

# 鼎湖山、尖峰岭和那大地区某些土壤的氧化还原状况\*

丁昌璞 吴又先

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

用电化学方法测定了鼎湖山、尖峰岭和那大地区某些土壤的氧化还原电位(强度因素)和还原性物质数量(容量因素)。自然林下土壤的氧化还原状况随植物群落的垂直带(谱)而呈规律性变化。其表层的Eh为400—560mV,较以下土层低80—220mV,还原性物质含量相当于 $0.5—3.6 \times 10^{-3}$ mol/L亚锰。经济林下土壤表层的Eh为490—570mV,较下层低50—100mV,还原性物质含量为 $0.1—1.36 \times 10^{-3}$ mol/L。水稻土表层的还原性物质含量达 $6.6 \times 10^{-3}$ mol/L, Eh为330mV,较下层低100mV。在还原性物质含量的对数值和Eh之间存在着良好的相关性,相关系数为 $-0.734^{**}$ 。本文对用电化学方法原位测定弱还原性土壤的氧化还原状况给予了评价,对氧化还原过程在红壤形成中的作用进行了讨论。

长期以来,氧化还原性质的研究集中于渍水土壤和某些寒温带自然土,而关于热带和亚热带地区自然土或旱地方面的材料甚少, Sanchez 和 Mohr 等人在其热带土壤专著中也未见系统反映<sup>[4-5,10-14]</sup>。另一方面,由于还原性物质易变,过去研究土壤的氧化还原性质多用化学方法,采样携回室内经处理后测定,往往使所得结果不能真实地反映土壤的田间情况<sup>[3]</sup>。

1957年,于天仁等对我国亚热带地区红壤的氧化还原状况进行了田间测定,当时在研究对象、内容和方法上,都无疑是一个进步<sup>[1]</sup>。1982年,丁昌璞等应用新的电化学方法在云南省西双版纳和贵州省贵阳地区首次原位测定了砖红壤和黄壤的氧化还原性质的氧化还原电位和还原性物质含量以及两者的相关性<sup>[6]</sup>。为了在宏观上系统了解我国热带和亚热带地区土壤的氧化还原状况,作者在海南省那大、尖峰岭和广东省鼎湖山,用同法对砖红壤和赤红壤进行了氧化还原电位和还原性物质的原位测定。显然,这对阐明我国热带和亚热带地区土壤的性质,以及氧化还原过程与红壤发生的关系有重要意义。

## 一、土壤和方法

(一) 土壤: 海南省尖峰岭位于北纬 $18^{\circ}7'$ ,东经 $108^{\circ}7'$ ,土壤属花岗岩发育的砖红壤性黄壤,地带

\* 广东省国土厅刘安世、张书学、曾阳同志,华南热带作物研究院陆行正、罗大敏同志,肇庆地区土肥料陈国才同志,鼎湖山人与生物圈保护区试验站、热带林业研究所、尖峰岭保护区等单位对工作给予大力帮助;王敬华同志提供pH测定结果,在此一并致谢。

本工作得到国家自然科学基金委员会资助。

植被为热带雨林或季雨林,海拔 1400 米,年均温 19—20℃,降雨量 3100 毫米,集中在 6—9 月,干湿季节明显,无冬季。那大位于北纬 19°6′,东经 109°6′,土壤属片麻岩发育的砖红壤。这类土壤的粘粒硅铝率为 1.5—1.8,主要粘粒矿物为高岭石和三水铝石<sup>[2]</sup>。

广东省鼎湖山位于亚热带南缘,约居北纬 23°08′,东经 112°15′。土壤属砂页岩发育的水化赤红壤,地带植被为季风常绿阔叶林,海拔 1000 米,年均温 21℃,年降水量约 2000mm。这类土壤的粘粒硅铝率为 1.7—2.0,主要粘粒矿物为高岭石<sup>[2]</sup>。

(二) 氧化还原电位:以铂电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极。测定时,将 5 支铂电极分别插入土中平衡,甘汞电极的插入位置应靠近铂电极,以减小电极间的电阻。以一分钟内电位变化不超过 1 毫伏时读数。然后取出电极,清洗干净,重复测定。去掉读数中过高或低者,取其平均值。为了便于比较,电位值都校正到 pH7 时的数值 (Eh7)。

(三) 还原性物质:以蜡浸石墨棒电极为指示电极,大面积银-氯化银电极为参比电极。测定时,将电极插入土中,注意两电极尽量靠近。外加电压 0.70 伏,2 分钟读数。取出,用 5 号金相砂纸更新指示电极,再用滤纸擦净,重新插入土中测定,如此重复 6—8 次,取其平均值,以减小土壤的不均匀性所引起的误差。为了消除温度的影响,用 0.2mol/L 醋酸铵为底液,配制  $10^{-1}$ — $10^{-3}$ mol/L 标准硫酸锰,在田间同时测定,由标准曲线读出还原性物质的相当于亚锰的克分子浓度。同时,用 0.2mol/L 醋酸铵为空白,并从土壤的测定值中减去<sup>[3,8-9]</sup>。

## 二、结 果

### (一) 自然林下的土壤

图 1 和图 2 分别示鼎湖山和尖峰岭自然林下土壤的氧化还原状况。

从图 1 可以看出,不同植被类型下的土壤的氧化还原状况是不同的。对于海拔 270m

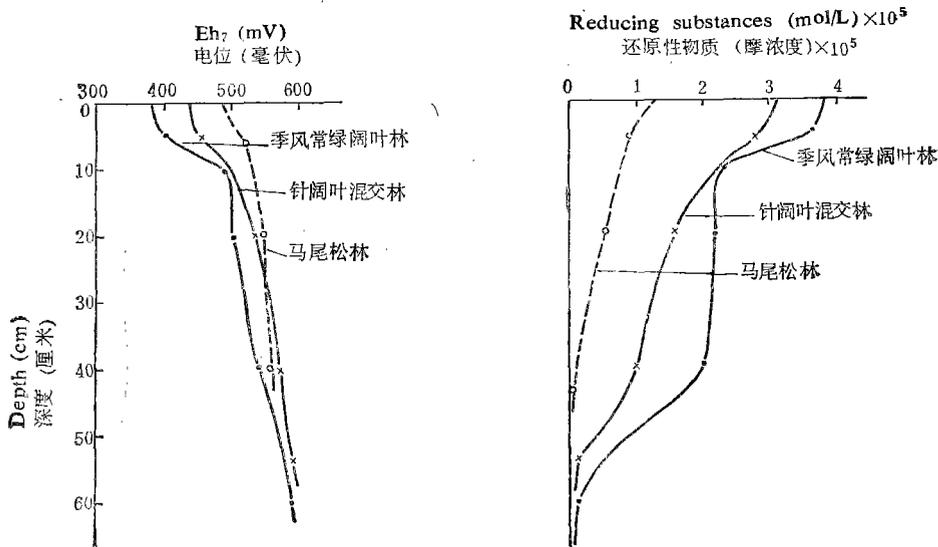


图 1 鼎湖山自然林下赤红壤的氧化还原电位 (Eh7) 和还原性物质的含量  
Fig. 1 Redox potentials (Eh7) and contents of reducing substances in latosolic red soils under natural forests in Dinghu Mountain

处季风常绿阔叶林下的土壤，其有机质层较厚，土壤湿润，在表层 5cm 内有机质含量为 10.20%，还原性物质含量相当于  $3.6 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰，氧化还原电位为 400mV，与底层土壤相差 180mV。在海拔 160m 处针阔叶混交林下的土壤，有机凋落物积累较少，表层有机质含量为 7.73%，还原性物质含量为  $2.6 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰，氧化还原电位为 420 mV，与底层土壤相差 160mV。海拔 75m 处马尾松林下土壤表层的有机质含量为 7.20%，土壤干燥，其还原性物质含量为  $0.9 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰，氧化还原电位为 520mV，与底层土壤相差 40mV。显然，这种差异是由于在不同海拔高度和植被类型影响下，土壤有机质和水份含量不同所致。因此，认为土壤的氧化还原状况可随植物群落垂直带(谱)而有规律地变化。从图 1 还可见，表层以下还原性物质含量逐渐减少，45—60cm 以下为痕迹或接近于空白，其分布深度为：季风常绿阔叶林土壤 > 针阔叶混交林土壤 > 稀疏马尾松林土壤，符合予期。

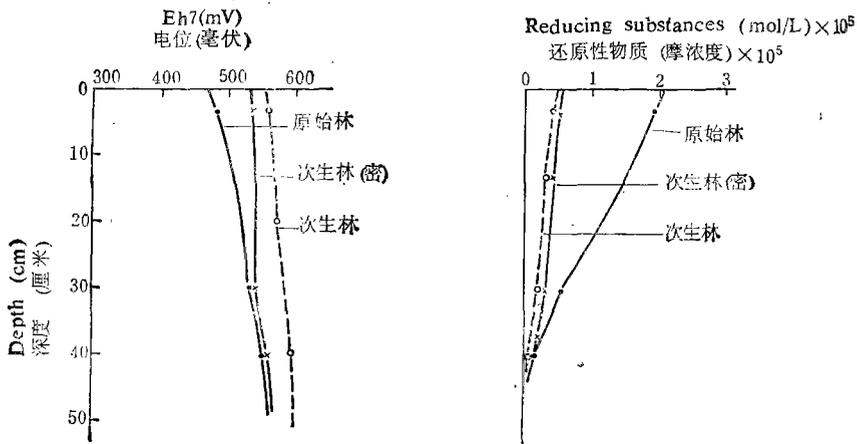


图 2 尖峰岭自然林下砖红壤化黄壤的氧化还原电位 (Eh7) 和还原性物质的含量  
Fig. 2 Redox potentials (Eh7) and contents of reducing substances in latosolized yellow soils under natural forests in Jianfeng Mountain

从图 2 可以看出，原始林下的土壤含较多有机质，表层 5 厘米内有机质含量为 7.07%，还原性物质含量相当于  $1.9 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰，氧化还原电位为 480mV，其它两个次生林下者，有机质含量分别为 3.22% 和 4.15%，还原性物质含量都低于  $0.6 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰，氧化还原电位为 550mV 左右。与鼎湖山土壤比较，尖峰岭土壤有机质含量一般较低，还原性物质含量亦低，其分布深度仅及 30—40cm，表层和底层之间氧化还原电位的相差也小。这可能与该地区年雨量过于集中，土壤易冲蚀，有机质难以积累有关。

## (二) 经济林下的土壤

从图 3 看出，在椰子、咖啡间作(两层林)下，土壤的还原性物质含量都高于咖啡或橡胶林(单层林)下者，其中以橡胶林下土壤的还原性物质含量最低，表层 10 厘米内也不超过  $0.3 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰，这是因为橡胶树的凋落物少，表土有机质含量为 1.21%，且其根系分布深，而椰子、咖啡间作地表的凋落物较多，有机质含量为 2.00%，咖啡根系又多分布在土壤上部。

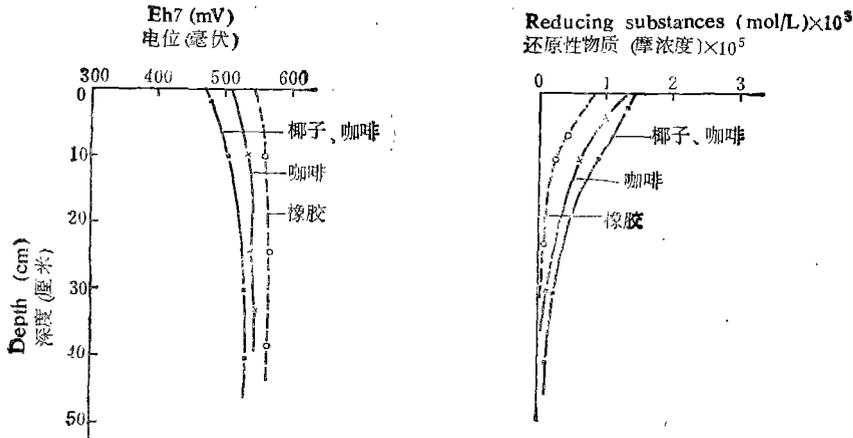


图3 经济林下土壤(砖红壤)的氧化还原电位 (Eh7) 和还原性物质的含量

Fig. 3 Redox potentials (Eh7) and contents of reducing substances in latosols under commercial forests

图3还表明,经济林下土壤剖面的还原性物质一般在  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  亚锰左右,且集中于表层20cm内。表层和底层的土壤氧化还原电位的相差也较自然林下者为小。

### (三) 农用土壤

从图4可见,旱地土壤剖面的氧化还原电位在500mV以上,还原性物质含量亦低,仅

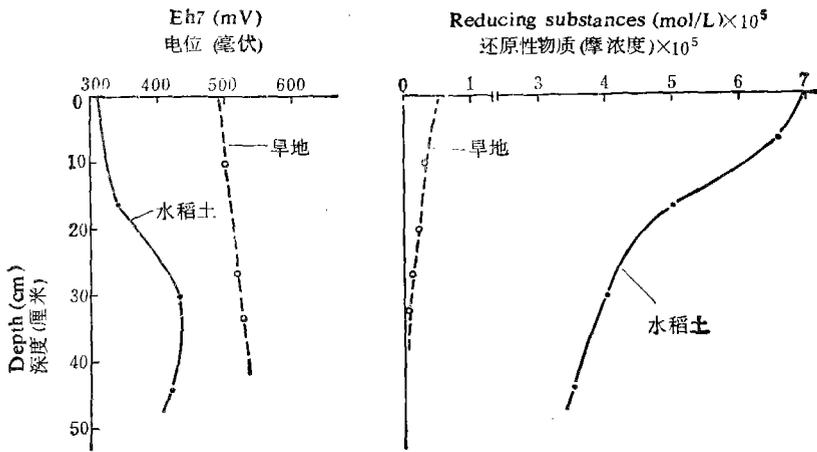


图4 旱地(赤红壤)和赤红壤性水稻土的氧化还原电位 (Eh7) 和还原性物质的含量

Fig. 4 Redox potentials (Eh7) and contents of reducing substances in upland and paddy soil derived from latosolic red soils

表层略高。一个排干的水稻土表层的氧化还原电位为330mV,还原性物质含量相当于  $6.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  亚锰。20cm以下氧化还原电位则为430mV,还原性物质  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  亚锰。由此可见,水稻土的还原性远甚于农用旱地土壤和自然林下土壤,其物质转化强度也超过后者。

### 三、讨 论

强度因素(氧化还原电位)和数量因素(还原性物质数量)是氧化还原性质的既有区别又有联系的两个方面。图 5 示前述地区赤红壤和砖红壤中还原性物质含量(浓度)的对数值与 Eh 的相关性,相关系数  $r$  为  $-0.737^{**}$ 。联系已有原位测定结果,贵阳黄壤,西双版纳砖红壤和华中地区:水稻土中两者的相关系数分别为  $-0.754^{**}$  和  $-0.905^{**}$ ,都表现出良好的相关性<sup>18-21</sup>。由于过去在室内用化学方法测定的结果偏离自然状况甚远而有很大的相对性,因此,应用本法原位测得的上述结果可更为真实地揭示自然条件下强度因素和数量因素之间的关系,从而较确切地说明了土壤的氧化还原状况。结果也证明,本法用于自然土壤、农用旱地和水稻土都是可行的,为土壤氧化还原状况的田间测定扩展了范围,这对于还原性物质含量甚低的弱还原性土壤来说,尤其具有特殊的意义。

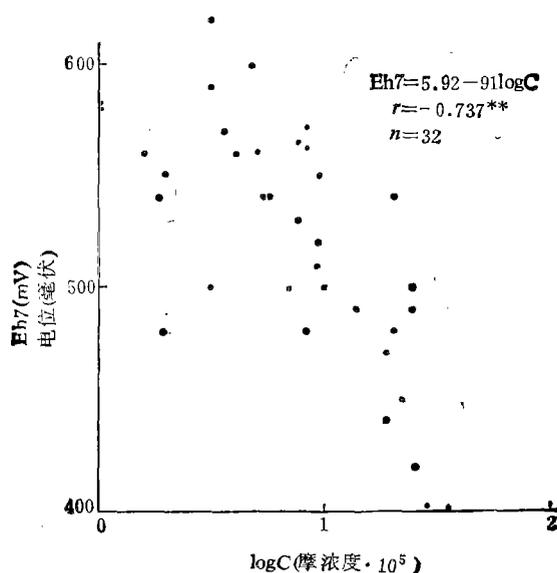


图 5 土壤的氧化还原电位 (Eh7) 与还原性物质浓度(C)之间的相关性

Fig. 5 Relationship between Eh7 and concentration of reducing substances (C) in soils

在自然土壤表层,还原性物质的数量与有机质含量有正相关,但只相当于有机质含量的很小一部份,例如,数十个黄壤、赤红壤和砖红壤表层有机质含量的变异范围为 3.22—10.20%,相应的还原性物质的数量仅  $0.5—3.64 \times 10^{-3}$  mol/L 亚锰,即使一个有机质含量为 23.63% 的黄壤表层,还原性物质也不超过  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L。由此可见热带雨林或季风雨林下的土壤有机质虽可大量积累,但因不断分解和淋溶,以致能迅速参与电极反应的水溶性有机还原性物质的数量很少。与此形成对照的是,鼎湖山和西双版纳一般水稻土表层的还原性物质则分别达  $4.3 \times 10^{-3}$  和  $13 \times 10^{-3}$  mol/L 亚锰,反映了物质转化较为强烈。因此认为,与渍水土壤不同,在自然林土壤中决定氧化还原电位的主要体系是

氧,而不是大量较惰性的有机物质。事实上,这类土壤表层的 Eh 为 400—500mV,属氧化性<sup>[8-9,14]</sup>。

热带和亚热带自然林下土壤表层的氧化还原电位较下层土壤为低, pH 值也低,这都为铁、锰的还原和溶解创造了有利条件。已有结果表明,红壤表层中水溶性亚铁含量较高,这是由于该层有机质与氧化铁相互作用的结果<sup>[3]</sup>。已知水溶性亚铁、锰可进一步区分为离子态和络合态,前者是由有机物质为高价铁、锰提供电子还原而成,后者是由有机物质作为配位基与亚铁、锰作用而形成的络合物<sup>[6,14]</sup>。它们的出现表征了氧化铁、锰的活动性增大并导致迅速迁移。这种由还原作用和络合作用引起的淋溶淀积,可使土壤剖面形态和化学组成发生明显的变化,因而在土壤发生上有重要意义<sup>[7,14]</sup>。可以认为,红壤的氧化还原过程虽不及水稻土那样明显和剧烈,但以其弱还原条件为特征的还原淋溶和络合淋溶仍是某些活性物质特别是铁、锰在剖面中产生分异或重新分布的直接原因,从物理化学角度看,进一步阐明弱还原条件下的还原淋溶和络合淋溶作用的机理,是揭示红壤现代成土过程实质的关键所在。

### 参 考 文 献

- [1] 于天仁、凌云霄、丁昌璞、牟润生、刘志光,1957: 亚热带地区土壤中的氧化还原状况。科学通报,第 11 期,338—339 页。
- [2] 赵其国、龚子同、侯传庆、邹国础,1987: 砖红壤、赤红壤、红壤、黄壤和燥红土。中国土壤(熊毅、李庆逵主编), 39—66 页,科学出版社。
- [3] 丁昌璞,1980: 伏安法(土壤中还原性物质的测定)，“电化学方法及其在土壤研究中的应用”。566—590,602—606 页,科学出版社。
- [4] 丁昌璞、龚子同,1987: 低产水稻土的改良利用。中国土壤(熊毅、李庆逵主编), 586—598 页,科学出版社。
- [5] 于天仁、丁昌璞,1987: 土壤的氧化还原性质。中国土壤(熊毅、李庆逵主编), 447—462 页,科学出版社。
- [6] 保学明,1987: 铁、锰络合物的稳定性常数与有机络合剂的分子量的关系。土壤学报,第 24 卷 4 期, 313—317 页。
- [7] Andrew, A. P. and John, G. M., 1986: Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic acids. J. Environ. Qual., 15(1): 86—92.
- [8] C. P. Ding, Z. G. Liu and T. R. Yu., 1984: Oxidation-reduction regimes in some Oxisols of Tropical China. Geoderma, 32: 287—295.
- [9] Ding, C. P., Liu, Z. G. and Yu, T. R., 1982: Determination of reducing substances in soils by voltammetric method. Soil Sci., 133: 252—257.
- [10] Ding chang-pu, 1988: Reducing substances in soils. “Current Perspectives in Environmental Biogeochemistry” (Roma), 95—105.
- [11] Mohr, E. C. J., Van Baren, F. A., and Van Schuylenborgh, J., 1972. Tropical Soils. 3rd ed., The Hague, Paris, Mouton, Ichtiar Baru, Van Hoeve. pp. 481.
- [12] Ponnampereuma, F. N., 1981: Some aspects of the physical chemistry of paddy soils. In: Proc. Symp. Paddy Soil. Science Press, Beijing, Springer-Verlag, Berlin, pp. 59—94.
- [13] Sanchez, P. A., 1976: Properties and Management of Soils in the Tropics. Wiley, New York, N. Y., pp. 618.
- [14] Yu, tian-ren (ed.), 1985: Physical Chemistry of paddy Soils. Science Press, Beijing, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo.

## OXIDATION-REDUCTION REGIME IN SOME SOILS OF DINGHU/JIANFENG MOUNTAINS AND NADA REGION

Ding Changpu and Wu Youxian

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008*)

### Summary

The oxidation-reduction potentials (intensity factor) and reducing substances (capacity factor) in some soils of the Dinghu Mountain, the Jianfeng Mountain and the Nada region were determined in situ with electrochemical methods.

It was found that the oxidation-reduction regime in soils changed regularly with the variation of the vertical plant community. Generally, the Eh values in the surface layers were 400—560 mV, which were 80—120mV lower than those in the lower horizons, and the amounts of reducing substances corresponded to  $0.5—3.6 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  of  $\text{Mn}^{2+}$ . Under economical trees, the Eh values in the surface layers ranged from 490 to 570mV, which were 50—100mV lower than those in the lower horizons, and the reducing substances were  $0.1—1.36 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . The amounts of reducing substances in the cultivated layers of paddy soils with a Eh of 330mV were up to  $6.6 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  of  $\text{Mn}^{2+}$ , being 100mV lower than those in the lower horizons. There was a negative correlation between the Eh value and logarithm of the concentration of reducing substances, with a correlation coefficient of  $-0.734$ . A evaluation was made on the determination of oxidation-reduction regimes in the weakly reducing soils especially the natural and upland soils in situ by electrochemical methods and the role of oxidation-reduction processes in the formation of red soils was also discussed.