

植稻年限对土壤铁锰氧化物的影响^①

程月琴^{1,2}, 杨林章^{1*}, 孔荔玺^{1,2}, 慈恩^{1,2}

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以浙江不同耕作年限水田和旱地为研究对象, 探讨了植稻年限对土壤铁锰氧化物的影响, 并揭示了水稻土发育过程中铁锰氧化物的剖面运移规律和诊断意义。结果表明: ①土壤剖面中, 全 Fe、游离 Fe 及全 Mn 的变异随着种稻时间的延长而增大。种植达到一定年限时, 全 Fe、全 Mn 以及游离 Fe 在土壤剖面下层出现淀积。在各种铁锰氧化物中, 对水稻土最具诊断意义的是游离 Fe 和全 Fe。②无定形 Fe 以及络合态 Fe、Mn 与有机质呈显著正相关。植稻年限对它们的影响是通过对有机质的影响达到的。

关键词: 铁锰氧化物; 植稻年限; 水稻土发育; 诊断意义

中图分类号: S152.2+2

铁锰氧化物在水稻土分类及诊断中占有重要地位。根据我国现行的土壤发生分类系统^[1], 水稻土被定义为水耕人为土 (Anthraquic anthrosols), 具有水耕表层 (Anthraquic epipedon) 和水耕氧化还原层 (Anthraquic-redoxic horizon) 两个诊断层。水耕表层由两个亚层组成: 上部亚层 (相当于耕作层) 厚度 ≥ 18 cm、半个月以上时间因受水耕搅拌而具泥糊化 (puddling)、3 个月以上时间淹水饱和且呈还原状态、落干后具锈斑; 下部亚层 (相当于犁底层) 在上部亚层落干后湿态彩度 ≤ 2 、体积质量 (容重) 大于上部亚层。水耕氧化还原层为位于水耕表层以下具有水耕氧化还原特征的土层, 其定义是: 厚度 ≥ 10 cm 的 Fe、Mn 就地氧化还原形成的斑纹亚层; 或者厚度 ≥ 10 cm 有 Fe、Mn 淀积斑块、软质 Fe、Mn 结核新生体亚层; 或者厚度 ≥ 10 cm 的 Fe 淋失亚层或淀积亚层; 或厚度 ≥ 10 cm 的 Fe 强度淋失漂白层。这些诊断层和诊断特征的定义和表述都与铁锰氧化物在剖面中形态变化和迁移有关。

一般而言, 水稻土是在起源土壤上经过长期种植水稻, 经历周期性氧化还原交替形成的, 因此水稻土与起源土壤之间的界线就成为水稻土发生学分类的一个难题。现行分类系统只是通过规定可测定的指标来定义和区分水稻土, 回避了易引起争论的发生学界线, 但是难题并未解决。如何才能确定水稻土与起源土壤之间的界线? 较好的办法是考察经历不同年数淹水植稻以后土壤性状发生变化的程度, 如果水稻土和起源土壤之间在有关性状方面存在统计学差异, 则

认为水稻土已经形成。要达到这一目标, 关键在于选择母质相对一致、气候条件没有实质性差别、种稻历史长短不同的可比较旱地和水田样品。浙江慈溪市沿海沉积物上发育的水稻土和旱地土壤可以满足这一要求。本文以这些土样为材料, 主要研究水稻土形成的时间进程中铁锰氧化物形态变化和在剖面中的迁移。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土壤采自浙江慈溪市, 慈溪位于东海之滨, 杭州湾南岸, 地处北亚热带南缘, 属季风型气候, 无霜期 246 天; 年平均气温 16.3°C ; 年平均降水量 1325 mm。2006 年 3 月采样, 挖掘深度为 1 m 的土壤剖面, 按剖面发生层次采取土样。该区域在 6000 年前尚为浅海, 陆地均由海涂在自然条件下沉积堆高形成。到公元 5 世纪, 民间随海涂地形不同开始垒土筑塘, 随着海涂淤积的北移, 不断增筑海塘, 至今大部分地段已筑至十塘; 每筑一塘, 当地人民便开始开垦, 使其变为耕地^[2]; 而水稻则是当地长期一直种植的粮食作物。据《慈溪县志》记载, 在东汉光武帝时 (公元 25~57 年) 慈溪东部已广栽水稻, 由此, 稻田耕作年限可根据所处地段海塘修筑年代来推算, 得到种稻历史约 50、100、500、700、1000 年 5 个植稻土壤和对应的旱地土壤 (表 1)。植稻 1000 年的土壤没有对应的旱作土壤。土样风干, 过筛 60 目保存待用。

①基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40335047) 资助。

* 通讯作者 (lzyang@issas.ac.cn)

作者简介: 程月琴 (1981—), 女, 江苏响水人, 硕士研究生, 主要从事生态学研究。E-mail: yqcheng@issas.ac.cn

表 1 慈溪土壤剖面采集情况

Table 1 Description of sampling sites

种植年限 (年)	利用方式	采样地点	经纬度
50	水田	浙江省慈溪市桥头镇潭河沿村	N 30°11'03", E 121°21'19"
	旱地	浙江省慈溪市桥头镇潭河沿村	N 30°11'59", E 121°21'13"
100	水田	浙江省慈溪市桥头镇小桥头村	N 30°09'50", E 121°20'57"
	旱地	浙江省慈溪市桥头镇上林湖村	N 30°09'58", E 121°20'47"
500	水田	浙江省慈溪市周巷镇下吴家村	N 30°12'25", E 121°07'45"
	旱地	浙江省慈溪市周巷镇万安庄村	N 30°13'03", E 121°08'18"
700	水田	浙江省慈溪市周巷镇大古塘村	N 30°10'25", E 121°09'06"
	旱地	浙江省慈溪市周巷镇附近某城中村	N 30°10'57", E 121°08'43"
1000	水田	浙江省慈溪市周巷镇南周巷村	N 30°09'45", E 121°06'57"

1.2 测定方法

全量Fe、Mn用 HF-HClO₄-HNO₃ 酸溶法, 游离态Fe、Mn用DCB (即连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠) 法提取, 无定形态Fe、Mn用草酸铵-草酸缓冲液 (pH 3.0~3.2) 提取, 络合态Fe、Mn用焦磷酸钠溶液提取^[3], 提取液中Fe、Mn均用ICP测定。

2 结果与分析

2.1 植稻年限对铁氧化物的影响

2.1.1 植稻年限对全 Fe 的影响 从不同耕作年限水田和旱地土壤剖面的全 Fe 含量及其变异结果 (表 2) 可看出, 无论旱地还是水田, 随着耕作年限的延长, 全 Fe 在剖面中的变异系数不断增大, 但是水田增大的幅度大于旱地。从图 1 中也可看出该趋势。

从图 1a 中尚可看出, 当耕作年限只有 50 和 100 年时, 水田土壤整个土壤剖面中全 Fe 没有出现淀积现象; 耕作年限为 500 年时, 才在第三层出现 Fe 的轻微聚积; 但耕作年限达 700 和 1000 年时, 40 cm 以下土层中全 Fe 明显增多, 表明有 Fe 的淀积现象发生。与水田土壤相反, 对应的旱地土壤全 Fe 分布基本均

匀, 没有出现明显的 Fe 淀积现象。显然在水稻土发育过程中, 全 Fe 向下淋溶; 发育年代越久, Fe 淋溶得越多, 在整个剖面的差异也越大。供试土壤中开始出现明显的 Fe 淀积层的年代是 700 年。

2.1.2 植稻年限对游离 Fe 的影响 由表 3 不同耕作年限水田和旱地土壤剖面的游离 Fe 含量及其变异系数可看出, 随着耕作年限的延长, 游离 Fe 在水田剖面的变异增大, 尤其在 500 到 700 年间变异系数急速增大, 由 24.40% 增到 65.45%。相应的旱地, 耕作年限从 50 到 100 年间游离 Fe 剖面变异系数增大较多, 100 年后变化就不明显了。与剖面全 Fe 含量的变异相比 (表 2), 随着耕作年限的延长, 游离 Fe 剖面分异强于全 Fe。

如图 2a 所示, 水田耕作年限达 700 年时, 游离 Fe 在 40 cm 以下土层中明显增多, 表明有游离Fe淀积现象。而旱地却无此现象 (图 2b)。同时对比图 1a 可以发现游离Fe产生淀积的年代和层次与全Fe相似。而且游离Fe和全Fe有显著的正相关关系 ($r = 0.878^{**}$, $n = 24$)。前人对此也有所研究^[4]。

表 2 不同耕作年限水田和旱地土壤剖面的全 Fe 和变异系数

Table 2 Influences of rice-planting duration on total iron contents and variation coefficients of paddy soil profiles and of dry land profiles

耕作年限 (年)	水田		旱地	
	全 Fe	变异系数	全 Fe	变异系数
	(Fe ₂ O ₃ , g/kg)	(%)	(Fe ₂ O ₃ , g/kg)	(%)
50	53.35 ± 3.18	5.96	50.03 ± 1.81	3.62
100	50.40 ± 3.91	7.76	57.07 ± 4.06	7.11
500	40.64 ± 10.64	26.19	44.71 ± 3.21	7.18
700	54.56 ± 17.43	31.95	46.95 ± 6.13	13.06
1000	55.19 ± 20.81	37.71	—	—

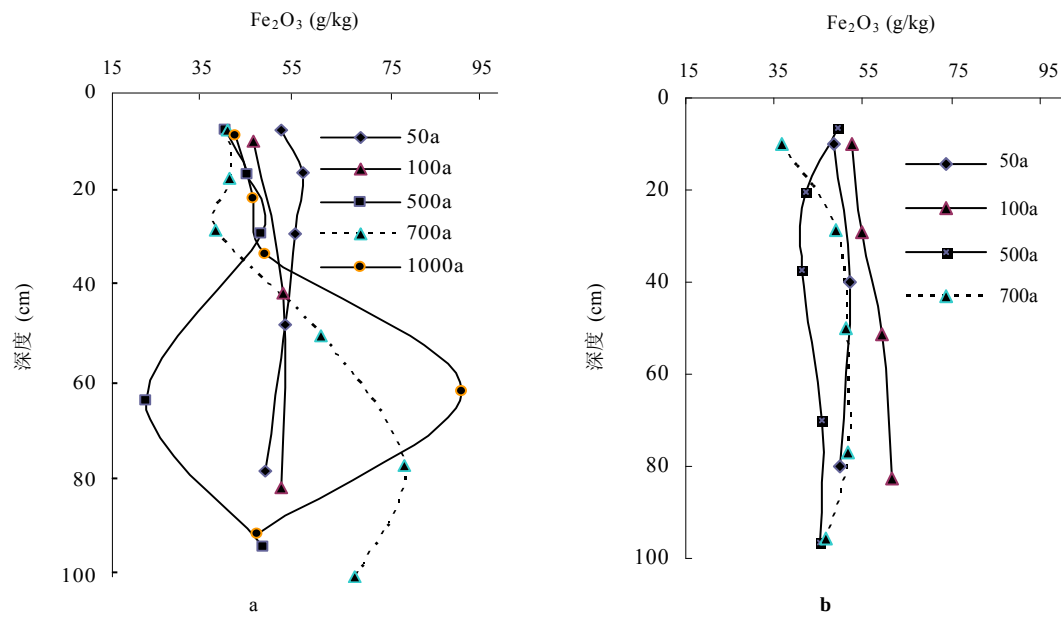


图 1 不同耕作年限水田 (a) 和旱地 (b) 剖面的全 Fe

Fig. 1 Influences of rice-planting duration on total iron contents of paddy soil profiles (a) and of dry land profiles (b)

表 3 不同耕作年限水田和旱地土壤剖面的游离 Fe 和变异系数

Table 3 Influences of rice-planting duration on free iron contents and variation coefficients of paddy soil profiles and of dry land profiles

耕作年限 (年)	水田		旱地	
	游离 Fe (Fe_2O_3 , g/kg)	变异系数 (%)	游离 Fe (Fe_2O_3 , g/kg)	变异系数 (%)
50	9.85 ± 1.38	14.02	9.55 ± 0.66	6.90
100	12.37 ± 2.42	19.56	13.88 ± 3.24	23.33
500	7.65 ± 1.87	24.40	8.16 ± 2.05	25.15
700	18.61 ± 12.18	65.45	12.37 ± 2.18	17.66
1000	17.70 ± 14.94	84.41		

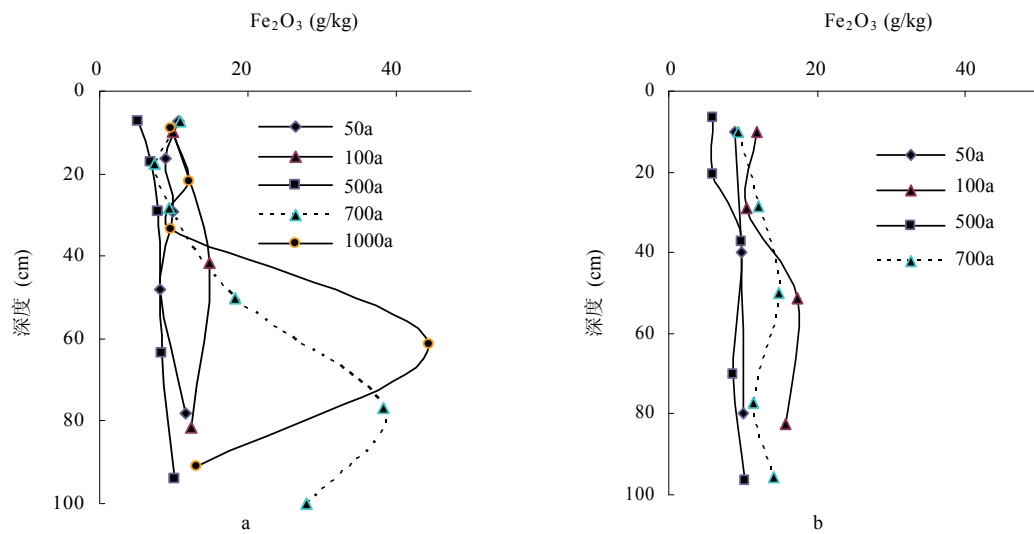


图 2 不同耕作年限水田 (a) 和旱地 (b) 剖面的游离 Fe

Fig. 2 Influences of rice-planting duration on free iron contents of paddy soil profiles (a) and of dry land profiles (b)

综上所述,在水稻土发育过程中游离 Fe 和全 Fe 在剖面的运移情况是相似的,但游离 Fe 变异的幅度强于全 Fe。发生明显 Fe 淀积现象大约在持续种植水稻 700 年后。

2.1.3 植稻年限对无定形 Fe 的影响 图 3 表示无定形氧化 Fe 在剖面中的分布。无定形 Fe 随着剖面深度的增加而减少,即使耕作年限达到 1000 年剖面下部也没有明显无定形 Fe 增多现象,与全 Fe (图 1) 和游离 Fe (图 2) 分布规律有很大不同。但是对比 a、b 两图可以发现,水田土壤和旱地土壤耕层及亚耕层

无定形 Fe 差异较大。这似乎表明,无定形 Fe 不是可移动的 Fe 形态,而是原地 Fe 不同形态之间的一种转化形态。

比较水旱土壤耕层及亚耕层的无定形 Fe (图 3),可以发现,水田耕层无定形 Fe 含量均高于旱地;种植初期,水田亚耕层无定形 Fe 含量低于旱地,但耕作到 500 年时,水田亚耕层无定形 Fe 的量开始多于旱地。

水田土壤无定形 Fe 和有机质有显著相关性 ($r = 0.790^{**}$, $n = 24$),这可能与有机质抑制 Fe 的结晶化有关^[5]。

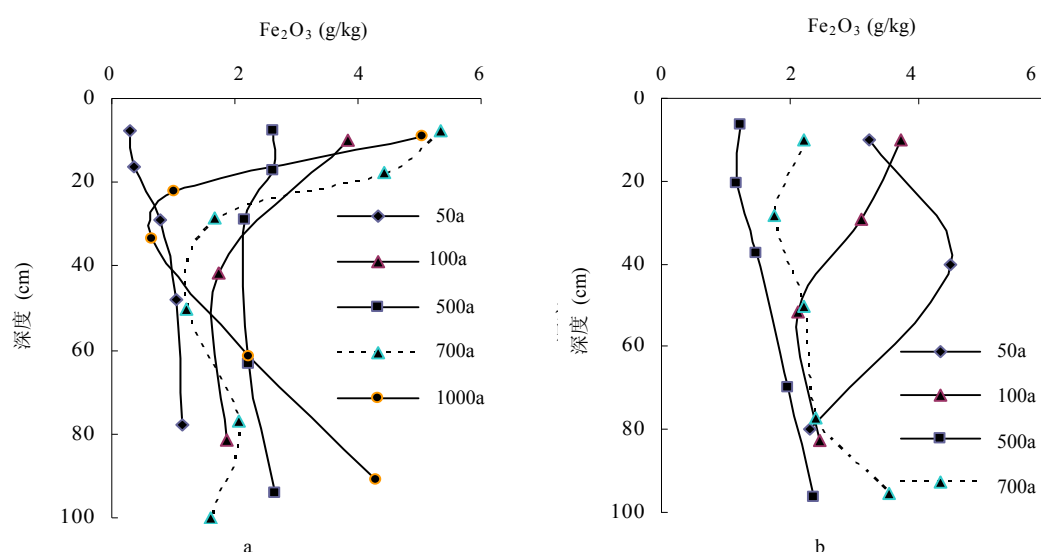


图 3 不同耕作年限水田 (a) 和旱地 (b) 剖面的无定形 Fe

Fig. 3 Influences of rice-planting duration on amorphous iron contents of paddy soil profiles (a) and of dry land profiles (b)

2.1.4 植稻年限对络合态 Fe 的影响 5 个不同耕作年限水稻土剖面共 24 个层次的络合态 Fe 和有机质有显著的相关性 ($r = 0.865^{**}$, $n = 24$)。耕作年限对水稻土络合态 Fe 的影响是通过有机质的影响而间接得到的。

2.2 不同植稻年限对锰氧化物的影响

2.2.1 不同植稻年限对全 Mn 的影响 表 4 为不同耕作年限水田和旱地土壤剖面的全 Mn 及其变异系数。随着耕作年限的延长,水田全 Mn 在剖面的变异程度增大,而且高于相应的旱地。

耕作初期,水田的全 Mn 变异大于全 Fe,但是到 700 年时,两者在剖面的变异程度相似。即水稻土发育初期全 Mn 在剖面变异大于全 Fe,但发育到 700 年时,两者在剖面的变异程度相近。这就是说在水稻土发育的初期,水田土壤中全 Mn 的淋溶要强于全 Fe,

到一定时期全 Fe 的淋溶增强到大于全 Mn,最终两者在整个剖面的分异程度相近。从图 4a 可看出,当耕作年限达 700 年时,水田剖面中也出现了全 Mn 的淀积层。但是与全 Fe 及游离 Fe 相比,全 Mn 的淀积层显然要高于 Fe 的淀积层。

2.2.2 不同植稻年限对游离 Mn 的影响 由表 5 可以看出,水田土壤游离 Mn 的剖面变异和年代间没有关系可循。与游离 Fe 相比 (表 2),耕作年限短时,游离 Mn 的变异程度高于游离 Fe,但当耕作年限达到 700 年时,游离 Fe 在剖面的变异强于游离 Mn。从图 2a 和图 5a 中也可观察到这种结果。从图 5a 中还可看出,游离 Mn 在剖面的淀积时间较早,但出现明显淀积现象的还是 700 年,这和全 Fe、游离 Fe、全 Mn 的淀积时间一致。图中还显示,游离 Mn 淀积的深度和全 Mn 一致,均高于 Fe 的淀积深度。

表 4 不同耕作年限水田和旱地土壤全 Mn 及其变异系数

Table 4 Influences of rice-planting duration on total manganese contents and variation coefficients of paddy soil profiles and of dry land profiles

耕作年限 (年)	水田		旱地	
	全 Mn	变异系数	全 Mn	变异系数
	(MnO ₂ , g/kg)	(%)	(MnO ₂ , g/kg)	(%)
50	1.566 ± 0.350	22.34	1.344 ± 0.009	0.70
100	1.433 ± 0.383	26.75	1.980 ± 0.424	21.42
500	1.527 ± 0.478	31.29	1.580 ± 0.190	12.04
700	1.013 ± 0.323	31.92	1.641 ± 0.233	14.21
1000	1.174 ± 0.393	33.49		

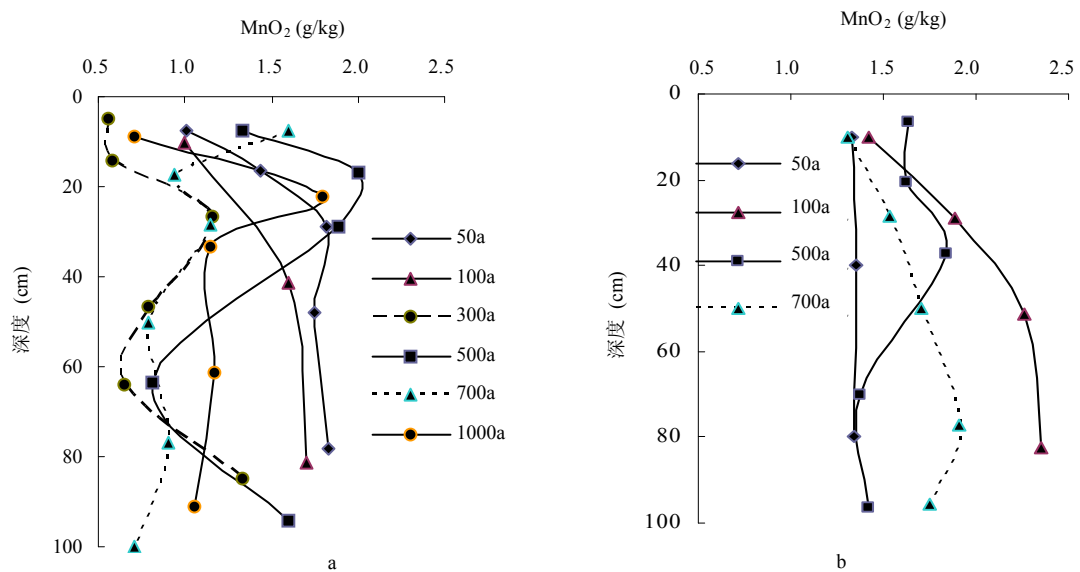


图 4 不同耕作年限水田 (a) 和旱地 (b) 剖面的全 Mn

Fig. 4 Influences of rice-planting duration on total manganese contents of paddy soil profiles (a) and of dry land profiles (b)

表 5 不同耕作年限水田和旱地土壤剖面的游离 Mn 和变异系数

Table 5 Influences of rice planting duration on free manganese contents and variation coefficients of paddy soil profiles and of dry land profiles

耕作年限 (年)	水田		旱地	
	游离 Mn	变异系数	游离 Mn	变异系数
	(MnO ₂ , g/kg)	(%)	(MnO ₂ , g/kg)	(%)
50	0.623 ± 0.286	45.98	0.553 ± 0.024	4.26
100	0.808 ± 0.417	51.59	1.145 ± 0.443	38.66
500	0.427 ± 0.240	56.29	0.536 ± 0.132	24.67
700	0.368 ± 0.152	41.19	0.898 ± 0.183	20.42
1000	0.607 ± 0.280	46.17	—	—

2.2.3 不同植稻年限对无定形 Mn 的影响 从图 6 中可以看出, 水田无定形 Mn 的变异要强于对应的旱地。无定形 Mn 淀积层出现的时间也是 700 年。并且淀积的深度和全 Mn 及游离 Mn 一致。

2.2.4 不同植稻年限对络合态 Mn 的影响 络合态 Mn 和有机质间也是显著相关的($r = 0.813^{**}$, $n = 24$)。其剖面的分布决定于有机质剖面的分布, 因而耕作年限对水稻土络合态 Fe、Mn 的影响是通过对有机质的

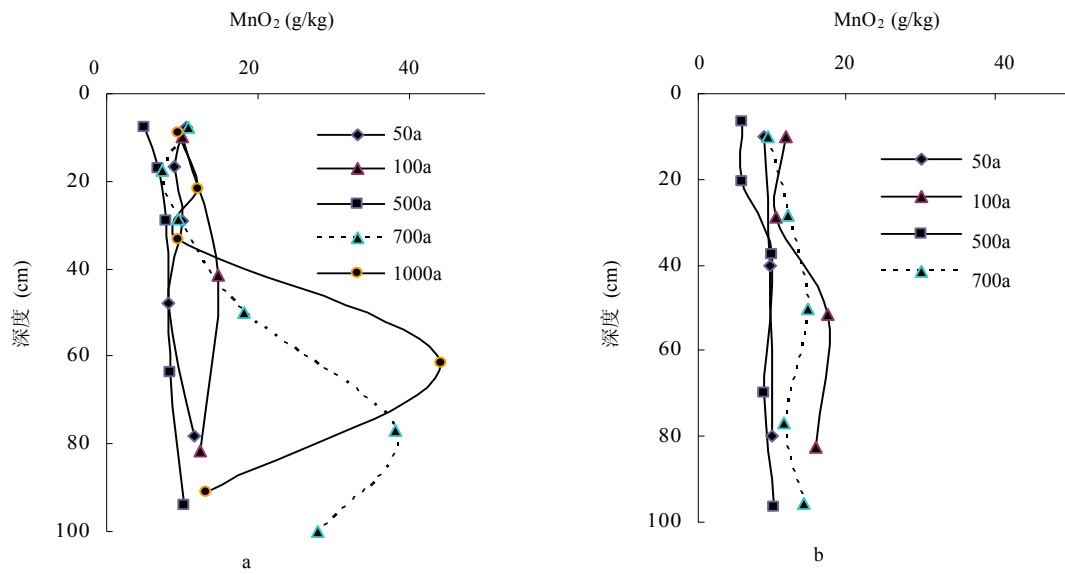


图 5 不同耕作年限水田 (a) 和旱地 (b) 剖面的游离 Mn

Fig. 5 Influences of rice-planting duration on free manganese contents of paddy soil profiles (a) and of dry land profiles (b)

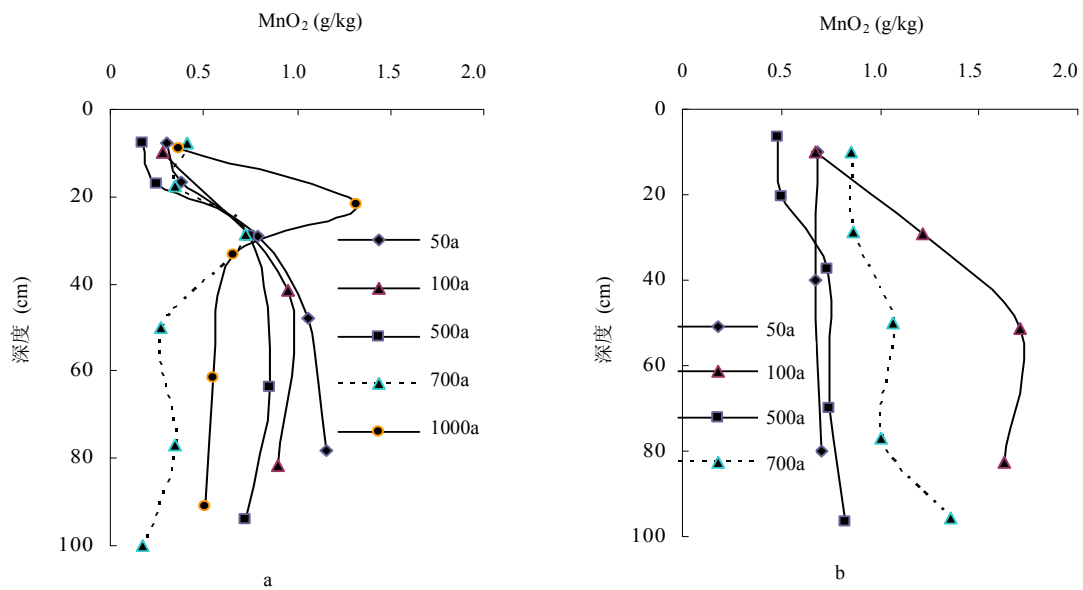


图 6 不同耕作年限水田 (a) 和旱地 (b) 剖面的无定形 Mn

Fig. 6 Influences rice-planting duration on amorphous manganese contents of paddy soil profiles (a) and of dry lands profiles (b)

影响而间接得到的。

3 讨论

3.1 各种形态铁锰氧化物在水稻土发育过程中的

变化

水稻土发育过程中Fe、Mn的移动特性过去一直是人们研究的热点。有关水稻土的形成、发生及分类无不涉及这个主题^[6]。

研究结果显示, 在水稻土发育初期, 全Mn、游离

Mn在剖面的淋溶要强于全Fe和游离Fe在剖面的淋溶。这是因为Fe、Mn在淋溶之前的活化过程遵循Fe、Mn体系的顺序还原规律。按伦特斯关系,在Fe、Mn均可还原的条件下 Mn^{2+} 生成量是 Fe^{2+} 的 32 倍。也就是,只要耕层中无定形Fe/无定形Mn<32 的话,Mn的还原应占优势,反之Fe的还原多于Mn^[6]。而还原活化是Fe、Mn淋洗的关键。水稻土发育初期,Mn先于Fe淋洗,剖面的变异系数短时期内增大,此时Fe的淋移受到Mn的抑制。随着发育时间的延长,耕层中因活性Mn的淋失,使得无定形Fe/无定形Mn>32,则Fe先于Mn淋移,Mn的淋移受抑制,故剖面的Mn变异程度不再增加。当耕作年限达一定时期时,Fe、Mn都在下层发生沉淀。正因为此,全Fe和游离Fe在剖面的变异会随着发育年限的延长而变大,Mn的变异系数则在发育初期增长较快,当Fe变异程度急速增大时,Mn的却变化不大。

试验结果中显示,Mn沉淀层高于Fe的沉淀层。但是黎成厚等^[6]认为Mn的淀积层应低于Fe;李庆逵^[7]认为视不同土壤条件而不同,氧化锰的富集层不一定在氧化铁之下,可以有例外。这可能和剖面中黏粒及水分的分布有关。

无定形Fe和络合态Fe、Mn的含量都和有机质有关;耕作年限对无定形Fe和络合态Fe、Mn的影响是通过对有机质的影响而间接实现的。

3.2 铁锰氧化物在水稻土诊断中的地位

关于Fe、Mn在水稻土剖面中移动和淀积已有不少研究报道^[8-12]。从本研究结果可以看出,植稻 700 年时全量Fe、Mn,游离态Fe、Mn以及无定形Mn都出现了淀积现象。且上述几种形态Fe的淀积出现在同一层,几种形态的Mn也在另一层中同时出现。同时测定的黏粒数据也显示 700 年时出现了黏粒的淀积(结果未示)。这都说明,700 年的土壤剖面已具有水稻土剖面特征,属于水稻土。

通过对各形态铁锰氧化物的研究发现,无定形Fe和络合态Fe、Mn不因植稻年限的增长而出现淀积现象,因而对水稻土来说诊断意义不大。全Mn、游离Mn及无定形Mn虽然随着植稻年限的增长在剖面中发生移动和淀积,但是只有在Fe出现淀积时,Fe、Mn

在整个剖面才都有明显的淀积层出现。因此,在各种形态铁锰氧化物中,全Fe和游离Fe更具诊断意义。

4 结论

(1) 土壤剖面中,全Fe、游离Fe及全Mn的变异随着种稻时间的延长而增大。种植达到一定年限时,全Fe、全Mn以及游离Fe在土壤剖面下层出现淀积。在各种铁锰氧化物中,对水稻土最具诊断意义的是游离Fe和全Fe。

(2) 无定形Fe以及络合态Fe、Mn与有机质呈显著正相关。植稻年限对它们的影响是通过对有机质的影响达到的。

参考文献:

- [1] 中国科学院南京土壤研究所土壤系统分类课题组,中国土壤系统分类课题研究协作组.中国土壤系统分类(首次方案).北京:科学出版社,1991:100-101
- [2] 陆宏,许登坤,厉仁安.慈溪市土壤环境质量与农产品安全生产对策.杭州:浙江大学出版社,2005,9-10
- [3] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法.北京:中国农业科技出版社,2000:60-71
- [4] 曹升庚.江西地区红壤性水稻土形成的特点.土壤学报,1964(2):155-164
- [5] 马毅杰,陈家坊.水稻土物质变化与生态环境.北京:科学出版社,1999:29-33
- [6] 黎成厚,汪远品,何腾兵.黄泥类水稻土铁锰剖面分异状况的研究.贵州农业科学,1988(5):21-27
- [7] 李庆逵.中国水稻土.北京:科学出版社,1992:155-171
- [8] 徐琪,陆彦春,刘元昌.中国太湖地区水稻土.上海:上海科学技术出版社,1980:54-56
- [9] 张甘霖.诊断层和诊断指标与水稻土的分类.土壤,1990,22(3):159
- [10] 李庆逵.中国水稻土.北京:科学出版社,1992:80-83
- [11] Kawaguchi K, Kyuma K. Lowland rice soil in Malaya. Rep. Research in Southeast Asia. Nat. Sci. series N-5, 1969
- [12] Awaguchi K, Kyuma K. Lowland rice soil in Thailand. Rep. Research in Southeast Asia. Nat. Sci. series N-4, 1969

Influences of Rice-Planting Duration on Iron and Manganese Oxides in Paddy Soils

CHENG Yue-qin^{1,2}, YANG Lin-zhang¹, KONG Li-xi^{1,2}, CI En^{1,2}

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;*

2 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The influences of rice-planting duration on iron and manganese oxides were studied by using paddy soils and dry lands in Zhejiang of different planting chronosequence. The results revealed the migration regularities of iron and manganese oxides in soil profiles and the diagnostic significance during the formation of paddy soil. The variations of total iron, free iron oxide and total manganese increased with the increase of rice-planting duration. Total iron, total manganese and free iron oxide accumulated at the low layers after a certain years of rice planting. Among the iron and manganese oxides, free oxide and total iron were the most significantly diagnostic factors for the classification of paddy soil. Amorphous, complex iron and complex manganese were significantly positively correlated with organic matter content, thus, the influences of rice-planting duration on amorphous iron and complex iron could be considered to recur to the role of organic materials.

Key words: Iron and manganese oxides, Rice-planting duration, Formation of paddy soil, Diagnostic significance