黄土的红外反射光谱与红外光声光谱特征及其差异研究①

马赵扬[1,2], 杜昌文[1*], 周健民[1], 周桂勤[1,2], Viscarra Rossel RA[3]

（1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室（中国科学院南京土壤研究所），南京 210008；
2 中国科学院大学，北京 100049； 3 澳大利亚联邦科学与工业研究组织水土研究所，澳大利亚堪培拉 2600）

摘 要： 红外光谱法作为一种新的研究手段已经广泛应用于土壤分析，由其检测区域和手段的不同又可分为多种光谱类型。本研究以第四纪黄土为例，系统地比较了近红外区和中红外区反射光谱和光声光谱的吸收特征及其差异。结果表明，中红外光谱比近红外光谱的信息更为丰富，且中红外光谱与样品中物质的特征吸收关系更加密切，从而更有利于土壤定性与定量分析。土壤的反射光谱和光声光谱表现出了明显不同的特征，在近红外区，反射光谱和光声光谱吸收明显不同，而在中红外区，反射光谱和光声光谱具有相对应的吸收，但相对吸收强度明显不同，且吸收峰的位置也发生改变，尤其在 1 000 ~ 2 000 cm^{-1} 谱区，反射光谱相互干扰很强，而光声光谱的吸收特征更为明显。在黄土的分类鉴别上，反射光谱优于光声光谱。红外反射光谱和光声光谱在不同波段下具有不同的吸收灵敏度，在土壤定性与定量分析中各自都将具有其明显的优势。

关键词： 黄土；红外光谱；光声光谱；反射光谱；土壤分析

中图分类号： S132

红外光谱分析法以其操作方便、分析快速、样品用量少、样品不受破坏并且可以回收等优点，在土壤学分析中具有潜在的应用[1]。红外光谱通常分为近红外和中红外光谱，近红外光谱位于 800 ~ 2 500 nm，主要由 C-H、O-H、N-H 在中红外光谱区基频吸收的倍频、合频和差频吸收带叠加而成，吸收较为复杂；中红外光谱位于 400 ~ 4 000 cm^{-1}（2 500 ~ 25 000 nm），是基频振动吸收区（为研究方便中红外区一般用波数作单位，即 1 cm 所包含的整波的数量）。由于基频振动是红外活性振动中吸收最强的振动，更有利于红外光谱的定性和定量分析[2]。

红外反射光谱在土壤学研究中得到了较广泛的应用，并在土壤碳、氮和土壤矿物等定性与定量分析中发挥了重要作用[2-3]。中红外反射光谱在土壤定量分析的精准性强于近红外反射光谱[4-7]，然而由近红外光谱易实现便携性，所以在土壤学分析中近红外反射光谱的应用更加广泛[8-9]。虽然红外发射光谱在土壤学中的应用已经有了很大发展，但对于高吸收土壤样品，反射信号强度相对较弱，同时对样品形态变化敏感，光谱的重现性不够好，因此在土壤定性与定量分析中可能会存在较大的误差。

近 10 年来，红外光声光谱开始应用于各个学科，它是基于光声效应的光谱研究方法[10]。当一束调制的红外光照射到样品上时，样品中物质吸收特定波长的能量被激发，激发态物质通过无辐射跃迁回到基态并放出热能，这些热能传到样品周围的气体（氦气）并产生压力波，压力波被麦克风检测并转换成声音信号，形成光声光谱。光声光谱通过直接检测样品吸收的能量变化，得到样品的吸收光谱，因此在信号获取机制上明显不同于传统的红外吸收光谱。近年来，红外光声光谱已经在土壤学研究中有所应用，Du 等[10]将中红外光声光谱应用于土壤分析，认为其可实现土壤的分类与鉴定，并结合化学计量学的方法实现定量分析[11-12]，其在土壤分析中具有潜在的应用价值。

主成分分析（PCA）是重要的化学计量学方法之一, 它将多点的光谱数据重新整理后形成新的成分，并按所含原光谱信息由多到少排列，第一主成分所含光谱信息最多，其次为第二主成分，依此类推。一般前几个主成分所含累积光谱信息就可达到 99%，所以只取前几个主成分就可以获得所有光谱数据的几乎全部信息, 从而达到降维的效果。不同类型土壤的主成分得分有差异，根据主成分得分作图可以通过聚类分析鉴别不同类型土壤，甚至是不同地区采集的同类型土壤。

①基金项目：国家自然科学基金项目（41130749）和中国科学院知识创新重要方向项目（KZCX2-YW-QN411）资助。

* 通讯作者(chwdu@issas.ac.cn)

作者简介：马赵扬（1987—），女，河南焦作人，硕士研究生，主要从事土壤光谱研究。E-mail:zyma@issas.ac.cn

本文以第四纪黄土为试验材料，首次测定了土壤近红外光声光谱，并分别在近红外和中红外区域比较了红外反射光谱和红外光声光谱的特征及其差异，为红外光声光谱在土壤分析中的应用奠定了基础。

1　材料与方法

1.1　试验材料

供试土壤为第四纪黄土，分别采自陕西省的杨凌（48 个）、安塞（64 个）、周至（51 个）。土样在室温下风干，磨碎，过 2 mm 筛，并在室温下避光保存。3 个地区土壤的部分理化性质见表 1。

为便于对比不同光谱的谱图，选择碳酸钙含量为 81.7 g/kg，含水量为 37.3 g/kg，黏粒含量（＜2 μm）为 130 g/kg 的样品作谱图比较。

表 1　土壤理化性质

Table 1　Basic agro-chemical properties of studied soils

采样点	样本数	碳酸钙含量（g/kg）				含水量（g/kg）				黏粒含量（g/kg）			
		最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差
杨凌	48	42.8	123.3	91.3	14.5	0	39.9	19.2	8.4	95.5	170.0	129.7	15.9
安塞	64	78.0	124.0	103.5	9.4	4.7	14.5	8.7	2.1	48.0	119.0	67.7	13.8
周至	51	0	125.0	23.8	31.6	13.9	34.1	22.4	4.5	81.9	173.0	138.5	24.9

1.2　红外光谱仪及光谱测定

近红外反射光谱采用近红外光谱仪（FieldSpec，ASD，美国），波长范围为 800 ~ 2 500 nm，扫描分辨率 4 nm， 32 次扫描。光栅型近红外光声光谱为自行搭建，分别由光源、单色器（Omni-λ150，卓立汉光，中国）、斩波器和锁相放大器（SR830，SRS, 美国）构成，并结合光声检测附件（Model 300，METC，美国），控制软件为 Omni-λ150（卓立汉光，中国），波长范围为 800 ~ 2 500 nm，扫描分辨率 4 nm, 调制频率 20 Hz, 氦气吹扫，2 次扫描。

中红外反射光谱采用红外光谱仪 FTS 175（Fiber Optic Center，美国），DTGS 检测器，光谱检测范围为 800 ~ 4 000 cm^{-1}，扫描分辨率 8 cm^{-1}，64 次扫描。中红外光声光谱采用红外光谱仪 Nicolet 380（美国），配合光声附件 PA300（MTEC，美国），光谱检测范围为 800 ~ 4 000 cm^{-1}，氦气吹扫，扫描分辨率 8 cm^{-1}，动镜速率 0.32 cm/s，32 次扫描，碳黑做对照。

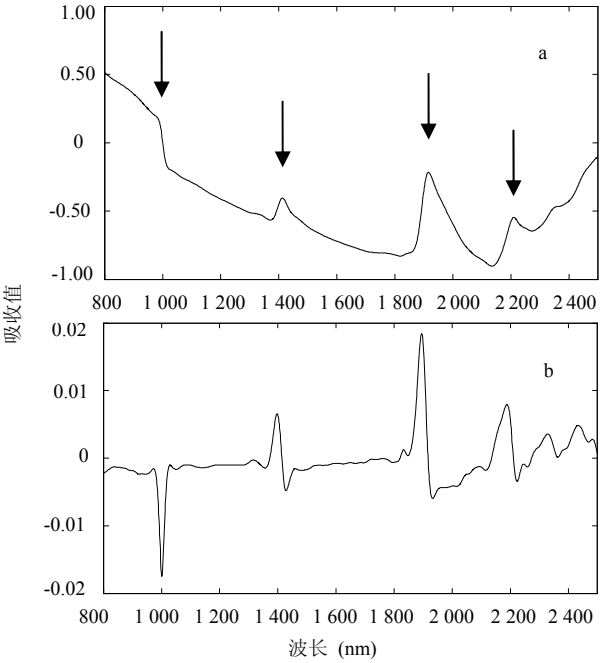
1.3　光谱数据处理

通过对原始光谱进行微分，获取一阶微分光谱，一阶微分光谱能使吸收峰锐化，具有分峰和减少干扰的作用。利用 Matlab2009 对光谱数据进行标准化处理，便于各种光谱谱图的比较。使用 SPSS13.0 做主成分分析（PCA），分别用前 3 个主成分得分做三维散点图。

2　结果与分析

2.1　黄土近红外光声及反射光谱特征

黄土的近红外反射光谱有 3 个较为明显的峰，分别位于 1 430、1 900、2 200 nm 处，另外在 2 335 nm 处也有吸收（图 1a）。从一阶微分光谱中能更清晰地看到几处特征吸收（图 1b）。1 400 nm 和 1 900 nm 附近的吸收是土壤中水的吸收[13]。黏土矿物的近红外吸收主要是发生于中红外区的 O-H、H_2O 和 CO_3^{2-} 基频的泛频和合频的吸收，结合在黏土矿物分子上的水在 1 400 nm 和 1 900 nm 处也有强烈的吸收。高岭石在 1 400 nm 和 2 200 nm 处有吸收，蒙脱石在 1 400、1 900、2 200 nm 处有强烈的特征吸收[14]，由谱图上看，该土壤中可能



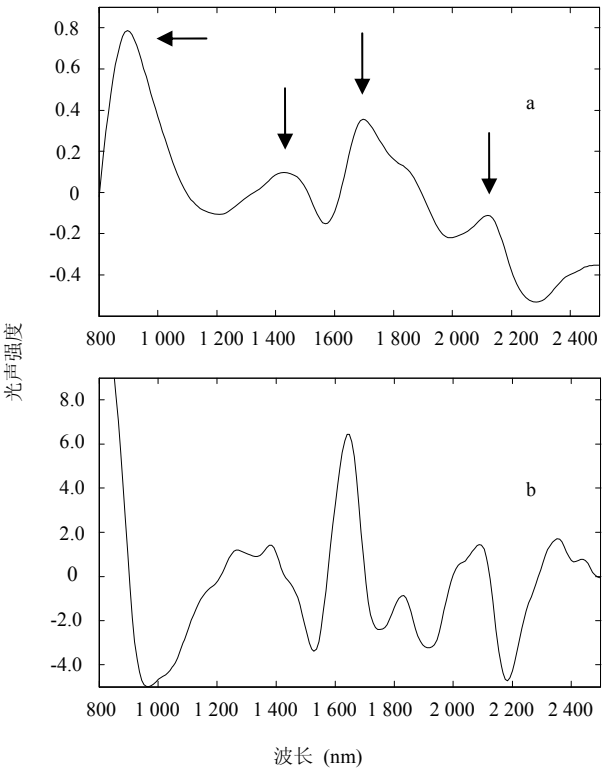
（a 原始光谱；b 一阶微分光谱）

图 1　黄土近红外反射光谱

Fig. 1　Near infrared reflectance spectrum of loess soil

含有蒙脱石和高岭石。2 335 nm 处是土壤中碳酸盐的吸收，碳酸盐在近红外区有多个吸收峰，较强的吸收位于 2 335 nm 处，较弱的吸收位于 2 160、1 990、1 870 nm 处[14]，由于近红外光谱中水的强烈吸收干扰，碳酸盐的几个较弱的吸收峰均受到严重干扰。

黄土的近红外光声光谱具有 4 个较强的吸收峰（图 2a）。其中 900 nm 处吸收最强，为 C-H 三级跃迁的泛频吸收。1 430 nm 处的吸收与近红外反射光谱相似，主要为水中 O-H 的振动吸收。1 700 nm 处的吸收主要是 C-H、S-H 的基频的泛频吸收。2 120 nm 处主要为 N-H 合频的吸收。而在 2 335 nm 处没有吸收峰。一阶微分光谱同样具有明显的分峰作用（图 2b），较原始光谱，吸收峰数量明显增加。由于近红外光声光谱用于土壤研究尚属首次，故在对土壤的吸收特征的描述上还很匮乏，该吸收特征的内在原因有待于进一步的研究。



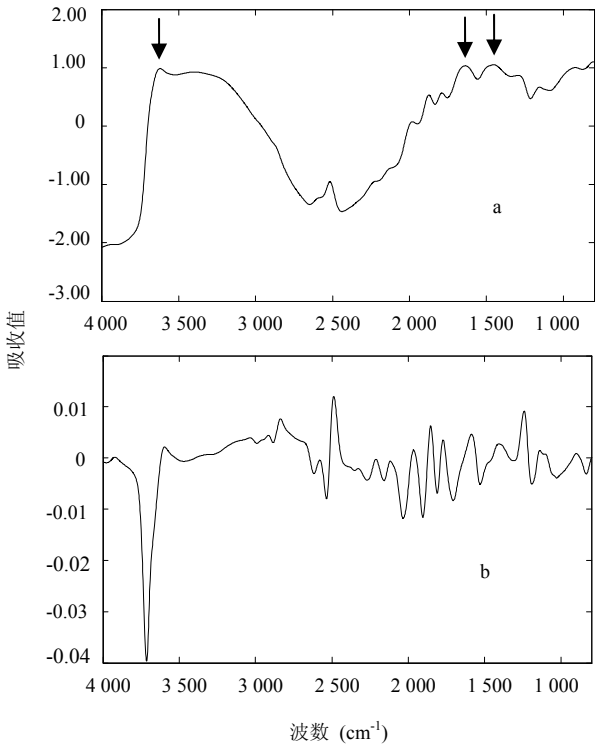
（a 原始光谱；b 一阶微分光谱）

图 2 黄土近红外光声光谱

Fig. 2 Near infrared photoacoustic spectrum of loess soil

2.2 黄土中红外光声及反射光谱特征

黄土的中红外反射光谱的吸收峰较多（图 3a），从一阶微分光谱中能更清楚地看到吸收峰位置（图 3b）。光谱在 1 500 ~ 2 000 cm^{-1} 处为双键的振动吸收，其中 1 960 ~ 1 650 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动。1 300 ~ 1 500 cm^{-1} 是饱和碳氢的变形振动或碳酸盐的伸缩振动吸收。1 000 ~ 1 200 cm^{-1} 是 C-O 的伸缩振动吸收峰，较易识别。



（a 原始光谱；b 一阶微分光谱）

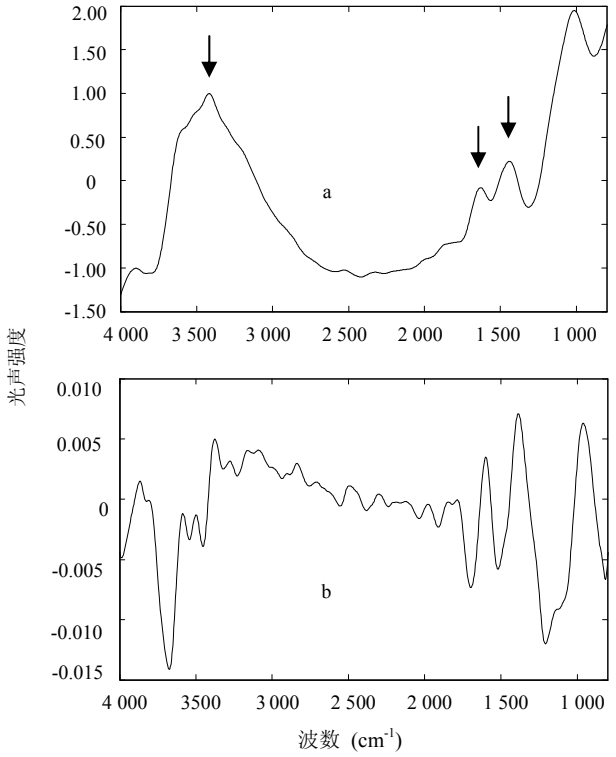
图 3 黄土中红外反射光谱

Fig. 3 Mid-infrared reflectance spectrum of loess soil

黄土的中红外光声光谱与其反射光谱大致相似（图 4），从图 4a 中可以看到，光声光谱在 3 000 ~ 3 600、1 600 ~ 1 700、1 400 ~ 1 500、1 000 cm^{-1} 左右都有强烈吸收。从一阶光谱可以看出，1 700 ~ 2 100 cm^{-1} 处有两个明显的吸收峰，2 250 ~ 2 600 cm^{-1} 处还有两个小的吸收峰（图 4b）。1 650 ~ 1 750 cm^{-1} 主要为 C=O 的伸缩振动吸收，碳酸盐在 1 400 ~ 1 500 cm^{-1} 处有吸收，900 ~ 1 200 cm^{-1} 处的吸收主要为碳水化合物中 C-O 的伸缩振动吸收。

对比图 3、4 可以看出，在中红外区，黄土的光声光谱和反射光谱具有相对应的吸收，但吸收峰的位置及强度有所差异。在 3 620 cm^{-1} 均有一个较尖锐的吸收峰，为高岭石的 Si-O-H 伸缩振动吸收；在 3 500 ~ 3 000 cm^{-1} 范围内均有一个宽峰，为 O-H、N-H 和 C-H 伸缩振动区，但光声光谱在 3 400 cm^{-1} 附近出现一个强峰，表明光声光谱对水的吸收更加灵敏。在 1 000 ~ 2 000 cm^{-1} 范围内，反射光谱出现了较多的相互干扰明显的

吸收峰，形成了一个大的宽峰，而光声光谱尽管吸收峰数量较少，但吸收特征明显，在 1 100、1 450 和 1 650 cm^{-1} 左右具有 3 个明显的吸收峰。在 1 600 ~ 1 700、1 400 ~ 1 500 cm^{-1} 范围内两种光谱都各有一个吸收峰。显然，反射及光声光谱在红外区所表现出的吸收差异与两种光谱对信号的检测手段有关。



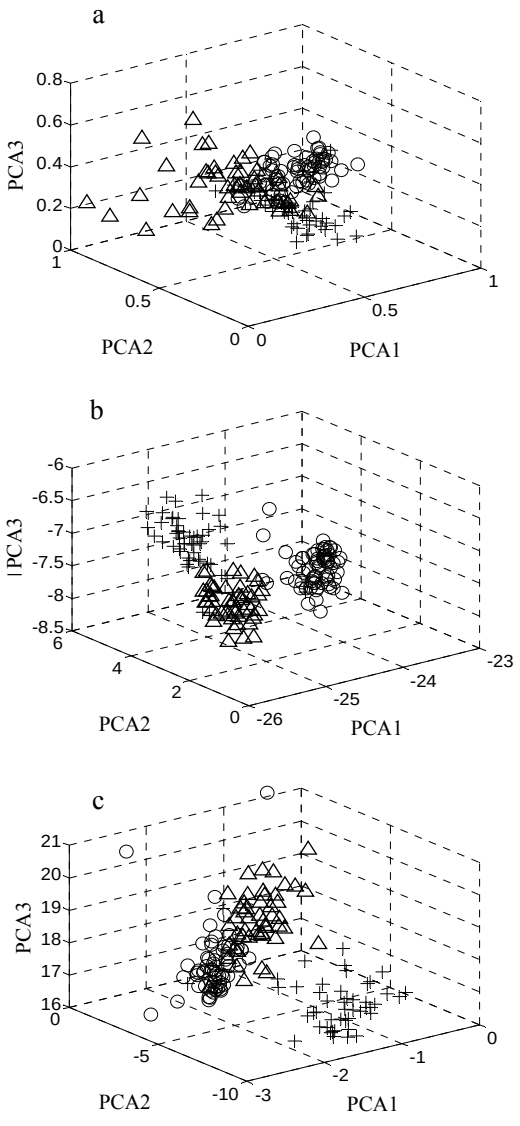
（a 原始光谱；b 一阶微分光谱）

图 4　黄土中红外光声光谱

Fig. 4　Mid-infrared photoacoustic spectrum of loess soil

2.3　基于红外光谱的土壤鉴定

不同类型的土壤由于其物质组成不同，从光谱图上就可以看到明显的差异，而同种类型的土壤由于其物质组成较为相似，从光谱图上很难区分不同地区的样本。主成分分析能够达到对土壤进行分类鉴定的目的。本文分别用近红外反射、中红外反射、中红外光声光谱对 3 个地区的黄土做主成分分析，3 种光谱前 3 个主成分的累积信息量分别为：99.7%、94.6%、92.3%。从图 5 可以看出，3 种光谱对不同地区采集的黄土样本的分类上存在差异，近红外反射光谱的分类效果最差（图 5a），3 个地区的黄土有明显交叉现象。中红外反射光谱未能区分杨凌和安塞的土壤，可能这两个地区的黄土发育较为相似，从表 1 也可以看出采自杨凌和安塞的黄土中碳酸钙含量较为一致，而碳酸钙的淋溶淀积表征黄土的发育程度。中红外反射光谱成功的区分了 3 个地区的黄土，表明中红外反射光谱可以用作同种类型土壤的分类鉴定。另外，从侧面可以看出，近红外光谱携带其所有光谱信息的 99.7% 仍然不能表征不同地区的黄土的差异，而中红外光谱用更少的信息量就能够很好地区分 3 种地区的黄土（图 5a、b），表明近红外区本身所含的信息量要少于中红外区。而光声光谱在土壤的鉴定上要弱于反射光谱（图 5b、c），可能由于其所携带的土壤信息较反射光谱要少，与光谱在 1 000 ~ 2 000 cm^{-1} 的处吸收峰数量及吸收强度有关。



（a 近红外反射光谱；b 中红外反射光谱；c 中红外光声光谱；o 安塞；Δ 杨凌；+周至）

图 5　3 个地区土壤前 3 个主成分的三维散点图

Fig. 5　3 D plotting of the first three principal components for the three areas

3 讨论

3.1 黄土近红外与中红外光谱

从图 1～4 可以看出，中红外光谱的吸收峰明显比近红外光谱多，从图 5 主成分分析也可以看出近红外区所携带的黄土土壤信息量要小于中红外区。中红外区主要是物质分子基频振动所产生的吸收区，因此该区携带的信息量大，吸收特征明显，谱图相对较易解析。近红外区的光谱吸收带是物质中能量较高的化学键在中红外光谱区基频吸收的泛频、合频与差频叠加而成[15]，主要是反映与 C-H、O-H、N-H、S-H 等基团有关的样品结构、组成、性质的信息。虽然谱线看似简单，但由于该区光谱的严重重叠性和不连续性，使得物质在该区的含量信息很难被直接提取并给出合理的光谱解析。随着信息技术的发展，现代光谱分析技术使得信息分离成为可能，因此在土壤学研究中，近红外和中红外将会更好地发挥各自优势。

3.2 黄土红外反射光谱和光声光谱

红外反射光谱和光声光谱的原理一致，都是分子键的振动吸收特定波长的光所产生的光谱，其本质都是吸收光谱。反射光谱检测到的是光被部分吸收后的反射信号，而光声光谱检测到的是无辐射的光声信号，即被吸收的光能通过分子的振动被转化成热能后引起空气振动产生的声波，它是一个由光的吸收到声信号的转变。从图谱的对比可以看出，反射光谱比光声光谱信息复杂，光声光谱信息相互之间干扰较小，但信号也较弱，如光声光谱在 1 000 ～ 2 000 cm^{-1} 的吸收明显弱于反射光谱，而这个区域的吸收为 C=O、C-O 的吸收，这与土壤中多种有机物的吸收密切相关。而在黄土的分类鉴定上，反射光谱也较强于光声光谱，可能是由于其光谱信息更多，信号更强烈。而碳酸钙作为黄土的代表性物质，在 2 250 cm^{-1} 和 1 450 cm^{-1} 有吸收，反射光谱在 2 250 cm^{-1} 处信号更强，推测其对黄土中碳酸钙的定量预测效果更好。与近红外相比，中红外反射光谱相对较少应用于土壤分析，这与其较高的研究成本有关；而光声光谱用于土壤的研究时间较短，其光声信号直接反映土壤中分子键振动吸收信息，有很大的应用潜力。

4 结论

不同的红外光谱具有各自的特点，黄土的近红外光谱主要是反映 C-H、O-H、N-H、S-H 等基团的振动的泛频和合频吸收，这些吸收相互叠加，谱线难于直接解译，难于用于定性分析，但可以结合化学计量学的方法进行定量分析；中红外光谱反映基频的振动吸收，特征性更强，特别是碳酸盐（C＝O）的振动吸收，不但可以进行定性分析，还可以更好地实现定量分析；红外反射光谱较光声光谱包含的信息更多，但红外光声光谱克服了红外反射光谱测定中样品颗粒大小和表面形态的影响，更有利于土壤信息的提取；光谱中不同波长范围的吸收与样品中物质的存在及含量密切相关，比较不同光谱对不同波段的灵敏度差异，有利于更好地发挥不同光谱在土壤分析中的作用。

参考文献：

[1] Viscarra Rossel RA, Walvoort DJJ, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma, 2006, 131: 59−75

[2] McCarty GW, Reeves JB. Comparison of near infrared and mid infrared diffuse reflectance spectroscopy for field-scale measurement of soil fertility parameters. Soil Science, 2006, 171: 94−102

[3] Viscarra Rossel RA, Jeon YS, Odeh IOA, McBratney AB. Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. Australian Journal of Soil Research, 2008, 46: 1−16

[4] Reeves III JB. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative determination of the composition of forages and by-products. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1994, 2: 49−57

[5] Reeves III JB. Improvement in Fourier near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopic calibrations through the use of a sample transport device. Applied Spectroscopy, 1996, 50: 965−969

[6] Janik LJ, Merry RH, Skjemstad JO. Can mid-infrared diffuse reflectance analysis replace soil extractions? Australian Journal of Experimental Agriculture, 1998, 38: 681−696

[7] McCarty GW, Reeves III JB, Reeves VB, Follett RF, Kimble J. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurement. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 640−646

[8] Michel K, Ludwig B. Prediction of model pools for a long-term experiment using near-infrared spectroscopy. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2010, 173: 55−60

[9] 邓晶, 杜昌文, 周健民, 王火焰, 陈小琴. 红外光谱在土壤学中的应用. 土壤, 2008, 40(6): 872−877

[10] Du CW, Linker R, Shaviv A. Identification of agricultural mediterranean soils using mid-infrared photoacoustic spectros-

copy. Geoderma, 2008, 143: 85−90

[11] Du CW, Zhou JM, Wang HY, Chen XQ, Zhu AN, Zhang JB, Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. Vibrational Spectroscopy, 2009, 49: 32−37

[12] Du CW, Linker R, Shaviv A. Soil identification using fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. Applied Spectroscopy, 2007, 61(10): 1 065−1 067

[13] Baumgardner MF, Silva LF, Biehl LL, Stober ER. Reflectance properties of soils. Advances in Agronomy, 1985, 38: 2−44

[14] Bo Stenberg, Viscarra Rossel RA, Mouazen AM, Wetterlind J. Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. Advances in Agronomy, 2010, 107: 163−215

[15] ClarkRN, KingTVV, KlejwaM, SwayzeGA, VergoN. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. Journal of Geophysical Research, 1990, 95: 12 653−12 680

Characterization of Infrared Reflectance and Photoacoustic Spectra of Loess Soil

MA Zhao-yang[1,2], DU Chang-wen[1], ZHOU Jian-min[1], ZHOU Gui-qin[1,2], Viscarra Rossel RA[3]

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

2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*; 3 *Land & Water, CSIRO, Canberra*, *Australia* 2600, *Australia*)

Abstract: Infrared spectroscopy has been applied in soil analysis as a new method for years, and various infrared techniques have been identified with regard to the wavelength and signal detector. The infrared spectra of loess soil were characterized using infrared photoacoustic and reflectance spectroscopy in near- and mid-infrared region, and more closely relationship were found between the absorptions and soil attributes in mid-infrared region, which benefited the soil quantitative and qualitative analyses. The characteristics of infrared reflectance spectra significantly differed from infrared photoacoustic spectra; in mid-infrared region, there were counterpart absorptions in reflectance and photoacoustic spectra, but the relative intensity of absorption bands were significantly different, and the locations of some bands shifted, especially in the wave-number range of 1 000-2 000 cm^{-1}. In the classification of loess, reflectance spectroscopy seemed better than photoacoutic spectroscopy. In conclusion, the sensibilities of infrared reflectance and photoacoustic spectroscopy in different wavelength varied, and infrared photoacoutic spectroscopy indicated unique advantage in the quantitative and qualitative analysis for opaque and heterogeneous soil samples.

Key words: Loess soil, Infrared spectroscopy, Photoacoustic spectroscopy, Reflectance spectroscopy, Soil Analysis