور و بنین^۱ (۲)،

2- Reeves and Smith

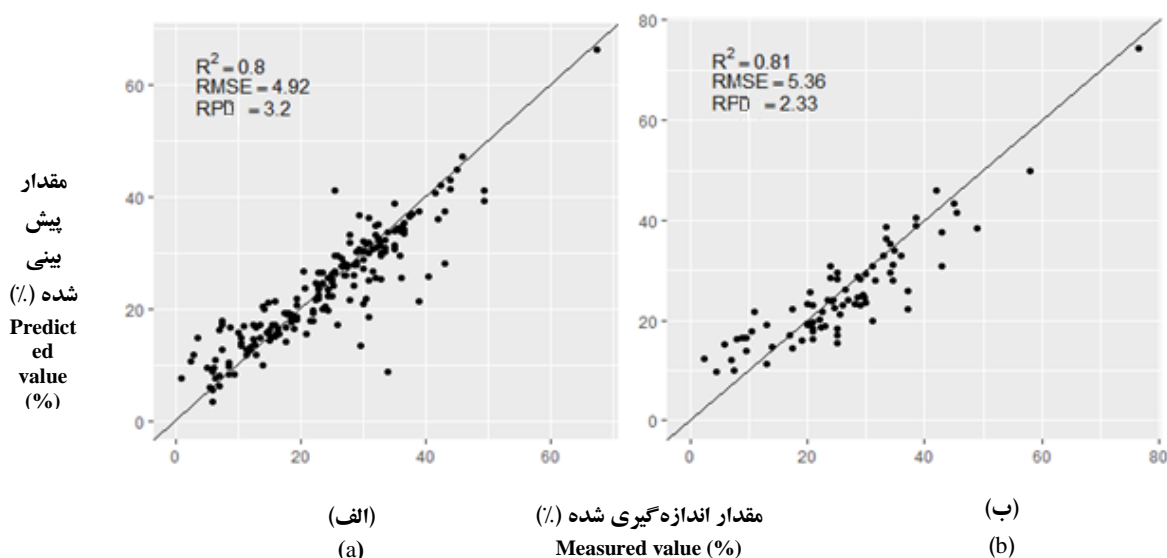
1- Ben-Dor and Banin

RPD، این مدل، برآورد کاملاً دقیقی ($RPD > 3/6$) عملکرد مدل PLSR نسبت به استفاده از داده‌های خام نشان داشته است. این نتایج حاکی از آن است که استفاده از روش پیش‌پردازش حذف پیوستار موجب بهبود طیفی بوده است.

جدول (۲) عملکرد مدل‌های پیش‌بینی کربنات‌ها در محدوده Vis-NIR تحت روش‌های مختلف پیش‌پردازش طیفی
Table (2) The performance of carbonates prediction models in the Vis-NIR range under various spectral preprocessing methods

مدل Model	روش پیش‌پردازش Preprocessing method	واسنجی (n: ۱۹۱) Validation(n: 191)			اعتبارسنجی (n: ۸۱) Calibration (n: 81)		
		R ²	RMSE	RPD	R ²	RMSE	RPD
رگرسیون حداقل مربعات جزئی PLSR	طیف خام	0.78	5.19	3.04	0.81	5.41	2.31
	Detrend	0.79	5.19	2.94	0.77	5.97	2.01
	CR	0.81	5.03	2.93	0.65	6.77	2.19
	SGD	0.85	4.32	3.34	0.79	5.45	2.85
	SNV	0.85	4.36	3.72	0.76	6.05	2.31
	MSC	0.82	4.92	3.05	0.64	6.77	2.07
	NOR.	0.78	5.27	2.89	0.79	5.54	2.80
ماشین بردار پشتیبان SVM	طیف خام	0.80	4.92	3.20	0.81	5.36	2.33
	Detrend	0.99	1.15	13.14	0.47	9.47	1.56
	CR	0.99	1.12	2.93	0.65	6.77	2.19
	SGD	0.99	1.08	13.29	0.60	7.95	1.95
	SNV	0.98	1.79	9.06	0.73	6.92	2.02
	MSC	0.98	1.69	8.86	0.60	7.61	1.84
	NOR.	0.97	2.07	7.35	0.65	7.44	2.08
جنگل تصادفی RF	طیف خام	0.35	8.98	1.75	0.60	8.14	1.54
	Detrend	0.23	9.89	1.54	0.36	9.79	1.32
	CR	0.34	9.58	1.54	0.38	8.77	1.69
	SGD	0.44	8.64	1.69	0.59	7.71	2.01
	SNV	0.24	9.73	1.67	0.19	10.84	1.29
	MSC	0.34	9.34	1.61	0.11	10.79	1.30
	NOR.	0.18	10.13	1.51	0.31	9.98	1.55
رگرسیون فرآیند گاوسی GPR	طیف خام	0.79	5.11	3.09	0.81	5.55	2.25
	Detrend	0.98	1.73	8.83	0.71	6.56	1.83
	CR	1.00	0.31	3.48	0.45	10.01	1.48
	SGD	1.00	0.08	1.86	0.54	8.83	1.76
	SNV	0.95	2.59	6.28	0.76	6.09	2.30
	MSC	0.95	2.56	5.85	0.63	7.17	1.95
	NOR.	0.95	2.63	5.80	0.69	6.96	2.23

R²: ضریب تبیین، RMSE: میانگین مربعات خطا، RPD: انحراف پیش‌بینی باقیمانده، CR: منحنی حذف پیوستار، SGD: فیلتر ساویتزی و گلائی، SNV: متغیر نرمال استاندارد، MSC: تصحیح پخشیده چندگانه، NOR: نرمالسازی



شکل (۴) نمودار پراکنش ۱:۱ مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده کربنات‌ها در مجموعه داده (الف) واسنجی و (ب) اعتبارسنجی

بهترین مدل برآورد کربنات‌ها (SVM) با استفاده از داده‌های محدوده‌ی طیفی Vis-NIR

Figure (4) 1:1 Distribution chart of measured and predicted value of carbonates of calibration and validation data set of the best soil carbonates estimation model (SVM) using Vis-NIR spectral range data

بر اساس نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، محدوده‌ی طیفی mid-IR در پیش‌بینی کربنات‌های خاک عملکرد به مراتب بهتری را نسبت به محدوده‌ی Vis-NIR ارائه نموده است. مک کارتی و همکاران^۲ (۱۹)، در ایالات متحده ویژگی‌های طیفی دو محدوده Vis-NIR و mid-IR با استفاده از مدل PLSR نمونه‌های خاک را قبل و بعد از حذف کربنات‌ها بررسی نمودند. مقایسه قابلیت این دو محدوده‌ی طیفی در برآورد میزان کربن غیرآلی نشان داد که mid-IR عملکرد بهتری (RMSE=۲/۲ و $R^2=۰/۹۹$) نسبت به Vis-NIR (RMSE=۱/۱ و $R^2=۰/۹۶$) داشته است. به عقیده آن‌ها وجود برخی طیف‌های پرت در اطلاعات طیفی Vis-NIR و عدم تشخیص آن‌ها در طیف mid-IR دلیل این تفاوت عملکرد بوده است. ترا و همکاران^۳ (۲۹)، نیز در برزیل از مدل ماشین بردار پشتیبان به منظور برآورد خصوصیات خاک از اطلاعات طیفی دو محدوده‌ی Vis-NIR و mid-IR استفاده نمودند.

منحنی حذف پیوستار یکی از روش‌های نرمال‌سازی و بارز کردن منحنی‌های طیفی است که با به حداقل رساندن و یا حذف مقادیر جذب ناخواسته و عوامل نامشخص در منحنی‌های طیفی حداکثر جذب را بارزتر نموده و به تبع شناسایی و مقایسه پدیده‌های جذبی معین با سهولت و دقت بیشتری انجام می‌شود (۷). از طرف دیگر، شاید عملکرد بالای مدل PLSR به این دلیل است که می‌تواند به‌طور مؤثری ارتباط خطی بین اطلاعات طیفی و اجزای شیمیایی تشکیل‌دهنده‌ی خاک را تبدیل به مدل نماید و به همین دلیل در چند دهه اخیر، به‌عنوان پرکاربردترین روش واسنجی در تخمین ویژگی‌های خاک شناخته شده است. چانگ‌ون و همکاران (۶) در چین ضریب تبیین مدل PLSR در تخمین کربنات‌ها از اطلاعات محدوده طیفی mid-IR را $۰/۹۴$ (RPD=۲/۴۳)، جانیک و اسکیمستات (۱۷)، در استرالیا $۰/۹۴$ ، ریورز و اسمیت (۲۲) در آمریکا $۰/۹۳$ (RMSE=۰/۳۲ و RPD=۳/۹) و تترز و همکاران^۱ در اتریش $۰/۹۷$ گزارش نمودند (۲۸).

2- McCarty *et al.*
3- Terra *et al.*

1- Tatzber *et al.*

جدول (۳) عملکرد مدل‌های پیش‌بینی کربنات‌ها در محدوده mid-IR تحت روش‌های مختلف پیش‌پردازش طیفی
Table (3) The performance of carbonates prediction models in the mid-IR range under various spectral preprocessing methods

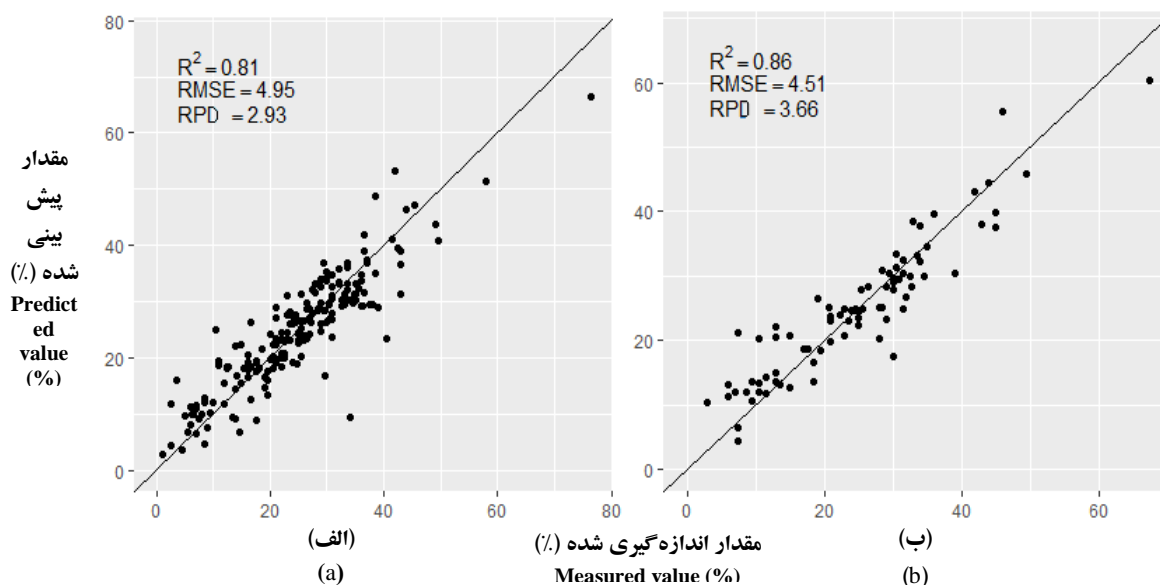
مدل model	روش پیش‌پردازش Preprocessing method	واسنجی (n: ۱۹۱) Validation(n: 191)			اعتبارسنجی (n: ۸۱) Calibration (n: 81)		
		R ²	RMSE	RPD	R ²	RMSE	RPD
رگرسیون حداقل مربعات جزئی PLSR	طیف خام	0.83	4.84	3.21	0.76	5.08	2.85
	Detrend	0.84	4.70	3.14	0.75	5.57	2.42
	CR	0.81	4.88	2.97	0.86	4.51	3.66
	SGD	0.85	4.54	3.30	0.83	4.44	3.15
	SNV	0.84	4.64	3.07	0.71	5.80	2.76
	MSC	0.83	4.70	3.25	0.80	5.34	2.71
	NOR.	0.85	4.28	3.16	0.74	6.26	2.76
ماشین بردار پشتیبان SVM	طیف خام	0.99	1.10	14.05	0.63	6.71	2.16
	Detrend	0.84	4.70	3.14	0.75	57.5	2.42
	CR	0.99	1.06	13.66	0.69	18.7	2.30
	SGD	0.99	1.12	13.37	0.71	5.69	2.46
	SNV	0.99	1.09	13.09	0.64	6.37	2.51
	MSC	0.99	1.09	14.05	0.73	6.46	2.25
	NOR.	0.99	1.05	12.94	0.67	7.14	2.42
جنگل تصادفی RF	طیف خام	0.62	7.53	2.06	0.72	5.67	2.56
	Detrend	0.84	4.70	3.14	0.75	5.57	2.42
	CR	0.72	6.05	2.40	0.85	5.53	3.09
	SGD	0.74	6.22	2.41	0.83	4.75	2.95
	SNV	0.77	5.76	2.42	0.68	6.02	2.66
	MSC	0.74	5.94	2.57	0.78	5.52	2.63
	NOR.	0.79	5.23	2.59	0.73	6.50	2.66
رگرسیون فرآیند گاوسی GPR	طیف خام	0.99	1.33	11.68	0.66	6.32	2.29
	Detrend	1.00	0.22	67.44	0.67	6.70	2.02
	CR	1.00	0.29	49.90	0.68	7.33	2.25
	SGD	1.00	0.01	10.63	0.69	6.04	2.32
	SNV	1.00	0.30	47.27	0.63	6.52	2.45
	MSC	1.00	0.35	43.24	0.73	6.42	2.26
	NOR.	1.00	0.47	28.84	0.69	7.04	2.46

R²: ضریب تبیین، RMSE: میانگین مربعات خطا و RPD: انحراف پیش‌بینی باقیمانده، CR: منحنی حذف پیوستار، SGD: فیلتر ساویتری و گلای، SNV: متغیر نرمال استاندارد، MSC: تصحیح پخشیده چندگانه، NOR: نرمالسازی

مقایسه با Vis-NIR شاید به این حقیقت بازگردد که نوسانات بنیادین ملکولی اجزای خاک در محدوده‌ی mid-IR رخ داده و به تبع حاوی اطلاعات دقیق‌تری است در حالی که تنها همپوشانی و اختلاط آن‌ها در محدوده‌ی Vis-NIR شناسایی می‌شود.

شکل ۵، نمودار پراکنش ۱:۱ مقادیر کربنات‌های پیش‌بینی شده در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده در مجموعه واسنجی و اعتبارسنجی ترکیب مدل PLSR و روش پیش‌پردازش CR (به‌عنوان بهترین مدل برآورد) با استفاده از داده‌های محدوده‌ی طیفی mid-IR را ارائه نموده است. همانطور که در این شکل و در جدول ۳ مشاهده می‌شود، ترکیب مدل و روش پیش‌پردازش یاد شده کارایی بالایی ($R^2=0/86$, $RMSE=4/51$, $RPD=3/66$) برای تخمین کربنات‌ها در خاک‌های مورد مطالعه نشان داده‌اند.

نتایج نشان داد که از لحاظ آماری مدل‌های طیف mid-IR برای ۶۰ درصد از ویژگی‌های خاک از جمله رس، شن، کلسیم، منیزیم، pH و کربن آلی عملکرد بهتری نشان داده است. آن‌ها معتقدند که رابطه بین تابش‌های الکترومغناطیس با ویژگی‌های خاک با شدت بیشتری در محدوده‌ی mid-IR در مقایسه با آنچه در طیف Vis-NIR حاصل می‌شود رخ می‌دهد. طبق نظر آن‌ها، شاید دلیل این امر وجود انواع متفاوتی از برهمکنش‌های میکروسکوپی ناشی از ارتعاشات بنیادین ملکولی است که منجر به بروز باندهای بنیادین کانی‌ها و اجزای آلی در محدوده‌ی ۲۵۰۰-۲۵۰۰۰ نانومتر می‌شود. ریورز و همکاران (۲۲) در آمریکا نیز عملکرد بهتر طیف mid-IR نسبت به Vis-NIR ($R^2=0/93$, $RMSE=0/23$, $RPD=3/9$) در تخمین کربنات‌های خاک را گزارش نمودند. به عبارت دیگر، عملکرد بهتر mid-IR در



شکل (۵) نمودار پراکنش ۱:۱ مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده کربنات‌ها در مجموعه داده (الف) واسنجی و (ب) اعتبارسنجی بهترین مدل برآورد کربنات‌ها (PLSR) با استفاده از داده‌های محدوده‌ی طیفی mid-IR

Figure (5) 1:1 Distribution chart of the measured and predicted value of carbonates of calibration and validation data set of the best soil carbonates estimation model (PLSR) using Vis-NIR spectral range data

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، ارزیابی قابلیت اطلاعات طیفی خاک در دو محدوده ی مرئی-مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز میانی برای برآورد کربنات‌ها به‌عنوان یکی از اجزای کلیدی موثر بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها (به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک) صورت گرفت. پس از ثبت اطلاعات طیفی، روش‌های مختلف پیش‌پردازش روی آن‌ها اجرا و چهار مدل رگرسیونی برای تخمین کربنات‌های خاک برازش یافته و سه مولفه‌ی ضریب تبیین (R^2)، ریشه دوم میانگین مربعات خطا (RMSE) و انحراف پیش‌بینی باقیمانده (RPD) برای مقایسه عملکرد آن‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که بهترین برآورد مدل‌های بکار رفته در محدوده طیفی مرئی-مادون قرمز نزدیک مربوط به مدل SVM و در محدوده مادون قرمز میانی مربوط به مدل PLSR بوده است. هر دو مدل یاد شده کارایی زیادی در پیش‌بینی کربنات‌ها در خاک‌های مورد بررسی نشان دادند ($RPD > 2$). همچنین، طیف mid-IR در ترکیب با روش پیش‌پردازش مناسب، به مراتب قوی‌تر عمل نمود در حالی که نوع روش پیش‌پردازش بر اطلاعات طیفی محدوده‌ی Vis-NIR چندان موثر نبود. بر اساس نتایج

به‌دست آمده، محدوده‌ی طیفی mid-IR در پیش‌بینی کربنات‌های خاک عملکرد به مراتب بهتری را نسبت به محدوده‌ی Vis-NIR ارائه نموده است. بنابراین به نظر می‌رسد که روش طیف‌سنجی به خوبی می‌تواند جایگزین روش‌های مرسوم اندازه‌گیری کربنات‌های خاک که بعضاً پرهزینه، وقت‌گیر و مخرب هستند باشد. با این حال با توجه به تغییرپذیری مکانی و زمانی ویژگی‌های خاک و همچنین تنوع بسیار زیاد مدل‌ها و روش‌های پیش‌پردازش طیفی، بررسی قابلیت این تکنیک در سایر نقاط با سایر روش‌های پیش‌پردازش و مدل‌های پیش‌بینی کننده ضروری است.

سپاس‌گزاری

تمامی مراحل استخراج اطلاعات طیفی و آنالیزهای ذکر شده در مطالعه حاضر طی فرصت مطالعاتی نویسنده اول در گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ESALQ ساتوپائولو-برزیل انجام گرفت که بدین وسیله مراتب قدردانی از ایشان به عمل می‌آید. از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور با شماره طرح ۹۸۰۰۷۸۷۴ تشکر و قدردانی می‌گردد.

منابع

- Allison, L.E., and Morse, J.W. 1965. Carbonate. In C. A. Black et al. (ed). Methods of soil analysis, part 2. Agronomy, 9: 1379-1400.
- Ben-Dor, E., and Banin, A. 1995. Near infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. Soil Science Society of America Journal, 59: 364-372.
- Breiman, L. 2001. Random forests. Mach. Learn, 45: 5-32.
- Brown, D.J., Shepherd, K.D., Walsh, M.G., Mays, M.D., and Reinsch, T.G. 2006. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. Geoderma, 132: 273-290.

5. Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Maurice, J., and Hurburgh. J.R. 2001. Near- Infrared reflectance spectroscopy – principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65: 480–490.
6. Changwen, D., Zhaoyang, Ma., Jianmin, Z., and Goyne, K.W. 2013. Application of mid-infrared photoacoustic spectroscopy in monitoring carbonate content in soils. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 1167–1175.
7. Curran, P.L., Dungan, J.L. and Peterdon, D.L. 2001. Estimation the foliar biochemical concentration of leaves with reflectance spectrometry: Testing the Kokaly and Clark methodologies. *Remote sensing of Environment*, 76: 349-359.
8. Demattê, J.A.M. 2002. Characterization and discrimination of soils by their reflected electromagnetic energy. *Pesq. agropec. Brasília*, 37: 1445-1458.
9. Demattê, J.A.M., Silva, M.L., Rocha, G.C., Carvalho, L.A.De., Formaggio, A.R., and Firme, L.P. 2005. Variações espectrais em solos submetidos à aplicação de torta de filtro. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 29(3): 317-326.
10. Demattê, J.A.M.; Garcia, G.J., and Prochnow, L.I. 1998. Variações induzidas de atributos químicos e sua influência na reflectância espectral de três solos do estado do Paraná. *R. Bras. Ci. Solo*, 22: 479-490.
11. FAO. 1996. Digital soil map of the world and derived soil properties. Vers. 3.5., Nov, 1995. FAO, Rome.
12. FAO/UNDP. 1972. Calcareous Soils. Report of the Regional Seminar on Reclamation and Management of Calcareous Soils. 27 November–2 December, Cairo. Egypt.
13. Gholizadeh, A., Borůvka, L., Saberioon, M.M., Kozák, J., Vašát, R., and Němeček, K. 2015. Comparing different data preprocessing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. *Soil and Water Research*, 10: 218–227.
14. Gomez, C., and Coulouma, G. 2018. Importance of the spatial extent for using soil properties estimated by laboratory VNIR/SWIR spectroscopy: Examples of the clay and calcium carbonate content. *Geoderma*, 330: 244–253.
15. Hunt, G.R., and Salisbury, J.W. 1971. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: II. Carbonates. *Modern Geology*, 2: 23-30.
16. Janik, L.J., Merry, R.H., and Skjemstad, J.O. 1998. Can mid-infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38: 681–696.
17. Janik, L.J., and Skjemstad, J.O. 1995. Characterization and analysis of soils using midinfrared partial least- squares. 2. Correlations with some laboratory data. *Australian Journal of Soil Research*, 33: 637–650.
18. Khayamim, F., Wetterlind, J., Khademi, H., Jean Robertson, A.H., Faz Cano, A., and Stenberg, B. 2015. Using visible and near infrared spectroscopy to estimate carbonates

- and gypsum in soils in arid and sub-humid regions of Isfahan, Iran. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 23: 155–165.
19. McCarty, G.W., Reeves, J.B., Reeves, V.B., Follett, R. F., and Kimble J.M. 2002. Mid-Infrared and Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for Soil Carbon Measurement. *Soil Science Society of America Journal*, 66: 640-646.
 20. Minasny, B., Tranter, G., McBratney, A.B., Brough, D., and Murphy, B.W. 2009. Regional transferability of mid-infrared 106 Agron. Colomb. 33(1) 2015 diffuse reflectance spectroscopic prediction for soil chemical properties. *Geoderma*, 153, 155-162.
 21. Neal, R.M. 1997. Monte carlo implementation of gaussian process models for bayesian regression and classification, University of Toronto, Toronto: Department of Statistics and Department of Computer Science, Technical report no, 9702.
 22. Reeves, J.B., and Smith, D.B. 2009. The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major- and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. *Applied Geochemistry* 24: 1472–1481.
 23. Rinnan, A., Van den Berg, F., and Engelsen, S.B. 2009. Review of the most common preprocessing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28: 1201–1222.
 24. Schwertmann, U. 1993. Relations between iron oxides, soil color and soil formation. In J, M, Bigham and E. J. Ciolcosz (eds): *Soil colors*. (pp. 51-69). Soil Science Society of America, Madison.
 25. Soil Survey Staff. (2014). *Keys to Soil Taxonomy*, twelfth ed. USDA Natural Resources Conservation Service, USA.
 26. Spielvogel, S., Knicker, H., and Kogel-Knabner, I. 2004. Soil organic matter composition and soil lightness. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167: 545-555.
 27. Summers, D., Lewis. M., Ostendorf, B., and Chittleborough, D. 2011. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. *Ecol. Indic. Journal*. 11: 123-131.
 28. Tatzber, M., Mutsch, F., Mentler, A., Leitgeb, E., Englisch, M., and Gerzabek, M. H. 2010. Determination of Organic and Inorganic Carbon in Forest Soil Samples by Mid-Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares Regression. *Applied Spectroscopy*, 10(64):1167-1175.
 29. Terra, F.S., Demattê, J.A.M., and Viscarra Rossel, R.A. 2015. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: comparing Vis–NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma*, 255–256: 81–93.
 30. Vapnik V.N. 1995. *The Nature of Statistical Learning Theory*. New York, USA: Springer-Verlag.

31. Viscarra Rossel, R.A., Cattle, S.R., Ortega, A., and Fouad, Y. 2009. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 150, 253–266.
32. Volkan Bilgili, A., Van, H.M.Es, Akbas, F., Durak, A., and Hively. W.D. 2009. Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey. *Journal of Arid Environments*, 74: 229–238.
33. Wold, S., Martens, H. and Wold, H. 1983. The multivariate calibration method in chemistry solved by the PLS Method. In Ruhe A, Kagstrom B. (eds.) *Proceedings of the Conference on Matrix Pencils, Lecture Notes in Mathematics*. Springer-Verlag, Heidelberg. pp. 286–293.