

امکان سنجی برآورد شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های جنگلی آکاسیایکتوریا با روش طیف‌سنجی مرئی و مادون قرمز نزدیک

چکیده

آهن از عناصر غذایی ضروری گیاهان است که به شکل‌های مختلف در خاک وجود دارد و فراهمی و نقش آن در خاک و محیط‌زیست به توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی آن بستگی دارد. بنابراین اندازه‌گیری دقیق شکل‌های آهن اهمیت ویژه‌ای دارد. روش‌های معمول آزمایشگاهی سخت، گران و زمان‌بر هستند و لازم است از روش‌های جدید که مشکلات مذکور را نداشته باشند استفاده شود. روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در مقایسه با روش‌های سنتی آزمایشگاهی، سریع، غیرمخرب و کم‌هزینه است. هدف این مطالعه، برآورد شکل‌های شیمیایی آهن خاک با استفاده از داده‌های بازتاب طیفی در محدوده مرئی-مادون قرمز نزدیک با روش‌های رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) و رگرسیون چندمتغیره خطی گام‌به‌گام و در نهایت توسعه توابع انتقالی طیفی بود. پس از اندازه‌گیری شکل‌های شیمیایی آهن و بازتاب طیفی ۱۳۰ نمونه خاک، ابتدا از مدل‌سازی PLSR برای پیش‌بینی شکل‌های آهن و شناسایی باندهای طیفی مؤثر استفاده شد. باندهای انتخاب‌شده براساس مقادیر انحراف معیار ضرایب رگرسیون، به مدل SMLR وارد شدند تا توابع طیفی ساده و کاربردی توسعه یابند. مدل‌ها با داده‌های آموزش ساخته‌شده و با داده‌های آزمون اعتبارسنجی شدند. برای ارزیابی مدل‌ها از ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین استفاده شد. مقادیر R^2 اعتبارسنجی مدل‌های PLSR به ترتیب برای آهن کربناتی، آهن تبادل، آهن متصل به ترکیبات آلی، اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن بلوری، آهن متصل به اکسیدهای منگنز، آهن باقی‌مانده و آهن کل ۰/۶۷، ۰/۶۸، ۰/۵۹، ۰/۵۱ و ۰/۵۴ بودند. مقادیر برای توابع طیفی مبتنی بر SMLR ۰/۴۱، ۰/۵۵، ۰/۴۴، ۰/۴۱، ۰/۶۵، ۰/۵۳، ۰/۴۸ و ۰/۴۸ بودند. هرچند کارایی PLSR بهتر از توابع طیفی بود، اما در برخی ویژگی‌ها تفاوت چشمگیر نبود. بنابراین طیف‌سنجی Vis-NIR ترکیب‌شده با مدل‌های رگرسیونی به‌ویژه PLSR روشی مؤثر، کم‌هزینه و غیرمخرب برای برآورد شکل‌های آهن خاک است. پیشنهاد می‌شود توابع طیفی توسعه‌یافته پیش از کاربرد در خاک‌های غیرآهکی، اعتبارسنجی شوند.

کلمات کلیدی: خاک آهکی، رگرسیون چند متغیره خطی، رگرسیون حداقل مربعات جزئی، توابع انتقالی طیفی، داده‌های بازتاب طیفی مرئی و مادون قرمز نزدیک

Feasibility of Estimating Chemical Forms of Iron in *Acacia victoriae* Forest Soils Using Visible and Near-Infrared Spectroscopy

Abstract

Iron is an essential plant nutrient whose availability and environmental role depend on the distribution of its chemical forms in soil, making accurate measurement important. Conventional laboratory methods are difficult, costly, and time-consuming, so new approaches are needed. Visible and near-infrared (Vis-NIR) spectroscopy is rapid, non-destructive, and cost-effective. This study aimed to estimate soil iron forms using Vis-NIR reflectance data with partial least squares regression (PLSR) and stepwise multiple linear regression (SMLR) to develop spectral transfer functions. After measuring iron forms and spectral reflectance of 130 soil samples, PLSR was used to predict iron forms and identify effective spectral bands. Selected bands were then entered into SMLR to develop simple spectral functions. Models were calibrated with training data and validated with test data using R^2 , RMSE, and mean error. Validation R^2 values for PLSR models were: carbonate-bound iron (0.37), exchangeable iron (0.63), organic-bound iron (0.53), amorphous iron oxides (0.67), crystalline iron oxides (0.68), manganese oxide-bound iron (0.59), residual iron (0.51), and total iron (0.54). For SMLR-based functions, values were 0.41, 0.55, 0.44, 0.41, 0.65, 0.53, 0.48, and 0.48, respectively. Although PLSR outperformed SMLR, the difference was not substantial for some properties. Thus, Vis-NIR spectroscopy combined with regression models, especially PLSR, is an effective, low-cost, non-destructive method for estimating soil iron forms. The developed spectral functions should be validated before use in non-calcareous soils.

Keywords: Calcareous Soil, Multiple Linear Regression, Partial Least Squares Regression, Spectral Transfer Functions, Visible and Near-Infrared Spectral Reflectance Data

Extended Abstract

Introduction and Goal

Iron is one of the most important essential nutrients for plant growth. In soil, iron can exist in various forms depending on conditions, ranging from soluble forms to precipitates or other forms bound to different compounds. The distribution of these different iron forms in soil is important for both plant growth and environmental considerations. Numerous soil-related and external factors directly and indirectly influence the chemical forms of iron in the soil. One factor affecting the distribution of iron's chemical forms is land use type, as well as the type of vegetation present in the soil. Chemical forms of iron can have various effects on soil properties and the environment. For instance, iron oxides contribute to the protection of organic matter

from decomposition and enhance the stabilization of soil organic carbon. Plant-available iron depends on the relative distribution of its different chemical forms in soil. Accurately measuring bioavailable iron in soils is crucial for assessing soil conditions and enabling precision agriculture. Traditional laboratory methods for determining the chemical forms of iron are often laborious, expensive, and time-intensive. Therefore, there is a clear need to develop new, simple, and rapid alternatives. Compared with traditional laboratory methods, visible (Vis) and near-infrared (NIR) spectroscopy is rapid, non-destructive, and cost-effective. Therefore, the objective of this study was to estimate the chemical forms of soil iron using Vis-NIR spectral reflectance data via partial least squares regression (PLSR) and stepwise multiple linear regression (SMLR), and ultimately to develop simple, applicable spectral transfer functions (STFs).

Materials and Methods

The present study was conducted in an *Acacia victoriae* plantation forest near Galkuyeh Village, within the Zarindasht County area, in the southeastern part of Fars Province. The study area is part of the larger Banaruyeh watershed, a small portion of Tang-e Charkhi (Tammab-e Fars) and Kol-e Mehran, and a small part of the Mond River basin (Tammab-e Iran). In the present study, a total of 130 surface soil samples (2 kg each) were collected from a depth of 0–30 cm using a random-systematic sampling method. Out of these, 50 samples were taken from within the canopy cover (shadows) and 50 samples from outside the canopy cover of *Acacia victoriae* forest trees aged 18–20 years. Additionally, 30 samples were collected from surrounding land uses adjacent to the forest, including rangeland, rainfed farmland, irrigated cropland, and irrigated orchard land (10, 10, 5, and 5 samples, respectively). The location of each sampling point was recorded using a Global Positioning System (GPS). The soil samples were packaged in plastic bags, labeled, and transferred to the laboratory. After air-drying the soil samples through a 2-mm sieve, they were used to determine physical and chemical properties, chemical forms of iron, and to perform Vis-NIR spectroscopy using standard methods. In this study, PLSR modeling was initially applied to predict different chemical forms of soil iron using spectral reflectance bands in the Vis-NIR range. The results of this model were analyzed to identify and select the most influential and significant single spectral bands. Regression coefficients \pm standard deviation (SD) were used to standardize and select the most important wavelengths. Subsequently, all identified effective single spectral bands for each target variable were entered into multiple linear regression (MLR) models as independent predictor variables for developing simple and practical STFs. Following data normalization using transformation methods, PLSR and MLR models were developed with training datasets to predict different soil iron forms, and the models were validated using independent test datasets. Model performance was evaluated using the coefficient of determination (R^2), root mean square error (RMSE), and mean error (ME). All regression modeling steps were carried out using Unscrambler X software, version 7.9.

Results and Discussion

The results showed that the inverse carbonate-bound iron, logarithm of exchangeable iron, inverse organically-bound iron, logarithm of amorphous iron oxides, logarithm of crystalline iron oxides, logarithm of manganese oxide-bound iron, logarithm of residual iron, and logarithm of total iron were estimated with R^2 values of 0.37, 0.63, 0.53, 0.67, 0.68, 0.59, 0.51, and 0.54 using PLSR; and 0.41, 0.55, 0.44, 0.41, 0.65, 0.53, 0.48, and 0.48 using STFs based on MLR models and Vis-NIR spectral bands. The study indicated that although PLSR generally outperformed STF-based MLR models in estimating most soil iron chemical forms, the performance difference was not substantial in some cases. Therefore, the developed STFs can be used for an acceptable estimation of certain iron fractions.

Conclusion and Recommendations

The findings of this research demonstrate that combining Vis-NIR spectroscopy with advanced regression models such as PLSR is an effective tool for estimating different chemical forms of soil iron. Vis-NIR spectroscopy can serve as an indirect, cost-effective, and non-destructive method for estimating soil iron fractions. It is recommended that the STFs developed in this study be tested and validated before application in other environments (e.g., non-calcareous soils).

مقدمه

خاک مهم‌ترین منبع عناصر غذایی کم‌مصرف برای تغذیه گیاهان است. هرگونه کمبود یا مازاد عناصر غذایی کم‌مصرف در خاک، رشد گیاهان را محدود خواهد کرد (خرمی زاده و همکاران ۲۰۱۴). آهن یکی از عناصر اصلی تشکیل‌دهنده پوسته جامد زمین و از عناصر ضروری برای رشد گیاهان است. آهن نقش مهمی در تثبیت کربن آلی خاک دارد که از طریق جذب، رسوب هم‌زمان یا تجمع انجام می‌شود (زوکسین و همکاران ۲۰۲۲). آهن می‌تواند جذب نیتروژن، فسفر و سایر عناصر را در گیاهان تنظیم کند و در نتیجه فرایندهای متابولیکی مختلف مورد نیاز برای رشد و نمو گیاه را تقویت کند (ونژو و همکاران ۲۰۲۵). اکسیدهای آهن به جلوگیری از تخریب مواد آلی و افزایش ماندگاری کربن آلی در خاک کمک می‌کنند (چی ۲۰۲۲). همانند سایر عناصر، آهن می‌تواند با اجزای مختلف خاک پیوند یابد که این اجزاء توانایی متفاوتی در نگهداشت و رهاسازی آهن دارند. این عنصر می‌تواند با سیلیکاتی اولیه یا کانی‌های ثانویه مانند کربنات‌ها، فسفات‌ها و سولفیدها یافت شود و یا در مواد بی‌شکل مانند اکسیدهای منگنز محبوس گردد (پاشاپور و همکاران ۱۳۹۵).

در حال حاضر تجمعات آهن علاوه بر مطالعات پیدایش خاک، از دیدگاه محیط‌زیست نیز مورد توجه می‌باشد (عبدلی و همکاران ۱۳۹۷). فراهمی آهن برای گیاهان به توزیع نسبی شکل‌های مختلف شیمیایی آن در خاک بستگی دارد که البته خود تابعی از ویژگی‌های خاک است. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به مقدار بی‌کربنات محلول و کربنات کلسیم معادل فعال، پهاش خاک، پتانسیل اکسیداسیون و احیا، رطوبت خاک و مواد آلی اشاره نمود. کمبود آهن در خاک‌های با پهاش بالا و خاک‌های آهکی مناطق خشک شایع است (پاشاپور و همکاران ۱۳۹۵). از طرفی اندازه‌گیری دقیق آهن قابل استفاده در خاک برای ارزیابی شرایط خاک و کشاورزی دقیق از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (رائول و همکاران ۲۰۱۸).

امروزه نیاز جهانی به جمع‌آوری اطلاعات مکانی خاک به‌منظور پایش محیط‌زیست، مدل‌سازی و مدیریت مکانی خاک وجود دارد. جمع‌آوری اطلاعات مکانی خاک از سطح وسیع، نیازمند روش‌های جدیدی است که به‌صورت ساده، ارزان و در حداقل زمان ممکن بتواند اطلاعات چندین خصوصیت را به‌طور هم‌زمان تعیین نماید. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش طیف‌سنجی اشاره کرد (رحمتی و همکاران ۱۴۰۲). مطالعات مبتنی بر طیف‌سنجی به‌تازگی به موضوعی مفید و کاربردی در علوم خاک تبدیل شده‌اند (واساوا و همکاران ۲۰۱۹). این امر توجه محققان را به کاربرد تکنیک‌هایی جدید جهت افزایش کارایی تجزیه و تحلیل رفتار خاک و یا جایگزین نمودن روش‌های دشوار و پرهزینه آزمایشگاهی، معطوف داشته است. بدین‌جهت به‌کارگیری روش‌های سنجش از نزدیک نظیر فناوری طیف‌سنجی که دارای دقت قابل قبولی می‌باشد جهت تخمین ویژگی‌های خاک مورد توجه پژوهش‌گران علوم خاک قرار گرفته است (رحمتی و همکاران ۱۴۰۲). از دلایل عمده رشد چشم‌گیر این تکنیک مراحل اندک آماده‌سازی نمونه و عدم استفاده از مواد شیمیایی می‌باشد (رسولی و همکاران ۱۳۹۷). در مقایسه با بسیاری از اندازه‌گیری‌های سنتی آزمایشگاهی، طیف‌سنجی در محدوده نور مرئی (VIS) و مادون قرمز (IR) امکان تجزیه و تحلیل سریع، غیرمخرب، کم‌هزینه و ارزان نمونه‌های خاک را فراهم می‌کند (هاپلی و پراتر ۲۰۱۹؛ ژانو و همکاران ۲۰۲۰؛ شو و همکاران ۲۰۱۸). بنابراین، به‌نظر می‌رسد که پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پایه خاک با استفاده از روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی بسیار مفید و سودمند است. مطالعات زیادی در منابع علمی وجود دارد که توانایی روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی را در برآورد ویژگی‌های مختلف خاک نشان می‌دهد (هاپلی و پراتر ۲۰۱۹؛ استواری و همکاران ۲۰۱۸؛ ژانو و همکاران ۲۰۲۰؛ مهر و همکاران ۲۰۲۰؛ پیو و همکاران ۲۰۲۰؛ مظفری و همکاران ۲۰۲۳).

روش طیف‌سنجی با توجه به منحنی‌های بازتاب، به بررسی اطلاعات ترکیبی و ساختاری مولکول‌ها در محدوده‌های خاصی از طول‌موج‌ها مانند مرئی (۳۵۰-۷۰۰ نانومتر) و مادون قرمز نزدیک (۷۰۰-۲۵۰۰ نانومتر) می‌پردازد. زیرا فرکانس‌های پایه‌ای مولکولی مرتبط با اجزای اساسی خاک بیشتر در این دو محدوده قرار می‌گیرد (رسولی و همکاران ۱۳۹۷).

تحلیل و شناسایی باندهای منفرد مؤثر برای پیش‌بینی ویژگی‌های مختلف خاک با روش‌های رایج، به‌دلیل وجود هم‌خطی بین باندهای طیفی دشوار است. بنابراین، روش‌های مختلفی مانند رگرسیون حداقل مربعات جزئی، PLSR (استواری و همکاران ۲۰۱۸)، ماشین‌های بردار پشتیبان، SVM (مظفری و همکاران ۲۰۲۴b)، مدل‌های مبتنی بر منطق فازی (تساکیریدیس و همکاران ۲۰۱۹؛ هیل و همکاران ۲۰۱۹) و شبکه‌های عصبی مصنوعی، ANNs (نور و مودن ۲۰۱۷) برای تجزیه و تحلیل آسان داده‌های طیفی به‌کار گرفته شده‌اند. باید اشاره کرد که برخی از رویکردهای ذکر شده (مانند SVM و ANNs) ماهیت جعبه سیاه دارند (هان و همکاران ۲۰۰۵؛ پارک و همکاران ۲۰۱۰). بنابراین، در منابع علمی نیاز ویژه‌ای برای پیش‌بینی ویژگی‌های مختلف خاک با استفاده از مدل‌های ساده و قابل کاربرد وجود دارد.

روش PLSR از رایج‌ترین روش‌ها برای پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با استفاده از روش طیف‌سنجی است (مظفری و همکاران ۲۰۲۲a). تاکنون مدل‌های متعددی برای پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با استفاده از روش طیف‌سنجی استفاده شده است که از میان آن‌ها مدل PLSR روشی مناسب و کارآمد برای استنتاج روابط خطی بین ویژگی‌های خاک و باندهای طیفی است (نوکیتا و همکاران ۲۰۱۴). با به‌کارگیری PLSR برای تحلیل داده‌های طیفی، می‌توان باندهای منفرد مؤثر و مهم را برای پیش‌بینی ویژگی‌های مختلف خاک شناسایی کرد و مدل‌های ساده چند متغیره خطی، که به توابع انتقالی طیفی (STF) معروف هستند، توسعه داد (مظفری و همکاران ۲۰۲۴a). شایان ذکر است که پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با استفاده از STF ها در مقایسه با پیش‌بینی توسط مدل PLSR، ساده‌تر، کاربردی‌تر، استفاده آسان‌تر و عدم نیاز به استفاده از نرم‌افزارهای کامپیوتری پیچیده است. با توجه به موارد ذکر شده و همچنین ماهیت تجربی توابع رگرسیونی طیفی و تغییرپذیری مکانی و زمانی ویژگی‌های خاک در مناطق مختلف، ضروری است این توابع برای مناطق مختلف و خاک‌های متنوع استخراج و مورد ارزیابی قرار گیرد.

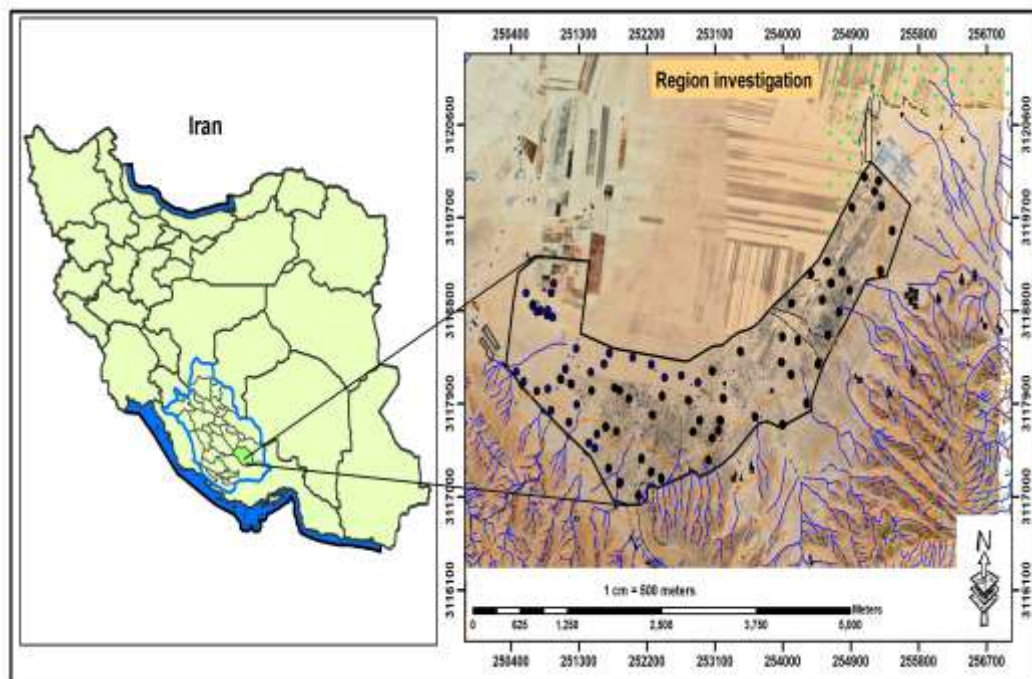
از آن جاکه روش طیفسنجی یک روش ساده، سریع و ارزان است که نیاز به آماده‌سازی کم نمونه‌های خاک دارد و در آن از مواد شیمیایی (که برای سلامت محیطزیست خطرناک است) استفاده نمی‌شود و از طرفی، روش‌های سنتی اندازه‌گیری آزمایشگاهی ویژگی‌های خاک عموماً سخت، زمان‌بر و هزینه‌بر هستند و نیاز به کاربرد مواد شیمیایی دارند، هدف از انجام پژوهش حاضر امکان‌سنجی برآورد شکل‌های مختلف شیمیایی آهن در خاک‌های جنگلی آکاسیا ویکتوریا در شهرستان زرین دشت استان فارس با استفاده از باندهای طیفی در محدوده Vis-NIR بود.

به‌طور ویژه، برآورد برخی از اشکال مختلف آهن خاک به‌وسیله روش طیفسنجی Vis-NIR در مطالعات بسیار محدودی دنبال شده است و برای نخستین بار است که امکان‌سنجی برآورد هشت شکل شیمیایی آهن به‌وسیله این روش در پژوهشی دنبال می‌شود. علاوه بر این، توسعه توابع انتقالی طیفی (STF) تجربی به‌جهت استفاده آسان و سریع از تک‌باندهای مؤثر طیفی برای برآورد ویژگی هدف از نوآوری‌های مهم این پژوهش است. از طرفی مقدار آهن خاک در مناطق گرمسیری در مقایسه با مناطق سردسیر، به‌شدت افت نموده و غالباً شاهد مقادیر بالا و متنوع از اشکال شیمیایی آهن در خاک نمی‌باشیم. مناطق جنگل کاری شده به‌واسطه مقادیر متنوع ماده آلی (به‌دلیل ایجاد کمپلکس با برخی اشکال آهن) در زیر سایه‌انداز گیاهی و خارج از سایه‌انداز می‌تواند بر مقدار برخی از اشکال آهن در خاک تأثیرگذار باشد. از آن جاکه وجود تنوع در مقدار ویژگی هدف در پژوهش‌های مبتنی بر مدل‌سازی ضروری است و این پژوهش در مناطق گرمسیری انجام شده است، بنابراین خاک‌های مناطق جنگل کاری شده می‌توانند انتخاب خوبی برای این منظور باشند. به نظر می‌رسد در مناطق جنگل کاری شده گرمسیری، شاهد بهبود مقادیر آهن کل و ظهور اشکال آهن مفید و قابل جذب باشیم. بنابراین جنگل دست‌کاشت آکاسیا ویکتوریا در منطقه گلکویه شهرستان زرین‌دشت که یکی از بهترین پوشش‌های جنگل مصنوعی ایجادشده در جنوب استان فارس می‌باشد، به این دلیل انتخاب شده است.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

پژوهش حاضر در جنگل دست‌کاشت آکاسیا ویکتوریا، در نزدیکی روستای گلکویه در محدوده شهرستان زرین‌دشت در جنوب شرقی استان فارس انجام شد. منطقه مورد مطالعه بخشی از آبخیز بزرگ بنارویه و بخش کوچکی از تنگ‌چرخ (تماب فارس) و کل‌مهران و بخش کوچکی از مند (تماب ایران) می‌باشد. این منطقه با مساحت ۴۳۶ هکتار در محدوده مختصات جغرافیایی $54^{\circ}27'18''$ تا $54^{\circ}31'05''$ طول شرقی و $28^{\circ}9'18''$ تا $28^{\circ}11'06''$ عرض شمالی گسترش یافته است. ارتفاع منطقه مورد مطالعه از سطح دریا بین ۱۰۸۹ تا ۱۱۰۱ متر و شیب منطقه در محدوده ۱ تا ۵ درصد می‌باشد. براساس آمار هواشناسی، میانگین بارندگی و دمای سالانه در منطقه مورد مطالعه به‌ترتیب ۲۲۴ میلی‌متر و $21/6$ درجه سلسیوس و اقلیم منطقه بر پایه روش دومارتن خشک بیابانی می‌باشد. رژیم رطوبتی خاک‌های منطقه یوستیک-اریدیک (Ustic-Aridic) و رژیم حرارتی هایپرترمیک (Hyperthermic) است که مطابق با نقشه رژیم‌های رطوبتی و حرارتی خاک‌های ایران می‌باشد (بنایی ۱۹۹۸). زیرگروه خاک‌های منطقه مورد مطالعه براساس سیستم طبقه‌بندی تاکسونومی آمریکایی (Ustic Torriorthents (Soil Taxonomy) می‌باشد. راه دسترسی به منطقه مورد مطالعه از جاده شیراز-داراب-زرین دشت می‌باشد. فاصله منطقه مورد پژوهش تا شهر شیراز ۳۳۷ کیلومتر و از شهر حاجی‌آباد (مرکز شهرستان) ۲۵ کیلومتر است (اداره کل منابع طبیعی استان فارس ۲۰۲۱). شکل ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه را در کشور ایران، استان فارس و شهرستان زرین‌دشت نشان می‌دهد.



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه در استان فارس و شهرستان زرین دشت
 Figure 1- Geographical location of the study area in Fars Province and Zarindasht County

نمونه برداری خاک

در پژوهش حاضر تعداد ۱۳۰ نمونه سطحی دو کیلوگرمی به صورت تصادفی-سیستماتیک با فاصله ۳۰۰ متری از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی متری خاک برداشته شد. از این تعداد، ۵۰ نمونه از محل درون سایه‌انداز (تاج پوشش) و ۵۰ نمونه از محل خارج سایه‌انداز گونه جنگلی آکاسیایکتوریا (*Acacia Victoria*) با سن ۱۸ تا ۲۰ سال و همچنین ۳۰ نمونه از سایر کاربری‌های اطراف جنگل شامل مرتع، اراضی دیم، اراضی زراعی آبی و اراضی باغی آبی (هر کدام به ترتیب تعداد ۱۰، ۱۰، ۵ و ۵ نمونه) برداشته شد. موقعیت هر یک از نقاط نمونه برداری با استفاده از دستگاه موقعیت یاب جهانی (GPS) ثبت شد. نمونه‌های خاک در کیسه پلاستیکی بسته بندی و برچسب گذاری شد و به آزمایشگاه منتقل شدند. پس از هوا خشک نمودن نمونه‌های خاک برداشته شده و عبور آن‌ها از الک دو میلی متری، از آن‌ها برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، شکل‌های شیمیایی آهن و طیف سنجی Vis-NIR با روش‌های استاندارد رایج استفاده شد.

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

برخی ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی خاک شامل بافت خاک (شن، سیلت و رس) به روش استاندارد هیدرومتر و الک مرطوب (جی و باودر ۱۹۸۶)، ماده آلی خاک (SOM) به روش احتراق مرطوب والکلی-بلک (واکلی و بلک ۱۹۳۴)، قابلیت هدایت الکتریکی خاک در عصاره اشباع (EC) به روش هدایت سنج الکتریکی (رودس ۱۹۹۶)، پهاش خاک در خمیر اشباع به روش الکتروود شیشه‌ای (توماس ۱۹۹۶) و کربنات کلسیم معادل (CCE) یا آهک به روش تیتراسیون برگشتی با اسیدکلریدریک (لوپرت و سوارز ۱۹۹۶) برای گزارش وضعیت عمومی خاک‌های مورد مطالعه و بررسی همبستگی بین آن‌ها و شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های مورد مطالعه اندازه گیری شدند.

شکل‌های شیمیایی آهن خاک

برای اندازه‌گیری شکل‌های شیمیایی آهن خاک از روش سینگ و همکاران (سینگ و همکاران ۱۹۸۸) استفاده شد. این شکل‌های مختلف شامل آهن کربناتی، آهن تبدلی، آهن متصل به ترکیبات آلی، اکسیدهای آهن بی‌شکل، اکسیدهای آهن بلوری، آهن متصل به اکسیدهای منگنز، آهن باقیمانده و آهن کل بودند. بنابراین، شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های مورد مطالعه با استفاده از عصاره‌گیرهای مختلف (جدول ۱) به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل NIRS XDS اندازه‌گیری شدند.

جدول ۱. مراحل عصاره‌گیری برای اندازه‌گیری شکل‌های مختلف آهن (Singh et al., 1988)

مدت لرزش	نسبت محلول (میلی لیتر) به خاک (گرم)	عصاره‌گیر	شکل آهن
۵ ساعت	۱۰ به ۴۰	NaOAc (1 M)	آهن کربناتی
۲ ساعت	۱۰ به ۴۰	Mg (NO ₃) ₂ (1 M)	آهن تبدلی
۳۰ دقیقه در آب جوش	۱۰ به ۲۰ (دوبار تکرار)	NaOCl (0.7 M)	آهن متصل به ترکیبات آلی
۳۰ دقیقه در ۵۰ درجه سانتی‌گراد	۵ به ۵۰	NH ₂ OH.HCL (0.25 M)+ HCl (0.25 M)	اکسیدهای آهن بی‌شکل
۳۰ دقیقه در آب جوش	۵ به ۵۰	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0.2 M)+ H ₂ C ₂ O ₄ (0.2 M) + Ascorbic acid (0.1 M)	اکسیدهای آهن بلوری
۳۰ دقیقه	۵ به ۵۰	NH ₂ OH.HCl (0.1 M)	آهن متصل به اکسیدهای منگنز
۲ ساعت	۱۰ به ۴۰	HCl, HClO ₄ , HF	آهن باقی‌مانده

طیف‌سنجی خاک

حدود ۲۵ گرم نمونه خاک هوا خشک شده و عبور داده شده از الک ۲ میلی‌متری به‌طور کامل مخلوط شد و مقدار کافی از آن در ظرف شیشه‌ای مخصوص دستگاه طیف‌سنجی با قطر ۴ سانتی‌متر قرار داده شد و سطح آن‌ها هموار شد تا اثرات پراکندگی طیفی به حداقل برسد. بازتاب طیفی نمونه‌های خاک در محدوده طیفی مرئی و مادون قرمز نزدیک، Vis-NIR (۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر) در تعداد ۴۲۰۰ باند طیفی با فاصله طول موج ۰/۵ نانومتر، دقت طول موج ۰/۵ نانومتر و پهنای باند ۸/۷۵ نانومتر به‌وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر Rapid Content Analyzer (مدل NIRS XDS و شرکت سازنده Metrohm AG سوئیس) تعیین شد (حسینی و همکاران ۲۰۲۴). دستگاه برای هر نمونه به‌طور خودکار ۳۲ اسکن متوالی انجام می‌دهد و میانگین بازتاب طیفی در هر طول موج برای هر نمونه ثبت می‌شود.

به‌منظور حذف نویزهای احتمالی و بهبود کیفیت طیف‌ها، از روش پیش‌پردازش هموارسازی ساویتسکی-گولای (ساویتسکی و گولای ۱۹۶۴) با فیلتر مرتبه صفر و ۸۱ نقطه هموارسازی، با استفاده از نرم‌افزار Unscrambler X (نسخه ۹/۷) استفاده شد. با توجه به فاصله داده‌ای طیفی ۰/۵ نانومتر، انتخاب ۸۱ نقطه هموارسازی منجر به حذف داده‌های بازتاب طیفی در بازه‌های ۴۰۰-۴۲۰ و ۲۴۸۰-۲۵۰۰ نانومتر می‌شود؛ با این حال، داده‌های بازتاب طیفی در طول موج‌های مرزی ۴۲۰ و ۲۴۸۰ نانومتر در مجموعه کامل داده‌های طیفی حفظ شدند. حذف این بازه‌ها با هدف کاهش نویزهای متداول در طیف‌های ابتدایی و انتهایی، که ناشی از کاهش حساسیت آشکارساز است، انجام شد. این اقدام به‌عنوان یک گام استاندارد پیش‌پردازش برای بهبود نسبت سیگنال به نویز و پایداری مدل‌ها در نظر گرفته می‌شود (مظفری و همکاران ۲۰۲۴b).

مدل‌سازی و توسعه توابع انتقالی طیفی (STF)

در پژوهش حاضر برای پیش‌بینی شکل‌های مختلف آهن خاک (متغیر وابسته یا Y) با استفاده از باندهای بازتاب طیفی در ناحیه Vis-NIR (متغیر مستقل یا X) ابتدا از روش مدل‌سازی PLSR استفاده شد. در مواردی که هم‌خطی بین متغیرهای مستقل وجود دارد و همچنین تعداد متغیرهای مستقل بیشتر از تعداد کل مشاهدات است روش مدل‌سازی PLSR بسیار کارآمد می‌باشد (مظفری و همکاران ۲۰۲۲c). برخلاف روش‌های رگرسیونی سنتی، PLSR متغیرهای پنهان را پیدا می‌کند که کوواریانس بین

متغیرهای مستقل و وابسته را توضیح می‌دهند (جیونگوچل و همکاران ۲۰۲۲). این مدل رگرسیونی، ارتباط بین دو ماتریس X و Y از طریق یک رابطه خطی چند متغیره، ایجاد می‌کند. مدل PLSR متغیرهای X را تجزیه کرده و اجزای جدیدی به نام متغیرهای پنهان ایجاد می‌کند که برای برآورد متغیر Y به کار می‌روند. متغیرهای پنهان ترکیبی خطی از متغیرهای X هستند که به مدل‌های PLSR در لایه پنهان وارد می‌شوند (لی و همکاران ۲۰۰۳). لازم به ذکر است که مدل‌های PLSR برای پیش‌بینی هر یک از شکل‌های مختلف آهن خاک، با حداکثر ۲۰ سطح متغیر پنهان توسعه داده شدند.

همچنین از نتایج مدل PLSR برای شناسایی و انتخاب تک‌باند‌های طیفی مؤثر و مهم برای پیش‌بینی شکل‌های مختلف آهن استفاده شد. برای این منظور از نمودار مقادیر ضریب رگرسیون (B) در مقابل طول‌موج که از آنالیز PLSR به دست آمده بود، استفاده شد. با توجه به این نمودار، چندین برآمدگی و فرورفتگی در طول‌موج‌های مختلف قابل مشاهده است که امکان همبستگی مثبت یا منفی بین باند‌های بازتاب طیفی در این طول‌موج‌ها با متغیر هدف وجود دارد. به منظور استانداردسازی و انتخاب پراهمیت‌ترین طول‌موج‌ها از مقادیر \pm انحراف استاندارد (SD) ضرایب رگرسیون استفاده شد. بنابراین، آن طول‌موج‌هایی که مقادیر B در آن‌ها بیشتر از +SD و کمتر از -SD بودند به عنوان طول‌موج‌های مؤثر و مهم انتخاب شدند (سعیدی و همکاران ۲۰۲۵). در نهایت تمام تک‌باند‌های مؤثر طیفی شناسایی شده برای هر ویژگی به مدل رگرسیون چند متغیره خطی (MLR) به عنوان متغیرهای مستقل و پیش‌بینی‌کننده برای توسعه STF‌های ساده و قابل کاربرد وارد شدند.

اعتبارسنجی و آماره‌های کارایی مدل

پس از انجام فرایند نرمال‌سازی داده‌ها با روش‌های تبدیلی، مجموعه داده‌ها به طور تصادفی به دو زیر مجموعه شامل داده‌های آموزش مدل (۷۵ درصد کل داده‌ها) و داده‌های آزمون مدل (۲۵ درصد کل داده‌ها) تقسیم شدند. مدل‌های PLSR و MLR برای پیش‌بینی شکل‌های مختلف آهن خاک با استفاده از داده‌های آموزش مدل توسعه یافتند و سپس این مدل‌ها با استفاده از داده‌های آزمون مدل اعتبارسنجی شدند. از آماره‌های ضریب تعیین (R^2)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) و خطای میانگین (ME) برای نمایش کارایی مدل‌های توسعه یافته استفاده شد (مظفری و همکاران ۲۰۲۴b). قابل به ذکر است که مظفری و همکاران (۲۰۲۲b) ۵ کلاس دقتی را برای پیش‌بینی ویژگی‌های خاک با استفاده از روش طیف‌سنجی براساس مقادیر R^2 شامل عالی (۰/۹ تا ۱)، خیلی خوب (۰/۷۵ تا ۰/۹)، خوب (۰/۶۵ تا ۰/۷۵)، قابل قبول (۰/۶۵ تا ۰/۷۵)، ضعیف (کمتر از ۰/۵۰) در نظر گرفتند.

تمام مراحل توسعه مدل‌های رگرسیونی در بسته نرم‌افزاری Unscrambler X نسخه ۹/۷ انجام شد. همچنین محاسبه آماره‌های کارایی مدل و رسم شکل‌ها در نرم‌افزار اکسل نسخه ۲۰۱۹ انجام شد.

نتایج

آمار توصیفی همبستگی بین شکل‌های شیمیایی آهن و ویژگی‌های پایه خاک

جدول ۲ آمار توصیفی و شکل ۲ نمودار توزیع فراوانی ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی و شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد، در خاک‌های مورد مطالعه محدوده تغییرات ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی زیاد بود، به طوری که پهاش از مقدار ۶/۳۵ تا ۷/۷۲ EC، از مقدار ۰/۶۳ تا ۱۲/۱ دسی‌زیمنس بر متر؛ CCE از مقدار ۱۳/۲ تا ۴۷/۲ درصد؛ ماده آلی از مقدار ۰/۳۸ تا ۲/۵۲ درصد؛ رس از مقدار ۱۰ تا ۳۳ درصد؛ سیلت از مقدار ۲۱/۴ تا ۶۳ درصد؛ و شن از مقدار ۱۸ تا ۶۶/۵ درصد متغیر بود. براساس معیار وایدینگ (۱۹۸۵)، در خاک‌های مورد مطالعه، پهاش در کلاس تغییرپذیری کم (ضریب تغییرات کمتر از ۱۵ درصد)؛ CCE، شن، سیلت و رس در کلاس تغییرپذیری متوسط (ضریب تغییرات بین ۱۵ تا ۳۵ درصد) و EC، ماده آلی و شکل‌های شیمیایی آهن در کلاس تغییرپذیری زیاد (ضریب تغییرات بیشتر از ۳۵ درصد) قرار گرفتند. به طور کلی وجود تنوع خاکی برای پژوهش‌های مرتبط با مدل‌سازی ضروری است. زیرا هرچه محدوده تغییرات ویژگی‌های خاک مورد مطالعه زیادتر باشد، مدل‌های ارائه شده معتبرتر و در محدوده وسیع‌تری از خاک‌ها قابل استفاده خواهد بود. همچنین براساس آزمون توزیع نرمال کلواموگروف-اسمیرنوف همه شکل‌های شیمیایی آهن مطالعه شده اختلاف معنی‌دار با توزیع نرمال در سطح معنی‌داری ۱ درصد داشتند. بنابراین از تبدیل‌های توزیع نرمال برای نزدیک کردن توزیع داده-

های ویژگی‌های هدف به توزیع نرمال استفاده شد. در این خصوص، آهن کربناتی و آهن متصل به ترکیبات آلی با معکوس کردن و بقیه ویژگی‌ها با تبدیل لگاریتمی به توزیع نرمال نزدیک‌تر شدند.

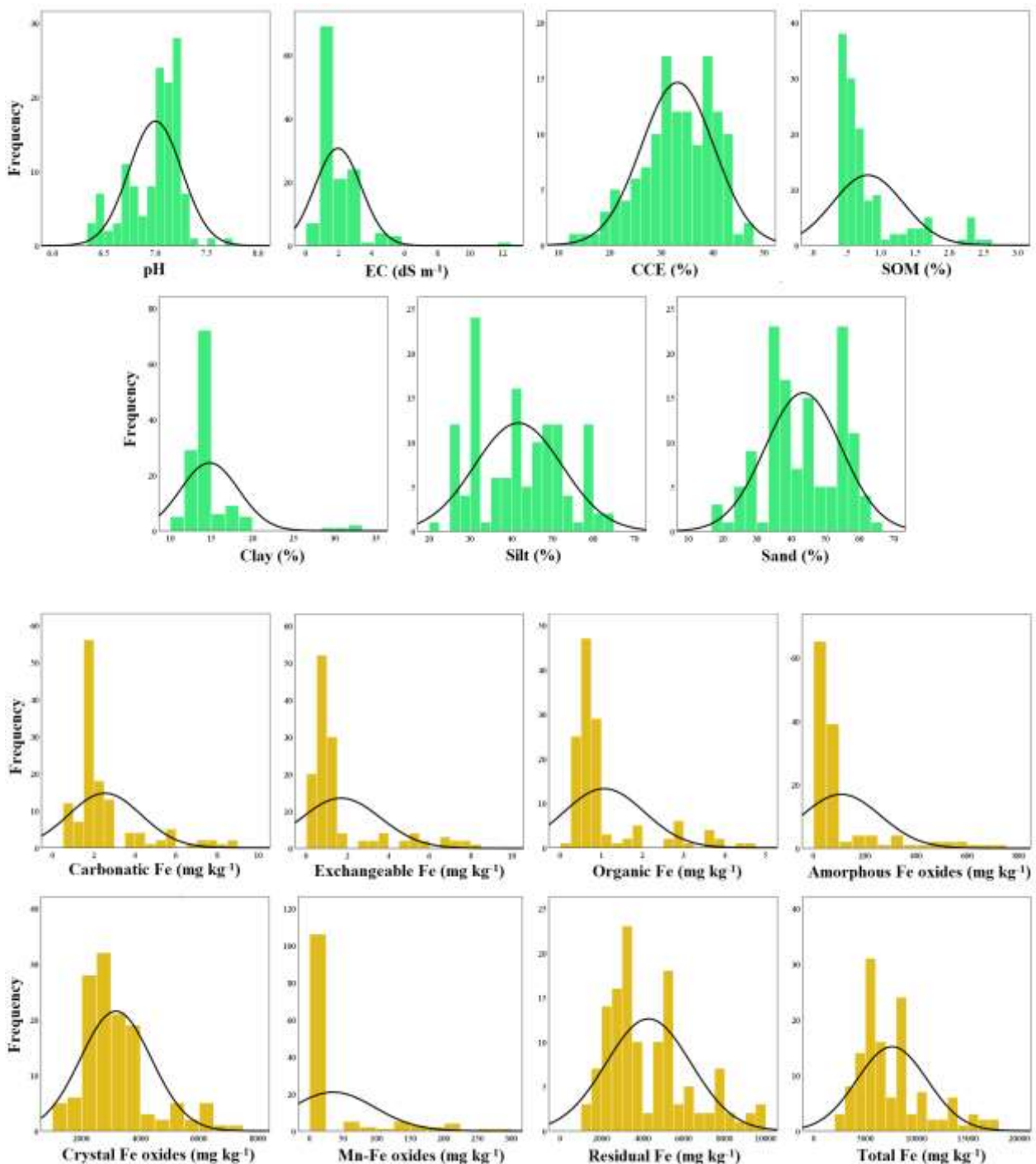
جدول ۲- آمار توصیفی ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی و شکل‌های شیمیایی آهن خاک اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه

ویژگی	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	ضریب تغییرات (%)	کلاس تغییرپذیری	چولگی	کشیدگی	آماره KS
pH	۶/۳۵	۷/۷۲	۷	۰/۲۶	۳/۶۸	کم	-۰/۶۹	۰/۲۸	۰/۱۷*
EC	۰/۶۳	۱۲/۱	۱/۹۵	۱/۴۱	۷۲/۵	زیاد	۳/۵۶	۲۰/۵	۰/۲۰*
CCE	۱۳/۲	۴۷/۲	۳۳/۲	۷/۰۹	۲۱/۴	متوسط	-۰/۴۷	-۰/۲۴	۰/۰۸
SOM	۰/۳۸	۲/۵۲	۰/۸۱	۰/۵۱	۶۳/۸	زیاد	۱/۸۸	۲/۷۸	۰/۲۴*
Clay	۱۰	۳۳	۱۴/۸	۳/۵۴	۲۴	متوسط	۳/۳۲	۱۳/۸	۰/۲۹*
Silt	۲۱/۲	۶۳	۴۱/۷	۱۰/۷	۲۵/۶	متوسط	۰/۱۱	-۱/۰۶	۰/۱۳
Sand	۱۸	۶۶/۵	۴۳/۵	۱۱/۱	۲۵/۵	متوسط	-۰/۱۶	-۰/۷۶	۰/۱۳
Car. Fe	۰/۶۴	۸/۷۷	۲/۵۳	۱/۷۷	۶۹/۸	زیاد	۱/۹۷	۳/۳۸	۰/۲۹*
(Car. Fe)-1	۰/۱۴	۱/۳۲	-۰/۵۲	۰/۲۲	۴۲/۳	زیاد	۱/۱۶	۳/۳۲	۰/۱۷*
Ex. Fe	۰/۱۱	۸/۳۴	۱/۶۹	۱/۹۲	۱۱	زیاد	۲/۰۱	۳/۰۱	۰/۳۴*
log (Ex. Fe)	-۰/۳۵	۰/۸۴	-۰/۰۳	۰/۳۳	۱۰۰۰	زیاد	۰/۹۷	۰/۰۳	۰/۱۶*
Or. Fe	۰/۲۴	۴/۶۷	۱/۰۶	۰/۹۸	۹۱/۸	زیاد	۲/۰۴	۳/۲۹	۰/۳۲*
(Or. Fe)-1	۰/۲۷	۳/۰۳	۱/۴۵	۰/۶۶	۴۵/۴	زیاد	۰/۱۴	-۰/۳۲	۰/۰۶
Am. Fe	۱۱/۲	۷۴۶	۱۰۰۸	۱۵۳	۱۴۲	زیاد	۲/۴۳	۵/۴۰	۰/۳۲*
log (Am. F)	۱/۱۲	۲/۷۲	۱/۷۳	۰/۴۱	۲۳/۶	متوسط	۰/۷۱	-۰/۲۶	۰/۱۶*
Cry. Fe	۱۱/۳۴	۷۰۹۴	۳۱۶۲	۱۲۰۵	۳۸/۱	زیاد	۱/۲۲	۱/۴۶	۰/۱۸*
log (Cry. Fe)	۳/۱۸	۳/۷۹	۳/۴۷	۰/۱۳	۳/۶۰	کم	۰/۴۰	۰/۳۲	۰/۱۳
Mn. Fe	۰/۹۶	۲۸۹	۳۵/۲	۶۲/۱	۱۷۲	زیاد	۲/۳۶	۴/۷۰	۰/۴۱*
log (Mn. Fe)	۰/۳۱	۲/۳۱	۱/۰۸	۰/۵۱	۴۷	زیاد	۰/۸۷	۰/۳۹	۰/۱۹*
Res. Fe	۱۱۸۰	۹۸۱۶	۴۲۸۶	۲۰۶۰	۳۸/۱	زیاد	۰/۸۷	۰/۰۵	۰/۱۵*
log (Res. Fe)	۳/۲۶	۳/۹۴	۳/۵۹	۰/۱۸	۵/۰۱	کم	۰/۱۱	-۰/۹۴	۰/۱۱
Tot. Fe	۲۳۲۹	۱۷۹۶۶	۷۵۹۶	۳۴۲۶	۴۵/۱	زیاد	۱/۱۱	۰/۷۸	۰/۱۶*
log (Tot. Fe)	۳/۵۲	۴/۲۰	۳/۸۴	۰/۱۶	۴/۱۱	کم	۰/۲۹	-۰/۵۸	۰/۱۱

pH: پهاش اندازه‌گیری شده در خمیر اشباع، EC: قابلیت هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در عصاره اشباع (دسی‌زیمنس بر متر)، CCE: کربنات کلسیم معادل یا آهن (درصد)، SOM: ماده آلی خاک (درصد)، Clay: رس (درصد)، Silt: سیلت (درصد)، Sand: شن (درصد)، Car. Fe: آهن کربناتی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Ex. Fe: آهن تبادل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Or. Fe: آهن متصل به ترکیبات آلی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Am. Fe: اکسیدهای آهن بی‌شکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Cr. Fe: اکسیدهای آهن بلوری (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Mn. Fe: آهن متصل به اکسیدهای منگنز (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Res. Fe: آهن باقی‌مانده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Tot. Fe: آهن کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

log: لگاریتم بر مبنای ۱۰ هر ویژگی، KS: آماره آزمون توزیع نرمال کولموگروف-اسمیرنوف، * معنی‌داری آزمون توزیع نرمال در سطح ۱ درصد

جدول ۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین شکل‌های شیمیایی آهن و برخی ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که همه شکل‌های مختلف آهن در خاک‌های مورد مطالعه همبستگی معنی‌دار (در سطح ۵ درصد)، مثبت و قوی با مقدار ماده آلی با ضرایب همبستگی (r) در محدوده ۰/۹۰ تا ۰/۹۷ داشتند. همچنین شکل‌های مختلف آهن همبستگی معنی‌دار (در سطح ۵ درصد)، منفی و نسبتاً زیادی را با مقادیر پهاش (r) در محدوده ۰/۵۸ تا ۰/۶۱ (-)، CCE (r) در محدوده ۰/۴۹ تا ۰/۵۵ (-) و شن (r) در محدوده ۰/۵۳ تا ۰/۵۶ (-) از خود نشان دادند. اگرچه همبستگی بین شکل‌های مختلف آهن خاک و مقدار رس در سطح ۵ درصد معنی‌دار بود، اما همبستگی آن‌ها نسبتاً کم بود (r) در محدوده ۰/۲۷ تا ۰/۳۱. همچنین مقدار سیلت نیز همبستگی مثبت و معنی‌داری (در سطح ۵ درصد) با مقادیر شکل‌های مختلف آهن خاک با r در



شکل ۲- نمودار توزیع فراوانی ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی و شکل‌های شیمیایی آهن خاک اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه

Figure 2- The frequency distribution plots of measured soil physico-chemical properties and chemical forms of iron in the studied region

pH: پهاش اندازه‌گیری شده در خمیر اشباع، EC: قابلیت هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در عصاره اشباع، CCE: کربنات کلسیم معادل یا آهک، SOM: ماده آلی خاک، Clay: رس، Silt: سیلت، Sand: شن، Carbonatic Fe: آهن کربناتی، Exchangeable Fe: آهن تبادل، Organic Fe: آهن متصل به ترکیبات آلی، Amorphous Fe oxides: اکسیدهای آهن بی‌شکل، Crystal Fe oxides: اکسیدهای آهن بلوری، Mn-Fe oxides: آهن متصل به اکسیدهای منگنز، Residual Fe: آهن باقی‌مانده، Total Fe: آهن کل

محدوده ۰/۴۵ تا ۰/۴۸ از خود نشان داد. ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی خاک به‌طور مستقیم بر جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس در محدوده Vis-NIR تأثیر می‌گذارد. مطالعات نشان داده است که ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی مانند پهاش، آهک، ماده آلی و بافت خاک به‌طور قابل قبول تا دقتی به‌وسیله روش طیف‌سنجی Vis-NIR قابل پیش‌بینی و برآورد

هستند. بنابر نتایج همبستگی به دست آمده بین ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی خاک و شکل‌های مختلف آهن در خاک‌های مورد مطالعه، می‌توان انتظار داشت که برخی شکل‌های مختلف آهن به‌طور قابل قبولی به وسیله روش طیف‌سنجی Vis-NIR برآورد شوند.

جدول ۳- ضرایب همبستگی پیرسون بین شکل‌های شیمیایی آهن و ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی در خاک‌های مورد مطالعه

شکل آهن	پهانش	کربنات کلسیم معادل یا آهک	ماده آلی خاک	رس	سیلت	شن
آهن کربناتی	* -0/58	-0/53	0/97	0/31	0/48	-0/56
آهن تبدالی	-0/61	-0/54	0/97	0/29	0/48	-0/55
آهن متصل به ترکیبات آلی	-0/62	-0/55	0/97	0/31	0/45	-0/53
اکسیدهای آهن بی‌شکل	-0/58	-0/54	0/96	0/30	0/46	-0/54
اکسیدهای آهن بلوری	-0/58	-0/51	0/92	0/31	0/48	-0/56
آهن متصل به اکسیدهای منگنز	-0/59	-0/54	0/95	0/29	0/46	-0/53
آهن باقی‌مانده	-0/60	-0/49	0/90	0/27	0/46	-0/53
آهن کل	-0/60	-0/51	0/93	0/29	0/48	-0/55

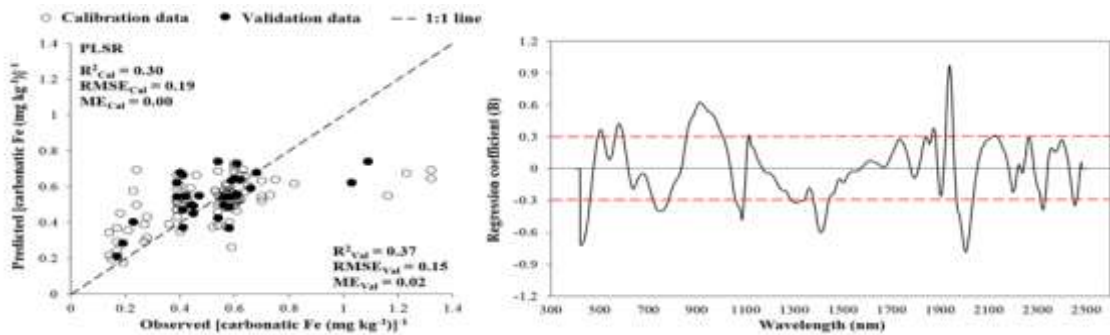
* همه ضرایب همبستگی محاسبه شده در سطح معنی‌داری ۰/۰۵ درصد معنی‌دار هستند.

برآورد شکل‌های مختلف آهن به وسیله روش طیف‌سنجی Vis-NIR

شکل ۳ نتایج تحلیل PLSR برای پیش‌بینی مقدار معکوس آهن کربناتی خاک با استفاده از بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR را نشان می‌دهد. مقدار معکوس آهن کربناتی با استفاده از تحلیل و روش ذکر شده با دقت کمی و R^2_{Val} (زیرنویس Val نشان‌دهنده داده‌های آزمون مدل است) برابر با ۰/۳۷ و $RMSE_{Val}$ برابر با ۰/۱۵ معکوس میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد شد که در کلاس ضعیف دقتی (براساس کلاس‌بندی R^2 ارائه شده توسط مظفری و همکاران (۲۰۲۲b)) فرار گرفت (شکل ۳ سمت چپ). همچنین با توجه به شکل ۳ (سمت راست) تعداد ۱۵ بازتاب طیفی در طول موج‌های ۵۰۴، ۵۸۰، ۷۵۰، ۹۱۲، ۱۰۸۵، ۱۱۱۵، ۱۴۱۰، ۱۸۷۴، ۱۹۳۸، ۲۰۰۵، ۲۱۲۵، ۲۲۶۵، ۲۳۲۳، ۲۴۲۴ و ۲۴۵۴ نانومتر به‌عنوان تک‌باند‌های مهم و مؤثر برای برآورد مقدار معکوس آهن کربناتی خاک شناسایی شدند و به مدل MLR برای توسعه STF مربوطه وارد شدند. بنابراین STF زیر برای برآورد مقدار معکوس آهن کربناتی توسعه داده شد:

$$\begin{aligned} \text{Carbonatic Fe}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{ kg}) = & 1.42 - 44.7 (R_{504}) + 77.6 (R_{580}) - 127 (R_{750}) + 225.9 (R_{912}) \\ & - 37.2 (R_{1085}) - 70.9 (R_{1115}) - 72.9 (R_{1410}) + 23.5 (R_{1874}) + 4.3 (R_{1938}) - 25.2 (R_{2005}) \\ & - 22.5 (R_{2125}) + 60.3 (R_{2265}) + 3.1 (R_{2323}) + 159.5 (R_{2424}) - 158.3 (R_{2454}) \end{aligned} \quad (1)$$

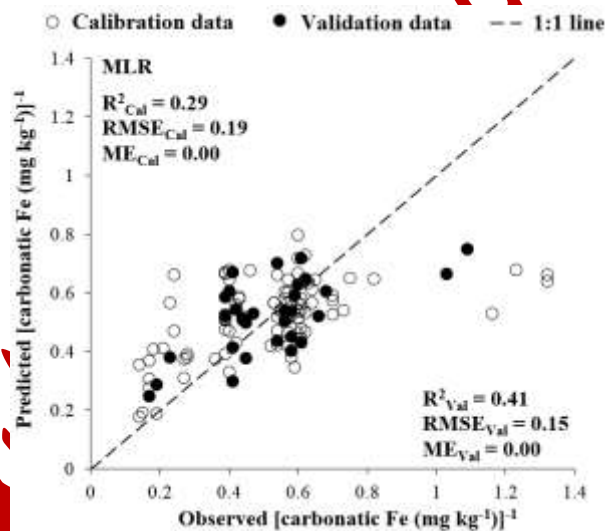
که در آن R_S مقدار بازتاب طیفی در طول موج S می‌باشد. دقت معادله (۱) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد مقدار معکوس آهن کربناتی با استفاده از معادله (۱) با R^2_{Val} برابر با ۰/۴۱ و $RMSE_{Val}$ برابر با ۰/۱۵ معکوس میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد شد. نتایج مربوط به معادله (۱) کمی بهتر از نتایج مربوط به PLSR برای برآورد مقدار معکوس آهن کربناتی بود.



شکل ۳- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار معکوس آهن کربناتی با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR.

Figure 3- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis, to estimate the inverse amount of iron carbonate using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول موج (R^2 ، RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر \pm انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند)



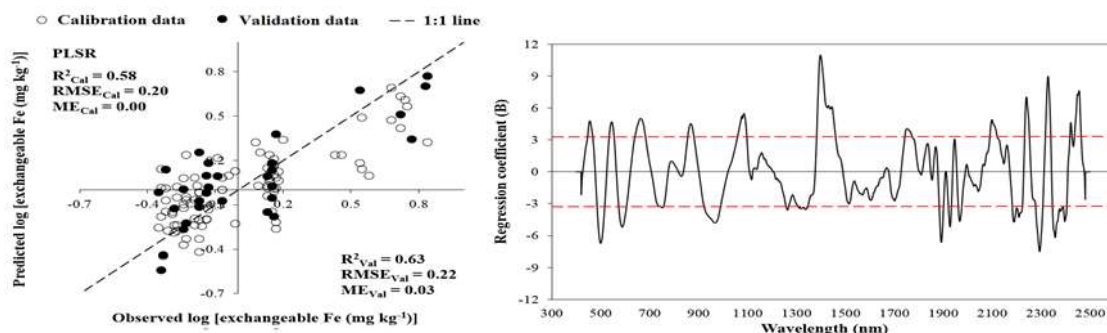
شکل ۴- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۱) برای برآورد مقدار معکوس آهن کربناتی (R^2 ، RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 4 - Results of the expanded spectral transfer function (Equation 1) for estimating the inverse amount of iron carbonate (R^2 , RMSE, and ME are the coefficient of determination, root mean square error, and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

آهن تبادلی

نتایج تحلیل PLSR نشان داد که مقدار لگاریتم آهن تبادلی با دقت قابل قبولی به وسیله بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR با R^2_{Val} برابر با ۰/۶۳ و $RMSE_{Val}$ برابر با ۰/۲۲ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد شد (شکل ۵). براساس مدل‌سازی PLSR، تعداد ۲۲ تک‌باند مؤثر طیفی در طول موج‌های ۴۵۵، ۴۹۹، ۵۴۵، ۵۸۷، ۶۶۱، ۷۵۱، ۸۶۷، ۹۶۴، ۱۰۸۵، ۱۲۶۳، ۱۳۹۷، ۱۷۵۳

۱۸۹۱، ۱۹۶۶، ۲۰۹۸، ۲۱۸۸، ۲۲۳۹، ۲۲۹۳، ۲۳۲۸، ۲۳۵۷، ۲۳۹۶ و ۲۴۵۴ نانومتر برای برآورد لگاریتم آهن تبادلی شناسایی شد (شکل ۵ سمت راست).



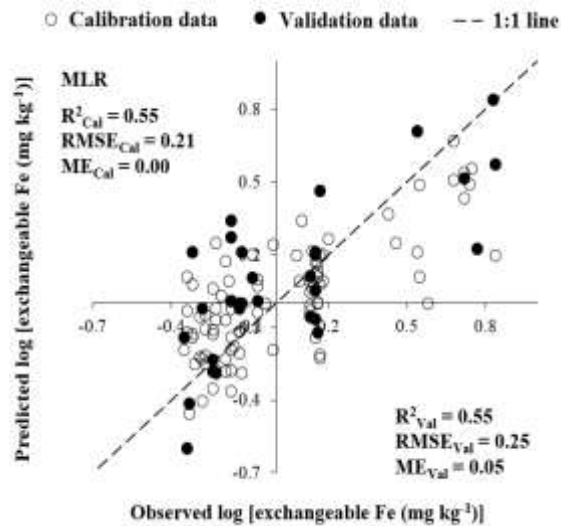
شکل ۵- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار لگاریتم آهن تبادلی با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR

Figure 5- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis to estimate the logarithm of exchangeable iron using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول موج (R^2 ، RMSE و ME) به ترتیب ضریب تعیین، بیشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر \pm انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند.

بر همین اساس STF زیر برای برآورد مقدار لگاریتم آهن تبادلی با استفاده از روش MLR به دست آمد:
دقت معادله (۲) نیز همانند مدل‌سازی PLSR قابل قبول و با R^2_{Val} برابر با ۰/۵۵ و $RMSE_{Val}$ برابر با ۰/۲۵ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. هر چند R^2_{Val} مربوط به مدل PLSR حدود ۱۴/۵ درصد بیشتر از R^2_{Val} مربوط به معادله (۲) بود.

$$\begin{aligned} \log [\text{exchangeable Fe (mg kg}^{-1}\text{)}] = & -3.01 + 401.5 (R_{455}) - 563.3 (R_{499}) + 248 (R_{545}) \\ & - 248.9 (R_{587}) + 326.5 (R_{661}) - 180.9 (R_{751}) + 150.4 (R_{867}) - 339.7 (R_{964}) \\ & + 226 (R_{1085}) - 198.1 (R_{1263}) + 296.3 (R_{1397}) + 2.28 (R_{1753}) - 131 (R_{1891}) \\ & - 85.7 (R_{1966}) + 104.7 (R_{2098}) - 20.6 (R_{2188}) + 34.9 (R_{2239}) - 224.5 (R_{2293}) \\ & + 343.7 (R_{2328}) - 365.7 (R_{2357}) + 98.8 (R_{2396}) + 146.8 (R_{2454}) \end{aligned} \quad (2)$$

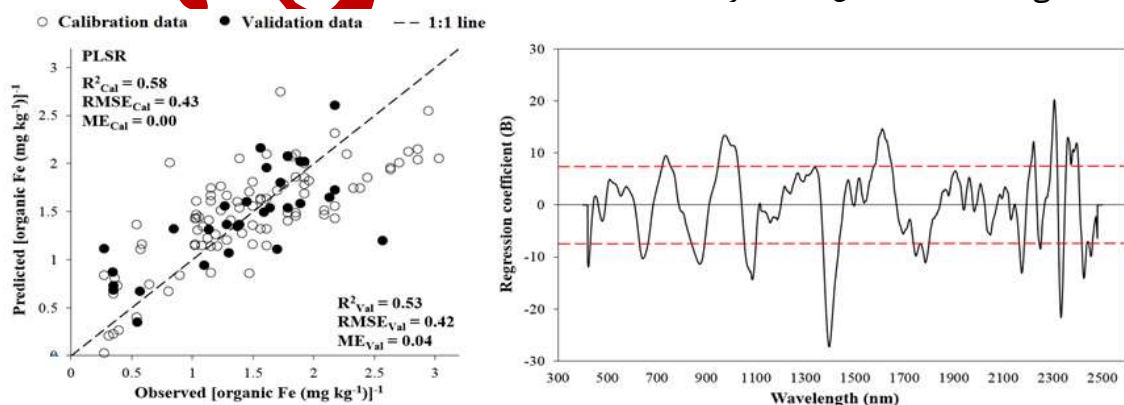


شکل ۶- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۲) برای برآورد مقدار لگاریتم آهن تبادلی (R^2 , RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 6- Results of the expanded spectral transfer function (Equation 2) for estimating the logarithm of exchangeable iron (R^2 , RMSE, and ME are the coefficient of determination, root mean square error, and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

آهن متصل به ترکیبات آلی

مقدار معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی با دقت قابل قبولی (R^2_{Val} برابر با ۰/۵۳ و $RMSE_{Val}$ برابر با ۰/۴۲ معکوس میلی‌گرم بر کیلوگرم) به وسیله مدل‌سازی PLSR و بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR برآورد شد (شکل ۷ سمت چپ). بر همین اساس، تعداد ۱۸ باند طیفی در طول‌موج‌های ۴۲۳، ۶۴۳، ۷۲۵، ۸۷۲، ۹۷۳، ۱۰۸۵، ۱۳۹۵، ۱۶۱۰، ۱۷۴۶، ۱۷۸۴، ۲۱۷۴، ۲۲۲۱، ۲۲۴۹، ۲۳۰۵، ۲۳۳۳، ۲۳۶۰، ۲۴۲۵ و ۲۴۵۴ نانومتر به‌عنوان تکیانه‌های مؤثر برای برآورد مقدار معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی انتخاب شدند (شکل ۷ سمت راست).



شکل ۷- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR.

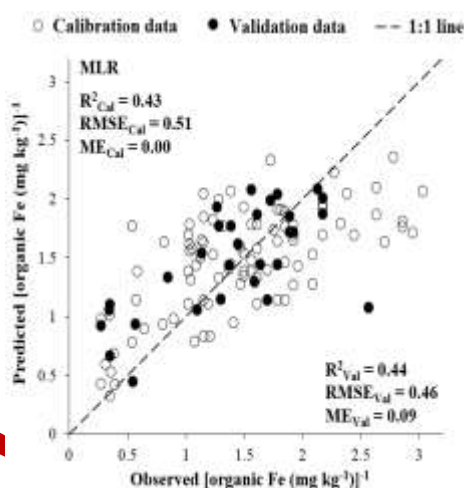
Figure 7- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis, to estimate the inverse amount of iron bound to organic compounds using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول‌موج (R^2 , RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر \pm انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند)

براساس تک‌باند‌های مؤثر شناسایی شده و روش MLR، STF زیر برای برآورد مقدار معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی توسعه داده شد:

$$\begin{aligned} \text{Organic Fe}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{ kg}) = & 7.69 - 31.9 (R_{423}) + 199.8 (R_{643}) - 365.6 (R_{735}) - 99.2 (R_{872}) \\ & + 1198 (R_{973}) - 791.1 (R_{1085}) - 636.9 (R_{1395}) + 1060 (R_{1610}) - 861.2 (R_{1746}) \\ & + 295 (R_{1784}) - 388.4 (R_{2174}) - 63.9 (R_{2221}) + 389.5 (R_{2249}) + 268 (R_{2305}) \\ & - 379.8 (R_{2333}) + 190.8 (R_{2360}) + 215.8 (R_{2425}) - 205.4 (R_{2454}) \end{aligned} \quad (3)$$

این STF برخلاف روش PLSR دارای دقت ضعیف براساس مقدار R^2_{Val} (۰/۴۴) بود (شکل ۸). همچنین مقدار RMSE_{Val} برای معادله (۳) برابر با ۰/۴۶ معکوس میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. R^2_{Val} روش PLSR حدود ۲۰/۵ درصد بیشتر از این آماره مربوط به معادله (۳) بود.

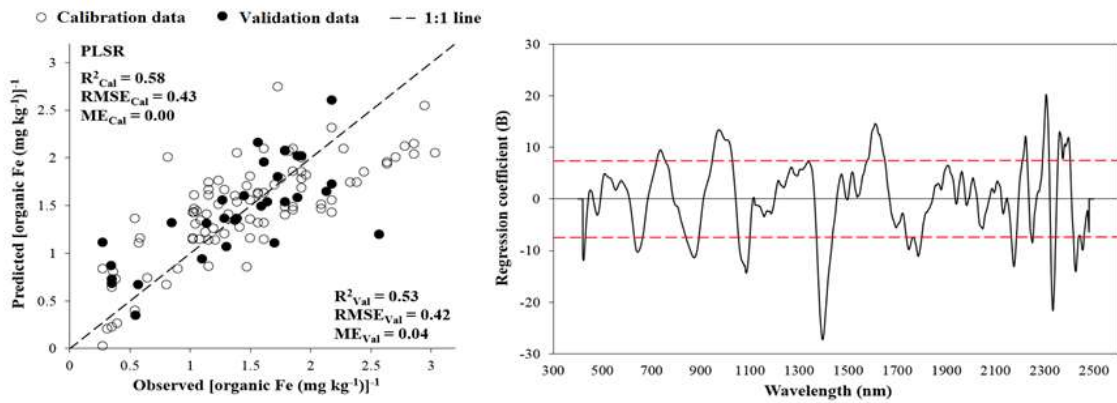


شکل ۸- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۳) برای برآورد مقدار معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی (R^2), RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 8- Results of the extended spectral transfer function (Equation 3) for estimating the inverse amount of iron bound to organic compounds (R^2 , RMSE and ME are the coefficient of determination, root mean square error and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

اکسیدهای آهن بی‌شکل

باند‌های بازتاب طیفی در محدوده^۶ Vis-NIR همراه با روش مدل‌سازی PLSR مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بی‌شکل را با دقت خوبی و با R^2_{Val} برابر با ۰/۶۷ و RMSE_{Val} برابر با ۰/۲۸ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد کرد (شکل ۹ سمت چپ). براساس مقادیر B به‌دست آمده از روش PLSR و مقادیر \pm انحراف معیار این ضرایب، مقادیر بازتاب طیفی در طول موج‌های ۴۹۸، ۵۴۶، ۵۹۶، ۱۰۸۵، ۱۱۱۵، ۱۳۸۸، ۱۸۳۱، ۱۸۸۷، ۱۹۱۶، ۱۹۴۳، ۲۱۲۳، ۲۱۶۱، ۲۲۷۰، ۲۳۲۸، ۲۳۸۴ و ۲۴۵۲ نانومتر از تک‌باند‌های مؤثر برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بی‌شکل براساس روش ذکر شده بودند (شکل ۹ سمت راست).



شکل ۹- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بی- شکل با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR.

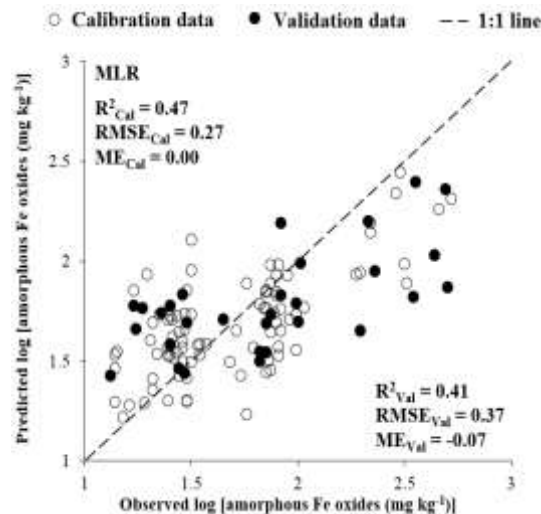
Figure 9- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis to estimate the logarithm of amorphous iron oxides using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول موج (R^2 و RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر استاندارد معیار ضرایب رگرسیون هستند)

بنابراین معادله زیر به عنوان STF به دست آمده از روش MLR برای برآورد این ویژگی در نظر گرفته شد:

$$\begin{aligned} \log [\text{amorphous Fe oxides (mg kg}^{-1})] = & 1.13 + 68.4 (R_{498}) - 137.9 (R_{546}) + 86.1 (R_{596}) \\ & - 167.6 (R_{962}) + 160.3 (R_{1085}) - 200.5 (R_{1165}) + 377.4 (R_{1388}) - 48.7 (R_{1831}) \\ & - 47.8 (R_{1887}) - 45.5 (R_{1916}) - 29.1 (R_{1943}) + 430 (R_{2123}) - 341.1 (R_{2161}) \\ & - 305.6 (R_{2270}) + 98.2 (R_{2328}) - 133.7 (R_{2384}) + 236.4 (R_{2452}) \end{aligned} \quad (4)$$

مقادیر R^2_{Val} و $RMSE_{Val}$ مربوط به این STF برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بی‌شکل به ترتیب برابر با ۰/۴۱ و ۰/۳۷ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم محاسبه شد که در کلاس ضعیف دقتی براساس مقدار R^2_{Val} قرار گرفت (شکل ۱۰). همچنین مقدار R^2_{Val} به دست آمده از روش PLSR به طور قابل توجهی و حدود ۶۳/۴ درصد بیشتر از مقدار این آماره به دست آمده از روش MLR (معادله ۴) بود.



شکل ۱۰- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۴) برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بی‌شکل (RMSE, R² و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 10- Results of the expanded spectral transfer function (Equation 4) for estimating the logarithm value of amorphous iron oxides (R², RMSE, and ME are the coefficient of determination, root mean square error, and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

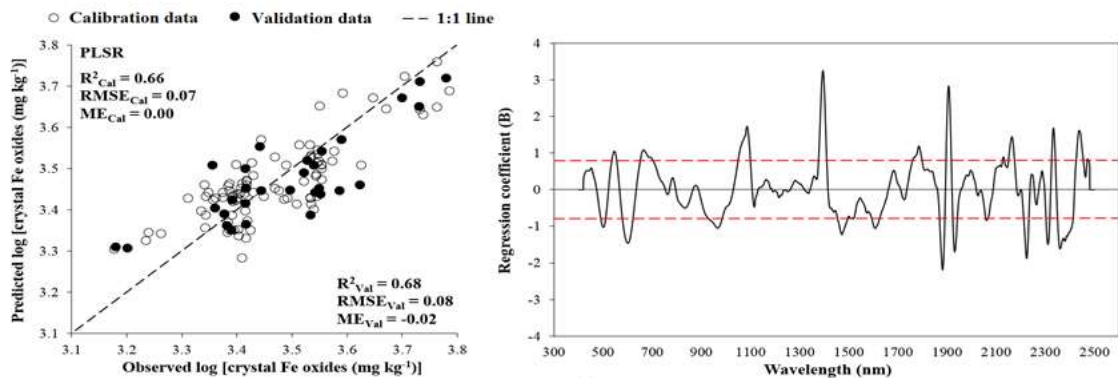
اکسیدهای آهن بلوری

براساس نتایج به‌دست آمده از مدل‌سازی PLSR (شکل ۱۱ سمت چپ)، مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بلوری با دقت خوبی و با R²_{Val} و RMSE_{Val} به ترتیب برابر با ۰/۶۸ و ۰/۰۸ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌وسیله باندهای بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR برآورد شد. باندهای مؤثر انتخاب شده برای برآورد این ویژگی شامل طیف‌های بازتاب در طول موج‌های ۵۰۱، ۵۴۶، ۶۰۰، ۶۶۴، ۹۶۶، ۱۰۸۵، ۱۳۹۴، ۱۴۷۲، ۱۶۰۷، ۱۷۸۵، ۱۸۸۱، ۱۹۰۶، ۱۹۳۱، ۲۰۶۰، ۲۱۶۴، ۲۲۲۳، ۲۳۱۰، ۲۳۳۲، ۲۳۵۹، ۲۴۳۶ و ۲۴۷۱ نانومتر بودند که برای توسعه STF مربوطه به‌عنوان متغیر مستقل وارد مدل MLR شدند (شکل ۱۱ سمت راست).

بنابر نتایج تحلیل PLSR و تک‌باندهای مؤثر شناسایی شده، روش رگرسیونی MLR معادله (۵) را برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بلوری توسعه داد:

$$\begin{aligned} \log [\text{crystal Fe oxides (mg kg}^{-1}\text{)}] = & 1.89 + 59.4 (R_{501}) - 55.4 (R_{546}) - 82.9 (R_{600}) \quad (5) \\ & + 125.4 (R_{664}) - 211.4 (R_{966}) + 162.2 (R_{1085}) + 280.6 (R_{1394}) - 232 (R_{1472}) \\ & - 280.5 (R_{1607}) + 284.6 (R_{1785}) - 129.1 (R_{1881}) + 91.9 (R_{1906}) - 12.9 (R_{1931}) \\ & + 34.1 (R_{2060}) + 109.7 (R_{2164}) - 50.1 (R_{2223}) - 87.4 (R_{2310}) + 115.6 (R_{2332}) \\ & - 122.6 (R_{2359}) - 78.4 (R_{2436}) + 88.6 (R_{2471}) \end{aligned}$$

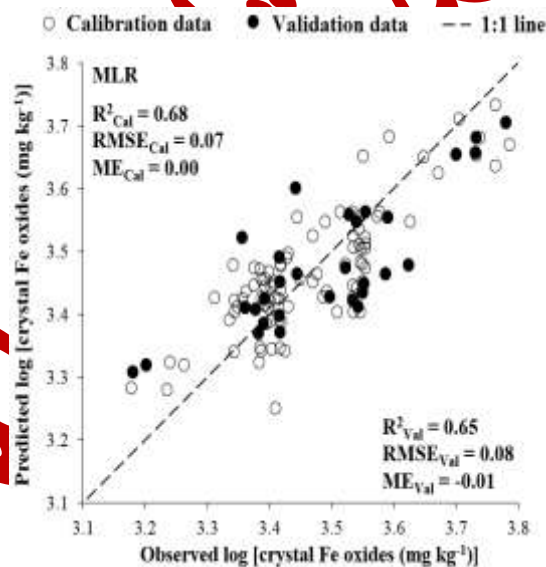
معادله (۵) نیز همانند روش PLSR دارای دقت خوبی برای برآورد ویژگی ذکر شده با R²_{Val} و RMSE_{Val} به ترتیب برابر با ۰/۶۵ و ۰/۰۸ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. اگرچه براساس معیار R²_{Val}، روش PLSR دارای دقت بیشتری (به مقدار حدود ۴/۶ درصد) نسبت به روش MLR (معادله ۵) بود، اما تفاوت مقدار این آماره در دو روش قابل توجه و زیاد نبود (شکل ۱۲).



شکل ۱۱- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بلوری با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR.

Figure 11- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis, to estimate the logarithm value of crystalline iron oxides using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول موج (R²، RMSE و ME به ترتیب ضرایب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Val و Cal به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر \pm انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند)



شکل ۱۲- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۵) برای برآورد مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بلوری (R²، RMSE و ME به ترتیب ضرایب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Val و Cal به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 12- Results of the expanded spectral transfer function (Equation 5) for estimating the logarithm value of crystalline iron oxides (R², RMSE, and ME are the coefficient of determination, root mean square error, and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

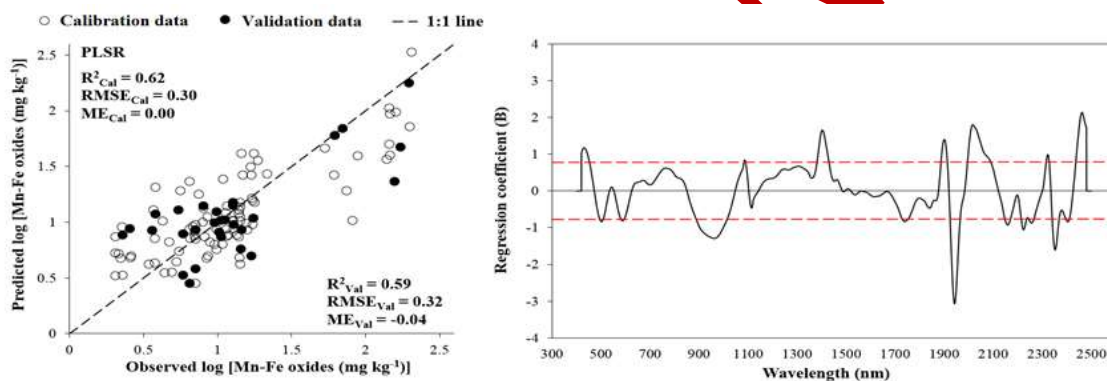
آهن متصل به اکسیدهای منگنز

مقادیر بازتاب طیفی Vis-NIR با استفاده از روش مدل‌سازی PLSR مقدار لگاریتم آهن متصل به اکسیدهای منگنز را با R²_{Val} برابر با ۰/۵۹ (دقت قابل قبول) و RMSE_{Val} برابر با ۰/۳۲ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد کرد (شکل ۱۳ سمت چپ).

براساس مقادیر B به دست آمده در روش PLSR تعداد ۱۶ تکباند طیفی مؤثر برای برآورد این شکل شیمیایی آهن در خاک شناسایی شد (شکل ۱۳ سمت راست). بنابراین معادله (۶) برای برآورد ساده تر مقدار لگاریتم آهن متصل به اکسیدهای منگنز با استفاده از روش MLR توسعه داده شد:

$$\begin{aligned} \log [\text{Mn-Fe oxides (mg kg}^{-1}\text{)}] = & -3.8 + 238.3 (R_{430}) - 289 (R_{502}) + 94.9 (R_{588}) \quad (6) \\ & - 321.7 (R_{962}) + 162.8 (R_{1086}) + 315.4 (R_{1402}) + 1.87 (R_{1740}) + 5.24 (R_{1900}) \\ & - 132.9 (R_{1942}) + 73.9 (R_{2016}) + 15.1 (R_{2158}) - 194.3 (R_{2223}) - 160.4 (R_{2322}) \\ & + 10.5 (R_{2352}) - 181.8 (R_{2404}) + 387.7 (R_{2462}) \end{aligned}$$

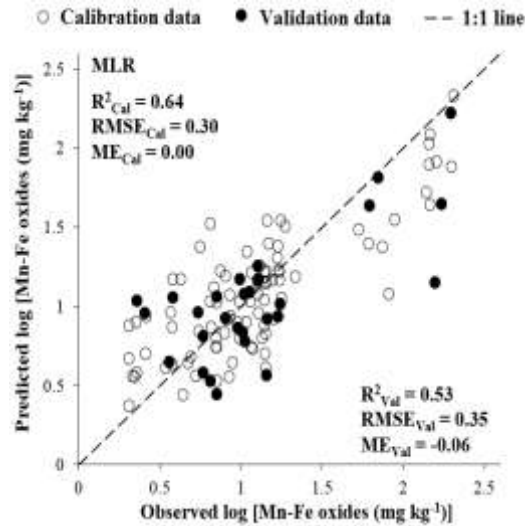
دقت این STF همانند روش PLSR قابل قبول و با R^2_{Val} و RMSE_{Val} به ترتیب برابر با ۰/۵۳ و ۰/۳۵ لگاریتم میلی گرم بر کیلوگرم بود (شکل ۱۴). R^2_{Val} روش PLSR برای برآورد این ویژگی به مقدار ۱۱/۳ درصد بیشتر از مقدار به دست آمده این آماره از روش MLR (معادله ۶) بود.



شکل ۱۳- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار لگاریتم آهن متصل به اکسیدهای منگنز با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR.

Figure 13- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis, to estimate the amount of logarithmic iron bound to manganese oxides using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل، سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول موج (R^2 , RMSE و ME) به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Val و Cal به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر \pm انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند.

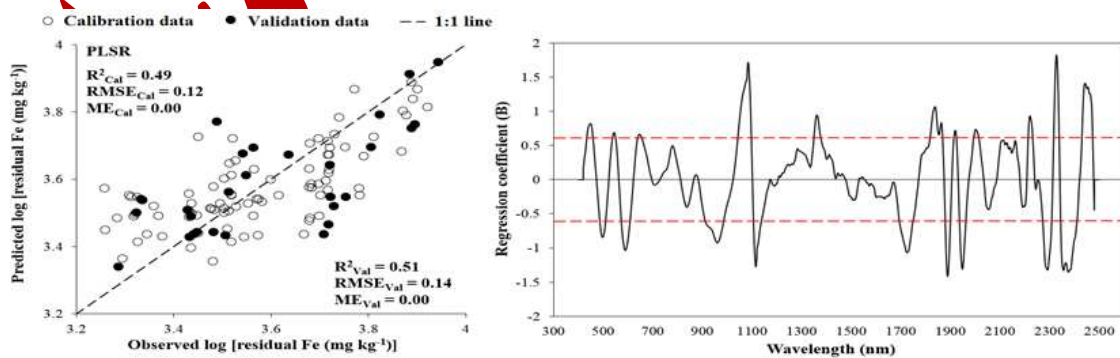


شکل ۱۴- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۶) برای برآورد مقدار لگاریتم آهن متصل به اکسیدهای منگنز (R^2 , $RMSE$ و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می-باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 14- Results of the expanded spectral transfer function (Equation 6) for estimating the logarithmic amount of iron bound to manganese oxides (R^2 , $RMSE$, and ME are the coefficient of determination, root mean square error and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

آهن باقی‌مانده

نتایج نشان داد که مقدار لگاریتم آهن باقی‌مانده با دقت قابل قبولی با R^2_{Val} و $RMSE_{Val}$ به ترتیب برابر با ۰/۵۱ و ۰/۱۴ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم به وسیله مقادیر بازتاب طیفی در محدوده $Vis-NIR$ برآورد شد (شکل ۱۵ سمت چپ). همچنین براساس شکل ۱۵ (سمت راست)، تعداد ۲۰ تک‌باند بازتاب طیفی در طول‌موج‌های ۴۴۹، ۴۹۷، ۵۴۴، ۵۸۹، ۶۴۷، ۶۶۰، ۱۰۸۴، ۱۱۱۵، ۱۳۶۲، ۱۷۲۵، ۱۸۳۷، ۱۸۸۸، ۱۹۱۹، ۱۹۴۸، ۲۰۰۲، ۲۲۲۰، ۲۲۹۱، ۲۳۲۷، ۲۳۷۵ و ۲۴۴۲ نانومتر به‌عنوان تک‌باندهای مؤثر شناسایی و به مدل MLR برای توسعه STF ساده و قابل کاربرد برای برآورد مقدار این شکل آهن در خاک وارد شدند.



شکل ۱۵- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی ($PLSR$)، برای برآورد مقدار لگاریتم آهن باقی‌مانده با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده $Vis-NIR$.

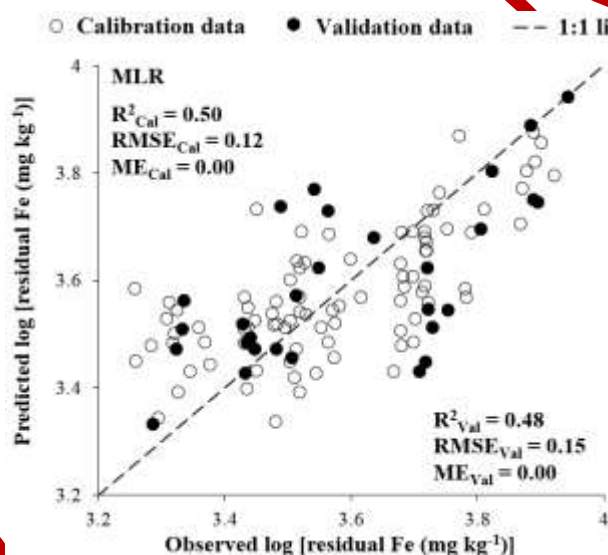
Figure 15- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis to estimate the logarithm of residual iron using spectral reflectance values in the $Vis-NIR$ range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول‌موج (R^2 , $RMSE$ و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر \pm انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند)

براین اساس، معادله (۷) برای برآورد مقدار لگاریتم آهن باقی‌مانده با استفاده از تک‌باند‌های طیفی مؤثر شناسایی شده و روش MLR توسعه یافت:

$$\begin{aligned} \log [\text{residual Fe (mg kg}^{-1}\text{)}] = & 1.99 + 86.9 (R_{449}) - 74.3 (R_{497}) + 13.4 (R_{544}) \quad (7) \\ & - 65 (R_{589}) + 70.8 (R_{647}) - 139.3 (R_{960}) + 99.9 (R_{1084}) - 13 (R_{1115}) \\ & + 75.1 (R_{1362}) - 40.1 (R_{1725}) + 47.1 (R_{1837}) - 18.1 (R_{1888}) - 14.8 (R_{1919}) \\ & - 60.1 (R_{1948}) + 59.9 (R_{2002}) + 26.8 (R_{2220}) - 102.3 (R_{2291}) + 53.7 (R_{2327}) \\ & - 167.7 (R_{2375}) + 173.5 (R_{2442}) \end{aligned}$$

این STF (معادله ۷)، مقدار لگاریتم آهن باقی‌مانده را با R^2_{Val} برابر با ۰/۴۸ (دقت ضعیف) و RMSE_{Val} برابر با ۰/۱۵ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد کرد (شکل ۱۵). همچنین مقدار R^2_{Val} به‌دست آمده از روش PLSR به مقدار کمی (حدود ۶/۳ درصد) بیشتر از مقدار R^2_{Val} به‌دست آمده از روش MLR (معادله ۷) بود.

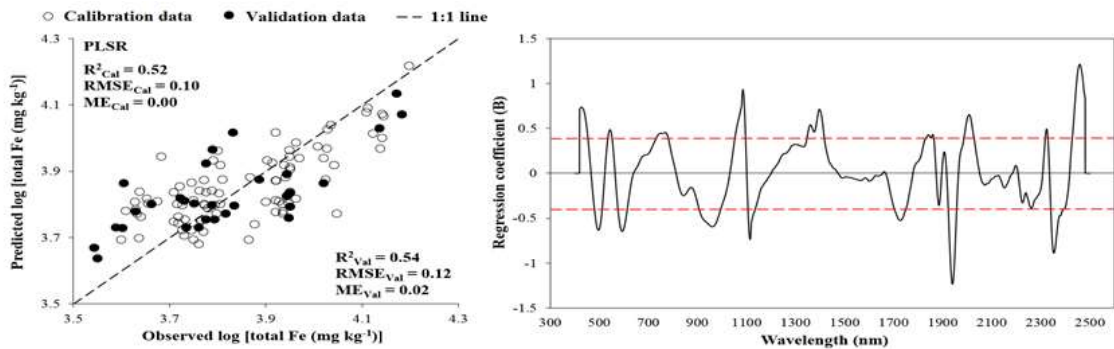


شکل ۱۶- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۷) برای برآورد مقدار لگاریتم آهن باقی‌مانده (R^2 ، RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 16- Results of the expanded spectral transfer function (Equation 7) for estimating the logarithm of residual iron (R^2 , RMSE , and ME are the coefficient of determination, root mean square error, and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

آهن کل

روش PLSR با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده^۲ Vis-NIR مقدار لگاریتم آهن کل را با R^2_{Val} برابر با ۰/۵۴ (قابل قبول) و RMSE_{Val} برابر با ۰/۱۲ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم برآورد کرد (شکل ۱۷ سمت چپ). براساس تحلیل PLSR مقادیر بازتاب طیفی در طول‌موج‌های ۴۲۷، ۴۹۶، ۵۴۴، ۵۹۴، ۷۷۰، ۹۶۰، ۱۰۸۵، ۱۱۱۴، ۱۳۹۸، ۱۷۲۷، ۱۸۴۲، ۱۹۳۹، ۲۰۰۸، ۲۳۲۳، ۲۳۵۲ و ۲۴۵۸ نانومتر به‌عنوان تک‌باند‌های مؤثر طیفی برای برآورد مقدار لگاریتم آهن کل شناسایی شدند (شکل ۱۷ سمت راست).



شکل ۱۷- نتایج تحلیل رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR)، برای برآورد مقدار لگاریتم آهن کل با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR.

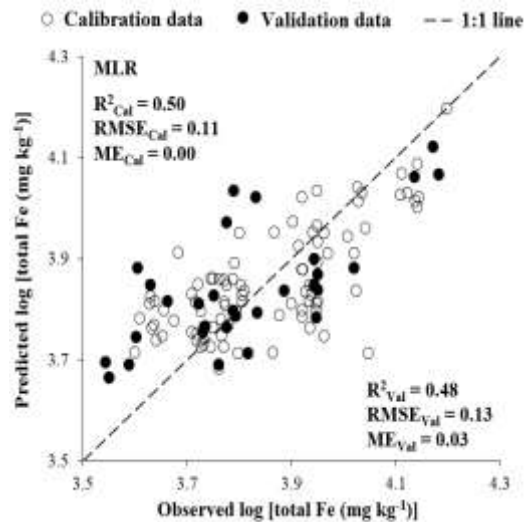
Figure 17- Results of partial least squares regression (PLSR) analysis to estimate the logarithm of total iron using spectral reflectance values in the Vis-NIR range.

سمت چپ: نمودار نقطه‌ای مقادیر اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده همراه با آماره‌های کارایی مدل؛ سمت راست: نمودار ضرایب رگرسیون (B) در مقابل مقادیر طول موج (R^2 و RMSE و ME) به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند؛ زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل و خطوط قرمز افقی مقادیر انحراف معیار ضرایب رگرسیون هستند.

همچنین روش MLR معادله (۸) را برای برآورد مقدار لگاریتم آهن کل توسعه داد.

$$\begin{aligned} \log [\text{total Fe (mg kg}^{-1}\text{)}] = & 2.95 + 70.7 (R_{427}) - 112.8 (R_{496}) + 85.1 (R_{544}) - 45.5 (R_{594}) \quad (8) \\ & + 59.4 (R_{770}) - 159.5 (R_{960}) + 132.1 (R_{1085}) - 38.9 (R_{1114}) + 47.7 (R_{1398}) \\ & - 92.8 (R_{1727}) + 61.2 (R_{1842}) - 14.4 (R_{1939}) + 6.25 (R_{2008}) + 47.9 (R_{2323}) \\ & - 52.5 (R_{2352}) + 13.7 (R_{2458}) \end{aligned}$$

مقدار دقت این STF در کلاس ضعیف دقتی (R^2_{Val} برابر با ۰/۴۸) با مقدار RMSE_{Val} برابر ۰/۱۳ لگاریتم میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار گرفت (شکل ۱۸). علاوه بر این R^2_{Val} روش PLSR حدود ۱۲/۵ درصد بیشتر از مقدار این آماره مربوط به روش MLR بود.



شکل ۱۸- نتایج تابع انتقالی طیفی توسعه داده شده (معادله ۸) برای برآورد مقدار لگاریتم آهن کل (R^2 , RMSE و ME به ترتیب ضریب تعیین، ریشه میانگین مربعات خطا و خطای میانگین می‌باشند و زیرنویس‌های Cal و Val به ترتیب نشان‌دهنده داده‌های آموزش و آزمون مدل هستند)

Figure 18- Results of the expanded spectral transfer function (Equation 8) for estimating the logarithm of total iron (R^2 , RMSE, and ME are the coefficient of determination, root mean square error, and mean error, respectively, and the subscripts Cal and Val indicate the training and testing data of the model, respectively)

بحث

جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس در محدوده Vis-NIR تحت تأثیر ارتعاشات و پیوندهای مولکولی و همچنین رنگ خاک قرار می‌گیرد (مظفری و همکاران ۲۰۲۶). علی‌رغم مطالعات زیاد در زمینه برآورد ویژگی‌های خاک با استفاده از روش طیف‌سنجی، در حال حاضر دلایل پتانسیل این روش برای برآورد بسیاری از ویژگی‌های خاک به طور کامل شناخته نشده است و نیاز به مطالعات گسترده‌تر و وسیع‌تر در این زمینه وجود دارد تا رفتار جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس در محدوده مرئی و مادون قرمز به طور کامل درک شود. در منابع، تک‌باند‌های بسیار کمی در محدوده Vis-NIR به ویژگی‌های مولکولی خاصی در خاک نسبت داده شده است که نمی‌توان براساس آن‌ها به درک جامعی از قابلیت پیش‌بینی تمام ویژگی‌های خاک با استفاده از این روش رسید. به‌عنوان نمونه، فنگ و همکاران (۲۰۱۸) و کوبلینسکی و همکاران (۲۰۲۱) جذب طیفی در اطراف باند ۱۴۰۰ نانومتر را به پیوندهای هیدروژن-اکسیژن درون ساختار کانی‌های رس‌های ۱:۱ و ۲:۱، اطراف باند ۱۹۰۰ نانومتر را به مولکول‌های آب در کانی‌های ۲:۱ و باند‌های بزرگتر از ۲۳۰۰ نانومتر را به پیوندهای مولکول‌های هیدروکسید منیزیم و آهن موجود در کانی‌های ایلایت و کلرایت نسبت داده‌اند. از طرفی در این منابع دلایل عمومی‌تری مانند رنگ خاک نسبت به رفتارهای مولکولی برای توجیه پتانسیل روش طیف‌سنجی در برآورد بسیاری از ویژگی‌های خاک عنوان شده است.

تغییرات در مقادیر برخی از ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی، مانند بافت، آهک و ماده آلی خاک، علاوه بر ویژگی‌های مولکولی، سبب تغییر قابل توجه در رنگ خاک می‌شوند. افزایش مقادیر ماده آلی و رس خاک سبب تیره‌تر شدن و بیشتر شدن آهک و شن خاک سبب روشن‌تر شدن رنگ خاک می‌شوند. بنابراین تیرگی و روشنی خاک با تأثیر بر ضریب آلبیدو بر جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس در محدوده Vis-NIR تأثیر می‌گذارد.

همان‌گونه که نتایج نشان داد شکل‌های مختلف آهن در خاک‌های مطالعه شده همبستگی معنی‌دار (در سطح ۵ درصد) و بسیار بالایی با مقدار ماده آلی (r بین ۰/۹۰ تا ۰/۹۷) و همچنین همبستگی معنی‌دار و نسبتاً خوبی با پهاش، CCE و اجزای بافت خاک داشت. نتایج مطالعات اخیر نشان داده است که روش طیف‌سنجی Vis-NIR پتانسیل خوبی برای برآورد قابل قبول تا دقیق مقادیر پهاش (کانفورتی و همکاران ۲۰۱۸؛ شو و همکاران ۲۰۱۸)، آهک یا CCE (سامرز و همکاران ۲۰۱۱؛ گومز و همکاران ۲۰۱۲؛ مظفری و همکاران ۲۰۲۲b)، ماده آلی (هرمانس و همکاران ۲۰۱۶؛ هونگ و همکاران ۲۰۱۷؛ با و همکاران ۲۰۲۰؛ مظفری

و همکاران ۲۰۲۳) و بافت خاک به‌ویژه رس خاک (ویسکارا راسل و همکاران ۲۰۰۹؛ ناور و همکاران ۲۰۱۶؛ پینهیرو و همکاران ۲۰۱۷؛ هابلی و پراتر ۲۰۱۹؛ مظفری و همکاران ۲۰۲۲b) را دارد. بنابراین دقت برآورد قابل قبول تا خوب برخی از شکل‌های آهن خاک مطالعه شده با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR را می‌توان به وجود ارتباط و همبستگی‌های معنی‌دار و نسبتاً بالای این ویژگی‌ها و ویژگی‌های پایه فیزیکی و شیمیایی خاک مرتبط دانست. همچنین وجود یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} بر جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس در محدوده Vis-NIR اثر می‌گذارد (سینگ و همکاران ۲۰۱۹). مظفری و همکاران (۲۰۲۲b) نیز بیان کردند که اکسیدهای آهن باعث قوی‌تر شدن رنگ (قرمزی بیشتر) و تأثیر بر ضریب آلبیدو خاک می‌شوند که بر جذب و بازتاب امواج الکترومغناطیس در محدوده Vis-NIR تأثیر می‌گذارد. بنابر دلایل گفته شده، دقت برآورد قابل قبول تا خوب برخی از شکل‌های آهن در خاک به وسیله روش طیف‌سنجی Vis-NIR در این مطالعه قابل توجیه است.

به‌طور کلی نتایج نشان داد که روش PLSR با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR مقادیر لگاریتم اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن بلوری را با دقت خوب (R^2_{Val} بیشتر از ۰/۶۵)؛ مقادیر لگاریتم آهن تبادل، آهن متصل به اکسیدهای منگنز، آهن باقی‌مانده و آهن کل و معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی را با دقت قابل قبول (R^2_{Val} بین ۰/۵۰ تا ۰/۶۵)؛ و مقدار معکوس آهن کربناتی را با دقت ضعیف (R^2_{Val} کمتر از ۰/۵۰) برآورد کرد. همچنین مقدار لگاریتم اکسیدهای آهن بلوری با دقت خوب؛ مقادیر لگاریتم آهن تبادل و آهن متصل به اکسیدهای منگنز با دقت قابل قبول و بقیه شکل‌های آهن خاک مورد مطالعه با دقت ضعیف با استفاده از روش MLR و توسعه STF های ساده و قابل کاربرد برآورد شدند. براساس نتایج به‌دست آمده روش PLSR کارایی بیشتری نسبت به روش MLR برای برآورد شکل‌های مختلف آهن در خاک با استفاده از باندهای بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR از خود نشان داد. دلیل این امر می‌تواند استفاده از تمام باندهای بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR به‌عنوان متغیرهای مستقل برای برآورد ویژگی هدف به‌وسیله روش PLSR است. درحالی‌که تنها تعداد محدودی از تک‌باندهای بازتاب طیفی مؤثر شناسایی شده برای برآورد ویژگی‌های مورد مطالعه به‌روش MLR استفاده شدند. هرچند STF های توسعه داده شده به‌وسیله روش MLR در برخی موارد دقت خوب و قابل قبولی را از خود نشان دادند که می‌توان از آن‌ها به‌دلیل سادگی برای برآورد آسان، کم‌هزینه و سریع ویژگی‌های مورد مطالعه استفاده کرد.

مزیت اصلی STF های مبتنی بر MLR، سادگی و کارایی آن‌ها در مقایسه با مدل‌های پیچیده مانند PLSR است. ساختار STF های مبتنی بر MLR تنها به داده‌های بازتاب طیفی در تعداد محدودی از طول‌موج‌های مؤثر شناسایی شده نیاز دارد، نه کل محدوده طیفی که شامل هزاران داده است. این کاهش در بُعد طیفی، نیازمندی‌های مربوط به گردآوری داده، ذخیره‌سازی و محاسبات را به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد و در نتیجه، قابلیت کاربرد مدل را برای تحلیل‌های مزرعه‌ای یا در محل (on-site) خاک افزایش می‌دهد.

علاوه بر این، فرم خطی و ساده STF های مبتنی بر MLR امکان پیش‌بینی سریع را تنها با جای‌گذاری مقادیر بازتاب طیفی در طول‌موج‌های مشخص در یک معادله ساده بدون نیاز به پیش‌پردازش گسترده طیفی، استخراج متغیرهای پنهان یا بهینه‌سازی هایپرپارامترها را فراهم می‌کند. چنین ویژگی‌هایی باعث می‌شود رویکرد STF های مبتنی بر MLR گزینه‌ای بسیار مناسب برای ادغام در سامانه‌های قابل حمل باشد که برای ارزیابی سریع و کم‌هزینه ویژگی‌های خاک طراحی شده‌اند. بنابراین، فراتر از دقت آماری، STF های مبتنی بر MLR پتانسیل بالایی برای کاربرد عملی در کشاورزی دقیق و پایش محیط‌زیست نشان می‌دهد؛ حوزه‌هایی که در آن‌ها سادگی، سرعت و مقرون‌به‌صرفه بودن از اهمیت بالایی برخوردار است. البته باید توجه نمود که همین STF های مبتنی بر MLR براساس تک‌باندهای مؤثر طیفی شناسایی شده از تحلیل PLSR به‌دست آمده‌اند.

سامرس و همکاران (۲۰۱۱) با بررسی ۳۰۰ خاک در منطقه جنوب استرالیا به ارزیابی روش طیف‌سنجی مرئی مادون قرمز نزدیک در برآورد کربن آلی، مقدار رس، اکسیدهای آهن و کربنات‌های خاک پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که ضریب تبیین برای درصد رس، مقدار کربن آلی، اکسیدهای آهن و کربنات‌های خاک به ترتیب ۰/۶۶، ۰/۵۷، ۰/۶۱ و ۰/۶۹ می‌باشد و مقادیر RMSE نیز به ترتیب ۱۳/۳، ۰/۳۵، ۰/۲۳ و ۲/۹ درصد گزارش شد.

در ارتباط با برآورد شکل‌های مختلف آهن در خاک، مظفری و همکاران (۲۰۲۲b) مقدار لگاریتم طبیعی آهن قابل استخراج با DTPA را با استفاده از باندهای بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR را با دقت خوبی به‌وسیله روش PLSR (R^2_{Val} برابر با ۰/۷۴) و یک STF مبتنی بر MLR (R^2_{Val} برابر با ۰/۷۰) در خاک‌های آهکی استان فارس برآورد کردند. ایشان STF مربوطه را با استفاده از تک‌باندهای طیفی در طول‌موج‌های ۴۲۰، ۴۵۱، ۵۸۲، ۶۷۸، ۸۹۰، ۱۴۲۶، ۱۹۲۲، ۲۱۶۶، ۲۲۲۲، ۲۳۱۵، ۲۳۴۹

و ۲۴۸۰ نانومتر توسعه دادند که برخی از این تک‌باند‌ها نزدیک به تک‌باند‌های شناسایی شده در این مطالعه برای برآورد مقدار آهن تبدالی (معادله ۲) بود.

همچنین کرمی و همکاران (۲۰۲۴) مقدار لگاریتم آهن قابل استخراج با DTPA را با دقت بسیار خوبی با R^2_{Val} برابر با ۰/۸۹ به‌وسیله روش ویژه‌ای از مدل‌سازی PLSR (رگرسیون حداقل مربعات جزئی متعامد متوالی) و طیف‌های بازتاب در محدوده Vis-NIR و مادون‌قرمز میانی (MIR) برآورد کردند.

لیجوان و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند که باندهای جذبی در نواحی ۱۸۷۰، ۱۹۹۰، ۲۱۶۰، ۲۳۳۵ و ۲۵۰۰ نانومتر ممکن است با ویژگی‌های ساختاری کربنات آهن مرتبط باشند و می‌توانند به عنوان نشان‌گرهای طیفی برای تخمین غلظت $FeCO_3$ در نمونه‌های خاک یا مواد معدنی استفاده شوند. این تک‌باند‌ها به برخی از تک‌باند‌های مؤثر شناسایی شده برای برآورد لگاریتم آهن کربناتی (معادله ۱) نزدیک بودند. کانچان و همکاران (۲۰۱۸) در مطالعه‌ای با استفاده از طیف‌سنجی Vis-NIR و مدل PLSR به بررسی و برآورد مقدار اکسید آهن بی‌شکل در نمونه‌های خاک پرداختند. نتایج ایشان نشان داد که مدل PLSR با دقت بسیار خوبی با R^2_{Val} برابر با ۰/۹۱ برای کالیبراسیون و ۰/۹۲ برای اعتبارسنجی، مقدار اکسیدهای آهن بی‌شکل را برآورد کردند.

همچنین در مطالعه‌ای مقدار اکسیدهای آهن بلوری با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی در محدوده Vis-NIR و مدل PLSR با R^2 مربوط به ارزیابی متقاطع برابر با ۰/۸۶ برآورد شد (سامرز و همکاران ۲۰۱۱).

ینگتائو و همکاران (۲۰۱۴) با استفاده از داده‌های طیفی در محدوده Vis-NIR مقدار اکسیدهای آهن خاک را به‌وسیله روش-های PLSR، جنگل تصادفی و الگوریتم تقویت گرادیانی شدید (XGBoos) (CR و FD) با R^2_{Val} به ترتیب برابر با ۰/۷۲۰، ۰/۶۹۰ و ۰/۷۷۷ برآورد کردند.

به‌طور کلی، توجه به این نکات برای مطالعات آینده توصیه می‌شود: (۱) STF های جدید برای پیش‌بینی شکل‌های شیمیایی سایر عناصر مانند پتاسیم، فسفر و غیره توسعه داده شوند؛ (۲) STF های توسعه‌یافته در این پژوهش برای برآورد شکل‌های شیمیایی آهن خاک در مناطق دیگر از جمله خاک‌های غیرآهکی نیز آزمایش شوند؛ (۳) روش به‌کار برده شده در این پژوهش برای انتخاب باندهای طیفی مؤثر برای توسعه STF های ویژه برآورد ویژگی‌های مختلف خاک استفاده شود و (۴) برای پیش‌بینی ویژگی‌های مختلف خاک با استفاده از روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی، محققان توجه ویژه‌ای به توسعه STF های ساده، آسان و قابل کاربرد داشته باشند.

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

برآورد ویژگی‌های مختلف خاک با استفاده از روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی به‌عنوان یک روش سریع، کم‌هزینه و غیرمخرب می‌تواند بسیار ارزشمند باشد. در این پژوهش، امکان استفاده از داده‌های بازتاب طیفی خاک در محدوده Vis-NIR برای برآورد شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های آهکی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که دقت مدل‌های PLSR توسعه‌یافته برای پیش‌بینی اکثر شکل‌های شیمیایی آهن مورد مطالعه بهتر از STF های مبتنی بر MLR بود، با این حال تفاوت عمل کرد آن‌ها در برخی موارد قابل توجه نبود. مقادیر لگاریتم اکسیدهای آهن بی‌شکل و اکسیدهای آهن بلوری را با دقت خوب (R^2_{Val} بیشتر از ۰/۶۵)؛ مقادیر لگاریتم آهن تبدالی، آهن متصل به اکسیدهای منگنز، آهن باقی‌مانده و آهن کل و معکوس آهن متصل به ترکیبات آلی را با دقت قابل قبول (R^2_{Val} بین ۰/۵۰ تا ۰/۶۵)؛ و مقدار معکوس آهن کربناتی را با دقت ضعیف (R^2_{Val} کمتر از ۰/۵۰) به‌وسیله روش PLSR با استفاده از مقادیر بازتاب طیفی Vis-NIR برآورد شد. در حالی که STF های مبتنی بر MLR تنها مقادیر لگاریتم اکسیدهای آهن بلوری، آهن تبدالی و آهن متصل به اکسیدهای منگنز را با دقت قابل قبول تا خوب برآورد کرد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که ترکیب روش‌های طیف‌سنجی Vis-NIR با مدل‌های رگرسیونی پیچیده مانند PLSR ابزاری مؤثر برای برآورد شکل‌های مختلف آهن در خاک است. با این حال برای بهبود دقت برآوردها می‌توان مدل‌های غیرخطی پیچیده‌تر (مانند رگرسیون‌های بردار پشتیبان و جنگل تصادفی) نیز مورد آزمون قرار داد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که می‌توان از روش طیف‌سنجی Vis-NIR به‌عنوان یک روش غیرمستقیم، کم‌هزینه و غیرمخرب برای برآورد شکل‌های مختلف آهن خاک استفاده نمود. البته با توجه به تغییرپذیری مکانی و روابط پیچیده موجود در محیط ناهمگن خاک ضروری است که STF های استخراج شده در این مطالعه قبل از استفاده در محیط‌های دیگر (مانند خاک‌های غیرآهکی) مورد آزمون و اعتبارسنجی قرار گیرند.

سپاسگزاری:

تضاد منافع نویسندگان:

دسترسی به داده‌ها:

مشارکت نویسندگان:

منابع

- پاشاپور، ن.، ریحانی تبار، ع.، و اوستان، ش. (۱۳۹۵). تعیین شکل‌های شیمیایی آهن و روابط آن‌ها با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان آذربایجان شرقی. *دانش آب و خاک*، ۲۶(۲)، ۲۰۵-۲۱۵.
- خرمی زاده، ف.، دوانگر، ن.، طهرانی، م. م.، قاسمی دهکردی، و.، و اسعدی اسکویی، ا. (۱۳۹۳). ارزیابی تغییرات مکانی آهن قابل دسترس و عوامل مؤثر بر آن در خاک‌های شالیزاری (مورد مطالعه: اراضی شالیزاری مرکزی گیلان). *مجله مدیریت خاک و تولید پایدار*، ۴(۴)، ۲۵۵-۲۷۴.
- رحمتی، ف.، حبیبی، س.، رنگرن، ک.، و لندی، ا. (۱۴۰۲). برآورد درصد ذرات خاک با استفاده از روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در منطقه سمیرم اصفهان. *تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۴(۶)، ۹۱۵-۹۳۱.
- رسولی، ن.، فریور، م. ه.، خیمیم، ف.، و رنجبر، ع. (۱۳۹۷). پیش‌بینی برخی ویژگی‌های خاک به روش طیف‌سنجی مرئی-مادون قرمز نزدیک در منطقه بردسیر کرمان. *پژوهش‌های خاک*، ۲۲(۲)، ۲۳۱-۲۳۲.
- عبدلی، ی.، جعفری، س.، و بشکار، ع. (۱۳۹۷). رابطه بین اشکال مختلف آهن و پذیرفتاری مغناطیسی با تکامل خاک‌های منطقه رامهرمز، استان خوزستان. *آب و خاک*، ۳۳(۶)، ۱۱۴۹-۱۱۶۴.
- Ba, Y., Liu, J., Han, J., & Zhang, X. (2020). Application of Vis-NIR spectroscopy for the determination the content of organic matter in saline-alkali soils. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117863. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117863>
- Banaei, M. (1998). *Soil moisture and temperature regime map of Iran*. Soil and Water Research Institute, Ministry of Agriculture, Iran.
- Coblinski, J. A., Inda, A. V., Dematte, J. A. M., Dotto, A. C., Gholizadeh, A., & Giasson, E. (2021). Identification of minerals in subtropical soils with different textural classes by VIS-NIR-SWIR reflectance spectroscopy. *Catena*, 203, 105334. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105334>
- Conforti, M., Matteucci, G., & Buttafuoco, G. (2018). Using laboratory Vis-NIR spectroscopy for monitoring some forest soil properties. *Journal of Soils and Sediments*, 18(3), 1009–1019.
- Fang, Q., Hong, H., Zhao, L., Kukolich, S., Yin, K., & Wang, C. (2018). Visible and nearinfrared reflectance spectroscopy for investigating soil mineralogy: a review. *Journal of Spectroscopy*. 2018, 3168974. <https://doi.org/10.1155/2018/3168974>
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle size analysis, hydrometer methods. In A. Klute (Ed.), *Methods of soil analysis: Part 1. Physical and mineralogical methods* (pp. 383–411). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America.
- General Directorate of Natural Resources and Watershed Management of Fars Province. (2021). *Studies on the management of desert plantation forests in the Golkoyeh region of Zarrin Dasht County, Desert Affairs Department*. Fajr Water and Civil Engineering Consulting Engineers. (In Persian).
- Gomez, C., Lagacherie, P., & Coulouma, G. (2012). Regional predictions of eight common soil properties and their spatial structures from hyperspectral Vis-NIR data. *Geoderma*, 189–190, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.05.023>
- Gyeongcheol, C., Heungsun, H., & Marko, S. (2022). A comparative evaluation of factor- and component-based structural equation modelling approaches under (in)correct construct representations. *British Journal of Mathematical and Statistical Psychology*, 75(2), 220–251. <https://doi.org/10.1111/bmsp.12255>
- Han, I. S., Han, C., & Chung, C. B. (2005). Melt index modeling with support vector machines, partial least squares, and artificial neural networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 95(4), 967–974. <https://doi.org/10.1002/app.20979>
- Heil, J., Haring, V., Marschner, B., & Stumpe, B. (2019). Advantages of fuzzy k-means over k-means clustering in the classification of diffuse reflectance soil spectra: A case study with West African soils. *Geoderma*, 337, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.004>

- Hermansen, C., Knadel, M., Moldrup, P., Greve, M. H., Gislum, R., & de Jonge, L. W. (2016). Visible–near-infrared spectroscopy can predict the clay/organic carbon and mineral fines/organic carbon ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 80(6), 1486–1495. <https://doi.org/10.2136/sssaj2016.05.0159>
- Hobley, E. U., & Prater, I. (2019). Estimating soil texture from vis-NIR spectra. *European Journal of Soil Science*, 70(1), 83–95. <https://doi.org/10.1111/ejss.12733>
- Hong, Y., Yu, L., Chen, Y., Liu, Y., Liu, Y., Liu, Y., & Cheng, H. (2017). Prediction of soil organic matter by VIS-NIR spectroscopy using normalized soil moisture index as a proxy of soil moisture. *Remote Sensing*, 10(1), 28. <https://doi.org/10.3390/rs10010028>
- Hosseini, E., Zarei, M., Moosavi, A., Ghasemi Fasaei, R., Baghernejad, M., & Mozaffari, H. (2024). Feasibility of Vis-NIR spectroscopy approach to predict soil biological attributes in arid land soils. *PLOS ONE*, 19(9), e0311122. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0311122>
- Kanchan, S. K., Ratnadeep, R. D., Pooja, V. J., & Jaypalsing, N. (2018). Hyper spectral analysis of soil iron oxide using fieldspec4 spectroradiometer. *International Journal of Computer Sciences and Engineering*, 6(11), 395–399. <https://doi.org/10.26438/ijcse/v6i11.395399>
- Karami, A., Moosavi, A. A., Pourghasemi, H. R., Ronaghi, A., Ghasemi Fasaei, R., Vidal, E., & Lado, M. (2024). Proximal sensing approach for characterization of calcareous soils using multiblock data analysis. *Geoderma Regional*, 36, e00752. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2023.e00752>
- Lee, Y., Kozar, K. A., & Larsen, K. R. (2003). The technology acceptance model: Past, present, and future. *Communications of the Association for Information Systems*, 12(1), 752–780. <https://doi.org/10.17705/1CAIS.01250>
- Lijuan, M., Yanling, P., Yanfang, P., Jingqi, Z., Haoran, S., Junjie, C., Yanjiang, Q., & Zhisheng, W. (2019). Systematic discovery about NIR spectral assignment from chemical structural property to natural chemical compounds. *Scientific Reports*, 9, 9503. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45945-y>
- Loeppert, R. H., & Suarez, D. L. (1996). Carbonate and gypsum. In D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, & M. E. Sumner (Eds.), *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical and microbiological properties* (pp. 417–436). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America.
- Mozaffari, H., Moosavi, A. A., & Cornelis, W. (2023). Vis-NIR-spectroscopy- and loss-on-ignition-based functions to estimate organic matter content of calcareous soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 69(6), 962–980. <https://doi.org/10.1080/03650340.2022.2047944>
- Mozaffari, H., Moosavi, A. A., Forouzan, S., & Abbasi, S. (2026). Innovative Approach for Determining Polypropylene Microplastics Pollution in Calcareous Soils: Vis-NIR Spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 21, 101008. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2026.101008>
- Mozaffari, H., Moosavi, A. A., & Ostovari, Y. (2024b). Feasibility of proximal sensing for predicting soil loss tolerance. *Catena*, 247, 108503. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2024.108503>
- Mozaffari, H., Moosavi, A. A., Nematollahi, M. A., & Ostovari, Y. (2024a). Potential of spectroscopy-based approaches for predicting soil erosion-related parameters: A short review. In H. R. Pourghasemi & N. Kariminejad (Eds.), *Advanced tools for studying soil erosion processes* (pp. 397–411). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-22262-7.00013-8>
- Mozaffari, H., Moosavi, A. A., Ostovari, Y., & Cornelis, W. (2022a). Comparing visible-near-infrared spectroscopy with classical regression pedotransfer functions for predicting near-saturated and saturated hydraulic conductivity of calcareous soils. *Journal of Hydrology*, 613, 128412. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128412>
- Mozaffari, H., Moosavi, A. A., Ostovari, Y., Nematollahi, M. A., & Rezaei, M. (2022b). Developing spectrotransfer functions (STFs) to predict basic physical and chemical properties of calcareous soils. *Geoderma*, 428, 116174. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116174>
- Munawar, A. A., Yunus, Y., & Devianti, S. P. (2020). Calibration models database of near infrared spectroscopy to predict agricultural soil fertility properties. *Data in Brief*, 30, 105469. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105469>
- Nawar, S., & Mouazen, A. M. (2017). Comparison between random forests, artificial neural networks and gradient boosted machines methods of on-line Vis-NIR spectroscopy measurements of soil total nitrogen and total carbon. *Sensors*, 17(10), 2428. <https://doi.org/10.3390/s17102428>
- Nawar, S., Buddenbaum, H., Hill, J., Kozak, J., & Mouazen, A. M. (2016). Estimating the soil clay content and organic matter by means of different calibration methods of vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Soil and Tillage Research*, 155, 510–522. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.021>

- Nocita, M., Stevens, A., Toth, G., Panagos, P., van Wesemael, B., & Montanarella, L. (2014). Prediction of soil organic carbon content by diffuse reflectance spectroscopy using a local partial least square regression approach. *Soil Biology and Biochemistry*, 68, 337–347. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.10.022>
- Ostovari, Y., Ghorbani Dashtaki, S., Bahrami, H. A., Abbasi, M., Dematte, J. A. M., Arthur, E., & Panagos, P. (2018). Towards prediction of soil erodibility, SOM and CaCO₃ using laboratory Vis-NIR spectra: A case study in a semi-arid region of Iran. *Geoderma*, 314, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.014>
- Park, T. C., Kim, U. S., Kim, L. H., Jo, B. W., & Yeo, Y. K. (2010). Heat consumption forecasting using partial least squares, artificial neural network and support vector regression techniques in district heating systems. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(4), 1063–1071. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0220-9>
- Pinheiro, E. F. M., Ceddia, M. B., Clingensmith, C. M., Grunwald, S., & Vasques, G. M. (2017). Prediction of soil physical and chemical properties by visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy in the central Amazon. *Remote Sensing*, 9(4), 293. <https://doi.org/10.3390/rs9040293>
- Pyo, J. C., Hong, S. M., Kwon, Y. S., Kim, M. S., & Cho, K. H. (2020). Estimation of heavy metals using deep neural network with visible and infrared spectroscopy of soil. *Science of the Total Environment*, 741, 140162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140162>
- Qi, L., Weifang, H., Linfeng, L., & Yichun, L. (2022). Interactions between organic matter and Fe oxides at soil micro-interfaces: Quantification, associations, and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 855, 158710. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158710>
- Raoult, N., Delorme, B., Otle, C., Peylin, P., Bastrikov, V., Maugis, P., & Polcher, J. (2018). Confronting soil moisture dynamics from the ORCHIDEE land surface model with the ESA-CCI product: Perspectives for data assimilation. *Remote Sensing*, 10, 1786. <https://doi.org/10.3390/rs10111786>
- Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved salts. In D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, & M. E. Sumner (Eds.), *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical and microbiological properties* (pp. 417–436). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America.
- Saidi, S., Ayoubi, S., Shirvani, M., Mireei, S. A., Ge, Y., Zhao, K., & Cerda, A. (2025). Use of Vis-NIR reflectance spectroscopy for estimating soil phosphorus sorption parameters at the watershed scale. *Soil and Tillage Research*, 248, 106460. <https://doi.org/10.1016/j.still.2025.106460>
- Savitzky, A., & Golay, J. J. E. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1627–1639. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
- Singh, J. P., Karwasra, S. P. S., & Singh, M. (1988). Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, 146(5), 359–366. <https://doi.org/10.1097/00010694-198811000-00008>
- Singh, K., Majeed, I., Panigrahi, N., Vasava, H. B., Fidelis, C., Karunaratne, S., Bapiwai, P., Yinil, D., Sanderson, T., Snoeck, D., Das, B. S., Minasny, B., & Field, D. J. (2019). Near infrared diffuse reflectance spectroscopy for rapid and comprehensive soil condition assessment in smallholder cacao farming systems of Papua New Guinea. *Catena*, 183, 104185. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104185>
- Soltanpour, P. N., Tabatabai, M. A., Johnston, C. T., & Sumner, M. E. (1996). Methods of soil analysis: Part 3. Chemical and microbiological properties (pp. 437–474). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c15>
- Summers, D., Lewis, M., Ostendorf, B., & Chittleborough, D. (2011). Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. *Ecological Indicators*, 11(1), 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.05.001>
- Tabatabai, M. A., & Johnston, C. T. (1996). In D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, & M. E. Sumner (Eds.), *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical and microbiological properties* (pp. 475–490). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16>
- Thomas, G. W. (1996). Soil pH and soil acidity. In D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, & M. E. Sumner (Eds.), *Methods of soil analysis: Part 3. Chemical and microbiological properties* (pp. 475–490). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America.
- Tsakiridis, N. L., Theocharis, J. B., Panagos, P., & Zalidis, G. C. (2019). An evolutionary fuzzy rule-based system applied to the prediction of soil organic carbon from soil spectral libraries. *Applied Soft Computing*, 81, 105504. <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2019.105504>
- Vasava, H. B., Gupta, A., Arora, R., & Das, B. S. (2019). Assessment of soil texture from spectral reflectance data of bulk soil samples and their dry-sieved aggregate size fractions. *Geoderma*, 337, 914–926. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.004>

- Viscarra Rossel, R. A., Cattle, S. R., Ortega, A., & Fouad, Y. (2009). In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 150(3-4), 253-266. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.025>
- Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37(1), 29-38.
- Wanzhu, M., Hongkui, Z., Hao, H., Zhiqing, Z., Kangying, Z., & Guangzhi, Z. (2025). Estimation of soil-free iron content using spectral reflectance and machine learning algorithms. *Scientific Reports*, 15, 23928. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-09301-7>
- Wilding, L. G. (1985). Soil spatial variability: Its documentation, accommodation and implication to soil surveys. In D. R. Nielsen & J. Bouma (Eds.), *Soil spatial variability: Proceedings of a workshop of the ISSS and the SSA* (pp. 166-187). PUDOC.
- Xu, S., Yongcun, Z., Meiyang, W., & Xuezheng, S. (2018). Quantification of different forms of iron from intact soil cores of paddy fields with Vis-NIR spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 82(6). <https://doi.org/10.2136/sssaj2018.01.0014>
- Xu, S., Zhao, Y., Wang, M., & Shi, X. (2018). Comparison of multivariate methods for estimating selected soil properties from intact soil cores of paddy fields by Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 310, 29-43. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.09.013>
- Xuxin, S., Pei, W., Lukas Van, Z., Nanthi, B., Hailong, W., Xiaomin, L. I., Kuan, C. H., Yang, Y., Milan, W., Tongxu, L., & Fangbai, L. (2022). Towards a better understanding of the role of Fe cycling in soil for carbon stabilization and degradation. *Carbon Research*, 1(5). <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00008-2>
- Yingtao, Q., Shu, G., Xiping, Y., Lin, H., Jiankai, H., Z., & Chengzhuo, L. (2024). Research on the quantitative inversion of soil iron oxide content using hyperspectral remote sensing and machine learning algorithms in the Lufeng annular structural area of Yunnan, China. *Sensors*, 24(21), 7039. <https://doi.org/10.3390/s24217039>
- Zhao, L., Hong, H., Fang, G., Algeo, T. J., Wang, C., Li, M., & Yin, K. (2020). Potential of VNIR spectroscopy for prediction of clay mineralogy and magnetic properties, and its paleoclimatic application to two contrasting Quaternary soil deposits. *Catena*, 184, 104239. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104239>

پیشینه