植物营养与肥料学报 2001,7(3):325～330
Plant Nutrition and Fertilizer Science

酸化及施碳酸钙对土壤各形态锰的影响

朱端卫，万小琼，耿明廷，成瑞喜
(华中农业大学资源环境与农业化学系,湖北武汉 430070)

摘要:以灰潮土为对照,研究了华中地区3种已明显发生酸化的土壤在施用碳酸钙前后各形态锰的变化情况。结果表明,已酸化的红壤、棕红壤和黄褐土施用碳酸钙降低了土壤酸度,土壤交换态锰随pH值上升而降低,其降幅分别为42%,49%和39%;其它形态锰的增减随各土而异,残留态锰较稳定,变幅小。作为对照,灰潮土虽与前3种已酸化土壤一样种植过多茬作物,但其交换态锰含量仍甚微。无论是否施用碳酸钙,在灰潮土的交换态锰、碳酸钙结合态锰和易还原态锰3种形态锰中,易还原态锰占80%以上,说明易还原态锰是其活性锰的主要部分。

关键词:酸化土壤;锰分级;锰形态转化;施用碳酸钙
中图分类号:S153　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008-505X(2001)03-0325-06

我国南方一些弱酸性土壤,在酸性沉降物作用下或化学肥料长期施用后,土壤锰活性增强,严重的造成作物锰中毒[1～3]。酸性土壤进一步酸化后,盆栽油菜体内锰含量和油菜籽产量与土壤交换态锰呈指数关系变化,前者迅速上升,后者锐减[3]。施用石灰是改良酸性土壤,改善农作物生长条件的有效措施[4,5]。石灰的作用之一是能降低土壤酸度,因土壤酸化而使锰的活性加强,在土壤施用石灰物质后,其活性会得到抑制。对于土壤锰体系的变化规律,通常采用土壤锰分级的方法进行研究[6]。Mn^{2+}可被碳酸钙强烈吸附,这种发生在碳酸钙表面的吸附与形成碳酸锰沉淀相比,能更快降低土壤溶液中的锰浓度[7]。本研究以种植多茬作物后的盆栽酸化土壤为供试材料,探讨土壤各形态锰含量以及施用碳酸钙措施对其的影响,为酸性土壤锰毒钝化提供科学依据。

1 材料与方法

供试材料为3种不同酸性土壤(红壤、棕红壤、黄褐土)和1种石灰性潮土(灰潮土)。红壤,棕红壤(1、2号土样)采集于1993年5月;黄褐土、灰潮土(3、4号土样)采集于1992年5月。试验前,4种土壤已在盆栽条件下连续种植过4～6茬作物,分别为第一茬(1992.5～1992.10)棉花(鄂荆1号,3、4号土),第二茬(1992.10～1993.4)油菜(中油821,3、4号土),第三茬(1993.5～1993.10)棉花(鄂荆1号,1、2、4号土),第四茬(1993.10～1994.5)油菜(中油821,1～4号土),第五茬(1994.5～1994.8)芝麻(熊枝2号,1～4号土),第六茬(1994.10～1995.5)油菜(中油821,1～4号土)。3号土的第三茬,因土壤锰毒比较严重,改种向日葵(大兴葵花)。供试土壤的基本农化性质见表1。

1993～1995年间种植作物后供试土壤的酸碱反应和对应的两茬油菜籽产量见表2。根据表2结果,供试的中、酸性土壤酸化严重;灰潮土pH变化较小,在本研究中作为对照土壤。

收稿日期:2000-01-24
基金项目:湖北省自然科学基金项目(99J117);农业部亚热带土壤资源环境重点开放实验室资助。
作者简介:朱端卫(1956—),男,湖北大冶人,博士,教授,主要从事植物营养学的教学与研究工作。

表1 土壤基本农化性质

Table 1 Basic agrochemical properties of the soil samples

样号 No.	土壤 Soil	地点 Site	pH (H_2O)	Eh (mV)	OM (g/kg)	CEC (cmol(+)/kg)	比表面积 SSA (m^2/g)	全锰 Tot. Mn (mg/kg)
1	红壤 Red soil	长沙	5.22	536	10.9	9.6	131.9	628
2	棕红壤 Brown-red soil	咸宁	5.56	559	9.70	11.4	117.9	524
3	黄褐土 Yellow-cinnamon soil	襄北	6.52	521	7.90	13.9	113.8	552
4	灰潮土 Calcareous alluvial soil	天门	7.52	475	12.4	13.2	141.3	642

表2 供试土样的酸化和油菜反应

Table 2 The acidification of soils used in plot experiment and the response of rape crop

样号 No.	时间 Time	pH	交换态锰 EXC-Mn (mg/kg)	植株锰 Plant Mn (g/kg)	籽实产量 Seed yield (g/pot)	时间 Time	pH	交换态锰 EXC-Mn (mg/kg)	植株锰 Plant Mn (g/kg)	籽实产量 Seed yield (g/pot)
1	1994	4.6	124.1	2.00	17.6	1995	4.3	175.8	3.20	0.7
2	1994	4.8	128.3	1.90	27.3	1995	4.4	178.1	4.00	0.5
3	1993	6.1	44.1	0.13	23.5	1995	4.2	166.5	1.60	7.3
4	1993	7.6	4.9	0.03	24.0	1995	7.5	3.1	0.03	30.1

本研究所设处理表述为:原样土(采集后未种植作物的土样)、酸化土(原样土经种植作物后酸化的土样)、加碳酸钙土(酸化后施用1%$CaCO_3$的土样)。

土壤培养试验:称取200 g酸化土各4份于塑料烧杯中,2份加入1%$CaCO_3$,另2份不加,而后均按3:10的土水比在恒温培养箱中于25℃下保湿培养30d后取样。及时测定湿润状土样的各种形态锰、pH、Eh,将湿基锰换算为干基表示。

土壤各形态锰浓度的分析参照文献[6]方法提取后,用原子吸收分光光度计测定。

1) 交换态锰(exchangeable Mn 即 EXC-Mn):称取相当于1.00 g风干土的培养土样置于50 mL离心管中,加入25 mL 1 mol/L NH_4NO_3溶液(pH 7.0),在室温下振荡30 min,离心分离后,上清液备测,残渣用于下一步分析。

2) 碳酸钙结合态锰(carbonate bound Mn 即 CARB-Mn):往上步残渣中加入25 mL 1 mol/L NaAc-HAc溶液(pH 5.0),振荡6 h,在前2 h后,将离心管盖打开,放出产生的CO_2,离心分离后,上清液备测,残渣用于下一步分析。

3) 易还原态锰(easily reducible oxide Mn 即 ERO- Mn):将上步残渣加入25 mL 25% HAc-0.04 mol/L $NH_2OH\cdot HCl$溶液,振荡30 min,离心分离后,上清液备测,残渣用于下一步分析。

4) 有机结合态锰(organic matter bound Mn 即 OM-Mn):往上步残渣中加入3 mL 0.01 mol/L HNO_3和5 mL 30% H_2O_2,于80℃水浴下消化2 h,再加入2 mL H_2O_2继续消化1 h,然后,加入15 mL 0.01 mol/L HNO_3振荡10 min,离心分离后,上清液备测,残渣用于下一步分析。

5) 可还原态锰(reducible oxide Mn 即 RO-Mn):往上步残渣中加入25 mL 25% HAc-0.04 mol/L $NH_2OH\cdot HCl$溶液,于90℃下消化3 h,离心分离后,上清液备测,残渣用于下一步分析。

6) 残留态锰(residual Mn 即 RES-Mn):往上步残渣中加入25 mL 4 mol/L HNO_3,同时将内容物转入消化管中,于红外消煮炉上用1300 w功率消化6 h,消化液备测。

土壤基本农化性状中土壤比表面积用乙二醇乙醚法[8]测定,其余项目测定按常规法进行。

2 结果与讨论

2.1 土壤各形态锰的分布

供试红壤、棕红壤、黄褐土和灰潮土采样 4～5 年后 pH 值分别为 5.22 和 5.56,6.52 和 7.52 (表 1)。土壤经盆栽种植多茬作物,3 种中、酸性土壤 pH 值下降明显(表 2),这种变化引起土壤锰形态发生变化(表 3)。从原样土看,各形态锰中,红壤、棕红壤交换态含量较多,分别为 173.71、171.16mg/kg,其次为易还原态,分别为 142.60、130.00 mg/kg,依次占全锰的 27.65% 、32.65%和 22.70%、24.85%,2 种形态合计占全锰的 50%以上;可还原态,有机结合态和碳酸钙结合态锰含量较低,其变幅为 40～78mg/kg,分别占 9%～17%。各形态锰含量顺序为交换态>易还原态>残留态>有机结合态≈可还原态≈碳酸钙结合态。尽管黄褐土全锰含量与棕红壤相近,由于其 pH 为 6.52,交换态锰含量为 37.62 mg/kg,明显低于后者,而易还原态的含量却是后者的 2 倍;除残留态外,其它形态锰也与棕红壤相差甚远。灰潮土,pH 为 7.52,交换态锰含量甚微,易还原态锰含量高达 277.00 mg/kg,占全锰的 43.12%;其次为残留态锰 164.45 mg/kg,占全锰的 25.62%,明显高于前 3 种土壤;以上 2 种形态约占全锰的 70%,碳酸钙结合态、有机态和可还原态锰含量在 60～75 mg/kg 之间,各占全锰的 10%左右。这些结果表明,供试土壤中各形态锰含量差异明显,主要因土壤类型而异,交换态锰与土壤 pH 有密切关系。

表 3　土壤各形态锰的含量(mg/kg)

Table 3　The contents of various forms of Mn in the soil samples

样号 No.	土样来源 Sample origin	pH	EXC-Mn	CARB-Mn	ERO-Mn	OM-Mn	RO-Mn	RES-Mn
1	原样 (Primary)	5.2	173.71	62.30	142.60	78.26	76.49	94.09
	酸化 (Acidification)	4.4	228.50	119.22	58.48	55.84	70.40	104.10
	加碳酸钙(+$CaCO_3$)	6.8	131.45	157.42	36.05	119.33	78.00	113.85
2	原样 (Primary)	5.6	171.16	52.24	130.26	31.97	48.58	89.98
	酸化 (Acidification)	4.6	216.54	78.13	63.46	28.93	41.57	92.32
	加碳酸钙(+$CaCO_3$)	7.4	109.78	112.44	97.14	75.23	50.58	94.00
3	原样 (Primary)	6.5	37.62	39.98	279.62	79.04	29.37	85.92
	酸化 (Acidification)	4.3	170.88	38.51	69.02	92.11	97.11	102.10
	加碳酸钙(+$CaCO_3$)	7.0	103.74	78.51	165.42	111.88	37.68	84.42
4	原样 (Primary)	7.5	0.01	60.94	277.00	75.09	64.79	164.45
	酸化 (Acidification)	7.4	0.34	18.73	328.50	83.03	61.41	163.15
	加碳酸钙(+$CaCO_3$)	7.5	nd	24.80	324.25	78.81	57.62	157.30

nd: 未检出 (no detection);数据均为 1997 年的测定结果(Data determined in 1997),

2.2 施用碳酸钙对土壤锰形态的影响

供试的红壤、棕红壤和黄褐土在盆栽条件下经种植多季作物后酸化严重,pH 为 4.40、4.60 和 4.32,比原样土分别降低 0.82、0.96 和 2.20 个单位,施用碳酸钙后,pH 相应提高 2.38、2.10 和 2.69 个单位。由表 3 可知,土壤中的锰处于一种动态平衡,外界条件的变化

引起锰从一种结合态转变成另一种结合态。土壤酸化后,交换态锰上升。红壤、棕红壤比原样土上升8.2%、8.5%,黄褐土上升23.1%;灰潮土相应的pH虽下降不到0.1个单位,交换态锰却上升了34倍。尽管如此,由于灰潮土是碱性土壤,其交换态锰无论怎样变化,与中、酸性土壤相比,仍微不足道。多茬盆栽试验也证明,灰潮土无因锰活性过高而引起作物生长不良的现象(表2),因此,通常可将灰潮土用于土壤锰毒研究的对照材料。酸化土壤施用碳酸钙后,红壤、棕红壤和黄褐土的交换态锰相应降低了42%、49%和39%,而灰潮土的交换态锰甚至很难检出。进一步分析土壤pH的变化对土壤锰组分的影响可以得知,在研究的土壤酸化到加碳酸钙范围内,对于1、2、3号土,pH降低1个单位,其EXC-Mn分别上升40.5、38.3和24.8 mg/kg,而ERO-Mn下降9.3、12.0和35.7 mg/kg。可见,强酸性土壤和弱酸性土壤相比,pH的变化对EXC-Mn影响更大,对ERO-Mn的影响却较小。

易还原态锰是一种具有较小晶粒和结晶度的三价和四价锰的氧化物,化学性质活泼,易于参与反应,它与二价锰(水溶态和交换态)之间保持动态平衡[9],这种平衡关系存在于中、酸性土壤中(表3),如原样黄褐土中易还原态锰高达50.70%,酸化后则降低38.59%,红壤和棕红壤相应降低13.52%和12.79%,与交换态锰变化趋势恰好相反。灰潮土的情况则不同,在土壤pH值稍许降低时,易还原态锰不会降低,反而提高。当然,这种平衡也会受土壤氧化还原过程动力学的影响。如酸化的3号土加碳酸钙后,虽然土壤pH在研究时间内已恢复到原pH以上,但其EXC-Mn降低的速度较慢,其水平仍在原土样之上,说明弱酸性土壤,由于多年的酸化而产生的交换性锰,不会因短期内施用碳酸钙而很快下降。

需指出的是碳酸钙结合态锰在酸性土壤中,可能被一些酸易溶性氧化物所吸附或结合,当土壤处于湿润状态时,其含量会明显增加;施碳酸钙后,这种形态锰还会继续提高,这一点与交换态锰和易还原态锰不大相同。因此,可以认为,在酸性土壤中碳酸钙结合态锰是交换态锰向易还原态锰转化时的一种中间状态。就灰潮土而言,在土壤pH值稍许降低时,碳酸钙结合态锰锐减,且这种变化对交换态锰贡献甚微,绝大部分转化成为易还原态锰,表明石灰性土壤碳酸钙表面吸附锰与羟基氧化锰的关系密切。

有机结合态锰主要是指土壤中锰与有机质通过螯合作用难于被交换的锰。有机质在不同酸度条件下的性质不同,因而其与锰螯合的强度也不相同。原样土和酸化土中有机态锰的含量为31.97~92.11 mg/kg,施用碳酸钙后有机态锰提高到75.32~119.33 mg/kg,平均提高6.57%,其变化趋势表现为随pH的升高而升高。

可还原态锰是无定形氧化铁和晶形氧化铁结合态锰,在土壤EXC-Mn和CARB-Mn与时间动力学试验中,土壤培养10 d后,EXC-Mn和CARB-Mn已接近最大值,但溶解的铁浓度却上升缓慢[6]。说明与EXC-Mn和CARB-Mn相比,被土壤氧化铁结合的锰(RO-Mn)随外界条件的变化而变化程度较小。供试土壤中RO-Mn在29.37~97.11 mg/kg之间,占全锰量的5.32%~12.26%,除黄褐土酸化后,这种锰含量变化较大外,其余3种土壤变化较小。残留态锰主要存在于原生矿物和次生矿物晶格中,在4种供试土壤中,占土壤全锰量的14%~17%。同一土壤中施用碳酸钙前后其相对量变化在3%左右,可见,残留态锰相当稳定。

2.3 各形态锰之间及其与土壤性质的相互关系

由于中、酸性土壤交换态锰是作物锰毒的直接来源[3],为了考察在供试条件下其受其它形态锰的影响以及各形态锰之间的关系,我们对红壤、棕红壤和黄褐土中各形态锰进行了

相关分析。结果表明，易还原态锰和有机结合态锰对交换态锰的影响较大，呈 95% 的显著负相关（r = -0.6819*，-0.7370*；n=9），表明这 2 种形态锰直接影响土壤锰的活性；碳酸钙结合态锰与易还原态锰、易还原态锰与可还原态锰有一定相关性，但没达到显著水准，表明中、酸性土壤中易还原态锰与碳酸钙结合态锰、可还原态锰之间互呈库源关系；其它形态锰之间相关性较差。

供试土壤的 pH 值、土壤氧化还原电位（Eh）、有机质（OM）、阳离子交换量（CEC）和土壤比表面积（SSA）等土壤理化性质对土壤各形态锰的分布有一定影响。由表 4 可知，培养 30 d 后的土样（n=12），pH 与 EXC-Mn、Eh 与 ERO-Mn 呈 99% 的显著负相关，pH 与 ERO-Mn 呈 99% 的显著正相关；Eh 与 EXC-Mn 也呈 95% 的显著正相关。对原样土的 OM 、CEC 和 SSA 与原样土的各形态锰也进行了相关分析（n=4）表明，CEC 与交换态锰和易还原态锰，OM 与碳酸钙结合态锰和可还原态锰之间的相关系数一般均在 0.8 以上。虽然受土壤样本数的限制均未达到显著水准，但它们之间仍存在着一定的相关性。SSA 与碳酸钙结合态锰、可还原态锰以及残留态锰相关性也比较密切，说明这几种形态锰与土壤氧化物或土壤粘粒的胶体性质有一定关系。总之，土壤各形态锰易受到土壤物质组成和环境条件的影响。

表 4　供试土壤各形态锰与其性质的相关系数

Table 4　The correlation coefficients of contents of various forms of Mn in the soils and the soil properties

	EXC-Mn	CARB-Mn	ERO-Mn	OM-Mn	RO- Mn	RES-Mn
pH(n=12)	-0.8046**	-0.2799	0.7119**	0.2256	-0.4764	0.4676
Eh(n=12)	0.6113*	0.2723	-0.7135**	0.0736	0.5631	-0.3547
OM(n=4)	-0.1168	0.9243	-0.0422	0.1197	0.8454	0.8203
CEC(n=4)	-0.8760	-0.6588	-0.8857	-0.2008	-0.7191	0.3103
SSA(n=4)	-0.2645	0.8707	0.1364	0.3776	0.8235	0.8455

* 95% 的显著水准（95% probable level），* * 99% 的显著水准（99% probable level）

3　结论

中、酸性土壤在盆栽条件下的酸化结果使得其各种形态锰发生变化，最为明显的是交换态锰、碳酸钙结合态锰、易还原态锰和有机态锰。对于石灰性土壤，变化比较剧烈的是交换态锰和碳酸钙结合态锰。由于交换态锰和碳酸钙结合态锰之间无相关性，其在土壤上的存在是相互独立的，即交换态锰是土壤负电荷吸附的阳离子，而碳酸钙结合态锰是酸性土壤易溶性氧化物或石灰性土壤上难溶性碳酸盐所吸附的锰，为一种锰形态的中间体，易向易还原态锰转化。施用碳酸钙能较好地钝化土壤锰的活性，使交换态锰在较短时间内向碳酸钙结合态这种中间形态乃至易还原态锰转化，从而缓解或克服中、酸性土壤酸化过程中直接影响作物生长的交换态锰的毒害作用。

参 考 文 献：

[1] 丁维新．土壤 pH 对锰赋存形态的影响[J]．热带亚热带土壤科学，1994,3 (4):233-237.

[2] 丁维新．土壤中锰赋存形态的地域性差异研究[J]．长江流域资源与环境，1995,4 (1):38-43.

[3] 朱端卫，成瑞喜，刘景福，等．土壤酸化与油菜锰毒关系研究[J]．热带亚热带土壤科学，1998,7(4):280-283.

[4] Davis J G. Soil pH and magnesium effects on manganese toxicity in peanuts[J]. J. Plant Nutr.,1996, 19(3-4):535-550.

[5] Dickson, T, Aitken R L and Moody P W. Crop response to amendments on two high manganese soils in southeast Queensland[J]. Dev. Plant Soil Sci. (Pub. 1995), 1993,64 (Plant-Soil Interaction at Low pH: Principles and Mangements): 549-552.

[6] Han F X and Banin A. Solid-Phase manganese fractionation changes in saturated arid-zone soils: pathways and kinetics[J]. Soil Sci. Soc. Am. J.,1996,60: 1072-1080.

[7] McBride M B. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces[J]. Soil Sci. Soc. Am. J.,1979,43:693-698.

[8] Ratner-Zohar Y, Banin A and Chen Y. Oven drying as a pretreatment for surface area determination of soils and clays[J]. Soil Sci. Soc. Am. J.,1983,47:1056-1058.

[9] 刘铮. 土壤与植物中锰的研究进展[J]. 土壤学进展,1991,19 (6):1-10.

Effects of acidification and $CaCO_3$ application on various forms of manganese in soils

ZHU Duan-wei, WAN Xiao-qiong, GENG Ming-jian, CHENG Rui-xi

(*Dept. of Resou., Envir. and Agrochem., Huazhong Agri. Univ., Wuhan 430070, China*)

Abstract: Studies were conducted to assess the transformation of various Mn forms in 3 of acidified soils in the Central China before and after application of $CaCO_3$ contrasted to a kind of calcareous alluvial soil. The results showed that soil acidity decreased in the acidified red soil, brown-red soil and yellow-cinnamon soil by applying of $CaCO_3$. With decrease of pH, the content of exchangeable Mn (EXC-Mn) increased by 42%, 49% and 39% in the above soils, respectively, while that of easily reducible Mn (ERO-Mn) decreased on the contrary. The contents of calcium carbonate-bound Mn (CARB-Mn), organic matter-bound Mn (OM-Mn) and reducible Mn (RO-Mn) only changed slightly, and residual Mn (Res-Mn) altered more lightly. In the calcareous alluvial soil, the content of EXC-Mn was rather small, ERO-Mn was main part of active Mn, and $CaCO_3$ application had little influence upon other forms of Mn. Due to no correlation between EXC-Mn and CARB-Mn, they were independent to each other, i. e., they were different bound forms in soil surface. EXC-Mn was a kind of exchangeable cation which was adsorbed by negative charge of soil. CARB-Mn was occluded by easily dissolved oxides in acidic soil or was adsorbed by carbonate precipitates in calcareous alluvial soil. It was a kind of intermediate between EXC-Mn and ERO-Mn and could easily transform into ERO-Mn. After applying $CaCO_3$ to acidified soil, in which EXC-Mn would be changed into CARB-Mn, even into ERO-Mn, that was the effect of applying $CaCO_3$ to overcome toxicity of EXC-Mn in growth of crops.

Key words: acidified soil; Mn fractionation; transformation of Mn forms; application of $CaCO_3$