

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG, Kom. VIII
Titel der Tagung: Böden – eine endliche Ressource
Veranstalter: DBG, September 2009, Bonn
Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)
<http://www.dbges.de>

Wirkung von Düngesalzen auf rheologische Stabilitätsparameter

Holthusen, D.¹, Peth, S.¹, Horn, R.¹

Einleitung

Der Chemismus der Bodenlösung wird selten bei der Betrachtung der Bodenstabilität berücksichtigt. Dabei können sowohl zementierende Substanzen an den Kornkontakflächen als auch anziehende und abstoßende Kräfte auf der Partikelebene auftreten und Auswirkungen auf die Scherfestigkeit und Kompressibilität auf der Makroebene haben.

Die Rheometrie stellt eine geeignete Methode zur Erfassung dieser Wechselwirkungen zwischen Partikeln auf der Mikroskala dar. Bisherige Messungen beschränken sich allerdings meist auf Tonmineralsuspensionen. Dabei entdeckten Abend und Lagaly (2000), dass sehr geringe und sehr hohe Salzkonzentrationen zu einer hohen Fließspannung und plastischen Viskosität führten. Torrance (1999) stellte fest, dass Natrium die Fließspannung deutlich herabsetzte, während Calcium bei vergleichsweise geringer Salinität weitaus höhere Fließspannungen hervorrief. Torrance schloß daraus, dass der Einfluss verschiedener Kationen folgender Reihenfolge entspricht: einwertig < zweiwertig < dreiwertig. Dabei kann es zwischen gleichwertigen Ionen weitere Unterschiede geben. So wirkt Na dispergierender als K (Rosenqvist, 1955).

Rheologische Untersuchungen von realen Böden ex situ wurden durchgeführt von Ghezzehei und Or (2001) sowie von Mark-

graf et al. (2006) und Markgraf und Horn (2006, 2007). Darin wurde der Einfluss von Wassergehalt und Tonmineralart (Ghezzehei und Or, 2001), aber auch des Salzgehaltes betrachtet. So zeigten Markgraf et al. (2006) und Markgraf und Horn (2006) eine Zunahme der mikrostrukturellen Stabilität von Bodenproben mit höheren NaCl-Konzentrationen in der Bodenlösung.

Theoretische Überlegungen zur Rheometrie

Rheologisches Verhalten reicht von ideal elastischem zu ideal viskosem bzw. plastischem Verhalten. Ersteres wird durch das Gesetz von Hooke in Form einer linearen Beziehung zwischen Scherspannung τ und der resultierenden Deformation γ beschrieben. Hierbei ist die Deformation vollständig reversibel, vergleichbar einer mechanischen Feder. Idealviskose Substanzen dagegen werden durch das Gesetz von Newton beschrieben, bei dem die Scherspannung proportional ist zur Scherrate $\dot{\gamma}$ mit der Viskosität als Proportionalitätsfaktor. Die Deformation idealviskoser Substanzen ist irreversibel, wie z. B. bei einem Dämpfer. Boden ist weder als idealelastisch noch als idealplastisch anzusprechen, vielmehr kann er als viskoelastisches Material klassifiziert werden, das sowohl elastisches als auch plastisches Verhalten aufweist.

Der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Amplitudentest basiert auf zwei profilierten Platten, zwischen denen die Bodenprobe eingebracht wird. Während die untere Platte fixiert ist, oszilliert die obere mit zunehmender Auslenkung. Die daraus resultierende Schubspannung τ ist ein Maß für den von der Probe der Verformung entgegengebrachten Widerstand. Die Deformation in Prozent wird berechnet aus dem Verhältnis der Auslenkung s am äußeren Plattenrand zum Plattenabstand h .

Wie in Abb. 1 zu sehen ist, folgen die Vorgabe- und Antwortkurven einem sigmoiden Verlauf. Die Verschiebung zwischen Vorgabe und Antwort wird über den Phasenverschiebungswinkel δ beschrieben. Bei idealelastischen Substanzen verlaufen Vorgabe und Antwort in Phase ($\delta = 0^\circ$), während bei idealviskosen Substanzen die Antwort genau um 90° verschoben erfolgt.

¹ Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Hermann-Rodewald-Str. 2, D-24118 Kiel.
d.holthusen@soils.uni-kiel.de

Boden als viskoelastisches Material weist einen Winkel zwischen 0 und 90° auf.

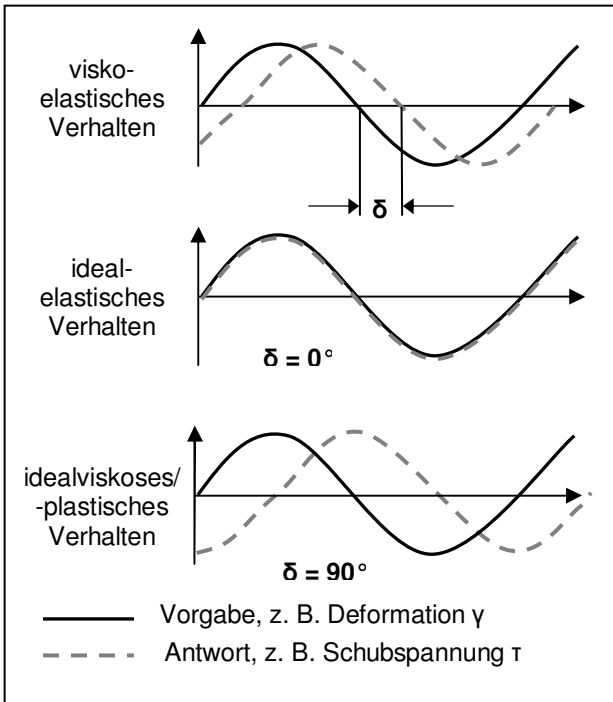


Abb. 1: Übersicht über rheologisches Verhalten, klassifiziert anhand des Phasenverschiebungswinkels δ zwischen Vorgabe und Antwort bei einem Amplitudentest

Aus Phasenverschiebungswinkel und Scherspannung werden weitere Parameter abgeleitet wie der komplexe Schermodul G^* . Dieser entspricht dem Schermodul G in Hookes Gesetz für idealelastische Substanzen, $\tau = G \cdot \gamma$. In komplexer Form unterteilt er sich jedoch in einen elastischen (Speichermodul G') und einen plastischen Anteil (Verlustmodul G''):

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \text{ mit } |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

Beide Schermodule hängen ab von der Deformation, der resultierenden Schubspannung und dem Phasenverschiebungswinkel:

$$G' = \frac{\tau}{\gamma} \cdot \cos \delta \quad \text{und} \quad G'' = \frac{\tau}{\gamma} \cdot \sin \delta$$

Im Verlauf des Tests treten verschiedene Phasen auf (Abb. 2). Bei geringen Deformationen dominiert G' über G'' , damit liegt überwiegend elastisches Verhalten vor. Bei zunehmenden Deformationen werden beide Module kleiner, der Speichermodul verringert sich jedoch stärker, so dass es zu einem Überschneiden der Module kommt. Elastisches und plastisches Verhalten liegen zu gleichen Teilen vor (Fließgrenze,

Yield Point (YP)). Darüber hinaus gehende Deformationen führen zum Fließen der Probe und damit zum Verlust der inneren Struktur. G'' übersteigt G' , es überwiegt dann viskoses/plastisches Verhalten.

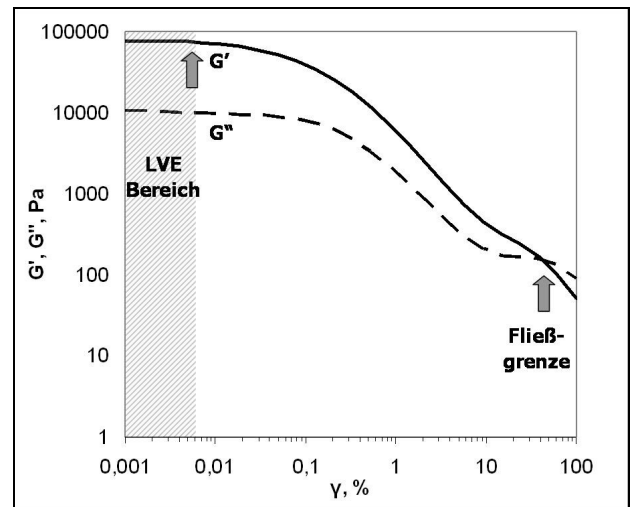


Abb. 2: Schematischer Verlauf der rheologischen Parameter Speicher- und Verlustmodul G' und G'' im Verlauf eines Amplitudentests sowie Kennwerte Ende des LVE Bereichs und Fließgrenze

Zur Auswertung wird neben der Fließgrenze zusätzlich das Ende des linearviskoelastischen (LVE) Bereichs als Kennzeichnung der maximalen reversiblen Deformation (Abb. 2) verwendet.

Material und Methoden

Als Bodenmaterial wurde ein Avdat Löss aus der Negev-Wüste, Israel, verwendet. Dieser wurde als schluffiger Lehm (Lu) mit einem hohen Calciumcarbonatgehalt von 52 %, pH 7,6 und einem vorwiegend aus stark verwitterten und quellfähigen Smektiten und Vermikuliten bestehenden Tonmineralbestand (Markgraf et al., 2006) klassifiziert. Darüber hinaus wurde Material von zwei Langzeitdüngerversuchen verwendet, nämlich zum einen ein stark toniger Schluff (Ut3) mit einem mittleren pH-Wert von 5,4 des Versuchsgutes Dikopshof in Wesseling (in der Nähe von Bonn), zum anderen ein mittelschluffiger Sand (Su2) mit einem niedrigen pH-Wert von 3,5 des Versuchsgutes Rinkenbergerhof in Speyer. Das Material wurde luftgetrocknet und auf $\leq 630 \mu\text{m}$ gesiebt. Anschließend wurden jeweils fünf Proben mit $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ Lagerungsdichte hergestellt und mit Salzlösungen für 14 Tage aufgesättigt.

Die Salzlösungen wurden aus Sulfaten und Chloriden von Kalium, Natrium und Magnesium in vier Konzentrationen (0,25, 0,5, 0,75 und 1 M) hergestellt. Als Vergleichsprobe diente deionisiertes Wasser.

Die Messungen erfolgten im Rheometer MCR 300 der Fa. Anton Paar (Stuttgart) mit einem profilierten Platte-Platte-Messsystem. Der Plattendurchmesser beträgt 25 mm, der Messspalt 4 mm und die Deformationsrampe reicht von 0,0001 bis 100 % Deformation bei einer Frequenz von 0,5 Hz.

Ergebnisse

Hinsichtlich der Kationenart wies nur das K einen deutlichen stabilisierenden Effekt auf (Abb. 3). Dies galt für alle betrachteten Parameter. NaCl wirkte sogar destabilisierend und erst höhere Konzentrationen (ab ca. 0,75 M) erreichten das Niveau der mit deionisiertem Wasser aufgesättigten Proben. MgCl erhöhte G' an der Fließgrenze geringfügig.

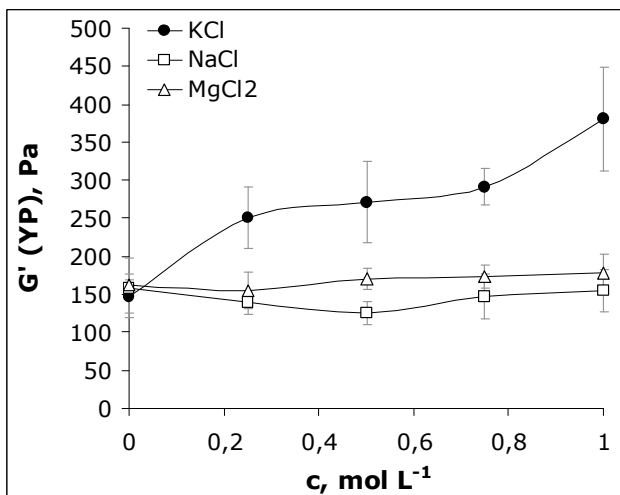


Abb. 3: Einfluss der Kationenart auf Speichermodul G' an der Fließgrenze in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c , am Beispiel der Chloride. Fehlerbalken stellen Standardabweichung dar

In Abb. 4 zeigt sich der stabilisierende Einfluss des Chlorids als Begleitanyon gegenüber Sulfat. Bei allen Kationen führt die Chlorid-Variante zu höheren Werten und damit einer höheren Stabilität. Während bei Na der Verlauf weitgehend ähnlich bleibt, zeigt K_2SO_4 ein Minimum bei 0,75 M. Auch bei Mg zeigt sich beim Sulfat ab ca. 0,5 M eine deutliche Destabilisierung, die bei 1 M Salzkonzentration jedoch wieder aufgehoben wird, während das Chlorid tendenziell eher stabilisierend wirkt.

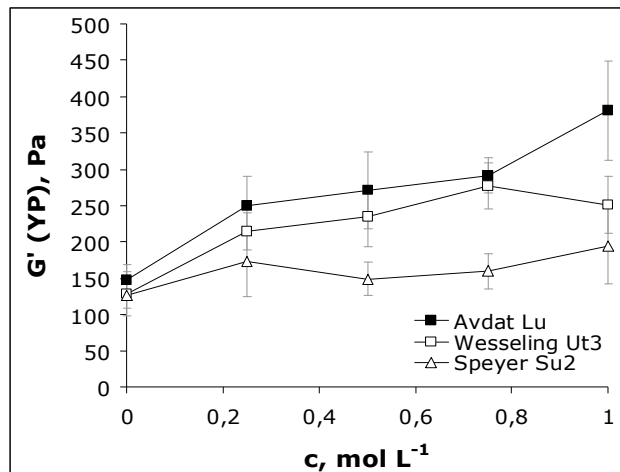


Abb. 5: Einfluss von KCl auf Speichermodul G' an der Fließgrenze (YP) in Abhängigkeit von Textur und Salzkonzentration c . Fehlerbalken stellen Standardabweichung dar.

Messungen mit unterschiedlichen Texturen zeigten einen deutlichen Einfluss des Tonanteils (Abb. 5). Dieser erreichte mit 19 % den höchsten Anteil beim Avdat Löss; dort traten auch die höchsten Werte für den Speichermodul G' an der Fließgrenze/dem Yield Point auf. Tendenziell geringere Werte, aber dennoch den stabilisierenden Einfluss des KCl zeigt sich beim Material aus Wesseling mit 13 % Ton. Das Material aus Speyer enthielt nur 5 % Ton und erfuhr nur eine geringfügige Beeinflussung durch die zunehmende Salzkonzentration.

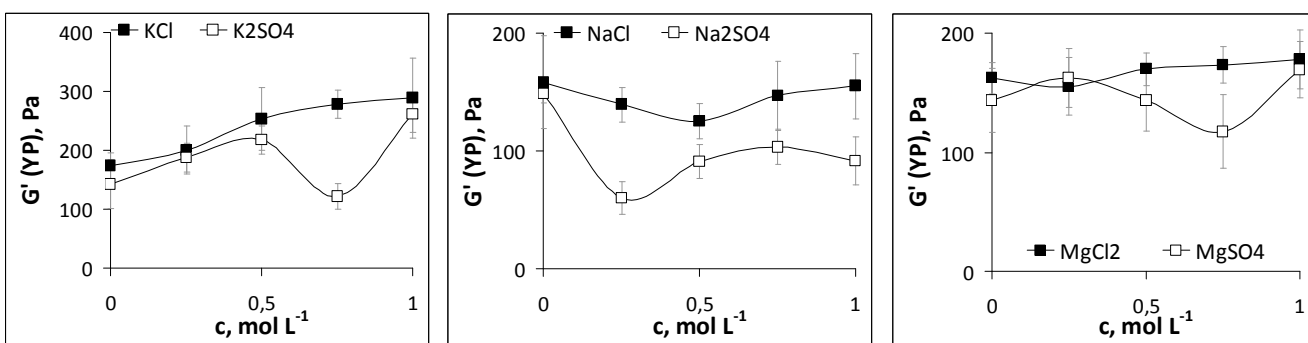


Abb. 4: Einfluss des Begleitanyons (Cl^- , SO_4^-) auf Speichermodul G' an der Fließgrenze in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c . Fehlerbalken stellen Standardabweichung dar

Diskussion

Die Steigerung der mikrostrukturellen Stabilität der Proben durch KCl lässt sich mithilfe der Theorie der diffusen elektrischen Doppelschicht erklären. Dementsprechend verringert die erhöhte Salzkonzentration die Dicke dieser Schicht und damit die abstoßenden Kräfte (van Olphen, 1963).

Der Einfluss der Textur lässt sich auf den unterschiedlichen Tonanteil zurückführen. So konnte auch Conlon (1983, in Torrance, 1985) eine Erhöhung des Scherwiderstandes mit höheren Tonanteilen feststellen. Da Tonpartikel eine größere Oberfläche aufweisen, besteht auch eine größere Wahrscheinlichkeit der Annäherung der Partikel. Mishra et al. (2005) bestätigen, dass ein höherer Tonanteil den Einfluss der Salzkonzentration verstärkt. Der Tonmineralbestand des Avdat Lösses besteht aus Smektiten und Vermikuliten, während das Material aus Wesseling und Speyer vorwiegend Illite enthält (Jahn, unveröffentlicht). Laribit et al. (2005) konnten höhere Fließspannungen in reinen Smektiten als in Wechsellagerungsmineralen feststellen. Allerdings könnten Smektite K aus der Lösung fixiert haben und sich damit zu Illiten umgewandelt haben (Tributh, 1987). Das Minimum bei Aufsättigung mit K_2SO_4 bei etwa 0,75 M könnte auch darauf beruhen, dass Sulfate Ca binden und zu schwerlöslichem Gips ausfallen. Das Herauslösen von Ca wiederum reduziert die Stabilität, und erst eine höhere K_2SO_4 -Konzentration erhöhte den Scherwiderstand über den Konzentrationseffekt wieder.

Der dispergierende Effekt von Na entspricht den Erwartungen, wie sie von Nagesättigten Böden bekannt sind. Im Vergleich zu den einwertigen Kationen wäre allerdings eine stärkere Stabilisierung durch Mg-Salze zu erwarten gewesen. Eine Möglichkeit ist der ausbleibende Konzentrationseffekt bei $MgCl_2$, da Mg gegenüber Ca nicht bevorzugt wird (Keren, 1989). Sobald es jedoch als $MgSO_4$ gegeben wird, kann Mg sich an die Austauschplätze anlagern, da das Ca durch das Sulfat von diesen entfernt wurde. Keren berichtet von einer Destabilisierung und Strukturdegradation durch Mg-Sättigung. Auch Dontsova und Norton (2002) stellten

geringere Flockung bei Mg-Sättigung und damit eine schlechtere Strukturierung fest.

Danksagung

Wir danken der K+S GmbH, Kassel für die finanzielle Unterstützung sowie Herrn Reinhold Jahn vom Institut für Agrar- und Ernährungswissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Ermittlung des Tonmineralbestandes der untersuchten Böden.

Literatur

- Abend, S., Lagaly, G. (2000): Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science* 16 (3-4):201-227
- Dontsova, K. M., Norton, L. D. (2002): Clay dispersion, infiltration, and erosion as influenced by exchangeable Ca and Mg. *Soil Science* 167 (3):184-193
- Ghezzehei, T. A., Or, D. (2001): Rheological properties of wet soils and clays under steady and oscillatory stresses. *Soil Science Society of America Journal* 65 (3):624-637
- Keren, R. (1989): Effect of clay charge-density and adsorbed ions on the rheology of montmorillonite suspension. *Soil Science Society of America Journal* 53 (1):25-29
- Laribi, S., Fleureau, J., Grossiord, J., Kbir-Arigoib, N. (2005): Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *Rheologica Acta* 44 (3):262-269
- Markgraf, W., Horn, R., Peth, S. (2006): An approach to rheometry in soil mechanics - structural changes in bentonite, clayey and silty soils. *Soil & Tillage Research* 91: 1-14
- Markgraf, W., Horn, R. (2006): Rheological-stiffness analysis of K⁺-treated and CaCO₃-rich soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169 (3):411-419
- Mishra, A., Ohtsubo, M., Li, L., Higashi, T. (2005): Effect of salt concentrations on the permeability and compressibility of soil-bentonite mixtures. *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University* 50 (2):837-849
- Rosenqvist, I. T. (1955): Investigations into the clay-electrolyte-water system. *Norwegian Geotechnical Institute Publication* 9 125
- Torrance, J. K. (1985): Particle size distribution and its influence on rheology and sensitivity of Leda clay. *Our geographic mosaic: research essays in honour of G. C. Merrill*. Carleton Univ. Pr., Ottawa
- Torrance, J. K. (1999): Physical, chemical and mineralogical influences on the rheology of remoulded low-activity sensitive marine clay. *Applied Clay Science* 14 (4):199-223
- Tributh, H., Vonboguslawski, E., Vonlieres, A., Steffens, D., Mengel, K. (1987): Effect of Potassium Removal by Crops on Transformation of Illitic Clay-Minerals. *Soil Science* 143 (6):404-409.
- Van Olphen, H. (1977): An introduction to clay colloid chemistry. New York: Wiley-Interscience