

The Effect of Clay Minerals and Exchangeable Cations on Organic Nitrogen Mineralization

F. Rakhsh^{1*}, A. Golchin², A. Beheshti Ale Agha³

1 and 2- Ph.D. and Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran, respectively.

(*- Corresponding Author Email: rakhsh.fatemeh@alumni.znu.ac.ir)

3- Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran

Received: 07-03-2024	How to cite this article: Rakhsh, F., Golchin, A., & Beheshti Ale Agha, A. (2024). The effect of clay minerals and exchangeable cations on organic nitrogen mineralization. <i>Journal of Water and Soil</i> , 38(4), 463-477. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87185.1396
Revised: 19-06-2024	
Accepted: 06-07-2024	
Available Online: 06-07-2024	

Introduction

Soil texture is one of the most influential characteristics that affects the decomposition and retention of soil organic matter, as it directly or indirectly impacts the soil's physical, chemical, and biological properties. Soil clays play an important role in soil organic matter stability. Organic matter adsorbed on phyllosilicate clays is more resistant to microbial decomposition than organic matter that has not interacted with any mineral. Exchangeable cations through the influence of physical and chemical characteristics of the soil probably cause changes in the absorption and retention of organic matter. In previous studies, the effect of soil texture on organic matter retention has been investigated, but the impact of clay type and exchange cation has not been investigated. This study aimed to examine the effect of different contents of vermiculite and zeolite clays and exchange cations on the mineralization of organic nitrogen.

Materials and Methods

A factorial experiment was conducted in a completely randomized design with three replications to study the effect of the type and content of clay and the type of exchange cations on organic nitrogen dynamics. Experimental treatments include two types of clay (vermiculite and zeolite), four different levels of clay (0, 15, 30, and 45%), and three types of exchangeable cations (Na^+ , Ca^{2+} , and Al^{3+}). The experiment included 24 treatments and three replications. There were total of 72 experimental units. Artificial soil of 50 grams was prepared separately according to the amount and type of clay and the type of exchange cation. Next, alfalfa plant residues were added to all samples at a rate of 5% w/w. After inoculating and air-drying the samples, the moisture content was adjusted to 60% of the field capacity (FC) using distilled water. To prevent excess water from affecting the final moisture readings, the samples were first air-dried, and then sufficient distilled water was added to each sample to achieve 60% of FC. The samples were then kept in the dark for 60 days at a temperature of 23 °C. Distilled water was added and sealed to the bottom of the incubation jars to keep the moisture content of the soil samples constant during incubation. The percentage of mineralized nitrogen, microbial biomass nitrogen, and the activity of acid and alkaline phosphatase and cellulase enzymes were determined in the prepared samples. The data were analyzed using ANOVA, and the means were compared using Duncan's Multiple Range Test (DMRT). Before applying ANOVA, the data's normality and variance homogeneity were checked using Kolmogorov-Smirnov and Levene tests, respectively. The SPSS



software (Windows version 25.0, SPSS Inc., Chicago, USA) and SAS software (version 9.4, SAS Institute Inc., Cary, NC) were employed for data analysis.

Results and Discussion

The results of variance analysis of the data showed that the effect of the type and content of clay and the type of exchangeable cation on the percentage of mineralized nitrogen, microbial biomass nitrogen, and the activity of acid and alkaline phosphatase and cellulase enzymes were significant ($p < 0.01$). The results revealed that, regardless of the duration of the samples, with the increase in the amount of clay, the percentage of inorganic nitrogen and the activity of enzymes decreased, but the nitrogen of microbial biomass increased. The highest percentage of inorganic nitrogen was obtained 60 days after incubation of the samples and in clays saturated with calcium, and the lowest amount of these attributes was obtained 15 days after incubation of the samples and in clays saturated with aluminum. The results showed that nitrogen mineralization increased with the samples' incubation time. Also, the highest percentage of mineralized nitrogen, microbial biomass nitrogen, and enzyme activity were observed in soils with vermiculite.

Conclusion

The increase in the incubation duration enhanced the percentage of inorganic nitrogen. The percentage of mineralized nitrogen and microbial biomass nitrogen was higher in soils with vermiculite than in soils with zeolite. Moreover, regardless of the incubation duration of samples, with increasing clay content, the percentage of mineralized nitrogen and enzyme activity decreased, but with increasing clay nitrogen content, microbial biomass increased. The highest and lowest amounts of mineralized nitrogen and nitrogen of microbial biomass were measured in soils with calcium and aluminum, respectively. The results showed the effect of the clay type and content and the exchangeable cation type on organic nitrogen dynamics.

Keywords: Aluminum, Organic matter, Sodium, Vermiculite, Zeolite

تأثیر کانی‌های رسی و کاتیون‌های تبادلی بر معدنی شدن نیتروژن آلی

فاطمه رخش^{۱*} - احمد گلچین^۲ - علی بهشتی آل آقا^۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۱۶

چکیده

بافت خاک یکی از تأثیرگذارترین ویژگی‌های خاک‌ها بر تجزیه و نگهداشت ماده آلی در خاک است. رس‌ها با افزایش نگهداشت ماده آلی خاک موجب کاهش سرعت تجزیه آن می‌شوند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر نوع مختلف رس و کاتیون‌های تبادلی بر معدنی شدن نیتروژن آلی بود. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار انجام شد. فاکتورها شامل: نوع رس (ورمی‌کولیت و زئولیت)، سطوح مختلف رس (صفر، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد وزنی) و نوع کاتیون تبادلی (Ca^{2+} ، Na^{+} و Al^{3+}) بودند. نمونه‌های خاک با توجه به مقدار و نوع رس و نوع کاتیون تبادلی، به صورت جداگانه تهیه و به نمونه‌ها بقایای یونجه اضافه گردید. پس از افزودن مایه تلقیح و هوا خشک کردن نمونه‌ها، مجدداً رطوبت نمونه‌ها با استفاده از آب مقطر به ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه رسید و به مدت ۶۰ روز و در دمای ۲۳ درجه سلسیوس در تاریکی نگهداری شدند. نتایج نشان‌دهنده تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبادلی بر معدنی شدن نیتروژن آلی بود. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار هر دو نوع رس، درصد نیتروژن معدنی و فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی و سلولاز کاهش یافته ولی نیتروژن زیست‌توده میکروبی افزایش یافت. بیشترین درصد نیتروژن معدنی در رس‌های اشباع شده با کاتیون کلسیم، پس از ۶۰ روز و کمترین مقدار درصد نیتروژن معدنی، در رس‌های اشباع شده با کاتیون آلومینیوم پس از ۱۵ روز خوبانیدن به دست آمدند. بیشترین درصد نیتروژن معدنی شده، نیتروژن زیست‌توده میکروبی و فعالیت آنزیم‌ها در نمونه‌های دارای ورمی‌کولیت اندازه‌گیری گردید.

واژه‌های کلیدی: آلومینیوم، زئولیت، سدیم، ماده آلی، ورمی‌کولیت

مقدمه

برهمکنش این عوامل، می‌باشند (Lal, 2020). طبق یافته‌های داویدسون و جانسنز (Davidson & Janssens, 2006) حفاظت فیزیکی خاک از ماده آلی که از طریق محبوس شدن ذرات ریز ماده آلی در خاکدانه‌ها و یا برهمکنش هوموس با مواد معدنی و رس‌ها انجام می‌شود، تنش خشکی، غرقاب شدن و یخ زدن از جمله عوامل دیگری هستند که بر میزان تجزیه ماده آلی خاک مؤثر می‌باشند.

تحقیقات نشان می‌دهد که برهمکنش بین ترکیبات نیتروژنی با سطح کانی‌ها نقش مهمی در نگهداشت نیتروژن آلی ایفا می‌کند. ترشحات پروتئینی و پپتیدی گیاهان و ریزجانداران از طریق پیوندهای آب‌گریز به سطح کانی‌ها متصل می‌گردند (Nikolaidis & Bidoglio, 2013). محققان اثبات کردند که مقدار رس خاک بر سرعت معدنی شدن نیتروژن مؤثر است و سرعت معدنی شدن نیتروژن در خاک‌هایی با بافت درشت بیشتر از خاک‌هایی با بافت ریز است (Soinne et al., 2021). خاک‌های ریز بافت مقدار رس بیشتری دارند و به دلیل وجود تخلخل ریز فراوان در این خاک‌ها، ماده

میزان ماده آلی خاک‌ها از کمتر از ۱ درصد در خاک مناطق خشک تا بیشتر از ۴۰ درصد در خاک‌های پیت متغیر است. میزان ماده آلی ذخیره شده در خاک حاصل تعادل بین دو فرآیند مهم زیستی است که باعث تولید ماده آلی از یک طرف و تجزیه آن از طرف دیگر می‌شود. این دو فرآیند دارای کنترل‌کننده‌های فیزیکی و زیستی قوی بوده که مهم‌ترین آن‌ها شرایط اقلیمی، خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و زیستی خاک، ترکیب شیمیایی و نوع بقایای گیاهی، غیرقابل دسترس بودن ماده آلی برای موجودات خاک، مدیریت زراعی و

۱ و ۲- به ترتیب دکتری و استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

*- نویسنده مسئول: (Email: rakhsh.fatemeh@alumni.znu.ac.ir)

۳- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تفسیر شده است و مطالعه درباره تأثیر کاتیون‌های تبدلی مختلف بر معدنی شدن نیتروژن آلی و فعالیت آنزیمی وجود ندارد. در نتیجه این مطالعه با هدف بررسی تأثیر سطوح مختلف کانی‌های ورمی‌کولیت و زئولیت و نوع کاتیون‌های تبدلی بر معدنی شدن نیتروژن آلی و فعالیت آنزیمی انجام شد.

مواد و روش‌ها

برای بررسی تأثیر سطوح مختلف کانی‌های ورمی‌کولیت و زئولیت و نوع کاتیون‌های تبدلی بر معدنی شدن نیتروژن آلی و فعالیت آنزیمی، یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار با تیمارهای، نوع رس (ورمی‌کولیت و زئولیت)، سطوح مختلف رس (صفر، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد وزنی) و نوع کاتیون تبدلی (Na^+ ، Ca^{2+} و Al^{3+}) انجام شد. آزمایش شامل ۲۴ تیمار در ۳ تکرار بود. ورمی‌کولیت (CAS 1318-00-9) و زئولیت (CAS 1318-02-1) (کلینوپتیلولیت) مورد استفاده در آزمایش از شرکت سیگمای آمریکا تهیه شدند. ظرفیت تبادل کاتیونی رس‌ها (Mikutta *et al.*, 2006)، سطح ویژه (Mikutta *et al.*, 2006)، چگالی بار سطح (Chorom & Rengasamy, 1995) و نیز pH و EC رس‌ها در نسبت ۱:۵ با آب مقطر (Rayment & Lyons, 2011) اندازه‌گیری شدند (جدول ۱). برای جداسازی جز رس کوچک‌تر از ۲ میکرومتر از روش ته‌نشینی استفاده شده (Jackson, 2005) و رس‌ها با استفاده از دستگاه Freeze Dryer کاملاً خشک شدند. رس‌های خشک شده در ظرف‌های پلی‌اتیلنی و در دمای محیط تا اعمال تیمارها نگهداری شدند.

ذرات رس کوچک‌تر از ۲ میکرومتر برای تهیه رس‌هایی با کاتیون تبدلی یکسان به کار برده شدند و با سه کاتیون سدیم، کلسیم و آلومینیوم از طریق مصرف محلول‌های ۱ مولار کلرید سدیم، کلرید کلسیم و کلرید آلومینیوم سه بار اشباع شدند و با استفاده از لوله دیالیز کلر موجود بر سطح ذرات رس شسته و حذف شدند (Rakhsh *et al.*, 2017). عدم وجود کلر در آب مقطری که لوله دیالیز در آن قرار داشت، با استفاده از نیترات نقره ۱ مولار تست شد (Yoder, 1919). برای انجام آزمایش خوابانیدن از خاک مصنوعی استفاده گردید (Rakhsh & Golchin, 2018). برای حذف املاح محلول و ذرات رس از شن، ابتدا شن به‌طور کامل با آب شسته و سپس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و ذرات باقی‌مانده بر روی الک ۰/۰۵ میلی‌متر برای شستشو با اسید کلریدریک استفاده گردید (Ulery & Drees, 2008). شن مجدداً با آب مقطر شسته شده و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس در آون خشک شد (Rayment & Lyons, 2011).

نمونه خاک‌های ۵۰ گرمی با توجه به مقدار و نوع رس و نوع

آلی از تجزیه میکروبی حفظ می‌شود (Najmadeen, 2011). سرعت معدنی شدن نیتروژن آلی در خاک‌های ریز بافت کمتر از خاک‌های درشت بافت است که به دلیل توانایی خاک رس برای محافظت از ماده آلی در برابر تجزیه میکروبی است (Castellano *et al.*, 2012). نتایج مطالعات هم‌رشد و همکاران (Hamarashid *et al.*, 2010) نشان داد مقدار نیتروژن کل و آلی در خاک‌هایی با بافت ریز (لومی رسی، لومی و رسی لومی) بیشتر از خاک‌هایی با بافت درشت (شنی لومی و شنی) بود. ترکیبات نیتروژن‌دار می‌توانند بر سطح رس‌ها جذب شوند و رس‌ها انتقال این مولکول‌ها به آب خاک را به تأخیر انداخته (Guggenberger & Kaiser, 2003) و با جذب و غیرفعال کردن آنزیم‌های برون سلولی که توسط موجودات تجزیه‌کننده و برای شکستن مولکول‌های آلی ترشح می‌شود، سبب کاهش سرعت تجزیه میکروبی این ترکیبات شوند (Knicker, 2011).

نتایج تحقیقات وی و همکاران (Ve *et al.*, 2004) نشان می‌دهد، درجه هوموسی شدن همبستگی مثبتی با کاتیون‌های چند ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم دارد درحالی‌که با پتاسیم تبدلی همبستگی منفی داشت، در حقیقت کاتیون‌های تبدلی بر دینامیک ماده آلی خاک تأثیرگذار هستند (Ve *et al.*, 2004). اضافه کردن کاتیون‌های فلزی به خاک حلالیت و معدنی شدن ماده آلی را کاهش داد (Aquino *et al.*, 2011; Galicia-Andrés *et al.*, 2021; Kunhi Mouvenchery *et al.*, 2013). تشکیل کمپلکس آلومینیوم - ماده آلی احتمالاً مکانیسمی برای پایداری ماده آلی در برابر تجزیه میکروبی ایجاد می‌کند (Basile-Doelsch *et al.*, 2005). چوبسیگ و همکاران (Schwesig *et al.*, 2003) گزارش کردند که افزایش اولیه نسبت آلومینیوم به کربن بیشتر از ۰/۱ منجر به کاهش بیش از ۵۰ درصدی در معدنی شدن ماده آلی در مقایسه با نمونه‌های شاهد شد. کاتیون‌های چند ظرفیتی هیدراته مانند Fe^{3+} و Al^{3+} ، فلوکوله شدن رس‌های دارای بار منفی را افزایش می‌دهند (Pronk *et al.*, 2012; Schwesig *et al.*, 2003).

طی سال‌های اخیر، خاک‌های مصنوعی به‌عنوان ابزاری بسیار مفید برای بررسی عملکرد خاک مورد استفاده قرار گرفته است (Ding *et al.*, 2013; Guenet *et al.*, 2011; Pronk *et al.*, 2012). الیس (Ellis, 2004) با استفاده از خاک‌های مصنوعی ساخته شده از کانی‌های رسی، شن، اسیدهای هیومیک و کربنات کلسیم به مطالعه ریزجانداران در محیط مشابه با خاک‌های طبیعی پرداخت. در این پژوهش نیز برای بررسی تأثیر نوع و مقدار رس‌های سیلیکاته و همچنین نوع کاتیون تبدلی بر سرعت تجزیه بقایای گیاهی و نگهداشت نیتروژن آلی، از خاک‌های مصنوعی یا مخلوط‌های شن و رس استفاده شد.

مطالعات قبلی در زمینه فعالیت آنزیم‌ها و تثبیت ماده آلی در خاک‌های طبیعی می‌باشد که اساساً بر اساس تفاوت در بافت خاک

نمونه‌ها به مدت ۶۰ روز و در دمای ۲۳ درجه سلسیوس در تاریکی خوابانیده شدند و غلظت نیتروژن آمونیومی (Alef & Nannipieri, 1995) و غلظت نیتروژن نیتراتی (Alef & Nannipieri, 1995) هر ۱۵ روز یکبار از شروع خوابانیدن (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ روز)، اندازه‌گیری شدند. پس از تعیین غلظت نیتروژن آمونیومی و نیتراتی در روزهای ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ روز پس از خوابانیدن، درصد نیتروژن معدنی شده از تقسیم کردن مجموع نیتروژن آمونیومی و نیتراتی هر مرحله بر مقدار نیتروژن آلی موجود در ابتدای آن مرحله تعیین گردید. نیتروژن زیست‌توده میکروبی پس از گذشت ۶۰ روز از شروع خوابانیدن نمونه‌ها، به روش تدخین و استخراج و با روش کلدال اندازه‌گیری گردید (Brookes et al., 1985). فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی (ACP) و قلیایی (AKP) (Tabatabai, 1994) و فعالیت آنزیم سلولاز در خاک (Schinner & Von Mersi, 1990) تعیین شدند.

کاتیون تبدلی، به صورت مجزا تهیه شدند و به تمام نمونه‌ها به میزان ۵ درصد وزنی بقایای گیاهی یونجه استریل شده با اتوکلاو مرطوب (جدول ۲)، اضافه گردید (Rakhsh et al., 2017). مقدار کربن و نیتروژن بقایای گیاهی با دستگاه CHNSO تعیین شد. مقدار فسفر و پتاسیم بقایای گیاهی و ویژگی‌های خاک با روش‌های علمی و متداول بررسی گردید (Alef & Nannipieri, 1995). از مایه تلقیح تهیه شده (Pronk et al., 2012; Rakhsh et al., 2017) از یک خاک تحت کشت گیاه یونجه برای افزودن جامعه میکروبی مورد نیاز به نمونه‌ها استفاده شد (جدول ۲). پس از افزودن ۵ میلی‌لیتر مایه تلقیح به همراه آب مقطر کافی و هوا خشک کردن نمونه‌ها، مجدداً رطوبت نمونه‌ها با استفاده از آب مقطر به ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه (Klute, 1986) رسید (برای اینکه مقدار آب اضافی در نمونه‌ها خطا در رطوبت نهایی ایجاد نکند ابتدا نمونه‌ها هوا خشک شده و سپس به مقدار کافی آب مقطر به هر نمونه افزوده شد تا به ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه برسد).

جدول ۱- خصوصیات بقایای یونجه و خاک مورد استفاده در تهیه مایه تلقیح
Table 1- Properties of alfalfa residues and soil used in the preparation of inoculum

بقایای یونجه Alfalfa residues	کربن آلی	نیتروژن کل	OC/N	فسفر	پتاسیم
	Organic carbon	Total nitrogen		Phosphorus	Potassium
	%		-	%	
	48.21	3.7	13	0.3	2.34
خاک Soil	pH	EC	کربن آلی	نیتروژن کل	
		μS/cm	Organic carbon	Total nitrogen	
	-		%		
	7	864	0.5	0.03	

جدول ۲- ویژگی‌های رس‌های ورمی‌کولیت و زئولیت مورد استفاده در آزمایش
Table 2- Characteristics of vermiculite and zeolite clays used in the experiment

نوع رس Cay type	سطح ویژه		ظرفیت تبدل کاتیونی CEC	چگالی بار سطح Charge density	pH _(1:5)	EC _(1:5)						
	Specific surface area (SSA)					μS/cm						
	EGME	BET	mmol/kg	mmol/m ²	نوع کاتیون اشباع شده Saturated cation							
	نوع کاتیون اشباع شده Saturated cation				سدیم	کلسیم	آلومینیوم					
	Na	Ca	Na	Ca	Na	Ca	Al	Na	Ca	Al		
ورمی‌کولیت Vermiculite	850	742	49	46.74	1050	1.23 × 10 ⁻³	5.4	6.8	5	25	37	28
زئولیت Zeolite	991	852	115.01	85.5	2540	2.54 × 10 ⁻³	5.5	6.4	4.8	26	39	31

SSA: Specific Surface Area
CEC: Cation Exchange Capacity
EC: Soil Electrical Conductivity
EGME: Ethylene Glycol Monomethyl Ether
BET: Brunauer Emmett Teller

ماده آلی در خاک محسوب می‌شود (Arnarson & Keil, 2007; Keiluweit et al., 2016). معدنی شدن نیتروژن آلی تحت تأثیر ویژگی‌های خاک به‌خصوص، pH قرار دارد و با کاهش pH خاک، فعالیت ریزجانداران و در نتیجه معدنی نیتروژن آلی در خاک کاهش یافت (Grzyb et al., 2020; Kooijman et al., 2009; Sariyildiz & Anderson, 2003; Venterea et al., 2003). به همین دلیل در تیمار حاوی رس اشباع شده با کاتیون آلومینیوم معدنی شدن نیتروژن به دلیل pH پایین و سمیت آلومینیوم برای ریزجانداران، کمتر بود.

تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر نیتروژن

زیست‌توده میکروبی

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر مقدار نیتروژن زیست‌توده میکروبی در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۳). بیشترین و کمترین مقدار نیتروژن زیست‌توده میکروبی به ترتیب در خاک‌هایی با ۴۵ درصد رس ورمی کولیت اشباع شده با کلسیم (۱۵/۵۶ میلی‌گرم بر ۵۰ گرم خاک) و شن خالص (۴/۳۰ میلی‌گرم بر ۵۰ گرم خاک) اندازه‌گیری شدند (شکل ۲). ساختار جمعیت باکتری‌ها تحت تأثیر ترکیب مواد معدنی است و کانی‌ها نقش بزرگی در رشد و فعالیت باکتری‌ها ایفا می‌کنند (Carson et al., 2009). فعالیت متابولیکی ریزجانداران تحت تأثیر جذب سطحی ریزجانداران توسط کانی‌های خاک قرار دارد. کانی‌های خاک با تأثیر بر خصوصیات محیط رشد میکروب‌ها بر فعالیت ریزجانداران در خاک تأثیرگذار هستند (Mohammadi et al., 2011). با افزایش مقدار رس نیتروژن زیست‌توده میکروبی افزایش یافت. احتمالاً با افزایش رس حفاظت از زیست‌توده میکروبی و ماده آلی افزایش می‌یابد. هم خصوصیات فیزیکی (مقدار رس) و هم شیمیایی خاک (مانند pH) هر دو بر فرایندهای میکروبی و در نتیجه بر تجزیه ماده آلی در خاک تأثیرگذار هستند (Li et al., 2018). بیشترین مقدار نیتروژن زیست‌توده میکروبی در رس‌های اشباع شده با کلسیم و کمترین مقدار این صفت در رس‌های اشباع شده با آلومینیوم اندازه‌گیری گردیدند (شکل ۳). سدیم تأثیر بینابینی بر نیتروژن زیست‌توده میکروبی داشت. کم بودن pH رس‌های اشباع شده با آلومینیوم و همچنین سمیت آلومینیوم برای ریزجانداران موجب کاهش زیست‌توده میکروبی خاک و در نتیجه کاهش معدنی شدن ماده آلی گردید. تأثیر سمیت آلومینیوم و اسیدیته بر ریزجانداران در مطالعات مشاهده شده است (Kunito et al., 2016).

پیش از تجزیه واریانس داده‌ها، نرمال بودن آن‌ها با استفاده از آزمون کلموگروف-اسمیرنوف و همگنی واریانس تیمارها با استفاده از آزمون لون به کمک نرم‌افزار SPSS 25، در سطح ۵ درصد مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه واریانس داده‌ها به کمک نرم‌افزار SAS 9.4 صورت گرفت و مقایسه میانگین‌های داده‌ها به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد انجام شدند.

نتایج و بحث

تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر درصد

نیتروژن معدنی

تجزیه واریانس داده‌ها نشان دهنده تأثیر معنی‌دار اثرات ساده و متقابل تیمارهای آزمایشی بر درصد نیتروژن معدنی در سطح احتمال یک درصد بود (جدول ۳). بیشترین درصد نیتروژن معدنی در شن خالص (۷/۰۳ درصد) و ۶۰ روز پس از خوابانیدن نمونه‌ها و کمترین مقدار، در خاک‌هایی با ۴۵ درصد رس ژئولیت اشباع شده با آلومینیوم، ۱۵ روز پس از خوابانیدن نمونه‌ها و به میزان ۰/۷۱ درصد به‌دست آمدند (شکل ۱).

ژئولیت کلینوپتیولیت با واحدهای ساختاری یکسان و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا توانایی نگهداشت ماده آلی را دارد (Kamarudin et al., 2003; McGilloway et al., 2003). افزایش ژئولیت به خاک موجب افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و افزایش ظرفیت نگهداشت ترکیبات آلی نیتروژن‌دار می‌گردد (Ming & Boettinger, 2001). در نتیجه معدنی شدن نیتروژن آلی کاهش می‌یابد. ذرات رس به دلیل افزایش سطح ویژه خاک و همچنین افزایش زمان بازگشت نیتروژن اهمیت بالایی در دینامیک نیتروژن دارند. همبستگی بالایی بین بافت خاک و معدنی شدن نیتروژن آلی در مطالعات گزارش شده است (Thabit et al., 2023). مقدار رس خاک با تأثیر بر رژیم حرارتی خاک و نیز ظرفیت نگهداری آب در خاک بر معدنی شدن نیتروژن آلی تأثیرگذار است (Soinne et al., 2021; Thabit et al., 2023). بچتلد و نیمن (Bechtold & Naiman, 2006) نشان دادند که خاک‌هایی با بافت ریز نیتروژن کل بیشتر و زمان بازگشت آهسته‌تری از خاک‌هایی با بافت درشت داشتند. در نتیجه با افزایش مقدار رس خاک و کاهش تجزیه ترکیبات نیتروژن‌دار، معدنی شدن نیتروژن آلی کاهش یافت (Bechtold & Naiman, 2006).

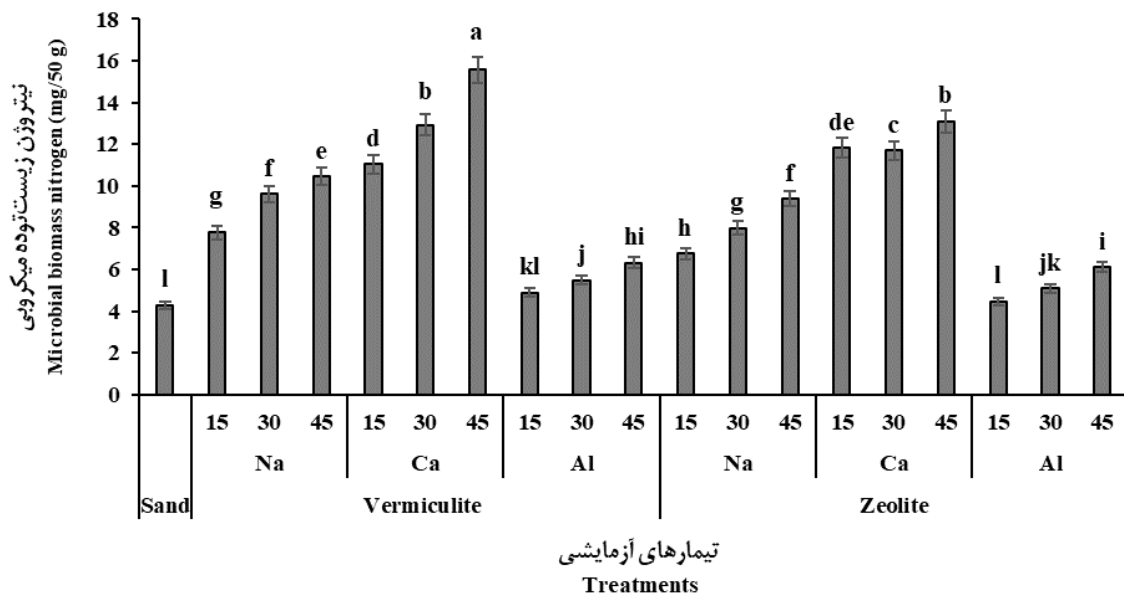
رس‌های اشباع شده با سدیم اثر بینابینی بر غلظت و درصد نیتروژن معدنی شده داشتند. سدیم در خاک موجب پراکنده شدن ذرات و کاهش انتشار اکسیژن می‌گردد. همبستگی بین مقدار اکسیژن در خاک با نگهداشت ماده آلی گزارش شده است (Amorim et al., 2022). انتشار اکسیژن یکی از عوامل اولیه مؤثر در تجزیه میکروبی

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدلی بر درصد نیتروژن معدنی و نیتروژن زیست‌توده میکروبی
Table 3- The results of variance analysis of the effect of type and content of clay and type of exchange cation on the percentage of mineralized nitrogen and microbial biomass nitrogen

منابع تغییرات Sources of variation	df	میانگین مربعات Mean square				نیتروژن زیست‌توده میکروبی Microbial biomass nitrogen
		نیتروژن معدنی Mineralized nitrogen				
		مدت زمان خوابانیدن Incubation time				
		15	30	45	60	
نوع رس Clay type	1	0.11**	0.56**	1.15**	1.97**	9.24**
مقدار رس Clay content	3	8.71**	20.48*	40.65**	67.90**	112.85 **
نوع کاتیون تبدلی Type of cation	2	0.30**	1.41**	3.11*	4.11**	171.76**
نوع رس × مقدار رس Clay type × Clay content	3	0.01*	0.11**	0.31*	0.49**	1.43**
نوع رس × نوع کاتیون تبدلی Clay type × cation	2	0.03**	0.09*	0.06*	0.04**	0.95**
مقدار رس × نوع کاتیون تبدلی Clay content × cation	6	0.04*	0.17**	0.38**	0.49**	20.07**
نوع رس × مقدار رس × نوع کاتیون تبدلی Clay type × Clay content × cation	6	0.01**	0.05**	0.06**	0.08**	0.61**
خطا Error	48	0.0003	0.002	0.001	0.002	0.11
درصد ضریب تغییرات CV (%)	-	4.03	3.68	3.11	2.21	4.31

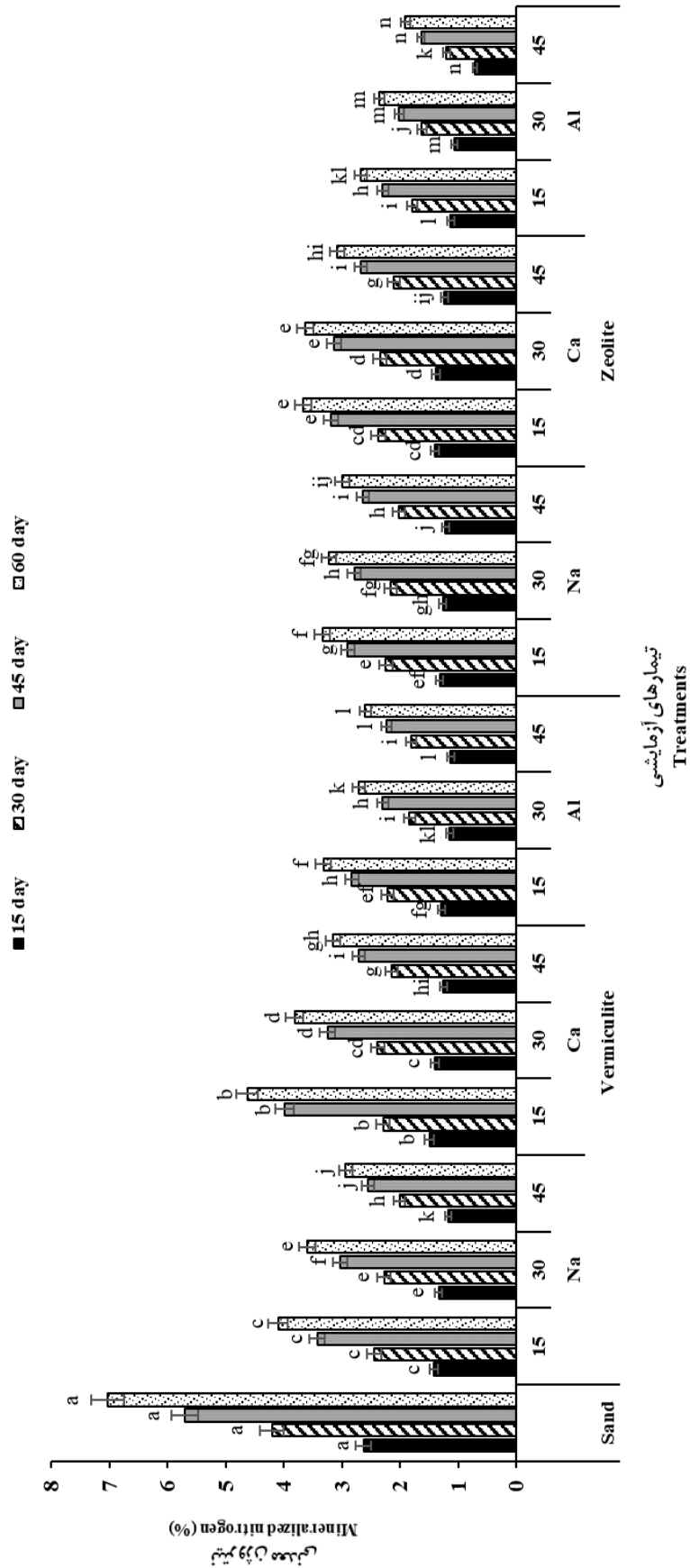
** و * به ترتیب در سطح ۱٪ و ۵٪ معنی‌دار و ns اختلاف معنی‌دار نیست.

** and * significant at 1% and 5% and ns, not significant respectively.



شکل ۲- تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدلی بر نیتروژن زیست‌توده میکروبی

Figure 2- The effect of type and clay content and type of exchange cation on microbial biomass nitrogen



شکل ۱- تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر درصد نیتروژن معدنی شده در زمان‌های مختلف خوابانیدن
 Figure 1- The effect of type and clay content and type of exchangeable cation on the percentage of mineralized nitrogen at different incubation times

می‌یابد. با توجه به جدول ۱ سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی رس زئولیت نسبت به ورمی کولیت بیشتر بود در نتیجه زئولیت بیشتر موجب کاهش فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی گردید. مطالعات متعددی برهمکنش ماده آلی-آنزیم و رس-آنزیم را اثبات کرده‌اند (Boyd & Mortland, 2017; Paul & Sahoo, 2022; Zimmerman & Ahn, 2010). با جذب آنزیم بر روی سطح رس‌ها، اغلب فعالیت آنزیمی کاهش می‌یابد. احتمالاً اختلاف در pH و یا قدرت یونی متصل کننده یک آنزیم به سطح ذره رس (Theng, 2012)، تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنزیم متصل شده به سطح رس (Boyd & Mortland, 2017) و یا موانع استقرار آنزیم بر روی سطح رس (Allison et al., 2007) همگی موجب کاهش فعالیت آنزیم‌ها می‌گردند.

تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی

با توجه به نتایج تجزیه واریانس داده‌ها اثر متقابل نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی به ترتیب در سطح احتمال یک و پنج درصد معنی‌دار شدند (جدول ۴). بیشترین و کمترین فعالیت این آنزیم‌ها در شن خالص و خاک‌های با ۴۵ درصد زئولیت آلومینیومی (۳۹/۷۹ و ۴۵/۳۷ میکروگرم پی‌نیتروفلن بر گرم خاک در ساعت) اندازه‌گیری شدند (شکل‌های ۳ و ۴).

دتا و همکاران (Datta et al., 2017) گزارش کردند که آنزیم‌های آزاد شده به خاک توسط ریزجانداران، به سرعت به وسیله رس‌ها جذب و غیرفعال می‌شوند. هر چه سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی رس بالاتر باشد جذب و غیر فعال‌سازی آنزیم‌ها افزایش

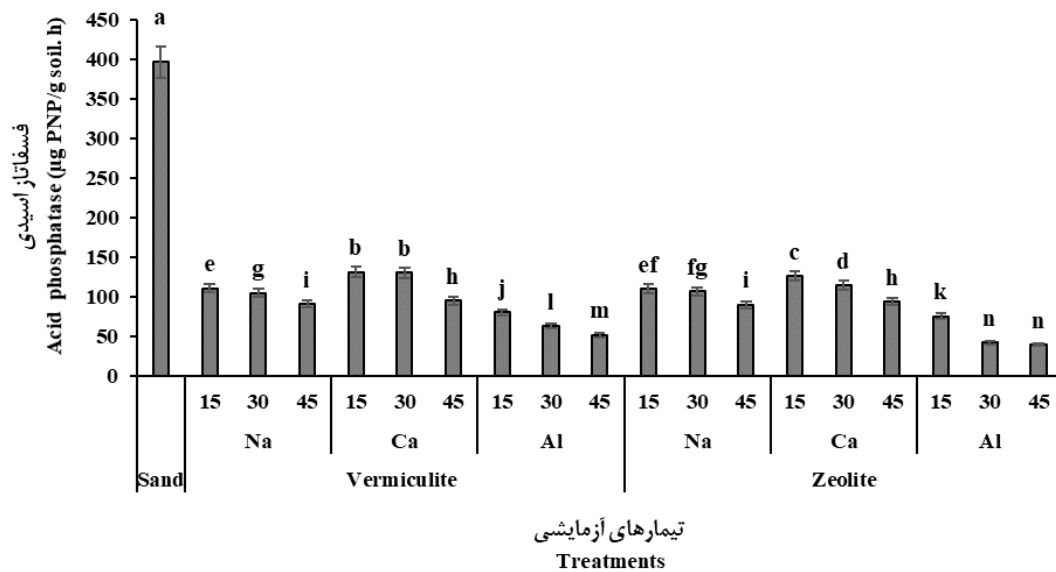
جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی و سلولاز
Table 4- The results of variance analysis of the effect of type and clay content and type of exchange cation on activities of acid and alkaline phosphatase and cellulase enzymes

منابع تغییرات Sources of variation	df	میانگین مربعات Mean square		
		فعالیت آنزیمی Enzyme activity		
		فسفاتاز اسیدی Acid phosphatase	فسفاتاز قلیایی Alkaline phosphatase	سلولاز Cellulase
نوع رس Clay type		429.57 **	1248.67 **	3919.98 **
مقدار رس Clay content	1	419865.99 **	1637964.05 **	1701685.53 **
نوع کاتیون تبدالی Type of cation	3	11837.69 *	45518.48 **	239133.19 **
نوع رس × مقدار رس Clay type × Clay content	2	102.07 *	274.95 **	547.15 **
نوع رس × نوع کاتیون تبدالی Clay type × cation	3	140.50 **	453.77 **	524.82 **
مقدار رس × نوع کاتیون تبدالی Clay content × cation	2	1519.32 **	5519.76 *	29900.39 **
نوع رس × مقدار رس × نوع کاتیون تبدالی Clay type × Clay content × cation	6	49.29 **	107.87 *	986.80 **
خطا Error	6	3.48	37.24	33.27
درصد ضریب تغییرات CV (%)	48	3.11	2.02	4.21

** و * به ترتیب در سطح ۱٪ و ۵٪ معنی‌دار و ns اختلاف معنی‌دار نیست.
**and * significant at 1% and 5% and ns, not significant respectively.

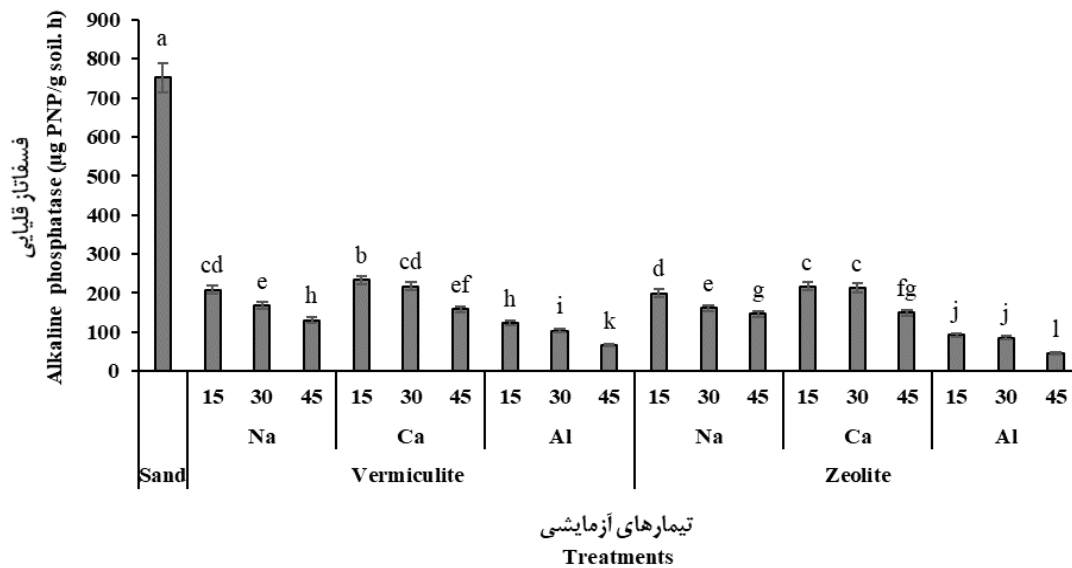
(2010). با توجه به جدول ۱ بیشترین pH، برای رس‌های کلسیمی و کمترین pH برای رس‌های آلومینیومی اندازه‌گیری شدند و pH رس‌های سدیمی حد واسط رس‌های کلسیمی و آلومینیومی بود. همچنین بیشترین و کمترین فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی نیز در رس‌هایی اشباع شده با کاتیون کلسیم و آلومینیوم به دست آمدند. احتمالاً کاهش pH و سمیت آلومینیوم بر رشد و فعالیت ریزجانداران تأثیرگذار بوده و در نتیجه فعالیت آنزیم‌ها نیز کاهش یافت.

فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی به‌طور معنی‌داری با افزایش مقدار رس، کاهش یافتند (شکل‌های ۳ و ۴). مطالعات هوانگ و همکاران (Huang *et al.*, 2005) و زیمرمن و آهن (Zimmerman & Ahn, 2010) نشان داد که با افزایش مقدار رس، فعالیت آنزیم‌ها کاهش می‌یابد. تفاوت فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی بین شن خالص و ۱۵ درصد رس بیشتر از تفاوت بین مقادیر ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد رس بود. احتمالاً مقادیر کم رس با ایجاد سطح ویژه کافی در خاک، توانایی غیر فعال‌سازی و کاهش فعالیت آنزیم‌ها را دارند (Huang *et al.*, 2005 Zimmerman & Ahn,)



شکل ۳- تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدلی بر فعالیت آنزیم فسفاتاز اسیدی

Figure 3- The effect of type and clay content and type of exchangeable cation on the activity of acid phosphatase enzyme



شکل ۴- تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدلی بر فعالیت آنزیم فسفاتاز قلیایی

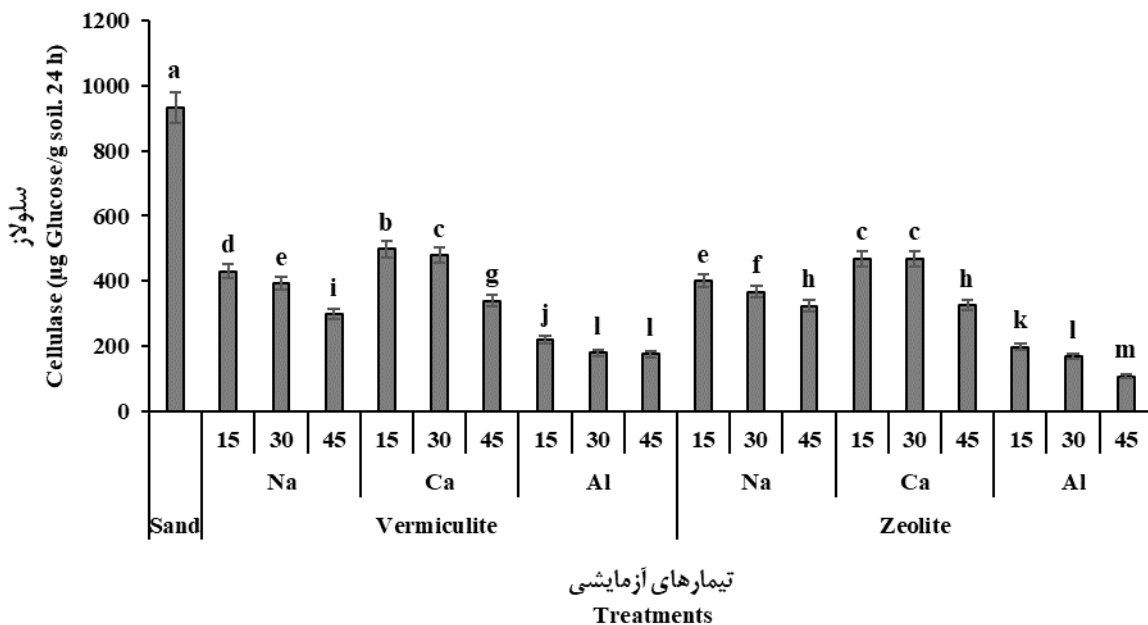
Figure 4- The effect of type and clay content and type of exchangeable cation on the activity of alkaline phosphatase enzyme

آنزیم سلولاز به ترتیب در شن خالص و خاک‌های با ۴۵ درصد رس زئولیت اشباع شده با آلومینیوم به میزان ۹۳۲/۵۳ و ۱۰۷/۳۸ میکروگرم گلوکز بر گرم خاک در ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شدند (شکل ۵). مشابه نتایج فعالیت آنزیم‌های فسفاتاز اسیدی و قلیایی احتمالاً سطح ویژه بالاتر و ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتر زئولیت در مقایسه با ورمی‌کولیت (جدول ۱) منجر به کاهش فعالیت آنزیم سلولاز گردید. تفاوت در فعالیت آنزیم‌ها بین شن خالص و ۱۵ درصد بیشتر از خاک‌هایی با ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد رس بود. رس‌ها و ذرات کلوئیدی توانایی جذب و غیر فعال‌سازی آنزیم‌ها در خاک را دارند (Sinigani *et al.*, 2005). آنزیم‌های غیرفعال شده نسبت به تغییر شکل پروتئین‌ها در خاک کمتر حساس بوده و این امر بر کیفیت خاک و فعالیت‌های بیوشیمیایی تأثیر می‌گذارد. در نتیجه جمعیت میکروبی و تجزیه ماده آلی در خاک کاهش می‌یابد (Sinigani & Mahohi, 2010). اسیدی بودن خاک‌هایی آلومینیومی در مقابل خاک‌های کلسیمی و سدیمی (جدول ۱) و سمیت آلومینیوم برای ریزجانداران موجب کاهش فعالیت، تولید کمتر آنزیم‌ها و معدنی شدن کمتر ماده آلی خاک شد. همچنین آلومینیوم قادر به برقراری پیوند با آنزیم‌ها و غیرفعال کردن آن‌ها می‌باشد (Bergaya & Lagaly, 2013). در نتیجه خاک‌های اشباع شده با آلومینیوم فعالیت آنزیم سلولاز کمتری داشتند.

مطالعات لیو و همکاران (Liu *et al.*, 2008) نشان داد که مقدار زیست‌توده و فعالیت ریزجانداران تحت تأثیر خصوصیات خاک از جمله pH قرار دارد. با تغییر pH، آنزیم‌ها غیرفعال شده و این امر نقش مهمی در چرخه عناصر غذایی (نیتروژن، فسفر، کربن و گوگرد) در خاک و تشکیل هوموس ایجاد می‌کند (Buol *et al.*, 2011). با تغییر pH و از هم گسستن گروه‌های آنزیمی آزاد، سوبسترای آزاد، کمپلکس آنزیم-سوبسترا و یا ترکیبی از این تأثیرات منجر به غیرفعال شدن غیرقابل برگشت آنزیم‌ها در خاک می‌شود (Punekar, 2018). کاتیون‌ها در خاک بر جذب آنزیم‌ها تأثیر می‌گذارند و موجب خنثی شدن پتانسیل الکترواستاتیک بار منفی آنزیم‌ها و ذرات کلوئیدی، با تشکیل کمپلکس‌های رس-کاتیون-آنزیم و یا هوموس-کاتیون-آنزیم در خاک می‌شوند. در حقیقت خصوصیات خاک مانند pH، نوع کاتیون، نوع و مقدار رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه و مقدار ماده آلی همگی بر فعالیت آنزیم‌ها در خاک تأثیرگذار هستند (Li *et al.*, 2024; Tian *et al.*, 2024).

تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر فعالیت آنزیم سلولاز

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر متقابل نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی تأثیر معنی‌داری بر فعالیت آنزیم سلولاز در سطح احتمال یک درصد داشت (جدول ۴). بیشترین و کمترین فعالیت



شکل ۵- تأثیر نوع و مقدار رس و نوع کاتیون تبدالی بر فعالیت آنزیم سلولاز

Figure 5- The effect of type and clay content and type of exchangeable cation on the activity of cellulase enzyme

نتیجه گیری

زیست توده میکروبی افزایش می یابد. معدنی شدن نیتروژن آلی، مقدار نیتروژن زیست توده میکروبی و فعالیت آنزیمی در خاک هایی با کاتیون های تبادلی مختلف، متفاوت بود. بیشترین و کمترین مقدار نیتروژن معدنی شده و نیتروژن زیست توده میکروبی به ترتیب در خاک های با کاتیون تبادلی کلسیم و خاک هایی با کاتیون تبادلی آلومینیوم اندازه گیری گردید. این نتیجه نشان می دهد که کاتیون های تبادلی با تغییر ویژگی های فیزیکوشیمیایی خاک بر فعالیت های میکروبی خاک تأثیر گذاشته و موجب تغییر دینامیک ماده آلی در خاک می شوند.

نتایج این پژوهش نشان داد که معدنی شدن نیتروژن آلی و مقدار نیتروژن زیست توده میکروبی تحت تأثیر ویژگی های کانی های رسی قرار می گیرد. درصد نیتروژن معدنی شده و نیتروژن زیست توده میکروبی در خاک هایی با رس ورمی کولیت با ظرفیت تبادل کاتیونی کمتر، بیشتر از خاک هایی با رس زئولیت بود. صرف نظر از مدت زمان خوابانیدن نمونه ها با افزایش مقدار رس، درصد نیتروژن معدنی شده و فعالیت آنزیمی کاهش یافت ولی با افزایش مقدار رس نیتروژن زیست توده میکروبی افزایش یافت. احتمالاً با افزایش رس حفاظت از

References

1. Alef, K., & Nannipieri, P. (1995). *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press.
2. Allison, S.D., Gartner, T.B., Holland, K., Weintraub, M., & Sinsabaugh, R.L. (2007). Soil enzymes: linking proteomics and ecological processes. *Manual of Environmental Microbiology*, 704-711. <https://doi.org/10.1128/9781555815882.ch58>
3. Amorim, H.C., Hurtarte, L.C., Souza, I.F., & Zinn, Y.L. (2022). C: N ratios of bulk soils and particle-size fractions: Global trends and major drivers. *Geoderma*, 425, 116026. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.116026>
4. Aquino, A.J., Tunega, D., Schaumann, G.E., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., & Lischka, H. (2011). The functionality of cation bridges for binding polar groups in soil aggregates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111(7-8), 1531-1542. <https://doi.org/10.1002/qua.22693>
5. Arnarson, T.S., & Keil, R.G. (2007). Changes in organic matter-mineral interactions for marine sediments with varying oxygen exposure times. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(14), 3545-3556. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.027>
6. Basile-Doelsch, I., Amundson, R., Stone, W.E.E., Masiello, C.A., Bottero, J.Y., Colin, F., Masin, F., Borschneck, D., & 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. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00703.x>
7. Bechtold, J.S., & Naiman, R.J. (2006). Soil texture and nitrogen mineralization potential across a riparian toposequence in a semi-arid savanna. *Soil Biology and Biochemistry*, 38(6), 1325-1333. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.09.028>
8. Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of Clay Science* (2 ed., Vol. 5). Elsevier Press. <https://books.google.com/books?id=UmNJ5FGxUxwC>
9. Boyd, S., & Mortland, M. (2017). Enzyme interactions with clays and clay-organic matter complexes. In *Soil Biochemistry* (pp. 1-28). Routledge.
10. Brookes, P.C., Landman, A., Pruden, G., & Jenkinson, D.S. (1985). Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: A rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 17(6), 837-842. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(85\)90144-0](https://doi.org/10.1016/0038-0717(85)90144-0)
11. Buol, S.W., Southard, R.J., Graham, R.C., & McDaniel, P.A. (2011). *Soil Genesis and Classification*. John Wiley and Sons.
12. Carson, J.K., Campbell, L., Rooney, D., Clipson, N., & Gleeson, D.B. (2009). Minerals in soil select distinct bacterial communities in their microhabitats. *FEMS Microbiology Ecology*, 67(3), 381-388. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2008.00645.x>
13. Castellano, M.J., Kaye, J.P., Lin, H., & Schmidt, J.P. (2012). Linking carbon saturation concepts to nitrogen saturation and retention. *Ecosystems*, 15, 175-187. <https://doi.org/10.1007/s10021-011-9501-3>
14. Chorom, M., & Rengasamy, P. (1995). Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *European Journal of Soil Science*, 46(4), 657-665. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01362.x>
15. Datta, R., Anand, S., Moulick, A., Baraniya, D., Imran Pathan, S., Rejsek, K., Vranova, V., Sharma, M., Sharma, D., & Formanek, P. (2017). How enzymes are adsorbed on soil solid phase and factors limiting its activity: A Review. *International Agrophysics*, 31(2). <https://www.degruyter.com/view/j/intag>

16. Davidson, E.A., & Janssens, I.A. (2006). Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature*, 440(7081), 165-173. <https://doi.org/10.1038/nature04514>
17. Ding, G.C., Pronk, G.J., Babin, D., Heuer, H., Heister, K., Kögel-Knabner, I., & Smalla, K. (2013). Mineral composition and charcoal determine the bacterial community structure in artificial soils. *FEMS Microbiology Ecology*, 86(1), 15-25. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12070>
18. Ellis, R.J. (2004). Artificial soil microcosms: a tool for studying microbial autecology under controlled conditions. *Journal of Microbiological Methods*, 56(2), 287-290. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2003.10.005>
19. Galicia-Andrés, E., Escalona, Y., Oostenbrink, C., Tunega, D., & Gerzabek, M.H. (2021). Soil organic matter stabilization at molecular scale: The role of metal cations and hydrogen bonds. *Geoderma*, 401, 115237. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115237>
20. Grzyb, A., Wolna-Maruwka, A., & Niewiadomska, A. (2020). Environmental factors affecting the mineralization of crop residues. *Agronomy*, 10(12), 1951. <https://doi.org/10.3390/agronomy10121951>
21. Guenet, B., Leloup, J., Hartmann, C., Barot, S., & Abbadie, L. (2011). A new protocol for an artificial soil to analyse soil microbiological processes. *Applied Soil Ecology*, 48(2), 243-246. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.04.002>
22. Guggenberger, G., & Kaiser, K. (2003). Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, 113(3-4), 293-310. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00366-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00366-X)
23. Hamarashid, N.H., Othman, M.A., & Hussain, M.A.H. (2010). Effects of soil texture on chemical compositions, microbial populations and carbon mineralization in soil. *Egyptian Journal of Experimental Biology (Botany)* 6(1), 59-64.
24. Huang, Q., Liang, W., & Cai, P. (2005). Adsorption, desorption and activities of acid phosphatase on various colloidal particles from an Ultisol. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 45(3-4), 209-214. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.08.011>
25. Jackson, M.L. (2005). *Soil Chemical Analysis, Advanced Course*. UW-Madison Libraries Parallel Press.
26. Kamarudin, K.S., Hamdan, H., & Mat, H. (2003). Methane adsorption characteristic dependency on zeolite structures and properties. Proceedings of the Symposium of Malaysian Chemical Engineers, Malaysian.
27. Keiluweit, M., Nico, P.S., Kleber, M., & Fendorf, S. (2016). Are oxygen limitations under recognized regulators of organic carbon turnover in upland soils? *Biogeochemistry*, 127, 157-171. <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0180-6>
28. Klute, A. (1986). Water Retention: Laboratory Methods. In *Methods of Soil Analysis: part 1-Physical and Mineralogical Methods* (2 ed., pp. 635-662). Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.
29. Knicker, H. (2011). Soil organic N-An under-rated player for C sequestration in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1118-1129. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.020>
30. Kooijman, A., Van Mourik, J., & Schilder, M. (2009). The relationship between N mineralization or microbial biomass N with micromorphological properties in beech forest soils with different texture and pH. *Biology and Fertility of Soils*, 45, 449-459. <https://doi.org/10.1007/s00374-009-0354-2>
31. Kunhi Mouvenchery, Y., Jaeger, A., Aquino, A.J., Tunega, D., Diehl, D., Bertmer, M., & Schaumann, G.E. (2013). Restructuring of a peat in interaction with multivalent cations: effect of cation type and aging time. *PLOS ONE*, 8(6), e65359. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065359>
32. Kunito, T., Isomura, I., Sumi, H., Park, H.D., Toda, H., Otsuka, S., Nagaoka, K., Saeki, K., & Senoo, K. (2016). Aluminum and acidity suppress microbial activity and biomass in acidic forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 97, 23-30. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.02.019>
33. Lal, R. (2020). Soil organic matter content and crop yield. *Journal of Soil and Water Conservation*, 75(2), 27A-32A. <https://doi.org/10.2489/jswc.75.2.27A>
34. Li, J., Wu, J., Yu, J., Wang, K., Li, J., Cui, Y., Shanguan, Z., & Deng, L. (2024). Soil enzyme activity and stoichiometry in response to precipitation changes in terrestrial ecosystems. *Soil Biology and Biochemistry*, 191, 109321. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2024.109321>
35. Li, L., Xu, M., Eyakub Ali, M., Zhang, W., Duan, Y., & Li, D. (2018). Factors affecting soil microbial biomass and functional diversity with the application of organic amendments in three contrasting cropland soils during a field experiment. *PLOS ONE*, 13(9), e0203812. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203812>
36. Liu, Z., Liu, G., Fu, B., & Zheng, X. (2008). Relationship between plant species diversity and soil microbial functional diversity along a longitudinal gradient in temperate grasslands of Hulunbeir, Inner Mongolia, China. *Ecological Research*, 23(3), 511-518. <https://doi.org/10.1007/s11284-007-0405-9>
37. McGilloway, R.L., Weaver, R.W., Ming, D.W., & Gruener, J.E. (2003). Nitrification in a zeoponic substrate. *Plant and Soil*, 256(2), 371-378. <https://doi.org/10.1023/A:1026174026995>

38. Mikutta, R., Kleber, M., Torn, M.S., & Jahn, R. (2006). Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry*, 77(1), 25-56. <https://doi.org/10.1007/s10533-005-0712-6>
39. Ming, D.W., & Boettinger, J.L. (2001). Zeolites in soil environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 323-345. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.11>
40. Mohammadi, K., Heidari, G., Khalesro, S., & Sohrabi, Y. (2011). Soil management, microorganisms and organic matter interactions: A review. *African Journal of Biotechnology*, 10(86), 19840. <https://doi.org/10.5897/AJBX11.006>
41. Najmadeen, H.H. (2011). Effects of soil organic matter, total nitrogen and texture on nitrogen mineralization process. *Al-Nahrain Journal of Science*, 8, 9. <https://doi.org/10.22401/JNUS.14.2.19>
42. Nikolaidis, N.P., & Bidoglio, G. (2013). Soil organic matter dynamics and structure. In *Sustainable Agriculture Reviews* (pp. 175-199). Springer.
43. Paul, R., & Sahoo, S. (2022). Clay-Enzyme Interactions and Their Implications. In *Soil Management for Sustainable Agriculture: New Research and Strategies* (pp. 49). Apple Academic Press. <https://doi.org/10.1201/9781003184881-3>
44. Pronk, G.J., Heister, K., Ding, G.C., Smalla, K., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.05.020>
45. Punekar, N. (2018). *Enzymes: catalysis, kinetics and mechanisms*. Springer.
46. Rakhsh, F., & Golchin, A. (2018). Carbohydrate concentrations and enzyme activities as influenced by exchangeable cations, mineralogy and clay content. *Applied Clay Science*, 163, 214-226. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.031>
47. Rakhsh, F., Golchin, A., Al Agha, A.B., & Alamdari, P. (2017). Effects of exchangeable cations, mineralogy and clay content on the mineralization of plant residue carbon. *Geoderma*, 307, 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.010>
48. Rayment, G.E., & Lyons, D.J. (2011). *Soil Chemical Methods* (Vol. 3). CSIRO Publishing.
49. Sariyildiz, T., & Anderson, J.M. (2003). Interactions between litter quality, decomposition and soil fertility: a laboratory study. *Soil Biology and Biochemistry*, 35(3), 391-399. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00290-0](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00290-0)
50. Schinner, F., & Von Mersi, W. (1990). Xylanase, CM-cellulase and invertase activity in soil: an improved method. *Soil Biology and Biochemistry*, 22(4), 511-515. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(90\)90187-5](https://doi.org/10.1016/0038-0717(90)90187-5)
51. Schwesig, D., Kalbitz, K., & Matzner, E. (2003). Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *European Journal of Soil Science*, 54(2), 311-322. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00523.x>
52. Sinegani, A.A.S., Emtiazi, G., & Shariatmadari, H. (2005). Sorption and immobilization of cellulase on silicate clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(1), 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.030>
53. Sinegani, A.A.S., & Mahohi, A. (2010). Soil water potential effects on the cellulase activities of soil treated with sewage sludge. *Plant, Soil and Environment*, 56, 333-339.
54. Soenne, H., Keskinen, R., Rätty, M., Kanerva, S., Turtola, E., Kaseva, J., Nuutinen, V., Simojoki, A., & Salo, T. (2021). Soil organic carbon and clay content as deciding factors for net nitrogen mineralization and cereal yields in boreal mineral soils. *European Journal of Soil Science*, 72(4), 1497-1512. <https://doi.org/10.1111/ejss.13003>
55. Tabatabai, M. (1994). Soil Enzymes. In R. W. Weaver (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2* (Vol. 2). Soil Science Society of America.
56. Thabit, F. N., El-Shater, A.-H., & Soliman, W. (2023). Role of silt and clay fractions in organic carbon and nitrogen stabilization in soils of some old fruit orchards in the Nile floodplain, Sohag Governorate, Egypt. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 23(2), 2525-2544. <https://doi.org/10.1007/s42729-023-01209-3>
57. Theng, B. (2012). Proteins and enzymes. In *Developments in Clay Science* (Vol. 4, pp. 245-318). Elsevier.
58. Tian, Q., Yang, F., Wang, Z., & Zhang, Q. (2024). Variation of soil organic carbon components and enzyme activities during the ecological restoration in a temperate forest. *Ecological Engineering*, 201, 107192. <https://doi.org/10.1128/9781555815882.ch58>
59. Ulery, A.L., & Drees, L.R. (2008). *Methods of Soil Analysis: Mineralogical Methods* (Vol. 5). Soil Science Society of America. <https://books.google.com/books?id=Lqh6mYoKjdQC>
60. Ve, N.B., Oik, D., & Cassman, K.G. (2004). Characterization of humic acid fractions improves estimates of nitrogen mineralization kinetics for lowland rice soils. *Soil Science Society of America Journal*, 68(4), 1266-1277. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.1266>
61. Venterea, R.T., Lovett, G.M., Groffman, P.M., & Schwarz, P.A. (2003). Landscape patterns of net nitrification in a northern hardwood-conifer forest. *Soil Science Society of America Journal*, 67(2), 527-539. <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.5270>

62. Yoder, L. (1919). Adaptation of the Mohr Volumetric Method to General Determinations of Chlorine. *Industrial and Engineering Chemistry*, 11(8), 755-755. <https://doi.org/10.1021/ie50116a013>
63. Zimmerman, A.R., & Ahn, M.Y. (2010). Organo-mineral-enzyme interaction and soil enzyme activity. In *Soil enzymology* (pp. 271-292). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-14225-3_15