



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جمهورية العراق

جامعة تكريت / كلية الزراعة

قسم علوم التربة والموارد المائية

1993 م 1414 هـ

محاضرات معادن التربة / المرحلة الثالثة

معادن الكاؤولينايت

مدرس المادة : د. باسم شاكر

كلية الزراعة

College of Agriculture

الكاولينايت - Kaolinite

تعد مجموعة معادن الكاولينايت من مجاميع معادن الطين المهمة ، التي تنتمي الى مجموعة معادن الطين 1:1 (طبقة نتراهديرا وطبقة اوكتاهيدرا) . تعد معادن هذه المجموعة أكثر انتشاراً في ترب المناطق الحارة والرطبة ، وأشهر معادن هذه المجموعة هي :

- ✓ الكاولينايت - Kaolinite .
- ✓ الهالوسايت - Halloysite .
- ✓ الدكايت - Dickite .
- ✓ النكرايت - Nacrite .

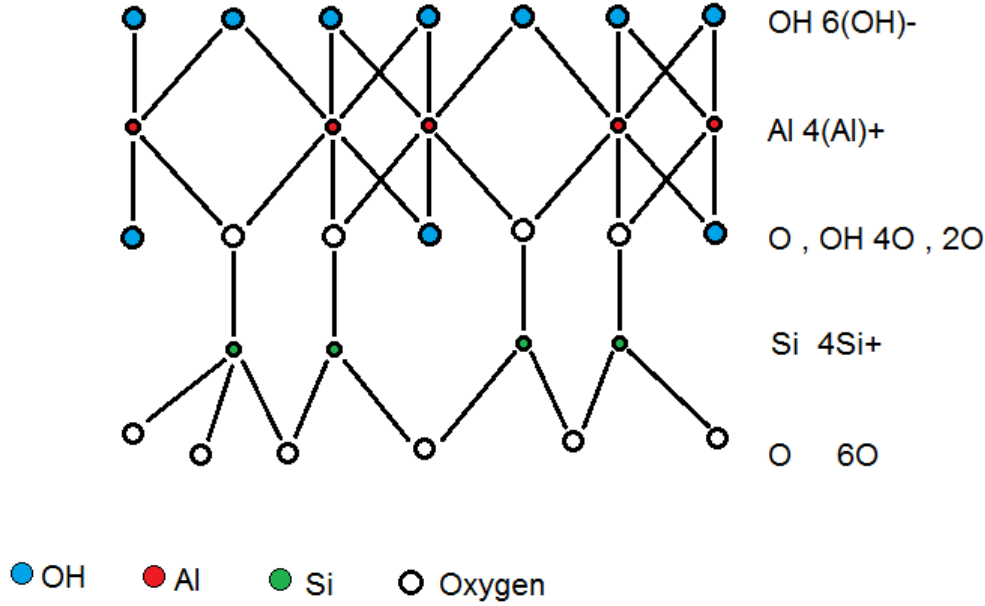
وان اهم معدن في هذه المجموعة هو معدن الكاولينايت لذا سميت المجموعة باسمه . وتمتاز معادن الكاولينايت بكون دقائقها ذات حجم كبير ، كما تمتاز بسعة تبادلية كاتيونية (CEC) منخفضة (10 mg / 100 gm) وتمتاز اشكال دقائقه بكونها سداسية سليمة الحواف عند فحصها بالمجهر الإلكتروني .

خصائص التركيب البلوري لمعدن الكاولينايت - Structural Properties Of Kaolinite

يتكون التركيب البلوري لمعدن الكاولينايت من طبقة واحدة من النتراهديرا وطبقة واحدة من الاوكتاهيدرا . اذ يشكل البعد العمودي للطبقتين سمكاً قدره (7) أنجستروم لذا يعد المعدن من معادن الطين ذات الطبقتين (1:1) . وتشغل حوالي ثلثي (2/3) من المواقع الاوكتاهيدرية بأيونات الالمنيوم ، في حين تشغل المواقع النتراهدرية بأيونات السليكون .

ترتبط طبقة الاوكتاهيدرا مع طبقة النتراهدرا عن طريق مشاركة ايونات الاوكسجين القمية من طبقة النتراهدرا ومشاركتها مع أيونات الهيدروكسيل في طبقة الاوكتاهيدرا في طبقة واحدة تدعى "Common Layer" ، اذ تكون هذه القمم متجهة نحو مركز البناء الذري العام والمكون من طبقتي النتراهدرا والاوكتاهيدرا .

Structure Of Kaolinite



في الطبقة المكونة من قمم التتراهيدرا و سطح الاوكتاهيدرا "Common Layer" تكون ثلثي الذرات مشاركة لكل من الالمنيوم والسليكون وتكون مكونة فقط من الاوكسجين . في حين تكون ثلثي المواقع المحتملة للالمنيوم في طبقة الاوكتاهيدرا مملوءة بالالمنيوم ، حيث تُفصل ذرات الالمنيوم عن بعضها عن طريق ذرات الهيدروكسيل ، وتترتب ذرات الهيدروكسيل بحيث تحيط الالمنيوم من الأعلى والأسفل .

اما ذرات الهيدروكسيل فتترتب ويكون موقعها مباشرة فوق الفتحة السداسية الموجودة في طبقة التتراهيدرا والمكونة من ذرات الاوكسجين . وتكون ابعاد وحدات التتراهيدرا والاوكتاهيدرا متشابهة بتجاه المحورين **a** , **b** وعلى هذا الاساس تتكون وحدات التتراهيدرا والاوكتاهيدرا متداخلة مكونة التركيب الذري العام للمعدن . **وبذلك يكون توزيع الشحنات بين الطبقات على النحو التالي :**

$$6O^{-2} = -12$$

$$4Si^{+4} = +16$$

$$4O^{-2} + 2(OH)^{-} = -10 \quad (\text{Layer common to Tetrahedra and Octahedra sheet})$$

$$4Al^{+3} = +12$$

$$6(OH)^{-} = -6$$

لذلك تعتبر الشحنات في البناء الذري متوازنة ، ويكون التركيب العام للبناء **Si₄ Al₄ O₁₀ (OH)₈** ويكون التوزيع النظري للمكونات على اساس الاوكسيدات هو (**SiO₂ : 46.59% and : 39.50%**) .

هناك عدة عوامل تؤثر في ارتباط طبقات (Stacking) معدن الكاؤولينايت هي :

- 1) قوة التنافر بين ذرات الألمنيوم والسليكون والتي تعمل على تحاشي التطابق .
- 2) دوران الاوكسجين القاعدي باتجاه الهيدروكسيل (Rotation of basal Oxygen) في المستويات الداخلية ، لغرض زيادة الترابط بين الكاتيونات والانيونات سواء كان (O) أو (OH) وهذا الارتباط يطلق عليه (Interlayer Bonds)
- 3) التجعيد في مستويات كل من (OH^- , O^{2-}) أي بين الاوكسجين القاعدي مع الهيدروكسيل الذي في السطح في الطبقة الثانية .

وبصورة عامة تعتبر الأصرة الهيدروجينية من أهم العوامل التي تؤدي الى ربط طبقات الكاؤولينايت الى بعضها ، اذ بينت الدراسات الحديثة ان الارتباط OH-O تسيطر عليه قوة الكتروستاتيكية "Electrostatic" حيث يرتبط الاوكسجين الى بعضها عن طريق كاتيونات اخرى .

قد يتعرض البناء البلوري لمعادن الكاؤولينايت الى بعض التشوهات "Distortion" ناتجة من تعرض المعدن الى عمليات التجوية المختلفة او يمكن ان تنشأ اثناء تخليق المعدن . اذ بينت الدراسات ان هذه التشوهات تختلف ضمن مجموعة المعدن الواحد ، أي تختلف التشوهات لمعادن ثنائية الاوكتاهدرا "DiOctahedra Minerals" عن تلك التشوهات لمعادن ثلاثية الاوكتاهدرا "TriOctahedra Menials" ، كذلك ان هذه التشوهات تحدث في طبقة الاوكتاهدرا فقط ، الامر الذي يؤدي الى حالة من التخفيف "Thinning" لتلك الطبقة ، اذ تتمدد طبقة الاوكتاهدرا على طول المحورين (A,B) مما يسبب انجذاب الانيونات التي حول المواقع التي فيها Al^{+3} وتكون أصغر من تلك التي تكون فارغة كما موضح في الشكل التالي:



تتمدد طبقة الاوكتاهدرا باتجاه المحور B في المعادن ثنائية الاوكتاهدرا محدثاً التشوه ، أما في حالة المعادن الثلاثية الاوكتاهدرا ، حيث تكون كل المواقع البلورية مشغولة بالأيونات الثنائية Fe^{+2} or Mg^{+2} . فعند حدوث حالة التمدد لطبقة الاوكتاهدرا وباتجاه احد المحورين A أو B ، فان قوة جذب الانيونات نحو الكاتيون المركزي تكون بصورة متناسقة وان قوة الجذب تكون اضعف ، حيث ان شحنات الكاتيونات هنا تكون أقل من حالة ايون (Al^{+3}) الثلاثي التكافؤ كما في الشكل :



تتمدد طبقة الاوكتاهدرا باتجاه المحور B في المعادن الثلاثية الاوكتاهدرا محدثاً التشوه حيث يكون الانجذاب أضعف وكذلك يكون بشكل متناسق .

وبصورة عامة ، فان بسبب هذه التشوهات التي تحصل للمعدن مما يؤدي الى ظهور مشاكل عدة في تشخيص المعدن بطريقة X-ray ، حيث بدلاً من ان يظهر حيود المعدن حاداً وواضحاً "Sharp Peak" فقد يعطي حيوداً عريضاً "Broad Peak" أو في حالة تعرض المعدن الى تشوه كبير فقط يظهر الحيود مشوش ومتداخل .

تعتبر بلورة معدن الكاؤولينايت ذو تركيب بلوري ذو ثلاث ميول "Trioctahedra" حيث تكون ابعاد المحاور البلورية للمعدن كما يلي :

$$a = 5.139 \pm 0.014 \text{ \AA}$$

$$b = 8.932 \pm 0.016 \text{ \AA}$$

$$c = 7.371 \pm 0.019 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91.6^\circ \pm 0.2^\circ$$

$$\beta = 104.8^\circ \pm 0.2^\circ$$

$$\gamma = 89.9^\circ \pm 0.1^\circ$$

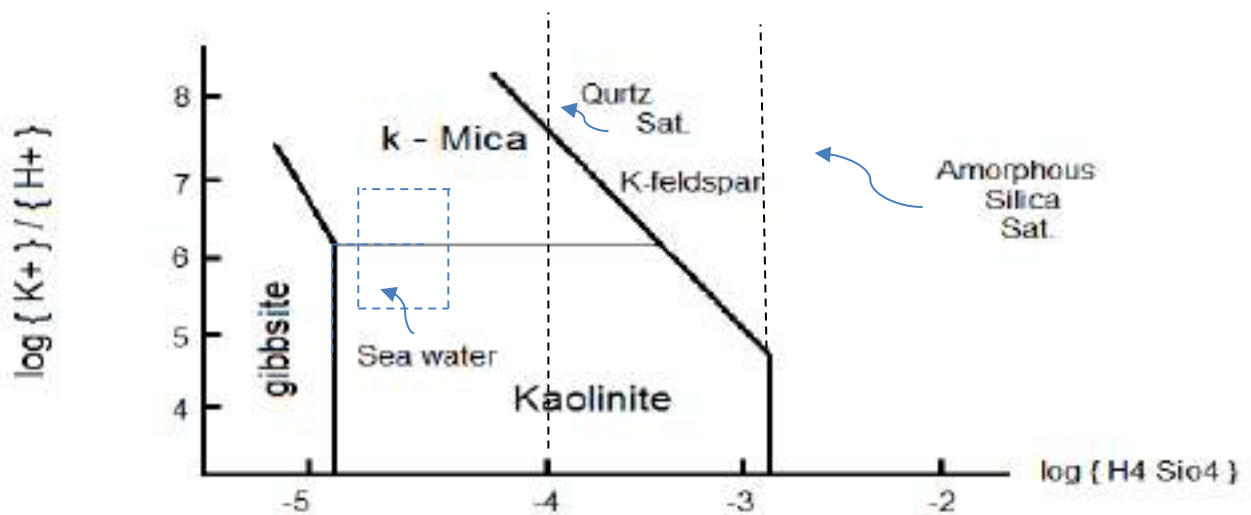
لذا يكون الحيود الأول للمعدن (d 0.01) في التشخيص بواسطة X-ray مساوياً :

$$d_{001} = C (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta)^{1/2} = 7.15 \text{ \AA}$$

تواجد وثباتيه معدن الكاؤولينايت في التربة – Occurrence and Stability of Kaolinite in Soils

يعد معدن الكاؤولينايت من معادن الطين الشائعة في تربة المناطق الحارة والرطبة ، ويعتبر من نواتج التجوية الحامضية . اذ بين كل من " Fiskell and Perkins , 1970 " ان معدن الكاؤولينايت يتواجد في تربة ال " Ultisols " وانه موروث من الترسبات الحامضية التي تكونت منها تلك التربة . في حين وجد كل من " Dixon and Nash , 1968 " ان المعدن يتواجد في عدد واسع من التربة هي (Inceptisols , Alfisols , Vertisols) وان المعدن يتكون في بيئات حرارية تتراوح فيها درجات الحرارة بين $7.8 - 17.8$ c وكميات الامطار تصل الى $812 - 1270$ mm سنوياً ويسود ضمن الاجزاء الخشنة للطين $2 - 0.2$ وذلك لكبر حجم دقائقه .

لقد بين " Garrels and Christ , 1965 " ان حقل ثباتية معدن الكاؤولينايت يقع بين حقول ثباتية كل من الجبسائيت "Gibbsite" والمايكا " K - Mica " وفلدسبار البوتاسيوم " K - Feldspar " والسليكا غير المتبلورة "Amorphous Silica " كما في الشكل التالي :



وبصورة عامة فقد اثبتت تلك الدراسات ان توسط معدن الكاؤولينايت ضمن ثابتية تلك المعادن يظهر قوة ارتباط تكوّن وثباتيه معدن الكاؤولينايت بها . أي يمكن ان نتوقع تكون معدن الكاؤولينايت عند توازن **equilibrium** كل من المايكا مع ماء البحر " **Sea Water** " وان المعدن يترسب او يتكون من محلول **Al & Si** خلال درجات تفاعل واسعة تتراوح قيم ال **PH** فيها بين 9 - 2 عندما تكون نسبة **Si : Al** هي 10 : 1 - .

اما في الترب العراقية فقد ذكر **Al – Rawi et al. , 1976** وجود الكاؤولينايت في الترسبات الحديثة لنهر دجلة وكانت بكميات اعلى مقارنة بترسبات نهر الفرات . كذلك بينت الدراسات التي اجريت على الترب الشمالية **Essa, 1979** يتواجد المعدن في مناطق السليمانية (بكره جو وسهل شهرزور) ولكن بكميات قليلة وذلك للطبيعة الكلسية (تواجد الرواسب الكلسية) في تلك الترب وسيادة تواجد ايونات الكالسيوم الذائبة او المتبادلة ، الامر الذي يؤدي الى تكون هذا المعدن . ووجد كذلك انخفاض في محتوى معدن الكاؤولينايت في الافاق السطحية ضمن مفصولي الطين الخشن والغرين لبعض الترب التي تعاني من تجوية شديدة .

المفاتيح الكيميائية والفيزيائية لمعدن الكاؤولينايت – Chemical and Physical properties of Kaolinite

ان من اهم الصفات الكيميائية للمعدن هي :

(1) الاحلال المتماثل – Isomorphous Substitution

لقد بينت الدراسات الخاصة بالمعدن حدوث عملية احلال متماثل لأيون الحديد، حيث وجد ما يقارب **0.41 – 0.05** ذرة من ايون الحديدك **Fe³⁺** قد حصل لها احلال مع عنصر **Al³⁺** لكل موقعين من المواقع في وحدات الاوكتاهدرا. كما وجد انه يمكن ان يحدث احلال لأيون الحديدوز **Fe²⁺** في وحدات الاوكتاهدرا. والتبضع ذي اللون البني المصفر الموجود على سطوح دقائق معدن الكاؤولينايت من نوع "**Iron – stained Kaolinite**" ولذلك يحوي حوالي **2.46%** من الحديد الا هو خير دليل على حدوث عملية احلال لأيون الحديد. اذ بينت نتائج الدراسات بأن معظم محتوى هذا التبضع هو ايون الحديدك **Fe³⁺** كم وجد ان هناك تواجد لعنصر "**التيتانيوم Ti**" في تركيب معدن الكاؤولينايت والذي بلغت نسبته حوالي **14%** .

(2) السعة التبادلية الكاتيونية – CEC

لقد ظهر ان معدن الكاؤولينايت يحمل شحنات سالبة دائمية على سطوح طبقة التتراهدرا فقط والتي نتجت من احلال الالمنيوم **Al³⁺** محل السليكون **Si⁴⁺** في وحدات التتراهدرا.

وبغيت فهم عملية ظهور الشحنات السالبة على سطوح المعدن وبالتالي زيادة سعته التبادلية حيث اجريت عدة دراسات في هذا المجال وقد رجع السبب الى النقاط التالية :

a. ان سبب ارتفاع السعة التبادلية في بغض الاحيان لمعدن الكاؤولينايت قد يعود الى تواجد المعدن على هيئة معدن متداخل "**Interstratified mineral**" اذ قد يتواجد المعدن متداخلاً مع معادن اخرى مثل السمكتايت، المايكا، حيث كانت معظم الشحنات السالبة الدائمة على سطح المعدن تعزى الى هذا التداخل المعدني، والسبب يعود الى عملية التداخل كانت تهيئة ميكانيكية محلية لعملية الاحلال في الكاؤولينايت نتيجة للشحنات المتبقية في وحدات التتراهدرا والاوكتاهيدرا الموجودة في تركيب المعادن المتداخلة والموروثة من المعدن الام "**Parent mineral**".

b. اما السبب الآخر فقد يعود الى المسافات الداخلية في البلورات للمعدن والتي بدورها تؤثر على معدل حركة الايونات وعلى المساحة السطحية له وبالتالي تؤثر على السعة التبادلية الكلية للمعدن .

(3) ظهور الشحنة الموجبة – Positive charge of Kaolinite

يرجع ظهور الشحنة على سطوح معدن الكاؤولينايت الى مواقع الحواف المتكسرة في المعدن أي ان هذه الحواف تعمل على كسب البروتون H^+ في المحيط الحامضي اذ تعتبر من نوع الشحنات المعتمدة على رقم تفاعل الوسط
PH – dependent charge



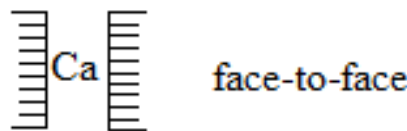
وتكون نقطة التعادل الكهربائي لمعدن الكاؤولينايت "Isoelectric – PH" هي في حدود 4-5 وان ظهور هذه الشحنات الموجبة على حواف المعدن ستؤدي الى تقليل السعة التبادلية للمعدن أي تقليل المواقع السالبة فيه وهناك احتمالية اخرى لظهور الشحنة الموجبة في معدن الكاؤولينايت هو نتيجة الاحلال المتماثل Ti^{+4} بدلاً من Al^{+3} في طبقة الاوكتاهيدرا. أو يمكن ان يكون سببها هو تعرض الالمنيوم في طبقة الاوكتاهيدرا.

(4) ظاهرة الترسيب والانتشار في معدن الكاؤولينايت – Flocculation and Dispersion of Kaolinite

ان عملية الترسيب لدقائق الكاؤولينايت في حالة غياب الاملاح ترجع بالأساس الى الترابط بين الشحنات الموجبة في الحواف مع الشحنات السالبة في السطوح المستوية للمعدن مكونة بارتباط وجه الحافة **Edge to face** .



أما النوع الثاني من هذا الارتباط وهو الذي يدعى وجه الى وجه "face-to-face" والذي يتم عن طريق الاملاح والحاوية على ايونات ثلاثية او ثنائية .



وتعد هذه الظاهرة من العوامل المؤثرة في عملية فصل المعدن واعداده للفحوصات المعدنية (X-ray, DTA, EM etc.) ولتلافي حدوثها أي أجرى عملية اعادة انتشار لدقائق المعدن "Dispersion" فتم عن طريق منع الكاتيونات المتبادلة من الارتباط الى سطوح السالبة للمعدن وهذا المنع يعتمد على شحنة هذه الكاتيونات وزيادة الاذابة. ويعد عنصر الصوديوم من العناصر المهمة في هذا المجال وذلك لما له من شحنة احادية وقلم مائي كبير يحيط به .

لكن يلاحظ ان الشحنة السالبة المنخفضة لمعدن الكاؤولينايت تجعل من الصعوبة اجراء عملية الانتشار فعلية وجود الشحنات الموجبة على الحواف المتكسرة والايونات المتبادلة تعمل على زيادة عملية الترابط وبالتالي ميلان المعدن الى الترسيب. ولأجل زيادة عملية التفريق للمعدن يستعمل عادة محلول NaOH مع زيادة PH الوسط الامر الذي يؤدي الى زيادة الشحنات السالبة السطحية عند الحواف المتكسرة حيث تتم اعلى زيادة عند درجة تفاعل (8.2-10.9 PH) كذلك تؤدي هذه العملية الى تقليل اللزوجة الظاهرية للتحليل والتي تصل مستواها الادنى عند (PH 10.5) ولا ينصح استعمال محلول Na_2CO_3 وينصح ايضاً عدم زيادة رقم تفاعل الوسط (PH) خوفاً من حدوث عملية تحطيم لطبقات المعدن .

الظواهر الفيزيائية لمعدن الكاؤولينايت – Physical properties of Kaolinite

تتراوح المساحة السطحية لمعدن الكاؤولينايت ($5 - 14.5 \text{ m}^2/\text{g}$) وترجع المساحة السطحية للمعدن بالدرجة الاولى الى سطوح المستوية الخارجية مضاف اليها الحواف. لكن لوحظ في بعض الاحيان بأن عملية تداخل المعدن مع معادن اخرى، وتواجد الفراغات المسامية بين الطبقات الداخلية تلعب دوراً في زيادة المساحة السطحية للمعدن. أما كثافة المعدن فقد تصل الى (2.63 gm/cm^3) ويرجع الانخفاض في كثافة المعدن الى تواجد الفراغات المسامية بين الطبقات الداخلية للمعدن .

طرق تشخيص معدن الكاؤولينايت – Identification of Kaolinite

هناك عدة طرق تستخدم للتعرف على المعادن الطينية والتي تطبق ايضاً للتعرف على معدن الكاؤولينايت والتي أهمها:

❖ الأشعة السينية – X-ray diffraction

يمكن تحديد حيود الاشعة التي تمثل المعدن عند (7.2 A°) للحيود الأول و (3.5 A°) للحيود الثاني، هذا في حالة عدم تواجد معدن الكلورايت في العينة المفحوصة، حيث يعمل الاخير على التأثير في قراءة الحيود الخاص بالمعدن وخصوصاً في الحيود الثاني، اذ يعطي الكلورايت حيوده عند (3.54 A) كذلك حصول تداخل للانعكاس الأول (001) للكاؤولينايت مع الانعكاس الثاني (002) للكلورايت عند (7 A). ولأجل التفريق بين المعدنين ضمن العينة المفحوصة. اذ كانت سابقاً تستند الطرق المستخدمة للتفريق على فكرة تحطيم احد هذين المعدنين والفحص عن الثاني للتأكد من وجوده. اذ كانت هناك طريقتين الاولى بالتسخين الى 550 c لتحطيم الكاؤولينايت والثانية هي اذابة الكلورايت باستخدام الحوامض بينما يقاوم الكاؤولينايت هذه المعاملة. لكن الدراسات الحديثة بينت ان طريقة تحطيم الكاؤولينايت بالتسخين لا يمكن الاعتماد عليها وقد تعود الى استنتاجات خاطئة وذلك للأسباب التالية :

- a. تحطم بعض انواع الكلورايت (الضعيف التبلور) عند درجات الحرارة الواطئة .
- b. غياب الانعكاس الثاني والثالث والرابع للكلورايت عند التسخين .
- c. تواجد بعض انواع الكاؤولينايت التي تقاوم التسخين حتى 600c ولأكثر من ساعة .

كما أظهرت الدراسات ان استخدام الحامض في التمييز بين الكاؤولينايت والكلورايت محدد أيضاً ولأسباب التالية :

- a. هناك بعض أنواع الكاؤولينايت التي تذوب في الحامض (الكاؤولينايت الغني بالحديد) .
- b. هناك بعض انواع الكلورايت تقاوم هذه .



TIKRIT UNIVERSITY - IRAQ

100

كلية الزراعة

College of Agriculture