



## Investigating the engineering behavior of marl soils under the influence of thermal regimes and different pHs from a microstructural perspective

Mohammad Amiri \*, Masoud Dehghani, Omid Jafari

Faculty of Civil Engineering, University of Hormozgan, Hormozgan, Iran

**ABSTRACT:** Proximity of soil with pollution caused by landfills changes its pH. On the other hand, due to the heat generation potential of high-level waste, the used clay coating is exposed to different thermal regimes, which leads to changes in its physical, mechanical, and microstructural characteristics. Based on this, This article aims to investigate the simultaneous effect of pH changes and thermal regimes in high-level waste disposal centers. In this study, the combined effect of pH and temperature on the behavior of marl soil was evaluated using unconfined compressive strength tests, weight loss, and Atterberg limits, determination of carbonate amount by titration, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) images. For this purpose, hydrochloric acid (HCl) and sodium hydroxide (NaOH) solutions have been used to change the pH. After the pH of the marl soil was fixed at 4, 6, 8.3, 11, and 13, the samples were dried in the oven, then exposed to the thermal levels of 25, 100, 300, 500, 700, and 900 degrees Celsius for 2 hours. One of the most important results of this research is the removal of carbonate in acidic conditions and prominent changes in the engineering characteristics of marl soil in the thermal range of 500 °C to 900 °C. Palygorskite mineral is destroyed in the stable acidic and alkaline environment at 700 °C with the occurrence of dihydroxylation. On the other hand, the removal of carbonate in an acidic environment has led to an increase in plasticity properties and a change in the classification of marl soil. As the pH decreases and the temperature increases, the compressive strength increases.

### Review History:

Received: Dec. 23, 2023

Revised: Mar. 09, 2024

Accepted: Mar. 28, 2024

Available Online: Apr. 11, 2024

### Keywords:

Marl Soil

pH

Thermal Stabilization

Unconfined Compressive Strength

SEM & XRD Microstructural Studies

### 1- Introduction

Marls, sedimentary deposits characterized by their composition of 35 to 65% clay and calcium carbonate, are widespread across the globe, with notable occurrences in regions such as Iran, Iraq, Italy, Spain, the United Kingdom, Germany, Greece, and Canada [1]. Despite their abundance, marls pose significant challenges in geotechnical projects due to their sensitivity to erosion and weathering [2]. Industrial pollution of water and soil stands as a significant environmental challenge in modern societies, drawing considerable attention from researchers [1, 2]. Industrial activities often generate wastewater containing acidic and alkaline pollutants, which can infiltrate water bodies and subsequently contaminate soil through leaching processes. The quality of soil pore water, influenced by this polluted water, undergoes rapid changes, thereby impacting soil properties [3].

In response to the escalating trend of soil and water pollution, numerous studies have investigated the effects of chemical pollutants on soil characteristics. Among the critical parameters in pollution assessment is soil pH, especially given its susceptibility to environmental fluctuations. Changes in soil pH can profoundly influence

geotechnical and geoenvironmental properties [4]. Studies by [5] have demonstrated notable changes in soil classification associated with variations in pH. Particularly, an increase in pH levels, correlated with sulfate content, led to pronounced transformations in the classification of clayey soils according to the Unified Soil Classification System (USCS).

The use of clays as protective coatings in high-level waste is a common practice aimed at mitigating environmental risks associated with waste disposal. In such applications, clays are subjected to moderate to high thermal regimes and pH changes, which can significantly influence their behavior.

In this research, we aim to investigate the engineering behavior of marl soils under the combined influence of thermal regimes and pH changes from both micro-structural and mechanical perspectives. Understanding how marl soils respond to these dual environmental stressors is essential for assessing their suitability for landfill liner applications and ensuring the long-term stability and effectiveness of landfill systems.

By examining key microstructural and mechanical properties, we seek to elucidate the complex interactions between thermal effects, pH variations, and the engineering

\*Corresponding author's email: amirii@hormozgan.ac.ir



**Table 1. Geotechnical and Geo-Environmental Characteristics of the Southern Marl Soil Sample**

Geotechnical properties of Southern Marl	Quantity measured	References for method of measurement
Clay (%)	37	ASTM, D422-63
pH (1:10; soil: water)	8.3	ASTM D4972
Carbonate content (%)	35.5	Hesse, 1971
Unconfined Compression Strength (UCS) (MPa)	0.24	ASTM D2166-06
Liquid limit (%)	40.43	ASTM, D4318
Plastic Limit (%)	21.7	ASTM, D4318
Plasticity Index (%)	18.73	ASTM, D4318
Maximum dry density (kN/m <sup>3</sup> )	16.5	ASTM D698
Optimum water content (%)	15	ASTM D698
Classification	CL	ASTM D3282
Color	Green	
Mineral composition	Palygorskite, Sepiolite, Kaolinite, Calcite, Dolomite, Quartz	

behavior of marl soils. Insights gained from this study can inform better design and management practices for high-level landfills, contributing to enhanced environmental protection and sustainability

## 2- Materials and methods

The soil sample utilized in this study is sourced from a marl deposit located in southern Iran, situated on the northern shore of the Persian Gulf and west of Bandar Abbas. This region was chosen due to its proximity to various industrial activities, which increases the likelihood of pH fluctuations in the marl soil over time.

The experimental procedures in this study adhere to the ASTM standard and follow the guidelines of McGill University, Canada, particularly for geoenvironmental experiments.

According to the Unified Soil Classification System (USCS), the marl soil under investigation is classified as a type of clay of low plasticity (CL), with 98% by weight passing through sieve no. 200, corresponding to a 74  $\mu\text{m}$  nominal Sieve Opening. Table (1) presents some key geotechnical properties of the marl soil, which are essential for understanding its behavior and characteristics in the study.

To adjust the pH of the marl soil samples, hydrochloric acid (HCl) solution with a concentration of 1 M was used to decrease the pH, while sodium hydroxide (NaOH) solution with a concentration of 1 M was added to increase the pH. The initial pH of the marl soil used in this research was 8.3, considered the normal pH for marl soil.

To stabilize the initial pH of the marl soil, 3 kg of dry soil passing through a 40 sieve was separated, and a suspension was prepared by mixing the soil with distilled water at a ratio

of 1:5 (5 parts water to 1 part soil). The resulting suspension was stirred using a stirrer for 3 hours and then allowed to stand for 24 hours to ensure thorough hydration and stabilization.

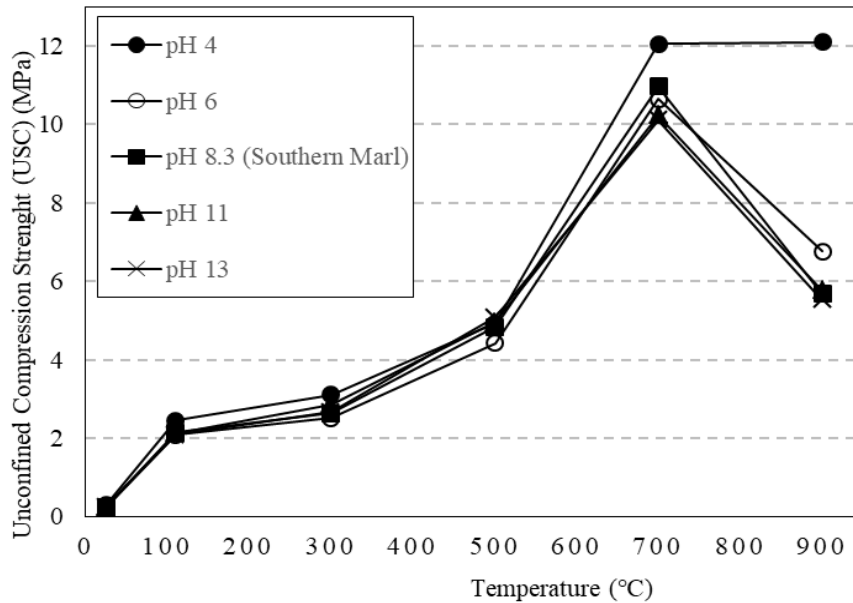
Subsequently, to stabilize the pH of the marl samples at pH levels of 4, 6, 11, and 13, drops of 1 M NaOH and HCl solutions were added gradually to the soil-water mixture using a pipette. The volume of acid or alkaline solutions added was carefully controlled to achieve the desired pH levels, ensuring uniform mixing and distribution throughout the soil-water mixture.

The stabilized marl soil samples, adjusted to the desired pH, were initially passed through a 40-sieve to ensure uniformity. Subsequently, the samples were subjected to heat treatment at temperatures of 25 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 500 °C, 700 °C, and 900 °C. The oven temperature was automatically increased at a rate of 5 degrees per minute. Upon reaching the desired temperature, the samples were maintained at that temperature for 2 hours before the oven was turned off.

## 3- Results and discussion

Figure 1 illustrates the unconfined compressive strength (UCS) of natural marl soil, which measures 0.24 MPa under normal conditions (pH = 8.3). In acidic environments (pH = 6 and pH = 4), the compressive strength increased to 0.26 MPa and 0.3 MPa, respectively. This increase can be attributed to the heightened attractive forces between soil particles due to the increased concentration of H<sup>+</sup> ions in pore water, leading to the flocculation of soil particles and subsequent strengthening of the samples.

On the other hand, the addition of sodium hydroxide (NaOH) solution at pH = 11 resulted in a slight increase in



**Fig. 1. Temperature Effect Curve on Unconfined Compressive Strength (UCS) of Marl Soil at Different pH**

compressive strength to 0.25 MPa, attributed to the ionic resistance of the pore fluid and the formation of a face-to-face (F-F) structure [1]. However, at pH = 13, the compressive strength remained at 0.24 MPa. Overall, acidic pore fluids exhibited a more pronounced effect on soil resistance parameters compared to alkaline fluids.

Figure 1 also depicts the compressive strength of marl samples at different temperatures. Upon heating to 100°C, the compressive strength increased significantly for all pH levels, reaching 2.45 MPa, 2.09 MPa, and 14 MPa for pH = 4, pH = 6, and pH = 8.3, respectively. This phenomenon underscores the substantial increase in compressive strength when free water exits the soil structure due to heating, compared to the wet state.

Further temperature increases to 300°C led to a gradual increase in compressive strength, with the pH = 8 sample reaching approximately 2.64 MPa. Dehydration processes resulted in the reduction of interlayer water content and the strengthening of soil particles [50].

At 500°C, the compressive strength of samples at pH = 4, pH = 8.3, and pH = 13 reached approximately 4.92 MPa, 4.83 MPa, and 5.08 MPa, respectively. The presence of carbonate in marl acted as a levigating agent, contributing to greater resistance in samples with higher carbonate content.

The trend of increasing compressive strength continued, with samples reaching approximately 12 MPa, 10.9 MPa, and 10.1 MPa at 700°C for pH = 4, pH = 8.3, and pH = 13, respectively. This increase can be attributed to the beginning of the kaolinite dehydroxylation process, altering the structure and arrangement of clay mineral particles in marl soil.

However, at 900°C, the compressive strength of samples decreased, with pH = 4, pH = 8.3, and pH = 13 samples

measuring 12.1 MPa, 5.6 MPa, and 5.5 MPa, respectively. This reduction can be attributed to the decomposition of calcium carbonate at temperatures above 830°C, leading to the formation of quicklime and subsequent porosity in the soil. Additionally, the interaction of amorphous silica and calcium oxide in soils containing carbonates led to the formation of a glass structure, contributing to a decrease in compressive strength [6].

In summary, the UCS of marl soil is significantly influenced by both pH and thermal regime, with acidic conditions and moderate temperatures resulting in the highest compressive strength values observed.

#### 4- Conclusion

Based on the microstructural analyses and geotechnical experiments conducted in this study, the following summarizes the key findings:

The engineering behavior of marl soil is significantly influenced by both soil pH and thermal regimes, with notable changes observed in the thermal range of 500°C to 900°C.

XRD analysis revealed that the addition of hydrochloric acid resulted in the formation of amorphous silica in the octahedral palygorskite structure, enhancing its stability in acidic environments (pH ≤ 4). Palygorskite was also found to be stable in alkaline environments.

Investigation of the classification of marl soil exposed to heat showed that significant changes in classification and behavior occurred from 25°C to 300°C. At temperatures of 500°C and above, the clay structure was destroyed, leading to the soil becoming granular and non-plastic due to the onset of the dehydroxylation process.

Increasing temperature led to a corresponding increase

in the compressive strength of marl soil. Samples with  $\text{pH} \geq 6$  exhibited the highest compressive strength at  $700^\circ\text{C}$ . However, after complete dihydroxylation, the compressive strength decreased at  $900^\circ\text{C}$  due to the removal of carbonates. Samples with carbonate content demonstrated greater resistance compared to those with lower carbonate content.

Notably, increasing the temperature to  $900^\circ\text{C}$  and altering the atomic arrangement resulting from dihydroxylation led to the maximum compressive strength of marl soil with  $\text{pH}=4$ , reaching 12.1 MPa.

## References

- [1] M. Amiri, B. Kalantari, M. Dehghani, F. Porhonar, M. Papi, R. Salehian, S. Taheri, Microstructural Investigation of Changes in Engineering Properties of Heated Lime-Stabilized Marl Soil, Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Ground Improvement, (2021) 1-29.
- [2] D. Saidi, Importance and role of cation exchange capacity on the physical properties of the Cheliff saline soils (Algeria), Procedia Engineering, 33 (2012) 435-449.
- [3] E.B. Khoshbakht, A.H. Vakili, M.S. Farhadi, M. Salimi, Reducing the negative impact of freezing and thawing cycles on marl by means of the electrokinetic injection of calcium chloride, Cold Regions Science and Technology, 157 (2019) 196-205.
- [4] M. Amiri, R. Salehian, Microstructural evaluation of the effect of initial pH on geotechnical and geoenvironmental characteristics of marl soils, Arabian Journal for Science and Engineering, 47(10) (2022) 12555-12568.
- [5] V. Ouhadi, R. Yong, Experimental and theoretical evaluation of the impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis, Elsevier Appl. Clay Sci. J, 23(1-4) (2003) 141-148.
- [6] M. Amiri, M. Dehghani, M. Papi, Microstructure Evaluation of Thermal Stabilization Marls Case Study: Marl West Bandar Abbas, Ferdowsi civil engineering, 32(4) (2020) 67-86.

### HOW TO CITE THIS ARTICLE

M. Amiri, M. Dehghani, O. Jafari, Investigating the engineering behavior of marl soils under the influence of thermal regimes and different pHs from a microstructural perspective, Amirkabir J. Civil Eng., 56(3) (2024) 279-282.

DOI: [10.22060/ceej.2024.22888.8067](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.22888.8067)





## بررسی رفتار مهندسی خاک‌های مارنی تحت تأثیر رژیم‌های حرارتی و pH های متفاوت از منظر ریز ساختاری

محمد امیری<sup>\*</sup>، مسعود دهقانی، امید جعفری

گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران.

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۲  
بازنگری: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹  
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۰۹  
ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۱/۲۳

### کلمات کلیدی:

رژیم حرارتی  
pH  
مراکز دفن زباله سطح بالا  
افت وزنی  
تیتراسیون  
تغییرات ریزساختاری

**خلاصه:** استفاده از خاک‌های رسی به‌عنوان پوشش محافظ در دفن زباله‌های سطح بالا از جمله مواردی است که رس تحت رژیم‌های حرارتی متوسط تا زیاد قرار می‌گیرد. مارن‌ها از جمله نهشته‌های رسوبی هستند که از کانی‌های رسی و کربنات کلسیم تشکیل شده‌اند. مجاورت خاک با آلودگی ناشی از مراکز دفن زباله موجب تغییر pH آن می‌شود. از سوی دیگر به دلیل پتانسیل تولید حرارت توسط زباله‌های سطح بالا، پوشش رسی مورد استفاده در معرض رژیم‌های حرارتی مختلف قرار می‌گیرد که منجر به تغییر مشخصات فیزیکی، مکانیکی و ریزساختاری آن می‌شود. بر این اساس هدف این مقاله بررسی تأثیر همزمان تغییرات pH و رژیم‌های حرارتی در مراکز دفن زباله سطح بالا است. در پژوهش حاضر تأثیر توأم pH و حرارت بر رفتار خاک مارن با استفاده از آزمایش‌های مقاومت فشاری محدود نشده، افت وزنی و حدود اتربرگ، تعیین مقدار کربنات توسط تیتراسیون، پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور جهت تغییر pH از محلول اسید کلریک (HCl) و محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) استفاده شده است. بعد از ثابت شدن pH خاک مارن در مقادیر ۴، ۶، ۸، ۱۱ و ۱۳ نمونه‌ها در گرمخانه خشک شده، سپس به مدت ۲ ساعت در معرض سطوح حرارتی ۲۵، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته است. از مهم‌ترین نتایج این پژوهش خارج شدن کربنات در شرایط اسیدی و تغییرات برجسته خصوصیات مهندسی خاک مارن در محدوده حرارتی ۵۰۰ °C تا ۹۰۰ °C است. کانی پالیگورسکایت در محیط اسیدی و قلیایی پایدار و در دمای ۷۰۰ °C با وقوع دی‌هیدروکسیلاسیون تخریب می‌شود. از طرفی حذف کربنات در محیط اسیدی منجر به افزایش خواص خمیری و تغییر طبقه‌بندی خاک مارن از رس با دامنه خمیری کم (CL) به رس با دامنه خمیری زیاد (CH) شده است. با کاهش pH و افزایش دما، مقاومت فشاری افزایش یافته است، به نحوی که در pH=۴ مقاومت فشاری به ۰/۳ MPa افزایش یافته است. از سوی دیگر در دمای ۷۰۰ °C مقاومت فشاری خاک مارن طبیعی به ۱۰/۹۶ افزایش یافته است.

### ۱- مقدمه

و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC<sup>۱</sup>) است [۴].  
مارن‌ها عمدتاً از کانی‌های رسی و کربنات با نسبت‌های مختلف، معمولاً بین ۳۵ تا ۶۵ درصد تشکیل شده‌اند [۵]. رفتار مهندسی این خاک‌ها، وابسته به نوع کانی رسی و مقدار کربنات موجود در آن است. کلسیت و دولومیت رایج‌ترین کانی‌های کربناتی موجود در خاک‌های مارنی هستند [۶]. بخش رسی مارن شامل کانی‌های سیپولایت و پالیگورسکایت است که منجر به بی‌ثباتی، کاهش ظرفیت باربری و تورم خاک می‌شوند [۷]. در شرایط اسیدی، کانی‌های پالیگورسکایت به صورت دسته‌ای از کانی‌های فیبری و زنجیره‌ای مشاهده می‌شود. با پیشروی pH از محیط اسیدی به قلیایی، خوشه فیبرهای زنجیری پالیگورسکایت از یکدیگر فاصله می‌گیرند و جدا می‌شوند [۸].

یکی از مهم‌ترین شاخص‌های کیفی آلاینده‌ها، pH آب منفذی خاک است، به خصوص در شرایطی که pH محیط تغییر می‌کند [۱]. شرایط اسیدی و قلیایی بر رفتار مکانیکی خاک تأثیرگذار است. خاک‌های مختلف به دلیل تغییرات فیزیکی و کانی‌شناسی، در مقابل پدیده‌های یکسان رفتار متفاوتی دارند [۲]. تأثیر pH بر خصوصیات مهندسی خاک، بسته به پیچیدگی ترکیب‌های معدنی خاک طبیعی و ترکیب شیمیایی محلول منفذی می‌تواند متغیر باشد [۳]. حساسیت خاک به تغییرات ناشی از pH به عوامل مختلفی بستگی دارد که مهم‌ترین آن حضور یا عدم حضور کربنات در خاک

1 Cation exchange capacity

<sup>\*</sup> نویسنده عهده‌دار مکاتبات: amirii@hormozgan.ac.ir

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لایسنس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لایسنس، از آدرس <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> دیدن فرمایید.



۹۰۰ °C رخ می‌دهد و دمای دی‌هیدروکسیله شدن برای هر کانی متفاوت است [۲۰].

تجزیه کربنات بر خواص مهندسی خاک از جمله نفوذپذیری، مقاومت فشاری، تخلخل و جذب آب تأثیر می‌گذارد [۲۱]. کربنات کلسیم ((CaCO<sub>3</sub>))، در اثر تجزیه حرارتی با آزادسازی گاز دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) به اکسید کلسیم یا آهک زنده (CaO) تبدیل می‌شود. دولومیت (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) در اثر حرارت در محدوده دمایی ۳۵۰ °C تا ۴۰۰ °C تجزیه شده و با آزاد شدن دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) به اکسید منیزیم (MgO) و اکسید کلسیم (CaO) تبدیل می‌شود [۲۱]. از تخریب کانی‌های موجود در خاک و یا تخریب فازهای آمورف، کانی‌های سیلیکاتی جدید تشکیل می‌شوند. تشکیل کانی‌های کریستالی جدید در بازه حرارتی ۸۰۰ °C الی ۱۰۰۰ °C رخ می‌دهد [۲۲]. ایول ناگام<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۷) اثرات دما بر مقاومت برشی رس را مورد مطالعه قرار دادند و نتایج نشان داد که مقاومت برشی خاک رس به شدت به تغییر حجم ناشی از حرارت بستگی دارد [۲۳]. نیکلسون<sup>۲</sup> (۲۰۱۵) گزارش کرد که قرار گرفتن خاک در معرض دمای بالا منجر به تخریب کانی‌های رسی و تبخیر آب از بافت خاک می‌شود [۲۴]. بر اساس پژوهش گودمن<sup>۳</sup> و همکاران (۲۰۱۸) در دمای بیشتر از ۱۰۰ °C، CEC خاک رسی به طور قابل توجهی کاهش یافت [۲۵]. بر اساس پژوهش امیری و همکاران (۲۰۲۱) با افزایش دما تا ۷۰۰ °C، مقاومت فشاری و pH خاک مارن افزایش یافته است [۲۶]. امیری و همکاران (۲۰۲۳) به بررسی روند تأثیر حرارت بر پارامتری مقاومتی خاک سرخ پرداختند و نتیجه گرفتند آهن می‌تواند موجب تسریع فرآیند تثبیت در فرآیند تثبیت حرارتی باشد [۱۹]. همچنین یو لو<sup>۴</sup> و همکاران (۲۰۲۴) نشان دادند شاخص تورم<sup>۱</sup> با بیشتر شدن دما تا ۱۰۰ درجه روندی افزایشی داشته و در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد [۲۷]. استفاده از رس‌ها به عنوان پوشش محافظ در دفن زباله‌های سطح بالا از جمله مواردی است که رس به طور همزمان تحت تأثیر رژیم‌های حرارتی متوسط تا زیاد و تغییرات pH قرار می‌گیرد. این اعمال حرارت همزمان با تغییرات pH می‌تواند به شدت بر رفتار خاک‌های مارنی تأثیرگذار باشد. از این‌رو در این پژوهش سعی شده است رفتار مهندسی خاک‌های مارنی تحت تأثیر توأم رژیم‌های حرارتی و تغییرات pH از منظر ریزساختاری و مکانیکی مورد بررسی قرار گیرد.

همچنین کانی کلسیت به خوبی نقش بافری برای تغییرات pH در خاک-آب دارد و اعتقاد بر این است که این کانی در جذب فلزات سنگین و فسفات‌ها موثر است. معمولاً در pH بیش از ۵، فاز کربنات به فرآیند نگهداری آلاینده کمک می‌کند. [۹]. گراچو<sup>۱</sup> و توهااتا<sup>۲</sup> (۲۰۱۶) بیان کردند حد روانی (LL<sup>3</sup>) و حد خمیری خاک (PL<sup>4</sup>) در مقادیر پایین pH به دلیل انحلال کلسیم کربنات افزایش می‌یابد [۱۰]. pH محلول منفذی تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی خاک به ویژه مقاومت برشی آن دارد و مقادیر بالا و پایین pH منجر به افزایش مقاومت برشی آن می‌شود [۳]. همچنین کاهش pH منجر به کاهش حداکثر وزن مخصوص خشک و افزایش ضریب نفوذپذیری، حد روانی (LL) و رطوبت بهینه خاک شده است [۱۱].

دما یک عامل اساسی است که تأثیر زیادی بر خواص مهندسی خاک دارد [۱۲]. نفوذپذیری، مقاومت و تورم‌پذیری خاک رسی تحت دماهای مختلف تغییر می‌کند [۱۳، ۱۴]. اثر دما بر عملکرد مهندسی خاک، به طور ویژه در مهندسی ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی اهمیت دارد. توسعه تأسیسات بزرگ زیرزمینی مانند مراکز دفن زباله‌های سطح بالا (HLW<sup>5</sup>) منجر به افزایش درجه حرارت در خاک می‌شود [۱۵]. خواص هیدرولیکی و مکانیکی خاک اطراف این زیرساخت‌ها که برای مدت طولانی در معرض دمای بالا قرار می‌گیرد، دچار تغییرات می‌شود [۱۶]. همچنین خاک به دلایل دیگری از جمله آتش‌سوزی جنگل‌ها، ساخت مصالح ساختمانی یا از طریق فرآیندهای اصلاح حرارتی در معرض دمای بالا قرار می‌گیرد. این تغییرات دما می‌تواند بر خصوصیات مهندسی خاک تأثیر بگذارد [۱۷]. مراحل اصلی تغییر ساختار خاک هنگام حرارت شامل دی‌هیدراسیون، اکسیداسیون، دی‌هیدروکسیلاسیون، تشکیل مصالح آمورف (بی‌شکل) و تبلور کانی‌های کریستالی آلومینوسیلیکاتی است [۱۸]. اعمال حرارت در محدوده ۲۰۰ °C تا ۳۰۰ °C منجر به حذف آب در پیوند فیزیکی بین مولکول‌های آب موجود در خاک می‌شود که با خشک شدن خاک همراه است. این مرحله دی‌هیدراسیون نامیده می‌شود [۱۸]. خروج یون هیدروکسیل از ساختار هشت وجهی کانی‌ها، به شکل آب، دی‌هیدروکسیلاسیون نامیده می‌شود. دی‌هیدروکسیلاسیون در طی فرآیند تثبیت حرارتی باعث تخریب ساختار رس و در نتیجه پیوند ذرات آمورف، افزایش اندازه ذرات و کاهش درصد ذرات هم اندازه رس می‌شود [۱۹]. فرایند گرماگیر دی‌هیدروکسیلاسیون در محدوده دمایی ۵۰۰ °C تا

6 Abuel-Naga  
7 Nicholson  
8 Goodman  
9 Yu Lu  
10 Swell Index

1 Gratchev  
2 Towhata  
3 Liquid limit  
4 Plastic limit  
5 High level waste

جدول ۱. مشخصات شیمیایی خاک مارن جنوب بر اساس آنالیز XRF

Table 1. Chemical Characteristics of South Marl Soil Based on XRF Analysis

Parameters	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
Product Type											
Southern Marl	38.31	7.99	6.05	15.61	2.78	6.25	1.92	0.54	0.09	0.23	19.39

جدول ۲. برخی از مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه خاک مارن جنوب

Table 2. Geotechnical and Geo-Environmental Characteristics of the Southern Marl Soil Sample

Geotechnical properties of Southern Marl	Quantity measured	References for method of measurement
Clay (%)	37	ASTM, D422-63
pH (1:10; soil: water)	8.3	ASTM D4972
Carbonate content (%)	35.5	Hesse, 1971
Unconfined Compression Strength (UCS) (MPa)	0.24	ASTM D2166-06
Strength Parameters	Cohesion ((c) MPa)	0.08
	Friction Angel ( $\phi$ )	16
Liquid limit (%)	40.43	ASTM, D4318
Plastic Limit (%)	21.7	ASTM, D4318
Plasticity Index (%)	18.73	ASTM, D4318
Maximum dry density (kN/m <sup>3</sup> )	16.5	ASTM D698
Optimum water content (%)	15	ASTM D698
G <sub>s</sub>	2.68	ASTM D85487
Classification	CL	ASTM D3282
Color	Green	
Mineral composition	Palygorskite, Sepiolite, Kaolinite, Calcite, Dolomite, Quartz	[۲۹]

۲- مواد و روش‌ها

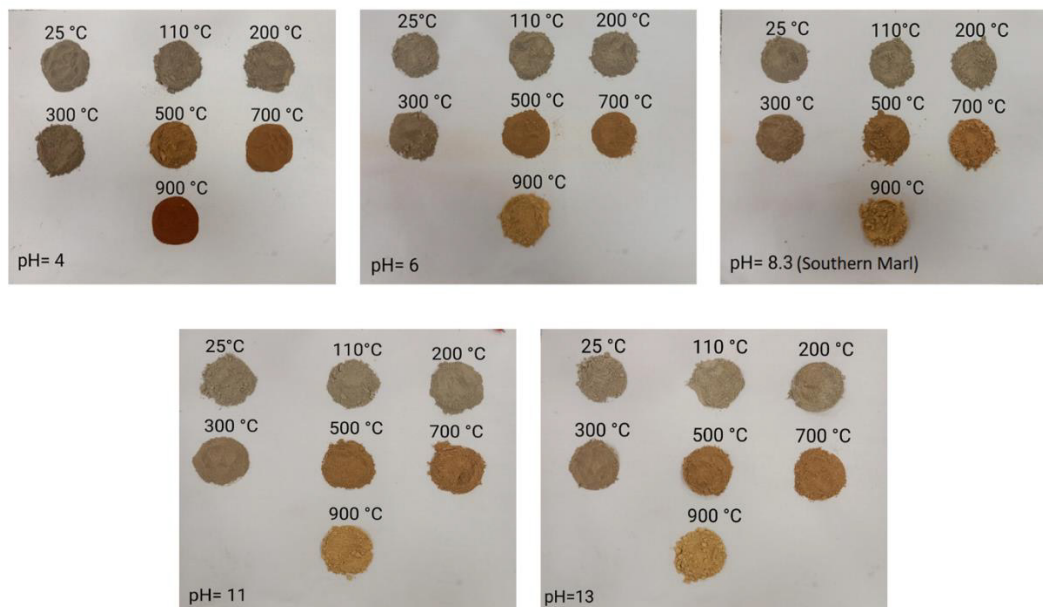
۲-۱- خاک مارن

آزمایش‌های انجام‌شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM صورت گرفته است [۲۸]. در جدول ۱ آنالیز شیمیایی (XRF) مارن ارائه شده است. آزمایش XRF با دستگاه فلوروسانس اشعه ایکس مدل PW1410 ساخت شرکت PHILIPS هلند انجام شده است. در جدول ۲ برخی مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن جنوب ایران ارائه شده است.

خاک مورد استفاده در این پژوهش، نمونه مارن جنوب ایران است که در حاشیه شمالی خلیج فارس قرار دارد. بر اساس سیستم طبقه‌بندی متحد خاک (USCS<sup>1</sup>)، مارن از نوع خاک رس با خاصیت خمیری کم (CL) است و ۹۵٪ وزنی آن از الک شماره ۲۰۰ عبور کرده است. بخش اعظم

2 XRF: X-ray fluorescence

1 Unified Soil Classification System



شکل ۱. نمونه‌های خاک مارن جنوب در معرض حرارت.

Fig. 1. Southern Marl Soil Samples Exposed to Heat

pHهای ۴، ۶، ۱۱ و ۱۳ محلول‌های NaOH و HCl ۱ مولار با استفاده از پیت به صورت قطره قطره به مخلوط آب خاک اضافه شد (برای جلوگیری از ایجاد شوک و تغییر ناگهانی ساختار خاک محلول). برای ایجاد شرایط اسیدی در خاک به ازای کاهش هر واحد pH مدت ۲ ساعت و برای ایجاد شرایط قلیایی در خاک نیز به ازای افزایش هر واحد pH مدت ۱ ساعت زمان صرف شد. پس از گذشت حدود ۱۰ روز، pH نمونه‌ها در pH مورد نظر تثبیت و پس از آن فرآیند آبشویی و اضافه کردن اسید و قلیا به صورت یک روز در میان بر روی خاک انجام شد. این مراحل به صورت روزانه به مدت حدوداً ۴ ماه تکرار شد تا زمانی که pH نمونه‌ها مجدداً به مدت ۷۲ ساعت در pH مورد نظر ثابت ماند. برای خشک کردن، نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای ریخته و درون گرم‌خانه با دمای ۶۰ °C قرار داده شد. پس از خشک شدن نمونه‌ها، توسط چکش پلاستیکی خرد شدند.

نمونه‌های خاک مارنی تثبیت شده در pHهای مورد نظر، از الک ۴۰ عبور داده شد سپس در معرض حرارت ۲۵ °C، ۱۰۰ °C، ۲۰۰ °C، ۳۰۰ °C، ۵۰۰ °C، ۷۰۰ °C و ۹۰۰ °C قرار گرفت. حرارت کوره با نرخ ۵ درجه بر دقیقه به طور خودکار افزایش یافته و پس از رسیدن به دمای مورد نظر به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماندند و کوره خاموش شد. نمونه‌های خاک حرارت دیده در شکل (۱) نشان داده شده است. جهت بررسی تأثیر تغییرات pH بر خاک مارنی از منظر ریزساختاری آزمایش‌های

## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

خاک مارن از محل مورد نظر توسط حفاری دستی تهیه شده است. کلوخه‌های خاک توسط چکش پلاستیکی خرد و از الک شماره ۴۰ عبور داده شده است. جهت کاهش pH خاک مارن از محلول هیدروکلریک اسید (HCl) با غلظت ۱ مولار استفاده شد، شایان ذکر است برای جلوگیری از ایجاد شوک و تغییر ناگهانی ساختار خاک محلول هیدروکلریک اسید به صورت قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شده است. همچنین برای مقایسه عملکرد کانی‌های رسی خاک مارن در شرایط قلیایی، به خاک محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) با غلظت ۱ مولار افزوده شد. مارن مورد استفاده در این پژوهش دارای pH اولیه ۸/۳ بوده که به عنوان pH طبیعی خاک مارن در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش برای ایجاد شرایط اسیدی و قلیایی از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) و محلول هیدروکلریک اسید (HCl) تهیه شده از شرکت تجاری مرک (Merck) استفاده شده است. به منظور تثبیت pH اولیه خاک مارن، ۳ کیلوگرم خاک خشک عبوری از الک ۴۰ را جدا کرده و سوسپانسیون آب و خاک به نسبت ۱:۵ (۵ آب مقطر: ۱ خاک) ساخته شده است. سوسپانسیون حاصل توسط همزن به مدت ۳ ساعت هم زده و بعد از آن به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد (این شرایط از طریق آزمون و خطا و با اندازه‌گیری مداوم pH حاصل شده است و پس از ۲۴ ساعت pH ثابت و بدون تغییر باقی می‌ماند). سپس برای تثبیت pH نمونه‌های مارن در



به صورت کرنش ثابت و با نرخ بارگذاری ۱ mm/min انجام شده است. جهت تهیه نمونه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) از هر نمونه خاک خشک پودر شده حدود ۵ گرم با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شد و در مقابل اشعه با طول موج ۱/۵۴ Å (مربوط به Kα عنصر Cu) و محدوده ۰θ، ۲ تا ۶۰ درجه قرار گرفت. نمونه‌ها با دستگاه اشعه ایکس مدل X-Ray Bruker (Diffractometer (D8-ADVANCE ساخت شرکت Bruker آلمان مورد آزمایش قرار گرفتند [۲۹]. جهت تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از هر نمونه خاک، مقدار ۱ گرم با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده است. برای ایجاد رسانایی و آماده‌سازی نمونه‌ها جهت انجام آزمایش از پوشش‌دهی طلا استفاده می‌شود. بافت خاک توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (TESCAN vega3) مورد بررسی قرار گرفت [۳۱]. منحنی پراش پرتو ایکس خاک مورد مطالعه در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج آنالیز XRD انجام گرفته بر روی خاک مارن در دمای طبیعی نشان می‌دهد که پالیگورسکایت، سپیولایت و کائولینیت کانی اصلی رسی و کلسیت، دولومیت و کوارتز کانی‌های غیر رسی موجود در خاک مارن است [۳۲، ۳۳].

### ۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- تاثیر pH بر درصد کربنات کلسیم خاک مارن در معرض حرارت ظرفیت نگهداری (بافری) خاک به شدت تحت تأثیر محتوای کربنات و مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی است. از طرفی یکی از عوامل کنترل کننده رفتار خاک، میزان کربنات کلسیم موجود در آن است. شکل ۳ تغییرات مقدار کربنات موجود در خاک مارن را تحت تأثیر توام pH اولیه و حرارت نشان می‌دهد. بر اساس نتایج میزان کربنات کلسیم (CaCO<sub>3</sub>) موجود در خاک مارن طبیعی (pH = ۸/۳) ۳۵/۵٪ است. با کاهش pH نمونه‌ها به ۶ کلسیت خاک مارن با ۲٪ کاهش به ۳۳/۵٪ رسیده است. با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم در سوسپانسیون آب-خاک مقدار کربنات کلسیم به شدت کاهش یافته به طوری که مقدار کلسیت در نمونه pH = ۴ برابر با ۵٪ است. نتایج نشان‌دهنده کاهش مقدار کلسیت در محیط اسیدی است اما همچنان در نمونه خاک مارن pH = ۴ کربنات کلسیم به طور کامل حذف نشده است. بر اساس نتایج هرچه غلظت HCl در سوسپانسیون آب-خاک بیشتر باشد و pH خاک کاهش پیدا کند، مقدار کربنات کلسیم بیشتری از ساختار خاک خارج می‌شود. هیدروکلریک اسید محلول در آب است و در مجاورت آب یونیزه و به H<sup>+</sup> و Cl<sup>-</sup> تبدیل می‌شود. هنگامی که کربنات کلسیم موجود در خاک در مجاورت هیدروکلریک اسید قرار می‌گیرد کاتیون

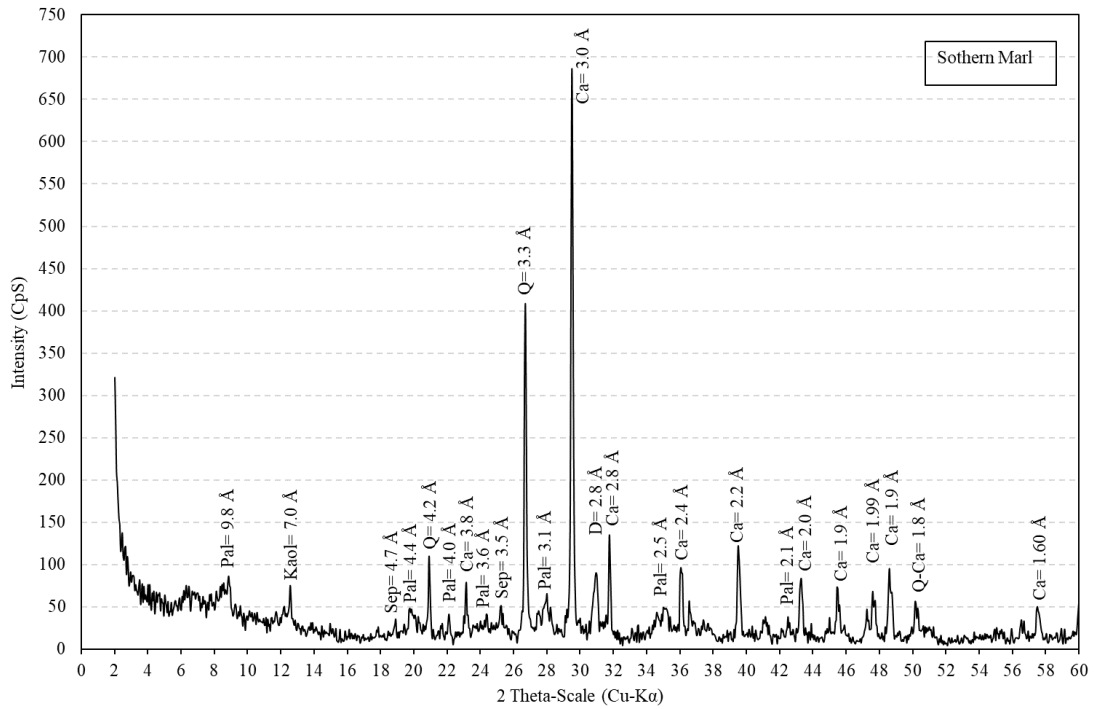
پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شده است. همچنین تأثیر pH بر خصوصیات مهندسی خاک مارنی در فرایند تثبیت حرارتی توسط آزمایش‌های مقاومت فشاری محدود نشده (ASTM D2166)، حدود اتربرگ (ASTM, D4318)، افت وزنی ((ASTM E1868-10(2015)) و تعیین درصد کربنات به روش تیتراسیون (Hesse, 1971) بررسی شد [۲۸، ۳۰].

### ۲-۳- روش شناسی

به منظور تعیین درصد کربنات از روش تیتراسیون استفاده شده است. براساس این روش، به ۵ گرم خاک خشک عبوری از الک ۲۰۰، ۱۰۰ ml هیدروکلریک اسید با غلظت ۱ مولار اضافه شده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه توسط لرزاننده الکتریکی هم زده شد. پس از آن، نمونه‌ها رها شده تا هنگامی که ذرات معلق موجود در سوسپانسیون رسوب کرده و مایع بالای آن شفاف شود. به ۲۰ ml از مایع شفاف ۶ قطره محلول شناساگر Bromothymol Blue اضافه کرده و در انتها به ترکیب حاصل محلول هیدروکسید سدیم ۱ مولار تیترا شده تا رنگ آبی ثابت در محلول ظاهر شود. مقدار هیدروکسید سدیم لازم برای تیترا شدن نمونه برحسب میلی‌لیتر، یادداشت و A نام گذاری شده است. در مرحله بعد، به ۲۰ ml اسیدکلریک ۱ مولار ۶ قطره Bromothymol Blue اضافه کرده و این محلول را هم با محلول هیدروکسید سدیم ۱ مولار تیترا کرده و مقدار محلول هیدروکسید سدیم لازم برای تیترا شدن این نمونه را B می‌نامند. مقدار کربنات از رابطه (۱) به دست می‌آید. قابل ذکر است که دقت این روش در اندازه‌گیری درصد کربنات ۰/۵٪ است [۳۰].

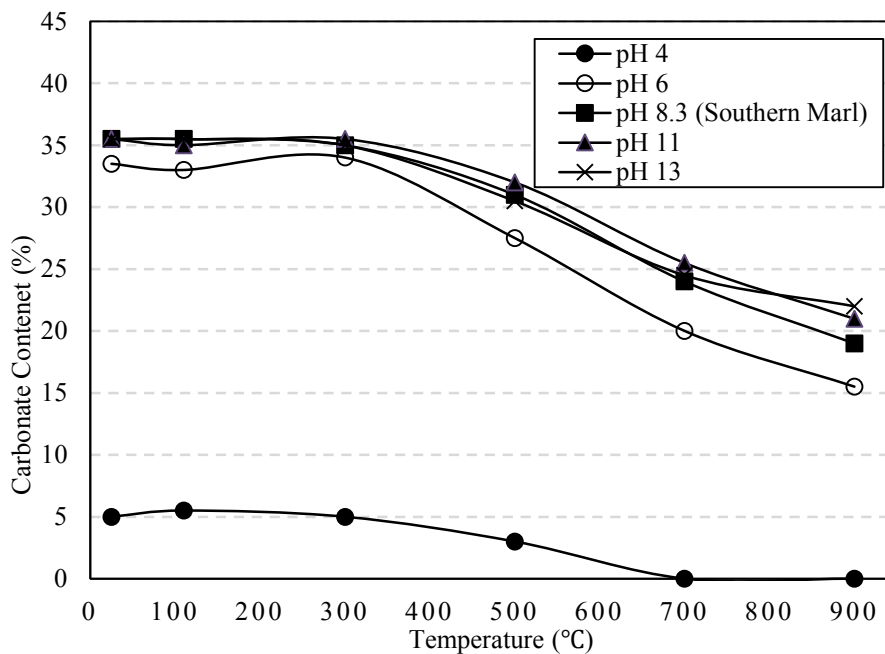
$$\text{Carbonate Content (\%)} = 5 \times (B - A) \quad (1)$$

به منظور انجام آزمایش‌های مقاومت فشاری محدود نشده نمونه‌های خاک مارن در استوانه‌هایی به قطر ۴/۸ cm و ارتفاع ۹/۶ cm، در رطوبت بهینه و وزن مخصوص خشک بیشینه در سه لایه کوبیده شد. برای رسیدن به حالت تعادل به مدت ۲۴ ساعت در کیسه پلاستیکی نگهداری شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت داخل گرم‌خانه (آون) در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفتند و پس از آن به مدت ۲ ساعت تحت تأثیر حرارت‌های ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفته است. شایان ذکر است نمونه مرجع در دمای ۲۵ °C نگهداری شده است. آزمایش مقاومت فشاری محدود نشده



شکل ۲. منحنی پراش پرتو ایکس خاک مارن جنوب ایران.

Fig. 2. X-ray Diffraction Curve of Marl Soil in Southern Iran (Pal: Palygorskite, Kaol: Kaolinite, Sep: Sepiolite, Ca: Calcite, D: Dolomite, Q: Quartz)



شکل ۳. منحنی تاثیر دما بر درصد کربنات خاک مارن در pH های متفاوت

Fig. 3. Temperature Effect Curve on Marl Soil Carbonate Percentage at Different pH

کربنات کلسیم پایداری خود را از دست می‌دهد. اعمال حرارت در دمای بالا (۷۰۰ °C تا ۹۰۰ °C) نیز باعث تخریب کربنات کلسیم و تشکیل آهک زنده در ماتریس خاک می‌شود. همچنین کلسیت در مجاورت هیدروکلریک اسید، پایداری کمتری در برابر حرارت دارد.

### ۳-۲- تاثیر pH بر پراش پرتو ایکس (XRD) خاک مارن

در شکل ۴ نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس ارائه شده است. شدت قله اصلی کانی کلسیت (  $37.02 \text{ \AA}$  ) در خاک مارن طبیعی (  $pH = 8.3$  ) =  $8.3$  CpS (pH) ۶۸۶ است. با کاهش pH در محیط اسیدی (  $pH = 4$  ) قله نظیر این کانی حذف شده است. این روند برای قله‌های دیگر کانی کلسیت نیز وجود دارد و سایر قله‌ها در فاصله‌های  $27.2 \text{ \AA}$  و  $17.9 \text{ \AA}$  به ترتیب از  $121 \text{ CpS}$  و  $52 \text{ CpS}$  در خاک مارن طبیعی به  $59 \text{ CpS}$  و  $36 \text{ CpS}$  در نمونه  $pH = 4$  کاهش یافته است. مطابق رابطه (۲) کانی کلسیت در محیط اسیدی حل شده و در اثر آبشویی از ساختار خاک خارج شده است [۳۴، ۳۵]. در محیط قلیایی (  $pH = 13$  ) قله اصلی کلسیت در فاصله  $37.02 \text{ \AA}$  به دلیل رسوب نمک NaOH نسبت به مارن طبیعی ۹٪ کاهش یافته و شدت آن  $620 \text{ CpS}$  است. سایر قله‌های کلسیت در محیط قلیایی رفتاری پایدار از خود نشان دادند (شکل ۵).

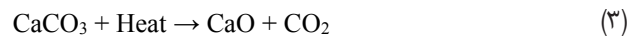
کانی فیبری شکل پالیگورسکات یکی از کانی‌های آلومینوسیلیکاتی غنی از Mg در خاک مارن است. شدت قله کانی پالیگورسکایت در فاصله  $37.6 \text{ \AA}$  در خاک مارن طبیعی  $65 \text{ CpS}$  است. در نمونه  $pH = 4$  قله نظیر این کانی با ۷۳٪ افزایش به  $113 \text{ CpS}$  رسیده است (شکل ۵). در نمونه مارن  $pH = 4$  روند مشابه برای سایر قله‌های کانی پالیگورسکایت رخ داده به نحوی که در فواصل  $47.4 \text{ \AA}$ ،  $47.0 \text{ \AA}$ ،  $37.6 \text{ \AA}$ ،  $27.5 \text{ \AA}$  و  $27.1 \text{ \AA}$  شدت قله این کانی افزایش یافته است. حذف کربنات در محیط اسیدی که به صورت پوششی روی پالیگورسکایت قرار دارد، منجر به افزایش بازتاب این کانی در محیط اسیدی شده است. همچنین افزودن HCl منجر به تشکیل سیلیس آمورف در ساختار تتراهدرال کانی پالیگورسکایت می‌شود. سیلیس آمورف منجر به حفظ ساختار فیبری شکل پالیگورسکایت در محیط اسیدی می‌شود. قرار گرفتن سیلیس آمورف در بخش سیلیکاتی این کانی آلومینوسیلیکاتی رسی می‌تواند در افزایش شدت قله‌های نظیر این کانی در محیط اسیدی موثر باشد [۳۶]. در محیط قلیایی کانی پالیگورسکایت رفتار پایداری از خود نشان داده است.

در فواصل  $47 \text{ \AA}$  و  $37.5 \text{ \AA}$  قله‌های نظیر کانی سپیولایت با شدت

کلسیم ( $Ca^{2+}$ ) مطابق رابطه (۲) در واکنش با آنیون کلر (Cl<sup>-</sup>) منجر به تشکیل کلسیم کلرید ( $CaCl_2$ ) شده است. کلسیم کلرید در حضور آب به صورت محلول در آب است و هنگام آبشویی از ساختار خاک خارج می‌شود. در ادامه دی‌اکسیدکربن ( $CO_2$ ) حاصل از رابطه (۲) به صورت بخار و آب ( $H_2O$ ) به هنگام خشک کردن نمونه از ساختار خاک خارج می‌شوند. شایان ذکر است کلسیت در محدوده  $pH = 3/5$  کاملاً حل می‌شود [۳۴]. افزودن سدیم هیدروکسید (NaOH) و افزایش pH خاک تأثیری بر مقدار کربنات کلسیم ندارد.

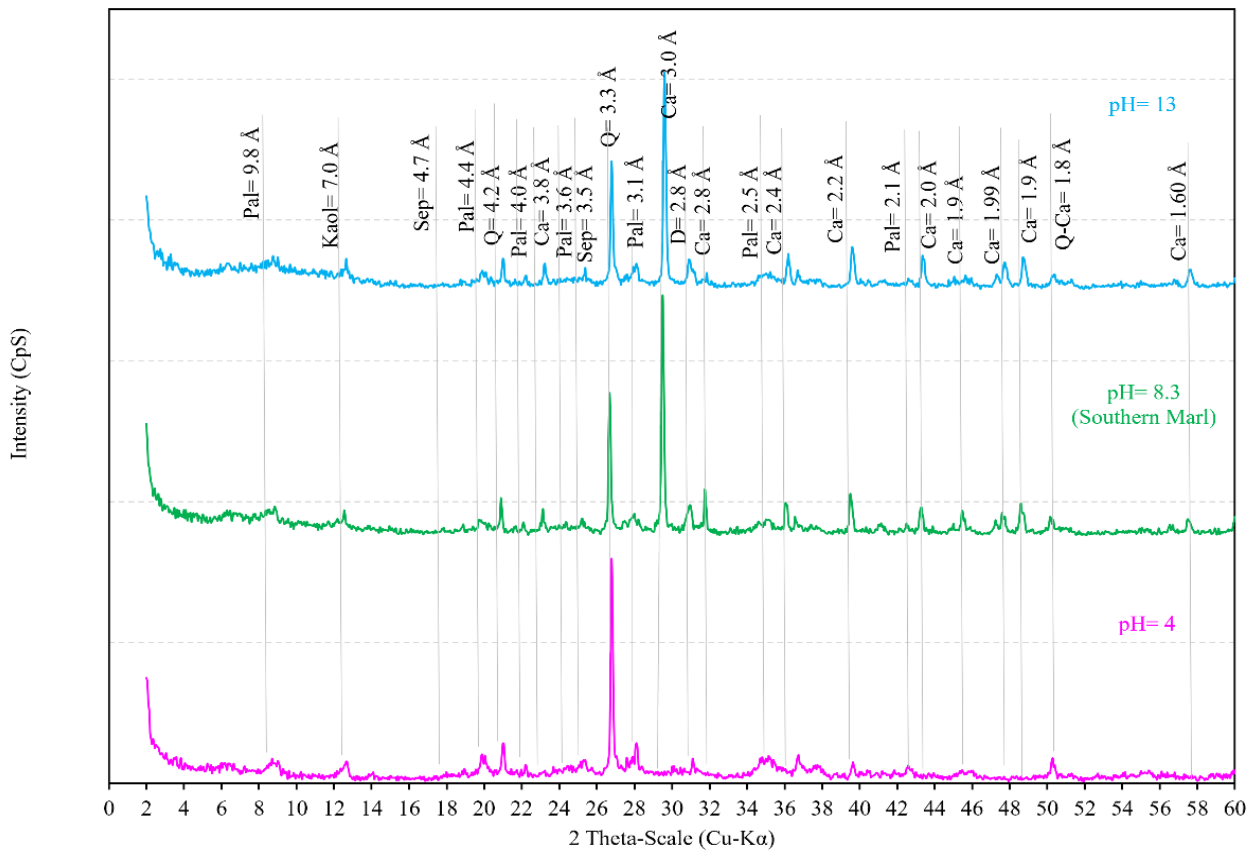


تاثیر حرارت بر مقدار کلسیت خاک مارنی نیز در شکل ۳ ارائه شده است. مقدار کلسیت در نمونه مارن طبیعی (  $pH = 8.3$  ) ۳۵/۵٪ است که با افزایش دما تا  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  تغییر محسوسی مشاهده نشد. با اعمال حرارت  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  میزان کلسیت موجود در خاک به ۲۷/۵٪ کاهش یافته است. با افزایش دما به  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  روند کاهش کربنات کلسیم ادامه یافته و در دمای  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  و  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  به ترتیب میزان کربنات کلسیم ۲۰٪ و ۱۹٪ است. مطابق رابطه (۳) کربنات کلسیم در بازه حرارتی  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  تا  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  با آزاد سازی گاز کربن دی‌اکسید به آهک زنده تبدیل می‌شود و کاهش میزان کلسیت موجود در خاک مارن در دماهای بالا، به این موضوع مربوط است [۲۲].



به طور مشابه برای نمونه‌های  $pH = 13$ ،  $pH = 11$  و  $pH = 6$  با افزایش دما مقدار کلسیت کاهش یافته و در دمای  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  مقدار کلسیت این سه نمونه خاک مارن به ترتیب ۲۲٪، ۲۱٪ و ۱۵/۵٪ است. همانطور که مشاهده می‌شود خاک مارن حرارت‌دیده اسیدی (  $pH = 6$  ) بیشتر از خاک مارن طبیعی و قلیایی دچار افت کربنات شده است. در واقع کلسیت باقی‌مانده در خاک مارن اسیدی، دچار ضعف ساختار شده و پایداری کمتری در برابر حرارت از خود نشان داده است. مقدار کلسیت در نمونه خاک مارن  $pH = 6$  از ۵٪ در دمای طبیعی به ۳٪ در دمای  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  رسیده است و در دمای  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  کاملاً حذف شده است [۲۲].

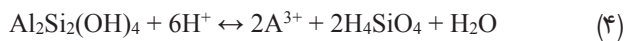
براساس نتایج با کاهش pH و انحلال یون  $Ca^{2+}$  در محیط اسیدی



شکل ۴. منحنی پراش پرتو ایکس نمونه‌های خاک مارن pH=13 و pH=8.3، pH=4

Fig. 4. X-ray Diffraction Curve of Marl Soil Samples at pH=4, pH=8.3, and pH=13 (Pal: Palygorskite, Kaol: Kaolinite, Sep: Sepiolite, Ca: Calcite, D: Dolomite, Q: Quartz)

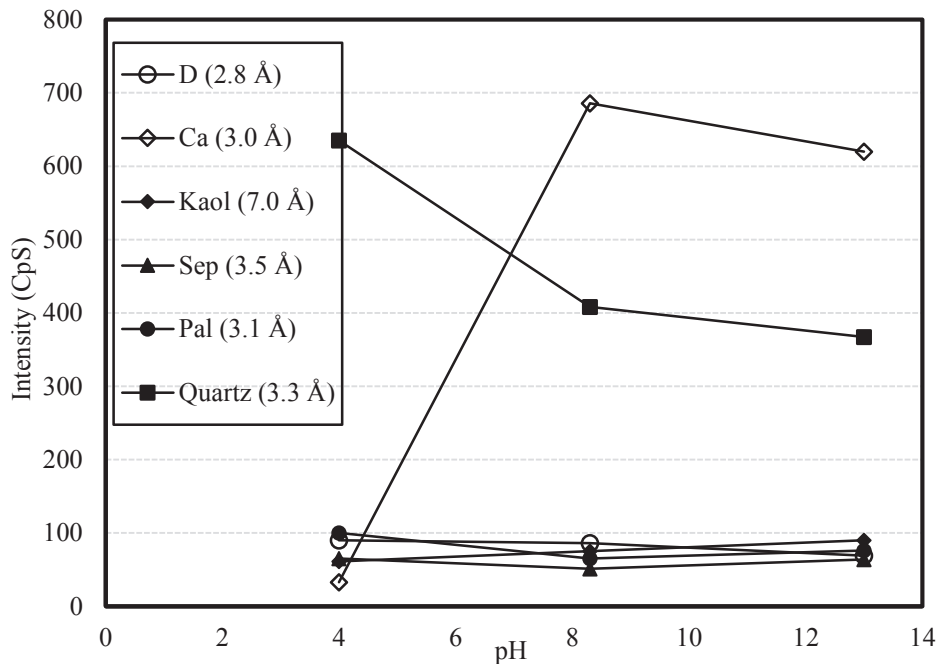
قلیایی دو مکانیزم بر شدت قله کائولینیت موثر است. بر اساس مکانیزم اول در محیط قلیایی ( $\text{pH} \leq 9/3$ ) به دلیل انحلال Si انتظار می‌رود از شدت قله کائولینیت به میزان کمی کاسته شود اما بر اساس مکانیزم دوم با ورود یون  $\text{Na}^+$  به ساختار اوکتاهدرال شدت قله نظیر این کانی در نمونه  $\text{pH} = 13$  با اندکی افزایش به ۹۰ CpS رسیده است [۴۱]. از طرفی انحلال بخشی از کوارتز نیز بر افزایش بازتاب این کانی در محیط قلیایی می‌تواند موثر باشد.



بر اساس الگوی XRD قله اصلی کوارتز در فاصله  $3/3 \text{ \AA}$  با شدت CpS ۴۰۸ مشاهده می‌شود. با حذف کربنات در نمونه  $\text{pH} = 4$  قله نظیر این کانی به شدت افزایش یافته و با ۵۵٪ افزایش به ۶۳۵ CpS رسیده است. سایر قله‌های کوارتز در فاصله‌های  $4/2 \text{ \AA}$  و  $1/8 \text{ \AA}$  در محیط اسیدی افزایش یافته

به انحلال Si وابسته است [۳۷، ۳۸]. شدت قله کائولینیت در فاصله  $7/04 \text{ \AA}$  برابر با ۷۵ CpS است. در نمونه  $\text{pH} = 4$  از شدت کائولینیت کاسته شده و با ۱۹٪ کاهش به ۶۱ CpS رسیده است. ساختار کائولینیت در حضور هیدروکلریک اسید مطابق رابطه (۴) تخریب می‌شود [۳۹]. انحلال کائولینیت وابسته به جذب یون‌های  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  بر روی ساختار اوکتاهدرال آلومینا و تتراهدرال سیلیسی است. در واقع انحلال کائولینیت در محیط اسیدی ( $\text{pH} \geq 6$ ) وابسته به نرخ انحلال آلومینا است و با کاهش pH انحلال کائولینیت افزایش می‌یابد [۴۰].

با کاهش pH شدت این دو قله به ترتیب ۱۴٪ و ۲۷٪ افزایش یافت (شکل ۵). از جمله دلایل افزایش شدت قله سپیولایت حذف کربنات و اثر پوششی آن است. به طور کلی پایداری سپیولایت در محیط اسیدی و قلیایی روند خاصی را طی نمی‌کند. پایداری سپیولایت در محیط اسیدی وابسته به نرخ انحلال Mg و در محیط قلیایی به انحلال Si وابسته است [۳۷، ۳۸].



شکل ۵. منحنی تغییرات قله کانی‌های پالی‌گورسکایت، کائولینیت، سپیولایت، کلسیت، دولومیت و کوارتز در نمونه‌های خاک مارن pH=4، pH=8.3، pH=13.

Fig. 5. Scanning Electron Microscope (SEM) Image of Samples (a) pH=4, (b) (Southern Marl) pH=8.3, and (c) pH=13 (Pal: Palygorskite, Kaol: Kaolinite, Sep: Sepiolite, Ca: Calcite, D: Dolomite, Q: Quartz)

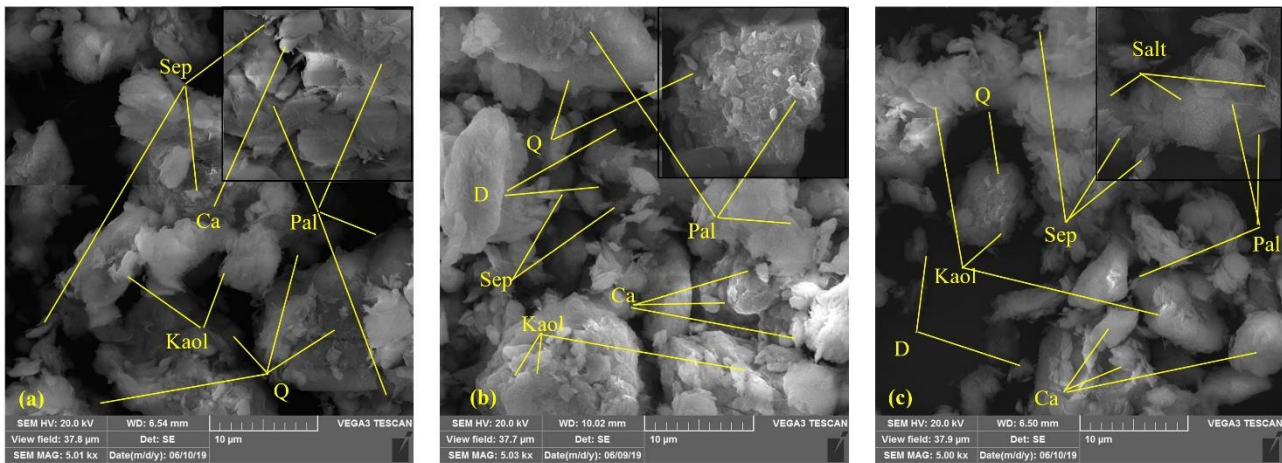
سوزنی به موازات یکدیگر در بافت خاک مشاهده می‌شود که مربوط به ساختار پالیگورسکایت و سپیولایت است با این تفاوت که قطر بخش سوزنی سپیولایت اندکی بزرگ‌تر است [۴۳].

با کاهش pH بافت خاک دچار تغییرات گسترده‌ای شده و ذرات سفیدرنگ کلسیت و دولومیت در نمونه اسیدی pH=4 (شکل ۶-a) در بافت خاک به دلیل انحلال کربنات‌ها در هیدروکلریک اسید، به شدت کاهش یافته است و بخش اعظمی از این دو کانی از بافت خاک هنگام آبشویی خارج شده است [۳۵]. همزمان با کاهش مقدار کربنات‌ها، کانی‌های رسی پالیگورسکایت و سپیولایت با وضوح بیشتری مشاهده می‌شود و بخش غالب خاک در نمونه pH=4 کانی پالیگورسکایت است. در محیط اسیدی اندکی از مقدار کائولینیت موجود در خاک مارن به دلیل انحلال آلومینا کاسته شده است. همچنین در اثر یونیزاسیون اسید و افزایش غلظت یون  $H^+$  مقدار زیادی از بار منفی موجود در سطح رس‌ها کاهش می‌یابد و ساختار خاک مارن از حالت نیمه پراکنده به حالت فولکوله تغییر یافته است [۴۴].

است. به طور کلی کانی کوارتز در HCl نامحلول است و رفتاری پایدار از خود نشان می‌دهد. در واقع با حذف کربنات به دلیل جذب انرژی بالا، شدت قله کوارتز افزایش یافته است.

### ۳-۳- تاثیر pH بر ریخت‌شناسی خاک مارن

جهت ارزیابی تغییرات ریزساختار خاک مارن در محیط قلیایی و اسیدی، بافت و آرایش خاک توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. بر اساس شکل ۶ در خاک مارن طبیعی، ساختار نیمه پراکنده و دارای اندکی تخلخل است و دانه‌های سفید رنگ کانی کلسیت، ذرات مکعبی شکل دولومیت، بلورهای درشت کوارتز به عنوان بخش غیر رسی و ساختارهای سوزنی شکل پالی‌گورسکایت، کانی فیبری شکل و میله‌ای و نسبتاً ورقه‌ای سپیولایت و پولک‌های کائولینیت به وضوح قابل مشاهده است [۴۲]. در خاک مارن طبیعی سایر کانی‌ها بر روی ذرات کوارتز قرار دارند و بخش اعظمی از ماتریس خاک متشکل از ذرات سفید رنگ کلسیت است. ذرات



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های (a) pH=4، (b) مارن جنوب) pH=8.3، و (c) pH=13

Fig. 6. Scanning Electron Microscope (SEM) Image of Samples (a) pH=4, (b) (Southern Marl) pH=8.3, and (c) pH=13

کانی اصلی رسی خاک مارن خارج شده و افت وزنی ناچیز در این نمونه‌ها به همین دلیل است [۴۶]. با افزایش دما به  $500^{\circ}\text{C}$  میزان افت وزنی نمونه مارن طبیعی به حدود  $20\%$  رسیده است. افت وزنی در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  برای مارن  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=13$  به ترتیب  $1/51\%$  و  $2/98\%$  است که می‌تواند به دلیل حذف دولومیت و دی‌هیدروکسیلاسیون کائولینیت باشد. از طرفی آب پیوندی پالیگورسکایت و سیپولایت در محدوده حرارتی  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  تبخیر می‌شود و از عوامل موثر در کاهش وزن نمونه‌ها است. با افزایش دما تا  $700^{\circ}\text{C}$ ، کاهش وزن نمونه‌های خاک مارن  $\text{pH}=4$ ،  $\text{pH}=13$  و  $\text{pH}=8.3$  به ترتیب  $12/63\%$ ،  $5/15\%$  و  $14/10\%$  است. این افت وزن چشمگیر به علت خروج آب از گروه هیدروکسیل کانی پالیگورسکایت و سیپولایت است. شرایط اسیدی باعث حذف بخشی از آب هیگروسکوپ و زئولیتی قبل از اعمال حرارت و رفتار متفاوت حرارتی نمونه‌های اسیدی شده است. علاوه بر این، فرایند اسید شویی باعث حذف بخشی از یون  $\text{Al}$  و  $\text{Mg}$  و به دنبال آن کاهش آب پیوندی و آب گروه هیدروکسیل مرتبط با مختصات  $\text{Mg}$  و  $\text{Al}$  قبل از حرارت دادن شود. براین اساس تغییرات وزنی نمونه‌های  $\text{pH}=4$  و  $\text{pH}=11$  (که  $\text{pH}=3$  است)،  $\text{pH}=13$  و  $\text{pH}=11$  است [۴۶]. از طرفی تغییرات وزنی نمونه‌های  $\text{pH}=13$  و  $\text{pH}=11$  نسبت به مارن اسیدی و مارن طبیعی بیشتر است که به دلیل نقش رسوب سدیم (ناشی از  $\text{NaOH}$ ) به عنوان کاتالیزور است.

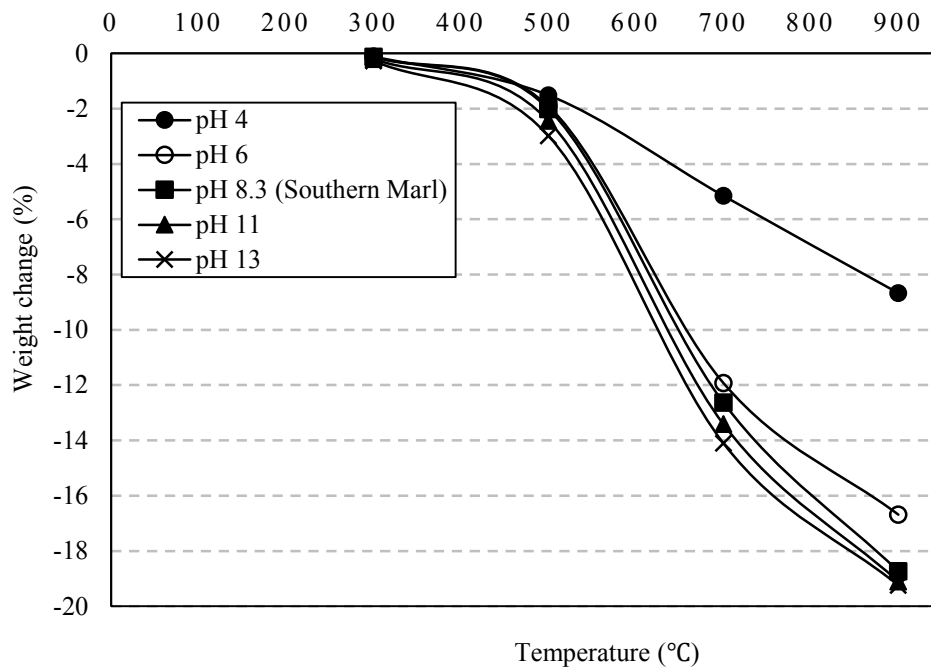
روند افت وزن تا دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به دلیل تجزیه کربنات کلسیم و خروج

درشت کوارتز نیز به وضوح و تقریباً عاری از رسوب کربنات یافت شده است. با افزایش  $\text{pH}$  و در محیط قلیایی همچنان دانه‌های سفیدرنگ کلسیت و دولومیت در نمونه مشاهده می‌شود (شکل ۶-۳). در شرایط قلیایی همچنان ساختار سوزنی پالیگورسکایت و سیپولایت و کانی ورقه‌ای کائولینیت مشاهده می‌شود. نکته قابل توجه این است که ذرات رسی از یکدیگر فاصله گرفته و سوزن‌ها نیز به موازات یکدیگر قرار نگرفته است.

### ۳-۴- تاثیر $\text{pH}$ و رژیم حرارتی بر تغییرات وزنی خاک مارن

به طور کلی افت وزنی را می‌توان به حذف آب و خروج گاز  $\text{CO}_2$  مرتبط دانست [۴۵]. آب در سه موقعیت ساختاری مختلف وجود دارد. آب جذبی و زئولیتی، آب پیوندی یا آب کریستالی و آب هیدروکسیل. آب پیوندی و هیدروکسیل در ساختار پالیگورسکایت و سیپولایت قوی‌تر نگه داشته می‌شوند و فرایند تبخیر آن‌ها به دمای بالاتری نیاز دارند. دمایی که در آن آب پیوندی شروع به خارج شدن می‌کند از نمونه‌ای به نمونه دیگر متفاوت است و احتمالاً به تعدادی از عوامل بستگی دارد که یکی از آن‌ها نسبت  $\text{Al}/\text{Mg}$  است. نمونه‌های غنی از  $\text{Mg}$  معمولاً در دماهای بالاتر آب پیوندی خود را از دست می‌دهند [۴۶].

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۷ در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  افت وزنی نمونه مارن طبیعی  $\text{pH}=8.3$ ، مارن  $\text{pH}=4$  و مارن در محیط قلیایی  $\text{pH}=13$  به ترتیب  $12/11\%$ ،  $10/1\%$  و  $27/0\%$  است. نیمی از آب زئولیتی تا دمای  $900^{\circ}\text{C}$  نیم دیگر آن تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  از ساختار پالیگورسکایت به عنوان



شکل ۷. منحنی تاثیر دما بر تغییرات وزنی خاک مارن در pH های متفاوت.

Fig. 7. Temperature Effect Curve on Weight Changes of Marl Soil at Different pH

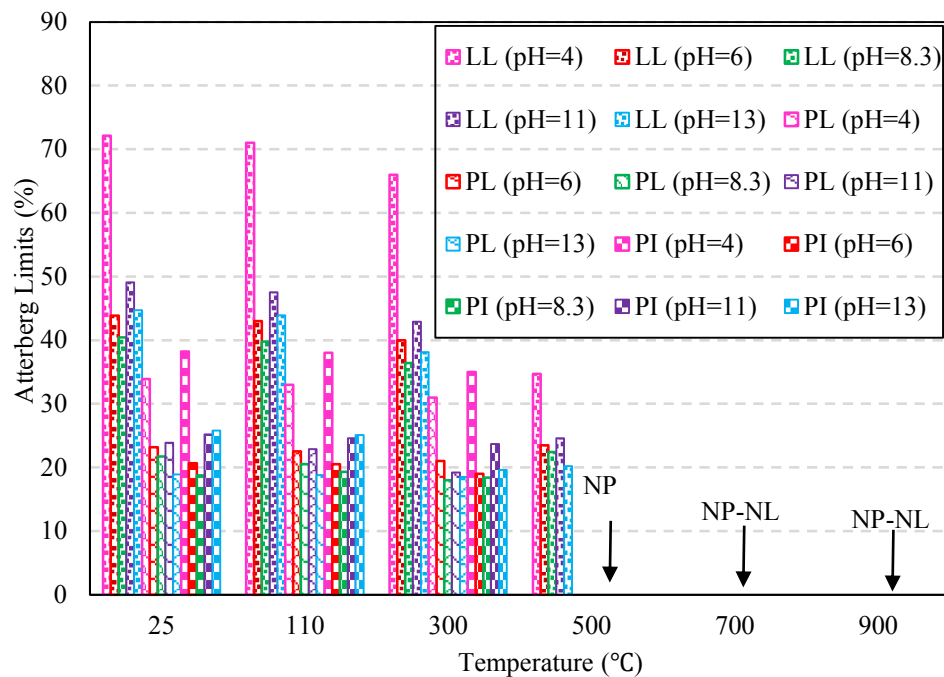
اتربرگ است. هر گونه تغییر در این ویژگی ها در نهایت باعث تغییر در رفتار خاک در مقیاس درشت‌ساختار می شود [۴۷]. نتایج تاثیر توام تغییرات pH و حرارت در شکل ۸ ارائه شده است. در دمای ۲۵ °C مقدار حد روانی و حد خمیری خاک مارن طبیعی ۴۰/۴ و ۲۱/۷ واحد است. با کاهش pH، حد روانی و حد خمیری روند افزایشی داشته و به بیشترین مقدار خود در pH=۴ رسیده است بطوریکه مقدار حد روانی و حد خمیری در نمونه pH=۴ برابر با ۷۲/۱ و ۳۳/۹ واحد است. با کاهش اسیدیته و به دنبال آن کاهش محتوی کربنات و نقش پوششی آن، قابلیت نگهداری آب افزایش می‌یابد. مطابق نتایج XRD با کاهش pH سطح تماس کانی‌های رسی با سیال منفذی افزایش یافته و حد روانی و حد خمیری روندی افزایشی پیدا می‌کند.

در دمای ۲۵ °C مقدار حد روانی و حد خمیری نمونه خاک مارن pH=۱۱ به ترتیب ۴۹/۰ و ۲۳/۸ واحد است که نسبت به مارن طبیعی ۸/۶ و ۲/۱ واحد افزایش یافته است. اندرکنش و نیروی بین ذرات خاک بر حدود اتربرگ و جذب آب رس‌ها موثر است. در اثر افزودن NaOH مقدار یون OH<sup>-</sup> افزایش یافته و بار منفی لبه‌های رس افزایش می‌یابد. در pH ≤ ۷/۵ با افزایش بار منفی اتصال و اندرکنش ذرات رس به صورت پراکنده‌ی رو در

گاز CO<sub>2</sub> ادامه پیدا می‌کند و افت وزنی نمونه‌های خاک مارن pH=۸/۳، pH=۴ و pH=۱۳، به میزان ۱۸/۷۳٪، ۸/۶۶٪ و ۱۹/۳۴٪ می‌رسد. بر اساس نتایج تیتراسیون و XRD بخش زیادی از کلسیت خاک مارن در محیط اسیدی حل شده و هنگام آب‌شویی از سوسپانسیون خارج شده است در نتیجه نمونه اسیدی pH=۴ به علت محتوای کم کربنات در معرض حرارت کاهش وزن قابل توجهی ندارد. از طرفی در نمونه‌های pH=۱۱ و pH=۱۳ و دمای حدوداً ۸۰۰ °C رسوبات سدیمی تجزیه شده و افت وزنی این نمونه‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است [۴۶].

میزان افت وزنی نمونه‌ها تا دمای ۳۰۰ °C به دلیل دی‌هیدراسیون، در دمای ۵۰۰ °C دهیدراته شدن آب پیوندی پالیگورسکایت و دی‌هیدروکسیلاسیون کائولینیت، در دمای ۷۰۰ °C به دلیل دی‌هیدروکسیلاسیون کانی‌های رسی موجود در خاک مارن و دمای ۷۰۰ °C تا ۹۰۰ °C به دلیل تجزیه کربنات و آزادسازی دی‌اکسید کربن است.

۳-۵ تاثیر pH و رژیم حرارتی بر حدود اتربرگ و طبقه‌بندی خاک مارن  
خصوصیات مهندسی خاک‌های ریزدانه، به‌ویژه خاک‌های رسی تحت تاثیر عواملی مانند سیال منفذی، ریزساختار، نوع کانی‌ها، رطوبت و حدود



شکل ۸. منحنی تاثیر دما بر حدود اتربرگ خاک مارن در pH های متفاوت.

Fig. 8. Temperature Effect Curve on Marl Soil at Different pH

بطوریکه در نمونه  $pH = 4$  مقدار حد روانی در دمای  $110^\circ C$  و  $300^\circ C$  به ترتیب  $1/1$  و  $6/1$  واحد کاهش یافته است. مقدار کاهش نشانه خمیری این نمونه  $3/2$  واحد است. در خاک مارن قلیایی با  $pH = 13$  با افزایش دما به  $110^\circ C$  و  $300^\circ C$  حد روانی به ترتیب  $0/7$  و  $6/5$  واحد کاهش یافته است و میزان کاهش نشانه خمیری حدود  $0/5$  واحد است. همچنین کاهش حدود اتربرگ با افزایش دما می‌تواند در نتیجه تغییر اندازه ذرات، بار سطحی و سطح ویژه، فرایند دی‌هیدراسیون و تغییر در ساختار ماکرو و ریزساختار خاک باشد [۱۵].

با افزایش دما به  $500^\circ C$ ، حد روانی و حد خمیری کاهش قابل توجهی می‌یابد. در دما  $500^\circ C$  حد روانی نمونه  $pH = 4$ ،  $pH = 8/3$  و  $pH = 13$  به ترتیب  $37/4$ ،  $18/0$  و  $24/4$  واحد کاهش یافته است. در دمای  $500^\circ C$  بالاتر از آن خاک خاصیت خمیری خود را از دست داده و رفتار دانه‌ای به خود می‌گیرد. درجه حرارت بالا بر حد روانی خاک تأثیر می‌گذارد به طوری که سطح ویژه ذرات رس، بافت خاک و همچنین تماس های بین ذرات را تغییر می‌دهد و در نتیجه باعث کاهش یا ناپدید شدن لایه دوگانه ( $DDL^3$ ) می

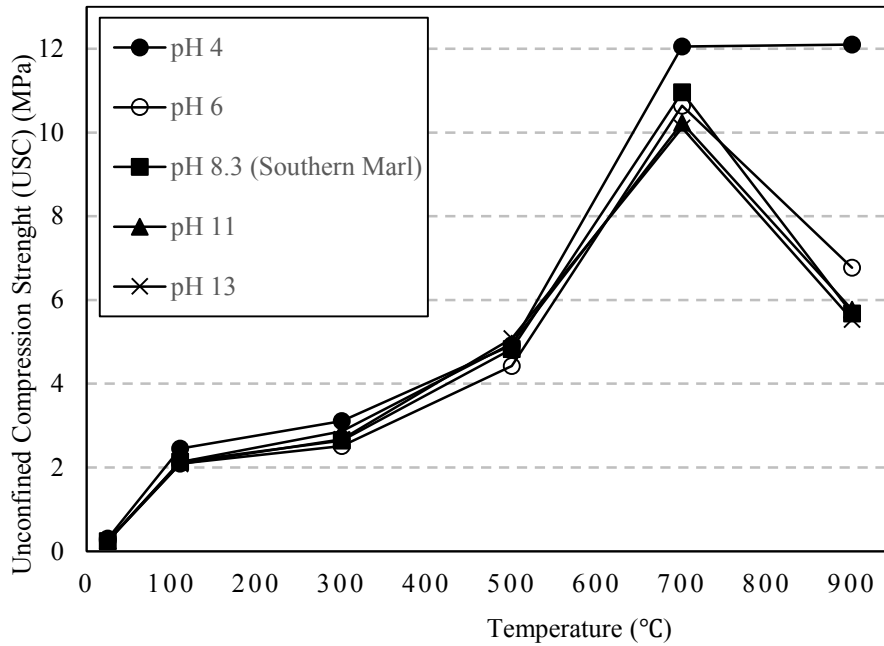
رو ( $F-F^1$ ) تبدیل می‌شود و با افزایش هرچه بیشتر  $pH$  ساختار  $F-F$  بین ذرات بیشتر شده و پیوندهای بین ذرات شکسته می‌شوند و منافذ کوچک‌تری که منجر به افزایش سطح مخصوص و فضای قابل دسترسی برای جذب آب می‌شود به وجود می‌آید. مجموعه این تغییرات در نحوه اتصال و نیروی بین ذرات منجر به مقادیر بالاتر حد روانی و حد خمیری در نمونه مارن  $pH = 11$  می‌شود. شایان ذکر است تصاویر SEM هم‌گویای پراکنده‌تر شدن ساختار خاک در محیط قلیایی بود که در مکانیزم جذب آب و حدود اتربرگ موثر است [۴۸].

در شکل ۸ تغییرات حدود اتربرگ نمونه‌های مارن  $pH = 4$ ،  $pH = 6$ ،  $pH = 8/3$ ،  $pH = 11$ ، و  $pH = 13$ ، در دماهای مختلف ارائه شده است. در نمونه  $pH = 8/3$  با افزایش دما به  $110^\circ C$  و  $300^\circ C$  میزان حد روانی به ترتیب  $0/6$  و  $4/0$  واحد کاهش یافته است که مقادیر قابل توجهی نیست. از سوی دیگر نشانه خمیری ( $PI^2$ ) با افزایش دما تا  $300^\circ C$  تنها حدود یک واحد کاهش یافته است. روند مشابه برای سایر نمونه‌های خاک مارن رخ داده

- 1 Face to face
- 2 Plasticity index

3 Diffuse double layer





شکل ۹. منحنی تاثیر دما بر مقاومت فشاری محدود نشده (UCS) خاک مارن در pH های متفاوت.

Fig. 8. Temperature Effect Curve on Unconfined Compressive Strength (UCS) of Marl Soil at Different pH

با NaOH به خاک مقاومت فشاری خاک مارن در محیط قلیایی  $\text{pH} = 11$  با اندکی افزایش به  $0.25 \text{ MPa}$  رسیده است. این افزایش مرتبط با بیشتر شدن مقاومت یونی سیال منفذی و ایجاد ساختار رو در رو (F-F) است [۱]. اما مقاومت فشاری نمونه  $\text{pH} = 13$  برابر با  $0.24 \text{ MPa}$  است. به طور کلی سیال‌های منفذی اسیدی در مقایسه با سیال‌های قلیایی تأثیر بیشتری بر پارامترهای مقاومتی خاک داشتند.

در شکل ۹ مقاومت فشاری نمونه‌های مارن با  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{pH} = 6$ ،  $\text{pH} = 8.3$ ،  $\text{pH} = 11$  و  $\text{pH} = 13$  در دماهای مختلف ارائه شده است. با افزایش دما به  $100^\circ\text{C}$  مقاومت فشاری محدود نشده تمام نمونه‌های مارن  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{pH} = 6$ ،  $\text{pH} = 8.3$ ،  $\text{pH} = 11$  و  $\text{pH} = 13$  افزایش یافته و به ترتیب به  $2.08 \text{ MPa}$ ،  $2.13 \text{ MPa}$ ،  $2.14 \text{ MPa}$ ،  $2.09 \text{ MPa}$ ،  $2.45 \text{ MPa}$  رسیده است که این مقدار تقریباً برای تمام نمونه‌ها، ۸ برابر مقاومت فشاری خاک مارن در دمای طبیعی است. این پدیده تأیید کننده تفاوت بسیار زیاد مقاومت فشاری مارن‌ها به هنگام خروج آب آزاد از ساختار خاک در اثر حرارت، نسبت به حالت مرطوب است. روند افزایش مقاومت فشاری از  $100^\circ\text{C}$  تا  $300^\circ\text{C}$  به کندی رخ داده و میزان مقاومت فشاری نمونه  $\text{pH} = 8$  در دمای  $300^\circ\text{C}$  به حدود  $2.64 \text{ MPa}$  افزایش یافته است. روند مشابه برای سایر نمونه‌ها

شود [۱۵]. شایان ذکر است در دما  $700^\circ\text{C}$  و بالاتر نمونه‌های  $\text{pH} = 6$ ،  $\text{pH} = 8.3$ ،  $\text{pH} = 11$  و  $\text{pH} = 13$  به دلیل داشتن کربنات قابل توجه و تجزیه آن به آهک زنده در اثر اعمال حرارت، به محض مرطوب شدن دچار گیرش می‌شوند که به دلیل تشکیل ترکیبات سیمانی از جمله نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم ( $\text{C-S-H}^1$ ) در خاک است.

۳-۶- تأثیر pH و رژیم حرارتی بر مقاومت فشاری محدود نشده (UCS) خاک مارن

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۹ مقاومت فشاری محدود نشده خاک مارن طبیعی  $0.24 \text{ MPa}$  است. در محیط اسیدی مقاومت فشاری افزایش یافته بطوریکه مقاومت فشاری محدود نشده نمونه‌های مارن  $\text{pH} = 6$  و  $\text{pH} = 4$  به ترتیب  $0.26 \text{ MPa}$  و  $0.3 \text{ MPa}$  است. با کاهش pH و افزایش غلظت یون  $\text{H}^+$  در آب منفذی نیروهای جاذبه بین ذرات افزایش یافته و در نتیجه ذرات رس به دلیل انقباض لایه آب دوگانه (DDL) لخته می‌شوند که در تصاویر SEM هم مشاهده شد [۴۹]. فولکوله شدن ذرات خاک در مقادیر پایین pH منجر به افزایش مقاومت فشاری نمونه‌ها می‌شود [۴۸]. با افزودن

1 Calcium silicate hydrate

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خصوصیات مهندسی خاک مارنی تحت تأثیر pH های متفاوت و رژیم‌های حرارتی از منظر ریزساختاری مورد بررسی قرار گرفت که برخی از نتایج آن به شرح ذیل است.

✓ رفتار مهندسی خاک مارن در مقیاس ریزساختار و درشت‌ساختار به pH خاک بستگی دارد. بطور کلی تغییرات برجسته در خصوصیات مهندسی خاک مارن در محدوده حرارتی  $500^{\circ}\text{C}$  تا  $900^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود.

✓ با کاهش pH و انحلال یون  $\text{Ca}^{2+}$ ، کربنات کلسیم پایداری خود را از دست می‌دهد. کربنات کلسیم در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $900^{\circ}\text{C}$  با آزادسازی  $\text{CO}_2$  به آهک زنده تجزیه می‌شود. این کانی در مجاورت هیدروکلریک اسید، پایداری کمتری در برابر حرارت دارد.

✓ محیط قلیایی و افزایش pH تأثیری بر مقدار کانی‌های کربناتی از جمله کلسیت و دولومیت ندارد.

✓ مطابق نتایج XRD افزودن هیدروکلریک اسید منجر به تشکیل سیلیس آمورف در ساختار اوکتاهدرال پالیگورسکایت و در نتیجه پایداری این کانی در محیط اسیدی ( $\text{pH} \geq 6$ ) شده است. پالیگورسکایت در محیط قلیایی نیز پایدار است.

✓ کانال‌های ژئولیتی در پایداری کانی سپیولایت در شرایط اسیدی نقش دارند.

✓ پایش ریزساختاری و بررسی تصاویر SEM از نمونه‌های خاک مارن نشان‌دهنده تشکیل ساختار فولکوله در محیط اسیدی و گسترش ساختار پراکنده در محیط قلیایی است.

✓ نتایج آزمایش تغییرات وزنی نشان داد در نمونه‌های با اسیدیته پایین ( $\text{pH} = 6$  و  $\text{pH} = 4$ ) افت وزنی نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است، که به دلیل خروج آب هیگروسکوپیک از کانی‌های رسی طی فرایند اسیدشویی و آبشویی است. افت وزنی نمونه‌های  $\text{pH} = 11$  و  $\text{pH} = 13$  به دلیل نقش کاتالیزوری نمک، بیشتر است.

✓ با کاهش pH مقدار حد روانی و حد خمیری افزایش یافته است. در حقیقت با حذف کربنات سطح تماس ذرات رس با سیال منفذی و جذب آب بیشتر می‌شود. از طرفی پایداری پالیگورسکایت و افزایش سطح مخصوص این کانی در محیط اسیدی در افزایش حدود اتربرگ موثر است.

✓ طبقه بندی خاک مارنی تحت تأثیر تغییرات pH و حدود اتربرگ در  $\text{pH} = 4$  از رس با دامنه خمیری کم (CL) به رس با دامنه خمیری زیاد (CH) و در  $\text{pH} = 11$  از رس با دامنه خمیری کم (CL) به رس با دامنه

رخ داده بطوریکه مقاومت فشاری نمونه‌های  $\text{pH} = 4$  و  $\text{pH} = 13$  به ترتیب برابر با  $3/11 \text{ MPa}$  و  $2/67 \text{ MPa}$  است. فرایند دی‌هیدراسیون منجر به کاهش مقدار آب بین لایه‌ای و دافعه الکتریکی بین ذرات خاک و در نتیجه باعث افزایش مقاومت فشاری خاک می‌شود [۵۰].

در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  میزان مقاومت فشاری نمونه‌های  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{pH} = 8/3$  و  $\text{pH} = 13$  به حدود  $4/92 \text{ MPa}$ ،  $4/83 \text{ MPa}$  و  $5/08 \text{ MPa}$  رسیده است که به ترتیب افزایشی ۱۶،  $19/5$  و  $21$  برابر نسبت به مقاومت خاک مارن در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. حضور کربنات در مارن به عنوان گدازآور عمل کرده و نمونه‌های دارای کربنات، نسبت به نمونه با محتوی کربنات کمتر ( $\text{pH} = 4$ ) رشد مقاومت بیشتری را دارند [۵۱]. روند افزایش مقاومت فشاری ادامه داشته و در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  مقاومت فشاری نمونه‌های  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{pH} = 8/3$  و  $\text{pH} = 13$  به حدود  $12 \text{ MPa}$ ،  $10/9 \text{ MPa}$  و  $10/1 \text{ MPa}$  افزایش یافته است. بر اساس نتایج افت وزنی افزایش مقاومت فشاری را می‌توان به آغاز فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون کائولینیت در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و تداوم آن تا  $700^{\circ}\text{C}$  نسبت داد [۷]. به عبارتی، تغییر ساختار و آرایش ذرات کانی‌های رسی موجود در خاک مارن پس از دی‌هیدروکسیلاسیون، تخریب ساختار چین‌خورده صفحات رسی و ایجاد ساختاری یکنواخت باعث افزایش مقاومت فشاری نمونه‌ها شده است [۷]. بیشینه مقاومت فشاری نمونه‌های مارن  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{pH} = 8/3$ ،  $\text{pH} = 11$  و  $\text{pH} = 13$  در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  رخ داده است.

با افزایش دما تا  $900^{\circ}\text{C}$ ، مقاومت فشاری نمونه‌های مارن در  $\text{pH} = 4$ ،  $\text{pH} = 8/3$  و  $\text{pH} = 13$  به ترتیب  $5/5 \text{ MPa}$ ،  $5/6 \text{ MPa}$ ،  $12/1 \text{ MPa}$  و  $12/1 \text{ MPa}$  است. مطابق نتایج تیتراسیون با افزایش حرارت، کربنات کلسیم در دمایی حدود  $830^{\circ}\text{C}$  تا  $870^{\circ}\text{C}$  تجزیه و با خروج گاز  $\text{CO}_2$  و ایجاد تخلخل در بافت خاک کربنات کلسیم به آهک زنده تبدیل می‌شود که موجب کاهش مقاومت فشاری شده است [۲۲]. از طرفی بر اساس مطالعات پیشین در خاک‌های حاوی کربنات به دلیل اندرکنش سیلیس آمورف (حاصل از رس‌ها) و اکسید کلسیم (حاصل از تجزیه کربنات‌ها)، ساختار شیشه‌ای ژل‌نیت تشکیل می‌شود که به دلیل ضعف ساختاری منجر به کاهش مقاومت فشاری نمونه‌های  $\text{pH} = 6$ ،  $\text{pH} = 8/3$ ،  $\text{pH} = 11$  و  $\text{pH} = 13$  شده است [۱۴]. در نمونه  $\text{pH} = 4$  به دلیل مقادیر اندک کربنات کاهش مقاومت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  رخ نداده است و با افزایش حرارت روند افزایش مقاومت فشاری مشاهده می‌شود.

## ۵- فهرست علائم

### علائم انگلیسی

اسیدیته	<i>pH</i>
پراش پرتو ایکس	<i>XRD</i>
فلورسانس پرتو ایکس	<i>XRF</i>
میکروسکوپ الکترونی روبشی	<i>SEM</i>
هیدروکلریک اسید	<i>HCl</i>
سدیم هیدروکسید	<i>Na(OH)</i>
زباله سطح بالا	<i>HLW</i>
ظرفیت تبادل کاتیونی	<i>CEC</i>
حد روانی	<i>LL</i>
حد خمیری	<i>PL</i>
شاخص خمیری	<i>PI</i>
سیستم طبقه‌بندی متحد خاک	<i>USCS</i>
رس با خاصیت خمیری کم	<i>CL</i>
رس با خاصیت خمیری زیاد	<i>CH</i>
شدت قله بر واحد ثانیه	<i>CpS</i>
یون هیدروژن	<i>H<sup>+</sup></i>
یون سدیم	<i>Na<sup>+</sup></i>
یون کلسیم	<i>Ca<sup>2+</sup></i>
یون هیدروکسید	<i>OH<sup>-</sup></i>
گاز دی‌اکسید کربن	<i>CO<sub>2</sub></i>
مگاپاسکال	<i>MPa</i>
کیلونیوتن بر متر مکعب	<i>kN/m<sup>3</sup></i>
<b>علائم یونانی</b>	
فاصله صفحات کانی‌ها (آنگستروم)	<i>A</i>

خمیری کم/رس با دامنه خمیری زیاد (CL/CH) تغییر می‌کند.

✓ بررسی طبقه‌بندی خاک مارن در معرض حرارت نشان داد که تا دمای ۳۰۰°C طبقه‌بندی و رفتار خاک مارنی تغییرات محسوسی ندارد به نحوی که از دمای ۲۵°C تا ۳۰۰°C طبقه‌بندی نمونه‌های مارن =۴ =۶، pH =۸/۳، pH =۱۱ و pH =۱۳ به ترتیب رس با دامنه خمیری زیاد، رس با دامنه خمیری کم، رس با دامنه خمیری کم/رس با دامنه خمیری زیاد و رس با دامنه خمیری کم است. مطابق نتایج افت وزنی، در دمای ۵۰۰°C و بالاتر با آغاز فرایند دی‌هیدروکسیلاسیون ساختار رس تخریب و خاک دانه‌ای و غیر پلاستیک می‌شود.

✓ مقاومت فشاری محدود نشده خاک مارن طبیعی ۰/۲۴ MPa است. با کاهش pH و کاهش محتوی کربنات به دلیل انقباض لایه دوگانه و فولکوله شدن ذرات خاک، مقاومت فشاری افزایش می‌یابد بطوریکه در نمونه pH =۴ به ۰/۳ MPa رسیده است. از طرفی به دلیل افزایش غلظت H<sup>+</sup>، رس کمی سفت‌تر از زمانی است که سیال منفذی فقط آب باشد.

✓ محیط قلیایی باعث تغییرات محسوس در مقاومت فشاری خاک مارن نشده است.

✓ افزایش حرارت منجر به افزایش مقاومت فشاری خاک مارن شده است. در نمونه‌های pH ≤ ۶ بیشترین مقاومت فشاری در دمای ۷۰۰°C رخ داده است. پس از اتمام دی‌هیدروکسیلاسیون مقاومت فشاری در دمای ۹۰۰°C به دلیل حذف کربنات‌ها کاهش یافته است. نمونه‌های دارای کربنات نسبت به نمونه pH =۴ رشد مقاومت بیشتری را دارند.

✓ با افزایش حرارت تا ۹۰۰°C و تغییر آرایش اتمی حاصل از دی‌هیدروکسیلاسیون مقاومت فشاری خاک مارن با pH =۴ به بیشینه مقدار خود (۱۲/۱ MPa) رسیده است.

- adsorbent for heavy metal ions removal, *Chemosphere*, 254 (2020) 126903.
- [10] I. Gratchev, I. Towhata, Compressibility of soils containing kaolinite in acidic environments, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20 (2016) 623-630.
- [11] Z. Bakhshipour, A. Asadi, B.B. Huat, A. Sridharan, S. Kawasaki, Effect of acid rain on geotechnical properties of residual soils, *Soils and foundations*, 56(6) (2016) 1008-1020.
- [12] Z. Zeng, J. Shao, D.a. Sun, H. Lyu, Y. Xu, C. Yang, Effect of thermal ageing on physical properties of MX80 bentonite under high-temperature conditions, *Engineering Geology*, 308 (2022) 106822.
- [13] Y. Zhang, H. Qian, K. Hou, W. Qu, Investigating and predicting the temperature effects of permeability for loess, *Engineering Geology*, 285 (2021) 106050.
- [14] M. Amiri, M. Dehghani, M. Papi, Microstructure Evaluation of Thermal Stabilization Marls Case Study: Marl West Bandar Abbas, *Ferdowsi civil engineering*, 32(4) (2020) 67-86.
- [15] I.C. Attah, R.K. Etim, Experimental investigation on the effects of elevated temperature on geotechnical behaviour of tropical residual soils, *SN Applied Sciences*, 2(3) (2020) 1-16.
- [16] S. Park, S. Yoon, S. Kwon, M.-S. Lee, G.-Y. Kim, Temperature effect on the thermal and hydraulic conductivity of Korean bentonite buffer material, *Progress in Nuclear Energy*, 137 (2021) 103759.
- [17] H. Perusomula, S. Krishnaiah, Effect of elevated temperature on geotechnical properties of soils—A review, *Materials Today: Proceedings*, (2022).
- [18] T. Húlan, I. Štubňa, Young's modulus of kaolinite-illite mixtures during firing, *Applied Clay Science*, 190 (2020) 105584.
- [19] M. Amiri, B. Kalantari, F. Porhonor, The effect of thermal stabilization process on mineralogy, morphology and engineering properties of red soil in southern Iran, *Case Studies in Construction Materials*, 19 (2023) e02454.
- [20] P. Muñoz, V. Letelier, M. Bustamante, J. Marcos-Ortega, [1] G. Spagnoli, D. Rubinos, H. Stanjek, T. Fernández-Steeger, M. Feinendegen, R. Azzam, Undrained shear strength of clays as modified by pH variations, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 71(1) (2012) 135-148.
- [2] B.K. Dahal, S. Pokharel, S. Basnet, U. Dahal, S.K. Sah, S. Neopane, S. Adhikari, S. Timalisina, Effects of Pore Fluid's pH on the Physico-Mechanical Behavior of High Plasticity Silt, *Ecological Engineering & Environmental Technology (EEET)*, 24(8) (2023).
- [3] J. Abedi Koupai, M. Fatahizadeh, M.R. Mosaddeghi, Effect of pore water pH on mechanical properties of clay soil, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 79 (2020) 1461-1469.
- [4] D. Saidi, Importance and role of cation exchange capacity on the physicals properties of the Cheliff saline soils (Algeria), *Procedia Engineering*, 33 (2012) 435-449.
- [5] F. Lamas, C. Irigaray, J. Chacón, Geotechnical characterization of carbonate marls for the construction of impermeable dam cores, *Engineering geology*, 66(3-4) (2002) 283-294.
- [6] E.B. Khoshbakht, A.H. Vakili, M.S. Farhadi, M. Salimi, Reducing the negative impact of freezing and thawing cycles on marl by means of the electrokinetical injection of calcium chloride, *Cold Regions Science and Technology*, 157 (2019) 196-205.
- [7] M. Amiri, B. Kalantari, M. Dehghanih, F. Porhonor, M. Papi, R. Salehian, S. Taheri, Microstructural Investigation of Changes in Engineering Properties of Heated Lime-Stabilized Marl Soil, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Ground Improvement*, (2021) 1-29.
- [8] J. Cui, Z. Zhang, F. Han, Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay, *Applied Clay Science*, 190 (2020) 105543.
- [9] P.-Y. Lin, H.-M. Wu, S.-L. Hsieh, J.-S. Li, C. Dong, C.-W. Chen, S. Hsieh, Preparation of vaterite calcium carbonate granules from discarded oyster shells as an

- evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis, Elsevier Appl. Clay Sci. J, 23(1-4) (2003) 141-148.
- [32] R.T. Downs, K. Bartelmehs, G. Gibbs, M. Boisen, Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials, *American Mineralogist*, 78(9-10) (1993) 1104-1107.
- [33] J.K. Mitchell, K. Soga, *Fundamentals of soil behavior*, John Wiley & Sons New York, 2005.
- [34] X. Chen, V. Achal, Effect of simulated acid rain on the stability of calcium carbonate immobilized by microbial carbonate precipitation, *Journal of environmental management*, 264 (2020) 110419.
- [35] D.A. Martyushev, S.K. Govindarajan, Y. Li, Y. Yang, Experimental study of the influence of the content of calcite and dolomite in the rock on the efficiency of acid treatment, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208 (2022) 109770.
- [36] G.D. Saldi, C. Causserand, J. Schott, G. Jordan, Dolomite dissolution mechanisms at acidic pH: New insights from high resolution pH-stat and mixed-flow reactor experiments associated to AFM and TEM observations, *Chemical Geology*, 584 (2021) 120521.
- [37] J.J. Mulders, A.L. Harrison, J. Christ, E.H. Oelkers, Non-stoichiometric dissolution of sepiolite, *Energy Procedia*, 146 (2018) 74-80.
- [38] J.J. Mulders, E.H. Oelkers, An experimental study of sepiolite dissolution rates and mechanisms at 25° C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270 (2020) 296-312.
- [39] J. Ganor, J.L. Mogollón, A.C. Lasaga, The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6) (1995) 1037-1052.
- [40] J. Cama, V. Metz, J. Ganor, The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions, *Geochimica et cosmochimica acta*, 66(22) (2002) 3913-3926.
- [41] S.A. Carroll-Webb, J.V. Walther, A surface complex J. Sepúlveda, Assessment of mechanical, thermal, mineral and physical properties of fired clay brick made by mixing kaolinitic red clay and paper pulp residues, *Applied Clay Science*, 198 (2020) 105847.
- [21] A. Çelik, S. Kadir, S. Kapur, K. Zorlu, E. Akça, İ. Akşit, Z. Cebeci, The effect of high temperature minerals and microstructure on the compressive strength of bricks, *Applied Clay Science*, 169 (2019) 91-101.
- [22] G. Cultrone, F.J.C. Rosua, Growth of metastable phases during brick firing: Mineralogical and microtextural changes induced by the composition of the raw material and the presence of additives, *Applied Clay Science*, 185 (2020) 105419.
- [23] H.M. Abuel-Naga, D.T. Bergado, B.F. Lim, Effect of temperature on shear strength and yielding behavior of soft Bangkok clay, *Soils and Foundations*, 47(3) (2007) 423-436.
- [24] P.G. Nicholson, *Admixture soil improvement, Soil improvement and ground modification methods*, (2015) 231-288.
- [25] C.C. Goodman, N. Latifi, F. Vahedifard, Effects of temperature on microstructural properties of unsaturated clay, in: *IFCEE 2018*, 2018, pp. 343-352.
- [26] M. Amiri, B. Kalantari, M. Dehghani, F. Porhonar, M. Papi, R. Salehian, S. Taheri, Microstructural Investigation of Changes in Engineering Properties of Heated Lime-Stabilized Marl Soil, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Ground Improvement*, (2021) 1-29.
- [27] Y. Lu, J.S. McCartney, Free swelling behavior of MX80 bentonite under elevated temperatures up to 200° C, *Geomechanics for Energy and the Environment*, 37 (2024) 100531.
- [28] ASTM, *American society for Testing and Material, Annual Book of ASTM Standards*, 2014.
- [29] D. Moore, R. Reynolds Jr, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edn Oxford University Press, New York, NY, (1997).
- [30] P.R. Hesse, *A textbook of soil chemical analysis*, William Clowes and Sons, 519p (1971).
- [31] V. Ouhadi, R. Yong, *Experimental and theoretical*

- Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 44(1) (2008) 43-49.
- [47] E. Ike, Effect of ionic concentrations and pH on the Atterberg limit of cohesive soil, Global Journal of Pure and Applied Sciences, 26(1) (2020) 73-85.
- [48] M.R. Mosaddeghi, J. Abedi Koupai, M. Fatahizadeh, Effect of pore water pH on mechanical properties of clay soil, Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 79(3) (2020) 1461-1469.
- [49] I. Gratchev, I. Towhata, Stress-strain characteristics of two natural soils subjected to long-term acidic contamination, Soils and foundations, 53(3) (2013) 469-476.
- [50] H. Afrin, A review on different types soil stabilization techniques, International Journal of Transportation Engineering and Technology, 3(2) (2017) 19-24.
- [51] V.R. Ouhadi, M. Poorzaferani, Characterization Change of Kaolinite And Bentonite Due to Heat treatment From Aspects, Sharif Journal of Civil Engineering, 2(30) (2014) 65-72.
- reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(11) (1988) 2609-2623.
- [42] M. Amiri, M. Dehghani, T. Javadzadeh, S. Taheri, Effects of lead contaminants on engineering properties of Iranian marl soil from the microstructural perspective, Minerals Engineering, 176 (2022) 107310.
- [43] E. García-Romero, M. Suárez, Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations, Applied Clay Science, 86 (2013) 129-144.
- [44] M. Momeni, M. Bayat, R. Ajalloeian, Laboratory investigation on the effects of pH-induced changes on geotechnical characteristics of clay soil, Geomechanics and Geoengineering, 17(1) (2022) 188-196.
- [45] P.L. O'Brien, T.M. DeSutter, F.X. Casey, E. Khan, A.F. Wick, Thermal remediation alters soil properties—a review, Journal of environmental management, 206 (2018) 826-835.
- [46] N. Frini-Srasra, E. Srasra, Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. Amiri, M. Dehghani, O. Jafari, Investigating the engineering behavior of marl soils under the influence of thermal regimes and different pHs from a microstructural perspective, Amirkabir J. Civil Eng., 56(3) (2024) 283-300.

DOI: [10.22060/ceej.2024.22888.8067](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.22888.8067)

