

The Effect of Humic Acid and Na- and Ca-Zeolites on Potassium Adsorption Isotherms in a Loamy Soil

Shabnam Jalilian¹, Faranak Ranjbar^{2*}

(Received: April, 2023 Accepted: October, 2023)

Abstract

This study aimed to investigate the effect of different levels of using zeolite (0, 1, and 2% by weight) with two types of exchangeable cations (calcium and sodium) and humic acid (0 and 0.5% by weight) on potassium adsorption isotherms in a loamy soil using simple linear, Freundlich, Langmuir, and Temkin equations. The amended soils were incubated for two months with a moisture level close to the field capacity, and a temperature of 25 °C. Potassium adsorption isotherm experiments were performed using isothermal solutions with initial concentrations of 3-30 mM at a solid: solution ratio of 1:10. Potassium adsorption increased in the amended soils, especially in Na-zeolite treatments. The presence of humic acid increased the adsorption of potassium, which can be due to the increase of adsorption sites in the organo-mineral complexes formed between humic acid and clay minerals. The highest value (20.61 L kg⁻¹) of linear adsorption coefficient (K_d) was obtained in the soil amended by 2% Na-zeolite + 0.5% humic acid, and the lowest value (7.81 L kg⁻¹) was observed in 1% Ca-zeolite treatment. Parameter b_T , the heat of exchange in the Temkin equation, was 54.9 to 71.5 (J mol⁻¹). The lowest value corresponded to 2% Na-zeolite + 0.5% humic acid treatment, and the highest value was related to 1% Ca-zeolite treatment. The amount of heat of exchange in the treatments containing humic acid was lower than in the treatments containing the same amount of zeolite and without humic acid, which indicates the increased ease of potassium adsorption in the presence of this substance. The Freundlich equation showed the best fit for the data. Based on the obtained results, it is possible to recommend the simultaneous use of zeolite and humic acid to increase potassium retention in medium-textured soils.

Keywords: Cation exchange, Freundlich, Langmuir, Soil remediation

Jalilian S., and Ranjbar F. 2024. The effect of humic acid and Na- and Ca-zeolites on potassium adsorption isotherms in a loamy soil. *Applied Soil Research*, 12(3): 33-46.

1-Former MSc Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Razi University

2-Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Razi University

* Corresponding Author Email: f_ranjbar1980@yahoo.com

تأثیر اسید هیومیک و زئولیت‌های سدیمی و کلسیمی بر همدماهای جذب پتاسیم در یک خاک لومی

شبنم جلیلیان^۱، فرانک رنجبر^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۳)

(تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۸)

چکیده

این مطالعه با هدف بررسی تأثیر سطوح مختلف زئولیت (۰، ۱ و ۲ درصد جرمی) با دو نوع کاتیون تبادلی (کلسیم و سدیم) و اسید هیومیک (۰ و ۰/۵ درصد جرمی) بر همدماهای جذب پتاسیم در یک خاک لومی با استفاده از معادلات خطی ساده، فروندلیچ، لانگمویر و تمکین انجام شد. خاک‌های تیمار شده با رطوبتی نزدیک ظرفیت زراعی و دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت دو ماه در انکوباتور قرار گرفتند. آزمایش همدماهای جذب با استفاده از محلول‌هایی با دامنه غلظت اولیه پتاسیم بین ۳ تا ۳۰ میلی مولار و با نسبت ۱:۱۰ جامد به محلول انجام شد. کاربرد زئولیت‌های سدیمی و کلسیمی، جذب پتاسیم را در خاک افزایش داد و میزان این افزایش در تیمارهای حاوی زئولیت سدیمی نسبت به زئولیت کلسیمی بیشتر بود. حضور اسید هیومیک موجب افزایش جذب پتاسیم شد که احتمالاً به دلیل افزایش مکان‌های جذب در کمپلکس‌های آلی- معدنی تشکیل شده بین اسید هیومیک و کانی‌های رسی خاک می‌باشد. بیشترین مقدار K_d (۲۰/۶۱ لیتر در کیلوگرم) برای خاک تیمار شده با ۲ درصد زئولیت سدیمی + ۰/۵ درصد اسید هیومیک و کمترین مقدار (۷/۸۱ لیتر در کیلوگرم) برای تیمار ۱ درصد زئولیت کلسیمی به دست آمد. پارامتر b_T ، گرمای تبادل در معادله تمکین، در محدوده ۵۴/۹ تا ۷۱/۵ ($J mol^{-1}$) قرار داشت و کمترین مقدار مربوط به تیمار ۲ درصد زئولیت سدیمی + ۰/۵ درصد اسید هیومیک و بیشترین مقدار مربوط به تیمار ۱ درصد زئولیت کلسیمی بود. مقدار گرمای تبادل در تیمارهای حاوی اسید هیومیک نسبت به تیمارهای حاوی مقدار مشابه زئولیت و فاقد اسید هیومیک، کمتر بود که بیانگر افزایش سهولت جذب پتاسیم در حضور این ماده است. معادله فروندلیچ بهترین برازش را به همدماهای جذب نشان داد. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان کاربرد همزمان زئولیت و اسید هیومیک را برای افزایش نگهداشت پتاسیم در خاک‌های متوسط بافت، توصیه نمود.

واژه‌های کلیدی: اصلاح خاک، تبادل کاتیونی، فروندلیچ، لانگمویر

جلیلیان ش، رنجبر ف. ۱۴۰۳. تأثیر اسید هیومیک و زئولیت‌های سدیمی و کلسیمی بر همدماهای جذب پتاسیم در یک خاک لومی. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۲، شماره ۳. صفحه ۳۳-۴۶.

۱-دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی

۲-استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی (مکاتبه کننده)

* پست الکترونیک: f_ranjbar1980@yahoo.com

مقدمه

نوع کانی رسی غالب و حضور کاتیون‌های کلسیم و سدیم در خاک وابسته است. اگرچه مقدار ماده آلی در بیشتر خاک‌ها نسبت به مواد معدنی بسیار کمتر است، ولی این مقدار کم یکی از سطوح فعال و مهم در جذب یون‌ها و مولکول‌ها محسوب می‌شود. نقطه تعادل بار الکتریکی^۱ برای مواد آلی پایین و در حدود ۴ است (Strawn *et al.*, 2020). بنابراین، در مقادیر pH بالاتر از این نقطه، بار خالص سطح کلئیدهای آلی، منفی است که می‌تواند مکانی برای جذب کاتیون‌های خاک باشد. با این حال، جذب سطحی پتاسیم توسط ماده آلی از طریق تشکیل کمپلکس برون کره به دلیل شعاع آب‌پوشی بزرگ آن و تمایل بیشتر کلئیدهای آلی برای تشکیل کمپلکس‌های درون کره، به میزان کمی صورت می‌گیرد. با این حال، برخی مطالعات نشان داده‌اند که حذف ماده آلی از خاک موجب کاهش شدید مقدار و سرعت جذب پتاسیم توسط خاک می‌شود و خاک‌های با ماده آلی بیشتر، مقدار بیشتری پتاسیم جذب کردند (Wang & Huang, 2001). بنابراین، تأثیر ماده آلی بر جذب پتاسیم به نوع ماده آلی و ترکیبات آن و ارتباط ماده آلی با کانی‌های خاک بستگی دارد. بر اساس مطالعات صورت گرفته، مواد آلی با کربن و وزن مولکولی کم می‌توانند موجب کاهش جذب و افزایش رهاسازی پتاسیم در خاک شدند (Naderizadeh & Khademi, 2011). در مقابل، اسید هیومیک به عنوان یکی از اجزای مهم کلئیدی ماده آلی با کربن و وزن مولکولی بالا جذب پتاسیم و آمونیوم در خاک را افزایش داد (Zhang *et al.*, 2013). از آنجا که جذب پتاسیم در خاک به شدت به CEC وابسته است، کاربرد ترکیبات طبیعی و هدرروی این عنصر غذایی و افزایش نگهداشت آب‌سویی و هدرروی این عنصر غذایی و افزایش نگهداشت آن برای زمان طولانی‌تر در خاک‌های سبک و یا متوسط بافت مفید واقع شود. زئولیت یک ماده معدنی متشکل از کریستال‌های آلومینوسیلیکات و دارای شبکه سه بعدی و ساختار متخلخل و حاوی مولکول‌های آب و کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی است. جایگزینی Si^{4+} توسط Al^{3+} در ورقه چهاروجهی زئولیت، سبب ایجاد بار منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی و در نتیجه، افزایش جذب کاتیون‌های تبادلی به ویژه آمونیوم و پتاسیم می‌شود. از ویژگی‌های منحصر به فرد زئولیت می‌توان به ظرفیت تبادل

یکی از عوامل مؤثر در کاهش بازده محصولات کشاورزی در کشورهای در حال توسعه، کاهش حاصلخیزی خاک است. حاصلخیزی خاک به دلیل استفاده مکرر از زمین‌های کشاورزی بدون بازگرداندن کافی عناصر غذایی مصرف شده کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند با عملیات کشاورزی نامناسب مانند برداشت بقیای محصولات از زمین به منظور خوراک دام و یا سوزاندن آن‌ها، مصرف بیش از حد کودهای شیمیایی و عدم استفاده کافی و مناسب از کودهای آلی مرتبط باشد. پتاسیم از جمله عناصر غذایی با اهمیت در خاک می‌باشد که بعد از نیتروژن، بیش‌ترین مقدار جذب توسط گیاهان را به خود اختصاص می‌دهد. این عنصر علاوه بر وظایف فیزیولوژیکی بسیار مهم، فعال‌کننده حدود ۵۰ نوع آنزیم در گیاه است. این آنزیم‌ها، کاتالیزور واکنش‌های ساخت موادی هستند که نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد و کیفیت محصولات کشاورزی دارند. بنابراین از پتاسیم به عنوان عنصر کیفیت نام برده می‌شود (Wajid *et al.*, 2013). جذب، فرآیند شیمیایی مؤثر بر پویایی و سرنوشت پتاسیم در خاک است که در حد فاصل فاز جامد و محلول خاک رخ می‌دهد. اصلی‌ترین مکان‌های جذب کننده پتاسیم در فاز جامد شامل مکان‌های بین لایه‌ای، لبه‌ای و سطحی کانی‌های رسی هستند. عوامل متعددی تعادل بین پتاسیم جذب شده و پتاسیم محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهند که از جمله آن‌ها می‌توان به pH، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، ماده آلی، بافت خاک، زمان تماس و برهمکنش بین پتاسیم و سایر کاتیون‌ها در خاک اشاره کرد (Khedri *et al.*, 2017). جعفری (2018, Jafari)، علت عمده تفاوت در مقدار پتاسیم در خاک‌های مختلف را با نوع کانی‌های رسی (تحت تأثیر مواد مادری) مرتبط دانست. خاک‌های رسی، به ویژه خاک‌های حاوی کانی‌هایی با CEC بالا، توانایی فوق‌العاده‌ای در جذب پتاسیم دارند. عبدلی و همکاران (2016, Abdoli) در پژوهشی در رابطه با نقش نانورس بنتونیت در جذب و دفع پتاسیم در یک خاک گلخانه‌ای در همدان بیان کردند که خاک اصلاح شده با بنتونیت، پتاسیم بیشتری را نسبت به خاک اصلاح نشده جذب کرد. وانگ و همکاران (Wang *et al.*, 2011) نشان دادند که غلظت پتاسیم در خاک، به

1 Point of zero charge

درصد جرمی) با دو نوع کاتیون تبادلی (کلسیم و سدیم) و اسید هیومیک (۰ و ۵/۰ درصد جرمی) بر جذب پتاسیم در یک خاک متوسط بافت با استفاده از معادلات همدماهای خطی ساده، فروندلیچ، لانگمویر و تمکین انجام شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

اسید هیومیک مورد استفاده در این مطالعه از شرکت Sigma-Aldrich (کد محصول: ۵۳۶۸۰) تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش متعلق به شرکت Merck بودند. اندازه‌گیری pH با استفاده از دستگاه 86502 AZ Bench Top Water Quality Meter pH/ORP/mV - و اندازه‌گیری پتاسیم با استفاده از دستگاه فلیم فوتومتر، مدل 405 G، از شرکت فاطر الکترونیک انجام گرفت. دستگاه شیکر، مدل SM 30 C، از شرکت Edmund Bühler و دستگاه سانتیفریوژ، مدل ROTOFIX 32، از شرکت Hettich مورد استفاده قرار گرفتند.

اشباع کردن زئولیت با کلسیم و سدیم

زئولیت مورد استفاده از نوع کلینوپتیلولیت بود که از معادن استان مرکزی تهیه شد. ظرفیت تبادل کاتیونی زئولیت به روش اشباع با استات سدیم یک مولار با $8/2 =$ pH اندازه‌گیری گردید که برابر ۱۸۸ سانتی‌مول بار در کیلوگرم به دست آمد (Bower *et al.*, 1952). اشباع کردن زئولیت با کلسیم و سدیم با استفاده از روش لین و همکاران (Lin *et al.*, 2011) انجام شد. نمونه‌های ۴۰۰ گرمی از زئولیت با یک لیتر از محلول‌های کلرید کلسیم و کلرید سدیم یک مولار به طور جداگانه به مدت ۷ روز در حالت اشباع قرار داده شدند. در این مدت، زئولیت‌ها روزانه به طور متناوب در طی سه مرحله و هر مرحله به مدت ۲ ساعت (جمعاً ۶ ساعت در روز) روی دستگاه شیکر دورانی با ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس، زئولیت‌های اشباع شده چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا زمانی که مقدار کلرید قابل تشخیص با نیترات نقره، صفر شد. در نهایت، نمونه‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آن خشک شدند (Lin *et al.*, 2011).

کاتیونی بالا (بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی مول بار در کیلوگرم)، توانایی جذب انتخابی کاتیون‌ها و جلوگیری از آبشویی عناصر غذایی به‌ویژه در خاک‌های سبک بافت اشاره کرد (Ramesh & Reddy, 2011). این ویژگی‌ها به همراه فراوانی و قابلیت دسترسی و ارزش اقتصادی منجر به کاربرد گسترده زئولیت به عنوان بهبود دهنده و حاصلخیزکننده خاک‌های کشاورزی شده است. حساب‌الله و همکاران (Hasbullah *et al.*, 2014) گزارش کردند که کاربرد زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت موجب کاهش میزان مصرف کودهای پتاسیم، فسفر و نیتروژن شد.

جذب پتاسیم در خاک بسیار پیچیده است و نمی‌توان تنها به وسیله یک واکنش ساده آن را توضیح داد. رویکردهای مختلفی برای ارزیابی نیازهای مواد مغذی خاک برای رشد بهینه گیاهان استفاده می‌شوند که از میان آن‌ها، مدل‌های همدماهای جذب به عنوان دقیق‌ترین و بهترین روش به اثبات رسیده‌اند (Samadi, 2006). رفتارهای جذبی عناصر غذایی در خاک و در دسترس بودن آن برای گیاه با معادلات مختلفی مانند فروندلیچ، لانگمویر و تمکین توصیف شده‌اند. جذب پتاسیم در خاک توسط مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همدماهای جذب، جذب یون‌ها و مولکول‌ها روی سطح جاذب را به صورت کمی و به عنوان تابعی از غلظت تعادلی آن ماده در فاز محلول در دمای ثابت توصیف می‌کنند و ابزار مناسبی برای ارزیابی ظرفیت و قدرت نگهداشت عناصر در واحد سطح می‌باشند (Limousin *et al.*, 2007). آزمایش‌های همدماهای جذب در خاک با هدف بررسی تثبیت، پویایی و تحرک عناصر انجام می‌شوند. آگاهی در مورد ظرفیت جذب پتاسیم در خاک و تعادل بین فازهای محلول و تبادلی خاک برای ارائه توصیه‌های دقیق کودی و پیش‌بینی سرنوشت کودهای پتاسیم اضافه شده به خاک ضروری است. آبشویی و هدرروی پتاسیم یکی از عوامل کاهش حاصلخیزی خاک و افت عملکرد گیاه در خاک‌های دارای ظرفیت تبادل کاتیونی پایین و یا متوسط محسوب می‌شود. افزایش کارایی مصرف کودهای پتاسیمی از طریق افزایش نگهداشت پتاسیم در این خاک‌ها با استفاده از روش‌های مقرون به صرفه و یا دوست‌دار محیط زیست باید مورد توجه قرار داشته باشد. این مطالعه با هدف بررسی تأثیر کاربرد سطوح مختلف زئولیت (۰، ۱ و ۲

عصاره‌گیری شد. عصاره‌های هر مرحله در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری شدند و در نهایت، بالن با استات آمونیوم به حجم رسانده شد. کلسیم و منیزیم به روش کمپلکس‌سنجی و سدیم و پتاسیم با استفاده از فلیم فوتومتر اندازه‌گیری شدند. مقدار کاتیون‌های محلول در عصاره آب مقطر از مقدار آن‌ها در عصاره استات آمونیوم کسر شد تا مقدار کاتیون‌های تبدالی به دست آمد. مجموع کاتیون‌های تبدالی به عنوان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌های شاهد و تیمار شده در نظر گرفته شد (Rowell, 1994). به منظور تصحیح اثر انحلال آهک به این صورت عمل شد: معادل آهک موجود در ۵ گرم خاک، کربنات کلسیم خالص وزن شد و در سه مرحله متوالی در تعادل با ۳۳ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ مولار قرار گرفت. سپس، مقدار کلسیم در این عصاره از مقدار کلسیم تبدالی همه خاک‌ها کسر شد.

همدماهای جذب

محلول‌های همدمما (۱ ± ۲۵ درجه سلسیوس) با استفاده از نمک‌های کلرید پتاسیم و کلرید کلسیم تهیه شدند. این محلول‌ها حاوی غلظت‌های ۳، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۲۷ و ۳۰ میلی‌اکیوالان در لیتر پتاسیم بودند. غلظت کلسیم به عنوان کاتیون همراه به ترتیب ۱۸، ۱۶، ۱۲، ۸، ۴، ۲ و ۰ میلی‌اکی‌والان در لیتر در نظر گرفته شد. در نتیجه، قدرت یونی آن‌ها، ثابت و برابر ۳۰ میلی‌مولار بود. به هر نمونه ۲ گرمی از خاک‌های شاهد و تیمار شده، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های مذکور اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت یک ساعت، تکان داده شدند و پس از گذشت ۲۲ ساعت، مجدداً یک ساعت تکان داده شدند. زمان بهینه تعادل بر اساس آزمایش سینتیک پیش از انجام آزمایش همدماهای جذب به دست آمد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۵ دقیقه با ۳۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. غلظت تعادلی پتاسیم در عصاره‌های به دست آمده با استفاده از دستگاه فلیم فوتومتر اندازه‌گیری شد.

مقدار پتاسیم جذب شده از تفاضل غلظت اولیه و غلظت تعادلی پتاسیم در محلول با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/S \quad (1)$$

Q_e مقدار پتاسیم جذب شده (mmol kg^{-1})، C_0 غلظت پتاسیم اولیه (mmol L^{-1})، C_e غلظت پتاسیم تعادلی در

تهیه نمونه خاک و آماده سازی تیمارها

نمونه خاک مرکب از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری یک زمین کشاورزی به روش تصادفی برداشته شد. پس از انتقال نمونه به آزمایشگاه، به مدت ۴۸ ساعت، هواخشک و سپس، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های اولیه خاک مورد مطالعه شامل بافت به روش هیدرومتر، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش تیتراسیون برگشتی و ماده آلی به روش هضم تر با دی کرومات تعیین شدند. نمونه خاک به ۱۸ زیرنمونه ۴۰۰ گرمی تقسیم شد که ۱۶ زیرنمونه، تیمارهای آزمایش را با دو تکرار تشکیل دادند و ۲ زیرنمونه نیز به عنوان شاهد (بدون افزودن اصلاح کننده) در نظر گرفته شدند. زئولیت‌های اشباع شده با کلسیم و سدیم به طور جداگانه به میزان ۱ و ۲ درصد جرمی (به ترتیب ۴ و ۸ گرم) به هر نمونه ۴۰۰ گرمی خاک اضافه شدند. برای هر تیمار حاوی زئولیت نیز دو سطح کاربرد اسید هیومیک (۰ و ۰/۵ درصد جرمی) در نظر گرفته شد. به این ترتیب، ۲ زیر نمونه حاوی ۱ درصد جرمی زئولیت کلسیمی (Ca-Z 1%)، ۲ زیر نمونه حاوی ۱ درصد جرمی زئولیت کلسیمی + ۰/۵ درصد جرمی اسید هیومیک (Ca-Z + 0.5% HA) 1%)، ۲ زیرنمونه حاوی ۲ درصد جرمی زئولیت کلسیمی (Ca-Z 2%)، ۲ زیرنمونه حاوی ۲ درصد جرمی زئولیت کلسیمی + ۰/۵ درصد جرمی اسید هیومیک (Ca-Z 2% + 0.5% HA)، ۲ زیرنمونه حاوی ۱ درصد جرمی سدیمی (Na-Z 1%)، ۲ زیرنمونه حاوی ۱ درصد جرمی زئولیت سدیمی + ۰/۵ درصد جرمی اسید هیومیک (Na-Z + 0.5% HA) 1%)، ۲ زیرنمونه حاوی ۲ درصد جرمی زئولیت سدیمی (Na-Z 2%) و ۲ زیرنمونه حاوی ۲ درصد جرمی زئولیت سدیمی + ۰/۵ درصد جرمی اسید هیومیک (Na-Z + 0.5% HA) 2%) بودند. نمونه‌های شاهد و تیمار شده با رطوبتی نزدیک ظرفیت زراعی و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت دوماه در انکوباتور قرار گرفتند. پس از دوره انکوباسیون، خاک‌ها هوا خشک شدند و pH هدایت الکتریکی (EC)، پتاسیم محلول و کاتیون‌های تبدالی در آن‌ها اندازه‌گیری شدند. برای تعیین EC، pH و کاتیون‌های محلول از عصاره ۱ به ۲/۵ خاک به آب مقطر استفاده شد. برای اندازه‌گیری کاتیون‌های تبدالی (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم)، ۵ گرم خاک در سه مرحله متوالی با ۳۳ میلی‌لیتر استات آمونیوم یک مولار خنثی

فاز محلول (mmol L^{-1})، V حجم محلول (mL) و S جرم خاک (g) هستند.

معادلات همدماهای جذب مورد استفاده شامل خطی ساده (۲)، فروندلیچ (۳) (Freundlich, 1906)، لانگمویر (۴) (Langmuir, 1916) و تمکین (۵) (Tempkin and Pyzhev, 1940) بودند:

$$Q_e = K_d C_e \quad (2)$$

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3)$$

$$C_e/Q_e = C_e/Q_{\max} + 1/K_L Q_{\max} \quad (4)$$

$$Q_e = B \ln C_e + B \ln K_T \quad (5)$$

Q_e مقدار پتاسیم جذب شده در واحد جرم خاک (mmol kg^{-1})، C_e غلظت تعادلی پتاسیم (mmol L^{-1})، K_d شیب معادله خطی ساده است و ضریب جذب خطی پتاسیم (L kg^{-1}) نامیده می‌شود، n و K_f ثابت‌های معادله فروندلیچ، Q_{\max} بیشترین ظرفیت جذب (mmol kg^{-1})، K_L ثابت لانگمویر، K_T ثابت تعادلی تمکین و B ثابت مربوط به گرمای تبادل است که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$B = RT/b_T \quad (6)$$

که در آن، R ثابت گاز جهانی با مقدار $8.314 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1}$ ، T دمای مطلق ($^\circ\text{K}$) و b_T گرمای تبادل (J mol^{-1}) است.

ضریب تعیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) برازش معادلات همدماهای جذب به داده‌های آزمایشگاهی به ترتیب بر اساس روابط زیر محاسبه شدند:

$$R^2 = [n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]^2 / [(n\sum x^2 - (\sum x)^2)(n\sum y^2 - (\sum y)^2)] \quad (7)$$

$$SE = [\sum (y - y^*)^2 / (n - 2)]^{0.5} \quad (8)$$

که x مقدار داده‌های محور افقی است، y و y^* به ترتیب، مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده برای داده‌های محور عمودی در هر معادله را نشان می‌دهند و n تعداد داده مورد بررسی می‌باشد.

کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده (E_K) در هر نقطه از همدماهای جذب بر اساس رابطه زیر به دست آمد:

$$E_K = Q_e / \text{CEC} \quad (9)$$

که در آن، Q_e مقدار پتاسیم جذب شده بر حسب سانتی-مول بار در کیلوگرم است.

نسبت به شاهد، کاهش و مقدار پتاسیم تبادلی افزایش پیدا کرد.

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه واریانس داده‌ها بر اساس طرح کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن و با استفاده از نرم افزار SAS انجام گرفت. لازم به ذکر است جداول تجزیه واریانس در متن ارائه نشده‌اند، اما معنی‌دار بودن یا نبودن اثر تیمارها گزارش شده است.

نتایج و بحث

ویژگی‌های شیمیایی خاک‌های شاهد و تیمار شده

خاک شاهد از نوع آهکی (۲۷ درصد کربنات کلسیم معادل) با مقدار کربن آلی برابر ۱.۴۱ درصد و دارای کلاس بافتی لوم بود. ویژگی‌های شیمیایی اندازه‌گیری شده در خاک‌های شاهد و تیمار شده پس از دو ماه انکوباسیون در جدول ۱ ارائه شده است. کلسیم و سپس، منیزیم، کاتیون‌های غالب در فاز تبادلی خاک شاهد بودند و مقدار پتاسیم تبادلی آن برابر ۰.۴۹ سانتی مول بار در کیلوگرم (معادل ۱۹۱ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود.

مقادیر pH در خاک‌های تیمار شده تفاوت معنی‌داری با خاک شاهد نداشتند ($p > 0.05$). افزایش اندک pH در خاک‌های تیمار شده با زئولیت سدیمی می‌تواند به دلیل هیدرولیز قلیایی ناشی از ورود سدیم به خاک باشد. به طور کلی، با توجه به ظرفیت بافری بالای خاک مورد مطالعه به دلیل ماهیت آهکی و وجود ۱/۴۱ درصد کربن آلی، عدم تغییر قابل توجه pH در خاک‌های تیمار شده دور از انتظار نبود (Sparks, 2003). اثر تیمار بر مقدار EC خاک، معنی‌دار بود ($p \leq 0.01$) و بیشترین مقدار برای تیمار Na-Z 2% به دست آمد. با این حال، به دلیل تخلیه شدن فاز محلول زئولیت‌ها با استفاده از مخلوط آب و اتانول در انتهای مراحل اشباع‌سازی، افزودن آن‌ها به خاک با ایجاد مشکل شوری همراه نبود. مقادیر پتاسیم محلول در خاک‌های شاهد و تیمار شده تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نداشتند. با توجه به نتایج می‌توان گفت که به دلیل ورود بخشی از پتاسیم محلول به فاز تبادلی، مقدار پتاسیم محلول در خاک‌های تیمار شده

کلسیم در خاک‌های تیمار شده نیز کاتیون غالب در فاز تبادلی بود و مقدار آن نسبت به خاک شاهد به طور معنی-داری افزایش پیدا کرد، در حالی که اثر تیمار بر مقدار

زئولیت مورد استفاده در این مطالعه از نوع زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با CEC برابر ۱۸۸ سانتی مول بار در کیلوگرم بود. اسید هیومیک یکی از اجزای هومیک ماده آلی خاک است که ظرفیت تبادل کاتیونی آن می تواند بین ۲۰۰ تا ۶۰۰ سانتی مول بار در کیلوگرم متغیر باشد (Harada & Inoko, 1975). با توجه به اینکه pH خاک مورد مطالعه بیشتر از ۴ بود، تفکیک گروه های عاملی کربوکسیلی و فنولی منجر به ایجاد بار منفی وابسته به pH و افزایش CEC شد (Strawn *et al.*, 2020). به دلیل سطح ویژه و چگالی بار سطحی زیاد اسید هیومیک، حضور مقدار کم آن در خاک می تواند افزایش قابل توجهی در CEC ایجاد نماید.

منیزیم تبدالی، معنی دار نبود ($p > 0.05$) (جدول ۱). بیشترین افزایش کلسیم تبدالی در تیمار $Ca-Z + 2\%$ HA 0.5% مشاهده شد. سدیم تبدالی در تیمارهای حاوی زئولیت سدیمی به طور معنی داری افزایش پیدا کرد و بیشترین میزان این افزایش مربوط به تیمار $Na-Z + 2\%$ HA 0.5% بود. با این حال، افزایش سدیم تبدالی در تیمارهای حاوی زئولیت سدیمی به اندازه ای نبود که منجر به سدیمی شدن خاک شود. اثر تیمار بر ظرفیت تبادل کاتیونی، معنی دار بود ($p \leq 0.01$) و مقدار این پارامتر در خاک های تیمار شده نسبت به شاهد در دامنه ۶/۲-۱/۵ واحد افزایش پیدا کرد. کمترین و بیشترین میزان افزایش CEC به ترتیب مربوط به تیمارهای $Ca-Z + 1\%$ و $Na-Z + 2\%$ HA 0.5% بود. همانطور که پیش از این اشاره شد،

جدول ۱- ویژگی های شیمیایی خاک های شاهد و تیمار شده با زئولیت های کلسیمی و سدیمی با و بدون اسید هیومیک

Table 1- Chemical characteristics of control and Ca- and Na-zeolite amended soils with and without humic acid (HA)

Treatments	pH	EC dS m ⁻¹	K ⁺ mmol L ⁻¹	Ex. cation (cmol _c kg ⁻¹)				CEC
				Ex. K	Ex. Ca	Ex. Mg	Ex. Na	
Control	7.18	0.292	0.142	0.49	12.4	1.9	0.22	15.0
	a	e	a	a	d	a	c	d
1% Ca-Z	7.18	0.346	0.080	0.53	14.0	1.8	0.16	16.5
	a	bcd	bc	a	c	a	c	c
1% Ca-Z + 0.5% HA	7.15	0.300	0.096	0.60	16.4	1.9	0.26	19.2
	a	e	b	a	b	a	c	b
2% Ca-Z	7.18	0.359	0.078	0.50	16.0	1.6	0.18	18.3
	a	ab	bc	a	b	a	c	b
2% Ca-Z + 0.5% HA	7.16	0.341	0.086	0.56	17.8	2.4	0.23	21.0
	a	cd	bc	a	a	a	c	a
1% Na-Z	7.32	0.350	0.088	0.53	13.0	1.9	1.31	16.7
	a	bc	bc	a	cd	a	b	c
1% Na-Z + 0.5% HA	7.29	0.301	0.078	0.52	15.4	2.0	1.31	19.2
	a	e	bc	a	b	a	b	b
2% Na-Z	7.34	0.367	0.080	0.56	13.5	2.1	2.26	18.4
	a	a	bc	a	cd	a	a	b
2% Na-Z + 0.5% HA	7.30	0.333	0.072	0.55	16.0	2.3	2.38	21.2
	a	d	c	a	b	a	a	a

حروف نامشابه در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی دار بر اساس آزمون چند دامنه ای دانکن ($p \leq 0.05$) هستند

Dissimilar letters in each column indicate a significant difference according to Duncan's multiple range test ($p \leq 0.05$)

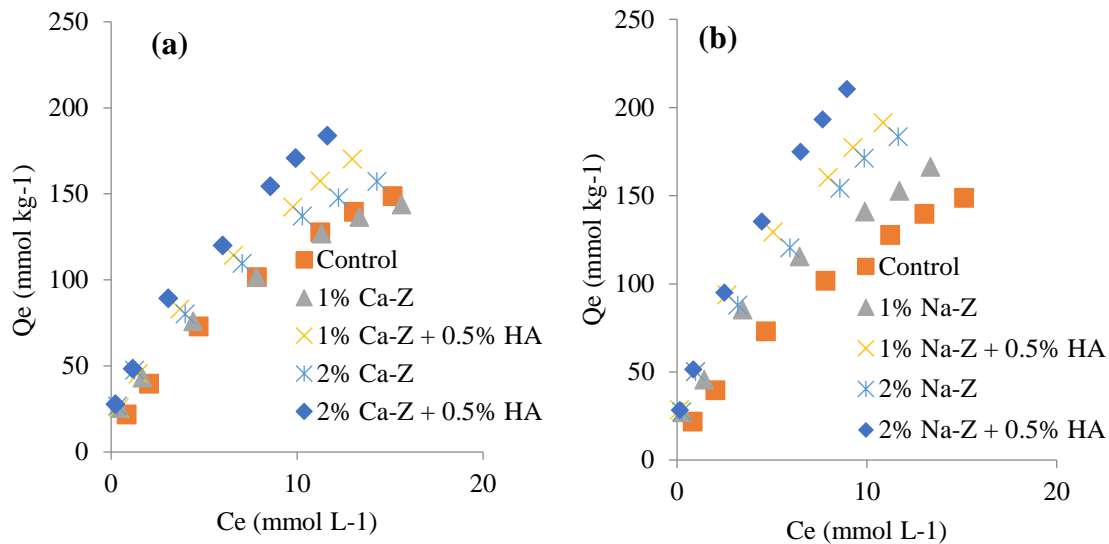
مقدار پتاسیم جذب شده در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۳۰ میلی مولار) از ۱۴۳/۹ تا ۲۱۰/۴ میلی مول در کیلوگرم متغیر بود که کمترین مقدار در تیمار $Ca-Z + 1\%$ و بیشترین مقدار در تیمار $Na-Z + 0.5\%$ HA 2% به دست آمد. نتایج نشان داد که جذب پتاسیم در خاک های تیمار شده تحت تأثیر CEC و کسر اکیوالانی کلسیم تبدالی قرار داشت. تیمارهای حاوی زئولیت کلسیمی و

همدماهای جذب پتاسیم

همدماهای جذب پتاسیم در خاک های شاهد و تیمار شده با زئولیت های کلسیمی با و بدون اسید هیومیک در شکل ۱(a) نشان داده شده است. جذب پتاسیم در پایین ترین غلظت اولیه پتاسیم (۳ میلی مولار) در دامنه ۲۱/۸ میلی - مول در کیلوگرم در خاک شاهد تا ۲۸/۴ میلی مول در کیلوگرم در تیمار $Na-Z + 0.5\%$ HA 2% قرار داشت.

بود. مقایسه اشکال ۱(a) و ۱(b) نشان می‌دهد که جذب پتاسیم در حضور زئولیت‌های سدیمی بیشتر از زئولیت‌های کلسیمی بود که ناشی از سهولت جایگزینی سدیم تبادل‌ی نسبت به کلسیم تبادل‌ی توسط پتاسیم می‌باشد. نمودارهای همدماهای جذب نشان می‌دهند که مقدار جذب پتاسیم در خاک‌ها با افزایش غلظت اولیه پتاسیم، افزایش پیدا کرد. همدماهای جذب پتاسیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده، غیر خطی و L شکل بودند. چنین رفتار جذبی را می‌توان با تمایل بالای جاذب برای جذب شونده در غلظت‌های پایین توضیح داد که با افزایش غلظت، کاهش می‌یابد. در این حالت، جذب پتاسیم با افزایش غلظت اولیه، افزایش پیدا می‌کند، در حالی که از شدت جذب کاسته می‌شود. همدماهای جذب پتاسیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد: ۱) بخش اول که مربوط به مکان‌های با قدرت جذب متوسط و بالا است. در این بخش، پتاسیم غیر هیدراته توسط لبه‌ها و موقعیت‌های بین لایه‌ای جذب می‌شود و با غلظت‌های کم پتاسیم در محلول خاک در تعادل است و ۲) بخش دوم که مربوط به مکان‌های با قدرت جذب کم است و به موقعیت‌هایی اشاره دارد که پتاسیم هیدراته روی سطوح خارجی کانی‌های رسی جذب می‌شود و با غلظت‌های بالای پتاسیم در محلول خاک در تعادل می‌باشد. بخش اول می‌تواند به دلیل حضور ایلیت در ترکیب کانی‌های رسی خاک باشد، در حالی که بخش دوم عمدتاً توسط رس‌های ۲:۱ غیر تثبیت کننده (اسمکتایت‌ها) رخ می‌دهد (Sparks, 2003). جلالی و همکاران (Jalali et al., 2020) بیان کردند مقدار پتاسیم جذب شده در فاز تبادل‌ی نمونه خاک‌های مورد مطالعه با افزایش غلظت پتاسیم محلول، افزایش یافت و همدماهای جذب پتاسیم در سیستم‌های تبادل‌ی K-Ca و K-Na به شکل L بودند. به عبارت دیگر، شیب همدماهای جذب (Ka) با افزایش غلظت اولیه پتاسیم محلول به دلیل کاهش تعداد مکان‌های جذب، کاهش یافت.

زئولیت سدیمی به ترتیب دارای بیشترین و کمترین کسر اکیوالانی کلسیم تبادل‌ی بودند. در عین حال، بیشترین مقادیر CEC مربوط به تیمارهای حاوی اسید هیومیک بود (جدول ۱). بنابراین، بیشترین میزان جذب پتاسیم، در تیمار حاوی اسید هیومیک با کمترین کسر اکیوالانی کلسیم تبادل‌ی (2% Na-Z + 0.5% HA) به دست آمد. ماده آلی، به ویژه ترکیبات هومیکی، در ترکیب با کانی‌های خاک، کمپلکس‌های آلی- معدنی تشکیل می‌دهد و این پیوند می‌تواند موجب تغییر ویژگی‌های سطح کانی و افزایش تعداد مکان‌های جذب کاتیون‌ها شود (Dumat et al., 2000). ژنگ و همکاران (Zhang et al., 2013)، افزایش جذب پتاسیم و آمونیوم توسط کانی‌های رسی در حضور اسید هیومیک را به افزایش مکان‌های جذب در اثر تشکیل کمپلکس‌های آلی- معدنی مرتبط دانستند. بنابراین، احتمالاً افزایش فرآیند هومیکی شدن ماده آلی و افزایش مقدار اسید هیومیک می‌تواند در افزایش جذب پتاسیم در خاک مؤثر باشد. در مقابل، مطالعات نشان داده‌اند که مواد آلی محلول با وزن مولکولی کم مانند اسید مالیک، اسید سیتریک و اسید اگزالیک با افزایش انحلال کانی‌های حاوی پتاسیم موجب افزایش غلظت پتاسیم در فاز محلول و افزایش خطر آبخوبی و هدرروی آن از خاک به ویژه خاک‌های سبک بافت و یا متوسط بافت می‌شوند (Lindroos et al., 2003; Naderizadeh & Khademi, 2011). بنابراین، نفش ماده آلی در جذب پتاسیم، یک نفش دوگانه است. پونیا و نیدرباده (Poonia & Niederbudde, 1990) با حذف مواد آلی خاک با استفاده از پراکسید هیدروژن، نقش دوگانه ماده آلی را در تبادل پتاسیم در مقابل کلسیم، یعنی افزایش چگالی بار سطحی که باعث کاهش جذب پتاسیم شد و افزایش نسبت سطوح داخلی به خارجی به دلیل تشکیل کلئیدهای آلی- معدنی که باعث افزایش جذب پتاسیم گردید را گزارش کردند. شکل ۱(b) نشان می‌دهد که جذب پتاسیم با کاربرد زئولیت سدیمی و اسید هیومیک افزایش یافت و بیشترین افزایش مربوط به تیمار 2% Na-Z + 0.5% HA



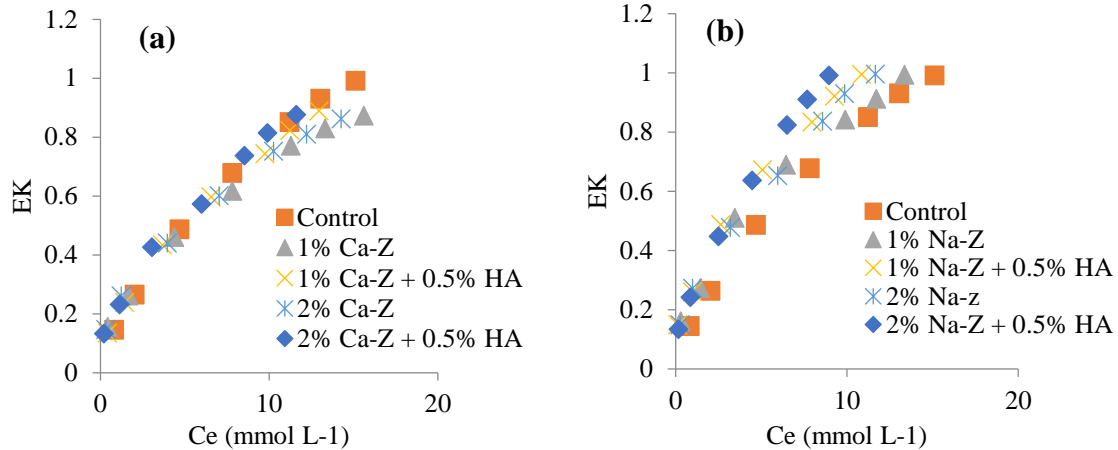
شکل ۱- همدماهای جذب پتاسیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده با زئولیت کلسیمی (a) و زئولیت سدیمی (b) با و بدون اسید هیومیک

Figure 1. Potassium adsorption isotherms in control and soils amended by Ca-zeolite (a) and Na-zeolite (b) with and without the presence of humic acid (HA)

سهولت جایگزینی توسط پتاسیم مرتبط دانست. در واقع، افزایش مقدار پتاسیم جذب شده در این تیمارها به اندازه‌ای نبوده است که تمام مکان‌های تبادلی را اشغال نماید. به همین دلیل، پارامتر E_K در تیمارهای حاوی زئولیت-های کلسیمی نسبت به شاهد کاهش پیدا کرد. با این حال، با افزایش غلظت اولیه پتاسیم محلول، امکان رقابت آن با سایر کاتیون‌های تبادلی افزایش پیدا کرد؛ به طوری-که در غلظت اولیه ۳۰ میلی‌مولار، بیش از ۸۰ درصد مکان‌های تبادلی خاک‌های تیمار شده با زئولیت کلسیمی توسط پتاسیم اشغال شدند. لازم به ذکر است با توجه به غیر خطی بودن همدماهای جذب پتاسیم در این مطالعه، احتمالاً بخشی از پتاسیم به صورت اختصاصی و در مکان‌های بین لایه‌ای رس‌های تثبیت کننده خاک، جذب شده است، در حالی که در محاسبه E_K ، تمام پتاسیم جذب شده به عنوان پتاسیم تبادلی در نظر گرفته شده است. این موضوع می‌تواند کاهش تفاوت بین تیمارها در شکل ۲ نسبت به شکل ۱ را توجیه نماید. هرچند می‌توان این موضوع را تا حدی به تفاوت در مقیاس عددی پارامترهای محور عمودی نیز مربوط دانست. لازم به ذکر است با توجه به نحوه محاسبه E_K ، مقادیر به دست آمده برای این پارامتر احتمالاً از مقادیر واقعی آن، بیشتر است. بنابراین، به منظور برآورد دقیق‌تر E_K در خاک‌های حاوی رس‌های تثبیت کننده پتاسیم، بهتر است آزمایش‌ها با

شکل ۲ تغییرات کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده (E_K) را به عنوان تابعی از غلظت تعادلی پتاسیم نشان می‌دهد. کسر اکیوالانی پتاسیم تبادلی در غلظت‌های اولیه پتاسیم با شیب بیشتری افزایش پیدا کرد و سپس، تغییرات آن با شیب ملایم‌تری صورت گرفت. مقدار این پارامتر در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم (۳۰ میلی‌مولار) برای خاک-های شاهد و تیمار شده با زئولیت سدیمی با و بدون حضور اسید هیومیک به ۱ رسید. کسر اکیوالانی پتاسیم در هیچکدام از خاک‌های تیمار شده با زئولیت کلسیمی در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم به ۱ نرسید و در دامنه ۰/۸۶-۰/۸۹ متغیر بود. این نشان می‌دهد که حتی در شرایط کاربرد غلظت بالایی از پتاسیم محلول (در این مطالعه، ۳۰ میلی‌مولار)، چنانچه میزان کلسیم تبادلی در خاک از یک آستانه (در این مطالعه، ۱۴ سانتی‌مول بار در کیلوگرم) بیشتر شود، امکان جایگزینی کامل آن وجود ندارد. مقایسه اشکال (a) ۱ و (a) ۲ نشان می‌دهد با آنکه مقدار پتاسیم جذب شده در تیمارهای 1% Ca-Z + 0.5% HA، 2% Ca-Z + 0.5% HA و 2% Ca-Z بیشتر از شاهد بود، اما E_K در آن‌ها کمتر از شاهد به دست آمد. از یک سو، می‌توان گفت افزایش جذب پتاسیم در این تیمارها به دلیل افزایش CEC نسبت به شاهد رخ داده است. از سوی دیگر، کاهش E_K در آن‌ها نسبت به شاهد را می‌توان به حضور مقدار بیشتر کلسیم در فاز تبادلی و کاهش

است، غلظت تعادلی پتاسیم در فاز محلول در خاک‌های تیمار شده نسبت به شاهد کمتر است. بنابراین، می‌توان گفت کاربرد زئولیت به همراه اسید هیومیک می‌تواند پتانسیل هدرروی پتاسیم از خاک را کاهش دهد.



شکل ۲- کسر اکیوالانی پتاسیم جذب شده در خاک‌های شاهد و تیمار شده با زئولیت کلسیمی (a) و زئولیت سدیمی (b) با و بدون اسید هیومیک

Figure 2. Equivalent fraction of potassium (E_K) adsorbed in control and soils amended by Ca-zeolite (a) and Na-zeolite (b) with and without the presence of humic acid (HA)

1% Ca-Z نسبت به شاهد افزایش یافته است. زئولیت با افزایش بار منفی، ظرفیت بیشتری برای جذب کاتیون فراهم می‌کند و سبب افزایش جذب پتاسیم در خاک و کاهش تحرک و هدرروی آن می‌شود. عبدلی و همکاران (Abdoli *et al.*, 2016)، افزایش جذب پتاسیم در خاک تیمار شده با نانورس بنتونیت را به ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه و تراکم بار سطحی زیاد بنتونیت مرتبط دانستند. رنجبر و جلالی (Ranjbar & Jalali, 2016) با بررسی جذب سدیم توسط جاذب‌های معدنی شامل کائولینیت، بنتونیت و زئولیت گزارش دادند که زئولیت با بیشترین CEC، بیشترین مقدار جذب سدیم را به خود اختصاص داد. اما نتایج این مطالعه نشان داد که نوع کاتیون تبادلی غالب نیز عامل مهمی در میزان جذب پتاسیم توسط زئولیت محسوب می‌شود؛ به طوری که جذب پتاسیم در تیمارهای حاوی زئولیت سدیمی بیشتر از زئولیت کلسیمی بود. مقدار K_d در تیمارهای حاوی اسید هیومیک نسبت به تیمارهای فاقد این ماده، بیشتر بود که بیانگر تأثیر مثبت اسید هیومیک بر جذب پتاسیم می‌باشد.

استفاده از استات آمونیوم ۱ مولار انجام شود و مقدار پتاسیم واجذب شده به عنوان پتاسیم تبادلی در محاسبه این پارامتر مورد استفاده قرار گیرد. نکته قابل توجه در شکل ۲ این است که در تمام نقاط از جمله نقطه‌ای که کسر اکیوالانی پتاسیم تبادلی برابر یک

برازش معادلات تجربی به همدماهای جذب پتاسیم پارامترهای معادلات خطی ساده، فروندلیچ، لانگمویر و تمکین و مقادیر ضریب تعیین و خطای استاندارد به دست آمده از برازش آن‌ها به داده‌های آزمایشگاهی همدماهای جذب پتاسیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده به ترتیب در جدول ۲ و جدول ۳ ارائه شده‌اند. ضریب جذب خطی پتاسیم (K_d) در خاک شاهد برابر ۸/۸۸ لیتر در کیلوگرم بود و در خاک‌های تیمار شده در دامنه ۲۰/۶۱-۷/۸۱ لیتر در کیلوگرم قرار داشت. بیشترین مقدار K_d مربوط به خاک تیمار شده با 2% Na-Z + 0.5% HA بود و کمترین مقدار برای تیمار 1% Ca-Z به دست آمد. با آنکه نمای کلی همدماهای جذب پتاسیم در تیمارهای مورد مطالعه، غیر خطی و L شکل بود، اما روند جذب پتاسیم در غلظت‌های پایین پتاسیم محلول به صورت خطی بود. بنابراین، معادله خطی ساده نیز به داده‌ها برازش شد تا مشخص شود به چه میزان می‌تواند در توصیف بخش خطی روند جذب پتاسیم موفق باشد. بر اساس مقادیر K_d می‌توان گفت که جذب پتاسیم در خاک‌های تیمار شده بجز تیمار

جدول ۲- پارامترهای معادلات خطی ساده، فروندلیچ، لانگمویر و تمکین برازش شده به همدماهای جذب پتاسیم

Table 2. Parameters of simple linear, Freundlich, Langmuir, and Temkin equations fitted to potassium isotherm data

Treatments	Simple linear	Freundlich		Langmuir		Temkin		
	K_d L kg ⁻¹	K_f	n	K_L L mmol ⁻¹	Q_{max} mmol kg ⁻¹	K_T	B	b_T J mol ⁻¹
Control	8.88 de	25.06 g	1.49 d	0.10 c	250 b	1.47 h	44.92 a	55.15 e
1% Ca-Z	7.81 e	36.22 f	1.98 b	0.19 abc	200 c	3.07 f	34.67 f	71.46 a
1% Ca-Z + 0.5% HA	11.27 c	39.54 e	1.77 c	0.17 bc	250 b	2.80 g	42.99 ab	57.63 d
2% Ca-Z	9.22 de	43.75 d	2.10 ab	0.25 ab	200 c	4.23 e	35.24 ef	70.30 a
2% Ca-Z + 0.5% HA	13.54 b	52.48 c	2.04 ab	0.25 ab	250 b	5.14 c	39.94 c	62.03 c
1% Na-Z	10.28 cd	45.18 d	2.04 ab	0.21 abc	250 b	4.23 e	37.28 de	66.46 b
1% Na-Z + 0.5% HA	14.78 b	62.37 b	2.24 a	0.33 a	250 b	8.34 a	37.60 d	65.89 b
2% Na-Z	13.46 b	51.88 c	2.00 b	0.27 ab	250 b	4.82 d	40.80 bc	60.72 c
2% Na-Z + 0.5% HA	20.61 a	64.86 a	1.97 b	0.25 ab	333 a	6.56 b	45.16 a	54.86 e

حروف نامشابه در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن ($p \leq 0.05$) هستند

Dissimilar letters in each column indicate a significant difference according to Duncan's multiple range test ($p \leq 0.05$)

ثابت‌های K_f و n در معادله فروندلیچ به ترتیب با کمیت جذب و انرژی جذب مرتبط هستند. مقدار زیاد K_f بیان‌کننده جذب بیشتر کاتیون در مکان‌های تبادلی و کاهش غلظت آن در فاز محلول است. در مقابل، مقدار کم K_f نشان دهنده کم بودن ظرفیت جذب در غلظت‌های پایین پتاسیم می‌باشد (Kassa *et al.*, 2019). کمترین و بیشترین مقدار این پارامتر به ترتیب برای خاک شاهد و تیمار 2% Na-Z + 0.5% HA به دست آمد. پارامتر K_f بر خلاف پارامتر K_d ، کاهش جذب پتاسیم در تیمار 1% CaZ نسبت به شاهد را نشان نداد. پارامتر n در دامنه ۱/۴۹ تا ۲/۲۴ قرار داشت و کمترین و بیشترین مقدار به ترتیب مربوط به خاک شاهد و تیمار 1% Na-Z + 0.5% HA بود. هرچه مقدار n از ۱ بزرگتر باشد، بیانگر شدت جذب و ناهمگنی سطح جاذب است (Haghseresht & Lu, 1998). مقدار n در خاک‌های شاهد و تیمار شده بزرگتر ۱ بود (جدول ۲) که بیانگر ناهمگنی سطوح جذب‌کننده پتاسیم می‌باشد. بر این اساس، بیشترین انرژی جذب و ناهمگنی سطوح جاذب مربوط به تیمارهای حاوی زئولیت سدیمی بود. سدیم به دلیل داشتن شعاع هیدراته بزرگتر با نیروی کمتری جذب خاک می‌شود و از این رو، پتاسیم آسان‌تر می‌تواند جایگزین آن در مکان‌های تبادلی گردد.

به طور کلی، ترجیح در جذب عناصر را می‌توان به خواص آن‌ها از جمله ظرفیت، شعاع هیدراته، شعاع یونی و ثابت هیدرولیز و همچنین، ویژگی‌های خاک مانند نوع کانی-های رسی و نوع و تعداد مکان‌های جذب آن‌ها مرتبط دانست (Shaheen *et al.*, 2013; Strawn *et al.*, 2020). مطالعات متعددی وجود دارند که ترجیح برای جذب کاتیون‌های یک ظرفیتی مانند پتاسیم و آمونیوم را نسبت به کاتیون‌های دو ظرفیتی گزارش کرده‌اند (Fiegenbaum *et al.*, 1991; Ranjbar & Jalali, 2013). انتخاب‌پذیری قابل توجه پتاسیم نسبت به کاتیون‌های دو ظرفیتی توسط ویسکونتی و همکاران (Visconti *et al.*, 2012) و تاکاهاشی و همکاران (Takahashi *et al.*, 2018) نیز گزارش شده است. ترجیح پتاسیم به کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند کلسیم و منیزیم را می‌توان به ترکیب کانی‌شناسی خاک نسبت داد. به عنوان مثال، حضور کانی ایلات در خاک موجب افزایش انتخاب‌پذیری و جذب پتاسیم می‌شود (Peyghami Khoshemehr *et al.*, 2016). علاوه بر این، بخشی از کلسیم و منیزیم در محلول خاک به صورت گونه‌های تک‌ظرفیتی $CaCl^+$ و $MgCl^+$ وجود دارند که سهولت جذب پتاسیم در مکان‌های تبادلی را افزایش می‌دهند (Shainberg *et al.*, 1980).

جدول ۳- مقادیر ضریب تعیین و خطای استاندارد حاصل از برازش معادلات خطی ساده، فروندلیچ، لانگمویر و تمکین بر همدماهای جذب پتاسیم

Table 3. Values of coefficient of determination (R^2) and standard error (SE) of fitting simple linear, Freundlich, Langmuir, and Temkin equations to potassium isotherm data

Treatments	Simple linear		Freundlich		Langmuir		Temkin	
	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE
Control	0.978	7.97	0.998	0.011	0.975	0.004	0.955	11.2
1% Ca-Z	0.968	9.14	0.995	0.021	0.959	0.007	0.935	13.0
1% Ca-Z + 0.5% HA	0.981	8.31	0.997	0.016	0.949	0.005	0.932	15.4
2% Ca-Z	0.977	9.20	0.997	0.015	0.954	0.006	0.931	14.1
2% Ca-Z + 0.5% HA	0.982	8.67	0.986	0.038	0.925	0.005	0.895	20.4
1% Na-Z	0.965	10.8	0.986	0.037	0.952	0.005	0.919	16.1
1% Na-Z + 0.5% HA	0.970	11.8	0.979	0.048	0.941	0.004	0.886	22.0
2% Na-Z	0.984	8.24	0.996	0.021	0.932	0.005	0.912	18.7
2% Na-Z + 0.5% HA	0.988	8.41	0.984	0.045	0.903	0.003	0.876	25.5

داشت. پارامتر b_T ، گرمای تبادل در معادله تمکین، در محدوده $54/9$ تا $71/5$ ($J mol^{-1}$) قرار داشت و کمترین مقدار مربوط به تیمار 2% Na-Z + 0.5% HA و بیشترین مقدار مربوط به تیمار 1% Ca-Z بود (جدول ۲). بالاتر بودن گرمای تبادل نشان می‌دهد برای جایگزینی کاتیون تبدالی توسط پتاسیم در خاک، انرژی بیشتری مورد نیاز است. مقدار گرمای تبادل در تیمارهای حاوی اسید هیومیک نسبت به تیمارهای حاوی مقدار مشابه زئولیت و فاقد اسید هیومیک، کمتر بود که بیانگر افزایش سهولت جذب پتاسیم در حضور این ماده است (Temkin & Pyzhev, 1940). در میان معادلات برازش شده به داده‌های همدماهای جذب پتاسیم، معادله فروندلیچ دارای بیشترین مقدار R^2 و معادله لانگمویر دارای کمترین SE بود (جدول ۳). با این حال، می‌توان گفت معادله فروندلیچ بهترین برازش را به داده‌ها نشان داد. عبدلی و همکاران (Abdoli et al., 2016) گزارش کردند که معادله فروندلیچ با ضریب تعیین برابر $0/832$ ، روند جذب پتاسیم در خاک اصلاح شده با نانورس بنتونیت را به خوبی توصیف نمود. معادله فروندلیچ به عنوان اولین مدل تجربی برای توصیف جذب سطحی غیر ایده آل و برگشت‌پذیر و غیر محدود به جذب تک لایه شناخته می‌شود. این مدل می‌تواند جذب سطحی چند لایه با توزیع غیر یکنواخت انرژی و شدت جذب را روی سطح ناهمگن توصیف نماید. در حال حاضر، معادله فروندلیچ به طور گسترده در سیستم‌های ناهمگن مانند خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، این معادله به دلیل محدودیت‌هایی مانند نداشتن اساس ترمودینامیکی مورد انتقاد است (Ho, 2004).

مدل لانگمویر بر اساس این فرض که جذب سطحی به صورت همگن رخ می‌دهد و تمام مکان‌های جذب دارای تمایل یکسان نسبت به ماده جذب شونده هستند، بیان شده است. همچنین، در این مدل فرض می‌شود که هر مولکول یا یون از ماده جذب شونده دارای آنتالپی جذب ثابتی است و بین مولکول‌ها یا یون‌های جذب شده برهمکنشی صورت نمی‌گیرد. پارامتر K_L که با شدت جذب مرتبط است، در دامنه $0/33$ - $0/10$ قرار داشت و کمترین و بیشترین مقدار به ترتیب برای خاک شاهد و تیمار 1% Na-Z + 0.5% HA به دست آمد. پارامتر Q_{max} که بیشترین ظرفیت جذب را نشان می‌دهد، بین ۲۰۰ تا ۳۳۳ میلی مول در کیلوگرم متغیر بود. بیشترین مقدار برای تیمار 2% Na-Z + 0.5% HA و کمترین مقدار برای تیمار 1% Ca-Z به دست آمد. مقایسه مقادیر Q_{max} (جدول ۲) با مقادیر CEC خاک‌های شاهد و تیمار شده (جدول ۱) بیانگر بیش برآورد ظرفیت جذب پتاسیم تبدالی توسط معادله لانگمویر است که می‌تواند به دلیل جذب تا از افزایش بیش از حد سدیم در خاک جلوگیری شود. اختصاصی پتاسیم در فاز غیر تبدالی (مکان‌های بین لایه‌ای رس‌ها) باشد. در معادله تمکین، جذب پتاسیم به عنوان تابعی از لگاریتم غلظت تعادلی آن در محلول بیان می‌شود. پارامتر K_T که ثابت تعادل تمکین است، معیاری برای نشان دادن شدت جذب می‌باشد. مقدار این پارامتر در دامنه $1/47$ تا $8/3$ قرار داشت و کمترین و بیشترین مقدار به ترتیب برای شاهد و تیمار 1% Na-Z + 0.5% HA به دست آمد. پارامتر B، شیب معادله تمکین و مرتبط با گرمای تبادل است که در گستره $34/7$ تا $45/2$ قرار

نتیجه‌گیری کلی

ضریب تعیین و خطای استاندارد به دست آمده می‌توان گفت معادله فروندلیچ بهترین برازش را به داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. پارامتر K_f که با کمیت جذب در ارتباط است از ۲۵/۱ تا ۶۴/۹ متغیر بود و کمترین و بیشترین مقدار این پارامتر به ترتیب برای خاک شاهد و تیمار $2\% \text{ Na-Z} + 0.5\% \text{ HA}$ به دست آمد. پارامتر n که بیانگر ناهمگنی سطح جاذب است در دامنه ۱/۴۹ تا ۲/۲۴ قرار داشت و کمترین و بیشترین مقدار به ترتیب مربوط به خاک شاهد و تیمار $1\% \text{ Na-Z} + 0.5\% \text{ HA}$ بود. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان کاربرد همزمان زئولیت و اسید هیومیک را برای افزایش جذب و نگهداشت پتاسیم در خاک‌های متوسط بافت، توصیه نمود. برای این منظور، زئولیت سدیمی به دلیل سهولت جایگزینی پتاسیم می‌تواند نسبت به زئولیت کلسیمی، مفیدتر واقع‌تر شود. بدیهی است در این شرایط باید سطح کاربرد اصلاح کننده مورد توجه قرار گیرد.

نتایج نشان داد که مقدار جذب پتاسیم در خاک‌های شاهد و تیمار شده با افزایش غلظت اولیه پتاسیم محلول، افزایش و شیب جذب کاهش یافت. به عبارت دیگر، همدماهای جذب پتاسیم از نوع غیر خطی و L شکل بودند. مقدار پتاسیم جذب شده در بالاترین غلظت اولیه پتاسیم محلول (۳۰ میلی‌مولار) از ۱۴۳/۹ تا ۲۱۰/۴ میلی‌مول در کیلوگرم متغیر بود که کمترین مقدار در تیمار $1\% \text{ Ca-Z}$ و بیشترین مقدار در تیمار $2\% \text{ Na-Z} + 0.5\% \text{ HA}$ به دست آمد. نتایج نشان داد که جذب پتاسیم در خاک‌های اصلاح شده تحت تأثیر همزمان ظرفیت تبادل کاتیونی و کسر اکیوالانی کلسیم تبادلی قرار داشت. حضور اسید هیومیک موجب افزایش جذب پتاسیم شد که می‌تواند به دلیل افزایش مکان‌های جذب در کمپلکس‌های آلی- معدنی تشکیل شده بین اسید هیومیک و کانی‌های رسی خاک باشد. بر اساس مقادیر

References

- Abdoli P., Torkashvand T., and Mahdavi Sh. 2016. The Role of bentonite nanoclay in absorbing and releasing potassium in a greenhouse soil in Hamedan. *In: Proceeding of Comprehensive International Congress on Iran Environment, Tehran, Iran.*
- Bower C.A., Reitmeir R.F., and Fireman M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73: 251-261.
- Dumat C., Quiquampoix H., and Staunton S. 2000. Adsorption of cesium by synthetic clay-organic matter complexes: effect of the nature of organic polymers. *Environmental Science and Technology*, 34: 2985-2989.
- Feigenbaum S., Bar-Tal A., Portnoy R., and Sparks D.L. 1991. Binary and ternary exchange of potassium on calcareous montmorillonitic soils. *Soil Science Society of America Journal*, 55(1): 49-56.
- Freundlich H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-471.
- Haghseresht F., and Lu G. 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy Fuels*, 12: 1100-1107.
- Hasbullah N.A., Osumanu H.A., Susilawati K., and Nik M. 2014. Use of clinoptilolite zeolite on selected soil chemical properties, dry matter production, nutrients uptake and use efficiency of *Zea Mays* cultivated on an acid soil. *International Journal of Agricultural Research*, 9(3): 136-148.
- Harada Y., and Inoko A. 1975. Cation-exchange properties of soil organic matter. *Soil Science and Plant Nutrition*, 21(4): 361-369.
- Ho Y. S. 2004. Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42: 2113-2130.
- Jafari S. 2018. Correlation among K forms with soil physical-chemical properties and clay mineral diversity in some soils of Khuzestan. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(7): 1721-1733. (In Persian)
- Jalali M., Mohammadi Arian T., and Ranjbar F. 2020. Selectivity Coefficients of K, Na, Ca, and Mg in Binary Exchange Systems in Some Calcareous Soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192: 80.
- Kassa M., Haile W., and Kebede F. 2019. Evaluation of adsorption isotherm models for potassium adsorption under different soil types in Wolaita of southern Ethiopia. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 50(4): 388-401.

- Khedri E., Oustan S., and Reyhanitabar A. 2017. Hysteresis indices of potassium sorption-desorption isotherms in some soils of east Azarbaijan province, Iran. *Iranian Journal of Soil Research*, 30(4): 427-442. (In Persian)
- Langmuir I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11): 2221-2295.
- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., and Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22: 249-275.
- Lin J., Yanhui Zh, and Zhiliang Zh. 2011. Evaluation of sediment cropping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release. *Science of Total Environment*, 409: 638-646.
- Lindroos A.J., Brügger T., Derome J., and Derome K. 2003. The weathering of mineral soil by natural soil solutions. *Water, Air and Soil Pollution*, 149: 269-279.
- Naderizadeh Z., and Khademi H. 2011. Effect of organic matter on potassium availability from some of the di- and trioctahedral mica by alfalfa. *Journal of Agricultural and Natural Resources Sciences and Technologies*, 56: 127-139. (In Persian)
- Peyghami Khoshemehr H., Sepehr E., and Momtaz H.R. 2016. Comparison of potassium sorption characteristics of cultivated and virgin soils in Khoy region. *Applied Soil Research*, 3(2): 18-28. (In Persian)
- Poonia S.R., and Niederbudde E.A. 1990. Exchange equilibria of potassium in soils: V. Effect of natural organic matter on K-Ca exchange. *Geoderma*, 47: 233-242.
- Ramesh K., and Reddy D.D. 2011. Zeolites and their potential uses in agriculture. *Advances in Agronomy*, 113: 219-241.
- Ranjbar F., and Jalali M. 2013. Measuring and modeling ammonium adsorption by calcareous soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 3191-3199.
- Ranjbar F., and Jalali M. 2016. Empirical and mechanistic evaluation of sodium exchange isotherms on natural mineral and organic adsorbents and organically functionalized nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(8): 1891-1916.
- Rowell D.L. 1994. *Soil Science: Methods and Applications*, Harlow, Longman Group, 368p.
- Samadi A. 2006. Phosphorus sorption characteristics in relation to soil properties in some calcareous soils of western Azarbaijan Province. *Journal of Agricultural Science Technology*, 8: 251-264.
- Shaheen S.M., Tsadilas C.D., and Rinklebe J. 2013. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201: 43-56.
- Shainberg I., Oster J.D., and Wood J.D. 1980. Sodium/calcium exchange in montmorillonite and illite suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 960-964.
- Sparks D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, 345p.
- Strawn D.G., Bohn H.L., and O'Connor G.A. 2020. *Soil Chemistry* (5th Ed.). John Wiley & Sons, 384p.
- Takahashi Y., Dahlgren R.A., Kanno H., Nanzyo M., Takahashi T. 2018. Mechanisms for high potassium selectivity of soils dominated by halloysite from northern California, USA. *Soil Science and Plant Nutrition*, 64(1): 90-99.
- Tempkin M.I., and Pyzhev V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12: 327-356.
- Visconti F., De Pazand J.M., and Rubio J.L. 2012. Choice of selectivity coefficients for cation exchange using principal components analysis and bootstrap ANOVA of coefficients of variation. *European Journal of Soil Science*, 63(4): 501-513.
- Wajid A., Muhammad H., Mujahid A., Muhammad M., and Hafiz A. 2013. Evaluation of Freundlich and Langmuir isotherm for potassium adsorption phenomena. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 15(6): 1048-1054.
- Wang F.L., and Huang P.M. 2001. Effects of organic matter on the rate of potassium adsorption by soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 81: 325-330.
- Wang H.Y., Shen Q.H., Zhou J.M., Wang J., Du C.W., and Chen X.Q. 2011. Plants use alternative strategies to utilize non-exchangeable potassium in minerals. *Plant and Soil*, 343(1-2): 209-220.
- Zhang W.Z., Chen X.Q., Zhou J.M., Liu D.H., Wang H.Y., and Du C.W. 2013. Influence of humic acid on interaction of ammonium and potassium ions on clay minerals. *Pedosphere*, 23(4): 493-502.