

澧阳平原古水稻土有机质红外光谱特征^{*}

刘 沛 周卫军[†] 李 娟 郭子川 谭 洁 樊腾芳 陈 恋 曹 胜

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘 要 澧阳平原杉龙岗古水稻土遗址剖面中不同耕作年限、不同环境条件、不同深埋的有机质的积累与迁移变化明显。以澧阳平原杉龙岗古水稻土遗址为研究对象, 采用溴化钾压片法对剖面中古水稻土和现代耕作水稻土进行红外光谱测定, 分析土壤中有机质的官能基团以及各基团的结构特征。结果表明, 古水稻土官能基团的振动主要集中在卤素化合物和无机化合物, 有机质对古水稻土官能团影响很大, 其中, 古水稻土中波数 $1\ 882\ \text{cm}^{-1}$ (烯烃碳) 在去有机质后吸收峰弱化; 古水稻土中波数为 $1\ 631 \sim 470\ \text{cm}^{-1}$ 段, 逐渐形成苯环、烯烃化合物且芳构化程度增加, 卤素和无机化合物的结合力增强。由一阶导数可知, 古水稻土与现代耕作水稻土相差不大, 在去有机质后, 波峰均被弱化且 FD 值峰值均小于去有机质前 FD 值。

关键词 澧阳平原; 古水稻土; 有机质; 光谱特征

中图分类号 S153.6+21 **文献标识码** A

随着水稻考古研究的发现, 有关古水稻土形成与演变、土壤肥力特征、养分的释放、质量特征、生物学特性、植硅体形态及其矿化等方面已引起了科学家的关注^[1-3], 目前有关在水耕条件下由于环境演变、地质条件变化、自然灾害导致水稻土被掩埋或覆盖的古水稻土土壤有机质的积累与转化过程、腐殖质的组成与结构、有机质的分布变异与矿化等方面研究不多^[4-5]。水稻土在成土过程中深受水耕复种、水旱轮作及施肥等耕作措施的影响, 导致一定深度氧化淀积, 从而重新分布于土壤剖面, 古水稻土经历长期封闭状况下有机质及其组分发生了变化^[6-7]。红外光谱是表征高聚物的化学结构和物理性质的一种重要手段, 具有精度高、分辨率高、测定波数宽等特点, 利用土壤中有机质对不同波长光谱的选择性吸收, 可以从它反射光的情况判断物质化学成分和结构^[8-10]。Henderson 等^[11]、Ben-Dor 和 Banin^[12] 提出土壤光谱反射系数与土壤有机质 (SOM) 含量呈显著负相关, 由此利用红外

光谱检测土壤中的有机质; 大量研究表明由红外光谱图可辨识含氧官能团的性质、反应特性及其结构状况等方面的大量信息^[13-15]。由于埋藏古水稻土有机质的结构比较复杂, 分析有机质各官能基团是目前研究中需要解决的问题, 本文借助杉龙岗考古剖面采集土壤样品, 采用溴化钾压片法对剖面中古水稻土和现代耕作水稻土进行红外光谱测定, 利用红外光谱手段分析土壤中有机质结构, 为揭示埋藏古水稻土有机质结构特征及演变过程提供理论和实际依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集与制备

考古专家在澧阳平原杉龙岗遗址、连续发掘的澧县八十挡遗址, 发现了炭化稻谷^[16-17]。澧阳平原史前文化的发展得益于本地区优越的地理条件、较早发展的稻作农业和发达的定居聚落等三方面因

^{*} 国家自然科学基金项目 (41371228) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41371228)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wjzh0108@163.com

作者简介: 刘 沛 (1977—), 女, 湖南邵阳人, 博士研究生, 讲师, 主要从事土地/土壤环境过程及模拟研究。E-mail: 379323772@qq.com

收稿日期: 2015-11-16; 收到修改稿日期: 2016-04-21; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2016-04-28

素,我国距今7 000年以上的稻作遗存12处中,就有7处在澧阳平原的澧水流域,澧阳平埋藏的古水稻土中蕴含着地质时期地区性和全球性自然环境变化的重要信息^[18-20]。

本研究于2012年12月在湖南常德临澧县新安镇杉龙村古水稻考古点(29°40′3.97″N,111°30′41.11″E)进行土壤剖面样品采集,地处澧阳平原澧水与澧水之间,属于长江中游地区。气候属亚热带过渡季风气候区,大陆性气候特点明显,

雨量丰沛,光照充足,温暖湿润。年均气温16.5℃,年平均日照约1 770 h,年降水量1 100~1 300 mm(见图1)。土壤剖面样品在湖南省文物考古研究所挖掘的考古剖面上进行,土壤层次根据颜色、结构、新生体、松紧状况等特征划分(图2),可分为2个典型的断代层次,即现代耕作水稻土层(0~39 cm)和埋藏古水稻土层(39~67 cm),每个断代层又分别划分为A1~C1、A2~C2土壤层次,土壤基本理化性质见表1。



图1 研究区示意图

Fig. 1 A sketch map of the study area

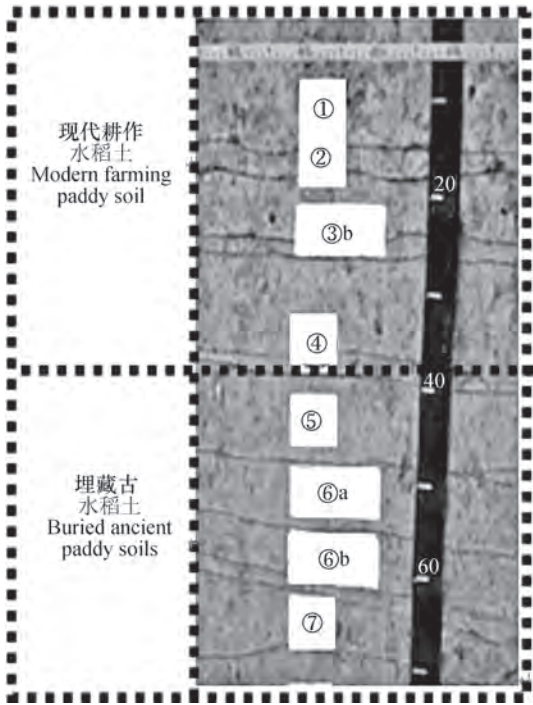


图2 澧阳平原杉龙岗古水稻土遗址

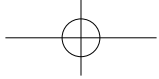
Fig. 2 Ancient paddy soil profiles at Sanlonggang of Liyang Plain

表1 供试澧阳平原杉龙岗古水稻土遗址基本理化性质

Table 1 Basic properties of the ancient paddy soils at Sanlonggang of Liyang Plain

剖面 Profile	土层 Soil layer	深度 Depth (cm)	pH	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	碱解氮 Alkaline hydrolysis N (mg kg ⁻¹)	有效磷Available P (mg kg ⁻¹)	速效钾 Available K (mg kg ⁻¹)
现代耕作 水稻土 ^①	A1耕作层 ^③	0~16	7.50	18.70	60.00	10.20	52.80
	P1犁底层 ^④	16~18	7.40	10.60	32.50	13.30	40.40
	W1潴育层 ^⑤	18~27	7.10	9.00	27.10	10.60	40.50
	C1母质 ^⑥	27~39	7.30	8.80	28.90	6.60	30.20
埋藏 古水稻土 ^②	A2耕作层 ^③	39~48	7.20	11.90	34.30	7.50	32.30
	P2犁底层 ^④	48~54	7.10	12.30	43.60	8.30	26.30
	W2潴育层 ^⑤	54~61	7.00	12.20	38.30	5.20	34.70
	C2母质 ^⑥	61~67	6.90	10.60	29.30	3.40	34.80

①Modern farming paddy soil, ②Buried ancient paddy soil, ③Plough layer, ④Plow pan, ⑤Waterloggogenic horizon, ⑥Parent material



土壤样品的采集自下往上分层进行。每层采集土壤1 kg左右，带回实验室，捏碎，检出肉眼可见的根系等杂物，自然风干，用四分法分为2份，1份原样保存，1份磨碎，分别过10目和100目，保存备用。

1.2 有机质红外光谱测定

红外光谱测定层次选择：埋藏古水稻土选取耕作层（A2），现代耕作水稻土选取耕作层（A1）。红外光谱特征测定方法：将待测土壤样品置于烘箱中于50℃下烘干24 h，重新过300目筛，然后分别用微量天平（精确至0.000 1 g）称取土壤有机质样品和KBr粉末（光谱纯），以样本：KBr为1：150的比例在玛瑙研钵中混磨后压片。用FTIR光谱仪扫描测定，扫描波长为4 000~400 cm⁻¹，扫描间隔为2 mm，记录其光谱，并加以比较分析，仪器分辨率为4 cm⁻¹。

其中，去有机质后古水稻土，采用称取过10目筛的风干土样10 g放入400 ml的烧杯中，加少量去离子水润湿样品，然后加入30% H₂O₂溶液50 ml，放置电热板上，用橡皮头玻璃棒不断搅动，以加速氧化，防止H₂O₂强烈氧化时产生的大量泡沫。同时保证土壤中有机质含量低于500 mg kg⁻¹，如果超过此值，则必须用H₂O₂（每次约20 ml）反复处理，

直至有机质全部氧化为止。最后，将去有机质后的土壤置于烘箱中于50℃下烘干24 h，并且重新过300目筛，供光谱测定使用。

1.3 数据统计与分析

所有野外调查与分析测定数据均用Excel 2003进行统计；采用SPSS和Origin 8.0进行数据统计分析及绘图。

2 结 果

2.1 古水稻土有机质红外光谱峰值特征

表2为古水稻土原土和去有机质后红外光谱特征吸光值。参照文献对所测古水稻土的红外光谱峰进行归属^[21-22]。古水稻土有机质的红外光谱中可清晰辨别出古水稻土中含有几种分子式结构：X-H（X包括C，N，O，S）伸缩振动区；双键伸缩振动区（C=O，C=C，C=N，N=O，芳环骨架等）；C-H弯曲振动；卤素的振动；无机化合物的振动。其中，古水稻土中卤素的振动和无机化合物的振动最为明显。

古水稻土原土特征峰分别为：烯烃主要有三个特征峰，波数为1 631 cm⁻¹，吸光值极强，

表2 杉龙岗水稻土去有机质前后特征吸光值

Table 2 Specific absorption peaks in the infrared spectra of the paddy soil before and after removal of organic matter					
现代耕作水稻土去有机质前/后 The modern farming paddy soil before and after removal of organic matter			古水稻土去有机质前/后 The buried ancient paddy soil before and after removal of organic matter		
峰值名称 The peak name	X (cm ⁻¹)	Y (A)	峰值名称 The peak name	X (cm ⁻¹)	Y (A)
1	3 620/3 620	0.762 9/1.135 6	1	3 620/3 620	0.675 0/0.917 4
2	3 448/3 439	0.845 1/1.270 4	2	3 446/3 467	0.753 3/0.994 0
3	1 882/	0.292/	3	1 882/	0.269 8/
4	1 634/1 639	0.430 1/0.579 3	4	1 631/1 637	0.409 9/0.427 7
5	1 164/1 164	0.958 1/1.041 4	5	1 164/1 164	1.029 9/0.821 6
6	1 092/1 090	1.591 7/1.624 1	6	1 088/1 091	1.745 1/1.334 0
7	1 032/1 032	1.761 6/1.786 2	7	1 032/1 032	1.882 2/1.413 1
8	797/797	0.666 4/0.752 7	8	798/798	0.730 5/0.590 6
9	778/778	0.671/0.770 5	9	778/778	0.714 2/0.583 2
10	694/694	0.486 4/0.564 2	10	694/694	0.505 7/0.438 4
11	618/618	0.471 4/0.532 4	11	618/618	0.490 7/0.438 4
12	522/519	0.975 5/1.025 5	12	520/519	1.040 2/0.808 6
13	470/469	1.403 1/1.445 3	13	470/471	1.533 2/1.163 2

C=C双键的伸缩振动 ($\nu_{C=C}$) 位于双键区; 波数为 $1\ 088\text{ cm}^{-1}$, 吸光值极强, 为不饱和C-H的伸缩振动 (ν_{C-H}); 波数为 $1\ 882\text{ cm}^{-1}$, 吸光值较弱, 为不饱和C-H面外弯曲的倍频振动 ($\gamma_{\text{面外}}=C-H$)。芳烃主要有两个特征峰, 为芳环上C-H的面外弯曲振动 ($\gamma_{\text{面外}}=C-H$), 在该芳环上有多个吸光值, 且相连的H越多, 振动频率越低, 吸收强度越大, 如 798 cm^{-1} 、 778 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 。此外在波数 $1\ 631\text{ cm}^{-1}$ 也可能存在芳环的骨架振动 ($\nu_{C=C}$)。羟基化合物主要有三个特征峰, 波数为 $3\ 620\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 446\text{ cm}^{-1}$, 吸光值宽, 分别为OH基团的 ν_{OH} (游离) 和 ν_{OH} (缔合) 伸缩振动; 波数为 $1\ 164\text{ cm}^{-1}$, 吸光值强且宽, 为基团C-OH的 ν_{C-O} 振动, 且波数 $1\ 088\text{ cm}^{-1}$ 为羟基 ν_{C-O} 中第二个强吸光值。其中, 羟基化合物中的酯在红外光谱中吸光值也较为明显, 波数为 $1\ 164\text{ cm}^{-1}$, 吸光值强且宽, 为酯基C-O-C不对称伸缩振动; 波数 $1\ 032\text{ cm}^{-1}$ 为酯基C-O-C对称伸缩振动。卤素的有关振动存在多个吸光值。CCl伸缩出现在 798 cm^{-1} 和 778 cm^{-1} 。CBr伸缩出现在 694 cm^{-1} 。CI伸缩出现在 618 cm^{-1} 。其中, P-C伸缩也可能出现在 798 cm^{-1} , P-Cl伸缩也可能在 618 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 出现。波数为 797 cm^{-1} 的磷酸P-C伸缩, 波数为 694 cm^{-1} 的烯烃和醇CH面外弯曲振动。无机化合物的红外光谱。在波数为 778 cm^{-1} 的强吸光值内, 能够查到的极强吸收无机离子分别为: COO^- 的变角振动和 CO_3^{2-} 面内弯曲。而 PO_4^{3-} 在 618 cm^{-1} 出现不对称变角振动, 并且在 470 cm^{-1} 出现对称变角振动。而古水稻土与现代耕作水稻土各吸收峰值有位移偏差, 为 $\pm 4\text{ cm}^{-1}$, 这说明古水稻土与现代耕作水稻土各官能团振动均相同。其中, 古水稻土中, 波段为 $3\ 620 \sim 1\ 631\text{ cm}^{-1}$, 吸光值 (古水稻土)/吸光值 (现代耕作水稻土) 表现为古水稻土 > 现代耕作水稻土; 而在波段 $1\ 164 \sim 470\text{ cm}^{-1}$, 比值相反, 这说明现代耕作水稻土在波段 $1\ 164 \sim 470\text{ cm}^{-1}$ 内的官能团振动明显。

如表2所示, 古水稻土在去有机质后, 波数为 $3\ 467\text{ cm}^{-1}$ 位移偏移最大, 为 21 cm^{-1} , 其他波数偏移较少, 这可能与KBr压片导致位移偏移有关, 也可能相邻原子或其他基团通过电子效应、空间效应等影响化学键的力常数, 从而使振动频率发生位移; 除 $1\ 882\text{ cm}^{-1}$ 外, 红外光谱谱形基本相似, 说明去有机质后, 古水稻官能团均弱化, 并未消失。

此外, 吸光值 (去有机质后)/吸光值 (去有机质前), 波段 $3\ 620 \sim 1\ 637\text{ cm}^{-1}$, 比值大于1, 即去有机质后 > 去有机质前, 而波段 $1\ 164 \sim 471\text{ cm}^{-1}$ 比值小于1, 即去有机质前 > 去有机质后。

去有机质后的古水稻土与现代耕作水稻土相比, 波数为 $3\ 467\text{ cm}^{-1}$ 位移偏移最大, 为 -28 cm^{-1} , 其他波数偏移较少。这说明波数为 $3\ 467\text{ cm}^{-1}$ 对应的官能团震动在古水稻土中较为明显。此外, 去有机质后吸光值 (古水稻土)/吸光值 (现代耕作水稻土), 特征峰比值均小于1, 即现代耕作水稻土 > 古水稻土。

2.2 古水稻土红外光谱特征

去有机质前, 现代耕作水稻土与古水稻土有机质的红外光谱谱形基本相似, 说明长期埋藏条件下有机质的结构基本一致; 另一方面有机质在某些特征峰吸收强度上有不同程度的差异, 反映了长期埋藏条件下对古水稻土有机质的结构单元和官能团的数量有明显影响。利用这一特点可以判断古水稻土有机质的演变程度。如图3所示, 古水稻土中, 在波数为 $3\ 620 \sim 1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 段, 吸光值均小于现代耕作水稻土, 而在波数为 $1\ 637 \sim 470\text{ cm}^{-1}$ 段, 红外光谱吸光值均大于现代耕作水稻土, 说明土壤有机质在埋藏条件下有助于各类化合物官能团的形成, 古水稻土中逐渐形成苯环、烯烃化合物增多且芳构化程度增加, 卤素和无机离子的结合力增强, 促进古水稻土中团聚体形成, 这与张玉兰等^[23]的研究结果相同。

同时, 也可以利用 $1\ 631\text{ cm}^{-1}$ (羟基碳、烯烃碳、芳烃碳) 与 $3\ 620\text{ cm}^{-1}$ (羟基碳)、 $3\ 446\text{ cm}^{-1}$ (羟基碳)、 $1\ 882\text{ cm}^{-1}$ (烯烃碳)、 $1\ 164\text{ cm}^{-1}$ (酯基碳)、 $1\ 088\text{ cm}^{-1}$ (羟基碳, 烯烃碳)、 $1\ 032\text{ cm}^{-1}$ (酯基碳) 等处的吸光值比值变化来判断现代耕作水稻土与古水稻土腐殖质的差别。现代耕作水稻土各官能团的比值分别为0.564、0.509、1.473、0.449、0.270、0.244。古水稻土各官能团的比值分别为0.607、0.544、1.519、0.398、0.235、0.218。古水稻土 $1\ 631/3\ 620$ 、 $1\ 631/3\ 446$ 、 $1\ 631/1\ 882$ 明显大于现代耕作水稻土, 这说明古水稻土羟基碳和烯烃碳振动比较明显, 而 $1\ 631/1\ 164$ 、 $1\ 631/1\ 088$ 、 $1\ 631/1\ 032$ 明显小于现代耕作水稻土, 这说明该三种振动强烈, 分别为酯基碳C-O-C振动、羟基C-OH基团的 ν_{C-O} 振动、烯烃碳不饱和C-H的伸缩振动 (ν_{C-H}) 振动。

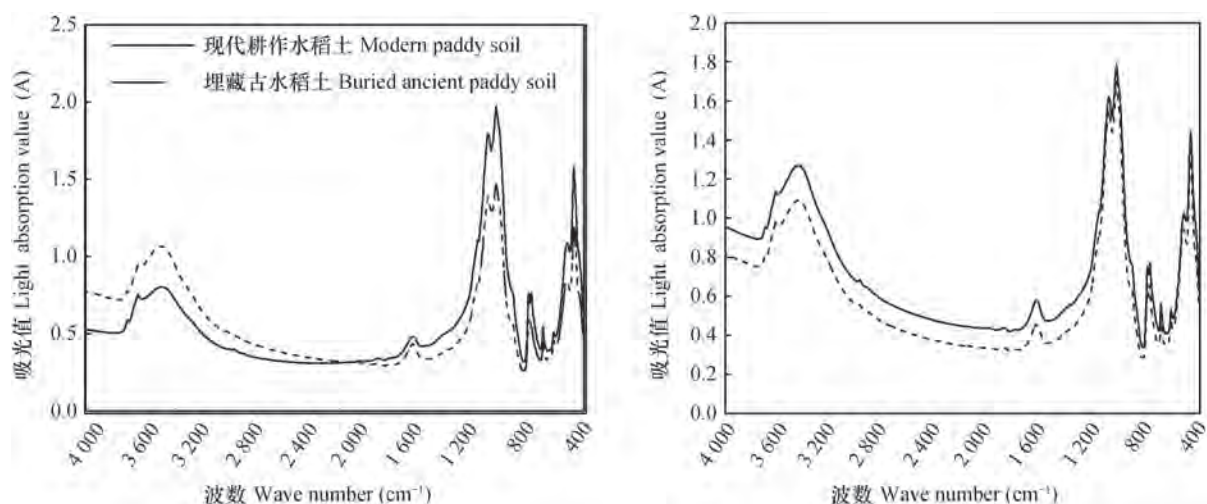


图3 去有机质前（左）后（右）红外光谱图

Fig. 3 Spectral spectrum before (left) and after (right) removal of organic matter

去有机质后，现代耕作水稻土与古水稻土波数更加明显，弓曲差均明显增加，且现代耕作水稻土的透射率明显大于古水稻土，两条波谱没有重叠；此外，古水稻土各波数的斜率均有一定增加，但吸光值有变化。各波数均表现为现代耕作水稻土大于古水稻土，其中，明显 $1\ 882\ \text{cm}^{-1}$ 的吸光值弱化，该波数对应的为 $\nu_{\text{C=O}}$ 酸酐碳基伸缩，这说明有机质明显影响了该官能团的结构。

同时，现代耕作水稻土官能团 $1\ 631/3\ 620$ 、 $1\ 631/3\ 446$ 、 $1\ 631/1\ 164$ 、 $1\ 631/1\ 088$ 、 $1\ 631/1\ 032$ 比值分别为0.510、0.456、0.556、0.357、0.324。古水稻土官能团比值分别为0.466、0.430、0.521、0.321、0.303。古水稻土各比值均少于现代耕作水稻土，说明古水稻土各官能团的振动弱于现代耕作水稻土。另一方面，去有机质后红外光谱

均表现相同特点，即 $1\ 631/3\ 620$ 、 $1\ 631/3\ 446$ ，去有机质前比值大于去有机质后，但 $1\ 631/1\ 164$ 、 $1\ 631/1\ 088$ 、 $1\ 631/1\ 032$ ，去有机质前比值小于去有机质后，这说明古水稻土腐殖质吸光值主要位于 $1\ 164 \sim 1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 区间。

2.3 古水稻土红外光谱一阶导数特征

古水稻土红外光谱一阶导数变换（FD），突出各波数间反射率的变化。远红外波数吸光值很多，且相互重叠干扰，通过一阶导数变换，可消除粒度、基体效应等因素，可突出氧化物峰的位置和吸收强度。古水稻土中有机质相对于现代耕作水稻土有部分增加，在长期埋藏条件下经过长时间碳化，成为其土壤成分固有组成，较难淋失。如图4中，古水稻土去有机质前的FD值在红外光谱中有A、B、C、D四个波峰，在去有机质后，四个波峰

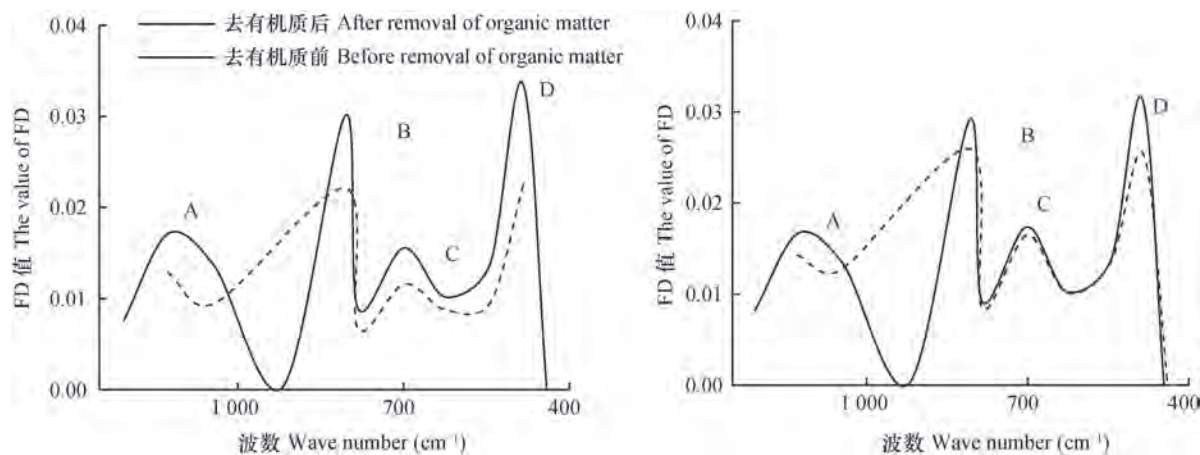


图4 埋藏古水稻土（左）与现代耕作水稻土（右）FD光谱

Fig. 4 FD spectra of the buried ancient paddy soil (left) and modern farming paddy soil (right)

均被弱化。在去有机质后,与有机质结合的官能团均弱化,说明有机质的存在,能凸显有机质结构功能团红外光谱特征。

现代耕作水稻土在去有机质后的FD值相对于去有机质前的红外光谱FD值均弱化,且FD值峰值均小于去有机质前的FD值。说明A、B、C、D峰均是现代耕作水稻土中有机质的最主要特征峰。土壤中有有机质类型是造成土壤光谱差异的原因之一,成分较为复杂,实验室测定的有机质分别为胡敏酸、富里酸和胡敏素等。

目前对澧阳平原杉龙岗遗址古水稻土利用KBr测定古水稻土中红外低频区的红外光谱具有局限性,土壤腐殖质及其组分均是(HA、FA和HM)复杂的准高分子化合物(混合物),影响结构特征的因素较多,在红外分析中,对于这种混合物仅能进行半定量处理,还需要结合元素组成、核磁共振等测试技术进一步分析比较,以期为了解古水稻土的有机质结构特征及其对生物地球化学循环等方面提供科学依据。

3 结 论

由于古水稻土中有机质相对于现代耕作水稻土有部分增加,在长期埋藏条件下经过长时间碳化,成为古水稻土中土壤成分固有组成,较难淋失。有机质的存在能凸显有机质结构功能团红外光谱特征,波数为 $3\,620 \sim 1\,631\text{ cm}^{-1}$ 段古水稻土吸光值小于现代耕作水稻土,而波数为 $1\,631 \sim 470\text{ cm}^{-1}$ 段,吸光值均大于现代耕作水稻土,说明古水稻土中逐渐形成苯环、烯烃化合物增多且芳构化程度增加,卤素和无机离子的结合力增强。

参 考 文 献

- [1] Cao Z H, Hu Z Y, Knicker H, et al. Ancient paddy soils from the Neolithic age in Yangtze River Delta. *Naturwissenschaften*, 2006, 93: 232—236
- [2] 卢佳, 胡正义, 曹志洪, 等. 长江三角洲埤墩遗址埋藏古水稻土肥力特征研究. *中国农业科学*, 2006, 39 (1): 109—117
Lu J, Hu Z Y, Cao Z H, et al. Characteristics of soil fertility of buried ancient paddy at Chuodun Site in Yangtze River Delta (In Chinese). *Scientia Agricultural Sinica*, 2006, 39 (1): 109—117
- [3] 李久海, 董元华, 曹志洪, 等. 6000年以来水稻土中多环芳烃的分布特征及其来源判断. *环境科学*, 2006, 27 (6): 1235—1239
Li J H, Dong Y H, Cao Z H, et al. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in a soil profile containing 6000-year old paddy soil (In Chinese). *Environmental Science*, 2006, 27 (6): 1235—1239
- [4] 胡君利, 林先贵, 褚海燕, 等. 古水稻土与现代水稻土硝化活性的比较. *土壤学报*, 2005, 42 (6): 1044—1046
Hu J L, Lin X G, Chu H Y, et al. Comparison between ancient and present paddy in nitrifying activities (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42 (6): 1044—1046
- [5] 程月琴, 杨林章, 曹志洪. 埤墩遗址古今水稻土黏土矿物特征比较研究. *土壤*, 2011, 43 (4): 617—622
Cheng Y Q, Yang L Z, Cao Z H. Clay mineral characteristics of ancient paddy at Chuodun Site in Yangtze River Delta (In Chinese). *Soils*, 2011, 43 (4): 617—622
- [6] 曹志洪, 杨林章, 林先贵, 等. 埤墩遗址新石器时期水稻田、古水稻土剖面、植硅体和炭化稻形态特征的研究. *土壤学报*, 2007, 44 (5): 838—847
Cao Z H, Yang L Z, Lin X G, et al. Morphological characteristics of paddy fields, paddy soil profile, phytolith and fossil rice grain of the Neolithic age in Yangtze River Delta (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44 (5): 838—847
- [7] Cheng Y Q, Yang L Z, Cao Z H, et al. Chronosequential changes of selected pedogenic properties in paddy soils as compared with nonpaddy soils. *Geoderma*, 2009, 151: 31—41
- [8] 彭杰, 周清, 张杨珠, 等. 有机质对土壤光谱特性的研究. *土壤学报*, 2013, 50 (3): 517—524
Peng J, Zhou Q, Zhang Y Z, et al. Effect of soil organic matter on spectral characteristics of soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 (3): 517—524
- [9] Schniter M, Khan S U. Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker Inc, 1972: 1—7
- [10] 夏学齐, 季峻峰, 陈骏, 等. 土壤理化参数的反射光谱分析. *地学前缘*, 2009, 16 (4): 354—362
Xia X Q, Ji J F, Chen J, et al. Analysis of soil physical and chemical properties by reflectance spectroscopy (In Chinese). *Earth Science Frontiers*, 2009, 16 (4): 354—362
- [11] Henderson T L, Baumgardner M F, Franzmeier D P, et al. High dimensional reflectance analysis of

- soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, 56: 865—872
- [12] Ben-Dor E, Banin A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59: 364—372
- [13] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰. 波谱解析法. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 80—132
- Su C M, Pan T Y, Zhang Y L. *Spectrum analytical method (In Chinese)*. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002: 80—132
- [14] 肖彦春, 窦森. 土壤腐殖质各组分红外光谱研究. *分析化学*, 2007, 35 (11): 1596—1600
- Xiao Y C, Dou S. Study on infrared spectra of soil humus fractions (In Chinese). *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35 (11): 1596—1600
- [15] 裴安平. 彭头山文化的稻作遗存与中国史前稻作农业再论. *农业考古*, 1998 (1): 193—203
- Pei A P. Re-discuss on rice remains of Pengmountain culture and agriculture of Chinese prehistoric rice farming (In Chinese). *Agricultural Archaeology*, 1998 (1): 193—203
- [16] 笪浩波. 长江中游史前稻作农业的发展. *农业考古*, 2014 (1): 1—10
- Da H B. The development of prehistoric rice farming in the middle reaches of the Yangtze River (In Chinese). *Agriculture Archaeology*, 2014 (1): 1—10
- [17] 尹检顺. 湖南澧阳平原史前文化的区域考察. *考古*, 2003 (3): 56—68
- Yin J S. An regional survey of the original prehistoric culture in the Liyang Plain of Hunan (In Chinese). *Archaeology*, 2003 (3): 56—68
- [18] 曹志洪. 中国史前灌溉稻田和古水稻土研究进展. *土壤学报*, 2008, 45 (5): 784—791
- Cao Z H. Chinese prehistoric irrigation paddy fields and research progress of ancient paddy soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45 (5): 784—791
- [19] 李国斌, 于冰, 乔卓俊. 考古学家缘何“钟情”澧阳平原. *湖南日报*, 2011—11—26 (06)
- Li G B, Yu B, Qiao Z J. Why archaeologists did “love” Liyang Plain (In Chinese). *Hunan Daily*, 2011—11—26 (06)
- [20] 张建新, 顾海滨, 鲁江, 等. 湖南北部澧阳平原文化层的地球化学记录及意义. *地质通报*, 2007, 26 (11): 1445—1452
- Zhang J X, Gu H B, Lu J, et al. Geochemical records of cultural layers in the Liyang plain, northern Hunan, China, and their significance (In Chinese). *Geological Bulletin of China*, 2007, 26 (11): 1445—1452
- [21] 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京: 科学出版社, 2001: 37—38
- Xie J X, Chang J B, Wang X M. *Application of infrared spectroscopy in organic chemistry and pharmaceutical chemistry (In Chinese)*. Beijing: Science Press, 2001: 37—38
- [22] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 377—388
- Weng S P. *Analysis of Fourier transform infrared spectrum (In Chinese)*. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 377—388
- [23] 张玉兰, 孙彩霞, 陈振华, 等. 红外光谱法测定肥料施用26年土壤的腐殖质组分特征. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30 (5): 1210—1213
- Zhang Y L, Sun C X, Chen Z H, et al. Analysis of soil humus and components after 26 years' fertilization by infrared spectroscopy method (In Chinese). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30 (5): 1210—1213

Infrared Spectral Characteristics of Organic Matter in Ancient Paddy Soils in Liyang Plain, Hunan, China

LIU Pei ZHOU Weijun[†] LI Juan GUO Zichuan TAN Jie FAN Tengfang CHEN Lian CHAO Sheng
(College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract 【Objective】So far little has been reported on accumulation and transformation processes of soil organic matter in ancient paddy soil which has been buried or covered under paddy conditions as a result of environmental evolution, geological alteration or natural disasters. The organic matter in ancient paddy soils that have long been under obturation has already altered in nature and composition. Infrared spectrum is

an important means that can be used to characterize chemical structure and physical properties of polymers. As organic matter in the soil absorbs the different wavelength spectra selectively, a large amount of information about the nature, reaction characteristics and structure of oxygen-containing functional groups can be extracted from infrared spectrograms for identification. Since the organic matter in the buried ancient paddy soil is very complex in structure, how to analyze various functional groups in organic matter is a significant problem that needs to be solved in the present study. 【Method】 The soil organic matter in the ancient paddy soil profiles at Sanlonggang of the Liyang Plain, demonstrated clean traits of accumulation and transformation as affected by cultivation age, environmental condition, and burial depth. So soil samples, were collected from the ancient paddy soil layers and the modern paddy soil layer of the profiles for infrared spectral analysis using the potassium bromide pressed disc method, to identify functional groups in the organic matter therein and characterize structures of the groups separately, in an attempt to provide some theoretical and practical bases for revealing structural characteristics and evolution processes of the organic matter in the buried ancient paddy soil. 【Result】 Results show that the organic matter in the ancient paddy soil has become an inherent component of the soil under long-term burial and carbonization and hard to get leached, thus leading to accumulation of the matter relative to the modern paddy soil. The vibrations in the infrared spectrum of the ancient paddy soil are mainly composed of those of halogen and inorganic compounds, and some others of functional groups like olefins, aromatics and hydroxyl compounds. The wave at Band 1 882 cm^{-1} (carbon olefin) of the infrared spectrum of the ancient paddy soil weakens obviously after organic matter is removed from the soil and the vibration of functional groups is mainly the stretching vibration of unsaturated C-H. In the infrared spectrum of the original red soil, the absorbance is lower with the ancient paddy soil than with the modern paddy soil at the wave band $3\,620\sim1\,631\text{ cm}^{-1}$, but higher with the former than with the latter at the wave band of $1\,631\sim470\text{ cm}^{-1}$, which suggests that the benzene rings are gradually forming with alkenes gradually aromatized and halogen and inorganic ions bound more intensely. First-ordered reciprocal (FD value) of the infrared spectrum shows that the ancient paddy soil does not vary much from the modern paddy soil; After organic matter is removed from the ancient paddy soil, peaks in its infrared spectrum are all weakened, especially FD peaks, which all drop below their respective ones in the infrared spectrum of the soil without removing organic matter, which demonstrates that the functional groups bound with organic matter are weakened in the soil after organic matter is removed, and the presence of organic matter can highlight the infrared spectral features of the structural functional groups of organic matter. 【Conclusion】 In the infrared spectrum of the soil with organic matter removed, the ancient paddy soil is lower than the modern paddy soil in absorbance at all wave bands, which suggesting that organic matter has a greater influence on functional groups in the ancient paddy soil.

Key words Liyang Plain; Ancient paddy soil; Organic matter; Spectral features

(责任编辑: 陈德明)