

基于光谱分析的土壤游离铁预测研究^①

魏昌龙^{1,2}, 赵玉国^{1*}, 邬登巍^{1,2}, 陈吉科^{1,2}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 土壤游离铁含量的高低可作为土壤系统分类中判断土壤类型的诊断指标, 同时也对土壤风化程度具有指示作用, 并在一定程度上反映了土壤的成土环境。本研究调查了安徽宣城的 91 个土壤剖面, 共 398 个土壤样品, 采集了样品在 350~2500 nm 波段的漫反射光谱数据, 并对游离铁含量进行化学分析。光谱数据包括反射率(R)、反射率一阶导数(FDR)和吸收度($\text{Log}(1/R)$) 3 种形式。本文采用偏最小二乘回归算法(PLSR)和反向神经网络(BPNN)建模预测游离铁含量, 并分析不同形式光谱数据的建模预测效果。结果表明: 当存在游离铁 < 20 g/kg 的样本时, 传统建模方法不能准确预测游离铁含量($R^2 < 0.6$, $RPD < 1.5$), 相对 R 和 $\text{Log}(1/R)$ 两种光谱数据, 以 FDR 作为自变量建模预测游离铁含量的效果最差。

关键词: 土壤光谱; 游离铁; PLSR; BPNN

中图分类号: S151.9+5

土壤光谱特征主要受土壤的有机质含量、氧化铁含量、质地、含水量及母质类型等特征的影响^[1], 近红外漫反射光谱分析能较好地测定土壤中的水分、有机质、有机碳、质地、酸碱度及氧化铁等属性含量^[2-3]。近红外技术作为一种快速分析工具^[4], 近年来, 许多学者致力于研究土壤的光谱特性及其与土壤理化性质间的相互关系^[5], 在基于可见光-近红外反射光谱的土壤定量分析中, 需要结合复杂统计技术分析土壤属性的光谱响应。不同的化学计量学方法已用于土壤光谱及属性的模型研究, 如 Ben-Dor 等^[6]运用多元回归分析(MRA)结合特征波段分析土壤属性, Shibusawa 等^[7]运用逐步多元线性回归(SMLR)分析近红外波段的土壤属性, Shepherd 等^[8]运用多元自适应回归样条(MARS)建立土壤光谱数据库并预测土壤属性, Chang 等^[9]基于主成分回归(PCR)定量预测多个土壤理化性质。由于高光谱数据各波段间相关性较强, 使逐步回归分析所建模型稳定性较差^[10]; 而偏最小二乘回归(PLSR)在主成分分析基础上, 简化了数据结构, 同时克服主成分分析对自变量有较强解释能力但对因变量解释能力不够的缺点^[11], 使得偏最小二乘回归成为光谱建模和预测分析中较常用的算法^[2,12]。

土壤化学成分是决定其反射光谱特征的最重要因素, O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg、Ti 等 9 种元素是土壤的主体元素, 其中在可见及近红外波段具有光谱特征的仅有 Fe^{13} 。土壤光谱的电子过程主要由 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 引起的, Fe 的未充满轨道的外层电子容易受到晶体场影响, 从而与周围离子作用产生电子能级跃迁。 Fe^{3+} 的吸收波长位于 400、450、490、700 以及 870 nm 等处; Fe^{2+} 的吸收波长则位于 430、450、510、550 及 1 000~1 100 nm 等。 Fe 在土壤中主要以氧化铁(针铁矿和赤铁矿等)的形式存在。土壤在可见光波段的许多吸收特征都是铁氧化物引起的, 并且铁氧化物的存在主要影响红外波段(630~690 nm)和近红外波段(1 150~1 300 nm)的光谱特征^[14]。近年来一些学者针对土壤中的氧化铁做了研究, 如 Ben-Dor 等^[6]运用 PLSR 模型在可见光-近红外的不同波段对氧化铁含量进行预测, 并确定氧化铁的光谱响应波段为 550~650 nm 和 750~950 nm, 何挺等^[15]通过构建氧化铁指数建立回归模型对氧化铁进行预测, 模型拟合度 R^2 达到 0.53。夏学齐等^[16]通过分析土壤光谱反射率的一阶导数值定量氧化铁含量。另外, 随着土壤的发生演化, 不同风化程度的土壤中游离铁含量不同, 游离铁是土壤中重要的矿物胶结物质, 对土壤结

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201209030)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05050500)和国家科技基础性工作专项(2008FY110600)资助。

* 通讯作者(ygzhaol@issas.ac.cn)

作者简介: 魏昌龙(1989—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事土壤光谱研究。E-mail: clwei89@gmail.com

构起联接作用,反映土壤成土环境和气候变化^[17-18]。从国内外研究现状来看,针对氧化铁含量的光谱预测报道较少,且多选用表层土壤进行研究^[8,19]。

本文以 91 个剖面共 398 个光谱数据为基础,建立了区域土壤可见光-近红外光谱数据库,采用具有较强的非线性处理能力的反向神经网络(BPNN)和线性算法偏最小二乘回归(PLSR)分别建立预测土壤游离铁含量的光谱模型,探索近红外光谱技术用于定量预测游离铁含量的可行性。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与化学分析

研究区位于安徽宣城区,地处皖南山区与长江下游平原的过渡地带内,整个地区具有典型丘陵特征,其成土母质主要为第四纪红土和下蜀黄土,根据土壤

系统分类将该地土壤类型在亚纲级别划为湿润雏形土,具体在土类、亚类的归类结果见表 1。研究采集剖面 91 个(共 398 个样品),经约 100 天自然风干,去除肉眼可见的草根等杂质,研磨后过 0.15 mm 筛。每个样品分为两份,一份用作化学分析,另一份用作光谱分析;通过 DCB 浸提法测定土壤的游离铁含量,研究区内游离铁含量最大值 68.8 g/kg,最小值 2.55 g/kg,平均值为 29.9 g/kg。

1.2 光谱采集及预处理

土壤光谱的测定采用 Cary5000 分光光度计,测试土壤样品 350~2500 nm 波段的漫反射光谱。为便于光谱数据分析,提高运算效率,对光谱数据进行 10 nm 重采样处理,最终得到 216 个波段。PLSR 和 BPNN 模型的运算在 MATLAB 7.8.0(The Mathworks, Inc., Natick, MA)中实现。

表 1 基于中国土壤系统分类的土壤类型统计
Table 1 Statistics of soil types based on Chinese Soil Taxonomic Classification

亚纲	土类	亚类	剖面个数	诊断指标	
湿润雏形土	铝质湿润雏形土	普通铝质湿润雏形土	10	矿质土表到 125 cm 范围内 B 层或均有铝质特性/现象	
		铁质湿润雏形土	36	B 层土壤均有铁质特性,在矿质表层到 125 cm 范围内有一半以上土层具有 5 YR 或更红色调	
	酸性湿润雏形土	普通铁质湿润雏形土	11	其他铁质湿润雏形土	
		普通酸性湿润雏形土	20	矿质表层至 125 cm 范围内 B 层的盐基饱和度均<50%或 pH 均<5.5	
		筒育湿润雏形土	斑纹筒育湿润雏形土	2	矿质表下 50 至 100 cm 范围内至少一个土层(10 cm)有氧化还原特征
			普通筒育湿润雏形土	12	其他筒育湿润雏形土

1.3 分析方法

1.3.1 BPNN 在 Matlab 训练神经网络模型,根据需求设置网络参数。在训练模型时,样本分为建模集、检验集,采用 3 层 BPNN,光谱数据作为输入层,隐含层中的节点数根据训练结果进行调整,输出层为 1 个节点对应游离铁含量。隐含层传递函数通常设为 tansig 或 logsig 函数,输出层设为非线性函数(tansig、logsig)或线性输出函数(purelin),输出层传递函数设为网络性能函数选择 MSE(均方误差)。

训练函数采用常用的 trainbr 算法(贝叶斯正则化算法),在 training Parameters 部分自行调整训练参数,对网络结构设定并训练后,通过 sim 仿真函数对验证集的游离铁进行仿真预测。

1.3.2 PLSR 将建模样本的光谱数据作为自变量,对应的游离铁含量作为因变量,进行多元回归分析,建立游离铁含量高光谱预测模型。PLSR 建模过程中验证方法采用交叉验证(full cross validation),即给定一个含有 n 个样本点的矩阵 X ,先将去除某个样本点 i 的矩阵拟合回归方程,然后,以这 $n-1$ 个样本

点建立的模型预测被剔除样本点 i 的成分含量 y ,以同样的方法重复对每一个样品进行预测,直到每个样本成分都被拟合过一次。模型因子数影响模型的建模和预测精度和准确度,模型因子数过少,有可能丢失有用信息,造成拟合不充分,模型预测准确度降低,而模型因子数过多,引入一些噪音干扰因变量,造成过拟合,同样降低模型预测能力。模型最佳因子数的确定,通过交互验证确定,此时得到交叉验证最小均方根误差($RMSE_{cv}$),最大模型决定系数 R^2 ;模型精度的评价参数包括预测均方根误差($RMSE_p$)和测定值标准差与标准预测误差的比值(RPD),其中研究者在不同应用上对 RPD 值的解释不同,但是通常预测土壤属性时,当 $RPD < 1.5$ 时,表明预测精度为相对较弱的模型;当 $1.5 < RPD < 2.0$ 时,表明模型达到可接受预测精度;当 $RPD > 2.0$ 时,表明模型具有较好的预测能力^[8,19]。

$RMSE$ 计算公式:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{v-1} \sum_{i=1}^v (X_i - Y_i)^2} \quad (1)$$

相对预测误差公式：

$$RPD = SD / RMSE_p \tag{2}$$

式中： X_i 为实测值； Y_i 为预测值； v 为样本数目； SD 为建模集样本实际测定值的标准差。当 v 为验证集样本数时， $RMSE$ 就是验证集均方根误差 $RMSE_p$ 。

2 结果与讨论

2.1 土壤游离铁 BPNN 模型

将全部样本随机分为 3 份，其中两份作为训练集训练 BPNN 模型；一份作为检验集，用于神经网络模型的精度检验。分别以反射率(reflectance, R)、反射率一阶导数(first derivatives reflectance, FDR)和吸收度(logarithm of inverse of the reflectance, $\text{Log}(1/R)$)为输入层(光谱波长范围为 350~2 500 nm, 波段个数为 216)，相应的游离铁含量为输出层，建立 BPNN- R 、BPNN- FDR 和 BPNN- $\text{Log}(1/R)$ 3 类模型。在建立 BPNN 模型之前，由于输入数据与输出数据量纲不同，为处理数据方便及增强网络的收敛性，在 Matlab 中采用 mapminmax 函数对输出层游离铁

数据范围归一化到[-1,1]。在网络训练完成后，通过神经网络对检验集进行仿真，仿真结果的范围同样在[-1,1]，采用 mapminmax 函数加上 reverse 语句对其进行反归一化，得到检验集的游离铁含量的预测值。

在 3 类 BPNN 模型中，隐含层传递函数和输出层传递函数设为 tansig，不同数量的神经元，模型训练结果不同，根据训练模型的 $RMSE$ 及 R^2 确定，当 $RMSE$ 最小、 R^2 最大时，此时为最佳神经元数(图 1)。在同样训练精度(0.001)下，训练得到 3 个 BPNN 模型，网络训练和模型检验结果见表 2。

从表 2 可以看出：基于训练函数为 trainbr 的 BPNN 模型，对于不同光谱数据形式的网络输入，其模型训练效果相似；采用已训练好的模型对检验集样本进行仿真，仿真结果表明，3 种模型的预测精度总体较低($R^2 < 0.6$, $RPD < 1.50$)，不能满足预测精度要求。通过真实值和预测值的散点图(图 2)发现，当游离铁含量 < 20 g/kg 时，其预测值都在 1:1 线以上(灰色标记)，说明 BPNN 建模对游离铁含量

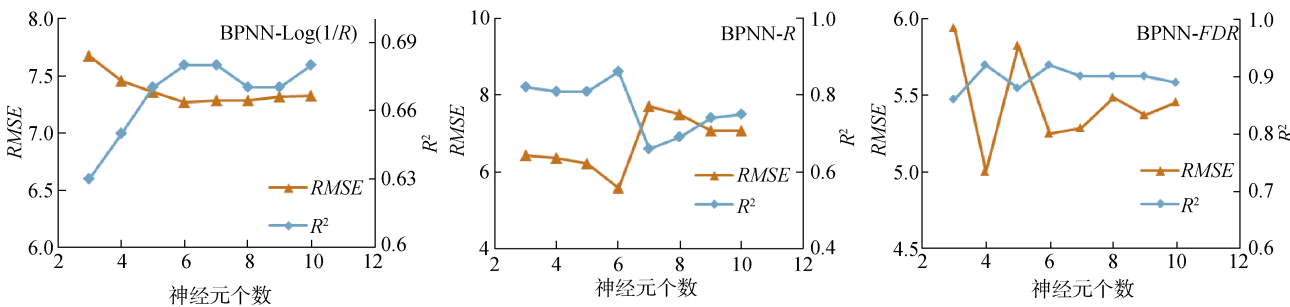


图 1 神经元个数的选择
Fig. 1 Determination of the number of neurons

表 2 基于 BPNN 模型预测游离铁含量
Table 2 Prediction of free oxide content from BPNN model

模型类别	训练集				检验集			
	波段数	隐含层节点数	训练函数	R^2	$RMSE$	R^2	$RMSE_p$	RPD
BPNN- R	216	6	trainbr	0.65	7.78	0.59	8.60	1.40
BPNN- FDR	216	4	trainbr	0.65	7.84	0.57	8.82	1.36
BPNN- $\text{Log}(1/R)$	216	6	trainbr	0.68	7.27	0.55	9.30	1.29

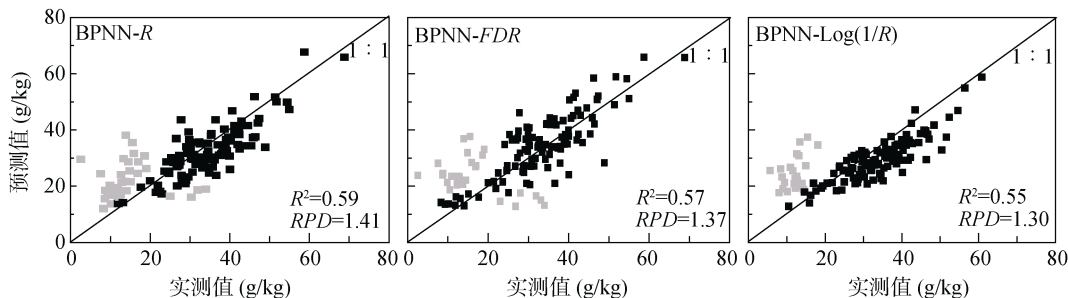


图 2 游离铁含量实测值与 BPNN 模型预测值的关系图
Fig. 2 Relationship between free iron oxide measured by laboratory procedures and predicted by BPNN model

(<20 g/kg 的样本)的预测结果偏高。观察 BPNN-FDR 和 BPNN-Log(1/R)的散点图可知,在 1 : 1 线以下一些游离铁含量>20 g/kg ,而其预测值则<20 g/kg。BPNN 算法对游离铁不能准确拟合,并初步判断土壤光谱之间具有某些相似的特征,导致一些土壤光谱的“假象”信息。BPNN 是非线性映射算法,是否为算法的选择导致以上情况发生,下面选用最常用的线性算法 PLSR 进行建模分析。

2.2 土壤游离铁 PLSR 模型

将上述 BPNN 模型的建模样本和检验样本用于 PLSR 模型分析,同样对上述 216 个波段与对应的游离铁含量,建立 PLSR-R、PLSR-FDR 和 PLSR-Log(1/R)

3 类 PLSR 模型,建模分析结果见表 3。

在 PLSR 模型中,通过交叉验证提取最佳因子数,并用来建立模型。模型因子数的确定,是根据当交叉验证集 RMSE 达到最小时,此时的因子数(number factors, NF)便是最佳因子数。模型 PLSR-R 的最佳因子数为 13,在 PLSR-FDR 中,当 NF 取 4 时,建模效果要优于选用其他因子数,而 PLSR-Log(1/R)的 NF 为 14。通过表 3 统计结果可知,PLSR-R 预测游离铁的精度($R^2=0.59$, $RPD=1.52$)优于其他两类模型,但预测精度总体偏低($R^2<0.6$, $RPD\approx 1.5$)。观察图 3 所示的散点图可知,采用 PLSR 算法建立模型预测游离铁时,也同样存在游离铁含量偏高的情况(1 : 1 线以上灰色标记部分)。

表 3 游离铁含量 PLSR 模型预测
Table 3 Prediction of free oxide content from PLSR models

模型类别	波段数	因子数	建模集		检验集		
			RMSE	R_c^2	RMSE _p	R_p^2	RPD
PLSR-R	216	13	7.89	0.56	7.87	0.59	1.52
PLSR-FDR	216	4	8.30	0.52	8.33	0.54	1.44
PLSR-Log(1/R)	216	14	7.09	0.66	8.07	0.54	1.49

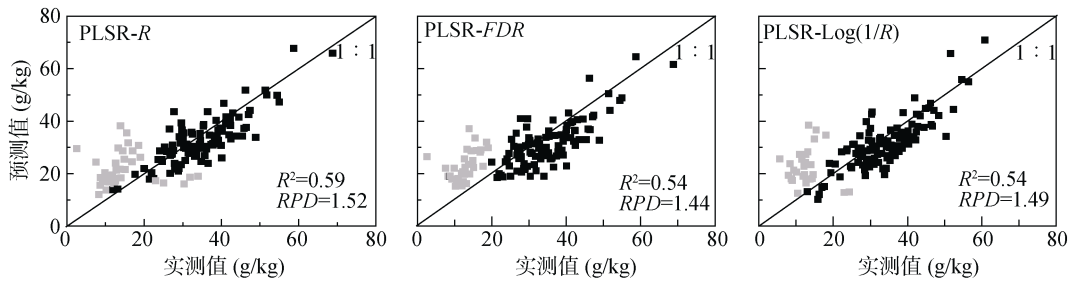


图 3 游离铁含量实测值与 PLSR 模型预测值的关系图

Fig. 3 Relationship between free iron oxide measured by standard laboratory procedures and predicted by PLSR model

2.3 讨论

本研究采用 PLSR 和 BPNN 两种算法建立了土壤游离铁预测模型,通过对两类模型预测游离铁的能力进行对比分析,发现以上传统化学计量学方法不能准确预测研究区土壤游离铁含量($R^2<0.6$),且游离铁<20 g/kg 时,其预测值存在明显偏高的情形。从土壤类型的角度考虑,这部分样本都归为铁质湿润锥形土,这说明虽然一些样本的游离铁含量不高,但是由于其有机质、氧化铁等属性的综合影响,使得其光谱曲线在可见光区与其他样本(游离铁 20 ~ 40 g/kg)光谱曲线呈高度匹配相似。

通过以上研究可知,虽然采用 PLSR 和 BPNN 算法不能对全部土壤游离铁进行准确预测,但一些样本(游离铁>20 g/kg)的游离铁含量存在较好线性关系(图 2 和图 3),PLSR 和 BPNN 算法的不足之处在于无法解析导致预测值偏高的原因。通过对游离铁>20 g/kg 的样本建立 PLSR 模型,结果如图 4 所示,取得很好的

预测效果($R^2=0.81$, $RPD=2.62$),这主要是由于排除了不同游离铁含量的相似性光谱曲线干扰。

3 结论

本研究以土壤剖面高光谱为基础,将不同光谱数据形式结合 PLSR 和 BPNN 算法分别建立预测土壤游

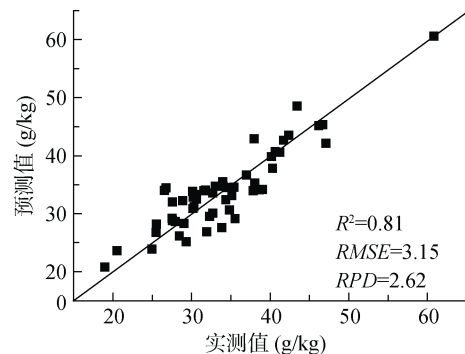


图 4 基于 PLSR 建模预测游离铁含量(>20g/kg)

Fig. 4 Prediction of free iron oxide (>20 g/kg) by PLSR model

离铁含量的模型,分析不同算法及不同光谱数据形式对预测精度的影响,结果表明:PLSR 和 BPNN 模型均不能准确预测该地区的游离铁含量($R^2 < 0.6$, $RPD < 1.50$),通过比对光谱数据发现光谱曲线在游离铁 < 20 g/kg 和 $20 \sim 40$ g/kg 时存在高度相似,该情形导致了游离铁预测值偏低和偏高的现象。对于其他区域游离铁的定量预测是否存在同样情形有待进一步验证。

参考文献:

- [1] 徐彬彬. 土壤剖面的反射光谱研究[J]. 土壤, 2000, 32(6): 281-287
- [2] Viscarra Rossel RA, Walvoort DJJ, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties[J]. Geoderma, 2006, 131(1): 59-75
- [3] Cozzolino D, Morón A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics[J]. Journal of Agricultural Science, 2003, 140(1): 65-71
- [4] Blanco M, Villarroya I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(4): 240-250
- [5] Reeves JB. Near-versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done[J]? Geoderma, 2010, (158): 3-14
- [6] Ben-Dor E, Banin A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties[J]. Soil Science Society of America Journal, 1995b, (59): 364-372
- [7] Shibusawa S, Imade Anom SW, Stao S, Sasao A, Hirako S. Soil mapping using the real-time soil spectrophotometer[A]// Grenier G, Blackmore S. ECPA 2001. Third European Conference on Precision Agriculture[C]. Montpellier: Agro Montpellier, 2001(1): 497-508
- [8] Shepherd KD, Walsh MG. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties[J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, (66): 988-998
- [9] Chang CW, Laird DA, Mausbach MJ, Hurburgh CR. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, (65): 480-490
- [10] 王惠文. 偏最小二乘回归方法及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999
- [11] 成忠. PLSR 用于化学化工建模的几个关键问题的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005
- [12] 翁永玲, 戚浩平, 方洪宾, 赵福岳, 路云阁. 基于 PLSR 方法的青海茶卡-共和盆地土壤盐分高光谱遥感反演[J]. 土壤学报, 2010, 47(6): 1255-1263
- [13] 吴昉昭. 土壤光学遥感的理论、方法及应用[J]. 遥感信息, 2003, (1): 40-47
- [14] Coleman TL, Montgomery OL. Soil moisture organic matter and iron content effect on spectral characteristics of selected Vertisols and Alfisols in Alabama[J]. Photogrammetric Engineering and Remote Sensing, 1987, (12): 1659-1663
- [15] 何挺, 王静, 程焯, 林宗坚. 土壤氧化铁光谱特征研究[J]. 地理与地理信息科学, 2006, 22(2): 30-34
- [16] 夏学齐, 季峻峰, 陈骏, 廖启林, 杨忠芳. 土壤理化参数的反射光谱分析[J]. 地学前缘, 2009, 16(4): 354-362
- [17] 陈家坊, 何群, 邵宗臣. 土壤中氧化铁的活化过程的探讨[J]. 土壤学报, 1983, 20(4): 387-393
- [18] 刁桂仪. 黄土中游离氧化铁的古气候意义[J]. 地质地球化学, 1982, (9): 58-59
- [19] Summers D, Lewis M, Ostendorf B, Chittleborough D. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties[J]. Ecological Indicators, 2011, 11(1): 123-131

Prediction of Soil Free Iron Oxide Content Based on Spectral Analysis

WEI Chang-long^{1,2}, ZHAO Yu-guo^{1*}, WU Deng-wei^{1,2}, CHEN Ji-ke^{1,2}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Free iron oxide content is an index of soil weathering degree, soil-forming condition and environment, soil classification and soil age estimation. This paper investigated 91 soil profiles containing 398 samples in Xuancheng Prefecture of Anhui Province, the spectral reflectance of soil samples was measured over the range 350 – 2500 nm, the free iron oxide content was analyzed by chemical means. In order to determine the relationship between the free iron oxide and spectral data, the spectral data were transferred to first derivatives of the reflectance (*FDR*) and absorbance ($\text{Log}(1/R)$) other than reflectance (*R*). This paper compared the performance of two calibration methods, namely partial least squares regression (PLSR) and back propagation neural network (BPNN) analyses for the accuracy of measurement of three spectral dataset, namely *R*, *FDR* and $\text{Log}(1/R)$, the spectral response of the free iron oxide also was determined. The results showed that traditional modeling methods could not accurately predict free iron content ($R^2 < 0.6$, $RPD < 1.5$) when its contents were lower than 20 g/kg. Compared to the *R* and $\text{log}(1/R)$, the *FDR* which was implemented in the models indicated a poor predictive ability.

Key words: Soil spectra, Free iron oxide, PLSR, BPNN