

北方土壤中 Mn 的形态及其与活性 Mn 的关系

丁维新 (中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

【摘要】 用逐步连续分级浸提法研究了我国北方主要土壤中 Mn 的存在形态及其与活性 Mn 的关系。碱性土壤中 Mn 的形态分布特征为氧化锰态 Mn > 残留态 Mn > 有机质结合态 Mn > 无定形铁结合态 Mn > 晶形铁结合态 Mn > 代换态 Mn, 与酸性土壤的排列顺序明显不同。碱性土壤条件导致土壤中的 Mn 更多地向生物无效态转化, 使得土壤的活性 Mn 主要以氧化锰态和代换态存在。

关键词 化学形态 活性 Mn 土壤因子 碱性土壤

Relationship between Mn forms and active Mn in soils of north China. Ding Weixin (*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008*). *-Chin. J. Appl. Ecol.*, 1995, 6 (supp.): 67-73.

Studies on the relationship between Mn forms and active Mn in main soils of north China show that in alkaline soil, the amount of Mn forms is MnO-Mn > Res-Mn > OM-Mn > AFeO-Mn > FeO-Mn > Ex-Mn, which is obviously differed from that in acid soils. Under alkaline condition, soil Mn can be transformed from bioavailable to unavailable, and thus, active Mn mainly comes from Mn oxide and exchangeable Mn.

Key words Chemical form, Mn, Active Mn, Soil factors, Alkaline soil

1 引言

Mn 是植物正常生长不可缺少的微量元素之一, 不仅参与光合作用和 N 的转化, 还参与许多酶的活动和氧化还原过程, 促进叶绿素的合成和碳水化合物的转运。在农业生产中, 农作物所需的 Mn 主要来自土壤。Mn 的供给一旦不足, 就会导致作物减产、品质下降, 并通过食物链危及人类和动物健康。据刘铮等^[6]研究, 我国北方地区有大面积的缺 Mn 土壤。碱性土壤 Mn 的供给不足多半与土壤中 Mn 的存在形态有效性较低有关。不同形态氧化锰被还原的程度是不同的, 可作为研究土壤 Mn 营养的一个指标。本文旨在通过研究土壤中 Mn 的存在形态及其与活性 Mn 的关联性, 探讨碱性或石灰性土壤中 Mn 可给性低的

缘由。

2 材料与方法

2.1 采样

共筛选 13 个土壤样品, 代表我国北方 11 个主要类型的土壤。成土母质以河流冲积物为主, 包括花岗岩、页岩等。采样地点和基本理化性质见表 1。

2.2 不同形态 Mn 的提取方法

2.2.1 代换态 (Ex-Mn) 过 20 目筛风干土 10g 于 100ml 离心管中, 加 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (pH7.0) 溶液 40ml, 振荡 2h, 离心分离。

2.2.2 有机质结合态 (OM-Mn) 在残土中加入 $0.7\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOCl}$ (pH 8.5) 20ml, 于沸水浴中恒温 30min, 搅拌, 离心分离。再用 NaOCl 浸提 1 次, 2 次清液合并于烧杯中, 在电炉上加热破坏

1993 年 8 月 17 日收到, 11 月 28 日改回。

NaOCl, 用稀酸溶解, 洗入容量瓶中. 土壤用去离子水洗涤数次, 直至无 Cl^- , 然后在红外灯下烘干, 磨碎, 过 35 目筛, 留作分级用.

2.2.3 氧化锰态 (MnO-Mn) 过 35 目筛残土 1g 于 100ml 离心管中, 加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (pH 2.0) 溶液 50ml, 在 25°C 下振荡 30min, 离心分离.

2.2.4 无定形铁结合态 (AFeO-Mn) 在离心管中加入 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.0) 溶液 50ml, 在 25°C 和黑暗条件下振荡 4h, 离心分离.

2.2.5 晶形铁结合态 (CFeO-Mn) 在残土中加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸的 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH 3.0) 溶液 50ml, 用玻

棒搅拌均匀, 于沸水浴中浸提 30min, 离心分离.

2.2.6 残留态 (Res-Mn) 残土用 $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化, 用 10ml 1:1 HCl 溶解, 定容于 50ml 容量瓶中.

每 1 级形态浸提完成后, 用称重法测出剩余溶液, 计算时扣除残留液带入的 Mn 量.

2.3 测定方法

土壤 pH 值用电位法测定, 水土比为 2.5:1; 有机质用重铬酸钾法; 阳离子代换量用醋酸铵法; 碳酸钙含量用气量法; 土壤铁用邻啡罗琳比色法; 活性 Mn 用含 0.2% 对苯二酚的 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵 (pH 7.0) 浸提, 原子吸收分光光度法测定. 土壤中 Mn 的形态用逐步连续分级法提取, 原子吸收分光光度法测定^[1,18].

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Chemical properties of soils

编号 No.	土壤类型 Soil type	采样地点 Location	pH (H_2O)	CaCO_3 (%)	O. M (%)	无定形铁 Amorphous Fe (Fe_2O_3) (%)	晶形铁 Crystalline Fe (Fe_2O_3) (%)	全铁 Total Fe (Fe_2O_3) (%)	游离铁 Free Fe (Fe_2O_3) (%)	CEC ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	两合土 Lianghetu	河南封丘 Fengqiu, Henan	8.69	8.44	1.10	0.072	1.397	5.59	1.469	9.054
2	淤土 Siltting soil	河南封丘 Fengqiu, Henan	8.98	8.41	1.02	0.153	1.263	6.21	1.415	8.210
3	砂土 Sand soil	河南封丘 Fengqiu, Henan	9.23	7.70	0.40	0.051	1.183	5.66	1.234	4.362
4	砂姜黑土 Calcic concretion	河南驻马店 Zhumadian, Henan	6.65	0.00	0.67	0.126	1.270	4.11	1.396	3.435
5	盐碱土 Salic soil	山东日照 Rizhao, Shandong	9.04	0.04	0.24	0.108	0.636	5.01	0.744	1.871
6	褐土 Cinnamon soil	河北满城 Mancheng, Hebei	8.89	1.70	0.73	0.084	1.608	8.91	1.692	6.589
7	黄棕壤 Yellow-brown earth	河南光山 Guangshan, Henan	7.02	0	0.92	0.269	2.019	8.37	2.288	1.374
8	暗棕壤 Dark brown forest soil	内蒙锡盟 Ximeng, Inner Mongolia	7.98	7.98	0.60	0.026	1.038	5.65	1.064	1.246
9	棕钙土 Brown pedocal	内蒙二连 Erlian, Inner Mongolia	9.31	0.26	0.33	0.004	0.600	3.17	0.604	1.063
10	黑土 Black soil	黑龙江海伦 Hailun, Helongjiang	7.51	0	5.21	0.282	1.075	7.61	1.357	3.106
11	黑钙土 Chernozem	黑龙江富裕 Fuyu, Helongjiang	8.57	6.99	2.88	0.082	1.282	8.90	1.364	—
12	棕壤 Burozem	辽宁盖县 Gaixian, Liaoning	6.93	0	0.65	0.175	1.637	8.42	1.810	0.942
13	栗钙土 Castanozem	内蒙土牧台 Tumutai, Inner Mongolia	8.77	1.13	2.34	0.022	0.826	4.79	0.847	4.898

表 2 土壤各形态 Mn 的含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Table 2 Distribution of different Mn forms in soils

编号 No.	土壤类型 Soil types	Ex-Mn	OM-Mn	MnO-Mn	AFeO-Mn	CFeO-Mn	Res-Mn	TOT-Mn
1	两合土 Lianghetu	2.44	60.47	215.75	46.00	48.50	123.43	496.59
2	淤土 Silting sol	2.68	54.13	227.50	55.25	62.00	172.28	573.84
3	砂土 Sand soil	3.00	9.30	140.00	46.75	42.75	160.66	402.46
4	砂姜黑土 Calcic concretion	26.68	21.94	370.60	70.25	29.25	64.61	583.33
5	盐碱土 Salic soil	4.54	43.84	133.75	25.25	30.50	136.03	373.91
6	褐土 Cinnamon soil	1.94	64.30	222.00	57.50	49.50	186.98	582.72
7	黄棕壤 Yellow-brown earth	86.84	71.31	352.00	115.50	62.75	69.95	758.35
8	暗棕壤 Dark brown forest soil	11.72	119.68	111.25	40.75	43.50	57.93	384.83
9	棕钙土 Brown pedocal	2.68	19.96	45.25	9.00	21.00	90.83	188.72
10	黑土 Black soil	13.64	206.71	181.25	67.25	66.25	46.08	581.18
11	黑钙土 Chernozem	2.14	182.81	291.25	94.50	49.50	140.84	761.04
12	棕壤 Burozem	29.80	20.13	482.75	94.00	56.50	111.65	794.83
13	栗钙土 Castanozem	7.48	118.61	103.00	31.00	59.00	23.42	342.51
14	平均 Average	15.04	76.40	221.26	57.92	47.77	106.51	524.95
15	酸性土壤(4) * Acid soils	2.64— 100.90	34.40— 80.60	0— 175.00	1.25— 274.50	8.50— 78.00	27.42— 116.37	84.81— 796.06

* 样本数 Sample number.

3 结果与讨论

3.1 土壤中 Mn 的存在形态

3.1.1 代换态 Mn 我国北方主要碱性土壤中代换态 Mn 的含量变幅较大,为 1.94—86.84 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ (表 2),平均为 15.04 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,占全 Mn 的 0—11.45%,平均为 2.87%(图 1),明显低于南方酸性土壤(分别为 2.64—100.90 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 11.70%).碱性土壤中代换态 Mn 含量低主要受土壤 pH 影响,表 3 相关分析表明,两者呈极显著负相关,土壤 pH 值越高,越不利于土壤 Mn 以代换态存在。

3.1.2 有机质结合态 Mn 不同类型的土壤中,有机态 Mn 含量差别更大,低者仅为 9.30 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,高者达 206.71 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,平均为 76.40 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,较代换态 Mn 要高得多,占全 Mn 的 2.31—35.50%,平均为 14.55%,在各形态中仅次于氧化锰态和残留态。但与酸性土壤有机态 Mn 占全 Mn 的 25.74%相比,碱性土壤所占比例较低。从与活性 Mn 的关系来看,碱性土壤有机

态 Mn 的有效性较低,对活性 Mn 的贡献较小,不如酸性土壤中有有机态 Mn 对代换态 Mn 和活性 Mn 的贡献大^[7,20]。

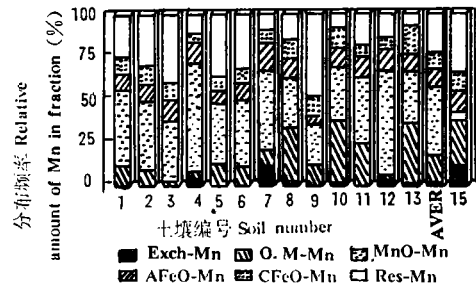


图 1 北方土壤中 Mn 的形态分布特征
Fig. 1 Relative amounts of Mn in fraction in soils of North China.

3.1.3 氧化锰态 Mn 此形态是碱性土壤中除砂土、盐碱土和棕钙土外 Mn 含量最多的形态,其含量范围为 42.25—482.75 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,占全 Mn 23.98—63.52%,平均 42.15%。土壤中的 Mn 大多以氧化物及其水合物的形态存在,氧化锰的种类不同,生物有效性各异。相关分析表明,氧化锰态 Mn 与活性 Mn 呈极显著正相关。可以认为氧化锰态 Mn 对我国北方土壤中 Mn 的

供给状况起着关键作用。

3.1.4 无定形铁结合态 Mn 供试土壤中无定形铁态 Mn 含量为 $9.00-115.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均 $57.92\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占全量的 $4.77-15.23\%$, 平均为 11.04% , 与酸性土壤所占比例 11.55% 相近。无定形铁态 Mn 与活性 Mn 间也呈极显著正相关, 说明无定形铁态 Mn 也是活性 Mn 的组成部分。

3.1.5 晶形铁结合态 Mn 土壤中晶形铁态 Mn 的平均含量为 $47.77\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 变幅为 $21.00-66.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占全量的 $5.00-17.23\%$, 平均 9.10% , 略低于南方酸性土壤所占比值 10.85% 。晶形铁是指土壤中高度老化的氧化铁, 其络合 Mn 的生物有效性较低, 与活性 Mn 间的关系不密切。

3.1.6 残留态 Mn 残留态 Mn 包括粘土矿物和原生矿物晶格中的 Mn。这部分 Mn 对植物无效, 但可通过砂物的分解或替代作用而活化。供试土壤中残留态 Mn 的含量为 $23.42-186.98\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均为 $106.51\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占全 Mn $6.84-48.12\%$,

表 3 土壤性质对 Mn 赋存形态的影响

Table 3 Influence of soil properties on distribution forms of Mn

	pH	CaCO ₃	O. M	AF _{Fe} O	CF _{Fe} O	Total Fe	Free Fe	CEC
Ex-Mn	-0.7100**	-0.4179	-0.0712	0.6399*	0.6479*	0.3119	0.6949**	-0.3401
OM-Mn	-0.0936	0.0898	0.8754**	0.2497	-0.0626	0.4061	-0.0065	-0.1818
MnO-Mn	-0.7522**	-0.2069	-0.0334	0.5697*	0.7677**	0.5598*	0.7862**	-0.1378
AF _{Fe} O-Mn	-0.6995**	-0.0972	0.2373	0.6981**	0.8494**	0.7755**	0.8836**	-0.2488
CF _{Fe} O-Mn	-0.2612	0.1125	0.5636*	0.5929*	0.5411	0.6701*	0.5914*	0.2522
Res-Mn	-0.5071	0.4187	-0.3774	-0.1384	0.2030	0.3041	0.1521	0.3590
TOT-Mn	-0.6278*	-0.0522	0.2459	0.6787*	0.8251**	0.8287**	0.8582**	-0.1199

* $P<0.05$, ** $P<0.01$.

铁态存在。在影响氧化铁和氧化锰老化的因素中, 以 pH 和温度最为重要^[14,16]。碱性环境有利于 Fe 由无定形态向晶形态转化^[16]和 Mn 的老化。氧化锰老化以后难以溶解, 有时甚至脱离土壤中 Mn 的循环。再者, 由于氧化锰与氧化铁的化学性质相近, 在氧化还原反应中有交叉作用, 因此在土壤中可形成 Fe 结核、Mn 结核和 Fe、Mn

平均为 20.29% , 低于酸性土壤中此形态所占比例 34.70% , 但与美国佐治亚州酸性土壤所占比例大体相同^[18]。

3.2 土壤中 Mn 形态分配的影响因子

3.2.1 pH 虽然成土母质决定了土壤中 Mn 的最初含量, 然而相关分析表明, 土壤 pH 与土壤全 Mn 含量呈显著负相关, pH 越高, 土壤表层 Mn 含量越低。由表 3 可见, pH 除影响全 Mn 外, 与代换态、氧化锰态和无定形铁态 Mn 含量也密切相关, 而对晶形铁态、残留态和有机态 Mn 的影响较小。土壤 pH 与代换态 Mn 含量的关系可用下式表示:

$$\text{pH}=1.30\text{pMn}-0.96$$

每当土壤 pH 升高 1 个单位, 代换态 Mn 的含量至少降低 2 倍。这与前人的结果相吻合^[4], 当土壤 $\text{pH}>6$ 时, Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 的活性逐渐降低, 限制了 Mn 离子的移动, pH 继续升高, 2 价 Mn 渐次被氧化成 3 价和 4 价氧化锰。

pH 不利于 Mn 以氧化锰态和无定形

结核。Fe 的老化程度随 pH 升高而加强^[16], 无定形铁占全 Fe 和游离 Fe 的比例减小, 无定形铁结合的 Mn 量相应降低。因此, 土壤 pH 升高使得 Mn 易以有效性极低的晶形铁结合态 Mn 存在。

3.2.2 碳酸钙 土壤中碳酸钙与代换态、氧化锰态和无定形铁态 Mn 呈负相关, 但与晶形铁态和残留态 Mn 呈正相关, 虽然

均未达到显著水平,但还能看出碳酸钙具有促进 Mn 向无效态转化的功能,同先前报道的结果大体相同^[12]. 碱性土壤中的 Mn 可以碳酸钙形态存在,对此尚需进一步研究.

3.2.3 有机质 以往研究认为,土壤有机质含量与 Mn 的代换量一般呈正相关. 在土壤中加入有机质后,代换态 Mn 和植物中 Mn 的含量就会提高^[20]. 然而,本项研究所涉及的碱性土壤中,有机质与代换态 Mn 含量的关系则迥然不同,因为代换态 Mn 除受有机质影响外,同时还受到诸如 pH、无定形铁含量等的支配. 碱性土壤的有机质大多为高分子量的胡敏酸和胡敏素,其所能提供的功能团十分有限^[2]. 相关分析表明,受有机质影响最大的是有机态 Mn,其次是晶形铁结合态 Mn. 前者较易理解,而有机质促进 Mn 进入晶形铁态则令人费解. 通常认为有机质妨碍 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的老化,使之不易转化为针铁矿或赤铁矿^[8,13]. 其原因是无定形水合氧化铁能够强烈地吸附有机质而阻碍氧化铁晶核的生长^[17]或者是 Fe 离子与富里酸形成络合物从而影响结晶速率和结晶产物^[13]. 在同一试验中,当富里酸浓度相同时,所得结晶性氧化铁含量因 pH 升高而增加^[13]. 碱性土壤中腐殖质组成以胡敏酸为主,胡/富比为 1.5—2.0,酸性土壤则为 0.5—1.0,并且这些腐殖酸以钙结合态居多,铁铝结合的较少^[2,6]. 因此,有机质对水合氧化铁的老化可能有促进作用.

3.2.4 CEC 受土壤阳离子代换量影响最大的当属代换态 Mn,本文所称的代换态 Mn 中可能包括水溶态 Mn,因此两者无显著关系.

3.2.5 无定形氧化铁 无定形铁系指不发生 X 射线衍射谱的水合氧化铁. 回归分析表明,无定形氧化铁含量不仅与无定形铁

态 Mn 含量呈极显著正相关,而且与代换态、氧化锰态甚至晶形铁态 Mn 呈显著正相关. 由此可知,土壤中无定形铁含量越高,越有利于土壤中的 Mn 以植物易于吸收的形态如代换态和氧化锰态存在. 但碱性土壤 pH 高和良好的通透性,使得土壤中的 Fe 不易以无定形态存在(图 2).

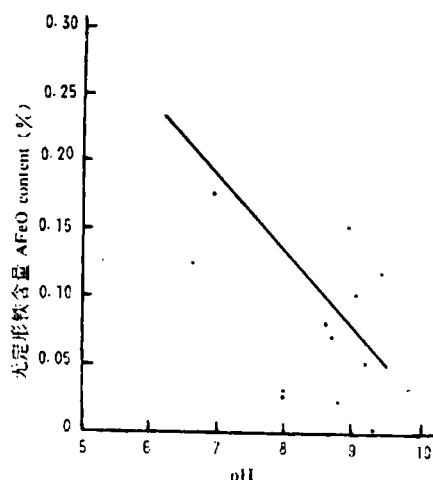


图 2 土壤 pH 与无定形铁的关系

Fig. 2 Relationship between soil pH and amorphous Fe oxides (AFeO).

3.2.6 游离氧化铁 游离氧化铁包括无定形铁和晶形铁. 从表 3 可见,游离铁与无定形铁一样与代换态、氧化锰态、无定形铁态和晶形铁态 Mn 呈显著正相关. 游离 Fe 有益于 Mn 在上述形态中赋存. 即土壤 Fe 的游离度越高,越易使 Mn 活化,减少在残留态中的含量. 综观土壤 Fe 对各形态 Mn 的影响,受 Fe 活化度或游离度影响最大的是无定形铁态 Mn,其次是氧化锰态 Mn,以及代换态和晶形铁态 Mn.

3.3 土壤中活性 Mn 的存在形态

从表 4 可知,碱性土壤中活性 Mn 与代换态、氧化锰态和无定形态及全 Mn 呈极显著正相关. 这与多元线性回归方程

$$Y = 1.03\text{Ex-Mn} + 0.03\text{OM-Mn} + 0.24\text{MnO-Mn} + 0.43\text{AFeO-Mn} - 0.38\text{CFe-Mn} - 0.01\text{Res-Mn} + 6.96$$

$(r = 0.99^{**} \quad n = 13)$

所显示的关系相一致. 由此方程可知, 土壤活性 Mn(Y)主要来自代换态、氧化锰态和

表 4 土壤中 Mn 的形态与活性 Mn 的关系

Table 4 Relationship between soil Mn and active Mn

	Ex-Mn	OM-Mn	MnO-Mn	AFeO-Mn	CFeO-Mn	Res-Mn	TOT-Mn
活性 Mn Active Mn	0.8327**	-0.0716	0.8915**	0.8966**	0.3158	-0.1489	0.8203**

** P<0.01.

往很低, 如江苏徐淮土壤平均为 $1.1\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 约占全量的 0.26%^[4]. 本研究所用土壤的含量较高, 平均 $15.04\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 但仍然不及活性 Mn 的 18%, 其他活性 Mn 无疑来自别的形态. 酸性土壤则不同, 代换态 Mn 的含量较高, 甚至会使植物中毒. 因此, 代换态 Mn 对活性 Mn 的贡献, 就碱性土壤而言是较小的.

有机态 Mn 是碱性土壤中含量较高的形态之一. 但从上述分析看, 其对土壤活性 Mn 的贡献较小. 通常活性 Mn 用含对苯二酚的醋酸铵提取, 因此浸出的 Mn 主要是 3 价 Mn、水溶性和代换态 Mn. 有机态 Mn 常呈 3 或 4 价, 提取剂可从中提出部分 Mn, 浸出量取决于 Mn 结合的有机物分子量大小和易还原性, 低分子量有机物如富里酸 Mn 的有效性就高于胡敏酸 Mn. 然而, 碱性土壤中有机酸绝大部分为大分子量的胡敏酸^[2], 与其络合的 Mn 不易被还原, 有效性明显低于酸性土壤^[15]. 因此, 氧化锰态和无定形铁态 Mn 是碱性土壤中活性 Mn 的主要来源. 两者相比, 氧化锰态 Mn 的有效性高于无定形铁态 Mn^[19], 因为 Mn 体系的标准氧化电位比 Fe 体系高得多. 由此可以认为, 碱性土壤中的活性 Mn 主要来自氧化锰态和代换态, 其次是无定形铁态和有机态, 而晶形铁态和残留态的有效性极低^[19]. 碱性土壤中的 Mn 大致可分为 4 级; 约占全 Mn3% 的植物可以直接利用的代换态 Mn; 42% 的

无定形铁态, 明显不同于酸性土壤, 后者则主要来自代换态、有机态和氧化锰态^[18].

在碱性土壤中, 代换态 Mn 的含量往

有效性较高的, 但需经生物或化学还原方能为植物利用的氧化锰态 Mn; 25% 的有效性较低的无定形铁态 Mn; 30% 的有效性极低, 植物一般无法利用的晶形铁态和残留态 Mn.

4 结 论

4.1 碱性土壤中 Mn 的形态分布特征为: 氧化锰态>残留态>有机质态>无定形铁态>晶形铁态>代换态, 与酸性土壤不同之处是前 3 种形态的位置发生了变换.

4.2 土壤中 Mn 的存在形态受土壤条件的影响十分明显, 碱性条件使得土壤中的 Mn 向生物无效态转化.

4.3 碱性土壤中的活性 Mn 主要来自代换态和氧化锰态, 与酸性土壤主要来自有机态和代换态明显不同.

参考文献

- 1 丁维新. 1989. 土壤和污泥中微量元素形态的分级研究方法. 国外农业环境保护, (4): 22-24.
- 2 丁瑞兴、王兆荣. 1963. 黑土和白浆土的腐殖质组成及性质. 东北农学院学报, (3): 65-77.
- 3 刘 铮等. 1978. 我国主要土壤中微量元素的含量与分布初步总结. 土壤学报, 15(2): 138-150.
- 4 刘 铮等. 1980. 中国科学院微量元素学术交流会汇刊. 科学出版社, 北京, 136-145.
- 5 刘 铮. 1982. 我国缺乏微量元素的土壤及其区域分布. 土壤学报, 19(3): 209-223.
- 6 吴志华. 1964. 南京紫金山林地与耕地土壤腐殖质的组成. 土壤学报, 12(3): 338-345.
- 7 Christensen, P. D. et al. 1950. The status of soil manganese as influenced by moisture, organic matter and pH. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 15: 279-282.

- 8 Cornell, R. M. and Schwertmann, U. 1979. Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals*, **27**:402—410.
- 9 Dion, H. G. et al. 1947. The easily reducible manganese of soils. *J. Agric. Sci.*, **37**:17—22.
- 10 Gotoh, S. 1976. Distribution of total and extractable forms of iron manganese and aluminum in development of rice soils of Saga Poder Lands. *Soil Sci. and Plant Nutr.*, **22**:335—344.
- 11 Heintze, S. G. 1957. Studies on soil manganese. *J. Soil Sci.*, **8**:287—300.
- 12 Hemstock, G. A. et al. 1953. Mechanisms responsible for retention of manganese in the colloidal fraction of soil. *Soil Science*, **76**:331—343.
- 13 Kodama, H. and Schnitzer, M. 1977. Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe (III) oxide. *Geoderma*, **19**:287—291.
- 14 Lewis, D. G. and Schwertmann, U. 1979. The influence of aluminum on the formation of iron oxide. *Clays & Clay Minerals*, **27**:195—200.
- 15 Liu Zheng, et al. 1986. Current progress in soil research in People's Republic of China. *Soil Sci. Soc. China*, Nanjing, 327—334.
- 16 Schwertmann, U. 1965. Zur goethit- und hema-titbildung aus amorphem eisen (II) — hydroxid. *Z. pfl. Dung Bodenk.*, **108**:37—45.
- 17 Schwertmann, U. et al. 1968. The influence of organic compounds on the formation of iron oxide. *Trans. 9th Int. Cong. Soil Sci.*, **1**:645—655.
- 18 Shuman, L. M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, **140**:11—22.
- 19 Shuman, L. M. 1991. Microelements in agriculture (2nd, ed.). *Soil Sci. Soc. Am. Inc. Madison Wisconsin, USA*, 113—144.
- 20 Sillanpaa, M. 1972. Microelements in soils and agriculture. *Soil Bulletin No. 17*, FAO, Rome.