

水耕年限对黄棕壤发育的水稻土的表面化学性质的影响^①

姜 军¹, 赵安珍¹, 杨 聪², 朱大威³, 徐仁扣^{1*}

(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 南京林业大学森林与环境学院, 南京 210037;

3 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 南京 210014)

摘 要: 利用采自江苏省农业科学院果园的旱地黄棕壤(对照)和由黄棕壤发育水耕 20 年和 60 年的水稻土, 研究了土壤黏粒和粉粒的矿物组成, 胶体和土体的化学性质随水耕年限的变化。粉粒的 X-射线衍射图谱表明, 3 种供试土壤发育母质相似, 胶体的矿物组成随水耕年限的变化不大。动电位和表面负电荷的测定结果也表明, 胶体表面化学性质未发生明显变化。随水耕年限增加, 土壤黏粒含量降低, 导致土体性质发生明显变化, 土壤 CEC 和结构电荷量随水耕年限增加显著减少。

关键词: 水耕年限; 水稻土; 胶体; 表面性质

中图分类号: S153.2

水稻是我国播种面积最大、总产和单产最高的粮食作物, 上世纪 80 年代末稻谷产量就占到全国粮食总产量的 44% 左右, 在我国粮食生产和消费中处于主导地位^[1]。水稻土在我国农用土壤中占有较高的比例, 约为粮田面积的 29%, 广泛分布于长江中、下游平原, 四川盆地, 东北地区及长江以南的热带、亚热带地区^[1]。早在新石器时代水稻已经作为重要的粮食作物在江浙一带广为种植, 2009 年江苏全省水稻种植面积约为 223.26 万 hm^2 , 总产量达 1 771.9 万 t ^[2], 在江苏农业生产中占有非常重要的地位。水稻生长期间, 水稻土处于淹水状态, 水稻收获后, 大多数水稻土处于落干状态, 所以水稻土长期处于干湿交替和变动的氧化-还原状态之中, 这可能对水稻土的固相组成和结构及土壤表面化学性质产生影响, 并从而影响营养元素和污染元素在土/水界面的化学反应和化学行为。

虽然过去对水稻土的表面化学性质已开展过一些研究^[1,3], 但主要采用几种典型的水耕人为土作为研究对象, 对于不同耕作年限的水稻土的表面化学性质演变的研究数据较少。目前研究长时间尺度水稻土演变规律的数据比较丰富^[4], 但短时间尺度的数据略显薄弱。研究发现, 江西红壤水耕 17 年和 85 年的土壤, 黏土矿物组成和表面化学性质发生了明显变化^[5-6], 黏土矿物是土壤固相表面电荷的主要贡献者, 土壤黏土矿物组成的变化将导致表面化学性质的改变。

水稻土在耕作过程中, 细粒径的黏粒组分容易受到人为犁作和浇灌的影响, 沿剖面迁移, 形成犁底层^[7]; 或随径流水进入河道、湖泊, 导致表土层黏粒含量降低, 土壤表面电荷性质也随之发生变化。土壤的表面电荷绝大部分来自于比表面积较大的胶体部分, 随着表层土壤黏粒含量降低, 土壤表面化学性质也发生相应的变化^[6]。

本文通过比较一种旱地黄棕壤和由黄棕壤发育的不同水耕年限的水稻土的矿物组成、有机质含量、表面电学性质的各项参数, 研究土壤表面化学性质随耕作年限的演变特征, 研究结果可以加深对水稻土表面化学特征的认识, 为水稻土的培肥和污染控制提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 土壤

供试土壤采自江苏省农科院, 土壤样品分别为采自果园的旱地黄棕壤(对照)、黄棕壤发育水耕 20 年的水稻土和水耕 60 年的水稻土, 3 个土壤经纬度坐标分别为: N 32°02′8.32″, E 118°52′8.14″; N 32°01′59.59″, E 118°52′2.26″和 N 32°01′59.33″, E 118°52′9.37″。所有土壤样品均分 0~20 cm 和 20~40 cm 2 层采集。20 年水稻土由蔬菜地旱改水而成。每个种植年限随机选择 3 点分别采集土壤样品, 样品经自然风干、分别磨细

①基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2008498)和中国科学院创新基金项目(KZCX2-YW-Q10-3, ISSASIP0711)资助。

* 通讯作者(rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 姜军(1978—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤表面电化学研究。E-mail: jjiang@issas.ac.cn

过 60 目筛供原土性质分析。各取 10 g 过 60 目筛的原土样品混合制备混合样, 经沉降法提取 $<2\ \mu\text{m}$ 胶体, 用 95% 酒精洗涤至电导率小于 $2\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 经红外灯烘干、磨细后供测定 ζ 电位和黏土矿物组成。各取 10 g 土样混合后用 H_2O_2 去除有机质, 再用沉降法进行粒径分级 (国际制), 得到去有机质土壤胶体。

1.2 土壤基本性质测定

土壤 CEC 用乙酸铵法测定^[8]。土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[8]。用 Thermo-Orion 3 STAR pH 计测定土壤 pH 值, 土水比为 1:2.5。

1.3 土壤胶体动电电位的测定

准确称取 0.050 g 土壤胶体于 250 ml 塑料瓶中, 加入 200 ml 1 mmol/L NaNO_3 。超声波分散 1 h 后均匀分置于 6 个 100 ml 塑料瓶中, 用 HNO_3 和 NaOH 将溶液 pH 调至不同值 (在 3.0~7.0 范围内)。25℃ 下放置平衡 48 h 后, 用 JS94H 型微电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司) 测量土壤胶体的 zeta 电位。测定过程中, 在电极片间施加约 10 V/cm 的电场, 每隔 700 ms 切换一次电场方向, 通过一放大 1 200 倍的带摄像头的多媒体系统在电脑屏幕上成像, 根据胶体颗粒的移动距离获得电泳淌度数值, 仪器自带软件根据 Helmholtz-Smoluchowski 方程由电泳淌度计算土壤胶体的 zeta 电位^[9]。每份样品重复测定 10 次, 文中结果是 10 次测定结果的平均值。

1.4 结构电荷测定^[10]

准确称取 4.000 g 风干土于 100 ml 宽口聚乙烯离心管中, 加入 30 ml 0.5 mol/L CsCl , 振荡 30 min, 4 000 r/min 下离心 15 min, 轻轻弃去上清液, 用 30 ml 0.1 mol/L CsCl 清洗 2 次, 4 000 r/min 下离心 15 min, 轻轻弃去上清液, 再用 30 ml 0.05 mol/L CsCl 处理一次, 离心得到的泥糊转入带盖子的塑料瓶中, 得到 Cs^+ 饱和土壤样品, 取 2 份, 每份约 1.000 g, 烘干测定含水量。其余样品于 4℃ 下保存。配制 0.05 mol/L CsCl , 用 CsOH 调节 pH 至 6.0 左右 (用玻璃电极为指示电极, 带 0.1 mol/L LiCl 作外盐桥的甘汞电极作参比电极, 测定 pH)。称取 2 份相当于干重 0.35 g 的 Cs^+ 饱和土壤泥糊, 计重 W_1 , 加入 25 ml 上述溶液, 振荡 1 h, 6 000 r/min 下离心 5 min, 分离固、液相后, 立即以玻璃电极为指示电极, 带 0.1 mol/L LiCl 作外盐桥的甘汞电极作参比电极, 测定清液 pH 值。泥糊中加入 25 ml 95% 的酒精, 摇匀 1 min, 6 000 r/min 离心, 上清液于 65

℃ 下烘干至恒重, 用 La^{3+} 浓度为 5 g/L 的 LaCl_3 溶液将残渣洗入 50 ml 容量瓶中, 溶解其中的 Cs^+ , 定容后过滤至 50 ml 塑料瓶中, 将此溶液于 4℃ 下保存供测定 Cs 含量 ($C_{\text{Cs-EtOH}}$)。得到的泥糊在 65℃ 下烘干 48 h, 促进 Cs^+ 在硅酸盐表面的专性吸附。烘干后的 Cs^+ 饱和土样加入 25 ml 0.01 mol/L LiCl , 振荡 30 min, 6 000 r/min 下离心 5 min, 固、液相分离后的上清液过滤供测定 Cs 含量 ($C_{\text{Cs-LiCl}}$), 泥糊计重 W_2 。泥糊中加入 22 ml 1 mol/L NH_4OAc 溶液, 振荡 30 min, 6 000 r/min 下离心 5 min, 将上清液倒入 100 ml 容量瓶中, 此步骤重复 4 次。加入 8 ml La^{3+} 浓度为 62.5 g/L 的 LaCl_3 溶液, 定容至 100 ml。测定时, 标准溶液和样品溶液均加入一定量的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 使溶液中 La^{3+} 浓度为 5 g/L, 以抑制 Cs 的离子化。永久电荷 (结构电荷) 量的计算公式如下:

$$Q_0 = (C_{\text{Cs-NH}_4\text{OAc}} \times 100 - C_{\text{Cs-LiCl}} \times (W_2 - W_1 \times (1 - C_{\text{Water}}))) / (W_1 \times (1 - C_{\text{Water}}))$$

式中, $C_{\text{Cs-NH}_4\text{OAc}}$, $C_{\text{Cs-LiCl}}$ 代表 Cs 在各种取代溶液中的浓度 (mmol/kg), C_{Water} 代表含水率 (%), W 代表质量 (g)。

由土壤阳离子交换量 CEC 与结构电荷间的差值得得 pH7.0 时土壤的可变负电荷量 (Q_v)。

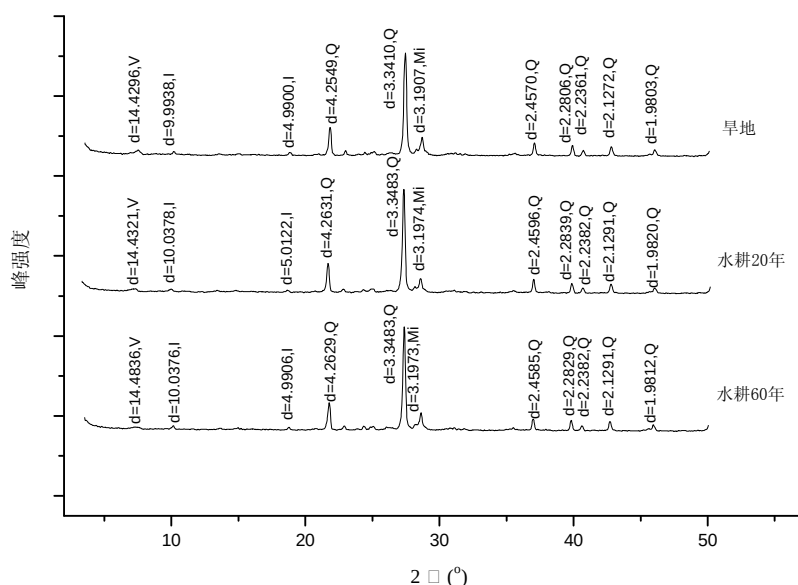
1.5 土壤矿物分析

采用 D/Max-III C 型 X-射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司) 分析土壤的矿物组成, 测试条件为 Cu 靶, 40 kV 管电压和 20 mA 管电流, 根据试样衍射图谱中各种矿物特征衍射峰的强度比估算矿物的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 粉粒和黏粒的 X-射线衍射图谱分析 (XRD)

土层越深, 受人为扰动也越小, 黏土矿物组成受干湿交替影响也较表层土壤为弱, 而且粉粒的组成和性质与土壤发育的起源状况的关系更密切^[11-12]。为了验证供试土壤发育母质的相似性, 我们对提取的 20~40 cm 土层的粉粒进行了 XRD 分析 (图 1)。结果表明, 旱地黄棕壤和不同水耕年限水稻土粉粒部分的黏土矿物组成相似。虽然衍射峰强度与得到的半定量结果存在些许差异, 但主要黏土矿物组成均为石英 (57%~60%), 长石 (14%~20%), 水云母 (8%~12%), 蛭石 (5%~12%) 和高岭石 (4%~9%), 说明由于 3 种土壤的采样点相近, 它们的母质具有同源性。



(Q: 石英, Mi: 长石, I: 水云母, V: 蛭石, K: 高岭石, Mt: 蒙脱石, 下同。)

图1 供试3种土壤20~40 cm土层的粉粒(2~20 μm) XRD图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of soil silt fraction at layer of 20 to 40 cm

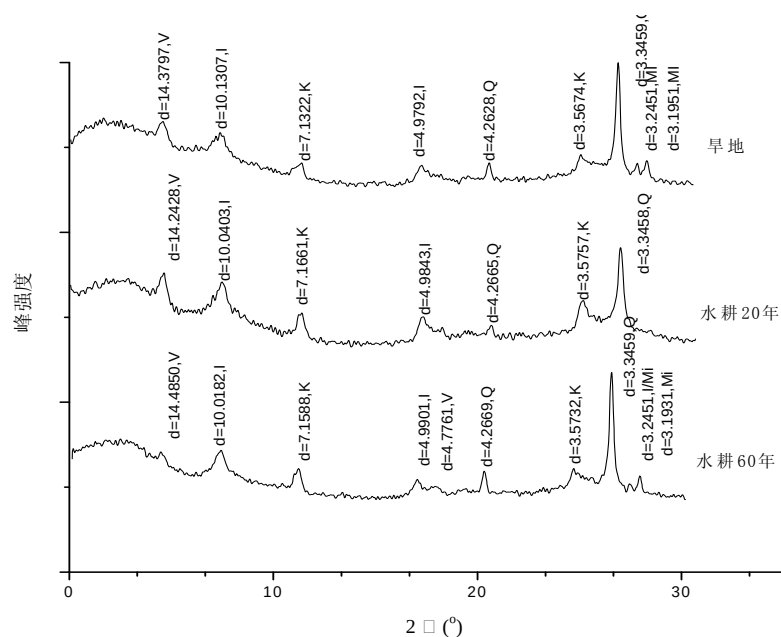


图2 供试3种土壤0~20 cm土层的黏粒(<2 μm) XRD图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of soil clay fraction at surface layer of 0 to 20 cm

图2为0~20 cm土层黏粒部分的XRD图谱,与粉粒部分矿物组成相比(图1),原生矿物石英和长石含量显著降低,仅为9%~16%和0~4%,水云母含量增加到28%~32%。这是由于难风化矿物石英在土壤发育过程中,不可逆地转化为层状硅酸盐矿物所致。长石作为易风化的原生矿物,转化为次生矿物蛭石和高岭石,导致后二者含量显著增加,蛭石在粉粒中含

量为5%~12%,而黏粒中含量达到13%~29%;高岭石由4%~9%增加到28%~32%。粉粒中未检出蒙脱石,但在表土黏粒部分的XRD图谱中出现蒙脱石衍射峰,说明表层土壤在耕种熟化过程中土壤矿物的风化速度加快。不同的耕作方式对土壤黏土矿物组成的影响不大,说明淹水种稻60年内,没有加速土壤矿物的风化和转化。

2.2 胶体的表面化学性质

土壤胶体阳离子交换量 CEC、结构电荷（永久负电荷） Q_0 和可变负电荷 Q_v 的结果列于表 1。SPSS 双因素方差分析结果表明，胶体的结构电荷在不同层次和不同水耕人为影响年限间不存在显著差异，数值在 23.40 ~ 25.21 cmol/kg 之间，当用 H_2O_2 去除有机质后，

结构电荷在 19.19 ~ 23.85 cmol/kg 之间。说明在中短期的人为水耕影响过程中，胶体结构电荷并未发生显著的变化。一般认为结构电荷是土壤矿物晶格中低价阳离子同晶置换高价阳离子产生的剩余负电荷，结构电荷的数据也进一步证明土壤黏土矿物组分未发生明显变化，与 XRD 的结果相一致。

表 1 原土胶体和去有机质土壤胶体 CEC、 Q_0 和 Q_v (cmol/kg)

Table 1 CEC, structural and variable negative charges of soil colloids and colloids after removal of organic matter from the soils

土壤	深度 (cm)	原土胶体			去除有机质的土壤胶体		
		CEC	Q_0	Q_v	CEC	Q_0	Q_v
旱地	0 ~ 20	50.75	25.15	25.6	37.26	19.19	18.07
	20 ~ 40	45.01	24.82	20.19	47.16	20.34	26.82
水耕 20 年	0 ~ 20	54.26	24.13	30.13	37.36	20.49	16.87
	20 ~ 40	54.16	24.27	29.89	39.56	20.18	19.38
水耕 60 年	0 ~ 20	43.49	23.40	20.09	36.33	19.37	16.96
	20 ~ 40	50.98	25.21	25.77	48.27	23.85	24.42

CEC 是 pH 7.0 时土壤内外表面所带的负电荷总量，可分为永久负电荷 Q_0 和可变负电荷 Q_v 两部分，根据前面分析表明，永久负电荷在不同采样层次和不同水耕人为影响年限间不存在显著差异，表中胶体 CEC 差异主要来源于可变负电荷量的差异。可变负电荷产生于黏土矿物断键边面，有机质及游离氧化物表面羟基去质子化。表 1 中结果表明，当用 H_2O_2 将有机质去除后，表层土壤 CEC 显著减小，说明土壤有机质对可变电荷有重要贡献。比较 Q_v 的结果可以进一步说

明这一点，去除有机质后表层土壤胶体的 Q_v 显著减小。20 年稻田的表层土壤有机质含量最高，达 33.80 g/kg，去除有机质后土壤胶体 Q_v 下降了 44%，降幅大于旱地表层土壤和 60 年水稻田表层土壤（表 1）。

土壤胶体动电电位如图 3 所示，随着 pH 值的增加，土壤胶体表面负电荷量增加，动电电位降低。黄棕壤旱地和 2 种不同水耕年限的水稻土表土胶体的动电电位没有显著差异，20 ~ 40 cm 土层具有相似的趋势，证明在短期水耕条件下土壤胶体表面性质未发生明显改变。

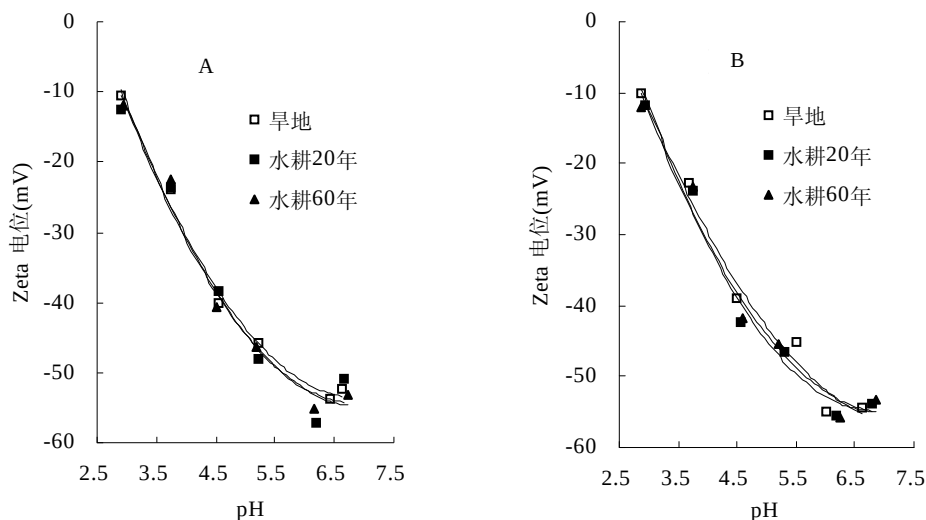


图 3 不同土壤 0 ~ 20 cm (A) 和 20 ~ 40 cm (B) 土层胶体在 1 mmol/L $NaNO_3$ 支持电解质中的动电电位

Fig. 3 Electrokinetic potential of colloids extracted from different soils in the system of 1 mmol/L $NaNO_3$

表2 不同土壤基本性质

Fig. 2 Basic properties of different soils

土壤	深度 (cm)	黏粒含量 (%)	有机质 (g/kg)	pH (土:水=1:2.5)	CEC (cmol/kg)	Q_0 (cmol/kg)	Q_0/CEC (%)
旱地	0~20	54.8	13.86	6.82	21.50	10.52	48.93
	20~40	42.7	8.59	6.95	20.80	10.50	50.48
水耕 20 年	0~20	45.3	33.80	8.06	19.03	10.04	52.76
	20~40	42.4	21.47	7.92	17.94	9.40	52.40
水耕 60 年	0~20	37.0	19.14	8.06	16.98	8.91	52.47
	20~40	39.9	12.94	8.46	14.78	8.36	56.56

土壤中的化学反应主要发生于土壤胶体表面与土壤溶液之间的界面或与之相邻的溶液中, 土壤胶体所带的表面电荷是土壤具有一系列化学、物理化学性质的根本原因^[13]。虽然胶体的化学性质在不同水耕年限土壤上不存在显著差异, 但土壤胶体会随着耕作、灌溉及湿沉降发生迁移, 导致表土层胶体含量减少^[7]。下文将主要探讨胶体在土壤中含量变化后对原土表面性质的影响。

2.3 土体性质分析

表2为旱地黄棕壤和不同水耕年限水稻土的基本性质, 可以看出, 土壤粘粒含量随着水耕时间增加明显下降, 旱地黄棕壤, 20 水稻土和 60 年水稻土表层粘粒含量分别为 54.8, 45.3 和 37.0%。说明随水耕年限增加, 土壤粘粒损失量增加。粘粒可随地表径流流失, 也可随渗漏水沿剖面向下迁移, 导致部分粘粒沉积到下层土壤中, 表现为旱地黄棕壤表层粘粒含量大于 20~40 cm 土层, 两者含量差异达 12.1%; 20 年水稻土 2 个层次之间粘粒含量差异仅为 1.9%; 当水耕年限增加到 60 年, 由于土壤粘粒淀积持续时间较长, 20~40 cm 土层粘粒含量甚至高于表层土壤。

水稻土有机质含量均高于旱地黄棕壤, 其中 20 年水稻土是由蔬菜地改为稻麦轮作, 蔬菜地土壤由于高肥料输入导致有机质含量增加比较明显, 所以 20 年水稻土有机质含量明显高于旱地黄棕壤和 60 年水稻土。60 年水稻土 0~20 和 20~40 cm 有机质含量比旱地土壤相应土层增加 38.1% 和 50.6%。另外, 无论是旱地的果园土壤, 还是水旱轮作的稻麦农田, 表层有机质含量均高于 20~40 cm 土层。因此, 土壤有机质含量与农业耕作管理措施有着密切的关系。

土壤胶体表面性质在不同水耕年限土壤以及不同层次间不存在显著差异, 但是对应土体的表面性质随水耕年限的增加而变化, 表现为随着水耕年限的增加, CEC 和结构电荷量下降。表层土壤 CEC 略高于 20~40

cm 土壤, 水耕 60 年土壤 CEC 的层次间差异达到极显著水平 ($p < 0.01$), 旱地果园土壤和水耕 20 年土壤差异接近显著水平 ($p = 0.06$)。果园土壤结构电荷在两个层次间无明显差异 ($p = 0.40$), 而水耕 20 年和 60 年土壤层次间差异显著 ($P < 0.05$)。

SPSS 相关分析结果表明, 黏粒含量与 CEC、结构电荷的 pearson 相关系数分别达到 0.74 和 0.72, 表明土壤黏粒含量与表面性质之间存在一定的联系, 但由于土壤是一个复杂体系, 不是黏粒与粉粒、沙粒、砾石的简单混合, 也不是有机、无机物质的简单混合。所以即使单位黏粒所带电荷相似, 黏粒含量与原土表面电荷间也不是简单的线性关系。

CEC 与结构电荷间存在极显著相关, Pearson 系数达到 0.985 ($p < 0.01$)。结构电荷与 CEC 的比值代表了层状硅酸盐黏土矿物同晶置换作用产生的永久负电荷对负电荷总量的贡献。随着水耕年限由 20 年增加至 60 年, 土壤结构电荷在总负电荷中的比重在不同层次之间的差异增加, 主要由于黏粒在剖面中迁移使 60 年水稻土 20~40 cm 土层的黏粒含量高于表层土壤所致。

4 结论

旱地黄棕壤与不同水耕年限水稻土的表面化学性质研究结果表明, 3 种土壤粉粒矿物组成相似, 说明土壤发育于相似母质。不同水耕年限土壤胶体矿物组成差异不大, 胶体表面化学性质如结构电荷、动电电位也不随耕种年限而变化。但土体黏粒含量随水耕时间增加而降低, 导致土壤 CEC 和结构电荷量随水耕年限增加明显下降。

参考文献:

- [1] 李庆逵. 中国水稻土. 北京: 科学出版社, 1992
- [2] 中国农业年鉴编辑委员会. 中国农业年鉴(2009 年). 北京: 中国农业出版社, 2010
- [3] 于天仁, 等. 水稻土的物理化学. 北京: 科学出版社, 1983

- [4] Cheng YQ, Yang LZ, Cao ZH, Ci E, Yin SX. Chronosequential changes of selected pedogenic properties in paddy soils as compared with non-paddy soils. *Geoderma*, 2009, 151: 31–41
- [5] Li ZP, Zhang TL, Li DC, Velde B, Han FX. Changes in soil properties of paddy fields across a cultivation chronosequence in subtropical China. *Pedosphere*, 2005, 15(1): 110–119
- [6] 马良, 徐仁扣. 不同耕种年限红壤性水稻土理化性质的变化特征. *土壤*, 2010, 42(4): 560–563
- [7] Kogel-Knabner I, Amelung W, Cao ZH, Fiedler S. Biogeochemistry of paddy soils. *Geoderma*, 2010, 157: 1–14
- [8] 鲁如坤. 土壤农业分析化学. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [9] Jiang J, Xu RK, Wang Y, Zhao AZ. The mechanism of chromate sorption by three variable charge soils. *Chemosphere*, 2008, 71: 1469–1475
- [10] Anderson SJ, Sposito G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 1569–1576
- [11] 陈留美, 张甘霖. 滨海沉积物发育的水稻土时间序列母质均一性判定与特征演变. *土壤学报*, 2009, 46(5): 753–763
- [12] Schaetzl RJ. Lithologic discontinuities in some soils on drumlins: Theory, detection, and application. *Soil Sci.*, 1998, 163(7): 570–590
- [13] 李学垣. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [14] Yu TR. *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford University Press, 1997

Effects of Cultivation Periods on Surface Chemical Properties of Paddy Soils Derived from Yellow Brown Soil

JIANG Jun¹, ZHAO An-zhen¹, YANG Chong², ZHU Da-wei³, XU Ren-kou¹

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

² College of Forest and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

³ Institute of Agriculture Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The mineralogical and surface chemical properties of two paddy soils and one yellow brown soil and their colloids were investigated to elucidate the effects of water cultivating period on these properties of the soils. The soils were collected from the experimental plots in Jiangsu Academy of Agricultural Sciences. The results showed that there were tiny differences of mineral compositions in silt fractions among three soils, suggesting that the investigated soils developed from homogeneous parent materials. The electrokinetic potential and negative surface charge of soil colloids did not change with the age of rice cultivation significantly, which indicated that the surface chemical properties of colloids were similar for these soils. However, the clay fraction for paddy soils decreased with the age of rice cultivation. Subsequently, the soil properties changed markedly. Both CEC and the values of structural negative surface charge decreased with the age of rice cultivation significantly.

Key words: Age of rice cultivation, Paddy soils, Colloids, Surface chemical properties