

## نقش جزء رس در نگهداشت کربن آلی محلول در خاک

ارژنگ فتحی گردلیدانی<sup>۱\*</sup>، بهروز رحیم زاده<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۰۲ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۰۴

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه تهران

<sup>۲</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه تهران

\*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: arzhangfathi@ut.ac.ir

### چکیده

سه نوع خاک، متفاوت از نظر کانی رس غالب (اسمکتایت، ایلیت و آلوفان) و یک نمونه‌ی کائولن از نظر نگهداشت کربن آلی محلول عصاره گیری شده از ورمی کمپوست مقایسه شدند. نمونه‌ها با محلول حاوی کربن آلی با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در تعادل گذاشته شدند. میزان کربن آلی محلول جذب شده از تفاوت میان میزان کربن آلی اولیه و نهایی نمونه‌ها به دست آمد. ظرفیت جذب نمونه‌ها به طور معنی داری متفاوت بود ( $p < 0.01$ )، به ترتیب ۴۷، ۴۰، ۱۸ و ۷ میلی‌گرم کربن آلی محلول بر گرم رس‌های اسمکتایت، آلوفان، ایلیت و کائولن. نمونه‌ی اسمکتایت به عنوان نمونه‌ی برتر در جذب کربن آلی محلول شناسایی شد که این امر نشان می‌دهد رس‌های لایه لایه احتمالاً ظرفیت نگهداری کربن آلی محلول بیشتری را دارا هستند.

واژه‌های کلیدی: آلوفان، اسمکتایت، ایلیت، کائولن، کربن آلی محلول

## The Role of Clay Fraction in Retention of Dissolved Organic Carbon in soil

A Fathi Gerdelidani<sup>1\*</sup>, B Rahimzadeh<sup>2</sup>

Received: 24 August 2015 Accepted: 25 October 2016

1- Ph.D. Student, Dep. of Soil Sciences and Engineering, University of Tehran, Iran

2- M.Sc. Gradaute Dep. of Soil Sciences and Engineering, University of Tehran, Iran

\*Corresponding Author, Email: arzhangfathi@ut.ac.ir

### Abstract

Three types of soil, differing in their dominant clay mineral (smectite, illite and allophane) and a kaolin samples were compared for retention of dissolved organic carbon (DOC) extracted from vermicompost. The samples were equilibrated with DOC solution (carbon content 200 mg.l<sup>-1</sup>). The amount of retained DOC was calculated from the difference between the initial and final OC contents. The retention capacity was significantly different among the samples ( $p < 0.01$ ), being 47, 40, 18, 7 mg adsorbed dissolved organic carbon/g clay respectively for smectite, allophane, illite and kaolin samples. The Smectite sample was recognized as superior one in dissolved organic carbon retention, suggesting that the layered clay minerals possibly had more capacity for DOC retention.

**Keywords:** allophane, dissolved organic carbon, illite, kaolin, smectite

### مقدمه

اجزایی است که در اصطلاح رایج هیومیک اسید و فولویک اسید نامیده می‌شوند (رایس ۲۰۰۲). قسمتی از ماده آلی (از هر سه منبع مذکور اعم از هوموس، مواد خام با منشا گیاهی و جانوری و مواد متحرک آلی) می‌تواند در آب انحلال یابد و به بخش کوچکتر از ۰/۴۵ میکرومتر آن ماده آلی محلول در آب (DOM<sup>۱</sup>) گفته می‌شود (سعیدی ۲۰۱۲). این بخش شامل ترکیبات ناهمگون شیمیایی مشتق شده از ترکیبات آلی بوده (برون و همکاران ۲۰۰۴) و حدود ۴۰ تا ۹۰ درصد آن شامل ترکیبات هیومیک می‌باشد (دولیا و همکاران ۲۰۰۹). ساختمان شیمیایی و فاکتورهای بیوشیمیایی اساسی DOM هنوز به درستی شناخته نشده است و دیدگاه محققان درباره‌ی ویژگی‌های این مواد (از قبیل وزن مولکولی، میل به جذب بر سطوح معدنی، حلالیت و غیره) متفاوت می‌باشد. برای مثال برخی فولویک اسید را فراوان‌ترین فرم DOM عنوان کرده و آن را عمدتاً شامل ترکیباتی با وزن مولکولی نسبتاً بالا و محلول در

عبارت "ماده آلی خاک" یا SOM<sup>۱</sup> یک مفهوم قابل تعریف نبوده (رایس و همکاران ۲۰۰۲) و به کلیه ترکیبات آلی خاک اعم از بافت‌های گیاهی و جانوری تجزیه نشده، محصولات تجزیه‌ی ناقص آن‌ها و توده‌ی زنده‌ی خاک، مواد آلی قابل انحلال در آب و مواد تثبیت شده‌ی آلی (هوموس) اطلاق می‌شود (استیوسون ۱۹۹۴). منابع ماده آلی در خاک<sup>۲</sup> به سه بخش منابع فعال<sup>۳</sup>، کند<sup>۴</sup> و پایدار<sup>۵</sup> تقسیم می‌شوند. منبع فعال حدود ۵٪ از کل ماده آلی خاک را تشکیل داده و شامل زیست‌توده‌ی میکروبی و ترکیبات آلی متحرک می‌باشد. منبع کند بین ۲۰ تا ۴۰ درصد ماده آلی خاک را تشکیل می‌دهد و ترکیبات مغذی گیاهی که مستعد معدنی شدن هستند را شامل می‌شود. منبع پایدار یا هوموس بین ۶۰ تا ۷۰ درصد ماده آلی خاک را تشکیل داده و شامل

<sup>1</sup> - Soil Organic Matter

<sup>2</sup> - Organic matter pools

<sup>3</sup> - The active pool

<sup>4</sup> - The slow pool

<sup>5</sup> - The recalcitrant pool

<sup>6</sup> - Dissolved Organic Matter

مطلوب در یک خاک (خاکدانه، تهویه، نفوذپذیری) نمی‌باشند و ایجاد این شرایط منوط به برهمکنش میان این دو بخش است. کانی‌های رسی به دلیل برخورداری از سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، نقش مهمی در ایجاد اشکال پایدار با ماده آلی و تشکیل خاکدانه ایفا می‌کنند (دنف و سیکس ۲۰۰۵). این عمل از طریق ایجاد پیوند با مولکول‌های آلی و غیر قابل دسترس شدن این مواد برای میکروارگانیسم‌ها صورت می‌گیرد (پرونک و همکاران ۲۰۱۲). این برهمکنش‌ها با کمک کاتیون‌هایی از قبیل آهن، باریم، کلسیم، روی، آلومینیوم و مس انجام می‌شود (تنگ ۱۹۷۶) و انواع آن شامل پیوند هیدروژنی، تبادل کاتیونی، پروتونه شدن، پل کاتیونی، تبادل لیگاندی (کورنچو و هرموسین ۱۹۹۶)، نیروهای واندروالس (استیوسون ۱۹۹۴) و تبادل آنیونی (تنگ ۱۹۸۰) می‌باشد.

تثبیت ماده آلی در خاک علاوه بر اثرات فوق الذکر دارای تاثیرات زیست محیطی کلان از جمله کنترل انتشار گاز گلخانه‌ای CO<sub>2</sub> و جلوگیری از تغییرات اقلیمی نامطلوب می‌باشد (قوم و همکاران ۲۰۱۲). DOM از نقطه نظر آلاینده‌گی نیز حائز اهمیت بوده و در سال‌های اخیر افزایش این مواد در منابع آبی آمریکای شمالی و اروپا مشاهده شده است (پریستون و همکاران ۲۰۱۱). بنابراین شناخت راه‌های بالقوه‌ی تثبیت این مواد و نیز شناخت جاذب‌های مناسب برای پالایش آن‌ها (از منابع آبی) حائز ارزش می‌باشد. در تحقیقات پیشین میزان جذب، نوع برهمکنش‌ها، نوع مواد جذب شده و عوامل موثر بر جذب عمدتاً بر یک نوع رس مورد بررسی قرار می‌گرفتند. مقایسه‌ی میزان جذب توسط کانی‌های مختلف (بویره مواد آمورف آتشفشانی) کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در پژوهش‌های پیشین نقش ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه، درصد رس و pH سوسپانسیون تعادلی از جمله عوامل موثر بر میزان توان خاک در نگهداشت کربن آلی محلول عنوان شده است (وانگ ۲۰۱۲). افزایش سه مورد نخست (کاهله

pH خنثی عنوان کرده‌اند (رایس ۲۰۰۲). در حالی که برخی فرم غالب DOM را دارای ساختاری با غالبیت آروماتیک و وزن مولکولی نسبتاً کم (۷۸۰ الی ۱۰۵۰ گرم بر مول) عنوان کرده‌اند (دیتمار و کاتنر ۲۰۰۳). بخش اعظم DOM را کربن آلی محلول (DOC<sup>۷</sup>) تشکیل می‌دهد. در مورد حلالیت این مواد نیز اتفاق نظر چندانی وجود ندارد. برای مثال در مورد حلالیت اسیدهای آلی، پژوهشگران عمدتاً هیومیک اسید، فولویک اسید و هیومین را به ترتیب به صورت بخش‌های محلول در قلیا و نامحلول در اسید، محلول در اسید و قلیا، و نامحلول در اسید و قلیا تعریف می‌کنند (سلمان و همکاران ۲۰۰۷) درحالی‌که در مورد میزان انحلال هیومیک اسید در آب اتفاق نظر گذشته وجود ندارد. به گونه‌ای که از دیدگاه برخی پژوهشگران هیومیک اسید در آب نامحلول می‌باشد (اشنیتزر ۱۹۹۱)، درحالی که برخی هیومیک اسید و فولویک اسید را بخشی از محلول خاک می‌دانند (ون زومرن و کومانز ۲۰۰۷). همچنین عنوان شده که هیومیک اسید تنها در pH های بالاتر از ۶/۵ در آب حل می‌شود (اشنیتزر و خان ۱۹۷۵) در حالی که از دیدگاه برخی دیگر در pH های بالاتر از ۲ هیومیک اسید محلول در آب می‌باشد (پتیت ۲۰۰۴).

اصطلاح کانی‌های رسی عمدتاً برای نشان دادن خانواده‌ی از آلومینوسیلیکات‌های آبدار یا فیلسیلیکات‌ها به کار می‌رود که در طبیعت عمدتاً در ابعاد زیر ۲ میکرون یافت می‌شوند. این مواد به عنوان عوامل اصلی در تعیین رفتارهای فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و کلاً هویت خاک شناخته می‌شوند. از آنجایی که بخش آلی خاک دارای پایداری نسبی کمتر نسبت به بخش معدنی می‌باشد، بقای آن منوط به برقراری ارتباط با بخش معدنی و ایجاد اشکال نیمه پایدار و پایدار در خاک است. هیچ یک از دو بخش آلی و معدنی مذکور به تنهایی قادر به ایجاد پدیده‌های

بالا بودند (حدود ۵۰ دسی زمینس بر متر) مورد آبخوبی قرار گرفتند. در نتیجه قدرت یونی نهایی سه نمونه خاک و نمونه کائولن با تغییراتی محدود و تقریباً مشابه یکدیگر تثبیت شد (جدول ۱).

به منظور شناسایی مینرالوژی نمونه‌های خاک، از نمونه‌های مذکور پراش پرتو X (X-ray Diffraction) بعمل آمد. به علاوه این نمونه‌ها از لحاظ ویژگی‌هایی که می‌تواند مشخصه‌ی برخی مینرالوژی‌ها باشد (نسبت CEC به رس، CCE، نخیره‌ی فسفر و آلومینیوم به اضافه‌ی نصف آهن اگزالات) مورد مقایسه قرار گرفتند. مراحل بعدی پژوهش پس از تایید مینرالوژی مورد نظر در هریک از نمونه‌ها ادامه یافت.

ورمی‌کمپوست مورد استفاده از ایستگاه تولید ورمی‌کمپوست پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران تهیه شد. سپس برخی ویژگی‌های شیمیایی آن از جمله قابلیت هدایت الکتریکی و pH در عصاره ۱ به ۵ ورمی‌کمپوست به آب مقطر (هس ۱۹۷۱)، درصد کربن آلی به روش اکسیداسیون تر (والکلی و بلک ۱۹۳۴)، درصد نیتروژن کل با استفاده از روش کلدال (برمر و مالونسی ۱۹۸۲) و فسفر کل به روش هضم خشک در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد (جدول ۲). برای تهیه‌ی کربن آلی محلول از ورمی‌کمپوست، ابتدا در دستگاه اتوکلاو استریل و سپس با نسبت ۱:۵ با آب در تعادل نگهداری گردید و پس از مدت پنج روز عصاره‌گیری شد (اورن و چفتز ۲۰۱۲). کربن آلی محلول در آب یکی از منابع تامین انرژی میکروارگانیسم‌های خاک بوده و به این علت در معرض تجزیه می‌باشد (دونگیت و همکاران ۲۰۱۳). برای جلوگیری از این مساله و حفظ کربن آلی محلول از تخریب توسط میکروارگانیسم‌ها از تیمول استفاده شد (جی و همکاران ۲۰۰۵). پس از گذر زمان مذکور به منظور جداسازی جزء آلی غیر محلول از فیلتر ۰/۴۵ میکرون استفاده شد (اورن و چفتز ۲۰۱۲) و محتوای کربن آلی محلول حاصله با دستگاه آنالیز

(۲۰۰۴) و (وانگ ۲۰۱۲) و کاهش pH (وانگ ۲۰۱۲) باعث جذب بیشتر کربن آلی بر سطوح رس و نهایتاً افزایش نگهداشت آن در خاک خواهد شد. مقایسه‌ی نگهداشت مواد آلی محلول توسط کانی‌های رسی مختلف در پژوهش‌های پیشین نیز این نتیجه را تایید کرده و رس‌های با فعالیت زیاد (اسمکتایت)، متوسط (ایلیت) و کم (کائولینیت) را به ترتیب دارای توان بالا، متوسط و اندک در نگهداشت مواد آلی محلول شناسایی می‌کند (سایدی ۲۰۱۳). با توجه به تفاوت کانی‌های رسی از نظر ویژگی‌های موثر بر جذب مواد آلی محلول، این پژوهش در ادامه‌ی پژوهش‌های پیشین، جذب DOC بر خاک‌های با جزء رس غالب اسمکتایت، آلفان، ایلیت و کائولن را بررسی کرده و هدف از آن مقایسه‌ی توانایی رس‌های مختلف در جذب DOC و معرفی کانی رسی برتر از این نظر می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش سه نمونه خاک با غالبیت رس‌های اسمکتایت، آلفان، ایلیت از طریق نمونه برداری صحرائی از منطقه هشتگرد، دامنه‌های البرز جنوبی و گنبد در استان گلستان (به ترتیب) تهیه و یک نمونه‌ی کائولن از شرکت کائولن شرق تهران تهیه شد. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مانند بافت خاک به روش هیدرومتری (گی و بادر ۱۹۸۶)، قابلیت هدایت الکتریکی و pH در عصاره‌ی ۱:۱ خاک به آب، کربنات کلسیم معادل به روش کلسیمتری (نلسون ۱۹۸۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جایگزینی با استات آمونیوم (چاپمن ۱۹۶۵) و آهن قابل استخراج با سترات-دی تیونات (هولمگرن ۱۹۶۷) بوسیله‌ی دستگاه جذب اتمی مدل شیماتزو<sup>۱</sup> AA 670 تعیین شد. با توجه به نقش قدرت یونی و pH در برهمکنش‌های بخش آلی و معدنی، نمونه‌های ایلیتی و آلفانی که دارای شوری

1. Shimadzu Atomic Absorption -670

کربن بر لیتر) از دهانه‌ی ستون‌ها بر روی نمونه‌های خاک ریخته شد، طوریکه روی هر ستون به ارتفاع ۳ سانتی‌متر محلول قرار داشت و به محلول فرصت داده می‌شد تا به طور کامل به خاک نفوذ کرده و از ستون عبور کند. سپس هر ۶ ساعت یک بار غلظت کربن آلی محلول خروجی اندازه‌گیری می‌شد. عمل عبور محلول حاوی مواد آلی تا زمان تعادل کامل که علامت آن برابر شدن غلظت محلول ورودی با زه آب خروجی است، انجام شد و حجم آن برای هر نمونه‌ی خاک ثبت گردید. به ستون‌های شاهد هر نمونه‌ی خاک و نمونه کائولن نیز حجمی برابر با حجم محلول DOC عبور کرده تا رسیدن به تعادل، آب مقطر اضافه گردید. غلظت محلول ورودی و خروجی با تیتراسیون مورد کنترل قرار می‌گرفت (والکلی و بلک ۱۹۳۴). سپس ستون‌ها با فواصل ۵ سانتیمتری برش داده شد و میزان کربن آلی محلول برش‌های مختلف هر یک از ستون‌های خاک به روش اکسیداسیون با دی کرومات اندازه‌گیری شد (پیزاقلو ۲۰۰۶). کربن آلی موجود در تیمارهای شاهد از کربن آلی نمونه‌های تیمار شده با محلول DOC تفریق شده و حاصل آن میزان کربن آلی جذب شده در نمونه‌های خاک در نظر گرفته شد. حجم محلول باقیمانده در ستون‌ها با توجه به مشخص بودن درصد اشباع هر خاک تخمین زده شد و حجم آن در غلظت کربن آلی ورودی ضرب گردید تا جرم کربن آلی محلول باقیمانده در منافذ بدست آید. این مقدار از عدد کربن آلی جذب شده در هر خاک کسر شد. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SAS، مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۱ و ۵ درصد انجام و برای رسم نمودارها از برنامه اکسل استفاده شد.

عنصری CHNS قرائت شد. غلظت محلول حاوی کربن آلی ۱۴۰۶ میلی‌گرم کربن بر لیتر قرائت شد. این عصاره‌ی غلیظ با نسبت ۱:۷ (یک واحد عصاره و ۶ واحد آب مقطر) با آب مقطر مخلوط شده تا عصاره‌ی رقیق محتوی کربن آلی محلول با غلظت تقریبی ۲۰۰ میلی‌گرم کربن بر لیتر به دست آید (سعیدی و همکاران ۲۰۱۳). عصاره‌ی رقیق تهیه شده در دمای ۴ درجه‌ی سیلسیوس نگهداری شد (اورن و چفتز ۲۰۱۲). برای بررسی تاثیر pH بر میزان جذب کربن آلی توسط رس-های دارای بار ثابت و وابسته به pH عصاره‌ی مذکور در دو pH متفاوت به کار گرفته شد: pH طبیعی عصاره‌ی ورمی کمپوست که حدود ۷/۵ قرائت شد و نیز pH=۶ که برای مطالعه‌ی اثر محیط اسیدی بر جذب DOC در نظر گرفته شد (سعیدی و همکاران ۲۰۱۳). در محلول دارای pH=۶ از اسید استیک برای کاهش و تثبیت pH استفاده شد (سیمارد ۱۹۹۳، بهشتی فر و شریعتی ۱۳۹۴).

برای انجام برهمکنش کربن آلی محلول با نمونه‌های مختلف خاک و مشاهده‌ی تغییرات غلظت و نوع ماده‌ی آلی جذب شده، لوله‌های پی وی سی به قطر ۴ و طول ۳۰ سانتیمتر تهیه شد. سپس مقدار مساوی وزنی از سه نمونه خاک اسمکتیتی، ایلاتی، آلوپانی و یک نمونه کائولن در شش تکرار به میزان ۲۰۰ گرم به درون لوله‌ها اضافه گردید. این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گردید. تکرارهای هر خاک و نمونه کائولن شامل سه تکرار برای نمونه‌ی شاهد با ورودی آب مقطر و سه تکرار برای نمونه‌ی اصلی با ورودی محلول DOC بود. این عمل برای هر دو تیمار دارای pH های ۶ و ۷/۵ بصورت جداگانه انجام شد و جمعا ۴۸ ستون تهیه گردید. محلول رقیق (غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک و کائولن.

EC(ds.m <sup>-1</sup> )	pH	CEC (Cmolc.Kg <sup>-1</sup> Soil)	clay (%)*	Fed (g.Kg <sup>-1</sup> )**	OM (%)	CCE (%)	CEC. %clay <sup>-1</sup>	نمونه‌های خاک و کائولن
۱/۰۹	۸/۱۳	۲۲/۴۷	۲۷/۵	۱۶/۱۲	۰/۸۳	۳۵/۹	۰/۸۱	اسمکتایتی
۱/۰۱	۸/۳۳	۱۳/۶	۲۷/۱	۵/۹۶	۱/۶۷	۸/۲۷	۰/۴۸	ایلاتی
۱/۴۷	۸/۱۴	۸/۲۲	۱۰/۶	۴/۵۹	۳/۱۷	۲/۷۶	۰/۷۷	آلوفانی
۲/۶	۸/۲۸	۷/۶۴	۲۸/۷	۱/۴	۰	۴/۶۵	۰/۲۶	کائولن

\*میزان رس پس از کسر میزان کربنات‌ها از جزء رس کل (ژو و لی ۲۰۰۱)

\*\* گرم آهن قابل استخراج با سیترات دی تیونات در کیلوگرم خاک

جدول ۲- برخی خصوصیات شیمیایی و رمی کمپوست مورد استفاده در این آزمایش.

مقدار	واحد	خصوصیت
۷/۵	-	pH
۶/۵	(dS.m <sup>-1</sup> )	EC
۱/۲	(%)	نیتروژن کل
۰/۸	(%)	فسفر کل
۲۶/۳	(%)	کربن آلی
۲۱/۹	-	نسبت C/N

## نتایج و بحث

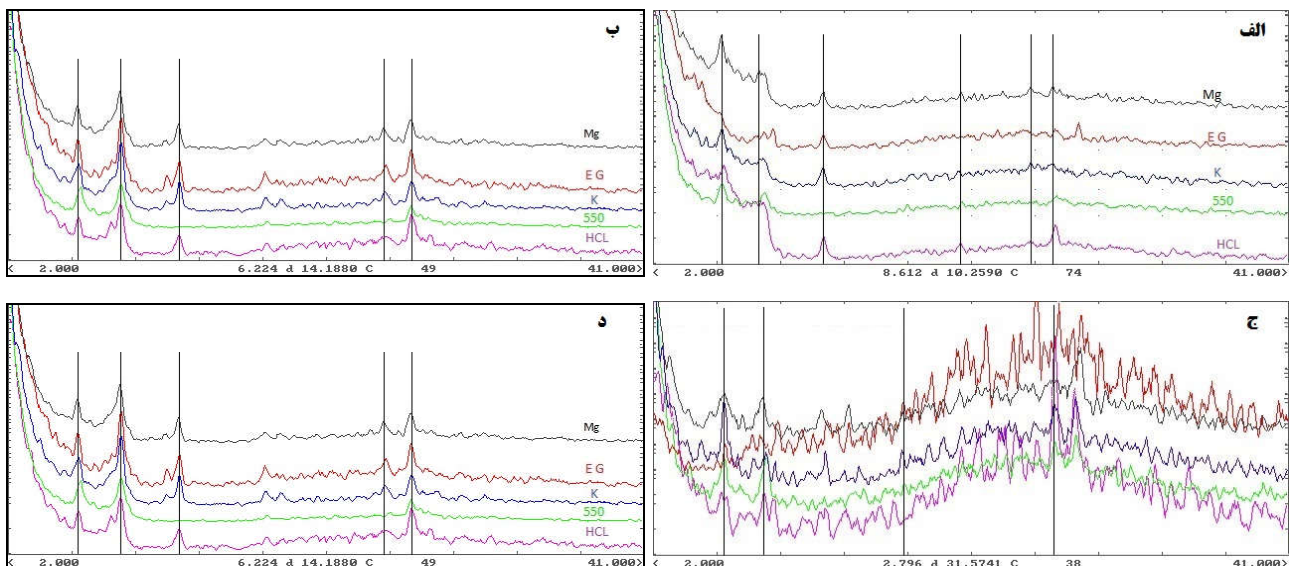
## مینرالوژی خاکها

مطالعه مینرالوژی نمونه‌های تهیه شده، حضور کانی‌های رسی مورد نظر را در نمونه‌های خاک اثبات می‌نماید. در نمونه‌ی اسمکتایتی وجود پیک واضح ۱۴ آنگستروم و نیز پیک‌های ۳/۵ و ۷ آنگستروم در تیمار منیزیم حاکی از حضور کانی‌های ۱۴ آنگسترومی خانواده‌های اسمکتایت، کلریت و ورمیکولیت بوده و کاهش پیک ۱۴ آنگستروم و پدیدار شدن پیک ۱۸ آنگسترومی در تیمار منیزیم گلیسرول موید وجود کانی‌های خانواده‌ی اسمکتایت در این نمونه می‌باشد (شکل ۱). تطبیق نتایج فوق با اطلاعات حاصل از مطالعات خصوصیات فیزیکی شیمیایی مانند نسبت CEC به درصد رس (خالص) بالا به میزان ۰/۸۱ و مواد مادری حاوی کربنات زیاد موید غالبیت کانی‌های خانواده اسمکتایت در این نمونه می‌باشد. منابع علمی متعددی تشکیل و پایداری کانی‌های خانواده‌ی اسمکتایت را در مواد مادری حاوی کربنات زیاد

گزارش نموده‌اند (خرمالی و ابطی ۲۰۰۳). در خاک با غالبیت رس ایلات حضور پیک واضح ۱۰ آنگستروم و نیز پیک‌های ۳/۳ و ۵ آنگستروم در تیمار منیزیم که تقریباً در همه‌ی تیمارهای دیگر ثابت باقی مانده است (شکل ۱) و همچنین در نظر گرفتن CEC و نسبت CEC به درصد رس (جدول ۱) غالبیت کانی ایلات در این نمونه را نشان می‌دهد (کلیدهای طبقه بندی خاک ۲۰۱۴). در خاک با غالبیت رس آلوفان میزان آلومینیوم به اضافه‌ی نصف آهن اگزالات بیش از ۰/۴ برآورد شد. مقدار شیشه‌ی آتشفشانی با توجه به مشاهدات میکروسکوپی بیش از ۵ درصد بود. ضمناً حاصل‌ضرب آلومینیوم به اضافه‌ی نصف آهن اگزالات در عدد ۱۵/۶۲۵ به اضافه‌ی درصد شیشه‌ی آتشفشانی بیش از عدد ۳۶/۲۵ برآورد گردید و نتیجه گرفته شد که نمونه‌های مذکور شرایط لازم برای خاک اندیک را دارا می‌باشند (کلیدهای طبقه بندی خاک ۲۰۱۴). در نمونه با غالبیت کائولن عدم وجود پیک مشخص در محدوده‌ی ۱۴ آنگستروم و ۱۰ آنگستروم در تیمار منیزیم و سایر

این نمونه محدود می‌باشد. نتایج بدست آمده از مطالعات کانی شناسی دامنه‌ی تغییرات مورد نیاز برای انجام این مطالعه را پوشش داده و خصوصیات متفاوتی را از نظر کانی شناسی برای بررسی برهمکنش با ماده آلی تامین می‌نماید. همانگونه که مشخص گردید نمونه‌های رس با غالبیت اسمکتایت، ایلیت، آلفان و کلریت و کائولن گسترده‌ی وسیعی از خاک‌ها را دربر می‌گیرند و نتایج حاصل از این مطالعه برای بسیاری از خاک‌ها قابل تعمیم خواهد بود.

تیمارهای اعمال شده و وجود پیک قوی ۷/۱۶ آنگستروم در تیمارهای پتاسیم، منیزیم، منیزیم گلیسرول و اسید کلریدریک و نیز حذف آن در تیمار پتاسیم حرارت حاکی از وجود کانی‌های گروه کائولن در نمونه است. با توجه به دیفراکتوگرام حاصله از این نمونه (شکل ۱) و همچنین CEC و نسبت CEC به درصد رس می‌توان نتیجه گرفت که کانی کائولن در نمونه‌ی مورد مطالعه غالب می‌باشد. با توجه به اینکه نمونه مورد مطالعه از رس کائولن مورد استفاده در صنایع چینی و سرامیک تهیه شده بود سایر اطلاعات در مورد



شکل ۱- دیگرام XRD نمونه‌ها؛ (الف) اسمکتایت، (ب) ایلیت، (ج) آلفان و (د) کائولن.

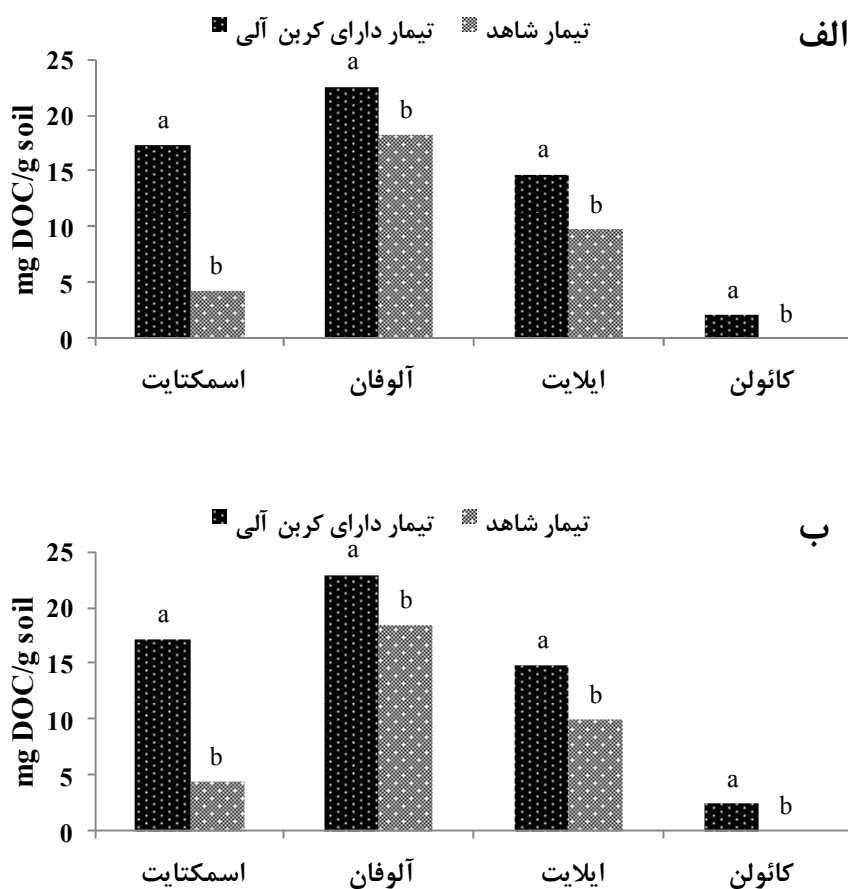
این وضعیت به تعادل رسیدن خاک با محلول حاوی DOC را اثبات می‌نماید. بنابراین استفاده از نمونه‌ها برای مقایسه‌ی آماری قابل اعتماد خواهد بود و این نمونه‌ها مبنای بررسی‌های بعدی می‌باشند. در همه‌ی تیمارها، بین میزان کربن آلی موجود در نمونه‌های تیمار شده با DOC و کربن آلی موجود در نمونه‌های شاهد اختلاف معنی‌دار وجود دارد ( $p < 0.01$ ) (شکل ۲). این امر جذب شدن بخشی از کربن آلی توسط ذرات خاک را اثبات می‌نماید. میزان جذب در نمونه‌های خاک

#### تغییرات کربن آلی نمونه‌ها

بیشترین میزان جذب کربن آلی محلول در نمونه‌ی اسمکتایتی مشاهده شد. نتایج بررسی جذب کربن آلی در طول ستون‌های خاک نشان می‌دهد که در هیچ یک از ستون‌های خاک بین برش‌های مختلف تفاوت معنی‌دار وجود ندارد. بدین معنی که پس از انجام جذب حداکثر (برابر شدن غلظت DOC در محلول ورودی و زه آب خروجی از ستون) میزان کربن آلی جذب شده در طول ستون در تمام تیمارهای خاک یکسان می‌باشد.

pH می‌باشد (شکل ۲). این مشاهده بیانگر این مطلب است که در همه‌ی نمونه‌ها حتی نمونه‌ی کائولن (دارای بار وابسته به pH قابل ملاحظه) تاثیر تفاوت pH محلول حاوی مواد آلی بر میزان جذب DOC توسط نمونه‌ها قابل ملاحظه نمی‌باشد.

به صورت نمونه‌ی اسمکتایتی < ایلاتی < آلوپانی < کائولن می‌باشد (شکل ۳). همچنین مقایسه‌های آماری انجام شده میان میزان کربن آلی جذب شده در pH های اسیدی (۶) و خنثی (۷/۵) مورد استفاده نشان دهنده‌ی عدم وجود تفاوت معنی‌دار در میزان جذب بین این دو



شکل ۲- الف) میزان کربن آلی محلول نمونه‌ها در تیمار DOC و تیمار شاهد در pH=۶ (اسیدی) و ب) pH=۷,۵ (طبیعی) عصاره). حروف متفاوت نشان دهنده‌ی تفاوت معنی‌دار آماری می‌باشد ( $p < 0.01$ ).

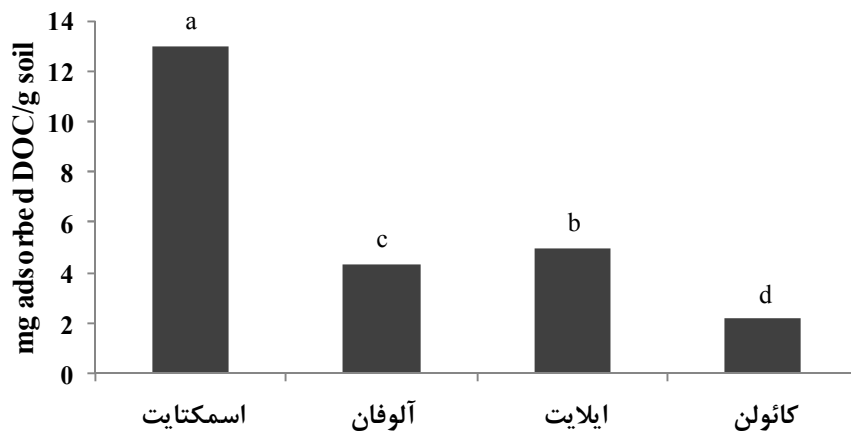
درصد رس یا بافت خاک (ماوی و همکاران ۲۰۱۲) و نیز کربن آلی اولیه‌ی خاک (جاگاداما و همکاران ۲۰۱۴) از مهمترین عوامل موثر در میزان جذب کربن آلی بر سطوح ذرات رس هستند. در این بین تاثیر میزان اکسیدهای آهن (آهن متبلور) از سایر عوامل بارزتر بوده تا آنجا که در بسیاری از پژوهش‌ها به عنوان مهمترین عامل جذب کربن آلی محلول در خاک معرفی

#### جذب کربن آلی نمونه‌ها

میزان جذب کربن آلی در تیمارهای چهارگانه‌ی موجود در مقایسه با یکدیگر دارای تفاوت معنی‌دار بود ( $p < 0.01$ ) (شکل ۳). طبق مشاهدات بسیاری از پژوهشگران فاکتورهایی از قبیل میزان آهن قابل استخراج با دی تیونات (اورن و چفتز ۲۰۱۲)، سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی (کاهله و همکاران ۲۰۰۴)،



هستیم (جدول ۱). با توجه به عوامل مذکور در این خاک، میزان جذب پایین‌تر نسبت به نمونه‌ی اسمکتایتی و میزان جذب بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها قابل توجیه می‌باشد (شکل ۳). در نمونه‌های آلفانی و کائولن شاهد میزان جذب پایین‌تر هستیم (شکل ۳). میزان بالاتر ظرفیت تبادل کاتیونی و آهن قابل استخراج با دی تیونات در نمونه‌ی آلفانی احتمالاً دلیلی بر جذب بالاتر DOC در آن نسبت به نمونه‌ی کائولن می‌باشد (شکل ۳). ترتیب مشاهده شده در فرایند جذب DOC بر نمونه‌های خاک و نمونه کائولن بصورت خاک‌های با غالبیت اسمکتایت < ایلیت < آلفان < نمونه کائولن می‌باشد.



شکل ۳- میزان جذب DOC توسط نمونه‌های خاک در pH=6. حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی‌دار آماری می‌باشد ( $p < 0.01$ ).

دهد (شکل ۴). این رس احتمالاً به سبب برخورداری از صفحات قابل انبساط و سطح ویژه‌ی خارجی و داخلی زیاد قادر به جذب مقادیر بیشتر کربن آلی نسبت به سایر کانی‌ها می‌باشد. بعلاوه دلایل ذکر شده بخش قبل نیز در جذب بیشتر DOC توسط رس اسمکتایتی حائز اهمیت می‌باشند. در حالی که برخلاف نتایج مشاهده شده در بخش قبل، توان رس آلفانی در نگهداشت کربن آلی بیش از رس ایلیتی بدست آمده است. این مساله به دلیل تفاوت میزان رس این دو نمونه می‌باشد. رس در نمونه‌ی آلفانی و ایلیتی به ترتیب ۱۳ و ۳۵

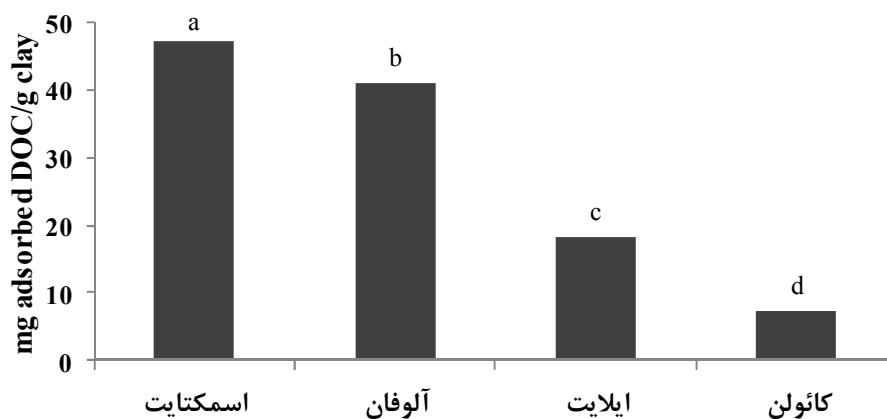
شده است (کاهله و همکاران ۲۰۰۴). به گونه‌ای که اورن و چفتز (۲۰۱۲) توان کانی‌های ایلیت و کائولینیت در جذب DOC را تنها در حد ۵ درصد از توان جذبی اکسیدهای فلزی از جمله اکسید آهن عنوان کردند. در نمونه‌ی خاک با غالبیت کانی اسمکتایت میزان آهن قابل استخراج با دی تیونات، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد رس در مقایسه با سایر نمونه‌ها به میزان قابل ملاحظه‌ای بالاتر بوده است (جدول ۱). بنابراین بالاتر بودن میزان جذب در این نمونه از این منظر قابل توجیه می‌باشد. در نمونه‌ی خاک با غالبیت کانی ایلیت شاهد رتبه‌ی دوم در میزان آهن قابل استخراج با دی تیونات، کربن آلی اولیه، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد رس

#### جذب کربن آلی جزء رس نمونه‌ها

نتیجه‌ی فوق‌الذکر به سبب تفاوت نمونه‌ها از نظر درصد رس نمی‌تواند بیانگر توان کانی‌های رس در جذب کربن آلی باشد. بنابراین میزان جذب DOC جزء رس از تقسیم مقدار DOC جذب شده در واحد جرم خاک بر میزان رس موجود در آن واحد جرم یافت شده و بر حسب میلی‌گرم DOC جذب شده در گرم رس خالص گزارش شده است. در این بخش نیز همچنان شاهد هستیم که رس اسمکتایتی بیشینه‌ی میزان جذب DOC (۴۷ میلی‌گرم کربن آلی بر گرم رس) را نشان می‌-

یافته‌های باسیل-دولسچ و همکاران (۲۰۰۵)، مواد بی‌شکل از قبیل پروتوایموجلولیت و آلفان به سبب برخورداری از سطح ویژه بالا (۷۰۰ متر مربع بر گرم) قادر به جذب و نگهداری مقادیر بالایی از کربن آلی هستند. در مقابل رس‌های ایلیت و کائولن به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی پایین، فقدان سطوح درونی، سطح ویژه کم و نیز اکسیدهای آهن پایین‌تر (جدول ۱) در رتبه‌های بعدی جذب DOC قرار می‌گیرند (شکل ۴). توان جذب DOC در جزء رسی نمونه‌های مورد آزمایش به صورت اسمکتایت < آلفان < ایلیت < کائولن می‌باشد (شکل ۴).

درصد بوده و مقایسه‌ی این دو خاک به دلیل تفاوت قابل ملاحظه در میزان رس نتیجه‌ی صحیحی از توان جذبی این دو کانی را نشان نمی‌دهد. پس از تقسیم میزان کربن آلی جذب شده بر میزان رس که تفاوت نمونه‌ها را از نظر درصد رس از بین می‌برد، تصویری دقیق‌تر از توان رس‌های آلفانی و ایلیتی به دست آمده است (شکل ۴). مطابق با یافته‌های پژوهشگران، رس‌های آلفانی به دلیل برخورداری از اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم و برقراری تبادل لیگاندی با مولکول‌های آلی دارای ظرفیت بالایی برای نگهداری از این مواد (۴۰ میلی‌گرم کربن بر گرم رس) می‌باشند (بورمان و همکاران ۲۰۰۷). همچنین مطابق با



شکل ۴- میزان جذب DOC توسط بخش رسی هر نمونه‌ی خاک در pH=6. حروف متفاوت نشان دهنده‌ی تفاوت معنی‌دار آماری می‌باشد ( $p < 0.01$ ).

سطوح کانی‌های رسی بویژه در کانی‌های دارای بار وابسته به pH می‌باشد (آیمین و همکاران ۲۰۰۸، وانگ و همکاران ۲۰۱۲). بلکه باید عوامل دیگری را موثر در این نتیجه دانست. احتمالاً مهمترین عامل بروز این نتیجه حتی در نمونه کائولن میزان بالای کربنات‌ها می‌باشد. کربنات کلسیم معادل حتی در مقادیر نسبتاً کم می‌تواند به عنوان بافر کننده در خاک عمل کرده و از تغییرات pH جلوگیری کند (باچه ۱۹۸۴). بنابراین گمان می‌رود که کربنات موجود در نمونه‌ها مانع از تغییر pH خاک

#### تغییرات جذب کربن آلی نسبت به pH

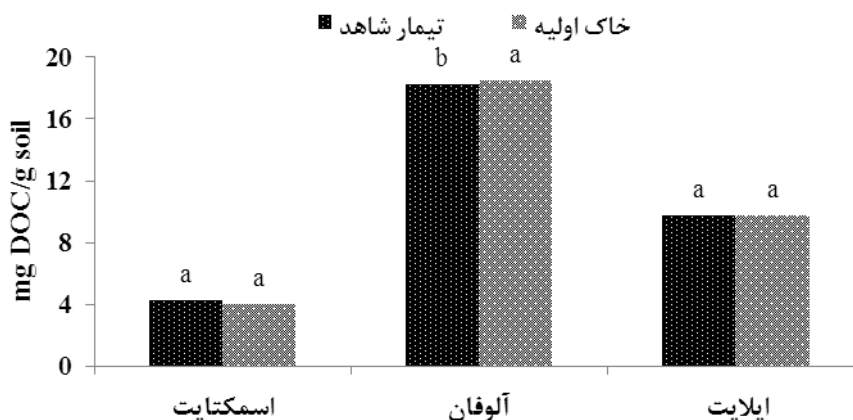
اثر pH در جذب DOC به ذرات خاک در نمونه‌های تیمار شده با محلول دارای pH=۶ در مقایسه با نمونه‌های تیمار شده با محلول دارای pH=۷/۵ تفاوت معنی‌دار نشان نداد. این نتیجه بدین معنی نیست که pH محلول حاوی مواد آلی پارامتری موثر بر میزان جذب کربن آلی محلول بر سطح و درون ذرات رسی نمی‌باشد. بلکه طبق مشاهدات قریب به اتفاق پژوهشگران pH از عوامل کلیدی در تعیین میزان جذب کربن آلی بر

می‌باشد. با توجه به نقش رس در نگهداشت بین ۵۰ تا ۹۸ درصد کربن آلی خاک (گرینلند ۱۹۶۵) می‌توان گفت که به دلیل وجود میزان پایین رس در این نمونه، نگهداشت کربن آلی در آن به طور ضعیف صورت می‌گیرد. این مساله احتمالا باعث واجذب آسان‌تر کربن آلی نسبت به سایر نمونه‌ها در اثر عبور آب مقطر شده است (ماوی و همکاران ۲۰۱۲). بعلاوه در این خاک به دلیل رس پایین‌تر احتمالا شستشوی کاتیون‌ها و آنیون‌ها از طول ستون خاک به آسانی صورت پذیرفته و در نتیجه قدرت یونی و کاتیون‌های چند ظرفیتی که از عوامل مهم نگهداشت آنیون‌های آلی بر سطوح رس هستند (ژانگ و همکاران ۲۰۱۲) شسته می‌شوند. در نتیجه این فرایند امکان هدررفت مواد آلی ریز مولکول از خاک فراهم می‌شود. طبق تحقیق راشد و همکاران (۲۰۱۰) بیشترین بار منفی در خاک در حضور آب مقطر و غیاب ذرات الکتروولیت‌ها حاصل می‌شود. در نتیجه وجود این بار منفی امکان واجذب شدید آنیون‌های آلی از سطح و هدر رفت آن‌ها توسط آب مقطر فراهم می‌شود. در سایر نمونه‌های خاک به دلیل وجود مقادیر بالاتر رس،

توسط محلول حاوی مواد آلی شده باشد. از آنجا که در این پژوهش بررسی نمونه‌های خاک در حالت طبیعی (مشابه شرایط صحرایی) مورد نظر بوده است، حذف املاح محلول و کربنات‌های خاک صورت نگرفته است. به دلیل اثر بافر کنندگی کربنات‌ها، انتظار نمی‌رود حتی در نمونه‌ی کائولن شاهد تغییر در میزان جذب کربن آلی محلول باشیم.

#### تغییرات کربن آلی محلول در خاک شاهد نسبت به خاک اولیه

تغییرات میزان کربن آلی در تیمارهای شاهد نسبت به نمونه‌های خاک اولیه تنها در خاک با غالبیت رس آلفوانی معنی‌دار می‌باشد و در خاک‌های ایلیتی و اسمکتیتی فاقد اثر معنی‌دار بوده است (شکل ۵). بدین معنی که عبور دادن آب مقطر از نمونه‌های خاک تنها در نمونه‌ی آلفوانی باعث شستشو و در نتیجه کاهش معنی‌دار کربن آلی خاک شده است. علت این مساله می‌تواند بافت سبک موجود در این نمونه خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی اندک آن (۸/۲۲ میلی‌اکی والان بر ۱۰۰ گرم) باشد. میزان رس نمونه‌ی با غالبیت آلفوان حدود ۱۴ درصد بوده و میزان شن آن نزدیک به ۷۰ درصد



شکل ۵- مقایسه کربن آلی محلول در نمونه‌های شاهد نسبت به نمونه‌های اولیه‌ی خاک. حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی‌دار آماری می‌باشد ( $p < 0.05$ ).

غير قابل انبساط، احتمالا مصرف مکرر کودهای آلی کمتر مورد نیاز می‌باشد. زیرا این نوع خاکها احتمالا دارای توان جذبی قویتر نسبت به مولکولهای آلی بوده و برای زمان بیشتری آن را حفظ می‌کنند و در این زمینه می‌توان ضرورت کود دهی (کود آلی) و زمان-بندی آن در مزارع دارای رس‌های انبساط پذیر اسمکتیتی و نیز مزارع دارای رس‌های با فعالیت پایین-تر را مورد بررسی قرار داد.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه تهران و با استفاده از امکانات و تجهیزات گروه علوم و مهندسی خاک پردیس کشاورزی و منابع طبیعی انجام شده است که بدین وسیله از مراکز فوق تشکر و قدردانی می‌شود.

احتمالا شسته شدن کاتیون‌های محلول و تبادل و در نتیجه کاهش قدرت یونی به همان سهولت موجود در نمونه‌ی آلفانی صورت نمی‌پذیرد و احتمالا به همین سبب کاهش کربن آلی سایر نمونه‌های خاک در تیمار شاهد ناچیز می‌باشد.

### نتیجه‌گیری کلی

توان خاک‌های با کانی غالب اسمکتیتی، ایلاتی، آلفانی و نمونه‌ی کائولن در جذب کربن آلی محلول با یکدیگر متفاوت بوده و بیشترین میزان در نمونه‌ی اسمکتیتی مشاهده شد. با توجه به فراوانی بیشتر رس اسمکتیتی در ایران، استفاده از رس‌های اسمکتیتی با انجام برخی اصلاحات در امر پالایش پساب‌ها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. بعلاوه در مزارع دارای بافت متوسط تا سنگین و دارای غالبیت رس‌های انبساط پذیر ۲:۱ نسبت به مزارع دارای خاک‌های سبک و رس‌های

### منابع مورد استفاده

- بهشتی فرس و شریعتی م، ۱۳۹۴. اثر تیتانیوم بر رشد و تولید رنگیزه‌های فتوسنتزی جلبک تک سلولی *Dunaliella salina*. نشریه پژوهش‌های گیاهی (مجله زیست‌شناسی ایران)، جلد ۲۸، شماره ۱، صفحه ۴۲ تا ۵۲.
- Aimin LI, Minjuan XU, Wenhui LI, Xuejun WANG, and Jingyu DAI, 2008. Adsorption characterizations of fulvic acid fractions onto kaolinite. *Journal of Environmental Sciences* 20: 528-535.
- Bache BW, 1984. The role of calcium in buffering soils. *Plant, Cell & Environment* 7: 391-395.
- Basile-Doelsch I, Amundson R, Stone WEE, Masiello CA, Bottero JY, Colin F, and Meunier JD, 2005. Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Réunion. *European Journal of Soil Science* 56: 689-703.
- Bremner JM and Mulvaney CS, 1982. Total nitrogen. In: Page AL, Miller RH and Keeney DR, (eds.). *Method of Soil Analysis. Part II. Aragon Monogr*, 9, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. Pp: 599-622.
- Broadbent F E, and Bradford G R, 1952. Cation-exchange groupings in the soil organic fraction. *Soil Science* 74: 447-458.
- Brown A, McKnight DM, Chin YP, Roberts EC, and Uhle M, 2004. Chemical characterization of dissolved organic material in Pony Lake, a saline coastal pond in Antarctica. *Marine Chemistry* 89: 327-337.
- Buurman P, Peterse F, and Almendros Martin G, 2007. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. *European Journal of Soil Science* 58: 1330-1347.
- Chapman H D, 1965. Cation exchange capacity. In Black C A, Evans D D, White L J, Ensminger L E, and Clark F E, (eds.). *Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, WI*, pp: 891-901.
- Cornejo J, and Hermosin MC, 1996. Interaction of humic substances and soil clays. PICCOLO, A. *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Amsterdam: Elsevier.
- Denef K, and Six J, 2005. Clay mineralogy determines the importance of biological versus abiotic processes for macroaggregate formation and stabilization. *European Journal of Soil Science* 56: 469-479.
- Dittmar T, and Kattner G, 2003. Recalcitrant dissolved organic matter in the ocean: major contribution of small amphiphilics. *Marine chemistry* 82: 115-123.
- Douliou D, Leodopoulos C, Gimouhopoulos K, and Rigas F, 2009. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 340: 131-141.
- Dungait JA, Ghee C, Rowan JS, McKenzie BM, Hawes C, Dixon ER, and Hopkins DW, 2013. Microbial responses to the erosional redistribution of soil organic carbon in arable fields. *Soil Biology and Biochemistry* 60: 195-201.

- Gee G W, and Bauder J W, 1986. Particle- size analysis. In Klute A, (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part1. Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, pp: 383-411.
- Ghommem M, Hajj MR, and Puri IK, 2012. Influence of natural and anthropogenic carbon dioxide sequestration on global warming. *Ecological Modelling* 235: 1-7.
- Greenland DJ, 1965. Interaction between clays and organic compounds in soils. *Soils and Fertilizers* 28: 412-425.
- Hesse PR. 1971. *A text book of soil chemical analysis*. John Murray, London.
- Holmgren G G S, 1967. A rapid citrate – dithionite extractable iron proceder. *Soil Science Society of America* 31: 210 – 211.
- Jagadamma S, Mayes MA, Zinn YL, Gísladóttir G, and Russell AE, 2014. Sorption of organic carbon compounds to the fine fraction of surface and subsurface soils. *Geoderma* 213: 79-86.
- Ji P, Momol M T, Olson S M, Pradhanang P M, and Jones J B, 2005. Evaluation of thymol as biofumigant for control of bacterial wilt of tomato under field conditions. *Plant Disease* 89: 497-500.
- Kahle M, Kleber M, and Jahn R, 2004. Retention of dissolved organic matter by phyllosilicate and soil clay fractions in relation to mineral properties. *Organic Geochemistry* 35: 269-276.
- Khormali F, and Abtahi A, 2003. Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semi-arid soils of Fars Province, southern Iran. *Clay minerals* 38: 511-527.
- Mavi MS, Sanderman J, Chittleborough DJ, Cox JW, and Marschner P, 2012. Sorption of dissolved organic matter in salt-affected soils: Effect of salinity, sodicity and texture. *Science of the Total Environment* 435: 337-344.
- Nelson D W, and Sommers L E, 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Page A L, (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd Edition Agronomy. Monographs. 9*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, pp: 539-579.
- Oren A, and Chefetz B, 2012. Successive sorption-desorption cycles of dissolved organic matter in mineral soil matrices. *Geoderma* 189: 108-115.
- Pettit RE, 2004. *Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: Their importance in soil fertility and plant health*. CTI Research.
- Pizzeghello D, Zanella A, Carletti P, and Nardi S, 2006. Chemical and biological characterization of dissolved organic matter from silver fir and beech forest soils. *Chemosphere* 65: 190-200.
- Preston MD, Eimers MC, and Watmough SA, 2011. Effect of moisture and temperature variation on DOC release from a peatland: conflicting results from laboratory, field and historical data analysis. *Science of the total environment* 409: 1235-1242.
- Pronk GJ, Heister K, Ding GC, Smalla K, and Kögel-Knabner I, 2012. Development of biogeochemical interfaces in an artificial soil incubation experiment; aggregation and formation of organo-mineral associations. *Geoderma* 189: 585-594.
- Rashad M, Dultz S, and Guggenberger G, 2010. Dissolved organic matter release and retention in an alkaline soil from the Nile River Delta in relation to surface charge and electrolyte type. *Geoderma* 158: 385-391.
- Rice CW, 2002. Organic matter and nutrient dynamics. *Encyclopedia of soil science* 2: 1180-1183.
- Saidy AR, Smernik RJ, Baldock JA, Kaiser K, and Sanderman J, 2013. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide. *Geoderma* 209: 15-21.
- Saidy AR, Smernik RJ, Baldock JA, Kaiser K, and Sanderman J, and Macdonald LM, 2012. Effects of clay mineralogy and hydrous iron oxides on labile organic carbon stabilisation. *Geoderma* 173: 104-110.
- Salman M, El-Eswed B, and Khalili F, 2007. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science* 38(1): 51-56.
- Schnitzer M, 1991. Soil organic matter-The next 75 years. *Soil Science* 151: 41-58.
- Schnitzer M, and Khan SU (Eds.), 1975. *Soil organic matter (Vol. 8)*. Elsevier.
- Simard R R, 1993. Ammonium acetate-extractable elements. *Soil sampling and methods of analysis*, 39-42.
- Staff SS, (2014). *Keys to Soil Taxonomy*, United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service.
- Stevenson FJ, 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
- Theng BKG, 1976. Interactions between montmorillonite and fulvic acid. *Geoderma* 15: 243-251.
- Theng BKG, 1980. *Soils with variable charge*. New Zealand Society of Soil Science, Soil Bureau, Department of Scientific and Industrial Research, Private Bag. Lower Hutt.
- Van Zomeren A, and Comans RN, 2007. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental science and technology* 41: 6755-6761.
- Walkley A, and Black IA, 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science* 37: 29-38.
- Wang M, Liao L, Zhang X, and Li Z, 2012. Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite. *Applied Clay Science* 67: 164-168.
- Zhang G, Wu T, Li Y, Huang X, Wang Y, Wang G, 2012. Sorption of humic acid to organo layered double hydroxides in aqueous solution. *Chemical engineering journal* 191: 306-313.
- Zhou M, and Li Y, 2001. Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Science Society of America Journal* 65: 1404-1412.