



The interaction of different components of organic carbon with varying forms of iron and aluminum in soils with andic properties treated with humic acid

Mohammad Ali Monajjem¹ | Ahmad Heidari²

1. Department of Soil Science and Engineering, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Tehran, Iran.. E-mail: mmonajjem@ut.ac.ir

2. Corresponding Author, Department of Soil Science and Engineering, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: ahaidari@ut.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Nov. 19, 2024

Revised: Jan. 30, 2024

Accepted: Feb. 15, 2024

Published online: June. 2025

Keywords:

Organo-Mineral Complexes,
Humic Acid,
Extractable Al and Fe,
NaOCl,
HF.

ABSTRACT

Organic-mineral complexes, which are mainly the result of the interaction of organic and mineral soil materials, are one of the most important factors influencing the carbon cycle and soil functions. This study aims to investigate the role of allophanic minerals, and different forms of soil iron and aluminum in stabilizing input organic carbon. Organic carbon components and different forms of iron and aluminum were measured before and after treating the twelve soil samples with andic properties, with humic acid for six months under laboratory conditions. The results showed that the stabilization of organic carbon is mainly controlled by the formation of organic-mineral complexes, and the allophanes. The formation of surface complexes between bonding agents on the surfaces of mineral and organic materials is one of the most important processes of organic material stabilization in soil. Aluminum and/or iron-humus complexes are another important factor in stabilizing soil organic matter. Stabilization and complex formation with organic materials, allophanes, amorphous iron and aluminium (Feo, Alo), play the most important role in stabilizing organic materials. Comparison of oxalate extractable silica and iron (Feo, Sio); Pyrophosphate extractable (Alp, Fep), and total iron (Fet) ($p < 0.05$) indicated a significant difference between the treated and control samples. The addition of humic acid, by forming insoluble organic complexes with mineral surfaces on the one hand, and with aluminum and iron released in the soil on the other hand, has caused more stabilization of organic carbon in the soil. The formation of cationic bridges between the electric charge of humic acid functional groups, with allophanes, and the formation of stable organic-metallic complexes has prevented the extraction of iron and aluminum by ammonium oxalate or sodium pyrophosphate.

Cite this article: Monajjem, M. A., & Heidari, A. (2025) The interaction of different components of organic carbon with varying forms of iron and aluminum in soils with andic properties treated with humic acid. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 56 (4),899-917. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.385625.669840>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.385625.669840>



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Soil organic carbon is one of the most important elements that affect the quality, element cycles, and other soil functions. The ability of soils to stabilize organic matter (OM) varies depending on their inherent characteristics and management. The characteristics involved in the stabilization of OM are mainly related to the physical, chemical, and biological interactions between the soil's inorganic and organic phases. Organo-mineral complexes are mainly formed by organic materials and from the interaction of materials such as humus with minerals. Soil with andic properties can store high amounts of organic matter (OM) thanks to the presence of poorly crystalline minerals (Allophane, Imoglite, Fe, and Al Oxy-Hydroxid) that provide large surfaces for the adsorption of organic molecules. However, little is known about the mechanisms involved in the stabilization of OM in soils in arid-semiarid zones. This study aimed to investigate the effect of using Humic Acid on 1) The possibility of using short-range order minerals (Allophane) and different forms of iron and aluminum in stabilizing organic substances. 2) The physical and chemical properties in soils with andic properties.

Material and methods

The 12 soil samples were selected and physical and Chemical analysis were performed. Feo, Alo, Sio, Fep, Alp, Fed and Fet were measured. Allophane content was estimated. Samples were treated sequentially with NaOCl and HF and after each step the amount of organic matter (fractions) were calculated. To treat the soils with humic substances, humic acid was added to each soil sample (70% FC). The samples were then incubated at a constant temperature of 25°C for 180 days. At the end of the incubation period SOC, Feo, Alo, Sio, Fep, and Alp, were determined again.

Results and discussion

The results indicated that the high reactive specific surface area of allophanes was likely responsible to the high SOM contents, as suggested by the correlation coefficient ($r=0.881$), while a minor role was played by poorly crystalline Fe (Feo) with an important role in organo-metal complexation, and none by free Al forms. The treatment with NaOCl induced the release (remove) of 5.65 to 20.65 g C kg⁻¹ of soil, Higher amounts of C were released from the clay poorest horizons ($r=-0.696$, $p<0.01$). The mineral-associated C (i.e. the amounts released by HF) ranged from 2.9 to 10.8 g kg⁻¹, no depending on the clay contents ($r= -0.146$). There are no significant relationships between Mineral-associated OM (removed by HF) and mineral phase properties showing that SOC haven't any interactions with polymeric Fe and Al (hydroxides) and poorly crystalline minerals (ferrihydrite, allophane, microcrystalline gibbsite). A good indicator of the amounts of the recalcitrant fraction was indeed the untreated soil C/N ratio ($r=0.793$, $p<0.01$). While the proportion of recalcitrant C was positively correlated to Sio ($r=0.654$, $p<0.05$) and allophanes ($r=0.868$, $p<0.01$), it was negatively correlated with Alp ($r=-0.762$, $p<0.05$). showed that the ligand exchange reaction on variable-charged minerals is the primary controlling mechanism leading to the stabilities of OC. Also, studies have shown that allophane contains high concentrations of SOM that is resistant to chemical oxidation. The results indicated that the application of three different contents of the HA used in this study had a significant effect ($p<0.05$) on the extractable Sio and Alp, Feo, Fep, and Fet contents.

Conclusion

The study results demonstrated at first, the most important process for soil organic matter stabilization is the formation of the surface complexes between minerals hydroxyl and the carboxyl groups of organic substances, that mainly controlled by high amounts of short-range-order minerals (allophane). Secondly, poorly crystalline iron (Feo) has a greater effect than Alo, and in acidic soils (without allophane), crystalline iron oxides (ferrihydrite) is more important in soil organic carbon stabilization the addition of organic substances prevents the dissolution of organo-mineral complexes. On the other hand, the decomposed and degraded Al and Fe formed organo-mineral complexes by absorbing the positive charge of the functional groups on the humic acid surface. Formation of cation bridges (organo-metal complexes) caused the retention of Al and Fe in the soil and prevented their release by Ammonium oxalate or sodium-pyrophosphate.

Author Contributions

Mohammad Ali Monajjem: Methodology, software, data curation, writing-original draft preparation, formal analysis, writing-review and editing.

Ahmad Heidari: Conceptualization, methodology, software, data curation, validation, writing-review and editing, supervision, project administration and funding acquisition.

All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Data Availability Statement

Data is available on reasonable request from the authors.

Acknowledgements

The authors would like to thank the reviewers and editor for their critical comments that helped to improve the paper. The authors gratefully acknowledge the support and facilities provided by the Department of Soil Science, University of Tehran, Iran.

Ethical considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, plagiarism, and misconduct.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.

برهمکنش اجزای مختلف کربن آلی با شکل‌های مختلف آهن و آلومینیوم در خاک‌های دارای خواص اندیک تیمار شده با اسید هیومیک

محمد علی منجم^۱ | احمد حیدری^۲ ✉^۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: mmonajjem@ut.ac.ir^۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: ahaidari@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	کمپلکس‌های آلی-معدنی که عمدتاً حاصل برهمکنش اجزای کربن آلی با مواد معدنی خاک هستند، از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر چرخه کربن و کارکردهای خاک می‌باشند. هدف این مطالعه بررسی نقش کانی‌های آلفانی و اشکال مختلف آهن و آلومینیوم خاک، در تثبیت کربن آلی ورودی می‌باشد. اجزای کربن آلی و اشکال مختلف آهن و آلومینیوم قبل و بعد از تیمار دوازده نمونه خاک دارای خواص اندیک با اسید هیومیک به مدت شش ماه در شرایط آزمایشگاهی، اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان نشان داد، تثبیت کربن آلی، با تشکیل کمپلکس‌های آلی - معدنی، عمدتاً توسط کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه (آلفان) کنترل می‌شود. تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین عوامل پیوندی واقع در سطوح مواد معدنی و مواد آلی، یکی از مهم‌ترین فرایندهای تثبیت مواد آلی در خاک است. کمپلکس‌های آلومینیوم و/یا آهن-هوموس دیگر عامل مهم در تثبیت مواد آلی خاک می‌باشند. تثبیت و تشکیل کمپلکس با مواد آلی، کانی‌های با درجه تبلور پایین، آهن آمورف (Feo)، نسبت به Alo آمورف مهم‌ترین نقش را در تثبیت مواد آلی دارند. مقایسه میانگین ($p < 0.05$) مقادیر اشکال سیلیس و آهن اگزالاتی (Sio، Feo)؛ پیروفسفاتی (Fep، Alp) و کل Fet حاکی از اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌های تیمار و شاهد بود. افزودن اسید هیومیک با تشکیل کمپلکس‌های آلی نامحلول با سطوح کانی‌ها از یک طرف، و آلومینیوم و آهن آزاد شده در خاک از طرف دیگر موجب تثبیت بیشتر کربن آلی در خاک شده است. تشکیل پل‌های کاتیونی بین بار الکتریکی گروه‌های عاملی اسیدهیومیک با آلفان‌ها و تشکیل کمپلکس‌های آلی - فلزی پایدار مانع استخراج آهن و آلومینیوم توسط اگزالات آمونیوم و یا پیروفسفات سدیم شد.
واژه‌های کلیدی: کمپلکس آلی-معدنی، هیومیک اسید، عناصر قابل استخراج (آلومینیوم و آهن)، سدیم هیپوکلریت، اسید هیدروفلوئوریک.	
استناد: منجم؛ محمدعلی، حیدری؛ احمد، (۱۴۰۴) برهمکنش اجزای مختلف کربن آلی با شکل‌های مختلف آهن و آلومینیوم در خاک‌های دارای خواص اندیک تیمار شده با اسید هیومیک. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، ۵۶ (۴)، ۹۱۷-۸۹۹. https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.385625.669840	
ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.	© نویسندگان.
DOI: https://doi.org/10.22059/ijswr.2025.385625.669840	



مقدمه

یکی از مهم‌ترین خصوصیات خاک، مقدار مواد آلی خاک (SOM) است که به دلیل تأثیرات متفاوت در فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در حاصل‌خیزی، پایداری خاک و اکوسیستم نقش تعیین‌کننده‌ای دارد. مقدار مواد آلی خاک تابع میزان مواد آلی وارد و خارج شده از آن است که بسته به درجه هوازدگی و کمپلکس‌شدگی دارای زمان ماندگاری چند روزه تا میلیون‌ها سال می‌باشد (Lal, 2018; Paul, 2016). تشکیل کمپلکس‌های آلی معدنی در تثبیت کربن آلی خاک نقش کلیدی ایفا می‌کند (Kleber et al., 2015). پیوند بین مواد آلی و سطوح کانی‌ها، تجزیه زیستی ترکیبات آلی را به حداقل کاهش می‌دهد (Porras et al., 2018; Quan et al., 2020). نقش کمپلکس‌های آلی-معدنی در انتقال و توزیع مواد آلی خاک، مورد مطالعه بسیاری از محققان قرار گرفته است (Feng et al., 2014). مهم‌ترین عوامل تشکیل کمپلکس‌های آلی-معدنی در خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی، مواد آلی و کانی‌های دارای آرایش دامنه کوتاه (آلوفان و ایموگلایت)، اکسیدها و هیدروکسیدهای آلومینیم (Al^{+3})، آهن (Fe^{+3}) هستند که بزرگترین بخش معدنی و موثرترین عوامل در تثبیت کربن بوده و بیشترین ارتباط با مواد آلی را دارند (Wagai et al., 2015). این کمپلکس‌ها که با قرارگرفتن کاتیون‌های فلزی متفاوت بین کانی‌ها و مکان‌های جذب موجود در سطح مواد آلی خاک ایجاد می‌شوند (Sollins et al., 1996) سبب تراکم بیشتر گروه‌های فعال سطحی و کاهش قرارگرفتن آنها در معرض حملات میکروبی در خاک می‌گردند (Baldock, 2007). Calabi-Floody et al. (2015) نشان دادند که آلوفان و ایموگلایت، رس‌های سیلیکاتی (اسمکتایت، کائولینایت، ایلاتیت) و اکسید فلزات، به دلیل داشتن سطح ویژه بالا و بار متغیر سطحی، در افزایش ظرفیت نگهداری آب؛ عناصر غذایی و کربن نقش اساسی دارند. علاوه بر جذب الکتروستاتیک و کمپلکس‌سازی (تبادل لیگاندی) سطحی، مواد آلی به وسیله انواعی از فرایندها شامل، تبادل یونی (کاتیون و آنیون)، پل‌های کاتیونی، پیوند واندروالس، پیوند هیدروژنی و جذب هیدروفوبیک، قادر به برقراری پیوند با مواد معدنی خاک می‌باشند. اما به نظر می‌رسد تبادل لیگاندی مهم‌ترین فرایند در ذخیره کربن آلی و ممانعت از تجزیه آن باشد (Schneider et al., 2010).

محققان با استفاده از روش استخراج توسط اسید و باز، مواد هیومیک (HS) را به اسید هیومیک (HA)، فولویک اسید (FA) و هیومین (HM) تفکیک کردند. گروه‌های کربوکسیل موجود روی سطوح مولکول اسیدهیومیک قادر به تشکیل کمپلکس با آلومینیم می‌باشند. بر اساس نتایج به دست آمده توسط Shoji et al. (1994) و Nanzyo. (2002)، نسبت هیومیک به کربن در اسید هیومیک ۴ به ۴۰، نسبت آلومینیم کمپلکس‌شده با اسید هیومیک به کربن آلی نیز ۳ به ۴۰ و نسبت بار منفی به میزان کربن آلی نیز در pH ۷ برابر ۱/۱ به ۴۰ می‌باشد. بنابراین فرمول تقریبی به دست آمده برای کمپلکس آلومینیم-هوموس نشان می‌دهد، که هر ۴۰ کربن آلی، دارای ۴ گروه کربوکسیل است که ۳ تای آنها با آلومینیم تشکیل کمپلکس داده و آخرین کربوکسیل نیز، بار منفی سطح را تشکیل می‌دهد. یون‌های آلومینیم با تشکیل پیوند بین رس و مواد آلی، جذب اسید هیومیک در فضای بین لایه‌ای سیلیکات‌ها را به شدت افزایش می‌دهند. نقطه صفر بار (Zero Point Charge = ZPC) هیدروکسیدهای آلومینیم در pH بین ۵ تا ۹/۴ قرار دارد. سطوح این ترکیبات با قرارگرفتن در pH معمول (۳/۵-۴/۵) در خاک‌های اسیدی و با پروتون‌دهی، دارای بار مثبت می‌شود. با توجه به وجود گروه‌های عاملی (کربوکسیلیک و فنولیک) دارای بار منفی در سطح مواد آلی، کمپلکس‌های آلی-معدنی در خاک تشکیل و از تجزیه مواد آلی به وسیله ریزجانداران ممانعت می‌کنند.

بسیاری از محققان گزارش داده‌اند که تشکیل کمپلکس‌های آلومینیم-هوموس، فرایند اصلی پایداری شیمیایی کربن آلی خاک (SOM) و تجمع آنها در اندی‌سول‌ها می‌باشد (Rasmussen et al., 2006; Takahashi et al., 2012). Asano & Wagai (2014) گزارش دادند که تشکیل سلسله مراتبی خاکدانه به وسیله کمپلکس‌های آلومینیم-هوموس در افق A اندی‌سول‌ها، احتمالاً به عنوان عامل اتصال برای تشکیل هردو خاکدانه ریز و درشت عمل می‌کند. از طرف دیگر، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن نیز بخش مهمی از ذرات خاک جهت تثبیت مواد آلی هستند (Chen et al., 2017). مطالعات زیادی روی تشکیل پیوند و تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و یا تشکیل کمپلکس Fe^{+3} با انواعی از مواد آلی شامل موادآلی با حلالیت پایین (Chen et al., 2014)، ترکیبات هیومیکی (Shimizu et al., 2013)، اسیدهای آلی (Yang et al., 2017) انجام شده است. میزان و نوع آهن در خاک نیز اساساً تابع شرایط محیطی و پیوندهای شیمیایی با مواد آلی خاک است. مطالعات نشان داده است که در خاک‌های دارای مقادیر بالای آهن، واکنش بین گروه‌های فعال (OH) کربوهیدرات‌ها و اکسیدهای آهن از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی و احتمالاً به وسیله تبادل لیگاندی درونی منجر به پایداری و ذخیره کربن آلی می‌گردد (Giannetta et al., 2018). نتایج به دست آمده توسط Wagai & Mayer (2007)، نشان داد که تثبیت کربن آلی، به وسیله تشکیل پیوند بین گروه‌های هیدروکسیل سطحی در اکسیدهای آهن و گروه‌های اسیدی فعال مواد

آلی انجام می‌شود. هم‌چنین در هماتیت پیوند بین گروه‌های C-O کربوکسیلات با پیوندهای هیدروژنی (H-bonds) عامل جذب مواد آلی می‌باشد.

هدف این تحقیق ۱- شناسایی خصوصیات کانی‌های دارای آرایش دامنه کوتاه (آلوفان) و اشکال مختلف آهن و آلومینیم موجود در خاک‌های دارای خصوصیات اندیک و بررسی امکان استفاده از آنها در تثبیت مواد آلی، تحت تاثیر تیمار اسید هیومیک و ۲- بررسی اثر اسید هیومیک بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های دارای خصوصیات اندیک می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، ۱۲ نمونه خاک مربوط به ۴ پروفیل خاک اندی سول (منجم، ۱۴۰۳، Monajjem et al. 2025) تشکیل شده بر روی سازند توف سبز کرج، واقع در فاصله حدود ۱۵ کیلومتری جاده کرج به چالوس مورد بررسی قرار گرفتند. پس از تشریح کامل پروفیل، نمونه‌برداری بر اساس استاندارد USDA از افق‌های ژنتیکی خاک انجام و نمونه‌ها به دو گروه سطحی (افق‌های A) و زیر سطحی (افق‌های B و C) دسته‌بندی شدند (منجم، ۱۴۰۳). درصد رطوبت در ظرفیت مزرعه (FC) و نقطه پژمردگی (PWP) با استفاده از صفحه و غشا تحت فشار اندازه‌گیری شد (Soil Survey Satff. 2022). اندازه‌گیری بافت خاک به روش هیدرومتری و پس از دیسپرس نمودن خاک با دستگاه اولتراسونیک (Calabi-Floody et al., 2011، منجم، ۱۳۹۲)، کربن آلی خاک (SOC) از طریق اکسیداسیون تر (Walkley & Black, 1934)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم (Soil Survey Satff. 2022) و pH و EC نیز با استفاده از pH متر و هدایت‌سنج الکتریکی در عصاره اشباع اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری میزان شیشه آشفشان با روش Point-Counting و با استفاده میکروسکوپ الکترونی پلاریزان انجام شد (Soil Survey Satff. 2022). میزان ذرات دارای قطر بین ۰/۰۲ تا ۲ میلی‌متر در بخش ذرات کوچکتر از دو میلی‌متر نیز با استفاده از هگزامتافسفات سدیم، شست‌وشو، جمع‌آوری و توزین نمونه‌های روی الک انجام شد. جرم مخصوص ظاهری خاک با استفاده از روش استوانه (Håkansson & Lipiec. 2000)، میزان تثبیت فسفر با استفاده از روش (Blakemore et al. 1987)، اندازه‌گیری آهن (Feo)، آلومینیم (Alo) و سیلیسیوم (Sio) قابل استخراج با اگزالات آمونیوم، توسط روش (Blakemore et al. 1987)، و اندازه‌گیری آهن (Fep) و آلومینیم (Alp) قابل استخراج با پیروفسفات سدیم با استفاده از روش (Bascomb 1968)، آهن قابل استخراج با سترات‌دی‌تیونات بی‌کربنات (Fed) و آهن قابل استخراج با اسید نیتریک ۴ نرمال (Fet) با استفاده از روش (Richards et al., 1998) انجام و برآورد شد. درصد آلوفان در خاک‌های مورد مطالعه نیز با استفاده از رابطه شماره ۱ ارائه شده توسط Mizota & Van Reeuwijk (1989) محاسبه شد.

$$\text{Allophone (\%)} = 100 \times \text{Sio} / (23/4 - (1/5 (\text{Alo} - \text{Alp})/\text{Sio})) \quad \text{رابطه ۱)}$$

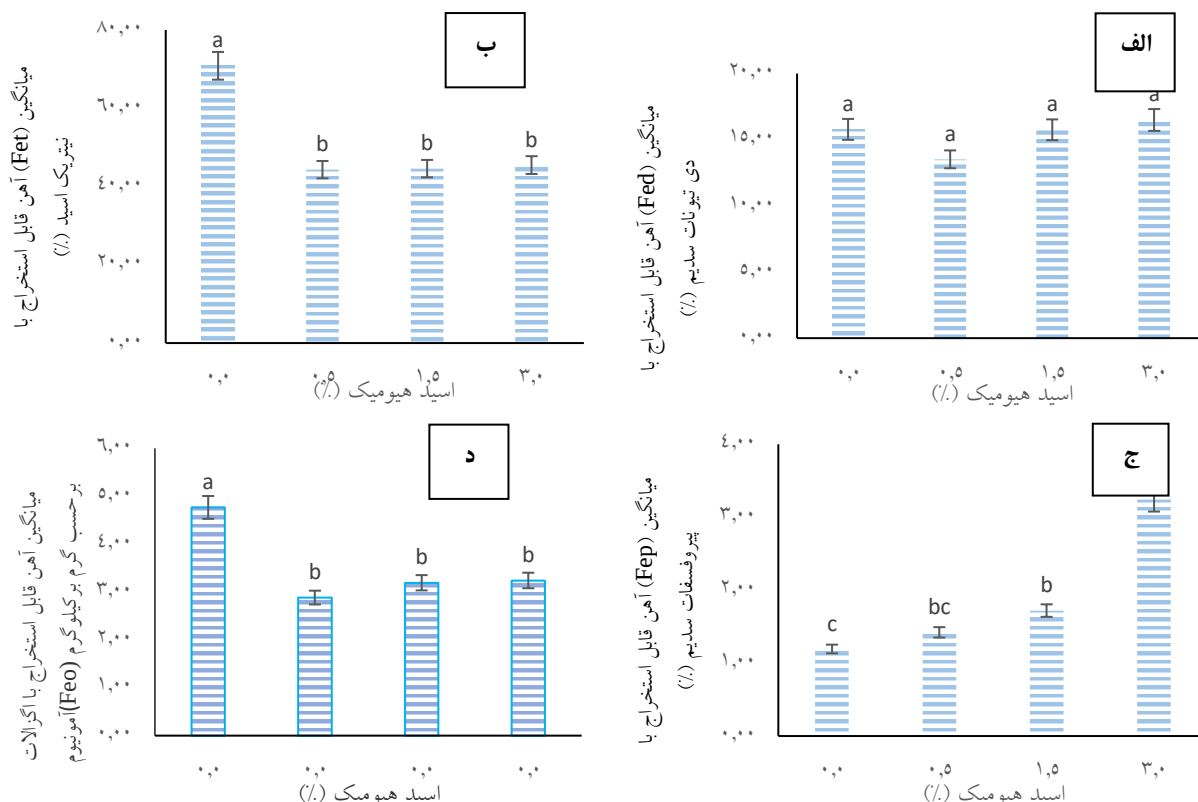
مقدار مواد آلی پایدار خاک از اختلاف مقدار کربن آلی کل موجود در خاک، با مقدار کربن آلی موجود در نمونه تیمار شده با هیپوکلریت سدیم (NaOCl) قابل برآورد است (Kleber et al., 2005). ابتدا به خاک هواخشک هیپوکلریت سدیم ۲ درصد با pH معادل ۸ اضافه شد. پس از هم خوردن، نمونه‌ها سانتریفیوژ گردید. سپس خاک با محلول سدیم کلرید (NaCl) ۱ مولار شیک و سانتریفیوژ شده و محلول رویی دور ریخته شد. پس از پایین آمدن هدایت الکتریکی (EC) محلول رویی، به زیر ۴۰ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر نمونه‌ها خشک، توزین و کربن کل (TOC) و نیتروژن کل اندازه‌گیری شد. مقداری از خاک حاصل از مرحله قبل توزین و با اسید هیدروفلوئوریک (HF) ۱۰٪ شست‌وشو داده شده و سپس سانتریفیوژ شد. در این مرحله نیز در خاک باقی‌مانده پس از تیمار (HF) میزان کربن و نیتروژن کل اندازه‌گیری شد. کربن و نیتروژن غیرقابل استخراج در دو مرحله قبل به عنوان اجزای مقاوم (Recalcitrant) نامیده می‌شود. بعد از تیمار با HF، مقدار کربن آلی و نیتروژن در جزء مقاوم اندازه‌گیری و نسبت مقدار کربن آلی به نیتروژن در جزء مقاوم (ROC/RN) قبل و بعد از هر تیمار در نمونه‌ها به دست آمد. نسبت مقدار کربن آلی به نیتروژن در جزء تیمار شده با HF (Mineral-protected OC/N: MOC/MN) HF از کم کردن OC/N در نمونه تیمار شده از OC/N کل خاک محاسبه شد (Mikutta et al., 2006).

۲۵ گرم از نمونه‌های خاک توزین و درون ظروف پلاستیکی ریخته شد. مقادیر ۰/۲۸۱، ۰/۸۶۳، ۱/۷۹ گرم از اسید هیومیک (دارای ۶۰ درصد اسید هیومیک، ۱۰ درصد اسید فولویک بوده و مجموع کربن آلی ۴۵ درصد) به ترتیب برای افزودن ۰/۵، ۱/۵ و ۳ درصد کربن آلی به هریک از خاک‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۱۸۰ روز در رطوبت حدوده ۷۵ درصد FC و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد درون ظروف در بسته نگهداری شدند. پس از اتمام مدت زمان انکوباسیون، میزان Sio، Alo، Alp، Fep، Feo، Fet، Fed، SOC، میزان Sio با استفاده از روش‌های ذکر شده اندازه‌گیری شد.

نتایج

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و مقادیر شکل‌های مختلف آهن قابل استخراج در نمونه خاک‌های مورد مطالعه قبل از تیمار هیومیک

شماره نمونه	عمق خاک	EC dS/m	pH	FC	PWP	ظرفیت تبادل		SOC	رس	سیلت	شن	آهن						
						کاتیونی	Cmolc/kg					Fed	Fep	Fed-Fep	Feo/Fed			
												Fet	Feo	Fed-Fep	Feo/Fed			
						g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹										
۱		۷۱۳	۷/۶	۴۳/۹	۲۹/۰	۲۹/۲	۲۵/۹	۲۹/۵	۳۰/۳	۴۰/۲	۴/۱	۱۱/۳	۰/۳۰	۰/۲۲	۷۴/۵	۴/۹	۰/۸	۱۶/۲
۲	سطحی	۶۵۵	۷/۷	۴۰/۶	۲۶/۳	۲۶/۹	۲۸/۲	۳۴/۴	۲۴/۳	۴۱/۳	۴/۵	۱۲/۶	۰/۳۲	۰/۲۱	۸۹/۹	۵/۹	۱/۳	۱۸/۴
۳		۶۷۱	۷/۸	۳۸/۵	۲۴/۶	۲۳/۹	۳۵/۳	۳۸/۱	۲۰/۷	۴۱/۲	۴/۰	۱۲/۸	۰/۲۹	۰/۲۲	۸۳/۱	۵/۲	۱/۲	۱۸/۱
۴	سطحی	۷۳۹	۷/۷	۴۱/۸	۳۷/۳	۲۰/۶	۳۶/۶	۳۲/۰	۳۵/۵	۳۲/۵	۴/۲	۹/۴	۰/۳۴	۰/۲۴	۶۰/۹	۴/۹	۰/۷	۱۴/۳
۵	زیرسطحی	۷۵۱	۷/۸	۲۷/۴	۱۵/۵	۲۰/۶	۱۷/۹	۴۳/۰	۲۸/۳	۲۸/۷	۲/۸	۸/۲	۰/۳۶	۰/۱۹	۶۶/۰	۴/۶	۱/۸	۱۲/۸
۶		۶۳۱	۷/۹	۵۱/۹	۳۵/۶	۲۲/۶	۱۳/۷	۵۰/۵	۳۰/۷	۱۸/۸	۲/۳	۱۰/۳	۰/۲۸	۰/۲۴	۶۰/۹	۴/۰	۱/۷	۱۴/۳
۷	سطحی	۹۲۲	۷/۸	۴۱/۴	۲۶/۷	۳۱/۶	۳۵/۲	۲۷/۲	۳۸/۰	۳۴/۹	۴/۱	۱۳/۵	۰/۲۶	۰/۲۵	۷۲/۸	۴/۶	۰/۵	۱۸/۱
۸	زیرسطحی	۱۶۲۷	۷/۶	۳۷/۷	۲۳/۹	۲۹/۲	۲۳/۳	۳۵/۰	۲۴/۸	۴۰/۲	۳/۷	۸/۵	۰/۳۴	۰/۲۴	۵۲/۴	۴/۳	۰/۶	۱۲/۸
۹	سطحی	۱۱۳۳	۷/۱	۲۷/۳	۱۵/۴	۲۸/۱	۱۸/۰	۲۷/۳	۱۵/۳	۵۷/۴	۳/۸	۹/۶	۰/۳۱	۰/۲۵	۵۵/۸	۴/۳	۰/۴	۱۳/۹
۱۰	زیرسطحی	۸۸۶	۷/۵	۳۶/۸	۲۳/۲	۲۱/۶	۲۹/۳	۳۳/۷	۴۷/۷	۱۸/۷	۲/۹	۹/۴	۰/۳۶	۰/۱۹	۷۶/۲	۵/۲	۲/۳	۱۴/۷
۱۱		۷۳۳	۷/۶	۳۸/۴	۲۴/۵	۲۹/۲	۱۹/۱	۴۲/۷	۳۸/۳	۱۹/۱	۳/۴	۱۲/۴	۰/۲۸	۰/۲۶	۶۶/۰	۴/۹	۱/۵	۱۷/۳
۱۲	زیرسطحی	۹۳۳	۷/۵	۱۴/۹	۵/۲	۲۶/۶	۱۴/۰	۴۵/۲	۳۰/۶	۲۴/۲	۲/۹	۱۴/۱	۰/۲۳	۰/۲۰	۹۱/۶	۴/۳	۱/۴	۱۸/۴
میانگین خاک سطحی																		
۱۶/۱		۸۸۷	۷/۷	۴۰/۱	۲۵/۹	۲۷/۷	۳۰/۳	۳۲/۸	۳۱/۶	۳۵/۶	۳/۹	۱۱/۱	۰/۳۱	۰/۲۲	۷۲/۸	۵/۰a	۱/۱	۱۶/۱
میانگین خاک زیرسطحی																		
۱۵/۴		۸۳۷	۷/۶	۳۲/۰	۱۹/۲	۲۵/۴	۱۶/۵	۴۱/۷	۲۸/۶	۲۹/۶	۳/۱	۱۰/۹	۰/۲۹					



شکل ۱. مقایسه میانگین (گرم بر کیلوگرم) میزان آهن قابل استخراج با سیترات دی تیونات (Fed) (الف)، آهن قابل استخراج با نیتریک اسید (Fet) (ب)، آهن قابل استخراج با پیروفسفات سدیم (Fep) (ج)، آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Feo) (د) در تیمارهای اسید هیومیک (۰/۵، ۰/۱ و ۳ درصد) نسبت به شاهد (صفر) در نمونه خاک‌های سطحی و زیرسطحی

مقادیر آهن قابل استخراج با سیترات دی تیونات بی کربنات (Fed) روش مفیدی برای اندازه‌گیری آهن آزاد در خاک در جدول (۱) ارائه شده است. بیشترین و کمترین مقدار Fed به ترتیب مربوط به نمونه زیرسطحی شماره ۱۲ و سطحی شماره هشت (جوان بودن خاک و عدم پیشرفت فرایندهای پدوژنیک و نیز مقادیر کم آهن کل در مواد مادری) می‌باشد. مقادیر Fed در خاک‌های تیمار شده با هیومیک اسید، نشان‌دهنده کاهش میزان آهن در اکثر نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های تیمار نشده است. مقایسه میانگین آهن قابل استخراج در نمونه‌های تیمار شده و نشده (شکل ۱-ب) نشان داد بین همه نمونه‌های تیمار شده و تیمار نشده اختلاف معنی‌داری ($p < 0.05$) وجود ندارد. بررسی روابط بین کربن آلی و Fed (جدول ۲) نشان داد که نه قبل از تیمار و نه بعد تیمار، افزایش یا کاهش مواد آلی، تاثیری در آهن استخراج شده ندارد. نتایج به دست آمده از مقایسه میانگین میزان Fet در خاک تیمار شده با هیومیک اسید (شکل ۱-الف) نشان داد که در همه تیمارهای اعمال شده میزان Fet نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته (معنی‌دار است $p < 0.05$) اما بین تیمارهای مختلف تفاوت معنی‌داری ($p < 0.05$) وجود ندارد. آهن آزاد بلورین یا اکسید آهن بلورین (Fed-Feo) دارای دامنه‌ای بین ۸/۲ (نمونه شماره پنج) تا ۱۴/۱۴ (نمونه زیرسطحی شماره ۱۲) گرم بر کیلوگرم خاک است. همان‌طور که در جدول (۱) دیده می‌شود دامنه تغییرات نسبت فعالیت آهن (Fed/Fet)، بین ۰/۲۳ تا ۰/۳۶ می‌باشد. دامنه تغییرات آهن آزاد غیربلورین (Fed-Fep) بین ۲/۳ تا ۴/۵ گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. مقدار آهن کل (Fet) در نمونه‌های مورد مطالعه (جدول ۱) نیز دارای دامنه بین ۵۲/۴ تا ۹۱/۶ گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. بررسی روابط بین کربن آلی و آهن کل (جدول ۲) نشان داد که نه قبل از تیمار و نه بعد تیمار، افزایش یا کاهش مواد آلی، تاثیری در Fet ندارد.

نتایج آنالیز خصوصیات اندیک به همراه مقادیر اشکال مختلف آلومینیم، سیلیسیم در خاک‌های مورد مطالعه در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، میزان آلومینیم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Alo) در دامنه‌ای بین ۲/۳ تا ۳/۰ گرم در کیلوگرم خاک محاسبه شد. نتایج به دست آمده از میزان Alo در نمونه‌های تیمار شده با هیومیک اسید ۱/۵ درصد نشان داد (جدول ۳) که در اکثر نمونه‌ها پس از افزودن هیومیک اسید، میزان آلومینیم قابل استخراج با اگزالات افزایش یافته است اما این تغییرات معنی‌دار ($p < 0.05$) نیست. بررسی همبستگی بین Alo و کربن آلی خاک قبل و بعد از تیمار نیز نشان داد که اگرچه برای کربن آلی در هر دو حالت رابطه‌ای

جدول ۲. مقادیر ضریب همبستگی پیرسون بین اجزای کربن آلی قبل از تیمار و کربن آلی خاک با آهن، آلومینیم و سیلیسیم قابل استخراج قبل و بعد از تیمار هیومیک اسید ۱/۵ درصد

[illegible]

**معنی داری در سطح ۰/۰۱ درصد، *معنی داری در سطح ۰/۰۵ درصد

اسیدیم (Alp) در خاک‌های مورد مطالعه قبل و بعد از تیمار هیومیک اسید ۱/۵ درصد

[illegible]

نتایج حاصل از جزءبندی ترکیبات آلی خاک شامل کربن به آسانی در دسترس (labile C) (قابل استخراج با سدیم هیپوکلریت (NaOCl)، کربن کمپلکس شده با مواد معدنی (Mineral-Associated C) قابل استخراج با اسید هیدروفلوئوریک اسید (HF) و کربن غیرقابل استخراج از خاک (Recalcitrant) در نمونه‌های خاک در جدول (۴) ارائه شده است. در مرحله اول استخراج، کربن از نمونه‌های خاک با تیمار سدیم هیپوکلریت که منجر به خروج کربن labile از خاک می‌گردد، مقادیر ۵/۶ تا ۲۰/۶ گرم کربن بر کیلوگرم (g kg^{-1}) خاک، خارج شد. کربن آلی متصل به مواد معدنی خاک، دارای دامنه‌ای بین ۲/۹ تا ۱۰/۸ گرم بر کیلوگرم خاک (g kg^{-1}) (جدول ۴) و دارای همبستگی منفی با مقادیر رس در خاک‌های مورد مطالعه می‌باشد ($t=-0.146$, $p<0.05$). پس از تیمار HF و خروج کربن آلی-معدنی، مقادیر غیرقابل استخراج از خاک، بین ۲/۶ تا ۱۸/۱ گرم بر کیلوگرم خاک (g kg^{-1}) به دست آمد. دامنه تغییرات نیتروژن قابل استخراج با سدیم هیپوکلریت NaOCl، بین ۰/۹ تا ۱/۹۵، نیتروژن متصل به مواد معدنی بین ۰/۴۷ تا ۱/۴ و نیتروژن غیرقابل استخراج از خاک ۰/۱ تا ۱/۰۷ گرم بر کیلوگرم خاک (g kg^{-1}) در جدول (۴) قابل مشاهده است. نسبت کربن به نیتروژن (C/N) نیز در بخش قابل استخراج با سدیم هیپوکلریت NaOCl، بین ۶/۳ تا ۱۰/۶، در بخش متصل به مواد معدنی بین ۳/۹ تا ۹/۰ و در بخش غیرقابل استخراج از خاک بین ۱۴/۳ تا ۱۹/۶ به دست آمد (جدول ۴).

جدول ۴. کربن لبایل (قابل استخراج با NaOCl)، کربن کمپلکس شده با مواد معدنی (قابل استخراج با HF) و کربن غیرقابل استخراج (رکلسی- ترانت) در خاک

شماره نمونه	عمق خاک	Recalcitrant OM			Mineral-associated OM			NaOCl-labile OM		
		C/N	N	C	C/N	N	C	C/N	N	C
		g kg^{-1}			g kg^{-1}			g kg^{-1}		
1		۱۶/۹	۱/۱	۱۸/۱	۶/۴	۱/۲	۷/۶	۸/۲	۱/۲	۱۰/۲
2	سطحی	۱۶/۶	۰/۵	۸/۱	۴/۷	۰/۹	۴/۱	۱۰/۰	۱/۶	۱۵/۹
3		۱۴/۳	۰/۳	۵/۰	۸/۸	۰/۷	۶/۶	۸/۷	۱/۴	۱۲/۲
4	سطحی	۱۷/۳	۰/۹	۱۵/۹	۷/۵	۱/۴	۱۰/۸	۸/۶	۱/۱	۹/۹
5		۱۸/۱	۰/۲	۴/۲	۶/۹	۰/۸	۵/۳	۷/۳	۱/۱	۸/۳
6	زیرسطحی	۱۴/۳	۰/۲	۳/۳	۶/۹	۰/۵	۳/۲	۶/۵	۱/۱	۷/۲
7		۱۹/۶	۰/۶	۱۱/۶	۳/۹	۰/۸	۲/۹	۱۰/۶	۱/۹	۲۰/۶
8	سطحی	۱۸/۶	۰/۳	۶/۱	۵/۹	۰/۷	۳/۹	۹/۸	۱/۳	۱۳/۲
9	زیرسطحی	۱۹/۰	۰/۱	۲/۶	۶/۴	۰/۵	۳/۳	۹/۳	۱/۳	۱۲/۰
10	سطحی	۱۹/۰	۰/۵	۱۰/۵	۵/۰	۰/۸	۴/۲	۱۰/۱	۱/۴	۱۴/۶
11		۱۴/۴	۰/۳	۴/۵	۷/۴	۰/۶	۴/۳	۸/۵	۱/۲	۱۰/۲
12	زیرسطحی	۱۷/۳	۰/۲	۳/۲	۹/۰	۰/۶	۵/۱	۶/۳	۰/۹	۵/۶
	میانگین خاک سطحی	۱۷/۵	۰/۶	۱۰/۸	۶/۰	۰/۹	۵/۷	۹/۴	۱/۴	۱۳/۸
	میانگین خاک زیرسطحی	۱۶/۶	۰/۲	۳/۶	۷/۳	۰/۶	۴/۲	۷/۶	۱/۱	۸/۷

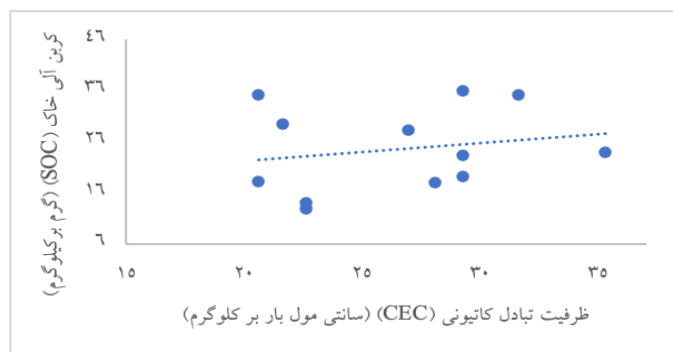
بحث

بررسی نتایج به دست آمده نشان داد که علی‌رغم عدم وجود ویژگی‌های لازم برای شرط اول خصوصیات اندیک، خاک‌های مورد مطالعه از تجزیه و تخریب مواد مادری حاصل از خاکستر آتشفشانی حاوی شیشه آتشفشان تشکیل و توسعه یافته است و در آن‌ها حالت دوم اندی سول بودن (خصوصیات اندیک/ویتریک) وجود دارد. یعنی در بخش ذرات کمتر از دو میلی‌متر، دارای کمتر از ۲۵ درصد کربن آلی است، بیش از ۳۰ درصد ذرات کوچکتر از ۲ میلی‌متر دارای قطر بین ۰/۰۲ تا ۲ میلی‌متر بوده و دارای حداقل ۲۵ درصد تثبیت فسفر می‌باشند. مقدار آلومینیم بعلاوه نصف آهن (استخراج شده با اگزالات آمونیوم) ۰/۴ درصد یا بیشتر بوده و میزان شیشه آتشفشانی نیز بیش از ۵ درصد می‌باشد. در نهایت مقادیر به دست آمده از رابطه (۲) نیز بیش از ۳۶/۶۵ است.

$$\text{رابطه ۲)} \quad 36/25 \geq (\text{درصد شیشه آتشفشانی}) + [15/625 \times (\text{استخراج شده با اگزالات آمونیوم}) \text{ آهن } 0/2 + \text{درصد آلومینیوم}]$$

مقایسه میانگین مقدار رطوبت در نمونه‌های سطحی (۴۰ درصد) و زیرسطحی (۳۲ درصد) نشان داد که احتمالاً بالاتر بودن میزان رطوبت در نمونه‌های سطحی به دلیل بالاتر بودن میزان مواد آلی و وجود سطح ویژه زیاد در نتیجه حضور کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه (آلفان، ایموگلایت، فری هیدرایت) می‌باشد. چنانچه (Nanzzyo, 2002) نیز دلیل این توانایی را وجود مقادیر فراوان مواد آلی (کمپلکس‌های آلی - معدنی) و کانی‌های آمورف (آلفان، ایموگلایت، فری هیدرایت) با سطح ویژه گسترده ذکر کرد (Nanzzyo, 2002). به نظر می‌رسد

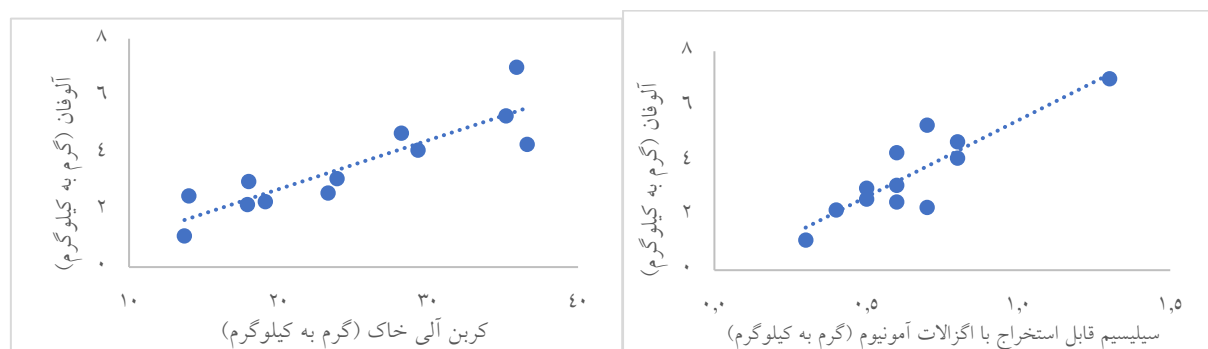
مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه سطحی، به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد مواد آلی و رس‌های دارای بار متغیروابسته با pH بیشتر از سایر نمونه‌ها به‌دست آمده است. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های مورد مطالعه رابطه مثبت اما غیرمعنی‌داری ($r=0/04$) با درصد کربن آلی خاک‌ها نشان می‌دهد. تجمع مواد آلی و مقادیر بیشتر کانی‌های آمورف سبب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی در این خاک‌ها می‌گردد. اندی‌سول‌های آلفانی به‌طور معمول دارای ۸ تا ۱۲ درصد کربن آلی بوده درحالی که غیرآلفانی‌ها دارای مقادیر بالاتری از کربن آلی (تا ۲۵٪) هستند (McDaniel et al., 2012). تغییرات کربن آلی در خاک تحت تاثیر عواملی نظیر اقلیم (دما و بارندگی)، وضعیت زهکشی و تشکیل کمپلکس‌های آهن و آلومینیم می‌باشد. تجمع مقادیر زیادی از مواد آلی در خاک یکی از خصوصیات رایج در همه اندی‌سول‌ها است.



شکل ۲. رابطه مثبت غیرمعنی‌دار ($r=0/04$) کربن آلی خاک با ظرفیت تبادل کاتیونی

همبستگی کربن آلی با آلفان و کانی‌های دارای آرایش دامنه کوتاه

مقدار نانورس آلفان در مقایسه با مقادیر به‌دست آمده توسط Takahashi et al. (2016) و هم‌چنین Garrido & Matus. (2012) به ترتیب در خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی در جنوب کالیفرنیا (بین ۷ تا ۱۴۶ گرم آلفان در کیلوگرم خاک) و شیلی (بین ۶/۴ تا ۱۰/۷ درصد)، کمتر می‌باشد. Van Ranst et al. (2002) مقادیری بین ۷ تا ۳۸ درصد، Pereira et al. (2019) دامنه ۷/۶ تا ۱۰/۲ درصد را برای آلفان در خاک‌های آلفانی نیوزیلند گزارش داده‌اند. Auxtero et al. (2004) دامنه تغییرات آلفان در خاک‌های اندی‌سول آژورس-پرتغال را بین ۶ تا ۳۸ درصد به دست آوردند. نتایج مشابهی توسط Lilienfein et al. (2003) و Auxtero et al. (2004) و Garrido & Matus. (2012)، Matus et al. (2008) ارائه شده است. نتایج حاصل از آنالیزهای آماری (شکل ۳) در خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد، مقدار آلفان به‌دست آمده دارای همبستگی مثبت و معنی‌داری با کربن آلی ($r=0/88, p<0/01$) و مقدار سیلیسیم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم ($r=0/87, p<0/01$) می‌باشد. Pereira et al. (2019)، Chevallier et al. (2019) نشان دادند که مشابه نتایج به‌دست آمده در این تحقیق بین میزان آلفان و کربن آلی در خاک‌های اندی‌سول کاستاریکا رابطه مثبت و معنی‌دار وجود دارد درحالی که نتایج به‌دست آمده توسط Matus et al. (2008) حاکی از عدم وجود رابطه معنی‌دار می‌باشد. به نظر می‌رسد منافذ موجود در سطح و درون گویچه‌های کروی آلفان که تمایل به تشکیل ذرات بزرگتر در ابعاد ۱۰۰ نانومتر را دارند، فضاهایی برای محافظت فیزیکی مواد آلی ایجاد می‌کند که مانع دسترسی ریزجانداران به این مواد می‌گردد (Tonneijck et al., 2010).



شکل ۳. همبستگی مثبت و معنی‌دار میزان آلفان با کربن آلی خاک (SOC) ($r=0/88, p<0/01$) و سیلیسیم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Sio) ($r=0/87, p<0/01$).

رقابت در تشکیل آلفان و تشکیل کمپلکس‌های آلی-معدنی

(Fiantis et al. (2019), Möckel et al. (2021) گزارش دادند که وجود کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه (آلفان ایموگلایت و فری-هیدرایت) و همچنین کمپلکس‌های فلزی-هوموس در ذرات کلئیدی خاک منجر به توانایی بالای خاک‌های اندی‌سول در ذخیره مواد آلی است. در خاک‌های اندی‌سول غیرآلفانی، کمپلکس‌های آلومینیم-هوموس عامل اصلی نگهداری مواد آلی است. با افزایش کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه، غلظت کربن آلی خاک نیز افزایش می‌یابد (Chevallier et al., 2019). Sio در واقع مقدار سیلیسیم موجود در ترکیب سیلیکات‌های آلفان و ایموگلایت را نشان می‌دهد. (Van Ranst et al. (2002) برای Sio دامنه‌ای بین ۱/۳۷ تا ۴/۶۴ درصد و Anda et al. (2020) دامنه ۲/۲ تا ۳/۸ درصد را گزارش داده‌اند. مقادیر به دست آمده در این تحقیق از میزان گزارش شده توسط سایر محققان پایین‌تر است. مقدار Sio موجود در همه خاک‌های مورد مطالعه در نمونه‌های سطحی (افق کمبیک) بالاتر از نمونه‌های زیرسطحی می‌باشد. در نمونه‌های مورد مطالعه رابطه مثبتی بین مقدار Sio و pH خاک مشاهده شد که نشان‌دهنده تاثیر pH روی رقابت سیلیسیم برای تشکیل آلفان و مواد آلی برای تشکیل کمپلکس آلومینیم-هوموس و تشکیل پیوند با آلومینیم است (Panichini et al., 2017). Nanzyo et al. (2003)، نیز نشان دادند که با افزایش مقادیر Alo، مقدار Sio به صورت معنی‌داری افزایش پیدا می‌کند. (Parfitt & Hemni. (1980) ، (Panichini et al. (2017) و (García-Rodeja et al. (2004) نشان دادند که بین Sio و Alo-Alp رابطه مثبت و معنی‌دار ($p < 0.05$)، $r = 0.23$ وجود دارد. اگر نسبت (Alo-Alp)/Sio نزدیک به ۲ باشد نشان‌دهنده حضور آلفان در خاک است که این نسبت در خاک‌های مورد مطالعه دارای دامنه‌ای بین ۱/۵۷ تا ۱/۸۶ درصد می‌باشد. مشابه نتایج به دست آمده توسط (Basile-Garrido & Matus. (2012) Doelsch et al. (2007) که نشان دادند بخش زیادی از کربن آلی در افق‌های سطحی با کانی‌های رسی موجود در کمپلکس‌های آلی-معدنی مرتبط است، نقش مهم فیلوسیلیکات‌های رس و اکسیدهای آهن و آلومینیم به عنوان فاکتورهای کلیدی در تثبیت کربن آلی تایید شده است. آلفان و ایموگلایت نیز توان بالایی در تثبیت کربن آلی خاک دارند اما نیاز به ترکیبی از عوامل متفاوت فیزیکی و شیمیایی (pH، فعالیت آهن و آلومینیم، مواد مادری ترکیبات آلی، غلظت کربن آلی محلول، دما و رطوبت) است تا این فرایند صورت پذیرد. در واقع با افزایش مقدار مواد آلی در خاک، میزان Sio در اکثر نمونه‌ها افزایش یافته است اما این رابطه معنی‌دار نمی‌باشد. با توجه به مقادیر بالاتر Sio در نمونه‌های سطحی و pH بالاتر از ۵ در همه خاک‌ها، میزان هیدروکسیل آلومینوم و آهن افزایش یافته و با پیوند با Si، آلفان و مواد مشابه آلفان و یا کانی‌هایی مانند فری‌هیدرایت تشکیل می‌گردد (Chevallier et al., 2010). با توجه به مهیا بودن شرایط برای تشکیل کانی‌های آلفان، ایموگلایت و فری‌هیدرایت، آهن و آلومینیم نمی‌توانند به مدت طولانی در کمپلکس‌های آلی-فلزی باقی بمانند. این وضعیت به وسیله رابطه مثبت pH با آلفان، و رابطه منفی غیرمعنی‌دار با Fe و Alp در خاک‌های مورد مطالعه قابل تایید است.

آهن و آلومینیم کمپلکس شده با مواد آلی و قابل استخراج با پیروفسفات سدیم

یون‌های آهن توانایی تشکیل کمپلکس (Fep) با مواد آلی را دارند. (Van Ranst et al. (2002) بازه ۰/۵ تا ۹/۴ گرم بر کیلوگرم خاک، Anda et al. (2020) دامنه ۰/۶ تا ۷/۸ گرم بر کیلوگرم را برای Fep در خاک‌های اندی‌سول گزارش داده که بسیار بالاتر از مقادیر به دست آمده در این تحقیق است. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده عدم وجود رابطه معنی‌دار ($p < 0.05$) بین Fep و کربن آلی خاک می‌باشد که با (Molina et al. (1991)، (Garrido & Matus. (2012) مطابقت دارد. مشابه نتایج به دست آمده (همبستگی مثبت $p < 0.05$ ، $r = 0.23$) در این پژوهش، (Garrido & Matus. (2012) نشان دادند که بین کربن آلی خاک و Fep در افق‌های متفاوت خاک ارتباط وجود ندارد اما وقتی تمام پروفیل خاک مورد بررسی قرار دهیم این ارتباط مثبت و معنی‌دار ($r = 0.17$) است. به طور معمول بین میزان کربن آلی خاک و Fep همبستگی مثبت وجود دارد. اما (Zhang et al. (2013) گزارش دادند که بین Fep و درجه آروماتیک بودن کربن آلی خاک رابطه منفی وجود دارد که شاید دلیل این امر رسوب بخشی از آهن (Fe^{3+}) به فرم غیرآلی باشد. به نظر می‌رسد دلیل آن محلول بودن اکسیدهای آهن در pH‌های اسیدی بوده که با افزایش pH و قرار گرفتن در pH خنثی، ته‌نشین می‌شوند (Kleber et al., 2015). در خاک‌های دارای مقادیر بالای آهن، واکنش بین گروه‌های فعال (OH) کربوهیدرات‌ها و اکسیدهای آهن از طریق تشکیل کمپلکس‌های سطحی و احتمالاً به وسیله تبادل لیگاندی منجر به پایداری و ذخیره کربن آلی در خاک است (Giannetta et al., 2018). از طرفی (Wagai et al. (2007) نشان دادند که تثبیت کربن آلی، به وسیله تشکیل پیوند بین گروه‌های هیدروکسیل سطحی اکسیدهای آهن و گروه‌های اسیدی فعال مواد آلی انجام می‌شود. با افزایش pH در نمونه‌های سطحی، میزان Fep کاهش یافت که (Turrión et al. (2002) ، (Garrido & Matus. (2012) و (Takahashi et al. (2016) نتایج مشابهی را گزارش دادند. مشابه نتایج به دست آمده توسط (Jansen et al. (2011)، عدم وجود رابطه معنی‌دار بین Fep و Feo ($r = 0.20$ ، $p < 0.05$) در خاک‌های مورد مطالعه وجود مقادیر نسبتاً بالای مواد

آلی عمدتاً به دلیل حضور آهن غیربلورین (Feo) در کمپلکس‌های آلی غیر وابسته به کانی‌های معدنی می‌باشد. از طرفی وجود رابطه منفی و معنی‌دار بین این دو خصوصیت در نمونه‌های زیرسطحی، نشان‌دهنده عدم وجود یا مقادیر بسیار کم آهن غیربلورین در پیوند با کمپلکس‌های آلی می‌باشد.

به نظر می‌رسد اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) در میزان آهن قابل استخراج با پیروفسفات سدیم (Fep) در نمونه‌های تیمار شده با اسیدهیومیک ۳ و ۱/۵ درصد نسبت به نمونه شاهد (شکل ۱- ج) نشان می‌دهد که مولکول اسیدهیومیک با مقداری از آهن آزاد موجود در خاک واکنش داده و با تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی، بخش دیگری از آهن را به شکل قابل استخراج با سدیم پیروفسفات تبدیل کرده است. مقدار مواد آلی و واکنش (pH) خاک روی مقدار Fep تاثیر می‌گذارد به صورتی که با افزایش مقدار مواد آلی میزان Fep افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش pH مقدار Fep افزایش می‌یابد (Mizota & Van Reeuwijk, 1989). می‌توان گفت تیمار اسیدهیومیک و افزودن مواد آلی، سبب افزایش بار منفی و پایین آمدن pH در محیط گشته و کمپلکس‌های آلی-فلزی ناشی از پیوند گروه‌های کربوکسیل مواد آلی با گروه‌های فعال روی اکسی‌هیدروکسیدهای آهن تشکیل شده است (Auxtero et al., 2004). از طرفی وجود تفاوت معنی‌دار و مقادیر بالاتر Fep در نمونه‌های سطحی نسبت به زیرسطحی (جدول ۱) را می‌توان به هوازگی تازه کانی‌های موجود در نمونه‌های زیرسطحی یا نتیجه انتقال آهن از سطح به عمق و تجمع و تشکیل کمپلکس‌های آلی-معدنی در خاک زیرسطحی نسبت داد.

تغییرات Alp، تابع دو عامل مهم واکنش خاک و میزان مواد آلی می‌باشد. با افزایش مقدار مواد آلی خاک و همچنین کاهش pH، مقدار Alp افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه pH در اکثر خاک‌ها تفاوت محسوسی ندارد، مهم‌ترین عامل در تغییرات مقدار Alp، تغییر میزان مواد آلی می‌باشد. (Matus et al., 2008) برای Alp در خاک‌های اندی‌سول دامنه ۶/۰ تا ۹/۴ گرم بر کیلوگرم خاک، Anda et al. (2020) دامنه ۲/۸ تا ۸/۷ گرم بر کیلوگرم خاک، (Van Ranst et al., 2002) بازه ۴/۸ تا ۱۴/۱ گرم بر کیلوگرم، Giannetta et al. (2020) نیز مقدار ۱۲/۰۷ گرم بر کیلوگرم را به عنوان میانگین مقدار Alp گزارش دادند که بیش از مقادیر به‌دست آمده در این مطالعه است. همبستگی منفی ($r = -0.57$, $p < 0.01$) بین کربن آلی خاک و میزان آلومینیم در نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد که، نمونه‌های سطحی (دارای بیشترین میزان مواد آلی) دارای کمترین مقدار آلومینیم می‌باشند. به طوری که مقایسه میانگین مقادیر Alp در نمونه‌های سطحی و زیرسطحی نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار ($p < 0.05$) می‌باشد. برخلاف نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، Chevallier et al. (2019) همبستگی مثبت و معنی‌دار ($r = 0.72$, $p < 0.05$)، (Takahashi et al., 2016) همبستگی مثبت و معنی‌دار ($r = 0.72$, $p < 0.05$)، (Turrión et al., 2002) همبستگی مثبت و معنی‌دار ($r = 0.76$, $p < 0.05$) را گزارش کرده‌اند. همچنین Matus et al. (2008)، et al. (2008) Garrido & Matus. (2012) برای افق‌های سطحی، زیرسطحی و کل خاک به ترتیب همبستگی مثبت ($p < 0.05$)، ($r = 0.43$ ، $r = 0.34$ ، $r = 0.28$ ، $p < 0.05$) و ($r = 0.62$ ، $r = 0.41$ ، $p < 0.05$) را گزارش کردند. Percival et al. (2000) نیز در خاک‌های آلوپانی مورد مطالعه همبستگی مثبت و معنی‌دار ($r = 0.38$ ، $p < 0.05$) را برای کربن آلی و Alp گزارش کردند. در واقع کربن آلی، مقادیر Alp را از طریق فراهم کردن مکان‌های جذبی برای آلومینیم و یا از طریق تغییر در حلالیت و خصوصیات سطحی تحت تاثیر قرار می‌دهد (Percival et al., 2000). همچنین می‌توان گفت در افق‌های معدنی بسیاری از خاک‌های اندی‌سول، کمپلکس‌شدن هوموس-آلومینیم در تجمع مواد آلی نقش داشته و pH پایین خاک و سمیت آلومینیم سبب کاهش فعالیت میکروبی و در نتیجه تجمع مواد آلی می‌گردد (Takahashi et al., 2012). محققان بر این باورند که کمپلکس‌های آلومینیم-هوموس در شرایط طبیعی خاک‌های اندی‌سول غیرآلوپانی بسیار پایدار هستند. در حالی که در خاک‌های اندی‌سول آلوپانی، این کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه (آلوفان و ایموگلایت) هستند که در تشکیل کمپلکس‌های آلی-معدنی نقش ایفا می‌کنند. در مطالعات بسیاری کمپلکس‌های آلومینیم-هوموس به عنوان محافظ مواد آلی در برابر تجزیه میکروبی و آنزیم‌ها مطرح شده است (Mikutta et al., 2007; Schneider et al., 2010).

آهن، آلومینیم و سیلیسیم بی‌شکل (آمورف) و قابل استخراج با اگزالات آمونیم

آهن قابل استخراج با اگزالات آمونیم (Feo) شامل آهن کمپلکس‌شده با مواد آلی، اکسیدهای غیربلورین آهن، آلوفان، آلومینوسیلیکات‌های آمورف می‌باشد (Wada, 1989). میزان Feo در خاک‌های مطالعه شده توسط Van Ranst et al. (2002) بین ۱/۳۸ تا ۶/۱۱ و در مطالعه Anda et al. (2020) دارای دامنه‌ای بین ۲۱ تا ۵۳ گرم بر کیلوگرم می‌باشد. نسبت فعالیت آهن (Feo/Fed) نشان‌دهنده غالب بودن اکسیدهای آهن بلورین در تمامی خاک‌ها می‌باشد (Jansen et al., 2011). کمتر یا بیشتر بودن این نسبت از ۰/۵ به ترتیب نشان‌دهنده غالب بودن اکسیدهای آهن بلورین یا ترکیبات آمورف آهن خواهد بود (Wilson et al., 2017; Garcia-Rodeja et al., 2004). با توجه به اینکه Feo، نشان‌دهنده آهن موجود در کمپلکس‌های مواد آلی، اکسیدهای غیربلورین آهن، آلوفان، آلومینوسیلیکات‌های

آمورف می‌باشد می‌توان گفت از طرفی افزودن مواد آلی به خاک مانع انحلال کمپلکس‌های آلی-معدنی شده (میزان آهن قابل استخراج کاهش یافته) و از طرف دیگر آهن آزاد شده در نتیجه تجزیه و تخریب، توسط بار مثبت برخی گروه‌های فعال روی مولکول اسیدهیومیک جذب و با تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی و یا پل‌های کاتیونی و یا کمپلکس آلی-فلزی-آلی سبب حفظ آهن در خاک و مانع از خروج آن توسط اگزالات آمونیوم شده است (Chen et al., 2018). افزودن مواد آلی به خاک سبب کاهش pH در خاک و به دنبال آن افزایش میزان کمپلکس‌سازی مواد آلی با سطوح معدنی خاک از طریق تبادل لیگاندی و تشکیل کمپلکس‌های آلی فلزی نظیر (Fe-O-C) می‌گردد (Lützow et al., 2006).

تغییرات آلومینیم قابل استخراج با اگزالات آمونیوم (Alo) که برای نشان دادن مجموع آلومینیم کمپلکس‌های آلی در اکسی-هیدروکسیدهای غیربلورین و همچنین در آلفان و ایموگلازیت و برای اکسیدهای بلورین و لایه‌های سیلیکاتی کار می‌رود. مقادیر گزارش شده برای Alo در خاک‌های آتشفشانی مطالعه شده توسط Van Ranst et al. (2002) بین ۳/۲۷ تا ۱۰/۵۲ درصد و در خاک مطالعه شده توسط Anda, M., & Dahlgren, R. A. (2020) نیز بین ۵۸ تا ۸۵ گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. در اکثر خاک‌های مورد مطالعه مقدار Alo در نمونه‌های زیرسطحی، احتمالاً به دلیل هوادیدگی بیشتر، بیش از نمونه‌های سطحی به دست آمد. احتمالاً دلیل این امر را می‌توان اینگونه ذکر کرد که با افزایش عمق خاک و به دنبال آن افزایش مقادیر رس، مقدار Alo بیشتر به اکسی-هیدروکسیدها و هیدروکسیدهای آلومینیم با آرایش دامنه کوتاه و همچنین آلومینیم موجود در آلفان و ایموگلازیت وابسته است. اثر میزان مواد آلی بر آلومینیم در کمپلکس‌های هوموس (یا تاثیر آلومینیم در تجمع مواد هیومیک در خاک‌های آتشفشانی) به وسیله نسبت Alp/Alo در جدول (۲) قابل مشاهده است. (Garcia-Rodeja et al. (2004) گزارش دادند که تمایل به افزایش نسبت Alp/Alo با افزایش میزان مواد افزایش می‌یابد که در این مطالعه نیز در تعدادی از نمونه‌ها با افزودن مواد آلی این نسبت افزایش یافته است.

آهن آزاد (بلورین) و قابل استخراج با سیترات دی تیونات و آهن کل قابل استخراج با نیتریک اسید

آهن آزاد بلورین یا اکسید آهن بلورین (Fed-Feo) که از تفاضل آهن قابل استخراج با سیترات دی تیونات و اگزالات آمونیوم قابل محاسبه است (Wang et al., 2018) نشان داد که در اکثر خاک‌های مورد مطالعه نمونه‌های زیرسطحی دارای تکامل و احتمالاً سن بالاتری از نمونه‌های سطحی است درحالی که اگر نمونه‌های سطحی مقادیر بالاتری از آهن آزاد را نشان دهند، احتمالاً مواد قبل از هوازدهی و تکامل، زیر مواد مادری و رسوبات جدید اضافه شده به خاک، دفن شده است. اکسیدهای آهن آزاد (Fed)، اولین ترکیبات حاوی بار متغیر کلوئیدی هستند و نقش اساسی در سیمانی شدن ترکیبات دارند (Quan et al., 2020). این ترکیبات به دلیل داشتن خصوصیتی از قبیل سطح ویژه زیاد، بار متغیر و درجه بالای هیدراته، توانایی تشکیل پیوندهای آلی-معدنی پایدار را دارند. با توجه به اینکه آهن قابل استخراج با سیترات دی تیونات، مقادیر آهن آزاد در خاک را نشان می‌دهد در واقع می‌توان گفت، افزودن مواد آلی هیومیکی سبب افزایش تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی شده و از خروج آهن آزاد با سیترات دی تیونات جلوگیری می‌کند. به طور کلی به دلیل مشابه بودن مواد مادری در خاک‌های مورد مطالعه، تفاوت چندانی در مقدار کل آهن نمونه‌ها دیده نمی‌شود. فرایندهای پدوژنیکی و عوامل متفاوتی از جمله مقدار کانی‌های آمورف، نوع سنگ آتشفشانی و فعالیت‌های بیولوژیک روی مقدار کل آهن در خاک‌های تشکیل شده به روی مواد آتشفشانی تاثیر می‌گذارد (Nanzyo, 2002). مقایسه میانگین میزان آهن کل پس از تیمار اسیدهیومیک و افزودن مواد آلی به نمونه‌های خاک نشان از کاهش میزان آهن قابل استخراج با نیتریک اسید است. مقادیر به دست آمده برای نسبت Fed/Fet که نشان‌دهنده میزان پیشرفت هوادیدگی در خاک است، در اکثر نمونه‌هایی مورد مطالعه، دارای روند کاهشی با افزایش میزان اسیدهیومیک افزوده شده به خاک بوده که نشان‌دهنده کاهش درجه هوادیدگی پس از افزوده شدن اسیدهیومیک نسبت به خاک قبل از تیمار است.

جزءبندی کربن آلی خاک

نتایج حاصل از جزءبندی ترکیبات آلی خاک شامل کربن labile (قابل استخراج با سدیم هیپوکلریت (NaOCl)، کربن کمپلکس شده با مواد معدنی و کربن غیرقابل استخراج از خاک در جدول (۴) ارائه شده است. اگرچه مقادیر آزاد شده برای این تیمار در نمونه‌های سطحی بالاتر از نمونه‌های زیرسطحی می‌باشد ($p < 0.05$) تا ۸/۷ تا ۱۳/۸ گرم بر کیلوگرم خاک) اما این تفاوت‌ها وقتی نسبت به کل کربن آلی خاک سنجیده می‌شود به لحاظ آماری معنی داری نمی‌باشند. مطالعات بر اساس سن یابی کربن آلی نشان داد که تیمار هیپوکلریت (NaOCl) روی استخراج مواد آلی با زمان پایداری کوتاه بسیار موثر است و پس از آن، بیشتر مواد آلی پایدار در خاک باقی می‌ماند (Kleber et al., 2005). این میزان بین ۲۷ (افق سطحی پروفیل ۷) تا ۶۷ (افق سطحی پروفیل ۱۰) درصد از کل کربن آلی خاک را به خود اختصاص می‌دهد که نسبت

به نتایج به دست آمده در مطالعات Mikutta et al. (2006) و Catoni et al. (2016)، کمتر می‌باشد. Violante et al. (2017)، Bonifacio et al. (2013) گزارش دادند که هیپوکلیت سدیم به ترتیب باعث خروج ۴۰ تا ۷۸ و ۳۶ تا ۶۱ درصد از کربن اولیه از خاک شده است. این بخش شامل ترکیبات نامحلول کربن، کربن میکروبی و کربن قابل اکسایش با پرمنگنات است (Debnath et al., 2020) که به مقدار بسیاری کمی در این خاک‌ها موجود بوده و یا به طریقی در برابر اکسایش حفظ شده است. نتایج به دست آمده توسط محققان بسیاری نشان می‌دهد که مقادیر خارج شده از طریق فرایند اکسایش با هیپوکلیت سدیم، بسیار پایین‌تر از مقادیر به دست آمده از تیمار با هیدروژن پراکسید است. این نتایج نشان می‌دهد که لیگندهای مرتبط با آلومینیم، علاوه بر جذب روی سطوح خارجی، دارای پیوندهایی در فضاهای داخلی ترکیبات ساخته شده با آلومینیم نیز هستند. بنابراین، کربن آلی محافظت شده و براحتی اکسیده نمی‌شود (Violante et al., 2017). مواد آلی خارج شده از خاک در نتیجه تیمارها، دارای مقادیر بالایی از نیتروژن نیز و بالتبع نسبت کربن به نیتروژن (C/N) پایین‌تری در مقایسه با کل مواد آلی خاک است که با نتایج به دست آمده توسط Kögel-Knabner et al. (2002) مطابقت دارد. همبستگی منفی و معنی‌دار کربن labile با درصد رس، همبستگی منفی اما بدون معنی با $(Fe+Al)_p$ و همبستگی مثبت با میزان آلفان، Feo و Sio نشان داد که احتمالاً در خاک‌های مورد مطالعه اکسی هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم به همراه آلفان بیشترین نقش در تثبیت کربن آلی را برعهده داشته‌اند.

کربن آلی متصل به مواد معدنی خاک به وسیله تیمار با اسید هیدروفلوئوریک (HF) آزاد می‌شود، این بخش از کربن که دارای اهمیت کمتری در منابع کربن آلی خاک بوده با نسبت C/N بسیار پایین شناخته می‌شوند، دارای همبستگی منفی با مقادیر رس در خاک‌های مورد مطالعه است ($r = -0.146$, $p < 0.05$). اگرچه مقادیر به دست آمده دارای دامنه وسیعی است اما تفاوت‌ها بین آنها و بین نمونه‌های مختلف خاک معنی‌دار نمی‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که تثبیت از طریق کمپلکس‌های آلی - معدنی برای مولکول‌های غنی از نیتروژن بسیار موثر بوده که در غیر این صورت با سرعت بالایی وارد فاز معدنی شدن می‌شوند. Mikutta et al. (2006) نشان داد که میزان کربن آلی باقی‌مانده در خاک پس از تیمار NaOCl، به طور میانگین معادل 49 ± 16 درصد کربن آلی اولیه خاک است. نیتروژن باقی‌مانده در خاک معادل 55 ± 26 درصد از مقدار اولیه خاک گزارش شده است. تیمار اسید هیدروفلوئوریک ۴۰ تا ۹۶ درصد کربن پایدار خاک (متوسط 15 ± 73)، $97-69$ درصد نیتروژن کل (متوسط 7 ± 87) را استخراج کرده است. تیمار خاک با HF، در خاک‌های غنی از کمپلکس‌های آلی - معدنی، بخش زیادی از مواد آلی خاک (تا ۹۲ درصد) را استخراج می‌کند (Kleber et al., 2002). نتایج به دست آمده توسط Mikutta et al. (2006) نشان داد که بیش از ۹۶ درصد کربن آلی پایدار توسط تیمار HF خارج شده است. مقادیر C/N پایین، مؤید نگهداری بخش عمده نیتروژن در کمپلکس‌های آلی - معدنی و نشان‌دهنده وجود مقادیر زیادی از ترکیبات پروتئینی در این خاک‌ها است. اگرچه رابطه به دست آمده بین کربن آلی خارج شده توسط HF و Feo ($r = 0.427$, $p < 0.05$) و Alo ($r = 0.087$, $p < 0.05$) و با مجموع Alo+Feo مثبت، اما معنی‌دار نیست. می‌توان نتیجه گرفت که بخش عمده کربن آلی خارج شده در تیمار HF، کربن کمپلکس‌شده با اکسی-هیدروکسیدهای آهن و کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه آلفان و فری‌هیدریت بوده و هیدروکسیدهای آلومینیم و رس نقش کمتری در تثبیت این نوع کربن ایفا می‌کنند که با نتایج Mikutta et al. (2006) مطابقت دارد.

پس از تیمار HF و خروج کربن آلی - معدنی، مواد آلی غیرقابل استخراج در خاک نمونه‌های سطحی، دارای مقادیر بالاتر و تفاوت معنی‌دار نسبت به نمونه‌های زیرسطحی خاک است ($p < 0.05$). نسبت کربن به نیتروژن (C/N) در مواد آلی غیرقابل استخراج، نسبت به دیگر اجزای کربن آلی، بسیار بالاتر است. نسبت C/N در خاک تیمار نشده، شاخص خوبی از مقدار کربن آلی غیرقابل استخراج است ($r = 0.793$, $p < 0.01$). بالاتر بودن نسبت کربن به نیتروژن (C/N) در مواد آلی غیرقابل استخراج، درمقایسه با دیگر اجزای کربن که با نتایج به دست آمده Schmidt & Gleixner. (2005) مطابقت دارد، نشان‌دهنده وجود ترکیبات لیگینی یا بقایای با درجات پایین تجزیه و یا ترکیبات فقیر از نیتروژن می‌باشد. به نظر می‌رسد در نمونه‌های سطحی خاک، رکلسی‌ترانت بیوشیمیایی که به ندرت رخ می‌دهد، تنها مکانیسم فعال در حفظ کربن آلی خاک در مراحل اولیه تجزیه مواد آلی باشد (Schmidt et al., 2011). مقادیر به دست آمده برای این بخش نسبت به نتایج گزارش شده توسط Catoni et al. (2016) در دیگر رده‌های خاک نسبتاً بالا می‌باشد. مقادیر کربن، همبستگی مثبت معنی‌داری با Sio، آلفان و همبستگی منفی معنی‌دار با Alp و درصد رس دارد. کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه در مقایسه با کانی‌های بلورین دارای توانایی متفاوتی برای جذب گروه‌های فعال آلی در سطح خود هستند. در واقع این مواد به دلیل ویژگی‌های ساختاری، دارای تعداد بیشتری از گروه‌های فعال هیدروکسیل هستند. فعالیت سطحی کانی‌ها را به طور معمول به فراوانی گروه‌های هیدروکسیل روی لبه سیلیکات‌های لایه‌ای، روی اکسی-هیدروکسیدهای آهن، آلومینیم، منگنز و کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه نسبت می‌دهند (Mikutta et al.

al., 2005). این نتایج نشان داد که ظرفیت ماتریکس معدنی در حفاظت مواد آلی در برابر تجزیه در خاک‌های اسیدی عمدتاً توسط کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه یا غیربلورین کنترل می‌شود. در این خاک‌ها تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین گروه‌های هیدروکسیل مواد معدنی با گروه‌های کربوکسیل مواد آلی، یکی از مهم‌ترین فرایندهای تثبیت مواد آلی در خاک است.

نتیجه‌گیری

خاک‌های مورد مطالعه در نتیجه تجزیه و تخریب مواد مادری حاصل از خاکستر آتشفشانی حاوی شیشه آتشفشان تشکیل و توسعه یافته است و در آن‌ها حالت دوم اندی‌سول بودن (خصوصیات اندیک/ویتریک) قابل مشاهده است. خاک‌های حاصل از خاکستر آتشفشانی به دلیل دارا بودن مقادیر زیادی از کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه (آلوفان، ایموگلایت، فری‌هیدرایت و اکسی-هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم) و ایجاد سطوح جاذب برای مولکول‌های آلی، توانایی زیادی در ذخیره مواد آلی دارند. به طور کلی نتایج به دست آمده در نمونه‌های قبل از تیمار (نمونه‌هایی که جزءبندی کربن آلی در آنها انجام شده است) و هم‌چنین طی تیماراسید هیومیک و آنکوباسیون (۱۸۰ روز) نشان داد که ظرفیت ماتریکس معدنی در حفاظت مواد آلی در برابر تجزیه، تشکیل کمپلکس‌های آلی-معدنی در خاک‌های مورد مطالعه و آزادسازی کمتر و تثبیت بیشتر مواد آلی، در درجه اول عمدتاً توسط مقادیر بالای کانی‌های با آرایش دامنه کوتاه (آلوفان) کنترل می‌شود. در این خاک‌ها تشکیل کمپلکس‌های سطحی بین گروه‌های هیدروکسیل مواد معدنی با گروه‌های کربوکسیل مواد آلی، یکی از مهم‌ترین فرایندهای تثبیت مواد آلی در خاک است. در درجه دوم و در خاک‌های اندی‌سول غیرآلوفانی، کمپلکس‌های آلومینیم یا آهن-هوموس عامل اصلی نگهداری مواد آلی است. مقایسات انجام شده نشان داد که در تثبیت و تشکیل کمپلکس با مواد آلی، کانی‌های با درجه تبلور پایین آهن (Feo)، نسبت به Alo دارای اثر بیشتری است و نشان می‌دهد که در خاک‌های اسیدی و یا خاک‌های فاقد آلوفان، اکسیدهای آهنی از قبیل فری‌هیدرایت در تثبیت کربن آلی خاک، دارای اهمیت بیشتری است. مقایسه میانگین مقادیر Alp، Sio، قبل و پس از تیمار ۱/۵ درصد هیومیک اسید، حاکی از اختلاف معنی‌دار بین شاهد و نمونه‌های تیمار شده است. مقایسه میانگین در اشکال مختلف آهن قابل استخراج (Fed، Fep، Feo)، پس از تیمار هیومیک اسید ۰/۵، ۱/۵ و ۳ درصد نیز نشان داد که افزودن مواد آلی تأثیری بر روی میزان قابل استخراج عناصر در بین تیمارهای متفاوت نداشته و تنها تفاوت قابل مشاهده و معنی‌دار ($p < 0.05$) در مقادیر به دست آمده برای Fet، Fep و Feo در نمونه شاهد نسبت به سایر تیمارها می‌باشد. در واقع، افزودن مواد آلی به خاک، از یک طرف مانع انحلال کمپلکس‌های آلی-معدنی شده (میزان آهن و آلومینیم قابل استخراج کاهش یافته) شده و از طرف دیگر آلومینیم و آهن آزاد شده در نتیجه تجزیه و تخریب، توسط بار مثبت برخی گروه‌های فعال اسیدهیومیک جذب و با تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی و یا پل‌های کاتیونی و یا کمپلکس آلی-فلزی-آلی سبب حفظ بخشی از آلومینیم و آهن در خاک و مانع خروج آن توسط اگزالات آمونیوم و یا خروج بخشی از آن توسط پیروفسفات سدیم شده است.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

منابع

منجم، محمد علی (۱۳۹۲)، بررسی نقش نانورس‌ها در برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک، پایان‌نامه کارشناسی/ارشد. به راهنمایی احمد حیدری و مشاوره غلام باقری مرندي. تهران: دانشگاه تهران، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی. (منجم، ۱۳۹۲).

منجم، محمد علی (۱۴۰۳)، کمپلکس‌های آلی-معدنی و نقش آنها در تثبیت کربن آلی در خاک‌های آتشفشانی، پایان‌نامه دکتری. به راهنمایی احمد حیدری و مشاوره النورا بونیفاچو. تهران: دانشگاه تهران، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی. (منجم، ۱۴۰۳).

REFERENCES

- Anda, M., & Dahlgren, R. A. (2020). Long-term response of tropical Andisol properties to convert on from rainforest to agriculture. *Catena*, (194), 104679.
- Asano, M., & Wagai, R. (2014). Evidence of aggregate hierarchy at micro-to submicron scales in an allophanic Andisol. *Geoderma*, (216), 62-74.
- Auxtero, E., Madeira, M., & Sousa, E. (2004). Variable charge characteristics of selected Andisols from the Azores, Portugal. *Catena*, 56(1-3), 111-125.
- Baldock, J. A. (2007). Composition and cycling of organic carbon in soil. In *Nutrient cycling in terrestrial ecosystems* (pp. 1-35). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Bascomb, C. L. (1968). Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various

- groups. *Journal of Soil Science*, 19(2), 251-268.
- Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W. E. E., Borschneck, D., Bottero, J. Y., Moustier, S., ... & Colin, F. (2007). Mineral control of carbon pools in a volcanic soil horizon. *Geoderma*, 137(3-4), 477-489.
- Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W. E. E., Masiello, C. A., Bottero, J. Y., Colin, F., ... & Meunier, J. D. (2005). Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Réunion. *European Journal of Soil Science*, 56(6), 689-703.
- Blakemore, L. C., Searle, P. L., & Daly, B. K. (1987). *Methods for chemical analysis of soils*.
- Bonifacio, E., Catoni, M., Falsone, G., Said-Pullicino, D., & Celi, L. (2013). Evolution of surface properties and organic matter stabilisation in podzolic B horizons as assessed by nitrogen and phosphate sorption. *Biology and fertility of soils*, (49), 505-516.
- Calabi-Floody, M., Bendall, J. S., Jara, A. A., Welland, M. E., Theng, B. K., Rumpel, C., & de La Luz Mora, M. (2011). Nanoclays from an Andisol: extraction, properties and carbon stabilization. *Geoderma*, 161(3-4), 159-167.
- Calabi-Floody, M., Rumpel, C., Velásquez, G., Violante, A., Bol, R., Condon, L. M., & Mora, M. L. (2015). Role of Nanoclays in Carbon stabilization in Andisols and Cambisols. *Journal of soil science and plant nutrition*, 15(3), 587-604.
- Catoni, M., D'Amico, M. E., Zanini, E., & Bonifacio, E. (2016). Effect of pedogenic processes and formation factors on organic matter stabilization in alpine forest soils. *Geoderma*, (263), 151-160.
- Chen, C., Kukkadapu, R. K., Lazareva, O., & Sparks, D. L. (2017). Solid-phase Fe speciation along the vertical redox gradients in floodplains using XAS and Mossbauer spectroscopies. *Environmental science & technology*, 51(14), 7903-7912.
- Chen, S., Hong, H., Huang, X., Fang, Q., Yin, K., Wang, C., ... & Algeo, T. J. (2018). The role of organo-clay associations in limiting organic matter decay: Insights from the Dajiuhe peat soil, central China. *Geoderma*, (320), 149-160.
- Chevallier, T., Fujisaki, K., Rounsard, O., Guidat, F., Kinoshita, R., de Melo Viginio Filho, E., ... & Albrecht, A. (2019). Short-range-order minerals as powerful factors explaining deep soil organic carbon stock distribution: the case of a coffee agroforestry plantation on Andosols in Costa Rica. *Soil*, 5(2), 315-332.
- Churchman, G. J., & Lowe, D. J. (2012). *Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils* (pp. 1-72). CRC press.
- Debnath, S., Attri, B. L., Kumar, A., Kishor, A., Narayan, R., Sinha, K., ... & Singh, D. B. (2020). Influence of peach (*Prunus persica* Batsch) phenological stage on the short-term changes in oxidizable and labile pools of soil organic carbon and activities of carbon-cycle enzymes in the North-Western Himalayas. *Pedosphere*, 30(5), 638-650.
- Feng, W., Plante, A. F., Aufdenkampe, A. K., & Six, J. (2014). Soil organic matter stability in organo-mineral complexes as a function of increasing C loading. *Soil Biology and Biochemistry*, 69, 398-405.
- Fiantis, D., Ginting, F. I., Nelson, M., & Minasny, B. (2019). Volcanic ash, Insecurity for the people but securing fertile soil for the future. *Sustainability*, 11(11), 3072.
- García-Rodeja, E., Nóvoa, J. C., Pontevedra, X., Martínez-Cortizas, A., & Buurman, P. (2004). Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56(1-3), 155-183.
- Garrido, E., & Matus, F. (2012). Are organo-mineral complexes and allophane content determinant factors for the carbon level in Chilean volcanic soils?. *Catena*, (92), 106-112.
- Giannetta, B., Plaza, C., Vischetti, C., Cotrufo, M. F., & Zaccarelli, C. (2018). Distribution and thermal stability of physically and chemically protected organic matter fractions in soils across different ecosystems. *Biology and Fertility of Soils*, (54), 671-681.
- Håkansson, I., & Lipiec, J. (2000). A review of the usefulness of relative bulk density values in studies of soil structure and compaction. *Soil and Tillage Research*, 53(2), 71-85.
- Hashizume, H., & Theng, B. K. (2007). Adenine, adenosine, ribose and 5'-AMP adsorption to allophane. *Clays and Clay Minerals*, (55), 599-605.
- Jansen, B., Tonneijck, F. H., & Verstraten, J. M. (2011). Selective extraction methods for aluminium, iron and organic carbon from montane volcanic ash soils. *Pedosphere*, 21(5), 549-565.
- Kleber, M. (2010). What is recalcitrant soil organic matter?. *Environmental Chemistry*, 7(4), 320-332.
- Kleber, M., Eusterhues, K., Keilweit, M., Mikutta, C., Mikutta, R., & Nico, P. S. (2015). Mineral-organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments. *Advances in agronomy*, (130), 1-140.
- Kleber, M., Mikutta, R., Torn, M. S., & Jahn, R. (2005). Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science*, 56(6), 717-725.



- Kögel-Knabner, I. (2002). The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil biology and biochemistry*, 34(2), 139-162.
- Lal, R. (2018). Digging deeper: A holistic perspective of factors affecting soil organic carbon sequestration in agroecosystems. *Global change biology*, 24(8), 3285-3301.
- Levard, C., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., Abidin, Z., Miche, H., Masion, A., ... & Bottero, J. Y. (2012). Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils. *Geoderma*, (183), 100-108.
- Lilienfein, J., Qualls, R. G., Uselman, S. M., & Bridgman, S. D. (2003). Soil formation and organic matter accretion in a young andesitic chronosequence at Mt. Shasta, California. *Geoderma*, 116(3-4), 249-264.
- Lützow, M. V., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B., & Flessa, H. (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions—a review. *European journal of soil science*, 57(4), 426-445.
- Matus, F., Garrido, E., Sepúlveda, N., Cárcamo, I., Panichini, M., & Zagal, E. (2008). Relationship between extractable Al and organic C in volcanic soils of Chile. *Geoderma*, 148(2), 180-188.
- McDaniel, P. A., Lowe, D. J., Arnalds, O., & Ping, C. L. (2012). *Andisols*.
- Mikutta, R., Kleber, M., Torn, M. S., & Jahn, R. (2006). Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance?. *Biogeochemistry*, (77), 25-56.
- Mizota, C., & Reeuwijk, L. V. (1989). Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions.
- Möckel, S. C., Erendsson, E., & Gísladóttir, G. (2021). Andic soil properties and tephra layers hamper C turnover in Icelandic peatlands. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 126(12), e2021JG006433.
- Molina, E., Bornemisza, E., Sancho, F., & Kass, D. L. (1991). Soil aluminum and iron fractions and their relationships with P immobilization and other soil properties in andisols of Costa Rica and Panama. *Communications in soil science and plant analysis*, 22(13-14), 1459-1476.
- Monajjem, M. A. (2013). *An investigation the role of nanoclays on some soil physico-chemical properties*, MSc.Thesis, Supervisors: Heidari, A., Bagheri Marandi, G. Iran, Tehran. College of Agriculture and Natural Resources (In Persian).
- Monajjem, M. A. (2025). *Organo-mineral complexes and their role on the fixation of organic carbon in volcanic soils*, Thesis Ph.D, Supervisors: Heidari, A., Bonifacio, E. Iran, Tehran. College of Agriculture and Natural Resources (In Persian).
- Monajjem, M. A., Bonifacio, E., & Heidari, A., (2025). Organic matter fractions and stabilization potential in some Andosols of Iran. *Geoderma Regional*, Volume 40, e00923. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2025.e00923>
- Nanzyo, M. (2002). Unique properties of volcanic ash soils. *Global Environmental Research-English Edition*, 6(2), 99-112.
- Panichini, M., Neculman, R., Godoy, R., Arancibia-Miranda, N., & Matus, F. (2017). Understanding carbon storage in volcanic soils under selectively logged temperate rainforests. *Geoderma*, (302), 76-88.
- Parfitt, R. L., & Hemni, T. (1980). Structure of some allophanes from New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, (28), 285-294.
- Paul, E. A. (2016). The nature and dynamics of soil organic matter: Plant inputs, microbial transformations, and organic matter stabilization. *Soil Biology and Biochemistry*, (98), 109-126.
- Percival, H. J., Parfitt, R. L., & Scott, N. A. (2000). Factors controlling soil carbon levels in New Zealand grasslands is clay content important?. *Soil Science Society of America Journal*, 64(5), 1623-1630.
- Pereira, R. C., Arbustain, M. C., Kelliher, F. M., Theng, B. K. G., McNally, S. R., Macías, F., & Guitián, F. (2019). Assessing the pore structure and surface area of allophane-rich and non-allophanic topsoils by supercritical drying and chemical treatment. *Geoderma*, (337), 805-811.
- Poblete-Grant, P., Suazo-Hernández, J., Condron, L., Rumpel, C., Demanet, R., Malone, S. L., & Mora, M. D. L. L. (2020). Soil available P, soil organic carbon and aggregation as affected by long-term poultry manure application to Andisols under pastures in Southern Chile. *Geoderma Regional*, (21), e00271.
- Porras, R. C., Hicks Pries, C. E., McFarlane, K. J., Hanson, P. J., & Torn, M. S. (2017). Association with pedogenic iron and aluminum: effects on soil organic carbon storage and stability in four temperate forest soils. *Biogeochemistry*, (133), 333-345.
- Quan, G., Fan, Q., Sun, J., Cui, L., Wang, H., Gao, B., & Yan, J. (2020). Characteristics of organo-mineral complexes in contaminated soils with long-term biochar application. *Journal of hazardous materials*, (384), 121265.

- Rasmussen, C., Southard, R. J., & Horwath, W. R. (2006). Mineral control of organic carbon mineralization in a range of temperate conifer forest soils. *Global Change Biology*, 12(5), 834-847.
- Richards, B. K., Steenhuis, T. S., Peverly, J. H., & McBride, M. B. (1998). Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environmental pollution*, 99(3), 365-377.
- Schmidt, M. W. I., & Gleixner, G. (2005). Carbon and nitrogen isotope composition of bulk soils, particle-size fractions and organic material after treatment with hydrofluoric acid. *European Journal of Soil Science*, 56(3), 407-416.
- Schmidt, M. W., Torn, M. S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I. A., ... & Trumbore, S. E. (2011). Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature*, 478(7367), 49-56.
- Schneider, M. P. W., Scheel, T., Mikutta, R., Van Hees, P., Kaiser, K., & Kalbitz, K. (2010). Sorptive stabilization of organic matter by amorphous Al hydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(5), 1606-1619.
- Shoji, S., Nanzyo, M., & Dahlgren, R. A. (1994). *Volcanic ash soils: genesis, properties and utilization*. Elsevier.
- Soil Survey Staff, N (2022) 'Keys to soil taxonomy by Soil Survey Staff', USDA Natural Resources Conservation Service.
- Sollins, P., Homann, P., & Caldwell, B. A. (1996). Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74(1-2), 65-105.
- Takahashi, T., & Dahlgren, R. A. (2016). Nature, properties and function of aluminum-humus complexes in volcanic soils. *Geoderma*, (263), 110-121.
- Takahashi, T., & Shoji, S. (2002). Distribution and classification of volcanic ash soils. *Global Environmental Research-English Edition*-, 6(2), 83-98.
- Takahashi, T., Kanno, H., & Nanzyo, M. (2012). Factors affecting organic carbon accumulation in humus horizons of volcanic soils from the Tohoku University World Andosol Database: a path analysis. *Pedologist*, 56(2), 58-62.
- Tonneijck, F. H., Jansen, B., Nierop, K. G. J., Verstraten, J. M., Sevink, J., & De Lange, L. (2010). Towards understanding of carbon stocks and stabilization in volcanic ash soils in natural Andean ecosystems of northern Ecuador. *European Journal of Soil Science*, 61(3), 392-405.
- Turrión, M. B., Gallardo, J. F., & González, M. I. (2002). Relationships between organic and inorganic P fractions with soil Fe and Al forms in forest soils of sierra de gata mountains (Western Spain). In *Developments in Soil Science* (Vol. 28, pp. 297-310). Elsevier.
- Van Ranst, E., Utami, S. R., & Shamshuddin, J. (2002). Andisols on volcanic ash from Java Island, Indonesia: Physico-chemical properties and classification. *Soil Science*, 167(1), 68-79.
- Van Ranst, E., Utami, S. R., Verdoodt, A., & Qafoku, N. P. (2008). Mineralogy of a perudic Andosol in central Java, Indonesia. *Geoderma*, 144(1-2), 379-386.
- Violante, A., Mora, M. D. L. L., & Caporale, A. G. (2017). Formation, properties and reactivity of coprecipitates and organomineral complexes in soil environments. *Journal of soil science and plant nutrition*, 17(2), 319-340.
- Wada, K. (1978). Allophane and imogolite. *Developments in Sedimentology* (Vol. 26, pp. 147-187). Elsevier.
- Wagai, R., & Mayer, L. M. (2007). Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1), 25-35.
- Wagai, R., Kajiura, M., Asano, M., & Hiradate, S. (2015). Nature of soil organo-mineral assemblage examined by sequential density fractionation with and without sonication: Is allophanic soil different?. *Geoderma*, (241), 295-305.
- Walkley, A., & Black C.A. (1934). An examination of the Dettjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*. (37), 29-38.
- Wang, S., Du, P., Yuan, P., Zhong, X., Liu, Y., Liu, D., & Deng, L. (2018). Changes in the structure and porosity of hollow spherical allophane under alkaline conditions. *Applied Clay Science*, (166), 242-249.
- Wilson, S. G., Lambert, J. J., Nanzyo, M., & Dahlgren, R. A. (2017). Soil genesis and mineralogy across a volcanic lithosequence. *Geoderma*, (285), 301-312.
- Zhang, J. C., Zhang, L., Wang, P., Huang, Q. W., Yu, G. H., Li, D. C., ... & Ran, W. (2013). The role of non-crystalline Fe in the increase of SOC after long-term organic manure application to the red soil of southern China. *European journal of soil science*, 64(6), 797-804.