

مطالعه ریز ساختمانی و تغییرات نفوذپذیری خاک‌های رسی در حضور کودهای فسفاته

وحیدرضا اوحدی^{*۱}، محمد امیری^۲

*۱. استاد گروه مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، دانشگاه تهران

۲. استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان

*vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ دریافت: ۹۸/۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۹/۳/۲۱

چکیده

نیاز به تولید بیشتر محصولات کشاورزی در واحد سطح موجب افزایش استفاده از کودهای شیمیایی و سایر عوامل خطرزا برای محیط زیست شده است. از سوی دیگر استفاده از کودهای شیمیایی موجب تغییر ساختار و ویژگی‌های ژئوتکنیکی خاک می‌شود و این امر می‌تواند در افزایش آلودگی‌های سطحی و زیرزمینی موثر باشد. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه تغییرات نفوذپذیری و تغییرات ساختار و ریخت‌شناسی خاک‌های رسی در اندرکنش با کودهای شیمیایی فسفاته است. در این راستا با انجام یکسری آزمایش‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی، فرایند اندرکنش نمونه رسی بتونیت با کودهای شیمیایی فسفاته مورد مطالعه قرار گرفته است. بررسی تغییرات ضریب نفوذپذیری، رسوب، ویژگی‌های خمیری خاک، تغییرات pH محیط، نتایج ریزساختاری پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نشان می‌دهد که حضور کودهای فسفاته موجب تغییر ساختار خاک رسی شده است. بر اساس نتایج این پژوهش چگونگی قرارگیری ساختار و ابعاد صفحات رسی به شدت تحت تأثیر میزان کودهای فسفاته است. همچنین حضور کودهای فسفاته موجب کاهش شدت قله اصلی کانی رسی مونت‌موریلونیت و افزایش ضریب نفوذپذیری خاک می‌شود به نحوی که افزایش حدود ۰/۵٪ سوپرفسفاته تریپل حد روانی نمونه بتونیت را ۲۷٪ کاهش داده و سبب افزایش ضریب نفوذپذیری خاک به میزان حدود ۱۰۰ برابر شده است.

واژگان کلیدی: ریزساختار خاک‌های رسی، نفوذپذیری، کودهای فسفاته، XRD SEM

۱. مقدمه

دفع آفات نباتی، فراورده‌های هورمونی و سایر عوامل خطرزا برای محیط زیست به صورت کنترل نشده و بی رویه به بخش کشاورزی وارد شوند تا این بخش بتواند به تقاضای رو به رشد مواد غذایی پاسخ دهد. اما این افزایش تولید با مشکلات زیست

امروزه به دلیل افزایش جمعیت، فشار بر منابع محدود اراضی به منظور افزایش عملکرد در واحد سطح شدت یافته است. افزایش جمعیت سبب شده است تا کودهای شیمیایی، سموم

محیطی متعددی مانند آلودگی منابع آب و همچنین، مشکلاتی برای انسان‌ها همراه بوده است [3-1].

آب یکی از منابع طبیعی است که در زندگی روزمره انسان‌ها و کشورها و تداوم تولیدات نقش فوق العاده‌ای دارد [4]. آلودگی آب نه تنها ممکن است با تغییرات فیزیکی و بیولوژیکی همراه باشد، بلکه به دلیل حل شدن فزاینده مواد سمی و نامطلوب در آب، آلودگی شیمیایی نیز ممکن است ایجاد شود. آلودگی‌ها با ایجاد تغییرات مذکور کیفیت آب را تنزل می‌دهند و در مراحل آب را برای بیشتر مصارف، غیر قابل استفاده می‌کنند. مصرف بی‌رویه کودها و سموم شیمیایی عمده‌ترین عامل بروز آلودگی‌های غیر متمرکز به حساب می‌آیند [5].

خاک‌های رسی به دلیل ساختار خاص، قادر به اندرکنش با مواد موجود در آلاینده‌ها و جذب تمام یا قسمتی از مواد خطرناک موجود در محلول آلاینده عبوری از خاک هستند. این قابلیت باعث می‌شود که جریان محلول آلاینده عبوری از خاک به آب زیرزمینی محدود شده یا با تأخیر صورت گیرد. بنابراین از خاک رسی به عنوان یک نگهدارنده مناسب در طراحی مراکز دفن آلاینده‌ها و زباله‌های شهری و صنعتی استفاده می‌شود [6]. به طور مشخص، سطح مخصوص زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، از رس‌ها یک ماده شگرف برای جذب آلاینده‌های زیست‌محیطی ساخته است [7-8]. هر کدام از بخش‌های تشکیل دهنده کانی‌های رسی، کربنات، مواد آلی، اکسیدها، و مواد آمرف می‌توانند در فرایند نگهداری آلاینده نقش داشته باشند [8].

یکی از واکنش‌های سطحی کانی‌های رسی جذب سطحی و مبادله کاتیون‌های فلزی است [9]. رس‌های بنتونیتیک (Bentonitic) به طور گسترده از کانی معدنی مونت موریلونیت و مقدار کمتری از کانی‌های رسی دیگر تشکیل شده است. بنتونیت در زمینه‌های جذب آلاینده در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی، کاتالیزورها، گل حفاری، ماده خام سرامیک، ماده پرکننده در صنایع پلاستیک، داروسازی و شیمی پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [10-11].

مزایای کودهای شیمیایی از جمله کاربرد سهل و آسان،

درآمد کاذب کوتاه مدت (بدون توجه به استهلاک سرمایه اصلی یعنی خاک و مواد آلی آن) است و بهای ارزان آن موجب رشد استفاده از این کودها شده است. در حال حاضر هر ساله بیش از ۴/۴ میلیون تن کود شیمیایی در کشور مصرف می‌شود که در مقایسه با رقم ۲/۲ میلیون تنی در سال ۱۳۷۵ افزایشی حدود ۱۰۰ درصدی را نشان می‌دهد [12]. از جمله کودهای شیمیایی پر مصرف در ایران کودهای فسفاته است.

فسفات‌ها به سه شکل ارتوفسفات‌ها، پلی فسفات‌ها یا فسفات متراکم و فسفات‌های آلی در طبیعت وجود دارند که می‌توانند به صورت محلول، ذرات ریز و درشت یافت شوند. شکل‌های مختلف فسفات‌ها از منابع متعددی تولید می‌شوند. میزان کمی از برخی پلی‌فسفات‌ها در فرایندهای تصفیه به آب افزوده می‌شوند. مقادیر بیشتری از این ترکیبات ممکن است هنگام شستشو وارد منابع آب شوند زیرا این مواد از اجزاء اصلی بسیاری از پاک کننده‌های تجاری هستند [13]. فسفات‌ها بطور گسترده‌ای در تصفیه آب دیگ‌های بخار به‌کار می‌روند. ارتو فسفات‌های مصرفی در کشاورزی تحت عنوان کودهای فسفات می‌توانند به دنبال شسته شدن خاک در اثر سیلاب‌ها و ریزش‌های تر و یا ذوب برف وارد آب‌های سطحی شوند. فسفات‌های آلی اساساً به وسیله فرایندهای بیولوژیکی تشکیل می‌شوند. این ترکیبات در اثر ورود فضولات و باقیمانده مواد غذایی به فاضلاب و همچنین از تبدیل ارتو فسفات‌ها در فرایند تصفیه بیولوژیکی تولید می‌شوند [13-14].

بیشتر درصد فسفر کودهای شیمیایی به صورت درصد اکسید فسفر ذکر می‌شود. هزینه ساخت سوپر فسفات تریپل (غلظت) بیش از نوع معمولی است، اما بالا بودن عیار فسفر باعث کاهش میزان مصرف، کاهش هزینه حمل و نقل شده که هزینه بیشتر آن را توجیه می‌کند. استفاده از انواع سوپر فسفات بستگی به ملاحظات اقتصادی (مثل قیمت مواد اولیه، هزینه حمل و نقل و مقدار مصرف) دارد. به این سوپر فسفات از آن جهت تریپل (غلظت) می‌گویند که فسفر محلول آن تقریباً سه برابر سوپر فسفات ساده است. سوپر فسفات کود اسید زا است ولی اسیدزایی آن در مقایسه با کودهای ازته ناچیز است. سوپر

رسی بتونیت، با نام تجاری «بتونیت فلات ایران»، ارائه شده توسط شرکت «ایران باریت» است. این بتونیت به صورت پودری سفید رنگ (مایل به شیری) است. کودهای شیمیایی سوپرفسفات تریپل (TSP) مطابق معادله ارائه شده از تأثیر اسید سولفوریک بر سنگ فسفات بدست می آیند.



کود استفاده شده در این پژوهش از شرکت "کیمیا داران کویر" تهیه شده است. آنالیز شیمیایی کود شیمیایی سوپرفسفات تریپل در جدول (۱) آورده شده است. بخش اعظم آزمایش های انجام شده در این پژوهش بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش های ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست محیطی دانشگاه مکیل کانادا صورت گرفته است [16-17]. در جدول (۲) برخی مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه مورد مطالعه در این پژوهش ارائه شده است.

برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است [18]. همچنین برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول کلرید باریم استفاده شد [19]. به این منظور ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، با افزودن محلول کلرید باریم ۰/۱ مولار به خاک آبشویی شده تعیین شده است. سپس سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (۴ گرم خاک خشک به ۴۰ میلی لیتر محلول کلرید باریم)، توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. پس از طی مدت زمان لازم نگهداری، با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت 3000 rpm فاز مایع و جامد از هم جدا شد. مقادیر کاتیون های سدیم، کلسیم، پتاسیم، منیزیم، و باریم موجود در فاز مایع، به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل GBC 932 AB Plus، اندازه گیری شد. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی از روش ارائه شده در مرجع [19] با تعیین غلظت کاتیون باریم در آب حفره ای و کنترل نتایج با جمع مقادیر کاتیون های اندازه گیری شده در فاز مایع به وسیله نرم افزار GBC-Avental Ver. 1.33 به دست آمد.

برای تهیه نمونه های پراش پرتو ایکس (XRD) از کلیه نمونه های مورد آزمایش ۷ قطره از سوسپانسیون تهیه شده از آن ها روی اسلاید شیشه ای ریخته شد و پس از خشک شدن، با دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Siemens-Diffract meter D8 Advance آزمایش شدند [19]. همچنین برای بررسی ساختار و

فسفات ساده به عنوان یکی از پر مصرف ترین کودهای فسفوری جهان بود ولی در حال حاضر بزرگترین رقم مصرف کود فسفوری، سوپر فسفات تریپل است [14]. قسمت اعظم کود فسفره ای که به خاک داده می شود به وسیله کلسیم در خاک های قلیائی و بوسیله آهن و آلومینیم در خاک های اسیدی تثبیت می شود. میزان های گفته شده با روش کوددهی، بافت و ترکیب خاک، سوابق مصرف کود فسفره در خاک و مقدار کود فسفوری که مصرف می شود بستگی دارد. میزان محلول بودن و حرکت کود فسفره در خاک بسیار محدود است [13]. رابطه میزان و سهم مولفه های خاک در نگهداری یون های آلانینده به عوامل مختلفی از جمله pH محلول و اجزای تشکیل دهنده خاک وابسته است [6]. حداکثر میزان محلول فسفر در pH ۶ تا ۷/۵ مشاهده می شود. بنابراین رساندن pH خاک به این حدود می تواند در افزایش محلول بودن و جذب فسفر موثر باشد. تغییر pH خاک در خاک های اسیدی با اضافه کردن آهک و در خاک های قلیائی با اضافه کردن گوگرد یا کودهای اسیدی انجام پذیر است. میزان محلول بودن کودهای فسفره نیز متغیر است [۲-۴].

بر اساس آیین نامه اجرایی بند (ج) ماده ۱۰۴ برنامه سوم توسعه کشور حد مجاز فسفات نترات برای آب های سطحی و زیرزمینی به ترتیب ۵۰ و ۱۰ میلی گرم در لیتر تعیین شده است [15]. ترکیبات فسفره بر خلاف ترکیبات نیتروژنی تقریباً نامحلول هستند و بنابراین انتشار آنها در خاک بسیار کند است. به همین دلیل استفاده بی رویه کشاورزان از کودهای فسفاته در دهه های گذشته موجب تجمع ترکیبات آن در خاک شده است. در بیشتر اراضی زراعی، تجمع فسفر موجب بروز مشکلاتی در جذب عناصر کم مصرف می شود. علاوه بر آن، شستشوی فسفر به آب های زیرزمینی موجب خسارات جبران ناپذیر اکوسیستمی می شود به طوری که آلودگی فسفر و فلزات سنگین همراه آن (مانند کادمیم) به عنوان یک خطر زیست محیطی در دهه های اخیر به شدت موجب جلب توجه بوم شناسان جهان شده است. بر این اساس هدف این پژوهش، مطالعه و تعیین تأثیر کودهای فسفاته بر تغییرات ریز ساختاری، تغییرات رفتار خمیری و نفوذپذیری خاک های رسی است.

۲. مواد و روش ها

در این پژوهش، از نمونه رسی بتونیت استفاده شده است. نمونه

مرفولوژی، نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل TESCAN-510-SEM-01 آنالیز شدند.

برای انجام آزمایش‌های مختلف این پژوهش، مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ درصد سوپرفسفات تریپل به صورت خشک به خاک اضافه شده و سپس به خوبی مخلوط شده‌است. متعاقب اختلاط کامل، حدود ۴۰ درصد رطوبت (رطوبت طبیعی محل) به نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها در ظرف‌های پلاستیکی با رطوبت ثابت نگهداری شدند. شایان ذکر است ترکیبات فسفره بر خلاف ترکیباتی نیتروژنی تقریباً نامحلول هستند بنابراین انتشار آنها در خاک بسیار کند است. به همین دلیل به استناد استفاده سالانه از درصدهای زیاد کودهای فسفاته، در این پژوهش نیز از درصدهای زیاد سوپر فسفات تریپل استفاده شده است.

برای انجام واکنش‌ها، نمونه‌ها به مدت ۹۰ روز نگهداری شدند. بر این اساس آزمایش‌های تعیین حدود اتربرگ، دانه‌بندی، هیدرومتری، رسوب، نفوذپذیری و آزمایش پراش پرتو ایکس روی ترکیب‌های مختلف خاک - سوپرفسفات تریپل بر اساس استاندارد ASTM انجام شد [16]. قابل ذکر است نمونه‌های آزمایش نفوذپذیری به روش افتان ASTM D 2434 با دانسیته خشک $\gamma_d = 1.4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ساخته شده و آزمایش شدند.

جدول ۱. ویژگی‌های شیمیایی سوپر فسفات تریپل

Chemical properties of TSP	Quantity measured
P ₂ O ₅ (Total)	46%
P ₂ O ₅ (Soluble in water)	42.5%
Free acid	Max 4%
Moisture	Max 3.5%
Cd	Max 25 ppm
Pb	Max 50 ppm
Size 1-3 mm	90%

Table 1. Chemical properties of Triple Super Phosphate

همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های رسی با کودشیمیایی سوپر فسفات تریپل، از آزمایش تعادل سوسپانسیون استفاده شد. به این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک، درصدهای مختلف کود شیمیایی سوپر فسفات تریپل به خاک افزود شده است. به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل کود شیمیایی سوپر فسفات تریپل در درصدهای ۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ تهیه شد. برای آزمایش‌های ریزساختاری یک گرم از نمونه‌های خشک شده فوق با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰

میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر (آب مقطر) به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت هم زده شد. نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک-الکترولیت کاملاً صورت گیرد. سپس، مقادیر pH استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شد.

۳- بحث و بررسی

ارزیابی پراش پرتو ایکس به عنوان یک معیار در تعیین ریزساختار خاک‌ها شناخته شده است. منحنی پراش پرتو ایکس نمونه رسی بتونیت در شکل (۱) ارائه شده است. به منظور انجام پژوهش‌های جامع در خصوص رفتار خاک‌های رسی و ارزیابی نقش کانی‌های مختلف بر رفتار آنها، ارزیابی کمی پراش پرتو ایکس ضروری است. شدت قله‌ها در پراش پرتو ایکس برای یک کانی مشخص متناسب با ضریب جذب کانی‌های موجود در نمونه خاک است، همچنین موقعیت قرارگیری قله‌ها تابعی از نوع کانی‌های موجود در خاک است. بنابراین، با اندازه‌گیری موقعیت و شدت قله‌ها در پراش پرتو ایکس، می‌توان نوع و میزان حضور کانی‌های متفاوت موجود خاک را تعیین کرد [19]. نتایج آنالیز XRD انجام گرفته روی نمونه بتونیت نشان می‌دهد که مونت-موریلونیت کانی غالب نمونه است. همچنین کانی‌های کوآرتز و کلسیت کانی‌های غیر رسی موجود در نمونه بتونیت مورد مطالعه هستند (شکل ۱). بر اساس منحنی پراش پرتو ایکس شکل (۱) و با استفاده از آنالیز مساحت زیر قله، حدود ۷۶ درصد نمونه بتونیت مورد مطالعه از کانی-های رسی است، قله $d_{001} = 12.45 \text{ \AA}$ مربوط به مونت-موریلونیت (۷۶ درصد) و ۲۴ درصد از نمونه خاک مورد مطالعه از کانی‌های غیر رسی (مانند کوآرتز و کربنات) تشکیل شده‌است.

شکل (۲) منحنی هیدرومتری نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف سوپر فسفات تریپل در مقایسه با منحنی هیدرومتری بتونیت را نشان می‌دهد. حضور فسفات در مقادیر کم، بر منحنی دانه‌بندی و اندازه ذرات تأثیر ناچیزی داشته است. در حقیقت تغییرات ضخامت لایه دوگانه در درصدهای وزنی ۰، ۵، ۱ و ۲ قابل توجه نبوده است. البته می-

توان افزایش قطر ذرات و ایجاد ساختار مجتمع را در نمونه به صورت محدود مشاهده کرد. با افزایش ۵٪ و ۱۰٪ سوپر فسفات تریپل ساختار خاک به شدت مجتمع شده است.

جدول ۲. برخی از مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه رسی بتونیت

Physical properties of Bentonite	Quantity measured	References
Clay (%)	76	ASTM, D422-63 [16]
Silt (%)	23	ASTM, D422-63 [16]
Sand (%)	1	ASTM, D422-63 [16]
Liquid Limit (%)	336	ASTM, D4318 [16]
Plasticity Index (%)	301	ASTM, D4318 [16]
pH (1:10 ; soil : water)	9.9	
Surface area (m ² / kg*10 ⁻³)	416.5±5	Elthantaway & Arnold, 1973
CEC (cmol / kg soil)	65.23	Handershot & Duquette, 1986 [18]
X Ray Results: d001	12.45 Å	Ouhadi and Yong, 2003 [19]
Classification	CH	ASTM, D3282 [16]
Mineral composition	Montmorillonite	
In decreasing abundance	Quartz, Calcite	ASTM, D2216 [16]

Table 2. Geotechnical and geo-environmental characteristics of bentonite samples.

ساختار مجتمع در نتیجه حضور سوپر فسفات تریپل، افزایش قطر ذرات مشاهده می شود. به منظور درستی آزمایشی نتایج گرفته شده بالا، بر نمونه های مورد آزمایش یک مجموعه آزمایش رسوب در سلول هیدرومتری انجام شد.

بر اساس نتایج آزمایش رسوب ارائه شده در شکل (۳)، در حالی که نمونه رسی بتونیت پس از ۲۴ ساعت تنها ۳٪ رسوب کرده است، با افزایش میزان سوپر فسفات تریپل اضافه شده به نمونه ها، فرایند رسوب در نمونه ها افزایش یافته است. نتایج آزمایش های انجام شده نشان می دهد که در نمونه های حاوی ۵٪، ۱٪ و ۲٪ سوپر فسفات تریپل در زمان ۲۴ ساعت، فرایند رسوب تغییر چندانی پیدا نکرده است و تنها حدود ۲٪ افزایش یافته است. اما در نمونه حاوی ۵٪ سوپر فسفات تریپل پس از حدود ۱۲ ساعت حدود ۵۰٪ رسوب در نمونه مشاهده می شود. پس از ۲۴ ساعت میزان رسوب به ۶۷٪ رسیده است. در نمونه حاوی ۱۰٪ سوپر فسفات تریپل بعد از ۲ ساعت میزان رسوب حدود ۵۰٪ بوده و بعد از ۲۴ ساعت به حدود ۸۴٪ رسیده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۳) در نمونه حاوی ۲۰٪ سوپر فسفات تریپل در کمتر از ۳۰ دقیقه، ۵۰٪ فرایند رسوب حاصل شده است و بعد از ۲۴ ساعت حدود ۹۰٪ رسوب مشاهده می شود.

سوپر فسفات تریپل است. از دلایل اصلی کاهش درصد ذرات

شکل ۱. پراش اشعه ایکس نمونه رسی بتونیت

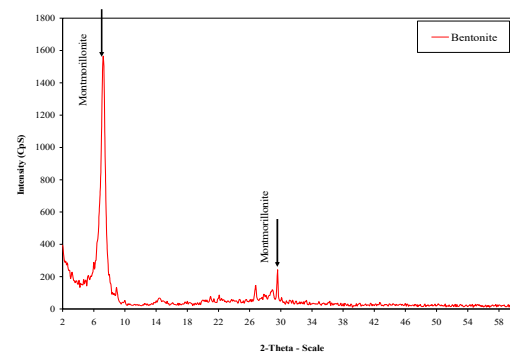


Fig. 1. XRD pattern of bentonite soil.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲) و (۳) با افزایش درصد سوپر فسفات تریپل به دلیل تغییرات ضخامت لایه دوگانه نمونه رسی بتونیت و تغییر ریخت شناسی، فرایند کلوخه شدن صورت گرفته است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش ۲٪ سوپر فسفات تریپل، درصد ذرات کوچکتر از ۵ میکرون از ۷۵٪ حدود ۵٪ کاهش یافته است. این در حالی است که این مقدار با افزایش ۵٪ و ۱۰٪ سوپر فسفات تریپل حدود ۱۰٪ و ۲۰٪ تقلیل یافته است. شایان ذکر است با افزایش درصد سوپر فسفات تریپل به ۲۰٪ و ۵۰٪، تغییر ساختار کانی رسی به وضوح مشخص است و قطر ذرات کوچکتر از ۵ میکرون به حدود ۸٪ و ۵٪ کاهش یافته است. به عبارت دیگر به دلیل تغییرات ضخامت لایه دوگانه و تشکیل

شکل ۴. رسوب بتونیت مخلوط شده با سوپرفسفات تریپل (TSP) (نمونه ۰٪، ۱٪، ۲٪، ۵٪ و ۱۰٪ سوپرفسفات تریپل از راست به چپ)



Fig. 4. Sedimentation of mixtures of bentonite-TSP, (from right to left: 0, 1, 2, 5, 10% TSP).

در سازوکار دوم آنیون‌های فسفات به عنوان یون‌های تعیین کننده پتانسیل با لایه‌های تشکیل دهنده پولک‌های رسی پیوند برقرار کرده و در نتیجه این جذب سطحی، بار سطحی و پتانسیل سطحی رس تحت تأثیر قرار می‌گیرند. با توجه به آنکه میزان رسوب در نمونه‌های حاوی ۵۰٪ فسفات تا حدود ۹۸٪ افزایش یافته است، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که تأثیر حضور یون هیدروژن و کلسیم بر کاهش ضخامت لایه دوگانه رسی (سازوکار اول)، در فرایند اندرکنش کود فسفاتی و خاک رسی به عنوان سازوکار کنترل کننده عمل کرده است. به منظور حصول اطمینان از نتایج اخذ شده، تغییرات pH نمونه‌های مورد مطالعه در مقابل درصدهای سوپرفسفات تریپل اضافه شده به نمونه‌ها اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج تحقیقات پژوهشگران قبلی نشان می‌دهد که ارزیابی تغییرات pH به عنوان یک معیار اساسی در ارزیابی قابلیت تغییر ساختار در خاک شناخته شده است [8].

بر اساس نتایج شکل (۵) افزایش درصد سوپرفسفات تریپل موجب کاهش pH شده است. افزایش ۱٪ سوپرفسفات تریپل سبب کاهش ۱/۵ واحدی pH محیط واکنش شده است. با افزایش درصد سوپرفسفات تریپل به ۵٪ و ۱۰٪ سوپرفسفات تریپل، pH محیط واکنش به ترتیب به ۶/۵ و ۶/۱ رسیده و محیط واکنش اسیدی شده است. در حقیقت سوپرفسفات کود اسپدزا است. در نمونه بتونیت ظرفیت بافرینگ قابل ملاحظه آن موجب شده است سوپرفسفات تریپل در غلظت‌های کم تقریباً تأثیری زیادی در pH خاک نداشته باشد [19]. بر اساس نتایج شکل (۵) با افزایش درصد سولفات به حدود ۵۰٪، pH محیط واکنش به حدود ۴/۴۵ رسیده است و محیط واکنش کاملاً اسیدی شده است.

کوچکتر از ۵ میکرون با افزایش درصد سوپرفسفات تریپل، تغییر

شکل ۲. منحنی دانه‌بندی بتونیت در درصدهای سوپرفسفات تریپل (TSP)، به همراه منحنی تغییرات درصد ذرات هم اندازه رس (۵ μm)

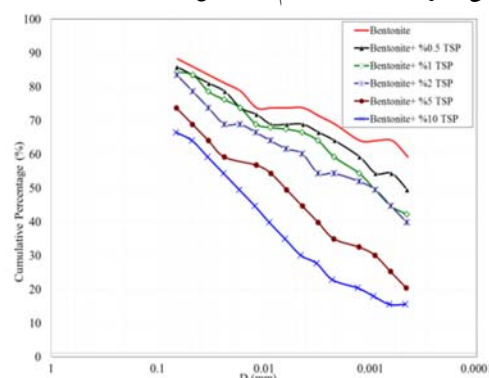


Fig. 2. Grain size distribution of bentonite at different TSP percentage.

ساختار و حل شدن کانی‌های رسی، تغییر ضخامت لایه دوگانه و تشکیل ساختار مجتمع است. درستی استدلال فوق متعاقباً بر اساس نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس تجزیه و تحلیل و اثبات خواهد شد. در واقع دو سازوکار جذب فسفات در خاک قابل مشاهده است: تبادل یون‌های فسفات با گروه‌های هیدروکسیل متصل به لایه گیسیت و تبادل آنیون‌های قابل تعویض که با بار مثبت احتمالی مخالف جذب پروتون یا گروه‌های هیدروکسیل لایه گیسیت می‌شوند.

شکل ۳. درصد رسوب بتونیت در حضور TSP

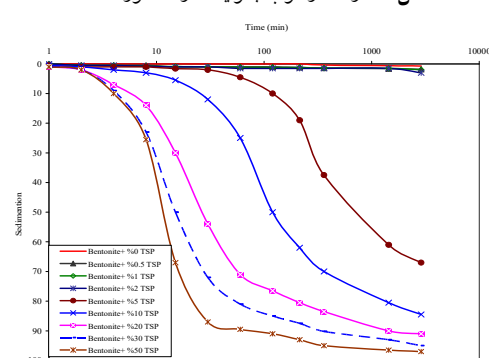


Fig. 3. Sedimentation of bentonite at different percentage of TSP.

به طور کلی در فرایند اندرکنش کود فسفاته و خاک، دو سازوکار اصلی وجود دارد. در سازوکار اول به علت حضور یون هیدروژن ناشی از کاهش pH و کلسیم آزاد شده، تغییر در نیروهای ناشی از لایه دوگانه صورت می‌گیرد که بر چگونگی ساختار خاک تأثیر می‌گذارد (تغییر در میدان الکترواستاتیکی رس ناشی از جذب فیزیکی / جذب غیروژه).

شکل ۵. منحنی تغییرات pH نمونه بتونیت در حضور درصدهای مختلف سوپرفسفات تریپل (TSP)

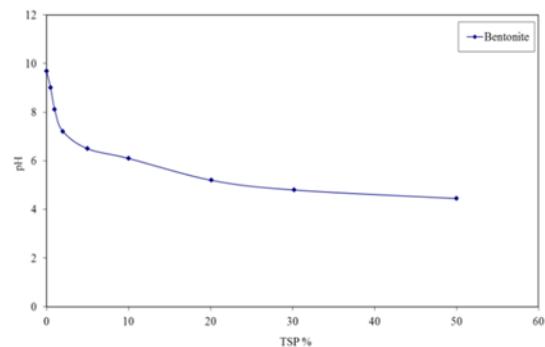


Fig. 5. pH variations of mixtures of bentonite-TSP.

در شکل (۶) تغییرات خصوصیات خمیری با درصدهای مختلف سوپر فسفات تریپل ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده با افزایش درصد سوپر فسفات تریپل، دامنه خمیری و حد روانی کاهش یافته است. به طوری که با اضافه کردن حدود ۵٪ سوپر فسفات تریپل به خاک، حد روانی نمونه بتونیت بیش از ۲۷٪ کاهش یافته و به ۲۴۸ واحد رسیده است. بر اساس نتایج شکل (۶)، در نمونه حاوی ۱٪ سوپر فسفات تریپل، و بعد از دوره عمل‌آوری ۹۰ روز میزان حد روانی حدود ۵۰٪ کاهش و به ۱۶۵ تقلیل یافته است. الگوی کاهشی حد روانی نمونه‌های بتونیت با افزایش درصد سوپر فسفات تریپل با افزایش نرخ رسوب این نمونه‌ها در آزمایش رسوب با شکل‌های (۳ و ۴) همخوانی مناسبی دارد. در واقع نتایج آزمایش‌های رسوب نیز حاکی از آن است که حضور یون کلسیم در ترکیب سوپر سولفات تریپل، و کاهش ضخامت لایه دوگانه بخش رسی بتونیت، نقش کنترل‌کننده در تغییر رفتار خمیری بتونیت داشته است. ضمن آنکه افزایش شرایط اسیدی خاک در حضور سوپر فسفات تریپل شکل (۵)، به کاهش حد روانی نمونه‌ها کمک کرده است. در این راستا، بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) با اضافه کردن ۲٪ در میزان کود فسفره، حد روانی نمونه بتونیت حدود ۶۰٪ کاهش یافته است. این در حالی است که با افزایش غلظت کود از ۲٪ به ۱۰ درصد، حد روانی فقط حدود ۲۵٪ کاهش یافته است. قابل توجه است که این روند تغییرات کاهشی در حد روانی نمونه‌ها در تغییرات pH محیط واکنش شکل (۵) نیز مشاهده شد. این موضوع، اثرپذیری قابل توجه رفتار خاک در حضور شرایط اسیدی ناشی از حضور سوپرفسفات تریپل را نشان می‌دهد.

شکل ۶. منحنی تغییرات حد روانی نمونه بتونیت در حضور درصدهای مختلف سوپرفسفات تریپل (TSP)

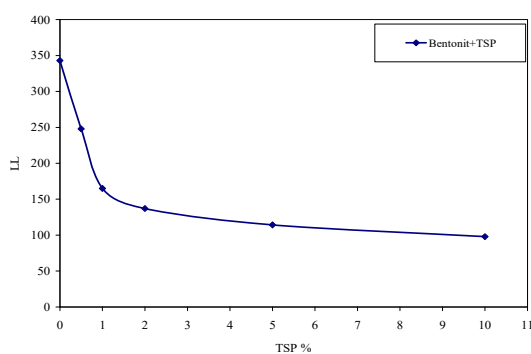


Fig. 6. Liquid limits variations of mixtures of bentonite-TSP.

فرایند اندرکنش خاک-آلودگی به واسطه تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک‌ها سبب تغییر در ریزساختار خاک‌های رسی می‌شود [19]. ارزیابی پراش پرتو ایکس به عنوان یک معیار در تعیین ریز ساختار خاک‌ها شناخته شده است. به طوری که پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار پراکنده دارای شدت بیشتری در مقایسه با شدت قله پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار درهم است. برای تفسیر رفتار مشاهده شده از دیدگاه ریزساختاری، پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌های بتونیت حاوی درصدهای مختلف سوپرفسفات تریپل تهیه شده و مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD انجام شده روی نمونه بتونیت ترکیب شده با سوپر فسفات تریپل در شکل (۷) نشان می‌دهد، که شدت قله مونت‌موریلونیت با افزایش درصد سوپر فسفات تریپل، کاهش یافته است. به عبارتی همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش ۵٪ سوپر فسفات تریپل، قله $d_{001}=12.45 \text{ \AA}$ مربوط به کانی مونت-موریلونیت از ۱۵۳۰ Cps به حدود ۱۱۴۰ Cps و با افزایش ۱٪ سوپر فسفات تریپل به کمتر از ۹۰۵ Cps رسیده است. با افزایش ۵٪ سوپر فسفات تریپل شدت قله اصلی کانی مونت-موریلونیت به حدود ۶۵۵ Cps رسیده است و کاهش ۵۷٪ شدت قله مشاهده می‌شود. با افزایش درصد سوپر فسفات تریپل به ۱۰٪ میزان شدت قله اصلی کانی مونت-موریلونیت به ۵۱۰ Cps رسیده است. این موضوع تایید کننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی کانی مونت-موریلونیت کاهش یافته است.

شکل (۷). منحنی پراش پرتو ایکس بنتونیت حاوی سوپرفسفات تریپل (TSP) و منحنی تغییرات شدت قله کانی مونت موریلونیت در بنتونیت حاوی سوپرفسفات تریپل (TSP)

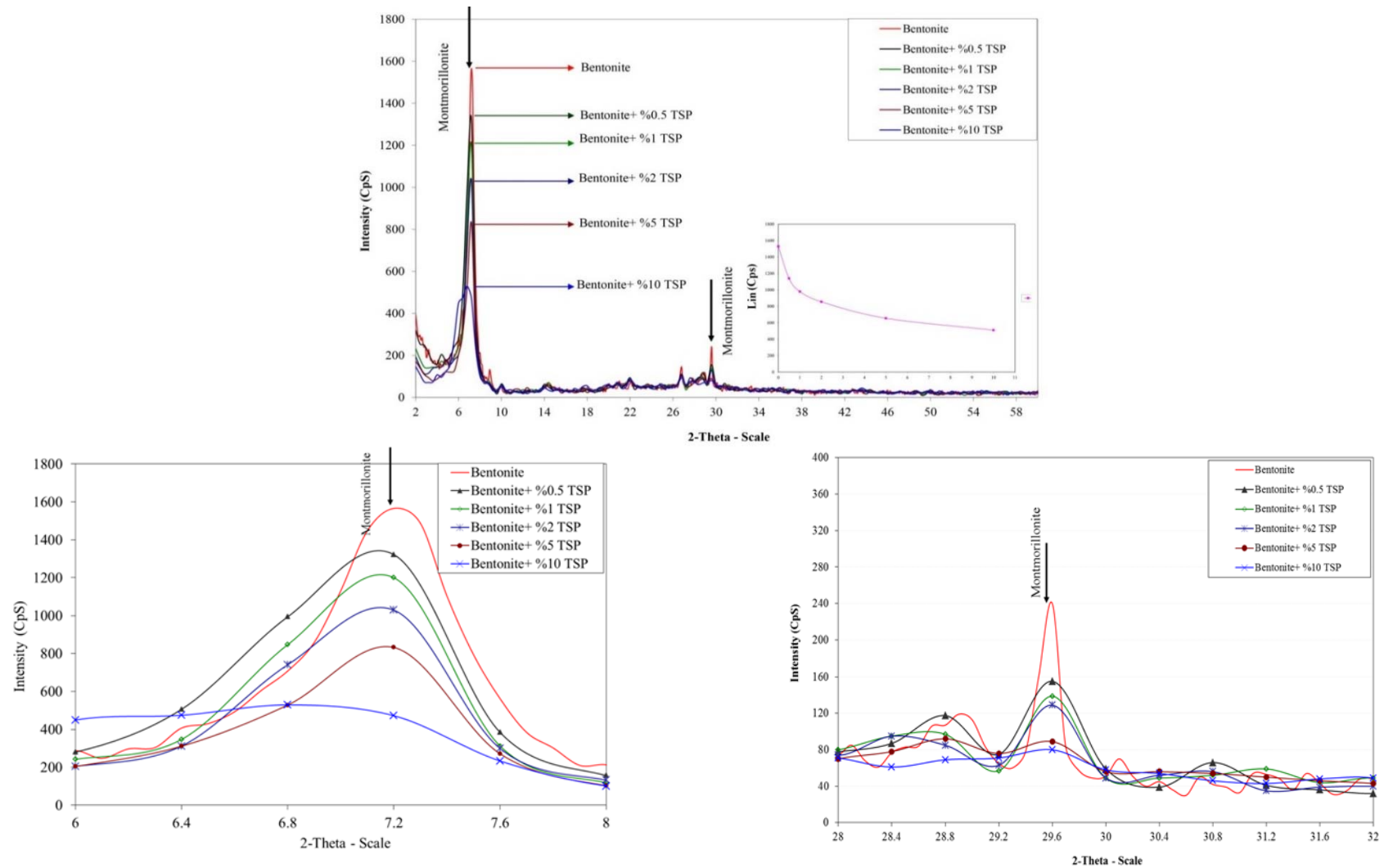


Fig. 7. XRD patterns of mixtures of bentonite-TSP,

شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی بتونیت حاوی ۲٪ TSP

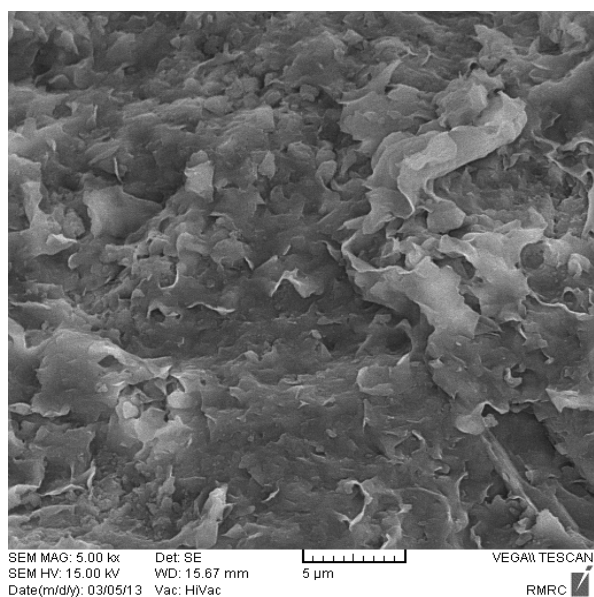


Fig. 9. SEM photograph of bentonite with 2% TSP.

از سوی دیگر با اضافه نمودن ۲٪ سوپر فسفات تریپل، کاهش pH سبب قرارگیری پولک‌ها به صورت هندسه گوشه به سطح (Edge to Face) شده، ضمن آنکه جایگزینی آنیون‌های فسفات با گروه‌های هیدروکسیل سبب ایجاد ساختار همگن‌تر در نمونه شده‌است. به نظر می‌رسد امکان پیوند فسفات با کانی‌های رسی از طریق یون‌های قابل تعویض کلسیم [20] در ایجاد این ساختار همگن‌تر نقش موثری داشته است.

در شکل (۱۰) تغییرات ضریب نفوذپذیری بتونیت در حضور درصدهای مختلف TSP ارائه شده است.

شکل ۱۰. تغییرات ضریب نفوذپذیری و شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در بتونیت در حضور TSP

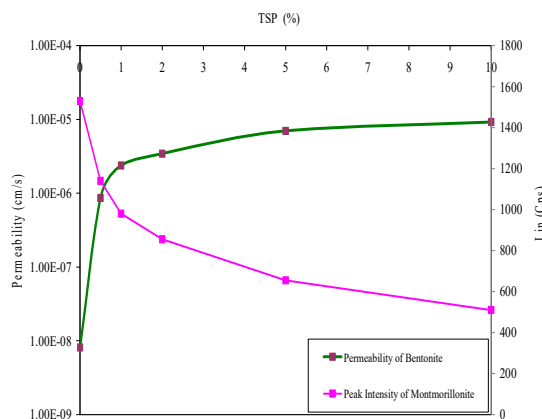


Fig. 10. Permeability and intensity of major peak of montmorillonite in mixtures of bentonite-TSP.

با این وجود، افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است. می‌توان این‌گونه استدلال نمود که اضافه کردن سوپر فسفات تریپل به خاک از یک سو سبب کاهش pH می‌شود و با کاهش pH خاک و ایجاد ساختار مجتمع، در نتیجه نشانه خلأ (نسبت تخلخل) و نفوذپذیری بسته به درصد سوپر فسفات تریپل افزایش می‌یابد. نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس، با نتایج آزمایش رسوب و همچنین تغییرات ویژگی خمیری همخوانی مناسبی دارد به شکلی که با افزایش میزان فسفات، کاهش شدت قله کانی مونت‌موریلونیت، کاهش خاصیت خمیری و افزایش میزان رسوب مشاهده می‌شود.

برای مطالعه ساختار و مورفولوژی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نمونه‌های بتونیت و بتونیت حاوی ۲٪ سوپر فسفات تریپل در شکل‌های (۸ و ۹) ارائه شده است. در شکل (۸)، پولک‌های رسی با ابعاد نانو نیز قابل مشاهده است. از آنجا که بر اساس حدود دامنه خمیری نمونه بتونیت، حضور غلظت قابل توجه یون کلسیم در لایه دوگانه آن بسیار محتمل است، ساختار ناهمگن و تا حدودی درهم برای نمونه بتونیت قابل انتظار است.

شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه بتونیت

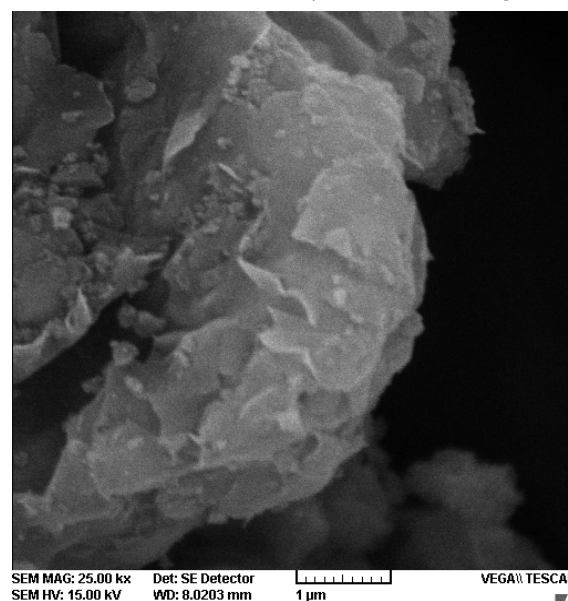


Fig. 8. SEM photograph of bentonite sample.

۳) بیشترین نرخ تغییرات ساختار نمونه رسی بتونیت در ۲٪ اول فسفات حاصل شده است. اما با افزایش بیشتر درصد سوپر فسفات، میزان نرخ تغییرات ویژگی‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی کاهش یافته است.

۴) بر اساس نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) حضور سوپر فسفات تریپل باعث تغییر ساختار نمونه رسی بتونیت و تشکیل ساختار مجتمع شده است. این تغییر ساختار با نتایج آزمایش نفوذپذیری هماهنگی مناسبی دارد. بطوری که در نمونه‌های بتونیت حاوی ۰/۵٪ سوپر فسفات تریپل، ضریب نفوذپذیری حدود ۱۰۰ برابر افزایش نشان داده است.

۵) با افزایش میزان فسفات و کاهش شدت قله کانی مونت‌موریلونیت و تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها ضریب نفوذپذیری به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد.

۶) بر اساس نتایج این پژوهش، کودهای فسفاته موجب تغییر در ریز ساختار خاک و به تبع آن تغییر در ویژگی‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی خاک می‌شوند. افزایش ۴۲۵ برابری ضریب نفوذپذیری به دلیل حضور ۲٪ سوپر فسفات تریپل و افزایش ضریب نفوذپذیری خاک احتمال آلوده شدن آب‌های زیرزمینی را به شدت افزایش می‌دهد.

۵. مراجع

- [1] Zhang, F., Wang, Q., Hong, J., Chen, W., 2017. "Life cycle assessment of diammonium- and monoammonium phosphate fertilizer production in China". Journal of Cleaner Production 141, pp. 1087-1094.
- [2] Zhang, W., Ma, W., Ji, Y., Fan, M., Oenema, O., Zhang, F., 2008. "Efficiency, economics, and environmental implications of phosphorus resource use and the fertilizer industry in China". Nutr. Cycl. Agroecosyst. 80, pp. 131-144.
- [3] Cross, A.F., and Schlesinger, W.H., 2001. "Biogeochemical and geochemical controls on phosphorus fractions in semiarid soils". Biogeochem. 52, pp. 155-172.
- [4] Schipper, L.A., Sparling, G.P., Fisk, L.M., Dodd, M.B., Power, I.L., Littler, R.A., 2011. "Rates of accumulation of cadmium and

با افزایش میزان فسفات و کاهش شدت قله کانی مونت‌موریلونیت در نمونه‌ها، ضریب نفوذپذیری به شدت افزایش یافته است، به شکلی که حضور ۰/۵٪ سوپر فسفات تریپل ضریب نفوذپذیری را حدود ۱۰۰ برابر افزایش داده است. در حقیقت می‌توان بیان نمود که حضور ۰/۵٪ سوپر فسفات تریپل موجب کاهش ۲۵٪ شدت قله اصلی کانی رسی مونت‌موریلونیت و افزایش ۱۰۰ برابری ضریب نفوذپذیری نمونه رسی بتونیت شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱۰)، حضور ۲٪ سوپر فسفات تریپل مقدار ضریب نفوذپذیری نمونه را به $3/44 \times 10^{-6}$ cm/s افزایش داده است، در حقیقت با کاهش شدت قله اصلی کانی رسی مونت‌موریلونیت از ۱۵۳۰ Cps به ۸۵۵ Cps میزان ضریب نفوذپذیری حدود ۴۲۵ برابر افزایش یافته است. بر اساس نتایج ارائه شده، حضور ۱۰٪ سوپر فسفات تریپل میزان ضریب نفوذپذیری را به $9/23 \times 10^{-6}$ cm/s افزایش داده است. قابل توجه است براساس نتایج ارائه شده بیشترین نرخ تغییرات میزان ضریب نفوذپذیری و همچنین تغییرات ساختار نمونه رسی در ۲٪ سوپر فسفات تریپل مشاهده می‌شود و با افزایش میزان درصد سوپر فسفات تریپل به بیش از ۲٪ نرخ افزایش میزان نفوذپذیری کاهش یافته است. به طور کلی می‌توان بیان نمود که میزان کاهش شدت قله اصلی کانی رسی مونت‌موریلونیت با میزان افزایش ضریب نفوذپذیری نمونه‌ها رابطه مستقیم داشته است.

۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این پژوهش، نتایج ذیل قابل استخراج است:

- ۱) تغییرات در ضخامت لایه دوگانه پولک رسی و جذب سطحی یون‌ها توسط ذرات رسی ناشی از سازوکار پیوند الکترواستاتیکی در نمونه‌های حاوی سوپر فسفات تریپل موجب کاهش حد روانی نمونه‌های رسی بتونیت شده است.
- ۲) حضور حدود ۲٪ سوپر فسفات تریپل موجب کاهش ۳ واحدی pH محیط واکنش شده است. با افزایش بیشتر میزان سوپر فسفات تریپل به ۵٪ محیط واکنش اسیدی می‌شود.

- [15] American Society for Testing and Materials, 1992. "ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards", P.A., Philadelphia V.4, 08.
- [16] EPA, 1983. "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices.
- [17] Hesse, P. R., 1971. "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, 519p.
- [18] Handershot, W. H., and Duquette, M., 1986. "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J. 50, pp. 605-608.
- [19] Ouhadi, V.R., Yong, R.N., 2003. "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis". Appl. Clay Sci. Vol. 23. pp 141-148.
- [20] Kurtz, L.T., 1953. "Inorganic phosphorus in acid and neutral soils. In W. H. Pierre and A. G. Norman (ed.) Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. Agronomy 4:59-88.
- uranium in a New Zealand hill farm soil as a result of long-term use of phosphate fertilizer. Agric". Ecosyst. Environ. 144, pp. 95-101.
- [5] El-Didamony, H., Gado, H.S., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., Attallah, M.F., 2013. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. J. Hazard. Mater. 244e245, pp. 596-602.
- [6] Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2011. "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", Amirkabir J, Civil, 42, 3, pp 29-36.
- [7] Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2014. "Dispersive soil improvement with lime, special attention to the reduction of peak intensity of clay minerals in XRD analysis". Modares Civil Eng. Journal, 14, pp. 13-25.
- [8] Ouhadi, V.R., Amiri, M., A.R. Goodarzi, 2012. "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", Journal of Civil and Surveying Engineering, Vol: 45, Issue: 6, pp. 631-642.
- [9] Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2009. "Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects". 6th Conf. Engineering Geology, Tarbiat Modares University, Tehran.
- [10] Sevim, İ. and Seniha, F. G., 2005. "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", Progress in Organic Coatings. 54 (1), pp. 28-33.
- [11] Lines, M. G., 2008. "Nanomaterials for practical functional uses", Journal of Alloys and Compounds 449, pp. 242-245.
- [12] Shirafros, A. and Liaghat, A., 2008. "Impact of chemical fertilizers on the contamination of groundwater of Qazvin". Proceedings of the Third Environmental Geology.
- [13] Munira, S., Farenhorst, A., Flaten, D., 2016. "Phosphate fertilizer impacts on glyphosate sorption by soil". Chemosphere, 153, pp. 471-477.
- [14] El-Didamony, H., Gado, H.S., Awwad, N.S., Fawzy, M.M., Attallah, M.F., 2013. "Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing". J. Hazard. Mater., pp. 596-602.

Microstructural Study and Permeability Variations of Clayey Soils at the Presence of Phosphate Fertilizers

V.R. Ouhadi^{1*}, M. Amiri²

1.Prof, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University; Adjunct Prof., School of Civil Engineering, University of Tehran,

2. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Hormozgan University, Bandar Abbas, Iran.

*vahidouhadi@yahoo.ca

Abstract:

In the recent years the use of phosphate fertilizer has been increased. On the other hand, the use of phosphate fertilizer causes change in micro-structure and geotechnical properties of clayey soils. This may raise the risk for groundwater contamination. The main objective of this paper is to study the permeability and microstructural change of clayey soils after interaction with phosphate fertilizer. To achieve the above mentioned objective, series of geo-environmental engineering experiments was performed and the process of interaction of bentonite with phosphate fertilizer is studied.

This study is performed on bentonite sample. Phosphate fertilizer (TSP) is used to investigate its interaction with bentonite. In this experimental study, 0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, and 50 percent TSP was added to bentonite samples. Then, dry samples were mixed with 40% distilled water. Samples were kept for 90 days to reach equilibrium. Then, a series of geotechnical and geo-environmental experiments were performed on samples. For preparation of samples for XRD analysis, 7 drops of soil TSP mixture suspension were poured on a glass slide. After air drying of samples, several XRD analyses were performed on samples with Siemens-Diffract meter D8 Advance apparatus. To investigate on the soil TSP interaction, series of batch equilibrium tests were performed on different mixtures of bentonite and TSP. For this purpose TSP samples were mixed with bentonite samples at the above mentioned quantity of TSP. For microstructure experiments, 1 gram of each dry sample was mixed with 50 ml of distilled water. Samples were shaken for 3 hours. Then, they were kept for 24 hours. After another shaking period of 3 hours samples were kept for another 120 hours to achieve equilibrium. Then, the required microstructure tests of pH measurement and XRD experiments were performed on samples.

The evaluation of permeability variations, sedimentation tests, plasticity properties, soil pH variations and results of XRD and SEM experiments show that the presence of phosphate fertilizer changes the clay soil microstructure. Based on the achieved results, the presence of 2% TSP causes a reduction in soil pH. Furthermore, from microstructural point of view, based on the results of this study phosphate fertilizer causes a reduction on the quantity of intensity of basal spacing of montmorillonite. The maximum rate in change in bentonite micro-structure happened at the presence of 2% TSP. With a further increase in TSP concentration, a reduction on the rate of change in soil structure happens. This change in soil microstructure causes an increase in soil voids; consequently the permeability might increase around 425 times at the presence of 2 percent phosphate fertilizer. According to the results of this study due to the acidic condition of TSP, the presence of 0.5% TSP causes a 27% reduction in liquid limit of soil. The pattern of liquid limit reduction of bentonite-TSP mixtures corresponds with the sedimentation results. In fact, the presence of TSP in bentonite due to the acidic condition of TSP and due to the release of calcium ions by TSP, causes a reduction in clay double layer thickness. This consequently causes a reduction in soil liquid limit and an increase in soil sedimentation height.

Keywords: Microstructure; Permeability; Clayey Soils; Phosphate Fertilizer; XRD; SEM.