

# 黄土沟壑区小流域不同地形条件下土壤锰的形态分布及其有效性

魏孝荣<sup>1</sup>, 邵明安<sup>1\*</sup>, 张兴昌<sup>1</sup>, 高建伦<sup>2</sup>

(1 西北农林科技大学, 中科院、水利部水土保持研究所黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室 陕西杨凌 712100;

2 陕西省黄龙县气象局, 陕西黄龙 715700)

**摘要:**黄土高原复杂的地形条件因改变了土壤的基本性质而成为影响土壤锰素有效性的主要原因,本文研究了黄土沟壑区不同地形条件对锰的形态分布及其有效性的影响。结果表明,研究区土壤有效锰的含量因地形条件不同差异很大,有效锰在土壤剖面呈下降趋势,在塬面土壤含量最高,沟道土壤含量最低。交换态锰在塬面、梯田土壤含量较低,在坡地和沟道土氧化物结合态锰的含量显著低于沟道土壤;矿物态锰以塬面土壤最低,沟道和梯田土壤较高,坡地土壤居中。土壤交换态锰是有效锰的直接来源,但因其含量低而对锰的有效性贡献很小;有机结合态锰是有效锰的潜在来源,对锰的有效性贡献最大。

**关键词:**黄土沟壑区;锰;形态;有效性;地形

中图分类号:S153.6+1

文献标识码:A

文章编号:1008-505X(2008)03-0439-06

## Fraction distribution and availability of soil manganese as affected by landforms in the Loessial Gully Region

WEI Xiao-rong<sup>1</sup>, SHAO Ming-an<sup>1\*</sup>, ZHANG Xing-chang<sup>1</sup>, GAO Jian-lun<sup>2</sup>

(1 Northwest Sci-Tech University of Agriculture & Forest, State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, CAS and MOWR, Yangling 712100, China;

2 Huanglong Meteorological Office of Shaanxi Province, Huanglong 715700, China)

**Abstract:** Landform is a major factor influencing the availability of manganese (Mn) in soils because of its effects on soil properties and soil water conditions. This study was therefore conducted to investigate the relationship between landforms and Mn fraction and availability in a Loessial Gully Region. The results showed that available Mn in soils varied greatly with landforms in the study area. Available Mn decreased with depth in soil profile. The highest available Mn was observed in plateau land while the lowest available Mn was observed in gully bottom. The content of exchangeable Mn was higher in sloping land and gully bottom than in plateau and terrace lands. Compared with gully bottom, plateau, terrace and sloping lands led to higher Mn in carbonate and organic matter bound fractions but lower Mn in oxide bound fraction. The mineral bound Mn was higher in gully bottom and terrace land than in plateau land. In spite of the direct source of available Mn, exchangeable Mn contributed little to Mn availability due to its low content in soils. Organic matter bound Mn, however, acted as the main source of available Mn and contributed largely to Mn availability.

**Key words:** Loessial Gully Region; manganese; fraction; availability; landform

锰是植物必需的微量营养元素,植物生长过程中缺锰现象经常发生<sup>[1-2]</sup>。我国缺锰土壤基本上分

布于北方<sup>[2-3]</sup>。北方大面积的石灰性土壤,尤其是质地轻、通透性良好、有机质少的土壤中锰的供给往

收稿日期:2007-04-20 接受日期:2007-05-30

基金项目:国家重点基础研究发展规划(2007CB106803);中国科学院西部之光西部博士项目;国家自然科学基金重大研究计划项目(90502006)资助。

作者简介:魏孝荣(1978—),男,陕西武功人,博士,主要从事土壤学方面研究。Tel:029-87011190, E-mail: xrwei78@163.com

\* 通讯作者 Tel:029-87012405, E-mail: mashao@ms.iswc.ac.cn

往不足<sup>[4]</sup>。在我国黄土高原地区,土壤全锰平均含量为 537 mg/kg,有效锰平均含量为 7.7 mg/kg,高于该区土壤缺锰的临界值 7 mg/kg,该区有 48.4% 的土壤缺锰<sup>[5]</sup>。近年来,随着大量营养元素肥料的使用,土壤锰供应不足对植物生长的限制也日渐凸现出来。

不同土壤上发生的植物缺锰现象除与植物对土壤锰的吸收过程有关外,还受锰在土壤中的化学特性及其所决定的土壤锰的有效性制约<sup>[1,6-8]</sup>。锰是一种变价元素,当土壤氧化还原状况发生变化时,其存在形态也随之发生变化,从而改变了锰在不同形态上的分配比例及其有效性<sup>[9-10]</sup>。因此,在土壤酸碱碱性变化不大时,锰的有效性及其形态分布主要取决于土壤氧化还原状况。在黄土高原地区,不同地形条件支配着降雨在地表的再分布及在土壤剖面的运行过程,显著影响着土壤的水分条件,后者又决定了土壤的氧化还原状况并因此影响锰在土壤中的存在形态和有效性<sup>[10-11]</sup>。

自 20 世纪中期以来,出现了许多土壤微量元素形态分级方法,但这些方法都只是通过化学浸提来区分土壤微量元素形态的,因此研究中所谓的微量元素的形态只是操作意义上的形态<sup>[12]</sup>。目前的土壤微量元素形态分级方法中对氧化物结合态和有机结合态的区分都是通过高温破坏氧化物和有机质来实现的。Zeien 和 Brummer<sup>[13]</sup>于 1989 年提出的形态分级方法通过选用特定的浸提剂实现了常温下的操作,从而简化了土壤微量元素的形态分级程序;而且该方法也将土壤微量元素划分为交换态、碳酸盐结合态、有机结合态、氧化物结合态和矿物态,其对各形态的浸提效果也较好。

本研究采用改进了的 Zeien 和 Brummer 分级方

法对土壤锰进行了形态分级,研究了位于黄土高原沟壑区的王东沟小流域不同地形条件下土壤锰的形态组成及在不同土壤组分间的分配特征,以期进一步揭示小流域范围内土壤锰的有效性及其影响因素并揭示地形条件对锰有效性的影响机理。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

本研究在地处黄土高原南部的王东沟小流域进行。王东沟小流域位于陕西省长武县境内,东经 107°40'30"~107°42'30",北纬 35°12'~35°16',海拔 1200 m,属典型的黄土高原沟壑区,流域总面积 8.3 km<sup>2</sup>。该流域土壤母质是中壤质马兰黄土。气候属暖温带半湿润大陆型气候,多年平均气温 9.1℃,多年平均无霜期 171 d,≥0℃活动积温 3866℃,≥10℃活动积温 3029℃,多年平均降雨量为 584.1 mm,降水变率大,年内季节分布不均,主要集中在 7~9 月份。

### 1.2 样品采集与分析

于 2005 年 7 月按照 1:7500 比例尺的王东沟流域土地利用图在不同地形条件下采集 37 个土壤剖面样品,其中塬面、梯田、沟道和坡地的土壤样点数分别为 12、6、7 和 12 个。在每个采样点分别采集 0—20、20—40、40—60、60—80 cm 土层土壤样品,每点均采 3 次重复组成一个混合土样。土壤样品自然风干,分别处理过 0.25 mm 和 1.0 mm 筛,供测定用。

土壤有效锰含量用 DTPA(pH7.3)浸提<sup>[14]</sup>,原子吸收法测定。锰的形态分级采用改进的 Zeien 和 Brummer<sup>[13]</sup>的分级方法测定,具体操作步骤见表 1。浸提液中锰的含量用原子吸收法测定。

表 1 土壤锰形态分级方法

Table 1 The sequential fractionation method of manganese in soils

锰形态 Mn fraction	浸提剂 Extractants	操作条件 Operation condition
交换态(Ex-Mn)	1 mol/L NH <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> (pH 7.0)	土液比 1:5, 25℃ 振荡 2 h Soil: Solution 1:5, Shake 2 h at 25℃
碳酸盐结合态(Carb-Mn)	1 mol/L NaAc-HAc (pH 5.0)	土液比 1:5, 25℃ 振荡 5 h Soil: Solution 1:5, Shake 5 h at 25℃
有机态(Om-Mn)	0.025 mol/L NH <sub>4</sub> EDTA (pH 4.7)	土液比 1:10, 25℃ 振荡 1.5 h Soil: Solution 1:10, Shake 1.5 h at 25℃
氧化物结合态(Ox-Mn)	0.175 mol/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -0.1 mol/L H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (pH 3.0)	土液比 1:10, 25℃ 振荡 17 h Soil: Solution 1:10, Shake 17 h at 25℃
矿物态(Min-Mn)	HNO <sub>3</sub> -HCl	180℃ 消煮 2 h, Digest 2 h at 180℃

### 1.3 数据处理

用 SAS 软件对数据进行途径分析、因子分析。途径分析将自变量与因变量之间的关系分为直接途径系数和间接途径系数, 分别表示自变量对因变量直接影响和间接影响的程度。本研究通过途径分析研究了各形态锰对有效锰的直接影响(直接途径系数)和间接影响(间接途径系数)。因子分析通过降维的方法将多个变量综合为几个因子, 但仍可再现原始变量与各因子之间的关系, 该方法因便于对变量的解释而得到广泛应用。本研究通过因子分析将土壤各形态锰和有效锰划分为两个因子, 以分析它们之间的关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤有效锰的含量特征

土壤有效锰的剖面分布与地形条件密切相关, 其在塬面土壤含量最高, 在沟道土壤含量最低(图 1)。梯田和沟道土壤有效锰在 0—20 cm 土层高于 20—80 cm 土层, 而且在 20—80 cm 土层随深度不再变化; 坡地土壤有效锰含量在 20—80 cm 土层逐渐降低。梯田土壤有效锰在 0—20 cm 土层与坡地土壤接近, 在 20—80 cm 土层与沟道土壤接近。用 DTPA 浸提所得到的土壤有效锰与植物吸收的锰密切相关, 可较好的反映土壤锰素的植物有效性<sup>[14]</sup>。余存祖等<sup>[15]</sup>对黄土区土壤有效锰(DTPA-Mn)的研究结果表明, 该区土壤有效锰 < 4.8 mg/kg 为很低, 4.8~7.0 mg/kg 为低, 并把 7.0 mg/kg 作为土壤缺锰临界值。在本研究中, 各地形条件下土壤有效锰平均含量均低于 4.8 mg/kg, 表明土壤有效锰的水平很低。

土壤有效锰是植物可以直接吸收利用的锰, 其含量高低取决于锰在土壤中的存在形态。因此, 通过分析土壤锰的形态分布及其与有效锰之间的关系可揭示不同地形条件对有效锰分布特征的影响。

### 2.2 不同地形条件下锰在土壤剖面的形态分布

不同地形条件下土壤水分和理化性质差异较大, 造成了土壤中锰的形态分布的不同。由土壤锰的形态分布(图 2)可以看出, 交换态锰在塬面土壤没有检测到, 在梯田土壤含量较低, 在坡地和沟道土壤含量较高, 而且坡地土壤交换态锰的含量在表层(0—20 cm)高于梯田土壤, 在底层(20—80 cm)低于梯田土壤。土壤交换态锰在 0—20 和 60—80 cm 土层的含量高于在 20—60 cm 土层土壤的含量, 这可能和表层土壤高的有机质含量和底层土壤高的物理性粘粒含量(图 3)有关。土壤有机质和物理性粘粒均能吸附较多的锰, 该吸附过程为一可逆过程<sup>[1-2, 4, 16]</sup>。被土壤有机质和物理性粘粒所吸附的锰便成为土壤交换态锰的来源, 因此这两个土层土壤交换态锰的含量较高。塬面土壤没有检测到交换态锰, 这与土壤通气状况有关, 塬面土壤通气良好, 土壤处于较强的氧化状态, 溶液中的锰离子被氧化为  $MnO_2$  并沉淀下来而不能检出<sup>[17]</sup>。

土壤碳酸盐结合态锰含量以沟道土壤最低, 并且在剖面上逐渐降低。碳酸盐结合态锰含量在 0—20 cm 土层以塬面土壤最高, 梯田和坡地土壤次之; 在 20—60 cm 土层则以梯田土壤最高, 坡地和塬面土壤次之。坡地土壤碳酸盐结合态锰含量在剖面上变化最小, 塬面土壤在剖面上变化最大。土壤有机结合态锰的含量与有机质含量密切相关, 塬面土壤剖面有机质含量最高, 其土壤有机结合态锰的含量也最高, 沟道土壤剖面有机质含量最低, 其土壤有机结合态锰含量也最低。受有机质剖面分布的影响, 坡地和沟道土壤有机结合态锰在剖面上降低较多, 塬面和梯田土壤剖面有机结合态锰含量变化不大。

土壤剖面中氧化物结合态锰以沟道土壤含量最高, 这与锰在土壤中独特的化学性质有关。在常见的土壤 pH 范围内, 随着土壤氧化还原电位的降低, 土壤溶液中的锰易形成难溶态锰而沉淀下来<sup>[9]</sup>, 此部分的锰在形态上也被划分为氧化物结合态锰, 因此沟道土壤中该形态的锰含量最高。塬面、坡地和沟道土壤氧化物结合态锰的含量亦随土层深度的增加逐渐增加, 其中坡地土壤在剖面增加较少, 塬面和沟道增加较多; 而梯田土壤氧化物结合态锰的含量在剖面上稍有降低。土壤中的矿物态锰以塬面土壤

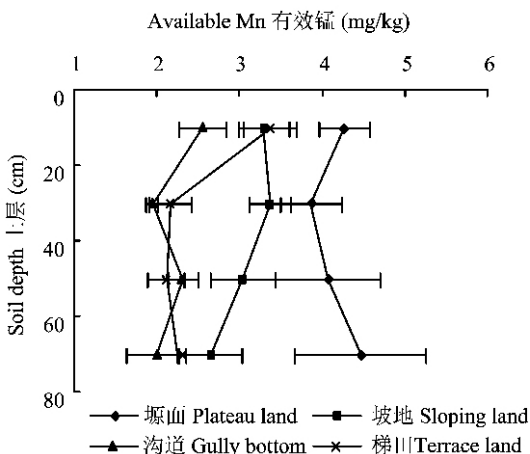


图 1 不同地形条件下土壤有效锰的剖面分布

Fig. 1 Profile distribution of available manganese as affected by landforms

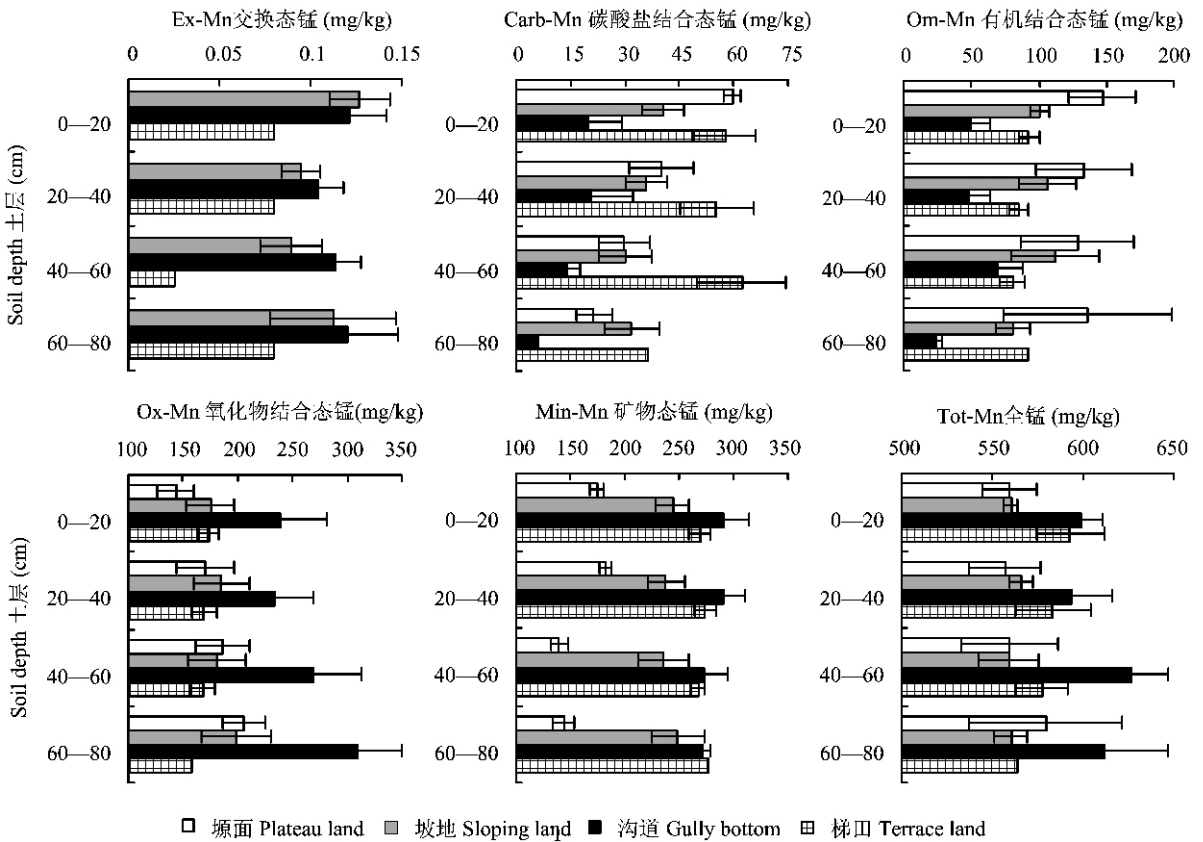


图 2 不同地形条件下各形态锰的剖面分布

Fig.2 Profile distribution of manganese fractions as affected by landforms

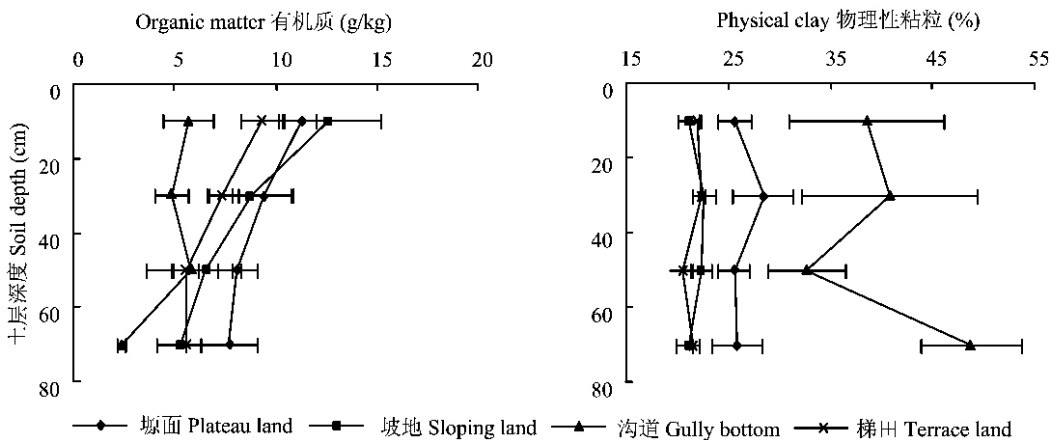


图 3 不同地形条件下土壤有机质和物理性粘粒的剖面分布

Fig.3 Profile distribution of soil organic matter and physical clay as affected by landforms

最低,沟道和梯田土壤较高,坡地土壤居中。塬面和沟道土壤矿物态锰在剖面有较大幅度的降低,坡地和梯田土壤则在剖面变化不大。

### 2.3 各形态锰与土壤有效锰之间的关系

通过进一步分析土壤锰形态与有效锰之间的关系(表 2)发现,交换态锰与有效锰极显著正相关,而且对有效锰的直接通径系数最大,表明交换态锰是

土壤有效锰的直接来源,也是有效锰的主要来源。碳酸盐结合态锰也与有效锰显著正相关,但对有效锰的直接作用最小,而通过交换态锰、有机结合态锰和氧化物结合态锰的间接作用较大,通过矿物态锰的间接作用为负作用,因此可认为碳酸盐结合态锰与有效锰之间的正相关是与交换态锰、有机结合态锰和氧化物结合态锰相互作用的间接结果,其本身

对土壤锰的有效性没有贡献。一般认为,有机结合态锰是土壤有效锰的来源<sup>[2,4,10,18]</sup>,本研究中有有机结合态锰与有效锰之间极显著正相关,对有效锰的直接作用也达到了0.338,仅次于交换态锰,而且有机结合态锰通过氧化物结合态锰的间接作用为0.148,表明有机结合态锰对有效锰的贡献主要是自身的直接作用和通过氧化物结合态锰的间接作用来实现的,是土壤有效锰的潜在来源。

土壤氧化物结合态锰对有效锰的直接途径系数为负值,而且通过交换态、碳酸盐结合态和有机结合

态锰的间接途径系数也为负值,这就造成了氧化物结合态锰与有效锰之间极显著负相关的关系,这种负相关是由土壤中的  $Mn^{2+}$  在氧化锰表面的吸附造成。该吸附过程促进了锰的自动催化氧化作用<sup>[19]</sup>,从而增加了氧化物结合态锰含量,并减少了有效锰的含量。土壤矿物态锰是土壤中不能被植物吸收利用的锰,可通过还原作用向其它形态转化,该过程往往造成土壤矿物态锰含量的降低和有效锰含量的增加。因此,矿物态锰对有效锰呈现出较大的直接负作用,并与有效锰负相关。

表2 土壤各形态锰与有效锰之间的途径系数及相关系数

Table 2 Path coefficient and correlation coefficients of manganese fractions and available manganese

形态 Fraction	直接途径系数 Direct path coefficients	间接途径系数 Indirect path coefficients					r
		Ex-Mn	Carb-Mn	Om-Mn	Ox-Mn	Min-Mn	
Ex-Mn	0.471		0.014	-0.017	0.044	-0.201	0.309
Carb-Mn	0.051	0.125		0.148	0.190	-0.207	0.307
Om-Mn	0.338	-0.024	0.022		0.148	0.085	0.569
Ox-Mn	-0.219	-0.094	-0.044	-0.228		0.161	-0.425
Min-Mn	-0.486	0.195	0.022	-0.059	0.072		-0.257

注( Note ): Ex-Mn、Carb-Mn、Om-Mn、Ox-Mn 和 Min-Mn 分别为交换态锰、碳酸盐结合态锰、有机结合态锰、氧化物结合态锰和矿物态锰 Ex-Mn, Carb-Mn, Om-Mn, Ox-Mn and Min-Mn are exchangeable, carbonate bound, organic matter bound, oxides bound and mineral bound manganese, respectively;  $r_{0.01} = 0.215, n = 141$ .

通过分析土壤各形态锰和有效锰的因子分布图(图4)可以发现,交换态锰由于是有效锰的直接来源,从而单独地划为一组,其在土壤中的含量很少,对有效锰的贡献小,因此与有效锰的距离较远;有机结合态锰是有效锰的潜在来源,而且其含量较高,与有效铁划为同组。碳酸盐结合态、氧化物结合态和矿物态锰对有效锰没有贡献,在因子分布图上分布较为离散而且远离有效锰。

有机结合态锰是土壤有效锰的主要来源,其在

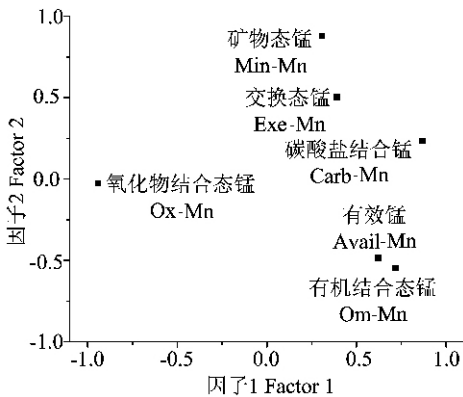


图4 土壤锰形态和有效锰的因子分布图

Fig.4 Factor analysis of available manganese and its fractions

塬面土壤的含量较高,在沟道土壤的含量较低,因此有效锰含量在塬面土壤最高,在沟道土壤含量最低。交换态锰是有效锰的直接来源,但因为其含量很低而对有效锰的贡献较小,所以不同地形条件下交换态锰的含量特征并不能反映土壤有效锰的分布状况。矿物态锰的含量在沟道最高,在塬面最低,这也对应着不同地形条件下有效锰的分布特征。

### 3 结论

1)黄土沟壑区小流域土壤有效锰的含量因地形条件不同差异很大,土壤有效锰在剖面呈下降趋势,在塬面土壤含量最高,沟道土壤含量最低。

2)交换态锰在塬面、梯田土壤含量较低,在坡地和沟道土壤含量较高;塬面、梯田和坡地土壤碳酸盐结合态和有机结合态锰的含量高于沟道土壤,氧化物结合态锰的含量显著低于沟道土壤;矿物态锰以塬面土壤最低,沟道和梯田土壤较高,坡地土壤居中。

3)土壤交换态锰是有效锰的直接来源,但因其含量低而对锰的有效性贡献很小;有机结合态锰是有效锰的潜在来源,对锰的有效性贡献最大。

## 参考文献:

- [ 1 ] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[ M ]. 北京: 科学出版社, 1983.  
Yuan K N. Soil chemistry of plant nutritional element [ M ]. Beijing: Science Press, 1983.
- [ 2 ] 刘铮. 微量元素的农业化学[ M ]. 北京: 农业出版社, 1991. 280-286.  
Liu Z. Agrochemistry of microelements [ M ]. Beijing: Agricultural Press, 1991. 280-286.
- [ 3 ] Liu Z, Zhu Q Q, Tang L H. Microelements in the main soils of China [ J ]. Soil Sci., 1983, 135: 40-46.
- [ 4 ] 沈善敏. 中国土壤肥力[ M ]. 北京: 中国农业出版社, 1991.  
Shen S M. Soil fertility in China [ M ]. Beijing: Agricultural Press, 1991.
- [ 5 ] 余存祖, 彭琳, 刘耀宏, 等. 黄土区土壤微量元素含量分布与微肥效应[ J ]. 土壤学报, 1991, 28(3): 317-326.  
Yu C Z, Peng L, Liu Y H *et al.* Content and distribution of trace elements and fertilizer efficiency in soils of loessial region [ J ]. Acta Pedol. Sin., 1991, 28(3): 317-326.
- [ 6 ] 刘铮. 土壤与植物中锰的研究进展[ J ]. 土壤学进展, 1991, (6): 1-10.  
Liu Z. Advances of manganese in plant and soil [ J ]. Adv. Soil Sci., 1991, (6): 1-10.
- [ 7 ] 方正, 吕世华, 张福锁. 不同小麦品种(品系)耐缺锰能力的比较研究[ J ]. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(3): 277-283.  
Fang Z, Lü S H, Zhang F S. Study on tolerance of different wheat cultivars or lines to manganese deficiency [ J ]. Plant Nutr. Fert. Sci., 1998, 4(3): 277-283.
- [ 8 ] Tsukamoto T, Nakanishi H, Kiyomiya S *et al.* <sup>52</sup>Mn translocation in barley monitored using a positron-emitting tracer imaging system [ J ]. Soil Sci. Plant Nutr., 2006, 52(6): 717-725.
- [ 9 ] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学[ M ]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.  
Wang Y, Wei F S. Chemistry of elements in soil environment [ M ]. Beijing: China Environment Science Press, 1995.
- [ 10 ] Shuman L M, Anderson O E. Relationship of extractable soil manganese to soil properties [ J ]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42: 666-667.
- [ 11 ] 张成娥, 郑粉莉. 林地开垦后坡面土壤元素的时空变化特征 [ J ]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 672-674.  
Zhang C E, Zheng F L. Temporal and spatial change characteristics of elements in reclaimed slope forestland [ J ]. Chin. J. Appl. Ecol., 2002, 13(6): 672-674.
- [ 12 ] 邢光熹, 朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[ M ]. 北京: 科学出版社, 2003.  
Xing G X, Zhu J G. Soil chemistry of trace elements and rare earth elements [ M ]. Beijing: Science Press, 2003.
- [ 13 ] Zeien H, Brummer G. Chemische extraktionen zur bestimmung von chwermetallbindungsformen in Boden [ J ]. Mitt. Dtsch. Bodenk. Gesell., 1989, 59: 505-510.
- [ 14 ] Lindsay W L, Norvell W A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper [ J ]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1978, 42, 421-428.
- [ 15 ] 余存祖, 彭琳, 彭祥林, 等. 土壤有效锰(DTPA-Mn)的应用评价与临界值的探讨 [ J ]. 土壤学报, 1984, 21(3): 277-283.  
Yu C Z, Peng L, Peng X L *et al.* Evaluation of available-Mn (DTPA-Mn) in loessal soils and discussion of its critical level [ J ]. Acta Pedol. Sin., 1984, 21(3): 277-283.
- [ 16 ] Borah D K, Rattan R K, Banerjee N K. Effect of soil organic matter on the adsorption of Zn, Cu and Mn in soils [ J ]. J. Ind. Soc. Soil Sci., 1992, 40(2): 277-282.
- [ 17 ] Lindsay W L. Chemical equilibria in soils [ M ]. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, 1979.
- [ 18 ] 魏孝荣, 郝明德, 邵明安. 黄土高原旱地连续施用锰肥的土壤效应研究 [ J ]. 土壤学报, 2006, 43(5): 800-807.  
Wei X R, Hao M D, Shao M A. Effects of continuous application of manganese fertilizer on manganese behavior in dryland soils of the Loess Plateau [ J ]. Acta Pedol. Sin., 2006, 43(5): 800-807.
- [ 19 ] Ross D S, Bartlett R J. Evidence for non-biological oxidation of manganese in soil [ J ]. Soil Sci. 1981, 132: 153-160.