

变动氧化还原状况下酸性土壤中活性锰的变化^{*}

刘 鑫^{1, 2} 雷宏军^{1, 2} 朱端卫^{1†}

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 华北水利水电学院, 郑州 450011)

CHANGE IN SOIL ACTIVATED MANGANESE UNDER VARYING OXIDATION-REDUCTION REGIME IN ACID SOILS

Liu Xin^{1,2} Lei Hongjun^{1,2} Zhu Duanwei^{1†}

(1 College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450011, China)

关键词 活性锰; 氧化还原; 酸性土壤

中图分类号 S153.6 文献标识码 A

锰是一种常见的变价元素,其在土壤中的有效性主要依赖于土壤总锰量、pH、有机质含量、通气状况及微生物活性等,其中最直接的是土壤通气状况和 pH。自 20 世纪 50 年代以来,渍水土壤中锰的化学行为及移动性就引起了人们的关注^[1~7]。在自然状态下,锰以多种氧化物形式存在, $Mn(II)$ 和 $Mn(IV)$ 发生在氧化环境中, Mn^{2+} 主要存在于还原条件下,土壤体系中的氧化还原状况显著地影响着土壤锰的溶出和生物有效性。到目前为止,有关土壤 pH、Eh 和 Mn^{2+} 的关系研究的较少。1970 年,Bohn^[8]通过测定土壤 pH、Eh 和全锰含量预测了土壤悬浮液中 Mn^{2+} 的含量。刘鑫等^[9]运用能斯特方程式研究了盆栽土壤 pH、Eh 和活性锰的转化关系。涂仕华^[10]采用合成的锰矿物,研究了三种卤素还原剂 (KCl、KBr 和 KI) 在两种 pH 条件下对 MnO_2 的还原能力,从实验和理论上进一步阐明了 pH 和 Eh 对 MnO_2 溶解度的影响。这些只局限于从整体上研究土壤锰的迁移和价态的转化,而针对锰转化的动力学过程、反应特性和影响因素等尚不清楚。鉴于此,本文以灰潮土为对照,研究水饱和状态和淹水

条件下几种酸性土壤锰的转化及其与氧化还原度 ($p_e + pH$) 的关系,以及土壤锰的氧化还原动力学特性,为了解土壤锰形态变化规律,评价土壤锰的生物有效性提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为取自鄂东南咸宁市贺胜桥的棕红壤、武汉市武昌狮子山的黄棕壤、通城县五里镇的红壤,以此 3 种酸性土壤作为研究对象,并以无锰毒的天门市新华镇灰潮土作为参照,分别以 No. 1、No. 2、No. 3 和 No. 4 表示。其基本理化性质列于表 1。尽管 3 号土从 pH 上反映出已严重酸化,但由于取样点为茶场,茶树根系分泌物旺盛和凋落茶叶的腐解,该土壤有机质积累较多,其有机质测定值明显高于其他 3 种土样。与 3 种酸性土壤相比,4 号灰潮土的交换性锰很低,说明这类土壤在自然条件下,锰以氧化态为主。

^{*} 湖北省自然科学基金项目 (99J117) 和农业部亚热带土壤资源环境重点开放实验室基金资助

[†] 通讯作者, Tel: 027 - 87287184; E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 刘 鑫 (1975 ~), 女, 硕士, 从事区域水土资源高效利用研究。E-mail: lxin2002@163.com

收稿日期: 2007 - 04 - 02; 收到修改稿日期: 2007 - 07 - 03

表 1 供试土壤基本理化性质

土壤	采样地点	pH (H ₂ O)	氧化还原电位 (mV)	有机质 (g kg ⁻¹)	交换性锰 结合态锰 易还原性锰		
					(mg kg ⁻¹)		
No. 1 棕红壤	咸宁	5.41	587	15.0	0.99	33.15	672.3
No. 2 黄棕壤	武昌	5.61	576	15.1	11.66	61.42	436.0
No. 3 红壤	通城	4.37	620	31.6	2.94	14.64	7.6
No. 4 灰潮土	天门	7.24	502	22.6	0.46	75.67	260.3

1.2 实验设置

本实验设置参照文献 [3]。取 250 g 风干土壤样品于塑料钵中,利用称重法使供试土壤保持水饱和和完全淹水状态 2 种处理。4 种供试土壤水饱和状态时的含水量分别为 37.5%、42.6%、43.8% 和 44.9%。完全淹水状态保持液面高出土面 1.5 cm。每个处理设 3 个重复,其中一个重复用来测定土壤 pH 和 Eh 的变化,余下的两个重复用于测定土壤交换态锰、结合态锰和易还原性锰的变化,每个重复进行了两次取样测定。

1.3 土壤培养过程和测定方法

土壤培养过程温度控制在 (25 ± 1)。分别在加水前,加水后 1、2、3、6、12、18、24、30、40、50、60 d 及时采集土样。在培养期间,土钵用塑料袋密封以防止水分蒸发。在第 1 周内,每日混匀土样一次,接下来 1 周一次,30 d 后,土样只在分析前混匀一次。

pH、Eh 测定参照文献 [11]:预先称取两份湿样,一份经 105 烘干测定其土壤含水量,另一份将湿基土样换算为干基,以 1:1 的水土比,用 PHS-10A 数字酸度计测定 pH 和 Eh。

有机质测定:重铬酸钾容量法 [11]。

用连续提取法测定土壤中 3 种活性锰 [3]。交换性锰 (EXC-Mn) 用 pH 7.0 的 1 mol L⁻¹ NH₄OAc 溶液提取;结合态锰 (CARB-Mn) 用 pH 5.0 的 1 mol L⁻¹ NaOAc-HOAc 溶液提取;易还原性锰 (ERO-Mn) 用含 0.04 mol L⁻¹ NH₂OH · HCl 的 25% HOAc 溶液提取。锰用甲醛肟分光光度法 [12] 分析。

1.4 数据分析

一般用来描述土壤元素转化动力学的数学模型有零级方程、一级方程、抛物线扩散方程和权函数方程等 [13,14]。本文选用 5 种动力学方程来描述土壤活性锰 (EXC-Mn、CARB-Mn 和 ERO-Mn) 的转化动力学,其表达式为:

零级方程: $C_t = -k_0 t + C_0$

一级方程: $\ln C_t = k_1 t + \ln C_0$

二级方程: $1/C_t = k_2 t + 1/C_0$

抛物线扩散方程: $C_t = k_p t^{0.5} + C_0$

权函数方程: $C_t = A t^B$

式中, t 为培养时间 (d); C_t 为某一时间 t (d) 某一形态锰的含量 (mg kg⁻¹); C_0 为 $t = 0$ 时锰含量 (mg kg⁻¹); k_0 , k_1 , k_2 和 k_p 均为速率常数。A 和 B 分别为权函数方程的起始反应速率和速率系数。

2 结果与讨论

2.1 不同水分含量土壤 pe + pH 变化

氧化还原反应大多和酸度密切联系,氧化还原度 pe + pH 能较好地说明整个土壤体系的氧化还原状态 [15]。在土壤培养期间,pH 和 Eh 发生了很大的变化,pe + pH 的变化如图 1,其中 pe = Eh (V) / 0.059 2 (25)。同一土壤不同处理间 pe + pH 相差不大,4 种供试土壤分别维持在 15.38、14.78、13.10 和 14.91,大多数土壤处于 10 ~ 18 的正常范围。

土壤渍水后,pH 有上升趋势,而 Eh 由原来的 400 ~ 500 mV 急剧降低至几十 mV,土壤中的 O₂ 被消耗掉时,其他有机体释放电子,使 pe + pH 降低,说明土壤中无机还原性物质还原性增强。在土壤培养 1 d 后,4 种土壤淹水状态的 pe + pH 分别为 16.77、16.24、14.45 和 15.28 左右,40 d 后,分别下降至 14.04、11.26、12.29 和 13.10,以后保持在一稳定水平上。这种改变是由于 pe 的改变所引起,培养 1 d 后,前 3 种土壤的 Eh 值在 600 ~ 700 mV,4 号土在 450 mV 左右,40 d 以后,Eh 分别下降为 410 ~ 490 mV 和 310 ~ 390 mV,以后变化缓慢。与前 3 种土壤相比,4 号土 pe + pH 下降的较为缓和。在培养同一时间,淹水状态土壤 pH 较水饱和状态高 0.1 ~ 0.9,而 Eh 低 20 ~ 180 mV。就整个土壤而言,淹水处理较水饱和处理的 pe + pH 下降幅度更大,这与土壤还原性的剧烈程度有关。随着土壤 Eh 和 pe + pH 的下降,土壤固相锰被化学还原并且各形态相互转化。

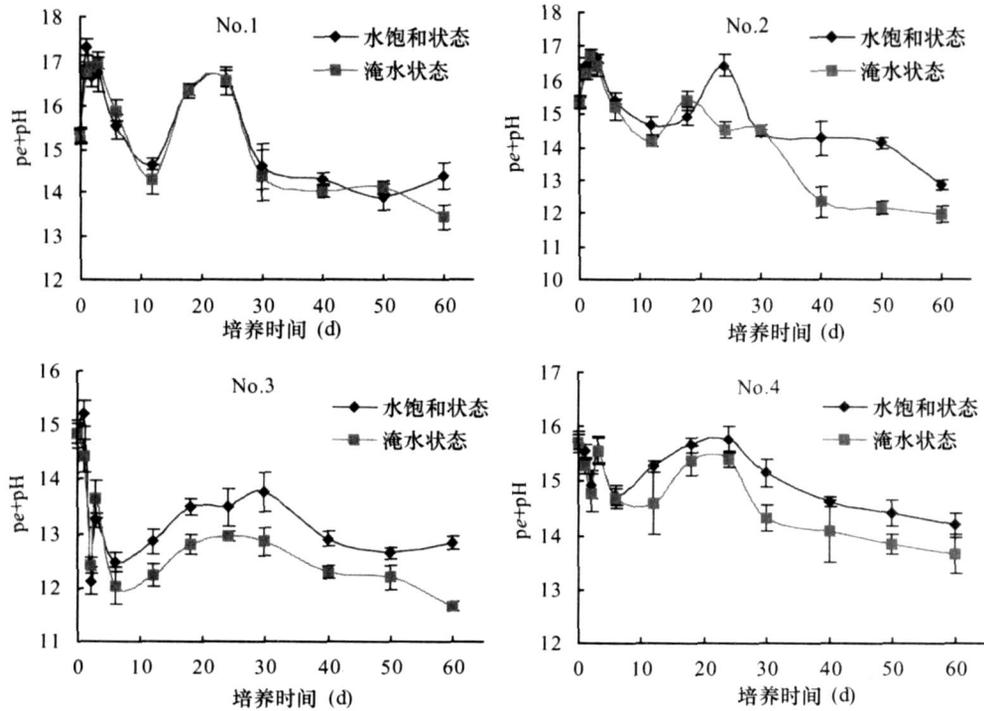


图 1 供试土壤在培养期间氧化还原度 $pe + pH$ 的动态

2.2 不同水分含量土壤活性锰变化

图 2 是不同处理土壤在培养初始期间 EXC-Mn、CARB-Mn 和 ERO-Mn 的变化。对每一种土壤而言,淹水状态土壤 EXC-Mn 和 CARB-Mn 较水饱和和状态上升更为明显。ERO-Mn 在起先 2~3 d 内上升至最高值,以后逐步下降,由此看出,在土培开始阶段,土壤活性锰发生剧烈变化,即 ERO-Mn 向 EXC-Mn 和 CARB-Mn 转化。这种变化在 3 号土上 3 d 即完成,但 1、2 号土需 6 d 左右才完成,4 号灰潮土需 12 d 才完成。以后变化缓慢并逐渐趋向稳定。1、2 号土交换性锰增加很快,而 3 号土增加很慢,4 号土介于二者之间,这是由于 1、2 号土易还原性锰含量高,土壤培养时,EXC-Mn 和 CARB-Mn 随培养时间的延长,增加量较大,其变幅在 $100 \sim 200 \text{ mg kg}^{-1}$ 。由此可见,土壤锰的转化速度和幅度与土壤锰含量的多少有关。

一般说来,土壤中锰形态主要依赖于土壤 $pe + pH$ ^[16]。土壤 pe (Eh) 由土壤液土比所控制,土壤水分影响着土壤气体交换和微生物的活动,在嫌气条件下,锰由易还原的矿物态锰,诸如 MnO_2 ($\text{Mn}(\text{IV})$) 和 MnOOH ($\text{Mn}(\text{III})$) 转化为 Mn^{2+} , 如 EXC-Mn 和 CARB-Mn ($\text{MnCO}_3, \text{Mn}^{2+}$)。EXC-Mn 和 CARB-Mn 之间无相关性,从性质上讲是相互独立的,即交换性锰是土壤负电荷吸附的阳离子,而结

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,易向易还原性锰转化^[16]。然而,各种土壤锰的转化途径却不尽相同。1、2 号酸性土壤,当其处于湿润状态时,土壤锰首先从 ERO-Mn 转化为 CARB-Mn,然后再转化为 EXC-Mn;而在 3 号土上,土壤锰则可能以 ERO-Mn 直接转化为 EXC-Mn 为主。这是由于强酸性的 3 号土,其质子含量显著高于 1、2 号土,在锰形态变化时,较多的质子使氧化锰的还原趋势和速度加强、加快,而 Mn^{2+} 的专性吸附较难产生,即土壤锰的变化比较容易由易还原态向交换态转化。4 号灰潮土,其在培养过程中,碳酸根易与锰生成沉淀,故在这种土壤上,与生成的 EXC-Mn 的比例相比较,其 CARB-Mn 的生成比例更高。如在水饱和状态下,EXC-Mn 占土壤活性锰总量高者达到 30.7%,平均为 12.3%;而 CARB-Mn 占土壤活性锰总量高者则可达 58.0%,平均为 27.8%。淹水状态下这一现象表现得更为突出。

土壤 pH 、Eh 与交换性锰的关系能较好地反映土壤锰的转化机制^[9]。进一步分析得知,在土培 40 d 之内,1 号土的 $pe + pH$ 每降低 1 个单位,水饱和和状态下 EXC-Mn 含量增加 1.7 倍,淹水状态下增加 4 倍;氧化还原电位低于 640 mV, $pe + pH$ 低于 16.70 时, Mn^{2+} 的数量迅速增加。4 号灰潮土, pe

+pH每降 1 个单位,水饱和状态下 EXC-Mn 含量增加 0.5 倍,淹水状态下增加 1 倍;氧化还原电位低于 410 mV, $pe + pH$ 低于 14.80 时, Mn^{2+} 的数量

迅速增加。这也说明, CARB-Mn 含量较多的 4 号土壤,需要在较低的氧化还原势下才有利于锰的活化。

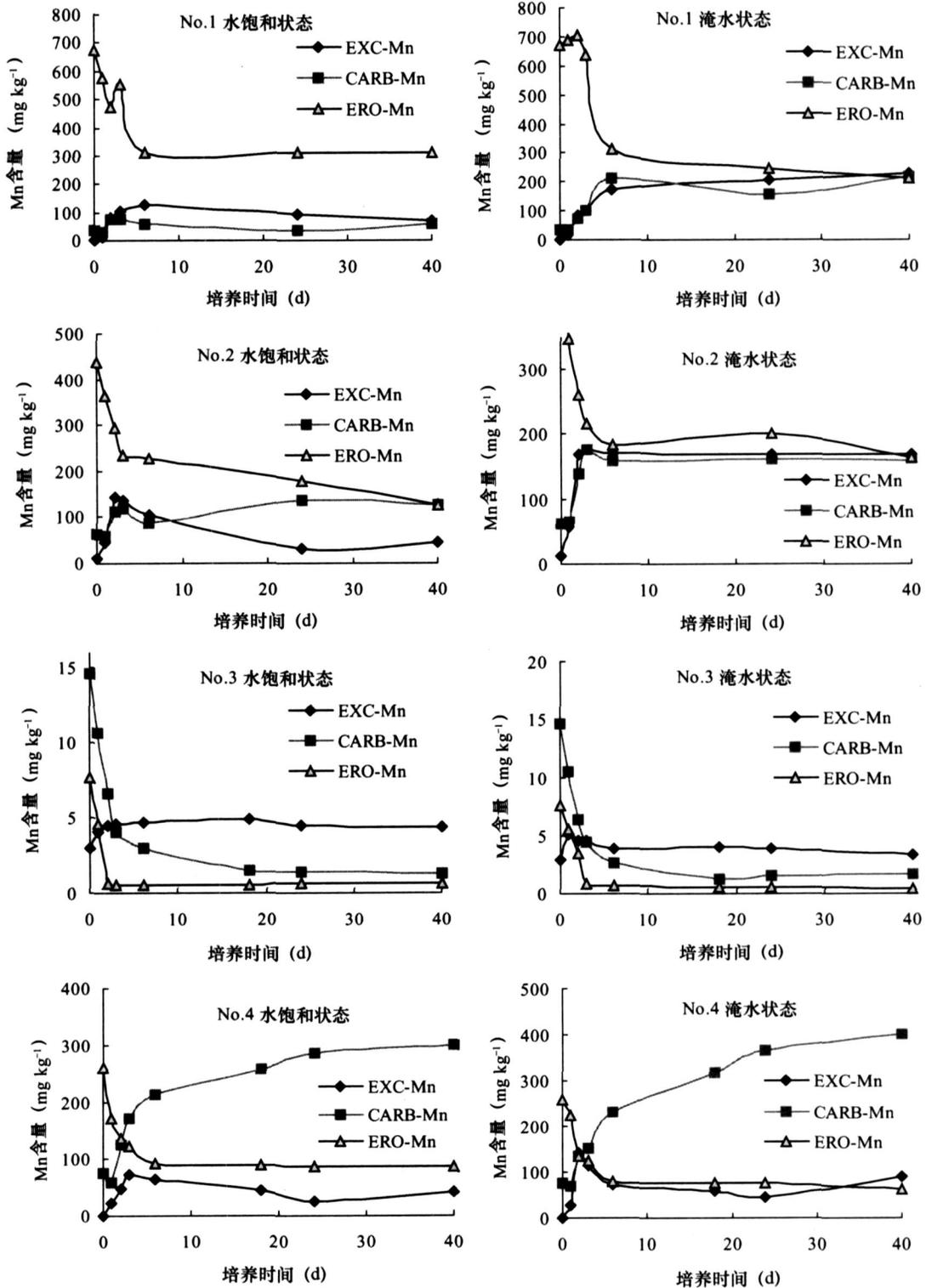


图 2 供试土壤在培养期间各形态锰的分布与转化

2.3 土壤锰形态转化动力学

表 2 是供试土壤培养 1 个月左右淹水状态土壤活性锰 (EXC-Mn、CARB-Mn 和 ERO-Mn) 的转化动力学模型。由零级动力学方程的平均速率常数 k_0 来看, ERO-Mn 的含量降低, EXC-Mn 和 CARB-Mn 的含量增加, 说明在土壤淹水后, 土壤锰总的转化

趋势为 ERO-Mn 转化为 EXC-Mn 和 CARB-Mn。CARB-Mn 的零级反应速率常数均大于 EXC-Mn, 表明 CARB-Mn 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^[17]。4 号灰潮土属于碱性土壤, 溶解出的 Mn^{2+} 很容易被土壤上难溶性碳酸盐所吸附。

表 2 培养期间供试土壤淹水状态活性锰转化动力学¹⁾

方程	活性锰	No. 1		No. 2		No. 3		No. 4	
		拟合方程	r	拟合方程	r	拟合方程	r	拟合方程	r
零级方程	EXC-Mn	$C_t = 4.95t + 62.5$	0.833 5	$C_t = 1.94t + 111.0$	0.438 1	$C_t = 0.16t + 3.9$	0.890 4	$C_t = 0.95t + 62.7$	0.455 0
	CARB-Mn	$C_t = 8.06t + 61.18$	0.888 9	$C_t = 7.15t + 91.5$	0.950 0	$C_t = 0.56t + 2.9$	0.767 6	$C_t = 6.33t + 103.8$	0.929 7
	ERO-Mn	$C_t = -10.87t + 551$	0.760 3	$C_t = -2.82t + 275.9$	0.689 4	$C_t = -0.04t + 3.3$	0.343 1	$C_t = -2.02t + 167.4$	0.668 4
一级方程	EXC-Mn	$\ln C_t = 0.07t + \ln 24.53$	0.557 7	$\ln C_t = 0.028t + \ln 73.7$	0.414 2	$\ln C_t = 0.03t + \ln 3.9$	0.838 5	$\ln C_t = 0.03t + \ln 23.8$	0.417 7
	CARB-Mn	$\ln C_t = 0.05t + \ln 60.34$	0.806 1	$\ln C_t = 0.03t + \ln 99.5$	0.896 9	$\ln C_t = 0.05t + \ln 2.6$	0.705 1	$\ln C_t = 0.03t + \ln 106.7$	0.868 4
	ERO-Mn	$\ln C_t = -0.03t + \ln 539.2$	0.863 2	$\ln C_t = 0.015t + \ln 273.1$	0.780 1	$\ln C_t = -0.01t + \ln 1.9$	0.213 5	$\ln C_t = -0.02t + \ln 156.0$	0.739 5
二级方程	EXC-Mn	$1/C_t = -0.008t + 1/4$	0.334 7	$1/C_t = -0.0007t + 1/38.5$	0.356 9	$1/C_t = -0.006t + 1/3.9$	0.7645	$1/C_t = -0.01t + 1/2.2$	0.332 1
	CARB-Mn	$1/C_t = -0.0005t + 1/50$	0.651 5	$1/C_t = -0.0002t + 1/95.3$	0.747 4	$1/C_t = -0.01t + 1/1.6$	0.385 5	$1/C_t = -0.0001t + 1/103.1$	0.752 1
	ERO-Mn	$1/C_t = 0.0001t + 1/555.6$	0.936 4	$1/C_t = 0.0001t + 1/285.7$	0.767 7	$1/C_t = 0.005t + 1/1.2$	0.136 7	$1/C_t = 0.0002t + 1/144.9$	0.784 2
抛物线 扩散方程	EXC-Mn	$C_t = 37.29t^{0.5} + 21.3$	0.929 5	$C_t = 18.44t^{0.5} + 85.1$	0.615 2	$C_t = 0.86t^{0.5} + 3.2$	0.893 9	$C_t = 8.27t^{0.5} + 52.3$	0.487 5
	CARB-Mn	$C_t = 54.02t^{0.5} + 11.13$	0.881 5	$C_t = 56.58t^{0.5} + 34.0$	0.923 7	$C_t = 4.11t^{0.5} - 0.8$	0.693 8	$C_t = 50.54t^{0.5} + 51.4$	0.912 1
	ERO-Mn	$C_t = -75.35t^{0.5} + 625.1$	0.779 4	$C_t = -25.71t^{0.5} + 310.7$	0.771 2	$C_t = -0.48t^{0.5} + 4.2$	0.530 8	$C_t = -19.21t^{0.5} + 195.3$	0.781 4
权函数方程	EXC-Mn	$C_t = 38.09t^{0.57}$	0.860 9	$C_t = 105.64t^{0.18}$	0.577 1	$C_t = 4.18t^{0.15}$	0.696 9	$C_t = 61.56t^{0.13}$	0.353 7
	CARB-Mn	$C_t = 48.42t^{0.55}$	0.900 8	$C_t = 83.10t^{0.40}$	0.899 3	$C_t = 1.09t^{0.72}$	0.721 0	$C_t = 87.36t^{0.38}$	0.868 3
	ERO-Mn	$C_t = 595.9t^{-0.31}$	0.770 3	$C_t = 262.43t^{-0.16}$	0.688 0	$C_t = 2.32t^{-0.24}$	0.397 0	$C_t = 170.7t^{-0.24}$	0.839 2

1) C 表示活性锰含量 ($mg\ kg^{-1}$); t 表示培养时间; 表中每个 r 参与计算的数据个数均为 7~9 个

从方程的拟合效果来看,抛物线扩散方程的相关系数(r)较其他方程为高,其次为零级方程和权函数方程。因此,对土壤活性锰而言,抛物线扩散方程能较好地描述土壤锰的形态转化动力学。

3 结 语

土壤水分含量是直接影响土壤氧化还原状况的主要因素。土壤淹水后,pH升高,Eh降低。氧化还原参数 $pe+pH$ 降低,土壤淹水状态土壤 $pe+pH$ 较水饱和状态下降更为明显。各种形态锰发生变化,对于酸性的棕红壤和黄棕壤,土壤锰首先从ERO-Mn转化为CARB-Mn,然后再转化为EXC-Mn,即CARB-Mn是一种潜在的活性锰源。对于石灰性灰潮土,淹水后,以ERO-Mn转化为CARB-Mn为主,且需要在较低的氧化还原电位下才有利于锰的活化。抛物线扩散方程能较好地描述土壤锰的形态转化动力学。

参 考 文 献

- [1] 丁昌璞,于天仁.水稻土中氧化还原过程的研究.红壤性水稻土中铁锰的活动性.土壤学报,1958,6(1):99~107
- [2] Ponnampetuna F N. The chemistry of submerged soils Adv. Agron, 1972, 24: 29~96
- [3] Han F X, Banin A. Solid-phase manganese fractionation changes in saturated arid-zone soils: pathways and kinetics Soil Sci Soc. Am. J., 1996, 60: 1 072~1 080
- [4] 刘学军,吕世华,张福锁,等.水肥状况对土壤剖面中锰的移动和水稻吸锰的影响.土壤学报,1999,36(3):369~376
- [5] 司友斌,马友华,章力干.土壤湿度水平和湿-干循环对硝酸钙盐积累土壤锰释放的影响.应用生态学报,2001,12(2):233~236
- [6] 刘学军,廖晓勇,张扬珠.不同稻作制对红壤性水稻土中锰剖面分布的影响.生态学报,2002,22(9):1 440~1 445
- [7] 王甲辰,张福锁,刘学军,等.成都平原水旱轮作土壤表层锰损失主要机制研究.中国生态农业学报,2004,12(3):72~74
- [8] Bohn H L. Comparison of measured and theoretical Mn^{2+} concentration in soil suspensions Soil Sci Soc. Am. Proc., 1970, 34: 195~197
- [9] 刘鑫,朱端卫,雷宏军,等.酸性土壤活性锰与pH、Eh关系及其生物反应.植物营养与肥料学报,2003,9(3):317~323
- [10] 涂仕华.酸和氧化还原剂对二氧化锰溶解度的影响.土壤学报,2004,41(4):530~535
- [11] 鲁如坤编.土壤农业化学分析方法.北京:中国农业科技出版社,2000
- [12] 徐仁扣,刘志光.甲醛肟比色法测定土壤中 Mn^{2+} 时对干扰的消除.土壤,1992,24(6):321~323
- [13] Li S T, Zhou J M, Wang H Y, *et al* Kinetics of phosphate release from three phosphate-treated soils Pedosphere, 2005, 15(4): 518~525
- [14] Allen E R, Ming D W, Hossner L R, *et al* Modeling transport kinetics in clinoptilobitic-phosphate rock systems Soil Sci Soc. Am. J., 1995, 59: 248~255
- [15] Lindsay W L. Chemical Equilibria in Soils New York: John Wiley & Sons, 1979
- [16] Warden B T, Reisenauer H M. Fractionation of soil manganese forms important to plant availability Soil Sci Soc. Am. J., 1991, 55: 345~349
- [17] 朱端卫,万小琼,耿明建,等.酸化及施碳酸钙对土壤各形态锰的影响.植物营养与肥料学报,2001,7(3):325~330