

中国自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况和特点

丁昌璞

(中国科学院南京土壤研究所,南京 210008)

摘 要 以原位测定资料作基础,首次系统地总结了我国主要自然土壤、旱作土壤和水稻土的氧化还原状况。自然土壤、旱作土壤同属于氧化性土壤, Eh 为 440 ~ 730 mV,还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 0.00 \sim 4.01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,一年内基本上处于氧化状态,物质转化迁移微弱;水稻土的 Eh 为 670 ~ - 70 mV,还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 0.01 \sim 17.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$,变动范围从氧化性到还原性,氧化还原状况随水分条件而周期性变化,物质转化迁移的强度和速度远甚于前两者;依据水稻土的氧化还原状况,可将其划分为氧化性、氧化还原性、还原性三种类型;土壤氧化还原状况的特点为: Eh 与还原性物质质量之间相关性良好、具水平带谱和垂直带谱分异、不均一性显著、变动的范围宽和变化的可逆性强。

关键词 氧化还原状况;原位测定;自然土壤;旱作土壤;水稻土
中图分类号 S156.3 **文献标识码** A

我国土壤氧化还原研究始于 20 世纪 50 年代初,着重长江以南水稻土的氧化还原过程^[1,2],80 年代以后扩向热带、亚热带地区自然林下可变电荷土壤、旱作土壤和水稻土的氧化还原状况和还原性物质性质^[3],90 年代对北方土壤的相关研究予以关注^[4]。随着电化学方法的改进和建立,实现了自然条件下原位测定土壤的氧化还原电位(Eh,强度因素)和还原性物质数量(容量因素),以其互为补充,综合反映土壤的氧化还原状况,这对于土壤氧化还原研究无疑是一大进步^[5,6]。众所周知,土壤氧化还原状况易变,过去工作多用化学方法,采样携回室内处理后测定,使结果偏离自然甚远,不能真实地反映土壤的田间情况,因此,原位测定土壤,特别是自然植被下土壤和旱作土壤等弱还原体系的氧化还原状况,不仅揭示了该类土壤的原态性质,也为电化学方法的田间应用扩展了范围^[7],具有重要的科学意义。本文以田间原位测定结果作基础,试图从利用角度宏观比较和概括自然土壤、旱作土壤、水稻土的氧化还原状况的变化、规律及其特点,显然,这些资料对于全面了解我国土壤的化学性质及其与土壤发生、利用和环境生态的关系也具有实际的参考意义^[4,8-10]。

1 材料与方法

1.1 土壤

海南、广东、云南、贵州、湖南、江西、江苏、北京、天津、宁夏、新疆、黑龙江等省区代表性土壤。

1.2 方法

氧化还原电位测定,使用便携式电位计。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 1 min 内电位变化不超过 1 mV 时读数。然后取出电极,清洗,重复测定,去除读数中过高或过低者,取平均值。

还原性物质测定,使用自制伏安仪^[11]。以蜡浸石墨棒为指示电极,大面积银-氯化银电极为参比电极,测定时,注意两电极尽量靠近,分别外加电压 0.35 V 和 0.70 V 测定强还原性物质和还原性物质总量,2 min 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。为了消除温度的影响,用 $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ 作底液,配制 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

MnSO₄,在田间同时测定,由标准曲线读出还原性物质的相当于 Mn²⁺ 的摩尔分子浓度,用 0.2 mol L⁻¹ NH₄OAc 作为空白,从测定值中减去。还原性物质总量与强还原性物质质量之差为弱还原性物质质量。

负电荷有机还原性物质测定,取植物培养液过滤,定量取出一份,常温下用 0.02 mol L⁻¹ KMnO₄ 滴定,作为加入量,另取一份加入土壤(土液 = 1 : 8),搅拌离心,取清液与阳离子交换树脂作用,用标准 KMnO₄ 滴定,即为负电荷有机还原性物质质量,加入量与其相差,得负电荷有机还原性物质吸附量。

S²⁻ 测定,使用便携式电位计。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,或用硫

化氢气敏电极,在田间重复测定^[12]。

2 结果与讨论

我国幅员辽阔,土壤种类多样,从利用角度考虑,可划为自然土壤、旱作土壤和水稻土三种类型,现分别就其氧化还原状况和特点进行讨论。

2.1 自然土壤

这类土壤是指自然植被下的,主要包括林牧业利用的森林土壤和草原土壤,其氧化还原状况因所处自然条件如植被、气候(降水、温度等)的不同而有所差异,但土壤的氧化性十分明显。

表 1 中结果表明,土壤的 Eh 变动在 440 ~ 720 mV,

表 1 自然土壤的氧化还原状况
Table 1 Oxidation-reduction regime of natural soil

土壤 Soil	地点 Locality	植被 Vegetation	深度 Depth (cm)	pH	电位 Eh (mV)	还原性物质 Reducing substances ($\times 10^{-5}$ mol L ⁻¹)
砖红壤 Laterite	云南西双版纳 Xishuangbanna, Yunnan	原始雨林 Primitive rain forest	0 ~ 1 1 ~ 5 5 ~ 20 20 ~ 45	4.5 4.2 4.2 4.4	560 640 690 720	4.01 2.04 1.21 0.00
	海南尖峰岑 Jianfeng Ridge, Hainan	原始雨林 Primitive rain forest	0 ~ 5 5 ~ 30 30 ~ 45	4.5 4.2 4.5	630 710 720	3.86 1.90 1.33
赤红壤 Lateritic red soil	广东鼎湖山 Dingshu Mountain, Guangdong	季风常绿阔叶林 Monsoon evergreen forest	0 ~ 2 2 ~ 10 10 ~ 32 32 ~ 85	3.5 3.7 4.1 4.0	640 720 700 710	1.75 1.05 0.91 0.00
红壤 Red soil	江西余江 Yujiang, Jiangxi	马尾松 Mason pine	0 ~ 6 6 ~ 60 60 ~ 100	5.3 6.1 5.6	570 610 680	1.00 0.31 0.00
黄棕壤 Yellow-brown soil	江苏南京 Nanjing, Jiangsu	林灌 Forest, boskage	0 ~ 10 10 ~ 25 25 ~ 50	5.6 5.6 5.8	450 510 580	— ¹⁾ — —
褐土 Cinnamon soil	北京 Beijing	林灌 Forest, boskage	0 ~ 7 7 ~ 20 20 ~ 60 > 60	7.2 7.4 7.4 7.6	440 470 490 480	— — — —
灰钙土 Sierozem	宁夏银川 Yinchuan, Ningxia	稀疏草灌 Sparse grass/ boskage	0 ~ 10 10 ~ 30 30 ~ 60	7.3 7.4 7.8	450 440 450	0.10 0.10 0.12
棕漠土 Brown desert soil	新疆吐鲁番 Tulufan, Xingjiang	地表裸露 Bareland	0 ~ 5 5 ~ 30 30 ~ 75	9.0 8.6 8.6	520 490 450	痕量 Trace 痕量 Trace 痕量 Trace
风沙土 Aeolian sandy soil	新疆阜康 Fukang, Xingjiang	地表裸露 Bareland	0 ~ 20 20 ~ 50 > 50	8.4 8.2 8.3	490 500 500	未检出 Undetectable 未检出 Undetectable 未检出 Undetectable

1) 未测定 Not determined

范围下限为 440 mV,超过一般界定氧化性土壤的 Eh 400 mV,其中黄棕壤、褐土、灰钙土和棕漠土的 Eh 较低^[13,14]。还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 0.00 \sim 4.01 \times 10^{-5} mol L^{-1}$,湿润地区砖红壤、赤红壤、红壤和黄壤的还原性物质质量较高。除灰钙土、棕漠土外,其他土壤表层的 Eh 一般低于其下各层,且差幅较大。还原性物质质量往下渐减,分布深度 45~60 cm 不等,而在灰钙土、棕漠土剖面中,则上下分布几乎一致。差异顺序为:原始雨林下土壤 > 季风常绿林下土壤 > 马尾松林下土壤 > 林灌下土壤 > 稀疏草灌下土壤或戈壁荒漠,这应与不同植被群落下土壤的有机质含量和水分状况相关。

2.2 旱作土壤

田间考察发现,经济林下土壤 Eh 为 640~710

mV,还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 0.60 \sim 1.60 \times 10^{-5} mol L^{-1}$,随种植方式不同而异,如表 2 所示,椰子、咖啡间作两层林下土壤的还原性物质质量高于咖啡或橡胶单层林下者,尤以橡胶林下土壤最低,表层与其下土壤的 Eh 差值也很小,这是因为橡胶的凋落物少,表土有机质含量为 $12.1 g kg^{-1}$,而椰子、咖啡间作的凋落物较多,土壤有机质含量为 $20.0 g kg^{-1}$ 。另一结果也显示,药用植物三层林下表土的还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 1.00 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ 或更高,Eh 为 620 mV,与下层土壤的还原性物质质量和 Eh 的差值较同地区橡胶和竹林单层林下者为大。

从表 2 还可看出,对于一般旱作土壤,除表层土壤的 Eh 略低,还原性物质质量稍高外,20 cm 以下土壤的 Eh 为 500~730 mV,还原性物质质量在 30~40 cm

表 2 旱作土壤的氧化还原状况

Table 2 Oxidation-reduction regime of upland soil

土壤 Soil	地点 Locality	作物 Crop	深度 Depth (cm)	pH	电位 Eh (mV)	还原性物质 Reducing substances ($\times 10^{-5} mol L^{-1}$)
砖红壤 Laterite	海南那大 Nada, Hainan	椰子咖啡 Coconut, coffee	0~10	4.9	650	1.60
			10~40	4.8	660	0.95
			>40	4.6	690	0.73
		咖啡 Coffee	0~10	5.8	640	1.38
			10~25	6.6	650	1.08
			>25	6.3	670	0.70
		橡胶 Rubber plantation	0~10	5.1	710	1.06
			10~40	4.9	700	0.76
			>40	5.1	690	0.60
	云南小勐伦 Xiaomenglun, Yunnan	刀耕火种地 Slash and burn cultivation	0~5	5.0	710	0.12
			5~25	4.7	720	0.00
			25~45	4.8	730	0.00
红壤 Red soil	湖南长沙 Changsha, Hunan	茶 Tea	0~20	4.6	690	0.45
			20~50	4.9	700	0.00
			>50	5.0	700	0.00
褐土 Cinnamon soil	北京 Beijing	小麦 Wheat	0~20	7.6	480	— ¹⁾
			20~50	7.3	500	—
			>50	7.3	490	—
灌淤土 Irrigation-silting soil	宁夏永宁 Yongning, Ningxia	小麦 Wheat	0~13	7.4	460	0.34
			13~77	7.3	500	0.18
			>77	7.4	500	0.22
灌耕土 Irrigation-cultivating soil	新疆吐鲁番 Tulufan, Xinjiang	高粱 Sorghum	0~15	8.6	470	0.28
			15~60	— ¹⁾	510	0.18
			60~100	—	500	0.00

1) 未测定 Not determined

处接近于零,对于逐年灌淤旱地,则在一定深度内仍有少量还原性物质,表层土壤与下层的 Eh 差值约 30 mV 左右。

将旱作土壤与自然土壤比较可以认为,一年内两种土壤基本上处于氧化状态,不致因还原作用而发生明显的物质移动,土壤的 Eh 和还原性物质的剖面分布均匀,它们都属于氧化性土壤;湿润地区自然林下表层土壤的 Eh 与其下土层者的差幅较大,旱作土壤者较小,其氧化性强,分别反映了土壤氧化性程度的不同^[9]。

2.3 水稻土

水稻土的氧化还原状况与自然土壤和旱作土壤的最大差异是,它的氧化还原状况的范围宽,包括了从氧化性到强还原性土壤类型,从表 3 可以看出,水稻土作为一个土类,覆盖了同类土壤中不同氧化还原状况类型,例如湖南张家界、岳阳、天津、北京等地

氧化性水稻的 Eh 为 430 ~ 670 mV,还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 0.01 \sim 0.53 \times 10^{-5} mol L^{-1}$,还原性、强还原性水稻土的 Eh 则为 370 ~ - 70 mV,还原性物质质量相当于 $Mn^{2+} 1.26 \sim 17.8 \times 10^{-5} mol L^{-1}$;其次是,水稻土的氧化还原状况随灌排而有周期性变化,尤以耕作层对水分的感应最为强烈,如表 4 所示,淹水前,土壤处于氧化状态,氧是控制电位的体系,Eh 480 ~ 630 mV,还原性物质质量很低或检测不出。淹水后,各土层向还原状态发展,Eh 下降,耕作层的降幅可达 570 mV,还原性物质亦大量积累,其中强还原性物质占总量的 70% ~ 90%。可见,水稻土氧化还原状况的周期性变化和占优势的还原过程,是其区别于自然土壤和旱作土壤的最本质的标志^[15]。

根据地下水位高低及其对土壤的氧化还原状况的影响,可将水稻土概略划为三种类型,如图 1 所示。

表 3 水稻土的氧化还原状况

Table 3 Oxidation-reduction regime of paddy soil

土壤 Soil	地点 Locality	氧化还原状态 Redox status	pH	电位 Eh (mV)	还原性物质 ¹⁾ Reducing substances ($\times 10^{-5} mol L^{-1}$)		
					S	W	T
砖红壤性水稻土 Paddy soil from laterite	云南西双版纳 Xishuangbanna, Yunnan	还原性 Reducing	6.01	380	— ²⁾	—	1.58
红壤性水稻土 Paddy soil from red soil	江西余江 Yujiang, Jiangxi	氧化性 Oxidizing	4.96	600	0.00	0.01	0.01
		还原性 Reducing	6.51	60	1.85	0.72	2.57
	湖南张家界 Zhangjiajie, Hunan	氧化性 Oxidizing	4.91	670	0.00	0.01	0.01
	湖南湘阴 Xiangyin, Hunan	氧化性 Oxidizing	—	450	0.00	0.21	0.21
		还原性 Reducing	5.51	370	0.10	1.16	1.26
	湖南长沙 Changsha, Hunan	还原性 Reducing	6.21	- 70	14.0	3.8	17.8
冲积性水稻土 Paddy soil from alluvium	湖南岳阳 Yueyang, Hunan	氧化性 Oxidizing	7.66	490	0.00	0.22	0.22
		还原性 Reducing	7.01	210	0.14	1.93	2.04
沉积性水稻土 Paddy soil from sediment	江苏张家港 Zhangjiagang, Jiangsu	氧化性 Oxidizing	7.90	440	0.04	0.36	0.40
	江苏常熟 Changshu, Jiangsu	氧化性 Oxidizing	6.60	440	0.07	0.46	0.53
	北京 Beijing	氧化性 Oxidizing	8.41	430	—	—	—
	天津 Tianjing	氧化性 Oxidizing	7.21	470	—	—	—
表锈灌淤土 Irrigation-silting soil with rust	宁夏永宁 Yongning, Ningxia	氧化性 Oxidizing	7.36	460	0.00	0.15	0.15

1) S:强还原性物质 Strongly reducing substances; W:弱还原性物质 Weakly reducing substances; T:还原性物质总量 Total reducing substance; 2) 未测定 Not determined

表 4 灌水前后水稻土氧化还原状况的变化

Table 4 Change in oxidation-reduction regime of paddy soil before/ after submergence

土壤 Soil	地点 Locality	深度 Depth (cm)	pH	电位 Eh (mV)	还原性物质 ¹⁾		pS ²⁻	亚铁反应 Fe ²⁺ reaction
					Reducing substances (×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)			
					S	T		
红壤性水稻土(灌水前)	湖南长沙	0~13	5.2	500	0.00	1.30	0.00	无 No
Paddy soil from red soil (before submergence)	Changsha, Hunan	13~22	6.2	480	0.00	1.60	0.00	无 No
		22~65	6.4	580	0.00	1.11	0.00	无 No
红壤性水稻土(灌水后)		0~20	6.2	-70	14.0	17.8	14.0	明显 Obvious
Paddy soil from red soil (after submergence)		20~35	6.4	50	3.8	12.8	16.5	明显 Obvious
		>35	6.3	340	0.00	1.71	15.5	弱 Weak
冲积性水稻土(灌水前)	江西进贤	0~15	6.2	630	痕量	1.08	— ²⁾	—
Paddy soil from alluvium (before submergence)	Jinxian, Jiangxi							
冲积性水稻土(灌水后)		0~15	6.7	60	2.50	5.68	—	—
Paddy soil from alluvium (after submergence)								
灌淤土(种麦时测定)	宁夏永宁	0~20	7.6	500	0.02	0.42		无 No
Irrigation-silt soil (planting wheat)	Yongning, Ningxia	20~57	7.4	500	0.02	0.12		无 No
		57~95	7.6	570	0.00	0.08		无 No
灌淤土(种稻时测定)		0~15	7.0	10	2.66	2.88		明显 Obvious
Irrigation-silt soil (planting rice)		15~27	7.5	370	1.09	1.45		明显 Obvious
沉积性水稻土 (水改旱,11月份测定)	天津杨柳青	0~20	7.1	450	—	—		无 No
Paddy soil from Siderment (in dry season)	Yangliuqing, Tianjing	20~60	7.2	460	—	—		无 No
		>60	7.2	490	—	—		无 No
沉积性水稻土 (旱改水,11月份测定)		0~20	7.2	490	—	—		无 No
Paddy soil from siderment (in dry season)		20~60	7.2	500	—	—		无 No
		60~85	7.2	500	—	—		无 No

1) S:强还原性物质 Strongly reducing substances; T:还原性物质总量 Total amount of reducing substances; 2) 未测定 Not determined

2.3.1 氧化性类型 A-C型水稻土,渍水时间短,地下水位低,一年中土壤基本上为氧化过程控制,氧是决定 Eh 的体系, Eh 450~650 mV,甚至更高,无物质淋溶或物质淋溶微弱,耕作层(A)以下,母质土壤(C)的特征十分明显,接近于旱作土壤。

A-P-B-C型水稻土,受季节性干湿交替氧化还原过程的影响,在一定深度内不见地下水位,犁底层(P)下有淀积层(B)的形成,C层仍保持母质土壤的

特征, Eh 450~700 mV。

2.3.2 氧化还原性类型 A-P-B-G型水稻土,1 m内出现永久地下水位,剖面底部形成潜育层(G), Eh 低于 200~350 mV,甚至为负值,潜育层以上一段距离内, Eh 仍较表层土壤为低,犁底层(P)下有发育良好的淀积层(B)。

2.3.3 还原性类型 A-G型水稻土,地下水位很高,无犁底层(P),耕作层(A)的 Eh 较低,以下土壤

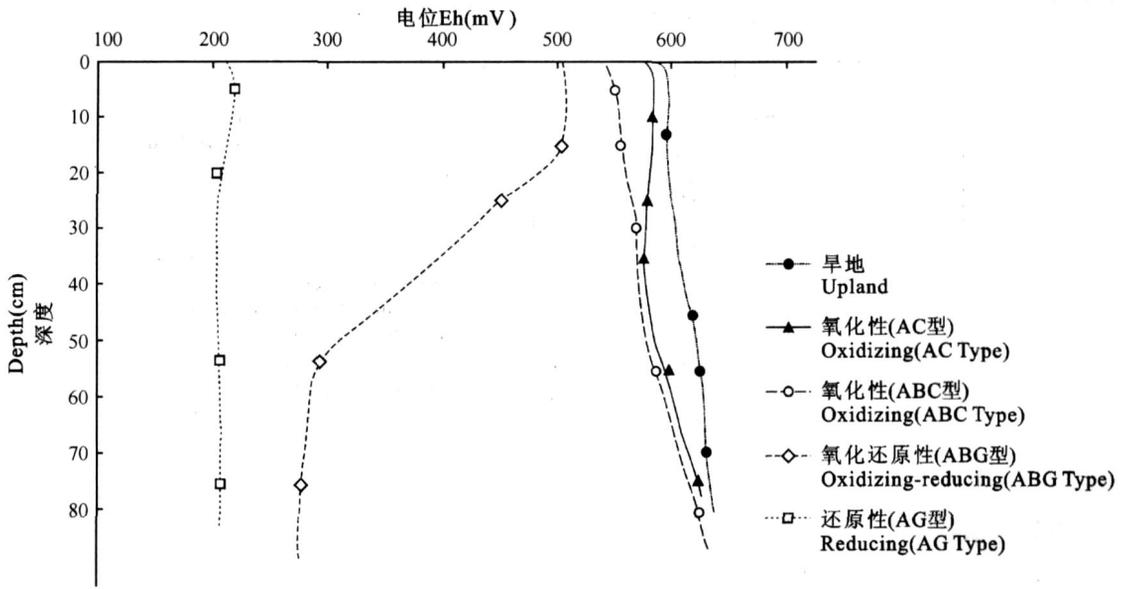


图 1 不同氧化还原类型水稻土氧化还原电位的剖面分布
 Fig.1 Profile distribution of Eh in different redox-types of paddy soils

全处于强还原状态, Eh 100 ~ 200 mV, 或为负值, 还原性物质大量积累。另一情况是, 地下水位达到土表, 整个土层常年软烂, 在水土界面上氧化层和还原层分异, Eh 和还原性物质质量截然不同。

2.4 土壤氧化还原状况的特点

2.4.1 强度因素和容量因素的相关性良好 氧化还原电位(强度因素)和还原性物质的数量(容量因素)是反映土壤氧化还原状况的既相联系又有区别的两个方面, 它们之间的关系符合 Nernst 方程。对于一定体系, 氧化剂所占的比例愈大, 则 Eh 愈高, 即氧化性愈强, 反之亦然。在强还原条件下, 氧化剂的活度趋近于零时, Eh 与还原性物质的数量呈直线关系。大量田间原位测定结果也证明, 在 Eh 和还原性物质浓度的负对数之间存在着良好的相关性, 从图 2 和图 3 可见, 水稻土和自然土壤中两者的相关系数分别为 - 0.905 和 - 0.745, 表明强度因素和容量因素的意义虽不同, 但在 Eh-200 至 600 mV 的宽广范围内存在相互联系的负相关。

2.4.2 带谱分异 水平带谱, 我国土壤的 pH 值由南向北升高, 而受制于 pH 的 Eh 则随之降低, 从图 4 可见, 海南砖红壤性黄壤底土的 pH 为 4.5 ~ 5.0, Eh 650 ~ 730 mV; 江西红壤底土的 pH 为 4.5 ~ 5.0, Eh 为 630 ~ 690 mV; 江苏黄棕壤底土的 pH 为 5.5 ~ 6.0, Eh 550 ~ 600 mV, 北京褐土底土的 pH 为 7.0 ~ 7.5, Eh 460 ~ 510 mV; 宁夏灰钙土底土的 pH

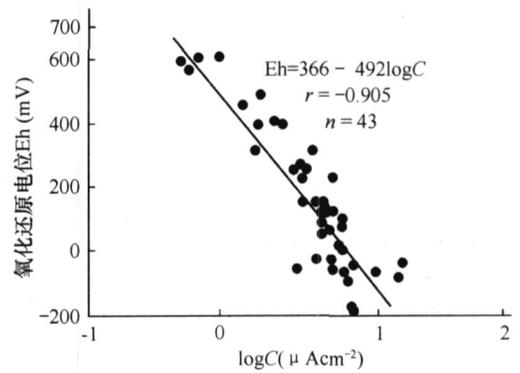


图 2 红壤性水稻土中 Eh 与还原性物质浓度 (C) 的关系
 Fig. 2 Relationship between Eh and the concentration of reducing substances (C) in different paddy soils derived from red soils

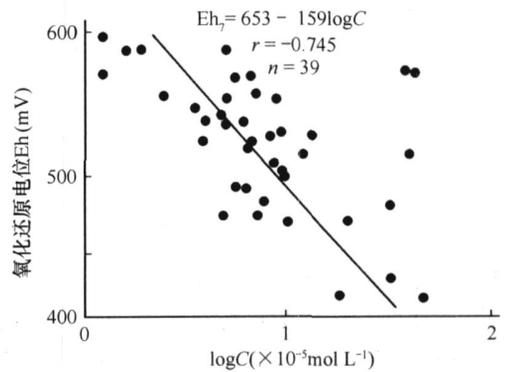


图 3 自然林下红壤中 Eh 与还原性物质浓度 (C) 的关系
 Fig. 3 Relationship between Eh and the concentration of reducing substances (C) in red soils under natural forests

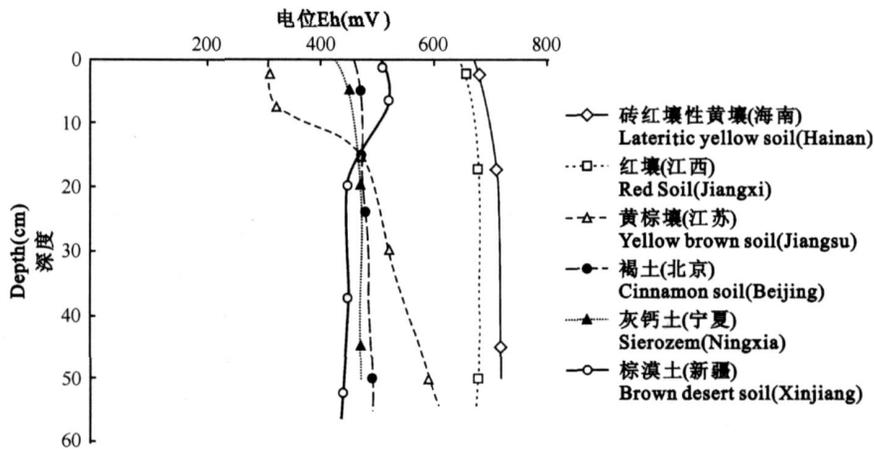


图4 地带性土壤 Eh 的水平空间分异

Fig. 4 Horizontal spatial variation of Eh in zonal soils

为 7.5 ~ 8.0, Eh 420 ~ 470 mV; 新疆棕漠土底土的 pH 为 8.5 ~ 9.0, Eh 400 ~ 440 mV。这几种基本上不受有机质影响的底土的氧化还原电位, 随 pH 而变的趋势和程度大体上符合理论的推断。土壤对还原性物质的吸附量也反映了地带性分异, 已有结果表明^[16], 砖红壤、红壤、黄棕壤、黑土吸附负电荷有机还原性物质的数量随其所带负电荷的增加而减少,

与土壤黏土矿物的电荷由南向北的地带性变化相一致。

垂直带谱, 从表 5 看出, 自然林下赤红壤的氧化还原状况随海拔高度而变, 呈垂直带谱分异。天山亚高山草甸土和灰褐土的氧化还原状况也表现相同趋势。显然, 这种变化是由于在不同海拔高度和植物群落影响下, 土壤有机质和水分含量有异所致。

表5 土壤氧化还原状况的垂直分异

Table 5 Vertical variation of redox potential in soil

土壤 Soil	地点 Locality	部位 Position (m)	植被 Vegetation	深度 Depth (cm)	电位 Eh (mV)	还原性物质 Reducing substances ($\times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$)
赤红壤 Lateritic red soil	广东鼎湖山 Dinghu Mountain, Guangdong	270	季风常绿阔叶林 Monsoon evergreen forest	0 ~ 5	400	3.64
		180	针阔叶混交林 Mixed forest	0 ~ 5	420	2.55
		75	马尾松 Masson pine	0 ~ 5	520	0.91
亚高山草甸土 Subalpine meadow soil	新疆天山 Tianshan Mountain, Xinjiang	3500	草甸植物残体 Meadow plant residue	0 ~ 10	430	0.10
				10 ~ 30	460	0.08
灰褐土 Gray-cinnamonic soil		3000	云杉 Spruce	0 ~ 5	440	0.08
				5 ~ 60	520	痕量 Trace
				> 60	510	痕量 Trace

2.4.3 不均一性显著 土壤是一个不均一的多相体系, 即使同一土层的点与点之间, 微环境的氧化还原状况也互有差异, 从表 6 看出, 林下土壤和旱作土壤的多点测定的差值范围与幼年水稻土的 0.78 ~ 0.30 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 较为接近, 而与耕种久远的一般水稻

土、潜育性水稻土相差甚远, 前者的变异系数分别为 17.0% 和 14.2%, 后者分别为 45.0% 和 24.0%, 说明耕作、施肥、季节性灌溉等人为活动对水稻土氧化还原状况的深刻影响。

表 6 土壤中氧化还原状况的不均一性¹⁾

Table 6 Heterogeneity of oxidation-reduction regime in soils

测定条件 Determining condition	土壤 Soil	还原性物质 Reducing substances, average ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	还原性物质 变化范围 Reducing substances, range ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	标准差 Standard deviation	变异系数 Variation coefficient (%)
原位 In situ	幼年水稻土 Infant paddy soil	0.68	0.78 ~ 0.30	0.16	23.8
	一般水稻土 Ordinary paddy soil	3.47	5.05 ~ 0.71	1.56	45.0
	潜育性水稻土 Geyed paddy soil	16.04	19.54 ~ 7.97	3.85	24.0
	旱地 Upland	1.16	1.58 ~ 1.04	0.16	14.2
	林地 Forest soil	1.51	1.74 ~ 0.97	0.26	17.0
	土块外部 Exterior of clod	0.72	0.81 ~ 0.42	0.13	17.8
	土块内部 Interior of clod	4.07	4.62 ~ 3.55	0.41	10.1
	根区 Root zone	2.16	3.65 ~ 1.25	1.01	46.8
	根外 Bulk soil	5.36	6.41 ~ 0.54	2.14	39.9
	锈斑块 Rusty spot	1.53			
	灰斑块 Gray spot	5.11			
	水土界面氧化层 Oxidizing layer of interface between water and soil	1.33	1.56 ~ 0.54	0.38	37.0
	水土界面还原层 Reducing layer of interface between water and soil	8.22	8.71 ~ 7.21	0.49	12.1
	室内拌匀 Mixed thoroughly in laboratory	一般水稻土 Ordinary paddy soil	0.13	0.11 ~ 0.12	0.01
	潜育性水稻土 Geyed paddy soil	3.34	3.51 ~ 3.15	0.14	4.3

1) 重复测定 8 ~ 10 次的平均值 Repeated average

2.4.4 变动的范围宽 从表 1、表 2 和表 3 可见,各种类型土壤的氧化还原状况存在着一个相当宽的变异范围,对于同一氧化还原类型的氧化性自然土壤和旱作土壤, Eh 在 440 ~ 730 mV,还原性物质质量相当于 $\text{Mn}^{2+} 0.00 \sim 4.01 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$,而水稻土的 Eh 为 670 ~ - 70 mV,还原性物质为 $\text{Mn}^{2+} 0.01 \sim 17.8 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$ 。由此看来,土壤的氧化还原状况包括了氧化性、氧化还原性和还原性,氧化还原电位可在氧化条件下的 600 ~ 700 mV 至还原条件下的 - 200 ~ - 300 mV 内变动,几乎涵盖了生物圈的整个变异范围。

2.4.5 变化的可逆性强 表 4 显示,湖南红壤性水稻土淹水时的 Eh 为 340 ~ - 70 mV,还原性物质剧增, $\text{pS}^{2-} 14.0 \sim 16.5$,亚铁反应明显,排干时的 Eh 则为 500 ~ 580 mV,无亚铁反应,土壤由强还原状态转变为氧化状态,江西、宁夏土壤的测定亦呈相同趋势。对于天津旱改水和水改旱的两种土壤,根据 11

月份旱季无渍水情况下的测定结果, Eh 均高于 450 mV,且各层之间相差甚小,处于氧化状态,这表明,土壤干湿所引起的氧化还原状况的变化具有颇强的可逆性,其中水分是转换变化方向的决定因素。

3 结 论

本文首次系统地提供了我国南北方自然土壤、旱作土壤和水稻土氧化还原状况的原位测定结果,并以此为依据,论述了自然条件下三种类型土壤氧化还原状况的变化,规律和特点:

1) 自然土壤和旱作土壤同属氧化性土壤,氧是控制电位的因素,氧化还原状况的季节性变化甚小,物质转化迁移微弱,其中旱作土壤的氧化性更强。

2) 水稻土的氧化还原状况的变动范围宽,包括从氧化性到还原性的类型,在还原性水稻土中,还原性物质是决定电位的因素。水稻土的氧化还原状况

周期性变化和占优势的还原过程,是其区别于自然土壤、旱作土壤的最本质的标志,物质转化迁移的强度和速度远甚于后两者。水稻土可概略划分成氧化性、氧化还原性和还原性三种类型。

3) 土壤氧化还原状况的特点是:(1)强度因素和容量因素的关系理论上符合 Nernst 方程,在反映土壤氧化还原状况的应用上,相关性良好;(2)氧化还原状况随土壤地带性和植物群落类型而呈水平带谱和垂直带谱分异;(3)土壤的微环境互有差异,氧化还原状况的不均一性显著,尤以水稻土为最;(4)土壤氧化还原电位的变异范围宽,涵盖了整个生物圈;(5)水稻土氧化还原状况的周期性变化具有颇强的可逆性,水分是决定氧化或还原方向的关键因素。

4) 电化学方法原位测定为研究弱还原性土壤的氧化还原性质开拓了应用前景。

参考文献

- [1] 刘志光. 氧化还原电位. 见:于天仁,等著. 水稻土的物理化学. 北京:科学出版社,1983. 1~34. Liu Z G Redox potential. In: Yu T R, *et al.* eds. Physical Chemistry of Paddy Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 1~34
- [2] 丁昌璞,刘志光. 还原性物质. 见:于天仁,等著. 水稻土的物理化学. 北京:科学出版社,1983. 35~57. Ding C P, Liu Z G Reducing substances. In: Yu T R, *et al.* eds. Physical Chemistry of Paddy Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1983. 35~57
- [3] 于天仁,季国亮,丁昌璞,等. 可变电荷土壤的电化学. 北京:科学出版社,1996. 209~225, 226~251. Yu T R, Ji G L, Ding C P, *et al.* eds. Electrochemistry of Variable Charge Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 209~225, 226~251
- [4] 丁昌璞,李九玉. 中国半湿润、半干旱、干旱地区某些土壤的氧化还原状况. 干旱区研究, 2006, 23(3): 515~520. Ding C P, Li J Y. Oxidation-reduction regimes of some soils in semi-moist, semi-arid and arid areas of China (In Chinese). Arid Zone Research, 2006, 23(3): 515~520
- [5] 于天仁,张效年主编. 电化学方法及其在土壤研究中的应用. 北京:科学出版社, 1976. 566~613. Yu T R, Zhang X L. eds. Electrochemical Methods and Their Application in Research of Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1976. 566~613.
- [6] 于天仁,季国亮主编. 土壤和水研究中的电化学方法. 北京:科学出版社, 1991. 311~322, 383~409. Yu T R, Ji G L. eds. Electrochemical Methods in Research of Soil and Water (In Chinese). Beijing: Science Press, 1991. 311~322, 383~409
- [7] Ding C P, Liu Z G, Yu T R. Oxidation-reduction regimes in some soils of Tropical China. Geoderma, 1984, 32: 287~295
- [8] 丁昌璞. 我国土壤还原性物质研究的进展. 见:李阜棣,李学垣,刘武定,等主编. 生命科学和土壤学中几个领域的研究进展. 北京:农业出版社, 1993. 60~64. Ding C P. Development of reducing substances research in China. In: Li F D, Li X Y, Liu W D, *et al.* eds. Research Development in Some Fields of Life Science and Pedology (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1993. 60~64
- [9] 丁昌璞,吴又先. 鼎湖山、尖峰岭和那大地区某些土壤的氧化还原状况. 土壤学报, 1991, 28(3): 295~301. Ding C P, Wu Y X. Oxidation-reduction regime in some soils of Dinghu/Jianfeng Mountains and Nada region (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1991, 28(3): 295~301
- [10] 丁昌璞,保学明,潘淑贞,等. 土壤氧化还原状况的空间分异和特征. 土壤学报, 1993, 30(3): 289~296. Ding C P, Bao X M, Pan S Z, *et al.* Spatial variation and characteristics of redox regimes in soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1993, 30(3): 289~296
- [11] Ding C P, Liu Z G, Yu T R. Determination of reducing substances in soils by voltammetric method. Soil Science, 1982, 133: 252~257
- [12] Pan S Z, Liu Z G, Yu T R. Chemical equilibria of sulfides in submerged soils as studied with a hydrogen sulfide sensor. Soil Science, 1982, 134: 171~175
- [13] 于天仁,等编著. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京:科学出版社, 1976. 360~395. Yu T R, *et al.* eds. Electrochemical Properties of Soils and Their Research Methods (In Chinese). Beijing: Science Press, 1976. 360~395
- [14] 熊毅,李庆逵主编. 中国土壤. 北京:科学出版社, 1987. Xiong Y, Li Q K eds. Soils of China (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987
- [15] 丁昌璞. 还原性物质的物理化学. 见:李庆逵主编. 中国水稻土. 北京:科学出版社, 1992. 225~248. Ding C P. Physical chemistry of reducing substances in paddy soils. In: Li Q K ed. Paddy Soils of China (In Chinese). Beijing: Science Press, 1992. 225~248
- [16] Ding C P, Wu Y X, Yu T R. Adsorption and oxidation of organic reducing substances by soils. Transactions of 14th International Congress of Soil Science, Vol. Japan, 1990. 62~67

OXIDATION-REDUCTION REGIMES AND CHARACTERISTICS OF NATURAL SOIL, UPLAND SOIL AND PADDY SOIL IN CHINA

Ding Changpu

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

Abstract Based on the results of in situ determination using electrochemical methods, oxidation-reduction regimes of major natural soils, upland soils and paddy soils in China were systematically summarized for the first time. The natural soils and upland soils belonged to the category of oxidizing soil, with Eh in the range of 440 ~ 730 mV, and content of reducing substances equal to $0.00 \sim 4.01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ of Mn^{2+} , and remained basically oxidizing within a year, oxygen being the Eh-determining factor and quite weak in transformation and translocation of materials in the soils, while the paddy soils ranged between 670 ~ - 70 mV in Eh, with the content of reducing substances equal to $0.01 \sim 17.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ of Mn^{2+} , and reducing substances being the Eh-determining role. And their material transformation/translocation intensity and speed was far greater than that in the natural soils and upland soils. In terms of oxidation-reduction regime varying periodically with water regime, paddy soils could be divided into three types, i. e. oxidizing, oxidizing-reducing and reducing. Soil oxidation-reduction regime is characterized by close correlation between Eh and content of reducing substances, spatial and horizontal variation, heterogeneity, wider range of variation and high reversibility. Determination in situ with electrochemical methods has paved a way to research of oxidation-reduction properties of weakly reducing soils.

Key words Oxidation-reduction regime; Determination in situ; Natural soil; Upland soil; Paddy soil