

מינרלי חרסיות - המחסן של העולם*

דליה עובדיהו**

"מה רבו מעשיך, ה' - כולם בחכמה עשית" (תהילים ק"ד כד')
"הוא [בן עזאי] היה אומר:
אל תהי בז לכל אדם, ואל תהי מפליג לכל דבר,
שאיין לך אדם שאיין לו שעה ואיין לך דבר שאיין לו מקום".
פרקי אבות פרק ד' משנה ג',

הגאולוגים כינו בשם "חרסית" את מקטע הקרקע המכיל חלקיקים דקי גרגר שקוטרם עד- $2\mu\text{m}$, כולל תרכובות גבישיות ותרכובות אמורפיות וביניהן גם מינרלי חרסית. מינרלים הם חומרים טבעיים מוצקים, אי-אורגניים, הומוגניים ובעלי מערך אטומי מסודר. בהתערבות פעילותן של תמיסות מימיות התרחשה גם בליה כימית והתקבלו מינרלי החרסית. מינרלי חרסית מורכבים מסיליקאטים של אלומיניום ומגנזיום, ובגלל הבליה הכימית נמצאים בהם גם יסודות קורט נוספים. מינרלי החרסית משמשים בתעשייה הקראמית, בקידוחי מים ונפט, בבניין ובייצור נייר. יש להם חשיבות בחקלאות שכן הם מרכיב משמעותי בקרקע, כמותם ומהותם קובעים במידה רבה את איכות הקרקע, הם משמשים קטליזטורים בתהליכים אורגניים רבים. בשל יכולת הספיחה שלהם הם משמשים לניקוי בדים, לסילוק מרכיבים המקלקלים את טעמם של מי שתייה, שמנים, יינות ומשקאות. מינרלי החרסית משמשים גם כחומרי מילוי וגלציה בתעשיות הפלסטיק, הצבעים, הגומי, התרופות, הקוסמטיקה (קרמים ומשחות), קוטלי חרקים, חומרי הדברה, דבק וחומרי הסיכה. כל כך הרבה שימושים יש ל"יבשת", ואילו אנחנו איננו מתייחסים בכבוד הראוי לחול שרגלינו דורכות עליו. תרכובות אלו שייכות לקבוצה הנקראת "פילוסיליקאטים", להן מבנה שכבות שהוא אחד המבנים המעניינים ביותר

השמירה על איכות הסביבה ובכלל זה השמירה על ניקיון מקורות המים, חיונית לאיכות חיינו. בעולמנו המתועש מפעלים רבים מספור פולטים חומרים אורגניים אל מערכות הביוב ומזהמים בסופו של דבר את האדמה, הנחלים, הימים ומי התהום. לטיהור השפכים יש צורך בסננים לסילוק החומרים האורגניים. סננים טובים זולים מצויים לנו בשפע בטבע בצורת חרסיות. מינרלי החרסית נמצאים בקרקעות ויכולים לספוח את המולקולות האורגניות שבמי השפכים.

מאחר שהיה זה עידן הגילוי המפחיד על הקישון המזוהם ועל המחלות שנגרמו לצוללים בו, חשבתי שיהיה מעניין ויעיל לחפש דרך לנצל את החרסיות הזולות לטיהור מי שפכים וספיגת הכימיקלים המופרשים ממפעלי תעשייה.

נושא המחקר: ספיחה של חומרים אורגניים על ידי מינרלי חרסית תופחים

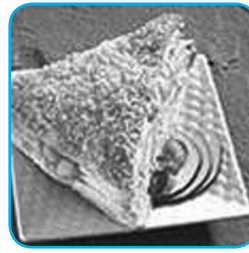
מנין צצו החרסיות? אחרי שביום הראשון לבריאת העולם התרחש המפץ הגדול (ויאמר אלוהים יהי אור ויהי אור, בראשית א' ג') ונברא העולם, ביום השלישי הוא ברא את היבשת. ובהמשך הוא יצר את רעידות האדמה, ההוריקנים והטורנדו, התפרצויות וולקניות, שטפונות ורוחות. כל אלה גרמו לבליה פיסיקלית של האדמה שהשפיעה על גודל החלקיקים ומרקם הקרקע.

* מאמר זה הוא חלק מעבודת מחקר לקראת תואר דוקטור בהנחיית פרופ' שמואל יריב מהמחלקה לכימיה אנאורגנית, האוניברסיטה העברית בירושלים, ופרופ' נעם להב מהפקולטה לחקלאות (של האוניברסיטה העברית) ברחובות.

** ד"ר דליה עובדיהו, מורה לכימיה ומרכזת בתיכון "הראל" מבשרת ציון.



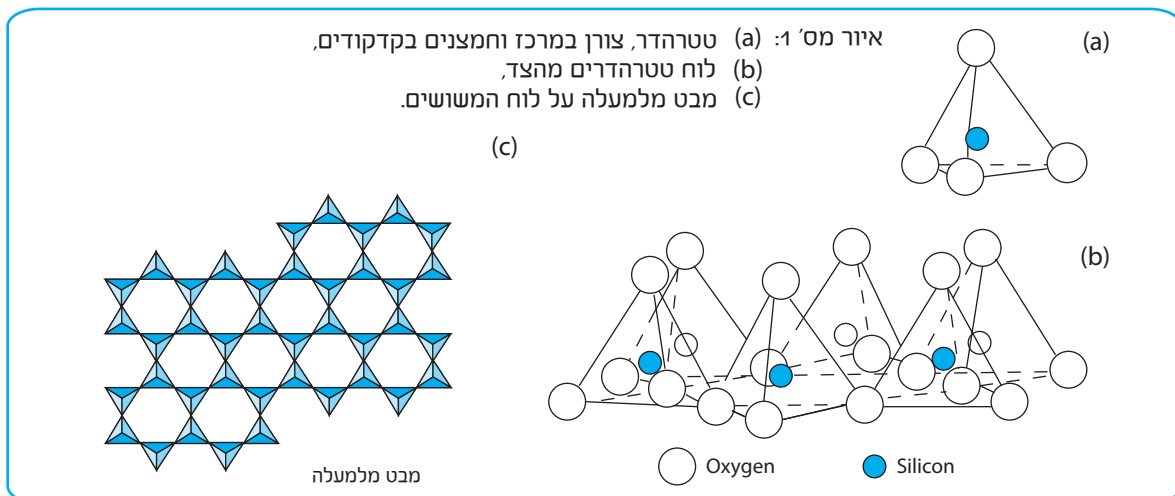
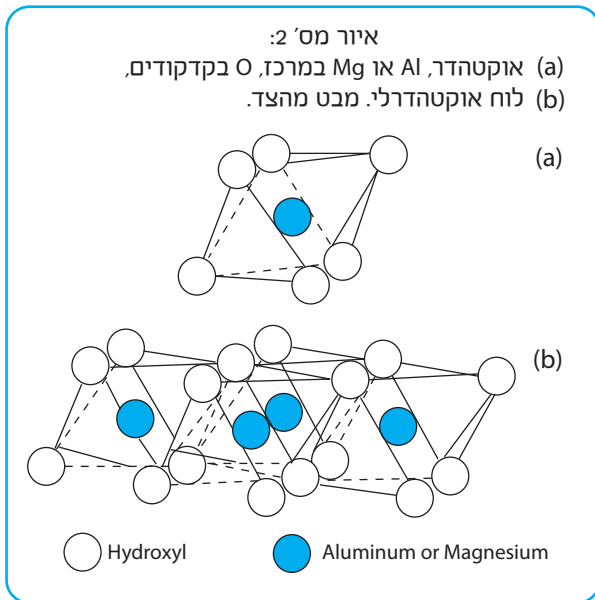
לוח אוקטהדרים הוא צירוף דו-ממדי של אוקטהדרים. שלושה מהחמצנים של כל אוקטהדר (יוצרים משולש) מהווים את הדופן התחתונה, ושלושת האחרים מהווים את הדופן העליונה שלו. הלוח מתקבל כשכל האוקטהדרים מונחים במישור אחד על אחת מהדפנות שלהם. מתקבלים שני מישורים מקבילים של חמצנים, שחלקם קיימים כהידרוקסילים, וביניהם מישור של אטומי המתכת, אלומיניום או מגנזיום. לוח זה נקרא לוח O (איור 2).



בטבע ושימושים לו רבים (פילו ביונית פירושו עלה או יריעה, מכאן שמו של בצק הפילו). כל שכבה מורכבת משני סוגים של יחידות מבנה, לוחות טטרהדרליים ולוחות אוקטהדרליים. יחידת המבנה

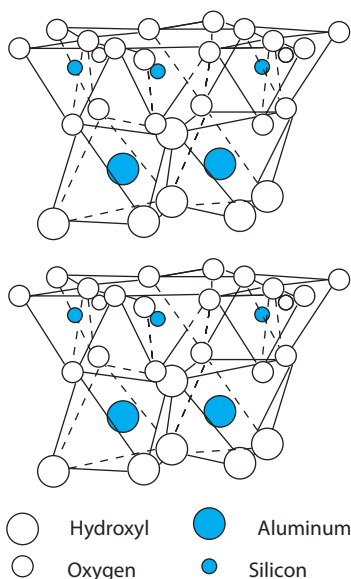
בלוח הטטרהדראלי היא טטרהדר שבמרכזו נמצא אטום Si ובקדקודים נמצאים חמצנים במבנה אטומרי ענק. פולימריזציה של הטטרהדרים יוצרת שכבה ובה שלושה מתוך ארבעת אטומי החמצן נמצאים במישור השכבה, מתחברים לאטומי חמצן של הטטרהדרונים האחרים באותה שכבה ויוצרים רשת של משושים שנקראת "מישור החמצנים". הצורנים מעליהם מסודרים אף הם בצורת משושים שקוטרם גדול יותר ב"מישור הצורנים". אטום החמצן הרביעי המהווה את הקדקוד הרביעי של הטטרהדרון, זה שנקשר עם הלוח שמעליו, נמצא בדיוק מעל אטום הצורן, וכל אטומי החמצן "מצביעים" לאותו כיוון ומקבלים מישור חמצנים נוסף. בשל הקשר O-Si הקוטבי, מישור החמצנים הוא שלילי, ומישור הצורנים חיובי.

לוח זה נקרא לוח T (איור 1).



במרבית מינרלי החרסית לוחות הטרהדרים והאוקטהדרים אינם מתקיימים באופן עצמאי אלא מתחברים זה לזה במקביל. שכבה אחת של מינרל חרסיתי יכולה להיות צירוף של לוח טרהדרים ולוח אוקטהדרים מקבילים – מינרלי TO (איור 4), או צירוף של לוח טרהדרים, לוח אוקטהדרים ולוח טרהדרים מקבילים – מינרלי TOT (איור 5).

איור מס' 4: תרשים שכבות מסוג TO (1:1)

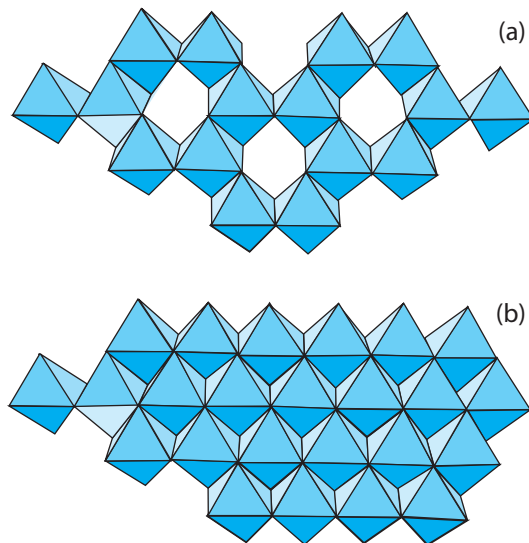


החיבור בין הלוחות נעשה באמצעות אטומי החמצן המשותפים לשתי יחידות המבנה. החמצן המשותף הוא מחד גיסא קדקוד הטרהדר, ומאידך, הוא אחד החמצנים שבדופן האוקטהדר. לא כל החמצנים במישור החמצנים שנוצר מקדקודי האוקטהדרים הם רוויים, ולפיצוי הם יוצרים קשרים עם קטיוני מימן, לכן המישור המשותף ללוח הטרהדרלי וללוח האוקטהדרלי נקרא מישור חמצנים והידרוקסילים (O, OH plane). המישור שבקצה הלוח האוקטהדרלי נקרא מישור הידרוקסילים (hydroxyl plane). עקב הדיפול החשמלי של הקשר H-O, המטען החשמלי של מישור ההידרוקסילים הוא חיובי. קיומם של מינרלי חרסית השונים זה מזה בתכונותיהם, נובע מכך שבתוך השכבות של החרסיות ייתכנו

לעומת לוח הטרהדרים שבנוי באריזה לא צפופה, לוח האוקטהדרים בנוי באריזה צפופה המתקבלת בצורה הבאה: במישור החמצנים וההידרוקסילים התחתון כל חמצן מוקף משושה של שישה חמצנים, כלומר, אטום החמצן זה הוא קדקוד משותף ל-6 משולשים. מרכזו של כל משולש הוא "גומה", וכך יש סביב אטום החמצן שש גומות. שלוש מהן מתמלאות בקטיון המתכתי הקטן, אלומיניום או מגנזיום (במישור שמעל), ושלוש הנותרות מתמלאות באטומי חמצן גדולים. אטומי המתכת יוצרים את "מישור האלומיניום" או "מישור המגנזיום" שהוא מישור הקטיונים, ומעליהן יוצרים אטומי החמצן את מישור החמצנים וההידרוקסילים העליון. באשר למישור הקטיונים, במקרה של מגנזיום שמספר החמצון שלו 2, כל שלוש הגומות מתמלאות באטומים; במקרה של אלומיניום שמספר החמצון שלו 3, רק 2/3 מהגומות מתמלאות באטומים. בהתאם לכך, מינרלים עם מגנזיום נקראים "טרי-אוקטהדרליים" ואלה עם אלומיניום נקראים "די-אוקטהדרליים". **למבנה זה חשיבות מכרעת בקביעת אופי החרסית** (איור 3).

איור מס' 3:

- (a) אריזה דיאוקטהדראלית,
(b) אריזה טריאוקטהדראלית.



גם מולקולות מים ומולקולות קוטביות אחרות הנגררות וחודרות למרחב הבין-שכבתי (זהו תהליך ספיחה). כתוצאה מכך המרחק הבין שכבתי גדל, והחרסית תופחת. כושר התפיחה תלוי בקטיונים שבין השכבות, בחוזק היוני של התמיסות המקיפות קטיונים אלה ובפקטורים נוספים.

ההבדלים בין מינרלי החרסית והשוני בין התכונות הכימיות והפיזיקאליות שלהן נובעים מהאפשרויות השונות של קומבינציות בין לוחות ה-T וה-O. בגביש החרסית השכבות מקבילות זו לזו, וכך מתקבל מבנה גביש שכבתי.

השכבות יכולות להיות קשורות זו לזו בקשרים האלה:

(1) בקשרי ואן-דר-ואלס בין שכבות מקבילות, שטח המגע בין השכבות ביחס למסה של החומר הוא גדול (איור 6).

(2) קשרים אלקטרוסטטיים בין הדיפול החיובי על מישור ההידרוקסילים בשכבה אחת והדיפול השלילי על מישור החמצנים של שכבה מקבילה.

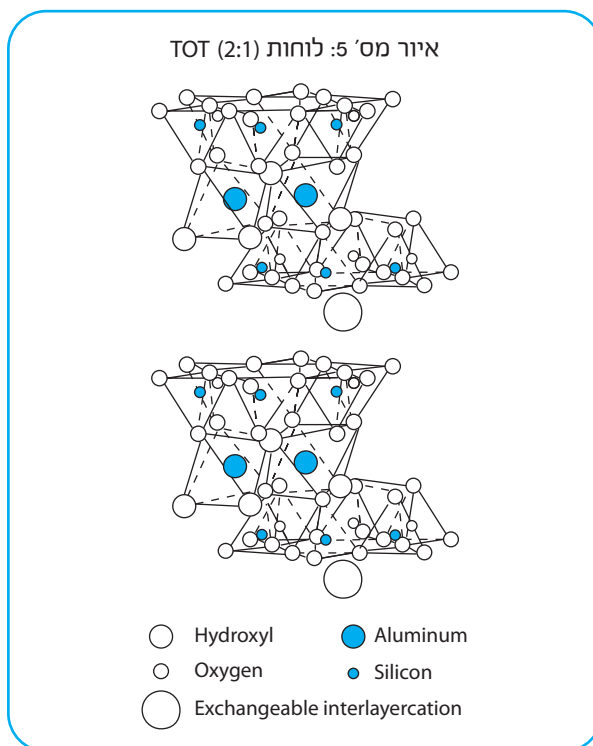
(3) קשרים אלקטרוסטטיים בין המטען השלילי של השכבות ובין הקטיונים החיוביים הנמצאים בין השכבות.

(4) קשרי מימן בין מימנים של מישור ההידרוקסילים הפנימי של שכבה אחת ובין החמצנים שבמישור החמצנים הפנימי של השכבה המקבילה.

המרחב הבין שכבתי שהוא בעל פעילות כימית, יכול לשמש מחסן ענק להרבה חומרים שרוצים להיפטר מהם או לאגור אותם. כדי לשפר את כושר הספיחה של מינרלי החרסית ולבחור את החרסית המתאימה ואת התנאים האופטימליים לכל תהליך ולכל חומר, חשוב להכיר את מנגנוני האינטראקציה בין החומר האורגני ובין החרסית.

מהלך העבודה

בשלב ראשון ניסיתי לחפש דרכים להגדיל את שטח הפנים של החרסית וזאת בדרך של הפרדה בין השכבות.

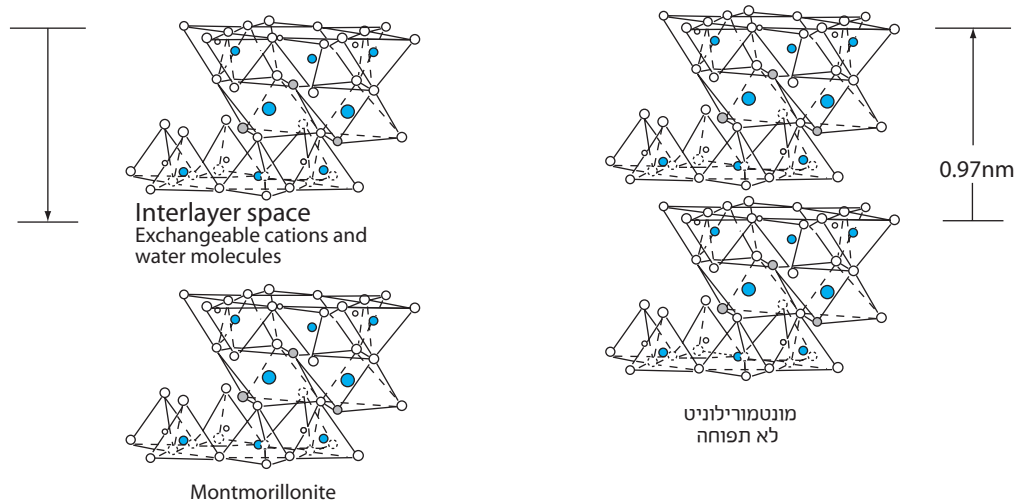


חילופים איזומורפיים (בערך בעלי אותו רדיוס) של אטומי האלומיניום, המגנזיום והצורן באטומים אחרים. לדוגמה, כמה מאטומי הצורן בעלי דרגת חמצון +4 שבלוח הטרהדרלי יכולים להתחלף באטומים בעלי דרגת חמצון +3, והלוח נטען במטען שלילי. חילופים של כמה מאטומי האלומיניום בדרגת חמצון +3 שבלוח הדי-אוקטהדרלי באטומים בדרגת חמצון +2 או +1 תורמים ליצירת מטען שלילי באותה שכבה.

כדי לאזן את המטענים החשמליים שנוצרו על שכבת הסיליקאטים, היא סופחת אליה קטיונים שאינם חודרים אל תוך המבנה הסריגי של השכבה, אלא מונחים על פניה או לצדיה וצמודים לסריג הגבישי. קטיונים אלה שאינם חלק מן הסריג, ניתנים להחלפה בקטיונים אחרים ונקראים לכן קטיונים חלופיים. בכמה ממינרלי החרסית היונים החלופיים עשויים לחדור אל תוך המרחב הבין שכבתי. באיור 5 נראה יון חלופי בין השכבות.

הקטיונים החלופיים העיקריים בטבע הם נתרן, אשלגן, מגנזיום וסידן. בשל צפיפות המטען הגבוהה עליהם, כושר ההתמוססות שלהם גדול, והם מושכים אחריהם

איור מס' 6: תרשים סכמטי של חרסיות שונות, אחת לפני ואחת אחרי הספיחה. המרחב הבין שכבתי אחרי התפיחה $>1.2\text{nm}$.



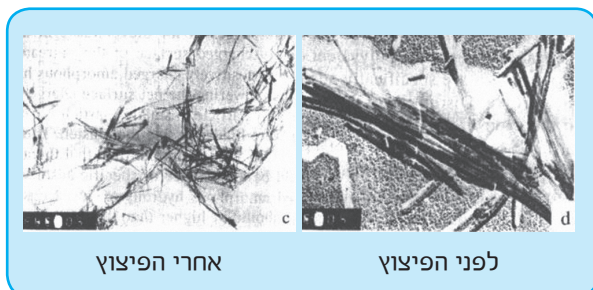
גובה עמוד הנוזל השקוף למעלה אחרי פרקי זמן שונים. (סרגל).

ד. צילמתי את החלקיקים במיקרוסקופ האלקטרוני.

ה. את המוליכות האלקטרופורטית של התרחיף.

ו. תכונות פיזיקליות של החלקיקים (IR, ray-X).

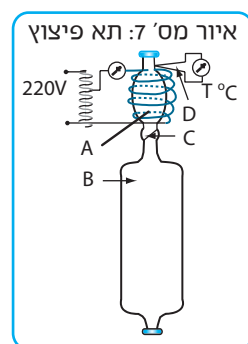
קוטרם של 75% מהגרגרים לפני הפיצוץ היה גדול מ- $2.7\ \mu\text{m}$, אחרי הפיצוץ קוטרם של 98% מהגרגרים היה 500 nm.



מטרת העבודה הייתה למצוא דרכים לטיהור מי שפכים, לסילוק החומרים האורגניים על ידי מינרלי החרסית שהם פילטרים זמינים, זולים, יעילים ושטח הפנים הפנימי שלהם גדול במיוחד: 750-800 גר/מר². החרסיות בנויות מגרגרים קטנים, ולכן שטח הפנים שלהן גדול. הן פעילות כחלקיקים קולואידים בעלי כושר

(אנלוגיה: מורחים בחמאה פרוסת לחם ומכסים בפרוסה השנייה לקבלת סנדוויץ; אם נפריד אותו לשתי פרוסות ונצטרך למרוח את שתי הפרוסות, הרי שספחנו יותר חמאה).

הכנסתי תרחיף של החרסית לתוך תא פיצוץ (איור 7).



חממנו את התרחיף לטמפרטורה גבוהה מאוד בלחץ גבוה מאוד, טמפרטורה גבוהה בהרבה מזו של רתיחת המים שבין השכבות.

בבת אחת פתחתי ושפכתי את החרסית לתוך מים קרים, ואכן הנוזל בין השכבות רתח בבת אחת והדף את השכבות זו מזו.

אלה המדידות שביצעתי:

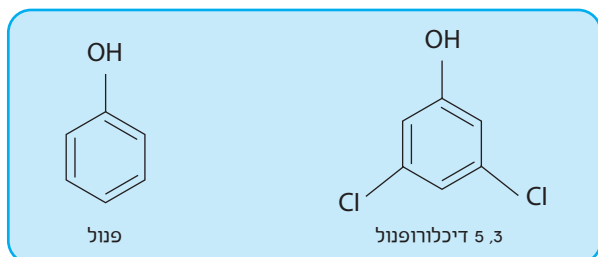
א. את גודל החלקיקים לפני ואחרי הפיצוץ בתמיסות השונות בעזרת Particle Size Analyzer.

ב. את העכירות של התרחיפים שהתקבלו (UV).

ג. את פיזור החלקיקים וקצב השקיעה על ידי קביעת

החומרים שבדקתי את כושר הספיחה שלהם היו כלורופנולים שמהווים מפגע אקולוגי חמור. הם משמשים בהרבה תעשיות ובחומרי הדברה, מתפרקים לאט מאוד, מצטברים על פני הקרקע, מגיעים למי תהום. הם כבר נמצאו גם במי שתייה, במזון ובשתן של בני אדם.

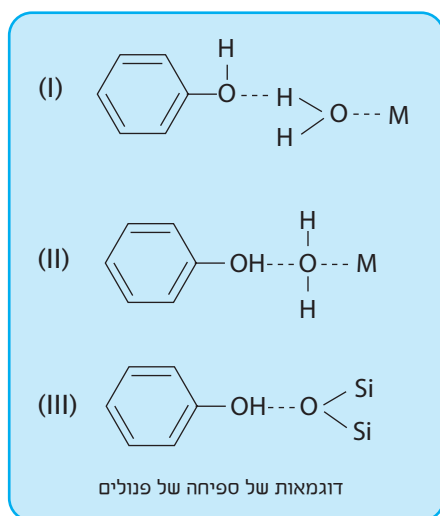
והם מסרטנים!!!!!!



הנגזרות הכלוריות של הפנול, מסריחות ומסרטנות יותר מהפנול עצמו.

יש להם אופי אמפוטרי:

1. הפנול מתנהג כמקבל פרוטון. M הוא הקטיון החלופי.
2. הפנול מתנהג כתורם פרוטון.
3. הפנול קשור לחרסית עצמה, מתרחש בחרסית יבשה.



דוגמה לקשרים שיוצרים החומרים האורגניים עם החרסית: אינטראקציית π - בין החמצנים הסיליקטים לבין הטבעת הארומטית הספוחה במקביל למישור החמצנים. (איור 9)

ספיחה ופיזור ואחריות לתכונות הקולואידיות של קרקעות וסלעי משקע.

על פני שטח החרסית ישנם אתרים חומציים ואתרים בסיסיים שיכולים לספח מולקולות אורגניות ומולקולות מים. החמצנים הסיליקטים מספקים אתרים בסיסיים, היונים החלופיים המהודרטים מספקים אתרים חומציים לפי ברונסטד לאורי, היונים החלופיים הלא מהודרטים מספקים אתרים חומציים לפי לואיס.

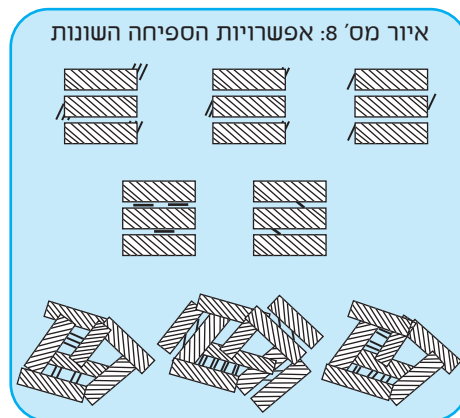
גם מולקולות המים הספוחות לחרסית עשויות להוות אתרי ספיחה למולקולות אורגניות. בשל כך, הספיחה של מולקולות אורגניות יכולה להתבצע הן מתוך תרחיפים בנוזל המתאים והן בשיטה המכנוכימית - החדרה וסיפוח של המולקולות הכימיות בשיטה מכנית.

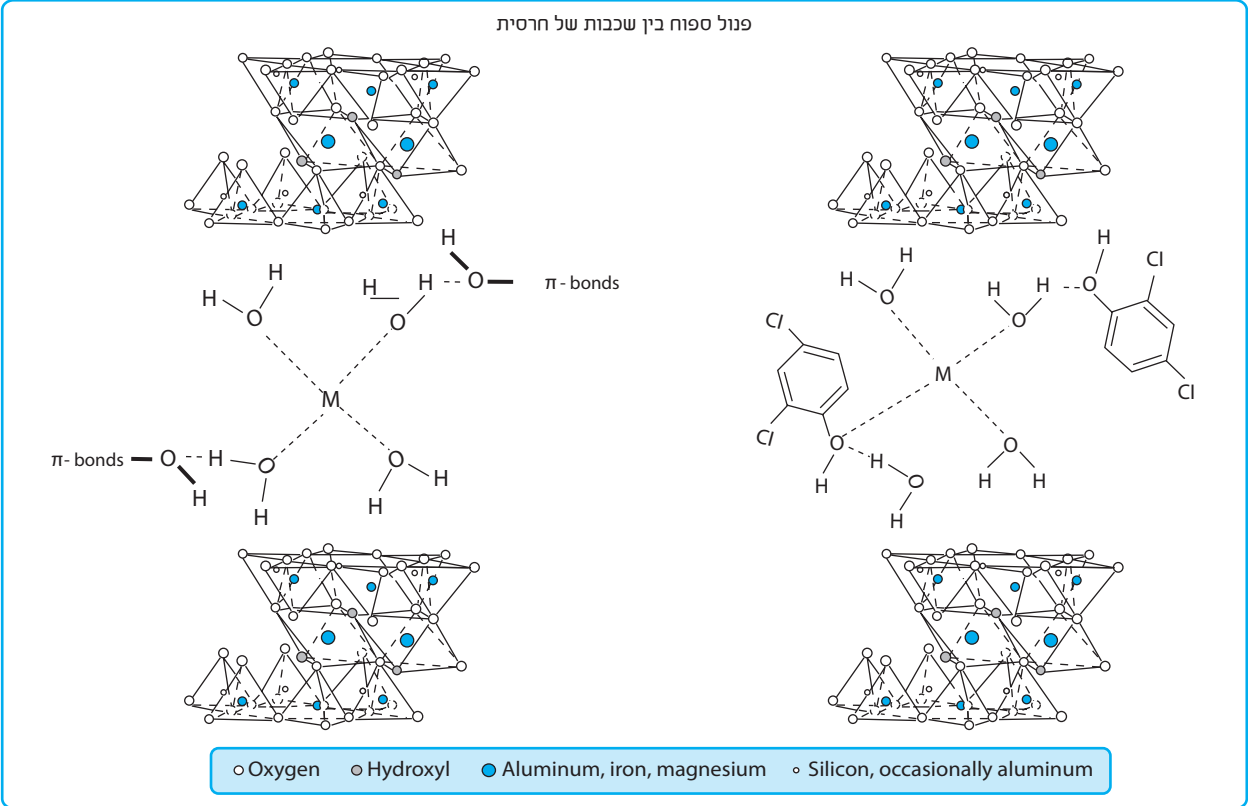
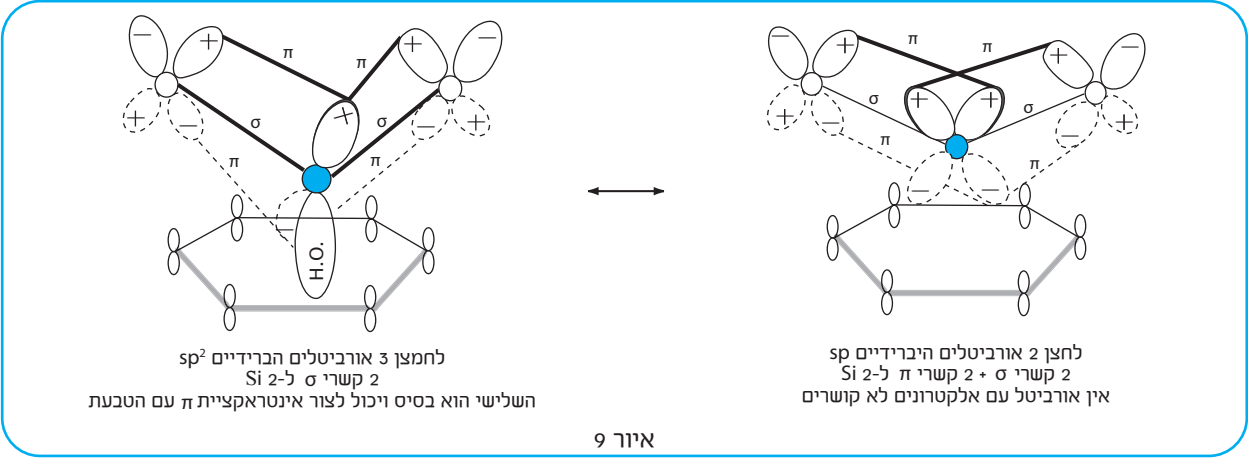
החדרת מולקולות של חומר זר בין שכבות של החומר המארח נקראת אינטרקלציה. הפנולים ונגזרותיהם



שניסיתי לספח לחרסיות, אינם נספחים מתוך תרחיף, ולכן נאלצתי להשתמש בשיטה המכנוכימית, והכלי ששימש אותי מופיע בתמונה.

שיטה פרימיטיבית זו מסבירה איך טיבו החקלאים את הקרקעות בעזרת זבל אורגני ומעדר. מאוחר יותר קיבלתי מכשיר חשמלי מתקדם. הספיחה יכולה להתבצע על פני השטח, בין השכבות ובין החלקיקים (איור 8).





נשאר קבועה בקצב חימום קבוע. בעזרתה בדקנו באיזו טמפרטורה חל שינוי במשקל הדוגמות ומה היה שנוי זה. לפי הטמפרטורה ידענו איזה חומר נספח וכמה.

DSC – שיטה המאפשרת לקבל את האנרגיה הנפלטת או נקלטת במהלך התהליך התרמי.

דיפרקציית (התאבכות) קרני X המאפשרת קביעת

השיטות שבהן בדקתי את מנגוני הספיחה:

ספקטרוסקופיית IR שאפשרה לבדוק אם אכן נספח חומר אורגני בין השכבות.

TG-DTA – מדובר במגוון טכניקות הבודקות תכונה של חומר כפונקציה של זמן או טמפרטורה, במצבים שבהם הטמפרטורה משתנה באופן רציף בקצב מסוים או

אורגניות והתכונות של אורגנו-החרסיות המתקבלות, חשובה להבנת הפוטנציאל הטמון בחרסית לחקלאות וליישומים הנדסיים. בשל כושר הקיבול הגדול שלהן, הקומפלקסים האורגניים והאי-אורגניים של החרסיות הטבעיות, ובשנים האחרונות גם של החרסיות הסינטטיות, משמשים למטרות שונות. הם משמשים כקטליזאטורים בתהליכים אורגאניים הן במעבדות והן בתעשייה. הם משמשים גם כחומר מילוי או דילול של חומרים אורגאניים תעשייתיים. החרסית במקרה זה קובעת את תכונות הזרימה (rheological) של החומר. הכרת מינרלי החרסית ותכונותיהם חשובה מבחינות רבות לתעשייה, משום שבין כל המינרלים שבטבע הם השימושיים ביותר בתעשיות השונות, כגון הקרמיקה, תעשיות הפלסטיק וכו', ומכאן גם חשיבותם הכלכלית.

המבנה התלת-ממדי של הגביש ולראות אם ובכמה גדל המרחב הבין שכבתי וכך להסיק על כמות החומר שנספח.

סיכום

תהליכים רבים, בעיקר תהליכי המסה ותהליכי ספיחה, מתרחשים על גבי שטחי הפנים. מכאן חשיבותם הרבה של מינרלי החרסית בקרקע.

למעשה, כושר הספיחה הוא המרכיב החשוב והדומיננטי ביותר בקביעת התכונות הכימיות והפיזיקליות של הקרקע. כמה ממינרלי החרסית תופחים כשהם נחשפים למים ולנוזלים אחרים, וכשמולקולות הנוזל חודרות לתוך המרחב הבין-שכבתי (כן, כך נוצר הבוץ). בחינת כושרן של החרסיות להגיב עם תרכובות