

Study of Transformation of Clay Minerals in the Interaction Process with Additives by use of Scanning Electron Microscope and XRD and its Relation to Mechanical Behaviour of Soil

Ouhadi, V.R.

*Bu-Ali Sina University, Faculty of Eng.
vahido@basu.ac.ir*

Keywords: *Clay mineral, Lime, Ettringite, Tri-Calcium-Silica-Hydrate, Tetra-Calcium-Alumina-Hydrate*

Abstract: The use of lime as additive to soil is a very common technique in engineering projects. The purposes of this processes are the increase in strength and a decrease in plasticity behaviour of the soil. The results of this research indicate that in the chemical interaction process of soil minerals with lime, a part of minerals, specifically clay minerals, transform to other minerals. In fact, this transformation is the base for the different mechanical response of soil. In the present study, attention is made to the tri-calcium-silica-hydrate (CSH), tetra-calcium-alumina-hydrate (CAH), and ettringite, as the three major minerals formed in this process. This transformation is monitored by use of scanning electron microscope and x-ray diffraction testing.

کاربرد

بررسی تبدیل کانی‌های رسی در برهم کنش با افزودنی با میکروسکوپ الکترونی و پرتو ایکس و رابطه آن با رفتار مکانیکی خاک

وحید رضا اوحدی

دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده مهندسی

(دریافت مقاله ۱۳۸۰/۷/۱۴ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۱/۵/۵)

چکیده: استفاده از آهک به عنوان بهبود دهنده خصوصیات مکانیکی خاکها از روشهای بسیار متداول در پروژه های مهندسی است. افزایش مقاومت فشاری و کاهش خصوصیات خمیری به عنوان معیار عملکرد مناسب افزودنی در این فرایند شناخته شده است. این پژوهش نشان می دهد که در فرایند واکنشهای شیمیائی کانی های موجود در خاک و آهک، بخشی از کانی های موجود خصوصاً کانی های رسی، به کانی ها و ترکیبات شیمیائی دیگر تبدیل شده و تشکیل این کانی ها و ترکیبات شیمیائی، عامل اصلی پاسخ های متفاوت مکانیکی خاک است. در این بررسی به دو ترکیب شیمیائی شامل ترای کلسیم سیلیکا هایدريت (CSH) و تترا کلسیم آلومینا هایدريت (CAH) و کانی اترینجایت (Ettringite) به عنوان تشکیل شده در این فرایند اشاره شده و شکل گیری آنها با آزمایشات پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: کانی رسی، آهک، اترینجایت، ترای کلسیم سیلیکا هایدريت، تترا کلسیم آلومینا هایدريت.

مقدمه

برخی از کانی های رسی بر اثر جذب آب و به خاطر داشتن سطح مخصوص قابل توجه، و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بالا، متورم شده و سبب گسیختگی در پروژه های مهندسی می شوند [۱]. استفاده از آهک زنده (CaO)، آهک شکفته (Ca(OH)_2) و آهک دولومیتی (CaO, MgO) از روشهای بهبود خصوصیات مکانیکی و مقاومتی خاک است [۲]. افزودن آهک سبب افزایش pH می شود. در اولین مرحله، واکنش های شیمیائی با آبدار شدن آهک زنده، و تفکیک (Ca(OH)_2) به یونهای Ca^{2+} و OH^- صورت می گیرد. Ca^{2+} جذب بار منفی ذره رسی شده و نیرو های الکترواستاتیکی اطراف ذره رس کاهش می یابد. این مرحله که تحت عنوان تبادل یونی شناخته شده است، سبب اصلاح نیروهای الکتریکی سطح کانیهای رسی از طریق کاهش ضخامت لایه دو گانه شده و باعث بهبود خصوصیات خمیری و بهبود تورم پذیری خاک می شود [۳]. در مرحله دوم بر اثر افزایش pH ناشی از حضور آهک، سیلیس، و آلومینیوم، کانی رسی حل شده و در واکنش شیمیائی با کلسیم تشکیل برای کلسیم سیلیکا هایدريت $\{3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca(OH)}_2\}$ یا (CSH) و ترا کلسیم آلومینا هایدريت $\{3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}$ یا (CAH) می دهد [۴]. واکنش های بالا با افزایش مقاومت نمونه همراه خواهد بود [۵]. علاوه بر تشکیل کانی های مقاوم کننده CSH و CAH، در صورت حضور یون سولفات در محیط، از برهم کنش یون سولفات، کلسیم آهک، و یون آلومینیوم ناشی از حل شدگی کانی رسی، امکان تشکیل کانی تورم پذیر اترینجایت $\{\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ وجود خواهد داشت [۶]. کانی اترینجایت به واسطه تورم پذیری و جذب آب زیاد، عملاً اثر بهبود دهنده را افزودن آهک را تحت الشعاع قرار داده و سبب گسیختگی های بعد از تثبیت می شود [۷]. تنها راه بررسی شکل گیری یا عدم شکل گیری کانی متورم شونده اترینجایت، انجام مطالعات میکروسکوپ الکترونی و پرتو ایکس است [۸]. سازوکار واکنشهای انجام شده هنوز به میزان کافی ارزیابی نشده است [۱] و [۴]. هدف اصلی این پژوهش، بررسی تبدیل کانی های رسی در برهم کنش با افزودنی آهک با میکروسکوپ الکترونی و پرتو ایکس و رابطه آن با رفتار مکانیکی خاک است.

روشها و مواد

در این بررسی، نمونه خاک رسی نواحی جنوب ایران، حاشیه شمالی خلیج فارس، و دریای عمان در حد فاصل میناب و بندر جاسک، مورد آزمایش و مطالعه قرار گرفته

است. این خاک در پروژه های عمرانی جنوب به واسطه تورم پذیری تا ۲۰٪ در تماس با آب، به عنوان یک خاک مشکل زا شناخته شده است. نتایج آزمایش پرتو ایکس بر روی نمونه مورد مطالعه نشان می دهد که کانی های موجود در نمونه بر حسب بیشترین درصد حضور عبارتند از پالی گورسکایت (Palygorskite)، کلسیت (Calcite)، کوارتز (Quartz)، کلریت (Chlorite)، کائولینیت (Kaolinite)، دولومیت (Dolomite)، ایلیت (Illite)، مونتموریلونیت (Montmorillonite)، آرکنیت (Arcanite)، فلدسپات (Feldspars) و تیندرنایت (Thendernite). حضور بیش از ۵۵٪ کانی رسی و خصوصا وجود بیش از ۳۴٪ پالی گورسکایت در این خاک، عامل اصلی تورم زائی آن در تماس با آب است [۹]. در این مطالعه علاوه بر آزمایش پرتو ایکس، از آزمایشات میکروسکوپ الکترونی رومشی (SEM)، تعیین نمکهای محلول و اسید شوئی استفاده شده است. به منظور بررسی خصوصیات مکانیکی خاک، آزمایش ظرفیت باربری (CBR) و طبقه بندی متحد انجام شده است. نتایج انجام آزمایشات تعیین نمکهای محلول بر نمونه خاک مورد مطالعه نشان می دهد که غلظت یون سدیم در نمونه مورد مطالعه برابر با ۱۸۸۲ meq/L و غلظت یون سولفات برابر با ۹۴۰ mequiv kg⁻¹ است.

آزمایشهای مکانیکی

جدول ۱ نتایج آزمایشهای مکانیکی انجام شده بر نمونه مورد مطالعه را نشان می دهد. تفاوت قابل توجه مقاومت CBR خاک در حالت های خشک و تر و نیز وجود تورم نسبی قابل توجه نمونه، تایید کننده معضلات مهندسی ایجاد شده از نمونه های مورد مطالعه در پروژه های عمرانی و در صورت تماس خاک با آب است.

جدول ۲ نشان می دهد که با افزودن درصد های مختلف آهک، مقاومت CBR نمونه در حالت تر در مقایسه با نمونه فاقد آهک به شدت افزایش یافته و کاهش ظرفیت باربری نمونه در حالت مرطوب ظاهرا کنترل شده است.

جدول ۱- مشخصات مهندسی و مقاومتی نمونه خاک مورد مطالعه.

مشخصه مهندسی	CBR تر	CBR خشک	% تورم نسبی	% رطوبت بهینه	وزن مخصوص خشک حداکثر	رده خاک
مقدار	۹	۴۷	۴٫۸	۱۰	۱٫۹۷	CL

جدول ۲- تغییرات CBR با افزایش درصد آهک.

درصد آهک اضافه شده	CBR تر
۰	۹
۲	۴۵
۴	۴۷
۶	۴۸
۱۰	۶۰

این نتایج در مطالعه رفتار مقاومتی نمونه برای نمونه تثبیت شده با ۴٪ آهک در زمانهای نگهداری تا ۷۵ روز نیز دوباره مورد تایید قرار گرفت. در واقع به واسطه آنکه مقاومت خاک مرطوب، در مقایسه با مقاومت خاک خشک بسیار کمتر است، در مطالعه اثر افزودنی بر رفتار مکانیکی خاک (نتایج جدول ۲) صرفاً مقاومت CBR مرطوب خاک مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش قابل توجه CBR نمونه های حاوی ۲٪ آهک به واسطه شروع واکنش های تشکیل ساختار جمع شدگی (درهم) در خاک (Flocculated Structure) است. با افزایش درصد آهک (بیش از ۶٪)، عملاً ضمن پیشرفت تشکیل ساختار لخته ای، و وقوع واکنشهای پوزولانی شامل شکل گیری CSH و CAH، بخشی از خاک با مقاومت کم با آهک جایگزین می شود و لذا در درصد های آهک بیشتر، افزایش بیشتر مقاومت را شاهد خواهیم بود. همچنین از آنجا که زلهای مقاوم CSH و CAH در صورت حضور کافی یون کلسیم تشکیل می شوند، افزایش مقاومت قابل توجه CBR در درصد آهک بیش از ۶٪ را می توان به حضور کافی یون کلسیم در واکنشها نیز نسبت داد.

آزمایشهای میکروسکوپ الکترونی

به منظور مطالعه دقیقتر رفتار برهم کنش کانی های رسی با مواد افزودنی، از میکروسکوپ الکترونی رویشی (Scanning Electron Microscope) مدل Geol-840A استفاده شد. نمونه های تثبیت شده با آهک به صورت قرص هائی به قطر تقریبی ۲ سانتی متر و ضخامت ۱ سانتی متر از مصالح عبور داده شده از الک ۲۰۰ تپیه و تحت شرایط ۵۰°C و بخار اشباع در طول یک هفته، و پنج ماه به عمل آورده شدند.

برای دریافت تصویر واضحتر، از روش پوشش دادن با لایه بسیار نازک تبخیری طلا بر روی نمونه ها استفاده شد و نشان داد که ضخامت انتخاب شده پوشش طلا نقش مهمی در ایجاد یک کنتراست مناسب ایفا می کند. با ایجاد یک لایه رسانا، الکترون در سطح نمونه نارسانا، شدت جریان سطحی که به وسیله جمع کننده دستگاه از نمونه جمع آوری می شود، افزایش یافته و به این علت تصویری که پس از تقویت این جریان بر صفحه مونیتور دستگاه ظاهر می شود از وضوح بیشتری برخوردار است. با افزایش ضخامت پوشش طلا کیفیت تصویر بهتر می شود ولی این امر در آنالیز نمونه ها تاثیر منفی گذاشته و دقت آنالیز را کاهش می دهد. حتی در صورت زیاد شدن ضخامت این پوشش، اصولاً انجام آنالیز پرتو ایکس غیر ممکن می شود. در صورتیکه نمونه ها صیقلی باشند مقدار پرتو ایکس بازگشتی که به وسیله یک جمع کننده جمع آوری می شود، افزایش یافته و تصویر واضح تر خواهد شد. اما در مورد نمونه های عمل آورده شده که با هدف مشاهده نحوه تبلور و سایر تغییرات سطحی و عمقی نمونه ها انجام شد عملاً صیقلی کردن نمونه ها منتفی شد.

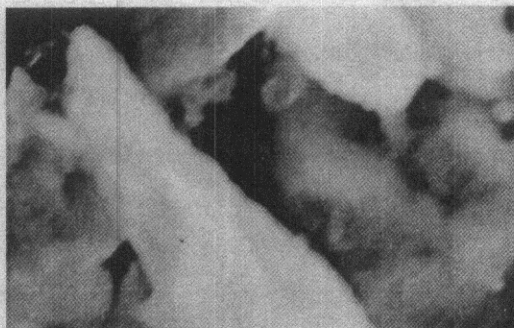
شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه خاک مورد مطالعه را پیش از اضافه کردن مواد افزودنی نشان می دهد. وجود خلل و فرج در نمونه قابل توجه است. قطعات پولکی مشاهده شده دارای ابعادی بین ۰.۵ تا ۵ میکرون است. ذرات سوزنی شکل رسی نیز در دیگر تصاویر میکروسکوپی مشاهده شد. ذرات پولکی، کائولینیت، ایلیت، و ذرات سوزنی شکل، پالی گورسکایت ارزیابی شدند.

شکل ۲، تصویر میکروسکوپ الکترونی خاک تثبیت شده با ۴٪ آهک پس از یک هفته عمل آوردن را نشان می دهد. سطح نمونه از تراکم نسبی بیشتری در مقایسه با خاک بدون حضور ماده افزودنی (آهک) برخوردار است. ساختار خاک به مراتب در هم تر و اندازه ذرات خاک به مراتب ریزتر است.

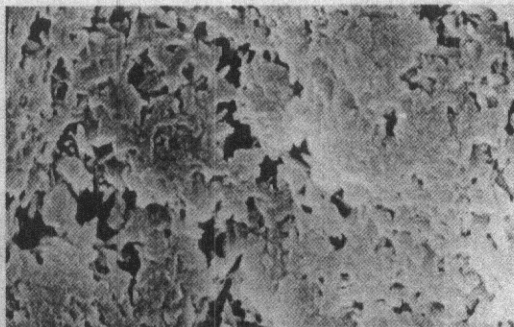
شکل ۳، تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه خاک مخلوط شده با آهک و پس از ۵ ماه عمل آوردگی را نشان می دهد. ذرات نمونه در مقایسه با عکس های قبلی توپرتر و نوع کانی مشاهده شده بسیار متفاوت است. تقریباً هیچگونه کانی رسی در تصویر قابل مشاهده نیست. شکل بلورهای ایجاد شده به صورت میله ای به قطر ۰.۱ تا ۰.۲ میکرون و به طول ۱ تا ۱.۵ میکرون اند.

شکل ۴، منحنی توزیع انرژی پرتو ایکس نمونه تثبیت شده با ۴٪ آهک را به تفکیک عناصر مربوطه نشان می دهد. حضور سه عنصر آلومینیم، کلسیم و سیلیکا در

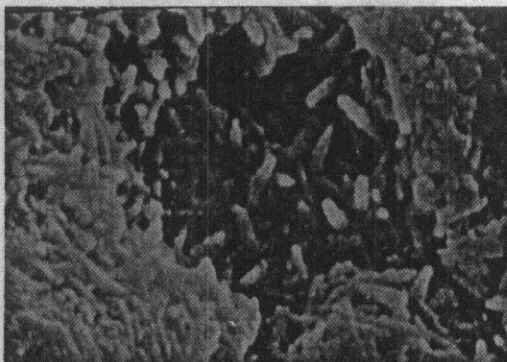
مقایسه با عناصر دیگر قابل توجه است. در وهله اول می توان چنین استنباط کرد که احتمالاً در کانی های مشاهده شده شکل ۳، حضور کانی هائی همچون اترینگایت (Ettringite) و یا تومسایت (Thaumasite)، با وجود سه عنصر فوق حتمی خواهد بود.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه خاک مورد مطالعه.



شکل ۲- SEM نمونه و ۴٪ آهک (۷ روز عمل آوردگی).

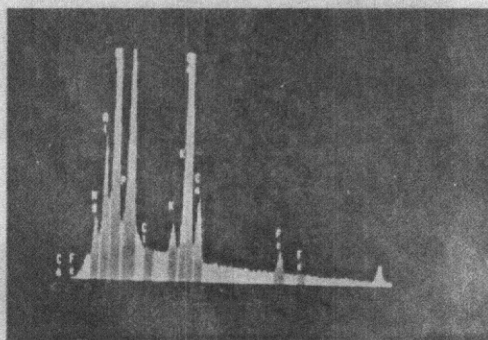


شکل ۳- تصویر SEM نمونه خاک و ۴٪ آهک (۵ ماه عمل آوردگی).

کلسیم و سیلیکا در مقایسه با آلومینیم از حضور بیشتری برخوردارند. قله قابل توجه کلسیم را می توان به اضافه کردن آهک به نمونه ها نسبت داد. در حالیکه قله آلومینیوم مشاهده شده به کانی های رسی نسبت داده می شود، در مورد اطلاق قله مشاهده شده سیلیکا به کانی رسی، نمی توان به یقین قضاوت کرد. در حقیقت از آنجا که نتایج اندازه گیری میزان مواد آمرق نمونه مورد مطالعه، درصد مواد آمرق را کمتر از ۰٫۲٪ نشان می دهد می توان با اطمینان کامل قله حاصل از آلومینیوم را به کانی های رسی متسبب کرد. ولی حضور بیش از ۲۰٪ لای در نمونه ها زمینه بسیار مناسبی برای افزایش سطح زیر منحنی قله مربوط به سیلیکا خواهد بود.

نتایج آزمایش اسید شوئی

به منظور روشن کردن این نکته و پاسخ به این سؤال که در واکنش شیمیائی سیلیکا و آلومینای محلول با کلسیم، کدامیک از غلظت بیشتری برخوردار بوده است آزمایش تجزیه شیمیائی به روش اسید شوئی بر روی بخش رسی نمونه انجام گرفت. در این آزمایش با استفاده از محلول NaOH یک نرمال و HCl یک نرمال، محلول خاک رس- آب، در pH متفاوت به تعادل رسیده و ضمن اطمینان از وقوع حلالیت کامل، غلظت عناصر با دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption) اندازه گیری شد.



شکل ۴- توزیع انرژی پرتو ایکس خاک مورد مطالعه و ۴٪ آهک.

جدول ۳- نتایج آزمایش اسید شوئی خاک مورد مطالعه.

نمونه	غلظت کاتیونها در آزمایش اسید شوئی (meq/100 g soil)				
	K	Si	Al	Na	Ca
بخش رسی خاک	۱۲±۱	۲۳±۲	۲۷۰±۲۰	۳۰۵±۲۰	۳۷۰±۲۵

جدول ۳ نتایج این آزمایش را به تفکیک عناصر اندازه گیری شده نشان می دهد. نتایج جدول ۳ نشان می دهد که غلظت آلومینیوم در مقایسه با غلظت سیلیکا بسیار بیشتر است. در واقع، در حالیکه غلظت یون آلومینیوم بیش از ۲۷٪ است، غلظت یون سیلیکا، تنها در حدود ۲٫۵٪ (دو ونیم درصد) اندازه گیری شده است. نتایج این آزمایش در حقیقت تایید می کند که داده های منحنی توزیع انرژی پرتو ایکس (شکل ۴) در مورد سیلیکا، ناشی از بخش لای نمونه مورد مطالعه است. به عبارت دیگر از آنجا که در تهیه نمونه های میکروسکوپ الکترونی، خاک رد شده از الک نمرة ۲۰۰، مبنای آزمایشها بوده است بخش لای خاک نیز در نمونه وارد شده و علت اصلی حصول قله قابل توجه برای سیلیکا بوده است. با توجه به عدم حلالیت لای در تماس با آهک، می توان چنین استدلال کرد که در کانی میله ای مشاهده شده در شکل ۳، سیلیکا نقش اصلی را ایفا نکرده و هیدراتهای آلومینا - کلسیم اصولاً حضور خواهند داشت.

نتایج آزمایش XRD

به منظور بررسی دقیقتر سازوکار تبدیل کانی های رسی در برهم کنش با افزودنی آهک، آزمایش پرتو ایکس (دستگاه پرتو ایکس مدن PW1710-1984) بر نمونه های مخلوط خاک و ۴٪ آهک در زمانهای عمل آوردگی صفر، دو، هفت و سی روز انجام شد. نحوه تهیه نمونه ها بر اساس روش ارائه شده توسط مور و رینولدز [۱۰] انجام گردید. پس از زمانهای عمل آمدگی فوق، قله های مختلف کانی پالی گورسکایت به عنوان بخش اصلی رس نمونه مورد مطالعه، با یکدیگر مقایسه شدند که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. چنانکه ملاحظه می شود با گذشت زمان و بر اساس حل شدگی بخش رسی نمونه در pH بالا، کاهش شدت تمامی قله های اصلی کانی رسی پالی گورسکایت دیده می شود. همین الگو برای قله های کائولینیت، کلریت، و دیگر کانی های رسی موجود مشاهده گردید. نتایج این آزمایش نشان می دهد که در حقیقت تصویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده شده نمونه مخلوط خاک و آهک پس از ۵ ماه عمل آوردگی (شکل ۳) قطعاً کانی رسی نیست.

به منظور تعیین کانی تشکیل شده در شکل ۳، قله های اصلی و با شدت بیشینه نتیجه شده در آزمایش پرتو ایکس، برای نمونه های عمل آورده شده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۵ ارائه شده اند. چنانکه مشاهده می شود با گذشت زمان، کانی اترینجایت در نمونه های مورد مطالعه تشکیل شده است.

جدول ۴- شدت قلّه پالی گورسکایت در فرایند برهم کنش خاک و افزودنی آهک.

زمان (روز)	۶.۳۳ آنگستروم	۵.۳۸ آنگستروم	۱۰.۴ آنگستروم	۴.۴۶ آنگستروم
۰	۶۵	۷۰	۳۰۰	۲۲۵
۲	۲۰	۴۰	۱۲۵	۱۷۵
۷	۱۹	۳۷	۷۵	۹۵
۳۰	۴	۵	۲۵	۱۵

جدول ۵- شکل گیری و شدت قلّه کانی اترینجایت در فرایند برهم کنش خاک و افزودنی آهک.

زمان (روز)	۲.۷۷ آنگستروم	۹.۷۲ آنگستروم	۵.۶۱ آنگستروم
۰	۰	۰	۰
۱	۰	۰	۰
۷	۳۰	۹	۲
۳۰	۴۵	۲۵	۲۰

قله های وابسته به CSH و CAH یا اصولاً حضور نداشته و یا از شدت بسیار کمی برخوردار بوده اند. در حقیقت یون آلومینیوم آزاد شده از حلالیت بخش رسی خاک (در pH بالای ناشی از حضور آهک)، با یون کلسیم و یون سولفات موجود در محیط، واکنش انجام داده و کانی تورم پذیر اترینجایت تشکیل شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی اترینجایت تشکیل شده در شکل ۳ نیز دقیقاً با تصویر میکروسکوپ الکترونی این کانی که قبلاً ارائه شده است برازش دارد [۴].

برداشت

این بررسی نشان می‌دهد:

- ۱- در برهم کنش کانی های رسی با آهک بر اثر pH بالای ایجاد شده، عناصر بخش رسی به مرور زمان حل شده و در برهم کنش شیمیائی با آهک قرار می گیرند. علیرغم آنکه بر اساس واکنشهای متداول مورد انتظار در این فرایند، ایجاد CAH و CSH بعنوان زلّهای مقاوم کننده مورد انتظار است، در صورت وجود یون سولفات در این برهم کنش، کانی تورم پذیر اترینجایت امکان شکل گیری خواهد داشت.

۲- ساختار میله ای اترینجایت می تواند سبب افزایش زاویه اصطکاک داخلی مصالح شده و افزایش مقاومت مکانیکی (CBR) نمونه مورد مطالعه را نتیجه دهد. در حقیقت علیرغم تورم پذیر بودن اترینجایت، انجام آزمایشات متداول مقاومتی بسیار گمراه کننده خواهند بود.

۳- در مطالعه برهم کنش کانی های رسی و آهک، مطالعه میکروسکوپ الکترونی و خصوصا انجام آزمایش پرتو ایکس، قابل اطمینان ترین آزمایشات جهت تعیین نوع کانی شکل گرفته است. در حقیقت این آزمایشات تعیین خواهند کرد که آیا بنا بر انتظار متداول، کانی شکل گرفته شده، زلهای مقاوم کننده های CAH و CSH هستند یا کانی تورم پذیر اترینجایت پتانسیل شکل گیری خواهد داشت.

۴- به واسطه احتمال شکل گیری کانی تورم پذیر تبدیل یافته از رس، در خاکهای رسی حاوی سولفات، استفاده از تثبیت کننده آهک توصیه نمی شود.

مراجع

- 1 - Yong, R.N., and Ouhadi, V.R. (1997) Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime stabilized marls, Special Lecture Keynote Paper, International Conference on Foundation Failures, Singapore.
- 2 - Kezdi, A., (1979) Stabilized Earth Roads, pp 353.
- 3 - Thompson, M.R. (1966) Lime reactivity of Illinois soils, J. Soil Mech. Found. Div. ASCE, 92 (5), pp 67-92.
- 4- Mitchell, J.K. and Dermatas, D. (1992) Clay soil heave caused by lime sulfate reactions, Innovations and Uses for Lime, ASTM STP 1135, D.D., Walker Jr., T.B. Hardy, D.C. Hoffman, and D.D. Stanley, Eds., ASTM, Philadelphia, pp 41-64.
- 5 - Mehta, P.K., and Klein, A. (1966) Investigation on the hydration products in the system $4\text{CaO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, Highway Res. Board, Special Rep. No. 90, pp 328-352.
- 6 - Mehta, P.K. (1969) Morphology of calcium sulfoaluminate hydrates, J. American Ceramic Soc. Vol. 52, No. 9, pp 521.
- 7 - Hunter, D., (1989), The geochemistry of lime-induced heave in sulfate-bearing clay soils, PhD Thesis, University of Nevada, pp 270.
- 8 - Fu, Y., Xie, P., Gu, P. Beaudoin, J.J. (1994), Effect of temperature on sulfate adsorption and desorption by tricalcium silicate hydrates, Cem. And Conc. Res., Vol. 24, pp 1428-1432.
- 9 - Van Olphen, H. (1977) Clay colloid chemistry, John Wiley and Sons, N.Y. pp 318.
- 10 - Moore, D.M., and Reynolds, R.C. (1989) X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press, New York, pp 332.