

JANDER PEREIRA FREIRE
ENGº AGRº.

EFEITO DO CÁLCIO E DO pH NA ADSORÇÃO DO MANGANÊS
PELOS SOLOS E SUA TOXIDEZ ÀS PLANTAS

Prof. Dr. Valdomiro Corrêa de Bittencourt
Orientador

Dissertação apresentada
à Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz" da USP
para obtenção do título de
"Mestre".

PIRACICABA - S.P.
1975

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Valdomiro Corrêa de Bittencourt, pela orientação geral e apoio na realização deste trabalho.

As Escolas Superiores de Agricultura "Luiz de Queiroz" e de Lavras, pela oportunidade de realização deste curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior (CAPES), pelo suporte financeiro através de uma bolsa de estudos.

Aos Professores Magno Antônio Patto Ramalho e Gillney de Souza Duarte pelas análises estatísticas.

E a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

CONTEÚDO

	Pag.
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
3. MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1. Material	9
3.2. Método	10
3.2.1. Separação da fração argila dos solos	10
3.2.2. Saturação da argila com os cátions	10
3.2.3. Experimento em vasos	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1. Trabalho com argila	14
4.2. Experimento em vasos	23
4.2.1. Produção de matéria seca	23
4.2.2. Resultado da análise da parte aérea	25
4.2.2.1. Teores de Mn no tecido	25
4.2.2.2. Teores de Mn no Fe e P	28
4.2.3. Teores de Mn remanescente no solo	32
5. RESUMO E CONCLUSÕES	38
6. SUMMARY	40
7. BIBLIOGRAFIA CITADA	42

1 - INTRODUÇÃO

O manganês é um dos elementos necessários ao crescimento dos vegetais embora a quantidade exigida seja relativamente pequena, a sua falta acarreta distúrbios às plantas - com conseqüente queda de produção. Assim, o manganês, além de ativar diversos enzimas que catalizam reações de oxi-redução, hidrólise, descarboxilação e transferência de grupos nas plantas, desempenha também um papel muito importante na fotossíntese.

Por outro lado, um excesso desse micronutriente - causa um efeito tóxico aos vegetais, cujos sintomas se assemelham à deficiência de ferro, devido o excesso de manganês diminuir a concentração desse elemento nos tecidos das plantas.

Dos micronutrientes, o manganês é o elemento mais abundante nas rochas ígneas, onde ocorre sob a forma divalente e associado ao ferro. Nas rochas sedimentares, apresenta valência quatro, sob as formas de óxido e hidróxido, sendo o MnO_2 o composto mais encontrado na natureza, HAROWITZ & DANTAS (1966).

No solo, o elemento apresenta três estados de oxidação, isto é, +2, +3 e +4. O manganês divalente é solúvel, móvel e disponível às plantas, enquanto que o trivalente é uma forma de transição entre o Mn^{2+} e o Mn^{4+} ; neste estado, apesar de não ser solúvel, ele pode ser facilmente reduzido e tornar-se solúvel. Finalmente, o tetravalente, que geralmente

apresenta-se sob a forma de dióxido (MnO_2), é insolúvel e inaproveitável pelos vegetais.

Deve-se considerar que esses três estados estão em equilíbrio dinâmico, e a predominância de um estado sobre o outro depende de condições atuais do solo, tais como: teor de matéria orgânica, aeração, microorganismos, presença de determinados cátions e ânions, textura e pH.

O estudo da influência do pH e de cátions na absorção e translocação desse micronutriente pelas plantas, é o objetivo principal deste trabalho, tendo-se em vista que já foram constatados, em vários pontos do país, solos deficientes e solos com alto teor do elemento, e que, às vezes, teores altos não são representativos de disponibilidade.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Influência do pH na disponibilidade de manganês

O pH é um dos fatores que influi decisivamente na absorção de manganês. A atividade deste elemento aumenta em função do decréscimo do pH. Em geral, para a maioria das plantas, o pH ótimo está entre 6,0 e 6,8, onde não há deficiência e nem excesso na disponibilidade de manganês. Elevando-se o pH, as condições do solo favorecem as reações de oxidação, e o manganês torna-se menos disponível, ao passo que, com o inverso, ocorre a redução, e o nutriente pode acumular-se até atingir níveis tóxicos, LEEPER (1940), LOHNIS (1951), TISDALE & NELSON (1965), MALAVOLTA (1970) JUSTE (1971) LINDASAY (1972) e LULAS & KNEZEK (1972).

Em pH 5,0 e com um potencial de oxi-redução superior a 500 mV, a maioria do manganês do solo é convertida da forma reduzível para a solúvel e trocável. Entretanto, com pH até 8,0, a maior transformação nas formas ocorre em potenciais relativamente mais baixos, isto é, 200 a 300 mV. TURNEY & PATRICK (1965), GOTOH & PATRICK (1972), demonstraram que em pH inferior a 5,0 o efeito da acidez é marcante, e o potencial de oxi-redução tem pequeno efeito na solubilidade do manganês. Os colóides do solo, na troca iônica, agem como um ácido ou uma base fraca e esta ação é dependente do pH, o qual, sendo elevado, aumenta a propriedade de troca de cátions e diminui a de ânions LAMM et al (1969).

DANTAS (1971) demonstrou que o manganês que estava sob a forma solúvel, em solos com pH inferior a 6,0, precipita-se em solos com pH 8,0 ou superior, e que esta precipitação é devida à oxidação com o oxigênio do ar. Para BAJESCU (1967), a maior insolubilidade ocorria em pH 7,8 a 8,5.

Bricker (1956), citado por Mc KENZIE (1972), demonstrou que em pH 6,9 e 7,2, numa temperatura de 25°C e com a prolongada oxidação através do oxigênio do ar, uma suspensão de $Mn(OH)_2$ foi conduzida a $\gamma-Mn_2O_3$ e, finalmente, a Mn^{4+} .

A prática da aplicação de calcário para neutralizar a acidez dos solos tem influenciado indiretamente na disponibilidade do manganês (EPSTEIN & STOUT, 1951), pois plantas cultivadas em solos com altos níveis do elemento ou que tenham recebido doses de 400 ppm, apresentavam bons níveis do cátion, quando o solo recebia calcário suficiente para elevar o pH a 6,4 FREITAS & PRATT (1969) WHITE et al (1970). Estes últimos autores verificaram, ainda, que a produção de alfafa caía quando o pH era inferior a 5,5, e que a redução da produção era muito pequena com o aumento de pH acima do ponto máximo de produção.

SOUTO & DOBEREINER (1969), estudando a influência de quatro níveis de manganês (0,50,100 e 200 ppm) em leguminosas, verificaram que a sensibilidade das plantas à toxidez foi notada por ocasião do desbaste. Dois meses após o plantio, estas diferenças eram bem pronunciadas e os sintomas de toxidez só desapareceram após a aplicação de calcário.

Tem sido admitido que só o manganês solúvel decresce em função da quantidade de calcário aplicada mas, também, o manganês ativo, reduzível e trocável SNIDER (1943), MORIS (1948), CHRISTENSEN et al (1950).

Confirmando ainda que o efeito da aplicação de calcário é indireto, ADAMS & WEAR (1957) aplicaram carbonato de

cálcio e carbonato de sódio em solos ácidos, pH 4,5, onde ocorria enrugamento nas folhas de algodão, devido à toxidez provocada pelo excesso de manganês, prevenindo a ocorrência de tal sintoma. Concluíram ainda, que o manganês solúvel era sensivelmente reduzido pela aplicação de carbonato de cálcio e carbonato de sódio, e que, a aplicação de um sal neutro de cálcio não prevenia a anormalidade.

2.2. Influência do cátion na absorção do manganês

A influência direta do cálcio sobre a absorção do manganês tem sido estudada mais em relação à parte fisiológica da planta do que em relação à disponibilidade no solo.

Com respeito ao efeito do cálcio em relação à disponibilidade do manganês no solo, SRIVASTAVA et al (1966) confirmaram que este efeito era devido à substituição isomórfica do cálcio pelo manganês na calcita, quando o solo apresentava altos teores de carbonato de cálcio.

FUJIMOTO & SHERMAN (1948) verificaram uma rápida diminuição do manganês disponível no solo, com a aplicação de calcário calcítico, e que, com o uso do calcário dolomítico, este efeito era atenuado.

Altos teores de manganês foram encontrados nos tecidos de plantas cultivadas em ausência de cálcio BOWEN(1969) ROBSON & LONERAGAN (1970) BROWN & JONES (1974) WALLACE et al (1974).

BOWEN (1969) concluiu que a absorção do manganês pela folha de cana-de-açúcar é maior em ausência de cálcio devido à maior permeabilidade da membrana, e subsequente maior fluxo do elemento. Já EPSTEIN & STOUT (1951) relatam a possibilidade de que uma alta proporção de cálcio absorvido pelas

raízes, em relação ao hidrogênio, pode acarretar um efeito não favorável à disponibilidade fisiológica para adsorver cátions micronutrientes.

ROBSON & LONERAGAN (1970) notaram sintomas de toxicidade de manganês em duas espécies de *Medicago*, quando a concentração de manganês estava abaixo de 0,3 milimoles na solução nutritiva com pH neutro, e concentração de cálcio abaixo de 250 milimoles. Aumentando a concentração de cálcio para 2500 milimoles, ou diminuindo o pH para 5,4, os sintomas eram eliminados, pois a concentração de manganês na parte aérea era menor e as plantas obtinham maior desenvolvimento. O aumento da concentração de cálcio agia na absorção do manganês pela raiz, enquanto que o decréscimo do pH agia na absorção do manganês e na sua translocação da raiz para a parte aérea.

2.3. Influência da matéria orgânica na absorção do Mn

A matéria orgânica tem um papel importante na adsorção do manganês, pois reduz os óxidos superiores e solubiliza-os, com a formação de complexos que permanecem na solução do solo LEEPER (1947), FUJIMOTO & SHERMAN (1948), WALKER & BARBER (1960), DOBEREINE & ALVAHYDO (1966), Ten KHSKUMB et al (1972). Trabalhos de Heintze (1947), Mann (1949) citados por ELLIS & KNEZEK (1972), evidenciaram esta absorção pelo aumento na intensidade de extração do manganês em solos orgânicos, com o uso de sais inorgânicos, principalmente sais de cobre.

DOBEREINER & ALVAHYDO (1966), trabalhando com solos que apresentavam problemas de toxicidade, verificaram que esta era reduzida e até mesmo eliminada pela adição de matéria orgânica. Concluíram que, a matéria orgânica, aumentando o poder de troca de cátions dos solos, diminuía a concentração

de manganês disponível à planta. Não desprezaram, também, a hipótese da formação de quelados entre a matéria orgânica e o manganês.

CATANI & GALLO (1951) citam que os microorganismos podem oxidar o manganês divalente para estados de oxidação mais elevados em pH superior a 5,5 e que os óxidos superiores podem ser reduzidos pela ação da matéria orgânica em pH baixo ou por processos biológicos, em qualquer pH, desde que a tensão de oxigênio seja baixa.

A literatura é discordante em relação ao efeito da matéria orgânica e os teores de manganês. MANDAL (1961), estudando a transformação do manganês em solos inundados, com drenagem deficiente e pouca aeração, notou migração do manganês, principalmente em presença de matéria orgânica em decomposição, o que favorecia ao mesmo tempo a sua redução e a proliferação de microorganismos capazes de oxidar o manganês. TROCME et al (1950) já mencionavam este fato, chamando a atenção para o efeito duplo da matéria orgânica em que, a predominância do ácido húmico favorecia a redução, e os humatos facilitavam a complexação.

2.4. Outros fatores que influem na absorção do Mn.

Existem muitos trabalhos que apresentam, como objetivo, o estudo de vários outros fatores, além dos anteriormente citados, que influem na absorção do manganês. RANKOV (1965) WESTERMANN et al (1971) chamaram a atenção para o efeito dos ânions, principalmente os cloretos e brometos, que apresentam reações de oxi-redução, favorecendo a redução dos óxidos de manganês. RANKOV (1965) cita ainda como efeito dos cloretos a inibição das atividades biológicas.

Cheng & Owellittle (1968), citados por CHENG & DOI

RON (1974), demonstraram que a aplicação de cloreto de potássio ou sulfato de potássio produzia um aumento na disponibilidade do manganês no solo e um substancial aumento na absorção deste elemento pelo tomateiro, e que, com a aplicação de carbonato de potássio, a tendência era inversa.

O tamanho das partículas do solo é um outro fator que não deve ser desprezado. RANDHAWA et al (1961) demonstraram que a quantidade de manganês está diretamente ligada com o tamanho das partículas do solo: maiores quantidades de manganês são encontradas em solos de textura fina, e os de textura arenosa apresentam menores quantidades deste nutriente. Este efeito foi também observado por BISWAS (1954) BLAIR & PRICE (1936) HOON (1943) KOCH (1946) KHANNA (1954).

Mc KENZIE (1972) dividiu a oxidação do manganês no solo em oxidação não biológica e oxidação biológica. Os fatores não biológicos mais importantes são o potencial de oxirredução e o pH. A oxidação do manganês é catalizada pela presença de partículas finas do solo e também pelo dióxido de manganês e retardada pela presença de sulfatos e bicarbonatos. A oxidação biológica é efetuada por bactérias e fungos, não se desprezando a ação indireta dos fatores não biológicos, como o pH, em que as oxidações se efetuam numa faixa de 5,1 a 8,0 sendo mais rápida entre 6,0 a 7,5. A redução do dióxido no solo ocorre sob condições anaeróbicas, resultantes da oxidação da matéria orgânica e, também, através de bactérias aeróbicas que consomem o oxigênio. Segundo o mesmo autor, há possibilidade do manganês adicionado ao solo tornar-se rapidamente insolúvel ou permanecer disponível por vários anos.

MEEK (1973) afirmou que a presença de microorganismos capazes de oxidar o manganês divalente é o mais importante fator controlador da oxidação deste elemento.

3 - MATERIAL E MÉTODO

3.1. Material

O material de estudo usado neste trabalho constitui de amostras superficiais de três solos, classificados segundo a Comissão de Solos do CNEPA (Boletim nº 12), como: Latossol Vermelho Escuro fase arenosa (LEa), Terra Roxa Estruturada (TE) e Latossol Roxo (LR), de ocorrência no município de Jaboticabal, Estado de São Paulo, e cujas características químicas e físicas são apresentadas nos quadros 1 e 2 respectivamente (FERNANDES, 1973).

Quadro 1 - Características químicas dos solos estudados.

Solos	pH água	C	Al ⁺³	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Mn	
							total	trocável
		%	e.mg/100g				ppm	
TE	6,30	1,79	0,120	6,26	1,30	0,30	113	5,9
LEa	4,70	1,62	1,024	0,42	0,12	0,08	115	trac.
LR	5,60	1,56	0,056	2,22	0,98	0,40	124	27,0

Mn total - Extraído com H₂SO₄ 1:1 e HNO₃ concentrado.

Mn trocável - Extraído com KNO₃ 1N.

Quadro 2 - Características físicas dos solos estudados.

Solos	Areia	Silte	Argila	Fe ₂ O ₃
	%			
TE	20,5	28,80	40,70	28,59
LEa	72,7	10,30	17,00	7,21
LR	21,5	37,80	40,70	26,60

3.2. Método

3.2.1. Separação da fração argila dos solos

As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em tamises de 2 mm.

A argila foi dispersa pelo carbonato de cálcio, usando-se 1,5 g para 50 g de terra e 200 ml de água, e agitada durante doze horas. Em seguida, passou-se o material numa peneira de 0,053 mm. Após um período de doze horas de decantação, o material foi floculado com cloreto de sódio, e, em seguida, lavado com água destilada, até a eliminação dos cloretos.

3.2.2. Saturação da argila com os cátions

Inicialmente a argila foi lavada com ácido clorídrico, através da adição de uma solução de 0,1N e agitação durante trinta minutos, e em seguida centrifugada. Esta operação foi repetida por três vezes, e o excesso de ácido foi eliminado por lavagens sucessivas com água destilada, até não apresentar mais precipitado pela adição de nitrato de prata. Depois de adicionar mais água destilada, até a formação de uma

suspensão homogênea, foram retiradas duas alíquotas. Numa delas foi determinado o teor de argila através de secagem em estufa, a 105°C , e posterior pesagem. Na outra, foi adicionada uma solução de cloreto de potássio 1N, e titulada com hidróxido de sódio 0,02N, até pH 7. De posse destes dados, foi calculado o número de equivalentes-miligrama necessários para saturá-la.

Foram retiradas quatro porções, sendo que cada uma recebeu saturação de diferentes cátions. A primeira foi saturada com cálcio, a segunda com potássio, a terceira com manganês e a quarta permaneceu saturada com hidrogênio, usando-se, para estas saturações, os respectivos compostos: óxido de cálcio, hidróxido de potássio e hidróxido de manganês.

As porções assim saturadas foram misturadas, perfazendo dezoito sistemas. Cada um continha 10 g de argila assim distribuídos (Quadro 3):

Quadro 3 - Saturação dos sistemas nos diversos íons.

Sistemas	Saturação			
	Ca ⁺⁺	Mn ⁺⁺	H ⁺	K ⁺
	%			
1H	30	5	65	-
2H	50	5	45	-
3H	80	5	15	-
4H	30	15	55	-
5H	50	15	35	-
6H	80	15	5	-
7H	30	10	60	-
8H	50	10	40	-
9H	80	10	10	-
1K	30	5	-	65
2K	50	5	-	45
3K	80	5	-	15
4K	30	15	-	55
5K	50	15	-	35
6K	80	15	-	5
7K	30	10	-	60
8K	50	10	-	40
9K	80	10	-	10

Após cinco dias de repouso determinou-se o potencial de oxi-redução nos sistemas, com eletrodos de platina e de calomelano, sendo o potencial ajustado a 707 milivolts, usando-se uma solução de 0,05M de ferricianeto de potássio, 0,05M de ferrocianeto de potássio e 0,01M de hidróxido de sódio. Foram retirados 25 ml de cada sistema e tratados com ácido nítrico, o suficiente para tornar a solução 0,01N, segundo PAIVA NETO (1950). Após três dias de ataque, foram centrifugados e determinados os teores de cálcio, manganês e potássio na solução. O cálcio e o manganês foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica e o potássio por fotometria de chama.

3.2.3. Experimento em vasos

Dos três solos anteriormente citados foi usado para este estudo o LEa. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, usando-se vasos com 2 kg de solo e a planta teste foi a variedade de milho "Centralmex". O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro repetições e nove tratamentos, conforme mostra o quadro 4.

Quadro 4 - Doses dos compostos aplicados nos diversos tratamentos.

Tratamentos	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	MnSO ₄
	g			
A	3,00	-	-	2,19
B	2,00	1,06	-	2,19
C	1,00	2,12	-	2,19
D	-	3,18	-	2,19
E	-	-	3,33	2,19
F	-	-	2,22	2,19
G	-	-	1,11	2,19
H	-	-	-	2,19
T	-	-	-	-

As doses de 3,00 g de carbonato de cálcio por vaso referem-se à quantidade necessária para elevar o pH do solo a 6,80 segundo CATANI & ALONSO (1969) e de 2,19 g de sulfato de manganês para conferir um teor do íon de 400 ppm.

Foram coletadas oito sementes por vaso e, uma semana após a germinação, foi feito o desbaste, deixando-se quatro plantas por vaso. Estes foram irrigados diariamente com 100 ml de água destilada e receberam duas adubações.*

As plantas foram colhidas rentes ao solo, após vegetarem por seis semanas. Secou-se o material até peso constante. Após a digestão nítrica perclórica, determinou-se o K^+ , Ca^{++} , Fe^{++} e Mn^{++} por espectrofotometria de absorção atômica e o fósforo por colorimetria.

O solo usado no experimento foi separado das raízes e determinou-se o pH em água e os teores de manganês trocável e total.

O manganês total foi extraído pela digestão com ácido sulfúrico a 50% e ácido nítrico concentrado; o trocável, pela agitação com uma solução de nitrato de potássio 1N. A dosagem de ambos foi feita por fotocolorimetria, depois da oxidação com persulfato de amônio em presença de nitrato de prata.

* As soluções usadas na adubação constavam de: 2,15 g de fosfato diamônio; 0,455 g de sulfato de amônio; 0,50 g de cloreto de potássio; 0,28 g de sulfato de magnésio; 10 ml de solução nutritiva de micronutrientes menos manganês de HO-AGLAND, por litro de solução. Foram aplicados 100 ml em cada vaso.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Trabalho com argila

Houve relação entre o manganês liberado e as quantidades de cálcio na suspensão de argila, para todos os solos estudados. À medida que aumentava a porcentagem de cálcio, diminuía a liberação de manganês (Figuras 1 a 6). Trabalhos de SNIDER (1943) e MORIS (1948) demonstraram que, com a aplicação de calcário, diminuía o teor de manganês solúvel e reduzível. ROPSON & LONERAGAN (1970) notaram que os sintomas de toxicidade causados pelo manganês desapareciam quando aumentava-se de dez vezes a dose de cálcio na solução nutritiva, mantendo-se o mesmo pH. Comparando-se estes estudos, podemos dizer que o cálcio exerce influência sobre o manganês, desde que a sua liberação pela argila, até a absorção pelas raízes.

De modo geral, nota-se que o decréscimo na liberação do manganês foi mais pronunciado quando a porcentagem de argila saturada nos sistemas era de 30 a 50%, porém, este decréscimo foi menor quando a saturação era de 50 a 80%. Para os solos LEa, sistema sem hidrogênio e com 10% de manganês (Figura 2), e TE, no sistema com hidrogênio e com 5% de manganês, (Figura 3) não houve modificação.

Verificou-se que a quantidade média relativa de manganês liberado foi maior nos sistemas que continham argila saturada com hidrogênio (Quadro 5). Esta diferença foi maior no LR e insignificante no LEa.

Dos três solos estudados, o que apresentou maior liberação de manganês foi o TE, seguido do LR, e finalmente o LEa, apresentando, este último, valores bem baixos em relação aos outros.

Quadro 5 - Porcentagens médias do manganês liberado.

Solos	Sistemas	Médias
LR	com H	78,50
	sem H	73,23
TE	com H	84,38
	sem H	83,07
LEa	com H	48,72
	sem H	48,60

Com relação ao potencial de oxi-redução (Quadro 6), nota-se que este foi bem menor no sistema que não continha hidrogênio. Os sistemas, que continham maiores percentagens de argila saturada com manganês, apresentaram valores mais elevados, porém, com diferenças menores, observados em todos os solos estudados e nos sistemas com ou sem hidrogênio.

Devido à invariabilidade das condições oferecidas aos sistemas durante o trabalho, podem-se responsabilizar outros fatores, além da concentração de manganês e do pH, pela pequena variação dos valores obtidos.

Quadro 6 - Potencial de oxi-redução dos sistemas.

Sistemas	Eh dos solos			Sistemas	Eh dos solos		
	TE	LR	Lea		TE	LR	Lea
	mV				mV		
1H	715	670	720	1K	472	450	480
2H	710	640	712	2K	470	448	475
3H	700	640	700	3K	472	460	475
4H	712	680	712	4K	480	458	490
5H	700	670	712	5K	488	470	485
6H	715	650	710	6K	470	460	480
7H	720	690	713	7K	490	468	498
8H	730	700	715	8K	500	473	493
9H	725	700	715	9K	500	470	492

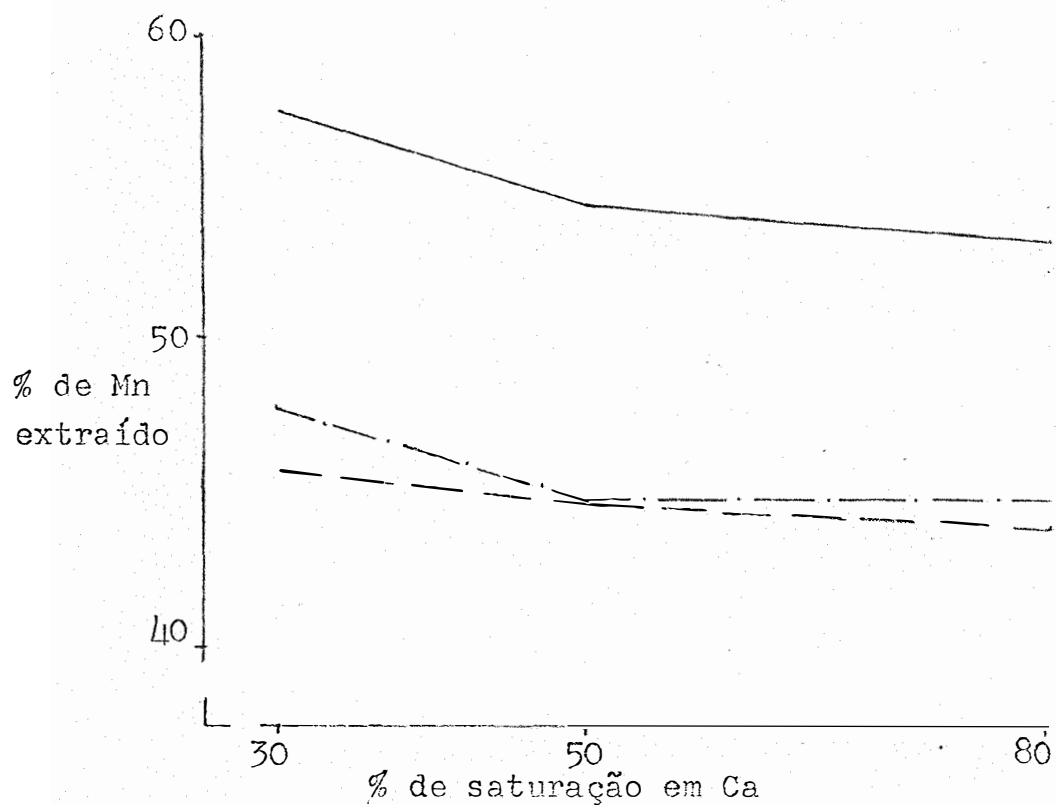


Fig.1 -Relação entre os teores de Mn extraído e os de argila saturada com Ca, do solo LEa no sistema com H.

— Sistema saturado com 5% de Mn
 - · - - - - " " " " " " 10% " "
 - - - - - " " " " " " 15% " "

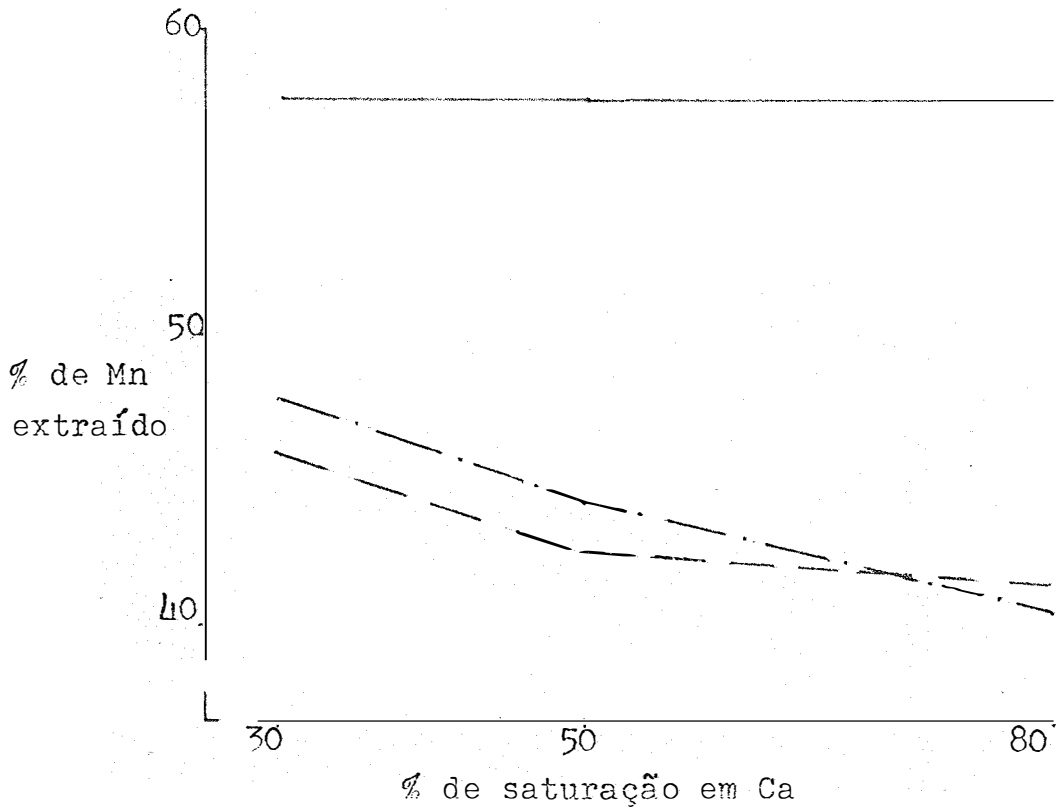


Fig.2- Relação entre os teores de Mn extraído e os de argila saturada com Ca, do solo LEa no sistema sem H

—————	Sistema saturado com	5%	de Mn
- - - - -	"	"	10% "
_____	"	"	15% "

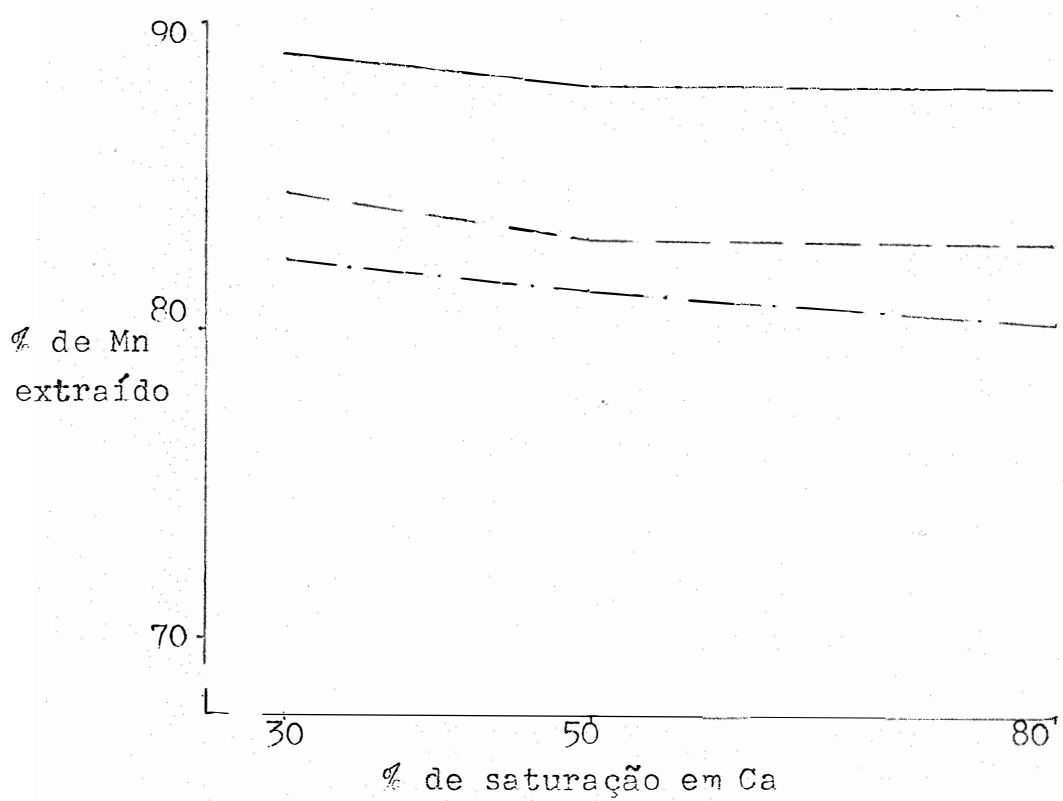


Fig.3- Relação entre os teores de Mn extraído e de argila saturada com Ca, do solo TE, no sistema com H

_____ Sistema saturado com 5% de Mn
 - - - - - " " " 10% " "
 - . - . - " " " 15% " "

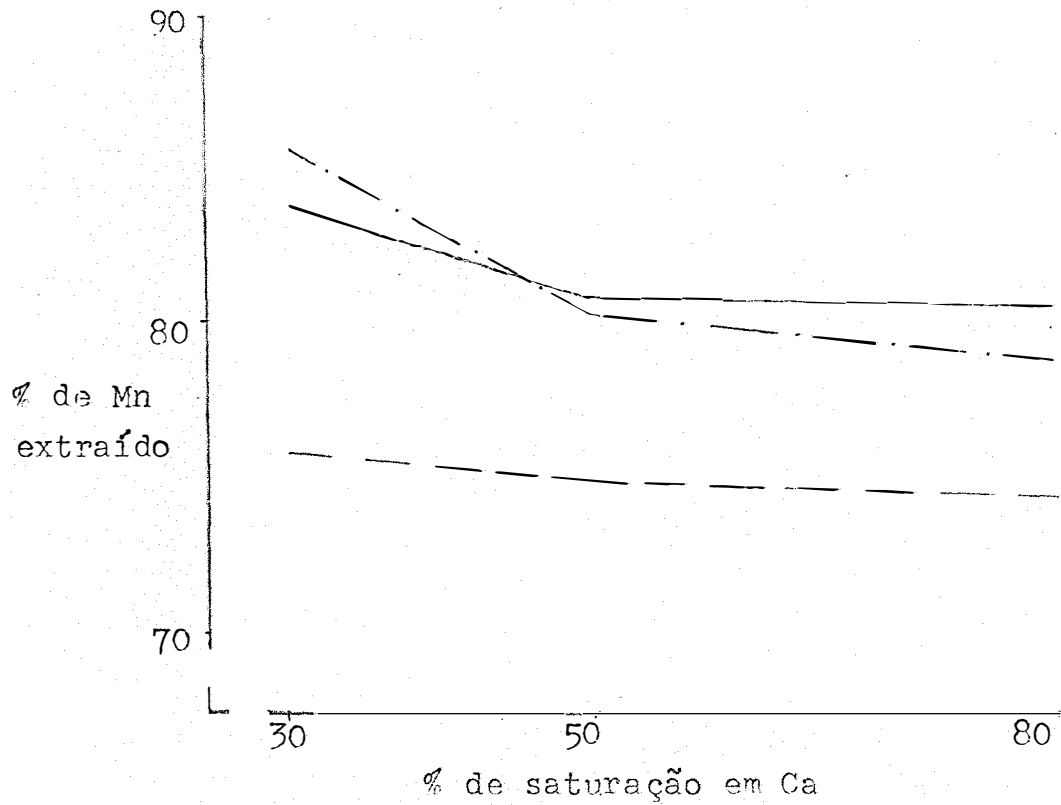


Fig. 4- Relação entre os teores de Mn extraído e de argila saturada com Ca, do solo TE, no sistema sem H

— Sistema saturado com 5% de Mn
 - - - " " " 10% " "
 - · - " " " 15% " "

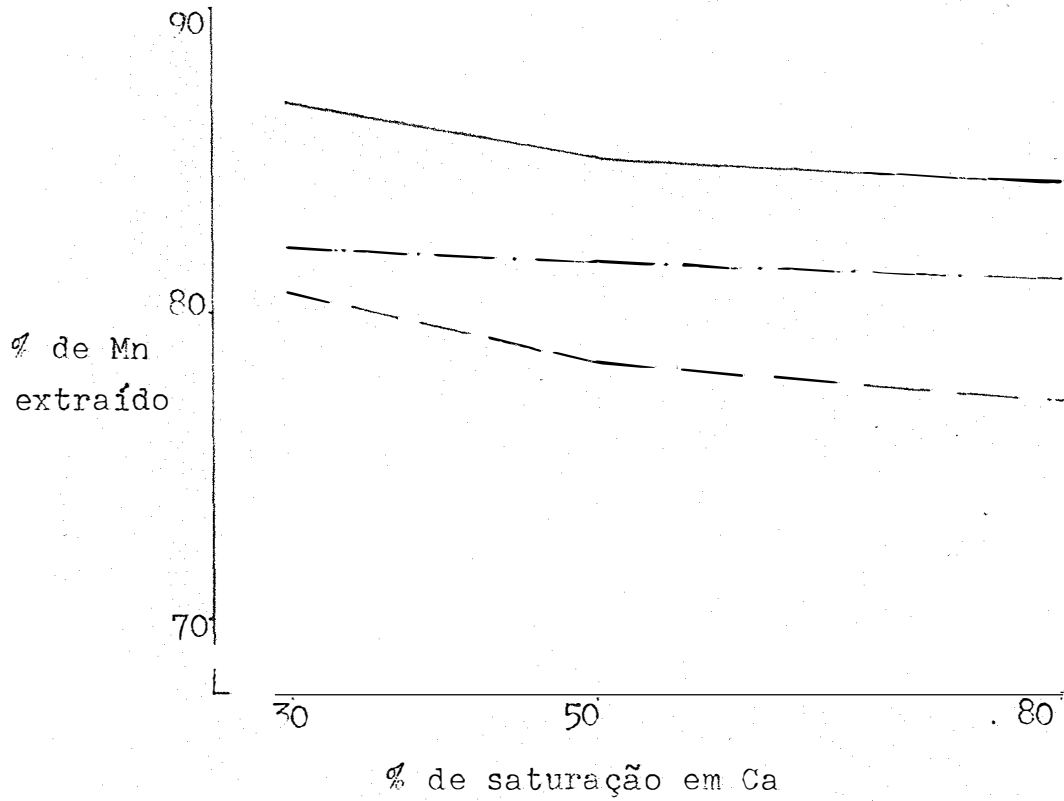


Fig.5- Relação entre os teores de Mn extraído e de argila saturada com Ca, do solo LR, no sistema com H

_____ Sistema saturado com 5% de Mn
 - - - - - " " " 10% " "
 _____ " " " 15% " "

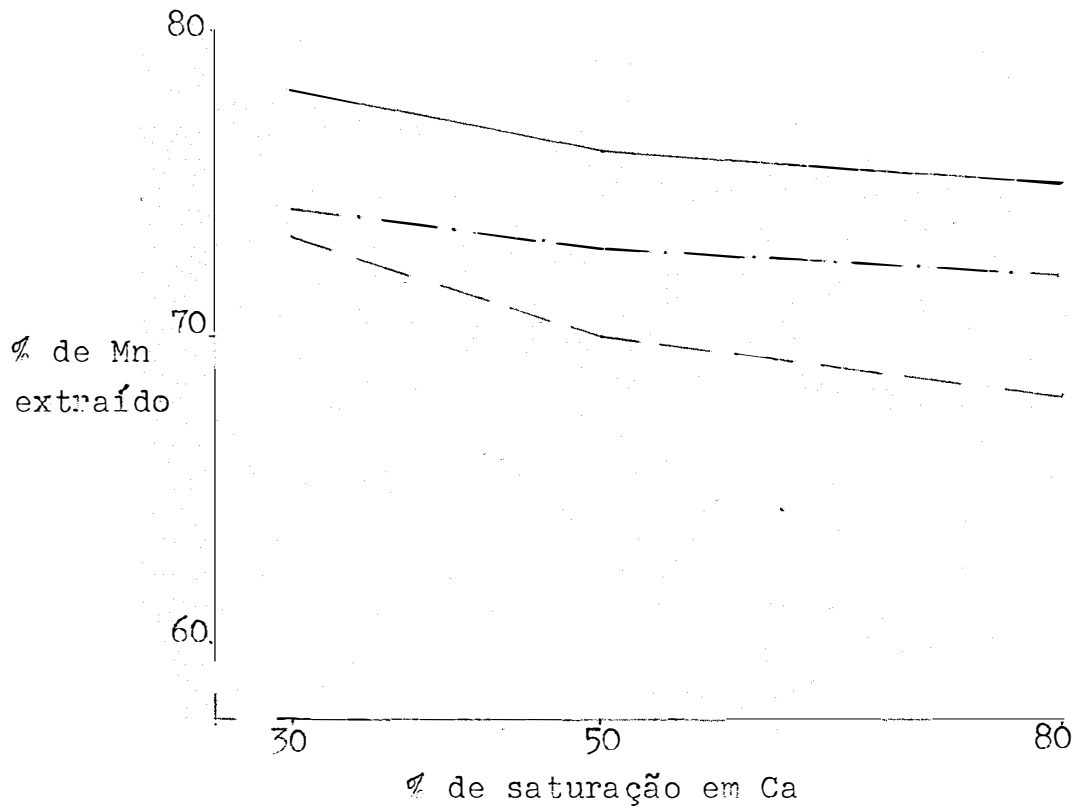


Fig.6- Relação entre os teores de Mn extraído e os de argila saturada com Ca, do solo LR, no sistema sem H

————— Sistema saturado com 5% de Mn
 - . - . - . " " " 10% de Mn
 - - - - - " " " 15% de Mn

4.2. Experimento em vasos

4.2.1. Produção de matéria seca

O teor de matéria seca apresentada pela testemunha foi superior ao encontrado nos tratamentos com pH 4,7 e que receberam uma dose tóxica do manganês. Porém, não diferiu significativamente dos tratamentos com pH 6,8. É conveniente observar, no entanto, que para ambas as condições de pH, o teor de matéria seca apresentado pelas plantas que receberam dose completa de cálcio superaram a testemunha. O inverso ocorreu com as plantas que não receberam cálcio nos diferentes valores de pH, justificando, assim, o efeito tóxico do manganês, o qual foi neutralizado pelo cálcio (Quadro 8).

Com relação ao efeito da acidez do solo, observou-se que, a ação do manganês foi mais acentuada em pH 4,7, porque, já com um terço da dose de cálcio, o teor de matéria seca produzido pelas plantas igualou-se ao da testemunha no pH 6,8. O mesmo fato, no entanto, não foi observado em pH 4,7 (Quadro 8 e Figura 7). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por FREITAS & PRATT (1969), os quais mostraram que, plantas cultivadas em solos com 400 ppm de manganês, responderam melhor à aplicação de calcário, quando o pH era inferior a 5,5. Na decomposição da interação Ca x pH, observou-se efeito significativo tanto para o pH 6,8 como para o 4,7, porém, para pH 4,7, a resposta foi linear, enquanto que, para o pH 6,8, a regressão foi significativa até o terceiro grau.

Quadro 7 - Análise de variância para os pesos de matéria seca.

CV	GL	SQ	QM	F
Cálcio	3	65,93	21,97	112,32 ⁺⁺
Reg. linear	1	62,14	62,14	317,69 ⁺⁺
Reg. quad.	1	0,05	0,050	0,26
Reg. cub.	1	3,74	3,74	19,12 ⁺⁺
pH	1	32,95	32,95	168,46 ⁺⁺
Ca x pH	3	2,48	0,83	4,24 ⁺
Ca/pH 4,7	3	39,86	13,29	67,94 ⁺⁺
Reg. linear	1	39,50	39,50	201,94 ⁺⁺
Reg. quad.	1	0,09	0,09	0,46
Reg. cub.	1	0,27	0,27	1,38
Ca/pH 6,8	3	28,55	9,52	48,67 ⁺⁺
Reg. linear	1	23,65	23,65	120,91 ⁺⁺
Reg. quad.	1	0,00	0,00	-
Reg. cub.	1	4,90	4,90	25,05 ⁺⁺
Test. x resto	1	1,60	1,60	8,18 ⁺⁺
Resíduo	27	5,28	0,1956	-
CV 5,06%				

+ ; ++ significativo ao nível de 5 e 1% de probabilidade respectivamente.

Quadro 8 - Resultados médios dos pesos de matéria seca, obtidos pelas diversas fontes de Ca e nos diferentes valores de pH.

Ca ⁺⁺ pH	0	1/3	2/3	1	\bar{X}	Test.
4,7	5,60	7,08	8,14	9,93	7,69	9,62
6,8	7,84	9,91	9,51	11,60	9,72	-
\bar{X}	6,72	8,50	8,83	10,77	-	-

Tukey p/ Ca/pH = 0,85

" entre níveis de Ca = 0,62

4.2.2. Resultado da análise da parte aérea

4.2.2.1. Teores de manganês no tecido

A análise de variância apresentou valores significativos para o teste F com relação ao efeito do cálcio, do pH, da testemunha versus o resto e os tratamentos da interação - Ca x pH, sobre o teor do manganês no vegetal.

Como o teor de manganês apresentado pela testemunha foi muito baixo (apenas 13 ppm), pode-se concluir que o solo em estudo não apresentava este elemento em quantidade tóxica (quadro 10).

O pH teve uma maior influência na absorção de manganês do que o cálcio. A absorção de manganês em pH 6,8 foi apenas 2,44% da observada em pH 4,7, independente da aplicação de cálcio. Estes resultados estão de acordo com os observados por Mc KENZIE (1972), que comprovou a existência de oxida

ção biológica do manganês em pH superior a 5,1.

Com relação ao efeito do cálcio, observa-se que este foi mais acentuado em pH 4,7. Quando se compara, por exemplo, a absorção de manganês, no tratamento que recebeu dose completa de cálcio, com o que não recebeu, esta foi de 34,0% ao passo que, em pH alto, foi de 44,0%, verificando-se uma diferença de 10% (quadro 10 e figura 8).

Os teores de manganês no tecido vegetal, associados ao aparecimento dos sintomas de toxidez, variam muito em função da espécie de vegetal. Assim, GUPTA (1972) encontrou, para a cevada, teores superiores a 190 ppm, enquanto que WHITE (1970) verificou teores de até 200 ppm para o mesmo vegetal. No entanto, outros vegetais, como por exemplo a cenoura, podem resistir às altas doses deste elemento sem apresentarem qualquer sintoma de toxidez GUPTA et al (1970). Para o material em estudo, plantas com 329 ppm não apresentaram qualquer sintoma de toxidez, não podendo entretanto, desprezar-se a hipótese de que tais sintomas viessem aparecer no final do ciclo. Nas plantas que apresentavam teores da ordem de 2754 ppm do metal, sintomas bem visíveis de toxidez foram observados.

Quadro 9 - Análise de variância para os teores de manganês no tecido.

CV	GL	SQ	QM	F
Cálcio	3	13.359.012,844	4.453.004,281	328,87 ⁺⁺
Reg. linear	1	12.239.550,000	12.239.550,000	903,93 ⁺⁺
Reg. quad.	1	1.091.134,000	1.091.134,000	80,58 ⁺⁺
Reg. cub.	1	28.329,000	28.329,000	2,92
pH	1	31.297.894,032	31.297.894,032	2311,46 ⁺⁺
Ca x pH	3	8.310.467,093	2.770.155,698	204,56 ⁺⁺
Ca/pH 4,7	3	21.309.476,750	7.103.158,917	524,59 ⁺⁺
Reg. linear	1	18.998.852,000	18.998.852,000	1403,13 ⁺⁺
Reg. quad.	1	2.185.962,000	2.185.962,000	161,44 ⁺⁺
Reg. cub.	1	124.662,000	124.662,000	9,21 ⁺⁺
Ca/pH 6,8	3	360.003,187	120.001,062	8,86 ⁺⁺
Reg. linear	1	346.766,000	346.766,000	25,61 ⁺⁺
Reg. quad.	1	2,000	2,000	-
Reg. cub.	1	13.236,000	13.236,000	-
Test x restol		8.170.566,253	8.170.566,253	603,42 ⁺⁺
Resíduo	27	365.588,750	13.540.324	
CV	7,61%			

++ significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 10 - Resultados médios dos teores de manganês no tecido.

pH	Ca ⁺⁺				\bar{X}	Test.
	0	1/3	2/3	1		
4,7	4.310,00	2.754,00	1.542,50	1.465,00	2.517,90	13,00
6,8	750,00	567,50	513,00	329,25	539,90	-
\bar{X}	2.530,00	1.660,75	1.027,75	897,13	-	-

Tukey para Ca/pH = 225,16

" entre níveis de Ca = 159,68

4.2.2.2. Teores de ferro e fósforo no tecido

Com relação aos teores de ferro e fósforo no tecido, ocorreu efeito significativo tanto para o cálcio como para o pH. No caso do fósforo, a interação Ca x pH foi significativa. Para o ferro, a testemunha não diferiu significativamente da média dos demais tratamentos em conjunto, porém, apresentou teores de ferro superiores à média dos tratamentos em pH 4,7 e inferior ao tratamento em pH 6,8. O teor de fósforo apresentado pela testemunha foi superior ao apresentado pelos demais tratamentos com conjunto. É conveniente salientar, no entanto, que não ocorrer diferença significativa entre a testemunha e a média dos tratamentos em pH 6,8.

Independente do pH, não houve efeito dos níveis de cálcio em doses acima de um terço. Com relação aos teores de fósforo, porém, superaram o tratamento que não recebeu cálcio. Já para o ferro, a dose completa de cálcio superou estatisticamente os demais, os quais não diferiram entre si.

O aumento no teor de manganês é acompanhado por u

ma diminuição na absorção do ferro MALAVOLTA (1970), GUPTA (1972), MOORE (1972). Comparando-se os dados dos quadros 12 e 10, nota-se que, nos tratamentos em que houve uma maior absorção de manganês, os teores de ferro no tecido vegetal eram menores, confirmando, assim, as citações dos autores acima referidos.

Pelos quadros 14 e 10 podemos observar efeito semelhante em relação ao fósforo, levando-se em conta que esses tratamentos, com exceção do tratamento E, tinham um pH baixo, oferecendo condições para maior retenção de fósforo pelo solo.

Quadro 11 - Análise de variância para os teores de ferro no tecido dos vegetais.

CV	GL	SQ	QM	F
Cálcio	3	1.173,750	391.250	17,02 ⁺⁺
Reg. linear	1	931,225	931,225	40,50 ⁺⁺
Reg. quad.	1	210,125	210,125	9,14 ⁺⁺
Reg. cub.	1	32,400	32,400	1,41
pH	1	1.458,000	1.458,000	63,42 ⁺⁺
Ca x pH	3	170,000	56,750	2,47
Test x resto	1	26,889	26,889	1,17
Resíduo	27	620,750	22,991	-

CV 12,61%

++ significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 12 - Resultados médios dos teores de ferro no tecido dos vegetais.

pH	Ca ⁺⁺				\bar{X}	Test.
	0	1/3	2/3	1		
4,7	22,50	27,75	30,50	44,25	31,25	40,75
6,8	43,25	41,00	42,50	52,25	44,75	-
\bar{X}	32,88	34,38	36,50	48,25	-	-

Tukey para Ca/pH = 9,29

" entre níveis de cálcio = 6,58

Quadro 13 - Análise de variância para os teores de fósforo no tecido.

CV	GL	SQ	QM	F
Cálcio	3	0,013	0,004	10,00 ⁺⁺
Reg. linear	1	0,010	0,010	25,00 ⁺⁺
Reg. quad.	1	0,002	0,002	5,00 ⁺
Reg. cub.	1	0,001	0,001	2,50
pH	1	0,039	0,039	97,50 ⁺⁺
Ca x pH	3	0,006	0,002	5,00 ⁺
Ca/pH 4,7	3	0,008	0,002	5,00 ⁺
Reg. linear	1	0,006	0,006	15,00 ⁺
Reg. quad.	1	0,000	0,000	-
Reg. cub.	1	0,003	0,003	7,50 ⁺
Ca/pH 6,8	3	0,010	0,003	7,50 ⁺⁺
Reg. linear	1	0,004	0,004	10,00 ⁺⁺
Reg. quad.	1	0,007	0,007	17,50 ⁺⁺
Reg. cub.	1	0,000	0,000	-
Test x resto	1	0,005	0,005	12,50 ⁺⁺
Resíduo	27	0,012	0,004	-

+ ; ++ significativo ao nível de 5 e 1% de probabilidade respectivamente.

Quadro 14 - Resultados médios dos teores de fósforo no tecido dos vegetais.

pH	Ca ⁺⁺				\bar{X}	Test.
	0	1/3	2/3	1		
4,7	0,155	0,190	0,173	0,220	0,1842	0,2555
6,8	0,215	0,267	0,282	0,254	0,2540	-
\bar{X}	0,185	0,228	0,228	0,237	-	-

4.2.3. Teores de manganês remanescente no solo

A análise de variância, dos teores de manganês trocável, apresentou valores significativos para o teste F, com relação ao efeito do cálcio, pH e interação Ca x pH (quadro 15). Como a análise do solo usado para a testemunha não apresentou manganês trocável, não se relacionou a testemunha versus o resto. Com o pH 4,7, os valores entre as parcelas não foram significativos, indicando-se com isto, que não houve efeito provocado pelo cálcio aplicado. Já com pH 6,8 houve efeito entre a parcela que recebeu dose máxima de cálcio e a que não recebeu cálcio (Quadro 16).

Com respeito ao manganês total remanescente, a análise revelou que os valores só foram significativos em relação ao pH, e em relação à testemunha versus o resto. Não houve diferença significativa entre as parcelas, quer em pH baixo ou alto, sendo que os valores da testemunha foram significativos em relação aos tratamentos, indicando, com isto, que houve imobilização do manganês ativo devido ao pH e à presença de cálcio. Embora não sendo significativos, os teores de manganês total foram maiores nos tratamentos que receberam doses mais elevadas de cálcio (Quadro 18).

Quadro 15 - Análise de variância para os teores trocáveis de manganês remanescente no solo.

CV	GL	SQ	QM	F
Cálcio	3	809,250	269,75	4,33 ⁺
Reg. linear	1	792,100	792,100	12,71 ⁺⁺
Reg. quad.	1	6,125	6,125	0,09
Reg. cub.	1	11,025	11,025	0,18
pH	1	8.192,000	8.192,000	131,46 ⁺⁺
Ca x pH	3	618,750	206,250	3,31 ⁺
Ca/pH 4,7	3	1.315,250	438,417	7,04 ⁺⁺
Reg. linear	1	1.296,050	1.296,050	20,80 ⁺⁺
Reg. quad.	1	16,000	16,000	0,26
Reg. cub.	1	3,200	3,200	0,05
Ca/pH 6,8	3	112,750	37,583	0,60
Reg. linear	1	14,450	14,450	0,23
Reg. quad.	1	56,250	56,250	0,90
Ref. cub.	1	42,050	42,050	0,68
Resíduo	24	1.495,500	62.313	-

CV = 10,30%

+ ; ++ significativo ao nível de 5 e 1% de probabilidade respectivamente.

Quadro 16 - Resultados médios dos teores de manganês trocável remanescente no solo

pH	Ca ⁺⁺				\bar{X}
	0	1/3	2/3	1	
4,7	103,50	98,25	89,00	79,76	92,625
6,8	64,50	57,00	60,50	60,50	60,625
\bar{X}	84,00	77,63	74,75	70,13	70,13

Tukey para Ca/pH = 15,29
 " entre níveis de Ca = 10,85

Quadro 17 - Análise de variância para os teores de manganês total remanescente no solo.

CV	GL	SQ	QM	F
Cálcio	3	63,344	21,115	0,96
Reg. linear	1	49,510	49,510	2,25
Reg. quad.	1	7,030	7,030	0,32
Reg. cub.	1	6,810	6,810	0,31
pH	1	48.282,782	48.282,782	2.196,57 ⁺⁺
Ca x pH	1	15,843	5,281	0,24
Test x resto	1	7.969,531	7.969,531	362,56 ⁺⁺
Resíduo	27	593,500	21,981	-

CV = 2,99%

++ significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 18 - Resultados médios dos teores de manganês total remanescente no solo.

pH	Ca ⁺⁺				\bar{X}	Test.
	0	1/3	2/3	1		
4,7	116,00	118,00	119,75	119,25	118,25	109,00
6,8	193,50	197,25	195,25	197,74	195,94	-
\bar{X}	154,75	157,63	157,50	158,50	-	-

Tukey p/ Ca/pH = 9,09

" entre níveis de Ca = 6,42

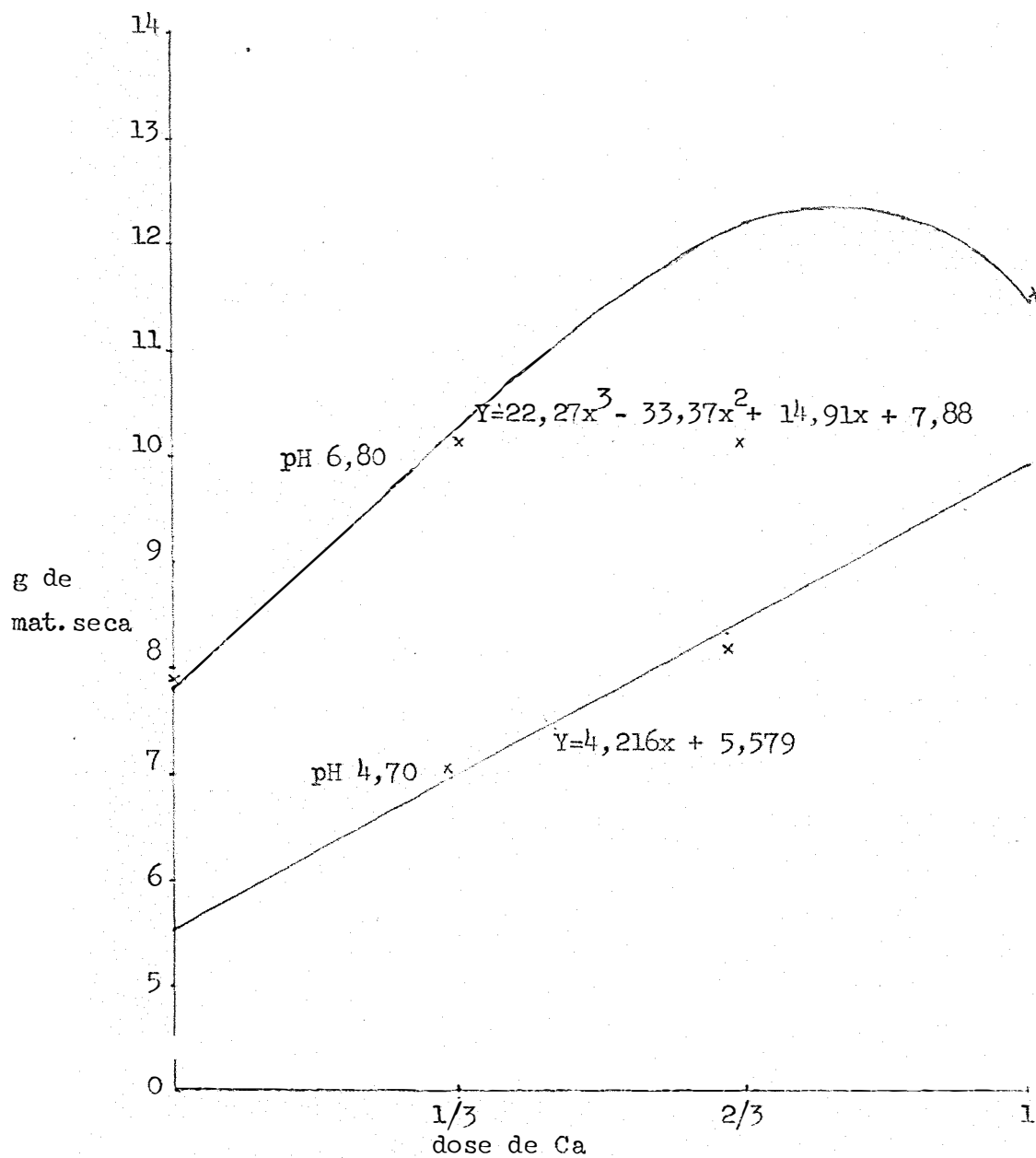


Fig.7- Representação gráfica das equações de regressão entre a produção de matéria seca e dose de Ca

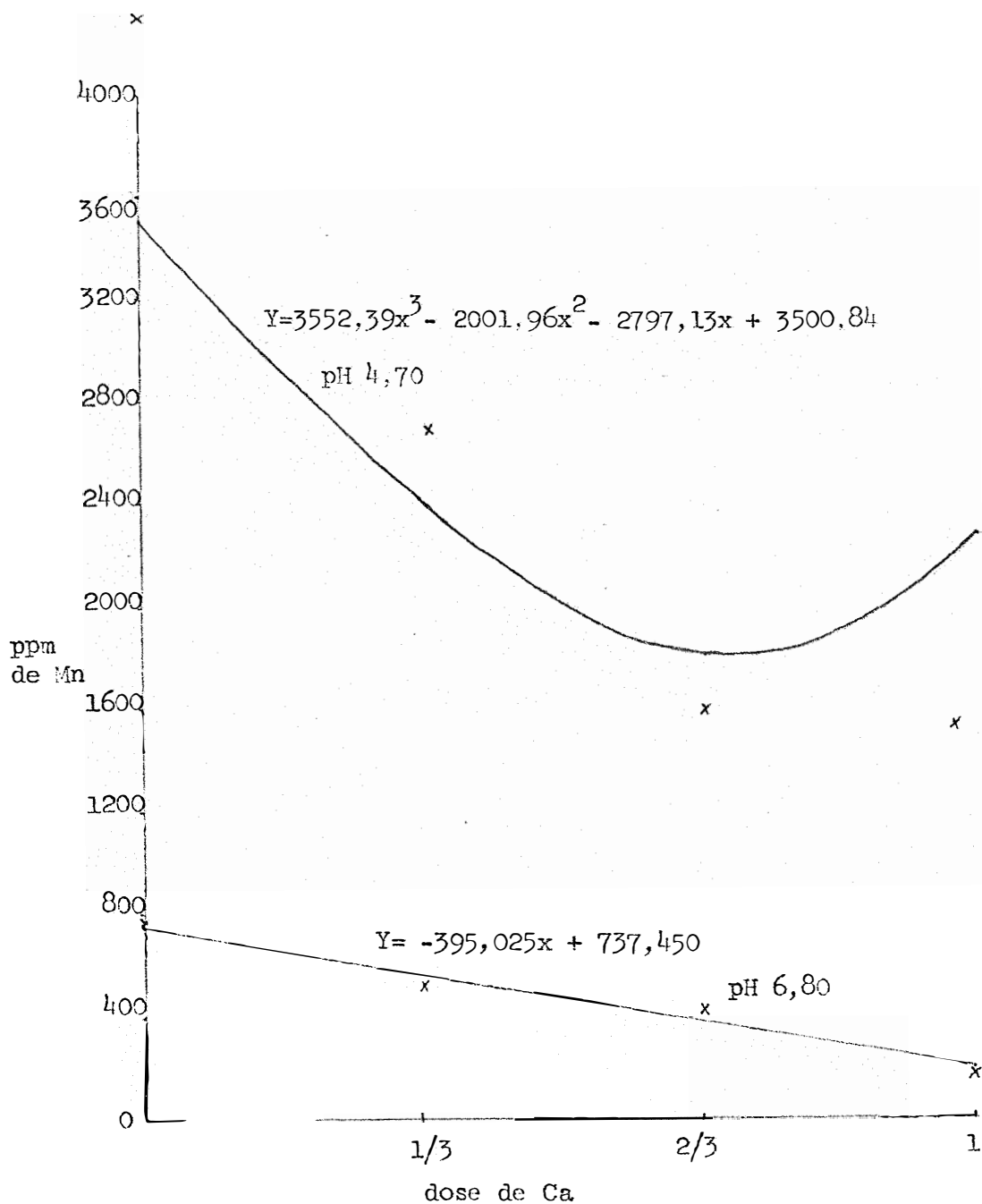


Fig. 8- Representação gráfica das equações de regressão entre os teores de Mn no tecido e dose de Ca

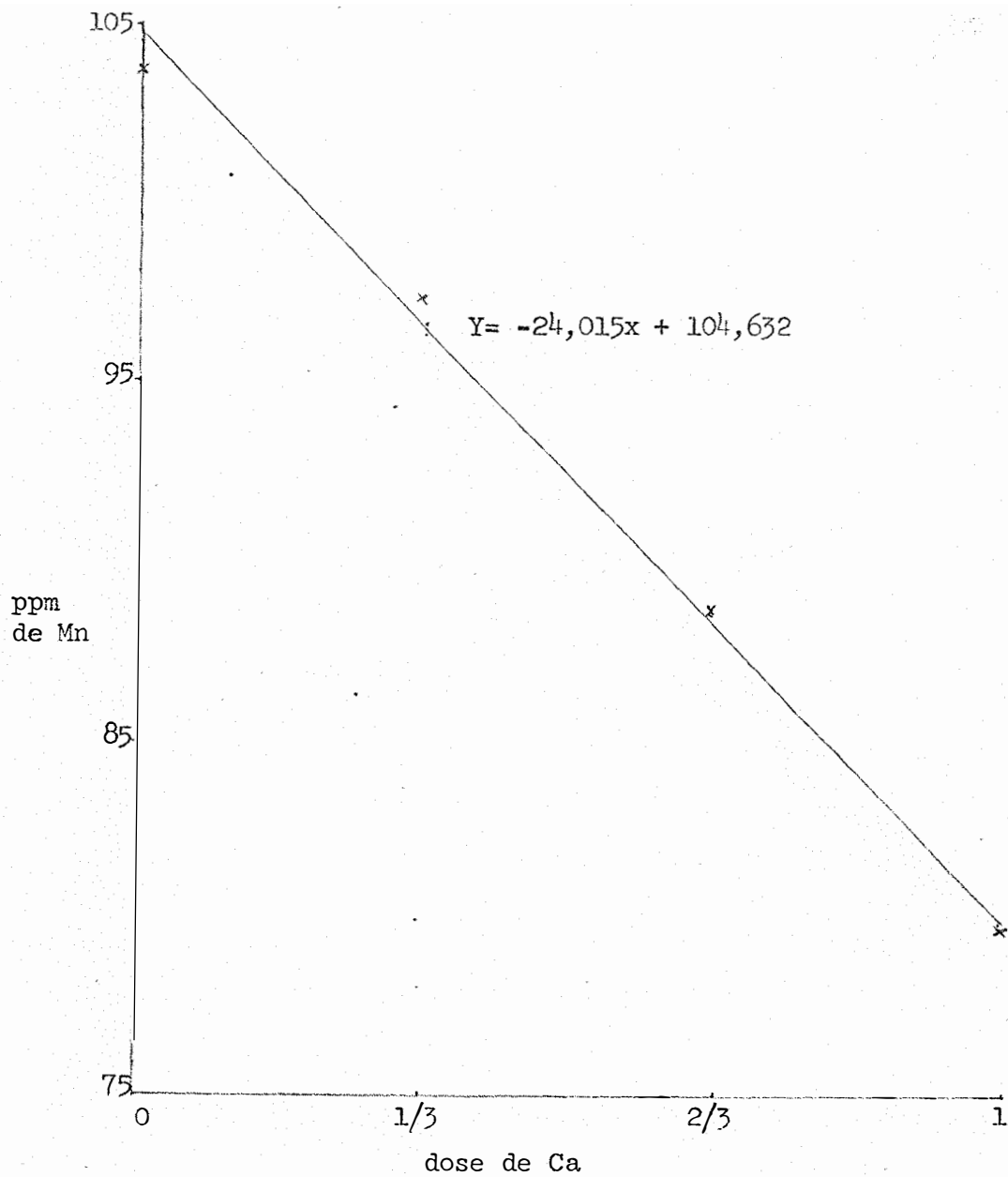


Fig. 9- Representação gráfica da equação de regressão entre os teores de Mn trocável remanescente no solo e dose de Ca, em pH 4,70

5 - RESUMO E CONCLUSÕES

Com o objetivo de estudar os efeitos do pH e do cálcio na adsorção do manganês pela fração argila do solo e a sua absorção pelas plantas, foram feitos dois ensaios distintos: no primeiro, usou-se argila, isolada de três solos classificados como: LEa, LR e TE, saturada com manganês, cálcio e hidrogênio no primeiro grupo e com manganês, cálcio e potássio no segundo. Em ambos, usaram-se três níveis de diferente saturação para cada elemento. Após a incubação, o manganês foi extraído com uma solução 0,01N de ácido nítrico e determinado na solução em função dos níveis de cálcio.

O segundo ensaio foi montado em casa de vegetação, em vasos contendo o solo LEa, colhido no horizonte Ap, e tendo como planta teste o milho. O delineamento foi inteiramente casualizado com oito tratamentos e uma testemunha, com quatro repetições. Os tratamentos receberam níveis tóxicos de manganês (400 ppm), quatro tratamentos receberam níveis de carbonato de cálcio e carbonato de sódio, necessários para elevar o pH a 6,8. Os outros quatro permaneceram com pH 4,7, recebendo cálcio em níveis iguais aos anteriores.

Fora, estudados a produção de matéria seca, os níveis de manganês, ferro e fósforo no tecido vegetal e a quantidade de manganês que permaneceu no solo após o crescimento das plantas.

Nas condições em que o experimento foi realizado e

para os métodos e materiais empregados, os dados obtidos, analisados e interpretados estatisticamente, permitiram que se chegasse às seguintes conclusões:

- a) Tanto o cálcio como o pH influem na adsorção do manganês - pela argila. Em pH 4,7 a liberação do manganês foi maior, e quanto maior a concentração de cálcio, menor a liberação do íon, independente do pH.
- b) A produção de matéria seca foi maior nos tratamentos com pH 6,8, e entre os tratamentos com mesmo pH naqueles que receberam cálcio.
- c) A influência do pH nos teores de manganês no tecido foi maior que a do cálcio, sendo que o efeito deste foi mais acentuado em pH 4,7.
- d) Os teores de ferro nas plantas testemunhas foram maiores que os teores das plantas dos tratamentos em pH 4,7, porém, não ocorreu diferença significativa entre as médias dos tratamentos em pH 6,8.
- e) Os teores de manganês trocável remanescente no solo foram menores nos tratamentos que receberam dose completa de cálcio, independentes do pH. Em relação ao pH, foi menor nos tratamentos com pH 6,8.
- f) Considerando-se o manganês total, só houve diferença significativa em função do pH, onde as médias dos tratamentos em pH 6,8 superaram as do pH 4,7.

6 - SUMMARY

Two experiments were realized to study pH and Calcium effects in Manganese adsorption by clay and Manganese absorption by plants. One of the experiments was made using clay from three soils:LEa,LR and TE saturated with Manganese, Calcium and Hydrogen in the first group and Manganese, Calcium and Potassium in the second group.Both of them presented three different level of saturation for each element.

Following the incubation, Manganese was extracted by a 0,01N nitric acid solution and determined as Calcium levels function.

The second experiment was made in a hothouse. Pots filled with LEa soil, from the Ap layer were used. Test plant was corn.The delineament was randomized with eight treatments and one text plant with four replications. The treatments received toxical levels of Manganese (400 ppm). Four out of eight treatments received Calcium Carbonate and Sodium Carbonate sufficient to elevate pH to 6,8.The other four treatments like the anterior, received the same levels of calcium but pH stayed in 4,7.

Dry matter production, Manganese levels, iron and phosphorus in the vegetal texture and Manganese amount remaining in the soil after the plant growth were studied.

Because of the results achieved, the author concludes that:

- a) Both Calcium and pH influence the Manganese adsorption by clay. In a 4,7 pH value the Manganese liberation was higher than in the other pH values. Higher concentrations of Calcium give low liberation of the ion, independently of the pH;
- b) The dry matter production was higher in the treatments where pH was 6,8 and among the treatments where the same pH value that received Calcium;
- c) pH influence on Manganese amounts in the plant texture was higher than the Calcium influence. The Calcium effect was most evident in a 6,7 pH value;
- d) The Iron amounts in the test plants were higher than the iron amounts in the treatments plants under pH 4,7, but it there was no significative difference among the treatments average under a 6,8 pH value;
- e) The exchangeable Manganese amounts remaining in the soil were less than in the treatments that received full doses of Calcium, without the pH influence;
- f) Because of the total Manganese, there was a significant difference as a pH function when the treatments averages under pH 6,8 were higher than under pH 4,7.

7 - BIBLIOGRAFIA CITADA

- ADAMS, F. & WEAR, J.I. Manganese toxicity and soil acidity in relation to crinkle leaf of cotton. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 305-308, 1957.
- ALLEWAY, W.H. Availability of replaceable calcium from different types of colloids as affected by degree of calcium saturation. Soil Science 59:207-217, 1945.
- ANDREW, C.S. & HEGARTY, M.P. Comparative responses to manganese excess of eight tropical and four temperate pasture legume species. Aust. J. Agric. Res. 20:687-696, 1969.
- BOHN, H.L. Comparisons of measured and theoretical Mn^{2+} concentrations in soil suspensions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34:195-197, 1970.
- BOHN, H.L. & ABA-HUSAYN, M.M. Mn Fe Cu and Zn concentrations of "Sporobolus wrightii" in alkaline soils. Soil Science 112:348-350, 1971.
- BOWEN, J.E. Absorption of Cu, Zn, and Mn by sugar cane tissue. Plant Physiol. 44:255-261, 1969.
- BROWN, J.C. & JONES, W.E. Differential response of oats to manganese stress. Agronomy Journal 66:624-626, 1974.

- CATANI, R.A. & GALLO, J.R. A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do estado de São Paulo. - *Bragantia* 11:255-266, 1951.
- CATANI, R.A. & ALONSO, O. Avaliação das exigências de calcário no solo. *Anais da ESALQ* 26:141-156, 1969.
- CHENG, B.T. & DOIRON, E.B. Manganese, iron and copper availability in soils as affected by N, P and K fertilization. - *Agrochimica* XVIII (5) 463-472, 1974.
- CHRISTENSEN, P.D., TOTH, S.J. & BEAR, F.E. Status of soil manganese as influence by moisture, organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 15:279-282, 1950.
- COLLINS, J.F. & BUOL, S.W. Effects of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and/or manganese equilibria. *Soil Science* 110:111-118, 1970.
- DANTAS, H.S. Manganês e cátions permutáveis na unidade de Utinga. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 6:27-30, 1971.
- DIEZ, A.L., GRASSI, R.L. & FACCHURETTI, M. Cu, Zn, Mn e Fe em plantas de ajo por espectrofotometria de absorcion atomica. *Agrochimica* XVIII (12)128-133, 1973-1974.
- DOBEREINER, J. & ALVAHYDO, R. Eliminação da toxidez de manganês pela matéria orgânica em solos "gray hidromórfico". *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 1:243-248, 1966.
- EPSTEIN, E. & STOUT, P.R. The micronutrient cations iron, manganese, zinc and copper; their uptake by plants from the adsorbed state. *Soil Science.*, Baltimore, 12(1):47-65, 1951.

- FERNANDES, V.L.B. Avaliação dos teores de Mn total e trocável em alguns solos do estado de S.P. Dissertação apresentada na ESALQ para obtenção do título de "Mestre". 1973.
- FREITAS, L.M.M. & PRATT, P.F. Respostas de três leguminosas a calcário em diversos solos ácidos de S.P. Pesquisa Agropecuária Brasileira 4:89-95, 1969.
- FRANCO, A.A. & DOBEREINER, J. Toxidez de manganês de um solo ácido na simbiose. Pesquisa Agropecuária Brasileira. 6:57 - 66, 1971.
- FUJIMOTO, C.K. & SHERMAN Behavior of Mn in the soil and the Mn cycle. Soil Science. 66:131-145, 1968.
- GOTOH, S. & PATRICK, Jr., W.H. Transformation of Manganese in a waterlogged soil as affected by redox potential and pH. - Soil Amer. Proc. 36:738-741, 1972.
- GRASS, L.B., MAC KENZIE, A.J., MEEK, B.D. & SPENCER, W.F. Manganese and Iron solubility changes as a factor in tile drain clogging. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37:14-21, 1973.
- GUPTA, U.C., CHIPMAN, E.W. & MACKAY, D.C. Influence of manganese and pH on chemical composition bronzing of leaves and yield of carrots grown on acid sphagnum peat soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34:762-764, 1970.
- GUPTA, U.C. Effects of manganese and lime on yield and on the concentrations of Mn, Mo, Cu and Fe in the boot stage. (Tissue of barley). Soil Science 114:131-136, 1972.

- HAMILTON, H.A. Effect of nitro \acute{g} enous and potassic salts with phosphorus, nitrogen, and Mn contents of coats. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30:239-242, 1966.
- HAMMES, J.K. & BERGE, W.C. Extraction and crop removal of manganese from air-dried and moist soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24:361-364, 1960.
- HARMER, P.H. The occurrence and correction of um productive alkaline organic soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 7:378-386, 1942.
- HOROWITZ, A., DANTAS, H.S. Geoqu \acute{m} ica dos elementos menores - nos solos de Pernambuco I. mangan \hat{e} s na zona da Mata e no Sert \tilde{a} o. Pesquisa Agropecu \acute{a} ria Brasileira 1:383-390, 1966.
- JENNY, H. & COWAN, E.W. Utilization of adsorbed ions by plants Science 77:394-396, 1933.
- JONES, L.P. & LEEPER, G.W. Available manganese oxides in neutral and alkaline soils. Plant and Soil 3:154-159, 1951.
- JUSTE, C. Toxic effects of trace elements. Ann. Agron. 21(5): 549-571, 1970.
- KARIM, A.Q.M.B., HUSSARIN, M. & CHOUDHURY, S. Available Mn oxides in neutral and alkaline soils. Plant and Soil 3:154 - 159, 1960.
- KARIM, A.Q.M.B. & DERAZ, O. Effects of micronutrients on the absorption of major elements in mustard. Soil Science. 408 - 412, 1961.

- LAMM, C.G., TJELL, J.C., MOLLER, O. & CHRISTIANSEN, T.F. Quantity-Intensity relationships of phosphorus and Mn as influenced by soil pH. *Acta Agricultura Scandinavica* 19:135-140, 1969.
- LEEPER, G.W. Forms and reaction of manganese in the soil. *Soil Science*. 63:79-94, 1947.
- LEEPER, G.W. & SWABY, R.J. The oxidation of manganous compounds by microorganisms in the soil. *Soil Science* 163-169, 1940.
- LOHMIS, M.P. Manganese toxicity in field and market garden crops. *Plant and Soil* 3:193-222, 1951.
- LUCAS, R.E. & BERNARD, D.K. Climatic and soil conditions promoting micronutrient deficiencies in plants. In *Micronutrients in Agriculture*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., inc. Madison, Wisconsin USA 265-289, 1972.
- MALAVOLTA, E. *Nutrição Mineral de Plantas*. Mimeogr. 205 pg do curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. ESALQ 1970.
- MANDAL, L.N. Transformation of Iron and Manganese in water logged rice soil. *Soil Science* 91:121-126, 1961.
- MC KENZIE, R.M. The manganese oxides in soils. *Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde* 131:221-242, 1972.
- MEEK, B.D., PAGE, A.L. & MARTIN, J.P. The oxidation of divalent manganese under conditions present in tile limes as related to temperature, soil surfaces microorganisms and solution chemical composition. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 37:542-548, 1973

- MOORE, D.P. Mechanisms of micronutrients uptake by plants. In Micronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. of Amer. inc. Madison, Wisconsin USA 171-198, 1972.
- MUMS, D.N., JACOBSON, T.L. & MOORE, D.P. Effect of potassium salts on extractable soil manganese. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35:43-46, 1971.
- NABHAM, H.M. & GOTTENIE, A. Specific effects of salts on the mobility of Fe, Mn, Zn, and Cu in soil and their uptake by corn. Agrochimica XVIII (4) 359-368, 1974.
- OLOMU, M.O., RACZ, G.J. & CHO, C.M. Effect of flooding on the Eh, pH and concentrations of Fe and Mn in several Manitoba. Soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37:220-224, 1973.
- PAIVA NETTO, J.E., CATANI, R.A., QUEIROZ, M.S. & KUPPER, A. - Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do estado de S.P. - Anais da 1ª Reun. Bras. de Ciência do Solo, 88-90, 1950.
- PONNAMPERUMA, F.N., TIANCO, E.M. & LOY, T.A. Ionic strengths¹ of the solutions of flooded soils and other natural aqueous solutions from specific conductance. Soil Science 102:408 - 412, 1966.
- , F.N., LOY, T.A. & TIANCO, E.M. Redox equilibria in flooded soil.II. The Manganese oxide systems. Soil Science - 108:48-57, 1969.
- QUISPEL, A. Measurement of the oxidation-reduction potentials of normal and inundated soils. Soil Science 63:265-275, 1947

- RANDHAWA, N.S., KANWAR, J.S. & NIJHAWAN, S.D. Distribution of different forms of manganese in the Punjab soils. Soil Science 92:106-112, 1961.
- ROBSON, A.D. & LONERAGAN, J.F. Sensitivity of annual Mendicago species to manganese toxicity as affected by calcium and pH. AUST. J. Agric. Res. 21:223-232, 1970.
- SAFO, E.Y. & LOVE, L.E. Manganese status of some fraser valley soils. Canadian Journal of Soil Science 53:95-101, 1973.
- SOUTO, S.M. & DOBEREINER, J. Toxidez de manganês em leguminosas forrageiras tropicais. Pesquisa Agropecuária Brasileira 4:129-138, 1969.
- SRIVASTANA, S.C., AGARWAL, M.P. & JOFRI, S.M. Iron Manganese relationship on chlorotic sugar plants grown on a high lime soil. Soil Science, 102:208-211, 1966.
- TEN KHAK-MUN, A.I. ZBRUYEVA, I. & KAPLINSKAYA, N.A. Conversion of manganese during decomposition of litter from tall herbaceous vegetation on sakhalin. Soviet Soil Science 5: 326-332, 1972.
- THORNE, D.W. Growth and nutrition of tomato plants as influenced by exchangeable sodium, calcium and potassium. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 9:185-189, 1945.
- TISDALE, S.L. & NELSON, W.L. Fertility and Fertilizers. MacMillan Co. U.S.A. 2th ed. 1970.
- WALKER, J.M. & BARBER, S.A. The availability of chelated Mn to millet and its equilibria with other forms of Mn in the soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24:485-488, 1960.

- WALLACE, A., MUELLER, R.T., CHA, J.W. & ALEXANDER, G.V. Soil pH, excess lime, and chelating agent on micronutrients in soy beans and bush beans. *Agronomy Journal* 66:698-700, 1974
- WESTERMANN, D.T., JACKSON, T.L. & MOORE, D.P. Effect of potassium salts on extractable soil manganese. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35:43-46, 1971.
- WHITE, R.P. Effects of lime upon soil and plant manganese levels in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34:625-629, 1970.
- WHITE, R.P., DOLL, E.C. & MILTON, J.R. Growth and manganese uptake by potatoe as related to liminig and acidity of fertilizers bands. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34:268-271, 1970.