

# 土壤氧化还原状况的空间分异和特征\*

丁昌璞 保学明 潘淑贞 吴又先

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

## 摘 要

本文应用新的电化学方法,原位测定了中国热带和亚热带主要类型红壤、黄壤及相应的水稻土的氧化还原状况。首次将强度因素和容量因素综合起来,用直接测定结果反映在自然条件下这些土壤的氧化还原状况。指出了自然土壤和农用旱地属氧化性土壤(Eh, 为400—590 mV, 还原性物质浓度相当于 $0.1—5.0 \cdot 10^{-5} \text{mol/L}$ 亚锰);水稻土则包括氧化性、还原性和强还原性三种类型(Eh, 为400—(-20)mV 还原性物质浓度相当于 $1.3—17.8 \cdot 10^{-5} \text{mol/L}$ 亚锰);论证了土壤氧化还原状况在不同地形部位,垂直高度和地带之间的空间分异,并概括了氧化还原状况的共同特征;进一步证明了有机物质对氧化铁、锰的还原和络合反应同时存在,并重叠作用于土壤,它是水稻土和红壤成土过程中物质转化和迁移的本质原因,在水稻土形成中其强度和速度均较红壤为甚。

**关键词** 空间分异,强度因素,容量因素,还原反应,络合反应

关于土壤氧化还原性质的研究现状及其在土壤肥力和土壤发生上的意义,已在有关文章中作了介绍<sup>[1-4,9-14]</sup>。十分清楚,土壤的氧化还原性质具有很大的易变性,而过去对氧化还原电位(强度指标)和还原性物质数量(容量指标)的测定多在室内进行,以致所得结果偏离自然情况甚远<sup>[1,8]</sup>。为了将强度指标和容量指标结合起来,综合反映在自然条件下土壤的氧化还原状况,本文应用新的电化学方法在田间原位测定了热带(18.7°—21.5°N, 100.5°—109.6°E)、亚热带(23.1°—29.4°N, 106.6°—116.2°E)某些土壤的氧化还原电位(Eh)和还原性物质。亚铁、二价硫的数量,试图以大量野外原位测定结果作基础,对其进行进一步分析和归纳,从宏观上论证土壤氧化还原状况的空间分异,概括其特征,及其与物质转化和土壤发生的联系,作为定性认识深入到定量机理研究的依据。显然,这种田间实测结果对于了解土壤中实际存在的氧化还原过程和为土壤的改良利用提供某些自然状态的基础资料也具有同样重要的意义<sup>[1,8-9]</sup>。

## 一、材料和方法

### (一) 土壤

采自地跨热带(云南和海南省)、亚热带(广东、贵州、湖南和江西省)的砖红壤、砖红壤性黄壤、赤红壤、黄壤和第四纪红粘土红壤以及由这些母土开垦的农用旱地和由其发育的水稻土。

\* 本工作得到国家自然科学基金委员会资助。

## (二) 方法

1. 氧化还原电位: 常规法测定。

2. 还原性物质: 伏安法测定。石墨棒电极作指示电极, 大面积  $1\text{mol/L Ag-AgCl}$  电极作参比电极。以外加电压  $+0.35\text{V}$  时的电流代表包括亚铁和易于氧化的有机还原性物质在内的强还原性物质的数量。 $+0.70\text{V}$  时的电流代表还包括亚锰和难于氧化的有机还原性物质在内的弱还原性物质, 并以其作为估量还原性物质总量的指标。后者与前者相差即为弱还原性物质的数量。同时测定  $10^{-2}$ — $10^{-5}\text{mol/L}$  硫酸锰溶液的电流, 作标准曲线, 以换算成相当的克分子浓度或以电流密度表示<sup>[8-9]</sup>。

3. 亚铁: 取土后随即用蒸馏水提取、过滤, 以  $\alpha$ -联吡啶显色, 为水溶态亚铁。用  $1\text{mol/L BaCl}_2$  提取显色, 包括水溶态亚铁量和交换性亚铁<sup>[5,7]</sup>。

4. 二价硫: 用硫离子选择性电极作指示电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 在田间直接测定<sup>[4]</sup>。

## 二、结果和讨论

### (一) 土壤的氧化还原状况存在明显的空间分异。

从表 1 可以看出, 这种分异主要表现在:

表 1 土壤氧化还原状况的空间分异

Table 1 Spatial Variation of oxidation-reduction regime in soils

土壤 Soil	地点 Locality	部位 Position	植被和利用 Vegetation and utilization	氧化还原电位 ( $E_{h7}$ , 毫伏) $E_h$ ( $E_{h7}$ , mV)	还原性物质 ( $\times 10^{-5}$ 摩尔/每升) Reducing substances ( $\times 10^{-5}\text{mol/L}$ )
红壤	江西余江	丘陵顶部	马尾松	510	0.30
		中部	花生	640	0.12
		底部	水稻	180	1.88
赤红壤	广东鼎湖山	270(米)	季风常绿阔叶林	400	3.64
		180(米)	针阔叶混交林	420	2.55
		75(米)	马尾松	520	0.91
砖红壤、砖红壤 性黄壤、赤红 壤、黄壤、红壤	云南西双版纳、 海南尖峰岭、广东 广州、贵州贵阳、湖 南长沙、江西余江	山地	自然林	400—540	0.30—5.0
		丘陵	农用旱地	480—620	0.1—1.5
		低平或洼地	水稻	<100—400	1.5—13.0

1. 地形部位 对于不同地形部位土壤, 其氧化还原状况有别。例如江西余江丘陵顶部马尾松林下土壤表层的  $E_{h7}$  为  $510\text{mV}$ , 还原性物质浓度为  $0.30 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  亚锰; 中部农用旱地表层为  $640\text{mV}$ , 还原性物质为  $0.12 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ; 底部水稻土耕层为  $180\text{mV}$ , 还原性物质为  $1.88 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 。

2. 垂直分布 氧化还原状况随植物群落类型的垂直变化而异。例如广东省肇庆鼎湖山海拔  $270\text{m}$  处季风常绿阔叶林下土壤表层的  $E_{h7}$   $400\text{mV} < 180\text{m}$ , 针阔叶混交林下土壤表层的  $420\text{mV} < 75\text{m}$  马尾松下土壤表层的  $520\text{mV}$ 。还原性物质浓度的顺序则相反, 即  $3.6 \times 10^{-5} > 2.6 \times 10^{-5} > 0.9 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 。

3. 地带内不同土壤及其利用 在热带、亚热带自然林下砖红壤, 砖红壤性黄壤、赤红壤、黄壤和红壤表层的  $E_{h7}$  为  $400$ — $540\text{mV}$ , 还原性物质浓度为  $0.3$ — $5.0 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  亚锰; 丘陵农用旱地表层为  $480$ — $620\text{mV}$ , 还原性物质为  $0.10$ — $1.5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ ; 低平地

段水稻土耕层为  $< 100-400\text{mV}$ , 还原性物质为  $1.5-13 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  或更高。

上述分异主要决定于土壤水份和有机质含量, 在农用土壤中, 人为灌排和施肥对水稻土的影响尤为深刻。

## (二) 土壤氧化还原状况的某些特征

1. 强度因素与容量因素的关系 在  $E_h$  和还原性物质浓度的负对数之间存在良好的相关性, 从图 1 和图 2 看出, 对于水稻土和自然林下土壤, 其相关系数分别为  $-0.905$  和  $-0.745$ , 这表明, 强度因素和数量因素的意义虽不同, 但密切相关<sup>[8-9]</sup>。根据 Nernst 方程式:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Oxidant})}{(\text{Reductant})} \quad (1)$$

式中  $E_h$  为氧化还原电位,  $E^\circ$  为参与反应的体系的标准氧化还原电位, 它决定于体系本身的特性。(Oxidant)和 (Reductant) 分别为氧化剂和还原剂的活度。R, T, n, F 分别表示物理学中的通常意义。

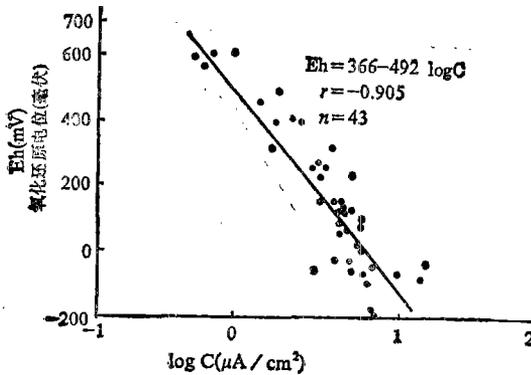


图 1 红壤性水稻土中  $E_h$  与还原性物质浓度(C)的关系

Fig. 1 Relationship between  $E_h$  and the concentration of reducing substances(C) in different paddy soils derived from red soils.

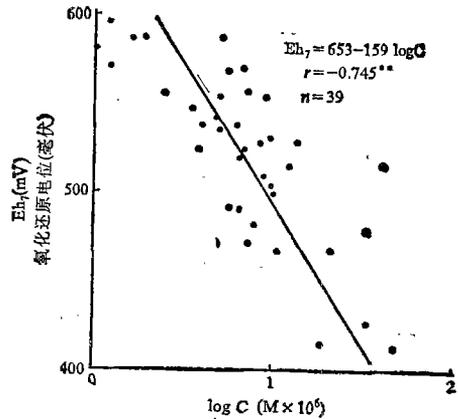


图 2 自然林下红壤中  $E_h$  与还原性物质浓度(C)的关系

Fig. 2 Relationship between  $E_h$  and the concentration of reducing substances(C) in red soils under natural forests

从上式可以看出,  $E^\circ$  和  $n$  为特定的氧化还原体系的固定值, 所以  $E_h$  值由氧化剂和还原剂的活度比所决定。对于这样一个体系, 定性上, 值愈大则表示氧化剂所占的比例愈大, 即氧化强度愈大。定量上, 在土壤处于强还原条件下, 当氧化剂的活度趋近于零, 铂电极和土壤溶液之间的电子交换电流几乎决定于占绝对优势的还原剂时, 可使之并入  $E^\circ$  项, 以  $E^\circ'$  表示,  $\frac{RT}{nF}$  为常数, 以  $a$  代表, 则(1)式为:

$$E_h = E^\circ' - a \log(\text{Reductant}) \quad (2)$$

由(2)式看出, 除了  $E^\circ'$  项以外, 所测得的铂电极的混合电位是由还原剂的数量决定的, 此时,  $E_h$  和还原性物质之间存在直线关系<sup>[8]</sup>。

2. 自然土壤、农用旱地和水稻土中的氧化还原状况异同 从表 2 可以看出, 自然土

表 2 热带、亚热带各种类型土壤的氧化还原状况  
 Table 2 Oxidation-reduction regime in different types of soils in tropical and subtropical China

土壤 Soil	地点 Locality	深度 (厘米) Depth (cm)	pH	氧化还原电位 (Eh, 毫伏) (Eh, mV)	还原性物质 ( $\times 10^{-5}$ mol/L) Reducing substances ( $\times 10^{-5}$ mol/L)			亚铁 (毫克/每千克) Ferrous iron (mg/1000g)		pS
					强 S	弱 W	总 T	水溶 WS	交换 E	
砖红壤 (自然土壤)	云南 西双版纳	1	4.5	410	痕迹	4.01	4.01			—
		5	4.2	470	0	2.04	2.04			—
		20	4.2	520	0	1.21	1.21			—
		45	4.4	560	0	0	0			—
红壤 (自然土壤)	江西余江	0—6	—	510	0	1.0	1.0	0	0	—
		6—110	—	540	0	0.3	0.3	0	0	—
		110 以下	—	600	0	0	0	0	0	—
砖红壤旱地	云南小勐仑	1	5.2	590	0	0.16	0.16	0	0	0
		5	4.7	580	0	0.12	0.12	0	0	0
		25	4.6	600	0	0	0	0	0	0
		45	4.8	610	0	0	0	0	0	0
红壤旱地 (茶园)	湖南长沙	0—20	4.6	540	0	1.5	1.5	0	0	0
		20—50	4.9	560	0	0	0	0	0	0
		50以下	5.0	560	0	0	0	0	0	0
红壤性水稻土 (排干)	湖南长沙	0—13	5.2	400	0	1.3	1.3	0.1	0.5	0
		13—22	6.2	380	0	1.9	1.9	0	0	0
		22—65	6.4	540	0	1.1	1.1	0	0	0
红壤性水稻土 (淹水)	湖南长沙	0—20	6.2	-20	14	3.8	17.8	8	242	14.0
		20—35	6.4	30	9.8	3.0	12.8	25.0	225	16.5
		35 以下	6.3	300	1.7	—	1.7	0.5	124	15.0

Note: S—Strongly, W—Weakly, T—Total, WS—Water-soluble, E—Exchangeable

壤和农用旱地土壤的氧化还原状况虽有差别,但基本上同属于一个氧化还原类型,前者表层的  $Eh_7$  在 410—510mV, 与底层相差 90—150mV, 还原性物质浓度相当于  $1.0—4.0 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰;后者在 540—590mV, 与底层相差 20mV, 还原性物质浓度  $0.16—1.5 \times 10^{-5}$  mol/L。说明两者都是氧化性土壤,其中农用旱地土壤的氧化性更强于自然土壤。水稻土耕层的氧化还原状况则具有区别于此的鲜明特点,其  $Eh_7$  可因水份状况的不同而在 400—(-20)mV, 还原性物质浓度为  $1.3—17.8 \times 10^{-5}$  mol/L 亚锰,表明水稻土的氧化还原状况具有一个比自然土壤和农用旱地宽得多的变动范围,大体上包括了氧化性,还原性和强还原性三种类型水稻土<sup>[4,8]</sup>。同时也表明,水稻土具有特殊的水份条件,在季节性干湿交替的影响下,土壤氧化还原状况变化剧烈,加速了物质的转化和迁移,例如红壤性水稻土处于排干时  $Eh_7$  为 400—540mV, 无强还原性物质存在。淹水时,土壤即转变为还原或强还原状态,  $Eh_7$  可达负值,强还原性物质质量剧增,占总量的 70—80%,亚铁达 250mg/kg, pS 达 14 左右,表现了土壤中还原性物质大量积累的强还原过程的特征<sup>[1,14]</sup>。过量还原性物质的存在对水稻生长有害。从表 3 可见,水稻生长的情况随土壤中还原性物质含量而异,当还原性物质,特别是强还原性物质达到一定数量时,则水稻生长受阻<sup>[8]</sup>。因此

表 3 土壤中还原性物质含量与水稻生长的关系

Table 3 Relationship between the amount of reducing substances in soils and the growth of rice

水稻生长情况 Situation of rice growth	电流密度(微安/平方厘米)	
	0.35(伏) Current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 0.35(V)	0.70(伏) 0.70(V)
正 常	0.75	3.93
迟分蘖	1.19	3.11
不分蘖	2.46	5.07
黑 泥	4.45	11.02

作者认为,水稻土中特殊的水份条件导致了氧化还原过程的周期性变化,并由此引起土壤中物质的一系列物理化学行为和生态效应。水稻土的这个以还原过程占优势的特点,是其区别于自然土壤和农用旱地的最本质的标志<sup>[1,3-4]</sup>。

3. 土壤氧化还原状况的不均一性 土壤是一个不均一的多相体系,表现在各局部之间的物理、化学和生物学性质以及物质所处的状态都不尽一致。因此,土壤中氧化还原状况的不均一性是在所难免的,尤以水稻土最为明显。表 4 中结果表明,林地和农用旱地土壤的多点测定的差值范围较接近于幼年水稻土,而与一般水稻土和潜育性水稻土者相去甚远。除此以外,前者的变异系数分别为 17% 和 14.2%,而后者分别为 45% 和 24%。造成这种不均一性的原因,原土壤质地和颗粒排列等自身因素虽不容忽视,但主要是由于水稻土在人为干预下,受耕作,季节性干湿交替和水稻根系泌氧影响的结果<sup>[1,3-4]</sup>。

表 4 土壤中氧化还原状况的不均一性<sup>1)</sup>

Table 4 Heterogeneity of oxidation-reduction regime in soils

测定条件 Determining condition	土 壤 Soil	还原性物质 (微安/厘米 <sup>2</sup> ) Reducing substances ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	变化范围 Range	标准差 (S) Standard deviation (S)	变异系数 (%) Variation coefficient (%)
原位	幼年水稻土	0.68	0.78—0.30	0.16	23.8
	一般水稻土	3.47	5.05—0.71	1.56	45.0
	潜育性水稻土	16.04	19.54—7.97	3.85	24.0
	旱地	1.16	1.58—1.04	0.16	14.2
	林地	1.51	1.74—0.97	0.26	17.0
	外部	0.72	0.81—0.42	0.13	17.8
	土块	4.07	4.62—3.55	0.41	10.1
	内部	2.16	3.65—1.25	1.01	46.8
	区	5.36	6.41—0.54	2.14	39.9
	根	1.53			
	锈	5.11			
	斑块	1.33	1.56—0.54	0.38	37.0
	氧化层	8.22	8.71—7.21	0.49	12.1
水土界面					
还原层					
室内拌匀	一般水稻土	0.13	0.11—0.12	0.01	6.2
	潜育性水稻土	3.34	3.51—3.15	0.14	4.3

1) 重复测定 8—10 次的平均值。

表 4 中土块内外部,根区和无根区,耕层中水土界面氧化层和其下还原层氧化还原状况的差异,表征了成土过程的影响,应该看作水稻土形成的演化特征,其中根区和无根区土壤的变异系数可达 40% 或更高,足见其不均一性之大。土壤的这种特征现象不仅反映了土壤中氧化还原过程在土壤特别是水稻土形成中的巨大作用,而且它的原位测定可为成土过程的物质分化提供定量化的诊断指标。

4. 物质的积累和淋溶 大量野外观察和原位测定结果表明,自然林下土壤表层有机质可有大量积累,一般含量在 50—100g/kg 甚至高达 200g/kg 以上,厚达 30—40cm<sup>[6,9-10]</sup>。但从表 1 和表 2 看出,即使在自然植被密闭度高的广东赤红壤和云南砖红壤中,能直接参与电极反应的水溶性还原性物质的浓度也仅  $3.64-5.0 \times 10^{-5}$ mol/L 亚锰,  $E_{h_7}$  为 400—410mV,土壤处于氧化状态,表明热带、亚热带生物气候条件下,在大量生物积累过程中,同时进行强烈的分解和淋溶作用<sup>[7,11,13]</sup>。

从表 1 和表 2 还可以看出,土壤氧化还原状况的强弱,在一定程度上反映了在有机物质的影响下土壤中某些变价元素特别是铁、锰等在参与氧化-还原反应和络合-解离反映中所处的状态,因而也表征了铁、锰等元素形态转化和迁移的强度和速度,例如在  $E_{h_7}$  处于 400mV 以上的自然土和旱地土壤中,还原性物质浓度很低,且全为弱还原性,不存在水溶性亚铁。在一个渗育性红壤性水稻土排干时,剖面层次的  $E_{h_7}$  在 380—540mV,仅耕层含 0.1mg/kg 水溶性亚铁。淹水后,则全剖面处于还原状态,  $E_{h_7}$  在 300—(-20)mV,耕层中还原性物质总量达  $17.8 \times 10^{-5}$ mol/L 亚锰,水溶性亚铁为 8mg/kg。已知,水溶性亚铁包括离子态和络合态亚铁。前者是由氧化铁或三价离子态铁还原而成,后者是亚铁与有机配位基络合而成<sup>[2,5,7]</sup>。由此可见,水稻土中有铁、锰等变价元素参与的氧化-还原平衡和络合-解离平衡的强度和速度远较自然土壤和旱地土壤为甚,这类物质在土壤中的活动性也随之增大,并可引起强烈的还原淋溶和络合淋溶,从而加速了水稻土剖面的层次分化和发育,所以新垦红壤性水稻土在短时间内即呈现明显的成土过程特征是顶料中的。因此这两种化学平衡在土壤发生学上的意义应不容低估。必须强调,据已有观察和研究,还原淋溶和络合淋溶在成土过程中同时存在,并双重作用于土壤,机理上并无质的区别,只是它在自然土壤、旱地土壤和水稻土中反应速度和作用强度不同而已。因此可以认为,现代红壤化过程具有长期渐演的特点。

### 三、结 语

土壤氧化还原状况可因地形和植被的垂直分布而有明显的空间分异,主要决定于土壤水份和有机质含量;

氧化还原地位(强度因素)和还原性物质数量(容量因素)是氧化还原过程一个问题的两个方面,既有区别又密切相关,两者结合起来,可以互补说明土壤的氧化还原状况;

自然土壤和农用旱地的氧化还原状况无质的区别,水稻土特别是潜育性水稻土与其形成鲜明的对照;

土壤中氧化还原状况具有不均一性,在水稻土形成过程中,这种成土特征尤为明显;还原淋溶和络合淋溶同时存在,并双重作用于土壤,在水稻土中其反应速度和强度远

基于自然土壤和旱地土壤,进一步研究还原淋溶和络合淋溶的条件和化学机理,将有助于阐明水稻土和红壤形成过程的实质及其异同;

由于土壤的氧化还原状况易变,应用新的电化学方法进行原位测定,这对于确切了解土壤特别是氧化性或还原性土壤在自然条件下的氧化还原状况具有特殊的意义,也无疑是对土壤氧化还原性质研究的重大推进。

### 参 考 文 献

1. 丁昌璞,1984: 水稻土中的还原性物质。土壤进展,第2期1—12页。
2. 丁昌璞, M. De Nobili, B. Ceccanti, 1989: 水溶性有机还原性物质的伏安行为及其影响因素。土壤学报,第26卷4期,331—336页。
3. 丁昌璞,1992: 还原性物质的物理化学。见“中国水稻土”(李庆远主编),科学出版社,225—248页。
4. 于天仁、丁昌璞,1987: 土壤的氧化还原性质。见“中国土壤”(第二版)(熊毅、李庆远主编),科学出版社,447—463页。
5. 保学明,1986: 土壤中水溶性亚铁络合物的稳定常数。土壤学报,第23卷1期,40—43页。
6. 赵其国,龚子同等,1987: 砖红壤、赤红壤、红壤、黄壤和燥红壤。见“中国土壤”(第二版),(熊毅、李庆远主编),科学出版社,39—66页。
7. Bao Xue-ming, 1985: Stability of  $Fe^{2+}$  chelates with soluble ligands from incubated soils. *Biology and Soil Fertility*, 7: 5 266—286.
8. Ding Chang-pu et al., 1982: Determination of reducing substances in soils by voltammetric method. *Soil Science*, 134(4), 252—257.
9. Ding Chang-pu et al., 1984: Oxidation-reduction regimes in some oxisols of Tropical China. *Geoderma*, 32: 287—295.
10. Ding Chang-pu, 1988: Reducing substances in soils. “Current Perspectives in Environmental Biogeochemistry” (Roma), 95—105.
11. Greenland, D. J. (ed), 1981: Characterization of Soils in the Humid Tropics. Clarendon Press, Oxford.
12. IRRI, 1985: Wetland Soils, Characterization, Classification and Utilization. Los Banos, Philippines.
13. Land development-management of acid soils, 1987: In: “IBSRAM Proceedings”, No. 4. (Thailand).
14. Nan Shu-zheng, 1982: Chemical equilibria of sulfide in submerged soils as studied with a hydrogen sulfide sensor. *Soil Science*, 134: 171—175.

## SPATIAL VARIATION AND CHARACTERISTICS OF OXIDATION-REDUCTION REGIME IN SOILS

Ding Changpu, Bao Xueming, Pan Shuzhen and Wu Youxian

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

### Summary

The spatial variation of oxidation-reduction regime was expressed through the soils distributed on different reliefs, at different heights of mountains, the soil types and utilization patterns.

The common characteristics of oxidation-reduction regime in soils can be summarized as follows:

There was a well negative correlation between  $Eh_7$  (intensive factor) and the concentration of reducing substances (capacity factor) in paddy soils and natural soils, with the correlation coefficients  $-0.905$  and  $-0.745$  respectively, implying that the factors were different in significance but closely interrelated.

The natural soils and upland soils belonged to oxidizing soils, having  $Eh_7$  of  $410-590$  mV and concentration of reducing substances corresponding to  $0.16-5.0 \times 10^{-5}$  mol/L of  $Mn^{2+}$ , without strongly reducing substances. Whereas under different water conditions, the paddy soils had a wider range of oxidation-reduction regimes as compared with natural soils and upland soils, with  $Eh_7$  of  $400-(-20)$  mV and the amount of reducing substances of  $1.3-17.8 \times 10^{-5}$  mol/L of  $Mn^{2+}$ , which was considered as a true symbol for the former soils different from the latter.

Reduction and complexation coexisted and played a simultaneous overlapping role in soil, which would be the basic reason why the transformation and transference of materials occurred in soils. However, the intensity and speed of the variable valence elements such as iron and manganese taking part in oxidation-reduction equilibria and complexation-dissociation equilibria in paddy soils were far greater than those in natural soils and upland soils. It can be thus supposed that the red soil formation would be a long-term evolution process.

**Key words** Spatial variation, Intensity factor, Capacity factor, Reduction, Complexation