

The Ability of Natural Syrian zeolite ore to bind and release of ammonium and its effect on Rye-grass response to nitrogen

Dr. Leila Habib¹
Suliman Younes²

(Received 12 / 11 / 2017. Accepted 19 / 2 / 2018)

□ ABSTRACT □

The objective of this study was to evaluate the ability of Natural Syrian Zeolite Ore (NSZO) to bind and release ammonium ions, and to evaluate its effect on Rye-grass response to NH₄-N nitrogen. The research was carried out by studying ammonium adsorption by the use of batch experiments and the application of Langmuir and Freundlich models. Both models predict ammonium adsorption with high correlation ($R^2 > 0.95$). A desorption study was followed over time using 2M KCl aqueous solution, Results showed that total adsorbed ammonium was released within 5 hours. Ammonium adsorption kinetics was studied using pseudo first order and Intra particle diffusion models in order to predict ammonium adsorption kinetics. Results demonstrate that both models could predict ammonium adsorption during first period of adsorption processes.. Intra particle diffusion model was efficient in predicting adsorption kinetics when adsorption process progressed up to 300 min.

In order to study Rye-grass response to nitrogen loaded on NSZO as ammonium, a pot experiment was carried out using two sources of nitrogen. Ammonium loaded on zeolite, or as ammonium chloride fertilizer. Pots receive the same amount of nitrogen in either forms. on zeolite. Results showed an increase growth response of rye-grass when ammonium supply was loaded on zeolite as N source.

Key words: Natural Syrian Zeolite Ore, Adsorption, Release, Kinetics, N-Uptake.

¹Professor in soil and water sciences department. Faculty of agriculture. Tishreen University-Lattakia – Syria.

²Master degree student. In soil and water sciences department. Faculty of agriculture. Tishreen University-Lattakia – Syria.

مقدرة خام الزيوليت الطبيعي السوري على ربط وتحرير الأمونيوم وتأثيره على استجابة نبات عشب النجيل (Rye-grass) للآزوت

د. ليلى حبيب¹

سليمان يونس²

(تاريخ الإيداع 12 / 11 / 2017. قبل للنشر في 19 / 2 / 2018)

□ ملخص □

يهدف البحث لاختبار قدرة خام الزيوليت الطبيعي السوري على ربط وتحرير الأمونيوم وتقييم استجابة نبات عشب النجيل Rye-Grass للآزوت. نفذ البحث من خلال دراسة ادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت باستخدام طريقة الادمصاص على دفعات ال batch experiment، وبتطبيق موديلي فريندلش ولانغمير، حيث استطاع كلا الموديلين التنبؤ بالعملية الادمصاصية للأمونيوم حيث كانت جودة العلاقة ($R^2 > 0.95$). كذلك نفذت تجربة تحرير الأمونيوم المدمص على خام الزيوليت باستخدام محلول كلوريد البوتاسيوم KCl بتركيز 2 مول/ليتر خلال أزمنة تلامس متزايدة، حيث تحرر كامل الأمونيوم المدمص بعد حوالي 5 ساعات.

دُرست حركية ادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت وطبق الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى pseudo first order وموديل الانتشارية البينية Intra particle diffusion للتنبؤ بحركية الادمصاص، لقد استطاع كلا الموديلين التنبؤ بالحركية خلال الأزمنة الأولى لعملية الادمصاص، لكن كان موديل الانتشارية البينية أكثر كفاءة في التنبؤ بحركية الادمصاص مع تقدم زمن الادمصاص إلى 300 دقيقة.

بهدف دراسة استجابة عشب النجيل للآزوت المحمل على خام الزيوليت على شكل أمونيوم نفذت تجربة أصص باستخدام مصدرين للآزوت، إما محمل على الزيوليت على شكل أمونيوم مدمص أو على شكل سماد NH_4Cl حيث تلقت المعاملات ذات الكمية من الآزوت المحمل على الزيوليت. بينت النتائج ارتفاع الاستجابة المتمثلة بالإنتاج الجاف عندما كان مصدر الآزوت هو الأمونيوم المحمل على الزيوليت.

الكلمات المفتاحية: خام الزيوليت الطبيعي السوري، ادمصاص، تحرير، حركية، الآزوت الممتص.

¹أستاذ - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

²طالب دراسات (ماجستير) قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

مقدمة:

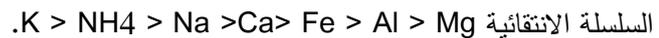
يعد التسميد الأمونياكي أحد أشكال إمداد التربة بالآزوت، وتعتبر عمليات تثبيت الأمونيوم في الترب الزراعية، وفقد الآزوت على شكل غاز NH_3 بالتطاير volatilization والغسيل leaching وفقد النترات على شكل غاز N_2 بواسطة عملية عكس التآزت (denitrification) من العوامل التي تقلل من كفاءة استخدام الأسمدة الآزوتية وتزيد من تكاليف الانتاج الزراعي.

باتت عملية البحث عن مصادر طبيعية تقدم الآزوت بطريقة مستدامة أمر مُلحاً يحد من فقده وبالتالي يزيد من كفاءة استخدام المصادر الآزوتية، من هنا فُكر الباحثون بالزيوليتات كونها رخيصة الثمن ومتوفرة في الطبيعة والتي أصبح استخدامها شائعاً للأغراض الزراعية (Mumpton, 1999; Polat et al., 2004).

تتألف الزيوليتات من سيليكات الألمنيوم المائية التي تتبع مجموعة السيليكات الهيكلية Tectosilicate، تمتلك هذه المجموعة تركيب مشابه للمعادن الطينية ذات تركيب ثلاثي الأبعاد، حيث يتمركز الألمنيوم والسليكون في بنى من رباعيات الوجوه التي تصنعها ذرات الأكسجين بترتيب منتظم على شكل رباعيات وجوه من (SiO_4) و (AlO_4) لتصنع شكل الصندوق الشبكي ويتخللها وجود فجوات أو قنوات (Baerlocher et al., 2007)، قد يحصل إحلال أيوني متماثل بين السليكون الرباعي التكافؤ والألمنيوم الثلاثي التكافؤ ليحل محله معطياً شحنة صافية سالبة، يتم تعديل هذه الشحنة عبر الكاتيونات الأحادية والثنائية التي تستقر في الفجوات والقنوات، وهذا ما يمنح الزيوليت خواص كيميائية وفيزيائية جذبت اهتمام الباحثين لتسخيرها في مجال الزراعة. فالزيوليت الطبيعي ذو سعة تبادلية كاتيونية عالية تقدر 2-4 ميلي مكافئ لكل غرام (Mumpton, 1999)، كما توصف هذه المجموعة بكونها مناخل جزيئية للكاتيونات أي ذات سعة ادمصاصية لبعض الكاتيونات وخاصة الأمونيوم، فقد وُثقت العديد من السلاسل الانتقائية الكاتيونية بالنسبة للزيوليت، فقد وضع Collela (1996) السلسلة الانتقائية التالية للزيوليت من نوع فليبسيت Phillipsite.



أما Mumpton (1999) فقد وثق السلسلة الانتقائية التالية للزيوليت من نوع كلينوبتولولايت Clinoptilolite

$$Cs > Rb > K > NH_4 > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li$$


تظهر جميع هذه السلاسل ألفة مهمة للأمونيوم من قبل الزيوليت الأمر الذي يفتح المجال لإمكانية استخدام الزيوليت في التطبيقات البيئية والزراعية. استُخدم الزيوليت الطبيعي من قبل Widiastuti وزملائه (2011) لسحب الأمونيوم من المياه الملوثة فبلغت نسبة الإزالة أكثر من 97% من الأمونيوم، ووجدوا أيضاً بأن عملية الإزالة تتأثر بعوامل عدة كدرجة الـ pH وزمن التلامس والتركيز الابتدائي للأمونيوم وكمية الزيوليت المستخدمة. كما قاموا بدراسة عملية ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت وإنشاء منحنيات ادمصاص وذلك بتطبيق موديلات Langmuir ، Tempkin و Freundlich، كنتيجة لذلك حقق موديل فريندليش أقوى جودة علاقة بين الموديلات الثلاث وبلغت 0.952 .

لقد قام Kithome وزملاؤه (1998) بدراسة حركية (Kinetic) ادمصاص (Adsorption) وتحرير (Desorption) الأمونيوم من قبل زيوليت الـ clinoptilolite الطبيعي وذلك من خلال إنشاء منحنيات ادمصاص والتحرير مع الزمن بتغيير درجات الـ pH وتركيز الأمونيوم وباستخدام معادلات ادمصاص المختلفة، بينت نتائج دراستهم إمكانية استخدام الزيوليت الطبيعي كسطوح ادمصاصية للأمونيوم وكأسمدة تحرر الأمونيوم بطريقة متحكم

بها (controlled Fertilizers)، ووجد Bernal و Lopez-Real (1993) أن الزيوليت يملك سطوح ادمصاصيه جيدة للأمونيوم أثناء عمليات التسميد وتراوحت القدرة الادمصاصية لزيوليت الـ clinoptilolite 14.8 – 15.16 ملغ /N-غرام.

يمكن إدراج الزيوليت المشبع بالأمونيوم ضمن الأسمدة التي يمكنها تحرير الأمونيوم بشكل بطيء مما يقلل من معدل فقد الأزوت، ويمكنها أن تبقى الأزوت بشكله المتاح للنبات فترة أطول مقارنة بإضافة الأزوت بالطرق التقليدية (Perrinet *et al.*, 1998; Jakkula *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2013) يُسمى هذا النوع من الأسمدة بالأسمدة بطيئة التحرير (Slow or Controlled-release Fertilizers) وتم تعريف هذه الأسمدة من قبل Trenkel (2010). ففي دراسة لـ Perrin وزملاؤه (1998) استخدموا فيها زيوليت الـ clinoptilolite المحمل بالأمونيوم ومقارنته مع سماد سلفات الأمونيوم وذلك من خلال تجربة أصص مزروعة بالذرة الصفراء، حيث سجل غسيل من 10-75% من الأزوت المضاف على شكل سماد سلفات الأمونيوم بينما لم يفقد أكثر من 5% من الأزوت المضاف على شكل أمونيوم محمل على زيوليت الـ clinoptilolite. لقد اعتبر Li وزملاؤه (2013) بأنه يمكن استخدام الزيوليت المشبع بالأزوت كمصدر سمادي بطيء التحرير في تسميد محصول اللفت وحصلوا على زيادة في إنتاجيته بالمقارنة مع المعاملة التي اضيف لها أسمدة آزوتية معدنية، كذلك أدى استخدام الزيوليت المشبع بالأزوت إلى ارتفاع محتوى التربة به. أما Jakkula وزملاؤه (2011) فقد ركزوا في دراستهم على القدرة الاختيارية للزيوليت باتجاه الأمونيوم ومدى إمكانية استخدامه كسماد بطيء التحرير للأمونيوم، توصلت دراستهم بأن الزيوليت يتمتع بألفة عالية للأمونيوم وحصلوا على نتائج واعدة في تفاعلات التبادل في نظام تربة-زيوليت، كما أدت إضافته لتحسين نمو نبات الذرة بالمقارنة مع الأسمدة الكيميائية (N,P,K). ووجد Kavosi (2007) زيادة في كفاءة استخدام الأزوت عند إضافة زيوليت الـ clinoptilolite الطبيعي بمعدلات متزايدة مع 60 كغ أزوت /هكتار على شكل يوريا مقارنة مع السماد الأزوتي لوحده كما ارتفعت قيمة استرداد الأزوت من 40% بغياب الزيوليت إلى 65% بوجوده بمعدلي 8، 16 طن بالهكتار. تؤثر تفاعلات التوازن على عمليات ادمصاص وتحرير الأمونيوم، لذلك إن فهم حركية ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت وتحريره منها ضرورية جدا للاستخدام الفعال للزيوليت الطبيعي كسطح ادمصاص للكاتيون والاستخدامه كسماد يحرر الأمونيوم بشكل متحكم به أو بشكل بطيء.

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من خلال اهتمامه بأهم عنصر سمادي وهو الأزوت، الذي يتعرض للضياع بطرق مختلفة من التربة الزراعية مسبباً انخفاض فعالية التسميد وارتفاع تكاليف الإنتاج، إن إضافة الأزوت على شكل أمونيوم محمل على سطوح الزيوليت قد يخفف من ضياع الأزوت من التربة وبالتالي قد يزيد من كفاءة الاستخدام، وكذلك من خلال اهتمام هذه الدراسة باستخدام فلزات طبيعية سورية رخيصة الثمن.

تهدف الدراسة لمعرفة قدرة خام الزيوليت الطبيعي السوري على ربط وتحرير كاتيونات الأمونيوم وذلك من خلال تطبيق دراسات ادمصاص والحركية، ومن ثم دراسة مدى استجابة النبات للتسميد بالزيوليت المشبع بالأمونيوم بالمقارنة مع الأسمدة المعدنية.

طرائق البحث ومواده:

أولاً: دراسة ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت وتحريره:

1- خام الزيوليت:

تم الحصول على خام الزيوليت عن طريق الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية ويعود مصدر العينة إلى منطقة السيس تل مكحلات التي تبعد 170 كم جنوب شرق دمشق، نُخلت عينة الزيوليت بمنخل قطر فتحاته 2 مم بعد تجفيفه بالفرن على حرارة 50 درجة مئوية لمدة ساعتين. فُدرت السعة التبادلية الكاتيونية للزيوليت بطريقة Cerri وزملائه (2002) وذلك بأخذ 0.5 غرام زيوليت وإضافة 200 مل من خلات الأمونيوم 1M والخض 24 ساعة، غسلت العينة بالكحول الإيثيلي للوصول لناقلية كهربائية (0.2 mS.m^{-1}) بهدف التخلص من الأمونيوم الزائد بالغسيل. ثم أُضيف لها 200 مل من خلات الصوديوم 1M لتحرير الأمونيوم المدمص على السطح و الخض لمدة 24 ساعة، ومن ثم الترشيح ليتم تقدير الأمونيوم في الرشاحة بجهاز تقطير كداهل.

تم قياس درجة الـ pH الفعالة والكامنة بواسطة مستخلصي H_2O و KCl على التوالي بنسبة (1:2.5 محلول:زيوليت). كما فُدر محتوى خام الزيوليت من كربونات الكالسيوم الكلية بطريقة المعايرة الرجعية. جُمعت نتائج تحليل الزيوليت في الجدول (1). ومن أجل دراسة ادمصاص فُسّمت عينة الزيوليت إلى عدة شرائح حبيبية بحسب القطر بواسطة جهاز تنخيل كهربائي (Sieve Shaker): وهي أقل من 2 مم، 1-2 مم، 0.2-1 مم، وأقل من 1 مم.

جدول (1) بعض الخصائص الكيميائية لخام الزيوليت الطبيعي السوري

92	CEC ميليمكافئ/ 100 غ
15.2	%CaCO ₃
9.1	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Zeolite: H_2O , 1:2.5)
6.9	PH_{KCl} (Zeolite: KCl , 1:2.5)

2- دراسة ادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت:

حُضر 9 تراكيز ابتدائية متزايدة من الأمونيوم على شكل كلوريد أمونيوم (NH_4Cl) تدرج تركيزها بين 0.001 و 0.16 مول NH_4 /لتر، مع الحفاظ على قوة أيونية 0.2 مول/ل عن طريق محلول ملحي من NaCl . نُفذت التجربة بطريقة ادمصاص على دفعات (batch experiment) على كافة الشرائح الحبيبية الأنفة الذكر وذلك بوضع 19 زيوليت في عبوة سعة 50 مل وإضافة 10 مل من التراكيز المولية السابقة والخض لمدة 5 ساعات على سرعة 240د/د، فُصل الجزء الطافي وهو يعبر عن محلول التوازن equilibrium بواسطة الطرد المركزي لمدة عشر دقائق على سرعة 2400 د/د، رُشح الجزء الطافي بواسطة ورق ترشيح MN640d وهو يعادل Whatman NO.42، فُدر الأمونيوم في محلول التوازن بواسطة جهاز تقطير الأزوت كداهل، كذلك تم قياس الأزوت في المحاليل البدائية من كلوريد الأمونيوم المضافة للتحقق من دقة التحضير. حُسب بعدها الأمونيوم المدمص عن طريق طرح تركيز الأمونيوم المتبقي في محلول التوازن من تركيز الأمونيوم المضاف.

موديلات الامصاص

تعتبر منحنيات ادمصاص متساوية الدرجة (Adsorption Isotherms) عن العلاقة بين الكمية المدمصة Q والتركيز التوازني في المحلول C، تُطبق بعدها موديلي لانغمير وفريندليش كنماذج تصف العلاقة بين طرفي الامصاص المحلول وسطح الامصاص.

نموذج لانغمير Langmuir model: الذي يعتمد على فرضية أن الامصاص الأعظمي يتوافق مع اشباع سطح الامصاص بطبقة واحدة من المادة المنحلة. يُعطى الموديل بالمعادلة التالية:

$$Q = \frac{Q_{max} K_L C}{1 + K_L C}$$

والذي يمكن تحويله إلى الشكل الخطي بالعلاقة التالية التي تربط بين التركيز التوازني C وبين النسبة $\frac{C}{Q}$

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} \cdot C$$

تعتبر Q_{max} عن كمية الأمونيوم المدمصة التي تغطي سطح الامصاص بطبقة واحدة وتقدر بالملغ/كغ. ويمثل K_L ثابت لانغمير الذي يعبر عن الألفة بين طرفي الامصاص. وتمثل C تركيز التوازن مغ/ليتر.

يتم حساب ثوابت الامصاص Q_{max} و K_L من العلاقة الخطية .

نظرية فريندليش Freundlich theory: التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$Q = K_f C^{1/n}$$

ويمكن تحويلها للعلاقة الخطية التالية

$$\log Q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$$

Q_{max} و C عُرفت سابقاً. يمثل K_f ثابت فريندليش التجريبي و n تمثل ثابت تجريبي

3- دراسة تحرير الأمونيوم المدمص **Ammonium Desorption**:

بعد تنفيذ الامصاص على الشريحة الحبيبية أقل من 2 مم انطلاقاً من محلول ابتدائي للأمونيوم تركيز 0.08 مول/ليتر وذلك بنفس الطريقة السابقة بإضافة 10 مل من المحلول إلى 1 غرام زيوليت بعد الخض لمدة 5 ساعات، وبعد سحب الجزء الطافي، غُسل بعدها الجزء الصلب بالكحول ثم بالماء المقطر لإزالة الأمونيوم الفائض وذلك بإضافة 10 مل والخض يدويا بقوة لمدة خمس دقائق ثم الطرد المركزي للتخلص من الجزء الطافي. نُفذت عملية التحرير بطريقة Kithome وآخرون (1998) باستخدام محلول KCl تركيز 2 مول/ليتر لتحرير الأمونيوم المدمص وذلك بعد إضافة 10 مل منه لفترات زمنية متتالية تراوحت بين 10 و 300 دقيقة. في كل مرة كانت تؤخذ العيوات للطرد المركزي، ويزال الجزء الطافي ليحتفظ به لتقدير الأمونيوم المحرر بواسطة جهاز تقطير الأزوت كداهل، ثم يُعاد إضافة 10 مل من محلول KCl.

4- دراسة حركية ادمصاص الأمونيوم على خام الزيوليت:

أخذ 1 غ زيوليت من الشريحة الحبيبية أقل من 2مم في عبوة سعة 50 مل وإضافة 10 مل انطلاقاً من التركيز الابتدائي 0.08 مول/ل من كلوريد الأمونيوم تم خض العينة على فترات زمنية تراوحت بين 10 إلى 300 دقيقة. فُدر الأمونيوم في الجزء الطافي بجهاز هضم الآزوت كداهل، تم حساب الأمونيوم المدمص. كما وُدُرت حركية الادمصاص باستخدام موديلات الحركية.

موديلات الحركية:

-الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى **pseudo-first-order**: هو موديل لوغاريتمي خطي من الدرجة الأولى، وُضع من قبل لاغرغرين في عام 1898 وهو يعبر عن العلاقة بين الكمية المدمصة مقدرة بـ مغ/غ على ركيزة الادمصاص مع الزمن (دقيقة) حتى الوصول إلى التوازن q_e وهي الكمية المدمصة عند التوازن مقدرة بـ مغ/غ زيوليت ويعطى بالمعادلة التالية:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)$$

بإجراء تكامل طرفي المعادلة في الشروط عندما $t=0$ يكون $q_t=0$ إلى $t=t$ عندما $q_t=q_e$ نحصل على العلاقة

الرياضية:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k.t})$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين ينتج معادلة خطية ترسم العلاقة بين $\log(q_e - q_t)$ والزمن t :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t$$

حيث أن k : ثابت الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى يدل على سرعة الادمصاص مقدراً بـ 1/min

q_e : الكمية المدمصة عند التوازن مقدرة بـ مغ/غ

q_t : الكمية المدمصة عند الزمن t مقدرة بـ مغ/غ

يتم حساب الثوابت k و q_e المحسوبة من المعادلة الخطية الأخيرة وذلك من قيم كل من الميل والقاطع لمحور

العينات على التوالي.

-موديل الانتشارية الداخلية **Intra particle diffusion**: ويعطى الشكل الخطي للمعادلة كالتالي:

$$q_t = Dt^{1/2} + c$$

وتعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين q_t و $t^{1/2}$ ، حيث D ثابت الانتشارية يقدر بـ $\text{min}^{-1/2} \cdot \text{mg/g}$ ويحسب من

ميل الخط الناتج، t : الزمن بالدقيقة، q_t : الكمية المدمصة في الزمن t وتقدر بـ mg/g ، c هي ثابت تعبر عن مدى

مساهمة الانتشار الغشائي في آلية الادمصاص.

ثانياً: تجربة الأصص:

تهدف التجربة دراسة إمكانية استخدام الزيوليت المشبع بالأمونيوم كمصدر سمادي مد النباتات بالآزوت

الأمونياكي خلال فترة النمو، ثم دراسة كفاءة استخدام الآزوت من قبل النبات بالمقارنة مع الأسمدة الآزوتية المعدنية.

التربة: جمعت التربة من الطبقة السطحية لحقل بور في قرية الهنادي- محافظة اللاذقية، نُخلت التربة بعد

التجفيف الهوائي بمنخل قطر فتحاته 5 مم لتجربة الأصص و 2مم للتحاليل المخبرية. حُدد قوام التربة بطريقة

الهيدروميتر (Bouyococ, 1962)، فُدر محتوى التربة من كربونات الكالسيوم الكلية بطريقة المعايرة الرجعية، أما

السعة التبادلية الكاتيونية فقُدرت بطريقة Chapman (Black et al., 1965)، فُدر الفوسفور المتاح بطريقة أولسن

(Olsen *et al.*,1954). والمادة العضوية فُدرت بطريقة Walkely and Black (1934). تم قياس درجة تفاعل التربة الـ pH لمعلق مائي (1:2.5;Soil:H₂O). كان قوام التربة رملي لومي بعد الاسقاط على مثلث القوام لوزارة الزراعة الأمريكية (USDA) وهي تربة معتدلة مائلة للقلوية. تم جمع خصائص التربة في الجدول (2).

جدول (2): بعض خصائص التربة المدروسة

القيمة	خواص التربة
16.8	الطين %
14.7	السلت %
68.5	الرمل %
7.4	pH (1:2.5)
2.9	الكربون العضوي %
3.7	% CaCO ₃
14.1	CEC meq/100g
8.5	Ca متبادل meq/100g
2.4	Olsen-P mg/kg

المادة النباتية:

تمت زراعة نبات عشب النجيل (Lolium Perenne) (Rey Grass)، وقد تم اختياره لنموه الخضري والجذري الكثيف والسريع، مع امكانية تنفيذ عدة حشات مما يسمح باستنفاد محتوى التربة من الأمونيوم.

-تحضير الزيوليت المشبع بالأمونيوم:

تم نقع 500 غرام زيوليت في لتر من محلول كلوريد الأمونيوم 1M مع الخض 24 ساعة، في اليوم التالي تم التخلص من الجزء الطافي وتكرر العملية ليوم آخر، بعد التخلص من الأمونيوم الزائد بشكل كامل عن طريق الغسيل بالماء المقطر عن طريق الكشف عن الكلور بواسطة نترات الفضة، جُففت العينة هوائياً ثم على حرارة 60-50 درجة، وللتأكد من عملية إشباع الزيوليت بالأمونيوم. أخذ 0.5 غرام زيوليت مشبع وخُض مع 200 مل خلات الصوديوم، ثم فُدر الأمونيوم في الراشح، فكانت الكمية المزاحة 89 ميليماقي/100 غ زيوليت وهي متقاربة مع قيمة السعة التبادلية الكاتيونية للزيوليت، لقد استُخدمت هذه القيمة في حسابات تجربة الأصص.

تصميم التجربة:

صممت التجربة بمعاملتين الأولى كان المصدر الأساسي للأزوت فيها هو الأمونيوم المدمص على الزيوليت، حيث استخدم ثلاث معدلات من الزيوليت 1.23، 2.46، 3.28% بالنسبة للتربة، وتم حساب محتواها من الأزوت على شكل NH₄ وأعطيت الرموز التالية:

Z1 معاملة استقبلت المعدل الأول من الزيوليت (1.229%) تحتوي على (153.13 mg NH₄-N/kg soil)

Z2 معاملة استقبلت المعدل الثاني من الزيوليت (2.45%) تحتوي على (306.36 mg NH₄-N/kg soil)

Z3 معاملة استقبلت المعدل الثالث من الزيوليت (3.27%) تحتوي على (408.48 mg NH₄-N/kg soil)

والمعاملة الثانية كان المصدر الأساسي للأزوت فيها NH₄Cl وذلك بثلاث معدلات مكافئة لكمية الأزوت

المحملة على شكل NH₄ على الزيوليت في المعاملات الثلاث السابقة وأعطيت الرموز التالية C1، C2، C3 على

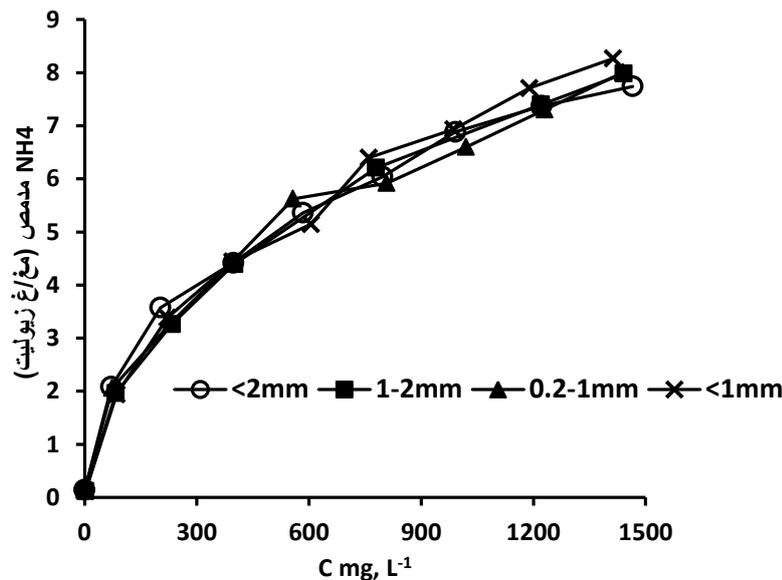
التوالي، إضافة لمعاملة الشاهد التي لم تستقبل أي مصدر آزوتي وأعطيت الرمز C_0 . نفذت المعاملات بواقع ثلاث مكررات للمعدل الواحد.

بعد توزيع التربة على أصص سعة 1.4 كغ، خلطت مع السماد بحسب المعاملات. استقبلت جميع الأصص مصدر بوتاسي KCl بمعدل 800 مغ/كغ تربة، ومصدر فوسفاتي على شكل سوبر فوسفات مفرد بمعدل 200 مغ/كغ تربة. تمت الزراعة بنثر 0.5 غرام من البذور وزعت الأصص عشوائيا في البيت البلاستيكي، تم تفريد النباتات إلى 3 نباتات/أصيص، تم ري الأصص كلما دعت الحاجة، نفذت 3 حشاش بعد مضي 22، 54 و 82 يوم وذلك بقص النبات على ارتفاع 2 سم من سطح التربة، جُففت النباتات على حرارة 60 درجة مئوية، ثم طحنت وقُدر الأزوت الكلي الممتص من قبل النبات بطريقة جهاز تقطير الأزوت كداهل بعد الهضم الرطب باستخدام حمض الكبريت الكثيف وإضافة خلطة محفزة من سلفات البوتاسيوم والسيلينيوم (راين وآخرون، 2003).

النتائج والمناقشة:

تأثير حجم حبيبات خام الزيوليت في ادمصاص الأمونيوم (Ammonium Adsorption):

أنشئت منحنيات الادمصاص لكافة الشرائح الحبيبية ($<2\text{mm}$, $<1\text{mm}$, $1-2\text{mm}$, $0.2-1\text{mm}$). تبين أن جميع الشرائح المختبرة أعطت منحنيات ادمصاص متطابقة تقريباً (شكل 1)، نتائج مشابهة توصلت لها بعض الأبحاث حيث لم يجد Bernal و Lopez-Real (1993) فروقا معنوية بين الشرائح الحبيبية المختلفة الأقطار في كمية الأمونيوم المدمصة عليها، حيث استخدمتا شريحتين بأقطار $2-0.5$ مم وأخرى بأقطار أقل من 2مم، وهذا منطقي بناءً على تفسير قُدم من قبل Mumpton و flanging (1981) أن السطح الخارجي يشكل 1% من السطح النوعي للزيوليت. لذلك فقد تم تنخيل الزيوليت على 2 مم لاستخدامه في التجارب اللاحقة.



شكل (1): منحنيات الادمصاص متساوية الدرجة لادمصاص الأمونيوم على الشرائح الحبيبية المختلفة من الزيوليت

منحنيات ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت:

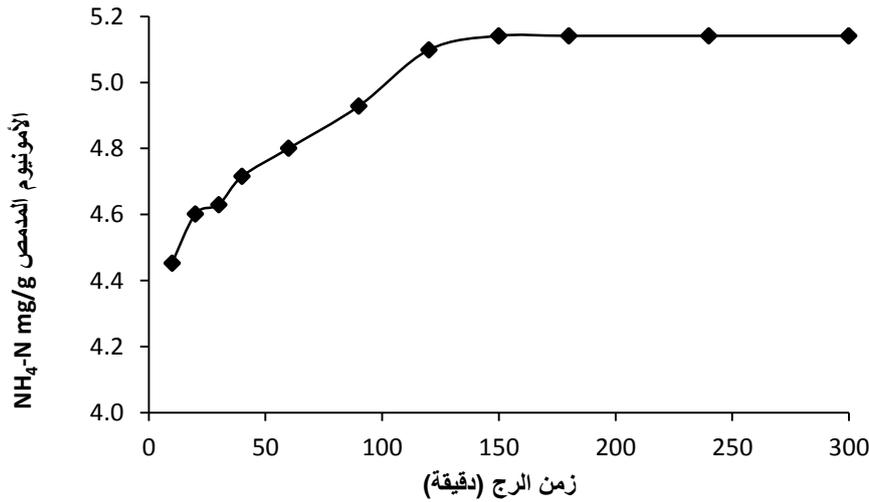
تظهر منحنيات ادمصاص (شكل 1) ازدياد كمية الأمونيوم المدمصة بزيادة تركيز محلول التوازن، لقد أخذت جميع المنحنيات من ناحية الشكل نموذج لانغمير (L). بالنظر إلى زاوية الميل والتي تعبر عن إلفة الأمونيوم لسطح الزيوليت، يُلاحظ وجود ألفة ادمصاصية عالية عند التراكيز المنخفضة لمحلول التوازن وتقل هذه الألفة مع زيادة تركيز. بسبب تشابه منحنيات ادمصاص للشرائح الحبيبية المختلفة، لذلك طُبّق نموذج ادمصاص لانغمير وفريندليش على نتائج ادمصاص للشريحة الحبيبية >2مم فقط. من خلال دراسة ثوابت موديلي ادمصاص تبين بأن كلاهما ينتبأ عن العملية ادمصاصية وذلك لارتفاع قيمة R^2 التي تعبر عن جودة العلاقة الخطية للنموذجين والتي تفوق 0.9 وإن كان قيمتها أعلى في نموذج فريندليش ($R^2=0.99$) من لانغمير ($R^2=0.95$) (جدول 3)، وقد سجلت هذه النتيجة من قبل دراسات أخرى (Widiastuti et al., 2011; Huang et al., 2010). يفضل استخدام موديل لانغمير بسبب إمكانية حساب كل من سعة ادمصاص الأعظمي Q_{max} وطاقة ادمصاص التي يستدل عليها من قيمة ثابت لانغمير K_L وهذا غير متاح في موديل فريندليش. لقد بلغت الكمية المدمصة العظمى من الأمونيوم على شكل طبقة واحدة $Q_{max}=8.457$ مغ/غ زيوليت (جدول 3)، هذه الكمية من الأمونيوم المدمص تؤكد ألفة الزيوليت السوري للأمونيوم، تختلف هذه الألفة باختلاف نوع الزيوليت وخواصه وشروط وسط العملية ادمصاصية، فقد وجد Karadag و آخرون (2006) أن الكمية العظمى المدمصة من الأمونيوم على شكل طبقة واحدة بلغت 8.121 مغ/غ زيوليت من نوع كلينوبتيلوليت الموجود في تركيا عند درجة حرارة 25 درجة مئوية وتناقصت قيمة Q_{max} إلى 6.149 و 5.166 مغ/غ بارتفاع درجة الحرارة إلى 40 و 55 درجة مئوية على التوالي، وبلغت قيمة Q_{max} للأمونيوم المدمص في بحث أجراه Widiastuti وزملاؤه (2011) 6.301 مغ/غ زيوليت عند استخدام الزيوليت الطبيعي الأسترالي لإزالة الملوثات من المياه والتي تراوح التركيز الابتدائي للأمونيوم فيها 5-120 مغ/لتر.

جدول(3): بيانات موديلي لانغمير وفريندليش لادمصاص الأمونيوم على الزيوليت (شريحة > 2مم)

Langmuir			Freindlich		
R^2	$Q_{max}(mg.g^{-1})$	K_L	R^2	K_f	N
0.954	8.457	0.004	0.99	9	1.8

حركية ادمصاص: ابتدأ ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت منذ اللحظة الأولى للتلامس فكانت الكمية المدمصة 4.45 مغ NH_4-N /غ بعد 10 دقائق من التلامس، ووصل مع مرور الزمن لمرحلة التوازن بعد 150 دقيقة واستقرت كمية الأمونيوم المدمصة عند 5.14 مغ/غ زيوليت (شكل 2). يتم الاستفادة من تطبيق موديلات الحركية بتقييم جودة العلاقة الخطية (R^2) بين ثوابت كل موديل، وكلما كانت جودة العلاقة قريبة من الواحد كان الموديل أفضل في التنبؤ عن ميكانيكية ادمصاص. تم تمثيل بيانات الحركية باستخدام الموديلين الانتشارية البينية والموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى وتم تطبيقهما على كامل زمن التلامس 0-300 دقيقة، وكذلك على زمن التلامس 0-90 دقيقة الأولى من ادمصاص شكل (3).

لم يستطع الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى التنبؤ بالحركية على كامل زمن التلامس ليعطي جودة علاقة منخفضة 0.796، لكن عند تطبيقه على الأزمنة الأولى للادمصاص تبين ارتفاع جودة العلاقة إلى 0.990 خلال الـ 90 دقيقة الأولى وكان هناك تقارب بين قيمتي q_e المقاسة والمحسوبة من معادلة الخط المستقيم التي بلغت 5.14 و 6.56 على التوالي جدول(4)، بالتالي هو صالح للتنبؤ بالحركية عند الأزمنة البدائية للادمصاص؛ وهذا يتوافق مع ما توصل إليه Ho و McKay (1998)، فقد وجد الباحثان أن الموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى صالح عند أزمنة التلامس الأولى فقط من عملية الادمصاص والتي تراوحت بين 20-30 دقيقة.



شكل(2): حركية ادمصاص الأمونيوم على الزيوليت انطلاقاً من تركيز أولي 0.08 مول/ليتر (NH_4Cl)

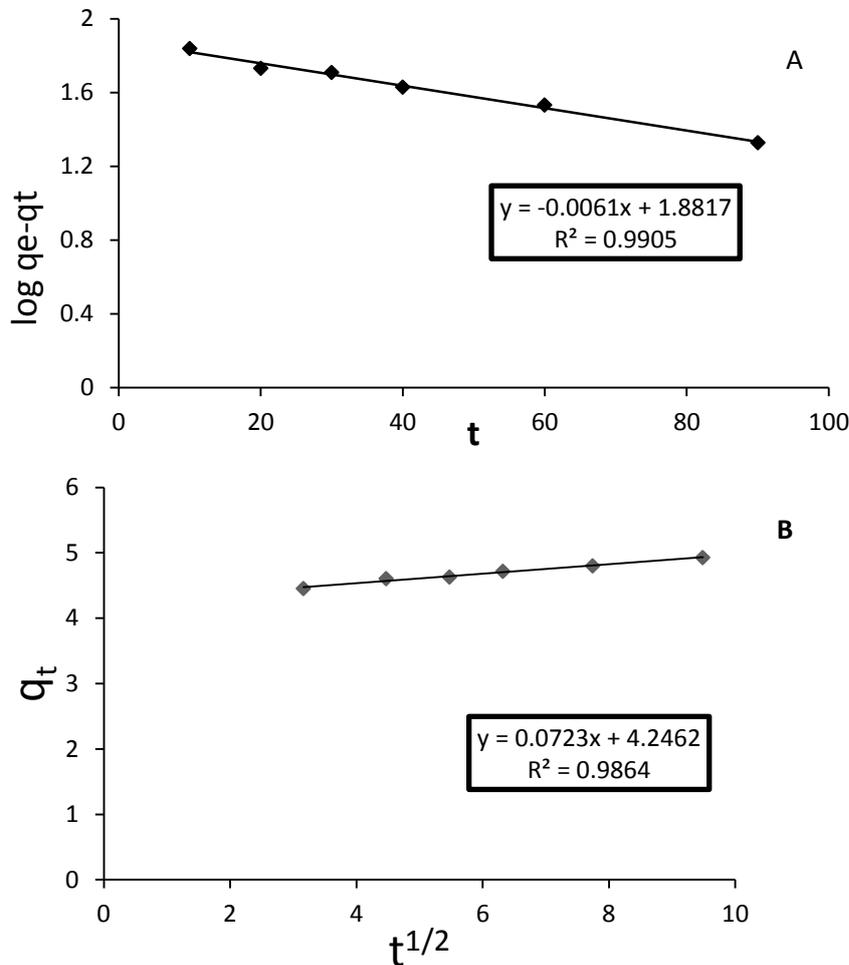
أظهرت البيانات بأن موديل Intraparticle diffusion يتنبأ بحركية الادمصاص بجودة أعلى من الموديل السابق خلال زمن التلامس الكامل 300-0 حيث بلغت قيمة $R^2=0.883$ ، وينطبقه أيضاً على الأزمنة الأولى من 90-0 ($R^2=0.986$) جدول (4).

جدول 4: ثوابت موديلات حركية الادمصاص

		زمن التلامس (دقيقة)	
		0-90	0-300
pseudo-first-order	R^2	0.990	0.796
	q_e mg/g مقاسة	5.14	5.14
	q_e mg/g محسوبة	6.56	13.26
	$K_1 \text{ min}^{-1}$	0.014	0.03
Intra-particle diffusion	R^2	0.986	0.883
	C	4.24	4.36
	$D \text{ mg/g} \cdot t^{-1/2}$	0.072	0.054

تدل قيمة C في معادلة الانتشارية الداخلية على حدوث الادمصاص الفيزيائي الذي يتم عن طريق آلية الانتشار على المواقع السطحية الحافية (Boundary layer effect)، حسب (Dogan et al., 2004; Hameed *et al.*, 2008). بالرجوع لقيمة C في الجدول (4) تبلغ قيمتها 4.24 و 4.36 عند زمني التطبيق، ويبين الخط البياني للمعادلة في الشكل (3) مدى انحراف الخط عن المركز.

حصر Hameed وآخرون (2008) انتقال الأيون في المحلول إلى مواقع الادمصاص على السطح وفق آليتين هما الانتشار على السطح: وهو ذو طبيعة فيزيائية ويسمى الانتشار الغشائي (Boundary layer effect) وتكون مواقع الادمصاص الفعال على تلامس مباشر مع المحلول. والانتشارية الداخلية: (Intra particle diffusion) حيث يكون السطح متميزاً بمساميته العالية بما يحويه من قنوات وكهوف تسمح للمحلول بالولوج داخلها بما يحمل من جزيئات ذائبة مؤمناً وصولها لمواقع الادمصاص الفعالة.

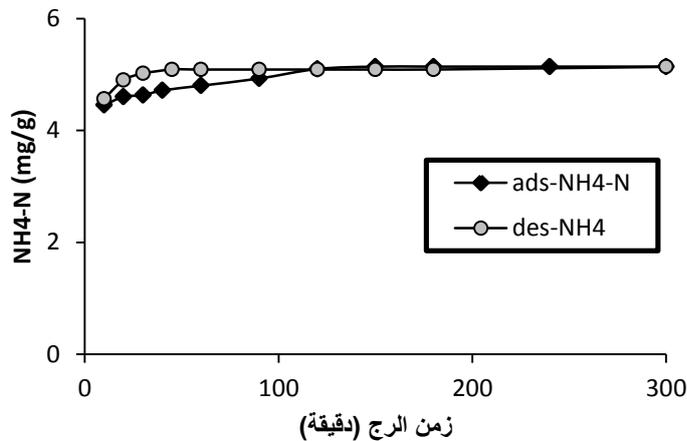


شكل (3): مخططات موديلات حركية الادمصاص خلال 90 دقيقة. (A): المعادلة الخطية للموديل الخطي الكاذب من الدرجة الأولى. (B): المعادلة الخطية للانتشارية الداخلية

تحرير الأمونيوم المدمص (Ammonium desorption):

تعتبر عملية تحرير الأمونيوم المدمص على الزيوليت عملية في غاية الأهمية من الناحية التطبيقية، حيث بواسطتها يمكن استخدام الزيوليت المشبع بالأمونيوم كمصدر سمادي مديد يحرر الأمونيوم بطريقة بطيئة مما يقلل من

معدل فقدانه من التربة سواء بعملية الغسيل والتطاير. هذا ما يسمح بزيادة كفاءة الاستفادة من الآزوت بالمقارنة مع المصادر السامدية المعدنية. يُظهر الشكل (4) بدء عملية تحرير الأمونيوم المدمص بشكل سريع في الدقائق الأولى وتسارعت عملية التحرير ليصل معدل الأمونيوم المحرر لـ 95% بعد 20 دقيقة، ثم أخذت العملية بالتباطؤ وبعد مضي 5 ساعات من بدء العملية تحرر حوالي 99.5% من كمية الأمونيوم المدمصة. يُلاحظ عند مطابقة منحني الامتصاص والتحرير عدم التطابق التام بين المنحنيين وذلك بسبب ما يعرف بظاهرة pseudo hysteresis أو kinetic hysteresis والتي يعود سببها لكون الطاقة اللازمة للتحرير أكبر من الطاقة اللازمة للامتصاص (Limousin *et al.*, 2007).



شكل (4): حركية امتصاص وتحرير الأمونيوم من الزيوليت انطلاقاً من تركيز أولي 0.08 مول NH₄Cl/l

دراسة قدرة الزيوليت المشبع بالأمونيوم على تزويد النبات بالآزوت:

الإنتاج الجاف للمجموع الخضري:

أدت عملية التسميد الآزوتي أياً كان مصدره (التسميد المعدني أو التسميد بالزيوليت المشبع بالأمونيوم) لزيادة إنتاج النبات من المادة الجافة في الحشوات الثلاث وفي الإنتاج الكلي وذلك في جميع المعدلات، وكانت هذه الزيادة معنوية بالمقارنة مع الشاهد الذي لم يتلق تسميد أزوتي (جدول 5).

ولدراسة قدرة الزيوليت على تأمين الأمونيوم للنبات تم مقارنة الإنتاج عند كل معدل من معدلات الآزوت المضاف، فعند المعدل الأول (153.13 mg NH₄-N/kg soil) لوحظ عدم وجود فرق معنوي في الإنتاج الجاف للمجموع الخضري بين مصدر الآزوت (الزيوليت أو تسميد معدني) في الحشة الأولى والثالثة (جدول 5)، لكن تفوق الإنتاج بطريقة معنوية عند الحشة الثانية والإنتاج الكلي في المعاملة التي كان مصدر الآزوت فيها هو الزيوليت (Z1) على المعاملة التي كان مصدر الآزوت هو التسميد المعدني C1. عند إضافة الآزوت عند المعدلين الثاني والثالث (306.36 و 408.48 mg NH₄-N/kg soil) بينت النتائج تفوق الإنتاج في كافة الحشوات، وبالتالي في الإنتاج الكلي عندما كان مصدر الآزوت هو الأمونيوم المحمل على الزيوليت بالمقارنة مع الأمونيوم المضاف على شكل سماد معدني NH₄Cl. يعزى سبب كل ذلك لكون الزيوليت يحرر الأمونيوم تبعاً للتوازن في الوسط، فكلما استنزف النبات الأمونيوم يبدأ الزيوليت بتزويد محلول التربة بالأمونيوم عن طريق تحريره، وبالتالي فإن الدور الرئيسي للزيوليت هو

المحافظة على التركيز المناسب لنمو النبات في محلول التربة وبالتالي منعه من الفقد الذي قد يحصل له بعمليات التطاير والنترة أو عكس التأزت (Ferguson and Pepper, 1987)، فقد وجد Mackown و Tucker (1985) أن زيوليت الكالينوبتيلوليت المحمل بالأمونيوم خفض عملية النترة حوالي 11%، لعل هذا التخفيض يعود لحماية الأمونيوم من قبل الزيوليت بسبب ادمصاصه في أماكن يصعب على بكتريا النترة الوصول إليها واكسدتها، كما لاحظ He وآخرون (2002) تخفيض كمية الأمونيوم المفقود بالتطاير من سماد اليوريا في تربة كلسية عند إضافته مع زيوليت الكالينوبتيلوليت.

لقد أدى استخدام الزيوليت المشبع بالأمونيوم إلى زيادة بالنمو بالمقارنة مع التسميد المعدني ولعله يمكن القول أن الزيوليت لعب دور سماد يحرر كاتيون الأمونيوم خلال مراحل نمو النبات ليستفيد منه بشكل أكثر كفاءة من السماد المعدني.

جدول 5: إنتاج المادة الجافة للمجموع الخضري من جراء إضافة الآزوت محمل على الزيوليت أو على شكل NH_4Cl

المعاملة	mg NH_4-N/kg soil	مصدر N	إنتاج المادة الجافة للمجموع الخضري غ/أصيص				المجموع	N الكلي الممتص mg/pot
			حشه 1	حشه 2	حشه 3			
Z1	153.13	زيوليت	2.78 ^c	1.89 ^d	1.32 ^c	6 ^d	106.55 ^d	
C1		NH_4Cl	2.35 ^c	1.2 ^e	1.3 ^c	4.85 ^e	90.40 ^d	
Z2	306.36	زيوليت	6.02 ^a	3.3 ^b	1.73 ^{ab}	11.09 ^b	214.37 ^{bc}	
C2		NH_4Cl	4.64 ^b	2.8 ^c	1.4 ^c	8.91 ^c	182.41 ^c	
Z3	408.48	زيوليت	6.16 ^a	4.3 ^a	2.01 ^a	12.51 ^a	271.11 ^a	
C3		NH_4Cl	5.04 ^b	2.86 ^c	1.54 ^{bc}	9.45 ^c	223.35 ^b	
Control			0.4 ^d	0.66 ^f	0.75 ^d	1.81 ^f	33.88 ^e	
LSD _{0.05}			0.81	0.35	0.32	1.03	32.41	

الأزوت الكلي الممتص من المجموع الخضري:

قيست كمية الأزوت الكلية الممتصة من قبل النبات في المعاملات التي استقبلت الأمونيوم بكل من شكله كلوريد الأمونيوم أو المرتبط بالزيوليت والشاهد، يُلاحظ ارتفاع كمية الأزوت الممتص في كافة المعاملات بطريقة معنوية بالمقارنة مع الشاهد مهما كانت طريقة إمداد الأزوت جدول (5). بالرغم من تفوق كمية الأزوت الممتصة في المعاملات التي استقبلت الأزوت المحمل على الزيوليت على المعاملات التي استقبلت كلوريد أمونيوم لكن لم تكن هذه الزيادة معنوية إلا عند المعدل الثالث للإضافة حيث بلغت 223 مغ/أصيص عندما استخدم السماد المعدني مقابل 271 مغ/أصيص عندما كان الزيوليت هو مصدر للأمونيوم، نتائج مشابهة توصلت إليها أبحاث أخرى فسجلوا الأثر الإيجابي للزيوليت في زيادة امتصاص الأزوت من قبل النبات (Bartz and Jones, 1983; Kithome, 1998)، من المحتمل تعرض الأمونيوم لبعض الفقد في المعاملات التي استقبلت سماد المعدني، بمقابل الاتاحة المديدة للأمونيوم المحمل على الزيوليت نتيجة خضوع عملية تحريره لعلاقات التوازن في نظام التربة فهو يُحرر على مراحل الأمر الذي قد يحميه من الفقد.

الاستنتاجات والتوصيات:

بينت النتائج بأن خام الزيوليت الطبيعي السوري يملك ألفة عالية للأمونيوم فقد بلغت الكمية العظمى المدمصة 8.45 مغ/مغ زيوليت، وبأنه يمكن تحرير كافة الأمونيوم المدمص خلال فترة زمنية قصيرة. أدت عملية التسميد الأزوتي بواسطة الأمونيوم المحمل على الزيوليت إلى زيادة إنتاج النبات من المادة الجافة بالمقارنة مع استخدام مصدر معدني على شكل سماد NH_4Cl . أعطت الدراسة نتائج أولية لا بد من تكرار تطبيقها في الظروف الطبيعية لنتمكن عندها من إعطاء توصيات حول امكانية استخدام الزيوليت المحمل بالأمونيوم كمصدر سمادي أزوتي مستدام يمد النبات بالأزوت خلال مراحل النمو.

المراجع:

1. راين، جون؛ اسطفان .جورج؛ عبد الرشيد .تحليل التربة والنبات دليل مختبري.الإصدار الأول باللغة العربية، المركز الدولي للبحوث الزراعية بالمناطق الجافة، 2003، 178 صفحة.
2. BAERLOCHER, CH; MCCUSKER, L. B; Olson, D. H. *atlas of zeolite framework types*. Sixth Revised Edition, Elsevier B.V, 2007, 405 pp.
3. BARTZ, J. K; JONES, R. L. *Availability of nitrogen to sudangrass from ammonium-saturated Clinoptilolite*. Soil Sci. Soc. Am. J, 47, 1983, 259-262.
4. BERNAL, M. B; Lopez-Real, G. M. *Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials*. Bioresource Technology, 43, 1993, 27-33.
5. BLACK, C. A; EVANS, D. D; WHITE, J. L; ENSMINGER, L. E; CLARK, F. E; DINAUER, R. C. *Methods of soil analysis*. 1965, 1572p.
6. BOUYOYCOS , G. J. *Hydrometer method improved for making practicle size analysis of soil* . Agron .J , 53, 1962, 464-465.
7. CERRI , G; LANGELLA, A; PANSINI, M; CAPPELLETTI, P. *methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the logudoro region in northern sardinia, italy*. Clays and Clay Minerals, Vol. 50, No. 1, 2002, 127-135.
8. COLELLA, C. *Ion exchange equilibria in zeolite minerals*. Mineral. Deposita, 31, 1996, 554-562.
9. DOGAN, M; ALKAN, M; TURKYILMAZ, A; OZDEMIR, Y. *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite*. Journal of Hazardous Materials, B109, 2004, 141-148.
10. FERGUSON, G. A; PEPPER, I. L. *Ammonium retention in sand amended with Clinoptilolite*. Soil Sci. Soc. Am. J. 51, 1987, 231-234.
11. Flaningen, E. M; Mumpton, E. A. *Commercial properties of natural zeolites*. Rev. MineraL, 4, 1981, 165-75.
12. HAMEED, B. H; MAHMOUD, D. K; Ahmad, A.L. *Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocosnucifera) bunch waste*. Journal of Hazardous Materials, 158 ,2008, 65-72.
13. He, Z. L; CALVERTI, D. V; Alva, A. K; Li, Y. C; Banks, D. J. *Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil*. Plant and Soil, 247, 2002, 253-260.
14. HO, Y. S; MCKAY, G. *a comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. Trans IChemE, Vol 76, 1998, 332-340.

15. HUANG, H; XIAO, X; YAN, B; Yang, L. *Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, 175, 2010, 247–252.
16. JAKKULA, V. S; WILLIAMS, C. D; HOCKING, T. J; FULLEN, M. A. *High selectivity and affinity of synthetic Phillipsite compared with natural Phillipsite towards ammonium (NH₄) and its potential as a slow release fertilizer*. Archives of Agronomy and Soil Science, 57, 2011, 47–60.
17. KARADAG, D; KOC, Y; TURAN, M; Armagan, B. *Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite*. Journal of Hazardous Materials. 2006, 136, 604–609.
18. KAVOOSI, M. *Effects of Zeolite Application on Rice Yield, Nitrogen Recovery, and Nitrogen Use Efficiency*. Taylor & Francis, Volume 38, Issue 1-2, 2007, 69-76.
19. KITHOME, MUSSOLINI. *Reducing Nitrogen Losses During Composting of Poultry Manure Using the Natural Zeolite Clinoptilolite*. PhD thesis. National Library of Canada, 1998, 146p.
20. KITHOME, M; PAUL, J. W; LAVKULICH, L. M; BOMEK. A. A. *Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite*. Soil Sci. Soc. Am. J, 62, 1998, 622-629.
21. Li, JUNXI; WEE, CHIDO; SOHN, BOKYOON. *Effect of Ammonium-and Potassium-Loaded Zeolite on Kale (Brassica alboglabra) Growth and Soil Property*. American Journal of Plant Sciences, 4, 2013, 1976-1982.
22. LIMOUSIN, G; GAUDET, J. P; CHARLET, L; SZENKNECT, S; BARTHES, V; KRIMISSA, M. *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry, 22, 2007, 249–275.
23. MACKOWN, C. T; T. C. TUCKER. *Ammonium nitrogen movement in a coarse-textured soil amended with zeolite*. Soil Sci. Soc. Am. J, 49, 1985, 235-238.
24. MUMPTON, F. A. *La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 96, 1999, 3463–3470.
25. OLSEN, S. R; COLE, C. V; WATANABE, F. S; DEAN, L. A. *Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate*. US. Dept. Agric. Circ. No. 939, 1954.
26. PERRIN, T. SCOTT; DROST, DANIEL. T; BOETTINGER, JANIS. L; NORTON, JEANETTE .M. *Ammonium-loaded clinoptilolite: a slow-release nitrogen fertilizer for sweet corn*. Journal of Plant Nutrition. Volume 21, Issue 3, 1998, 515-530
27. POLAT, E; KARACA, M; DEMIR, H; ONUS, A. N. *Use Natural Zeolite (clinoptilolite) in agriculture*. journal of fruit and ornamental plant research, 12, 2004, 183-189.
28. SARIOGLU, M. *Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite*. Separation and Purification Technology. 41, 2005, 1–11.
29. TRENKEL, M. E. *Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Efficiency in Agriculture*. 2nd ed, IFA, Paris, France, 2010, 163 P.
30. WALKLEY, A; BLACK, I. A. *An examination of the Degtjreff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method*. Soil Sci, 37, 1934, 29-38.
31. WIDIASTUTI, NURUL; WU, HONGWEI; ANG, HA. MING; ZHANG, DONGKE. *Removal of ammonium from grey water using natural zeolite*. Elsevier, 277, 2011, 15–23.