

بررسی تأثیر منابع کودی و روش‌های مختلف اصلاح زئولیت بر رهاسازی پتاسیم از زئولیت

سیده‌نرگس ابراهیمی^۱، نسرین اروج‌زاده^{۲*}، فرهاد مهدیلو^۱

^۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲. گروه صنایع معدنی و کاتالیست‌ها، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

*مسئول مکاتبه، رایانامه: n_oujzadeh@irost.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۲/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۳۱

DOI: 10.30470/jsp.2026.737306

چکیده

افزایش جمعیت جهانی و نیاز روزافزون برای تولید محصولات کشاورزی موجب افزایش مصرف کودهای شیمیایی شده است. اما استفاده بیش از حد این کودها می‌تواند باعث کاهش کارایی مصرف عناصر غذایی و بروز مشکلات زیست‌محیطی شود. در این میان، زئولیت‌های طبیعی به دلیل ساختار متخلخل، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و توانایی جذب و آزادسازی تدریجی عناصر غذایی، به عنوان ماده‌ای مناسب برای بهبود کارایی کودها مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پژوهش با هدف بررسی تأثیر منابع کودی و روش‌های مختلف اصلاح زئولیت بر رهاسازی پتاسیم از زئولیت در شرایط آزمایشگاه انجام شد. در این پژوهش، زئولیت استخراج‌شده از معدن نوید صدف گرمسار پس از آماده‌سازی در دو اندازه مختلف (شکری: ۲/۳۶ میلی‌متر و پودری: ۶۰۰ میکرون) با سه منبع پتاسیم شامل KOH، KCl و K_2SO_4 و به دو روش غوطه‌وری و اسپری اصلاح شد. سپس میزان پتاسیم محلول در آب و پتاسیم قابل استخراج با اسات آمونیوم با استفاده از دستگاه فلیم‌فتمتر اندازه‌گیری شد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. نتایج نشان داد که زئولیت مورد استفاده دارای pH خنثی تا کمی قلیایی و هدایت الکتریکی پایین است. اصلاح زئولیت با نمک‌های پتاسیمی به خصوص کلرید پتاسیم موجب افزایش معنی‌دار پتاسیم محلول در آب و پتاسیم تبدلی نسبت به تیمار شاهد شد. همچنین زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده نسبت به زئولیت‌های شکری مقدار بیشتری پتاسیم به دلیل سطح ویژه بیشتر آزاد کردند و با کاهش ابعاد ذرات، سطح مقطع در دسترس برای واکنش افزایش یافته و در نتیجه، سرعت و کارایی فرآیند تبادل یون (جذب یا جایگزینی یون‌ها) به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، به طور چشمگیری بالا می‌رود. به طور کلی، نتایج نشان داد که زئولیت پودری اصلاح‌شده با منبع کلرید پتاسیم (KCl) می‌تواند به عنوان منبعی مناسب برای تأمین تدریجی پتاسیم و افزایش کارایی مصرف این عنصر در خاک مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: پتاسیم، رهاسازی، زئولیت، کود

Studying the effect of fertilizer sources and different zeolite modification methods on potassium release from zeolite

S. N. Ebrahimi¹, N. Orujzadeh^{2*}, F. Mahdilou¹

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. Department of Mineral Industries and Catalysts, Research Institute of Chemical Technologies, Scientific and Industrial Research Organization of Iran, Tehran, Iran.

*Corresponding Author, Email: n_orujzadeh@irost.ir

Received: march 2026 Accepted: June 2026

DOI: [10.30470/jsp.2026.737306](https://doi.org/10.30470/jsp.2026.737306)

Extended Abstract

Aim

This study aimed to investigate the effect of different potassium fertilizer sources and various zeolite modification methods on potassium release from natural zeolite. The research specifically examined how zeolite particle size (powder vs. granular), potassium salt type (KOH, KCl, and K₂SO₄), and application method (spraying vs. immersion) influence the water-soluble and exchangeable potassium concentrations in modified zeolites. The study seeks to develop an efficient slow-release potassium fertilizer from natural zeolite to improve agricultural nutrient management and reduce environmental pollution caused by excessive fertilizer use. Given the increasing global population and rising food demand, agriculture has become heavily dependent on chemical fertilizers. However, uncontrolled fertilizer consumption leads to nutrient leaching due to high solubility, reducing fertilizer effectiveness and causing harmful environmental and health consequences. Zeolites, as aluminosilicate minerals with unique cation exchange capacity, porous structure, and ability to regulate soil pH, have been historically used to enhance agricultural efficiency. They can retain nutrients in the root zone and release them gradually according to plant needs. Potassium, as an essential macronutrient, plays a critical role in plant growth and productivity, but its mobility in soil is moderate, making it susceptible to leaching. Natural zeolites are abundant and easily accessible, making them promising candidates for developing potassium-enriched fertilizers through ion exchange processes.

Materials and Methods

Natural zeolite was obtained from the Navid Sadaf Garmsar mine in Iran, with initial pH of 8.61 and electrical conductivity of 4820 μ S/cm. XRF analysis revealed the zeolite composition: SiO₂ (60.91%), Al₂O₃ (10.98%), CaO (6.14%), K₂O (4.24%), Fe₂O₃ (1.53%), Na₂O (2.10%), MgO (0.96%), and other trace elements. The zeolite was sieved into two particle sizes: granular (passing through 2.36 mm sieve, mesh 8) and powder (passing through 600 μ m sieve, mesh 28). Three potassium salt solutions (1% K concentration) were prepared using KOH (1.43 g per 100 mL), KCl (1.89 g per 100 mL), and K₂SO₄ (2.23 g per 100 mL). The modification process involved applying these solutions to both zeolite particle sizes using two methods: immersion and spraying, with a 1:1 solution-to-zeolite ratio. For the immersion method, the zeolite samples were completely submerged in the potassium salt solution, while for the spraying method, the solution was uniformly sprayed onto the zeolite surface. The samples were maintained for one week in the laboratory with multiple wetting-drying cycles to ensure proper equilibration and distribution of potassium ions within the zeolite structure. For water-soluble potassium measurement, 5 g of modified zeolite was mixed with 25 mL distilled water in Falcon tubes, shaken, and centrifuged at 3500 rpm for 5 minutes. The supernatant was collected, and the remaining pellet was used for exchangeable potassium extraction using 1 M ammonium acetate solution. The pellet was washed with ammonium acetate, transferred to 250 mL volumetric flasks, and brought to volume. An additional 100 mL of ammonium acetate was added, and the samples were shaken for 30 minutes on a rotary shaker. The filtered samples were then transferred to sample containers. Both water-soluble and ammonium acetate-extractable potassium fractions were analyzed using a flame photometer. The experiment was conducted as a completely randomized factorial design with three replications, resulting in a total of 18 experimental units. Statistical analysis was performed using SAS software, and graphs were prepared using Excel. Analysis of variance was conducted to determine the significance of main effects and interactions, and Duncan's multiple range test was used for mean comparisons at $P < 0.05$ and $P < 0.01$ significance levels.

Results

The physical and chemical characterization of raw zeolites showed neutral to slightly alkaline pH values: 7.07 for powder and 7.46 for granular zeolites, with low electrical conductivity values of 1.01 and 1.13 mS/cm, respectively. These results indicate that both zeolite types are relatively stable materials with moderate alkalinity and low salinity. Water-soluble potassium concentrations in powder zeolites modified with KOH, KCl, and K₂SO₄ were 244.53, 697.7, and 487.1 mg/L, respectively, representing dramatic increases of 1749.7%, 5177.6%, and 3584.8% compared to unmodified powder zeolite. Granular zeolites modified with the same salts showed soluble potassium of 69.45, 190.8, and 129.1 mg/L, with increases of 514.6%, 1588.3%, and 1042.2% over the unmodified granular control. Powder zeolites consistently released significantly more water-soluble potassium than granular zeolites across all salt treatments ($P < 0.01$). The application method showed no significant effect on water-soluble potassium concentration, suggesting that physical factors such as particle size and chemical factors such as salt type are more dominant in determining immediate potassium availability. The effect of salt type was also significant, with KCl yielding the highest water-soluble potassium concentrations, followed by K₂SO₄ and then KOH.

For ammonium acetate-extractable potassium, powder zeolites modified with KOH, KCl, and K₂SO₄ released 9182.3, 9303.4, and 9302.7 mg/L, respectively, showing 240.9%, 245.44%, and 245.41% increases over the unmodified powder zeolite. Granular zeolites released 5973.7, 5436.5, and 5884.6 mg/L under the same treatments, with increases of 166.1%, 142.1%, and 162.1% compared to unmodified granular zeolite. Although no statistically significant differences were observed among the three salt types within each particle size group, powder zeolites consistently released more exchangeable potassium than granular zeolites ($P < 0.01$). In contrast to the water-soluble fraction, the application method significantly affected ammonium acetate-extractable potassium, with spraying (8424.80 mg/L) showing higher efficiency than immersion (5680.60 mg/L) ($P < 0.01$). Analysis of variance revealed significant effects of zeolite particle size and salt type on both potassium fractions ($P < 0.01$), while the application method only significantly affected exchangeable potassium ($P < 0.01$). The interaction between particle size and salt type was also significant for both fractions ($P < 0.01$), indicating that the combined effect of these factors determines the overall potassium release behavior. The coefficient of variation was 33.15% for water-soluble potassium and 16.22% for exchangeable potassium measurements.

Conclusion

This research successfully demonstrated that zeolite modification with potassium salts significantly enhances both water-soluble and exchangeable potassium release from natural zeolite, offering a promising approach for developing slow-release potassium fertilizers. Powder zeolites modified with potassium salts showed superior performance in potassium release compared to granular forms, which can be attributed to the greater specific surface area and increased contact surface of finer particles that facilitate more efficient ion exchange processes. The choice of potassium salt type proved to be a critical factor, with KCl and K₂SO₄ being more effective for water-soluble potassium, while KOH and KCl showed better performance for exchangeable potassium. This differential response indicates that salt type selection can serve as an effective management tool to regulate the rate and sustainability of potassium supply to plants. The spraying method proved more efficient than immersion for increasing exchangeable potassium, likely due to more uniform distribution of potassium solution on zeolite surfaces. However, the application method showed no effect on water-soluble potassium, emphasizing the greater importance of physical and chemical factors compared to the application technique. The zeolite's neutral to slightly alkaline pH and low electrical conductivity make it suitable for soil amendment applications, particularly in acidic soils where it can help buffer pH while supplying nutrients. These findings suggest that potassium-enriched zeolites, particularly in powder form modified with appropriate salts and applied via spraying, can serve as effective slow-release potassium fertilizers. This approach offers a sustainable solution to reduce potassium leaching losses, improve fertilizer use efficiency, minimize environmental pollution, and reduce the frequency of fertilizer applications. Future research is recommended to evaluate the performance of these modified zeolites under field conditions, assess their long-term effects on soil properties and crop yields, and investigate the economic feasibility of large-scale production.

Keywords: fertilizer, Potassium, release, zeolite

مقدمه

امروزه کشاورزی به دلیل رشد فزاینده جمعیت جهانی و نیاز روز افزون به مواد غذایی، از اهمیت زیادی برای مردم سراسر جهان برخوردار است. این امر به نوبه خود، منجر به مصرف قابل توجه کودها با هدف بهبود وضعیت خاک و افزایش سریع عملکرد محصولات شده است (Lateef et al., 2016). با این حال، مصرف کنترل نشده کودها نه تنها به دلیل حلالیت بالای کودها به آبخشوی عناصر غذایی از خاک نیز کمک می‌کند. در نتیجه، این کودها برای رشد گیاه کمتر مؤثر بوده و پیامدهای مضر زیست‌محیطی و بهداشتی برای انسان به همراه دارند (Sharma and Singh, 2019).

زئولیت‌ها در طول تاریخ به منظور افزایش کارایی کشاورزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Nakhli et al., 2017). زئولیت‌های افزوده شده به کودها، با افزایش توانایی جذب خاک، به حفظ عناصر غذایی و در نتیجه بهبود کیفیت خاک در بلند مدت کمک می‌کنند. زئولیت می‌تواند این عناصر غذایی را در ناحیه ریشه حفظ نماید تا در صورت نیاز توسط گیاهان مورد استفاده قرار گیرند. در نتیجه این فرآیند منجر به استفاده کارآمدتر از کودهای نیتروژن و پتاسیم می‌گردد (Mumpton, 2018). کاربرد زئولیت‌ها در کشاورزی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها از جمله ظرفیت تبادل کاتیونی، تنظیم pH خاک، بهبود بافت و تهویه خاک امکان‌پذیر است (Mumpton, 1999; Glisic and Milosevic, 2009; Hecl and Toth, 2009). این کانی‌ها قادرند آب را به صورت برگشت‌پذیر و بدون تغییر ساختار کریستالی خود از دست داده یا جذب کنند، که این خاصیت آن‌ها را برای استفاده به عنوان کود، تثبیت‌کننده و کلات‌کننده مناسب می‌سازد (Perez-Caballero et al., 2008; Inglezakis et al., 2002).

زئولیت‌ها گروهی از کانی‌های آلومینوسیلیکات هستند که ساختار بلوری و متخلخل دارند. آن‌ها از چهار وجهی‌های SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده‌اند که از طریق

اتصال گوشه به گوشه (یعنی اشتراک اتم اکسیژن) به یکدیگر متصل شده‌اند. ساختار منافذ با قطر تقریبی ۱۲ آنگستروم مشخص می‌شود که از طریق کانال‌هایی با قطر حدود ۸ آنگستروم به یکدیگر متصل شده‌اند. این ساختار از حلقه‌هایی متشکل از ۱۲ چهاروجهی متصل تشکیل یافته‌است (Kaduk and Faber, 1995). منافذ زئولیت‌ها به یکدیگر مرتبط بوده و بسته به نوع ماده معدنی، کانال‌های طولی با عرض‌های متفاوت را تشکیل می‌دهند. این کانال‌ها امکان حرکت آسان یون‌ها و مولکول‌های محبوس در داخل و خارج ساختار زئولیت‌ها را فراهم می‌سازند. وجود آلومینیوم در ساختار، منجر به ایجاد بار منفی می‌گردد که توسط کاتیون‌های دارای بار مثبت خنثی می‌شود (Polat et al., 2004).

پتاسیم یک عنصر ضروری برای رشد گیاه بوده و به عنوان یک یون، در سیستم گیاه بسیار متحرک است، اما در سیستم خاک تحرک متوسطی دارد (Malvi, 2011). با این حال، کمبود یا سطح بیش از حد آن منجر به اختلال در عملکردهای متعدد در گیاهان می‌شود (Johnson et al., 2022). با توجه به فراوانی بالای زئولیت‌های طبیعی و دسترسی آسان به آن‌ها، انجام تحقیقات برای کشف زمینه‌های جدید کاربرد و بهره‌برداری از خواص مفیدشان حائز اهمیت است. یکی از این زمینه‌ها، استفاده از زئولیت طبیعی اشباع‌شده با پتاسیم به عنوان منبع پایدار پتاسیم برای گیاهان است (Jaskūnas et al., 2015). پتاسیم به عنوان یکی از عناصر غذایی اصلی، برای بهره‌وری و رشد بهینه گیاهان بسیار ضروری است. در این زمینه، استفاده از فرآیند تبادل یونی بسیار مؤثر است، زیرا پتاسیم تنها به شکل کاتیون (K^+) توسط گیاهان جذب و منتقل می‌شود (Armstrong, 1998; Kucinskas et al., 1999).

بررسی داده‌های موجود نشان می‌دهد که زئولیت‌های طبیعی را می‌توان در کشاورزی نه تنها برای بهبود کیفیت خاک، بلکه به عنوان یک کود ویژه که از طریق جذب و

رساند. همچنین، مشخص شد که مرحله گلدهی حساس‌ترین مرحله رشد خود به تنش خشکی است و مصرف زئولیت و پتاسیم در این شرایط می‌تواند خسارات ناشی از کم‌آبی را تعدیل کند. مصرف سطوح مختلف زئولیت همراه با آبیاری تکمیلی، موجب افزایش عملکرد دانه، وزن بوته، میزان کلروفیل برگ و غلظت پتاسیم دانه شد. بالاترین عملکرد دانه (۲۱۴۰ و ۲۰۴۰ کیلوگرم در هکتار) به ترتیب از تیمارهای ۳۰ و ۱۵ تن زئولیت همراه با آبیاری در هر دو مرحله گلدهی و غلاف‌دهی حاصل شد. نتایج نشان داد که مصرف پتاسیم در شرایط کم آبی می‌تواند تا حد زیادی عملکرد دانه را افزایش دهد. با مصرف ۱۰۰ و ۲۰۰ کیلوگرم پتاسیم، عملکرد دانه به ترتیب به ۱۱۸۴ و ۱۲۴۳ کیلوگرم در هکتار رسید، در حالی که در تیمار شاهد (بدون مصرف پتاسیم) این مقدار ۱۰۹۶ کیلوگرم در هکتار بود. این نتایج حاکی از افزایش ۸/۰۳ و ۱۳/۴۱ درصدی عملکرد دانه با مصرف ۱۰۰ و ۲۰۰ کیلوگرم پتاسیم است (Maleki et al., 2018). جاسکوناس و همکاران (Jaskūnas et al., 2015) پژوهشی را با عنوان بررسی فرآیندهای سینتیکی و تعادلی جذب پتاسیم توسط زئولیت کلینوپتیلولیت انجام دادند. نتایج نشان داد که فرآیند جذب پتاسیم در ابتدا سریع بوده، اما پس از حدود هفت ساعت به تدریج کند شده و تحت کنترل فرآیند انتشار قرار می‌گیرد. سرعت و ظرفیت جذب پتاسیم مستقل از نوع محلول (KCl یا KNO_3) بوده ولی با افزایش دما به‌طور مثبت تحت تأثیر قرار گرفت. بررسی مدل‌های تعادلی و سینتیکی نشان داد که مکانیسم جذب مشابه جذب شیمیایی است و مدل‌های ایزوترم لانگمویر و دوبینین-رادوشکویچ بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشتند. این مدل‌ها نشان دادند که سطح کلینوپتیلولیت یکنواخت نیست و جذب پتاسیم به صورت تشکیل یک تک‌لایه بر روی مکان‌های فعال انجام می‌گیرد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم مناسبی ارائه کرد و ماهیت شیمیایی جذب را تأیید نمود، ضمن آن که برازش مدل ورمولن نشان داد انتشار پس از هفت ساعت

رها سازی کنترل شده یون‌های پتاسیم عمل می‌کند، مورد استفاده قرار داد (Jaskūnas et al., 2015). در پژوهشی مورائتیس و همکاران (Moraetis et al., 2016) کاربرد زئولیت را بر آزادسازی K^+ از خاک‌های شنی غنی شده با کمپوست شهری و زئولیت بررسی کردند. در این پژوهش، سه مخلوط نمونه برای این منظور تهیه گردید: ۱- خاک/کمپوست (SC): ترکیبی از خاک و کمپوست ۲- خاک/کمپوست/زئولیت (SCZ): ترکیبی از خاک، کمپوست و زئولیت ۳- زئولیت/کمپوست (ZC): ترکیبی از زئولیت و کمپوست. نتایج نشان داد که افزودن زئولیت به مخلوط خاک-کمپوست بر واجذب پتاسیم تأثیری ندارد. در عین حال، این امر منجر به افزایش ۱۸ برابری پتاسیم زیست فراهم می‌شود. آزمایش‌های ستونی نشان داده‌اند که میزان آبتیوی پتاسیم با استفاده از زئولیت شش برابر کاهش می‌یابد. نتایج آزمایش‌ها، میل ترکیبی بالای پتاسیم به خاک/کمپوست/زئولیت (SCZ) در pH بالای ۷ را تأیید می‌کند (Moraetis, 2016). پژوهشی توسط ملکی و همکاران در سال زراعی ۲۰۱۴-۲۰۱۵ در ایستگاه تحقیقات کشاورزی همدان با هدف بررسی تأثیر سطوح مختلف آبیاری، زئولیت و پتاسیم بر عملکرد و اجزای عملکرد خود رقم آزاد انجام شد. این آزمایش به‌صورت اسپلیت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه تکرار اجرا گردید. نتایج نشان داد که سطوح مختلف آبیاری، زئولیت و پتاسیم به‌طور معنی‌داری بر صفاتی نظیر پرولین، غلظت پتاسیم دانه، درصد پروتئین، میزان کلروفیل (در زمان گلدهی و پر شدن دانه)، عملکرد دانه و وزن بوته اثر گذاشتند و اثر متقابل آبیاری و زئولیت بر تمامی صفات، به جز میزان کلروفیل در زمان پر شدن دانه، معنی‌دار بود. بیشترین عملکرد دانه از تیمار آبیاری در هر دو مرحله گلدهی و غلاف‌دهی همراه با مصرف ۳۰ تن زئولیت در هکتار به دست آمد. مصرف پتاسیم موجب افزایش ۸ تا ۱۳ درصدی عملکرد دانه شد، به‌طوری که کاربرد ۲۰۰ کیلوگرم پتاسیم عملکرد را به ۱۲۴۳ کیلوگرم در هکتار

به عامل محدودکننده سرعت تبدیل می‌شود. نتایج آزادسازی نیز نشان داد که آزادسازی پتاسیم در حضور یون‌های مخالف بسیار سریع‌تر از جذب بوده و تعادل حدود ده‌برابر سریع‌تر برقرار می‌گردد. همچنین، محلول‌های KCl و KNO_3 با اسیدیته پایین تأثیری بر ساختار بلوری کلینوپتیلولیت نداشتند و جذب یون‌های پتاسیم به‌طور مستقیم به غلظت آنها در فاز مایع وابسته بود، هر چند کاربرد غلظت‌های بالاتر از ۱۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر توصیه نمی‌شود چرا که افزایش جذب به میزان ناچیزی صورت می‌گیرد. بر اساس این نتایج، جذب پتاسیم از طریق تبادل یونی با یون‌های کلسیم، سدیم و منیزیم شبکه کلینوپتیلولیت انجام می‌شود و ژئولیت اشباع‌شده با پتاسیم (حاوی ۶/۵ درصد K_2O) می‌تواند به‌عنوان منبعی پایدار و مؤثر برای کوددهی پتاسیمی و آزادسازی تدریجی پتاسیم در خاک مورد استفاده قرار گیرد (Jaskūnas et al., 2015).

گینتینگ و همکاران (Ginting et al., 2022) در پژوهشی به بررسی مقایسه‌ای آبشویی پتاسیم از کود کلرید پتاسیم (KCl) و کودهای ترکیبی مبتنی بر پتاسیم-ژئولیت (ZEKA) در ستون‌های خاک پیت پرداختند. این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با هشت تیمار و سه تکرار اجرا شد و شامل تیمار شاهد، KCl و سه فرمولاسیون مختلف ZEKA بر پایه دو اندازه ذرات ژئولیت (ریز: ZF و درشت: ZC) بود. فرمولاسیون‌ها شامل: فرمولاسیون (۱): ۴۰٪ ژئولیت آغشته به پتاسیم و ۶۰٪ KCl، فرمولاسیون (۲): ۵۰٪ ژئولیت آغشته به پتاسیم و ۵۰٪ KCl، فرمولاسیون (۳): ۶۰٪ ژئولیت آغشته به پتاسیم و ۴۰٪ KCl، بودند. نتایج نشان داد که

کمترین مقدار پتاسیم آبشویی شده به ترتیب در فرمولاسیون‌های ZF-1 (۱/۰۵ گرم) و ZC-1 (۱/۸۴ گرم) حاصل شد. در مجموع، کل پتاسیم آبشویی شده از تیمارهای ZEKA برابر ۱/۷۱ گرم بود که در مقایسه با تیمار KCl (۲/۸۳ گرم)، کاهش حدود ۴۰ درصدی را نشان داد. همچنین، فرمولاسیون‌های حاوی ژئولیت ریز نسبت به ژئولیت درشت کارایی بیشتری در کاهش آبشویی داشتند. بر اساس این نتایج، کاربرد کود ZEKA، به ویژه در فرمولاسیون ۱، می‌تواند راهکاری مؤثر برای کاهش هدررفت پتاسیم و بهبود کارایی مصرف آن در خاک‌های پیت‌زار به شمار آید (Ginting et al., 2022). این پژوهش با هدف بررسی تأثیر منابع کودی و روش‌های مختلف اصلاح ژئولیت بر رهاسازی پتاسیم از ژئولیت اجرا گردید.

مواد و روش‌ها

مراحل تهیه ژئولیت‌های اصلاح شده

در ابتدا یک نوع ژئولیت از معدن نوید صدف گرمسار تهیه شد که نتایج XRF^۲ آن در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر pH و هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده در ژئولیت اولیه به ترتیب برابر با ۸/۶۱ و ۴۸۲۰ (میکروزیمنس بر سانتی متر) بود. سپس دو اندازه مختلف جدا شده با استفاده از الک (اندازه شکری و پودری) مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه شکری، ژئولیت تهیه شده از الک ۲/۳۶ میلی‌متر (مش ۸) و برای اندازه پودری از الک ۶۰۰ میکرون (مش ۲۸) عبور داده شد. سپس با بهره‌گیری از روش‌های زیر، انواع کودهای ژئولیتی آماده شد.

جدول ۱- نتایج XRF ژئولیت اولیه (خام)

عنصر	MgO	K_2O	Fe_2O_3	CaO	BaO	Al_2O_3	SiO_2
مقدار (درصد)	۰/۹۶	۴/۲۴	۱/۵۳	۶/۱۴	۰/۳۴	۱۰/۹۸	۶۰/۹۱
عنصر	SrO	LOI	TiO_2	SO_3	P_2O_5	Na_2O	MnO
مقدار (درصد)	۰/۱۹	۱۱	۰/۲۵	۱/۲۲	۰/۰۵	۲/۱۰	۰/۱۰

^۲- X-ray fluorescence

^۱- ZEKA zeolite potassium-based compound fertilizers

زئولیت اصلاح شده با پتاسیم

با استفاده از سه منبع مختلف کودی پتاسیم و دو اندازه زئولیت، ۶ نوع تیمار کود پتاسیمی با ۳ تکرار در مجموع ۱۸ واحد آزمایشی تهیه شد. بدین منظور، ۱/۴۳ گرم هیدروکسید پتاسیم در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانیده شد. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول یک درصد پتاسیم فوق به ۱۰۰ گرم از زئولیت پودری و ۱۰۰ گرم از زئولیت شکری به صورت جداگانه (نسبت محلول یک درصد پتاسیم به زئولیت: ۱ به ۱) به دو روش غوطه وری و اسپری اضافه شد. نمونه های زئولیت به مدت یک هفته در آزمایشگاه نگهداری و خشک شد. برای تعادل مناسب تر عناصر، چند مرحله چرخه خشک و تر شدن زئولیت های اصلاح شده انجام شد. همچنین برای تهیه محلول یک درصد پتاسیم از کلرید پتاسیم، ۱/۸۹ گرم از نمک کلرور پتاسیم و برای تهیه محلول یک درصد پتاسیم از سولفات پتاسیم، ۲/۲۳ گرم از کود سولفات پتاسیم در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانیده شد. نمونه های زئولیت به مدت یک هفته در آزمایشگاه نگهداری و خشک شد. برای تعادل مناسب تر عناصر، چند مرحله چرخه خشک و تر شدن زئولیت های اصلاح شده انجام شد.

اندازه گیری پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم و محلول در زئولیت اصلاح شده با پتاسیم

برای اندازه گیری فاز محلول، به ۵ گرم از نمونه های زئولیت توزین شده در داخل لوله فالکون ۲۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه گردید، نمونه تکان داده شدند و سپس، به مدت ۵ دقیقه در دور ۳۵۰۰ نمونه ها سانتریفیوژ شدند. برای اندازه گیری فاز تبادل، نمونه ی باقی مانده در ته لوله فالکون با استات آمونیوم (۱ مولار) شسته شد و در بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر استات آمونیوم به نمونه ها اضافه شد و نیم ساعت با شیکر دورانی، تکان داده شد. سپس، نمونه های صاف شده به ظروف نمونه منتقل گردید. در نهایت، غلظت پتاسیم محلول و استخراج شده با استات

آمونیم با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر قرائت شد (Thomas, 1982). آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی و در شرایط آزمایشگاهی اجرا شد و آنالیز آماری به وسیله نرم افزار SAS و نمودارها با نرم افزار Excel رسم شد.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی زئولیت های خام با اندازه های متفاوت (پودری و شکری) نشان داد که مقادیر اسیدیته (pH) در تمامی نمونه ها در محدوده خنثی تا کمی قلیایی قرار دارد (جدول ۲). میانگین pH زئولیت های شکری برابر با (۷/۴۶) و در زئولیت های پودری برابر با (۷/۰۷) بود. این اختلاف بیانگر آن است که زئولیت های شکری از خاصیت قلیایی بالاتری برخوردار است و در مصرف در مقیاس وسیع تر می توانند پتانسیل بیشتری برای افزایش pH خاک های اسیدی داشته باشند. همچنین نتایج هدایت الکتریکی (EC) نشان داد که تمامی نمونه های زئولیت (صرف نظر از اندازه ذرات) دارای مقدار EC پایین بوده و مواد با قابلیت هدایت محدود طبقه بندی می شوند. به طور کلی، بررسی ویژگی های پایه زئولیت های خام مورد استفاده در پژوهش حاضر حاکی از آن است که این مواد دارای ماهیتی نسبتاً پایدار، با خاصیت قلیایی متوسط و هدایت الکتریکی پایین هستند که می تواند آن ها را برای استفاده در کاربردهای اصلاح خاک، به ویژه در خاک های اسیدی، مناسب سازد.

جدول ۲- بررسی نتایج مقادیر pH و هدایت الکتریکی زئولیت های اصلاح نشده (نسبت زئولیت به آب مقطر: ۱:۱)

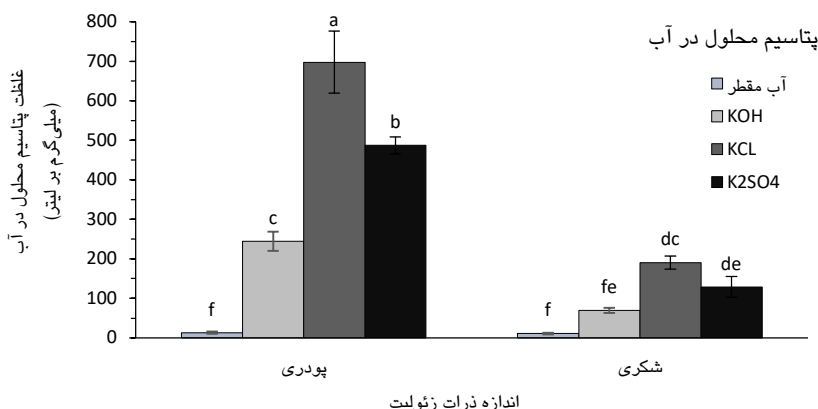
نمونه	pH	هدایت الکتریکی
پودری	۷/۰۷	۱/۰۱
شکری	۷/۴۶	۱/۱۳

غلظت پتاسیم محلول در آب

در نمودار ۱ نتایج مقایسه میانگین اثر متقابل اندازه ذرات زئولیت در نوع نمک بر غلظت پتاسیم محلول در آب بیانگر آن است که در نمونه های زئولیت پودری اصلاح شده با نمک های KCl، KOH و K₂SO₄، غلظت پتاسیم محلول در آب به ترتیب ۲۴۴/۵۳، ۶۹۷/۷ و ۴۸۷/۱

علاوه بر این، بررسی اثر روش اصلاح (اسپری و غوطه‌وری) نشان داد که این عامل از نظر آماری اثر معنی‌داری بر غلظت پتاسیم محلول در آب ندارد (جدول ۳). این یافته‌ها بیانگر نقش غالب عوامل فیزیکی و شیمیایی (به‌ویژه اندازه ذرات و نوع نمک اصلاحی) در مقایسه با روش کاربرد هستند و تأکید می‌کنند که انتخاب ترکیب بهینه این عوامل می‌تواند به بهبود کارایی آزادسازی پتاسیم از زئولیت منجر شود.

میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد که نسبت به تیمار شاهد (زئولیت پودری بدون اصلاح)، به‌ترتیب ۱۷۴۹/۷، ۱۷۷۷/۶ و ۳۵۸۴/۸ درصد افزایش یافته است. در زئولیت شکری نیز اصلاح با نمک‌های KCl، KOH و K_2SO_4 به ترتیب موجب افزایش غلظت پتاسیم محلول به ۶۹/۴۵، ۱۹۰/۸ و ۱۲۹/۱ میلی‌گرم بر لیتر گردید که در مقایسه با شاهد (زئولیت شکری اصلاح نشده)، به‌ترتیب ۵۱۴/۶، ۱۵۸۸/۳ و ۱۰۴۲/۲ درصد افزایش یافته است. به‌طور کلی، میزان پتاسیم محلول در آب در زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده با نمک‌های مختلف بیشتر از زئولیت‌های شکری اصلاح‌شده بود.



شکل ۱- اثر متقابل اندازه ذرات زئولیت در نوع نمک بر غلظت پتاسیم محلول در آب آزاد شده از زئولیت اصلاح‌شده با نمک‌های KOH، KCl و K_2SO_4

۹۳۰۳/۴ و ۹۳۰۲/۷ میلی‌گرم بر لیتر بود که نسبت به تیمار شاهد (زئولیت پودری اصلاح‌نشده) به‌ترتیب ۲۴۰/۹، ۲۴۵/۴۴ و ۲۴۵/۴۱ افزایش یافته است. اگرچه بین سه نوع زئولیت پودری اصلاح‌شده از نظر آزمون دانکن (جدول ۳) تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد، اما روند کلی افزایش بیانگر تأثیر مثبت اصلاح با نمک‌های پتاسیمی بر قابلیت تبادل و رهاسازی پتاسیم است. در زئولیت‌های شکری نیز مقدار پتاسیم استخراج‌شده با نمک‌های KOH، KCl و K_2SO_4 به‌ترتیب ۵۹۷۳/۷۰، ۵۴۳۶/۵ و ۵۸۸۴/۶ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد که به ترتیب ۱۶۲/۱، ۱۶۶/۱ و ۱۶۲/۱ درصد نسبت به تیمار شاهد افزایش داشتند. مشابه نتایج زئولیت‌های پودری، در زئولیت‌های شکری

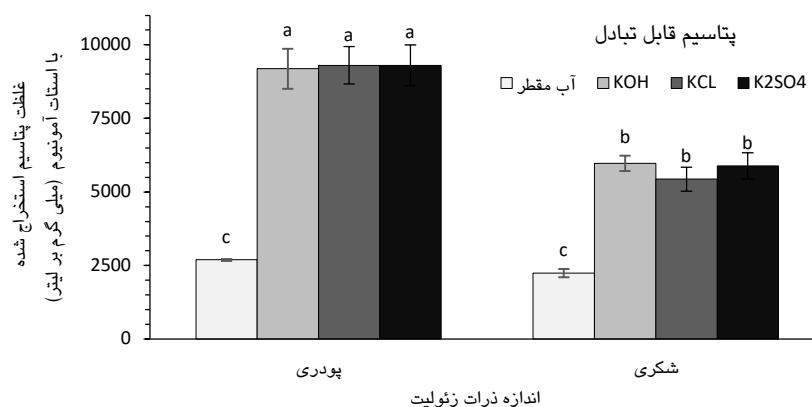
پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم

نتایج حاصل از بررسی غلظت پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم یک مولار در زئولیت‌های اصلاح‌شده نشان داد که اثر اندازه ذرات، نوع نمک، روش کاربرد و اثر متقابل اندازه ذرات در نوع نمک بر غلظت پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم از نظر آماری معنی‌دار بوده است (شکل ۲). بر اساس نتایج مقایسه میانگین اثر متقابل اندازه ذرات زئولیت در نوع نمک بر غلظت پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم (نمودار ۳) نشان داده شده است که غلظت پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم در زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده با نمک‌های KOH، KCl و K_2SO_4 به‌ترتیب برابر با ۹۱۸۲/۳۰

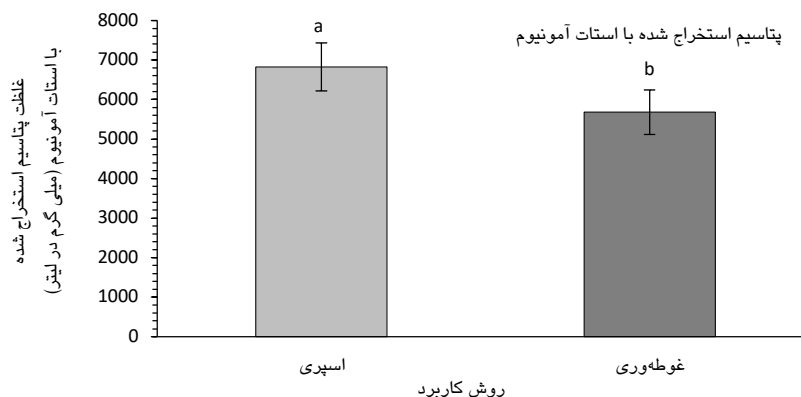
غوطه‌وری موجب افزایش قابل توجه غلظت پتاسیم استخراج‌شده گردید. میانگین غلظت پتاسیم قابل استخراج در روش‌های اسپری و غوطه‌وری به ترتیب ۸۴۲۴/۸۰ و ۶۸۰/۶۰ میلی‌گرم بر لیتر اندازه‌گیری شد که حاکی از کارایی بالاتر روش اسپری در افزایش فعال‌سازی سطح و تسهیل تبادل یونی میان زئولیت و محلول است (نمودار ۳).

اصلاح شده نیز تفاوت معنی‌داری بین نمک‌های مورد استفاده از نظر آماری مشاهده نشد (جدول ۳). به‌طور کلی، زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده با نمک‌های مختلف نسبت به زئولیت‌های شکری اصلاح‌شده مقدار بیشتری پتاسیم قابل استخراج با استات آمونیوم آزاد کردند، که این امر نشانگر نقش فعال‌تر سطح تماس بیشتر در زئولیت‌های ریزتر است.

علاوه بر این، اثر روش کاربرد اصلاح نیز معنی‌دار بود، به گونه‌ای که روش اسپری در مقایسه با روش



شکل ۲- اثر متقابل انداز ذرات زئولیت در نوع نمک بر غلظت پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم آزاد شده از زئولیت اصلاح‌شده با نمک‌های K₂SO₄ و KCL · KOH



شکل ۳- اثر روش کاربرد زئولیت اصلاح‌شده بر غلظت پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم

پتاسیم محلول در آب از نظر آماری معنی‌دار شده است در حالی که سایر منابع تغییر فاقد اثر معنی‌دار بودند.

همانطور که در جدول تجزیه واریانس شماره ۳ نشان داده شده است، اثر ساده انداز ذرات زئولیت، نوع نمک و اثر متقابل انداز ذرات زئولیت در نوع نمک بر غلظت

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای آزمایش بر مقدار پتاسیم آزاد شده از زئولیت اصلاح‌شده با اوره در زمان‌های مختلف

میانگین مربعات		درجه آزادی	منبع متغیر
پتاسیم محلول در آب	پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم		
۸۱۴۲۹۶/۹۵**	۸۹۷۹۱۶۹۳/۳**	۱	اندازه ذرات
۲۱۱۷۲/۲۰ ^{ns}	۱۵۷۱۱۶۹۶/۷**	۱	روش کاربرد
۴۱۸۹۶۰/۴۷**	۷۶۴۷۱۲۳۶/۸**	۱	نوع نمک
۲۱۶۹/۴۸ ^{ns}	۲۲۱۲۹۹/۷ ^{ns}	۱	اندازه×روش کاربرد
۱۴۴۴۰۱/۷۷**	۷۲۰۲۵۳۵/۰**	۱	اندازه×نوع نمک
۵۹۲۲/۵۸ ^{ns}	۱۰۵۷۵۰۰/۵ ^{ns}	۱	روش کاربرد×نوع نمک
۶۳۹۸/۵۳ ^{ns}	۶۴۶۷۸۳/۰ ^{ns}	۱	اندازه×روش کاربرد×نوع نمک
۵۸۳۴/۰۶	۱۰۲۸۷۹۴/۳	۱۶	خطای آزمایشی
۳۳/۱۵	۱۶/۲۲	-	ضریب تغییرات

^{ns}، *، ** به ترتیب: غیر معنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال پنج و یک درصد

بررسی پتاسیم قابل استخراج با استات آمونیوم نیز نشان داد که اصلاح زئولیت با نمک‌های پتاسیمی باعث افزایش معنی‌دار پتاسیم تبدلی شد. در این بخش نیز زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده مقادیر بیشتری پتاسیم قابل استخراج نسبت به زئولیت‌های شکری آزاد کردند. نتایج نشان داد که روش کاربرد اصلاح بر پتاسیم تبدلی اثر معنی‌دار دارد، به‌طوری که روش اسپری در مقایسه با روش غوطه‌وری موجب افزایش بیشتر پتاسیم استخراج شده شد. این موضوع بیانگر آن است که روش اسپری باعث توزیع یکنواخت‌تر محلول پتاسیم و فعال‌سازی بهتر سطوح تبدلی زئولیت می‌شود.

نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف بررسی تاثیر منابع کودی و روش‌های مختلف اصلاح زئولیت بر رهاسازی پتاسیم از زئولیت انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد که نوع نمک پتاسیمی مورد استفاده در فرآیند اصلاح زئولیت‌ها اثر قابل توجهی بر میزان پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم و محلول داشت. زئولیت‌های اصلاح‌شده با KCl ، KOH و K_2SO_4 موجب افزایش پتاسیم محلول و استخراج شده با استات آمونیوم نسبت به شاهد گردیدند، با این حال میزان این افزایش بسته به نوع نمک متفاوت بود، در نمونه‌های پودری بیشتر بود. به‌طور کلی، زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده کارایی بیشتری در

بر اساس نتایج به دست آمده از این پژوهش، مشخص گردید که زئولیت طبیعی مورد استفاده دارای ماهیتی نسبتاً پایدار با pH خنثی تا کمی قلیایی و هدایت الکتریکی پایین است؛ بنابراین می‌تواند به عنوان یک ماده مناسب برای اصلاح خاک، به ویژه در خاک‌های اسیدی، مورد استفاده قرار گیرد. همچنین مقایسه دو اندازه ذرات زئولیت نشان داد که زئولیت شکری از خاصیت قلیایی کمی بیشتری نسبت به زئولیت پودری برخوردار است و از این نظر می‌تواند در افزایش pH خاک‌های اسیدی نقش مؤثری داشته باشد.

اصلاح زئولیت با منابع مختلف پتاسیم موجب افزایش قابل توجه آزادسازی پتاسیم شد. همچنین غلظت پتاسیم محلول در آب در زئولیت‌های اصلاح‌شده با نمک‌های پتاسیمی به‌طور چشمگیری نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. در این میان، زئولیت‌های پودری اصلاح‌شده نسبت به زئولیت‌های شکری مقدار بیشتری پتاسیم محلول در آب آزاد کردند که احتمالاً به دلیل سطح ویژه بیشتر و سطح تماس بالاتر ذرات ریزتر است. علاوه بر این، نوع نمک پتاسیمی نیز بر میزان پتاسیم آزادشده اثر معنی‌داری داشت، در حالی که روش اصلاح (اسپری یا غوطه‌وری) تأثیر معنی‌داری بر پتاسیم محلول در آب نشان نداد.

هدف تغذیه‌ای (تأمین سریع یا تدریجی)، می‌توان از ترکیب‌های متفاوتی استفاده کرد. ضمن اینکه، این موضوع بیانگر آن است که ترکیب نوع نمک و اندازه ذرات می‌تواند به طور مستقیم بر تحرک پتاسیم تأثیر بگذارد. در مقابل، روش اعمال اصلاح (اسپری یا غوطه‌وری) در برخی موارد تأثیر چندانی نداشت و این امر اهمیت بیشتر عوامل فیزیکی و شیمیایی را نسبت به روش کاربرد آن، تأکید می‌کند.

آزادسازی پتاسیم از خود نشان دادند که این امر ناشی از سطح تماس بالاتر و تسهیل تبادلات یونی در ذرات ریزتر است. پتاسیم محلول در آب بیشتر تحت تأثیر KCl و K_2SO_4 قرار گرفت، در حالی که پتاسیم استخراج شده با استات آمونیوم در حضور KOH و KCl مقادیر بالاتری داشت. این نتایج بیانگر آن است که انتخاب نوع نمک پتاسیمی می‌تواند ابزار مدیریتی مؤثری برای تنظیم سرعت و پایداری عرضه پتاسیم به گیاه باشد و بسته به

REFERENCES

- Armstrong, D. L., Griffin, K. P., & Danner, M. (1998). Potassium for agriculture. Better crops with plant food, 82(3), 1-40.
- Ginting, E. N., Anwar, S., Nugroho, B., & Rahutomo, S. (2022). Reducing potassium leaching in peat soil using potassium zeolite-based fertilizer (ZEKA). *SAINS TANAH-Journal of Soil Science and Agroclimatology*, 22(1), 244-252.
- Glisic, I. P., Milosevic, T. M., Glisic, I. S., & Milosevic, N. T. (2009). The effect of natural zeolites and organic fertilisers on the characteristics of degraded soils and yield of crops grown in Western Serbia. *Land degradation & development*, 20(1), 33-40.
- Hecl, J., & Toth, Š. (2009). Effect of fertilizers and sorbents applied to the soil on heavy metal transfer from the soil.
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D., & Grigoropoulou, H. P. (2002). Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. *Water research*, 36(11), 2784-2792.
- Jaskūnas, A., Subačius, B., & Šlinkštienė, R. (2015). Adsorption of potassium ions on natural zeolite: Kinetic and equilibrium studies. *Chemija*, 26(2).
- Johnson, R., Vishwakarma, K., Hossen, M. S., Kumar, V., Shackira, A. M., Puthur, J. T., ... & Hasanuzzaman, M. (2022). Potassium in plants: Growth regulation, signaling, and environmental stress tolerance. *Plant Physiology and Biochemistry*, 172, 56-69.
- Kaduk, J. A., & Faber, J. (1995). Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange. *Rigaku J*, 12(2), 14-34.
- Kučinskis, J., Pekarskas, J., Pranckietienė, I., Vaišvila, Z. J., & Žemaitis, A. (1999). *Agrochemija*. Kaunas: Lututė, 336.
- Lateef, A., Nazir, R., Jamil, N., Alam, S., Shah, R., Khan, M. N., & Saleem, M. (2016). Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 174-183.
- Maleki, S., Nakhzari Moghaddam, A., Sabbaghpour, S. H., Noorinia, A. A., & Sabouri, H. (2018). Effect of zeolite and potassium on some of characteristic and yield of chickpea (*Cicer arietinum* L.) In the different Irrigation management. *Iranian Journal Pulses Research*, 9(2), 114-125. (In Persian)
- Malvi, U. R. (2011). Interaction of micronutrients with major nutrients with special reference to potassium. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, 24(1).
- Moraetis, D., Papagiannidou, S., Pratikakis, A., Pentari, D., & Komnitsas, K. (2016). Effect of zeolite application on potassium release in sandy soils amended with municipal compost. *Desalination and Water Treatment*, 57(28), 13273-13284.
- Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3463-3470.
- Mumpton, F. A. (Ed.). (2018). *Mineralogy and geology of natural zeolites* (Vol. 4). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Nakhli, S. A. A., Delkash, M., Bakhshayesh, B. E., & Kazemian, H. (2017). Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(12), 464.

- Perez-Caballero, R., Gil, J., Benitez, C., & Gonzalez, J. L. (2008). The effect of adding zeolite to soils in order to improve the NK nutrition of olive trees, preliminary results. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 2(1), 321-324.
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, A. N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, 12(1), 183-189.
- Ramesh, K., & Reddy, D. D. (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. *Advances in agronomy*, 113, 219-241.
- Sharma, N., & Singh, A. (2019). A review on changes in fertilizers: from coated controlled release fertilizers (CRFs) to nanocomposites of CRFs. *International Journal of Agricultural Science Research*, 9(2), 53-74.
- Thomas, G. W. (1982). Exchangeable cations. *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 159-165.