

## ارزیابی ریزساختاری تأثیر آلاینده آلی نفت خام بر خواص ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن سازند میشان

محمد امیری<sup>۱\*</sup>، بهزاد کلانتری<sup>۲</sup>، فاطمه باسره<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس

<sup>۲</sup> استادیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس

<sup>۳</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۲، بازنگری: ۱۴۰۲/۲/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۴/۲۷، نشر آنلاین: ۱۴۰۲/۰۰/۲

### چکیده

اکثر صنایع و پالایشگاه‌های جنوب ایران بر روی بستر مارنی قرار دارند. خاک‌های مارنی از لحاظ ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی در حالت خشک و مرطوب رفتار کاملاً متفاوتی دارد. حساسیت زیاد خاک‌های مارنی در حضور رطوبت و آلاینده‌های آلی می‌تواند در پروژه‌های مهندسی مشکل‌آفرین شود. از این‌رو هدف این مقاله، مطالعه رفتار ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن در معرض آلاینده آلی نفت خام است. بدین منظور به خاک مارن مقادیر ۲۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزن خشک خاک نفت خام افزوده شد. سپس با انجام آزمایش‌های مختلف ژئوتکنیکی (مقاومت فشاری محصور نشده، وارفتگی، حدود اتربرگ، نفوذپذیری) و ریزساختاری (SEM و XRD) تأثیر آلاینده نفت خام بر خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن بررسی شده‌است. از مهم‌ترین نتایج مقاله حاضر، پایداری خاک مارن در برابر وارفتگی در حضور آلاینده آلی نفت خام است. افزایش میزان نفت خام در خاک منجر به تغییر دامنه خمیری و تغییر رفتار خاک از رس با خاصیت خمیری زیاد (CH) به سیلت با خاصیت خمیری زیاد (MH) شده‌است. پایش ریزساختاری خاک‌های مارنی تحت آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) نشان می‌دهد که افزایش غلظت آلاینده نفت خام باعث تغییر محسوسی در قله اصلی کانی‌های رسی نشده‌است. تصاویر (SEM) نیز بیانگر ایجاد ساختار فلوکوله با افزایش غلظت آلاینده است. از سوی دیگر حضور ۳۰٪ آلاینده آلی نفت خام موجب شده، مقاومت فشاری خاک مارن با کاهش ۸۸٪ از ۸۸۰ kPa به ۱۰۴ kPa شده‌است.

**کلیدواژه‌ها:** آلاینده نفت خام، مارن، مشخصات ژئوتکنیکی، مقاومت فشاری، ریزساختار، خاصیت خمیری.

### ۱- مقدمه

آلوده‌شده به‌وسیله هیدروکربن‌های نفتی، یک بحران زیست-محیطی جدی به‌شمار می‌رود (Liu و همکاران، ۲۰۲۱؛ Okafor، ۲۰۲۳؛ Vu و Mulligan، ۲۰۲۳).

اکثر صنایع در جنوب ایران و شمال خلیج فارس بر بستر مارنی، قرار گرفته‌اند (Amiri و همکاران، ۲۰۲۲). خاک‌های مارنی متشکل از کانی‌های رسی و کربنات کلسیم با نسبت‌های مختلف بین ۱۵ تا ۶۵ درصد است. خاک‌های مارنی در حالت خشک، ظرفیت باربری قابل ملاحظه‌ای دارند، در حالی که سختی و مقاومت آن‌ها در مواجهه با رطوبت به‌شدت کاهش می‌یابد (Amiri و Salehian، ۲۰۲۲؛ Amiri و همکاران، ۲۰۲۱؛ Vakili و همکاران، ۲۰۲۱).

پیامد استخراج بی‌وقفه منابع طبیعی به‌وسیله بشر و صنعتی-سازی، تخریب محیط‌زیست و آلودگی آب و خاک بوده‌است. با توجه به اهمیت نفت و مشتقات آن و نیز گسترش فعالیت صنایع وابسته به نفت، یکی از رایج‌ترین آلاینده‌ها است. آلودگی‌های نفتی به دلایل مختلفی از قبیل تصادفات تانکرهای حمل نفت و آسیب لوله‌های انتقال در طی فرآیند حفاری ایجاد می‌شود (Alabi و همکاران، ۲۰۲۲؛ Amiri و همکاران، ۲۰۲۲).

هیدروکربن‌های نفتی نشت کرده، سلامت انسان و محیط‌زیست را تحت تأثیر قرار داده و خاک و آب‌های زیرزمینی



مولکول‌ها، قطبیت و انحلال‌پذیری اشاره کرد. مواد آلی از طریق جذب به سطح ذره (برای مثال از طریق پیوند هیدروژنی و تبادل یونی) (Riggio, ۲۰۲۱)، جذب مولکول‌های آلی بزرگ از طریق نیروهای واندروالسی و ورود به فضای بین لایه‌های سیلیکات و تأثیر وزن مولکول آلی در فرآیند اندرکنش با پولک رسی، با رس واکنش می‌دهد (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۷). نیروهای دافعه لایه دوگانه و نیروی جاذبه واندروالسی از نیروهای مؤثر در واکنش بین ذرات رس می‌باشند (Ouhadi و همکاران، ۲۰۲۰). وقتی ذرات رس به وسیله نفت خام آلوده می‌شوند، به علت کاهش ثابت دی-الکترونیک، ضخامت لایه دوگانه نیز کاهش می‌یابد و ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر می‌شوند که این امر منجر به افزایش ابعاد ذرات رس و ایجاد منافذ بزرگ‌تر می‌شود. آلاینده نفتی به تدریج جایگزین آب جذب‌شده می‌شود و سطح وسیعی از کانی رسی را اشغال می‌کند. پژوهش‌گران با مطالعه بر روی خاک رسی آلوده به آلاینده‌های نفتی دریافتند که حضور آلاینده‌های نفتی موجب افزایش حدود اثربرگ<sup>۱۰</sup> و ضریب فشردگی شده است (Kermani و Ebadi, ۲۰۱۰). حضور آلاینده نفتی موجب کاهش نفوذپذیری، مقاومت فشاری محصور نشده (UCS) و افزایش pH در خاک‌های ریزدانه شده است (Safehian و همکاران، ۲۰۱۸؛ Yu و همکاران، ۲۰۲۰؛ Jedadari و Farahani, ۲۰۱۸).

Bojnourdi و همکاران (۲۰۲۰) بیان نمودند که آلاینده نفتی در خاک ریزدانه با طبقه‌بندی CH موجب کاهش مقاومت فشاری محصور نشده می‌شود. Wang و همکاران (۲۰۱۹) به بررسی تأثیر نفت خام به عنوان سیال منفذی بر ریخت‌شناسی خاک ماسه رس دار پرداختند. بررسی تغییرات ریخت‌شناسی در مطالعه Wang و همکاران نشان داد که آلاینده نفتی موجب شکل‌گیری یک ساختار مجتمع و متراکم در خاک آلوده می‌شود. آن‌ها علت این امر را به نیروهای واندروالسی بین ذرات و زنجیره هیدروژنی نسبت دادند.

ضرورت بررسی خاک‌های آلوده به فرآورده‌های نفتی از منظر ژئوتکنیکی مورد اهمیت است. آلودگی‌های نفتی موجب تغییرات مخرب در رفتار مهندسی خاک می‌شود که از آن جمله می‌توان به کاهش ظرفیت باربری شالوده‌ها و وقوع نشست‌های نامتقارن سازه در محل تأسیسات نفتی اشاره کرد. در پژوهش‌های صورت‌گرفته به صورت جامع به بررسی تأثیر آلاینده نفتی بر رفتار ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک‌های مارن از منظر

رفتار متغیر و حساسیت زیاد خاک‌های مارنی در برابر آب استفاده از آن‌ها را در پروژه‌های ژئوتکنیکی با مشکل مواجه می‌سازد (Benyahia و همکاران، ۲۰۲۰).

پالی‌گورسکایت<sup>۱</sup> و سپیولایت<sup>۲</sup> کانی‌های رسی تشکیل‌دهنده خاک مارن، علت اصلی بی‌ثباتی و کاهش ظرفیت باربری خاک مارن می‌باشند. ساختار این دو کانی رسی، زنجیره‌ای است (Ouhadi و همکاران، ۱۹۹۶). این ساختار باز در جذب زیاد، شکل‌پذیری و چسبندگی پالی‌گورسکایت مؤثر است (Zhang و همکاران، ۲۰۲۰). کانی پالی‌گورسکایت دارای پتانسیل قابل ملاحظه واگرایی در حضور آب است که این ویژگی به شرایط شکل‌گیری این کانی برمی‌گردد (Cámara و همکاران، ۲۰۲۰). کربنات مهم‌ترین بخش قابل حل در فاز محلول خاک مارن است. انواع رایج کربنات‌ها، کلسیت با فرمول  $CaCO_3$  و دولومیت<sup>۳</sup> است (Han و همکاران، ۲۰۲۰). مشخصه‌های ژئوتکنیکی خاک‌های مارنی، تابع نوع و میزان ذرات کربناتی است. کربنات‌ها در خاک به صورت ذرات منفرد، متصل به سایر ذرات و یا به عنوان پوشش ذرات خاک حضور دارند (Lamas و همکاران، ۲۰۰۵).

نفت خام ترکیبی از هیدروکربن‌های مایع فرار شامل ۸۷-۸۲ درصد وزنی کربن و ۱۵-۱۲ وزنی هیدروژن است. ترکیبات غیرهیدروکربنی نفت خام نیتروژن صفر تا ۱ درصد، گوگرد صفر تا ۵ درصد، اکسیژن صفر تا ۱ درصد و فلزات به‌ویژه نیکل<sup>۴</sup> و وانادیوم<sup>۵</sup> است. ساختار شیمیایی هیدروکربن‌های نفتی شامل آلکان‌های خطی<sup>۶</sup>، آلکان‌های شاخه‌دار<sup>۷</sup> یا پارافن‌ها<sup>۸</sup>، نفتن‌ها<sup>۹</sup> و ترکیبات آروماتیک<sup>۱۰</sup> است (Zhang و همکاران، ۲۰۲۱).

برهم‌کنش بین آلاینده‌ها و خاک، عمدتاً به وسیله سه فرآیند جذب<sup>۱۱</sup>، کمپلکس‌شدن<sup>۱۲</sup> و رسوب<sup>۱۳</sup> اتفاق می‌افتد. تیپور جذب سطحی را مطابق طبیعت و ماهیت بین ماده جذب‌شونده و ماده جاذب به دو نوع جذب سطحی شیمیایی<sup>۱۴</sup> و جذب سطحی فیزیکی<sup>۱۵</sup> تقسیم‌بندی می‌کند. در جذب سطحی فیزیکی، پیوند مستقیم بین ماده جذب‌شونده و سطح ماده جاذب ایجاد نمی‌شود و اتصال ماده جذب‌شونده به وسیله نیروهای فیزیکی مانند نیروهای واندروالسی<sup>۱۶</sup> به سطح ماده جاذب صورت می‌گیرد. آلاینده‌های آلی مانند هیدروکربن‌های نفتی دارای نیروهای آب‌گریز بوده، عمده جذب آن‌ها بر سطح خاک، به صورت فیزیکی می‌باشد (Khosravi و همکاران، ۲۰۱۰). از مهم‌ترین ویژگی‌های تأثیرگذار در اندرکنش مولکول‌های آلی و رس‌ها می‌توان به شکل و اندازه

10. Aromatic compounds  
11. Sorption  
12. Complexation  
13. Precipitation  
14. Adsorption  
15. Physisorption  
16. Van der Waals force  
17. Atterberg

1. Palygorskite  
2. Sepiolite  
3. Dolomite  
4. Nickel  
5. Vanadium  
6. Linear alkanes  
7. Branched alkanes  
8. Paraffin  
9. Napthenes

ارائه شده است. آنالیز نمونه‌ها با دستگاه فلورانس اشعه ایکس مدل PW1410 ساخت شرکت PHILIPS هلند انجام شده است. در این مقاله نفت خام پالایشگاه بندرعباس با دانسیته  $0.820 \text{ kg/lit}$  و ویسکوزیته سینماتیک  $cSt = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (Gentistokes)  $3/8$  و نقطه جوش  $280$  درجه سلسیوس و میزان گوگرد  $3\%$  وزنی به عنوان آلاینده نفتی مورد استفاده قرار گرفت.

بر اساس نمونه‌گیری‌های صورت گرفته از منطقه غرب شهرستان بندرعباس به دلیل وجود صنایع مختلف، میزان درصد آلودگی خاک‌ها به مواد آلی نفتی بین  $0$  تا  $30\%$  بوده است. بر این اساس مقادیر انتخاب شده درصد آلاینده‌ها بین  $0$  تا  $30\%$  است. خاک مارن مورد نیاز در گرم‌خانه در دمای  $50$  درجه سلسیوس خشک شده و پس از خشک شدن مقادیر  $2$ ،  $5$ ،  $10$ ،  $15$ ،  $20$  و  $30$  درصد نفت خام بر حسب درصد وزنی خاک خشک، به روی خاک‌ها اسپری شد. نمونه‌های آلوده برای انجام واکنش کامل بین خاک و آلاینده، در داخل پاکت‌های پلاستیکی ضخیم در جای خشک و در دمای  $23^\circ\text{C}$  و به دور از نور به مدت ده روز نگهداری شد.

ریزساختاری پرداخته نشده است. از سوی دیگر با توجه به حضور پالایشگاه‌های نفت در جنوب ایران بر بستر ماری، بررسی رفتار این خاک در حضور آلاینده‌های آلی ضروری است. بر این اساس هدف این پژوهش، تعیین میزان و کیفیت تأثیر آلاینده آلی نفت خام بر مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن از منظر ریزساختاری است.

## ۲- مواد و روش‌ها

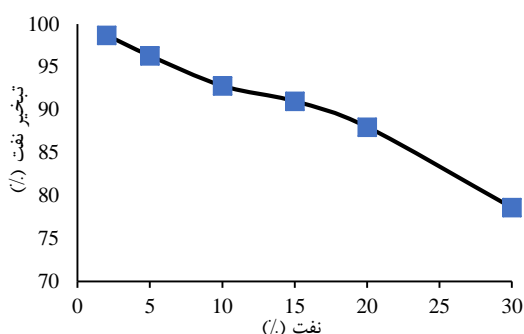
خاک مورد استفاده شده در این پژوهش خاک مارن غرب شهرستان بندرعباس در محدوده ایستگاه راه‌آهن در حاشیه شمالی خلیج فارس است. این نمونه از نظر زمین‌شناسی به سازند میشان<sup>۱۸</sup> تعلق دارند و سن آن‌ها میوسن زیرین تا میانی است. بر اساس سیستم طبقه‌بندی متحد خاک (USCS)<sup>۱۹</sup>، خاک مارن از نوع خاک رس با خاصیت خمیری زیاد (CH) است و  $98\%$  وزنی آن از الک شماره  $200$  عبور کرده است (ASTM, 2017). برخی ویژگی‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن در جدول (۱) ارائه شده است. آنالیز شیمیایی (XRF) خاک مارن در جدول (۲)

جدول ۱- برخی از مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن

مقدار اندازه‌گیری شده	مراجع مورد استفاده	خصوصیات فیزیکی خاک
۹۸	ASTM D422	درصد عبوری از الک $200$
۴۲	ASTMC1070-01	درصد ذرات کوچک‌تر از رس ( $5 \mu\text{m}$ )
۲۱/۳۹	۱۹۷۳, Arnold و Eltantawy	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )
۸/۹۳	ASTM D4972	pH
۴/۰۷	ASTMD1125-95	هدایت الکتریکی ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
۳۱	۱۹۷۱, Hess	درصد کربنات
۱۹	۱۹۸۶, Duquette و Hendershot	ظرفیت تبادل کاتیونی ( $\text{cmol}/\text{kg-soil}$ )
۰/۰۴۸	ASTM D3080	چسبندگی (MPa)
۲۰	ASTM D3080	زاویه اصطکاک داخلی (درجه)
۵۳	ASTM D4318	حد روانی (%)
۲۷	ASTM D4318	حد خمیری (%)
۲۰	ASTM D698	درصد رطوبت بهینه
۱/۶۵	ASTM D698	وزن مخصوص خشک حداکثر ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )
۰/۸۸	ASTM D2166	مقاومت فشاری محصورنشده (MPa)
$9/5 \times 10^{-10}$	ASTM 5084	ضریب نفوذپذیری ( $\text{m}/\text{s}$ )
سبز		رنگ
CH	ASTM D2487	طبقه‌بندی خاک
کائولینیت، پالی‌گورسکایت، سیپولایت، دولومیت، کوارتز، کلسیت	۲۰۰۵, Manning و Ichimura	ترکیبات کانی خاک با استفاده از آنالیز اشعه ایکس

جدول ۲- آنالیز شیمیایی خاک مارن (درصد وزنی موجود در خاک)

ترکیبات شیمیایی (%)											ترکیبات مارن
Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CL	
۳/۷۵	۱۰/۰۷	۹/۰۵	۲۰/۵۴	۷/۴۵	۲/۹۲	۴۴/۴۴	۰/۹۴	۰/۱۲	۰/۶۴	۰/۰۸	



شکل ۱- منحنی درصد تبخیر نفت خام در خاک مارن آلوده در دمای ۱۰۵°C

هدایت حرارتی نمونه‌ها با افزایش محتوای آلودگی نفتی افزایش می‌یابد. مطابق شکل (۱) با افزایش درصد نفت خام، درصد نفت خام تبخیر شده کاهش یافته‌است. در خاک‌های آلوده برای محاسبه میزان ترکیبات نفتی که همراه با آب تبخیر شده‌اند، از رابطه (۱) استفاده می‌شود (Khamehchiyan و همکاران، ۲۰۰۷).

$$\omega\% = (1+mn) \frac{Wt}{Wd} - (1+n) \quad (1)$$

که در آن  $m$  و  $n$  به ترتیب مقدار نفت خام باقی مانده پس از خشک شدن و قبل از خشک شدن می‌باشد، همچنین  $Wd$  و  $Wt$  جرم خاک آلوده مرطوب و خشک به منظور محاسبه درصد آب نمونه‌های آلوده به نفت خام معرفی شده‌اند.

آزمایش ضریب نفوذپذیری به روش بار افتان بر اساس استاندارد ASTM D2434-87 اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های آلوده به درصدهای مختلف نفت خام با رطوبت بهینه و دانسیته خشک بیشینه در قالب‌هایی از جنس UPVC و به ابعاد  $5 \times 10 \times 5$  سانتی‌متر در ۴ لایه کوبیده شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها اشباع شدند. پس از حصول اطمینان از اشباع شدن نمونه‌ها، آزمون نفوذپذیری بر روی نمونه‌ها انجام گرفت.

آزمایش مقاومت فشاری محدود نشده بر اساس استاندارد ASTM D2166 به روش کرنش کنترل و با سرعت بارگذاری  $0.1 \text{ mm/s}$  انجام شد. نمونه‌های خاک مارن در درصدهای ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد نفت خام با وزن مخصوص بیشینه و درصد رطوبت بهینه، در قالب‌هایی به ابعاد  $5 \times 10 \times 5$  سانتی‌متر در ۳ لایه کوبیده شدند. به منظور حصول اطمینان بیشتر از نتایج آزمایش به‌ازای هر درصد آلودگی سه نمونه برای انجام آزمایش تک‌محوری مورد استفاده قرار گرفته‌است. نمونه‌های ساخته شده جهت رسیدن به حالت تعادل، مدت یک هفته درون ظرف‌های پلاستیکی با رطوبت ثابت نگهداری شدند. به منظور انجام آزمایش دوام وارفتگی نمونه‌های استوانه‌ای با وزن مخصوص

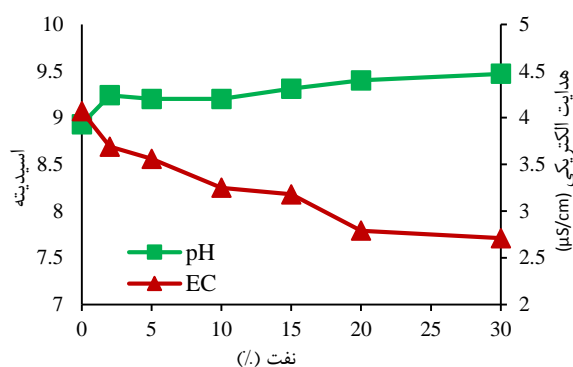
به منظور بررسی تأثیر آلاینده نفتی بر رفتار ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک مارن در درصدهای ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد نفت خام، آزمایش‌های حدود اتربرگ (ASTM D 4318-87)، نفوذپذیری (ASTM D2434-87)، مقاومت فشاری محصور نشده (ASTM D2166)، وارفتگی (ASTM D 4644)، pH (ASTM D4972) و EC (ASTM D1125-95) بر روی نمونه‌ها انجام شده‌است. کلیه آزمایش‌های انجام شده دارای ۳ بار تکرارپذیری است. به منظور تعیین درصد کربنات خاک مارن، آزمایش تعیین درصد کربنات (تیتراسیون) با افزودن هیدروکلریک اسید (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) به نمونه‌ها انجام شده است (Hesse، ۱۹۷۱). اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد (Arnold و Eltantawy، ۱۹۷۳).

آزمایش حدود اتربرگ طبق استاندارد ASTM D 4318-87 انجام شده‌است. میزان سیال آلی در مقایسه با آب در انجام آزمایش حدود اتربرگ نقش تعیین‌کننده‌ای دارد. در مقادیر قابل توجه مواد آلی نسبت به آب، انجام آزمایش به سختی صورت می‌گیرد. در نمونه‌های آلوده به ۲۰٪ و ۳۰٪ نفت خام، آزمایش حد روانی و حد خمیری تقریباً غیرقابل اجرا بود. همچنین میزان رطوبت موجود در خاک آلوده را نمی‌توان مطابق با میزان آب از دست‌رفته در طی فرآیند خشک شدن مشخص کرد. در نتیجه درصد آب موجود در خاک آلوده به سیال آلی از رابطه معمول  $\omega\% = W_w/W_s$  قابل محاسبه نخواهد بود. به منظور محاسبه میزان تبخیر نفت خام از خاک، ابتدا خاک پایه به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس کاملاً خشک شد، سپس به میزان ۵۰ گرم خاک مارن، نفت خام در درصدهای ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ وزن خاک خشک روی خاک اسپری شد. پس از وزن کردن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس درون گرمخانه قرار گرفتند. بعد از ۲۴ ساعت، وزن نمونه‌های خشک شده دوباره اندازه‌گیری و نمودار درصد تبخیر نفت خام حاصل شد (شکل ۱).

خاک در مقایسه با آب و هوا، رسانایی حرارتی بالاتری دارد. خاک با چگالی و رطوبت بالاتر، هدایت حرارتی بیشتری دارد. هدایت حرارتی بالاتر در خاک به معنای انتقال سریع‌تر گرما است. علت تفاوت در میزان نفت خام تبخیر شده در درصدهای مختلف هدایت دمایی است. هدایت گرمایی در خاک‌های رسی آلوده نفتی در مقایسه با خاک‌های ماسه‌ای آلوده، کندتر است. نفت خام در رس گرمای بیشتری جذب می‌کند و تبخیر نفت خام هم بیشتر خواهد بود. این پدیده به سطح مخصوص خاک نیز ارتباط دارد. خاک با میزان سطح مخصوص بیشتر، دمای بیشتری جذب می‌کند و رسانایی حرارتی کاهش می‌یابد.

این آلاینده‌ها با خاک ترکیب می‌شوند، مقدار pH تغییر محسوسی نمی‌کند (شکل (۲)) (Yu و همکاران، ۲۰۲۰).

ترکیب شدن ماده آلی با خاک می‌تواند روی ثابت دی‌الکتریک تأثیر گذاشته و باعث کاهش در میزان هدایت الکتریکی شود. بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۲) مقدار EC خاک مارن  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ۴/۷ است که با افزایش آلاینده آلی نفت خام مقدار EC کاهش یافته و در خاک آلوده به ۳۰٪ نفت خام به  $2/71 \mu\text{S}/\text{cm}$  رسیده است. با توجه به این‌که نفت خام توانایی هدایت و انتقال جریان الکتریکی را ندارد، EC با افزایش سطح آلودگی کاهش یافته‌است. به‌گونه‌ای که با افزایش میزان آلودگی خاک از ۱۵٪ به ۳۰٪ نفت خام، هدایت الکتریکی از  $3/81 \mu\text{S}/\text{cm}$  به  $2/71 \mu\text{S}/\text{cm}$  کاهش یافته‌است.



شکل ۲- منحنی تغییرات pH و EC خاک مارن حاوی درصدی مختلف نفت خام

۳-۲- تأثیر آلاینده آلی نفت خام بر ریزساختار خاک مارن  
به‌منظور مقایسه تأثیر درصدی مختلف نفت خام بر ریزساختار نمونه‌های حاوی درصدی مختلف آلاینده، پراش پرتو ایکس و تصاویر SEM نمونه‌ها بعد از اندرکنش با درصدی مختلف نفت خام تهیه شد. بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس ارائه‌شده (شکل (۳-الف)) در حضور درصدی مختلف نفت خام شدت قله-های اصلی کانی‌های رسی پالی‌گورسکایت، سپیولایت، مونت-موریلونیت و کائولینیت تغییر محسوسی نداشته‌است. به‌نحوی که در حضور ۳۰٪ نفت خام شدت قله اصلی پالی‌گورسکایت ( $9/87 \text{ \AA}$ ) از  $7/87 \text{ \AA}$  به  $8/87 \text{ \AA}$ ، کائولینیت ( $4/94 \text{ \AA}$ ) از  $6/87 \text{ \AA}$  به  $7/87 \text{ \AA}$  و شدت قله اصلی سپیولایت ( $4/94 \text{ \AA}$ ) از  $5/87 \text{ \AA}$  به  $6/87 \text{ \AA}$  تغییر یافته‌است که تغییرات چندان قابل توجه نیست (شکل (۳-ب)). شایان ذکر است هیچ‌یک از قله‌های اصلی رسی موجود در خاک مارن حذف نشده‌اند و قله جدیدی شکل نگرفته‌است، شایان ذکر است این نتایج با نتایج دیگر پژوهشگران همخوانی دارد (Izdebska-Mucha و همکاران، ۲۰۱۱).

خشک بیشینه و درصد رطوبت بهینه ساخته و در محفظه حاوی امولسیون آب و نفت خام با درصدی مختلف قرار گرفت و میزان وارفتگی نمونه‌ها با گذشت زمان بررسی شد. در آزمایشی دیگر به‌منظور بررسی وارفتگی، نمونه‌ها با درصدی متفاوت آلاینده نفت خام ساخته و برای انجام آزمایش وارفتگی به‌مدت ۲۴ ساعت درون حوضچه آب خالص قرار گرفتند.

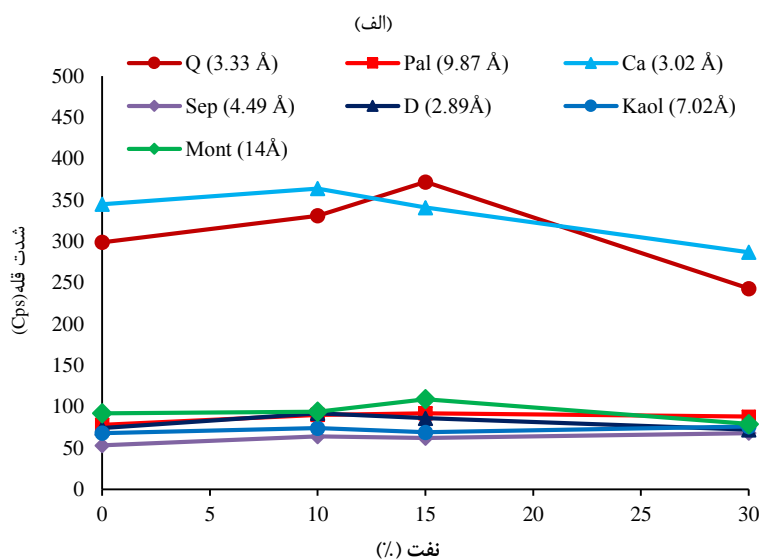
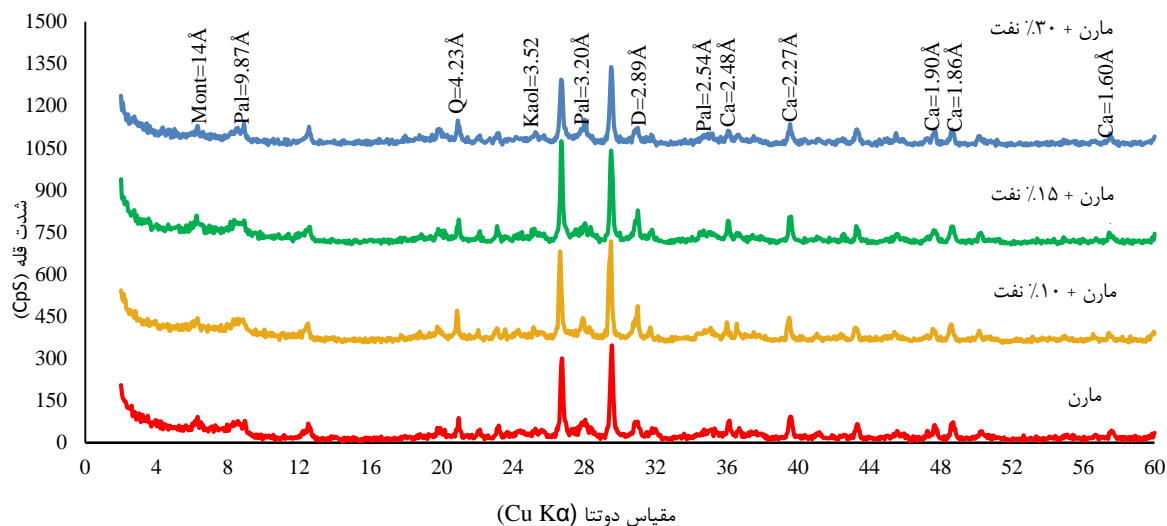
اندازه‌گیری pH بر اساس استاندارد ASTM D4972 و نسبت ۱۰ به ۱۰ (۱۰ خاک، ۱۰ آب مقطر) انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد و جهت همگن‌شدن سیستم و انجام تبادل کاتیونی لازم به‌مدت ۷۲ ساعت نگهداری شده‌است. پس از گذشت این زمان مقادیر pH و هدایت الکتریکی (EC) با استفاده از دستگاه هدایت سنج مدل Lovibond SensoDirect 150 اندازه‌گیری شد.

به‌منظور بررسی ساختار میکروسکوپی خاک و مشاهده آرایش ذرات رسی و همچنین تغییر ساختار آن پس از آلودگی به درصد-های مختلف نفت خام، تصاویری از نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ روبشی مدل TESCAN-Vega3 تهیه شد. جهت آماده‌سازی نمونه قبل از تصویربرداری، یک لایه نازک از طلا با ضخامتی در حدود  $10 \text{ nm}$  روی نمونه قرار می‌گیرد. به‌منظور انجام آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های کاملاً خشک و پودری (حدود ۵ گرم)، در برابر اشعه با طول موج  $1/54$  (مربوط به فلز مس) قرار گرفتند. آزمایش پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه مدل Bruker D8 advance ساخت کمپانی Bruker کشور آلمان تهیه شده است. طیف XRD با اسکن  $2\theta$  و محدوده  $2$  تا  $60$  درجه مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتایج آنالیز XRD انجام گرفته بر روی خاک مارن نشان می‌دهد که قله  $d_{001}=9.78 \text{ \AA}$  مربوط به کانی پالی‌گورسکایت ( $1/14/9$ )، قله  $d_{001}=7.02 \text{ \AA}$  مربوط به کائولینیت ( $1/1/1$ )، قله  $d_{001}=14 \text{ \AA}$  مربوط به مونت‌موریلونیت ( $1/6/9$ ) و قله  $d_{001}=4.49 \text{ \AA}$  مربوط به سپیولایت ( $1/1/84$ ) کانی-های اصلی رسی هستند و کوارتز ( $3/5/7$ )، کلسیت ( $3/4/2$ ) و دولومیت ( $1/3$ ) کانی‌های غیر رسی موجود در خاک مارن است.

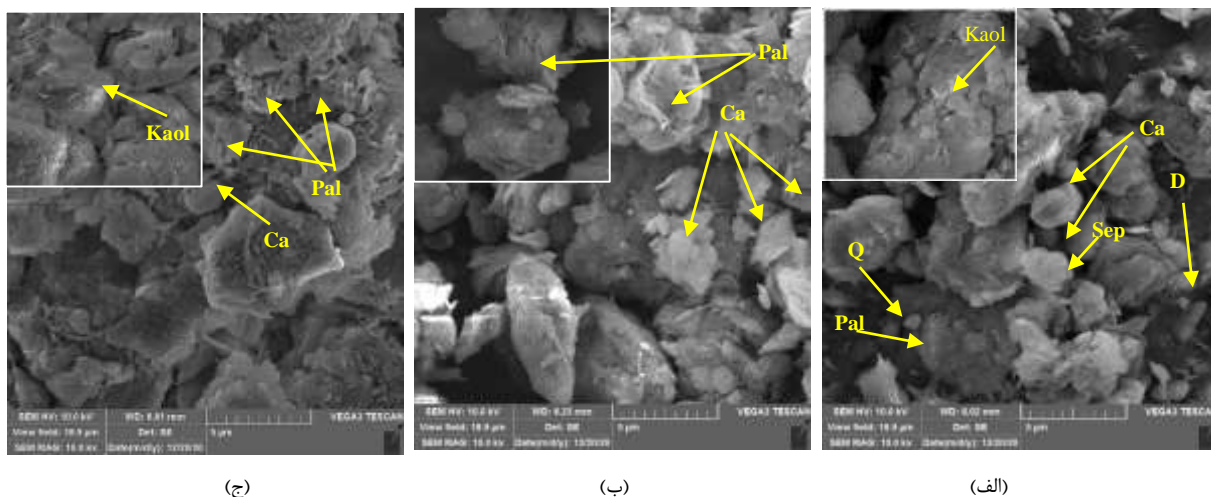
### ۳- بحث و بررسی

#### ۳-۱- تأثیر آلودگی نفت خام بر pH و EC

هیدروکربن‌های نفتی باعث افزایش کل کربن آلی (TOC) شده و می‌توانند pH را تغییر دهند. در نمونه‌های خاک آلوده به نفت خام تغییرات اندکی در pH در اثر آلودگی به نفت خام مشاهده شده است که این مقدار در مقایسه با خاک تمیز آن چنان محسوس نیست، اما علت را می‌توان با pH نفت خام توجیه کرد. pH نفت خام نزدیک به خنثی و در حدود  $7/54$  است. بنابراین هنگامی که



شکل ۳- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه خاک مارن حاوی درصد‌های مختلف نفت خام: الف) منحنی پراش پرتو ایکس، ب) تغییرات شدت قله کانی‌های اصلی خاک مارن

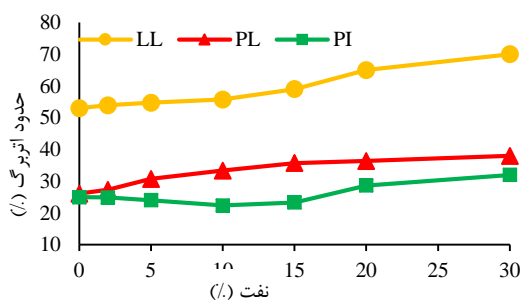


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی: الف) خاک مارن، ب) خاک حاوی ۱۵٪ نفت خام، ج) خاک حاوی ۳۰٪ نفت خام

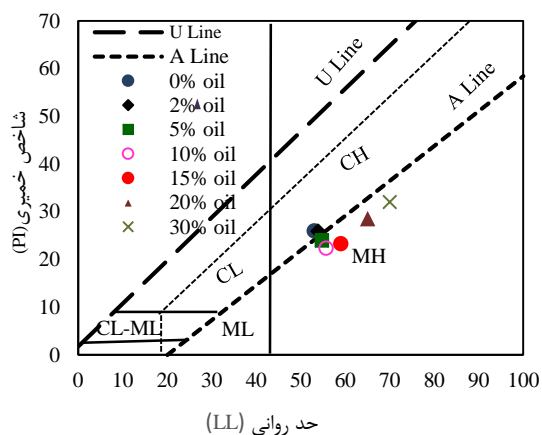


آزمایش‌های انجام شده، می‌توان به لزجت بالای نفت خام نیز نسبت داد. ویسکوزیته سینماتیک آب در دمای  $20^{\circ}\text{C}$ ، ۱ سانتی استوکس (cSt) و در همین دما ویسکوزیته نفت خام به میزان  $3/8$  سانتی استوکس یعنی حدود چهار برابر میزان لزجت آب در دمای مشابه است. لزجت بالای سیال نفت خام موجب ایجاد چسبندگی بیشتر بین ذرات رس می‌شود. بدین ترتیب خاک مارن برای آستانه روان شدن و تغییر فاز، از فاز جامد به مایع (حد روانی) و غلبه بر چسبندگی مضاعف ناشی از ویسکوزیته بالا و تأمین ضخامت لایه دوگانه آب بیشتری جذب می‌کند (Rodríguez Cuervo, ۲۰۱۸؛ Salimnezhad و همکاران، ۲۰۲۱).

خاک مارن بر اساس سیستم طبقه‌بندی متحد خاک (USCS) خاک رس با خاصیت خمیری زیاد (CH) است (شکل (۶)). با افزایش میزان آلاینده نفت خام و تغییرات محدود دامنه خمیری رفتار خاک مارن به خاک سیلت با خاصیت خمیری زیاد (MH) تغییر یافته است. بر اساس نتایج تصاویر میکروسکوپ روبشی (شکل (۴)) ساختار خاک آلوده به نفت خام به علت تفاوت در ثابت دی‌الکتریک مایع منفذی در مقایسه با آب، مجتمع می‌شود.



شکل ۵- تغییرات حدود اتربرگ خاک مارن در درصدهای مختلف نفت خام



شکل ۶- نمودار پلاستیسیته خاک مارن و نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف نفت خام

شدت قله‌های کانی‌های کربنات ( $3/02 \text{ \AA}$ ) و دولومیت ( $2/89$ ) نیز تغییرات محسوسه نداشته‌است. برای بررسی روند تغییرات ریخت‌شناسی (مورفولوژی) خاک مارن در حضور درصدهای مختلف نفت خام، تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) در شکل (۴) ارائه شده‌است. در خاک مارن (شکل (۴-الف))، ساختار لایه‌ای و نامنظم کائولینیت و ساختار سوزنی شکل پالی‌گورسکایت قابل مشاهده است. پولک‌های سفیدرنگ کربنات و کوارتز به‌وفور دیده می‌شود.

در شکل (۴-ب) تا (۴-ج) ساختار خاک مارن حاوی درصدهای مختلف نفت خام ارائه شده‌است. با افزایش درصد آلاینده نفت خام ساختار خاک مجتمع شده‌است. در واقع با توجه به کمتر بودن ثابت دی‌الکتریک نفت خام ( $2/3$ ) در مقایسه با آب ( $80$ ) در دمای  $20^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس، ضخامت لایه دوگانه خاک حاوی نفت خام کاهش یافته و ساختار خاک مجتمع می‌شود. نتایج پژوهش‌های Wang و همکاران (۲۰۱۹) و Popoola و همکاران (۲۰۲۱) نشان داد در جذب مولکول‌های آلی بلند زنجیر، اندرکنش و اندروالس مهم بوده، این نیروها تجمعی بوده و تمایل به بازآرایی مولکول‌های آلی برای بیشترین نقاط تماس با سطح خاک را دارند. در نتیجه ساختار پراکنده رس را به مجتمع تبدیل می‌کنند. با افزایش محتوای آلودگی نفتی، خطوط مرزی و لبه‌های تیز ذرات کمتر قابل مشاهده است.

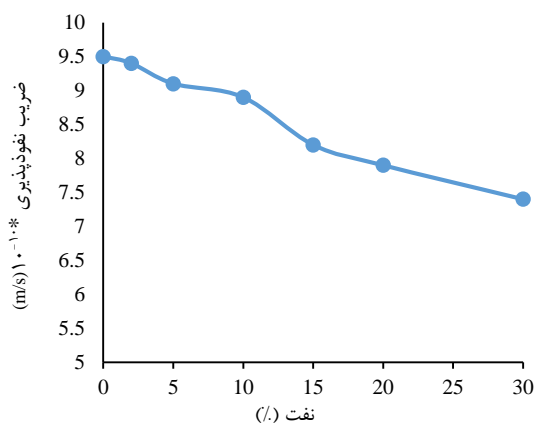
در شکل (۵) تغییرات حدود اتربرگ نمونه‌های خاک مارن حاوی درصدهای مختلف نفت خام به‌عنوان سیال منفذی ارائه شده است. حد روانی خاک مارن  $53\%$  است. افزایش  $5\%$  آلاینده نفت خام حد روانی را به  $55\%$  افزایش داده‌است. با افزایش  $30\%$  آلاینده نفت خام حد روانی به  $70\%$  رسیده‌است. روند تغییرات حد خمیری نیز با افزایش درصد آلاینده نفت خام صعودی است، به‌نحوی که با افزایش  $30\%$  نفت خام حد خمیری از  $25\%$  به  $38\%$  افزایش یافته‌است.

مولکول‌های قطبی آب به‌وسیله بار منفی و کاتیون‌هایی مانند  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Na}^{+}$  و  $\text{K}^{+}$  در سطح ذرات رسی جذب می‌شوند. در واقع جابه‌جایی آب اطراف ذرات رسی را می‌توان علت رفتار خمیری خاک‌های مارنی در نظر گرفت و کوارتز و کلسیت مسئول ویژگی دانه‌ای و رفتار غیر پلاستیکی خاک مارن است. آلاینده آلی نفت خام از پیوند مولکول‌های آب پیرامون کانی‌های رسی در خاک مارن جلوگیری کرده و آب نمی‌تواند به لایه دوگانه ذرات رس برسد. در نتیجه آب بیشتری برای ذرات رس مورد نیاز است تا ویژگی‌های پلاستیکی‌شان را بروز دهند که این امر از دلایل اصلی افزایش حد روانی است. از دیگر دلایل افزایش حد روانی و حد خمیری در

### ۳-۴- تأثیر آلاینده آلی نفت خام بر ضریب نفوذپذیری و دوام وارفتگی خاک مارن

در شکل (۸) تغییرات ضریب نفوذپذیری خاک مارن حاوی درصد‌های مختلف نفت خام ارائه شده است. ضریب نفوذپذیری خاک مارن  $9/5 \times 10^{-10} \text{ m/s}$  است. در خاک آلوده به ۵٪ نفت خام ضریب نفوذپذیری ۴٪ کاهش یافته و به  $9/1 \times 10^{-10} \text{ m/s}$  رسیده است. با افزایش نفت خام به ۱۵ و ۳۰ درصد ضریب نفوذپذیری به ترتیب ۱۳٪ و ۲۲٪ کاهش یافته است. مقادیر ضریب نفوذپذیری خاک مارن حاوی ۱۵٪ و ۳۰٪ نفت خام به ترتیب برابر  $8/2 \times 10^{-10} \text{ m/s}$  و  $7/4 \times 10^{-10} \text{ m/s}$  است.

کانی پالی گورسکایت و سیپولایت با توجه به ساختار رشته‌ای با افزودن نفت خام متورم نخواهد شد (Huggett, ۲۰۲۱؛ Chang و همکاران، ۲۰۲۱). از سوی دیگر ذرات آب باید درون فضاهای موجود در خاک حرکت کنند؛ اما نفت خام فضاهای درون خاک را پر کرده و همچنین مانع از حرکت آب درون این حفرات می‌شود. در نتیجه با افزایش آلودگی فضای بیشتری توسط نفت خام اشغال شده و منجر به کندتر شدن حرکت آب در خاک می‌شود (Ahmadi و همکاران، ۲۰۲۱). همچنین زمانی که خاک مارن به وسیله نفت خام آلوده می‌شود، به علت کاهش ثابت دی‌الکتریک، ضخامت لایه دوگانه نیز کاهش یافته و ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر می‌شوند.



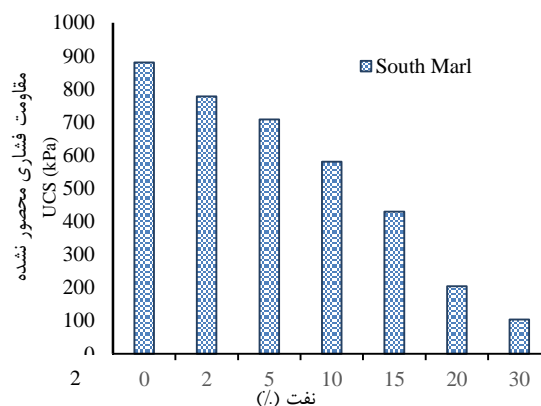
شکل ۸- تغییرات ضریب نفوذپذیری خاک مارن حاوی درصد‌های متفاوت نفت خام

رفتار کاملاً متفاوت خاک‌های مارنی در حالت خشک و مرطوب از مشکلات مهم ژئوتکنیکی این خاک‌ها است. بررسی رفتار خاک مارن در امولسیون با درصد مختلف نفت خام در شکل (۹) ارائه شده است. وارفتگی وابستگی زیادی به ترکیبات کانی سنگ‌ها و خاک‌ها دارد. بررسی آنالیز XRD انجام گرفته بر روی خاک مارن نشان می‌دهد که کانی‌های پالی گورسکایت، کائولینیت و سیپولایت کانی‌های اصلی رسی هستند و کوارتز، کلسیت و

در نتیجه ذرات رس آلوده ابعادی در حدود سیلت یا ماسه ریز خواهند داشت. تغییر رفتار خاک مارن آلوده به نفت خام به سیلت با خاصیت خمیری زیاد نیز این موضوع را تأیید می‌کند.

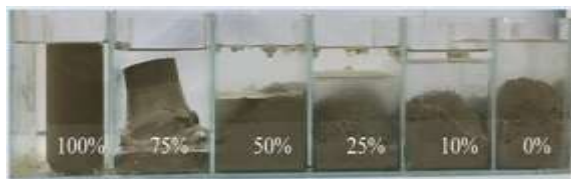
### ۳-۳- تأثیر آلاینده نفت خام بر مقاومت فشاری محدود نشده خاک مارن

از ویژگی‌های تأثیرگذار در طراحی و عملکرد سازه‌های مهندسی، مقاومت فشاری محصور نشده خاک بستر است. مقاومت فشاری محدود نشده خاک مارن ۸۸۰ kPa است (شکل (۷)). در خاک مارن آلوده به ۵٪ نفت خام مقاومت فشاری محصور نشده ۱۹٪ کاهش یافته و به ۷۰۸ kPa رسیده است. با افزایش درصد نفت خام به ۱۵٪ و ۳۰٪ مقاومت فشاری به ترتیب ۵۱٪ و ۸۸٪ کاهش یافته و مقادیر مقاومت فشاری به  $430 \text{ kPa}$  و  $104 \text{ kPa}$  رسیده است. در واقع حضور آلاینده نفت خام موجب تغییرات قابل توجهی در عملکرد و کاهش مقاومت فشاری خاک مارن شده است. در خاک مارن آلوده ثابت دی‌الکتریک سیال کاهش یافته و در واقع تغییرات ضخامت لایه دوگانه در نتیجه کاهش اندرکنش فیزیکی- شیمیایی در سیستم الکترولیت آن است، به دنبال این واکنش ضخامت لایه دوگانه تغییر کرده و بر اساس تصاویر SEM (شکل (۴)) ساختمان خاک فولکوله می‌شود. تجمع ذرات خاک ناشی از افزایش آلودگی نفت خام در تصاویر ریخت‌شناسی (SEM) کاملاً مشهود است (شکل (۴)). در خاک مارن آلوده به نفت خام، امکان لغزش بیشتر ذرات رس روی یکدیگر وجود دارد، افزایش میزان آلاینده نفت خام در فضای بین ذرات، موجب سهولت جابه‌جایی ذرات می‌شود، لذا به دنبال این دو رفتار، زمان گسیختگی و مقاومت نمونه‌های آلوده به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد (Safehian و همکاران، ۲۰۱۸؛ Bojnourdi و همکاران، ۲۰۲۰؛ Rani و Swaroop، ۲۰۱۵؛ Shahidi و همکاران، ۲۰۱۹).



شکل ۷- تغییرات مقاومت فشاری محدود نشده خاک مارن حاوی درصد‌های مختلف نفت خام





شکل ۹- بررسی تغییرات نمونه مارن در امولسیون آب و نفت خام با درصد‌های مختلف نفت خام پس از ۲۴ ساعت از شروع آزمایش

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله با توجه به حضور پالایشگاه‌های نفتی بر روی بسترهای مارنی و تغییر رفتار مهندسی خاک‌های آلوده به فرآورده‌های نفتی، تغییر رفتار ژئوتکنیکی خاک مارن مورد بررسی قرار گرفت و برخی از مهم‌ترین نتایج به‌دست آمده به‌شرح ذیل است.

(۱) با افزایش مقدار نفت خام تغییرات pH بسیار کم است. هدایت الکتریکی نیز با افزایش میزان نفت خام، کاهش اندکی نشان می‌دهد.

(۲) بر اساس نتایج ریزساختاری پراش پرتو ایکس، آلایندگی نفت خام تأثیر محسوس‌تری در شدت قله‌های کانی‌های رسی نداشته‌است.

(۳) با افزایش درصد آلایندگی آلی نفت خام، حد روانی و حد خمیری افزایش یافته‌است. آلایندگی آلی نفت خام از پیوند مولکول‌های آب اطراف ذرات رسی در خاک مارن جلوگیری کرده و آب نمی‌تواند به لایه دوگانه ذرات رس برسد. در نتیجه آب بیشتری برای ذرات رس مورد نیاز است تا ویژگی‌های پلاستیکی‌شان را بروز دهند که این امر منجر به افزایش حد روانی می‌شود.

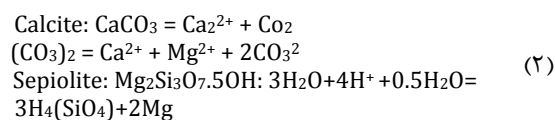
(۴) لزجت بالای سیال نفت خام موجب افزایش چسبندگی بین ذرات رس می‌شود. بدین ترتیب خاک مارن برای آستانه روان شدن و تغییر فاز، از فاز جامد به مایع (حد روانی) و غلبه بر چسبندگی مضاعف ناشی از ویسکوزیته بالای سیال نفت خام و تأمین ضخامت لایه دوگانه آب بیشتری جذب می‌کند.

(۵) بر اساس نتایج تصاویر میکروسکوپ روبشی ساختار خاک آلوده به نفت خام به علت تفاوت در ثابت دی‌الکتریک مایع منفذی در مقایسه با آب، مجتمع می‌شود. در نتیجه ذرات رس آلوده ابعادی در حدود سیلت یا ماسه ریز خواهند داشت و رفتار خاک مارن آلوده به نفت خام به سیلت با خاصیت خمیری زیاد تغییر می‌کند.

(۶) نتایج آزمایش مقاومت فشاری حاکسی از کاهش مقاومت فشاری خاک مارن با افزایش درصد آلایندگی آلی نفت خام است. بر اساس نتایج در حضور ۳۰٪ آلایندگی آلی نفت خام مقاومت فشاری محدود نشده خاک مارن از به ۸۸۰ kPa به ۱۰۴ kPa

دولومیت کانی‌های غیررسی موجود در خاک مارن است. کانی پالی‌گورسکایت و سپیولایت در واقع عامل اصلی وارفتگی هستند. کانی‌های سپیولایت و پالی‌گورسکایت در آب حل می‌شود. طی فرایند انحلال در آب، مولکول‌های آب فاصله بسته داخلی کریستال را پی می‌کنند و شاخه اصلی کانی از هم باز شده و حالت یونی در اطراف شاخه کانی جایگزین می‌شود و منجر به تخریب حلقه‌های بسته کانی پالی‌گورسکایت و سپیولایت می‌شود (Wang و همکاران، ۲۰۲۰). از کانی‌های دارای قابلیت انحلال در ساختار کانی مارن مورد بررسی کلسیت و دولومیت است. بررسی‌ها نشان داده که میزان کم CO<sub>2</sub> در اتمسفر محیط برای انحلال کلسیت در آب کافی است (Wells, ۱۹۱۵).

روابط انحلال کانی‌های خاک مارن در آب به شرح رابطه (۲) است (Francis و همکاران، ۲۰۲۰):



مکانیزم‌های فعال مانند اسید لوئیس و مراکز شکست الکترونی می‌توانند در فرآیند جذب نفت خام شرکت کنند. به‌علاوه عناصر دو ظرفیتی مانند کلسیم، منیزیم و آهن در ساختار کانی‌های رسی می‌توانند پیوند با ترکیبات نفت خام از قبیل آمینو، حلقه NH و حلقه‌های آروماتیک آلایندگی نفتی شکل دهند. اکسید کلسیم، اکسید آهن و اکسید منیزیم موجود در خاک مارن بر اساس نتایج آزمایش XRF به ترتیب حدود ۲۰/۵۴٪، ۹/۰۵٪، ۷/۴۵٪ است (جدول (۲)) (Zhou و همکاران، ۲۰۲۲). با افزایش میزان درصد نفت خام در امولسیون میزان وارفتگی نمونه‌های مارن کاهش می‌یابد و در محفظه حاوی ۱۰٪ نفت خام، نمونه مارن بعد از گذشت ۲۴ ساعت، بدون وارفتگی و کاملاً پایدار باقی مانده است و در برابر غرقاب شدن مقاوم است. درحالی‌که در حضور آب خالص در مدت کوتاهی ساختار نمونه مارنی متلاشی و دچار وارفتگی می‌شود. این موضوع به ساختار پیوندها در نفت خام برمی‌گردد. برخلاف آب که ساختار قطبی دارد و در تماس با کانی‌های رسی توانایی ایجاد پیوندهای جدید را دارد، نفت خام از زنجیره هیدروکربنی غیر قطبی تشکیل شده و این امر می‌تواند علت مقاومت و پایداری نمونه‌های مارن در حضور نفت خام باشد. جذب مواد قطبی از جمله آب درون کانال‌های موجود در ساختار سپیولایت و پالی‌گورسکایت صورت می‌گیرد و زنجیره هیدروکربنی غیر قطبی مانند نفت خام درون محلول قرار می‌گیرند. بررسی رفتار خاک مارن در امولسیون با درصد مختلف نفت خام در شکل (۹) ارائه شده‌است.

- International, West Conshohocken, PA.  
<https://doi.org/10.1520/D2487-17>
- Benyahia S, Boumezbeur A, Lamouri B, Fagel N, "Swelling properties and lime stabilization of N'Gaous expansive marls, NE Algeria", *Journal of African Earth Sciences*, 2020, 170, 103895.  
<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103895>
- Bojnourdi SMM, Narani SS, Abbaspour M, Ebadi T, Mir Mohammad Hosseini SM, "Hydro-mechanical properties of unreinforced and fiber-reinforced used motor oil (UMO)-contaminated sand-bentonite mixtures", *Engineering Geology*, 2020, 279, 105886.  
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2020.105886>
- Câmara AB, Sales RV, Bertolino LC, Furlanetto RP, Rodríguez-Castellón E, De Carvalho LS, "Novel application for palygorskite clay mineral: a kinetic and thermodynamic assessment of diesel fuel desulfurization", *Adsorption* 26 (2), 2020, 267-282.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111586>
- Chang PH, Sarkar B, "Mechanistic insights into ethidium bromide removal by palygorskite from contaminated water", *Journal of Environmental Management*, 2021, 278, 111586.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111586>
- Eltantawy A, Arnold IN, "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", *European Journal of Soil Science*. 1973, 24, 232-238.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1973.tb00759.x>
- Francis ML, Majodina TO, Clarke CE, "A geographic expression of the sepiolite-palygorskite continuum in soils of northwest South Africa", *Geoderma*, 2020, 379, 114615.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114615>
- Han F, Singer A, *Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments*, 2007. P.O.BOX 17,3300AA Dordrecht. The Netherlands.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6024-3>
- Hesse PR, *A textbook of soil chemical analysis*, Publisher, Chemical Publishing Company, 1971.
- Huggett JM, "Clay Minerals. In *Encyclopedia of Geology*", Academic Press, Oxford, 2021, 349. eBook ISBN: 9780081029091
- Izdebska-Mucha D, Trzciński J, Żbik MS, Frost RL, "Influence of hydrocarbon contamination on clay soil microstructure", *Clay Minerals*, 2011, 46 (1), 47-58.  
<https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.1.47>
- Jedari C, Farahani M, "Permeability and Compression Characteristics of Clay Contaminated with Kerosene and Gasoil", *Environmental Science, Engineering*, 2018, 1, 1-10.
- Kermani M, Ebadi T, "The effect of oil contamination on the geotechnical properties of fine-grained soils", *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2012, 21(5), 655-671.  
<http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2012.672486>
- Khamehchiyan M, Hossein Charkhabi A, Tajik M, "Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils", *Engineering Geology*, 2007, 89 (3), 220-229.  
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2006.10.009>
- کاهش یافته است. در واقع به ازای هر درصد آلاینده آلی نفت خام مقاومت فشاری محدود نشده حدود ۳٪ کاهش یافته است.
- ۷) حضور آلاینده آلی نفت خام در خاک مارن باعث کاهش ضریب نفوذپذیری شده است، این کاهش وابسته به درصد آلاینده نفت خام است. به نحوی که ضریب نفوذپذیری خاک مارن از  $9/5 \times 10^{-10}$  m/s در حضور ۳۰٪ آلاینده آلی نفت خام ۲۲٪ کاهش یافته و به  $7/4 \times 10^{-10}$  m/s رسیده است. لزجت بیشتر نفت خام در مقایسه با آب و اشغال منافذ درون خاک به وسیله نفت خام، از دلایل کاهش نفوذپذیری خاک مارن در درصد های مختلف آلاینده آلی نفت خام است.
- ۸) نفت خام از زنجیره هیدروکربنی غیرقطبی تشکیل شده و این امر می تواند علت مقاومت و پایداری (عدم وارفتگی) نمونه های مارن در حضور نفت خام باشد.

## ۵- مراجع

- Ahmadi M, Ebadi T, Maknoon R, "Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of sand-kaolinite mixtures", *Engineering Geology*, 2021, 283, 106021.  
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106021>
- Alabi OA, Olukunle OF, Ojo OF, Oke JB, Adebo TC, "Comparative study of the reproductive toxicity and modulation of enzyme activities by crude oil-contaminated soil before and after bioremediation", *Chemosphere*, 2022, 299, 134352.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134352>
- Amiri M, Basereh F, "Microstructural evaluation of the effect of diesel organic pollutant on geotechnical and geo-environmental properties of marl soil in southern Iran", *Arabian Journal of Geosciences*, 2022, 15 (13). <https://doi.org/10.1007/s12517-022-10472-0>
- Amiri M, Kalantari B, Dehghanian M, Porhonor F, Papi M, Salehian R, Taheri S, "Microstructural investigation of changes in engineering properties of heated lime-stabilized marl soil", *Proceedings of the Institution of Civil Engineers- Ground Improvement*, 2022, 23 (4), 1-29.  
<https://doi.org/10.1680/jgrim.20.00039>
- Amiri M, Salehian R, "Microstructural evaluation of the effect of initial pH on geotechnical and geo-environmental characteristics of marl soils", *Arabian Journal for Science and Engineering*, (47), 2555-12568. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-06554-y>
- Amiri M, Dehghani M, Javadzadeh T, Taheri S, "Effects of lead contaminants on engineering properties of Iranian marl soil from the microstructural perspective", *Minerals Engineering*, 2022, 176, 107310.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107310>
- ASTM 2017, Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System), ASTM D2487-17e1, ASTM

- soil", *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2021, 13(3), 653-670.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2020.11.011>
- Shahidi M, Farrokhi F, Asemi F, "Changes in physical and mechanical properties of gas oil& contaminated clayey sand after addition of clay nanoparticles", *Journal of Environmental Engineering*, 2019, 145 (4), 04019004.  
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.000150](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.000150)
- Swaroop SS, Rani V, "Effect of oil contamination on geotechnical properties of clayey soil", *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2015, 13 (3), 640-655.  
<https://doi.org/10.17577/IJERTCONV3IS29072>
- Wang S, Ren H, Lian W, Wang J, Zhao Y, Liu Y, Zhang T, Kong LB, "Purification and dissociation of raw palygorskite through wet ball milling as a carrier to enhance the microwave absorption performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Applied Clay Science*, 2020, 200, 105915.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105915>
- Zhou J, Xu X, Huang G, Li W, Wei Q, Zheng J, Han F, "Oil degradation and variation of microbial communities in contaminated soils induced by different bacterivorous nematodes species", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 229, 113079.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113079>
- Vakili AH, Salimi M, Shamsi M, "Application of the dynamic cone penetrometer test for determining the geotechnical characteristics of marl soils treated by lime", *Heliyon*, 2021, 7 (9), e08062.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08062>
- VU KA, Mulligan CN, "An Overview on the treatment of oil pollutants in soil using synthetic and biological surfactant foam and nanoparticles", *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24, 1916.  
<https://doi.org/10.3390/ijms24031916>
- Wang M, Zhang B, Li G, Wu T, Sun D, "Efficient remediation of crude oil-contaminated soil using a solvent/surfactant system", *RSC Advances*, 2019, 9 (5), 2402-2411.  
<https://doi.org/10.10392Fc8ra09964b>
- Wells RC, "The solubility of calcite in water in contact with the atmosphere and its variation with temperature", *Journal of the Washington Academy of Science*, 1915, 5, 617-622.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00410-003-0501-y>
- Yu Y, Zhang Y, Zhao N, Guo J, Xu W, Ma M, Li X, "Remediation of crude oil-polluted soil by the bacterial rhizosphere community of suaeda salsa revealed by 16S rRNA Genes", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17 (5), 1471.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph17051471>
- Zhang J, Yang L, Wang Y, Wu H, Cai J, Xu S, "Molecular dynamics simulation on the interaction between palygorskite coating and linear chain alkane base lubricant", *Coatings*, 2021, 11 (3), 286.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11030286>
- Zhang R, Zhou Z, Ge W, Wang Y, Yin X, Zhang L, Yang W, Dai J, "Superhydrophobic sponge with the rod-spherical microstructure via palygorskite-catalyzed hydrolysis and condensation of
- Khosravi E, "The influence of oil-contamination on the stability of clayey base of storage tank", (M.Sc. Thesis) K. N. Toosi University of Technology Technology, Tehran, 2010.
- Lamas F, Irigaray C, Oteo C, Chacón J, "Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls", *Engineering Geology*, 2005, 81 (1), 32-41.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2005.07.005>
- Liu S, Wang X, Guo G, Yan Z, "Status and environmental management of soil mercury pollution in China: A review", *Journal of Environmental Management*, 2021, 277, 111-442.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111442>
- Liu Z, Liu S, Cai Y, Fang W, "Electrical resistivity characteristics of diesel oil-contaminated kaolin clay and a resistivity-based detection method", *Environmental Science and Pollution Research* 22, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3964-7>
- Okafor UC, "Evaluation of the Impact of Crude Oil Contamination on Soil's Physicochemical Characteristics, Micro-flora and Crop Yield", *Tropical Aquatic and Soil Pollution*, 2023, 3 (1), 24-35. <https://doi.org/10.53623/tasp.v3i1.132>
- Ouhadi VR, Yong RN, Mohamed AMO, "Formation of ettringite as a swelling mineral on stabilized marl soil", *Proceeding of the 1<sup>th</sup> Conference on Civil Engineering by Iranian Students in Canada*, Montreal, 1996, 131-138.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.009>
- Ouhadi VR, Fakhimjoo MS, Omid Naeini ST, "The comparison of plastic and permeability behavior of bentonite in the presence of organic and heavy metal contaminants", *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2017, 46.4 (85), 25-36.
- Ouhadi V, Aghaei Z, Behnia K, "Impact of initial hydration of bentonite on its plasticity properties change in interaction with organic contaminant", *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 2020, 22 (3), 1-12.  
<https://doi.org/10.22034/JEST.2018.11648.2031>
- Popoola LT, Yusuff AS, "Optimization and characterization of crude oil contaminated soil bioremediation using bacteria isolates: Plant growth effect", *South African Journal of Chemical Engineering*, 2021, 37, 206-213.  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.06.004>
- Riggio G, "What is a hydrocarbon chain? sciencing com", from <https://sciencing.com/hydrocarbon-chain-15056.html>, 2021.
- Rodríguez Cuervo LS, "Index properties, mineralogy composition and strength of clay soil with the presence of diesel", *SN Applied Sciences*, 2018, 1 (1), 83. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0092>
- Safedian H, Rajabi AM, Ghasemzadeh H, "Effect of diesel-contamination on geotechnical properties of illite soil", *Engineering Geology*, 2018, 241, 55-63.  
<https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2018.04.020>
- Salimnezhad A, Soltani-Jigheh H, Soorki AA, "Effects of oil contamination and bioremediation on geotechnical properties of highly plastic clayey

vinyltriethoxysilane for oil-water separation”,  
Applied Clay Science, 2020, 199, 105872.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.1058>



## EXTENDED ABSTRACT

# Microstructural Examination of Effects of Organic Crude Oil Pollutant on the Geotechnical Properties and Geo-Environmental of Marl Soil of Mishan Formation

Mohammad Amiri<sup>\*</sup>, Behzad Kalantari, Fatemeh Basereh

University of Hormozgan, Faculty of Engineering, Bandar Abbas, Iran

**Received:** 11 February 2023; **Review:** 13 May 2023; **Accepted:** 18 July 2023

### Keywords:

Organic oil pollutant, Marl, Geotechnical properties, Microstructure.

## 1. Introduction

The expansion of oil-dependent industries has caused a growing rate of oil extraction and increasing oil- and its derivatives-contaminated water and soil. The impacts and damages caused by oil pollution on human resources, water, and the environment have been very complicated. Oil and its derivatives leakages into the soil can change its physical and mechanical properties. Oil-contaminated lands are thought of as the main challenge to the environment. Fuel and oil-reserve sites are common oil leak sites that may penetrate the soil. However, most Bandar Abbas refineries are situated on marl soil beds. Marl is composed of clay, and calcium carbonates of varying degrees of 20-65%, which, having been hardened, are converted into marl soil, thus becoming physically stiff and impermeable. Marl soil has high stiffness and shear strength under dry conditions, as these properties experience lower rates under wet conditions. The volatile behavior of the marl soil in water and organic pollutants makes it problematic when used in geotechnical projects. Thus, the present research takes a microstructural approach to investigate the geotechnical properties and environmental geotechnics of the marl soil contaminated with varying degrees of crude oil.

## 2. Materials and methods

The soil utilized in this investigation was clay (CH), with its specifications outlined in Table 1. To assess the impact of oil pollution on the geotechnical and microstructural properties of the soil under examination, varying concentrations of crude oil equivalent to 0%, 2%, 5%, 15%, 20%, and 30% of the dry intensity were introduced. Subsequently, the influence of crude oil contamination on the geotechnical properties and environmental geotechnics of the marl soil was scrutinized through a series of geotechnical tests encompassing unconfined compressive strength, relaxation, Atterberg limits, and permeability assessments, alongside chemical analyses such as pH and EC measurements, and microstructural investigations utilizing XRD and SEM techniques. The chemical characteristics of marl, as determined through XRF analysis, are delineated in Table 2.



**Table 1.** Some geotechnical properties of the soil used in the study

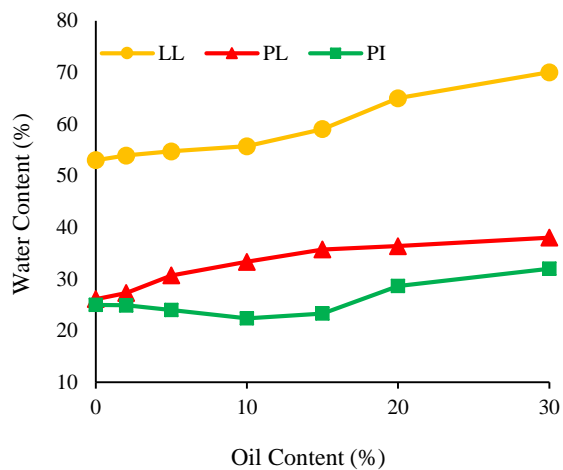
Physical properties of South Marl	Quantity measured	References for method of measurement
Percentage of the passage of 200 sieve (%)	98	ASTM D422
Clay Fraction <5 $\mu$ m (%)	42	ASTMC1070-01
pH (1:10; soil: water)	8.93	ASTM D4972
Carbonate (%)	31	Hess, 1971
Plasticity Index (%)	26	ASTMD4318
Optimum water content (%)	20	ASTM D698
Classification	CH	ASTM D2487

**Table 2.** Chemical characteristics of southern Iran marl based on XRF analysis (weight percent of soil)

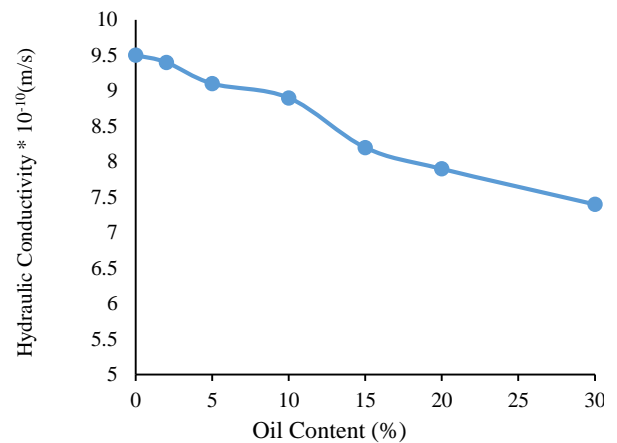
Materials	Chemical compositions (%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl
Marl	44.44	10.07	9.05	20.54	7.45	2.92	3.75	0.94	0.12	0.64	0.08

### 3. Results and discussion

Fig. 1 illustrates the fluctuations in the Atterberg limits for samples containing varying concentrations of oil pollution as a pore fluid. The results indicate that the addition of oil pollution led to an increase in both the liquid limit (LL) and plastic limit (PL) of the samples. The liquid limit of marl soil is initially recorded at 53%. However, with a 30% increase in crude oil pollutant, the liquid limit escalates to 70%. Similarly, the trend in plastic limit also demonstrated an upward trajectory with the augmentation of crude oil pollutant. A 30% increase in oil pollutant caused the plastic limit to elevate from 28% to 38%. Furthermore, as the concentration of crude oil pollutants escalated, the behavior of marl soil transitioned from a clay soil with high plasticity property (CH) to a silt soil with high plasticity property (MH). In Fig. 2, the changes in the coefficient of permeability of marl soil containing different percentages of oil are depicted. It is evident that as the concentration of crude oil increased to 15% and 30%, there was a corresponding decrease in the permeability coefficient by 13% and 22%, respectively.



**Fig. 1.** The effect of different percentage of crude oil on atterberg limit



**Fig. 2.** The effect of different percentage of crude oil on soil permeability coefficient

As the concentration of organic crude oil pollution increased, the pH value exhibited no significant variation. Likewise, electronic conductivity (EC) decreased as marl soil contamination with oil intensified. Concurrent with the XRD findings, the intensity of the primary peaks corresponding to Palygorskite, sepiolite, montmorillonite, and kaolinite clay minerals remained relatively unchanged in the presence of varying percentages of crude oil. No significant alteration or elimination of the main clay peaks in the marl soil was observed, nor were any new peaks formed. Consistent with the SEM images, an increase in crude oil pollution resulted in the flocculation of the soil structure. With higher oil pollution content, boundary lines and sharp edges became less discernible.

#### 4. Conclusions

1. The presence of 30% of crude oil pollutants decreases the compressive strength of marl soil by 88%, reducing it from 880 kPa to 104kPa.
2. Based on the results of the Atterberg limit, increased by increasing crude oil. In fact, the variations were due to the change in the structure, the arrangement of the clay particles, and the thickness of the double layer.
3. Since the crude oil dielectric constant is smaller than that of water, the double layer thickness of soil containing diesel decreases and forms a flocculated soil structure. As a result, the dispersed clay structure has been flocculated. It should be pointed that boundary lines and sharp edges of particles are less noticeable with increasing the diesel pollution content.

#### 5. References

- Amiri M, Dehghani M, Javadzadeh T, Taheri S, "Effects of lead contaminants on engineering properties of Iranian marl soil from the microstructural perspective", *Minerals Engineering*, 2022, 176, 107310. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107310>
- Khamehchiyan M, Hossein Charkhabi A, Tajik M, "Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils", *Engineering Geology*, 2007, 89 (3), 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2006.10.009>
- Okafor UC, "Evaluation of the Impact of Crude Oil Contamination on Soil's Physicochemical Characteristics, Micro-flora and Crop Yield", *Tropical Aquatic and Soil Pollution*, 2023, 3 (1), 24-35. <https://doi.org/10.53623/tasp.v3i1.132>
- Ouhadi V, Aghaei Z, Behnia K, "Impact of initial hydration of bentonite on its plasticity properties change in interaction with organic contaminant", *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 2020, 22 (3), 1-12. <https://doi.org/10.22034/JEST.2018.11648.2031>
- VU KA, Mulligan CN, "An Overview on the treatment of oil pollutants in soil using synthetic and biological surfactant foam and nanoparticles", *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24, 1916. <https://doi.org/10.3390/ijms24031916>
- Zhang R, Zhou Z, Ge W, Wang Y, Yin X, Zhang L, Yang W, Dai J, "Superhydrophobic sponge with the rod-spherical microstructure via palygorskite-catalyzed hydrolysis and condensation of vinyltriethoxysilane for oil-water separation", *Applied Clay Science*, 2020, 199, 105872. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105872>