

דוח מסכם לתכנית מחקר מספר 301-0594-10

השפעת עבוד הקרקע על גורל הפחמן והחנקן מיישום שאריות אורגניות בקרקע

**The effects of soil management on the fate of carbon and nitrogen from
applied organic residues**

מוגש לקרן המדען הראשי במשרד החקלאות

אשר בר-טל, פנחס פיין, מרים קינן, הדר הלר - כימיה של הקרקע והזנת הצמח, המכון למדעי

הקרקע מים והסביבה, מנהל המחקר החקלאי, בית-דגן

משה שנקר – המחלקה למדעי הקרקע והמים, הפקולטה לחקלאות, מזון וסביבה, האוניברסיטה

העברית ירושלים, רחובות

Asher Bar-Tal, Pinchas Fine, Miriam Keinan and Hadar Heller - Soil chemistry
and plant nutrition, Institute of soils, water & Environ. Sci., ARO, P.O.Box 6,
Bet Dagan 50250. E-mail: abartal@volcani.agri.gov.il

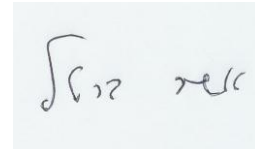
Moshe Shenker – Department of Soil & Water Sciences, The Robert H. Smith
Faculty of Agriculture, Food & Environment, Hebrew University Jerusalem,
Rehovot 76100, Israel

ניסן תשע"ב

אפריל 2012

הנני מאשר שהמצאים בדו"ח זה הינם תוצאות ניסויים ואינם מהווים המלצות לחקלאים

חתימת החוקר:



תקציר

הצגת הבעיה - מידע כמותי על יחסי הגומלין המורכבים שבין תהליכי המינרלזציה של החומר האורגני לבין תהליכים כימיים המתרחשים בקרקע כמעט ואינם מדווחים בספרות. השערת המחקר היא שתוספת חומר אורגני מאיצה תהליכי מינרלזציה של פחמן וחנקן וגורמת לירידה בחומציות הקרקע כתלות בקצב המינרלזציה ובכוסר הבופר של הקרקע. ירידה זו גורמת לשינויים בתכונות הכימיות של הקרקע.

מטרות המחקר הן- לבחון את השפעת ממשק העיבוד בשילוב עם תכונות החומר האורגני המוסף (שאריות תירס, זבל מפוסטר) על פליטת CO_2 ו- N_2O ביישום רב שנתי בשדה; לכלול במודל ה-NCSOIL את השינוי ב-pH ואת התהליכים הכימיים הקשורים בו; לבחון תגובת קרקעות בעלות תכונות שונות בתוספת חומר אורגני ובלעדיו לירידה ב-pH בטווח זמן קצר, לבחון את השפעת תכונות הקרקע על תהליכי המינרלזציה בטווח זמן ארוך; לכמת את התרומה של הניטריפיקציה ותגובת CO_2 עם המים לירידה ב-pH ולבחון את השפעת תוספת קרבונטים למערכת על תהליכי קיבוע ושחרור של פחמן.

שיטות המחקר - עבודת המחקר כללה ניסוי שדה עם צמחי תירס וחיטה בחלקות קבועות הכולל יישום של שאריות אורגניות עם וללא עיבוד הקרקע. מעקב שטפי CO_2 ו- N_2O מפני השטח, הערכת כמות ה- CO_2 שנוצרת בקרקע והתפלגותה בפרופיל הקרקע העליון בשדה, כתוצאה מהוספת חומרים אורגנים מטייבים. בנוסף, התבצעו ניסויי מעבדה שכללו: טיטרציה של קרקעות בעלות pH שונה בתוספת חומרים אורגניים בעלי תכונות שונות ובלעדיהם, ניסוי הדגרה ארוך טווח זמן לקרקעות בתוספת חומר אורגני בעל תכונות שונות ובלעדיו, ניסוי הדגרה בתוספת מעכבי ניטריפיקציה,

תוצאות עיקריות של המחקר- שטפי CO_2 ו- N_2O מפני הקרקע היו גבוהים במיוחד בתקופה שאחרי יישום השיירים האורגניים ועיבוד ההצנעה. תרמה לשטפים הגבוהים העובדה שמועד היישום הנהוג בארץ סמוך לתקופת הגשמים. בחתך הקרקע, נמצא כי בטיפול הזבל ריכוזי CO_2 המקסימאליים היו גבוהים (5%) מאשר בטיפולי שאריות התירס (1.5%) והביקורת (1%). חישוב שטפי CO_2 על פי הריכוזים בפרופיל הקרקע, תאם את מדידות השטפים מפני השטח, שנערכו במקביל בתא סטטי.

בניסויי ההדגרה במעבדה התקבל, שהחתימה האיזוטופית הממוצעת של CO_2 הנפלט מקרקע בית שאן ($-20.0\% \pm 0.2$) הייתה גבוהה מזו של CO_2 הנפלט מקרקע רמת הגולן (- $27.2\% \pm 0.09$) ושהתרומה של פחמן ממקור אנאורגני ל- C-CO_2 הנפלט מקרקע בית שאן ללא תוספת ועם תוספת הזבל, ומקרקע רמת הגולן עם תוספת זבל הייתה 26.5%, 14.5% ו-5% מה- C-CO_2 המצטבר, בהתאמה. תוצאות העבודה מצביעות על כך שתוספת חומר אורגני עשיר

בחנקן לקרקעות גורמת להיווצרות גיר כתוצאה משחרור הידרוקסילים לתמיסת הקרקע בתהליך האמוניפיקציה וריכוזי CO_2 גבוהים בשלב הראשון, לאחר מכן, תהליכי הניטריפיקציה גורמים להמסת הגיר ולשחרור CO_2 ממקור מינרלי בנוסף ל- CO_2 הנפלט כתוצאה מנשימה קרקע, ומגדיל בכך את שטף CO_2 לאטמוספירה. ריכוזי CO_2 הנפלטים בקרקעות בעלות תכולת גיר שונות (בית-שאן, בית-דגן, עכו, רמת-הגולן ומינסוטה) במהלך הדגרה, בטיפול הזבל, ללא DCD (מעכב ניטריפיקציה) גבוהים במעט מריכוזם בקרקעות המטופלות ב-DCD, בעיקר בקרקע בית שאן. הוספת כמויות שונות של חומצה לאותן קרקעות, הראו שכושר הבופר של הקרקע נקבע בעיקרו על פי כמות הגיר.

פרוק החומר האורגני בקרקע והשיירים האורגניים שהוספו לקרקע השפיעו על גורל הקרבונטים כתוצאה מהשפעתם על תהליכי ההמסה והשקיעה של קלציט בקרקעות. השינויים בתכונות הכימיות של הקרקע נגרמו בעיקר על ידי מינרליזציה וטרנספורמציות של הפחמן והחנקן האורגניים. במערכת של קרקע בעלת יוני סידן חליפים וכושר בופר חזק ל- pH , המנגנון העיקרי בהמסה כימית של CaCO_3 הוא על ידי פרוטונים שנוצרים בתהליך הניטריפיקציה. התעלמות מתהליך זה תביא להערכת יתר של פליטת CO_2 מקרקעות. תוספת של שיירים אורגניים עשירים בחנקן לקרקעות גירניות מגבירה את ההתמוססות והגיבוש מחדש של קרבונטים.

מבוא

חשיבות מערכת הפחמן והחנקן לאטמוספירה

ריכוזי ה- CO_2 וה- N_2O באטמוספירה גדלו בצורה משמעותית במקביל לעליה בטמפרטורה הממוצעת בפני כדור"א בעיקר בעשורים האחרונים מאז המהפכה התעשייתית, מריכוזים של 280 ppm ו-270 ppb לריכוזים של 368 ppm ו-316 ppb כיום, בהתאמה (13). שימוש גובר בחומרים אורגניים בחקלאות יכול להוביל לעליה בפליטה של CO_2 (11) ו- N_2O לאטמוספירה (14), לשינויים בתכונות והרכב תמיסת הקרקע (29,31) החקלאות העולמית אחראית לכ-70% מפליטת גז זה על ידי גורמים אנטרופוגניים (24).

3.2 תהליכי מינרליזציה של פחמן אורגני בקרקע

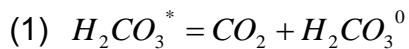
הקשר שבין העליה בריכוז גזי החממה באטמוספירה להתחממות הגלובלית, הוביל בשנים האחרונות למספר רב של מחקרים העוסקים בשטפי CO_2 לאטמוספירה כתלות בשיטות עיבוד שונות (10,35), ובחומרי הזנה (9,12). ריכוזי CO_2 גבוהים בקרקע יחסית לאטמוספירה (7) משפיעים באופן ישיר על הכימיה של תמיסת הקרקע ועל הרכב תמיסת מי-התהום (32). ריכוז CO_2 בפרופיל הקרקע תלוי בשני משתנים עיקריים: קצב ייצור ה- CO_2 ויכולת התנועה שלו בקרקע (33). ה- CO_2 נוצר כתוצאה מנשימת שורשים ונשימת מיקרואורגניזמים (4,17,39).

במחקר שנערך על ידי (7), הוצגו ריכוזים של 0.1-7% בפרופיל הקרקע העליון. במחקרים שנערכו על ידי (8) ו-(3) הוצגו ריכוזי CO₂ בתחום 0.2-1.3% ו-0.5-16% הגדלים עד לעומק של 60 ו-300 ס"מ, בהתאמה.

3.3 תהליכי המינרלזציה של החומר האורגני והשפעתם על חומציות הקרקע

3.3.1 תהליכי התמוססות של CO₂ בתמיסה

המעבר של CO₂ מהפאזה הגזית לפאזה הנוזלית ניתנת לתיאור על פי חוק הנרי. אולם, רק חלק קטן מה-CO₂ המומס הוא חומצה פחמתית (20), ולכן כמות CO₂ הזמין הכולל היא (משוואה (15):



*H₂CO₃ - ריכוז CO₂ בפאזה הנוזלית והחומצה הפחמתית, H₂CO₃⁰ - ריכוז החומצה הפחמתית פוטנציאל החמצת קרקע כתוצאה מהתמוססות ה-CO₂ הוא גבוה ונובע מקבוע דיסוסיאציה נמוך של החומצה הפחמתית pKa=3.76 בהשוואה לקבוע דיסוסיאציה של H₂CO₃⁰ pKa=6.36 - ב-25°C מעלות צלזיוס (28). מעט מאוד מחקרים עוסקים בהשלכות של עליה מהירה בריכוזי ה-CO₂ על החמצת הקרקע והמסת מינרלים.

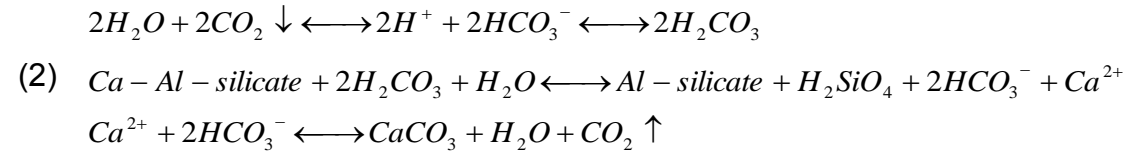
3.3.2 תהליכי ניטריפיקציה אמוניפיקציה

צמחים מכילים ריכוזים גבוהים של חנקן אורגני שיכול לעבור תהליכי מינרלזציה ל-NH₃ ו-NH₄⁺ (38). תהליך זה מתרחש על ידי מיקרואורגניזמים הטרוטרופיים (heterotrophic) המנצלים את החנקן האורגני כמקור לאנרגיה בתהליך הנקרא אמוניפיקציה (ammonification). בתהליך זה משתחרר OH⁻ לתמיסת הקרקע. חלקו של ה-NH₄⁺ נקלט חזרה לפאזה האורגנית על ידי מיקרואורגניזמים וצמחים, חלקו מתנדף לאטמוספירה כ-NH₃, חלקו נספח למינרלי חרסית וחלקו עובר תהליכי ניטריפיקציה ודניטריפיקציה ונשטף בפרופיל הקרקע כ-NO₃⁻ או נפלט לאטמוספירה כ-N₂O או N₂ (14). תהליכי הניטריפיקציה הם חימצון NH₃ או NH₄⁺ ל-NO₃⁻ דרך NO₂⁻ ומתרחשים על ידי מיקרואורגניזמים אוטוטרופיים (autotrophic) (22,37). תהליכי המינרלזציה של חומר אורגני אינם רגישים יחסית לשינויים בחומציות הקרקע, אולם תהליכי הניטריפיקציה מושפעים מאוד מהחומציות של הקרקע (5,18). במחקרים שנערכו על ידי (2) ו-(23) הראו שתהליכי הניטריפיקציה האופטימאליים מתרחשים ב-pH של 7-7.5 והולכים וקטנים עם הירידה ב-pH הקרקע.

3.4 תהליכי קיבוע של פחמן אטמוספרי בקרקע

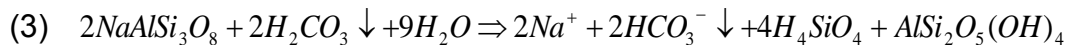
ריכוז ה-CO₂ כמו גם ה-pH מהווים מרכיב חשוב בתהליכי המסה של מינרלים וקרבונוטים בתוכם והחלפת קטיונים במינרלי חרסית (26,27,34). במחקר שנערך על ידי (28) הוצג שעליה בריכוז ה-CO₂ בתמיסת הקרקע הובילה להחמצה של הקרקע וכתוצאה מכך, לעליה קטנה במסיסות

מינרלים שונים, ולדחיקה של קטיונים חליפים על ידי המימן שגרמה לעליה בריכוז יוני הסידן, המגנזיום, האלומיניום והצורן בתמיסת הקרקע. ברם, פרק הזמן הקצר יחסית של הניסוי עלול היה לגרום להערכת חסר של התרווחות מינרלים. קיבוע פחמן אטמוספרי בקרקע בפאזה המוצקה יכול להתרחש בנוכחות קטיונים חיצוניים בזמן תהליכי המסה של מינרלים (30):



באזורים צחיחים וצחיחים למחצה עליה בריכוז ה- CO_2 תגרום לשחרור של קטיונים בסיסים, להמסת מינרלים ולהוצרות מקור סידן ומגנזיום חיצוניים שיכולים להוביל לשקיעה של קלציום ומגנזיום קרבונט ושחרור של קטיונים, כגון: Na, Fe, Al, Si. במחקרים שנערכו על ידי (6) ו-(25) הוצג ששקיעת הקרבונטים הפדוגניים מתרחשת בעיקרה בפרקציות החרסיתית והסילטית. הבחנה בין שקיעה קרבונטים ממקור קטיונים חיצוני אפשרית על פי הרכבם האיזוטופי במקטע הקרקע החרסיתית סילטי (36).

קיבוע הפחמן בפאזה המוצקה האנאורגנית אינו מתרחש בקרקעות שטופות באזורים לחים שבהם מקור יוני הסידן והמגנזיום אינו קיים, או שאין הצטברות קרבונט וביקרונט. אולם, בריאקציה המתוארת על ידי (1) המסת נתרן פלדספרי מקבעת 2 מול של פחמן אטמוספרי שנשטף בפרופיל הקרקע לכיוון מי התהום:



הערכה המוצגת על ידי Kump et al. (16) מראה שיעורי קיבוע של $0.76 \cdot 10^{14}$ גרם פחמן בזמן בליה של סיליקטיים. במחקר שנערך על ידי (1) הוצגה הערכה של כ- $0.12 \cdot 10^{15}$ גרם פחמן לשנה שנשטף בקרקע. שיעורי קיבוע אלה מהווים כ-4.4% משיעור הפחמן שנפלט מפני כדור הארץ בשנים 1850-1998, בהתבסס על הנתונים שמוצגים במאמר של (19). בהסתמך על מדידות ריכוזי ה- CO_2 בפרופיל הקרקע שהוצגו במספר מחקרים יש להניח שהערכים שניתנו על ידי (1) לוקים בהערכת חסר עבור הפוטנציאל של קיבוע הפחמן בתמיסת הקרקע כתוצאה מהמסת מינרלים.

השערת ומטרות המחקר

השערת המחקר: תוספת חומר אורגני מאיצה תהליכי מינרליזציה של פחמן וחנקן הגורמים לשינויים בחומציות הקרקע. כתלות בקצב תהליכים אלה (תלויים בתכונות הקרקע והחומר האורגני המוסף) וכושר הבופר של הקרקע. השינויים בחומציות הקרקע גורמים לשינויים

בתכונות הכימיות של הקרקע: כגון, הרכב קטיונים ספוחים, שינוי הרכב תמיסת הקרקע, שינוי הרכב הקרבונטים ושינוי הרכב המינרלים במערכת הקרקע.

מטרת המחקר העיקרית היא הבנת המערכת ויחסי הגומלין בין הכימיה של הקרקע לחומר האורגני בקרקעות בעלות pH גבוה, בהן הכימיה של הקרבונטים משמעותית. המטרות הפרטניות הן:

1. לבחון את השפעת ממשק העיבוד בשילוב עם תכונות החומר האורגני המוסף על פליטת N_2O ו- CO_2 ביישום ארוך טווח זמן.

2. להרחיב את מודל ה-NCSOIL לקרקעות בעלות כושר בופר שונה ל-pH, ערכי pH התחלתיים שונים ותכונות כימיות שונות.

3. לבחון את תגובת הקרקע והשינויים בהרכב תמיסת הקרקע בתהליכי החמצה קצרי טווח זמן.

4. לכמת את התרומה של הניטריפיקציה ותגובת CO_2 עם המים לירידה ב-pH.

5. לבחון השפעת תכונות הקרקע ותכונות החומר האורגני המוסף על תהליכי המינרלזציה של החנקן והפחמן ויחסי הגומלין ביניהם, כמו גם את השפעתם על התכונות הכימיות והמינרליות של הקרקע ביישום ארוך טווח זמן.

6. לבחון השפעת תוספת קרבונטים למערכת על תהליכי קיבוע ושחרור של פחמן בפאזה המוצקה והנוזלית של הקרקע כתלות בתכונותיה.

שיטות וחומרים

ניסוי שדה (מטרה 1)

בשנת 2004 הוקם מערך ניסוי במתכונת חלקות קבועות בבית דגן. בניסוי שלושה טיפולים ראשיים של יישום שאריות אורגניות: שאריות תירס מקוצצות (בממוצע, פחמן כללי 415 גר/ק"ג, חנקן כללי 13 גר/ק"ג), זבל פטמים מפוסטר (בממוצע, פחמן כללי 369 גר/ק"ג, חנקן כללי 39 גר/ק"ג) וללא תוספת שאריות אורגניות. בכל טיפול נבחן גורם משני של עיבוד הקרקע בהשוואה ללא עיבוד. בנוסף, בטיפולים הראשיים נבחנת ההשפעה של צמחי תירס כצמח בוחן. תאריכי פיזור השיירים בתקופת הדוח וכמות השיירים מפורטים בטבלה 1. בשנתיים האחרונות לניסוי, בחלקות ללא זבל עופות יושם דשן יסוד אמון גפרתי ברמה של 10 ק"ג חנקן צרוף לדונם. עיבוד הצנעה לעומק של כ-15 ס"מ בוצע בכל החלקות המיועדות מייד לאחר פיזור השיירים והדשן (עיבוד ראשון). בשנתיים הראשונות (2009, 2010) גידול הקיץ היה תירס מתוק ואילו לשנה השלישית (2011) נזרעה חיטה בחודש דצמבר 2010.

זריעה		עיבוד הצנעה	פיזור שיירים			שנה
תאריך	גידול	תאריך	שיירי תירס קצוצים קג / ד (טרי)	זבל פטמים קג/ד (טרי)	תאריך	
7.5.2008	תירס	25.12.07	600-740	4000	23.12.07	2008
23.4.09	תירס	22.4.09	450	2500	1.4.09	2009
12.5.10	תירס	6.5.10	200	2000	26.4.10	2010
19.12.10	חיטה	16.12.10	450	1000	16.12.10	2011

טבלה 1: ניסוי השדה בשלוש שנות המחקר

בדיקת צמח- במהלך עונות הגידול נדגמו באופן אקראי שני צמחים מכל חלקה. דוגמאות צמחיות לאורך 1 מטר רץ נבחרו באופן אקראי בכל חלקה בסוף עונות הגידול (קציר). הצמחים עברו אנליזה לקביעת תכולת יסודות הזנה עיקריים (N, P, K, Na) באמצעות שריפת צמח בחומצה גפריתנית ובדיקת האלמנטים באמצעות מכשיר במכשיר אוטואנלייזר (N, P) (Lachat) ו-פוטומטר להבה (K) וקביעת היבול הצמחי בכל אחד משלבי הגידול.

בדיקות קרקע- התבצע מעקב אחרי תכולת הרטיבות וטמפרטורת הקרקע בעומקים שונים באמצעות מפזר ניוטרונים וטרומוקפלים בשילוב עם אוגר נתונים. דוגמאות מחתך הקרקע נלקחו לאפיון חנקן זמין באמצעות מיצוי בתמיסת KCl 1N יחס 1:5 וזרחן ואשלגן זמינים במיצוי בדו פחמה ובדיקה במכשיר האוטואנלייזר.

ניטור פליטת גזי חממה-

התבצע ניטור של שטפי CO₂ ו-N₂O בכל הטיפולים (ב-3 בלוקים) בנקודות קבועות באמצעות צינורות בעלי שטח פנים של 0.01766 מ² הקבורים בקרקע לעומק 10 ס"מ, בזמן המדידה נסגרים הצינורות באמצעות מכסה צלינדר על פני השטח למשך שעה, שלוש דגימות אוויר בנפח 12 ml נלקחות כל חצי שעה ונבדקות באמצעות GC. שטפי CO₂ נבדקו גם באמצעות מכשיר

Vaisala CARBOCAP® Hand-Held Carbon Dioxide Meter GM70 אשר מכסה הצילינדר שהונח על הצינורות הותאם לחיישן שלו. השטף חושב על פי מדידה רציפה של ריכוזי ה- CO₂ בתוך מכסה הצילינדר הסגור במהלך חמש דקות. השיפוע של העלייה הליניארית בריכוז עם הזמן הוא השטף.

CO₂ נבחן בפרופיל הקרקע בחלקות המעובדות ללא צמחי תירס באופן הבא: צינורות נחושת בקוטר של 2 מ"מ הוכנסו לחתך הקרקע בעומקים של 10,20,30,50,70 ס"מ בארבע חלקות לכל טיפול. קצה הצינורות כוסה ברשת צפופה וחלקיקי חול ים הונחו בתחתית כדי למנוע סתימת הצינורות. דוגמאות של 2.5 מ"ל נשאבו במזרק והובאו מיידית למעבדה לבדיקה באמצעות מכשיר GC. מתוך מדידות הריכוז בפרופיל חושבו שטפי CO₂ משטח פני הקרקע על ידי שימוש בגראדיינט הדיפוסיה של CO₂ בקרקע בהנחה של שיווי משקל או שינוי זניח בריכוזי CO₂, שנוצר מפירוק של החומר האורגני, עם הזמן. סכום הלחצים החלקיים של CO₂ מכל שכבות הקרקע שנמדדו נתן את השטף מפני הקרקע בהנחה שאין תנועה של CO₂ לשכבות עמוקות יותר.

ניסוי מעבדה

במטרה ללמוד את מנגנוני הבופר וכשרם לשינויי pH בקרקעות שונות (מטרה 3) נערך ניסוי בהוספת כמויות שונות של חומצה (0.1M HCl) לארבע קרקעות בעלות תכולות גיר שונות, שלוש קרקעות מישראל (רמת הגולן, בית שאן ובית דגן) וקרקע ממינסוטה.

במטרה לחקור את השפעת התהליכים הביולוגיים והכימיים בעקבות יישום חומר אורגני בקרקעות שונות על ייצור פרוטונים (מטרה 4), בוצע ניסוי הדגרה שכלל טיפולי זבל (18.75 ג' לק"ג קרקע) וביקורת בשלוש קרקעות גירניות (בית שאן(BS), בית דגן(BD) ועכו(AC)), ובשתי קרקעות שאינן גירניות (רמת הגולן(GH) ומינסוטה(MN)) עם וללא תוספת של מעכב ניטריפיקציה, dicyandiamide (DCD).

במטרה לבחון, לאמוד ולכמת את כמות ה-CO₂ הנפלטת לאטמוספירה כתוצאה מהמסת גיר מקרקעות המועשרות בחומר אורגני מוסף ושאין מועשרות (מטרה 5) בוצע ניסוי הדגרה עם שתי קרקעות מישראל הדומות בתכונותיהן העיקריות ושונות באופן משמעותי בתכולת הגיר שבהן: קרקע רמת הגולן (2 ג' גיר לק"ג קרקע) וקרקע בית שאן (630 ג' גיר לק"ג קרקע) בתוספת תוספת זבל עופות מפוסטר (Pasteurized Chicken Manure- PCM), או ללא תוספת חומר אורגני (ביקורת Control). ניסוי ההדגרה נמשך 160 ימים בטמפרטורה קבועה (30°C), בניסוי זה צנצנות ההדגרה נאטמו לתקופת זמן של 12 עד 72 שעות (זמן האטימה בהתאם לשטף הצפוי של פד"ח) ודוגמת אוויר נדגמה בסוף תקופת האטימה. הדוגמה הועברה

למעבדה באוניברסיטת קליפורניה דייזיס לאנליזה של ריכוז פד"ח והרכב איזוטופי של הפחמן (יחס 12C ל- 13C). גם ההרכב האיזוטופי של הפחמן בקרקע עם וללא המסה וסילוק של המקטע האורגני ושל הזבל המפוסטר נבדקו. בעבודה זו בוצעו מדידות איזוטופיות של $\delta^{13}\text{C}$ ב- CO_2 שנפלט במהלך ההדגרה בשתי הקרקעות בשני הטיפולים במטרה לאפשר הבחנה בין מקורות הפחמן השונים. המדידות האיזוטופיות של $\delta^{13}\text{C}$ של הפחמן נקבעו באמצעות מכשיר EA-IRMS לאנליזת יסודות ומס ספקטרומטר למדידת יחס האיזוטופים. המדידות האיזוטופיות הינן בעלות פוטנציאל רב באפיון מקורות הפחמן, הנובע מהבדלים בחתימה האיזוטופית ($\delta^{13}\text{C}$) של צמחי C3 (-27‰) לצמחי C4 (-13‰), בין פחמן ממקור מינרלי לפחמן ממקור אורגני, בין פחמן מינרלי כתוצאה משקיעה שניונית (בין 0 ל- -12‰) לפחמן מינרלי ליתולוגי (0‰) ובין זבל (-23.20‰) לחומר אורגני קרקעי (-24‰ ל- -27‰ בקרקעות ספציפיות אלה). התוצאות הללו שמשו לחשוב תרומת הפרקציות האורגניות והאנאורגניות בקרקע לפחמן הנפלט ותרומת הזבל המוסף לקרקע.

תוצאות

ניסוי שדה (מטרה 1)

טמפ' הקרקע ותכולת הרטיבות

התנודות העונתיות והיומיות בטמפ' הקרקע יורדות עם עומק הקרקע (איור 1 בנספח). התנודות הגדולות ביותר מתקבלות בעומק של 1 ס"מ, טמפ' המינימום הנמוכה ביותר נרשמה בחורף (0°C) והמכסימלית הגיעה ל- 60°C בעונת הקיץ. התנודות הנמוכות ביותר התקבלו בעומק של 20 ס"מ בו טמפ' המינימום הנמוכה ביותר שהתקבלה בחורף הייתה 10°C והמכסימלית 40°C בעונת הקיץ. תכולת המים הנפחית עלתה עם העלייה בעומק מפני הקרקע ועד לעומק של 105 ס"מ (איור 2 בנספח). לרוב תכולת המים בעומק של 105 ס"מ היתה גבוהה מאשר בעומק של 10 ס"מ. התנודות העונתיות בתכולת הרטיבות היו בהתאמה לתנודות הטמפ' ללא תלות בטיפול.

CO_2 בפרופיל הקרקע

ריכוזי CO_2 בפרופיל הקרקע הושפעו מהעומק, העונה, ממשק העיבוד וסוג התוסף (איור 3 בנספח). ריכוזי CO_2 עלו עם העלייה בעומק מ 10 ל- 50 ס"מ. לאחר יישום השיירים והעיבוד בכל העונות (טבלה 1) הריכוזים בעומק 10 ס"מ הגיעו לערכים של 0.5-1% ו- 1-1.5% בביקורת ובטיפול הזבל המפוסטר, בהתאמה. בהמשך ירדו הריכוזים לערכים כמו 0.05% בביקורת ו-

0.5% בתוספת הזבל, בעונת הקיץ. מגמות דומות נראו גם בעומקים של 30 ו- 50 ס"מ. בעונת הקיץ התקבלו ערכים מינימאליים בריכוזי CO₂ בכל הטיפולים והעומקים בגלל הפעילות הנמוכה של מיקרואורגניזם בקרקע היבשה. עליה בריכוזי CO₂ בקרקע נצפתה בתחילת כל חורף (איור 3 בנספח) כתוצאה מהעלייה בתכולת הרטיבות בקרקע עקב הגשמים (איור 2 בנספח). הריכוזים הגבוהים ביותר התקבלו בעומק 50 ס"מ אחרי פיזור השיירים והעיבוד, 2.5% בביקורת ו- 5% בטיפול הזבל. הריכוזים בטיפול שיירי התירס היו דומים לריכוזים בביקורת. ריכוזי CO₂ בפרופיל הקרקע הושפעו מהוספת הזבל מהעיבוד ומהעונה בכל הטיפולים (איור 4 בנספח). הריכוזים הגבוהים ביותר בכל הטיפולים התקבלו בעומקים של 30-50 ס"מ כחודש לאחר היישום של השיירים והעיבוד בתקופת החורף, ולאחר כשבוע כאשר היישום והעיבוד נערכו באביב. בתקופת הקיץ הריכוזים המכסימליים של CO₂ התקבלו בעומק של 70 ס"מ ללא תלות בטיפולים.

בטיפול הזבל, נמצא מתאם גבוה נמצא בין ריכוז CO₂ בעומק של 50 ו- 70 ס"מ לבין תכולת הרטיבות (איור 5 בנספח). ככל שעלתה תכולת הרטיבות מעל ל- 15% עלה ריכוז CO₂ באופן חד בעומקים אלו. כאשר תכולת הרטיבות ירדה מתחת לערך הסף, לא היה שינוי מובהק בריכוז CO₂. הריכוז הגבוה יחסית בטיפול הזבל גם בתכולת רטיבות נמוכה, מקורו כנראה בפעילות מיקרוביאלית "נקודות חמות" שנתרו רטובות ופעילות כאשר הסביבה כולה התייבשה. בטיפול הביקורת ושיירי התירס לא נמצא קשר בין ריכוז CO₂ לבין תכולת הרטיבות בקרקע, כנראה, בגלל הפריקות והזמינות הנמוכות של החומר האורגני הקרקעי ושל שאריות התירס.

שטפי CO₂ כפי חושבו לשכבות 0-10, 10-30, 30-50 ו- 50-70 מופיעים באיור 6 בנספח. שטפי CO₂ בשכבת הקרקע העליונה (0-10 ס"מ) היו הגבוהים בפרופיל, בין 0-7 מיקרומול למ² לשניה (הערך הממוצע שחושב היה 2.6) בטיפול הביקורת (איור 6 א בנספח) ובין 1-20 מיקרומול למ² לשניה (ערך ממוצע 7.7) בטיפול הזבל (איור 6 ב בנספח). עליה חדה בשטפי CO₂ התקבלה אחרי יישום הזבל והעיבוד בעוד שעליה מתונה יותר התקבלה בטיפול הביקורת. שטפי CO₂ בביקורת לא נבדלו באופן מובהק מהשטפים בטיפול הזבל בעומקים הגדולים מ- 20 ס"מ (איור 6 בנספח).

סכום השטפים בשכבות הקרקע השונות שחושב בביקורת ובטיפול הזבל היה לרוב בין 0-10 מיקרומול למ² לשניה והגיע לערך מקסימלי של 15 מיקרומול למ² לשניה בטיפול הזבל בחודש ינואר 2007 (איור 7 בנספח). ערכים אלה מתאימים לתחום שבין 0-6 מיקרומול למ² לשניה שטף מפני הקרקע שנמצאו בספרות לגבי קרקעות ללא תוספים. תחום ערכי השטפים המחושבים בתוספת הזבל המפוסטר התאים לתחום הערכים שנמדדו בשדה מפני הקרקע בעבודה זו (איור 8 בנספח). השטפים מפני הקרקע מושפעים במידה רבה על ידי מועד היישום

וההצנעה של זבל העופות המפוסטר שגרמו לפרץ של שטפי CO₂ גבוהים במיוחד. מתאם גבוה התקבל בין השטפים שחושבו על פי ריכוזי CO₂ בפרופיל הקרקע ובין הערכים שנמדדו מפני השטח בעקבות מדידות שנעשו בשדה בתאים סטטיים, במועדים קרובים (± 3 ימים) (איור 8 בנספח). שיפוע הקו שהתקבל לגבי הביקורת והזבל המפוסטר היה 1.36.

שטפי CO₂ - N₂O מפני הקרקע

שיעורי פליטת CO₂ מפני הקרקע בטיפולים השונים (איור 10 בנספח) נבדקו במועדים אחדים במהלך שנת 2009. פיזור השיירים והעיבוד הושלמו ב- 22.4.2009 ואילו עונת הגידול נמשכה מה- 23.4.09 ועד ל- 8.7.09. שיעורי הפליטה הגבוהים של דו תחמוצת הפחמן (איור 10 בנספח) התקבלו במהלך חודש מאי 2009 שבו נתרמה הפליטה בעיקר על ידי תהליך המינרליזציה של השיירים שהוספו ובמיוחד על ידי זבל העופות המפוסטר (PCM). כמו כן לנשימת השורשים בטיפולים בהם היה גידול תירס הייתה תרומה לפליטת דו תחמוצת הפחמן יותר מאשר בטיפולים ללא גידול (טיפולים 3,6,9). גם להשקיה ולדישון בתקופת הגידול ישנה השפעה חיובית על המינרליזציה של החומרים האורגניים בקרקע ולכן על פליטת CO₂. ב- 4.3.09 לפני הוספת השיירים ולפני עונת הגידול ערכי הפליטה נמוכים ביותר. ערכים יותר גבוהים התקבלו מספר חודשים לאחר הקציר ב- 8.11.09 כנראה בגלל רטיבות גבוהה בקרקע בעקבות ירידת גשמים.

שטפי N₂O מפני הקרקע שנמדדו לפני ואחרי הוספת השיירים בסוף שנת 2007 ותחילת שנת 2008 מתוארים באיורים 11 ו- 12 בנספח. בטיפולי הביקורת ושיירי התירס (איור 11 בנספח) השטפים מפני הקרקע היו נמוכים בכ-2 סדרי גודל מהשטפים שהתקבלו בתוספת זבל עופות מפוסטר (PCM) (איור 12 בנספח). עלייה בשטף מתקבלת לאחר היישום של השיירים וההצנעה, אולם גם בחלקות הביקורת שלא עובדו ניכרת עלייה קטנה בשטף כנראה כתוצאה מעליה בתכולת הרטיבות של הקרקע בשל הגשמים. יישום של כמות גדולה של זבל עופות מפוסטר הביא לעליה משמעותית בשטף N₂O לאחר כ- 12 ימים מהיישום (איור 12 בנספח). חלקות שעברו עיבוד (הצניעה) יצרו שטף גבוה יותר מהחלקות בהן החומר נשאר על פני השטח.

ניסויי מעבדה

כושר הבופר של קרקעות (מטרה 3)

כושר הבופר של הקרקע נקבע בעיקרו על פי כמות הגיר בקרקע (איור 13 בנספח). בקרקעות המכילות גיר מ- 0.7% (בית דגן) ועד 60% (בית שאן) נמצא יחס חיובי של 1:1 בין ריכוז הפרוטונים המוסף לקרקע לריכוז הקטיונים השונים בתמיסת הקרקע, שהעיקריים שבהם הם

סידן, מגנזיום, נתרן ואשלגן. לעומת זאת בקרקעות חסרות גיר (רמת הגולן ומינסוטה) היחס בין הפרוטונים לקטיונים היה נמוך יותר (0.7:1.0), בהשוואה לקרקעות המכילות גיר (איור 14 בנספח). מכאן, שמקור הקטיונים העיקרי היה גיר הקרקע ובנוסף אליו הקומפלקס החליף של הקרקע. בקרקעות חסרות הגיר נמצא שהוספת החומצה גרמה לעליה בריכוז הסיליקה בתמיסת הקרקע, תופעה שמעידה על המסת מינרלים סיליקטים (איור 15 בנספח).

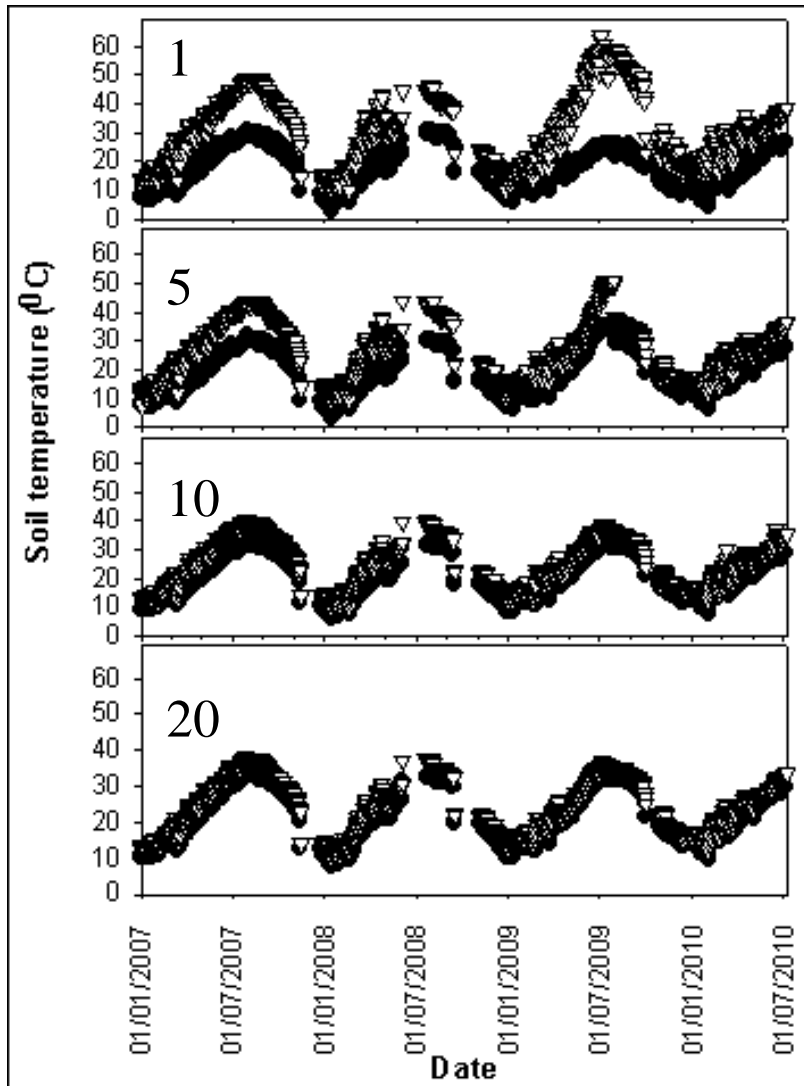
השפעת התהליכים הביולוגיים והכימיים בעקבות יישום חומר אורגני בקרקעות שונות על ייצור פרוטונים (מטרה 4)

נמצא שריכוזי ה- CO_2 הנפלטים בכל הקרקעות ללא ה-DCD גבוהים במעט מריכוזם בקרקעות המטופלות ב-DCD, בעיקר בקרקע בית שאן (איור 16 בנספח). בקרקע בית שאן בטיפול הזבל ללא DCD גבוהים בכ-16% (230 מ"ג פחמן שנפלט כ- CO_2 מק"ג קרקע) מריכוזם בטיפול עם DCD במהלך השבועיים הראשונים של ההדגרה. תרומה זו של CO_2 דומה מאוד לתרומתה היחסית של פחמן אנאורגני הנפלט כ- CO_2 , שנמצאה במדידות איזוטופיות שערכו (14.5%). בנוסף, תוצאות ניסוי זה מוכיחות שהתורם העיקרי של פרוטונים בכל הקרקעות היה תהליך הניטרפיקציה שערכו גרם לעליה גדולה ב-pH, לכ-8.5 בקרקעות מבית דגן ובית שאן, ולכ-7.8 ביתר שלושת הקרקעות, ללא שינוי משמעותי לאורך תהליך ההדגרה. בנוסף, בתחילתו של תהליך ההדגרה לאחר יישום הזבל, ריכוזי הקטיונים בתמיסה ירדו במקביל לעליה ב-pH. אולם, בהמשך ההדגרה הייתה עליה חדה בריכוז הקטיונים במקביל לירידה החדה ב-pH, ונמצא שקיים יחס ישר (1.0;1.0) בין כמות הפרוטונים נטו הנצרכת או הנוצרת במהלך תהליך המינרליזציה והטרנספורמציה של חנקן אורגני בתוספת זבל עופות לעליה בסכום ריכוזי הקטיונים בתמיסה (בעיקר סידן ומגנזיום). יחס זה אינו קיים בקרקעות המטופלות ב-DCD, כתוצאה מעיכוב משמעותי של תהליכי הניטרפיקציה (איור 17 בנספח). השילוב בין תהליכים אלה הובילו אותנו להשערה שקיימים תהליכי שקיעה והמסת גיר מינרלי כתוצאה מיישום זבל עופות, לא רק בקרקע הגירנית מבית שאן, אלא, גם בקרקעות שאינן גירניות. תהליכי שקיעת הגיר בתחילת תהליך ההדגרה נגרמו כנראה מריכוזי CO_2 גבוהים במערכת מבופרת pH.

הערכת התרומה של CaCO_3 לפליטת CO_2 מקרקעות במהלך תהליכי המינרליזציה של החומר האורגני הקרקעי ושיירים אורגניים המיושמים בקרקע (מטרה 5)

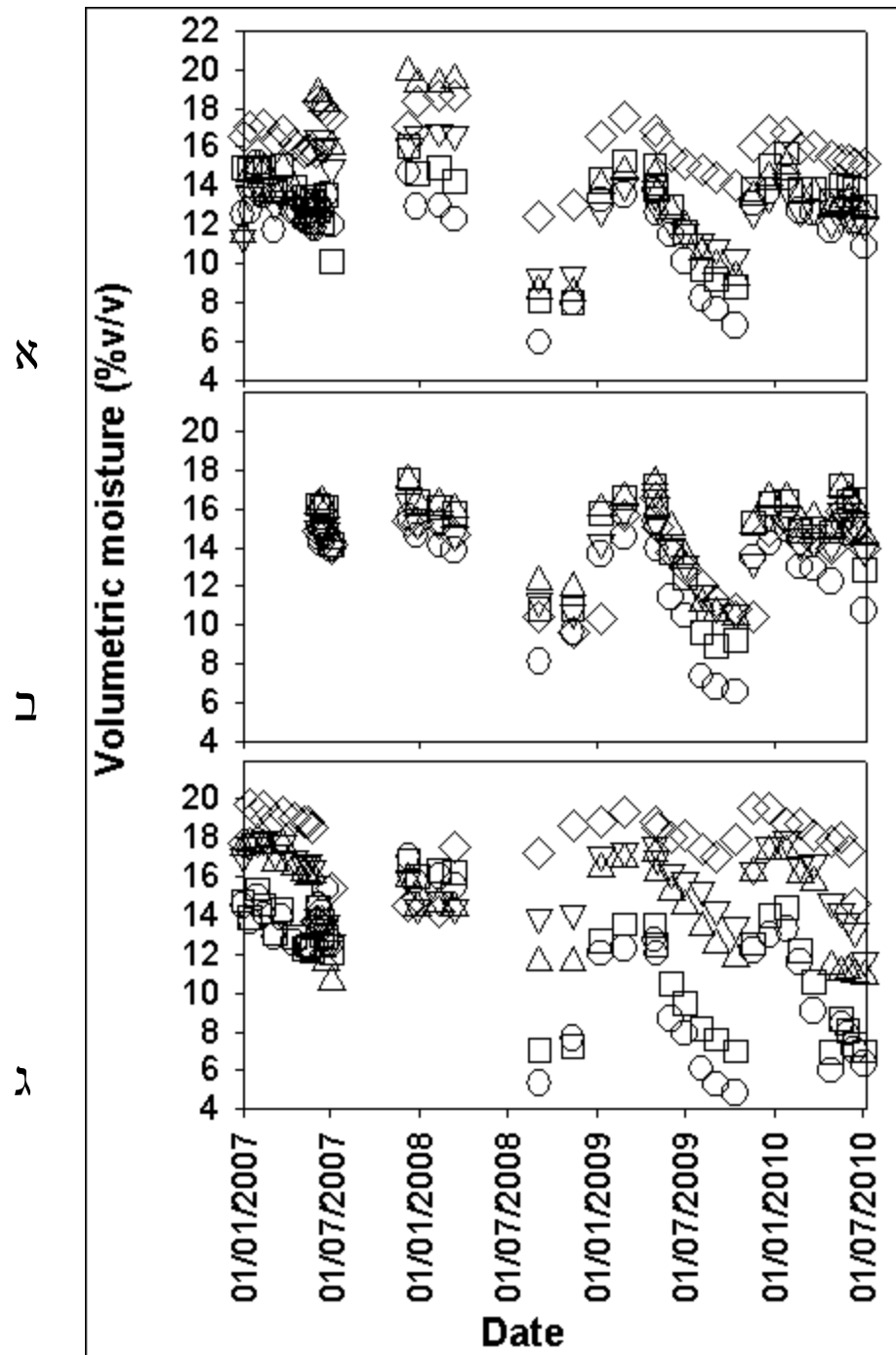
בעבודה זו בוצעו מדידות איזוטופיות של $\delta^{13}\text{C}$ ב- CO_2 שנפלט במהלך ההדגרה בשתי קרקעות בית שאן (עשירה בגיר) ורמת הגולן (ביקורת) בשני טיפולים (עם וללא תוספת זבל עופות מפוסטר) במטרה לאפשר הבחנה בין מקורות הפחמן השונים. לא נמצא הבדל גדול בחתימה

האיזוטופית של הפחמן האורגני בין קרקע הביקורת מרמת הגולן לזאת מבית שאן (-26.73% ו- 24.60%), אולם בחתימה האיזוטופית של הפחמן הכללי בקרקע נמצא הבדל גדול בין שתי הקרקעות (-26.23% ו- -11.47%), בהתאמה). ההבדל הגדול בחתימה האיזוטופית של הפחמן הכללי בקרקע מצביע על תרומה רבה של גיר (-7.05%) בקרקע בית שאן. החתימה האיזוטופית הממוצעת של ה- CO_2 הנפלט מקרקע בית שאן ($-20.0\% \pm 0.2$) הייתה גבוהה מזו של ה- CO_2 הנפלט מקרקע רמת הגולן ($-27.2\% \pm 0.09$). תוספת זבל שינתה רק במעט את החתימה האיזוטופית ב- CO_2 הנפלט מקרקע בית שאן, אולם העלתה באופן ניכר את החתימה האיזוטופית ב- CO_2 הנפלט מקרקע רמת הגולן ($-20.60\% \pm 0.42$ ו- $-23.7\% \pm 0.16$), בהתאמה (איור 18 בנספח). מתוצאות אלו מתקבל בחישוב שהתרומה של פחמן ממקור אנאורגני ל- CO_2 הנפלט מקרקע בית שאן ללא תוספת ועם תוספת זבל, ומקרקע רמת הגולן עם תוספת זבל הייתה 113.4 , 417.5 ו- 176 מ"ג לק"ג קרקע (26.5% , 14.5% ו- 5% מה- $C-CO_2$ המצטבר שנפלט מהקרקע), בהתאמה. התעלמות מתהליך זה, המופיעה ברוב רובם של המחקרים, תוביל להערכת יתר של נשימת הקרקע. ממאזן פרוטונים, שנתרמים ונצרכים בתהליך המינרליזציה והטרנספורמציות של חנקן אורגני, נמצא שניתן להסביר באמצעותו כ- 100% ו- 80% מכמות ה- CO_2 , שנפלטת כתוצאה מהמסה של גיר בעת הוספת הזבל מקרקעות רמת הגולן ובית שאן בהתאמה. בטיפול הביקורת בקרקע בית שאן ניתן להסביר רק כ- 25% מכמות ה- CO_2 , שנפלטת כתוצאה מהמסה של גיר באמצעות הפרוטונים הנתרמים בתהליכי הניטריפיקציה של אמון שמקורו בחנקן אורגני קרקעי. לפיכך, נראה שתהליכים נוספים תרמו להמסה כימית של גיר ולפליטת CO_2 (חימצון גופרית אורגנית ויצירת חומצות אורגניות).

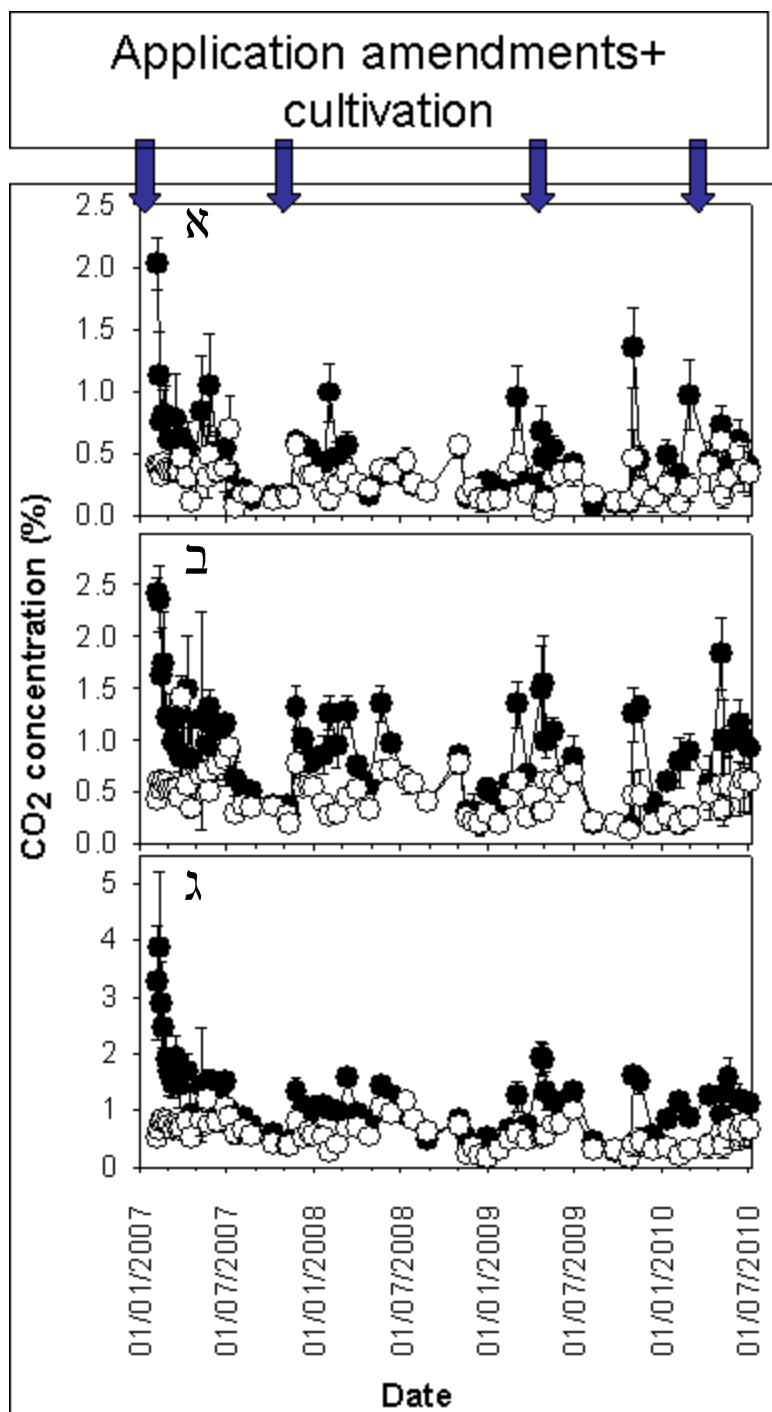


איור 1 : מהלך טמפרטורות מקסימם ומינימום יומיות בקרקע עם הזמן ב- 1, 5, 10, 20 ס"מ עומק בניסוי

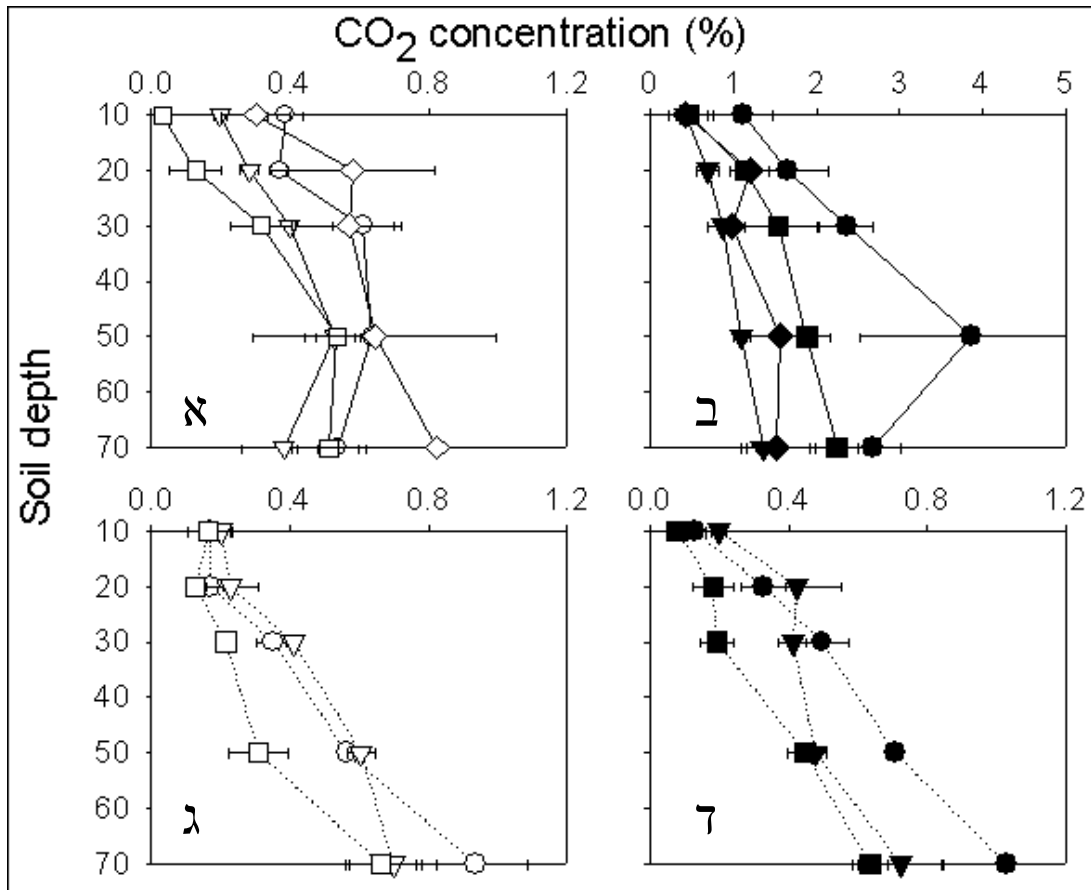
שדה בקרקע בית דגן. טמפ' מקסימום (∇) טמפ' מינימום (●)



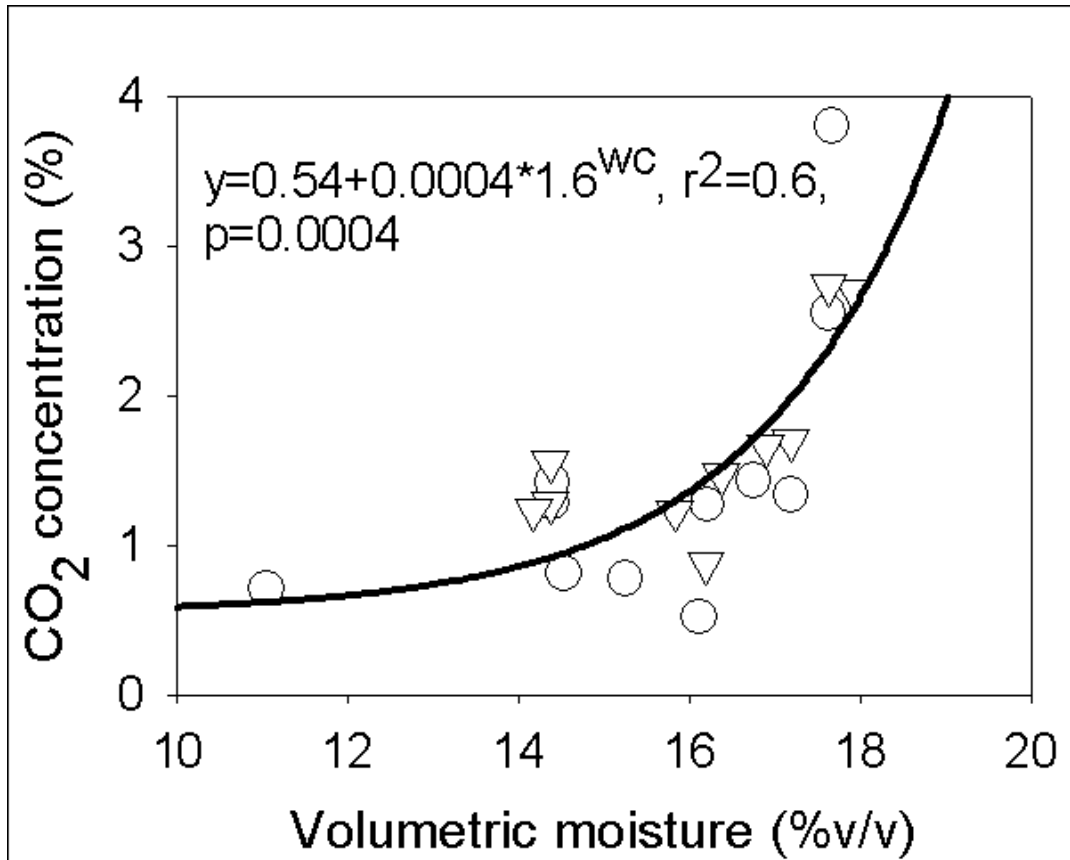
איור 2: שינוי תכולת הרטיבות בקרקע עם הזמן בביקורת (א) בתוספת שיירי תירס (ב) ובתוספת זבל עופות מפוסטר (ג) ב 10 (O), 30 (□), 50 (Δ), 75 (∇) ו-105 (◇) ס"מ עומק בניסוי השדה בבית דגן.



איור 3 : השינוי בריכוז CO_2 עם הזמן בביקורת (—○—) ובטיפול זבל העופות המפוסטר (—●—) בשלושה עומקים 10 ס"מ (א), 30 ס"מ (ב) ו-50 ס"מ (ג) בניסוי השדה בבית דגן.

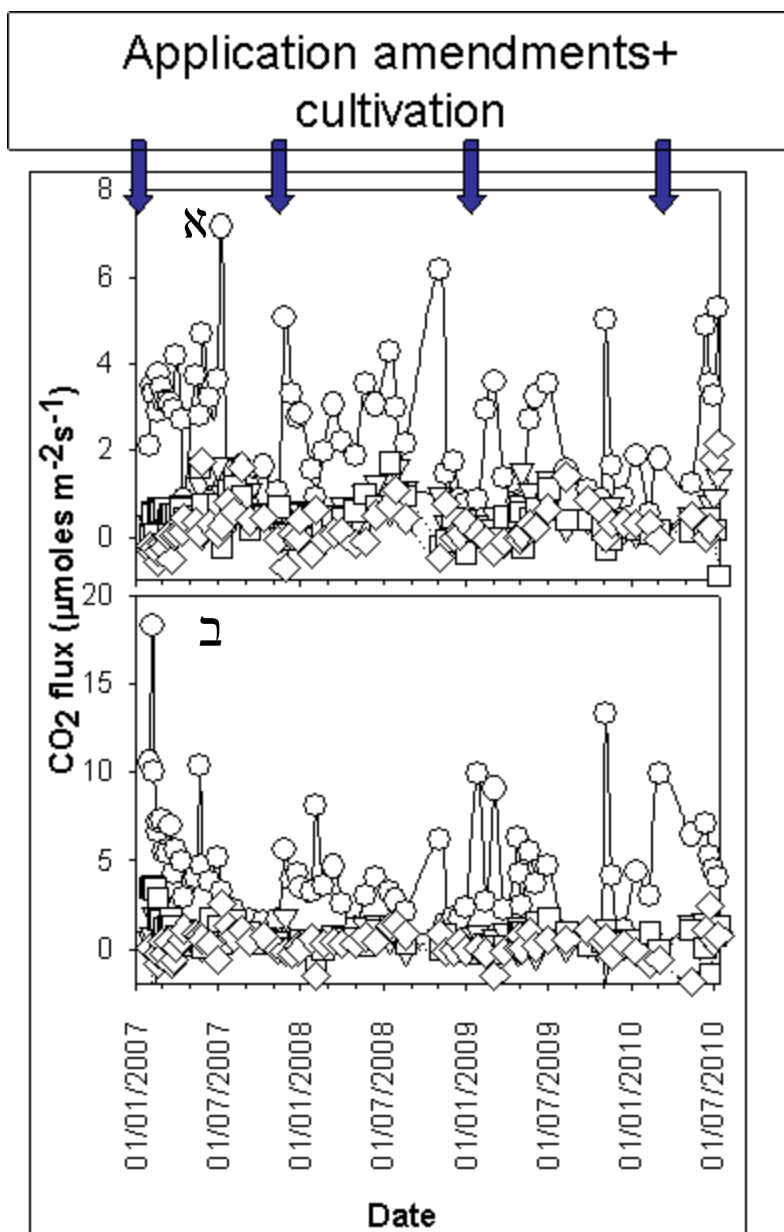


איור 4: ריכוזי CO₂ בפרופיל הקרקע בטיפולי הביקורת (א', ג') ובטיפולי זבל העופות המפוסטר (ב', ד').
 חודש אחרי יישום הזבל והעיבוד 12.2.2007 (—○—) וב- 24.1.2008 (—▽—). שבוע אחרי העיבוד
 30.4.2009 (—□—) וב- 23.5.2010 (—◇—). שמונה חודשים מהעיבוד 23.8.2007 (····●····) ו-
 21.8.2008 (····▼····). ארבעה חודשים מהעיבוד 11.8.2009 (····■····).



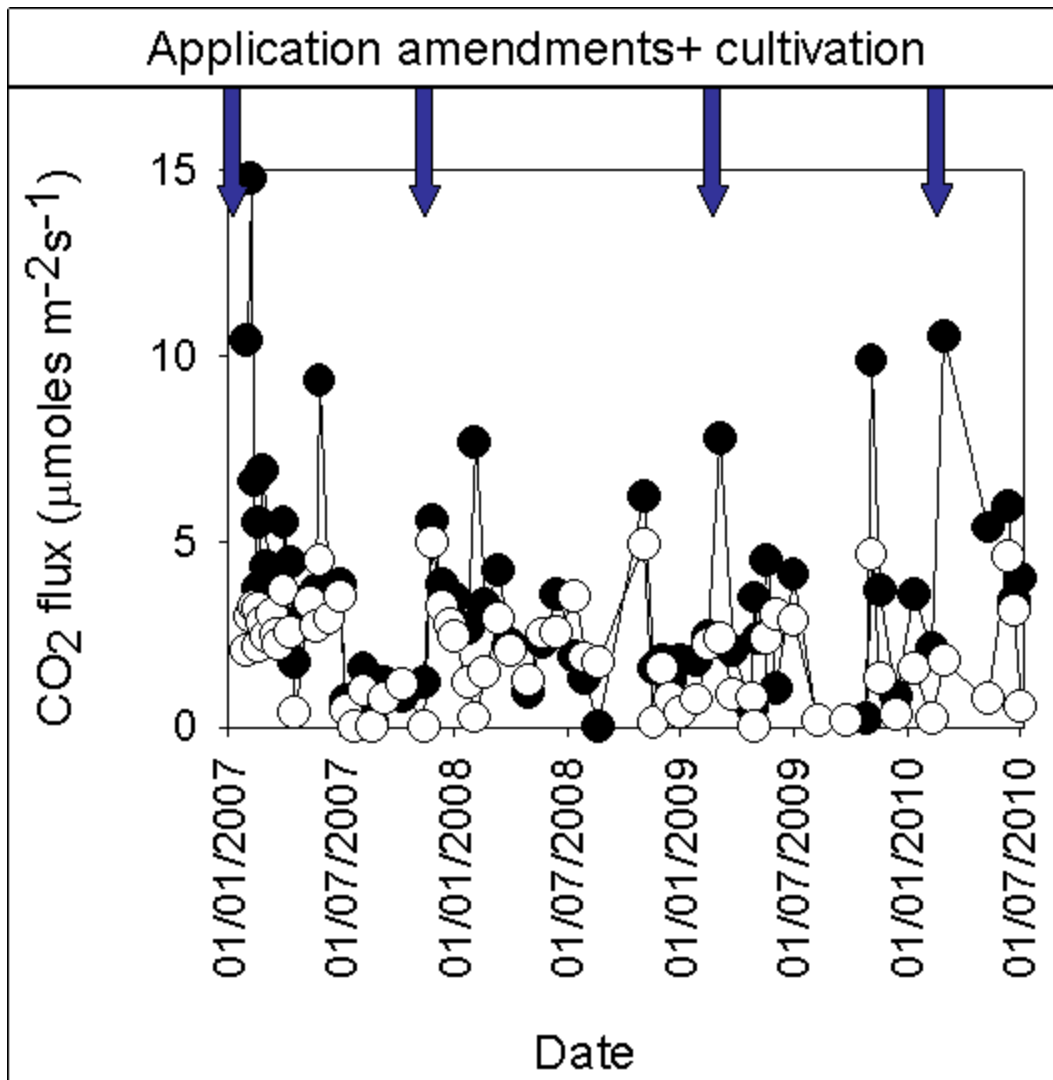
איור 5: ריכוזי CO₂ כתלות בתכולת הרטיבות בקרקע בטיפולי זבל העופות המפוסטר בעומק 50 ס"מ (O)

ו- 70 ס"מ (∇) בניסוי השדה בבית דגן.

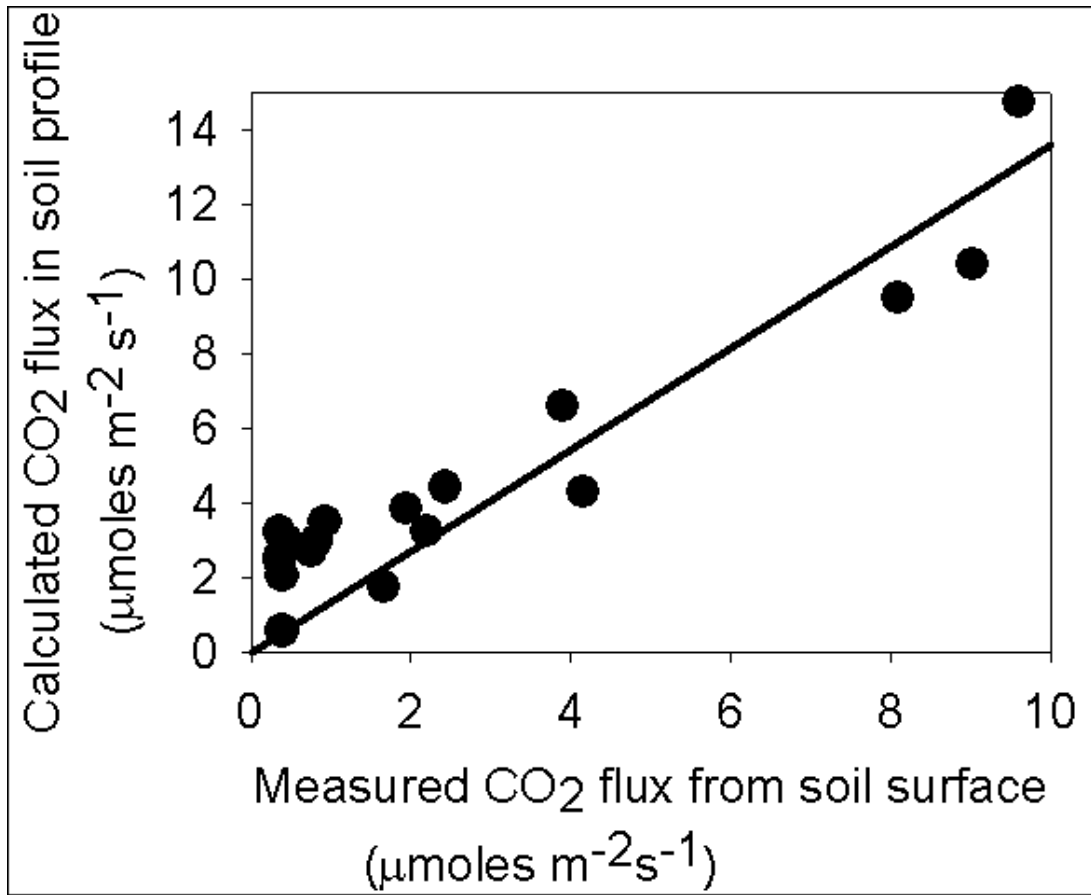


איור 6: השינוי בשטף CO_2 עם הזמן בביקורת (א) ובזבל העופות המפוסטר (ב) בעומקים 0-10 ס"מ
 (—○—) 10-30 ס"מ, (—▽—) 30-50 ס"מ, (—□—) 50-70 ס"מ, (—◇—) בניסוי

השדה בבית דגן.



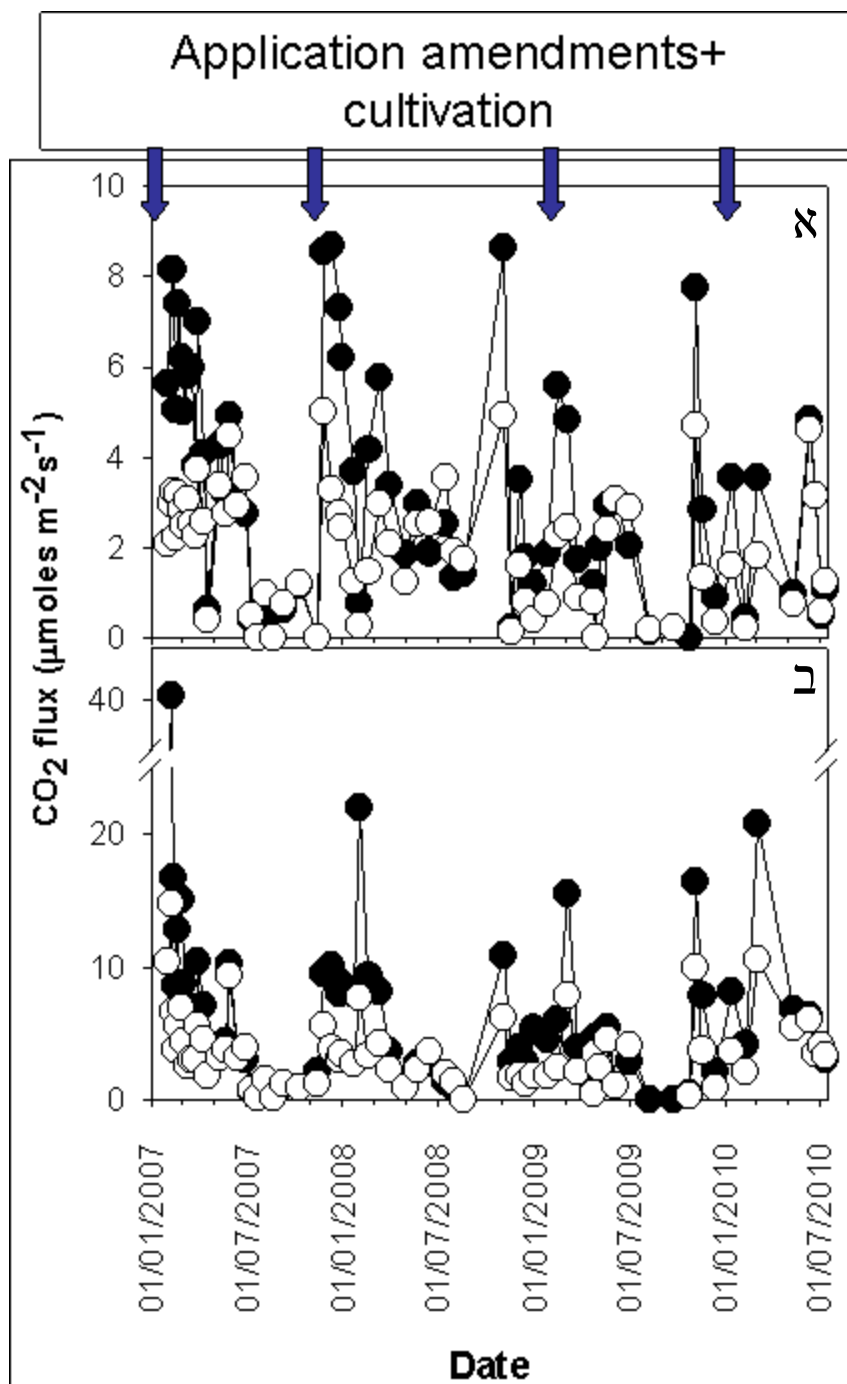
איור 7: שטפי CO₂ המחושבים בכל פרופיל הקרקע בניסוי השדה בבית דגן בביקורת (○) ובתוספת זבל העופות המפוסטר (●).



איור 8: שטף CO₂ המחושב מהריכוזים בפרופיל הקרקע בהשוואה לשטף שנמדד מפני השטח לפי

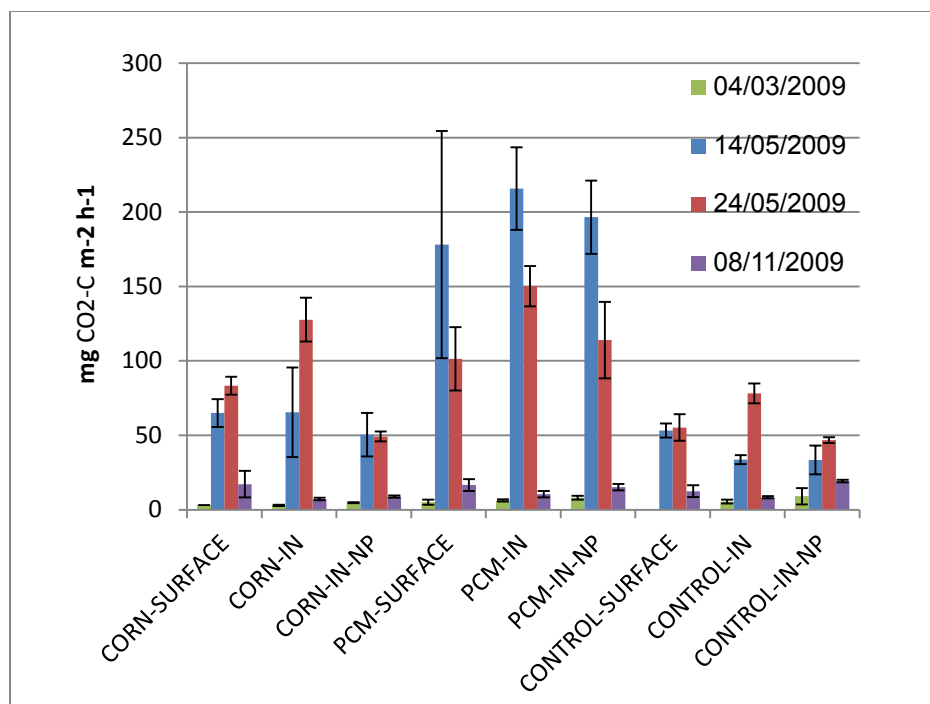
Heller et al. (2010) בטיפולי הביקורת וזבל עופות מפוסטר.

$$y=1.36x, r^2=0.77, p<0.0001$$

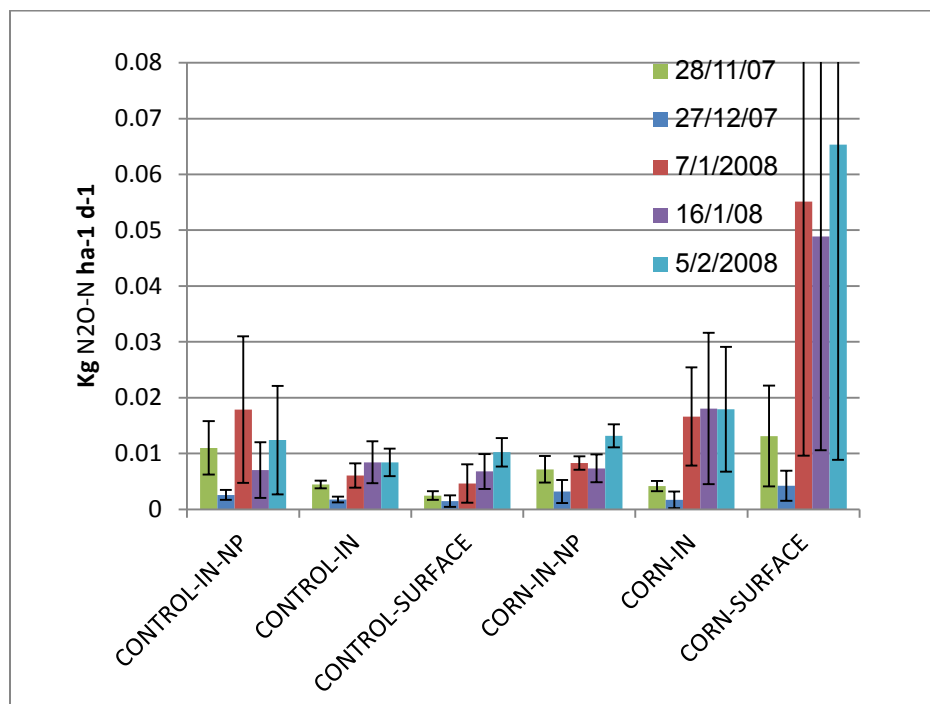


איור 9 : שטף CO₂ המחושב מהריכוזים בפרופיל הקרקע בביקורת (א) ובטיפולי הזבל המפוסטר (ב)

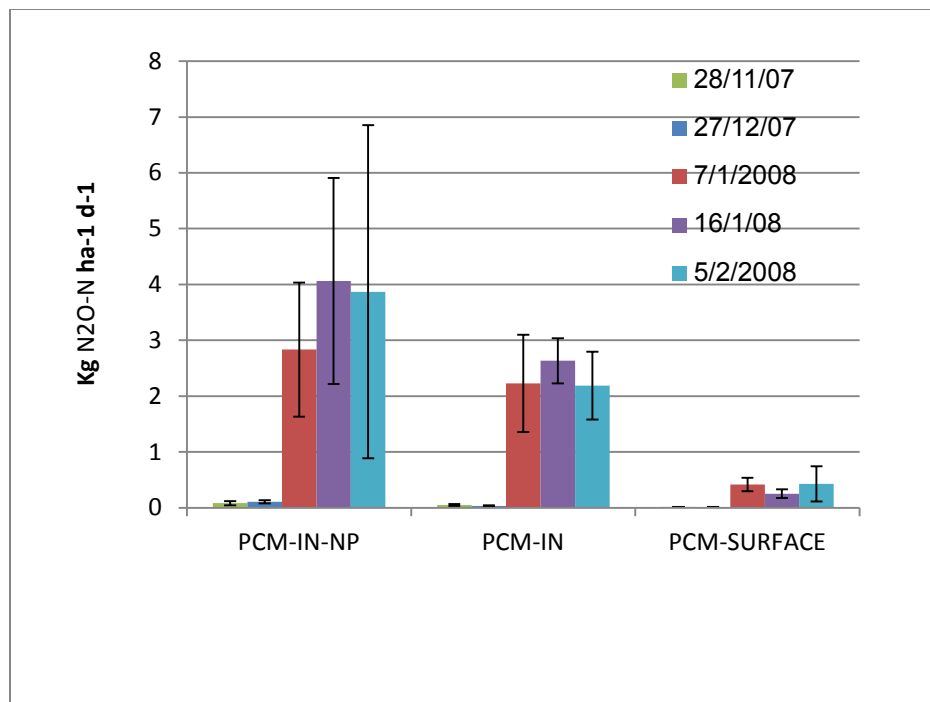
בטמפרטורה אופטימלית (30°C) (●—) בהשוואה לשטף שנמדד בשדה (○—).



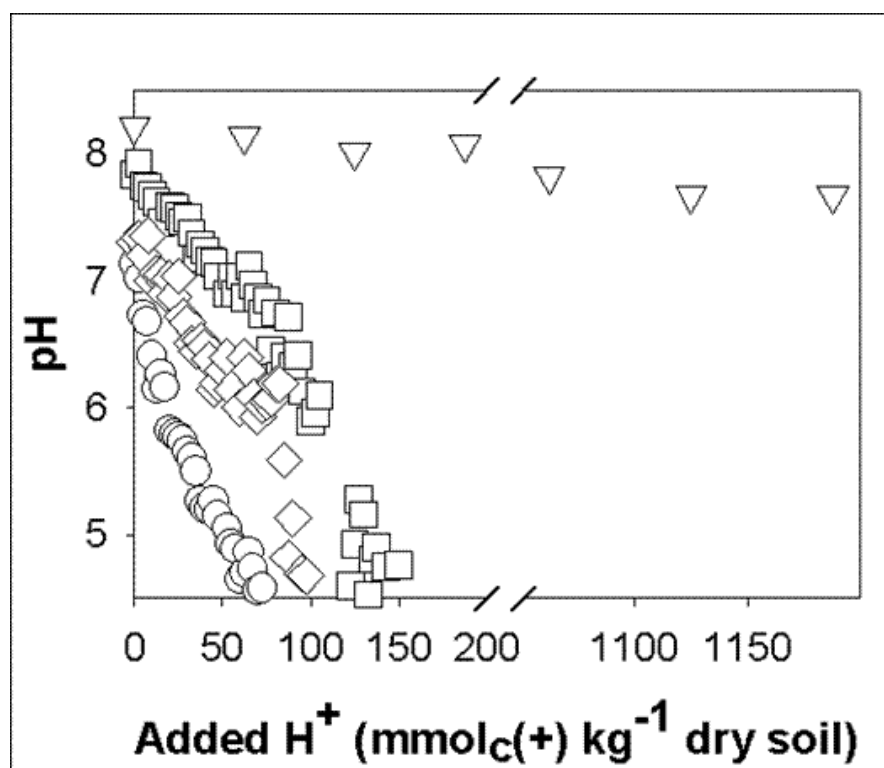
איור 10: שטף CO₂ שנמדד מפני הקרקע בשנת הגידול 2009.



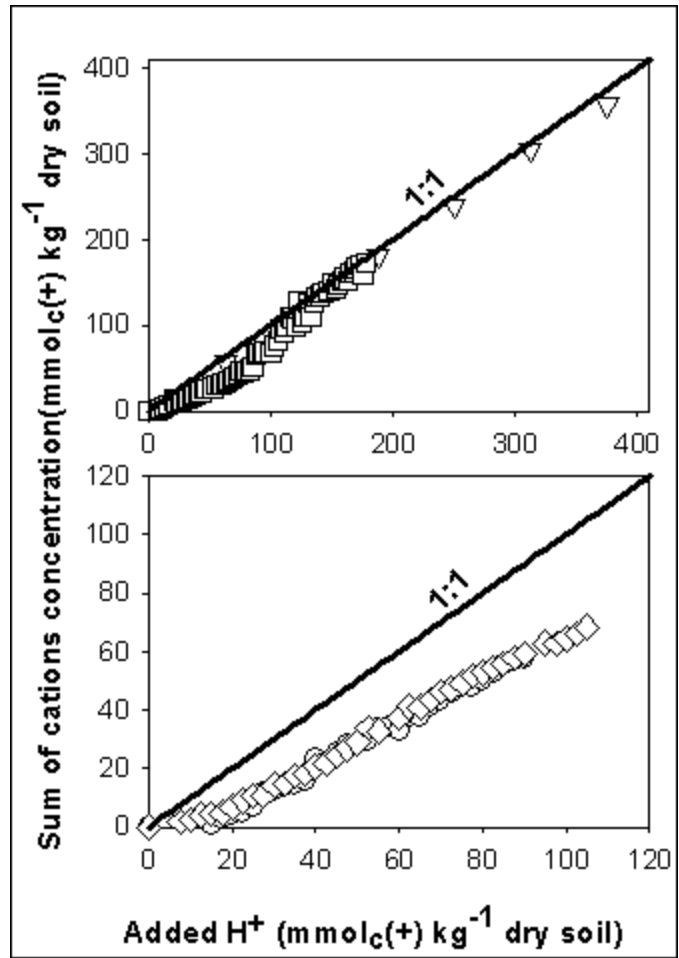
איור 11: שטף N₂O שנמדד מפני הקרקע בטיפולי הביקורת ושיירי התירס בשנת הגידול 2007-8.



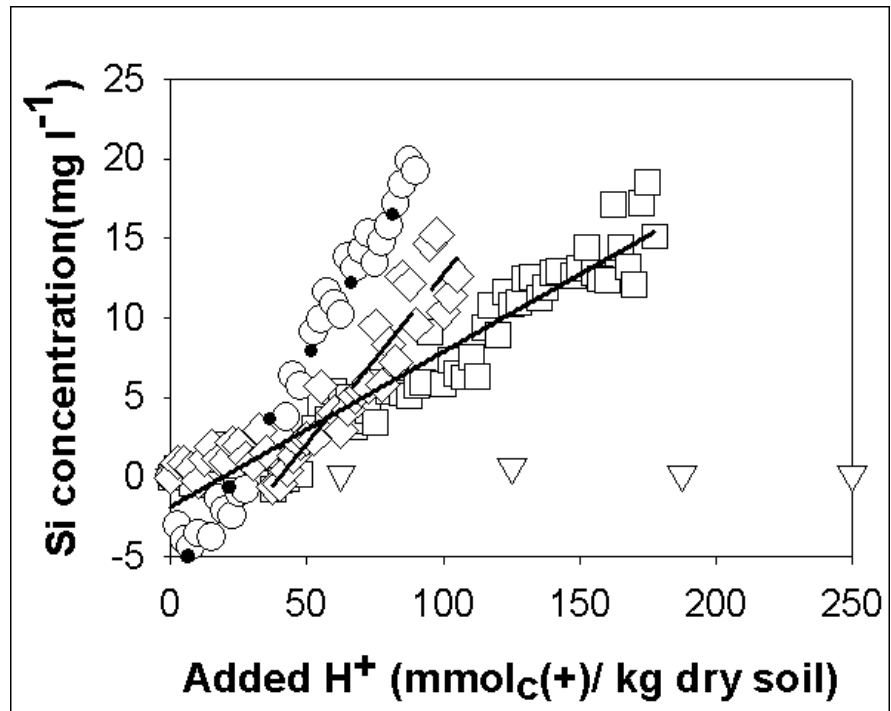
איור 12: שטף N₂O שנמדד מפני הקרקע בטיפולי זבל העופות המפוסטר בשנת הגידול 2007-8.



איור 13: השינוי ב-pH של תמיסת הקרקע בהשפעת תוספת פרוטונים (0.1M HCl) לאחר 24 שעות (GH ○ BD □ BS ▽ MN ◇).

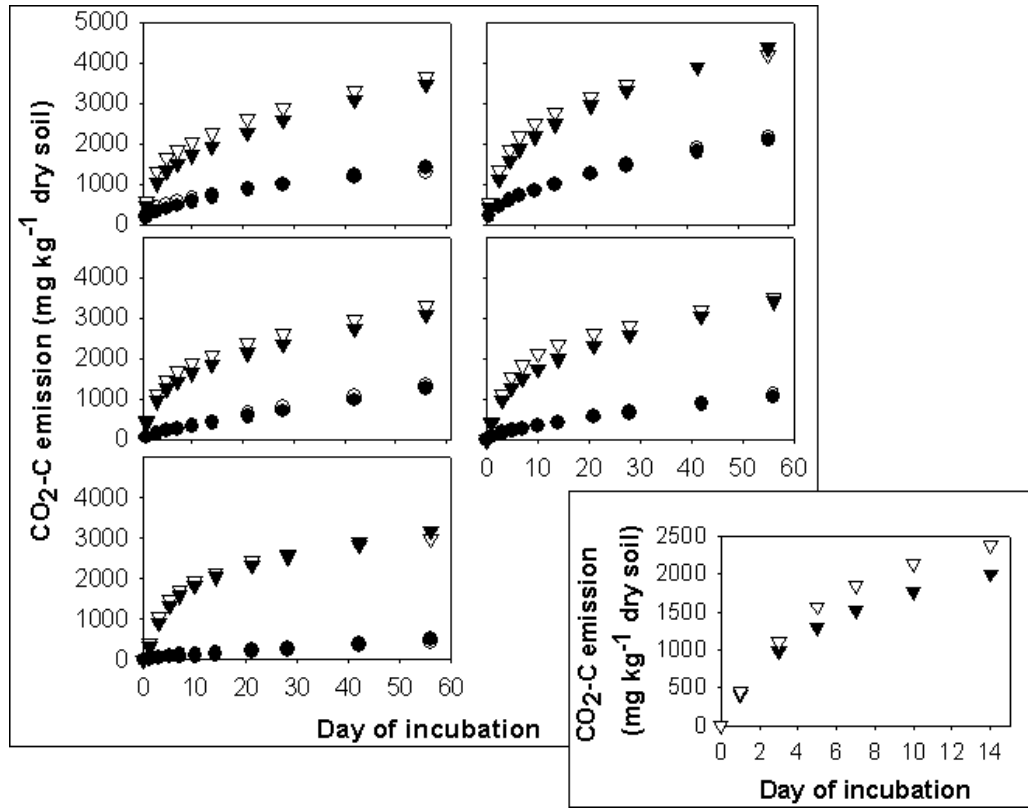


איור 14: סכום ריכוזי הקטיונים (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Fe^{+3} , Al^{+3}) בתמיסת הקרקע ($\Delta M_{\text{cations}}$) ביחס לתוספת פרוטונים (0.1M HCl) א. (BD □ BS ▽) ב. (GH ○ MN ◇)



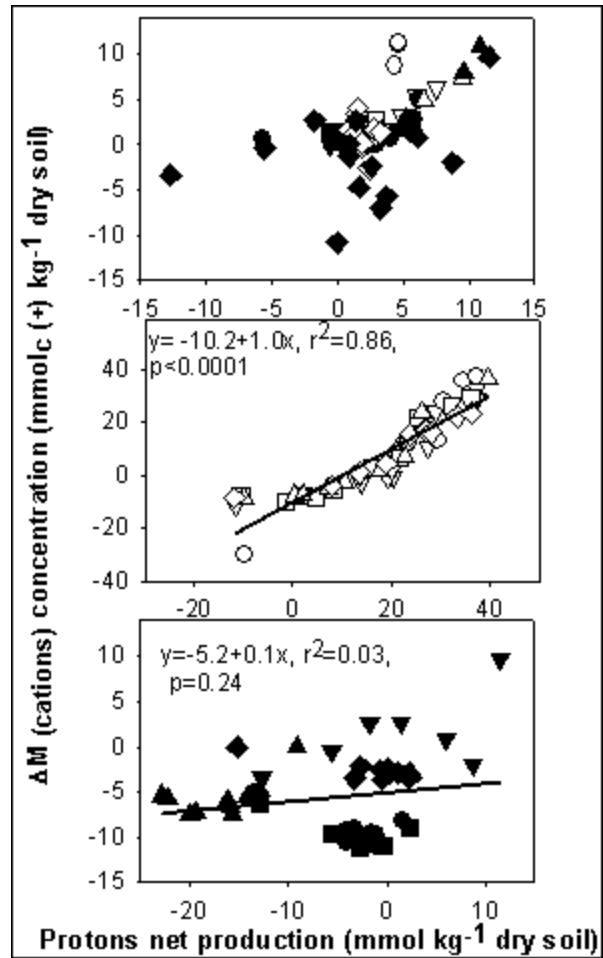
איור 15: השינוי בריכוז Si בתמיסת הקרקע בהשפעת תוספת פרוטונים (0.1M HCl)

GH ○○○, BD □□□, BS ▽, MN ◇◇◇



איור 16: שטף מצטבר של CO₂-C במשך האינקובציה

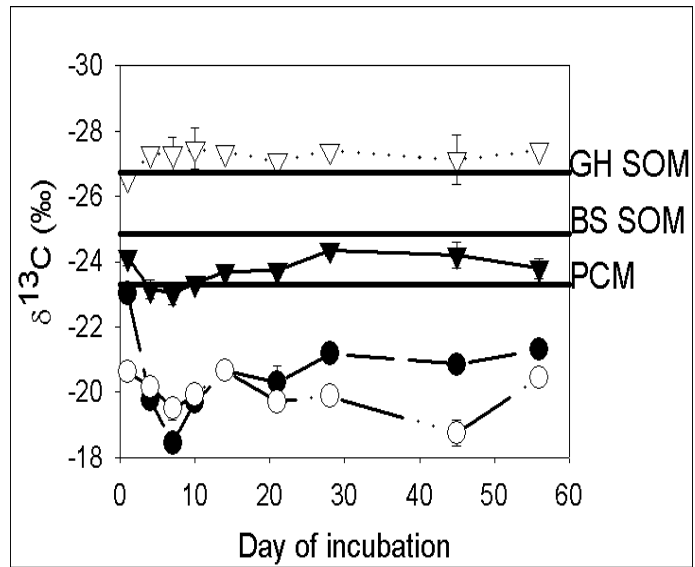
Control (O); DCD (●); PCM (▽); PCM+DCD (▼)



איור 17: הקשר בין סכום ריכוזי הקטיונים המסיסים ($\Delta M_{\text{cations}}$) והכמות המחושבת של פרוטונים

הנוצרים בתהליכי האמוני פיקציה והניטריפיקציה בקרקעות.

- (a) Control (BD - \diamond , BS - ∇ , AC - Δ , MN - \square , GH - \circ) and with DCD (BD - \blacklozenge , BS - \blacktriangledown , AC - \blacktriangle , MN - \blacksquare , GH - \bullet),
 (b) PCM (BD - \diamond , BS - ∇ , AC - Δ , MN - \square , GH - \circ),
 (c) PCM + DCD (BD - \blacklozenge , BS - \blacktriangledown , AC - \blacktriangle , MN - \blacksquare , GH - \bullet).



איור 18: הרכב $\delta^{13}\text{C}$ של CO_2 שנפלט במהלך אינקובציה של קרקעות

Without PCM (control) and with PCM (control GH soil ∇ control BS soil \circ GH soil with PCM \blacktriangledown BS soil with PCM \bullet).

1. Andrews, A. J. and Schlesinger, H. W. (2001). Soil CO₂ dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental CO₂ enrichment, *Global Biogeochem. Cyc.* 15:149-162.
2. Belser, W. L. (1984). Bicarbonate uptake by nitrifiers: Effects of growth rate, pH, substrate concentration, and metabolic inhibitors, *Appl. Environ. Microbiol.* 48:1100-1104.
3. Birkham, K.T., Hendry, J.M, Wassenaar, I.L., and Mendoza, A.C. (2007). A transient model of vadose zone reaction rates using oxygen isotopes and carbon dioxide, *Vadose Zone J.* 24:67-76.
4. Bolinder, A. M., Angers, A. D., Giroux, M. and Laverdiere, R. M. (1999). Estimating C inputs retained as soil organic matter from corn (*Zea Mays* L.), *Plant and Soil*, 215:85-91.
5. Bottner, P., Austrui, F., Cortez, J., Billes, G. and Couteaux, M. M. (1998). Decomposition of ¹⁴C- and ¹⁵N plant material, under controlled conditions, in coniferous forest soils from north-south climatic sequence in Western Europe, *Soil Biol. Biochem.* 30:597-610.
6. Bui, E. N., Loeppert, H. R. and Wilding, P. L. (1990). Carbonate phases in calcareous soils of the western United States, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 39-45.
7. Buyanovsky A. G. and Wagner, H. G. (1983). Annual cycles of carbon dioxide level in soil air, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 1139-1145.

8. Chen, D., Molina, E. A., Clapp, E. C., Venterea, T. R. and Palazzo, J. A. (2005). Corn root influence on automated measurement of soil carbon dioxide concentrations, *Soil Sci.* 170:779-787.
9. Ding, W., Meng, L., Yin, Y., Zucong, C. and Zheng, X. (2007). CO₂ emission in an intensively cultivated loam as affected by long-term application of organic manure and nitrogen fertilizer, *Soil Biol. Biochem.* 39: 669-679.
10. Drury, F. C., Reynolds, D. W., Tan, S. C., Welacky, W. T., Calder, W. and McLaughlin, B. N. (2006). Emissions of nitrous oxide and carbon dioxide: Influence of tillage type and nitrogen placement depth, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 570-581.
11. Flavel, C. T. and Murphy, V. T. (2006). Carbon and nitrogen mineralization rates after application of organic amendments to soil, *J. Environ. Qual.* 35:183-193.
12. Ginting, D., Kessavalou, A., Eghball, B. and Doran, W. J. (2003). Greenhouse gas and soil indicators four years after manure and compost application, *J. Environ. Qual.* 32:23-32.
13. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2001). *Climate change: The Scientific Basis*. UK, Cambridge, Cambridge University Press.
14. Jansson, L.S. and Persson, J. (1982). Mineralization and immobilization of soil nitrogen. In: Stevenson (ed). *Nitrogen in agricultural soils*, Madison, Wisc: American Society of Agronomy, pp.229-252.

15. Kaufmann, G. and Dreybrodt, W. (2007). Calcite dissolution kinetics in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ at high undersaturation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 1398-1410.
16. Kump, R.L., Brantley, L. S. and Arthur, M. A. (2000). Chemical weathering, atmospheric CO_2 , and climate, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 28:611-667.
17. Kuzyakov, Y. (2006). Review: Sources of CO_2 efflux from soil and review of partitioning methods, *Soil Biol. Biochem.* 38: 425-448.
18. Kyveryga, M. P., Blackmer, M. A., Ellsworth, W. J. and Isla R. (2004). Soil pH effects on nitrification of fall- applied anhydrous ammonia, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68: 545-551.
19. Lal, R. (2004a). Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security, *Science*, 304:1623-1627.
20. Lindsay, L.W. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. U.S.A: John Wiley & Sons, New York.
21. Marschner, B. and Noble, D. A. (2000). Chemical and biological processes leading to the neutralization of acidity in soil incubated with litter materials, *Soil Biol. Biochem.* 32: 805-813.
22. Molina, E. A. J., Clapp, E. C., Shaffer, J. M., Chichester, W. F. and Larson, E.W. (1982). NCSOIL, A model of nitrogen and carbon transformations in soil: Description, calibration, and behavior, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 85-91.
23. Molina, E. A. J. (1985). Components of rates of ammonium oxidation in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 603-609.

24. Mondini, C., Cayuela, M. L., Sinicco, T., Cordaro, F., Roig, A., Sanchez-Monedero, A. M. (2007). Greenhouse gas emissions and carbon sink capacity of amended soils evaluated under laboratory conditions, *Soil Biol. Biochem.* 39: 1366-1374.
25. Moore, J. T., Hartwig, C. R. and Loeppert, R. H. (1990). Steady-state procedure for determining the effective particle-size distribution of soil carbonates, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 55-59.
26. Morse, W.J. and Arvidson, S. R. (2002). The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals, *Earth Sci. Rev.* 58:51-84.
27. Nordt, C. L., Wilding, P. L. and Drees, R.L. (2000). Pedogenic carbonate transformations in leaching soil systems: Implications for the global C cycle. pp. 43-64. In: Lal, R. et al. (eds.). *Global Climate Change and Pedogenic Carbonates*, London, New York, Washington, D.C., Boca Raton: Lewis Publishers.
28. Oh, Neung-Hwan and Richter, Jr, D.D. (2004). Soil acidification induced by elevated atmospheric CO₂, *Glob. Change Biol.* 10:1936-1946.
29. Pernes-Debuyser, A. and Tessier, D. (2004). Soil physical properties affected by long-term fertilization, *Eur. J. Soil Sci.* 55:505-512.
30. Schlesinger, H. W. (1982). Carbon storage in the Caliche of arid soils: A case study from Arizona, *Soil Sci.* 133:247-255.
31. Sharpley, N. A., McDowell, W. R. and Kleinman, J. P. (2004). Amounts, forms, and solubility of phosphorus in soils receiving manure, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:2048-2057.

32. Simunek, J. and Suarez, L. D. (1993) Modeling of carbon dioxide transport and production in soil 1. Model development, *Water Resour. Res.* 29:487-497.
33. Suarez, L. D. and Simunek, J. (1993). Modeling of carbon dioxide transport and production in soil 2. Parameter selection, sensitivity analysis, and comparison of model predications to field data, *Water Resour. Res.* 29:499-513.
34. Suarez, L. D. and Simunek, J. (1997). UNSATCHEM: Unsaturated water and solute transport model with equilibrium and kinetic chemistry, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 1633-1646.
35. Wagai, R., Brye, R. K., Gower, T. S., Norman, M. J. and Bundy, G. L. (1998). Land use and environmental factors influence soil surface CO₂ flux and microbial biomass in natural and managed ecosystems in southern Wisconsin, *Soil Biol. Biochem.* 30: 1501-1509.
36. West T. L., Drees, R.L., Wilding, P. L. and Rabenhorst, M.C. (1988). Differentiation of pedogenic and lithogenic carbonate forms in Texas, *Geoderma*, 43:271-287.
37. Wrage, N., Velthof, L.G., Van Beusichem, M.L. and Oenema, O. (2001). Role of nitrifier denitrification in the productions of nitrous oxide, *Soil Biol. Biochem.* 33: 1723-1732.
38. Xu, M.J., Tang, C. and Chen, L.Z. (2006). The role of plant residues in pH change of acid soils differing in initial pH, *Soil Biol. Biochem.* 38: 709-719.

39. Zak, R. D., Holmes, E. W., MacDonald, W. N. and Pregitzer, S. K. (1999). Soil temperature, matric potential, and the kinetics of microbial respiration and nitrogen mineralization, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63: 575-584.

סיכום עם שאלות מנחות לדוח מחקר 10-0594-301 בנושא:

השפעת עבוד הקרקע על גורל הפחמן והחנקן מיישום שאריות אורגניות בקרקע

1. מטרת המחקר לתקופת הדו"ח תוך התייחסות לתוכנית העבודה.

מטרתה העיקרית של העבודה היא הבנת המערכת ויחסי הגומלין בין הכימיה של הקרקע לחומר האורגני בקרקעות בעלות pH גבוה, בהן הכימיה של הקרבונטים משמעותית. המטרות הפרטניות בשנה זו היו: לבחון את השפעת ממשק העיבוד בשילוב עם תכונות החומר האורגני המוסף (שאריות תירס, קומפוסט בשל, זבל מפוסטר) על 1. ריכוזי דו-תחמוצת הפחמן בקרקע ופליטת N₂O ו-CO₂ ביישום רב שנתי בשדה; 2. על תגובת התפתחות וקליטת יסודות ההזנה העיקריים של תירס 3. לבחון תגובת קרקעות בעלות תכונות שונות בתוספת חומר אורגני ובלעדיו לירידה ב-pH בטווח זמן קצר; ו- 4. להרחיב את מודל ה-NCSOIL לקרקעות בעלות כושר בופר שונה ל-pH, ערכי pH התחלתיים שונים ותכונות כימיות שונות.

2. עיקרי הניסויים והתוצאות שהושגו בתקופה אליה מתייחס הדו"ח.

עבודת המחקר כללה ניסוי שדה עם צמחי תירס וחיטה בחלקות קבועות הכולל יישום של שאריות אורגניות עם וללא עיבוד הקרקע וניסוי מעבדה שכלל הדגרה של קרקעות בעלות תכונות שונות (בעיקר pH ותכולת גיר, מרקם ותכולת חומר אורגני) בתוספת חומרים אורגניים בעלי תכונות שונות (זבל עופות מפוסטר ושאריות תירס) ובלעדיהם. שטפי CO₂ ו-N₂O מפני הקרקע בשדה היו גבוהים במיוחד בתקופה שאחרי יישום השיירים האורגניים ועיבוד ההצנעה. תרמה לשטפים הגבוהים העובדה שמועד היישום הנהוג בארץ הוא סמוך לתקופת הגשמים. בחתך הקרקע, נמצא כי בטיפול הזבל ריכוזי CO₂ המקסימאליים היו גבוהים (5%) מאשר בטיפול שאריות התירס (1.5%) והביקורת (1%). בוצע חישוב שטפי CO₂ בפרופיל הקרקע, על סמך העליה בריכוזי CO₂ עם העומק, בהנחה שתנועת הגז בקרקע נעשית בדיפוזיה ושהשינוי בריכוז עם הזמן קטן יחסית, הודות לתהליכי פירוק אינטנסיביים של החומר האורגני. שטפי CO₂ הגבוהים ביותר בקרקע הביקורת (כ-5 מיקורומול למטר² לשניה¹), התקבלו לאחר עיבוד הקרקע והרטבתה, הוספת הזבל הגדילה את השטפים ל-10-15 מיקורומול למטר² לשניה¹. חישוב השטפים תאם את מדידות השטפים מפני השטח, שנערכו במקביל בתא סטטי.

בניסוי ההדגרה במעבדה התקבל, שהחתימה האיזוטופית $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ מקרקע בית שאן

הגירנית ($-20.0\% \pm 0.2$) הייתה גבוהה מזו של קרקע רמת הגולן שאינה גירנית

($-27.2\% \pm 0.09$). תוספת הזבל שינתה רק במעט את ה- $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ מקרקע בית שאן, אולם

העלתה באופן ניכר את $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ מקרקע רמת הגולן ($-20.60\% \pm 0.42$ ו- $-23.7\% \pm 0.16$,

בהתאמה). התרומה של פחמן ממקור אנאורגני ל-C-CO₂ הנפלט מקרקע בית שאן ללא תוספת

ועם תוספת הזבל, ומקרקע רמת הגולן עם תוספת זבל הייתה 113.4, 417.5 ו-176 מ"ג לק"ג קרקע (26.5%, 14.5% ו-5% מה-CO₂-המצטבר), בהתאמה. $\delta^{13}\text{C}$ של הגיר הפעיל (10.5%-) בקרקע בית שאן היה גבוה ב- 14.1% מ- $\delta^{13}\text{C}$ של החומר האורגני הקרקעי ללא תלות בזמן ההדגרה. לאחר יישום הזבל, ירד סכום ריכוזי הקטיונים כתוצאה מצריכת הפרוטונים בתהליך האמוניפיקציה. בהמשך ההדגרה סכום הריכוזים עלה ליניארית (1:1) עם העליה בריכוז הפרוטונים הנוצרים בתהליך הניטרפיקציה. תוצאות העבודה מצביעות על כך שתוספת חומר אורגני עשיר בחנקן לקרקעות גורמת להיווצרות גיר כתוצאה משחרור הידרוקסילים לתמיסת הקרקע בתהליך האמוניפיקציה וריכוזי CO₂ גבוהים בשלב הראשון, לאחר מכן, תהליכי הניטרפיקציה גורמים להמסת הגיר ולשחרור CO₂ ממקור מינרלי בנוסף ל-CO₂ הנפלט כתוצאה מנשימה קרקע, ומגדיל בכך את שטף CO₂ לאטמוספירה. ריכוזי CO₂ הנפלטים בקרקעות בעלות תכולות גיר שונות (בית-שאן, בית-דגן, עכו, רמת-הגולן ומינסוטה) במהלך הדגרה, בטיפול הזבל, ללא DCD (מעכב ניטרפיקציה) גבוהים במעט מריכוזם בקרקעות המטופלות ב-DCD, בעיקר בקרקע בית שאן, בה ריכוזי ה-CO₂ הנפלטים היו גבוהים בכ-16% (230 מ"ג שנפלט כ-CO₂-מק"ג קרקע) בטיפול ללא DCD. תרומה זו של CO₂ דומה מאוד לתרומה היחסית של פחמן אנאורגני הנפלט כ-CO₂, שנמצאה במדידות האיזוטופיות. בנוסף, לאחר יישום הזבל, ריכוז הקטיונים בתמיסה ירד במקביל לעליה ב-pH. אולם, בהמשך ההדגרה הייתה עליה בריכוז הקטיונים, ביחס ישר (1:1) לכמות הפרוטונים הנוצרת נטו במהלך המינרליזציה והטרנספורמציה של החנקן. יחס זה אינו קיים בקרקעות המטופלות ב-DCD. תהליכים אלה מראים, שקיימים תהליכי שקיעה והמסת גיר כתוצאה מתהליכי המינרליזציה והטרנספורמציה של חנקן אורגני שמקורו בזבל, גם בקרקעות שאינן גירניות. הוספת כמויות שונות של חומצה לאותן קרקעות, הראו שכושר הבופר של הקרקע נקבע בעיקרו על פי כמות הגיר.

3. המסקנות המדעיות וההשלכות לגבי יישום המחקר והמשכו.

המסקנות העיקריות של המחקר מראות שהפירוק של החומר האורגני הקרקעי ופירוקם של שיירים אורגנים המוספים לקרקע משפיעים על גורל הקרבונטים. זאת, על ידי המסה ושקיעה מחדש של קלציט בקרקעות בעיקר בקרקעות גירניות אך גם בקרקעות פחות עשירות בגיר. הראינו את חשיבות שחרור הפרוטונים במהלך הפירוק והמינרליזציה של החומרים האורגניים מבחינת השינויים הכימיים בקרקע כמו ריכוז הקטיונים ובהם ריכוז ה-Ca בתמיסת הקרקע. הראינו גם בשדה את ההשפעה החזקה של תוספת שאריות אורגניות על ריכוז CO₂ באווירת הקרקע והשינויים בו במהלך העונה ועל השטפים מפני הקרקע של CO₂ ו-N₂O.

4. הבעיות שנותרו לפתרון וְאוּ השינויים שחלו במהלך העבודה (טכנולוגיים, שיווקיים ואחרים); התייחסות המשך המחקר לגביהן.

בשנים שקדמו לתכנית הנוכחית וכן בשנת המחקר הראשונה של התכנית קיבלנו תוצאות של פליטת N_2O , אולם בשנתיים האחרונות של המחקר לא היה באפשרותנו לבדוק גז זה. כיום יש ברשותנו מכשיר GC לניטור גזי חממה ובאפשרותנו להמשיך לבחון השפעות של ממשקים שונים על הטרנספורמציות של החנקן ועל פליטת N_2O מפני הקרקע בשדה ובמעבדה (מטרה 1). בניסוי השדה יישמנו כמות גדולה של זבל עופות מפוסטר בשנה הראשונה וצמצמנו את הכמות בשנתיים הנותרות כי התוצאות הראו שהחומר המפוסטר עובר מינרליזציה מהירה בזמן קצר ומתנהג שונה מקומפוסט. יש מקום לבחינת שיירים נוספים כמו קומפוסט ברמות יישום אחדות.

המסגרת התיאורטית שנדרשה כדי להוסיף ולפתח את מודל NCSOIL מוכנה ועדיין יש לסיים לפתח את המודל ולהתאימו לקרקעות גירניות בעלות ריכוזי גיר שונים (מטרה 2). רצינו לבחון השפעת תוספת קרבונטים למערכת על תהליכי קיבוע ושחרור של פחמן בפאזה המוצקה והנוזלית של הקרקע כתלות בתכונותיה (מטרה 6). אולם, הממצאים שלנו הראו שעיקר התרומה להמסה ושקיעת קרבונטים נובעת משחרור פרוטונים בתהליך הניטריפיקציה. יש מקום לבחון תהליכים אלו גם בתנאי שדה בקרקעות שונות באזורים אחדים בארץ.

5. האם הוחל כבר בהפצת הידע שנוצר בתקופת הדו"ח – יש לפרט: פרסומים – כמקובל בביליוגרפיה, פטנטים – יש לציין מספר פטנט, הרצאות וימי עיון – יש לפרט מקום ותאריך.

פרסום ללא הגבלה

עבודת הדוקטורט של גיא תמיר מבוססת על הידע שנוצר בתקופת הדו"ח שם העבודה: "השפעת תהליכי פירוק חומר אורגני על תהליכי המסה ושקיעה של קרבונטים ומאזן הפחמן בקרקעות". התקבל מאמר אחד להלן,

Tamir G., M. Shenker, H. Heller, P.R. Bloom, P. Fine, and A. Bar-Tal. 2011. Can soil carbonate dissolution lead to overestimation of soil respiration? Soil Sci. Soc. Am. J.. 75:1388-1396.

ומאמר שני נשלח לעיתון והוחזר בימים אלה לתיקונים.

The effects of biological activities on dissolution and re-crystallization processes of active CaCO_3 in soil developed on tufa. 2012. Guy Tamir, Moshe Shenker, Hadar Heller, Paul R. Bloom, Pinchas Fine, Asher Bar-Tal. Submitted to Soil Science Society of America Journal.

תקצירים והרצאות בכנסים

גיא תמיר, אשר ברטל, משה שנקר, פנחס פיין, הדר הלר ופול ר. בלום. 2008. שינויים ב – pH ובתכולת הקטיונים בקרקע כתוצאה ממינרליזציה של חומר אורגני. כנס שנתי של האגודה הישראלית למדעי הקרקע. 25.12.2008, חיפה.

הדר הלר, אשר ברטל, גיא תמיר ופנחס פיין. N_2O לא כל כך מצחיק. 2009. כנס שנתי של האגודה הישראלית למדעי הקרקע. 13.12.2009, הפקולטה לחקלאות, מזון ואיכות הסביבה ע"ש רוברט ה. סמית, האוניברסיטה העברית, רחובות.

גיא תמיר, אשר ברטל, משה שנקר, פנחס פיין, הדר הלר ופול ר. בלום. 2009. השימוש באיזוטופים יציבים של פחמן הנפלט מפני הקרקע ככלי להערכת התמוססות גיר ופירוק חומר אורגני. כנס שנתי של האגודה הישראלית למדעי הקרקע. 13.12.2009, הפקולטה לחקלאות, מזון ואיכות הסביבה ע"ש רוברט ה. סמית, האוניברסיטה העברית, רחובות.

הדר הלר, השפעת ממשקי גידול וזיבול על שחרור ניטרוס אוקסיד לאטמוספירה. השתלמות לאגרונומים של חברת "דשנים". 25.1.2010, מינהל המחקר החקלאי, בית דגן.

הדר הלר, אשר ברטל, גיא תמיר ופנחס פיין. 2010. פליטת גז החממה ניטרוס אוקסיד משדה תירס בהשפעת תוספת זבל וממשק עיבוד הקרקע. כנס שנתי של האגודה האקולוגית הישראלית. 21-22.6.2010, אוניברסיטת בן גוריון, באר שבע.

גיא תמיר, אשר ברטל, משה שנקר, הדר הלר, פנחס פיין ופול ר. בלום. 2010. השפעת פירוק חומר אורגני על המסה ושקיעה של גיר ומאזן הפחמן בקרקע. כנס שנתי של האגודה האקולוגית הישראלית. 21-22.6.2010, אוניברסיטת בן גוריון, באר שבע.

גיא תמיר, משה שנקר, פ. פיין, פ.ר.בלום, ה. הלר וא. ברטל. 2010. השפעת תהליכי פירוק
חומר אורגני על תהליכי המסה ושקיעה של קרבונטים ומאזן הפחמן בקרקעות. כנס שנתי של
האגודה הישראלית למדעי הקרקע. 5.12.2010, מינהל המחקר החקלאי, בית דגן.

Asher Bar-Tal, Guy Tamir, Lilach Bar-Sheshet, Hadar Heller, Moshe Shenker, Guy
Levy, Pinchas Fine, Aviva Hadas, Shoshana Suryano.2010. Contribution of carbonates
dissolution to emission of CO₂ from calcareous soils. Annual Meeting Abstracts of
Geosciences Union, General Assembly 2010, Vienna, Austria, 02-07 May 2010.
EGU2010-2031.

Can Soil Carbonate Dissolution Lead to Overestimation of Soil Respiration?

Guy Tamir

Institute of Soil, Water and
Environmental Sciences
Agricultural Research Organization
Volcani Center
P.O. Box 6
Bet Dagan 50250, Israel

and

Dep. of Soil and Water Sciences
Robert H. Smith Faculty of Agriculture,
Food and Environment
Hebrew Univ. of Jerusalem
Rehovot, Israel

Moshe Shenker

Dep. of Soil and Water Sciences
Robert H. Smith Faculty of Agriculture,
Food and Environment
Hebrew Univ. of Jerusalem
Rehovot, Israel

Hadar Heller

Institute of Soil, Water and
Environmental Sciences
Agricultural Research Organization
Volcani Center
P.O. Box 6
Bet Dagan 50250, Israel

Paul R. Bloom

Dep. of Soil, Water and Climate
University of Minnesota
St. Paul, MN 55108

Pinchas Fine

Asher Bar-Tal*

Institute of Soil, Water and
Environmental Sciences
Agricultural Research Organization
Volcani Center
P.O. Box 6
Bet Dagan 50250, Israel

Root and microbial respiration is considered to be the main source of CO_2 production in soil; however, calcite dissolution in calcareous soils may contribute to the emitted CO_2 . The major aim of this research was to quantify the contribution of CaCO_3 dissolution to CO_2 emission from a soil with and without the addition of an organic residue. Emissions of CO_2 and its $\delta^{13}\text{C}$ from incubated noncalcareous (Golan Heights [GH], -26.23‰) and calcareous (Bet She'an [BS], -11.47‰) soils with and without the addition of a pasteurized chicken manure (PCM, -23.2‰) were determined. During 56 d of incubation, 445 and 1804 $\text{mg kg}^{-1} \text{CO}_2\text{-C}$ emitted from BS and GH soils, and PCM application caused additional emission of 2430 and 1884 $\text{mg kg}^{-1} \text{CO}_2\text{-C}$, respectively. The $\text{NO}_3^- \text{-N}$ concentrations in the control BS and GH soils were 46 and 133 mg kg^{-1} and PCM application increased it to 508 and 577 mg kg^{-1} , respectively. The emitted $\text{CO}_2\text{-}\delta^{13}\text{C}$ from BS and GH soils were $-20.0 \pm 0.2\text{‰}$ and $-27.2 \pm 0.09\text{‰}$ and application of PCM changed it to $-20.6 \pm 0.42\text{‰}$ and $-23.7 \pm 0.16\text{‰}$, respectively. Consequently, the contributions of the inorganic source to $\text{CO}_2\text{-C}$ emission from BS without and with PCM and from GH with PCM were 113.4, 417.5, and 176 mg kg^{-1} (26.5, 14.5, and 5% of the total), respectively. We suggest that oxidation of organic matter, mineralization of organic N, NH_4^+ nitrification, oxidation of organic S, and production of organic acids caused chemical dissolution of calcite and CO_2 emission. Ignoring this process will result in overestimation of the respired C.

Abbreviations: BS, Bet She'an; GH, Golan Heights; OR, organic residues; PCM, pasteurized chicken manure; SOM, soil organic matter.

Most of the studies dealing with CO_2 emitted from soil assume that all the CO_2 emitted from the soil is due to respiration (Bolinder et al., 1999; Zak et al., 1999; Kuzyakov and Domanski, 2000; Kuzyakov, 2006). Is this assumption valid in calcareous soils, which contain large amounts of inorganic C and cover >47% of Earth's land area (Lal, 2009)? An incubation study that included a calcareous soil from the Mojave Desert indicated that up to 13% of the total C efflux may be contributed by the dissolution of carbonate (Stevenson and Verburg, 2006). A recent incubation study conducted by Bertrand et al. (2007) in five agricultural soils with different CaCO_3 contents indicated that up to 35% of total C efflux may be contributed by the dissolution of carbonate. This information indicates that the measurement of CO_2 emission may lead to overestimation of the soil organic matter (SOM) turnover in arid and semiarid soils.

Isotopic measurement of $\text{CO}_2\text{-}^{13}\text{C}$ fluxes is a useful tool to estimate the source of CO_2 emitted during respiration experiments. The isotopic signature of soil organic matter is a function of the relative contribution of C_3 ($\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$) vs. C_4 ($\delta^{13}\text{C} = -13\text{‰}$) plants to the soil organic C (Midwood and Boutton, 1998). Soil inorganic C can be distinguished from organic carbonate because it has less negative $\delta^{13}\text{C}$ values. Lithogenic carbonate, which is generally derived from marine limestone, has $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ (West et al., 1988), and secondary carbonate has $\delta^{13}\text{C} = -10$ to -12.5‰ (Salomons and Mook, 1976; Magaritz and Amiel, 1980).

Soil Sci. Soc. Am. J. 75:2011
Posted online 23 June 2011
doi:10.2136/sssaj2010.0396
Received 14 Oct. 2010.

*Corresponding author (asherbartal@gmail.com).

© Soil Science Society of America, 5585 Guilford Rd., Madison WI 53711 USA

All rights reserved. No part of this periodical may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher. Permission for printing and for reprinting the material contained herein has been obtained by the publisher.

Table 1. Properties of the Golan Heights and Bet She'an soils (SE in parentheses).

Variable	Golan Heights	Bet She'an
Texture, g kg ⁻¹		
Sand	315 (0)	300 (0)
Silt	310 (17)	325 (17)
Clay	375 (17)	375 (17)
Cation exchange capacity, cmol kg ⁻¹	42.1 (0.3)	34.1 (0)
pH	6.8 (0.02)	7.7 (0.07)
CaCO ₃ , g kg ⁻¹	2.0 (0.03)	628 (15)
Organic matter, g kg ⁻¹	26 (2)	26 (0)
C/N ratio	12.9 (0.2)	11.5 (0.1)
δ ¹³ C whole soil, ‰	-26.23 (0.3)	-11.47 (0.2)
δ ¹³ C carbonate fraction, ‰	UDL†	-7.05 (0.04)
δ ¹³ C soil organic matter, ‰	-26.73 (0.4)	-24.60 (0.1)

† Under detection limits.

Only a few studies have used these properties for the estimation of the inorganic carbonate contribution to the overall CO₂-C emissions from calcareous soils (Stevenson and Verburg, 2006; Bertrand et al., 2007).

The decomposition of SOM and applied organic residues (OR) in soil can generate acidity that can result in CaCO₃ dissolution to the soil through several processes: (i) nitrification of the mineralized N (Conyers et al., 1995; Liu et al., 2008); (ii) oxidation of reduced S (de Vries and Breeuwsma, 1987); and (iii) production of organic acids (Lindsay, 1979).

The application of OR and their composts in agriculture is increasing as a strategy for enhancing soil fertility and for C sequestration (Khalil et al., 2005; Gale et al., 2006). There is no information in the available literature on the effect of OR application to calcareous soils on the possible enhancement of CO₂ evolution due to CaCO₃ dissolution. The major aim of this research was to evaluate and quantify the contribution of CaCO₃ to CO₂ emission from soils with and without organic matter application.

MATERIALS AND METHODS

Soils

Two soils from Israel were used in this study: Golan Heights (GH) (a Chromic Haploxerert) and Bet She'an (BS) (a Typic Calciorthid). These soils were selected for our study based on their resemblance in most properties except their CaCO₃ content: 2 g kg⁻¹ in the GH soil and 630 g kg⁻¹ dry soil in the BS soil. The soils were collected from the upper 0- to 10-cm layer, air dried, and ground to pass a 2-mm sieve. The vegetation in the GH soil was an open park forest formation of *Quercus ithaburensis* Decne., *Pistacia atlantica* Desf., and *Ziziphus spina-christi* (L.) Desf., with subforest of primarily perennial Gramineae species. The last agricultural crop on the BS soil was cotton (*Gossypium hirsutum* L.) with a δ¹³C range between -24 and -27‰ (Leavitt et al., 1994; Saranga et al., 1999) and the rotation of crops in the last 4 yr included tomato (*Esulentum lycopersicon* L.) with a δ¹³C range between -24 and -27‰

(Martin and Thorstenson, 1988), and alfalfa (*Medicago sativa* L.) with a δ¹³C range between -22 and -24‰ (Klumpp et al., 2005). The calcimeter method was used to determine the CaCO₃ content. Soil samples (0.3 and 5 g of BS and GH, respectively) were weighed by analytical balance. The samples were placed in the calcimeter, which contained a bottle with 10 mL of HCl (5%). The evolved CO₂ gas from the reaction between the soil and acid pushed a solution of KCl up the measuring tube and the volume change was measured. The determination of the CaCO₃ content was based on calibration with analytical CaCO₃ and HCl (5%) (Nelson, 1982). The pH was measured in a 1:2 soil/water extract using a Mettler Delta 320 pH meter (Mettler-Toledo, Columbus, OH). Total C and N and organic C contents were determined by N and C analyzer (Flash EA 1112, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA). The cation exchange capacity (CEC) of the noncalcareous soil was determined by saturation with 1 mol L⁻¹ NaOAc and displacement by 1 mol L⁻¹ NH₄OAc after the salts were washed by 96% ethanol to an electrical conductivity <10 μS m⁻¹. The CEC of the calcareous soil was determined by saturation with 0.1 mol L⁻¹ NaOAc + 0.4 mol L⁻¹ NaCl (pH 8.2) and extraction by 0.25 mol L⁻¹ Mg(NO₃)₂ (pH 7.5) after washing with 96% ethanol (Rhoades, 1982). The concentrations of NH₄⁺ and NO₃⁻ were measured in a 1:5 soil/solution of 1 mol L⁻¹ KCl extract using an autoanalyzer (Quickchem 8000, Lachat Instruments, Loveland, CO). The soil texture was determined by the hydrometer method based on Stokes' law (Gee and Or, 2002). Selected properties of the two soils are shown in Table 1.

The δ¹³C of the C of air-dried soil samples (ground to pass a 0.5-mm mesh) was determined with elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry (EA-IRMS) using an element analyzer (Thermo Finnigan, Milan, Italy) and a Delta V+ isotope ratio mass spectrometer (Thermo Scientific, Bremen, Germany) at the stable isotope analytical facility of the Geological Survey of Israel. The δ¹³C of the SOM C was determined with the same EA-IRMS apparatus (Geological Survey of Israel) after removing all the soil carbonate using the HCl (vapor) method for 12 h. This method was detailed at length in Komada et al. (2008). The δ¹³C of the C in the CaCO₃ in the BS soil was determined by the following procedure. One gram of dry soil sample (ground to pass a 0.5-mm mesh) was placed in a 60-mL bottle with a septum cap, and 12 mL of 5% HCl was added to dissolve the carbonate fraction. A 12-mL air sample was withdrawn from each bottle by a 12-mL syringe and injected into a 12-mL evacuated bottle. The CO₂ concentrations and the δ¹³C of the CO₂ was measured by gas chromatography-mass spectrometry on a PDZ Europa 20-20 isotope ratio mass spectrometer (Sercon Ltd., Cheshire, UK) in the Stable Isotope Facility of the University of California, Davis.

Organic Residues

Pasteurized chicken manure (PCM) was prepared by an aerobic fermentation process at 70°C for 48 h. The PCM was dried at 60°C and ground to pass 2-mm sieve. The total organic C and total N contents of the PCM and its δ¹³C were determined by the same methods as for the soil samples.

Incubation Procedure

Triplicate 300-mL jars containing 40 g of soil (on a dry basis), either unamended or amended with PCM, were incubated for 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 45, or 56 d at 30°C and a moisture content of 80% of field

capacity. The jars were covered tightly with thin plastic film perforated with few needle holes to ensure gas exchange. The water content was readjusted by weight once a week using deionized water. The treatments were: control (soil only) and PCM (18.75 g kg⁻¹). The PCM addition was 50% higher than the amount of compost applied in field practice (30 Mg ha⁻¹ incorporated to 15 cm) to enhance the quantity of mineralized CO₂ produced in the short incubation times. The residues were added to the soil and thoroughly mixed. At each time interval, the extractable NH₄⁺ and NO₃⁻ and the pH of the soil solution were determined as described above for the initial soil.

A separate set of quadruplicate 300-mL jars, with the same soil treatments as described above, were incubated for 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 45, and 56 d under similar conditions for measurements of CO₂ evolution rates and measurement of CO₂-¹³C. At the end of each time, the 300-mL jars with the soil samples were placed into larger (1-L) jars with septa, which were kept hermetically sealed for 24 to 144 h, depending on the estimated CO₂ evolution throughout the incubation. Gas sampling and measurements of CO₂ and CO₂-¹³C concentrations were conducted using the same procedure as described for the acidified soil carbonate above.

Calculations

The atmospheric air in the jar diluted the isotopic signature of the emitted CO₂-¹³C from the soil. Therefore a correction was done using the equations of mass conservation, according to Mary et al. (1992), Pataki et al. (2003), and Yakir and Sternberg (2000):

$$C_t = C_1 + C_2 \quad [1]$$

where C_t and C_1 are the measured CO₂-C concentrations of the air in the jar after incubation of the soil sample and the blank air, respectively, and C_2 is the calculated unknown concentration of the emitted CO₂-C from the soil, and

$$\delta_t C_t = \delta_1 C_1 + \delta_2 C_2 \quad [2]$$

where δ_t and δ_1 are the isotopic signatures of the C from the air in the jar after incubation of the soil sample and the blank air, respectively, and δ_2 is the calculated unknown isotopic signatures of the emitted CO₂-C from the soil.

Substitution of Eq. [1] into Eq. [2] gives the complete general solution:

$$C_1 = \frac{(\delta_t - \delta_2) C_t}{\delta_1 - \delta_2} \quad [3]$$

When the soil was composed of two components, such as SOM and carbonates, we solved Eq. [3] for the whole soil to account for the air dilution and then we solved Eq. [3] for δ and C as the isotopic signature and the C concentrations, with subscripts t, 1, and 2 representing the total soil, SOM, and inorganic carbonates, respectively.

For the amended soil that already contained two components (SOM and inorganic carbonates), the applied PCM was an additional source for CO₂ emission; therefore Eq. [1] and [2] were extended to (Mary et al., 1992)

$$C_t = C_1 + C_2 + C_3 \quad [4]$$

$$\delta_t C_t = \delta_1 C_1 + \delta_2 C_2 + \delta_3 C_3 \quad [5]$$

The CO₂-¹³C flux from the decomposition of the PCM can be calculated, assuming that the C flux from the decomposition of the SOM is not affected by the PCM application:

$$C_3 = \frac{(\delta_t - \delta_1) C_t - (\delta_2 - \delta_1) C_2}{\delta_3 - \delta_1} \quad [6]$$

where C_3 and δ_3 are the concentration and isotopic signature, respectively, of the CO₂-C emitted from the applied PCM.

RESULTS

Soil and Organic Residues Properties

Bet She'an and Golan Heights soils differ from each other in their carbonate content, but their particle size distribution, SOM contents, and C/N ratios are similar (Table 1). The much more positive $\delta^{13}\text{C}$ signature of the BS soil (-11.47‰) compared with the GH soil (-26.23‰) reflects the impact of the high carbonate content of the BS soil on its isotopic C signature. The $\delta^{13}\text{C}$ of the SOM in the BS and GH soils was -24.60 and -26.73‰, respectively. These results correspond with the history of C_3 plants (approximately -27‰; Cerling et al., 1989) grown on both soils, as presented above. The isotopic C signature value of the whole GH soil was not significantly different than that of the SOM component of this soil. The $\delta^{13}\text{C}$ of CaCO₃ in the BS soil, -7.05‰, is close to the values reported by Magaritz and Amiel (1980) for the $\delta^{13}\text{C}$ of soil carbonate in soil samples from the same region (-5 to -6‰). In addition, Magaritz and Amiel (1980) found that the average isotopic C signature of the parent materials in this area was -2.5‰.

The total organic C, total N, and NH₄-N contents in the PCM were 363, 39, and 5.5 g kg⁻¹, respectively. The pH of the PCM was 6.8 due to its CaCO₃ component (43 g kg⁻¹). The $\delta^{13}\text{C}$ of the PCM was -23.20‰, and the $\delta^{13}\text{C}$ of the CaCO₃ fraction in the PCM was -3.39‰.

Incubation Study

Carbon and Nitrogen Mineralization

The maximum flux of CO₂ from the zero-PCM control, observed on the first day of the incubation, was 73 and 170 mg CO₂-C kg⁻¹ d⁻¹ in the BS and GH soils, respectively, which then gradually decreased (Fig. 1a). The cumulative emitted CO₂ during the 56-d incubation was 445 and 1804 mg CO₂-C kg⁻¹ in the BS and GH control soils, respectively. These amounts are 10.9 and 2.7% of the total organic C in the GH and BS soils, respectively. The much larger fraction of mineralized C in the GH soil than the BS soil was probably due to the fact the GH soil was an uncultivated soil, and uncultivated soils are known to contain a larger fraction of readily oxidizable SOM than do cultivated soils like the BS soil (Saviozzi et al., 1999). The application of

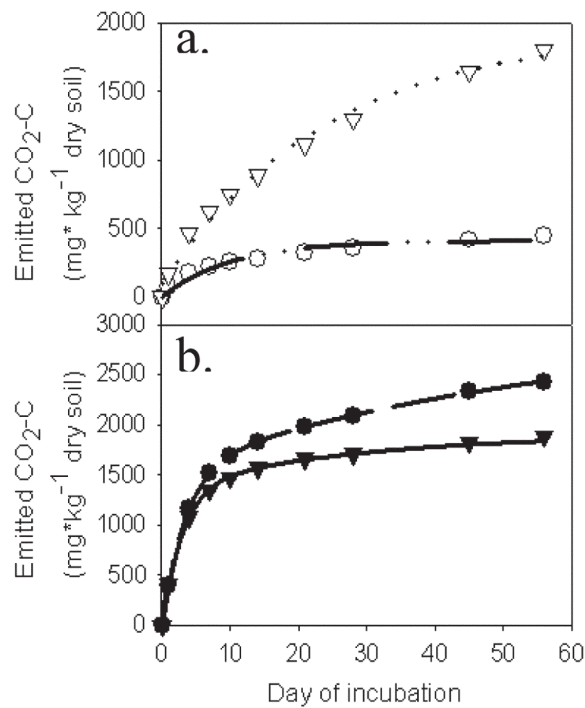


Fig. 1. The cumulative release of CO₂-C during the incubation of (a) soil without pasteurized chicken manure (PCM) (control) (▽ Golan Heights; ○ Bet She'an), and (b) with PCM (after subtracting the cumulative released CO₂-C from the control treatment) (▼ Golan Heights; ● Bet She'an).

PCM greatly increased CO₂ emissions in both soils. The maximum flux of CO₂ from the PCM (after subtracting the amount of flux in the control soils) on the first day was 400 mg CO₂-C kg⁻¹ d⁻¹ in both soils, and the net emission of CO₂ contributed by the PCM application during 56 d of incubation was 2430 and 1884 mg C kg⁻¹ (accounting for 37 and 29% of the organic C in the PCM) in the BS and GH soils, respectively (Fig. 1b). The PCM was a very unstable pasteurized composted manure that decomposed rapidly, as shown by Heller et al. (2010), who reported that 74% of the PCM-C applied to a field was evolved as CO₂-C in 1 yr under sweet corn (*Zea mays* L.) production. The difference in cumulative emissions of CO₂-C occurred from the 10th d of incubation to the end of the incubation, when the emissions from the BS and GH soils were 740 and 413 mg C kg⁻¹, respectively.

The initial concentration of NH₄⁺-N in the two control treatments was approximately 10 mg kg⁻¹ dry soil, whereas much higher values were seen after the PCM treatment (Fig. 2a). The concentration of NH₄⁺-N in the PCM treatment in both soils increased rapidly from an initial value of 103 mg kg⁻¹ dry soil to maximum concentrations of 290 to 300 mg kg⁻¹ dry soil but then decreased to the initial value. The main differences between the two soils were in the rate of the production of NH₄⁺-N by mineralization and the rate of oxidation to NO₃⁻. In the BS soil, the maximum concentration of NH₄⁺-N was seen after 1 d and in the next 5 d it declined steeply, whereas in the GH soil it took 5 d of incubation to reach the maximum concentration and then it declined slowly. This probably reflects the influence of a relatively high C/N ratio in the very readily decomposable SOM

fraction in the GH soils, which resulted in some initial tie up of the NH₄⁺-N contributed by the PCM, and the lower pH in the soil, which resulted in a decrease in mineralization and nitrification rates (Molina, 1985; Khalil et al., 2005).

The amount of NO₃⁻-N produced in the control soils was much lower than in the soils amended with PCM (Fig. 2b). The maximum rates of nitrification were obtained in the first day of the incubation, attaining 12 and 8 mg NO₃⁻-N kg⁻¹ d⁻¹ in the BS and GH control soils, respectively. The final concentrations of NO₃⁻-N obtained after 56 d of incubation in the BS and GH control soils were 46 and 133 mg NO₃⁻-N kg⁻¹, respectively. The differences between the two soils in NO₃⁻-N production is similar to the difference in CO₂-C production from these two soils. In the PCM treatment, the maximum rate of nitrification processes occurred after 4 d of incubation, 131 mg NO₃⁻-N kg⁻¹ d⁻¹ in BS soil, whereas in the GH soil the maximum rate of NO₃⁻ production was 100 mg NO₃⁻-N kg⁻¹ d⁻¹, which occurred after 14 d of incubation. The amounts of NO₃⁻-N produced during the incubation were 508 and 577 mg NO₃⁻-N kg⁻¹ in the BS and GH soils, respectively. The results shown in Fig. 2a and 2b indicate that the changes in NH₄⁺ and NO₃⁻ concentrations with time were mainly due to N mineralization and nitrification processes and that their rates were faster in the BS soil than the GH soil. These results indicate that a total of 359 and 341 mg N kg⁻¹ (soil) were produced by the mineralization of PCM-N in the BS and GH soils, respectively. The fraction of PCM-N mineralized was 49 and 46.6% in the BS and GH soils, respectively.

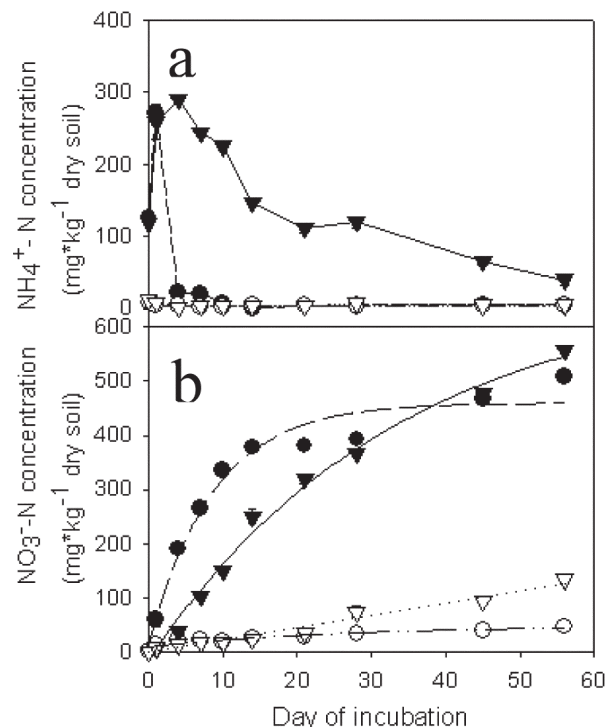


Fig. 2. The concentrations of (a) NH₄⁺-N and (b) NO₃⁻-N during the incubation: without pasteurized chicken manure (PCM) (control: ▽ Golan Heights soil; ○ Bet She'an soil) and with PCM (▼ Golan Heights soil; ● Bet She'an soil).

The pH of the GH control treatment soil decreased from 6.7 to 5.45 through 56 d of incubation, whereas in the BS control treatment there was only a small change in pH, from 7.75 to 7.53 (Fig. 3). The pH of the soil amended with PCM increased at the beginning of the incubation from 7.75 to 8.1 and from 6.8 to 7.6 in the BS and GH soils, respectively, and then decreased to 7.3 and 5.3, respectively. The changes in pH with time were due to the ammonification and nitrification processes and the increase in the partial pressure of CO₂. The differences between the soils in their pH buffer capacity can be explained by the large difference in carbonate content in these soils (Table 1).

Carbon Dioxide Carbon-13 Isotope Ratio Measurements

The mean values of CO₂-δ¹³C emitted from the control treatment in the GH and BS soils, after correction for the dilution of atmospheric air, were -27.2 ± 0.09‰ and -20.0 ± 0.2‰, respectively (Fig. 4). Note that in the GH soil, the emitted CO₂-δ¹³C was very similar to that of the whole GH soil (Table 1) and can be attributed to the mineralization of the SOM. In the BS soil, the mean emitted CO₂-δ¹³C (-20‰) was very different from that of the whole BS soil (Table 1), as expected, but it was also different from that of the SOM in this soil (BS SOM solid line, Fig. 4) suggesting a contribution of soil carbonate dissolution to the emitted CO₂.

The mean CO₂-δ¹³C emitted from the GH soil with applied PCM was -23.7 ± 0.16‰, which is significantly more positive than the control treatment and more negative than that of the PCM (PCM solid line, Fig. 4). During the first week of the incubation of the PCM-amended GH soil, a pH increase was observed, indicating CaCO₃ precipitation. Unfortunately, the δ¹³C of this newly formed carbonate was under the detection limit. Therefore, we assumed that it had the same δ¹³C as that of the carbonate of the PCM (-3.39‰) and used that in all isotope calculations for this treatment. The CO₂-δ¹³C emitted from the BS soil with applied PCM in the first day of the incubation was similar to the PCM and significantly more negative than the control treatment. The mean CO₂-δ¹³C emitted from the BS soil with PCM (-20.6 ± 0.42‰) wasn't different than that of the control treatment, whereas it was significantly more negative than the BS soil (Table 1) and significantly less negative from that of the SOM in this soil (BS SOM solid line, Fig. 4). These results suggest that three different sources contributed to the CO₂-δ¹³C emitted from the PCM-amended BS soil, namely SOM, applied PCM, and inorganic C (carbonates).

We used Eq. [3] to calculate the relative contribution of the two sources (organic and inorganic C) to the CO₂-δ¹³C emission in the control treatment of the BS soil (Fig. 5). On average during the 56 d of incubation, the SOM and CaCO₃ components contributed 73.5 ± 1% and 26.5 ± 1% of the emitted CO₂-C, respectively. The relative contribution of the inorganic component to the emitted CO₂-C from the BS soil was lower than its fraction in the whole soil (CaCO₃-C was 86% of the C in the BS soil), but it indicates that ignoring the contribution of carbonate dissolution can result in overestimation of respiration.

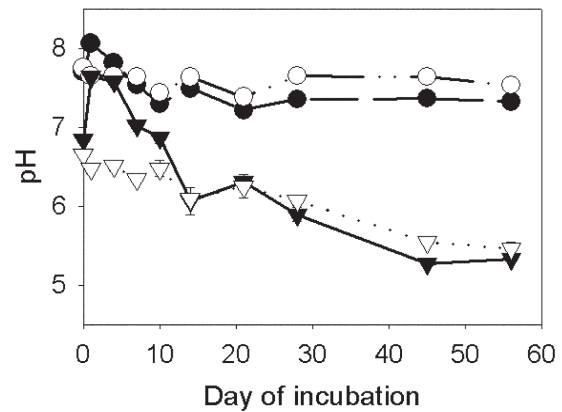


Fig. 3. The change in soil solution pH throughout the incubation experiment in soils without pasteurized chicken manure (PCM) (control: ▽ Golan Heights soil; ○ Bet She'an soil) and with PCM (▼ Golan Heights soil; ● Bet She'an soil).

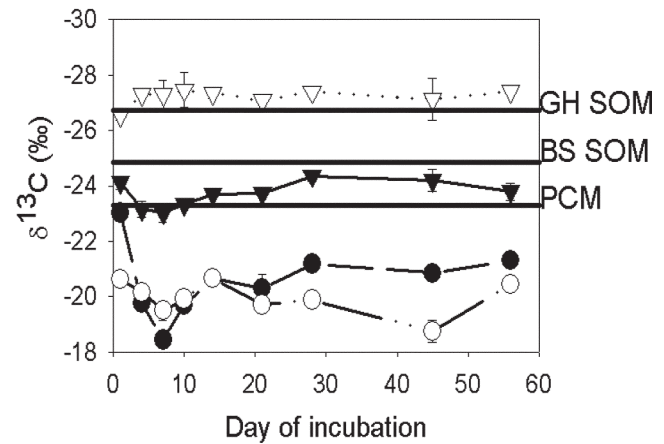


Fig. 4. The δ¹³C composition of CO₂ emitted throughout the incubation experiment in soils without pasteurized chicken manure (PCM) (control: ▽ Golan Heights soil; ○ Bet She'an soil) and with PCM (▼ Golan Heights soil; ● Bet She'an soil). The solid lines represent the δ¹³C values of the Golan Heights soil organic matter (GH SOM), Bet She'an soil organic matter (BS SOM), and the pasteurized chicken manure (PCM).

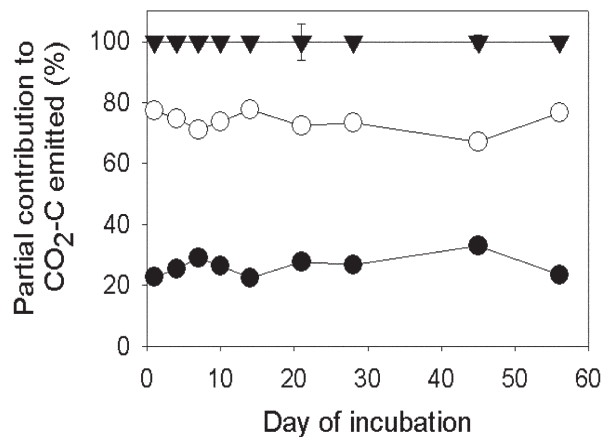


Fig. 5. The estimated partial contribution of organic and inorganic C to CO₂-C emitted from control soils without pasteurized chicken manure (PCM) based on Eq. [3] (▼ Golan Heights soil organic C; ○ Bet She'an soil organic C; ● Bet She'an soil inorganic C).

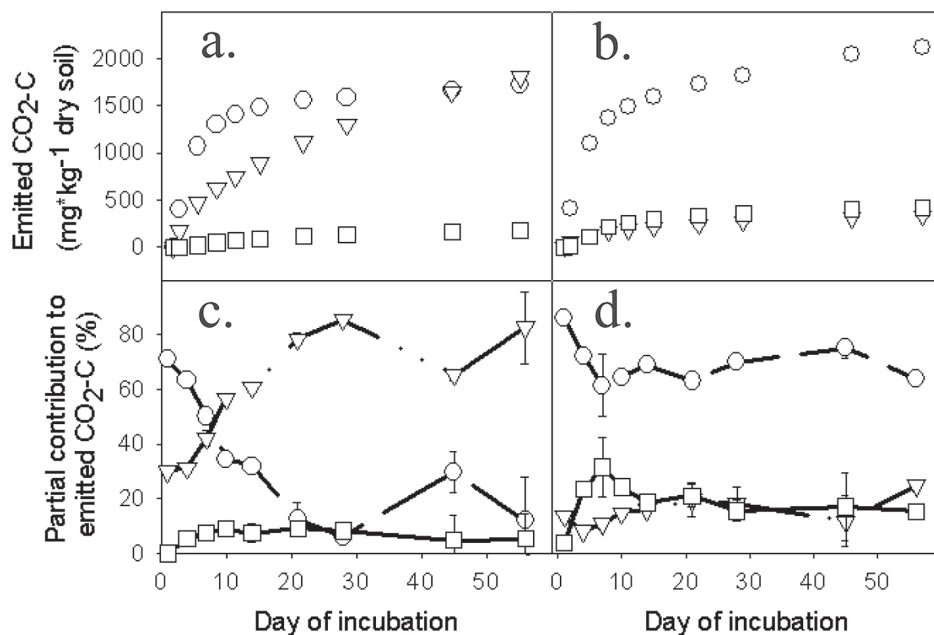


Fig. 6. The cumulative release of CO₂-C from organic and inorganic C during the incubation of pasteurized chicken manure (PCM) amended (a) Golan Heights and (b) Bet She'an soils and the partial contribution from (c) Golan Heights and (d) Bet She'an soils based on Eq. [6] (▽ soil organic matter C; ○ PCM organic C; □ inorganic C).

We used Eq. [6] to calculate the fluxes and contribution of each source (SOM-C, inorganic C, and PCM-C) to the emitted CO₂ from the PCM-amended BS and GH soils. In this calculation there were two unknown variables in one equation; therefore, we assumed that the SOM decomposition rate was not affected by the application of PCM and used the data of CO₂ flux from SOM in the control soil as a known parameter. A priming effect due to addition of crop residues has been observed in many published studies and the magnitude is most apparent in the first few days after addition of the residues (Kuz'yakov and Bol, 2006). After about 10 d, however, the priming effect decreases greatly and results in only fractional increases in the rate of decomposition of the SOM. In the GH soil, the contribution of the CaCO₃ pool was small. If we neglect it,

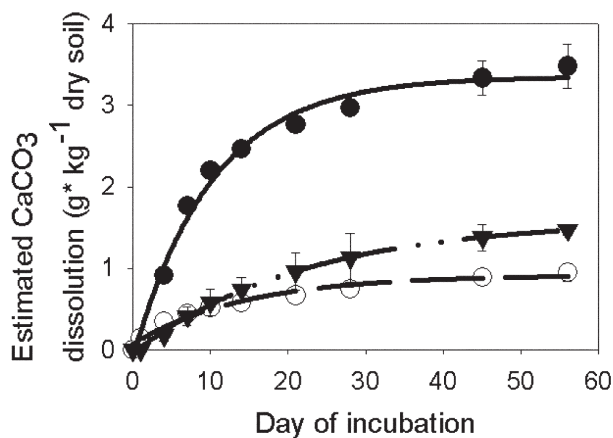


Fig. 7. The estimated CaCO₃ dissolution throughout the incubation period (○ control Bet She'an soil; ● Bet She'an soil with pasteurized chicken manure [PCM]; ▼ Golan Heights soil with PCM).

we can calculate the contribution of each component. In this case, a constant negative priming effect was obtained throughout of the incubation, in contradiction to the short time of a priming effect described above. The cumulative release of CO₂-C during the incubation from PCM in the GH soil (Fig. 6a) and the BS soil (Fig. 6b) obtained from the ¹³C isotopic measurements were 1718 and 2123 mg kg⁻¹, respectively. In both soils, the calculated CO₂ released from the PCM by subtracting from the SOM (Fig. 1b) was the same as from the ¹³C isotopic measurements (Fig. 6a and b), which provides evidence that any priming effect must have been small compared with the PCM contribution. Because the PCM and the SOM in the BS soil had similar ¹³C signatures, which were very different from that of CaCO₃, a priming effect would influence the partial contribution of the organic sources (SOM and PCM) but not that of the inorganic carbonate.

The small differences in the amounts of CO₂-C released (Fig. 1b, 6a, and 6b) were due to carbonate dissolution, which was not considered in the account in Fig. 1b. The cumulative release of CO₂-C during the incubation from SOM in the GH and BS soils was 1804 and 331 mg kg⁻¹, respectively. The calculated release of CO₂-C due to CaCO₃ dissolution in the GH and BS soils was 176 and 417 mg kg⁻¹, respectively. The partial contribution of PCM declined rapidly from almost 71% on the first day to 12% on the 56th day of incubation in the GH soil (Fig. 6c). The high partial contribution of the PCM in the beginning of the incubation reflects the much higher rate of PCM decomposition than that of the SOM. In the first week of incubation of the BS soil, the partial contribution of PCM to the emitted CO₂ decreased from 86 to 60% and the partial contribution of carbonates increased steeply from 1 to 30% (Fig. 6d). No further significant changes occurred in the partial contribution of PCM to the emitted CO₂, while the partial contribution of carbonates during the next 7 d decreased gradually to a constant value of 15 to 20%. The total calculated carbonate dissolution in the control and PCM treatments in the BS soil and in the PCM treatment in the GH soil during 56 d of incubation were 0.94, 3.48, and 1.47 g kg⁻¹ dry soil, respectively (Fig. 7).

The small differences in the amounts of CO₂-C released (Fig. 1b, 6a, and 6b) were due to carbonate dissolution, which was not considered in the account in Fig. 1b. The cumulative release of CO₂-C during the incubation from SOM in the GH and BS soils was 1804 and 331 mg kg⁻¹, respectively. The calculated release of CO₂-C due to CaCO₃ dissolution in the GH and BS soils was 176 and 417 mg kg⁻¹, respectively. The partial contribution of PCM declined rapidly from almost 71% on the first day to 12% on the 56th day of incubation in the GH soil (Fig. 6c). The high partial contribution of the PCM in the beginning of the incubation reflects the much higher rate of PCM decomposition than that of the SOM. In the first week of incubation of the BS soil, the partial contribution of PCM to the emitted CO₂ decreased from 86 to 60% and the partial contribution of carbonates increased steeply from 1 to 30% (Fig. 6d). No further significant changes occurred in the partial contribution of PCM to the emitted CO₂, while the partial contribution of carbonates during the next 7 d decreased gradually to a constant value of 15 to 20%. The total calculated carbonate dissolution in the control and PCM treatments in the BS soil and in the PCM treatment in the GH soil during 56 d of incubation were 0.94, 3.48, and 1.47 g kg⁻¹ dry soil, respectively (Fig. 7).

DISCUSSION

The isotopic composition of the emitted CO₂ and its components (SOM and CaCO₃) (Fig. 4) indicate that up to 30% of the emitted C in the calcareous soil (BS) was contributed by inorganic sources. Bertrand et al. (2007) also reported a consider-

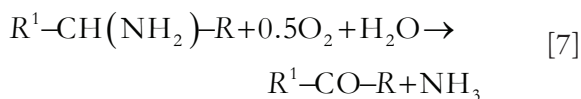
able partial contribution of inorganic sources to CO₂-C emissions from agricultural soils containing different sources of calcite (limed and calcareous soil) ranged from 25.9 to 35.1%. Stevenson and Verburg (2006) estimated that the inorganic source contributed just 13% of the CO₂ emitted from the calcareous soil of the Mojave Desert in an incubation study. The high contribution of CaCO₃ to CO₂-C emission in the calcareous soil (BS) in our study, even without the addition of PCM, was probably due to: (i) the high fraction content of calcite, and (ii) the intensive nitrification processes, 46 mg N kg⁻¹ dry soil, in the control BS soil.

The differences in the accumulated emitted CO₂-C in the PCM treatment between the noncalcareous (GH) and calcareous (BS) soils (Fig. 1b) suggest carbonate dissolution in the latter because the amount of PCM added was equal and most of the properties of these soils were similar. The amount of CO₂-C emission due to calcite dissolution in the PCM-amended BS soil was 417 mg C kg⁻¹ based on the isotopic measurements, whereas the difference in CO₂ emitted in the PCM treatment in the BS and GH soils was 546 mg C kg⁻¹ (Fig. 1). Thus, calcite dissolution can explain 77% of the difference between the soils. The other 23% can be attributed to the decrease in the mineralization rate that resulted from the lower pH in the GH soils, especially when the pH was reduced to <6 in the last part of the experiment (Molina, 1985; Khalil et al., 2005).

The contribution of the inorganic C could lead to overestimation of organic C mineralization, depending on the content and the source of the soil carbonate. The pattern of CaCO₃ dissolution (Fig. 7) was similar to that of SOM (Fig. 2a) and PCM decomposition (Fig. 2b) and of other organic matter materials in published data (Castellanos and Pratt, 1981; Hadas et al., 1983; Gilmour et al., 1985; Gale and Gilmour, 1986).

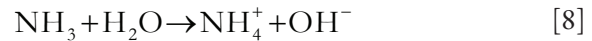
The production of HNO₃ by N mineralization of the SOM followed by nitrification can account for the production of CO₂ by the dissolution of calcite. Also, PCM contains a very significant quantity of NH₄⁺ (7100 mg kg⁻¹ dry PCM), which undergoes nitrification. Initially, the mineralization process was more rapid than nitrification, but after few days of incubation the nitrification processes became dominant (Fig. 2). The faster reduction of the NH₄⁺ concentration and increase in the NO₃⁻ concentration in the BS soil than the GH soil was probably due to the higher pH in the BS soil than the GH soil (Fig. 3). The optimal pH for nitrification processes is at pH 7 to 7.5 and the rate of the process declines as the pH decreases from 7.0 to 5.5 (Molina, 1985).

Proteins and amino acids are important components of plants and other organic residues that can be mineralized to NH₃ and NH₄⁺ (Xu et al., 2006):

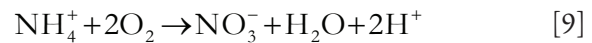


where *R* and *R*¹ present organic chains or H instead of *R* to yield a simple alcohol *R*¹ - COH.

The consequent reaction is hydrolysis of the NH₃ to produce NH₄⁺ in which an OH⁻ ion is released into solution:

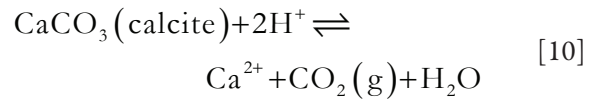


Under well-aerated conditions, NH₄⁺ in the soil is oxidized to NO₃⁻ (Conyers et al., 1995; Liu et al., 2008):



The HNO₃ produced by nitrification can react with CaCO₃ to produce CO₂ in addition to CO₂ production by respiration.

The estimated amount of H⁺ produced by mineralization and nitrification of organic N in the control BS soil and PCM-amended BS and GH soils, assuming that the net sum of protons released through the ammonification and nitrification processes is one plus the initial NH₄⁺ in the soil and PCM produces two protons per N (Eq. [8] and [9]), is 4.7, 54.6, and 55.9 mmol kg⁻¹, respectively. For calculation of the potential CO₂ production due to the protons released by these processes, the following equation was used (Lindsay, 1979):



This means that the potential CO₂ emissions from dissolution of CaCO₃ due to N mineralization and nitrification are 2.35, 27.3, and 28.0 mmol kg⁻¹ in the control BS soil and PCM-amended BS and GH soils, respectively; however, the amount of CO₂ produced by the dissolution of CaCO₃ in the control BS soil and PCM-amended BS and GH soils based on the measurements of δ¹³C were 9.4, 34, and 14.7 mmol kg⁻¹, respectively. Consequently, the contributions of protons from organic N mineralization could explain 25 and 80% of the CO₂ emitted by CaCO₃ dissolution as measured by δ¹³C in the control and PCM-amended BS soils, respectively, whereas in the PCM-amended GH soil, the potential contribution of N mineralization could explain all CaCO₃ dissolution as measured by δ¹³C. The gaps found in the control and PCM-amended BS soils indicate additional sources of protons in this soil. In the PCM-amended soil, the oxidation of organic S can also contribute to strong acid dissolution of calcite by the generation of H₂SO₄, producing two protons per S that is oxidized (de Vries and Breeuwsma, 1987). In addition, organic acids produced during the oxidation of organic matter can also contribute to the dissolution of calcite.

In arid and semiarid regions, uncultivated soils and soils under rainfed crops experience large fluctuations in soil moisture, which is a major driving factor of organic matter decomposition and CO₂ efflux (Rey et al., 2005). The decomposition of organic matter and the mineralization of organic N can lead to increased nitrification and carbonate dissolution. In a field study in a semi-arid area, Inglima et al. (2009) showed that inorganic sources contributed up to 15% of the soil CO₂-C efflux following a

wetting event on dry soil. In addition, the application of organic matter residues to agricultural soil, in combination with irrigation, could enhance carbonate dissolution. Wetting–drying cycles due to precipitation or irrigation can lead to increased CO₂ concentration gradients in the soil profile (Eshel et al., 2007).

CONCLUSIONS

The dissolution of soil carbonates can contribute up to 30% of emitted CO₂–C, resulting in the overestimation CO₂ emitted by respiration during the decomposition of SOM or added OR in calcareous soils. The dissolution of newly precipitated soil carbonates can also contribute to emit CO₂–C in a noncalcareous soil amended with decomposable OR. We suggest that the major mechanism for the chemical dissolution of CaCO₃ is by protons produced by nitrification. The production of H₂SO₄ and organic acids may also contribute to the dissolution of CaCO₃. Inorganic carbonates can be a major contributor to CO₂–C efflux from field soils, especially in arid and semiarid regions that undergo wetting–drying cycles at relatively high temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by Research Grant Award no. IS-3517-04 from BARD, the United States–Israel Binational Agricultural Research and Development Fund, and by the Fund of the Chief Scientist of the Ministry of Agriculture and Rural Development in Israel, Project no. 301–0594-08. We thank Mrs. Lilach Barsheshset and Mrs. Miryam Keinan for their significant contribution in setting the incubation experiment soil moisture measurements, and Mrs. Shoshana Suryano for performing the measurements of NH₄⁺ and NO₃[–] concentrations. We would like to thank Dr. Faina Gelman from the laboratory of stable isotopes, Geological Survey, Ministry of National Infrastructures, Israel, and Dr. David Harris and his team from the Stable Isotope Facility at the University of California, Davis, for performing the measurements of the stable isotope composition of C in the solid and gas samples, respectively.

REFERENCES

Bertrand, I., O. Delfosse, and B. Mary. 2007. Carbon and nitrogen mineralization in acidic, limed and calcareous agricultural soils: Apparent and actual effects. *Soil Biol. Biochem.* 39:276–288. doi:10.1016/j.soilbio.2006.07.016

Bolinder, M.A., D.A. Angers, M. Giroux, and M.R. Laverdiere. 1999. Estimating C inputs retained as soil organic matter from corn (*Zea mays* L.). *Plant Soil* 215:85–91. doi:10.1023/A:1004765024519

Castellanos, J.Z., and P.F. Pratt. 1981. Mineralization of manure nitrogen: Correlation with laboratory indexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:354–357. doi:10.2136/sssaj1981.03615995004500020025x

Cerling, T.E., J. Quade, Y. Wang, and J.R. Bowman. 1989. Carbon isotopes in soils and paleosols as ecology and paleoecology indicators. *Nature* 341:138–139. doi:10.1038/341138a0

Conyers, M.M., N.C. Uren, and K.R. Helyar. 1995. Causes of changes in pH in acidic mineral soils. *Soil Biol. Biochem.* 27:1383–1392. doi:10.1016/0038-0717(95)00083-Q

de Vries, W., and A. Breuwsma. 1987. The relation between soil acidification and element cycling. *Water Air Soil Pollut.* 35:293–310. doi:10.1007/BF00290937

Eshel, G., P. Fine, and M.J. Singer. 2007. Total soil carbon and water quality: An implication for carbon sequestration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:397–405. doi:10.2136/sssaj2006.0061

Gale, E.S., D.M. Sullivan, C.G. Cogger, A.I. Bary, D.D. Hemphill, and E.A. Myhre. 2006. Estimating plant-available nitrogen release from manures, composts, and specialty products. *J. Environ. Qual.* 35:2321–2332. doi:10.2134/jeq2006.0062

Gale, P.M., and J.T. Gilmour. 1986. Carbon and nitrogen mineralization kinetics for poultry litter. *J. Environ. Qual.* 15:423–426. doi:10.2134/jeq1986.00472425001500040020x

Gee, G.W., and D. Or. 2002. Particle-size analysis. p. 255–293. *In* D. Sparks (ed.) *Methods of soil analysis. Part 4. Physical Methods.* SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison WI.

Gilmour, J.T., M.D. Clark, and G.C. Sigua. 1985. Estimating net N mineralization from CO₂ evolution for sewage sludge and plant tissues. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:1398–1402. doi:10.2136/sssaj1985.03615995004900060013x

Hadas, A., B. Bar-Yosef, S. Davidov, and M. Sofer. 1983. Effect of pelleting, temperature, and soil type on mineral nitrogen release from poultry and dairy manures. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:1129–1133. doi:10.2136/sssaj1983.03615995004700060014x

Heller, H., A. Bar-Tal, G. Tamir, P.R. Bloom, R.T. Venterea, D. Chen, Y. Zhang, C.E. Clapp, and P. Fine. 2010. Effects of manure and cultivation on carbon dioxide and nitrous oxide emissions from a corn field under Mediterranean condition. *J. Environ. Qual.* 39:437–448. doi:10.2134/jeq2009.0027

Inglima, I., G. Alberti, T. Bertolini, F.P. Vaccaris, B. Giolis, F. Migliettas, M.F. Cotrufo, and A. Peressotti. 2009. Precipitation pulses enhance respiration of Mediterranean ecosystems: The balance between organic and inorganic components of increased soil CO₂ efflux. *Global Change Biol.* 15:1289–1301. doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01793.x

Khalil, M.I., M.B. Hossain, and U. Schmidhalter. 2005. Carbon and nitrogen mineralization in different upland soils of the subtropics treated with organic materials. *Soil Biol. Biochem.* 37:1507–1518. doi:10.1016/j.soilbio.2005.01.014

Klumpp, K., R. Schäufele, M. Lötscher, F.A. Lattanzi, W. Fencis, and H. Schnyder. 2005. C-isotope composition of CO₂ respired by shoots and roots: Fractionation during dark respiration? *Plant Cell Environ.* 28:241–250. doi:10.1111/j.1365-3040.2004.01268.x

Komada, T., M.R. Anderson, and C.L. Dorfmeier. 2008. Carbonate removal from coastal sediments for the determination of organic carbon and its isotopic signatures, δ¹³C and Δ¹⁴C: Comparison of fumigation and direct acidification by hydrochloric acid. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6:254–262.

Kuzyakov, Y. 2006. Sources of CO₂ efflux from soil and review of partitioning methods. *Soil Biol. Biochem.* 38:425–448. doi:10.1016/j.soilbio.2005.08.020

Kuzyakov, Y., and R. Bol. 2006. Sources and mechanisms of priming effect induced in two grassland soils amended with slurry and sugar. *Soil Biol. Biochem.* 38:747–758. doi:10.1016/j.soilbio.2005.06.025

Kuzyakov, Y., and G. Domanski. 2000. Carbon input by plants into the soil: Review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163:421–431. doi:10.1002/1522-2624(200008)163:43.0.CO;2-R

Lal, R. 2009. Sequestering carbon in soils of arid ecosystems. *Land Degrad. Dev.* 20:441–454. doi:10.1002/ldr.934

Leavitt, S.W., E.A. Paul, B.A. Kimball, G.R. Hendrey, J.R. Mauney, R. Rauschkolb, H. Rogers, K.F. Lewin, J. Nagy, P.J. Pinter, Jr., and H.B. Johnson. 1994. Carbon isotope dynamics of free-air CO₂-enriched cotton and soils. *Agric. For. Meteorol.* 70:87–101. doi:10.1016/0168-1923(94)90049-3

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils.* John Wiley & Sons, New York.

Liu, M., D.E. Kissel, L.S. Sonon, M.L. Cabrera, and P.F. Vendrell. 2008. Effects of biological nitrogen reactions on soil lime requirement determined by incubation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72:720–726. doi:10.2136/sssaj2006.0296

Magaritz, M., and A.J. Amiel. 1980. Calcium carbonate in a calcareous soil from the Jordan Valley, Israel: Its origin as revealed by the stable carbon isotope method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:1059–1062. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400050037x

Martin, B., and Y.R. Thorstenson. 1988. Stable carbon isotope composition (δ¹³C), water use efficiency, and biomass productivity of *Lycopersicon esculentum*, *Lycopersicon pennellii*, and the F1 hybrid. *Plant Physiol.* 88:213–217. doi:10.1104/pp.88.1.213

Mary, B., A. Mariotti, and J.L. Morel. 1992. Use of ¹³C variations at natural abundance for studying the biodegradation of root mucilage, roots and glucose in soil. *Soil Biol. Biochem.* 24:1065–1072. doi:10.1016/0038-0717(92)90037-X

- Midwood, A.J., and T.W. Boutton. 1998. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 30:1301–1307. doi:10.1016/S0038-0717(98)00030-3
- Molina, J.A.E. 1985. Components of rates of ammonium oxidation in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:603–609. doi:10.2136/sssaj1985.03615995004900030014x
- Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. p. 181–196. *In* A.L. Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison WI.
- Pataki, D.E., J.R. Ehleringer, D. Flanagan, D. Yakir, D.R. Bowling, C.J. Still, N. Buchmann, J.O. Kaplan, and J.A. Berry. 2003. The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research. *Global Biogeochem. Cycl.* 17:22.1–22.15.
- Rey, A., C. Petsikos, P.G. Jarvis, and J. Grace. 2005. Effect of temperature and moisture on rates of carbon mineralization in a Mediterranean oak forest soil under controlled and field conditions. *Eur. J. Soil Sci.* 56:589–599. doi:10.1111/j.1365-2389.2004.00699.x
- Rhoades, J.D. 1982. Cation exchange capacity. p. 149–157. *In* A.L. Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison WI.
- Salomons, W., and W.G. Mook. 1976. Isotope geochemistry of carbonate dissolution and precipitation in soils. *Soil Sci.* 122:15–24. doi:10.1097/00010694-197607000-00003
- Saranga, Y., I. Flash, A.H. Paterson, and D. Yakir. 1999. Carbon isotope ratio in cotton varies with growth stage and plant organ. *Plant Sci.* 142:47–56. doi:10.1016/S0168-9452(99)00004-7
- Saviozzi, A., A. Biasci, R. Riffaldi, and R. Levi-Minzi. 1999. Long-term effects of farmyard manure and sewage sludge on some soil biochemical characteristics. *Biol. Fertil. Soils* 30:100–106. doi:10.1007/s003740050594
- Stevenson, B.A., and P.S.J. Verburg. 2006. Effluxed CO_2 - ^{13}C from sterilized and unsterilized treatments of a calcareous soil. *Soil Biol. Biochem.* 38:1727–1733. doi:10.1016/j.soilbio.2005.11.028
- West, L.T., L.R. Drees, L.P. Wilding, and M.C. Rabenhorst. 1988. Differentiation of pedogenic and lithogenic carbonate forms in Texas. *Geoderma* 43:271–287. doi:10.1016/0016-7061(88)90047-X
- Xu, J.M., C. Tang, and Z.L. Chen. 2006. The role of plant residues in pH change of acid soils differing in initial pH. *Soil Biol. Biochem.* 38:709–719. doi:10.1016/j.soilbio.2005.06.022
- Yakir, D., and L.S.L. Sternberg. 2000. The use of stable isotopes to study ecosystem gas exchange. *Oecologia* 123:297–311. doi:10.1007/s004420051016
- Zak, D.R., W.E. Holmes, N.W. MacDonald, and K.S. Pregitzer. 1999. Soil temperature, matric potential, and the kinetics of microbial respiration and nitrogen mineralization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:575–584. doi:10.2136/sssaj1999.03615995006300030021x