



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Dottorato di Ricerca in Sistemi Agro-Ambientali ind. Idronomia Ambientale
Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali
S.S.D. AGR/08

**ANALISI E TECNICHE SPETTROSCOPICHE NEL
DOMINIO VIS-NIR-SWIR (350-2500 nm) PER LA
CARATTERIZZAZIONE DELLE PRINCIPALI
PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DEI SUOLI**

**IL DOTTORE
DAVIDE CURCIO**

**IL COORDINATORE
CH.MO PROF. G. GIORDANO**

**IL TUTOR
CH.MO PROF. F. D'ASARO**

**IL CO TUTOR
ING. M. MINACAPILLI**

**CICLO XXV
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2015**

Lo stolto non vede lo stesso albero che vede il saggio

WILLIAM BLAKE, Il matrimonio del Cielo
e dell'Inferno, 1790

Ringraziamenti

Al termine di questo lungo percorso di studi, durante il quale sono stati approfonditi alcuni aspetti di un argomento che da sempre ha attirato il mio interesse, desidero ringraziare tutti coloro i quali, in misura diversa, hanno contribuito al raggiungimento di un tale obiettivo.

In primo luogo, ringrazio infinitamente il Prof. Francesco D'Asaro, relatore della seguente tesi, per avermi proposto di lavorare su un argomento particolarmente interessante e per avermi dato la straordinaria opportunità di entrare a contatto con la dimensione internazionale della ricerca trasmettendomi, contemporaneamente, la sua esperienza professionale ed umana.

In particolar modo, ringrazio sentitamente l'Ing. Mario Minacapilli per essere stato guida valida, costante e competente, nonché punto di riferimento concreto durante tutta l'attività sperimentale e per la stesura finale di questa esperienza.

Vorrei inoltre esprimere la mia gratitudine ai Professori Vincenzo Bagarello, Giuseppe Provenzano e Massimo Iovino per aver contribuito alla mia ricerca di materiale scientifico e per avere acconsentito all'uso della loro raccolta di campioni e dati, indispensabili alla stesura ed alla realizzazione del progetto di ricerca.

Un ringraziamento va a tutte le persone, appartenenti ai vari Gruppi di Ricerca con cui ho collaborato, per avermi permesso di ampliare le mie conoscenze attraverso un proficuo scambio di idee ed esperienze.

Un affettuoso ringraziamento a tutti i colleghi e amici dottorandi per essermi stati vicini sia nei momenti difficili, sia nei momenti felici, per avermi dato dei buoni consigli e per la compagnia giornaliera che è stata piacevole e mi ha fatto sentire a mio agio in ogni circostanza.

Ultimi, ma non meno importanti, ringrazio i componenti della mia famiglia che mi sono stati sempre accanto dandomi quella tranquillità necessaria a compiere un percorso di studi così impegnativo.

INDICE

Introduzione	1
<u>PARTE PRIMA</u> – INQUADRAMENTO TEORICO	6
Capitolo 1 – Proximal Soil Sensing	7
1.1 <i>Proximal Soil Sensing</i> (PSS): definizione e caratteristiche.....	7
1.2 Considerazioni per l’impiego dei sensori prossimali.....	12
1.3 Riflettanza del suolo e impiego dei sensori prossimali.....	13
1.4 La spettroscopia di riflettanza nel dominio Vis-NIR-SWIR (0.35-2.5 μm).....	22
1.5 Misura delle proprietà fisiche del suolo con la spettroscopia di riflettanza.....	24
<i>Riferimenti bibliografici</i>	31
Capitolo 2 – Proprietà spettrali dei suoli	35
2.1 Premessa.....	35
2.2 Interazione della luce con il suolo.....	37
2.3 Fattori che influenzano la forma delle firme spettrali: i cromofori.....	41
2.3.1 Cromofori spettrali.....	42
2.3.2 Cromofori chimici.....	43
2.3.3 Cromofori fisici.....	50
<i>Riferimenti bibliografici</i>	52

<u>PARTE SECONDA</u> – METODOLOGIE.....	56
Capitolo 3 – Pretrattamento dei dati.....	57
3.1 Tecniche di pretrattamento degli spettri VNIR-SWIR.....	57
3.2 Metodi di <i>scatter correction</i>	60
3.3 Spettroscopia derivata.....	62
3.4 La tecnica del <i>Continuum-Removal</i>	67
<i>Riferimenti bibliografici</i>	71
Capitolo 4 – Metodi per la caratterizzazione del suolo da firme spettrali.....	73
4.1 L’approccio chemiometrico.....	73
4.1.1 Generalità.....	73
4.1.2 Definizione delle procedure analitiche per lo sviluppo di un modello predittivo...	76
4.2 La tecnica di regressione multivariata <i>PLS</i>	81
<i>Riferimenti bibliografici</i>	87
<u>PARTE TERZA</u> – APPLICAZIONI, RISULTATI E LORO ANALISI.....	89
Capitolo 5 – Stima delle caratteristiche tessiturali del suolo.....	90
5.1 Stima della tessitura del suolo da informazioni spettrali	90
5.2 Attività sperimentale: materiali e metodi.....	92
5.3 Approcci modellistici impiegati: <i>PLSR</i> e <i>Continuum Removal</i>	96
5.4 Risultati della sperimentazione.....	99
<i>Riferimenti bibliografici</i>	107

Capitolo 6 – Stima delle caratteristiche idrologiche.....	110
6.1 Relazioni tra spettroscopia VNIR-SWIR (0.35-2.5 μm) e umidità del suolo: richiami teorici ed obiettivi dell'indagine.....	110
6.2 Sviluppo di un modello predittivo per la caratterizzazione del regime idrico del suolo: stato dell'arte e approcci impiegati per la modellizzazione degli spettri VNIR-SWIR (0.35-2.5 μm).....	116
6.3 Attività sperimentale: metodologie impiegate, risultati e loro analisi.....	121
6.3.1 Proprietà dei suoli <i>Dirillo</i>	121
6.3.2 Stima delle caratteristiche idrologiche con la procedura sperimentale.....	123
APPENDICE – Curve di ritenzione idrica dei suoli <i>Dirillo</i>	136
<i>Riferimenti bibliografici</i>	141
CONCLUSIONI	145

Introduzione

Gli studi ambientali per il monitoraggio e la gestione del territorio implicano l'identificazione e la comprensione di una grande varietà di caratteristiche naturali e di processi dinamici solitamente interconnessi in modo vario ed articolato. Il suolo è un sistema dinamico complesso, estremamente variabile nella composizione chimica e fisica, che si sviluppa, nel corso del tempo, su un materiale di origine (*parent material*) come risultato dell'effetto combinato del clima e dell'attività biologica [1].

Storicamente, le principali proprietà del suolo sono state caratterizzate attraverso le ordinarie analisi di laboratorio. Queste metodologie convenzionali, pur trovando ancora largo impiego, risultano costose, complesse e richiedono spesso un notevole dispendio di tempo per la loro esecuzione.

La crescente esigenza di acquisire informazioni di buona qualità e in tempi rapidi, unitamente alla necessità di disporre di strumenti e di tecniche innovative per l'analisi del territorio hanno motivato la comunità scientifica a sviluppare nuovi approcci metodologici per approfondire lo studio delle proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche del suolo.

In questo contesto, nuove ed interessanti prospettive sono state offerte dai più moderni sistemi di *remote sensing*. L'evidenza sperimentale ed i significativi progressi registrati nel telerilevamento con l'introduzione di nuova sensoristica, hanno condotto ad un uso sempre più ampio delle tecniche spettroscopiche come efficace alternativa ai tradizionali metodi di indagine. Attualmente la misura della riflettanza spettrale del suolo, nel visibile (Vis 0.4-0.7 μm), nel vicino infrarosso (NIR 0.7-1.1 μm) e nell'infrarosso ad onde corte (SWIR 1.1-2.5 μm) rappresenta una tematica di fondamentale importanza, sia a livello di ricerche primarie che per nuove applicazioni operative. Sebbene anche le regioni dell'infrarosso termico (TIR 3-5 μm , 8-12 μm) contengano informazioni diagnostiche sui materiali del suolo, quasi tutti i dati che i sensori solari passivi possono fornire provengono dalle regioni spettrali Vis-NIR-SWIR [2]. L'applicazione delle misure di spettroscopia di riflettanza per lo studio del suolo è iniziata fin dagli anni '70, ed è basata sugli studi della teoria del campo cristallino e sulle caratteristiche spettroscopiche di minerali e rocce [3,4].

Questi studi di spettroscopia sono stati fondamentali, infatti, per identificare e per definire alcune caratteristiche diagnostiche del suolo.

L'ipotesi principale su cui si basa la spettrometria di riflettanza è considerare il suolo come una miscela di componenti aventi diverse caratteristiche cromatiche e con differente capacità di assorbire e/o riflettere la luce in funzione della lunghezza d'onda. Quando un raggio di luce policromatica colpisce la superficie di un suolo, esso può essere riflesso o assorbito. La parte di luce riflessa può essere quindi misurata e la sua variazione è legata alle caratteristiche chimiche e mineralogiche della superficie analizzata. La riflettanza del suolo è una proprietà cumulativa risultante dal comportamento spettrale intrinseco di combinazioni eterogenee di minerali, sostanza organica e acqua [5].

In termini generali, ogni tipo di suolo ha una sua specifica firma spettrale caratterizzata da un *continuum* di riflettanza che dipende dalla sua composizione chimica e mineralogica.

I dati di riflettanza del suolo possono essere acquisiti da breve distanza (*proximal sensing*), in laboratorio (*laboratory spectrometry*), in campo (*field spectrometry*), e da grande distanza attraverso piattaforme aeree o satellitari (*airborne o spaceborne remote sensing*). Mentre in laboratorio le misure di riflettanza del suolo vengono effettuate in condizioni controllate su piccoli campioni, in campo, le misure di riflettanza sono influenzate da alcuni fattori relativi all'angolo di visualizzazione, alle variazioni di illuminazione ed alla rugosità superficiale. Le misurazioni di laboratorio, eseguibili con l'ausilio di spettrofotometri o spettroradiometri portatili, consentono una comprensione dei principi chimici e fisici della riflettanza del suolo e sono ampiamente utilizzati per tale scopo [6]. Le firme spettrali ottenute da remoto non permettono però in modo inequivocabile di ottenere delle informazioni sulle composizioni e le abbondanze relative dei costituenti del suolo. In generale, decomporre uno spettro di riflettanza nelle sue componenti è un'operazione non facile, poiché gli spettri sono una funzione non lineare di diverse caratteristiche: granulometria, composizione e abbondanza delle fasi mineralogiche, presenza di sostanza organica, contenuto di umidità e natura della superficie.

Sebbene l'analisi visuale delle firme spettrali consente di formulare valutazioni qualitative sulle proprietà di suoli sconosciuti, per confronto con spettri di suoli noti o di minerali di riferimento, le valutazioni quantitative o semiquantitative di tali informazioni richiedono, invece, l'adozione di opportuni metodi di parametrizzazione degli spettri e di tecniche specializzate di calibrazione e classificazione per l'estrazione dei dati di interesse.

Lo scopo generale è quello di trovare relazioni tra le misure realizzate in laboratorio (o in campo) e gli spettri di riflettanza. Per ottenere robuste calibrazioni occorre minimizzare le informazioni spettrali non rilevanti ai fini della predizione della variabile *target*. Varie trasformazioni di dati possono essere realizzate per minimizzare informazioni irrilevanti prodotte dagli effetti dello scattering della luce, dalla variazione delle condizioni del campione (spessore, compressione, dimensione delle particelle) e dai problemi statistici di multicollinearità (correlazioni tra bande di diversa lunghezza d'onda) e non-collinearità [7].

Lo sviluppo progressivo dei sistemi di calcolo e l'evoluzione di software dedicati all'elaborazione statistica dei dati hanno permesso l'applicazione di metodologie di modellizzazione numerica sempre più avanzate. In numerosi studi, diversi metodi di calibrazione multivariata sono stati utilizzati per correlare le proprietà misurate del suolo ai valori di riflettanza in un numero di bande di differente lunghezza d'onda. I più comuni metodi di calibrazione sono basati su regressioni lineari, e precisamente *Stepwise Multiple Linear Regression* (SMLR), *Principal Component Regression* (PCR) e *Partial Least Squares Regression* (PLSR).

Considerato il crescente interesse scientifico e pratico verso il telerilevamento delle risorse ambientali e la rilevanza, tra queste ultime, della risorsa suolo, le attività sperimentali, condotte in laboratorio su campioni di suolo opportunamente predisposti, hanno riguardato lo studio e l'applicazione delle principali tecniche spettroscopiche per la caratterizzazione sia di parametri fisici del suolo (tessitura) che di variabili di processo (contenuto idrico).

Nello studio oggetto di questa tesi, per calibrare i dati spettrali con i dati di riferimento è stata utilizzata la *Partial Least Squares Regression*. La PLSR è una tecnica di statistica multivariata molto usata, in chemiometria e nell'analisi spettrale quantitativa, per costruire modelli predittivi quando ci sono molte variabili predittrici altamente collineari. In particolare, nell'approccio PLSR lo spettro completo è utilizzato per stabilire un modello di regressione lineare in cui l'informazione significativa contenuta nelle firme spettrali Vis-NIR-SWIR è concentrata in alcune variabili latenti che sono ottimizzate per ottenere la migliore correlazione con la proprietà del suolo analizzata.

Il presente lavoro di tesi è stato suddiviso in tre sezioni principali. I capitoli di ciascuna sezione sono introdotti da una breve premessa e conclusi con una propria bibliografia.

La prima parte, di carattere teorico ed introduttivo, fornisce una descrizione dei sensori e delle tecnologie di *proximal soil sensing* attualmente disponibili per la misura delle proprietà del suolo (capitolo 1), nonché una panoramica dei principi fisico-chimici sui quali si fonda il comportamento spettrale del suolo nella regione Vis-NIR-SWIR (capitolo 2).

La seconda parte, più tecnica e di carattere monografico, ha per oggetto lo studio e la valutazione delle procedure di elaborazione dei dati spettrali grezzi (capitolo 3) e delle tecniche statistiche multivariate per l'analisi e l'estrazione delle informazioni di interesse (capitolo 4).

La terza ed ultima sezione è infine dedicata all'esame dei contributi sperimentali finalizzati allo sviluppo di modelli quantitativi per la stima della tessitura (capitolo 5) e del regime idrico del suolo (capitolo 6) attraverso l'impiego delle misure spettrali.

Poiché alla stato attuale una nuova generazione di sensori remoti fornisce dati iperspettrali ad alta risoluzione, i risultati ottenuti possono essere considerati un punto di partenza per successive applicazioni di monitoraggio e mappatura del territorio. L'attività futura potrà essere incentrata sull'introduzione di nuovi elementi di analisi al fine di migliorare le problematiche fino a questo momento riscontrate in fase di interpretazione dei dati spettrali e di provvedere ad ulteriori sperimentazioni indirizzate a caratterizzare altre proprietà fondamentali dei suoli.

Riferimenti bibliografici

- [1] Brady N. (1989). *The nature and properties of soils*. McMillan Publishing Company, NY pp. 621.
- [2] Escafadal R., Girard M.C., Courault D. (1989). *Munsell soil color and soil reflectance in the visible spectral bands of Landsat MSS and TM data*. *Remote Sens. Environ.*, 27, 37–46.
- [3] Hunt, G.R., and Salisbury, J.W. (1971). *Visible and near infrared spectra of mineral and rocks*. II Carbonates. *Modern Geology*, 2, 23-30.
- [4] Burns R.G., (1970). *Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivine minerals*. *Am. Mineral.*, 55, 1608-1632.
- [5] Baumgardner M.F., Silva L.F., Biehl L.L.Y., Stoner E.R. (1985). *Reflectance properties of soils*. *Advances in Agronomy*. 38, 1-43.
- [6] Clark R.N. (1999). *Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy*. In: Rencz A.N. (ed.) *Manual of remote sensing*, Volume 3, Remote sensing for the Earth Science, John Wiley and Sons, New York, N.J., 3-58.
- [7] Naes T., Isaksson T., Feam T., Davies T. (2002). *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. NIR Publications: Chichester, UK.

Inquadramento teorico

Proximal Soil Sensing

Per molto tempo la conoscenza scientifica delle funzioni e qualità uniche del suolo è stata acquisita attraverso indagini di campo accompagnate dalle tradizionali analisi di laboratorio. In tutto il mondo, le ricerche sono finalizzate allo sviluppo di nuove tecniche e di nuovi sensori per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati.

La nuova generazione di sensori fornisce risultati quantitativi e qualitativi in minor tempo e in maniera più efficiente dei metodi convenzionali. La rapida evoluzione tecnologica in atto ha messo a disposizione dispositivi più piccoli e precisi, la maggior parte dei quali viene attualmente impiegata per il rilevamento prossimale del suolo o *proximal soil sensing* (PSS).

Dal momento che le proprietà del suolo possono essere misurate con diversi sensori prossimali, in questo capitolo si affronteranno le tematiche relative ai benefici ed alle potenziali opportunità offerte da questi strumenti alternativi.

1.1 Proximal Soil Sensing (PSS): definizione e caratteristiche

Il termine remote sensing, in *sensu stricto*, significa rilevamento da una distanza, senza che la distanza stessa venga definita. Una forma ben nota di remote sensing è l'uso dei nostri sensi. Un esempio di meccanismo di telerilevamento è fornito dall'occhio, il nostro sensore, che è sensibile alla radiazione solare a particolari lunghezze d'onda. Guardare un oggetto significa rilevare la luce riflessa da quell'oggetto. I segnali sono tradotti in caratteristiche dell'oggetto (riconoscimento) e in distanza.

Grazie alla moderna tecnologia, le nostre capacità di rilevamento raggiungono ben oltre ciò che i nostri sensi possono realizzare. Alcune tecniche sono state applicate per decenni nel telerilevamento da aerei o da satelliti ed hanno contribuito in modo significativo ad ampliare la conoscenza del suolo e del territorio in generale. Nuove opportunità di ricerca e diversi vantaggi nascono dall'impiego di queste tecniche innovative. Un importante vantaggio è riconducibile al maggior numero di dati disponibili per le analisi statistiche volte a verificare i modelli di distribuzione spaziale del suolo. Finora, notevoli progressi sono stati fatti nel campo dell'analisi spaziale ma l'applicazione pratica è stata spesso frenata dalla mancanza di dati per insufficienti campagne di campionamento [1].

Il rilevamento prossimale rappresenta una speciale branca del remote sensing e definisce gli strumenti che sono disponibili agli scienziati per seguire in campo le proprie intuizioni, indipendentemente da un piano di volo rigido o da un sorvolo satellitare. Di conseguenza, il rilevamento prossimale può essere definito come l'uso in campo di sensori per ottenere segnali dal suolo quando il rilevatore del sensore è a contatto o in prossimità (entro 2 m) del terreno [2,3]. I sensori forniscono informazioni sul suolo poiché i segnali corrispondono a misure fisiche che possono essere collegate al terreno ed alle sue proprietà.

La definizione di *proximal soil sensing*, pertanto, preclude il classico telerilevamento e anche le misure effettuate in laboratorio con strumenti da banco. Tuttavia, lo sviluppo di molti sensori prossimali è iniziato in laboratorio ed alcuni di essi utilizzano calibrazioni derivanti da misure realizzate con metodi convenzionali (sensori Vis-NIR). Molti di questi sensori sono attualmente in una fase di sviluppo e sono utilizzati principalmente nella ricerca, mentre altri sono disponibili in commercio.

La ricerca comprende indagini sull'uso di particolari frequenze all'interno dello spettro elettromagnetico (EM) e le tecniche più comuni, che rappresentano gran parte della letteratura, riguardano l'utilizzo della spettroscopia di riflettanza nel dominio Vis-NIR-SWIR (Fig. 1.1).

I sensori prossimali possono essere descritti dal modo in cui misurano (invasivi o non invasivi), dalla fonte della loro energia (attiva o passiva), dal modo in cui operano (mobili o stazionari) e dall'inferenza usata nella misura della proprietà del suolo indagata (diretta o indiretta) (Fig. 1.2).

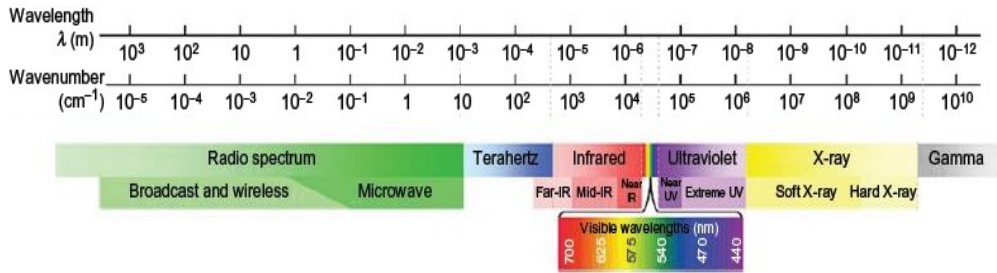


Fig. 1.1 – Bande dello spettro elettromagnetico (EM) impiegate nello sviluppo delle tecniche di PSS (mod. da Viscarra Rossel et al., 2011 rif. [5]).

Se durante la misura, il sensore rimane a contatto con il suolo allora il sensore prossimale è invasivo. E' non invasivo se non vi è alcun contatto con il terreno. Le misure con i sensori prossimali invasivi possono essere effettuate *in situ* (le misure vengono eseguite all'interno del terreno) o *ex situ* (le misure vengono realizzate su campioni di suolo, ad esempio misure su carote di terreno). Un sensore prossimale si definisce attivo se per le misurazioni produce la propria energia da una sorgente artificiale. E' passivo se utilizza la radiazione solare o altre fonti energetiche naturali. Un sensore stazionario acquisisce le misure in modo fisso; quelli mobili misurano le proprietà del suolo durante lo spostamento o *on-the-go*. Di solito, quest'ultimi sono utilizzati per la mappatura del territorio ad elevata risoluzione [4]. Se la misura della proprietà del suolo è basata su un processo fisico, il sensore prossimale verrà definito diretto. Se la misura è prossimale ma l'inferenza richiede lo sviluppo, ad esempio, di una funzione di pedotrasferimento allora il sensore si definisce indiretto. La tabella 1.1 descrive le diverse tecniche di PSS e il modo in cui funzionano. Per esempio, le misure effettuate con un sensore prossimale Vis-NIR installato su un attrezzo mobile sono invasive ed *in situ*; il sensore usa una fonte di energia attiva, ed in funzione della struttura del suolo l'inferenza potrebbe essere diretta (es. mineralogia argillosa), o indiretta (es. capacità di scambio cationico, CEC) [5].

I rilevamenti su un campione di suolo con un sensore portatile Vis-NIR-SWIR potrebbero essere, in funzione del set up di misura, invasive ed *ex situ* o non invasive; infatti, il sensore potrebbe usare una fonte di energia attiva (lampada alogena) o passiva (radiazione solare), essendo portatile è dotato di funzionalità mobile e l'inferenza potrebbe essere sia diretta che indiretta.

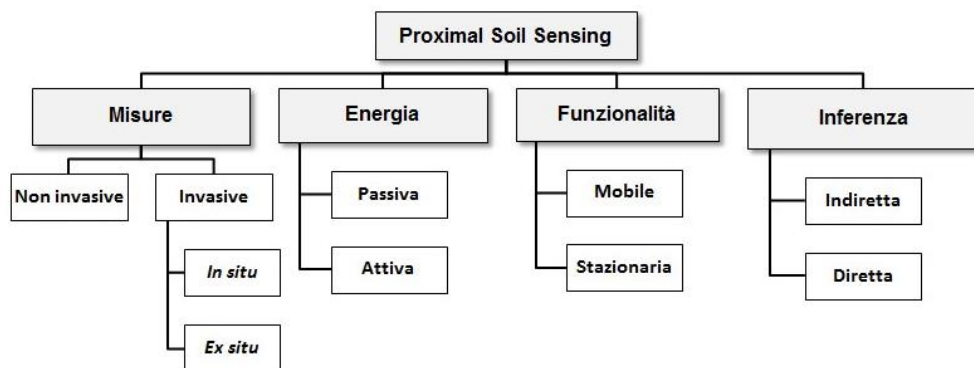


Fig. 1.2 – Criteri per la classificazione dei sensori prossimali.

Al contrario, le misure effettuate con un radiometro a raggi γ sono non invasive, usano una sorgente di energia passiva (in natura esistono radioisotopi di Cs, K, U, Th); lo strumento è spesso mobile, sebbene sono possibili anche misure stazionarie, e l’inferenza è solitamente indiretta [6].

La ragione fondamentale per un uso sempre più frequente dei sensori prossimali del suolo è da ricercarsi nel fatto che, anche se i loro risultati potrebbero non essere accurati per le singole misure rispetto ai tradizionali metodi di laboratorio (ad esempio, i loro risultati potrebbero avere scostamenti più grandi ed essere imprecisi e/o parziali), possono tuttavia facilitare la raccolta di grandi quantità di dati (spaziali) impiegando tecniche più economiche, più semplici e rapide che, nel complesso, sono più esplicative. Inoltre, le misure effettuate in condizioni di campo, vengono acquisite dalla superficie o all’interno del profilo di terreno, e le informazioni sono prodotte in modo tempestivo, quasi istantaneamente. Di conseguenza, il PSS offre vantaggi per la misurazione del terreno che non possono essere raggiunti mediante il telerilevamento, il campionamento distruttivo o le analisi di laboratorio [5].

Tab. 1.1 – Tecniche di Proximal Soil Sensing e descrizione dei sensori impiegati: (In) invasivi, (N) non invasivi, (A) fonte di energia attiva o passiva (P), funzionamento stazionario (S) o mobile (M), metodo di dedurre le proprietà del suolo diretto (D) o indiretto (I).

EM range wavelength (m)	Tecnica	Misure		Energia		Funzionalità		Inferenza	
		Invasive / non invasive	Attiva / passiva	Stazionaria / mobile	Diretta / indiretta				
Raggi- γ (10^{-12})	INS	N	A	S/M	D				
	TNM	In (<i>in situ</i>)	A	S	D				
Raggi-X (10^{-10})	Active γ	N	A	S	D				
	Passive γ	N	P	S/M	D/I				
	XRF	N	A	S	D				
	XRD	N	A	S	D				
UV-vis-IR ($10^{-8} - 10^{-4}$)	UV	N	A	S	D/I				
	vis	In (<i>in/ex situ</i>)	A/P	S/M	D/I				
Microonde (10^{-2})	NIR	In (<i>in/ex situ</i>)	A/P	S/M	D/I				
	MIR	In (<i>in/ex situ</i>)	A	S	D/I				
	LIBS	In (<i>in/ex situ</i>)	A	S	D				
	Microwave	N	A	S	I				
Onde radio ($10^{-1} - 10^6$)	TDR	In (<i>in situ</i>)	A	S	I				
	FDR/capacitance	In (<i>in situ</i>)	A	S/M	I				
Resistività elettrica	GPR	N	A	S/M	D/I				
	NMR	N	A	S	D				
	EMI	N	A	M	I				
	ER	In (<i>in situ</i>)	A	M	I				
Elettrochimica	Gypsum/granular	In (<i>in situ</i>)	P	S	D				
	ISE/ISFET	In (<i>in situ</i>)	P	S/M	D				
Meccanica	Implement draft	In (<i>in situ</i>)	P	M	D				
	Mechanical resistance	In (<i>in situ</i>)	P	S/M	D				
	Fluid permeability	In (<i>in situ</i>)	A	S/M	I				
Acoustic		In (<i>in situ</i>)	A	S/M	I				

Legenda: INS, inelastic neutron scattering; TNM, thermalized neutron methods; XRF, X-ray fluorescence; XRD, X-ray diffractometry; UV, ultraviolet; vis, visible; MIR, near infrared; NIR, mid infrared; LIBS, laser-induced breakdown spectroscopy; TDR, time domain reflectometry; FDR, frequency domain reflectometry; GPR, ground-penetrating radar; NMR, nuclear magnetic resonance; EMI, electromagnetic induction; ER, electrical resistivity; ISE, ion-selective electrode; ISFET, ion-sensitive field effect transistor. (source: mod. da Viscarra Rossel et al., 2011 rif. [5])

1.2 Considerazioni per l'impiego dei sensori prossimali

Un aspetto da considerare quando s'impiegano i sensori prossimali è quello relativo alla scelta dei siti di campionamento. La decisione dipenderà dal tipo di sensore e dal modo in cui vengono effettuate le misure, se direttamente o indirettamente e se da una posizione stazionaria o mobile [7].

Se il sensore misura le proprietà del suolo direttamente e da una posizione stazionaria, il problema del campionamento sarà lo stesso del campionamento tradizionale, perché richiede l'ottimizzazione della copertura geografica delle misurazioni. Se le misure del sensore sono dirette e sono realizzate con un sistema *on-the-go*, allora il problema del campionamento potrebbe riguardare la frequenza (o risoluzione) delle misure in modo da ottimizzare la quantità di informazioni raccolte.

Se le misure sono effettuate indirettamente, si renderà necessario sviluppare una calibrazione (utilizzando le misurazioni dei sensori e dei campioni raccolti e analizzati in laboratorio) per predire la proprietà *target* dalle misure del sensore. In questo caso, sarà necessario provvedere alla stesura di un piano di campionamento del territorio per ottimizzare la copertura della proprietà (o funzione) del suolo da analizzare [8,9].

In campo, sarà importante considerare anche i confini del luogo esaminato e di altre zone di transizione per evitare situazioni in cui i campioni non rappresentano lo stesso terreno, ciò si verifica frequentemente quando le misure sono ottenute con sensori prossimali. Alcuni studi sono stati finalizzati alla ricerca di schemi di campionamento per la calibrazione degli spettri acquisiti con tecnica Vis-NIR-SWIR usando un sistema *on-the-go* [10,11].

In laboratorio e con spettri acquisiti con sensori Vis-NIR-SWIR la selezione dei campioni rappresentativi per la calibrazione e per la validazione interna (per ricavare e testare il modello, rispettivamente) nonché la disponibilità di un set indipendente di validazione sono requisiti fondamentali quando si sviluppano modelli predittivi usando la tecnica spettroscopica.

La dimensione e la distribuzione del data set deve descrivere non solo la variazione della proprietà del suolo in esame, ma anche la variazione negli spettri. E' altrettanto importante che i campioni di validazione siano indipendenti da quelli impiegati nella

calibrazione. Cioè, i campioni di validazione non dovrebbero avere influenza sulle procedure di calibrazione [12].

In letteratura, sospetti campioni di validazione pseudo-indipendenti sono abbastanza comuni. Questo rischio si verifica quando il set di validazione è selezionato casualmente da un eterogeneo set di calibrazione ed è costituito da diversi gruppi internamente omogenei. Esempi sono i campioni di suolo prelevati da campi sperimentali adiacenti che potrebbero essere molto simili e dovrebbero essere considerati come repliche. Tali situazioni sono suscettibili di sovrastimare le prestazioni predittive di una calibrazione [13]. Ulteriori ricerche, tuttavia, si rendono necessarie per sviluppare schemi di campionamento ottimali per i diversi tipi di sensori prossimali.

1.3 Riflettanza del suolo e impiego dei sensori prossimali

Le misure di riflettanza spettrale, eseguite con spettrofotometri e spettroradiometri, sono state ampiamente adoperate negli studi pedologici e hanno guadagnato notevole rilevanza nell'acquisizione di dati sia in laboratorio che in campo [1].

La riflettanza del suolo a qualsiasi lunghezza d'onda, λ , può essere considerata come la somma di due componenti: la riflettanza speculare o regolare e la riflettanza diffusa o lambertiana. La riflettanza speculare è la riflessione da una superficie piana che agisce come uno specchio e quindi impedisce alla luce di penetrare il volume del campione [2]. La riflettanza diffusa è la riflessione da una superficie ruvida che riflette uniformemente in tutte le direzioni e contiene informazioni spettrali sulla natura e sulla composizione chimica dei materiali del suolo [3]. Tutte le possibili variazioni tra questi due casi estremi si riscontrano in natura, in particolar modo nel suolo (Fig. 1.3).

In campo, le misure di riflettanza sono solitamente realizzate su aree relativamente grandi ($>10 \text{ cm}^2$). In queste condizioni, sia la riflettanza speculare che quella diffusa contribuiscono alla riflettanza totale del terreno, la cui entità dipenderà dalle dimensioni delle particelle, dalla struttura, dai microrilievi, e da altre proprietà che definiscono lo "stato di superficie" [4]. Al contrario, in laboratorio, le misure di riflettanza sono eseguite su piccole superfici ($<10 \text{ cm}^2$), su campioni di suolo disturbati che di solito sono setacciati o finemente macinati. In questo caso, predomina la riflettanza diffusa, che dipende principalmente dalla composizione del suolo.

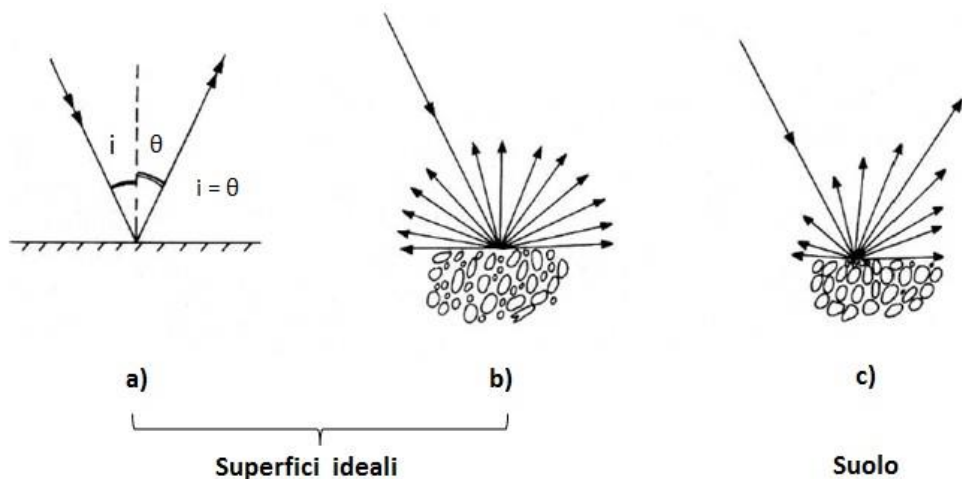


Fig. 1.3 – Meccanismi di riflessione: a) riflessione speculare (una superficie si comporta come uno specchio se è soddisfatta la legge di Snell per cui: $\sin i = \sin \theta$); b) riflessione diffusa isotropicamente (una superficie si comporta come un diffusore, o un riflettore isotropo se la radiazione viene riflessa in tutte le direzioni con la medesima intensità. Tali superfici si dicono anche *lambertiane*); c) riflessione diffusa non isotropicamente; una superficie è detta quasi lambertiana se la riflessione non avviene in maniera esattamente isotropa, ma secondo direzioni privilegiate (mod. da Ravi P. Gupta “Remote Sensing Geology”, 2002) .

L’analisi spettroscopica di campioni di suolo, di cui ci si occuperà in questo lavoro di tesi, presenta delle difficoltà dovute al fatto che il fascio di luce non incontra un oggetto finito ma una serie di oggetti, i grani di cui è composto il suolo, di dimensioni paragonabili alla lunghezza d’onda del fascio incidente, che possono dare origine ad effetti non presenti durante l’indagine spettroscopica di materiali compatti.

Nel momento in cui dei fotoni entrano in contatto con il campione, alcuni vengono riflessi dalle superfici dei grani, alcuni passano attraverso i grani ed altri vengono assorbiti. I fotoni riflessi dalle superfici dei grani o rifratti attraverso le particelle sono detti diffusi o “scatterati”. La riflessione della luce sulla superficie di un corpo materiale non deve considerarsi quindi come un processo che avviene esclusivamente alla superficie di separazione tra il corpo e lo spazio esterno. La riflessione riguarda uno strato finito (pellicola) del campione, il cui spessore può variare in ragione della natura del materiale e della lunghezza d’onda elettromagnetica considerata. In molti corpi materiali reali questo spessore può raggiungere diversi millimetri.

In sintesi, si può affermare che la luce riflessa da un corpo materiale non proviene necessariamente dalla sua superficie, ma è prodotta da vari strati del corpo, posti a profondità differenti.

Maggiore è la profondità a cui lo strato è posto, inferiore sarà il suo contributo alla riflessione totale, poiché la luce attraversando il corpo materiale viene anche assorbita, in accordo alla legge di *Lambert-Beer*:

$$I = I_0 e^{-kx} \quad (1.1)$$

dove I è il flusso di radiazione trasmessa da un flusso iniziale I_0 dopo il passaggio attraverso uno strato di spessore x di un mezzo con coefficiente di assorbimento k .

La figura 1.4 illustra da un punto di vista microscopico l'insieme dei processi fisici che producono la riflessione della luce su un campione di suolo. La riflessione si produce poiché la radiazione, attraversando il campione, viene ripetutamente diffusa nelle varie direzioni di propagazione, emergendo alla fine dalla superficie di separazione.

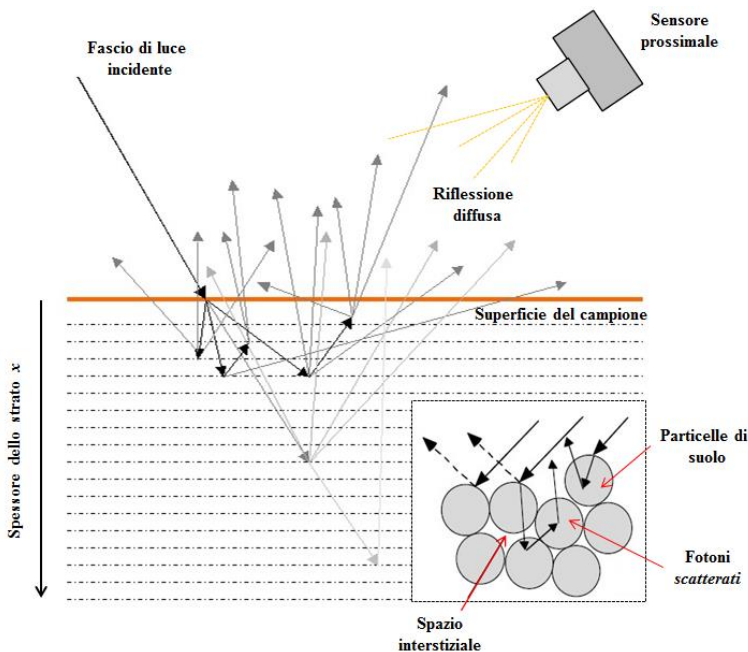


Fig. 1.4 – Interazione della luce con un campione di suolo.

Durante la propagazione all'interno del corpo la luce subisce anche notevoli processi di estinzione (assorbimento), che spiegano perché la radiazione non possa attraversare spessori apprezzabili nei corpi solidi. E' da notare come il processo non sia affatto superficiale: ogni strato del corpo partecipa sia ai processi di assorbimento sia a quelli di diffusione della luce. I processi fisici legati alla diffusione ed alla riflessione della luce rendono possibile la sua utilizzazione come mezzo di diagnosi fisica. L'analisi dello spettro della radiazione riflessa permette di dedurre informazioni riguardanti la natura e le caratteristiche fisico-chimiche del corpo attraversato. Su questo principio fisico si basano le analisi spettroscopiche del suolo.

Al fine di isolare gli effetti dovuti unicamente al corpo materiale attraversato, viene definita e misurata la riflettanza spettrale R della superficie. La riflettanza viene calcolata come rapporto tra il flusso della radiazione riflessa e quello della radiazione incidente e, a seconda delle condizioni di visualizzazione e di illuminazione, può essere definita in vario modo: bi-direzionale (limitata ad un piccolo angolo) o diffusa (o non direzionale) [5].

Riflettanza diffusa. La riflettanza diffusa è espressa dal rapporto tra l'intensità della luce riflessa da un oggetto, in tutte le direzioni e l'intensità della luce incidente perpendicolarmente su di esso [14]. Questo tipo di riflettanza predomina quando la dimensione media delle particelle o delle irregolarità di una superficie supera un determinato valore soglia $\lambda/\cos \theta$, stabilito dal criterio di *Rayleigh* [15] (Fig. 1.5).

In laboratorio, la riflettanza spettrale può essere misurata con l'ausilio di uno spettrofotometro, su piccoli campioni di suolo. Questo strumento permette di ottenere misure precise e standardizzate, ad elevata risoluzione spettrale, in un ampio intervallo di lunghezza d'onda [16]. Esso è costituito da una sfera integrante, ricoperta, al suo interno, da un materiale riflettente di colore bianco e perforata da aperture (per il posizionamento del campione, del sensore e per il passaggio dei fasci luminosi incidenti e riflessi). La geometria sferica consente la ripartizione uniforme della luce riflessa su tutta la superficie della sfera. Con questa geometria ottica, la misura dell'intensità della luce riflessa in corrispondenza della superficie di un piccolo foro (dove è posizionato il sensore) risulta proporzionale all'intensità totale della luce stessa. Una parte della luce incidente verrà riflessa specularmente [15] (Fig. 1.6).

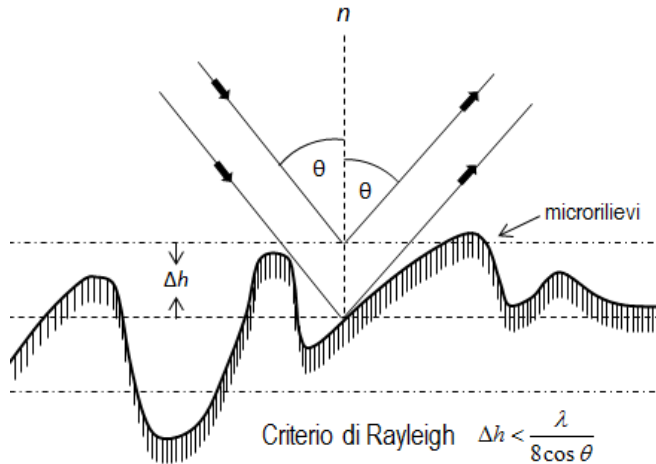


Fig. 1.5 – Interazione radiazione-materia (criterio di Rayleigh). La differenza di fase $\Delta\phi$ di due raggi dipende dalla differenza di percorso che, a sua volta, è funzione della variazione di altezza Δh , dell'angolo di incidenza θ e del numero d'onda k . La differenza di fase $\Delta\phi$ decresce all'aumentare della lunghezza d'onda, per cui se questa supera un certo limite la differenza di fase tra i due raggi risulta trascurabile e la superficie (ruvida) si comporta come un riflettore (superficie piana) (mod. da Rees W.G. "Physical Principles of Remote Sensing", 2013).

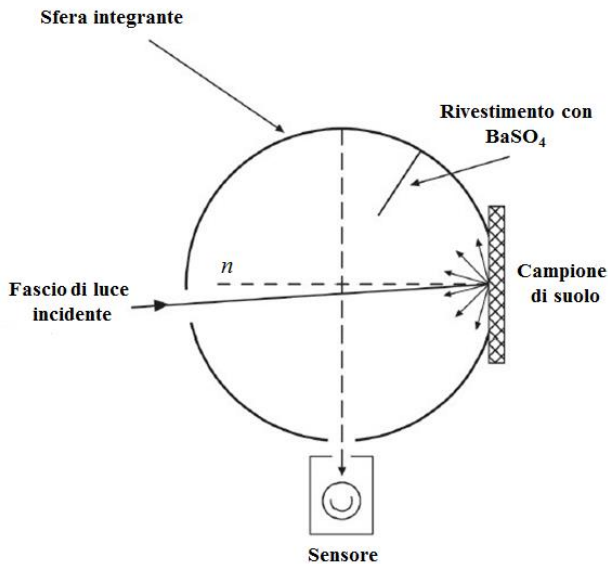


Fig. 1.6 – Schema di funzionamento di una sfera integrante con geometria ottica 0/d: illumina il campione all'angolo normale (in realtà l'incidenza del fascio luminoso è leggermente al di fuori della normale al campione) e raccoglie la luce riflessa in tutte le direzioni. La luce riflessa all'interno di $\pm 5^\circ$ da un angolo speculare può essere esclusa utilizzando il sistema SCE (Specular Component Excluded).

La misura diretta del valore assoluto della riflettanza diffusa necessita della calibrazione degli spettrometri, ovvero della loro ottica e della loro elettronica, oltre che della loro meccanica. Pertanto, gli spettri di riflettanza vengono normalmente misurati in relazione a materiali di riferimento quali, ad esempio, il monossido di magnesio (MgO), il solfato di bario (BaSO_4) e il politetrafluoroetilene.

Tra questi materiali, il *politetrafluoroetilene* (PTFE) (conosciuto commercialmente come *Spectralon*) è quello la cui riflettanza si avvicina di più al 100%, su una vasta gamma di lunghezze d'onda che vanno dall'ultravioletto alle onde corte infrarosse [17]. Operativamente, si procede con la misura dell'intensità della luce riflessa dal materiale di riferimento e dal campione di suolo e, in seguito, si calcola il rapporto tra questi due spettri. Supponendo che il materiale di riferimento abbia una riflettanza uguale al 100%, il rapporto tra i due spettri fornisce lo spettro di riflettanza diffusa del campione di suolo, relativamente al materiale di riferimento selezionato [16].

Riflettanza bi-direzionale. Misure rapide e dettagliate di riflettanza bi-direzionale, su superfici di dimensioni variabili da qualche centimetro a diversi metri, possono essere effettuate con spettroradiometri portatili sia in campo che in laboratorio [10]. I significativi progressi registrati nell'ultimo decennio, nelle prestazioni di questi strumenti, sia in termini di qualità degli spettri che di velocità di misura, hanno accresciuto notevolmente il loro impiego [11].

La riflettanza bi-direzionale può essere misurata illuminando il campione con luce proveniente da una sorgente con una piccola apertura angolare, vista dal campione, ed osservando la luce diffusa con un rivelatore mobile che sottende anch'esso un piccolo angolo con la superficie del campione. Il termine bi-direzionale, in questo contesto, fa riferimento ai due angoli coinvolti, uno per la posizione della sorgente ed uno per la posizione del sensore (Fig. 1.7).

La posizione della sorgente d'irraggiamento e quella del sensore sono definite, ciascuna, da due angoli: l'angolo rispetto alla verticale (angolo zenitale, θ) e quello misurato sul piano orizzontale, rispetto ad una direzione di riferimento (angolo azimutale ϕ).

L'energia proveniente dalla sorgente e quella riflessa verso il sensore possono essere pensate come confinate in due esili coni allungati, ciascuno dei quali sottende un piccolo angolo alla superficie del suolo, chiamato angolo solido e misurato in steradiani (sr).

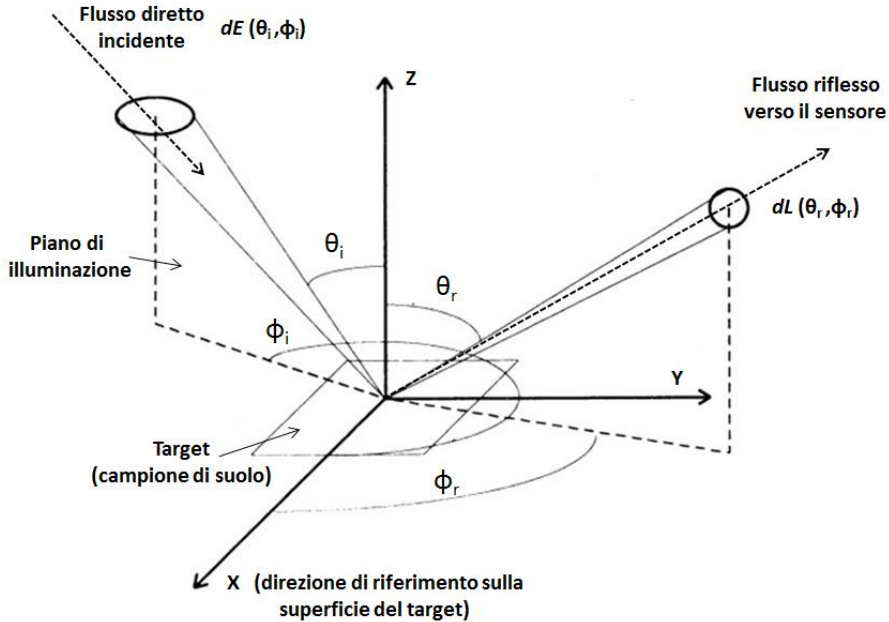


Fig. 1.7 – Geometria dei parametri della riflettanza bi-direzionale.

Se questi angoli solidi sono sufficientemente piccoli, la riflettanza del target può essere definita come:

$$f(\theta_i, \phi_i, \theta_r, \phi_r) = \frac{dL(\theta_r, \phi_r)}{dE(\theta_i, \phi_i)} \quad (1.2)$$

dove dL è il flusso di radiazione riflesso per unità di angolo solido (radianza); dE è il flusso di radiazione incidente per unità di angolo solido (irradianza); i ed r indicano, rispettivamente, la radiazione incidente e riflessa. Radianza ed irradianza, variano in zenith e azimut. Conseguentemente, per specificare completamente il campo di riflettanza al *target*, la riflettanza stessa deve essere misurata in tutte le possibili direzioni della sorgente e del sensore. Ciò che si ottiene da questa misura è la funzione di distribuzione della riflettanza bi-direzionale (*bidirectional reflectance distribution function*, BRDF) [15,18,19].

La misura della BRDF si presenta particolarmente complessa. Sarebbe, infatti, necessario posizionare un sensore alla superficie del *target*, per misurare la radiazione incidente, quindi prendere questo sensore, o un altro sensore identico e posizionarlo nella posizione d'osservazione, per misurare la radiazione riflessa [15].

In condizioni di campo, il valore della riflettanza varia in funzione di diversi fattori: angolo di vista del sensore, altezza e azimuth solare. Inoltre, poiché l'illuminazione del sole è fortemente direzionale e la superficie del suolo è eterogenea e non lambertiana, ciò che si misura, in queste condizioni, è il cosiddetto fattore di riflettanza bi-direzionale (*bi-directional reflectance factor*, BRF). Valori del BRF molto vicini a quelli della riflettanza diffusa possono essere più facilmente ottenuti in laboratorio, su campioni setacciati e livellati, in specifiche condizioni di illuminazione e di osservazione. Generalmente, si utilizza, nella procedura di misura, la riflettanza standard di un pannello di politetrafluoroetilene (*Spectralon*), perfettamente diffusivo e completamente riflettente [19,20] (Fig. 1.8). Un singolo sensore, situato nella posizione d'osservazione, è utilizzato per misurare sia la radiazione riflessa dal pannello, sia quella riflessa dalla superficie d'interesse (campione di suolo).

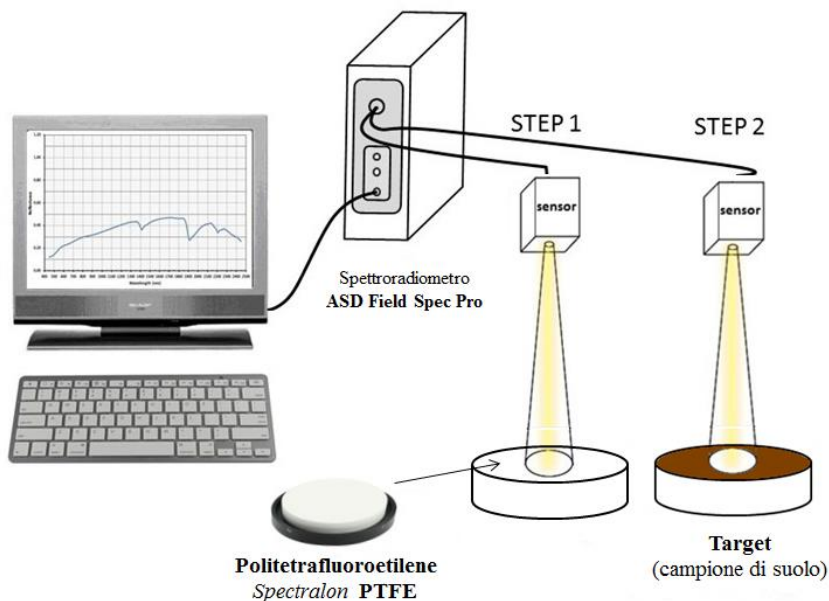


Fig. 1.8 – Installazione da laboratorio per la misura del fattore di riflettanza bi-direzionale (BRF).

Dal momento che non esiste un pannello perfettamente riflettente, occorre effettuare una correzione che tiene conto della riflettanza spettrale del pannello:

$$R(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r) = \frac{dL_t(\theta_r, \varphi_r)}{dL_p(\theta_r, \varphi_r)} = k(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r) \quad (1.3)$$

dove, dL_t è la radianza del target, dL_p quella del pannello nelle stesse specifiche condizioni di illuminazione e di osservazione e k è il fattore di correzione del pannello. E' opportuno precisare che k dipende anche dalla configurazione angolare, poiché non è possibile ottenere un pannello standard perfettamente lambertiano. La relazione tra BRF e BRDF può essere sintetizzata nel modo seguente:

$$R(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r) = \pi f(\theta_i, \varphi_i, \theta_r, \varphi_r) \quad (1.4)$$

In condizioni di campo, l'uso del BRF, invece della BRDF, implica una serie di assunzioni: a) l'irradianza totale deve essere dominata dal flusso solare diretto, ignorando, il contributo della radiazione riflessa dal cielo e dalle superfici adiacenti alla superficie d'interesse; b) le proprietà di riflettanza del pannello di riferimento devono essere note e costanti nel corso delle misure; c) non devono verificarsi cambiamenti nella quantità e nella distribuzione dell'irradianza tra le misure del pannello di riferimento e del target [15,19,20,21,22,23].

1.4 La spettroscopia di riflettanza nel dominio Vis-NIR-SWIR (0.35-2.5 μm)

Le tecnologie attualmente disponibili per il *proximal soil sensing* sono diverse ed i sensori prossimali sono in grado di misurare la capacità del suolo di accumulare e condurre carica elettrica, di assorbire, riflettere e/o emettere energia elettromagnetica, rilasciare ioni e resistere alla distorsione meccanica (Tab. 1.1).

Tra le diverse tecniche disponibili, esiste un diffuso interesse applicativo per la spettroscopia di riflettanza perché diverse proprietà del suolo possono essere misurate da uno spettro. I metodi di riflettanza spettrale non sono distruttivi, sono adatti per campioni di suolo non diluiti e forniscono spettri che sono altamente caratteristici del tipo di terreno e della composizione, consentendo così l'analisi di molte proprietà. Inoltre, i metodi predittivi basati sulla spettroscopia di riflettanza richiedono una minima o nessuna preparazione del campione, evitano l'uso in laboratorio di estraenti chimici dannosi per l'ambiente e sono facilmente adattabili per il rilevamento prossimale, soprattutto nel dominio Vis-NIR-SWIR [24,25,26,27].

La spettroscopia di riflettanza è stata utilizzata nella ricerca scientifica già a partire dagli anni '60 [28,29]. Tuttavia, è solo negli ultimi 20 anni, probabilmente in coincidenza con l'istituzione della *chemiometria* e delle tecniche statistiche multivariate in chimica analitica, che la sua utilità e importanza nella scienza del suolo è stata realizzata.

Fondamentalmente, le tecniche sono indirette e per essere utili quantitativamente, gli spettri acquisiti devono essere correlati, mediante calibrazione, ad una serie di campioni noti di riferimento.

In generale, il successo di una calibrazione dipenderà dal tipo di terreno: la sua distribuzione mineralogica, granulometrica, la presenza di inclusioni (ad esempio, ossidi e ossidrossidi di ferro), sali solubili, contenuto di acqua, e l'abbondanza e composizione della materia organica. L'inferenza, usando questa tecnica indiretta, può essere forte o debole ma le misure sono sempre meno precise rispetto ai metodi diretti. Nondimeno, questo metodo indiretto è generalmente meno costoso, tecnologicamente e metodologicamente meglio sviluppato e più facilmente disponibile per gli utenti [30, 31, 32].

Per generare uno spettro del suolo, la radiazione elettromagnetica, contenente tutte le frequenze rilevanti nell'intervallo Vis-NIR-SWIR dello spettro, è diretta al campione. Nella regione NIR, a seconda dei componenti presenti nel suolo (cromofori), la radiazione

incidente causerà nei singoli legami molecolari una vibrazione, di stiramento o di piegamento, e la luce verrà assorbita, a vari gradi, con una specifica energia quantica corrispondente alla differenza tra due livelli energetici. Nella regione visibile, le eccitazioni elettroniche sono i principali processi che si verificano, dal momento che l'energia della radiazione è elevata. L'assorbimento di energia da parte di un atomo o di una molecola comporta la promozione di elettroni dal loro stato fondamentale ad uno stato eccitato [33]. Molte specie inorganiche, come gli ossidi di ferro nel suolo, mostrano assorbimenti dovuti proprio ad un trasferimento di carica (sono chiamati anche complessi di trasferimento di carica) [34].

Poiché l'energia elettromagnetica è direttamente correlata alla frequenza (e inversamente correlata alla lunghezza d'onda), lo spettro di assorbimento risultante produce una forma caratteristica che può essere usata per scopi analitici [35]. Le frequenze alle quali la luce è assorbita appaiono come un ridotto segnale di radiazione riflessa e sono visualizzate come riflettanza percentuale R , che può essere trasformata in assorbanza apparente: $A = \log (1/R)$. La lunghezza d'onda alla quale avviene l'assorbimento dipende anche dalla matrice chimica e da alcuni fattori ambientali, quali vicini gruppi funzionali e temperatura, consentendo il rilevamento di una serie di molecole che possono contenere lo stesso tipo di legame.

Uno spettro del suolo nella regione del visibile e del vicino infrarosso è mostrato nelle figure 1.9 a) e 1.9 b).

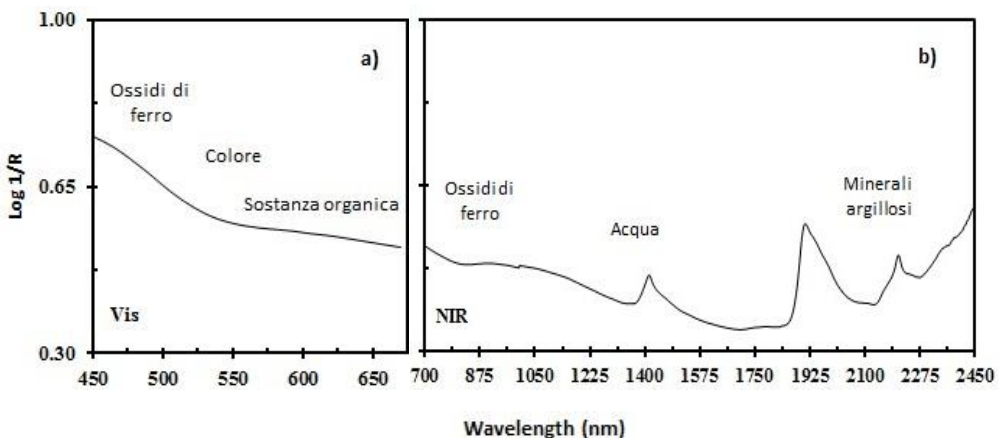


Fig. 1.9 – Firma spettrale di un campione di suolo a) nella regione visibile e b) nella regione infrarossa.

1.5 Misura delle proprietà fisiche del suolo con la spettroscopia di riflettanza

Negli ultimi dieci anni sono stati fatti diversi tentativi per predire le proprietà del suolo con la riflettanza spettrale Vis-NIR-SWIR. Con l'avvento dell'agricoltura di precisione, si è reso indispensabile caratterizzare più campioni di suolo da limitate aree e le analisi di laboratorio convenzionali si sono rivelate sovente inadatte allo scopo. Per lo sviluppo dei modelli spettroscopici e per le problematiche evidenziate, un cospicuo gruppo di ricerche ha avuto come obiettivo principale la determinazione di alcune proprietà fisiche del suolo.

Le proprietà fisiche del suolo sono spesso considerate cruciali per il monitoraggio ambientale e per la corretta attuazione dei processi di gestione del territorio, ma la loro determinazione è spesso lunga e costosa, portando al sottoutilizzo o alla mancanza di domanda di tali dati. La predizione delle proprietà fisiche si basa sulla loro correlazione con alcune componenti del suolo come il quarzo (sabbia) e vari tipi di argille, sostanza organica carbonati e ossidi che sono attivi alle radiazioni infrarosse.

Tentativi di utilizzare altre regioni degli spettri, ovvero UV-Vis-NIR e Vis-NIR-MIR, hanno portato a predizioni simili o meno precise rispetto al MIR o al Vis-NIR [36].

Le misure di laboratorio delle proprietà fisiche possono essere influenzate negativamente dalla presenza di minerali del suolo (carbonati), da eterogeneità del campione, da ghiaia, dalla presenza di fessure e vuoti nei campioni, e dalla compattazione dovuta alle operazioni di preparazione. Tra i diversi fattori di cui tener conto, vi è anche l'uso di diversi metodi analitici per la determinazione dello stesso analita, l'essiccazione dei campioni durante il periodo del prelievo e la possibilità di avere campioni molto umidi prossimi alla capacità di campo, con conseguente riflessione dai film d'acqua presenti sulla superficie del suolo. La standardizzazione e la maggiore attenzione richiesta rappresentano pertanto dei punti critici per l'esecuzione delle misure in laboratorio [27].

Alla luce di quanto evidenziato, sulle questioni rilevanti per lo sviluppo dei modelli spettroscopici, risulta altrettanto importante considerare ciò che è stato riportato in letteratura in merito alla determinazione delle principali proprietà fisiche del suolo, agli intervalli spettrali specifici utilizzati ed alle prestazioni statistiche delle stime ottenute. Diverse proprietà del suolo sono state predette utilizzando i modelli di regressione multivariata derivati da dati pedologici di riferimento e dagli spettri nelle regioni UV, Vis, NIR e MIR.

Il principale obiettivo dell'attività di ricerca proposta nel presente lavoro di tesi è di evidenziare le potenzialità ed i limiti applicativi offerti dalla tecnica spettroscopica, per la predizione delle principali variabili fisiche e di processo che caratterizzano il suolo.

La maggior parte della letteratura si è focalizzata proprio sullo sviluppo delle tecniche predittive mirate alla definizione di queste proprietà. Un riepilogo dei risultati ottenuti nella stima delle proprietà fisiche del suolo, adoperando intervalli spettrali singoli o combinati, è riportato nella tabella 1.2 [27].

Nel valutare tali informazioni di sintesi, è necessario considerare anche le problematiche connesse alla procedura di calibrazione, poiché il tipo di approccio utilizzato influenza gli indicatori delle prestazioni statistiche. In genere, i risultati diventano più affidabili quando sono riportati e discussi in più articoli. Naturalmente, l'utilità di una predizione dipende dalla natura dell'analita, dal potenziale uso del valore predetto, nonché dall'errore e dalla robustezza della stima. In alcuni casi, modelli che realizzano risultati con $R^2 = 0.5-0.7$ possono risultare utili alla comprensione dei principi generali che regolano il comportamento spettrale del suolo, in determinate condizioni.

Gli intervalli spettrali maggiormente utilizzati, per lo sviluppo di modelli applicativi, riguardano le regioni MIR e VNIR-SWIR. Pochi studi usufruiscono delle informazioni spettrali derivanti dall'applicazione combinata delle regioni UV-Vis-NIR e ancor meno risultano quelli che utilizzano solamente i dati delle regioni UV o Vis.

Viscarra Rossel et al. (2008) [37], utilizzando la sola regione Vis, riportano, infatti, risultati meno soddisfacenti rispetto alle stime ottenute con le altre regioni spettrali.

Dal momento che negli ultimi due decenni, l'interesse verso l'uso della spettroscopia di riflettanza nell'intervallo VNIR-SWIR, per la caratterizzazione delle principali proprietà fisiche del suolo, si è rapidamente accresciuto, si ritiene indispensabile fornire una recensione dei risultati conseguiti nello sviluppo applicativo di questa innovativa metodologia di indagine.

Struttura. Le proprietà fisiche del suolo, compresi i parametri di struttura, sono spesso dipendenti dalla distribuzione e costituzione degli aggregati resistenti all'acqua, i quali variano in una gamma di dimensioni che oscilla da 1 a 10 mm in diametro [38]. La struttura del suolo può influenzare le proprietà del suolo e i processi che in esso si verificano come la compattazione, l'erodibilità, l'infiltrazione d'acqua, la ritenzione e l'aerazione.

Tab. 1.2 – Mediane dei valori R^2 relativi alla stima delle proprietà fisiche del suolo con la spettroscopia di riflettanza

Proprietà fisiche del suolo	Intervallo spettrale						Riferimenti bibliografici	
	MIR	NIR	Vis-NIR	NIR-MIR	UV-Vis-NIR	Vis-NIR-MIR		Vis
Struttura	0.79	0.59					Jamnik et al. (2009), Chang et al. (2001), Madani et al. (2006)	
Contenuto idrico					0.89			
Umidità	0.83	0.86	0.86				Jamnik et al. (1998), Chang et al. (2005), Jamnik et al. (2009), Mouazen et al. (2005), Ben-Dor et al. (2008), Slaughter et al. (2001), Zornoza et al. (2008), Bertrand et al. (2002)	
Capacità di campo	0.87	0.86						
Tessitura								
Argilla	0.80	0.72	0.78	0.55	0.72	0.67	0.43	Jamnik et al. (1998), Viscarra Rossel et al. (2006), Viscarra Rossel et al. (2010), Shepherd et al. (2002), Brown et al. (2006), Chang et al. (2005), Viscarra Rossel et al. (2009), Jamnik et al. (2009), Waizer et al. (2007), Chang et al. (2001), Madani et al. (2006), Bertrand et al. (2002), Ben-Dor et al. (1995), Islam et al. (2003), Minasny et al. (2009), Cozzolino et al. (2003), vendrame et al. (2003), Leone et al. (2012)
Sabbia	0.83	0.58	0.78		0.40	0.75	0.47	
Limo	0.63	0.46	0.67		0.10	0.52	0.31	

(source: mod. da Viscarra Rossel et al. 2014 nf. [27])

Alcuni parametri connessi all'aggregazione del suolo sono stati predetti (valori di R^2 compresi nell'intervallo 0.46-0.60) usando la regione NIR dello spettro [39]. Generalmente, la regione MIR è risultata essere superiore alla regione NIR nella stima di questo parametro, con risultati moderatamente soddisfacenti (valori di R^2 compresi nell'intervallo 0.53-0.80) [40].

Tessitura. La predizione della composizione granulometrica dei suoli con la spettroscopia infrarossa è di attuale interesse; ha avuto inizio già a partire dal 1995 con gli studi di Ben-Dor et al. (1995) [26] e continua tuttora, con un conseguente vasto numero di ricerche e stime disponibili [41]. La granulometria influenza la tessitura e quindi alcuni processi fondamentali del suolo come la dinamica dell'acqua nel terreno, la diffusione dell'aria e dei nutrienti nonché l'attività microbica. Inoltre, il contenuto di argilla ha una larga influenza sulla struttura del suolo promuovendo la stabilità degli aggregati e il suo rigonfiamento [42]. Anche se l'argilla è definita come la frazione contenente particelle di dimensioni inferiori a 2 μm , questi elementi risultano costituiti principalmente da minerali argillosi. Pertanto, l'influenza della mineralogia sugli spettri VNIR-SWIR può essere assunta come una preziosa caratteristica per la stima del contenuto di argilla.

La presenza di materiali non minerali come la sostanza organica, può condurre ad errori nella misura della dimensione delle particelle, cosicché alcune procedure devono essere seguite in laboratorio (trattamento con perossido di idrogeno, H_2O_2) per rimuovere tali componenti che altrimenti potrebbero essere inclusi nelle frazioni granulometriche.

Per la frazione argillosa e quella sabbiosa, risultati simili, in termini di R^2 (valori di 0.8 e 0.78 rispettivamente), sono stati ottenuti usando la regione Vis-NIR. La precisione relativamente alta, il largo numero di ricerche disponibili e il fatto che le calibrazioni sono influenzate da componenti del suolo come quarzo (sabbia) e vari tipi di minerali argillosi, che sono attivi alle radiazioni infrarosse, rende questa tecnica vantaggiosa per la predizione della tessitura.

Per contro, risultati meno attendibili sono stati osservati per la stima del limo (i migliori risultati si attestano su valori di R^2 prossimi a 0.67), probabilmente per la natura non ben caratterizzata dei componenti del suolo associati a questa frazione granulometrica.

Rispetto alle calibrazioni per la sabbia e per il contenuto di limo, quelle per l'argilla di solito risultano più affidabili quando eseguite su grandi regioni geografiche [24,43,44,45,46]. In queste condizioni, i valori di RMSE oscillano in media del 10,6%, 7,4% e 5,7% per sabbia, limo e argilla, rispettivamente, e il rapporto tra la deviazione standard e l'RMSE (indice RPD) presenta, in media, valori di 1.9, 1.6 e 1.8 per le diverse frazioni granulometriche.

Alcuni autori [43] ritengono, sulla base dei coefficienti di correlazione, che le calibrazioni eseguite per la sabbia e per il limo diano risultati migliori di quelle impiegate per la stima dell'argilla, sebbene l'RMSE assoluto di queste ricerche sia risultato essere di molto inferiore a quello riscontrato per la frazione argillosa. Mouazen et al. (2005b) [47], utilizzando una tecnica che combina le componenti principali con l'analisi discriminante fattoriale, sono riusciti a classificare 365 campioni di suolo, provenienti dal Belgio e dalla Francia settentrionale, in diversi gruppi tessiturali. In una procedura di validazione, l'81,8% dei campioni è stato correttamente classificato in quattro gruppi di suoli (*coarse sandy, fine sandy, loamy e clayey*) e l'85,1% in altri tre gruppi (*sandy, loamy e clayey*).

I migliori risultati sono stati ottenuti da predizioni che impiegano la regione Vis-NIR degli spettri. Ben-Dor e Banin [26] hanno trovato delle importanti bande per le calibrazioni degli spettri, finalizzate alla predizione del contenuto di argilla, con valori di R^2 di 0.92. Anche i parametri relativi all'area specifica superficiale (SSA) ed alla capacità di scambio cationico (CEC) sono stati valutati da questi autori, e possono essere collegati sia ai legami O-H nelle molecole di acqua sia ai legami Al-OH, Mg-OH e Fe-OH nel reticolo cristallino dei minerali. Queste bande, peraltro, sono simili a quelle riportate da Madejova e Komadel (2001) per distinguere differenti minerali argillosi [48].

Contenuto idrico. Molto interesse è stato espresso recentemente nello sviluppo di modelli di riflettanza del suolo per quantificare i cambiamenti delle sue condizioni di umidità attraverso il remote sensing prossimale nel dominio VNIR-SWIR. La conoscenza del contenuto idrico del suolo è, infatti, decisiva non solo per lo sviluppo dei sistemi di irrigazione ma anche per il governo del territorio [41].

Le misure attraverso il *proximal soil sensing* registrano la quantità di radiazione, in una data lunghezza d'onda λ , riflessa da o emessa dalla superficie del suolo al sensore e permettono di accedere direttamente alle sue caratteristiche su vaste aree ed in breve tempo.

Poiché i convenzionali metodi di determinazione dell'umidità del suolo richiedono tempo e sono impraticabili quando applicati su larga scala, stime tempestive e accurate sono altamente desiderabili per comprendere e modellare i processi idrologici che avvengono nel suolo. In questo contesto, la spettroscopia di riflettanza può rappresentare una possibile alternativa per la predizione del contenuto idrico gravimetrico, dal momento che un considerevole numero di autori ha riportato stime discrete in tutte le regioni spettrali: MIR, NIR, UV-Vis-NIR e Vis-NIR (valori di R^2 di 0.89, 0.98, 0.97 e 0.91 per le regioni Vis-NIR, UV-Vis-NIR, NIR e MIR, rispettivamente) [27].

La predizione del contenuto idrico con i metodi spettroscopici è notoriamente influenzata dai maggiori componenti del suolo, come argille (smectiti ed illiti), sostanza organica e contenuto di sabbia (quarzo). Questi componenti influenzano la quantità di acqua che il suolo può ritenere a vari potenziali, attraverso la formazione di vuoti e fessure all'interno e fra i micro aggregati [30]. Alla capacità di campo, ad esempio, il contenuto idrico di un suolo è largamente dipendente dai grandi pori fra le particelle di sabbia e pertanto è ben correlato con gli spettri nella regione infrarossa.

Notevole attenzione è stata recentemente focalizzata allo sviluppo di relazioni funzionali tra il contenuto d'acqua e la riflettanza nel dominio VIS-NIR-SWIR (350-2500 nm). In particolare, la simulazione dei processi idrologici ha motivato la ricerca di modelli spettrali empirici per la stima delle proprietà idrauliche e, in particolare, della curva di ritenzione idrica (SWRC, *Soil Water Retention Curve*) che lega l'umidità volumetrica, θ , al potenziale di pressione, h , del suolo. Vari autori, attraverso approcci non parametrici, sono riusciti a correlare specifiche bande di assorbimento all'umidità del suolo, ottenendo risultati significativi.

Ad esempio, attraverso la calibrazione degli spettri di riflettanza nel dominio SWIR ed usando la tecnica PLSR, Janik et al. (2009) [39] e Bertrand et al. (2002) [49] hanno stimato il contenuto di umidità del suolo a differenti potenziali matriciali nella regione MIR (valori di R^2 di 0.92 e 0.81, rispettivamente).

Un'accettabile predizione del contenuto idrico del suolo alla capacità di campo è stata ottenuta anche da Viscarra Rossell e Webster (2012) [50] nella regione Vis-NIR ($R^2 = 0.65$) ma anche da Janik [39], usando le regioni NIR e MIR degli spettri (R^2 di 0.86 e 0.92, rispettivamente).

Come si avrà modo di chiarire nel prosieguo della trattazione del presente lavoro di ricerca, i convenzionali modelli empirici di caratterizzazione del contenuto idrico e delle proprietà di ritenzione idrica del suolo (ad esempio, *funzioni di pedotrasferimento*), prendono in considerazione solo un limitato numero di variabili esplicative statiche e, di conseguenza, possono cogliere con difficoltà il comportamento dinamico intrinseco delle caratteristiche idrauliche del suolo. Pertanto, rimane di notevole interesse valutare in che modo l'inclusione di variabili ausiliarie, rappresentate dai dati spettrali VNIR-SWIR, potrebbe risultare più opportuna nella definizione dei processi idrologici del terreno.

Riferimenti bibliografici

- [1] Mulders M. A. (1987). *Remote Sensing in Soil Sciences. Developments in Soil Science 15*. Elsevier Science Publishing Company Inc. New York.
- [2] Viscarra Rossel, R.A., and McBratney, A.B. (1998). *Laboratory evaluation of a proximal sensing technique for simultaneous measurement of clay and water content*. Geoderma 85, 19–39.
- [3] Viscarra Rossel, R.A., McBratney, A.B., and Minasny, B. (Eds.) (2010a). In “*Proximal Soil Sensing*”. Progress in Soil Science Series, Springer-Verlag, New York.
- [4] Adamchuk, V.I., Hummel, J.W., Morgan, M.T., and Upadhyaya, S.K. (2004). *On-the-go soil sensors for precision agriculture*. Comput. Electron. Agric. 44, 71–91.
- [5] Viscarra Rossel, R.A., McBratney, A.B., K.A. Sudduth, N.J. McKenzie and C. Lobsey. (2011). *Proximal Soil Sensing: An Effective Approach for Soil Measurements in Space and Time*. In Donald L. Sparks, editor: *Advances in Agronomy*, Vol. 113, 237-282.
- [6] Viscarra Rossel, R.A., Taylor, H.J., and McBratney, A.B. (2007). *Multivariate calibration of hyperspectral γ -ray energy spectra for proximal soil sensing*. Eur. J. Soil Sci. 58, 343–352.
- [7] de Gruijter, J., Brus, D., Bierkens, M., and Knotters, M. (2006). *Sampling for Natural Resource Monitoring*. Springer, Berlin.
- [8] de Gruijter, J. J. (2002). Sampling. In “*Methods of Soil Analysis. Part 4: Physical Methods*” (J. H. Dane and G. Clarke, Eds.), pp. 45–77. Soil Science Society of America, Madison.
- [9] van Groenigen, J. W., and Stein, A. (1998). *Constrained optimization of spatial sampling using continuous simulated annealing*. J. Environ. Qual. 27(5), 1078–1086.
- [10] Lesch, S.M. (2005). *Sensor-directed spatial response surface sampling designs for characterizing spatial variation in soil properties*. Comput. Electron. Agric. 46(1), 153–180.
- [11] Christy, C.D. (2008). *Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy*. Comput. Electron. Agric. 61, 10–19.
- [12] Dardenne, P., Sinnaeve, G., and Baeten, V. (2000). *Multivariate calibration and chemometrics for near infrared spectroscopy: Which method?* J. Near Infrared Spectroscopy, 8, 229-237.
- [13] Brown, D.J., Brickleymer, R.S., and Miller, P.R. (2005). *Validation requirements for diffuse reflectance soil characterization models with a case study of VNIR soil C prediction in Montana*. Geoderma, 129, 251-267.

- [14] Bédidi A., Cerville B. (1993) – *Diffusion de la lumière par des particules minérales*. Cah. Orstom, sér. Pédol. Vol. 28, n° 1, 7-14.
- [15] Leone A.P. (2000) – *Spettrometria e valutazione della riflettanza spettrale dei suoli nel dominio ottico 400-2500 nm*. AITinforma- Riv. It. Telerilevamento, No. 19, 3-28.
- [16] Bédidi A., Cerville B. (1996) – *Mesures spectrophotométriques de laboratoire (Spectrométrie optique)*. Photo-interprétation, 2, 9-33.
- [17] Weidner V.R., Hsia J.J. (1981) – *Reflection of pressed polytetrafluoroethylene powder*. J. Opt. Soc. Am., 71, 856-861.
- [18] Nicodemus F.E., Richmond J.C., Hsia J.J., Ginsberg I.W. e Limperis T. (1977) – *Geometrical considerations and nomenclature for reflectance*. NBS Monogr. (U.S.), 160, 1-52.
- [19] Milton E.J., Rollin E.M. e Emry D.R. (1995) – *Advances in field spectroscopy*. In *Advances in environmental remote sensing* (F.M. Danson and S.E. Plummer, Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, 9-32
- [20] Baumgardner M.F., Silvia L.F. Biehl L.L. and Stoner E.R. (1985) – *Reflectance properties of soil*. Adv. Agro. 38, 1-43.
- [21] Milton E.J. (1987) – *Principles of field spectroscopy*. Int. J. Remote Sens., 12, 1807-1827.
- [22] Silva L.R. (1978) – *Radiation and instrumentation in remote sensing*. Remote Sensing: the Quantitative Approach (P.H. Swain and S.M. Davis, eds). McGraw-Hill, New York.
- [23] Escadafal R. (1995) – *La mesure de la réflectance spectrale sur le terrain : utilisation des radiomètres et spectroradiomètres portables*. Coloquio Internacional 'Propiedades espectrales y teledetección de los suelos y rocas del visible al infrarrojo medio', La Serena, 24-27 Abril, 1995, 125-152.
- [24] Islam, K., Singh, B., and McBratney, A. (2003). *Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy*. Aust. J. Soil Res. 41, 1101–1114.
- [25] Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N., and McBratney, A.B. (2006a). *Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy*. Geoderma 137, 70–82.
- [26] Ben-Dor E. and A. Banin (1995). *Near infrared analysis (NIRA) as a simultaneously method to evaluate spectral featureless constituents in soils*. Soil Science, 159, 259-269.

- [27] Viscarra Rossel, R.A., Soriano-Disla, José M., Janik Les J., Macdonald, Lynne M., McLaughlin, Michael J. (2014). *The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties*. Applied Spectroscopy Reviews, 49, 139-186.
- [28] Bowers, S. A., and Hanks, R. J. (1965). *Reflection of radiant energy from soils*. Soil Sci. 100, 130–138.
- [29] Brooks, F. A. (1952). *Atmospheric radiation and its reflection from the ground*. J. Meteorol. 9, 41–52.
- [30] Janik, L.J., Merry, R.H., and Skjemstad, J.O. (1998). *Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions?* Aust. J. Exp. Agric., 38, 681-696.
- [31] Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J. J., McBratney, A.B., Janik, L.J., and Skjemstad, J.O. (2006b). *Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties*. Geoderma 131, 59–75.
- [32] Reeves, J.B., III, McCarty, G.W., and Meisinger, J.J. (1999). *Near infrared reflectance spectroscopy for the analysis of agricultural soils*. J. Near Infrared Spectroscopy, 7, 179-193.
- [33] Miller, C.E. (2001). *Chemical principles of near-infrared technology*. In “Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries”. (P. Williams and K. Norris, Eds.), 19-37. The American association of Cereal Chemist Inc., St. Paul, MN.
- [34] Schwertmann, U., and Taylor, R.M. (1989). Iron Oxides. In “*Minerals in Soil Environments*”. 2nd edn. Soil Science Society of America, Madison, WI, 379–438.
- [35] Viscarra Rossel, R.A., Chappell, A., De Caritat, P., and McKenzie, N.J. (2011). *On the soil information content of visible-near infrared reflectance spectra*. Eur. J. soil Sci., 62, 442-453.
- [36] Tisdall, J.M., and Oades, J.M. (1982). *Organic matter and water stable-aggregates in soils*. J. Soil Sci., 33, 141-163.
- [37] Viscarra Rossel, R.A., Jeon, Y.S., Odeh, I.O.A. and McBratney, A.B. (2008). *Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library*. Aust. J. Soil Res., 46, 1-16.
- [38] Minasny, B., McBratney, A.B., and Bristow, K.L. (1999). *Comparison on different approaches to the development of pedotransfer functions for water-retention curves*. Geoderma, 93, 225-253.
- [39] Janik, L.J., Forrester, S.T., and Rawson, A. (2009). *The prediction of soil chemical and physical properties for mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis*. Chemom. Intell. Lab. Syst., 97, 179-188.

- [40] Madari, B.E., Reeves J.B., III, Machado, P.L.O.A., Guimaraes, C.M, Torres, E., McCarty, G.W. (2006). *Mid and near infrared spectroscopy assessment of soil composition parameters and structural indices in two Ferralsol*. *Geoderma* 136, 245-259.
- [41] Mouazen, A.M., De Baerdemaeker, J., and Ramon H. (2005). *Towards development of on-line soil moisture content sensor using a fibre type NIR spectrophotometer*. *Soil Tillage Res.*, 80, 171-183.
- [42] Stenberg, B., Viscarra Rossel, R.A., Mouazen, A.M., and Wetterlind, J. (2010). *Visible and near infrared spectroscopy in soil science*. *Adv. Agronomy*, 107, 163-215.
- [43] Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., and Hurburgh, C.R. (2001). *Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 480–490.
- [44] Malley, D.F., Martin, P.D., McClintock, L.M., Yesmin, L., Eilers, R.G., and Haluschak, P. (2000). *Feasibility of analysing archived Canadian prairie agricultural soils by near infrared reflectance spectroscopy*. In ‘*Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 9th International Conference*’ (A. M. C. Davies and R. Giangiacomo, Eds.), 579–585 NIR Publications, Chichester, UK.
- [45] Shepherd, K.D., and Walsh, M.G. (2002). *Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 988–998.
- [46] Sörensen, L.K., and Dalsgaard, S. (2005). *Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 159–167.
- [47] Mouazen, A.M., Karoui, R., De Baerdemaeker, J., and Ramon, H. (2005b). *Classification of soil texture classes by using soil visual near infrared spectroscopy and factorial discriminant analysis techniques*. *J. Near Infrared Spectrosc.* 13, 231–240.
- [48] Madejova, J., and Komadel, P. (2001). *Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods*. *Clays Clay Minerals* 49, 410–432.
- [49] Bertrand, I., Janik, L.J., Holloway, R.E., Armstrong, R.D., McLaughlin, M.J. (2002). *The rapid assessment of concentrations and solid phase associations of macro and micronutrients in alkaline soils by mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy*. *Aust. J. Soil Res.* 40, 1339-1356.
- [50] Viscarra Rossel, R.A., and Webster R. (2012). *Predicting soil properties from the Australian soil visible-near infrared spectroscopy database*. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 848–860.

Proprietà spettrali dei suoli

Come evidenziato nel precedente capitolo, le misure di riflettanza spettrale possono essere realizzate in laboratorio o in campo, impiegando i sensori prossimali di nuova generazione. La conoscenza dei principi che regolano la riflettanza del suolo è di fondamentale importanza per lo sviluppo applicativo delle tecniche di *proximal soil sensing* e per l'analisi spettroscopica quantitativa. In tal senso, le misure di laboratorio, effettuate in condizioni controllate, permettono di acquisire maggiori informazioni diagnostiche sulla composizione e sui processi che si verificano nel suolo.

L'obiettivo di questa sezione è quello di fornire una panoramica dei principi chimico-fisici sui quali si fonda il comportamento spettrale del suolo nella regione Vis-NIR-SWIR e di illustrare i processi coinvolti nell'interazione tra suolo e radiazione elettromagnetica.

2.1 Premessa

I moderni spettroradiometri permettono di osservare obiettivamente e con maggiore precisione l'intensità della radiazione riflessa dai suoli in un'ampia gamma di lunghezze d'onda. Questi strumenti consentono di misurare, tracciare, riconoscere ed analizzare gli spettri di riflettanza del suolo.

La firma spettrale di un suolo è un insieme di dati o un diagramma che rappresenta l'intensità relativa della radiazione riflessa in funzione della lunghezza d'onda. L'intensità riflessa viene espressa in relazione all'intensità della radiazione illuminante.

I valori di riflettanza del suolo sono spesso determinati, da un punto di vista pratico, attraverso il rapporto tra l'energia riflessa dalla superficie di un suolo e l'energia riflessa da un materiale di riferimento. In laboratorio, questo approccio richiede che il suolo e la superficie del materiale di riferimento siano illuminati ed osservati nelle stesse condizioni rispetto alla posizione del sensore e alla sorgente di illuminazione [1,2,3] (Fig. 2.1).

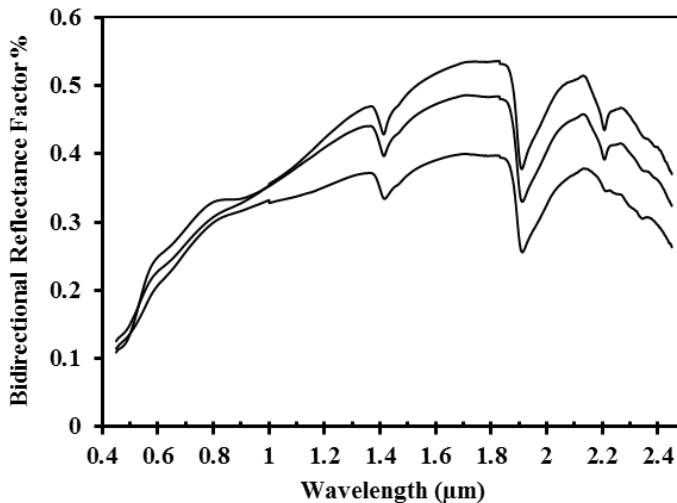


Fig. 2.1 – Firme spettrali di alcuni campioni di suolo acquisite in laboratorio.

Negli ultimi decenni, i dati di riflettanza del suolo sono stati acquisiti in un considerevole numero di ricerche di laboratorio [1,4]. La maggior parte di questi studi si è concentrata sulla distribuzione spettrale della radiazione diffusa, ma sono disponibili in letteratura anche alcuni dati sulla distribuzione direzionale e sullo stato di polarizzazione della radiazione diffusa dai suoli. Queste ricerche generalmente dimostrano le relazioni tra i dati spettrali e alcune proprietà del suolo.

Per una migliore comprensione dell'argomento, è opportuno richiamare alcune informazioni di base relative alle interazioni suolo-radiazione elettromagnetica e alle caratteristiche del terreno che influenzano la risposta spettrale. L'analisi è limitata alla regione dello spettro elettromagnetico compresa tra 0.4 e 2.5 μm, che può essere suddivisa in tre regioni: visibile (Vis; 0.4 -0.7 μm), infrarosso vicino (NIR; 0.7-1.1 μm), e infrarosso ad onde corte (SWIR; 1.1-2.5 μm).

2.2 Interazione della luce con il suolo

Le caratteristiche della luce sono alterate quando la radiazione elettromagnetica interagisce con la materia (ad esempio, quando la luce è diffusa da un campione di suolo). I meccanismi responsabili di queste alterazioni richiedono una conoscenza quanto-meccanica della materia e dei livelli energetici, atomici e molecolari. In condizioni indisturbate gli atomi di tutte le sostanze si trovano in uno stato di equilibrio, che permane sino a quando non interviene una causa esterna, come appunto l'interazione della luce, che comporta il passaggio da uno stato di equilibrio, a bassa energia, ad uno stato di non equilibrio a più alta energia [5]. In particolare, il concetto di stati discreti di energia (o quanti) è essenziale per una corretta comprensione; la radiazione elettromagnetica può solo essere emessa o assorbita quando un atomo o una molecola effettuano una transizione fra stati energetici. L'energia di un fotone emesso o assorbito eguaglia la differenza fra i livelli energetici. Tale passaggio è definito transizione energetica.

Le transizioni nei livelli di energia dei sistemi molecolari determinano cambiamenti nei moti dei nuclei atomici o nello stato energetico degli elettroni. I moti dei nuclei possono essere *transizionali*, *rotazionali* e *vibrazionali*. Nel suolo, le interazioni con la radiazione elettromagnetica determinano soprattutto moti vibrazionali e stati di energia elettronica, poiché in molti materiali del suolo le transizioni rotazionali e molecolari sono limitate [6,7].

Transizioni vibrazionali. Le transizioni vibrazionali richiedono energie più basse rispetto alle transizioni elettroniche, e determinano delle bande di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori. Tali transizioni causano oscillazioni nella disposizione relativa degli atomi componenti le molecole. Queste oscillazioni allungano i legami molecolari o curvano gli angoli fra i legami. Le transizioni energetiche che riguardano le vibrazioni degli atomi tipicamente risultano nell'assorbimento o emissione di radiazione all'interno della regione infrarossa dello spettro [8].

Una molecola possiede diverse modalità vibrazionali, dipendenti dal numero e dalla disposizione degli atomi. Una molecola composta da N atomi potrà avere $3N-5$ modalità vibrazionali se gli atomi sono disposti linearmente o $3N-6$ modalità vibrazionali se la molecola è non lineare [9].

Le leggi della meccanica quantistica impongono che solo discreti livelli di energia possono essere associati con ogni modello vibrazionale di una molecola. Il più basso livello di energia ammissibile per ciascuna modalità viene indicato come *livello fondamentale* (*ground level*). Le transizioni fra livelli energetici risultano nell'assorbimento o nell'emissione di radiazione a specifiche frequenze (Fig. 2.2).

Le frequenze (o le corrispondenti lunghezze d'onda o numeri d'onda) associate con le transizioni fra il livello fondamentale e il successivo livello ad energia più alta sono chiamate *bande fondamentali*. Le frequenze assorbite (o emesse) sono chiamate *armoniche* (*overtone bands*), quando una modalità vibrazionale transita da uno stato energetico ad un altro a più alta energia rispetto a quello immediatamente sopra (o sotto). Le *bande di combinazione* si riferiscono alle frequenze associate alle transizioni dovute a più modalità vibrazionali. Queste transizioni combinate si verificano quando l'energia assorbita da un fotone è divisa tra più modalità. Le transizioni corrispondenti alle bande fondamentali sono più probabili a verificarsi rispetto alle transizioni corrispondenti alle bande di combinazione ed alle armoniche [8].

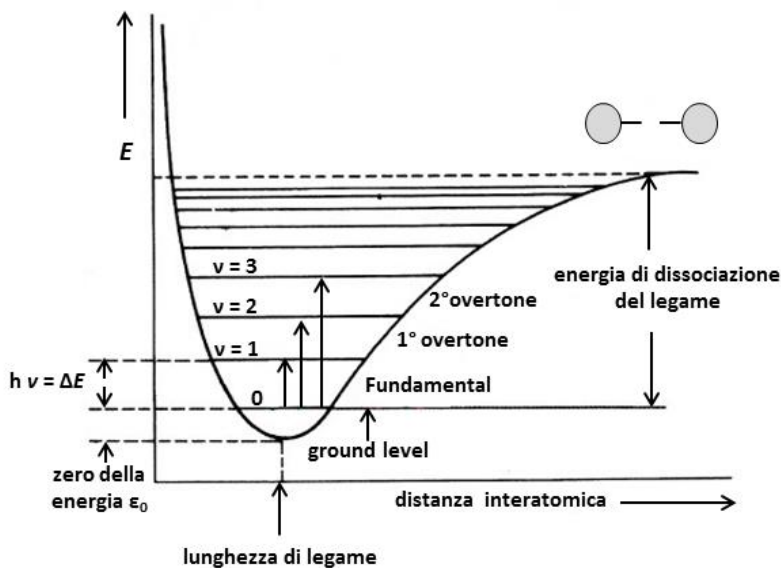


Fig. 2.2 – Livelli energetici interessati dalle transizioni vibrazionali in un sistema molecolare biatomico.

Le caratteristiche di assorbimento negli spettri di riflettanza sono pertanto usualmente più forti per le bande fondamentali. La spettroscopia infrarossa è un utile metodo di laboratorio per le analisi del suolo poiché, per la maggior parte dei minerali, le bande fondamentali, si riscontrano nella regione NIR [10].

Bande di combinazione e armoniche associate con le vibrazioni del gruppo ossidrilico OH, per esempio, appaiono di frequente negli spettri di riflettanza del suolo. I gruppi ossidrilici si trovano in molti minerali e la lunghezza d'onda associata a queste bande dipende da quali minerali sono presenti nel suolo. L'unica banda fondamentale del gruppo ossidrilico causata dallo stiramento del legame O-H si trova intorno a $2.8 \mu\text{m}$, e la prima banda armonica causata da questo stiramento è localizzata intorno a $1.4 \mu\text{m}$. L'assorbimento dovuto a questa banda armonica rappresenta una caratteristica degli spettri di riflettanza nella regione infrarossa [8]. Lo stiramento del legame O-H può anche essere accoppiato con altre vibrazioni nella struttura molecolare dei minerali del suolo, per creare caratteristiche bande di combinazione, ad esempio nelle molecole d'acqua (Fig. 2.3).

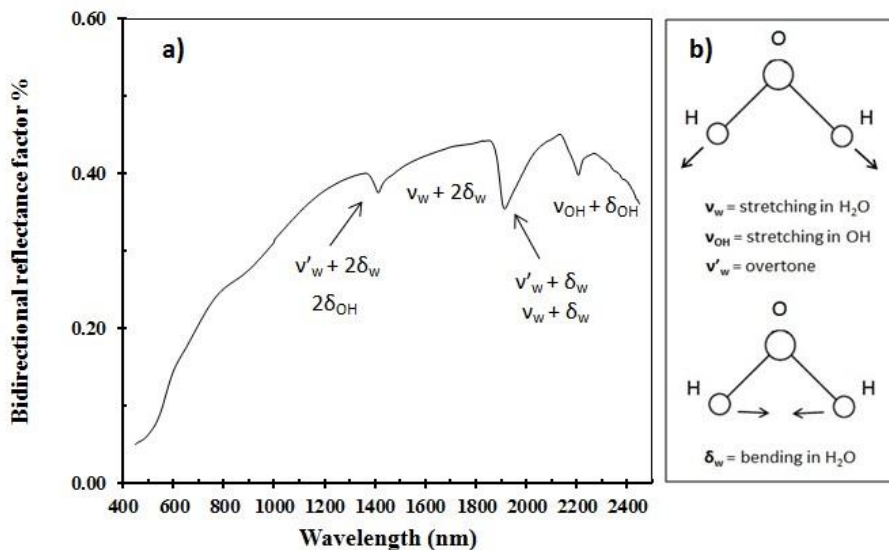


Fig. 2.3 – Curva spettrale di un campione di suolo: a) indicazione delle modalità vibrazionali responsabili delle caratteristiche bande di assorbimento; b) vibrazioni di stretching e bending nella molecola di H₂O e nel gruppo OH.

Le molecole d'acqua possono essere inglobate nella struttura dei minerali del suolo o essere presenti come inclusioni fluide. Le molecole di acqua hanno tre transizioni vibrazionali risultanti dall'allungamento simmetrico del legame O-H (*stretching simmetrico*), dalla curvatura dell'angolo fra i legami H-O-H (*bending*) e dall'allungamento asimmetrico del legame O-H (*stretching asimmetrico*).

In generale, nei minerali e nelle rocce la presenza delle molecole di acqua è testimoniata dalle tipiche bande di assorbimento a 1.4 e 1.9 μm , dovute a transizioni armoniche e di combinazione. La presenza contemporanea delle due bande di assorbimento è dovuta alle molecole d'acqua presenti all'interno del reticolo cristallino, come acqua di cristallizzazione o di idratazione. La presenza della sola banda a 1.4 μm , indica invece la presenza del gruppo OH nei minerali (silicati e minerali di alterazione).

La curvatura/stiramento dei legami Mg-OH, produce una banda di combinazione intorno a 2.3 μm , mentre la curvatura/stiramento dei legami Al-OH determina una caratteristica banda di combinazione a 2.2 μm [8]. Tali bande sono tipiche dei minerali argillosi.

Transizioni elettroniche. Contrariamente alle bande infrarosse associate alle transizioni vibrazionali, le bande dovute a transizioni elettroniche si verificano generalmente nella regione ultravioletta e nella regione visibile dello spettro. La posizione di queste bande è causata dalle lacune tra gli stati energetici degli elettroni.

Le transizioni elettroniche possono essere causate da cambiamenti del livello energetico nello strato elettronico "d", all'interno del campo cristallino (*crystal field effect*) [11]. In una molecola, gli elettroni di valenza di atomi adiacenti formano coppie che costituiscono i legami chimici che tengono uniti gli atomi stessi. Nel caso dei metalli di transizione, gli strati interni degli atomi rimangono solo parzialmente occupati. Questi strati contengono elettroni liberi, eccitabili dai campi elettrostatici che circondano l'atomo, determinati dalla circostante struttura cristallina [12]. Un altro tipo di transizione elettronica, chiamata trasferimento di carica (*charge-transfer*), risulta dalla presenza di ioni metallici, che hanno energia tale da non essere fortemente attaccati ad alcun particolare ione e, pertanto, possono trasferirsi da uno ione ad un altro.

Le bande prodotte dai processi di transizione elettronica sono facilmente distinguibili da quelle prodotte dai processi vibrazionali, in base alla loro ampiezza ed alla loro posizione generale nello spettro di riflettanza.

Le transizioni elettroniche richiedono, infatti, elevati livelli di energia di eccitazione, rispetto alle transizioni vibrazionali, e producono bande molto larghe nell'ultravioletto, estendendosi sino al visibile e più raramente nell'infrarosso.

Il ferro è comunemente presente nei minerali del suolo. Gli ioni di ferro sono solubili in certe condizioni e sono quindi ampiamente distribuiti nella soluzione del suolo. Inoltre, gli ioni di ferro possono facilmente sostituire gli ioni alluminio e magnesio nei siti ottaedrici dei reticoli cristallini e possono anche sostituire il silicio nei siti tetraedrici [8]. Le transizioni elettroniche ed i trasferimenti di carica riguardanti il ferro, determinano caratteristiche bande di assorbimento nella regione visibile degli spettri di riflettanza.

2.3 Fattori che influenzano la forma delle firme spettrali: i cromofori

Le ricerche empiriche sulle relazioni tra proprietà del suolo e caratteristiche della radiazione diffusa si sono concentrate principalmente sulla distribuzione spettrale della radiazione. Diversi autori hanno studiato una grande quantità di spettri e hanno determinato un numero elevato di curve rappresentative della variazione della riflettanza [13,14,15,16].

Stoner e Baumgardner (1981) [17] hanno acquisito il più completo database di spettri di riflettanza, che include campioni rappresentativi di 239 serie di suoli degli USA e sette serie aggiuntive di suoli rappresentativi dello stato di Parana, in Brasile.

Questi autori hanno osservato i loro campioni in laboratorio, dopo un'attenta preparazione, e hanno identificato cinque caratteristiche forme di curva spettrale che hanno posto in relazione ai composti fondamentali del suolo.

Le cinque classi di suolo sono state così definite: suoli con elevato contenuto ($> 2\%$) di sostanza organica e tessitura fine (curva A); suoli con basso contenuto di sostanza organica ($< 2\%$) e basso ($< 1\%$) contenuto di ossidi di ferro (curva B); suoli con basso ($< 2\%$) di sostanza organica e medio contenuto (1-4%) di ossidi di ferro (curva C); suoli con elevato contenuto di sostanza organica ($> 2\%$), basso contenuto di ossidi di ferro ($< 1\%$) e tessitura moderatamente grossolana (curva D); suoli con elevato contenuto di ossidi di ferro ($> 4\%$) e tessitura fine (curva E) (Fig. 2.4).

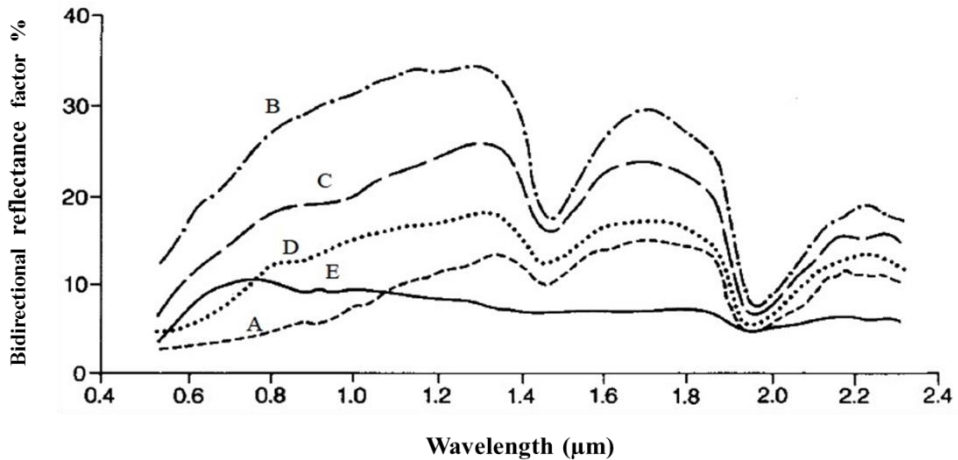


Fig. 2.4 – Curve spettrali caratteristiche di cinque tipologie di suolo (da *Stoner e Baumgardner, 1981* rif. [17]).

Le analisi condotte hanno prodotto, però, soltanto un insieme limitato di informazioni, che ha impedito una precisa classificazione dei suoli. Altri autori sono stati capaci di ridurre la dimensionalità dei dati spettrali definendo un numero minimo di bande che, usate insieme a curve chiave (determinate attraverso l'analisi multivariata) hanno permesso di riprodurre l'intero spettro [18].

Sebbene siano stati fatti diversi tentativi per caratterizzare il comportamento spettrale dei suoli, molte informazioni importanti rimangono ancora celate nella natura e nella composizione dei loro componenti e si renderà necessario, pertanto, sviluppare nuovi approcci per analizzare i dati. La complessità dei materiali del suolo spesso non consente l'utilizzo di analisi spettrali routinarie e in molti casi ostacola il semplice impiego di librerie spettrali per rispondere ai problemi evidenziati.

2.3.1 Cromofori spettrali

Un cromoforo è un parametro o sostanza (chimica o fisica) che influenza significativamente la forma e la natura della firma spettrale. Un dato campione di suolo è costituito da una varietà di cromofori, che variano in funzione delle condizioni ambientali.

In molti casi, i segnali spettrali relativi ad un dato cromoforo si sovrappongono a quelli provenienti da altri cromofori e quindi ostacolano la valutazione dell'influenza di una data sostanza. A causa della complessità dei cromofori presenti nel suolo, è fondamentale conoscere la loro attività fisica e la loro origine e natura.

2.3.2 Cromofori chimici

I cromofori chimici sono tutti quei materiali che assorbono la radiazione incidente in discreti livelli di energia. Solitamente, i processi di assorbimento appaiono nello spettro di riflettanza come depressioni, le cui posizioni sono da attribuire a specifici gruppi chimici di varie configurazioni strutturali. Tutte le caratteristiche di assorbimento nelle regioni spettrali VNIR-SWIR hanno una chiara ed identificabile base fisica. Nei suoli, i maggiori cromofori chimici sono tre e possono essere complessivamente classificati come segue: minerali (soprattutto argille e ossidi di ferro), sostanza organica (vivente o in decomposizione), e acqua (nella fase solida, liquida e gassosa).

Minerali argillosi. I minerali argillosi (indicati anche come minerali fillosilicatici) sono minerali alluminosilicati cristallini organizzati in una struttura a strati. La struttura cristallina consiste di due unità di base: il tetraedro di Si, che è formato da uno ione Si^{+3} circondato da quattro ioni O^{-2} in una configurazione tetraedrica, e un ottaedro di Al, formato da ioni Al^{+4} circondati da quattro ioni O^{-2} e due ioni OH^{-} in una configurazione ottaedrica. Queste unità strutturali sono unite insieme all'interno di fogli tetraedrici ed ottaedrici adiacenti. I silicati sono classificati in otto gruppi, in funzione del tipo di strato e del tipo di catione interstrato. Il tipo di strato designato come 1:1 è organizzato con uno strato ottaedrico ed uno strato tetraedrico, mentre il tipo di strato 2:1 è organizzato con due strati ottaedrici ed uno strato tetraedrico.

Generalmente, le caratteristiche di assorbimento dei minerali argillosi nelle regioni VNIR-SWIR sono associate con armoniche e con combinazioni delle modalità vibrazionali fondamentali di determinati gruppi funzionali. In tutti i minerali argillosi, il gruppo ossidrilico OH è spettralmente attivo nella regione VNIR-SWIR [19].

Il gruppo ossidrilico può essere trovato sia come parte della struttura minerale (per lo più in posizione ottaedrica, definita acqua del reticolo cristallino o *lattice water*) o come sottile pellicola di molecole di acqua, direttamente o indirettamente, attaccate alla superficie dei minerali (definita acqua assorbita o *absorbed water*). Tre regioni spettrali sono maggiormente attive per i minerali argillosi e per la smectite in particolare: 1.3-1.4 μm , 1.8-1.9 μm e 2.2-2.5 μm [19]. Per la Ca-montmorillonite, che rappresenta un minerale argilloso comunemente presente nei suoli, caratteristiche bande di assorbimento del gruppo OH si riscontrano intorno a 1.410 μm (dovute a $2\nu_{\text{OH}}$, dove il simbolo ν_{OH} indica la vibrazione dovuta allo stretching) e a 2.206 μm (dovute a $\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{OH}}$, dove il simbolo δ_{OH} indica le vibrazioni di bending) mentre assorbimenti dovuti al gruppo OH, per la presenza di acqua libera, si riscontrano a 1.456 μm (dovuti a $\nu_{\text{w}} + 2\delta_{\text{w}}$), a 1.910 μm (dovuti a $\nu'_{\text{w}} + \delta_{\text{w}}$, dove il simbolo ν'_{w} indica le vibrazioni di stretching ad alta frequenza o overtones), e a 1.978 μm (dovuti a $\nu_{\text{w}} + \delta_{\text{w}}$). La montmorillonite presenta anche un assorbimento caratteristico a 2.2 μm dovuto alle vibrazioni di stretching e di bending del legame Al-OH.

Anche i minerali argillosi del tipo 1:1 (caolinite) o 1:2 (illite, formata da uno strato ottaedrico e da due strati tetraedrici), sono spettralmente attivi nella regione VNIR-SWIR.

Nella caolinite, la frazione di gruppi OH è maggiore rispetto ai minerali del tipo 1:2, e quindi le bande di assorbimento, dovute ai gruppi OH del reticolo cristallino, intorno a 1.4 e a 2.2 μm sono relativamente forti, mentre il segnale a 1.9 μm è molto debole (a causa della ridotta area superficiale e della minore quantità di acqua assorbita). In generale, l'affinità dei minerali argillosi verso le molecole di acqua è correlata alla loro area specifica superficiale (SSA) nel modo seguente: smectite > vermiculite > illite > caolinite > chlorite > gibbsite.

L'illite presenta assorbimenti a 1.4, 1.9 e anche a 2.2 μm ; in genere quest'ultimo assorbimento è debole rispetto a quello che si riscontra nelle smectiti. Questo minerale presenta inoltre un assorbimento addizionale intorno a 2.34 e a 2.45 μm [20]. Queste bande possono distinguere diagnosticamente l'illite dalla smectite; tuttavia sono molto deboli, e soprattutto la prima può essere confusa con l'assorbimento dovuto alla presenza di materia organica (Fig. 2.5).

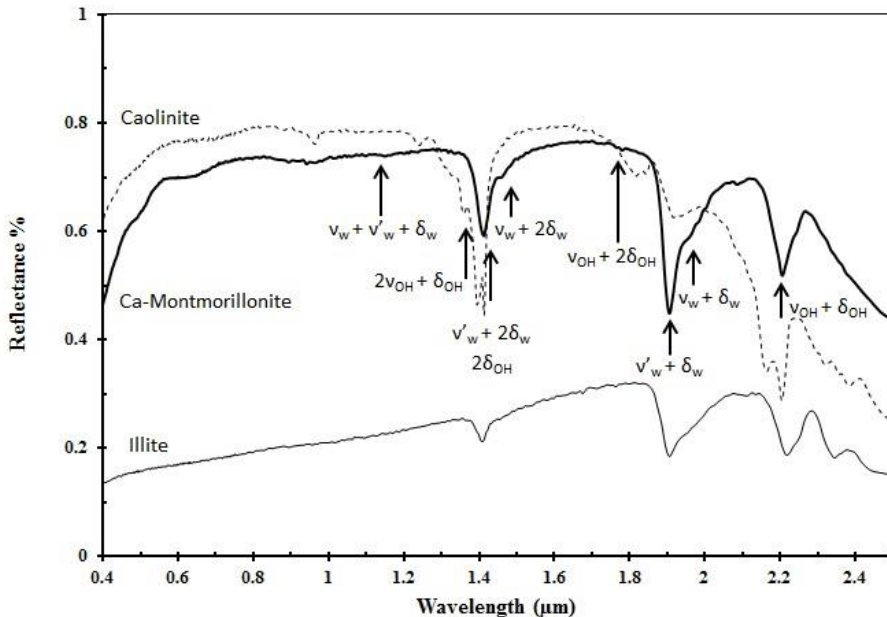


Fig. 2.5 – Firme spettrali di tre minerali argillosi comunemente presenti nei suoli. Per la Ca-Montmorillonite vengono indicate le transizioni vibrazionali e le loro combinazioni che spiegano le caratteristiche bande di assorbimento nella regione VNIR-SWIR (da Ben-Dor et al., 1999 rif. [37]).

Sostanza organica. La sostanza organica svolge un ruolo importante nei processi fisici e chimici che si svolgono nel terreno e ha una forte influenza sul suo comportamento spettrale. La SOM (*Soil Organic Matter*) è una miscela di tessuti decomposti di piante, animali e sostanze di secrezione. La decomposizione della materia organica nel suolo è fortemente determinata dall'attività dei microorganismi in esso presenti.

Nelle fasi iniziali di decomposizione si verificano soltanto cambiamenti marginali nella composizione chimica del materiale originario. La fase matura fa riferimento allo stadio finale dell'attività microbica, quando nuovi e complessi composti, denominati *humus* si formano.

La sostanza organica ha un'attività spettrale che interessa le regioni VNIR-SWIR. Le numerose bande di assorbimento sono correlate all'elevato numero di gruppi funzionali contenuti nella materia organica. Tuttavia, assegnare specifiche bande di assorbimento da uno spettro di riflettanza VNIR-SWIR è piuttosto complesso, dal momento che diverse molecole organiche ed inorganiche possono assorbire in una stessa regione [21,22].

Questo è particolarmente vero alle lunghezze d'onda maggiori, al di là di 2.0 μm .

Mentre gli assorbimenti da SOM nella regione VNIR sono spesso deboli e non evidenti ad occhio nudo, l'assorbimento complessivo determinato dalla SOM nella regione visibile è ampio e chiaro [1,16,23]. Per tali motivi, diversi autori hanno usato il colore del suolo per stimare il contenuto di sostanza organica [24]. Diverse ricerche, suggeriscono che la regione VNIR fornisce informazioni più dettagliate sulla SOM rispetto alla sola regione NIR [25]. Alcuni ricercatori hanno ottenuto risultati migliori includendo nelle calibrazioni la regione visibile (350-700 nm), e simili osservazioni sono state confermate in altri studi [26]. Anche se l'osservazione generale è che il suolo diventa più scuro con l'incremento del contenuto di materia organica, le principali proprietà del suolo, come la tessitura, la struttura, l'umidità e la mineralogia possono avere un'influenza determinante [27], il che implica che l'incurimento del suolo potrebbe rappresentare un elemento discriminante utile.

I risultati ottenuti nella predizione del contenuto di SOM sono altamente variabili. Esistono diverse possibili spiegazioni per questo. Nonostante le numerose bande di assorbimento nella regione VNIR, i segnali risultano spesso deboli [28], particolarmente in suoli che contengono solo una piccola percentuale di sostanza organica in una matrice minerale altamente variabile. Ben-Dor e Banin (1995) [29] suggeriscono che la SOM cambia in qualità con il passare del tempo, per cui lo stato di decomposizione può influenzare la risposta spettrale dei suoli. Altri studi confermano che anche la tessitura del suolo può avere importanza nell'identificazione della SOM. Ad esempio, i suoli sabbiosi causano uno *scattering* della luce (dovuto al quarzo), e mascherano le bande di assorbimento della sostanza organica. Un'altra possibile, ma contraddittoria spiegazione, è che la sostanza organica nei suoli molto sabbiosi viene sovrastimata in quanto è fortemente assorbente nella matrice e pertanto domina gli spettri [30].

Acqua. Le varie forme di acqua presenti nel suolo sono tutte attive nella regione VNIR-SWIR e possono essere classificate in tre categorie principali: a) acqua di idratazione, quando è incorporata nel reticolo cristallino dei minerali (ad esempio nel gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), b) acqua igroscopica che è assorbita dalle particelle minerali come strato sottile e c) acqua libera che occupa i pori del suolo. Ciascuna di queste categorie influenza gli spettri diversamente, e consente di identificare in quale forma si trova l'acqua nel terreno.

Per le molecole di acqua, si riscontrano tre bande di assorbimento fondamentali nella regione infrarossa e riguardano principalmente vibrazioni del gruppo OH: ν_{w1} stretching simmetrico; δ_w bending e ν_{w3} stretching asimmetrico. Teoricamente, in un sistema misto di acqua e minerali, le combinazioni di queste modalità vibrazionali possono produrre caratteristiche bande di assorbimento intorno a 0.95 μm (molto debole), 1.2 μm (debole), 1.4 μm (forte), e 1.9 μm (molto forte) dovute a $2 \nu_{w1} + \nu_{w3}$, $\nu_{w1} + \nu_{w3} + \delta_w$ e $\nu_{w3} + 2 \delta_w$, $\nu_{w3} + \delta_w$, rispettivamente [29].

I primi risultati per caratterizzare l'influenza dell'acqua sulla risposta spettrale, sono stati ottenuti da Obukhov e Orlov (1964) [14] nella regione visibile, e hanno mostrato che la pendenza della curva spettrale non era influenzata dall'inumidimento e che il rapporto tra la riflettanza del suolo umido e quella del suolo asciutto rimaneva praticamente costante. Diverse ricerche hanno suggerito che, in realtà, l'albedo è il primo fattore, nello spettro del suolo, che viene modificato dopo l'inumidimento [31].

Il motivo principale è da ricercarsi nel cambiamento, da aria ad acqua, del mezzo circostante le particelle, che diminuisce il loro indice di rifrazione relativo [32]. Basandosi su questa idea, Ishida et al. (1991) [33] hanno sviluppato un modello quantitativo teorico per stimare l'effetto dell'umidità sulla riflessione del suolo. Poiché la porosità e l'indice di rifrazione relativo delle particelle varia ampiamente tra i diversi suoli, una relazione generale tra albedo complessivo e umidità gravimetrica o volumetrica, è piuttosto difficile da ottenere. Whalley et al. (1991) [34] hanno anche scoperto che la contrazione dopo l'essiccamento dei suoli argillosi, ricchi in caolinite, rallenta l'aumento di riflettanza rispetto ai suoli sabbiosi.

Il caratteristico incremento del *forward scattering* suggerisce anche di relazionare lo spessore del film di acqua al contenuto di umidità del suolo. Il classico lavoro di Bowers and Hanks (1965) [16] mostra un buon esempio di riflettanza decrescente con l'incremento di umidità nel suolo.

Questi ed altri autori hanno studiato gli spettri di riflettanza di suoli sottoposti a vari potenziali, e come previsto, quando il potenziale diminuiva (e quindi il contenuto di acqua aumentava) l'albedo complessivo e le aree al di sotto delle caratteristiche bande a 1.4 e 1.9 μm , si riducevano (Fig. 2.6).

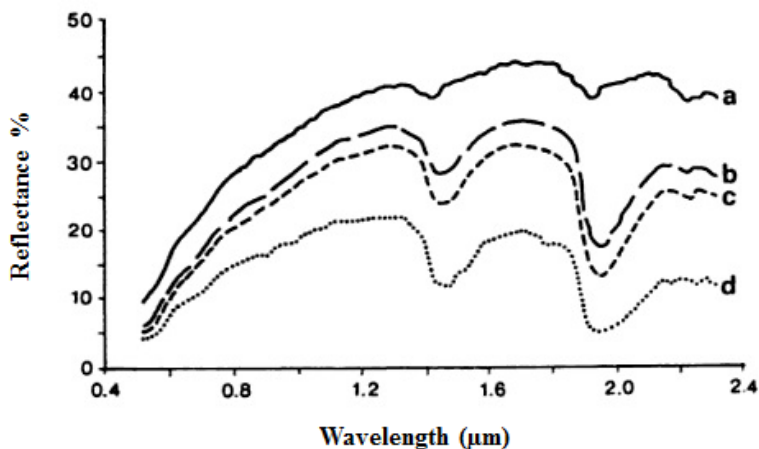


Fig. 2.6 – Curve spettrali di un suolo a quattro differenti potenziali: a, oven dry; b, 15 bar; c, 0.3 bar; d, 0.1 bar (da Baumgardner et al., 1985 rif. [1]).

Gli studi di Lobell e Asner (2002) [35] dimostrano che il grado di saturazione di un suolo può essere ragionevolmente modellato, da una funzione esponenziale generale, tra 1.1 e 2.5 µm. Tuttavia, la forma della curva di riflettanza cambia anche a causa delle forti bande di assorbimento intorno a 1,4 e 1,9 µm [1]. La banda di assorbimento intorno a 1.9 µm è risultata essere la più efficace per le stime quantitative del contenuto di umidità del suolo rispetto alla banda a 1.4 µm [16,36], probabilmente a causa del fatto che quest'ultima spesso coincide con la banda di assorbimento dello ione ossidrilico [21]. Inoltre, poiché le bande di assorbimento degli ioni ossidrilici associati ai minerali argillosi e l'acqua legata al reticolo cristallino variano con il tipo di minerale [30] e coincidono con l'acqua rimossa dopo l'essiccamento in forno, la valutazione del contenuto di umidità, per i diversi tipi di suolo, risulta alquanto difficoltosa [37].

Nonostante i problemi evidenziati, per trovare semplici relazioni fra il cambiamento in albedo o in riflettanza e le specifiche bande di assorbimento dell'acqua, diversi tentativi con calibrazioni multivariate, sono stati fatti per correlare le bande spettrali al contenuto idrico.

Per esempio, Bullock et al. (2004) [38] hanno trovato che la banda a 1.9 µm risulta più affidabile di quella a 1.4 µm, ma mostrano anche che la regressione PLS nella regione dello spettro compresa tra 1.1 e 2.5 µm fornisce risultati migliori.

Con tecnica MLR, stime di umidità igroscopica (0.2-11.6%) sono state condotte su campioni di suoli aridi provenienti da alcune regioni di Israele, fornendo risultati soddisfacenti [29]. Considerevolmente migliori sono state, invece, le stime ottenute da Dalal e Henry (1986) [36] in Australia.

Ossidi di ferro. Il ferro è il quarto elemento più abbondante della crosta terrestre. Gli ossidi di ferro hanno colori appariscenti che vanno dal rosso al marrone, per via dell'assorbimento selettivo di luce nella regione visibile, dovuto alle transizioni elettroniche. Il colore impartito al suolo dagli ossidi di ferro è stato ampiamente utilizzato nei sistemi di classificazione dei suoli. Le bande di assorbimento nella regione VNIR sono dovute alle transizioni elettroniche dei cationi di ferro (3^+ , 2^+), sia quando sono presenti come componenti principali (ossidi di ferro) che quando contenuti come impurità (ferro presente nei minerali argillosi).

Gli ossidi di ferro, come la sostanza organica, sono un importante indicatore e forniscono anche una significativa evidenza che il suolo si sta formando [39]. Il loro contenuto è fortemente correlato con i processi di alterazione del suolo, sia nel lungo che nel breve periodo.

Ematite e goethite sono i più comuni ossidi di ferro del terreno, ed il loro contenuto relativo è fortemente controllato dalla temperatura, dall'acqua, e dalla sostanza organica.

I suoli ematitici appaiono rossastri mentre quelli goethitici si presentano di colore marrone giallastro. Anche i loro spettri di riflettanza differiscono. L'ematite è formata da ioni Fe^{+3} in coordinazione ottaedrica con l'ossigeno. La goethite, pur avendo una coordinazione ottaedrica, differisce nella struttura e tali differenze sono responsabili della caratteristica banda di assorbimento che si riscontra intorno a $0.9 \mu m$.

Numerosi lavori hanno mostrato la possibilità di correlare i parametri del colore, estratti dalla riflettanza spettrale del suolo, con gli ossidi di ferro. A tal riguardo, Kosmas et al. (1984) [40] hanno dimostrato che, utilizzando la derivata seconda dei dati spettrali nella regione visibile, è possibile differenziare anche piccole caratteristiche di assorbimento dovute alla presenza di goethite sintetica in una miscela di argille e hanno suggerito che tale metodo può essere adottato per valutare il contenuto di ossidi di ferro nelle miscele.

Torrent et al. (1980) [41] hanno mostrato una buona correlazione tra un indice del colore, ottenuto in base alle notazioni Munsell, *hue*, *chroma* e *value*, e l'ematite contenuta nei suoli. Successivamente Torrent and Barrón (1993) [42] hanno definito un'altra equazione, basata sulle coordinate cromatiche CIE, x , y , Y , che ha permesso di ottenere migliori correlazioni con l'ematite, rispetto al caso precedente. Infine Barrón and Torrent (1986) [43] hanno ottimizzato questa relazione. Madeira Netto (1991) [44] ha utilizzato i parametri del colore (lunghezza d'onda dominante, saturazione e luminosità) per definire un'espressione applicabile per la stima dell'ematite contenuta nel suolo.

E' importante menzionare anche un'influenza indiretta degli ossidi di ferro sulle caratteristiche spettrali complessive del suolo. In particolare, è ben noto che la granulometria di un suolo è fortemente correlata al contenuto assoluto di ossidi di ferro liberi [17,45].

All'aumentare del contenuto di ossidi di ferro, incrementa anche la dimensione media delle particelle del suolo, a causa degli effetti di cementazione che questi composti determinano. Di conseguenza, alcuni problemi derivanti dagli effetti di *scattering* possono venire introdotti nelle operazioni di analisi. Gli ossidi di ferro liberi, soprattutto nel loro stato amorfo, possono rivestire le particelle con un film, che impedisce la loro naturale interazione con i fotoni della radiazione incidente.

Alla luce di quanto discusso, si può concludere che gli ossidi di ferro rappresentano un importante cromoforo del suolo e la loro determinazione, con la spettroscopia VNIR-SWIR, è possibile. Basandosi sulla complessità del componente ferro nell'ambiente suolo nonché sulla correlazione tra ossidi di ferro e altri componenti, si rende necessario sviluppare metodi più sofisticati e disporre di dati spettrali ad alta risoluzione per effettuare analisi quantitative attendibili impiegando gli spettri di riflettanza.

2.3.3 Cromofori fisici

La riflettanza del suolo, oltre che dai cromofori chimici, può essere influenzata anche da numerosi processi fisici. La riflessione, o lo scattering, sono chiaramente descritti dall'equazione di Fresnel e dipendono dall'angolo di incidenza della radiazione e dall'indice di rifrazione.

Generalmente, i fattori fisici sono quei parametri che alterano la firma spettrale di un suolo rispetto all'equazione di Fresnel ma non causano cambiamenti nella posizione di specifici assorbimenti dovuti alle componenti chimiche presenti nel suolo. Questi parametri includono la dimensione delle particelle, la geometria del campione, l'angolo di visualizzazione, l'intensità della radiazione, l'angolo incidente e l'angolo azimutale rispetto al quale è posizionata la sorgente illuminante. I cambiamenti di questi parametri, influenzano la forma della curva spettrale modificando l'altezza della linea di base e l'intensità delle caratteristiche di assorbimento.

In laboratorio, le condizioni in cui vengono effettuate le misure possono essere mantenute costanti; in campo, diversi di questi parametri non sono conosciuti e possono introdurre problemi nella valutazione accurata del loro effetto sugli spettri del suolo [37]. Diversi studi hanno dimostrato che differenze nelle dimensioni delle particelle alterano la forma delle firme spettrali [1,19]. In particolare Hunt e Salisbury (1970) [19] hanno quantificato gli effetti della granulometria sulla riflettanza assoluta ed hanno notato che questi cambiamenti si verificano senza alterare la posizione delle diagnostiche bande di assorbimento. In condizioni di campo, la dimensione degli aggregati piuttosto che la distribuzione granulometrica può essere più importante nell'alterare gli spettri [4]. In campo, la dimensione degli aggregati può cambiare rapidamente a causa delle lavorazioni, dell'erosione, dell'accumulo eolico o per la formazione di una crosta superficiale [1,46]. Generalmente, la dimensione degli aggregati, o più probabilmente, la rugosità superficiale svolge un ruolo primario nel modificare le firme spettrali [47].

Escafadal e Huete (1991) [18] hanno evidenziato che suoli con superficie rugosa mostrano una forte anisotropia nelle proprietà di riflettanza. Cierniewski (1987) [47] ha sviluppato un modello per considerare la rugosità superficiale di un suolo e ha notato che il coefficiente di ombreggiamento della superficie decresce al diminuire della rugosità.

Come già evidenziato, una soluzione pratica per valutare gli effetti di questi parametri fisici è quella di effettuare in laboratorio le misure di riflettanza rispetto ad un materiale perfettamente riflettente e nelle stesse condizioni geometriche e di illuminazione.

In campo, queste condizioni sono impossibili da ottenere ed i complessi effetti causati dalle dimensioni delle particelle non possono essere rimossi completamente. Ulteriori ricerche si rendono, pertanto, indispensabili per tener conto di tali fattori nelle misurazioni di campo.

Riferimenti bibliografici

- [1] Baumgardner M.F., Silvia L.F. Biehl L.L. and Stoner E.R. (1985) – *Reflectance properties of soil*. Adv. Agro. 38, 1-43.
- [2] Jackson, R.D., S. Moran, P.N. Slater, and S.F. Biggar, (1987). *Field calibration of reflectance panels*. Remote Sensing Environ., 22, 145-158.
- [3] Palmer, J.M. (1982). *Field standards of reflectance*, Photogramm. Eng. Remote Sensing, 48, 1623-1625.
- [4] Jackson, R.D., P.M., Teillet, P.N. Slater, G. Fedosjvs, M.F. Jasinski, J.K. Aase and M.S. Moran, (1990). *Bidirectional measurements of surface reflectance for view angle correction of oblique imagery*. Remote Sensing Environ., 32, 189-202.
- [5] Clark R.N. (1995) – *Reflectance Spectra* – American Geophysical Union.
- [6] Irons J.R., Weismiller R.A. e Petersen G.W. (1989) – *Soil reflectance*. In ‘*Theory and Applications of optical remote sensing*’ (G. Asrar, Ed.), Wiley, New York, 66-106.
- [7] Drury S.A. (1993) - *Image interpretation in geology*. Chapman & Hall, London.
- [8] Hunt G.R. (1980) – *Electromagnetic radiation: the communications link in remote sensing*. In ‘*Remote sensing in geology*’ (B.S. Siegal and A.R. Gillespie Eds), Wiley, New York, 5-45.
- [9] Castellan, G.W. (1983). *Physical chemistry*, 3rd ed., Addison-Wesley, Reading Mass., 943.
- [10] White, J.L., and C.B. Roth (1986). *Infrared spectrometry, in Methods of soil Analysis*, Part 1, 2nd ed., A. Klute, ed. Agronomy, 9, 291-330.
- [11] Vane G., Goetz A.F.H. (1988) – *Terrestrial imaging spectroscopy*. Rem. Sensing. Environ., 24, 1-29.
- [12] Elachi C. (1987) – *Introduction to physics and techniques of remote sensing*. John Wiley & Sons, New York .
- [13] Kasumov, O.K., T.A. Nabieva, and O.M. Tereshenkov, (1992). *Study of the spectral characteristics of soils of the Azerbaijan SSR*, Sov. Remote Sensing J., 9, 608-617.
- [14] Obukhov A.I., Orlov D.C. (1964) – *Spectral reflectance of the major soil groups and possibility of using diffuse reflection in soil investigations*. Soviet Soil Science, 2, 174-184.
- [15] Condit H.R. (1970) – *The spectral reflectance of American soils*. Photogramm. Eng., 36, 955-966.

-
- [16] Bowers S.A., Hanks R.J. (1965) – *Reflection of radiant energy from soils*. Soil Science, 100, 229-230.
- [17] Stoner E., Baumgardner M. F. (1981) – *Characteristics variations in reflectance of surface soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 1161-1165.
- [18] Huete A.R., Escadafal R. (1991) – *Assessment of biophysical soil properties through spectral decomposition techniques*. Remote Sens. Environ., 35, 149-159.
- [19] Hunt G.R., Salisbury J.W. (1970) – *Visible and near infrared spectra of minerals and rocks*. I. Silicate minerals. Modern Geology, 1, 283-300.
- [20] Post, J.L., and Noble, P.N. (1993). *The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites*. Clays Clay Minerals 41, 639-644.
- [21] Clark R.N., King T.V.V., Klejwa M. e Swayze G.A. (1990) – *High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals*. J. Geophys. Res., 95, 12653-12680.
- [22] Goddu, R.F., and Delker, D.A. (1960). *Spectra-structure correlation for the near-infrared region*. Anal. Chem., 32, 140-141.
- [23] Krishnan, P., Alexander, D.J., Butler, B., and Hummel, J.W. (1980). *Reflectance technique for predicting soil organic matter*. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 1282-1285.
- [24] Viscarra Rossel, R.A. (2009). *The Soil Spectroscopy Group and the development of a global soil spectral library*. NIR News 20, 17-18.
- [25] Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N., and McBratney, A.B. (2006a). *Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy*. Geoderma 137, 70–82.
- [26] Fystro, G. (2002). *The prediction of C and N content and their potential mineralization in heterogeneous soil samples using Vis-NIR spectroscopy and comparative methods*. Plant Soil 246, 139-149.
- [27] Hummel, J.W., Sudduth, K.A. and Hollinger, S.E. (2001). *Soil moisture and organic matter prediction of surface and subsurface soil using an NIR soil sensor*. Comput. Electron. Agric., 32, 149-165.
- [28] Viscarra Rossel, R.A., and McBratney, A.B. (1998). *Laboratory evaluation of a proximal sensing technique for simultaneous measurement of clay and water content*. Geoderma 85, 19–39.
- [29] Ben-Dor E. and A. Banin (1995). *Near infrared analysis (NIRA) as a simultaneously method to evaluate spectral featureless constituents in soils*. Soil Science, 159, 259-269.
-

- [30] Clark, R. N. (1999) - Chapter 1: *Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy* - In: *Manual of Remote Sensing*, Volume 3, *Remote Sensing for the Earth Sciences*, (A.N. Rencz, ed.) John Wiley and Sons, New York.
- [31] Idso, S.B., R.D. Jackson, R.J. Reginato, B.A. Kimball, and F.S. Nakama, (1975). *The dependence of bare soil albedo on soil water content*. J. Appl. Meteorol., 14, 109-113.
- [32] Twomey, S.A., C.F. Boheren, and J.L. Mergenthaler, (1986). *Reflectance and albedo differences between wet and dry surfaces*. Appl. Opt., 25, 431-437.
- [33] Ishida, T., H. Ando, and M. Fukuhara, (1991). *Estimation of complex refractive index of soil particles and its dependence on soil chemical properties*. Remote Sensing Environ., 38, 173-182.
- [34] Whalley, W.R., Leedsharrison, P.B. and Bowmann, G.E. (1991). *Estimation of soil-moisture status using near-infrared reflectance*. Hydrol. Process., 5, 321-327.
- [35] Lobell, D.B. and Asner, G.P. (2002). *Moisture effects on soil reflectance*. Soil Sci. Soc. Am. J., 66, 722-727.
- [36] Dalal, R.C., and Henry, R.J. (1986). *Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry*. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 120-123.
- [37] Ben-Dor, E., Irons, J.R., and Epema, G.F. (1999). Soil reflectance. In "*Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*" (A. N. Rencz, Ed.), Vol. 3, 111-188. (3rd edn.). Wiley, New York.
- [38] Bullock, P.R., Li, X., and Leonardi, L. (2004). *Near-infrared spectroscopy for soil water determination in small soil volume*. Can. J. Soil Sci., 84, 333-338.
- [39] Schwertmann U., Taylor R.M. (1977) – Iron Oxides. In: J.B. Dixon, S.B. Weed *Minerals in soil environments*. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisc., 145-180. p. 450.
- [40] Kosmas C.S, Curi N., Bryant R.B. e Franzmeier D.P. (1984) – *Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy*. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 401-405.
- [41] Torrent J., Schwertmann U., Schulze D.G. (1980) – *Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain*. Geoderma, 23, 191-208.
- [42] Torrent J., Barrón V. (1993) - *Laboratory measurement of soil color: theory and practice*. In Soil Color (J.M. Bigham and E.J. Ciolkosz eds.). SSSA Special Publication Number 31, 21-33.
- [43] Barrón V., Torrent J. (1986) - *Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color*. J. Soil Sci., 37, 499-510.

[44] Madeira Netto J. Da S. (1991) – *Etude quantitative des relations constituants minéralogiques – réflectance diffuse des lutosols brésiliens. Applications a l'utilisation pédologique des donnèes satellitaires TM (région de Brasilia)*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, p.236.

[45] Ben-Dor, E., and A. Singer, (1987). *Optical density of vertisol clays suspensions in relation to sediment volume and dithionite-citrate-bicarbonate extractable iron*. Clays Clay Miner., 35, 311-317.

[46] Orlov D.C. (1966) – *Quantitative patterns of light reflectance on soils:I. Influence of particles (aggregate) size on reflectivity*. Sov. Soil Sci., 13, 1495-1498.

[47] Cierniewski, J., (1987). *A model for soil surface roughness influence on the spectral response of bare soils in the visible and near infrared range*. Remote Sensing Environ., 23, 98-115.

Pretrattamento dei dati

Il pretrattamento delle informazioni spettrali si rende indispensabile quando i dati misurati sono soggetti a rumori significativi o ad altri fattori indesiderabili. L'obiettivo è di rimuovere i fenomeni fisici di disturbo, frequenti nella fase di acquisizione degli spettri, per migliorare l'analisi esplorativa e la successiva applicazione delle tecniche di regressione multivariata. A causa della mancanza di sufficienti informazioni preliminari e di un'incompleta conoscenza dei dati grezzi, l'impiego di queste procedure non è ancora scevro da errori. Come selezionare un metodo corretto dipende in gran parte dalla natura dei dati e dalla competenza ed esperienza di chi effettua l'analisi.

Questa sezione è dedicata alla descrizione ed al confronto dei fondamenti teorici degli algoritmi di pre-elaborazione più comunemente impiegati, per i quali si evidenzieranno le conseguenze qualitative e quantitative della loro applicazione.

3.1 Tecniche di pretrattamento degli spettri VNIR-SWIR

I campioni che vengono misurati utilizzando le modalità di riflettanza diffusa, soprattutto quando si adoperano sensori VNIR-SWIR, mostrano significative differenze negli spettri per via delle variazioni fisiche incontrollabili dovute alla distribuzione non omogenea delle particelle, alle variazioni dell'indice di rifrazione, alla distribuzione granulometrica, all'imballaggio e alla morfologia del campione (rugosità superficiale e forma). Ciò è particolarmente vero nella fase di predisposizione del campione, in quanto le particelle di suolo possono variare notevolmente nella configurazione producendo gli indesiderabili effetti di *scattering* della radiazione elettromagnetica incidente [1,2].

Questi fattori contribuiscono a variare l'effettivo cammino ottico e producono effetti additivi che possono essere moltiplicativi o dipendenti dalla lunghezza d'onda.

Tipicamente, l'effetto di *scattering* viene visualizzato come spostamento della *baseline* (traslazione omogenea dell'intera curva spettrale) e in alcuni casi come inclinazione o variazioni della curvatura di scala, il cui grado di influenza è più pronunciato per le regioni dello spettro a lunghezza d'onda maggiore. In effetti, le misure spettrali, di campioni provenienti da una determinata matrice solida, che presentano caratteristiche fisiche variabili, possono talvolta differire completamente a causa di questi fenomeni, mascherando eventuali variazioni chimiche sottili. Tali variazioni indesiderate sono estranee alla risposta chimica, e possono essere dannose per le successive analisi quantitative, portando a risultati non accurati. Pertanto, per minimizzare tali effetti fisici, è fondamentale applicare un adeguato pretrattamento, che consentirà di ottenere risposte più attendibili. Va, tuttavia, osservato che a causa dell'impatto delle proprietà fisiche sulla risposta spettrale, i segnali VNIR-SWIR possono essere utilizzati efficacemente per misurare le variazioni di tali attributi, come ad esempio la distribuzione delle dimensioni delle particelle. Quando vengono utilizzate per questo scopo, le variazioni spettrali della *baseline* permettono di modellare i cambiamenti nella struttura fisica [3].

In generale, l'effetto di *scattering* nella spettroscopia VNIR-SWIR può essere così suddiviso: 1) effetto additivo, che si riflette come slittamento della *baseline* (semplice spostamento della linea di base) degli spettri; 2) effetto moltiplicativo (puro) che scala l'intero spettro di un determinato fattore, per esempio a causa di possibili differenze di cammino ottico; 3) variazioni della *baseline* dovuti a fenomeni lunghezza d'onda-dipendenti, in cui il grado di spostamento della linea di base varia con la lunghezza d'onda (fenomeni chiamati di non-linearità). Applicando un pretrattamento adeguato, questi effetti possono essere sostanzialmente eliminati [4]. Inoltre, occorre considerare che la misura della riflettanza VNIR-SWIR di un campione di suolo rileverà sia la radiazione specularmente riflessa che la radiazione diffusamente riflessa. Poiché la prima non contiene informazioni spettrali di interesse, occorrerà limitare la sua misura con l'impiego di sofisticati sensori prossimali e con un'opportuna geometria di campionamento. Ovviamente, i metodi di pretrattamento non possono correggere i fenomeni dovuti alla riflettanza speculare (*scattering diretto*), dal momento che in questo caso gli spettri non contengono alcuna struttura fine [5].

Le firme spettrali dominate da riflettanza speculare dovrebbero essere sempre rimosse prima dell'analisi multivariata dei dati, poiché rappresentano dei valori anomali che rimarranno tali anche dopo la loro elaborazione.

In sintesi, lo *scattering* è un fenomeno complesso e potrebbe essere lineare o non lineare, il che lo rende difficile da minimizzare o rimuovere. Martens et al. (1983) [6] hanno sottolineato che il controllo dello *scattering* può essere fatto attraverso una correzione implicita o esplicita. La correzione implicita, attraverso l'impiego della calibrazione multivariata, può in qualche misura compensare le variazioni di *scattering* sconosciute, a spese di una crescente complessità del modello (più componenti). Tuttavia, i metodi bilineari, ad esempio, PCA o PLS non sono efficaci per correggere gli effetti dello *scattering* moltiplicativo [6]. Per ridurre al minimo le complesse variazioni della *baseline*, si rende necessario, pertanto, un adeguato pretrattamento dei dati.

Le tecniche di pretrattamento più usate nella spettroscopia di riflettanza VNIR-SWIR possono essere suddivise in due categorie principali: metodi di correzione dello *scattering* e spettroscopia derivata. Il primo gruppo comprende i metodi di correzione dello *scatter* moltiplicativo (*Multiplicative Scatter Correction*, MSC) e le sue estensioni (ad esempio, EMSC, *Extended Multiplicative Signal Correction*), la tecnica SNV (*Standard Normal Variate*) e la normalizzazione [4,5,7,8]. Al secondo gruppo appartengono, invece, le tecniche di calcolo delle derivate spettrali (di primo e secondo ordine o di ordine superiore) e le derivate con filtro polinomiale *Savitzky-Golay*. Queste ultime procedure effettuano uno *smoothing* delle firme spettrali prima di calcolarne la derivata, riducendo l'effetto negativo sul rapporto segnale-rumore rispetto alle tecniche convenzionali di derivazione che, basate su differenze finite, contribuiscono invece ad accentuare i fattori di rumore [9].

L'obiettivo del pretrattamento può essere uno dei tre seguenti: migliorare l'analisi esplorativa, migliorare un successivo modello di calibrazione multivariata o perfezionare un modello di classificazione. Quando si analizzano i dati spettrali, è comune provare metodi di trattamento diversi o loro combinazioni per valutare quale di questi risulterà più adeguato ad esaltare le successive prestazioni del modello. Tuttavia, i metodi di pretrattamento devono essere usati con cautela, in quanto possono aiutare a minimizzare le variazioni indesiderate, ma potrebbero anche ridurre il segnale dell'analita di interesse.

Pertanto, la conoscenza preventiva del metodo di pretrattamento ed un'opportuna preparazione del campione rappresentano, rispetto alla ricerca casuale degli algoritmi di elaborazione, le procedure ideali per conseguire risultati attendibili.

3.2 Metodi di *scatter correction*

Con il termine di *scatter correction* s'indicano le tecniche designate alla riduzione della variabilità (fisica) tra i campioni, causata dallo *scattering* della luce incidente. Generalmente si considerano tre tecniche fondamentali: MSC (*Multiplicative Scatter Correction*), SNV (*Standard Normale Variate*) e normalizzazione. Questi pretrattamenti contribuiscono a ridurre gli effetti di spostamento della *baseline* tra le firme spettrali dei campioni di suolo [10].

MSC (*Multiplicative Scatter Correction*)

Il *Multiplicative Scatter Correction* è probabilmente la tecnica di pretrattamento più utilizzata nella spettroscopia VNIR-SWIR (seguita dal metodo SNV e dalle tecniche di derivazione). Il metodo MSC nella sua forma originaria, è stato introdotto da Martens et al. nel (1983) [6] ed è stato ulteriormente elaborato da Geladi et al. nel (1985) [11]. Il principio, in base al quale questa tecnica viene impiegata, è di rimuovere le imperfezioni degli spettri (causate da un effetto di *scattering* indesiderato) dalla matrice dei dati prima della loro modellazione. In particolare, la correzione si ottiene attraverso una regressione, ai minimi quadrati, tra lo spettro misurato ed uno spettro di riferimento; lo spettro misurato verrà quindi modificato utilizzando i parametri (pendenza e intercetta) di questo adattamento lineare [12]. Questo metodo di pretrattamento si è dimostrato molto efficace nel ridurre al minimo l'*offset* della linea di base e l'effetto moltiplicativo.

Il procedimento di calcolo si sviluppa in due fasi successive: stima dei coefficienti di correzione e correzione dello spettro misurato, secondo le seguenti relazioni:

$$x_{mis} = b_0 + b_{rif,1} x_{rif} + e \quad (3.1)$$

$$x_{corr} = \frac{x_{mis} - b_0}{b_{rif,1}} = x_{rif} + \frac{e}{b_{rif,1}} \quad (3.2)$$

dove \mathbf{x}_{mis} è lo spettro del campione di suolo misurato dal sensore VNIR-SWIR, \mathbf{x}_{rif} è uno spettro di riferimento utilizzato per il trattamento dell'intero dataset, e è la parte non modellata di \mathbf{x}_{mis} , \mathbf{x}_{corr} è lo spettro corretto, e b_0 e $b_{rif,1}$ sono i parametri scalari, che differiscono per ogni campione [5].

In diverse applicazioni, si preferisce usare, come riferimento, lo spettro medio del set di calibrazione, ma può essere utilizzato anche un generico spettro. Martens et al. (1983) [6] suggeriscono di usare solo quelle parti dell'asse spettrale che non includono informazione rilevante (*baseline*). In genere, risulta difficile determinare queste regioni, soprattutto nelle misurazioni VNIR-SWIR, dove i segnali originati dai diversi componenti chimici sono fortemente sovrapposti e correlati, e non sempre si riesce ad individuare una vera *baseline*. Questa è la ragione per cui, nella maggior parte dei casi, l'intero spettro viene adoperato per ricavare i parametri scalari di correzione MSC.

L'algoritmo di base del metodo MSC è stato successivamente ampliato e potenziato nella forma che prende il nome di ESMC (*Extended Multiplicative Signal Correction*) [13]. La tecnica EMSC estende il metodo precedente con l'introduzione di alcuni termini che correggono gli effetti di *scattering* lunghezza d'onda dipendenti.

SNV (Standard Normal Variate) e Normalizzazione

La tecnica SNV è stata sviluppata da Barnes et al. [14] per rimuovere le interferenze dovute agli effetti moltiplicativi dello *scattering* e per tenere conto delle variazioni nello spostamento della linea di base degli spettri di riflettanza diffusa. Sia la SNV che la *Normalizzazione* effettuano una correzione simile a quella del metodo MSC, attraverso la seguente relazione:

$$x_{corr} = \frac{x_{mis} - a_0}{a_1} \quad (3.3)$$

Nel metodo SNV, a_0 rappresenta il valore medio dello spettro del campione da correggere, mentre, nella *Normalizzazione*, a_0 è posto uguale a zero.

Per la SNV, a_1 è la deviazione standard dello spettro del campione. I criteri di correzione del segnale della tecnica SNV e della *Normalizzazione* sono analoghi a quelli visti per l'MSC, eccezion fatta per lo spettro di riferimento comune, che non è richiesto. Ogni osservazione viene elaborata da sola, isolata dal resto del set. La mancanza di necessità di un riferimento comune potrebbe rappresentare un vantaggio pratico. Dal momento che la SNV e la *Normalizzazione* non comportano, nella stima dei loro parametri di correzione, una regressione ai minimi quadrati, entrambe le tecniche potrebbero risultare più sensibili ai fattori di rumore nello spettro. A tal riguardo, anziché utilizzare la media e la deviazione standard, come parametri di correzione, si potrebbero considerare indici statistici più robusti [5].

3.3 Spettroscopia derivata

La struttura fine delle curve di riflettanza può essere amplificata attraverso una semplice tecnica di rielaborazione dei dati che prende il nome di *spettroscopia derivata*. Il metodo consiste nel calcolare la derivata prima, seconda o di ordine superiore di uno spettro, in relazione alla lunghezza d'onda o alla frequenza, e nel riportare graficamente la derivata piuttosto che la firma spettrale [15].

In linea di massima, una banda di assorbimento può essere descritta da una funzione gaussiana. La derivata prima di questa funzione presenta un massimo ed un minimo, corrispondenti alle parti più inclinate della curva di ordine zero, e passa attraverso la linea zero, in corrispondenza del massimo della curva originale. La derivata seconda presenta, invece, un minimo evidente in corrispondenza del punto di massima curvatura negativa (picco della parte più convessa) della curva originale, passa attraverso la linea zero alla lunghezza d'onda della parte più inclinata della curva originale ed esibisce due massimi satelliti, dove la curva di ordine zero è più concava. La derivata prima rimuove solo la linea di base; la derivata seconda rimuove sia la *baseline* che il trend lineare (Fig. 3.1).

Il calcolo della derivata seconda permette di risolvere una curva di ordine zero, senza massimi e minimi, in una curva derivata con evidenti massimi e minimi. Inoltre, le curve derivate possono evidenziare bande che sono troppo vicine per essere osservate nel loro spettro d'assorbimento originale [16].

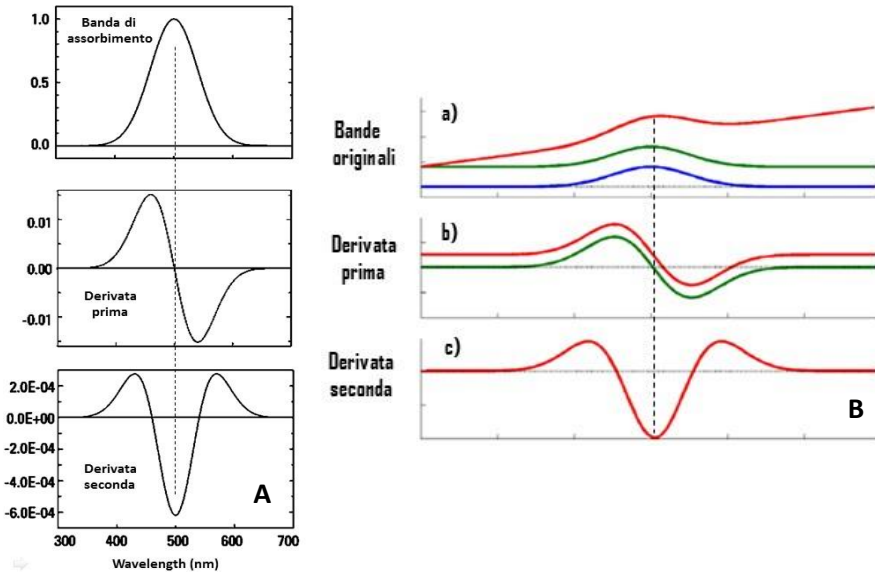


Fig. 3.1 – A) Effetti della tecnica di derivazione su una banda di assorbimento (gaussiana). Le derivate si presentano sempre più complesse degli spettri di ordine zero. **In B)** si osservano gli effetti della derivazione su un fattore di rumore additivo (linea verde) e su un fattore di rumore moltiplicativo (linea rossa); a) la banda spettrale di colore blu non presenta alcun effetto di offset; b) la derivata prima rimuove soltanto la *baseline*; c) la derivata seconda rimuove baseline e andamento lineare (mod. da Rinnan et al., 2009 rif. [5]).

In generale, le derivate hanno la capacità di rimuovere negli spettri sia gli effetti additivi che quelli moltiplicativi e sono state utilizzate per decenni nella spettroscopia analitica. Il metodo di calcolo più semplice è quello per differenze finite; la derivata prima viene stimata come la differenza fra due successivi punti della curva spettrale; la derivata di secondo ordine viene valutata calcolando la differenza tra due punti successivi delle curve derivate di primo ordine:

$$x'_i = x_i - x_{i-1} \quad (3.4)$$

$$x''_i = x'_i - x'_{i-1} = x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1} \quad (3.5)$$

dove x'_i indica la derivata prima e x''_i indica la derivata seconda nel punto (lunghezza d'onda) i .

Questo metodo è estremamente semplice, purtroppo, non è fattibile per la maggior parte delle misure reali a causa dell'influenza negativa del rumore; nelle applicazioni dovrebbe essere quasi sempre evitato [5]. Un effetto indesiderato del processo di derivazione è relativo al decremento del rapporto segnale-rumore quando si utilizzano derivate di ordine superiore. Ciò deriva dal fatto che il rumore contiene sempre le caratteristiche più acute nello spettro. Così, se i dati spettrali utilizzati nel calcolo della derivate si trovano ad intervalli di 2 nm, il rumore avrà una larghezza di banda di 2 nm. Se la banda dell'analita ha una larghezza di 20 nm allora il rapporto segnale-rumore della derivata prima risulterà dieci volte inferiore rispetto allo spettro di ordine zero [9].

Sono stati ideati diversi metodi per aggirare questa caratteristica del processo di derivazione. Una procedura molto comune consiste nel ridurre il rumore iniziale dello spettro calcolando le medie: si determinano prima le medie dei dati spettrali su definiti intervalli di lunghezza d'onda e successivamente si calcola la derivata come differenza tra le risultanti medie (derivata di *Norris-Williams*). Questo processo è talvolta chiamato "*smoothing*", dal momento che appiana il rumore dello spettro.

Un altro metodo comunemente adottato è quello delle funzioni di convoluzione di *Savitzky-Golay*. L'ipotesi è che la natura matematica della curva spettrale di fondo è sconosciuta, ma può essere rappresentata, su qualche regione finita dello spettro, da un polinomio; se l'equazione per il polinomio è nota, allora la derivata dello spettro può essere calcolata dalle proprietà del polinomio adattato [17].

Al fine di trovare la derivata nel punto centrale i , un polinomio è adattato sui dati grezzi in una finestra simmetrica. Quando vengono calcolati i parametri di questo polinomio, la derivata di qualsiasi ordine di questa funzione può essere facilmente trovata analiticamente, e questo valore viene successivamente utilizzato come stima della derivata per questo punto centrale (Fig. 3.2). Questa operazione viene applicata a tutti i punti in sequenza sulla firma spettrale. Il numero di punti utilizzati per calcolare il polinomio (dimensione della finestra) e il grado del polinomio adattato devono essere opportunamente valutati. La derivata massima che può essere determinata dipende dal grado del polinomio usato per il *fitting* (cioè un polinomio di terzo ordine può essere usato per calcolare fino alla derivata del terzo ordine). E' possibile notare una ridondanza intrinseca nella gerarchia del metodo di derivazione *Savitzky-Golay* [5].

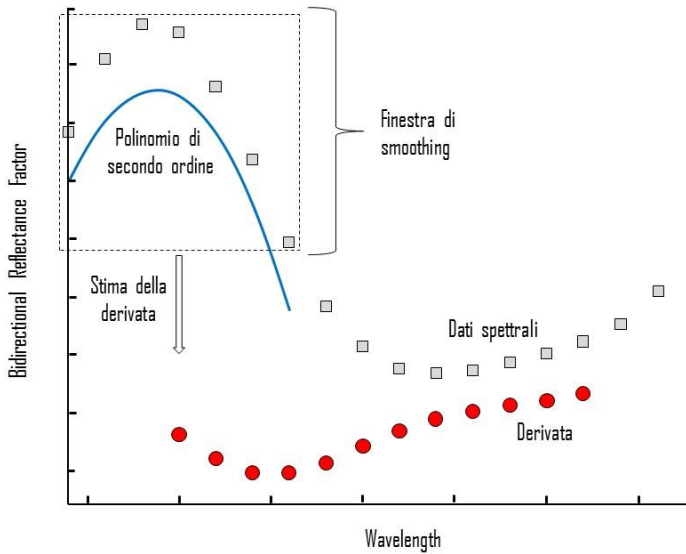


Fig. 3.2 – Schema di funzionamento dell’algoritmo *Savitzky-Golay* per il calcolo della derivata di uno spettro. Una finestra di 7 punti ed un polinomio di secondo ordine sono stati utilizzati per lo *smoothing* (mod. da Rinnan et al., 2009 rif. [5]).

Per ogni derivazione, due successivi polinomi adattati daranno la stessa stima dei coefficienti. Per la derivata prima, un polinomio di primo grado e un polinomio di secondo grado daranno la stessa risposta (così come quelli di terzo e quarto grado). Per la derivata seconda, un polinomio di secondo grado ed uno di terzo daranno la stessa risposta (così come quello di quarto e quinto grado). Quando è stato introdotto, il metodo di *Savitzky e Golay* (1964) [17], era ancora computazionalmente ingombrante per calcolare i parametri di stima delle derivate. Per questo motivo, gli autori hanno riportato una serie di valori tabulati per i diversi tipi di derivate e di combinazioni polinomiali.

Tuttavia, sono stati introdotti errori nel loro primo articolo, e Steiner et al. (1972) [18] hanno pubblicato una versione corretta e ampliata delle tabelle originali. Le tavole sono state poi ulteriormente ampliate da Madden (1978) [19]. Tuttavia, con i computer moderni, non vi è più alcuna reale necessità di tali tabelle (Fig. 3.3). Come descritto, gli algoritmi di derivazione *Savitzky-Golay* utilizzano una finestra di *smoothing* simmetrica, richiedendo che il numero di punti (dati grezzi), ai lati del punto centrale, sia lo stesso. Di conseguenza, la tecnica trascura un numero di punti a ciascuna estremità dello spettro durante il pretrattamento.

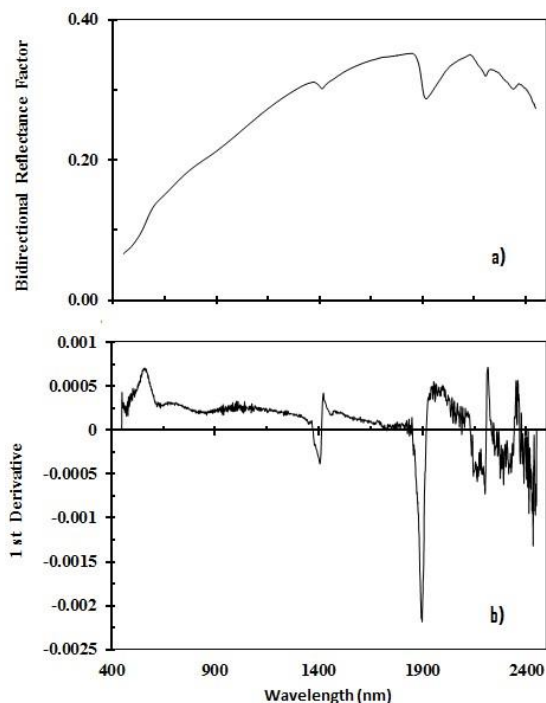


Fig. 3.3 – a) Effetto del pretrattamento (derivazione) su una firma spettrale di un suolo; b) elaborazione realizzata con il software *Unscrambler 9.7*, impiegando una finestra di *smoothing* di 3 punti ed un polinomio di secondo ordine.

Nell'ambito degli studi spettroscopici del suolo, la tecnica della spettroscopia derivata è stata largamente impiegata per lo studio degli ossidi di ferro. Alcuni autori hanno applicato questa tecnica agli spettri di assorbanza [20], altri agli spettri di riflettanza o alle loro funzioni di remissione [21,22,23].

Le derivate seconde degli spettri di assorbanza di campioni di goethite (naturale e sintetica) ed ematite (sintetica) nella regione visibile, evidenziano che questi due minerali mostrano modelli distinti di derivata seconda e che il minimo a 423 nm ed il massimo a 447 nm sulle curve delle derivate seconde possono essere utilmente impiegati per la stima dell'ammontare di goethite in una miscela di questo ossido con la caolinite (Fig. 3.4).

Ulteriori ricerche, hanno dimostrato che, in suoli non contenenti altri ossidi di ferro, è possibile predire ragionevolmente i contenuti di questi due minerali e il rapporto ematite/goethite, correlandoli all'ampiezza delle bande di minimo intorno a 415 e 535 nm [24,25,26].

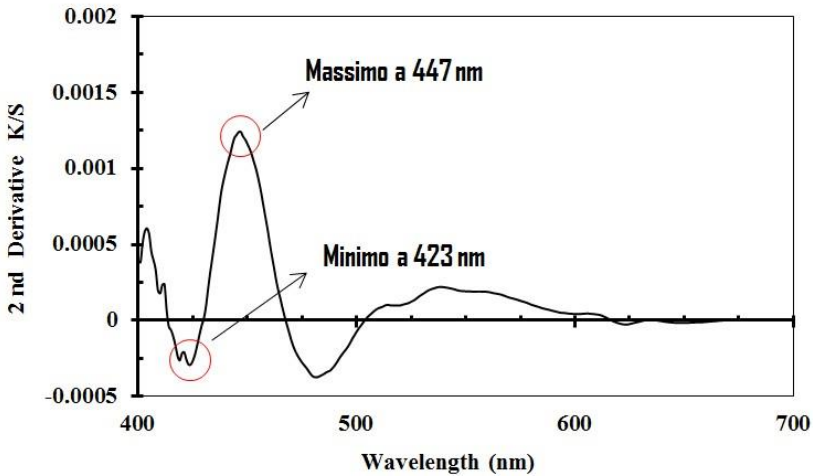


Fig. 3.4 – Applicazione della spettroscopia derivata per il riconoscimento di *goethite* in un campione di suolo. Il metodo consente di analizzare i campioni senza effettuare alcun trattamento, assicurando che il risultato dell'analisi sia una proprietà del suolo e non un artefatto. Nel grafico in alto, l'asse delle ordinate riporta i valori della derivata seconda della funzione di remissione (funzione di *Kubelka-Munk*).

3.4 La tecnica del *Continuum-Removal*

Il *Continuum-Removal* è un metodo comunemente utilizzato nella spettroscopia infrarossa da laboratorio e rappresenta un metodo numerico per evidenziare gli assorbimenti dovuti ai componenti del suolo e per rimuovere gli effetti di disturbo generati dal rumore strumentale [27]. Al fine di eliminare l'assorbimento di fondo ed isolare particolari caratteristiche di assorbimento per l'analisi e l'identificazione, il metodo del *Continuum-Removal* è stato applicato per la prima volta da Clark e Roush (1999) sulle firme spettrali di alcuni minerali [28]. Questa funzione matematica è definita individuando i punti di snodo o le lunghezze d'onda in corrispondenza delle quali si registrano i valori più elevati di riflettanza nello spettro. Le caratteristiche principali che vengono utilizzate in questo processo sono la posizione, la forma e l'intensità della banda di assorbimento, che in combinazione rappresentano un indicatore unico della specie minerale o dell'analita di interesse. Ciò che è implicito in questo approccio è che ci sono regioni spettrali che non presentano assorbimenti e che le caratteristiche di assorbimento partono essenzialmente da una funzione continua comunemente indicata come il *continuum*.

Il *continuum* dello spettro ha una natura poco conosciuta e di difficile interpretazione. Può essere qualitativamente definito come la proprietà cumulativa delle regioni spettrali che, prese nel loro insieme, delimitano il limite superiore della curva di riflettanza di un determinato materiale. Come tutti i dati di riflettanza, la forma e le proprietà del *continuum* racchiudono sia i processi di assorbimento che di *scattering*.

Tuttavia, occorre precisare che i processi di assorbimento sono in genere non selettivi ed estremamente estesi e mal definiti. I processi di *scattering* contribuiscono in modo significativo al *continuum*, e ciò può essere compreso meglio considerando gli effetti prodotti dal cambiamento delle dimensioni delle particelle sugli spettri di riflettanza. Ad esempio, la superficie solida e liscia di una roccia esposta alla radiazione incidente, generalmente, presenta una bassa riflettanza e bande di assorbimento relativamente deboli. Al contrario, una struttura grossolana incrementa sia lo *scattering* della luce (riduce la riflessione) che l'assorbanza apparente, quando aumenta la lunghezza del cammino ottico.

I concetti fondamentali di questo approccio sono illustrati nella figura 3.5. Il passo iniziale dell'analisi è la definizione del *continuum*. Questo può essere ottenuto individuando i punti che nello spettro presentano i valori più elevati di riflettanza e che definiscono regione spettrali a diversa pendenza. In particolare, un punto più alto nello spettro è definito dalla lunghezza d'onda alla quale la riflettanza è superiore a quella che si riscontra a lunghezze d'onda prossime al punto considerato.

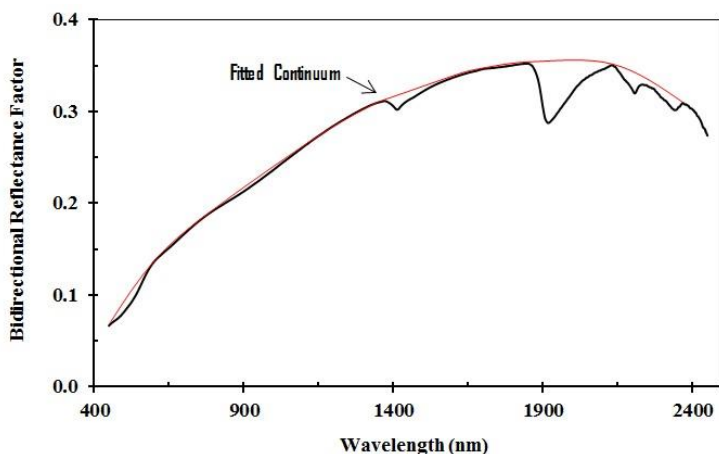


Fig. 3.5 – La tecnica del *Continuum-Removal* applicata allo spettro di un campione di suolo.

Un ulteriore criterio è che la pendenza risulterà positiva sul lato della curva spettrale a lunghezze d'onda inferiori e negativa sul lato della curva a lunghezze d'onda superiori al punto osservato; questo modo di procedere aiuta, in un dato intervallo di lunghezza d'onda, a minimizzare la selezione dei punti spuri dovuti al rumore.

Il modello del *continuum* approssima la parte convessa dello spettro (la tecnica è analoga all'adattamento di un elastico sopra lo spettro). Il *continuum* viene quindi rimosso dai dati spettrali, dividendo la riflettanza per il *continuum* in ogni canale. L'obiettivo di tale rimozione è di isolare le bande di assorbimento dalla riflettanza complessiva generata da altri componenti, preservando e scalando correttamente l'intensità, la forma e la posizione delle caratteristiche di interesse.

I dati così elaborati verranno poi utilizzati per definire la posizione (lunghezza d'onda) del minimo, l'ampiezza e le asimmetrie di discrete bande di assorbimento.

I minimi delle bande sono individuati in modo analogo ai metodi utilizzati per determinare i punti alti del *continuum*. Se si riscontrano più di due minimi per banda, la banda di assorbimento verrà definita come una banda multipla e le si assegnerà un ordine di due o più, a seconda del numero di minimi rilevati.

L'intensità o ampiezza di ciascuna banda è calcolata utilizzando la formula presentata da Clark e Roush [28]:

$$S_1 = \frac{R_c - R_b}{R_c} \quad \text{o} \quad S_2 = 1 - \frac{R_c - R_b}{R_c} \quad (3.6)$$

dove S è l'intensità o ampiezza della banda, R_c la riflettanza del *continuum* alla lunghezza d'onda di R_b , R_b e la riflettanza in corrispondenza del minimo di banda. Per la S_1 , l'intensità di banda è normalizzata, e può assumere valori compresi tra 0 e 1; in questo caso le bande deboli avranno un'intensità prossima a 1 e le bande di maggiore ampiezza presenteranno valori molto inferiori a 1. Nel secondo termine della relazione (3.6), anche S_2 risulta normalizzata e può assumere un valore compreso tra 0 e 1; si tratta sostanzialmente dell'inverso della S_1 ; in questo caso le bande deboli assumeranno valori prossimi a 0.

Per l'analisi sistematica, la forma della banda può essere caratterizzata da due semplici parametri: larghezza massima a metà altezza (FWHM) e asimmetria (Fig. 3.6).

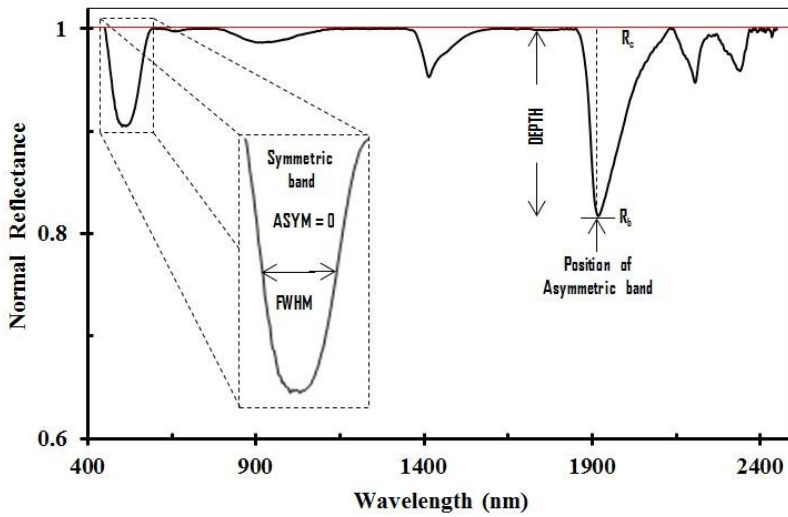


Fig. 3.6 – Effetto della rimozione del *continuum* in uno spettro. L’elaborazione dei dati spettrali permette di definire la posizione, l’ampiezza (o profondità) e le asimmetrie delle diverse bande di assorbimento.

L’asimmetria è definita dal logaritmo in base dieci della somma della riflettanza del numero di canali a destra della banda minima diviso per la somma della riflettanza del numero dei canali a sinistra della banda minima. L’uso del logaritmo in base dieci, conserva la linearità dell’asimmetria calcolata per bande con asimmetrie uguali a destra e a sinistra della banda minima. Il risultato è che una banda perfettamente simmetrica avrà un valore pari a 0, risulterà positivo se asimmetrica a destra e negativo se asimmetrica a sinistra.

Riferimenti bibliografici

- [1] E.R. Stoner and M.F. Baumgardner. (1981). “Characteristic variations in reflectance of surface soils”. *Soil Science Society of America Journal*, 45, no. 6, 1161–1165.
- [2] E. Ben-Dor, S. Chabrillat, J.A. M. Demattê et al. (2009). “Using Imaging Spectroscopy to study soil properties”. *Remote Sensing of Environment*, vol. 113, S38–S55.
- [3] R.A. Viscarra Rossel and T. Behrens. (2010). “Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra”. *Geoderma*, vol. 158, no. 1-2, 46–54.
- [4] G.M. Vasques, S. Grunwald, and J.O. Sickman. (2008). “Comparison of multivariate methods for inferential modeling of soil carbon using visible/near-infrared spectra”. *Geoderma*, vol. 146, no. 1-2, 14–25.
- [5] A. Rinnan, F.V.D. Berg, and S.B. Engelsen. (2009). “Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra”. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 10, 1201–1222.
- [6] H. Martens, S.A. Jensen, P. Geladi. (1983). *Multivariate linearity transformations for near infrared reflectance spectroscopy*, in: O.H.J. Christie (Editor), *Proc. Nordic Symp. Applied Statistics*, Stokkland Forlag, Stavanger, Norway, 205–234.
- [7] A. Stevens, T. Udelhoven, A. Denis et al. (2010). “Measuring soil organic carbon in croplands at regional scale using airborne imaging spectroscopy”. *Geoderma*, vol. 158, no. 1-2, 32–45.
- [8] W.D. Hively, G.W. McCarty, J.B. Reeves et al. (2011). “Use of airborne hyperspectral imagery to map soil properties in tilled agricultural fields”. *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2011, Article ID 358193, 13 pages,
- [9] Mark, H. and J. Workman, J. (2003). *Spectroscopy* 18(4), 32–37
- [10] Wentzell, P.D. and Brown, C.D. (2000) “Signal Processing in Analytical Chemistry”. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers, R. A. (Ed.) (John Wiley & Sons, Chichester, 9764–9800.
- [11] Geladi, P., D. Macdougall, and H. Martens. (1985). *Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of meat*. *Appl. Spectrosc.* 39(3), 491-500.
- [12] Thennadil, S.N., H. Martens, and A. Kohler. (2006). *Physics-based multiplicative scatter correction approaches for improving the performance of calibration models*. *Appl. Spectrosc.* 60(3), 315-321.
- [13] Thennadil, S.N., and E.B. Martin. (2005). *Empirical preprocessing methods and their impact on NIR calibrations: a simulation study*. *J. Chemom.* 19(2), 77-89.

- [14] Barnes, R.J., M.S. Dhanoa, and S.J. Lister. (1989). *Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra*. Appl. Spectrosc. 43(5), 772-777.
- [15] Cahill J.E (1979). *Derivative spectroscopy: understanding its application*. Am. Lab. 1979, 79-8.
- [16] Whitebeck M.R. (1981). *Second derivative infrared spectroscopy*. Appl. Spectroscopy, 35, 93-95.
- [17] Savitzky, A., and M.J.E. Golay. (1964). *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. Anal. Chem. 36(8), 1627-1639.
- [18] J. Steiner, Y. Termonia, J. Deltour. (1972). *Anal. Chem.* 44, 1906.
- [19] H.H. Madden. (1978). *Anal. Chem.* 50, 1383.
- [20] Kosmas, C.S., Curi, N., Bryant, R.B. and Franzmeier D.P. (1984). *Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy*. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 401-405.
- [21] Malengreau N., Muller J.P., and Calsa G. (1994). *Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study*. Clays and Clay Minerals, 42, 137-147.
- [22] Malengreau N., Bedidi A., Muller J.P. and Herbillon A.J. (1996). *Spectroscopic control of iron oxide dissolution in two ferrallitic soils*. Eur. J. Soil Sci., 47, 13-20.
- [23] Leone A.P. and Escafadal R. (2001). *Statistical analysis of soil colour and spectroradiometric data for hyperspectral remote sensing of soil properties*. Int. J. Remote Sens., vol. 22, no.12, 2311-2328.
- [24] Torrent, J., U. Schwertmann, H. Fechter, and F. Alferez. (1983). *Quantitative relationships between soil color and hematite content*. Soil Sci. 136, 354-358.
- [25] Torrent, J., U. Schwertmann, and D.G. Schulze. (1980). *Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain*. Geoderma 23, 191-208.
- [26] Scheinost, A.C., A. Chavernas, V. Barrón, and J. Torrent. (1998). *Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soil*. Clays Clay Miner. 46, 528-536.
- [27] Gomez, C., Lagacherie, P., Coulouma, G. (2008). *Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements*. Geoderma, 148, 141-148.
- [28] Clark, R.N. (1999). *Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy*. p. 3-58. In A.N. Rencz (ed.) *Manual of remote sensing, Remote sensing for the earth sciences*, Vol. 3. John Wiley & Sons, New York.

Metodi per la caratterizzazione del suolo da firme spettrali

L'acquisizione di informazioni di tipo quantitativo dagli spettri di riflettanza è essenziale per la caratterizzazione delle proprietà del suolo. L'analisi che estrae l'informazione dal dato grezzo e il modello che consente di includere l'informazione in un contesto interpretativo che ne definisce il significato e ne stabilisce la correlazione con le altre informazioni contribuiscono in modo significativo alla conoscenza dei fenomeni indagati. Come in qualsiasi altro tipo di studio, occorre quindi valutare la procedura ideale di indagine in funzione dell'obiettivo che si vuole raggiungere, non dimenticando le peculiarità del sistema suolo e le problematiche che ne derivano.

In questa sezione verranno riportate le principali tecniche di analisi dei dati spettrali, con particolare riguardo alle procedure chemiometriche, ritenute ideali per la caratterizzazione del suolo da datasets multivariati.

4.1 L'approccio chemiometrico

4.1.1 Generalità

Le tecniche tradizionali di analisi del suolo sono state rivoluzionate, in anni recenti, dall'applicazione di nuove metodologie derivanti da altre discipline scientifiche, quali la chimica, la fisica e la statistica. Attualmente, la spettroscopia VNIR è la tecnica analitica che più si avvale della *chemiometria*. Quest'ultima può essere definita come l'insieme delle tecniche statistiche e matematiche per l'estrazione di informazioni rilevanti da dati analitici che, nel caso in esame, riguardano le informazioni spettrali nel dominio VNIR-SWIR.

Sia la *chemiometria* che la tecnologia VNIR-SWIR si sono evolute in una simbiosi in cui la spettroscopia sviluppa modelli di analisi quantitativa sempre più robusti ed estende la sua applicabilità a svariati settori scientifici e la *chemiometria* affronta nuove sfide che motivano il perfezionamento delle sue tecniche [1].

L'esame dell'informazione contenuta negli spettri di riflettanza mediante l'utilizzo di queste tecniche innovative richiede alcune procedure di pretrattamento, il cui effetto sullo studio dei dati non è stato ancora unicamente definito, anche se emergono dalla letteratura opinioni concordanti sull'impiego di determinati algoritmi [2,3,4].

Considerata la complessità del sistema suolo, sarà necessario valutare il metodo di indagine che permetterà di raggiungere l'obiettivo prefissato senza trascurare la peculiarità dei dati spettrali. In presenza di queste particolarità, infatti, è indispensabile diversificare l'approccio al problema.

Le firme spettrali sono in gran parte non-specifiche a causa della sovrapposizione delle bande di assorbimento generate dai numerosi componenti del suolo. Questa mancanza di selettività può essere aggravata anche dal rumore strumentale, inevitabile durante le operazioni di misura. Questi fattori producono modelli di assorbimento complessi che devono essere matematicamente estratti dagli spettri, in modo che possano essere correlati con le proprietà del suolo. Le tecniche chemiometriche sono ideali per estrarre informazioni da questi datasets, costituiti da molti campioni e variabili: è fondamentale infatti valutare complessivamente e non separatamente l'informazione che ogni variabile contiene [5]. L'applicazione di queste metodologie consente di formulare conclusioni e di interpretare i risultati ottenuti. In un sistema ad alta complessità, caratterizzato dalla presenza di un alto numero di variabili potenzialmente importanti per la sua descrizione, delle quali però non si conoscono a priori il contenuto d'informazione e le capacità di descrizione, i metodi chemiometrici sono in grado di separare i dati utili dal rumore sperimentale e dall'informazione ridondante (*multicollinearità*), caratteristica dei sistemi descritti da variabili correlate, in modo tale da semplificare l'interpretazione del loro ruolo all'interno del sistema ed ottimizzare la lettura dell'informazione contenuta (Fig. 4.1). Per questi motivi la *chemiometria*, soprattutto negli ultimi anni, in seguito anche allo sviluppo dell'informatica, è stata applicata nei settori scientifici in cui è necessario interpretare l'informazione multivariata contenuta in un insieme di dati [6].

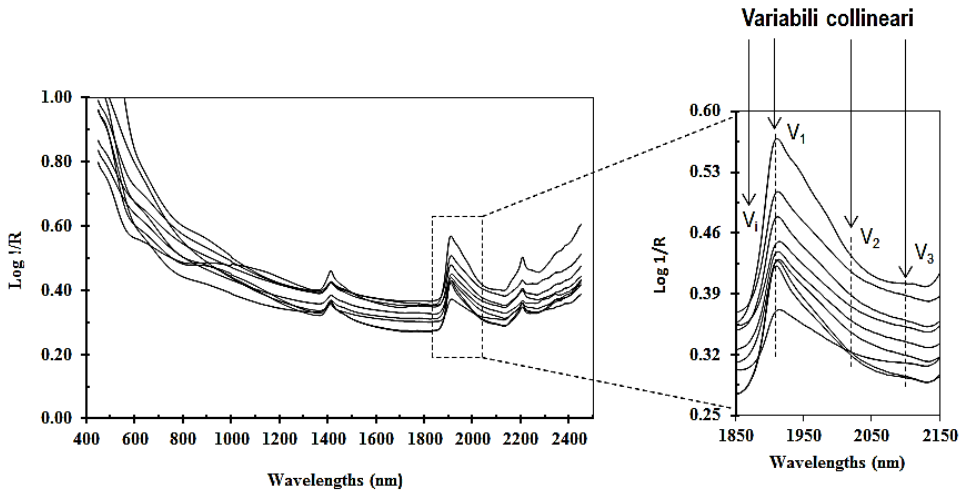


Fig. 4.1 – Esempio di collinearità delle variabili in uno spettro VNIR-SWIR. Relativamente alle diverse firme spettrali nella regione 1850-2150 nm, le variabili V_1 , V_2 , V_3 , corrispondenti a specifiche lunghezze d’onda, risultano collineari e quindi ridondanti.

Generalmente nell’approccio chemiometrico, i dati sono strutturati in una matrice, le cui righe rappresentano gli oggetti (firme spettrali dei campioni di suolo) e le cui colonne rappresentano invece le singole variabili (valori di riflettanza per ciascuna lunghezza d’onda R_{λ} , nell’intervallo VNIR-SWIR) con le quali ogni oggetto viene descritto. A queste se ne aggiungono altre di tipo descrittivo che facilitano, in seguito, la lettura dei risultati.

Le varie metodologie di analisi, oltre che permettere di osservare la struttura interna dei dati, eliminando l’informazione non necessaria, forniscono anche un’interpretazione completa delle correlazioni presenti. Consentono, inoltre, di “clusterizzare”, cioè di raggruppare gli oggetti che presentano similarità e caratteristiche comuni, di riconoscere campioni esterni (outliers) alla struttura dei dati ed infine di classificare oggetti sconosciuti, assegnandoli a classi riconosciute a priori.

L’identificazione degli outliers all’interno dei dati è un altro aspetto comune alle ricerche chemiometriche ed a quelle spettroscopiche, ma assume in queste ultime una particolare importanza. Un outlier, cioè un campione il cui comportamento si discosta da quello degli altri oggetti del dataset, può derivare da contaminazione del campione stesso durante le analisi (nel qual caso differisce dagli altri campioni del dataset in una sola o in poche variabili) oppure può derivare da un non oculato campionamento [7].

La presenza di outliers può modificare la struttura dei dati e la loro rappresentazione grafica, influenzare negativamente gli algoritmi, alterandone i parametri, e quindi snaturare l'interpretazione dell'informazione contenuta nei dati.

In molti casi, la letteratura non propone soluzioni uniche alle problematiche che emergono dalle analisi dei dati spettrali. In assenza di una tecnica ottimale, l'esame dovrebbe essere condotto con diversi approcci, in modo da potere confrontare i risultati e valutare in modo più completo e corretto l'informazione contenuta nei datasets.

Le diverse tecniche spesso portano ad un'uguale interpretazione dei risultati: i risultati ottenuti possono differire, ma permettono comunque di giungere ad un'uguale interpretazione. In alcuni casi, invece, i diversi approcci portano ad evidenziare aspetti differenti dell'informazione spettrale, producendo risultati non in accordo tra loro; occorre in questi casi capire come una certa tecnica agisce, quali aspetti dell'informazione tende ad esaltare e quali a trascurare [6].

In sintesi, occorre valutare le potenzialità di queste metodologie, confrontandone i risultati ottenuti con quelli conseguiti in letteratura mediante l'utilizzo di tecniche diverse, per poi applicarle a nuovi dati, non ancora studiati.

4.1.2 Definizione delle procedure analitiche per lo sviluppo di un modello predittivo

Un'interpretazione diretta degli spettri di riflettanza del suolo è quasi impossibile dal momento che risultano generati da combinazioni vibrazionali e da deboli ipertoni di differenti legami chimici (legami dei gruppi funzionali C-H, O-H, N-H) in tutta la regione infrarossa [1].

Come evidenziato nel capitolo precedente, generalmente si procede al calcolo della derivata prima o seconda degli spettri originali per rivelare l'informazione nascosta nei dati e per ridurre la deriva della linea di base. Anche lo *smoothing* del segnale ottico con filtri derivati (principalmente *Norris* o *Savistky-Golay*) può contribuire a ridurre il rumore, così come le tecniche di correzione dello *scattering* con il metodo MSC (*Multiplicative Scatter Correction*) o con la procedura SNVC (*Standard Normal Variate Correction*).

Nell'ambito delle procedure di pre-trattamento dei dati, meritano di essere menzionate le tecniche che mirano a selezionare le variabili rilevanti dai datasets multivariati.

Tra queste si segnalano le tecniche di *forward selection*, *backward elimination*, le procedure *stepwise*, gli algoritmi genetici e la tecnica “*Jack knife*” [8]. L'uso delle procedure di selezione delle variabili prima della fase di modellazione ha dimostrato il suo valore, contribuendo al raggiungimento di modelli migliori, robusti e più interpretabili di quanto sia possibile con l'uso indiscriminato di tutte le variabili.

L'analisi dei dati VNIR-SWIR può essere condotta in due modi principali: a) attraverso un'analisi qualitativa o b) mediante un'analisi quantitativa (Fig. 4.2).

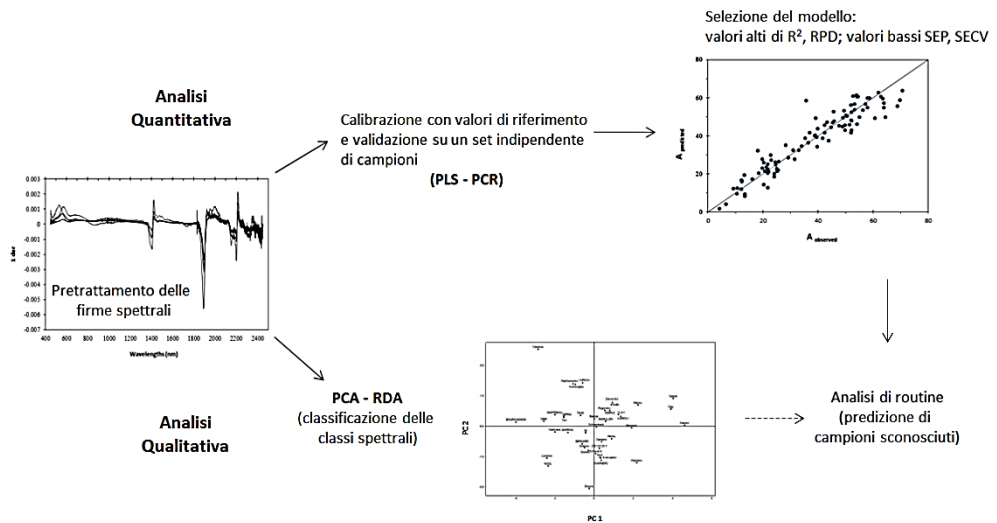


Fig. 4.2 – Tipologie di analisi effettuate sugli spettri di riflettanza di campioni di suolo (mod. da Cécillon L. et al., 2007 rif. [9]).

L'analisi qualitativa viene solitamente effettuata per discriminare campioni di terreno da una determinata popolazione e può essere condotta con l'analisi delle componenti principali (PCA), con l'analisi di ridondanza (RDA) o attraverso la costruzione di classi campionarie con l'analisi discriminante (DA).

L'analisi quantitativa, invece, permette di stimare i componenti e le diverse proprietà del suolo dopo una calibrazione degli spettri VNIR-SWIR con i valori di riferimento. Questo tipo di analisi comporta, l'impiego di tecniche multivariate, che consistono in metodi di regressione adatti allo sviluppo di modelli predittivi [9].

Recentemente, un approccio per la calibrazione dei modelli predittivi VNIR-SWIR ha attirato molta attenzione [1,10]. Le calibrazioni sono svolte all'interno di classi spettrali definite in base alle distanze statistiche tra gli spettri (distanze di *Mahalanobis*) o in funzione dei tipi di suolo, di gruppi tessiturali o di destinazione di uso del suolo.

Diversi sono gli strumenti chemiometrici dedicati all'estrazione delle informazioni rilevanti dai dati spettrali, i più comuni ed utilizzati sono comunque la regressione lineare multipla MLR, la regressione con le componenti principali PCR e la regressione ai minimi quadrati parziali (*Partial Least Squares Regression*) PLSR. Tutti presuppongono una relazione lineare tra i dati spettrali e la concentrazione o altro valore della proprietà da determinare.

La PCR e la PLSR possono essere considerate tecniche di calibrazione standard per la spettroscopia VNIR-SWIR. Il vantaggio principale di queste tecniche è quello di evitare i problemi di collinearità, permettendo di lavorare con un numero di variabili che è maggiore del numero di campioni. Un confronto tra queste due tecniche rivela risultati simili in termini di prestazioni predittive, con nessuna differenza significativa quando entrambe impiegano il numero ottimale di componenti principali (PCs). La PLSR solitamente produce modelli robusti che utilizzano un minor numero di PCs rispetto alla PCR.

Altre tecniche multivariate e di estrazione dei dati sono state sviluppate per calibrare gli spettri di riflettanza del suolo, sebbene con vantaggi limitati rispetto a quelli ottenuti con la tecnica PLSR. Per esempio, Daniel et al. (2003) [11] hanno sviluppato reti neurali artificiali per la stima della materia organica, del fosforo e del potassio dai loro spettri VNIR-SWIR. Brown et al. (2006) [12] hanno utilizzato alberi di regressione mentre Viscarra Rossel (2007) [13] ha combinato la tecnica PLSR con il metodo bootstrap (*bagging*-PLSR) per migliorare la robustezza dei modelli e produrre stime con incertezza.

Le applicazioni quantitative basate sull'impiego delle informazioni spettrali VNIR-SWIR implicano lo sviluppo di modelli multivariati per stimare le diverse proprietà del suolo.

La maggior parte dei modelli quantitativi sono basati sull'uso di campioni le cui proprietà sono state determinate da una procedura analitica designata come “*metodo di riferimento*”. La qualità dei risultati forniti dal metodo di riferimento (valori di riferimento) deve essere ben nota, per guidare l'analisi nella fase di validazione.

I campioni necessari per produrre un modello robusto devono includere la variabilità naturale delle proprietà di interesse; la disponibilità di un numero di campioni più o meno uniformemente distribuito tra i valori estremi può consentire di ottenere risultati migliori.

La selezione dei campioni impiegati per la calibrazione è quindi di fondamentale importanza (forse, più importante della tecnica chemiometrica impiegata per l'elaborazione del modello) [14,15]. Nella figura 4.3 vengono descritte schematicamente le fasi di sviluppo, valutazione e uso di un modello predittivo basato sulla spettroscopia VNIR-SWIR. Una strategia alternativa per acquisire un set di calibrazione ottimale potrebbe essere quella di attuare una sorta di calibrazione selettiva (cioè, una calibrazione mirata in base alle caratteristiche spettrali dei campioni di interesse). In alcuni casi, può essere vantaggioso dividere il set di calibrazione in gruppi di calibrazione separati, sulla base di criteri di *clustering* o di classificazione, e quindi utilizzare queste calibrazioni specifiche per evidenziare il particolare gruppo o classe di interesse [16,17,18,19]. Esistono diverse tecniche statistiche per selezionare gli spettri in modo da creare un ideale set di calibrazione. L'ottimizzazione può richiedere però la rimozione degli spettri che possono avere un'influenza negativa (outliers).

Gli outliers possono presentare delle caratteristiche spettrali che riflettono una composizione differente rispetto alla maggior parte dei campioni di calibrazione.

In alcune applicazioni, campioni di tale tipo non devono essere semplicemente eliminati; spesso è necessario includerli per tenere conto di tale variabilità al fine di rendere il modello più robusto e di più ampia applicazione [15].

Il primo passo nello sviluppo del modello è quello di mettere da parte un set di campioni selezionato in modo casuale (normalmente il 25% del dataset completo). La fase successiva consiste, invece, nella suddivisione interna dei dati fra set di calibrazione e set di validazione o *cross-validation*. Il primo approccio è comunemente utilizzato in situazioni in cui sono disponibili molti dati, assegnando alla calibrazione ed alla validazione interna rispettivamente due terzi e un terzo dei dati.

La *cross-validation* (o validazione incrociata) è un caso speciale di calibrazione che si applica quando i dati a disposizione sono pochi e si tenta di utilizzarli nel miglior modo possibile. E' comunemente utilizzata per validare la calibrazione durante la formazione e la messa a punto del modello (valutazione delle prestazioni e del numero ottimale di fattori), senza l'uso di un set interno di validazione.

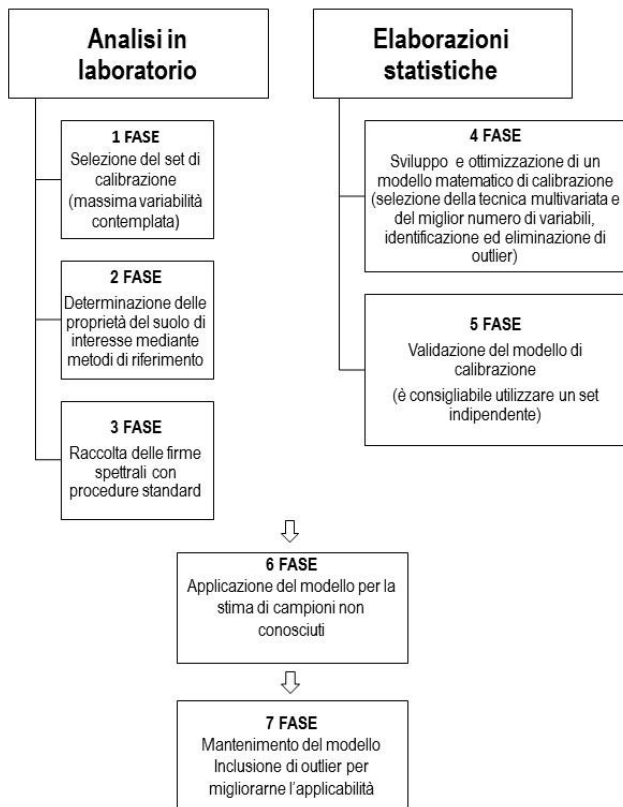


Fig. 4.3 – Principali fasi nello sviluppo, valutazione, uso e mantenimento di un modello quantitativo basato sulla spettroscopia VNIR-SWIR (mod. da Pasquini C., 2003 rif. [15]).

Tramite questo metodo, ogni campione o gruppo di campioni viene rimosso, a turno, dalla calibrazione (*leave-one-out cross validation*) e il suo valore viene stimato dal modello costruito dal rimanente set di dati. Generalmente, la *cross-validation* fornisce una valutazione ottimistica delle prestazioni reali dei modelli, in particolar modo quando il numero di campioni è piccolo. Per questo motivo, è meglio valutare le prestazioni del modello con un set di dati indipendente [20,21].

Se gli aspetti legati alla selezione dei campioni esercitano una grande influenza sullo sviluppo del modello quantitativo, altrettanto importanti sono i criteri di scelta delle tecniche regressive multivariate. Qualsiasi algoritmo di regressione richiede un certo numero di variabili da includere nel modello finale.

Queste possono essere variabili originali (valori di riflettanza alle diverse lunghezze d'onda R_λ), come nel caso della regressione lineare multipla MLR, o componenti principali (o variabili latenti), nel caso di PCR e PLSR. In ogni caso deve essere scelto il miglior numero di variabili.

4.2 La tecnica di regressione multivariata PLS

In spettroscopia l'obiettivo principale che ci si prefigge di raggiungere è relativo alla predizione delle proprietà fondamentali del suolo attraverso l'analisi dell'informazione contenuta negli spettri di riflettanza.

I metodi tradizionali di regressione incorrono spesso in problemi di collinearità quando i segnali ottici, per ciascuna specifica lunghezza d'onda, sono considerati come variabili esplicative; il loro numero infatti può raggiungere e superare quello dei campioni di suolo analizzati (oggetti). Molti strumenti di calibrazione hanno impiegato tecniche di selezione delle variabili per limitare il numero di lunghezze d'onda, ma in molti casi questo modo di operare provoca una perdita di informazione. Inoltre, è difficile valutare la precisione della stima quando le variabili sono state selezionate dal modello, utilizzando gli stessi dati che vengono impiegati come base per la previsione [5].

Per superare il problema della multicollinearità dei dati spettrali, sono state implementate due tecniche statistiche principali: la PCR (*Principal Component Regression*) e la PLSR (*Partial Least Squares Regression*).

La PLSR ha una lunga e venerata storia negli annali della *chemiometria*. Questa tecnica è stata originariamente proposta dallo statistico svedese, Herman Wold, i cui interessi erano fondamentalmente orientati alle previsioni economiche. Nel 1960 suo figlio Svante Wold, insieme a un certo numero di scienziati scandinavi, in particolare Harald Martens, ha sostenuto il suo uso in chimica [22].

Il principio fondamentale su cui è basata la tecnica PLSR è di modellare non solo la matrice delle variabili predittrici X (*spettri di riflettanza*) ma anche la matrice delle variabili risposta Y (*proprietà dei suoli*). Un inconveniente che si riscontra frequentemente nell'uso della PCR, è che le componenti principali (PCs) sono calcolate esclusivamente sul blocco di dati sperimentali X, e non tengono conto delle informazioni contenute nella matrice Y,

ovvero le componenti principali vengono calcolate indipendentemente dal tipo di variabili da determinare.

Nella PLSR, invece, le componenti sono ottenute utilizzando contemporaneamente sia i dati sperimentali X che i dati Y . In particolare, le componenti principali di Y vengono ruotate per massimizzarne la correlazione con le componenti principali di X .

La PLSR rappresenta quindi la tecnica più avanzata per superare la collinearità dei dati spettrali e risolvere il problema della regressione lineare multipla. Le componenti ruotate non coincidono più con le componenti principali e vengono denominate “*variabili latenti*”.

L’aspetto fondamentale su cui focalizzare l’attenzione è che nella PCR le componenti principali non sono di per se significative per la costruzione di un modello che stima Y ; la scelta delle componenti principali, infatti, elimina il problema della collinearità delle informazioni spettrali, ma non risolve il problema della scelta del sottoinsieme di predittori ottimali della matrice di dati X . La PLSR trova quell’insieme di componenti di X (variabili latenti), che rappresentano una decomposizione della stessa matrice e che allo stesso tempo massimizzano la loro correlazione con le variabili dipendenti Y [23].

Spesso la PLSR è presentata in forma di due equazioni:

$$X = T \cdot P^T + E \tag{4.1}$$

dove T è la matrice degli *scores*, P quella dei *loadings* ed E quella dei residui. La matrice T contiene le nuove coordinate di X nel nuovo spazio descritto dalle variabili latenti.

Allo stesso modo è possibile decomporre y , utilizzando la matrice degli *scores* T di X :

$$y = T \cdot q^T + f \tag{4.2}$$

dove q è il vettore dei *loadings* ed f quello dei residui. La matrice T è comune ad entrambe le equazioni, inoltre la prima equazione (4.1) appare simile a quella della PCA. Gli *scores* sono ortogonali, ma i *loadings* (P) non sono ortogonali, a differenza della PCA, e di solito non sono normalizzati. Esistono vari algoritmi per la PLSR, e in molti di questi i *loadings* non sono neanche normalizzati. Gli *scores* e i *loadings* della PLSR differiscono numericamente dagli *scores* e dai *loadings* della PCA, e dipendono sia dalle misure sperimentali (spettri di riflettanza) che dalle variabili dipendenti (proprietà del suolo).

Nella PCA, gli *scores* e i *loadings* dipendono solo dagli spettri. Inoltre, il prodotto $T \cdot P$ non fornisce la stima del migliore adattamento al blocco X.

Nella PLSR vi è spesso un'altra matrice detta matrice W (*weights*), che presenta alcune analogie con la matrice P , ed è una conseguenza dell'algoritmo. E' frequente in *chemiometria* usare W in sostituzione o in aggiunta a P . Nella letteratura PLSR, è importante leggere ciascun articolo attentamente e verificare con precisione quale algoritmo è stato impiegato.

Esistono diverse estensioni della tecnica PLSR; l'algoritmo standard sopra descritto è talvolta definito PLS-1, in quanto la proprietà del suolo da stimare è soltanto una. Un'estensione, proposta nel 1980, è relativa all'algoritmo PLS-2. In questo caso, le variabili da determinare (proprietà dei suoli) sono più di una e quindi il vettore y diventa una matrice Y a più colonne, e l'equazione di calibrazione si trasforma come segue:

$$Y = T \cdot Q + F \quad (4.3)$$

Considerando le equazioni (4.1) e (4.3), è possibile scrivere la matrice delle variabili dipendenti come segue:

$$Y = X \cdot W \cdot Q^T + F = X \cdot B + F \quad \text{con} \quad B = W \cdot Q^T \quad (4.4)$$

dove B è la matrice dei coefficienti di regressione PLS e W rappresenta la matrice dei coefficienti o *weights* che stimano le variabili latenti in X (t) e che verranno utilizzate per predire le variabili latenti in Y (u). La matrice W viene determinata attraverso la seguente relazione:

$$T = X \cdot W \quad (4.5)$$

L'obiettivo della tecnica PLS è di trovare, quindi, le matrici T e Q in modo da massimizzare la covarianza tra X e Y (Fig. 4.4). In spettroscopia generalmente l'algoritmo PLS-2 non è molto popolare e spesso fornisce risultati meno attendibili rispetto a quello PLS-1 [23].

La qualità del modello può essere determinata dall'entità degli errori; normalmente viene calcolata la somma dei quadrati di E e F .

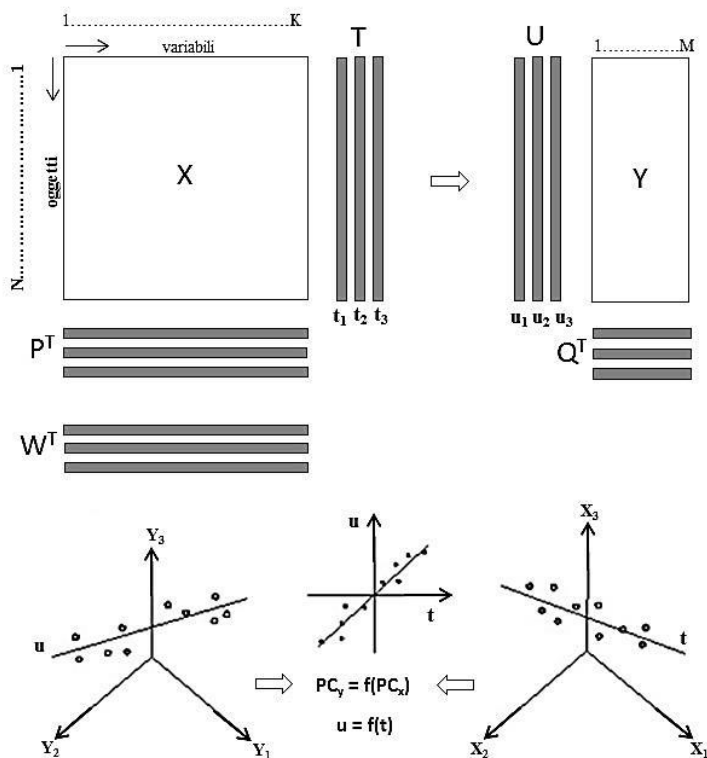


Fig. 4.4 – Rappresentazione in forma grafica ed in forma matriciale della procedura PLS-2. Il metodo PLS modella simultaneamente entrambe le matrici X e Y per trovare le variabili latenti in X (t) che stimeranno le variabili latenti in Y (u). Le componenti PLS sono simili alle componenti principali.

Il numero delle variabili latenti significative può essere stimato in base alle dimensioni di questi errori, spesso utilizzando la *cross-validation*, il metodo *bootstrap* o anche il solo set di calibrazione (*autoprediction*).

Negli studi spettroscopici è frequente impiegare la *cross-validation* per determinare il numero ottimale di variabili latenti (Fig. 4.5). In genere gli errori di *cross-validation* (RMSECV) tendono a stabilizzarsi e poi aumentare dopo che è stato calcolato il numero ottimale di componenti. Al contrario, gli errori commessi quando si utilizza il set di calibrazione (*autoprediction*, RMSEC) diminuiscono sempre al crescere del numero di componenti. L'andamento monotono dell'RMSEC indica che all'aumentare del numero di variabili latenti, il modello tende a inglobare anche il rumore dei dati [5].

Il valore minimo di RMSECV, invece, indica il numero di variabili latenti per il quale è massima la descrizione della parte deterministica dei dati ed oltre il quale il modello inizia a rappresentare il rumore dei dati di calibrazione.

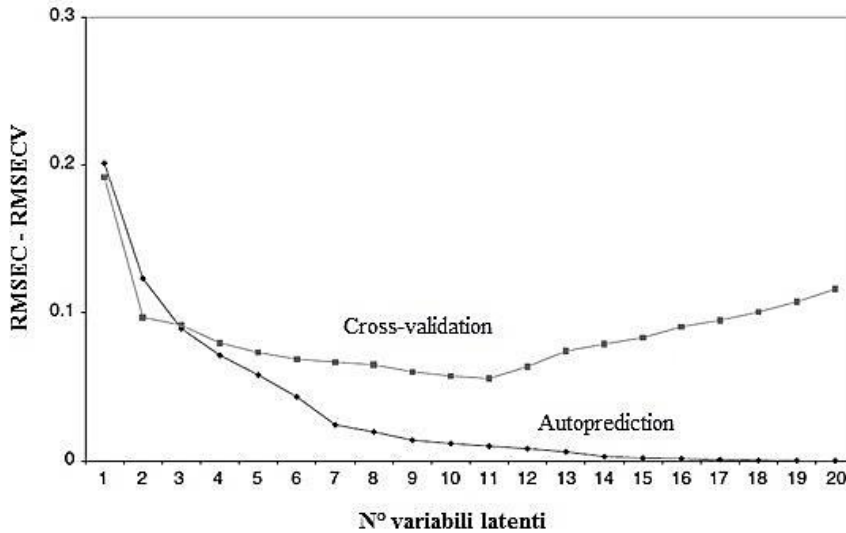


Fig. 4.5 – Selezione del numero ottimale di variabili latenti. Possibile andamento del modello predittivo in funzione sia del numero di variabili latenti che degli errori (RMSEC e RMSECV). Si noti come l'errore di calibrazione (*autoprediction*) diminuisce monotonicamente all'aumentare del numero di variabili latenti, mentre l'errore ottenuto con *cross-validation* presenta un valore minimo.

Un criterio alternativo alla *cross-validation*, che consiste nell'utilizzare un unico set di prova indipendente, è il metodo *bootstrap*. In base a questa procedura serie di campioni vengono ripetutamente tenute fuori, utilizzando molte iterazioni diverse. Ad ogni iterazione, una differente selezione di campioni viene rimossa: il numero di componenti significative (PLSR o PCR) può essere valutato da quei campioni rimanenti (alcuni dei quali sono inclusi più di una volta nel *training set*), e quindi la qualità della stima viene valutata sui campioni lasciati fuori. Ogni iterazione lascia fuori diversi campioni, e molte iterazioni vengono eseguite (tipicamente 100); ogni campione viene normalmente lasciato fuori molte volte. La capacità di predizione è pari alla media di tutte le iterazioni [24].

In ultimo, le prestazioni (accuratezza e precisione) di un modello spettroscopico sono generalmente valutate in termini di coefficiente di determinazione (R^2) e di RMSE.

I risultati della stima hanno anch'essi degli errori, inevitabilmente più grandi di quelli che si riscontrano in fase di calibrazione, e le capacità predittive del modello, valutate sulla base di una validazione o su un test set, possono essere espresse in termini di coefficiente di correlazione di Pearson (r), di RMSE o attraverso il rapporto tra la deviazione standard dei dati misurati in laboratorio (valori di riferimento) e l'RMSEP, secondo l'equazione:

$$RPD = \frac{stdv}{RMSEP} \quad (4.6)$$

L'indice statistico RPD consente il confronto delle prestazioni del modello in diversi insiemi di dati. Ci sono anche altri modi di descrivere gli errori, ad esempio, in termini di *bias* (errore medio) o di imprecisione SD (deviazione standard dell'errore) [25]. L'indice RPD non sempre viene calcolato mentre l' R^2 viene riportato comunemente in tutti gli studi [26]. In generale, nei modelli che utilizzano variabili latenti (PLSR o PCR), è necessario valutare attentamente il numero di fattori impiegati per ridurre al minimo il rischio di *overfitting* [21].

Riferimenti bibliografici

- [1] Dardenne, P., Sinnaeve, G. & Baeten, V. (2000). *Multivariate calibration and chemometrics for near infrared spectroscopy : Which method ?* Journal of Near Infrared Spectroscopy 8, 229-237.
- [2] Wetzel, D.L. (1983). *Near-infrared reflectance analysis. Sleeper among spectroscopic techniques.* Analytical Chemistry 55, 12, 1165 A-1176 A.
- [3] Miller, C.E. (2001). *Chemical principles of near-infrared technology.* In “Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries”. (P. Williams and K. Norris, Eds.), 19-37. The American association of Cereal Chemist Inc., St. Paul, MN.
- [4] Ludwig, B. & Khanna, P.K. (2001). *Use of near infrared spectroscopy to determine inorganic and organic carbon fractions in soil and litter.* In: Assessment Methods for Soil Carbon. Lal, R., Kimble, J.M, Follet, R.F. & Stewart, B.A. (eds.). Lewis Publ., Boca Raton, FL. Chapter 25, 361-370.
- [5] H. Martens and T. Næs (1989). *Multivariate Calibration.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [6] R. Todeschini. (2010). *Introduzione alla chemiometria.* Edises, 1-20.
- [7] R.G. Brereton. (2000). *Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry.* Analyst, 125, 2125–2154.
- [8] Genot, V., Colinet, G., Dardenne, P., Bah, B., Legrain, X. & Bock, L. (2007). *Etude de la performance de la spectroscopie proche infrarouge pour la mesure de caractéristiques du sol nécessaires au conseil de fumure.* (In French). Actes des 9èmes Journées Nationales de l’Etude des Sols, AFES, 3-5 April 2007, Angers, France: 379-380.
- [9] Cécillon, L.; Brun, J.J. (2007). *Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS): a practical tool for the assessment of soil carbon and nitrogen budget.* In Jandl, R. ; Olsson, M. (ed.) COST Action 639: Greenhouse-gas Budget of Soils under Changing Climate and Land Use (Burnout). pp. 103-110.
- [10] Brunet, D., Barthès, B., Chotte, J.L. & Feller, C. (2007). *Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: Effects of sample grinding and set heterogeneity.* Geoderma, 139, 106-117.
- [11] Daniel, K.W., Tripathi, N.K., Honda, K. (2003). *Artificial neural network analysis of laboratory and in situ spectra for the estimation of macronutrients in soils of Lop Buri (Thailand).* Australian Journal of Soil Research 41, 47–59.
- [12] Brown, D.J., Shepherd, K.D., Walsh, M.G., Dewayne Mays, M., Reinsch, T.G. (2006). *Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy.* Geoderma 132, 273–290.

- [13] Viscarra Rossel, R.A. (2007). *Robust modelling of soil diffuse reflectance spectra by 'bagging'-PLSR*. Journal of Near Infrared Spectroscopy 15, 39–47.
- [14] Baptista, M.S.; Tran, C.D.; Gao, G.H. (1996). Anal. Chem., 68, 971.
- [15] Pasquini, C. (2003). *Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 14, No. 2, 198-219.
- [16] Ramirez-Lopez, L., Behrens, T., Schimdt, K., Rossel, R.A.V., Dematte, J.A.M. and Scholten, T. (2013). *Distance and similarity-search metrics for use with soil VIS-NIR spectra*. Geoderma, 199, 43-53.
- [17] Shepherd, K.D. & Walsh, M.G. (2002). *Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties*. Soil Science Society of America Journal 66, 988–998.
- [18] Dunn, B.W., Beecher, H.G., Batten, G.D., Ciavarella, S. (2002). *The potential of near infrared reflectance spectroscopy for soil analysis - a case study from the Riverine Plain of south-eastern Australia*. Australian Journal of Experimental Agriculture, 42, 607–614.
- [19] Viscarra Rossel, R.A., Jeon, Y.S., Odeh, I.O.A. and McBratney A.B. (2008). *Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library*. Australian Journal of Soil Research, 46, 1–16.
- [20] Brown, D.J., Brickleymer, R. S., and Miller, P. R. (2005). *Validation requirements for diffuse reflectance soil characterization models with a case study of VNIR soil C prediction in Montana*. Geoderma, 129, 251-267.
- [21] Varmuza, K. and Filmoser, P. (2009). *Introduction to Multivariate Statistical Analysis In Chemometrics*. Taylor & Francis: Boca Raton, FL.
- [22] R. Bro (1993). *Multiway calibration. Multilinear PLS*. Journal of Chemometrics 10, 47–61.
- [23] P. Geladi and B.R. Kowalski. (1986). *Partial Least Squares regression – a tutorial*. Analytica Chimica Acta, 185, 1–17.
- [24] B. Efron and R. Tibshirani. (1993). *An Introduction to the Bootstrap*. Chapman & Hall, New York.
- [25] Viscarra Rossel, R.A., and Webster R. (2012). *Predicting soil properties from the Australian soil visible-near infrared spectroscopy database*. Eur. J. Soil Sci. 63, 848–860.
- [26] Stenberg, B., Viscarra Rossel, R. A., Mouazen, A.M., and Wetterlind, J. (2010). *Visible and near infrared spectroscopy in soil science*. Adv. Agronomy, 107, 163-215.

Applicazioni, risultati e loro analisi

Stima delle caratteristiche tessiturali del suolo

In questo capitolo verrà descritta una procedura innovativa per la valutazione quantitativa dei principali parametri fisici del suolo (tessitura) in condizioni sperimentali di laboratorio. Lo studio, seguendo l'approccio metodologico evidenziato nel capitolo 4, si basa su due aspetti fondamentali: mettere a punto tecniche per un'ideale parametrizzazione degli spettri di riflettanza al fine di caratterizzare le bande di assorbimento più significative; implementare e validare modelli numerici per la quantificazione delle caratteristiche tessiturali del suolo.

5.1 Stima della tessitura del suolo da informazioni spettrali

La tessitura è un'importante variabile ambientale [1,2,3] per il ruolo chiave che riveste nella degradazione del suolo, nei processi di trasporto dell'acqua e per la sua influenza diretta sulla qualità del suolo e sulla sua produttività [4]. I metodi per mappare la tessitura, a varie scale, sono necessari per diversi scopi applicativi, ma richiedono l'esecuzione di costose campagne di campionamento per stimarne adeguatamente la variabilità spaziale. Differenti approcci, tra cui tecniche chemiometriche o specifiche *features* di assorbimento, sono stati proposti per stimare le proprietà del suolo nel dominio di riflettanza nel vicino infrarosso (VNIR, 400-1100 nm) e nell'infrarosso ad onde corte (SWIR, 1100-2500 nm) [5,6]. In questa ottica generale, si inserisce l'attività di ricerca svolta nel triennio, che ha avuto tra gli obiettivi principali l'aggiornamento e l'affinamento degli studi già effettuati e la ricerca di nuove procedure operative.

Le analisi quantitative, mediante spettroscopia di riflettanza, richiedono l'impiego di tecniche avanzate per discernere la risposta del suolo dall'analisi delle caratteristiche spettrali. Vari metodi di laboratorio sono stati sviluppati per mettere in relazione lo spettro del suolo con i suoi diversi attributi, ma alcuni sono considerati più idonei degli altri a schematizzarne i risultati. Al fine di realizzare e mettere a punto un robusto modello numerico per la caratterizzazione dei suoli, sono stati comparati i risultati ottenuti applicando due distinte tecniche di stima della tessitura del suolo: il *Continuum Removal* (CR) e la *Partial Least Squares Regression* (PLSR).

Secondo la tecnica CR gli spettri di riflettanza sono normalizzati per consentire un confronto delle singole caratteristiche di assorbimento rispetto ad una linea di base comune (*baseline*) [7]. Questa tecnica presenta il vantaggio di individuare specifiche *features* di assorbimento che dovrebbero persistere alle diverse condizioni di osservazione. Inoltre, la tecnica CR è di più semplice esecuzione rispetto alle tecniche chemiometriche, cioè alle tecniche statistiche multivariate come la PLSR, e non richiede una complessa pre-elaborazione degli spettri. Dopo l'applicazione del metodo CR, i valori di intensità delle bande di assorbimento sono calcolati dagli spettri VNIR-SWIR per stimare minerali, rocce ed alcune proprietà del suolo. Specifiche caratteristiche di assorbimento di diversi minerali, tra cui argilla e CaCO_3 , sono state ampiamente studiate utilizzando tale tecnica in condizioni di laboratorio [8] e da dati telerilevati [9].

Come evidenziato nel capitolo 4, la tecnica PLSR è, invece, una tecnica statistica multivariata standard per la calibrazione spettrale e per la predizione delle proprietà dei materiali, che utilizza l'intero spettro indagato. Le informazioni rilevanti contenute nella firma spettrale sono concentrate in alcune variabili latenti che sono ottimizzate per produrre la migliore correlazione con le proprietà di interesse del suolo. Rispetto ad altre tecniche statistiche multivariate, la PLSR è stata preferita perché è più comprensibile e l'algoritmo è computazionalmente più veloce.

Considerato il crescente interesse scientifico e pratico per la spettroscopia di riflettanza come strumento di analisi efficace ed innovativo e dal momento che poche ricerche hanno riguardato la caratterizzazione dei suoli in ambiente mediterraneo [10,11], l'obiettivo del progetto di tesi è stato quello di valutare le prestazioni della tecnica spettroscopica nel dominio VNIR-SWIR per predire la tessitura di 100 campioni di suolo raccolti in diversi siti della Sicilia.

I risultati ottenuti applicando le due diverse tecniche di analisi hanno permesso di definire un protocollo operativo di laboratorio per la stima della tessitura del suolo che può considerarsi un punto di partenza per successive applicazioni ed ulteriori sperimentazioni finalizzate alla caratterizzazione di altre proprietà fondamentali del suolo.

5.2 Attività sperimentale: materiali e metodi

L'applicazione dei modelli numerici finalizzata alla caratterizzazione delle principali proprietà fisiche dei suoli è, come già descritto, sovente limitata dall'eccessiva multicollinearità dei dati, con possibili problemi di non unicità della soluzione ed incertezza delle previsioni, e con la conseguente necessità di dovere adottare un'estrema cautela nel trasferire i risultati delle simulazioni ai diversi ambiti applicativi. Sebbene numerose ricerche abbiano confermato le potenzialità predittive della tecnica spettroscopica nel caratterizzare il suolo di diversi ambienti pedo-climatici del mondo, risultano ancora relativamente modeste le applicazioni della modellistica in un contesto operativo e le principali cause che possono avere determinato questa situazione riguardano: lo squilibrio ancora esistente fra la complessità matematica dei modelli e i dati realmente disponibili per una loro corretta implementazione e validazione; l'onerosità della raccolta di dati con i metodi più tradizionali, spesso non compatibile con il bilancio economico dei programmi di ricerca; la necessità di utilizzare per queste fasi operatori con un adeguato grado di competenza tecnica.

Alla luce di queste considerazioni, la fase preliminare dell'attività sperimentale ha previsto l'approfondimento della conoscenza degli algoritmi implementati nei modelli e l'esecuzione di un'analisi di sensitività finalizzata ad individuare le informazioni in ingresso che maggiormente influenzano i risultati dei modelli. Le attività preliminari di selezione dei campioni e di elaborazione statistica condotte in questa fase hanno permesso ulteriori approfondimenti e verifiche della metodologia applicativa già ampiamente utilizzata in letteratura ed orientata alla definizione di un protocollo operativo per la predizione della tessitura del suolo.

In seguito, con l'obiettivo di individuare la strategia più efficace per la caratterizzazione dei suoli, è stata condotta un'applicazione dei modelli selezionati ai casi studio in esame, utilizzando i parametri desunti attraverso le differenti procedure messe a

punto nella fase precedente. Il confronto con gli andamenti delle variabili analizzate ha consentito di valutare la strategia di caratterizzazione più efficace in relazione all'impegno sperimentale richiesto e al livello di attendibilità dei risultati del modello. Tale confronto ha consentito quindi di trarre utili indicazioni per la messa a punto del modello predittivo finale.

L'attività sperimentale è stata svolta prendendo come riferimento differenti tipologie di suolo, ricadenti tutti in ambiente mediterraneo. I suoli sono stati individuati nel database del Laboratorio di Idrologia Agraria del Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali dell'Università degli Studi di Palermo. In particolare, lo studio è stato realizzato in laboratorio su un set di 100 campioni provenienti da diverse aree di studio della Sicilia: 78 campioni di terreno rientrano in tre zone agricole specifiche (23 dalla località "Bompensiere", 25 dal sito "Dirillo", 30 dalla località "Pietranera"), mentre i restanti 22 campioni di terreno (raggruppati sotto la voce "Altri suoli") sono stati prelevati in varie località agricole e/o forestali. La figura 5.1 riporta le posizioni geografiche dei siti di campionamento e la distribuzione dei 100 campioni di terreno esaminati all'interno del triangolo della tessitura USDA.

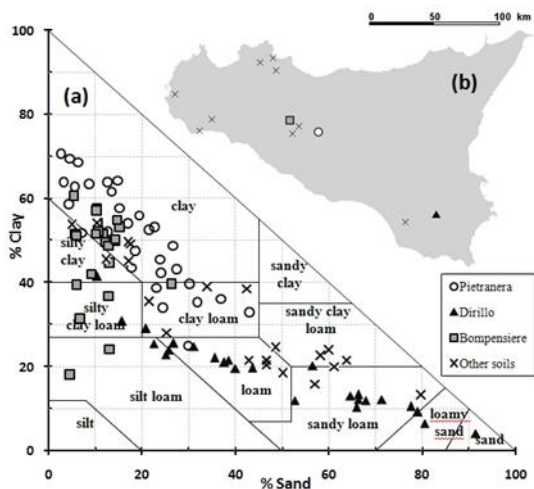


Fig. 5.1 - (a) Classificazione della tessitura secondo il triangolo USDA e (b) posizioni geografiche dei siti di campionamento.

I campioni, in accordo con il protocollo sperimentale più diffuso in letteratura, sono stati essiccati all'aria e setacciati a 2 mm. Ciascun campione è stato successivamente diviso in due sub-campioni; uno è stato usato per le analisi fisiche convenzionali di laboratorio (tessitura), l'altro per le misure spettrali.

La tessitura è stata determinata secondo i Metodi Ufficiali Italiani per l'analisi del suolo [12]. In particolare, i contenuti di argilla e limo sono stati determinati con il metodo dell'idrometro, mentre il contenuto di sabbia totale è stato determinato mediante setacciatura. Le frazioni granulometriche misurate sono state descritte statisticamente in termini di minimo, massimo, media e deviazione standard (Tab. 5.1).

Prima dell'acquisizione delle firme spettrali è stato necessario pre-trattare il suolo in modo da ridurre eventuali fenomeni di *scattering* e riflettanza speculare. Questi fattori, infatti, unitamente alla presenza di superfici non planari possono pregiudicare la riproducibilità e le successive fasi di interpretazione dei dati.

Particolare attenzione, pertanto, è stata dedicata alla fase preliminare di preparazione del suolo. In ordine al set up allestito per le misure spettrali, i campioni di suolo setacciati sono stati confezionati in celle circolari nere (5 cm di diametro di 0,5 cm di profondità) e livellati con il bordo di una spatola per ottenere una superficie liscia.

Uno spettroradiometro portatile ASD FieldSpec-Pro (prodotto da *Analytical Spectral Device, Inc.*) è stato impiegato per le misure di riflettanza bi-direzionale. Questo strumento combina tre spettrometri per coprire la porzione riflessa dello spettro compresa tra 350 e 2500 nm, con una distanza di campionamento spettrale ≤ 1.5 nm nella regione 350-1000 nm e 2 nm nella regione 1000-2500 nm. I campioni di suolo sono stati illuminati con due sorgenti luminose (Lowel Light Pro, con JCV 14,5 lampada alogena V-50WC) posizionate nello stesso piano, sotto un angolo di illuminazione di 45° e da una distanza di 20 cm.

Le misure spettrali sono state prese al nadir, sopra la superficie del campione; l'ottica dello spettroradiometro (foreoptic 25°) è stata montata ad un'altezza di 10 cm (rispetto alla superficie del campione), di conseguenza il *footprint* è risultato di 4.5 cm di diametro. La riflettanza è stata calibrata con un pannello bianco di riferimento (*Spectralon Diffuse Reflectance Panel*). L'apparato ottico (sensore, lampade e target) è stato coperto da possibili influenze esterne con un'installazione di colore nero, a forma di scatola, appositamente predisposta (Fig. 5.2).

Tab. 5.1 – Statistica descrittiva delle proprietà fisiche (tessitura) dei suoli delle diverse aree di studio

	Argilla %	Limo %	Sabbia %	Classificazione USDA
Dataset (n=100)				
Min	4.10	4.40	2.50	Clay - Silty clay - Silty clay loam - Clay loam - Loam - Silt loam - Sandy clay loam - Sandy loam - Loamy sand - Sand
Max	70.60	77.40	91.50	
Media	37.62	33.57	28.82	
Deviazione standard	17.38	12.14	22.12	
C.V. %	46.21	36.16	76.74	
Suoli Bompensiere (n=23)				
Min	18.10	30.40	4.60	Clay - Silty clay - Silty clay loam - Silt loam
Max	60.60	77.40	26.20	
Media	46.63	42.30	11.08	
Deviazione standard	10.71	10.63	2.60	
C.V. %	22.50	24.95	26.59	
Suoli Pietranera (n=30)				
Min	25.18	20.79	2.52	Clay loam - Clay - Loam
Max	70.56	45.05	43.01	
Media	51.29	30.39	18.32	
Deviazione standard	12.27	6.19	10.53	
C.V. %	23.93	20.39	57.49	
Suoli Dirillo (n=25)				
Min	4.12	4.38	10.39	Sandy loam - Loamy sand - Sand - Silt loam - Silty clay loam - Silty clay - Clay loam - Loam
Max	41.55	53.44	91.5	
Media	18.57	32.87	48.57	
Deviazione standard	8.67	23.37	15.43	
C.V. %	46.71	48.13	46.95	
Altri suoli (n=22)				
Min	13.20	7.00	4.90	Sandy clay loam - Sandy loam - Loam - Clay loam - Clay - Silty clay
Max	54.40	46.50	79.70	
Media	31.18	29.60	39.22	
Deviazione standard	13.36	10.29	20.64	
C.V. %	42.85	34.76	52.63	

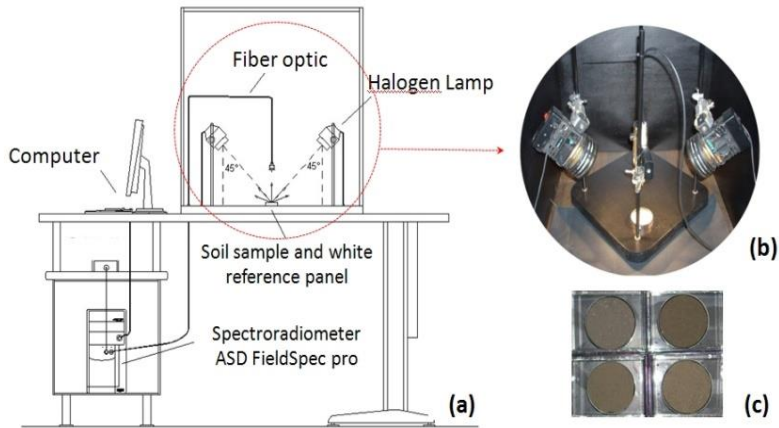


Fig. 5.2 – (a) Installazione sperimentale; (b) fibra ottica e lampade; (c) campioni di suolo confezionati in celle nere.

5.3 Approcci modellistici impiegati: *PLSR* e *Continuum Removal*

Le performances predittive di due distinti approcci modellistici (*PLSR* e *Continuum Removal*) sono state valutate in ordine a caratterizzare le diverse frazioni granulometriche (tessitura) dei campioni di suolo selezionati. A causa della mancanza di specificità e del fatto che una firma spettrale consiste di numerose lunghezze d'onda vicine e altamente correlate, lo sforzo sperimentale è stato rivolto ad identificare i parametri fisici che più di altri esercitano una maggiore influenza sulla risposta spettrale dei suoli e che contestualmente permettono di stabilire significative relazioni con le informazioni spettrali rilevanti ai fini della predizione della variabile di interesse.

Come già evidenziato, la tecnica *PLSR* è un metodo standard di calibrazione bilineare che attraverso la compressione dei dati, riduce il gran numero di variabili spettrali collineari misurate (nel nostro caso le 2100 lunghezze d'onda dello spettrometro) ad alcune variabili latenti non correlate o fattori [13,14]. Le analisi *PLSR* sono state effettuate utilizzando il software *Unscrambler 9.7* (Camo) [15] su dati pre-trattati, cioè sulle derivate prime, medio-centrate, delle misure di riflettanza bi-direzionale effettuate in laboratorio.

Questo processo di derivazione amplifica il “*peakedness*” degli spettri causato dalle caratteristiche di assorbimento ed è considerato vantaggioso per i dati rumorosi e dispersi. Inoltre, la derivata prima degli spettri rimuove gli eventuali effetti di baseline (§ 3.3) additiva (“*offset*”) che potrebbero essere ascritti alla rugosità dei campioni di suolo [16,17].

Il modello finale predittivo di ogni frazione componente la tessitura, \hat{j} , ha la seguente forma:

$$\hat{j} = b_0 + b_1 r_1 + b_2 r_2 + \dots + b_n r_n \quad (5.1)$$

in cui b_0 a b_n sono un insieme di coefficienti e r_1 e r_n sono i valori di riflettanza di ogni spettro dopo il pre-trattamento con derivata prima. Da una regressione lineare tra r_i e j_i è stato ottenuto il set di coefficienti dell’equazione (5.1).

La tecnica del *Continuum Removal* è stata utilizzata, invece, per correlare specifiche bande di assorbimento con le variabili di interesse. Poiché l’informazione spettrale è il prodotto di molte *features* di assorbimento sovrapposte, di materiali organici e minerali, essa generalmente non offre molti elementi diagnostici distintivi per cui è stato necessario ricorrere alla normalizzazione degli spettri.

In letteratura, i procedimenti di normalizzazione sono riferiti come “*convex-hull differences*” o “*convex-hull quotients*” (Fig. 5.3).

La tecnica della *convex-hull* è analoga all’adattamento di un elastico sopra lo spettro, in modo da formare un continuum (o *hull*). La differenza tra la *hull* e lo spettro originale viene sottratta da una costante (es. 100) (*convex-hull difference*). Oppure, il rapporto tra lo spettro originale e la *hull* viene moltiplicato per cento (*convex-hull quotient*) [18]. Per una generica banda di assorbimento, alla lunghezza d’onda λ , il valore di CR può quindi essere ottenuto considerando il rapporto (percentuale) tra il valore di riflettanza dello spettro originale e la *hull*, con il vincolo che il massimo valore non può essere superiore a 1.

Le caratteristiche di assorbimento nell’infrarosso possono essere meglio analizzate utilizzando il CR degli spettri di riflettanza (Fig. 5.4).

Precedenti analisi [19,20], hanno confermato che un picco di assorbimento è atteso intorno a 2200 nm per le argille (CR₂₂₀₀) (come osservato per l’illite, caolinite, montmorillonite), corrispondente a combinazioni delle modalità di allungamento del gruppo -OH e della curvatura dei legami del gruppo Al-OH [21,22].

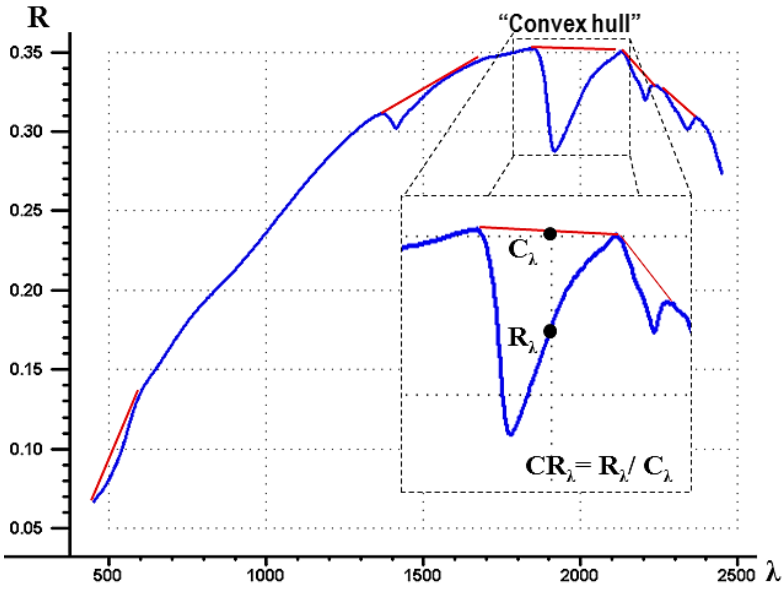


Fig. 5.3 - Normalizzazione di uno spettro attraverso la tecnica della *convex-hull*.

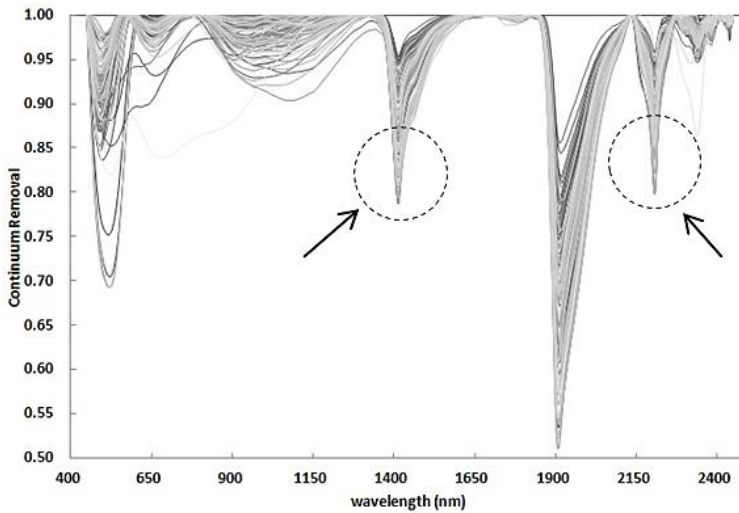


Fig. 5.4 - Normalizzazione degli spettri con la tecnica del *Continuum Removal*. Le frecce e i cerchi tratteggiati indicano le caratteristiche bande di assorbimento a 1400 nm e a 2200 nm utilizzate nelle analisi di regressione.

Un altro picco è atteso intorno a 1400 nm per la sabbia (CR_{1400}) dovuto alla transizione vibrazionale del gruppo ossidrilico dell'acqua presente nel reticolo cristallino dei silicati.

In particolare, come notato in letteratura le caratteristiche bande di assorbimento dominanti a 1400 nm e a 1900 nm dovrebbero essere generalmente legate alla presenza sia di acqua di idratazione che di acqua di cristallizzazione [22,23].

Pertanto, semplici analisi di regressione lineare tra la banda a 2200 nm (CR_{2200}) e il contenuto percentuale di argilla (%), la banda a 1400 nm (CR_{1400}) con il contenuto percentuale di sabbia (%), sono state eseguite in ordine a verificare le seguenti relazioni:

$$Clay = \alpha_c + \beta_c \cdot CR_{2200} \quad (5.2)$$

$$Sand = \alpha_s + CR_{1400} \quad (5.3)$$

dove i coefficienti α_i e β_i sono i coefficienti ottenuti dalle analisi di regressione lineare. Poiché nessuna specifica caratteristica di assorbimento può essere direttamente collegata alla frazione di limo, quest'ultima è stata calcolata sottraendo la somma delle altre due a 100. Le differenze ed i corrispondenti valori stimati sono stati confrontati con i valori misurati.

5.4 Risultati della sperimentazione

Gli spettri di tutti i campioni di suolo misurati in laboratorio e la riflettanza media di ciascun gruppo sono rappresentati nella figura 5.5. Tutti gli spettri mostrano la tipica forma in ogni regione del dominio VNIR-SWIR: la riflettanza è generalmente più bassa nel campo del visibile (400-650 nm) e più alta nel vicino infrarosso con bande specifiche di assorbimento intorno a 1400, 1900 e 2200 nm. In termini di riflettanza media, le uniche differenze tra i quattro gruppi di suolo sono i valori di riflettanza più alti del gruppo "Bompensiere" e del gruppo "Dirillo". Questa circostanza può essere attribuita al colore più chiaro dei terreni "Bompensiere" e dei terreni "Dirillo" rispetto agli altri gruppi. Per entrambi gli approcci (CR e PLSR), al fine di quantificare le prestazioni dei modelli testati, sono stati calcolati i seguenti parametri statistici.

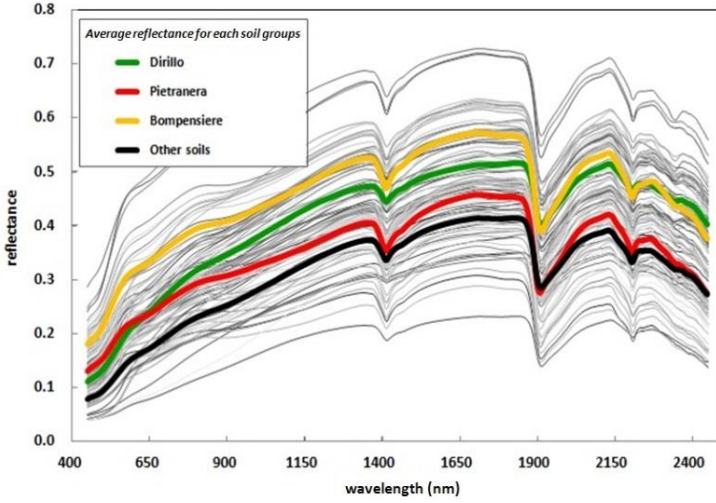


Fig. 5.5 - Curve di riflettanza dei suoli esaminati e valori medi per ciascun gruppo.

In primo luogo, la pendenza della regressione, l'intercetta e il coefficiente di determinazione (R^2) della regressione ai minimi quadrati tra i valori osservati (O_i) ed i valori previsti (P_i), quindi, la precisione complessiva della prestazione del modello è stata valutata utilizzando la differenza media assoluta (**MAD**), il *Root Mean Difference Square* (**RMSD**) e l'indice di efficienza di *Nash e Sutcliffe* (**E**) [24]:

$$MAD = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N |P_i - O_i| \right) \quad (5.4)$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)^2 \right)} \quad (5.5)$$

$$E = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (M_i - O_i)}{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2} \quad (5.6)$$

I parametri statistici sono stati calcolati sia in calibrazione (N=70) che in validazione (N=30). A tale scopo, il data set per la validazione è stato definito in modo casuale per entrambi gli approcci (CR e PLSR). Tutte le elaborazioni dei dati, i calcoli di regressione e le analisi PLSR sono state eseguite utilizzando il sopra citato software.

Una descrizione statistica della prestazione del metodo CR per predire la tessitura del suolo è riassunto in tabella 5.2 per i data set di calibrazione e di validazione.

Tab. 5.2 - Parametri statistici relativi alla tessitura del suolo ottenuti con il metodo CR

	<i>Calibrazione N = 70</i>				<i>Validazione N = 30</i>			
	R ²	MAD	RMSE	E	R ²	MAD	RMSE	E
Clay	0.47	10.5	13.2	0.47	0.68	7.2	8.7	0.67
Silt*	0.01	12.0	14.8	-0.36	0.012	11.4	13.4	-0.91
Sand	0.36	15.5	18.9	0.36	0.17	15.8	18.1	-0.15

*La frazione limosa è stata ottenuta come termine residuo dai valori predetti di sabbia e argilla

Come si può osservare, l'approccio CR permette di ottenere un moderato livello di rendimento solo per la stima delle argille con valori di RMSE di 13.2 e 8.7 rispettivamente per i set di dati di calibrazione e di validazione. Questo livello di prestazioni è corroborato dai grafici a dispersione mostrati in figura 5.6 in cui sono stati confrontati i valori misurati e predetti delle diverse frazioni granulometriche.

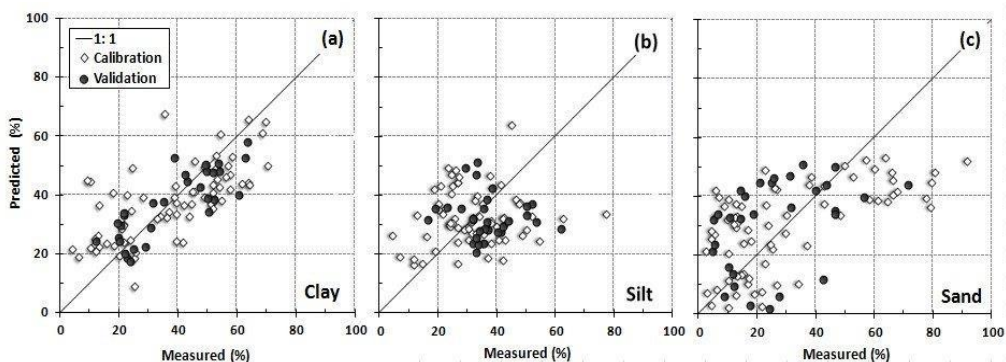


Fig. 5.6 - Diagrammi a dispersione tra valori misurati e valori predetti delle diverse frazioni granulometriche con il metodo CR.

Il basso livello di predizione della frazione sabbiosa e conseguentemente della frazione limosa (derivata come differenza) potrebbe essere ascritto ad una sovrapposizione di qualche effetto diverso che perturba le caratteristiche di assorbimento a 1400 nm, come la presenza dei gruppi -OH-Al e/o -OH-Fe [25].

Una descrizione statistica delle prestazioni di stima della tessitura del suolo con la tecnica PLSR è riassunta in tabella 5.3. Come si può chiaramente osservare, la tecnica PLSR è significativamente più accurata rispetto all'approccio CR per tutte le classi tessiture del suolo. Un ottimo risultato è stato ottenuto per l'argilla, come evidenziato dai parametri statistici ottenuti dal data set di validazione ($R^2 = 0.87$, MAD = 4,5%, RMSE = 5,8%, E = 0,855). Un buon risultato è stato ottenuto anche per la previsione della sabbia ($R^2 = 0.80$, MAD = 6,2%, RMSE = 7,7%, E = 0,793), mentre per il limo il valore della previsione è stato solo moderato ($R^2 = 0.60$, MAD = 5,3%, RMSE = 7,2%, E = 0.444).

Tab. 5.3 - Parametri statistici relativi alla tessitura del suolo ottenuti con la tecnica PLSR

	<i>Calibrazione</i> N = 70				<i>Validazione</i> N = 30			
	R^2	MAD	RMSE	E	R^2	MAD	RMSE	E
Clay	0.87	5.0	6.6	0.87	0.87	4.5	5.8	0.85
Silt	0.82	4.5	5.4	0.82	0.60	5.3	7.2	0.44
Sand	0.89	6.4	8.0	0.89	0.80	6.2	7.7	0.793

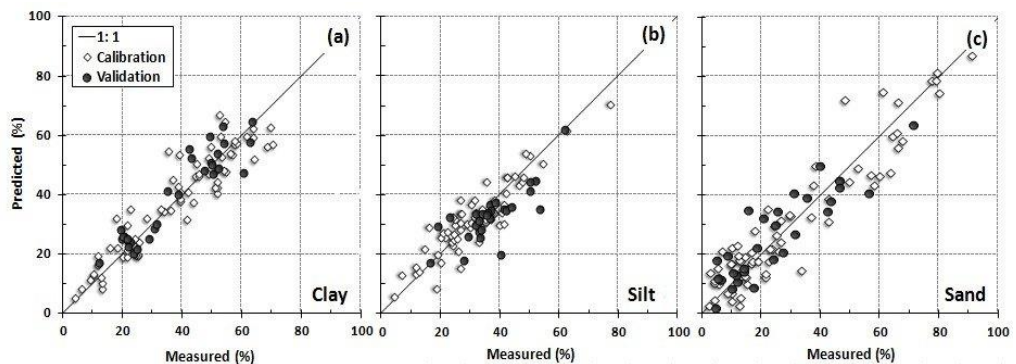


Fig. 5.7 - Diagrammi a dispersione tra valori misurati e valori predetti delle diverse frazioni granulometriche con la tecnica PLSR.

Il buon risultato predittivo ottenuto con la tecnica PLSR è chiaramente dimostrato dagli scatterplots mostrati in figura 5.7. In questo caso, la distribuzione dei punti nei diagrammi a dispersione suggerisce di correlare la minor precisione di stima del limo ottenuta dal data set di validazione al ridotto range di variabilità dei valori predetti rispetto a quelli misurati.

I migliori risultati ottenuti utilizzando il metodo PLSR sono chiaramente dovuti al fatto che la PLSR sfrutta l'utilizzo dell'intera firma spettrale e non solo specifiche caratteristiche di assorbimento in date lunghezza d'onda come fa l'approccio CR. Pertanto, la PLSR sfrutta altre correlazioni tra struttura del terreno e proprietà surrogate del suolo che sono anche in relazione agli spettri.

La crescente facilità di misurazione delle variabili multiple per ciascun oggetto o proprietà, implica tuttavia, la necessità di una loro selezione per ridurre i dati e per consentire una migliore interpretabilità. Tra le numerose tecniche di selezione delle variabili, suggerite nella letteratura statistica, risultano applicabili con la tecnica PLSR i cosiddetti “metodi filtro”.

In particolare, nel caso esaminato l'importanza di ciascuna variabile sulla risposta spettrale, è stata valutata utilizzando il filtro “*loading weights*”. Tale filtro permette di ottimizzare la scelta delle migliori LV (variabili latenti) per la stima della variabile dipendente (tessitura del suolo). I *loading weights* definiscono, nell'algoritmo PLSR, la direzione di massima covarianza tra le variabili latenti e la variabile risposta y .

In particolare, il metodo seleziona le variabili in due fasi: in primo luogo il modello PLSR viene adattato ai dati, e in secondo luogo la selezione delle variabili è effettuata dall'introduzione di un valore soglia, ottenuto dal modello PLS, in qualche misura ritenuto rilevante.

Normalmente questa tecnica risulta veloce e di facile applicazione, ma per quanto riguarda l'efficacia di previsione delle variabili selezionate questo metodo non fornisce alcuna precisa indicazione. In generale, il metodo richiede una sorta di misura del filtro impiegato, che rappresenta il rapporto di risposta con la rispettiva variabile [26,27,28].

Nel nostro caso, la distribuzione dei “*loading weights*” per ciascuna variabile modellata è presentata in figura 5.8. I “*loading weights*” mostrano come le variabili latenti della PLSR sono state costruite dai predittori che, nell'esempio mostrato, sono rappresentati dalla riflettanza a varie lunghezze d'onda.

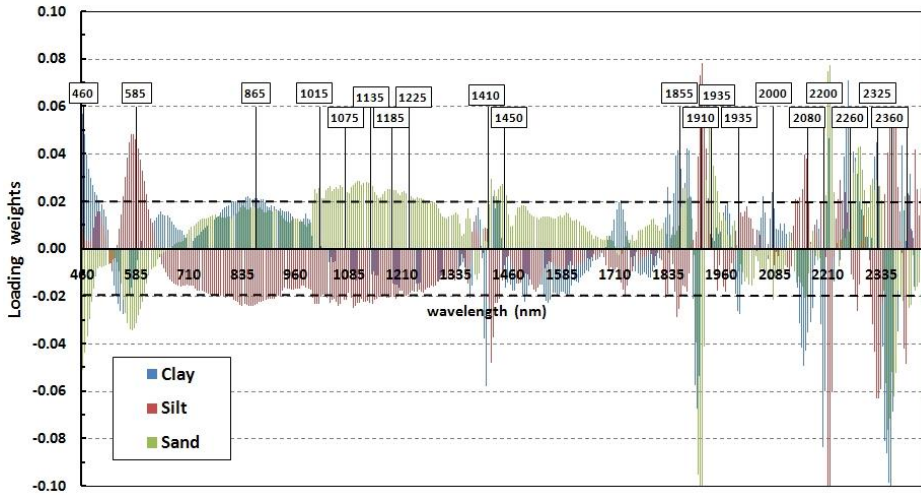


Fig. 5.8 - Distribuzione delle "keys wavelengths" in funzione dei "loading weights".

La distribuzione dei "loading weights" nel dominio VNIR-SWIR evidenzia le bande spettrali più significative per stimare correttamente la tessitura del suolo, poiché le lunghezze d'onda con piccoli "loading weights" sono considerate meno importanti di quelle con valori più alti [29]. La distribuzione dei valori dei "loading weights" tracciati in figura 5.8 ha confermato che le lunghezze d'onda a 1400, 1900 e 2200 nm utilizzate nell'approccio CR sono significative per la valutazione della tessitura del terreno.

Inoltre, il contributo di altre regioni spettrali, ad esempio della regione VIS, è evidente e questo giustifica le prestazioni superiori della tecnica PLSR. Sulla base di queste considerazioni si è cercato di determinare le lunghezze d'onda "chiave" dello spettro che dovrebbero essere considerate "essenziali" per la stima della tessitura del terreno.

A tal fine è stato selezionato un numero ridotto di bande spettrali caratterizzate da "loading weights" maggiori di un valore di soglia che è stato impostato su un valore uguale a 0,02. In questo modo sono state selezionate solo venti lunghezze d'onda "chiave" come mostrato in figura 5.9. E' stata successivamente riapplicata la PLSR utilizzando solo le lunghezze d'onda "chiave" isolate. I risultati di questa simulazione finale sono riassunti nella tabella 5.4 e nella figura 5.10. Come si può osservare, nonostante il ridotto numero di bande spettrali, le prestazioni della tecnica PLSR rimangono sostanzialmente invariate rispetto a quelle ottenute utilizzando lo spettro completo.

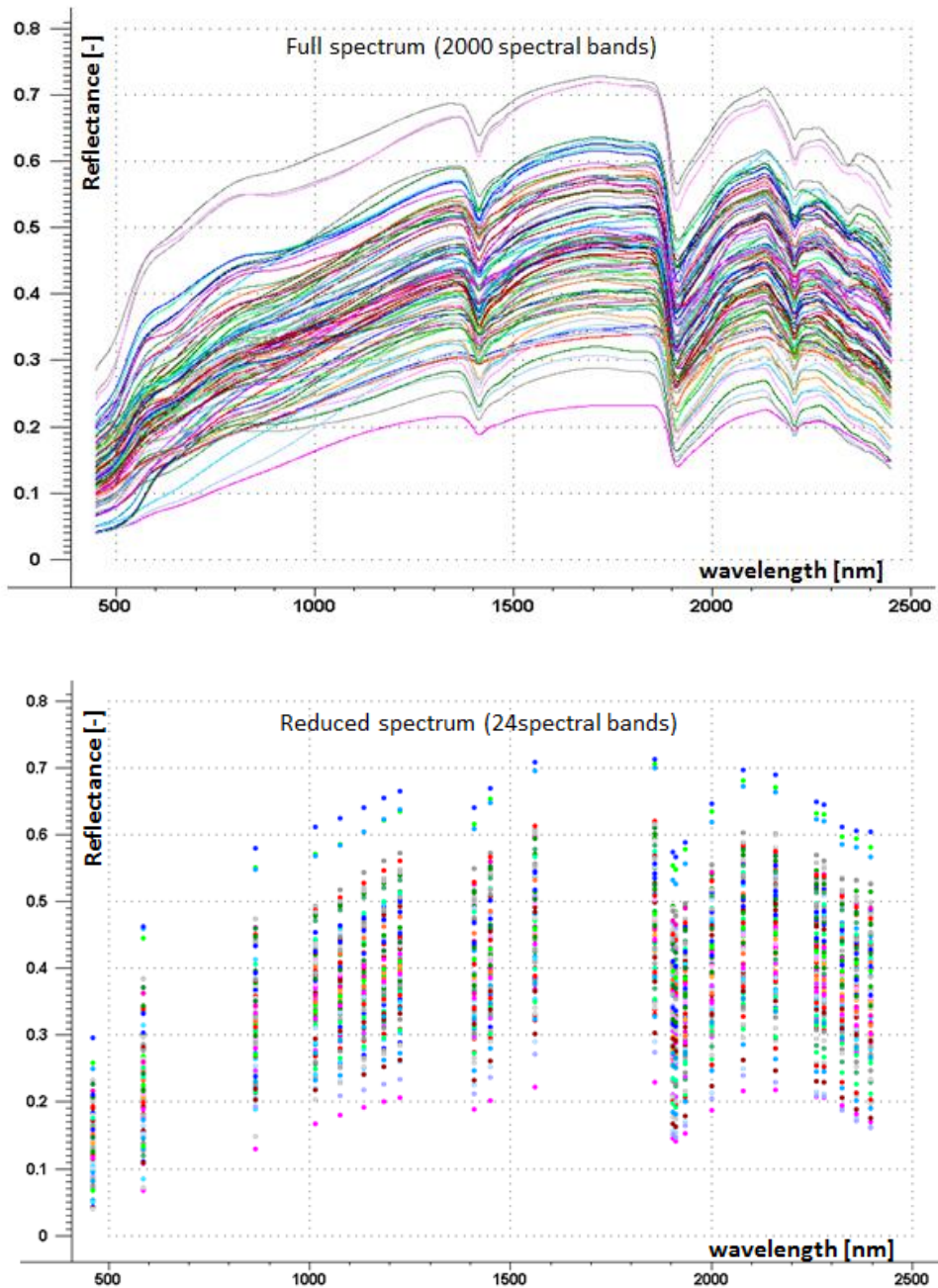
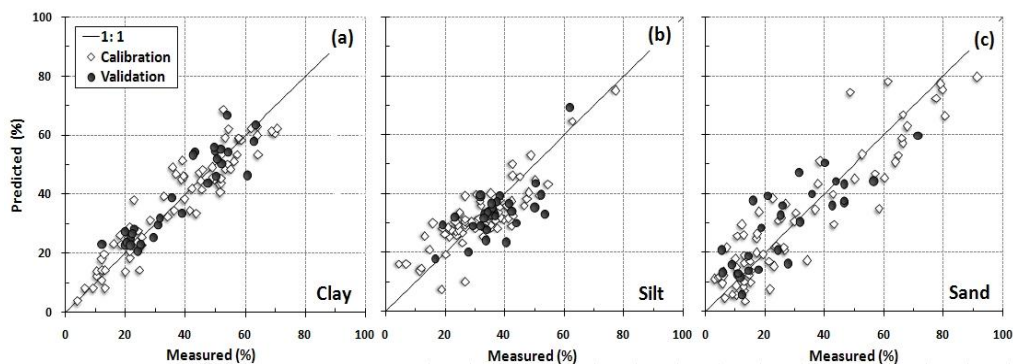


Fig. 5.9 - Riduzione delle bande spettrali attraverso la selezione di lunghezze d'onda "chiave".

Tab. 5.4 - Parametri statistici relativi alla tessitura ottenuti con la tecnica PLSR e 20 “keys wavelengths”

	<i>Calibrazione</i> N = 70				<i>Validazione</i> N = 30			
	R ²	MAD	RMSE	E	R ²	MAD	RMSE	E
Clay	0.88	5.0	6.3	0.881	0.86	4.7	6.0	0.842
Silt	0.69	5.9	7.1	0.691	0.45	6.2	8.2	0.283
Sand	0.84	7.6	9.4	0.844	0.70	7.8	9.5	0.684

**Fig. 5.10 - Diagrammi a dispersione tra valori misurati e predetti delle diverse frazioni granulometriche impiegando la tecnica PLSR e 20 “keys wavelengths”.**

Riferimenti bibliografici

- [1] Ben-Dor, E., Chabrilat, S., Demattê, J.A.M., Taylor, G.R., Hill, J., Whiting, M.L., and Sommer, S. (2009). *Using imaging spectroscopy to study soil properties*. Remote Sensing of Environment, 113, 38-55.
- [2] Brown, D. J., Shepherd K. D., Walsh M. G., Mays M. D., Reinsch T. G. (2006). *Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy*. Geoderma, 132, 273–290.
- [3] Escafadal R., Girard M.C., Courault D. (1989) – *Munsell soil color and soil reflectance in the visible spectral bands of Landsat MSS and TM data*. Remote Sens. Environ. 27, 37–46.
- [4] Hillel D. (1980). *Applications of Soil Physics*. Academic Press Inc.
- [5] Viscarra Rossel RA, Walvoort D.J.J, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO. (2006). *Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties*. Geoderma:131, 59–75.
- [6] Viscarra Rossel RA, Cattle SR, Ortega A, Fouad Y. (2009). *In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis–NIR spectroscopy*. Geoderma, 150, 253–266.
- [7] Clark RN, Roush TL. (1984). *Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications*. Journal of Geophysical Research, 89, 6329–6340.
- [8] Gaffey SJ. (1986). *Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35–2.55 m): Calcite, aragonite and dolomite*. American Mineralogist, 71, 151–162.
- [9] Chabrilat S, Goetz AFH, Krosley L, Olsen HW. (2002). *Use of hyperspectral images in the identification and mapping of expansive clay soils and the role of spatial resolution*. Remote Sensing of Environment, 82, 431–445.
- [10] Leone AP, Calabrò G, Coppola E, Maffei C, Menenti M, Tosca M, Vella M, Buondonno A. (2008). *Prediction of soil properties with VIS-NIR-SWIR reflectance spectroscopy and artificial neural networks. A case study*. Advances in GeoEcology, 39, 689-702.
- [11] Leone AP, Viscarra-Rossel RA, Buondonno A. (2012). *Prediction of Soil Properties with PLSR and vis-NIR Spectroscopy: Application to Mediterranean Soils from Southern Italy*. Current Analytical Chemistry; 8, 283-299.
- [12] MIPAF, Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, (2000). *Metodi di Analisi Chimica del Suolo*. Franco Angeli, ed. Milano.

- [13] McCarty, G.W., Reeves III, J.B., Reeves, V.B., Follett, R.F., Kimble, J.M. (2002). *Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurements*. Soil Science Society of America Journal, 66, 640–646.
- [14] Sorensen, L.K., Dalsgaard, S. (2005). *Determination of clay and other soil properties by near infrared spectroscopy*. Soil Science Society of America Journal, 69, 159–167.
- [15] CAMO Inc. (1998). *The Unscrambler user manual*. CAMO Inc, Corvallis, OR.
- [16] Esbensen, K. H., (2000). *Multivariate data analysis in practice*. Corvallis: CAMO, 598.
- [17] Ehsani M.R., Upadhyaya S. K., Slaughter D. (1999). *A NIR technique for rapid determination of soil mineral nitrogen*. *Precis. Agri.*, 1, 217-234.
- [18] Green A.A., Graig M.D. (1985) – *Analysis of aircraft spectrometer data with logarithmic residuals*. Proc. Airborne Imaging Spectroscopy Workshop, 8-10 April, JPL-Public. 85-41, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 111-119.
- [19] Gomez, C., Lagacherie, P., Coulouma, G., (2008). *Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements*. *Geoderma*, 148, 141–148.
- [20] Huang Z., Turner B.J., Dury S. J., Wallis I. R., Foley W. J. (2004). *Estimating foliage nitrogen concentration from HYMAP data using continuum removal analysis*. *Remote Sens. Environ.*, 93 (1-2), 18-29.
- [21] Bishop, J.L., Pieters, C.M., Edwards, J.O. (1994). *Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite*. *Clay and Clay Minerals*, 42, 702–716.
- [22] Hunt, G.R., Salisbury, J.W. (1970). *Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. I. Silicate minerals*. *Modern Geology*, 1 (4), 283–300.
- [23] Bonfils, P. (1993). *Carte pédologique de France au 1/100000ème. feuille de Lodève*. INRASESCPF.
- [24] Nash, J. E., Sutcliffe, J. V. (1970). *River flow forecasting through conceptual models part I – A discussion of principles*. *Journal of Hydrology*, 10 (3), 282-290.
- [25] Viscarra Rossel, R. A., McGlynn, R. N., and McBratney, A. B. (2006a). *Determining the composition of mineral-organic mixes using UV–Vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy*. *Geoderma* 137, 70–82.
- [26] F. Liu, Y. He, L. Wang (2008). *Determination of effective wavelengths for discrimination of fruit vinegars using near infrared spectroscopy and multivariate analysis*. *Analytica Chimica Acta* 615, 10–17.

- [27] D. Jouan-Rimbaud, B. Walczak, D. Massart, I. Last, K. Prebble. (1995). *Comparison of multivariate methods based on latent vectors and methods based on wavelength selection for the analysis of near-infrared spectroscopic data*. *Analytica Chimica Acta* 304, 285–295.
- [28] H. Martens, M. Martens. (2001). *Multivariate Analysis of Quality- An Introduction*, Wiley,
- [29] Chang C-W, Laird DA. (2002). *Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N*. *Soil Science*, 167(2), 110–116.

Stima delle caratteristiche idrologiche

La caratterizzazione del regime idrico del suolo, attraverso la definizione della SWRC (*Soil Water Retention Curve*), è di fondamentale importanza in numerose applicazioni di carattere idrologico. Sebbene un'ampia gamma di metodi sia stata sviluppata per descrivere le caratteristiche di ritenzione dell'acqua, soltanto le relazioni empiriche indirette, comunemente denominate funzioni di pedotrasferimento (PTFs), permettono attualmente di fornire stime rapide ed economiche delle proprietà idrauliche del suolo. Negli ultimi decenni, diversi studi [1,2,3,4] hanno confermato che la riflettanza spettrale del suolo, nel dominio VNIR (0.4-1.1 μm) e SWIR (1.1-2.5 μm), può rappresentare un efficace strumento alternativo per determinare alcune sue proprietà fondamentali.

Nella presente sezione verranno analizzati i risultati ottenuti in laboratorio applicando un'innovativa procedura sperimentale che, attraverso la definizione di nuove funzioni predittive indicate come spettrofunzioni (*Spectro Transfer Functions*, STFs), mira a valutare l'applicabilità delle informazioni spettrali in ordine ad ottenere stime attendibili delle caratteristiche idrologiche del suolo.

6.1 Relazioni tra spettroscopia VNIR-SWIR (0.35-2.5 μm) e umidità del suolo: richiami teorici ed obiettivi dell'indagine

La spettroscopia VNIR-SWIR è una tecnica che ha dimostrato di avere un grande potenziale per la stima delle proprietà fisiche, chimiche e mineralogiche del suolo [5]. È un

metodo non distruttivo con elevata riproducibilità che richiede solo una piccola quantità di terreno per scopi di misura ed una limitata preparazione dei campioni. Un singolo spettro può quindi essere utilizzato per dedurre molte proprietà del suolo [6]. Inoltre, la tecnica può essere utilizzata sia in laboratorio che in campo. Le misure eseguite con sensori prossimali registrano la quantità di radiazione, in una data lunghezza d'onda λ , riflessa da o emessa dalla superficie del suolo al sensore e permettono di accedere direttamente alle sue caratteristiche su vaste aree e in breve tempo.

Dal momento che i convenzionali metodi di determinazione dell'umidità del suolo richiedono tempi di esecuzione prolungati e sono impraticabili quando applicati su larga scala, stime tempestive e accurate si rendono indispensabili per comprendere e modellare i processi idrologici.

In passato, le tecniche di telerilevamento più sfruttate per caratterizzare il contenuto idrico del suolo si sono concentrate prevalentemente sull'impiego di regioni spettrali afferenti al dominio delle microonde; in questa regione spettrale, infatti, l'umidità esercita un forte controllo sulle proprietà dielettriche del suolo [7,8]. La radiazione a microonde presenta anche il vantaggio di poter penetrare nel terreno ad una profondità dipendente dalla lunghezza d'onda [9,10].

Ciononostante, la risoluzione spaziale possibile con i sensori a microonde non risulta paragonabile a quella dei sensori ottici, dal momento che la dimensione del *footprint* aumenta all'aumentare della lunghezza d'onda ed i costi di acquisizione dei dati risultano attualmente elevati.

Recentemente, diversi studi hanno evidenziato che anche la riflessione della radiazione elettromagnetica dalla superficie del suolo, nelle regioni VNIR (0.4-1.1 μm) e SWIR (1.1-2.5 μm) dello spettro, può essere influenzata dall'umidità.

Come evidenziato da Ben-Dor et al. (1995) [2], la quantificazione dell'umidità attraverso l'impiego di queste lunghezze d'onda risulta ostacolata dalla rilevante variabilità delle proprietà chimiche e fisiche del suolo quali, composizione (minerali primari e secondari), struttura fisica (aggregazione, rugosità superficiale), e condizioni di osservazione (illuminazione e direzione di osservazione).

Il suolo è, infatti, una complessa matrice contenente minerali, acqua, aria e materia organica, a diversi livelli.

La firma spettrale di un suolo è determinata, quindi, dall'intrinseco *scattering* e dalle proprietà di assorbimento dei suoi componenti nonché dal modo con cui sono disposti al suo interno [11].

Generalmente, la regione VNIR è caratterizzata da larghe, sovrapposte e deboli modalità vibrazionali che forniscono le cosiddette caratteristiche di assorbimento di massa. Nella regione visibile, le eccitazioni elettroniche sono i principali processi, quando l'energia della radiazione è elevata [12]. Gli assorbimenti nella regione visibile (0.4-0.78 μm) sono principalmente associati ai minerali che contengono ferro (esempio, *hematite* e *goethite*) [13,14]. Nella regione NIR-SWIR (0.78-2.5 μm) i minerali del suolo hanno distinte impronte spettrali determinate dagli ipertoni dei gruppi funzionali $-\text{OH}$, SO_4 e CO_3 . I minerali argillosi mostrano, invece, assorbimenti predominanti nella regione SWIR a causa della piegatura del legame metallo-OH e delle combinazioni di stiramento del legame O-H [15] (Tab. 6.1).

In condizioni naturali, la composizione minerale e la tessitura del suolo, per un dato luogo, cambiano molto lentamente nel tempo, per cui la riflettanza dipenderà principalmente dalla rugosità superficiale e dall'umidità. La figura 6.1 schematizza le tipiche variazioni di forma della firma spettrale di un suolo in condizioni di basso (A) ed elevato contenuto idrico (B). Quando il contenuto di umidità del suolo aumenta, si osserva generalmente una progressiva riduzione dell'intensità della riflettanza, nell'intero spettro elettromagnetico, da 0.4 a 2.5 μm (riduzione di albedo), ed una negativa tendenza nella curva spettrale che inizia a 1.5 μm , rispetto ai suoli meno idratati [16].

Varie forme di acqua assorbono fortemente nel vicino infrarosso influenzando la forma delle firme spettrali. Le bande di assorbimento dominanti dell'acqua sono centrate intorno a 1.4-1.9 μm . Entrambe queste bande, sono legate all'acqua di idratazione e di cristallizzazione presente nel reticolo cristallino dei minerali del suolo. Bande di assorbimento più deboli sono presenti a 0.97, 1.2 e 1.78 μm [17] (Fig. 6.1).

In considerazione di quanto precedentemente evidenziato, è possibile concludere che la presenza di umidità influenza la stima delle proprietà spettrali del suolo. Dato che le firme spettrali sono correlate alle diverse *features* di assorbimento, i segnali relativi ad un dato componente possono sovrapporsi con i segnali generati dall'acqua e dagli altri attributi del suolo, e quindi ostacolare la sua quantificazione. A ciò si aggiunga che, le bande di assorbimento dell'acqua sono correlate alle frequenze vibrazionali del gruppo ossidrilico.

Tab. 6.1 – Bande di assorbimento assegnate ai vari componenti del suolo (acqua; legami di stretching e bending del gruppo –OH; minerali argillosi e ossidi di ferro) e loro intensità

Dominio spettrale	Componenti del suolo			Bande (nm)	Tipo di interazione	Intensità				
	Ossidi di Ferro	Gruppi funzionali o molecole	Minerali argillosi							
VIS	Goethite FeOOH			435	SET	Forte				
				480	EPT					
				650	SET					
	Hematite Fe ₂ O ₃			445	SET	Forte				
				530	EPT					
				650	SET					
NIR	Goethite FeOOH			915	SET					
				885	SET					
	Hematite Fe ₂ O ₃	H ₂ O (absorbed water)			986	2ν _{w3} + ν _w	Molto debole			
					1135	ν _w + ν _{w3}	Debole			
					O-H + H ₂ O + Al-OH			1400	2ν _{OH} + d _{OH} ⁺ ν _w (absorbed) + 2d _w ⁺ 2ν _{AlOH} ⁺ ν _w (hydration) + ν _{w3}	Forte
								H ₂ O		
		Caolinite [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂]		2200	ν _{OH} + d _{OH} ⁺ d _{AlOH}					
		CO ₃ ⁻²		2300 - 2350	3ν _{C-O}	Forte				

Nomenclatura

Esempio

SET

Single-electron transitions

EPT

Electron pair transition

Stretching and bend vibrations

ν_{OH} + δ_{OH}

Absorbed water overtone bend vibrations

2δ_w

Stretching vibrations of absorbed water

ν_w

Asymmetric stretching vibration in absorbed water

ν_{w3}

Overtone stretching vibrations C-O group

3ν_{C-O}

Source: mod. da M.L. Whiting et al.(2004) rif. [24]

Ulteriori distorsioni possono dipendere anche dalla presenza di sostanza organica che presenta picchi di assorbimento riconducibili a diversi gruppi funzionali, tra cui il gruppo –OH. I componenti attivi della materia organica presentano generalmente assorbimenti caratteristici intorno a 1.93 μm . Le forti bande di assorbimento dell'acqua a 1.4 e 1.9 μm possono pertanto mascherare i picchi associati con i gruppi funzionali organici.

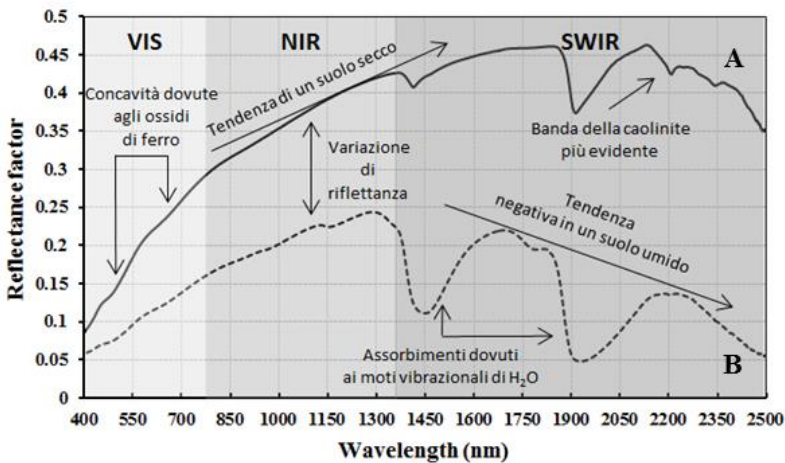


Fig. 6.1 – Firme spettrali di un campione di suolo a differenti contenuti idrici volumetrici (θ). Le lettere (A) e (B) si riferiscono ai dati spettrali (curve) con diverse caratteristiche e con differenti livelli di umidità: “A” firma spettrale del campione essiccato all’aria; “B” firma spettrale del campione allo stato saturo.

L’influenza del contenuto di umidità sulla forma delle firme spettrali ha da sempre rappresentato un serio inconveniente per le operazioni di misura delle proprietà del suolo. Le differenze in albedo, associate alle variazioni del contenuto di acqua libera, possono essere spiegate in termini di cambiamento dell’indice di rifrazione. Quando il mezzo circostante le particelle di terreno cambia da aria ad acqua, un contrasto più basso viene generalmente osservato. L’indice reale di rifrazione per le particelle di acqua e di suolo è simile, di conseguenza un terreno bagnato si avvicina ad un corpo otticamente omogeneo, in termini di rifrazione. La trasmissione di radiazione attraverso i terreni bagnati risulterà quindi maggiore rispetto ai terreni secchi [18]. L’effetto dell’umidità può anche essere osservato nella regione spettrale del visibile quando il terreno assume tonalità più scure all’aumentare del contenuto di umidità.

Gli effetti dell'umidità del suolo sugli spettri VNIR-SWIR sono stati indagati in parecchi studi [19,20,21,22]. Le misurazioni sono state condotte prevalentemente in laboratorio, dove l'ambiente controllato e l'effetto spettrale esercitato dall'umidità del suolo possono essere facilmente isolati da potenziali covariabili (differenti caratteristiche chimiche e fisiche del suolo) [20,23,24]. A differenza delle proprietà fondamentali del suolo, per le quali la quantificazione può essere dedotta direttamente dalle misure spettrali, individuando le caratteristiche *features* di assorbimento, le covariabili succitate possono rendere più onerosa la determinazione del contenuto idrico.

Nella maggior parte di queste ricerche i risultati sono coerenti e mostrano una diminuzione dell'albedo causata dal maggiore contenuto di umidità, come rilevato da diversi autori [3,16,17,25] che riportano una diminuzione della riflettanza del suolo con l'incremento del contenuto di acqua.

Sebbene un vasto corpo di ricerche sia stato condotto per caratterizzare il contenuto idrico del suolo, pochi studi sono stati indirizzati alla descrizione ed alla stima delle sue proprietà di ritenzione attraverso la riflettanza spettrale. Per molti anni, la caratterizzazione accurata e la stima della SWRC (*Soil Water Retention Curve*) hanno rappresentato un importante obiettivo di ricerca.

La valutazione della qualità fisica del suolo e la simulazione dei processi idrologici hanno pertanto motivato la ricerca di modelli empirici per la stima delle proprietà idrauliche e, in particolare, della curva di ritenzione idrica che lega l'umidità volumetrica, θ , al potenziale di pressione, h del suolo [26].

Attualmente, tali proprietà idrauliche vengono descritte da funzioni statistiche, note come funzioni di pedotrasferimento (PTFs). Il concetto di PTF indica una relazione, di natura prevalentemente empirica, che consente di desumere, attraverso semplici equazioni regressive, una determinata proprietà del suolo da altre grandezze di più agevole, economica e routinaria determinazione, quali la tessitura, la densità apparente ed il contenuto di sostanza organica [27].

Tuttavia, l'applicazione di una PTF a tipi pedologici diversi da quelli utilizzati per il suo sviluppo, oltre a richiedere database di grandi dimensioni e numerose variabili in ingresso, può dar luogo a risultati poco realistici.

Inoltre, poiché i convenzionali modelli empirici di caratterizzazione e stima della SWRC prendono in considerazione solo un limitato numero di variabili esplicative statiche e, di conseguenza, possono cogliere con difficoltà il comportamento dinamico intrinseco del suolo conseguente alle variazioni del suo contenuto idrico, rimane di notevole interesse valutare in che modo l'inclusione di variabili ausiliarie potrebbe risultare più opportuna nella descrizione delle caratteristiche idrologiche.

Alla luce di queste considerazioni, l'attività sperimentale, condotta in laboratorio, è consistita prevalentemente in un approfondimento metodologico e in una verifica applicativa della spettroscopia VNIR-SWIR, finalizzata alla caratterizzazione del contenuto idrico del suolo attraverso la definizione della SWRC con misure spettrali.

In particolare, sono stati esaminati i cambiamenti in albedo associati alle variazioni di umidità del suolo, da valori prossimi alla saturazione a valori corrispondenti allo stato secco, per differenti lunghezze d'onda e per una gamma di suoli a prevalente tessitura sabbiosa. Queste analisi sono state successivamente sfruttate per valutare un approccio metodologico analogo a quello impiegato per lo sviluppo delle tradizionali funzioni di pedotrasferimento (PTFs), impiegando alcune caratteristiche spettrali come variabili predittive. Le nuove funzioni predittive, denominate spettrofunzioni (*Spectro Transfer Functions*, STFs), hanno permesso di ricavare i parametri α , n , θ_s , θ_r del modello di van Genuchten (1980) [28] e di stimare indirettamente le corrispondenti SWRC.

6.2 Sviluppo di un modello predittivo per la caratterizzazione del regime idrico del suolo: stato dell'arte e approcci impiegati per la modellizzazione degli spettri VNIR-SWIR (0.35-2.5 μm)

Nel corso degli ultimi decenni, l'attenzione della comunità scientifica si è focalizzata sullo sviluppo di relazioni funzionali tra il contenuto d'acqua e la riflettanza spettrale nella regione VNIR-SWIR (0.35-2.5 μm) dello spettro elettromagnetico.

Per gli studi ambientali, la possibilità di disporre rapidamente di dati relativi all'umidità del suolo è altamente desiderabile. Le informazioni relative al contenuto di umidità si rendono indispensabili, ad esempio, per le modellizzazioni dei fenomeni erosivi e, soprattutto negli ambienti più aridi del mondo, la conoscenza di questo parametro fisico può contribuire al rilevamento dei processi degradativi del suolo.

In secondo luogo, quando si rendono necessarie misure ad alta risoluzione spettrale, per la determinazione delle proprietà di copertura del suolo (composizione mineralogica, tipo di suolo), la presenza dell'umidità può influenzare fortemente la riflessione e pertanto incidere sulla precisione del rilevamento. Le stime del contenuto idrico attraverso le misure di riflettanza, eseguite prima di quantificare il parametro di interesse, possono quindi rivelarsi un'utile strategia per considerare la sua influenza e ridurre il suo effetto sulle informazioni acquisite.

Gli studi per la calibrazione e lo sviluppo di modelli idrologici, a diverse scale, costituiscono un ambito di ricerca innovativo del *proximal soil sensing* e rivestono particolare interesse applicativo.

La maggior parte dei metodi di stima dell'umidità del suolo, attraverso misure spettrali, è basata sul fatto che l'incremento di umidità determina, fino ad un certo livello, una diminuzione dei valori di riflettanza sull'intero spettro VNIR-SWIR. Diversi studi hanno analizzato le relazioni fra riflettanza e grado di idratazione dei suoli, notando il già menzionato inscurimento dovuto al complessivo decremento in albedo. La spiegazione proposta per descrivere questo fenomeno, comunemente osservato, si fonda su diverse ipotesi teoriche. Nel modello proposto da Angstrom (1925) [29], la rugosità superficiale porta alla riflessione diffusa, e quindi alla riflessione interna totale all'interfaccia liquido-aria del film sottile di liquido che copre la superficie. Questa riflessione, a causa delle interazioni multiple della luce con le particelle di suolo, incrementa la probabilità di assorbimento della luce da parte della superficie rendendola più scura.

Il modello di Angstrom è stato successivamente esteso da altri studi che impiegavano, come misure di riferimento, le firme spettrali dei campioni di suolo alla stato secco [21]. In queste ricerche [20,21,23], il tipo di terreno doveva quindi essere conosciuto prima di applicare il modello di stima, al fine di selezionare lo spettro del campione di riferimento più idoneo. In generale, gli approcci per la caratterizzazione del regime idrico del suolo possono essenzialmente ricondursi a due impostazioni fondamentali: approcci di riflettanza *a banda singola* e approcci di riflettanza *a banda multipla*.

Nel primo caso, i modelli si basano sui valori di una singola banda di riflettanza. Le caratteristiche specifiche dei diversi terreni investigati sono prese in considerazione per quanto riguarda la *relatività*, cioè il rapporto tra la riflettanza misurata e la riflettanza del campione di riferimento, corrispondente alle condizioni deidratate.

In laboratorio, l'applicazione di questo approccio ha fornito prestazioni migliori considerando, nello sviluppo dei modelli predittivi, la banda di assorbimento dell'acqua intorno a 1.9 μm .

La determinazione dei valori di riflettanza relativi implica anche che, per ogni tipo di terreno analizzato, si possa disporre dello spettro del campione di riferimento acquisito in condizioni asciutte. Ogni ulteriore stima dell'umidità del terreno basata su questo approccio richiede pertanto l'esistenza di uno spettro di riferimento e di un'accurata misura della riflettanza.

Mentre i precedenti metodi sono basati su singoli valori di riflettanza, i metodi spettroscopici attualmente impiegati richiedono, per la loro implementazione, un insieme di valori di riflettanza multipli, in modo da sfruttare l'elevata dimensionalità spettrale. Generalmente l'incorporazione di più bande rende i modelli di regressione più robusti contro le variabili che riducono il rapporto segnale-rumore, in quanto i valori di misurazione assoluti possono essere messi in relazione tra loro, riducendo l'effetto complessivo dell'albedo. Al contrario dei modelli di riflettanza a banda singola, questi approcci non dipendono da informazioni a priori (cioè dai corrispondenti spettri acquisiti allo stato secco). Poiché alcune regioni dello spettro sono più sensibili di altre ai cambiamenti delle proprietà del substrato, il correlare parti sensibili a parti invariati dello spettro è un approccio possibile, implementato sotto forma di diversi tipi di combinazioni di bande (ad esempio rapporti, indici o gradienti). L'approccio di Bogrekeci e Lee (2004) [30] utilizza una combinazione di diverse lunghezze d'onda (0.34 μm 1.45 μm e 1.94 μm) per stimare l'umidità del suolo.

Bryant et al. (2003) [31] hanno applicato l'indice WISOIL, definito come rapporto tra le lunghezze d'onda a 1.45 e a 1.30 μm . Tuttavia si rendeva necessario normalizzare questa stima rispetto allo spettro di riferimento del corrispondente terreno secco.

La misura della pendenza, tra i valori di riflettanza intorno alle bande di assorbimento armonico dell'acqua, ha permesso di quantificare adeguatamente l'umidità del terreno in condizioni di laboratorio. Weidong et al. (2003) [32] hanno proposto un metodo, in cui veniva calcolata la derivata prima come differenza di riflettanza tra due bande consecutive. Questo approccio è stato poi generalizzato misurando la differenza di riflettanza tra due bande arbitrarie per tutte le combinazioni di lunghezza d'onda; ciò ha permesso di stabilire una regressione lineare tra queste differenze ed i valori di umidità del suolo.

Il metodo impiegato ha generato correlazioni migliori rispetto all'approccio che considerava le riflettanze relative e il calcolo delle derivate.

In studi più recenti, alcuni autori hanno registrato significativi progressi verso un uso ottimale delle informazioni fornite dagli spettri.

Approcci di tipo gaussiano sono stati applicati con successo per la deconvoluzione delle bande di assorbimento dei minerali [33,34]. Nell'ambito degli studi finalizzati alla determinazione dell'umidità del terreno, Whiting et al. (2004) [24] hanno proposto l'impiego di una funzione gaussiana, inversa alla parte dello spettro SWIR, e hanno chiamato questo approccio *Soil Moisture Gaussian Model* (SMGM).

La caratteristica principale di questo approccio è la valutazione di tutta la porzione SWIR dello spettro prendendo in considerazione la diminuzione di riflettanza che si registra verso la banda di assorbimento dell'acqua a 2.8 μm . Parametri specifici della funzione, come l'area sotto la curva risultante, sono stati successivamente correlati con la percentuale di umidità del terreno. Attraverso approcci non parametrici, altri autori hanno diretto la loro ricerca verso la caratterizzazione delle proprietà idrauliche impiegando la riflettanza spettrale. Thine et al. (2004) [35] hanno caratterizzato la degradazione del suolo usando relazioni tra riflettanza spettrale e proprietà idrauliche, nella regione VNIR, e impiegando la tecnica PLSR. Tramite la calibrazione degli spettri di riflettanza nel dominio SWIR ed usando la tecnica PLSR, Janik et al. (2007) [36] hanno stimato il contenuto di umidità del suolo a differenti potenziali di suzione del suolo.

Sebbene la spettroscopia possa considerarsi un affidabile predittore delle proprietà fondamentali del suolo, la stima di proprietà secondarie dipendenti dalla struttura, come la ritenzione dell'umidità volumetrica, può risultare complessa in quanto il comportamento spettrale dei suoli è influenzato dalle loro caratteristiche fisiche, chimiche e mineralogiche. Le ricerche finora condotte, tuttavia, incontrano difficoltà nel trovare robuste *features* di assorbimento correlabili con l'umidità, a causa dell'elevata eterogeneità naturale dei suoli.

In considerazione di quanto precedentemente discusso, questo studio intende compiere un primo passo verso la ricerca di un modello solido, comprensibile e facilmente applicabile in laboratorio per la stima delle proprietà idrauliche del suolo.

Il metodo applicato, esplorando le variazioni in albedo corrispondenti a due stati di umidità del suolo (secco e saturo), analizza l'intera risoluzione delle firme spettrali (VNIR-SWIR, 0.4-2.5 μm) nel tentativo di individuare i parametri di riflettanza relativa idonei allo

sviluppo di specifiche spettrofunzioni (STFs), in ordine a ricavare i parametri del modello di van Genuchten (α , n , θ_s e θ_r) necessari a determinare le curve di ritenzione dei corrispondenti campioni di suolo investigati. Il seguente diagramma riproduce la sequenza di operazioni fondamentali da compiere in laboratorio per le diverse metodologie impiegate (convenzionale e sperimentale).

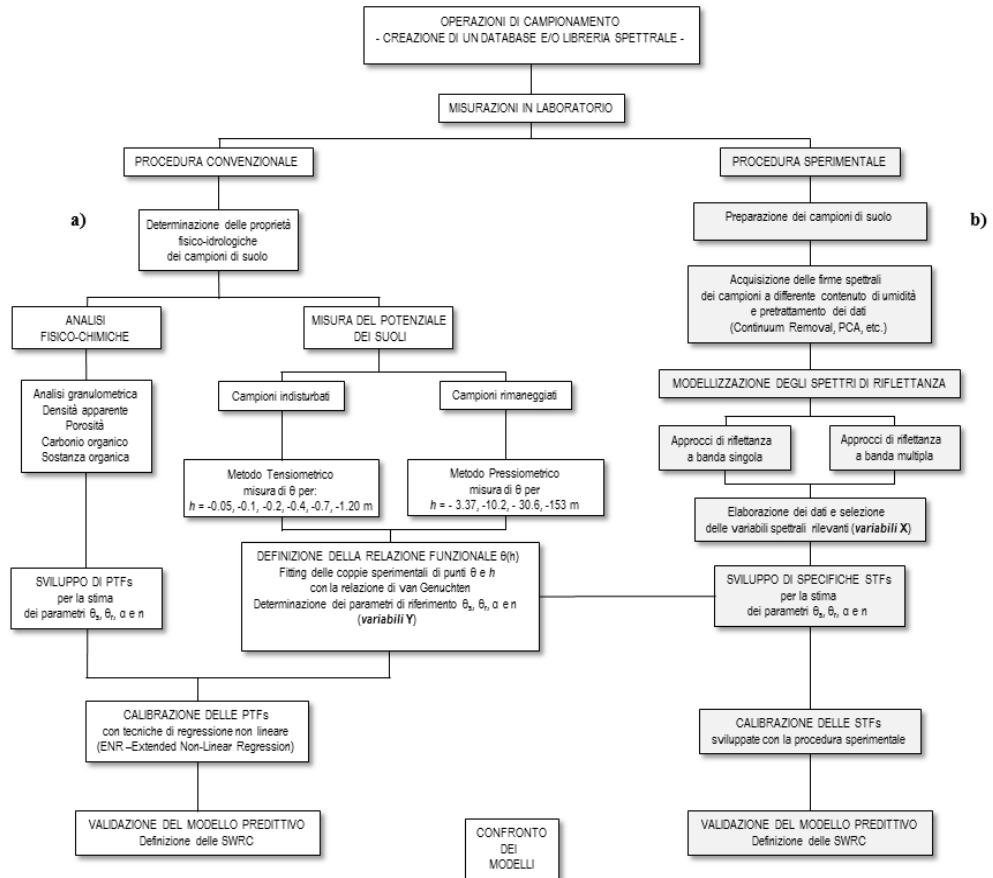


Fig. 6.2 –Determinazione delle caratteristiche idrologiche dei suoli attraverso misurazioni in laboratorio: a) analisi dei campioni di suolo con procedura convenzionale (i dati impiegati nella presente indagine sono stati acquisiti nell’ambito del progetto MONIDS – “*Monitoraggio e modellizzazione della dinamica dei nitrati nel suolo*”); b) procedura sperimentale per la caratterizzazione del regime idrico del suolo tramite misure spettrali.

6.3 Attività sperimentale: metodologie impiegate, risultati e loro analisi

6.3.1 Proprietà dei suoli *Dirillo*

Lo sviluppo di specifiche spettrofunzioni (STFs), necessarie a desumere i parametri della relazione funzionale $\theta(h)$, è stato effettuato con riferimento ad un dataset di 22 suoli siciliani (suoli del sito di campionamento *Dirillo* del database originale) caratterizzati da una tessitura prevalentemente sabbiosa (Fig. 6.3). Le indagini sperimentali, che hanno consentito la caratterizzazione dei suddetti suoli, sono state condotte presso il laboratorio di Idrologia Agraria del Dipartimento S.A.F., nell'ambito di specifiche ricerche [37].

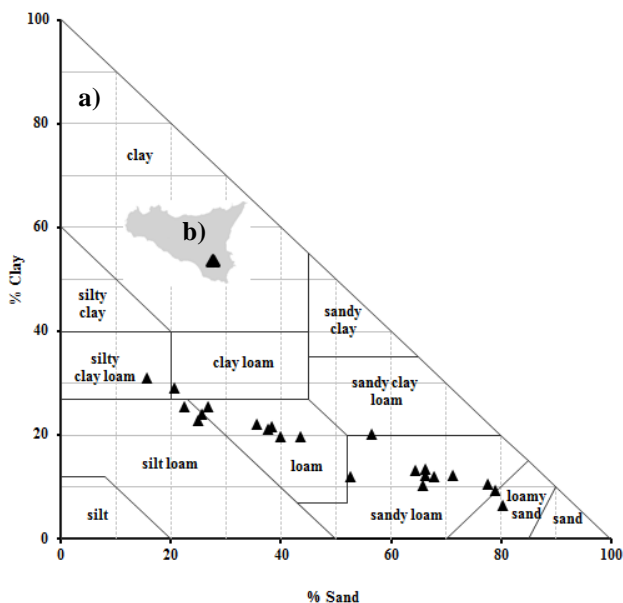


Fig. 6.3 - Tessitura dei suoli del data set *Dirillo* secondo la classificazione USDA (a) e posizione geografica del sito di campionamento (b).

I suoli *Dirillo* sono caratterizzati da un discreto assortimento granulometrico (Tab. 6.2). Il contenuto in peso di argilla varia fra 6.48% e 30.86%, il contenuto di limo fra 11.69% e 53.43% e quello di sabbia fra 15.70% e 80.49%. I 22 campioni di suolo ricadono in 6 delle 12 classi di tessitura dell'USDA. In particolare, le classi più rappresentate sono quelle dei suoli franco-sabbiosi e dei suoli franco-limosi. Solo uno dei campioni è classificato come franco-argilloso.

Tab. 6.2 – Statistica descrittiva delle principali proprietà fisico-chimiche dei suoli *Dirillo*

	Argilla %	Limo %	Sabbia %	Bulk density ρ_b [Mg m ⁻³]	S.O. %	Classificazione USDA
Suoli Dirillo (n=22)						
Min	6.48	11.69	15.70	1.17	0.16	Silty clay loam -
Max	30.86	53.43	80.49	1.69	2.41	Clay loam - Loam
Media	17.89	32.96	49.14	1.37	1.35	-Silt loam - Sandy
Deviazione standard	6.96	14.71	21.27	0.13	0.70	loam - Loamy
C.V. %	0.39	0.45	0.43	0.10	0.52	sand

Per questi suoli, i valori del contenuto idrico θ (L³L⁻³), corrispondenti a prefissati valori del potenziale di pressione, h (L), sono stati determinati con metodo tensiometrico e con metodo pressimetrico. Nel primo caso, i campioni di suolo indisturbato (diametro 0.08 m e altezza 0.05 m) sono stati preliminarmente saturati per risalita capillare all'interno di un'apposita installazione e sottoposti in successione ai seguenti valori del potenziale di pressione: $h = -0.05, -0.1, -0.2, -0.4, -0.7, -1.20$ m. Al termine degli esperimenti, sugli stessi campioni di suolo non rimaneggiato, è stata determinata la densità apparente del suolo secco, ρ_b . La porosità ϕ , è stata calcolata da ρ_b assumendo un valore della densità delle particelle di suolo pari a 2.65 Mg m⁻³.

I valori di θ corrispondenti ai potenziali $h = -3.37, -10.2, -30.6$ e -153 m sono stati invece determinati all'interno di camere a pressione [38] utilizzando terreno rimaneggiato ($d \leq 2$ mm) compattato all'interno di cilindri di diametro 0.05 m ed altezza 0.01 m al valore della densità apparente, ρ_b , misurata sui campioni indisturbati di suolo.

Per rappresentare la curva di ritenzione idrica dei campioni di suolo e quindi adattarla alle coppie di punti sperimentali $\theta(h)$ così determinati, è stata utilizzata la relazione di van Genuchten (1980) [28]:

$$\theta = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left(1 + |\alpha h|^n\right)^{-m} \quad (6.1)$$

in cui θ_s (L³L⁻³) e θ_r (L³L⁻³) sono parametri di scala che rappresentano, rispettivamente, il contenuto idrico del suolo a saturazione ed il contenuto idrico residuo, α (L⁻¹) è un parametro di scala del potenziale e n (-) e m (-) sono due parametri di forma. I parametri di forma sono generalmente controllati dalla tessitura del suolo, mentre i parametri di scala sono legati alla proprietà strutturali del suolo [39].

L'uso dell'equazione (6.1) per la descrizione dei processi idrologici richiede, pertanto, l'identificazione di quattro parametri incogniti che viene generalmente effettuata adattando la (6.1) ai valori misurati $\theta(h)$ mediante tecniche di ottimizzazione non-lineare [40,41,42,43]; in particolare la (6.1) è stata adattata alle coppie di punti sperimentali $\theta(h)$ utilizzando il codice RETC [44]. I valori dei parametri α , n , θ_s e θ_r sono stati ottimizzati senza imporre vincoli all'intervallo di variazione dei valori fisicamente ammissibili ($\alpha > 0$, $\theta_s > 0$, $\theta_r > 0$, $n > 1$). Nei casi in cui l'ottimizzazione simultanea dei quattro parametri ha condotto a valori stimati del parametro θ_s maggiori della porosità del suolo, l'ottimizzazione è stata ripetuta ponendo $\theta_s = \phi$.

I parametri dell'equazione di van Genuchten ottenuti al termine della procedura descritta sono stati impiegati come parametri di riferimento nelle successive fasi di elaborazione e sviluppo delle spettrofuzioni (STFs).

6.3.2 Stima delle caratteristiche idrologiche con la procedura sperimentale

Prima dell'acquisizione delle firme spettrali, particolare attenzione è stata dedicata alla fase preliminare di preparazione del suolo. Come evidenziato da Bishop et al. (1994) [45], la geometria superficiale e la spaziatura tra i pori possono influenzare lo *scatter* e l'albedo dei campioni di suolo, pregiudicando l'attendibilità delle misure.

Sono state dapprima acquisite le firme spettrali dei campioni di suolo allo stato secco; in ordine al set up allestito per le misure, i campioni di suolo setacciati sono stati confezionati in celle circolari nere (5 cm di diametro e 1 cm di profondità) e livellati con il bordo di una spatola per ottenere una superficie liscia ma non speculare. Le misure di riflettanza bi-direzionale, nella regione VNIR-SWIR (0.35-2.5 μm), sono state eseguite impiegando uno spettroradiometro portatile ASD FieldSpec-Pro. Sono state utilizzate due sorgenti luminose (Lowel Light Pro, con JCV 14,5 lampada alogena V-50WC) posizionate nello stesso piano, sotto un angolo di illuminazione di 45° e distanti 20 cm.

Questa particolare configurazione è stata scelta al fine di limitare l'influenza della rugosità del suolo, minimizzando la frazione soggetta ad ombra. L'apparato ottico e l'installazione predisposta per le misure è analoga a quella impiegata nella precedente sperimentazione (§ 5.2 - Fig. 5.2).

La riflettanza è stata calibrata con un pannello bianco di riferimento (*Spectralon Diffuse Reflectance Panel*) prima di ogni misura, e per ciascun campione di suolo i dati di riflettanza sono stati generati da una media aritmetica di 60 misure replicate. Dopo aver misurato la riflettanza dei campioni essiccati, è stata aggiunta lentamente acqua deionizzata sul lato inferiore dei contenitori in modo da ottenere, per risalita capillare, una completa saturazione dei suoli; quindi si è proceduto all'acquisizione delle firme spettrali. Durante l'intero processo di misurazione, i campioni sono stati mantenuti il più possibile indisturbati.

Le firme spettrali dei campioni di suolo acquisite in laboratorio, nelle due diverse condizioni di umidità (campioni essiccati all'aria e campioni allo stato saturo), sono rappresentate nella figura 6.4.

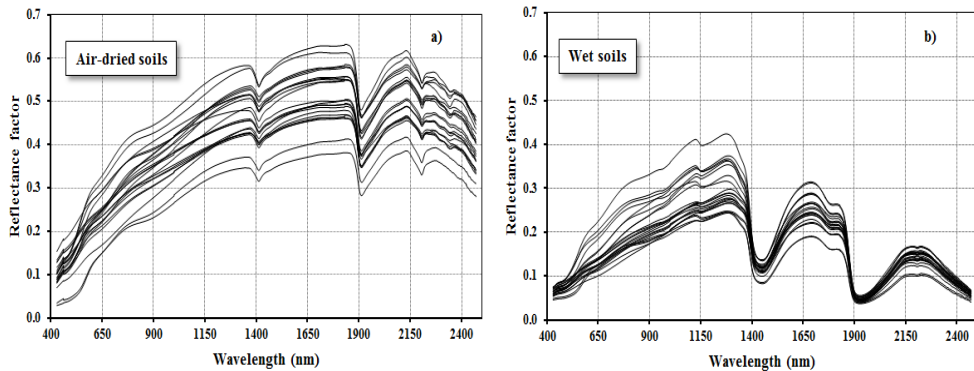


Fig. 6.4 - Spettri di riflettanza dei campioni di suolo *Dirillo* ($n = 22$) misurati in laboratorio. Differenti livelli di umidità: dalla condizione di essiccazione all'aria (a) alla condizione di saturazione (b).

Gli spettri dei campioni di suolo allo stato deidratato ed allo stato saturo hanno mostrato la tipica forma di base descritta da altri autori [16,20], con evidenti *features* di assorbimento intorno a 1.4, 1.9 e 2.2 μm . Significative variazioni in queste tre bande di assorbimento sono state osservate tra i diversi campioni di suolo ed in funzione del diverso contenuto di umidità. Le regioni spettrali corrispondenti alle tre menzionate bande di assorbimento, infatti, possono essere caratteristiche di uno specifico tipo di suolo e quindi possono essere collegate con il tipico comportamento di ritenzione idrica del terreno. Il cambiamento generale in ampiezza è in gran parte osservabile nel vicino infrarosso.

Varie forme di acqua assorbono fortemente nella regione (SWIR, 1.4-2.5 μm) influenzando la forma delle firme spettrali. Nell'infrarosso ad onde corte, si verificano significativi cambiamenti nelle curve spettrali che sono direttamente associati all'incremento di umidità, come evidenziano le caratteristiche bande di assorbimento dell'acqua centrate intorno a 1.4 e 1.9 μm . In queste lunghezze d'onda, le *features* di assorbimento mostrano un'ampia e profonda concavità rispetto ai suoli essiccati all'aria.

Questo è dovuto alle transizioni armoniche e di combinazione delle tre fondamentali frequenze vibrazionali della H_2O ; stiramento simmetrico e asimmetrico O-H e curvatura del legame O-H [46]. Contrariamente alle bande di assorbimento dell'acqua, non segue la stessa tendenza, la banda di assorbimento a 2.2 μm , considerata tipica di minerali argillosi come la caolinite e che si presenta come un piccolo gradino ("*stairstep*") negli spettri dei suoli non idratati. Nei suoli umidi questa banda di assorbimento appare meno pronunciata e difficilmente visibile. Come evidenziato da Lindeberg e Snyder (1972) [47], questa caratteristica indica che le molecole di acqua possono mascherare l'effetto della banda a 2.2 μm .

Una possibile spiegazione del comportamento osservato, può essere fornita considerando i cambiamenti che intervengono al variare delle condizioni di umidità.

E' noto che, la riflettanza totale R_t di un mezzo è data dalla somma di due componenti: riflettanza speculare R_s e riflettanza volumetrica R_v , intendendo con R_s la somma dei fotoni riflessi alla superficie delle particelle e con R_v la somma di tutta la radiazione riflessa dopo aver attraversato le particelle del mezzo.

Il relativo ammontare di R_s e R_v nella riflettanza totale è determinato, da una parte, dalle proprietà ottiche (indici di assorbimento e di rifrazione) e geometriche (dimensione e forma) delle particelle, e dall'altra, dalle proprietà del mezzo circostante [48].

Passando dallo stato "*air-dried*" allo stato "*water-saturated*", lo spazio dei pori (micro e macroporosità) viene progressivamente riempito dall'acqua; ciò si evince esaminando una qualsiasi curva di ritenzione idrica del suolo. Procedendo da potenziali matriciali relativi allo stato "*air-dried*" a potenziali di ≈ 15 bar, generalmente corrispondenti al punto di ingresso dell'aria nei micropori, soltanto una parte della microporosità sarà occupata da acqua. In questo caso, la radiazione incidente incontrerà una superficie liquida e poiché la riflettanza dell'acqua è molto bassa, la radiazione totale riflessa da parte del suolo diminuirà.

Inoltre, prima che la radiazione venga riflessa indietro incontrerà diversi tipi di interfacce; aria-suolo, aria-acqua e acqua-suolo. La riflessione, in corrispondenza di queste superfici, diminuirà la riflettanza diffusa. Per bassi valori del potenziale di suzione, le particelle di suolo risulteranno rivestite da film di acqua di spessore crescente ed in queste condizioni si ridurrà il numero di interfacce incontrate dalla radiazione. In definitiva, l'ammontare relativo di R_s o di R_v dipenderà dalle variazioni conseguenti alla riflessione alle interfacce del mezzo. In linea generale, si nota che nella regione visibile (0.4-0.7 μm), la forma della firma spettrale dei suoli umidi non cambia molto, e ciò corrisponde alla percezione che il suolo bagnato è scuro ma essenzialmente dello stesso colore del suolo secco.

In effetti, esistono cambiamenti spettrali nel visibile, non del tutto marginali. In questa regione dello spettro elettromagnetico, la risposta dei suoli, risulta modulata, oltre che dall'indice di rifrazione del mezzo circostante (aria/acqua), anche dalle caratteristiche bande di assorbimento (regioni del rosso, verde e blu) degli ossidi ed ossidrossidi di ferro. In particolare, nella regione blu, le bande di assorbimento della *goethite* (FeOOH) sono tali da determinare un incremento della componente volumetrica della riflettanza R_v , ed un generale aumento della riflettanza totale R_t quando il mezzo circostante cambia da aria ad acqua. Un andamento opposto si verifica nella regione del rosso per la presenza di *hematite* (Fe_2O_3); in questa regione dello spettro prevale la componente speculare della riflettanza R_s , e si registra una diminuzione della riflettanza totale R_t [49] (Fig. 6.5).

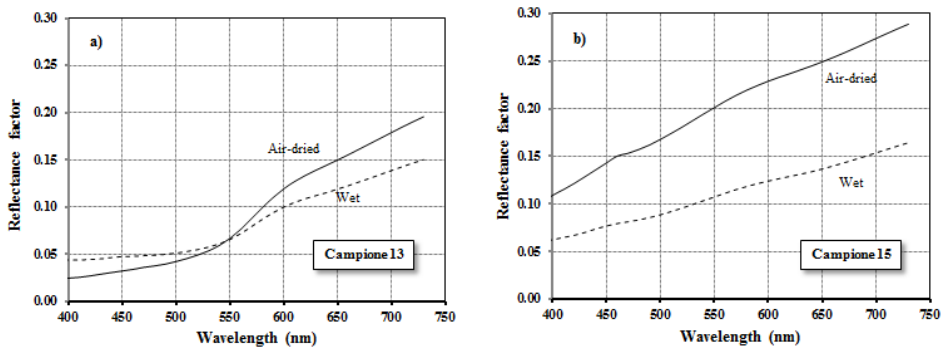


Fig. 6.5 – Effetto del diverso contenuto di ossidi ed ossidrossidi di ferro sulla risposta spettrale dei campioni di suolo alle differenti condizioni di umidità: a) suolo con un alto contenuto in ossidi di ferro (*hematite* Fe_2O_3); b) suolo con un alto contenuto in ossidrossidi di ferro (*goethite* FeOOH). Si noti che questo comportamento lunghezza d'onda-dipendente della riflettanza dei suoli umidi per effetto degli ossidi ed ossidrossidi di ferro dà origine ad un incrocio degli spettri situato nella regione visibile (verde) ed uno spostamento dei minimi di riflettanza, intorno a 540 nm, verso lunghezze d'onda maggiori.

Al fine di individuare le variabili predittrici (*variabili indipendenti X*) necessarie allo sviluppo delle spettrofuzioni (STFs), sono state impiegate tre tipologie di informazione spettrale, per la modellizzazione degli spettri di riflettanza acquisiti nelle due diverse condizioni di umidità: valori medi di riflettanza *relativa* per selezionate bande d'onda (ΔR); area sottesa dalle principali bande di assorbimento armonico dell'acqua (A) calcolata con la tecnica CR e indici di forma (pendenza) (ΔdR), ottenuti come differenza fra i valori della derivata prima delle curve spettrali dei suoli a differente contenuto idrico, misurati per specifiche lunghezze d'onda in corrispondenza delle bande di massimo assorbimento dell'acqua (Fig. 6.6).

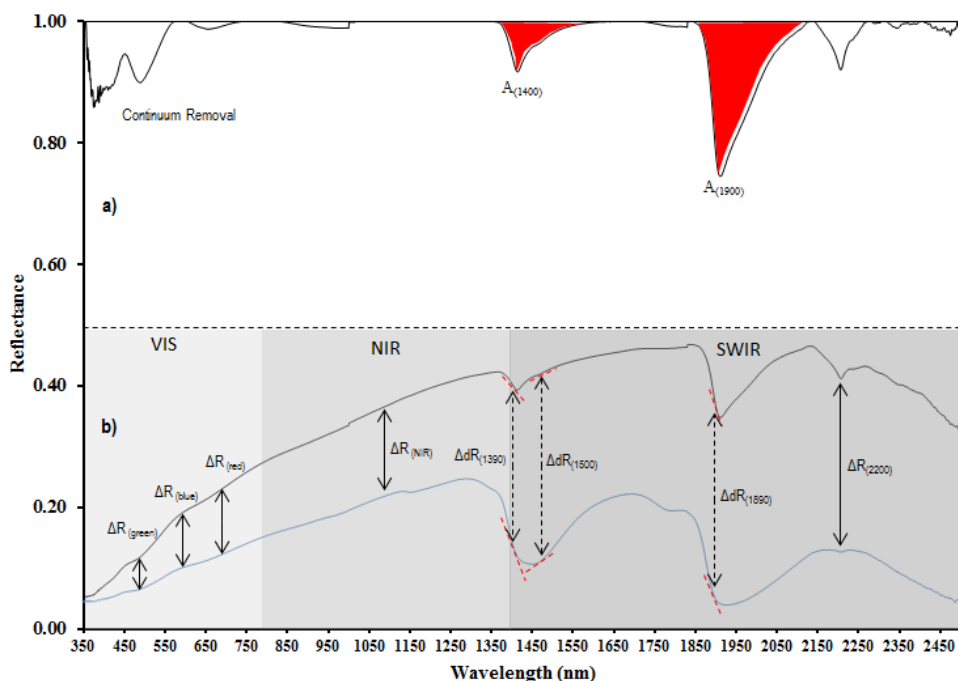


Fig. 6.6 – Acquisizione delle firme spettrali dei campioni di suolo a differente contenuto di umidità (campioni essiccati all'aria e campioni allo stato saturo) e pretrattamento dei dati per l'estrazione delle informazioni di interesse: a) caratterizzazione delle bande di maggior assorbimento dell'acqua con tecnica del *Continuum Removal* – in rosso le aree sottese dalle principali bande di assorbimento armonico dell'acqua $A_{(1400)}$ e $A_{(1900)}$, impiegate come variabili predittrici (*variabili X*); b) modellizzazione degli spettri di riflettanza ed indicazione dei parametri di riflettanza *relativa* (ΔR) e degli indici di forma (ΔdR) delle curve spettrali utilizzati per la stima dei parametri di van Genuchten (*variabili Y*).

Le spettrofuzioni (STFs), per la stima dei parametri del modello di van Genuchten, sono state sviluppate attraverso semplici relazioni regressive lineari della forma:

$$Y = a_0 + \sum_{k=1}^k a_k X_k \quad (6.2)$$

dove Y è la variabile dipendente, X_k è la k -esima variabile indipendente (input), $a_0, a_1, a_2, \dots, a_k$ sono i coefficienti di regressione e k è il numero di variabili indipendenti considerate nell'equazione di regressione. Per la selezione delle variabili spettrali rilevanti è stata effettuata una regressione *stepwise* con tecnica di *forward selection*.

Le equazioni di regressione lineare multipla sono state sviluppate utilizzando la funzione *regress* del software MATLAB. I parametri idraulici stimati (*variabili Y*) e le variabili spettrali ritenute più esplicative (*variabili X*), utilizzate nello sviluppo delle STFs, sono riportate nella tabella riassuntiva 6.3. Dei parametri stimati che figurano nell'equazione di van Genuchten, θ_r è stato ricavato indirettamente per differenza tra θ_s e $\Delta\theta$. Il parametro θ_r , concettualmente associato al contenuto di acqua immobile del suolo, è stato quindi stimato come parametro di adattamento nella successiva definizione delle SWRC.

Per stabilire le performances predittive delle spettrofuzioni (STFs), nella presente indagine è stato adottato il criterio di *Minasny et al.* (1999) [41], basato sul calcolo dell'errore quadratico medio, RMSE:

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2 \right)} \quad (6.3)$$

essendo P_i e O_i , rispettivamente, il valore stimato e quello misurato delle caratteristiche idrologiche e N il numero totale di valori misurati.

La precisione complessiva dei risultati ottenuti è stata anche valutata utilizzando la differenza media assoluta (MAD):

$$MAD = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N |P_i - O_i| \right) \quad (6.4)$$

Tab. 6.3 - Schema riepilogativo delle informazioni spettrali impiegate nella stima delle caratteristiche idrologiche dei suoli *Dirillo*

Variabili Y		
θ_s	Contenuto idrico del suolo a saturazione	($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)
θ_r	Contenuto idrico residuo	($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)
α	Parametro di scala del potenziale	(cm^{-1})
n	Parametro di forma	(-)
$\Delta\theta$	Contenuto idrico disponibile del suolo	($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)

Variabili X	
$\Delta R_{(blue)}$	Differenza fra i valori medi di riflettanza <i>relativa</i> nella regione <i>blue</i>
$\Delta R_{(green)}$	Differenza fra i valori medi di riflettanza <i>relativa</i> nella regione <i>green</i>
$\Delta R_{(red)}$	Differenza fra i valori medi di riflettanza <i>relativa</i> nella regione <i>red</i>
$\Delta R_{(NIR)}$	Differenza fra i valori medi di riflettanza <i>relativa</i> nella regione <i>NIR</i>
$\Delta R_{(2200)}$	Differenza fra i valori medi di riflettanza <i>relativa</i> alla lunghezza d'onda 2.2 μm
A_{1400}	Area sottesa dalla banda di assorbimento armonico dell' H_2O a 1.4 μm
A_{1900}	Area sottesa dalla banda di assorbimento armonico dell' H_2O a 1.9 μm
$\Delta R d_{(1390)}$	Differenza tra le derivate prime nella banda di lunghezza d'onda di 1.39 μm
$\Delta R d_{(1500)}$	Differenza tra le derivate prime nella banda di lunghezza d'onda di 1.5 μm
$\Delta R d_{(1890)}$	Differenza tra le derivate prime nella banda di lunghezza d'onda di 1.89 μm

Statistica descrittiva delle variabili spettrali X				
Variabili X	Minimo	Massimo	Media	Deviazione standard
A_{1400}	4.52	9.09	6.45	1.30
A_{1900}	21.12	30.77	25.96	2.39
$\Delta R_{(blue)}$	-0.011	0.105	0.051	0.026
$\Delta R_{(green)}$	0.005	0.133	0.077	0.029
$\Delta R_{(red)}$	0.026	0.157	0.099	0.029
$\Delta R_{(NIR)}$	0.045	0.184	0.119	0.031
$\Delta R_{(2200)}$	0.265	0.421	0.350	0.046
$\Delta R d_{(1390)}$	0.002	0.005	0.003	0.001
$\Delta R d_{(1500)}$	-0.0008	-0.0005	-0.0007	0.0001
$\Delta R d_{(1890)}$	-0.0020	-0.0004	-0.0013	0.0004

Inoltre, è stato effettuato un confronto con le PTFs ottenute con il software Rosetta al fine di valutare l'attendibilità dei risultati delle spettrofunzioni (STFs) ricavate. Il software Rosetta, ampiamente impiegato negli studi idrologici [50], include nel proprio algoritmo una *Class* PTF che utilizza solo le classi tessiture USDA e quattro *Continuous* PTFs che impiegano come dati di input la distribuzione granulometrica, la densità apparente e il contenuto idrico volumetrico a -33 kPa e a -1500 kPa. In questo studio, è stata adoperata la PTF con maggiore grado di complessità, impiegando tutte le variabili disponibili per la stima dei parametri del modello di van Genuchten.

In tabella 6.4 vengono sintetizzate le variabili predittrici, X , utilizzate dalle diverse STF_{*i*} individuate per la determinazione dei parametri di van Genuchten. Nella stessa vengono pure riportati gli statistici ottenuti dalle validazioni condotte utilizzando come misure di riferimento le stime ottenute con le procedure convenzionali. Si precisa inoltre che, a causa della ridotta dimensione campionaria, non è stato ritenuto opportuno suddividere il data set originario in distinti set di calibrazione e validazione.

Tab. 6.4 – Parametri statistici e variabili predittrici (X) selezionate per le differenti analisi regressive impiegate per stimare i parametri del modello di van Genuchten (θ_s , $\Delta\theta$, α e n) per i 22 campioni di suolo del dataset *Dirillo*

Variabili Y	Variabili X										Risultati		
	A (1400)	A (1900)	ΔR (blue)	ΔR (green)	ΔR (red)	ΔR (NIR)	ΔR (2200)	ΔR_d (1390)	ΔR_d (1500)	ΔR_d (1890)	RMSE	R ²	MAD
STF ₁ (θ_s)			•		•			•	•	•	0.000261	0.81	0.017
STF ₂ ($\Delta\theta$)	•	•						•	•		0.000499	0.71	0.025
STF ₃ (α)			•	•	•	•	•				0.000037	0.87	0.007
STF ₄ (n)			•	•	•	•	•				0.010	0.79	0.12

Tra le variabili spettrali selezionate per lo sviluppo delle STFs, gli indici di forma (ΔR) risultano essere le variabili indipendenti (variabili X) che meglio predicono alcuni parametri idraulici (θ_s e $\Delta\theta$). La figura 6.7 mostra gli *scatter plot* tra valori stimati (θ_{pi} , $\Delta\theta_{pi}$, α_{pi} e n_{pi}) e valori misurati (θ_{mis} , $\Delta\theta_{mis}$, α_{mis} e n_{mis}) delle proprietà idrauliche. Dall'analisi condotta, emerge inoltre che, la stima delle caratteristiche idrologiche attraverso le STFs, può talvolta essere insensibile alle variabili predittive anche con bassi valori di RMSE, come si osserva nel caso della predizione del parametro di scala α .

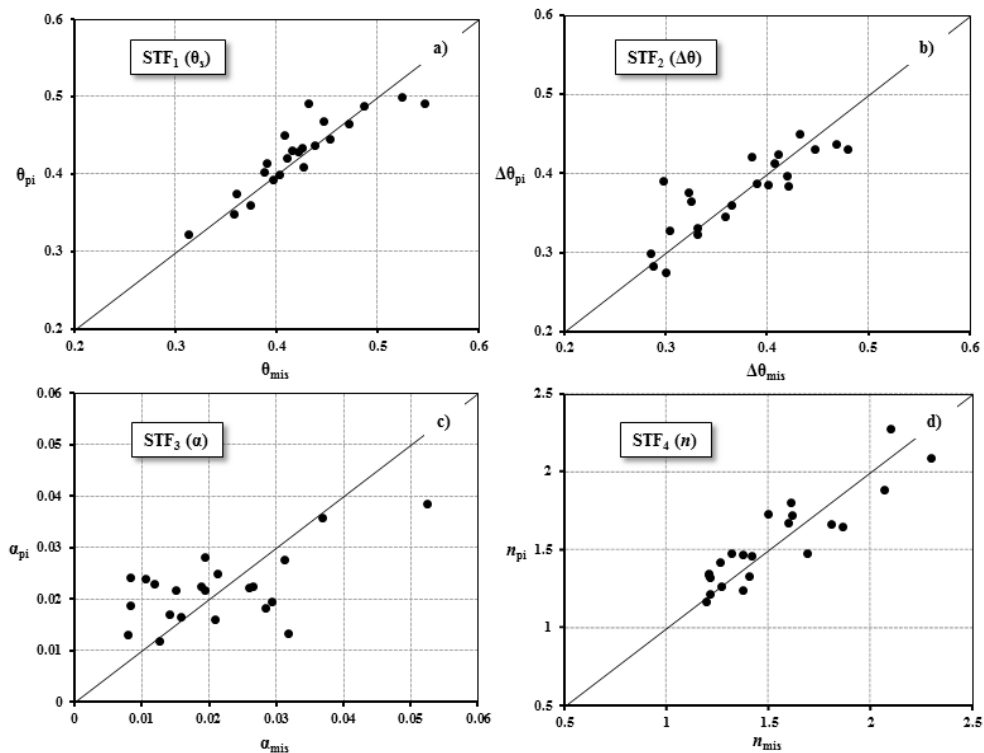


Fig. 6.7 – Confronto tra valori predetti e valori misurati dei parametri del modello di van Genuchten [θ_s , α , n ,] (a, c e d) e contenuto idrico disponibile $\Delta\theta$ (b) ottenuti con spettrofunzioni (STFs) sviluppate con differenti combinazioni di variabili predittrici per ciascuna proprietà idraulica.

Delle quattro STFs prese in esame, quella che ha prodotto i risultati migliori, per i suoli esaminati, risulta essere la STF_1 (RMSE 0.000261), seguita dalla STF_2 (RMSE 0.000499).

Tali STFs, richiedono come variabili di ingresso i valori medi di riflettenza relativa (ΔR) per selezionate lunghezze d'onda, gli indici di forma delle curve spettrali (ΔdR) ed il valore delle aree sottese dalle due principali *features* di assorbimento armonico dell'acqua (A_{1400} e A_{1900}). Risultati leggermente inferiori sono stati ottenuti per le restanti STFs, relativamente alla stima dei parametri α e n , che comportano un minore onere computazionale in quanto non richiedono il pretrattamento dei dati spettrali ed utilizzano, per la loro implementazione, le informazioni relative ai valori medi di riflettenza lungo l'intero sviluppo delle curve spettrali. E' stata, infine, indagata l'accuratezza delle stime del contenuto idrico θ attraverso la definizione della relazione funzionale $\theta(h)$ con i parametri idraulici stimati dalle STFs e con quelli ottenuti applicando il software Rosetta.

La figura 6.8 mostra come le predizioni del contenuto di umidità θ risultano relativamente affidabili per il modello predittivo sviluppato con le STF (Fig. 6.8a). Nel modello predittivo ottenuto impiegando i parametri desunti dalle PTFs Rosetta, il confronto fra i valori di θ_{pi} e θ_{mis} (modello di riferimento van Genuchten), evidenzia, in alcuni casi, un'irregolare distorsione della stima di θ (Fig. 6.8b).

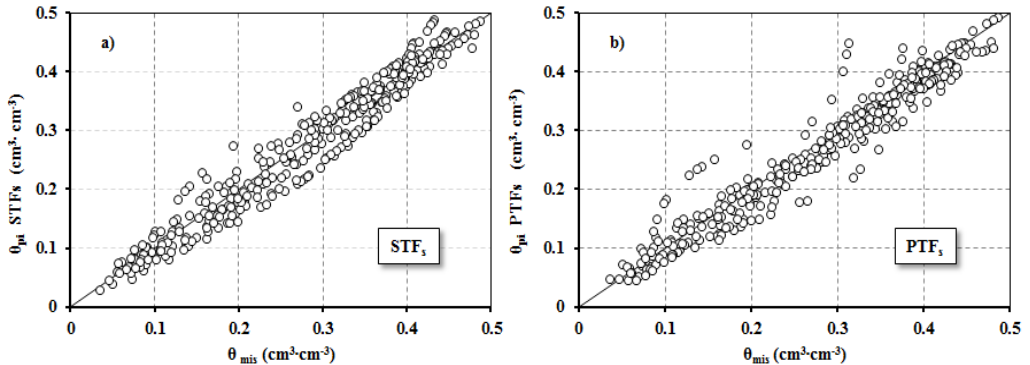


Fig. 6.8 – Confronto fra i valori del contenuto idrico stimato (θ_{pi}) con le STF (a) ed i corrispondenti valori misurati (θ_{mis}) e con le PTFs Rosetta (b).

Tale deviazione si presenta particolarmente marcata per alcuni campioni di suolo, per i quali sono stati rilevati valori più elevati di RMSE nella stima del contenuto idrico θ in funzione del potenziale di pressione (Fig. 6.9). Come si può osservare, la precisione delle stime di θ effettuata con i diversi modelli predittivi risulta fortemente influenzata dal valore del potenziale di pressione considerato. In particolare, per il modello sviluppato con la PTF Rosetta, i valori di RMSE sono risultati più elevati per potenziali prossimi alla condizione di saturazione (valori di h compresi tra -1 e -150 cm) e più bassi per i potenziali afferenti alla capacità di campo (valori di h compresi tra -300 e -337 cm). Una tendenza opposta è stata rilevata per il modello appositamente sviluppato con le STF.

Una stima meno affidabile dei valori di θ per potenziali più alti è in qualche modo attesa nel modello ottenuto con il software Rosetta, poiché in prossimità della saturazione le caratteristiche di ritenzione idrica del suolo sono prevalentemente influenzate dalla struttura, che non figura in maniera diretta nella PTF considerata.

E' interessante osservare che le stime migliori del contenuto idrico corrispondente a valori del potenziale prossimi alla saturazione si sono ottenute con il modello sperimentale. Al diminuire del potenziale, le stime di θ , soprattutto per il modello ottenuto con STF_s, tendono progressivamente a migliorare per poi diventare più affidabili per valori di $h \approx -15300$ cm.

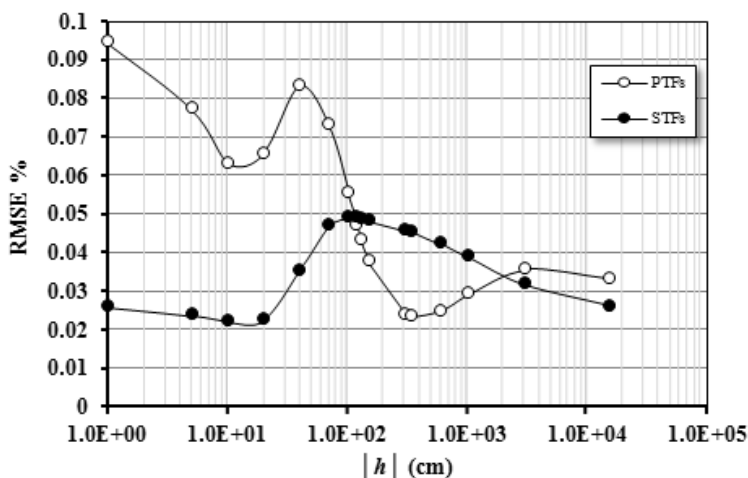


Fig. 6.9 – Root Mean Square Error (RMSE) tra valori stimati e valori misurati ottenuti usando le STF_s e le PTF_s per tutti i campioni (n = 22) di suolo del dataset *Dirillo*.

Tale risultato è probabilmente dovuto alla minore influenza dell'umidità sulla risoluzione delle firme spettrali ed alla maggiore informazione disponibile per la stima del parametro θ_r . In generale, tuttavia, i risultati ottenuti con l'impiego delle STF_s appositamente sviluppate, relativamente a determinati potenziali, appaiono migliori di quelli ottenuti impiegando la PTF di letteratura. Le curve di ritenzione idrica dei campioni di suolo per i quali sono state ottenute le prestazioni più rappresentative fornite dai diversi modelli predittivi sono mostrate nella figura 7. Le curve di ritenzione del dataset *Dirillo* sono riportate in appendice.

La possibilità di dedurre la curva di ritenzione idrica del suolo da grandezze spettrali di più agevole e rapida determinazione assume una notevole importanza applicativa tenuto conto che allo stato attuale una nuova generazione di sensori prossimali ad alta risoluzione è disponibile per l'impiego sperimentale in laboratorio e in condizioni di campo.

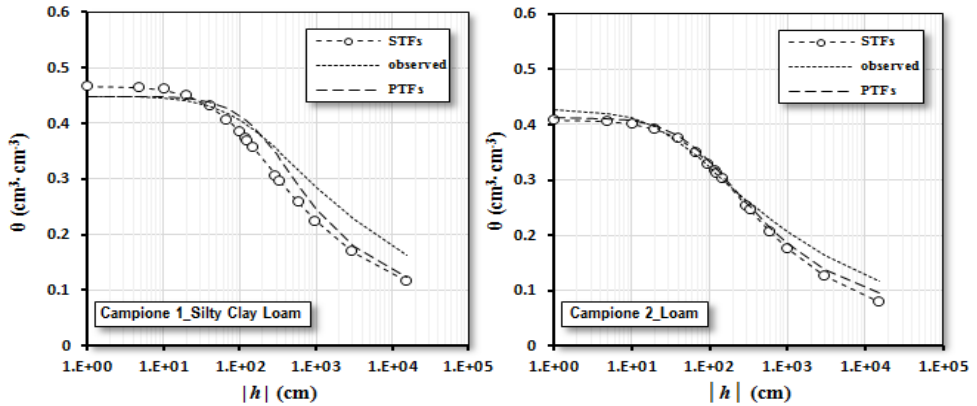


Fig. 7 - I campioni di suolo considerati presentano un analogo contenuto idrico a saturazione ($0.45 \text{ [cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}]$ per il *campione 1* e $0.40 \text{ [cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}]$ per il *campione 2*) e un punto di appassimento $\approx 0.10 \text{ [cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}]$. Si noti anche come il diverso assortimento granulometrico (maggiore contenuto di argilla nel campione 1) determini una minore precisione nella stima del contenuto idrico θ . Il diverso andamento della curva di ritenzione idrica è probabilmente ascrivibile anche all'influenza della S.O., presente in maggiore quantità nel *campione 1*.

In letteratura sono ancora poche le ricerche disponibili sull'uso delle spettrofuzioni per la stima dei parametri che figurano nell'espressione della curva di ritenzione idrica proposta da van Genuchten, in base a misure di riflettanza nel dominio VNIR-SWIR ($0.35 - 2.5 \text{ }\mu\text{m}$). Tuttavia, l'applicazione di tali STF₃ è attualmente circoscritta alla sola sperimentazione di laboratorio dal momento che alcune delle variabili predittrici che figurano nella loro espressione, misurate in corrispondenza delle bande di maggior assorbimento dell'acqua, limitano fortemente il loro impiego in condizioni di campo.

In sintesi, utilizzando il dataset delle caratteristiche chimico, fisiche ed idrologiche dei suoli del sito *Dirillo* è stata condotta un'indagine preliminare sulle potenzialità applicative della tecnica di stima indiretta della relazione $\theta(h)$ basata sull'uso di funzioni predittive denominate spettrofuzioni (STF₃). I principali risultati dell'indagine possono essere così sintetizzati: le spettrofuzioni presentano il vantaggio di poter essere sviluppate più facilmente, attraverso l'impiego delle informazioni spettrali, rispetto alle tradizionali funzioni di pedotrasferimento, e consentono di predire i parametri dell'equazione di van Genuchten con precisione superiore alle PTFs di letteratura. In particolare, i risultati migliori sono stati ottenuti per le STF₃ che stimano i parametri θ_s , $\Delta\theta$ e n e che richiedono come variabili di ingresso diverse tipologie di informazione spettrale.

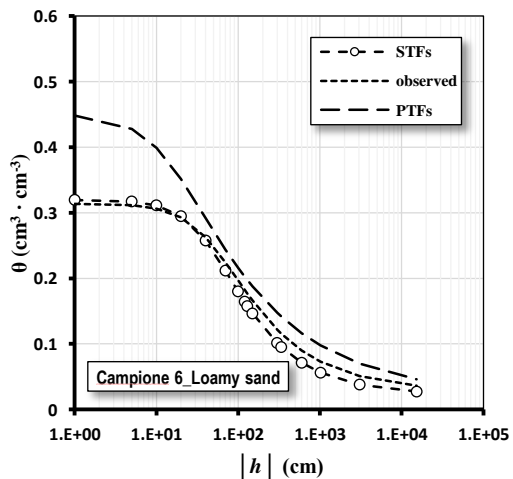
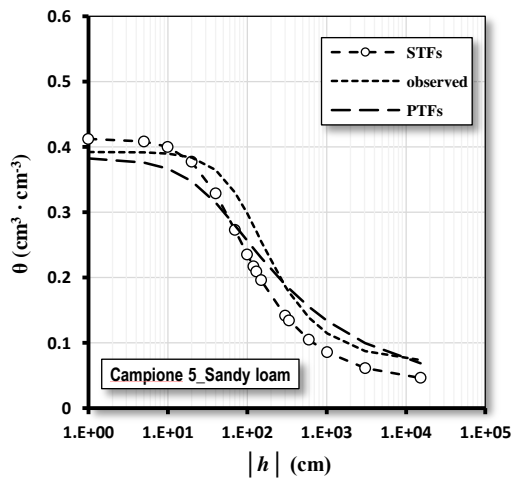
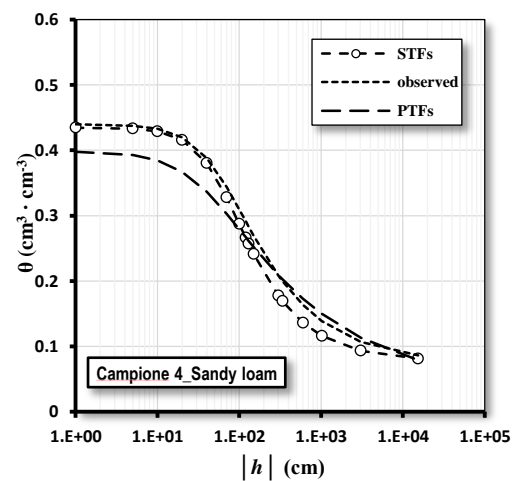
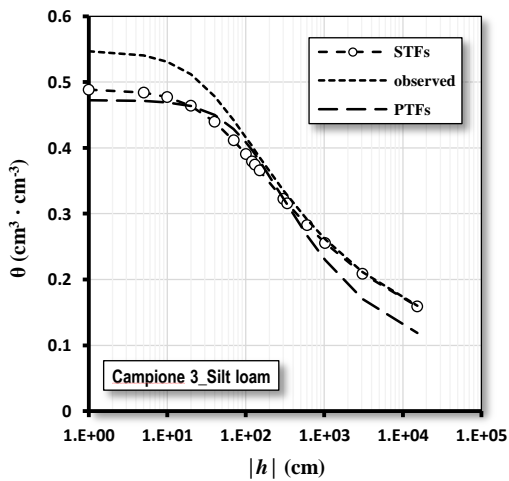
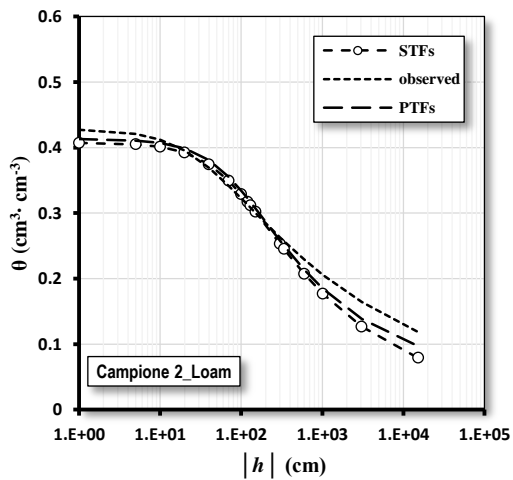
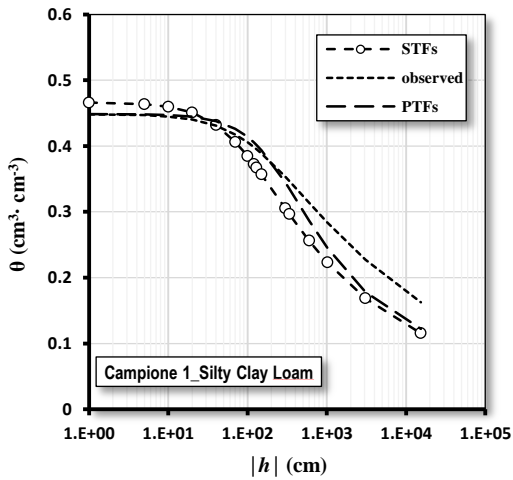
Il parametro di scala α , pur essendo stimato con discreta precisione, risulta difficilmente correlabile con le variabili spettrali. Dall'indagine condotta, è stato possibile osservare, inoltre, che il valore del potenziale di pressione influenza fortemente le stime del contenuto idrico θ che, in generale, tendono ad essere più affidabili per i valori del potenziale inferiori.

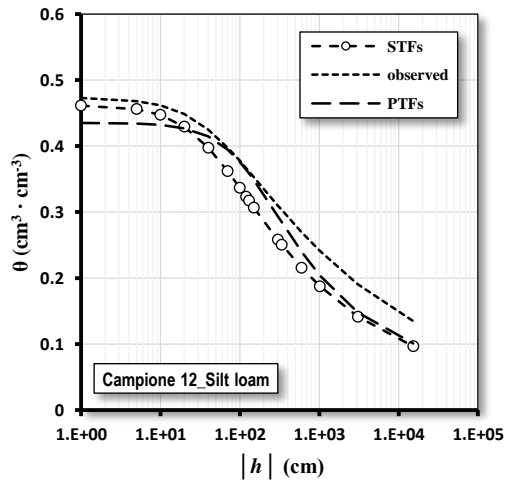
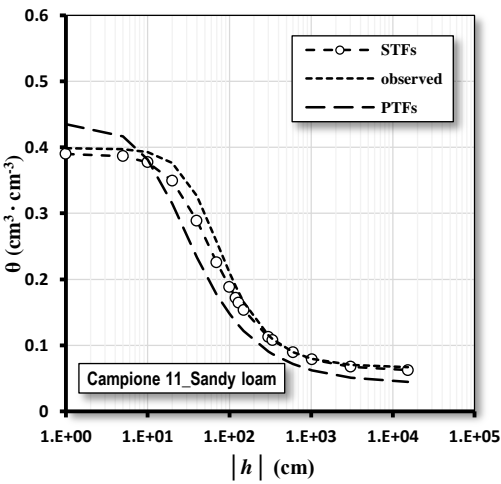
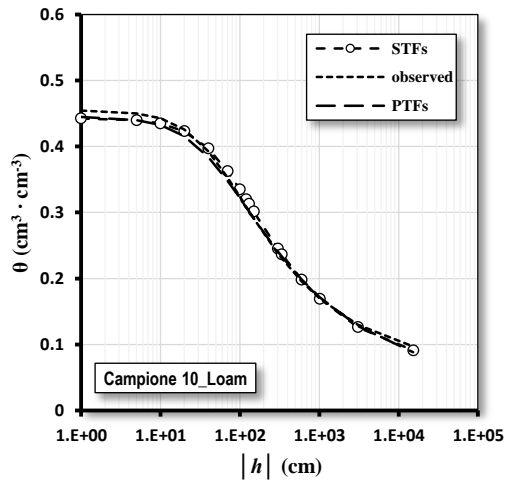
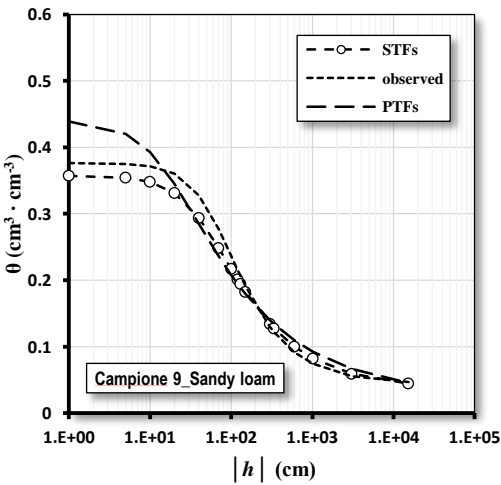
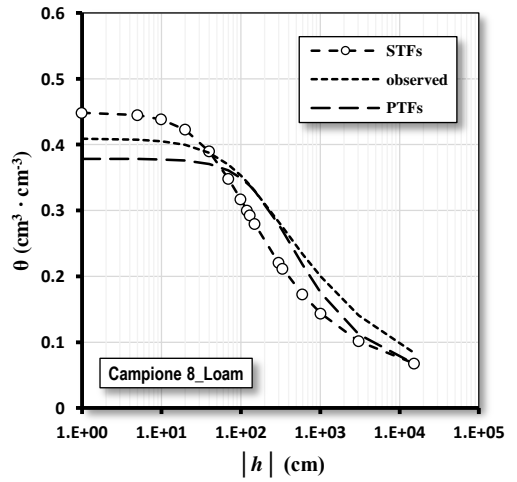
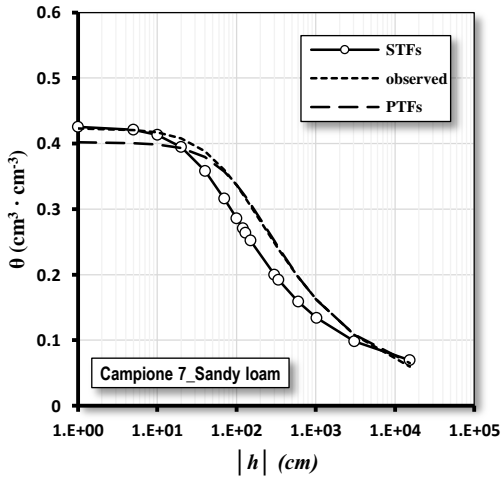
Una specifica limitazione di questo studio è che le STF's sono state sviluppate usando campioni di suolo disturbati; è noto infatti, che i veri attributi strutturali del suolo non sono pienamente mantenuti nei campioni di terreno sciolti e rimaneggiati. Di conseguenza, le spettrofuzioni ottenute in questo modo possono essere impiegate soltanto in condizioni sperimentali di laboratorio e per campioni di suolo superficiali.

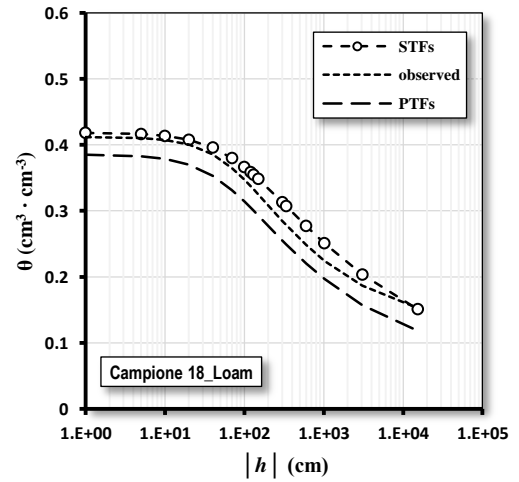
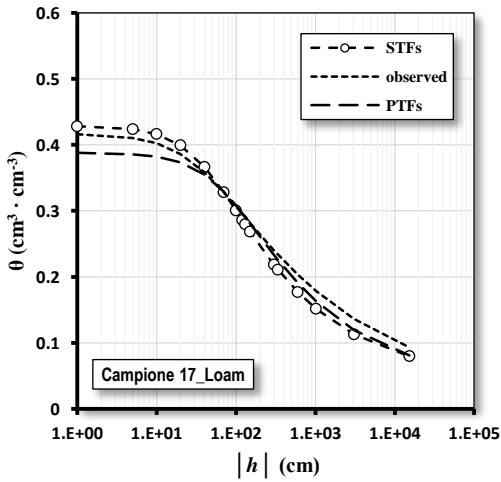
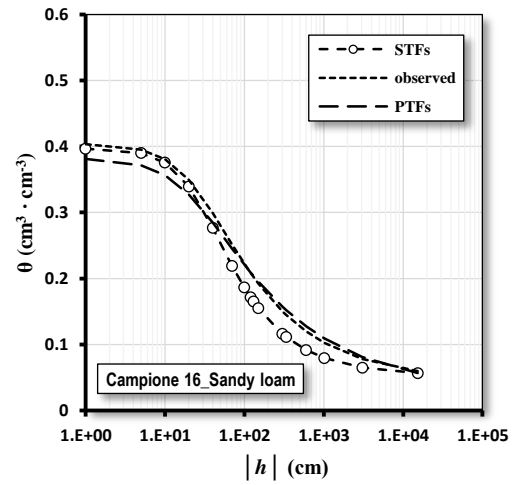
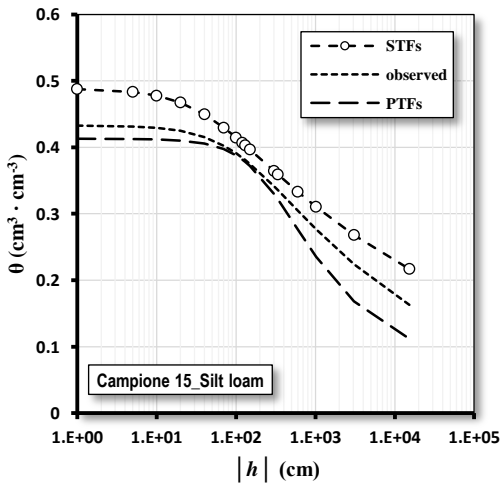
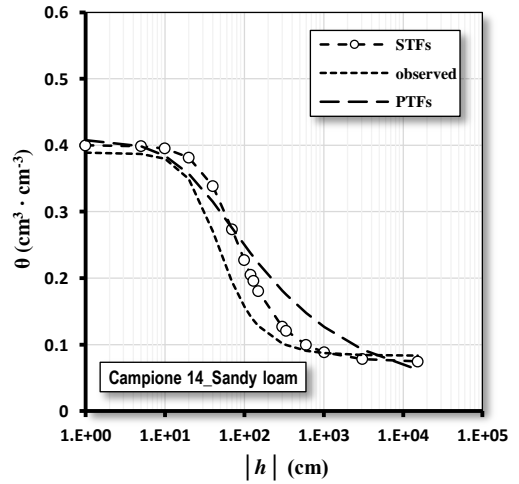
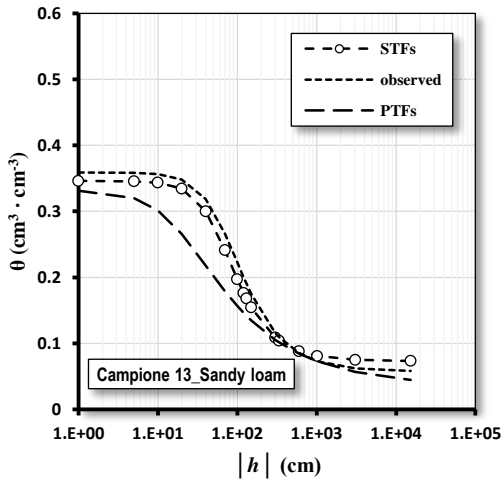
La futura attività di ricerca potrà essere incentrata, pertanto, sullo sviluppo di STF's che introdurranno nuovi elementi di analisi e l'impiego di campioni di suolo indisturbati. Anche se la procedura sviluppata deve essere considerata solo preliminare, i risultati ottenuti sono di grande interesse perché dimostrano la possibilità di arrivare alla caratterizzazione idrologica di un campione di terreno in tempi estremamente brevi con informazioni di facile rilevamento lasciando intravedere, in uno sviluppo futuro di indagini, passando all'analisi di terreni in situ, l'opportunità di ricavare mappe delle caratteristiche idrologiche usando tecniche di rilevamento remoto.

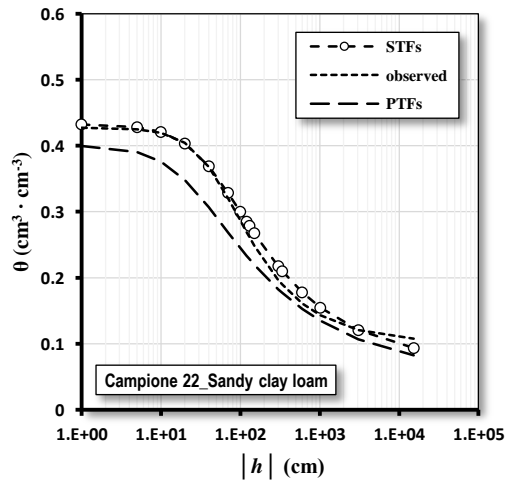
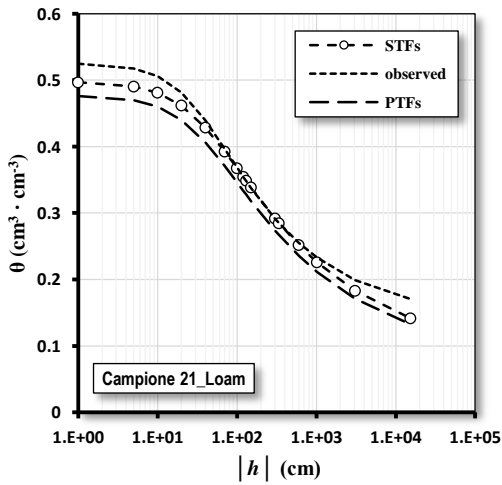
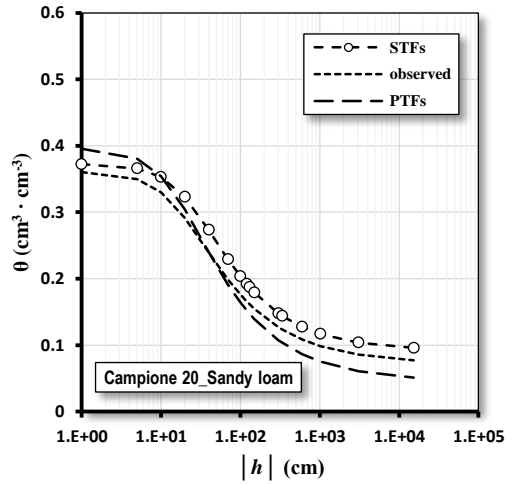
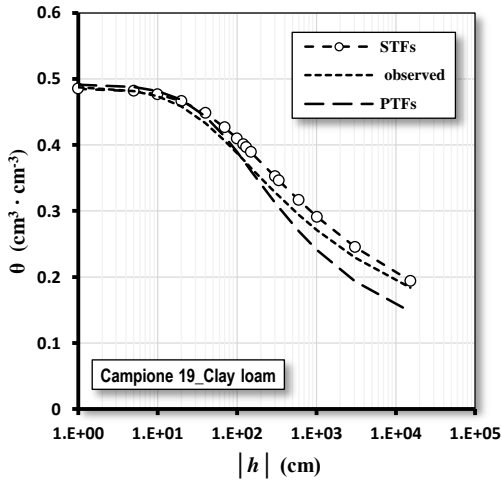
APPENDICE

Curve di ritenzione idrica dei suoli *Dirillo*









Riferimenti bibliografici

- [1] Viscarra Rossel, R.A., Walvoort, D.J.J., McBratney, A.B., Janik, L.J., and Skjemstad, J.O. (2006b). *Visible, near-infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties*. *Geoderma* 131, 59–75.
- [2] Ben-Dor, E., Banin, A. (1995). *Near infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 364–372.
- [3] Dalal, R.C., and Henry, R.J. (1986). *Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by near infrared reflectance spectrophotometry*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 120–123.
- [4] Brown, D.J., Shepherd, K.D., Walsh, M.G., Mays, M.D., and Reinsch, T.G. (2006). *Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy*. *Geoderma*, 132, 273–290.
- [5] Islam, K., Singh, B., and McBratney, A. (2003). *Simultaneous estimation of several soil properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy*. *Aust. J. Soil Res.* 41, 1101–1114.
- [6] Stenberg, B., Nordkvist, E., and Salomonsson, L. (1995). *Use of near infrared reflectance spectra of soils for objective selection of samples*. *Soil Sci.* 159, 109–114.
- [7] Quesney, A., Le He´garat-Masclé, S., Taconet, O., Vidal-Madjar, D., Wigneron, J. P., Loumagne, C., et al. (2000). *Estimation of watershed soil moisture index from ERS/SAR data*. *Remote Sensing of Environment*, 72(3), 290–303.
- [8] Wang, J., Hsu, A., Shi, J. C., O’Neil, P., & Engman, T. (1997). *Estimating surface soil moisture from SIR-C measurements over the Little Washita River watershed*. *Remote Sensing of Environment*, 59, 308–320.
- [9] Jackson, T.J., & Hsu, A.Y. (2001). *Soil moisture and TRMM Microwave imager relationships in the southern great plains 1999 (SGP99) experiment*. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 39(8), 1632–1642.
- [10] Jackson, T.J., Schmugge, J., & Engman, E.T. (1996). *Remote sensing applications to hydrology: Soil moisture*. *Hydrological Sciences*, 41(4), 517–530.
- [11] Brad, H.M., & Ramona, E.P. (1988). *Response to soil moisture of spectral indexes derived from bidirectional reflectance in thematic mapper wavebands*. *Remote Sensing of Environment*, 25, 167–184.
- [12] Hunt, G.R., and Salisbury, J.W. (1970). *Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. I. Silicate minerals*. *Mod. Geol.* 1, 283–300.

- [13] Mortimore, J.L., Marshall, L.J. R., Almond, M.J., Hollins, P., and Matthews, W. (2004). *Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Catalhoyuk by vibrational spectroscopy and other techniques*. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 60, 1179–1188.
- [14] Sherman, D.M., and Waite, T.D. (1985). *Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxyhydroxides in the near infrared to ultraviolet*. Am. Mineral. 70, 1262–1269.
- [15] Viscarra Rossel, R.A., McGlynn, R.N., and McBratney, A.B. (2006a). *Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy*. Geoderma 137, 70–82.
- [16] Dematte, J.A. M., Campos, R.C., Alves, M.C., Fiorio, P.R., and Nanni, M.R. (2006). *Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing*. Geoderma 135, 179–195.
- [17] Liu, W.D., Baret, F., Gu, X.F., Tong, Q.X., Zheng, L.F., and Zhang, B. (2002). *Relating soil surface moisture to reflectance*. Remote Sens. Environ. 81, 238–246.
- [18] Whalley, W.R., P.B. Leeds-Harrison, and G.E. Bowman. (1991). *Estimation of soil-moisture status using near-infrared reflectance*. Hydrol. Processes 5, 321–327.
- [19] Bogrekci, I. and Lee, W.S., (2004). *The effects of soil moisture content on reflectance spectra of soils using UV-VIS-NIR spectroscopy*. In 7th International Conference on Precision Agriculture, 25–28 July 2004, Minneapolis.
- [20] Lobell, D.B., and Asner, G.P. (2002). *Moisture effects on soil reflectance*. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 722–727.
- [21] Planet, W.G., (1970). *Some comments on reflectance measurements of wet soils*. Remote Sensing of Environment, 1, 127–129.
- [22] Mouazen, A.M., Karoui, R., De Baerdemaeker, J., and Ramon, H. (2006b). *Characterization of soil water content using measured visible and near infrared spectra*. Soil Sci. Soc. Am. J. 70, 1295–1302.
- [23] Weidong, L., Baret, F., Xingfa, G., Qingxi, T., Lanfen, Z. and Bing, Z., (2002). *Relating soil surface moisture to reflectance*. Remote Sensing of Environment, 81, 238–246.
- [24] Whiting, M.L., Li, L. and Ustin, S.L., (2004). *Predicting water content using Gaussian model on soil spectra*. Remote Sensing of the Environment, 89, 535–552.
- [25] Wu, C.Y., A.R. Jacobson, M. Laba, and P.C. Baveye. 2009. *Alleviating moisture content effects on the visible near-infrared diffuse-reflectance sensing of soils*. Soil Sci. 174, 456–465.

- [26] M. Th van Genuchten, F.J. Leij, Lanny J.Lund. (1989). *Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils: Proceedings of the International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Riverside, California.
- [27] Bouma, J. *Using soil survey data for quantitative land evaluation*, Adv. Soil Sci., 1989, 9, 177-213.
- [28] M.T. van Genuchten (1980). *A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 892-898.
- [29] Angstrom, A., (1925). *The albedo of various surfaces of ground*. Geografiske Annales, 7, 323.
- [30] Bogrekcı, I. and Lee, W.S., (2004). *The effects of soil moisture content on reflectance spectra of soils using UV-VIS-NIR spectroscopy*. In 7th International Conference on Precision Agriculture, 25–28 July 2004, Minneapolis.
- [31] Bryant, R., Thoma, D., Moran, S., Holifield, C., Goodrich, D., Keefer, T., Paige, G., Williams, D. and Skirvin, S. (2003). *Evaluation of hyperspectral, infrared temperature and radar measurements for monitoring surface soil moisture*. In 1st Interagency Conference on Research in the Watersheds, 27–30 October 2003, Benson, Arizona, 528–533.
- [32] Weidong, L., Baret, F., Xingfa, G., Bing, Z., Qingxi, T. and Lanfen, Z. (2003). *Evaluation of methods for surface soil moisture estimation from reflectance data*. International Journal of Remote Sensing, 24(10), 2069–2083.
- [33] Clark, R.M. and Roush, T.L. (1984). *Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications*. Journal of Geophysical Research, 89, 6329–6340.
- [34] Sunshine, J.M., Pieters, C.M. and Pratt, S.F. (1990). *Deconvolution on mineral absorption bands: an improved approach*. Journal of Geophysical Research, 95, B5, 6955–6966.
- [35] Thine, C., Shepherd, K., Walsh, M., Coe, R., Okwach, G. (2004). *Application of GIS and Remote Sensing in Characterization of Soil Hydraulic Properties for Soil Physical Quality Assessment*. University of Nairobi, Kenya, 1-18.
- [36] Janik, L.J., Merry, R.H., Forrester, S.T., Lanyon, D.M., Rawson, A. (2007). *Rapid prediction of soil water retention using mid infrared spectroscopy*. Soil Sci. Soc. Am. J. 71, 507-514.
- [37] Iovino M. (2009). Progetto “Monitoraggio e modellizzazione della dinamica dei nitrati nel suolo” MONIDS –. Università degli Studi di Palermo - Dipartimento di Ingegneria e Tecnologie Agro-Forestali (ITAF) – Assessorato Agricoltura e Foreste – Dipartimento Interventi Infrastrutturali –Regione Siciliana.

- [38] Dane, J.H. & Hopmans, J.W. (2002). *Water retention and storage: laboratory, Methods of Soil Analysis, Physical Methods*, 3rd ed., Part 4, eds. J. H. Dane e G. C. Topp, Soil Sci. Soc. Am, Madison, WI, 688-692.
- [39] Haverkamp, R., J.R. Nimmo, P. Reggiani. (2002). *Property-transfer models, in Methods of Soil Analysis, Physical Methods*, eds. S. H. Dane and G. C. Topp, vol. 5, Part 4, 3rd edition, 759-782, Soil Sci. Soc. of Am., Madison, Wis.
- [40] Scheinost, A.C., Sinowski, W. & Auerswald, K. (1997). *Regionalization of soil water retention curves in a highly variable soils cape*, I. Developing a new pedotransfer function, *Geoderma*, , 78, 129-143.
- [41] Minasny, B., McBratney, A.B. & Bristow, K.I. (1999). *Comparison of different approaches to the development of pedotransfer functions for water retention curves*. *Geoderma*, , 93, 225–253.
- [42] Zacharias, S. & Wessolek, G. (2007). *Excluding organic matter content from pedotransfer predictors of soil water retention*. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 43-50.
- [43] Weynants, M., Vereecken, H. & Javaux, M. (2009). *Revisiting Vereecken pedotransfer functions: introducing a closed-form hydraulic model*. *Vadose Zone J.*, 8, 86-95.
- [44] van Genuchten M. Th., F.J. Leij, S.R. Yates. (1991). *The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils, version 1.0*. EPAReport 600/2-91/065. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
- [45] Bishop, J. L., Pieters, C. M., and Edwards, J. O. (1994). *Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite*. *Clays Clay Minerals* 42, 702–716.
- [46] Hunt, G. R. (1977). *Spectral signatures of particulate minerals in visible and near-infrared*. *Trans. Am. Geophys. Union* 58, 553.
- [47] Lindberg, J.D., Snyder, D.G. (1972). *Diffuse reflectance spectra of several clay minerals*. *Am. Miner.* 57, 485-493.
- [48] Vincent, R. K., and G. R. Hunt. (1968). *Infrared reflection from mat surfaces*. *Appl. Optics*. 253-59.
- [49] Bedidi, A., Cervelle, B., Madeira, J., & Pouget, M. (1992). *Moisture effects on spectral characteristics (visible) of lateritic soils*. *Soil Science*, 153, 129– 141.
- [50] Schaap, M. G., Leij, F. G., van Genuchten Th. M. (1998). *Neural network analysis for hierarchical prediction of soil water retention and saturated hydraulic conductivity*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 847-855.

Conclusioni

Nell'ambito degli studi riguardanti il monitoraggio ed il controllo del territorio agro-forestale, la comunità scientifica ha focalizzato il suo interesse sullo studio della riflettanza nel dominio ottico-riflessivo (350-2500 nm) per la caratterizzazione dei suoli, come strumento alternativo ai più complessi e costosi metodi di analisi di laboratorio.

In questa tesi di dottorato si è cercato di valutare le possibilità offerte dalla spettrometria della riflettanza bi-direzionale nelle specifiche condizioni sperimentali di laboratorio.

La spettrometria VNIR-SWIR è una tecnica non distruttiva per la caratterizzazione di materiali basata sull'interazione della luce visibile-infrarossa vicina con la materia.

Questa tecnica è oggi utilizzata ampiamente per l'analisi rapida di un'ampia gamma di materiali in molti laboratori e in svariati ambiti applicativi. Pertanto, la tematica affrontata riveste particolare interesse, in quanto i significativi progressi registrati con le tecniche di *proximal soil sensing*, hanno condotto, grazie allo sviluppo di nuovi sensori, ad un uso sempre più ampio delle tecniche spettroscopiche come efficace alternativa ai convenzionali e dispendiosi metodi di laboratorio.

L'attività di ricerca inerente la tesi di dottorato è consistita prevalentemente in approfondimenti metodologici e verifiche applicative indirizzate allo sviluppo di strumenti alternativi per la caratterizzazione qualitativa e quantitativa dei principali parametri fisici e di stato del suolo, in condizioni sperimentali di laboratorio. Lo studio è stato strutturato in modo da affrontare gli aspetti fondamentali del problema: mettere a punto tecniche per un'idonea parametrizzazione degli spettri di riflettanza al fine di stimare la tessitura del suolo ed i parametri idrologici del terreno agrario.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che le misure spettroradiometriche di laboratorio, su campioni di suolo, possono contribuire in modo significativo ad acquisire informazioni importanti sulle proprietà di base dei suoli investigati.

La riflettanza nella regione vicino-infrarosso-onde corte infrarosse può essere utilizzata vantaggiosamente per la stima dei parametri della tessitura del suolo.

L'applicazione delle diverse tecniche di analisi (*Partial Least-Squares Regression* e *Continuum Removal*) ha permesso di definire un protocollo operativo di laboratorio per la stima della tessitura del suolo che può considerarsi un punto di partenza per successive applicazioni ed ulteriori sperimentazioni. In particolare, le evidenze sperimentali hanno permesso di confermare le potenzialità della spettroscopia di riflettanza nel dominio VNIR-SWIR, fornendo risultati interessanti con particolare riferimento alla tecnica PLSR che ha consentito una stima del contenuto percentuale in argilla con errori di poco superiori ($\approx 6.6\%$) a quelli tipici delle tecniche standard di laboratorio.

Tale risultato appare incoraggiante in relazione anche alla peculiarità della metodologia adottata, che consente la stima della tessitura in tempi rapidi non paragonabili a nessuna altra tecnica di laboratorio (all'incirca 2 ore per l'acquisizione di 100 firme spettrali in laboratorio). Queste caratteristiche rendono le analisi spettroscopiche combinate con le tecniche multiregressive molto attraenti per il monitoraggio ambientale, la modellazione e l'agricoltura di precisione. Inoltre, la PLSR consente di individuare lunghezze d'onda “chiave” dello spettro che dovrebbero essere considerate essenziali per la procedura di stima, suggerendo le impostazioni ottimali utilizzabili in futuro per un'accurata mappatura della tessitura del suolo.

Esiste quindi la necessità di approfondire le conoscenze sulle potenzialità della spettrometria della riflettanza bi-direzionale, soprattutto in condizioni di campo. Dal momento che allo stato attuale una nuova generazione di sensori remoti fornisce dati iperspettrali ad alta risoluzione, i risultati ottenuti possono essere considerati un punto di partenza per successive applicazioni di monitoraggio da piattaforme remote (sensori satellitari o aerotrasportati). Un futuro approfondimento riguarderà l'introduzione di nuovi elementi di analisi al fine di migliorare le problematiche fino a questo momento riscontrate in fase di interpretazione dei dati spettrali e provvedere ad ulteriori sperimentazioni indirizzate a caratterizzare altre proprietà dei suoli.

Nell'intento di approfondire le potenzialità della spettroscopia di riflettanza come efficace strumento di analisi alternativo, è stato condotto anche uno studio applicativo finalizzato alla caratterizzazione del regime idrico del suolo attraverso la definizione della SWRC (*Soil Water Retention Curve*) con misure spettrali.

Le analisi eseguite hanno permesso di valutare un approccio analogo a quello delle tradizionali funzioni di pedotrasferimento (PTFs), impiegando in questo caso, come variabili predittrici, diverse caratteristiche spettrali. Queste nuove funzioni di trasferimento sono state denominate spettrofunzioni (STFs). I risultati ottenuti mostrano che le prestazioni delle STFs sono confrontabili con quelle delle PTFs per la stima delle proprietà idrauliche ed il loro impiego può trovare un'utile applicazione nel caso di indisponibilità di dati necessari a sviluppare le tradizionali funzioni di pedotrasferimento. Le STFs hanno, infatti, il vantaggio di poter essere implementate rapidamente attraverso la raccolta delle informazioni spettrali. Inoltre, poiché i convenzionali modelli empirici di caratterizzazione e stima della SWRC prendono in considerazione solo un limitato numero di variabili esplicative statiche e, di conseguenza, possono cogliere con difficoltà il comportamento dinamico intrinseco di una caratteristica idraulica del suolo, rimane di notevole interesse valutare in che modo l'inclusione di variabili ausiliarie potrebbe risultare più opportuna nella descrizione delle proprietà idrauliche del suolo. Anche se la procedura sviluppata deve essere ulteriormente verificata, considerando ulteriori tipologie di suolo, è possibile desumere importanti relazioni tra proprietà di ritenzione idrica del terreno e le informazioni spettrali dello stesso. Le evidenze sperimentali ottenute suggeriscono che l'informazione spettrale può essere utilizzata per caratterizzare il regime idrico del suolo con soddisfacente precisione.