KİL'2001

10. ULUSAL KİL SEMPOZYUMU

19-22 EYLÜL 2001 KONYA

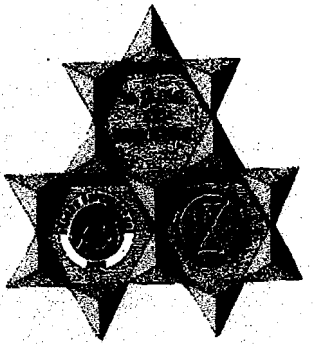
BİLDİRİLER KİTABI

EDİTÖRLER
Muazzez Çelik KARAKAYA
Necati KARAKAYA

2001

KİL'2001

10. ULUSAL KİL SEMPOZYUMU



19-22 Eylül 2001

BİLDİRİLER
(Proceedings)

EDİTÖRLER
Muazzez Çelik KARAKAYA
Necati KARAKAYA

Selçuk Üniversitesi
KONYA

Baskı - Cilt:
BİZİM BÜRO BASIMEVİ
Yayın Dağıtım San. Ve Tic. Ltd Şti.
Selanik Cad., 18/11 Kızılay/ANKARA
Tel: (0312) 435 82 07 - 433 36 36 **Faks:** (0312) 431 88 81

DESTEKLEYEN KURULUŞLAR

- **Selçuk Üniversitesi Rektörlüğü**
- **Kil Bilimleri Türk Milli Komitesi**
- **Kalemaden End. Ham. San. Tic. A.Ş.**
- **Türkiye Jeoloji Mühendisleri Odası**
- **Jeoloji Mühendisleri Odası Konya Şubesi**
- **İnşaat Mühendisleri Odası Konya Şubesi**
- **Konya Çimento A.Ş.**
- **Konya Turizm İl Müdürlüğü**
- **Konya Büyükşehir Belediyesi**
- **Konya Seramik A.Ş.**
- **Termal Şirketler Grubu**
- **Koncam A.Ş.**

ONURSAL BAŞKAN
Prof.Dr. Abdurrahman KUTLU
(Rektör)

Düzenleme Kurulu
Başkan
Muazzez Çelik KARAKAYA
Başkan Yardımcısı
Levent ZOROĞLU
Başkan Yardımcısı
Necati KARAKAYA
Sekreter
Mehmet TAŞER
M.Tahir NALBANTÇILAR
Sayman
Necati KARAKAYA

Üyeler
Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ
H. Hüseyin ÖZAYTEKİN
M. Hilmi ACAR
Nurettin GÜLŞEN
Osman Nuri ÇELİK
Şuayip KÜPELİ
Yunus ÇENGELOĞLU

Kil Bilimleri Milli Komitesi
Asuman G. TÜRKMENOĞLU
Cemil CANGİR
Hüsnü AKSOY
Ş. Ali SAYIN
Yüksel SARIKAYA

BİLİM KURULU
Abidin TEMEL (H.Ü.)
Adnan ÖZDEMİR (S.Ü.)
Adnan ŞEHU (A.Ü.)
Asuman TÜRKMENOĞLU (ODTÜ)
Aydın ARAS (MTA)
Cemil CANGİR (T.Ü.)
Çetin GÜLER (Ege Ü.)
Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ (S.Ü.)
Hayrettin YÜCEL (ODTÜ)
Hüseyin YALÇIN (C.Ü.)
Hüsnü AKSOY (H.Ü.)
İskender IŞIK (D.P.Ü.)
İsmail GİRGİN (MTA)
Koray HAKTANIR (A.Ü.)
Levent ZOROĞLU (S.Ü.)
Mehmet TAŞER (S.Ü.)
Muazzez Çelik KARAKAYA (S.Ü.)
Mustafa YILDIZ (S.Ü.)
M. Hilmi ACAR (S.Ü.)
Nizamettin ARMAĞAN (D.E.Ü.)
Necati KARAKAYA
Osman Nuri ÇELİK (S.Ü.)
Selim KAPUR (Ç.Ü.)
Ş. Ali SAYIN (MTA)
Şuayip KÜPELİ (S.Ü.)
Reşat ULUSAY (H.Ü.)
Yunus ÇENGELOĞLU (S.Ü.)
Yüksel BURDURLU (D.P.Ü.)
Yüksel SARIKAYA (A.Ü.)

ÖNSÖZ

20 yıldan bu yana iki yıllık aralıklarla periyodik olarak yapıla gelen Ulusal Kil Sempozyumlarının 10. su Türk Kil Bilimleri Milli Komitesi ve Selçuk Üniversitesi işbirliğinde 19-22 Eylül 2001 tarihleri arasında Selçuk Üniversitesi Prof. Dr. Halil CİN Konferans Salonlarında yapılmış ve sunulan bildirilerin tam metinleri geleneksel şekilde bir kitap haline getirilmiştir. Kil Sempozyumları çok farklı disiplinlerde (jeoloji, inşaat, fizik, kimya, seramik, ziraat, arkeoloji, v.b.) üniversite ve özel teşebbüslerde araştırma yapan bilim adamlarının bir araya gelerek bulgularını tartışmalarına ve üniversite-sanayii işbirliği ortamının kurulmasına olanak sağlaması açısından da büyük öneme sahiptir. Kil Sempozyumlarına sunulan bildirilerin bilimsel niteliklerinin yüksekliği, bu sempozyumda da çok sayıda bilim adamının sempozyuma ilgi göstermesine sebep olmuştur. Bu bağlamda, kil bilimlerinde ulaşılan ilerlemelerle de paralel olarak, kitapta bilimsel içerikleri yüksek tebliğlerin yer aldığı görülecektir.

Bu kitapta, kil mineralojisi ve jeolojisi, killerin fizikokimyasal özellikleri, killerin kullanım alanları, killerin zenginleştirilmesi, killerin jeoteknik özellikleri, kil ve çevre, arkeoseramik, toprakta kil ve seramik sanayinde kil kullanımı konularında sunulup 10. Ulusal Kil Sempozyumu programında yer alan çok çeşitli disiplinlerdeki araştırmaların tam metinleri basılmıştır. Birinci duyuru sonrası gönderilen genişletilmiş özetler konu ile ilgili hakemlere gönderilmiş ve hakem görüşleri doğrultusunda yazarlardan bildirilerinin tam metinlerini göndermeleri istenmiştir. Katılımcıların gönderdikleri tam metinler, tekrar hakemlerine gönderilerek hakem incelemesinde geçirilmiş içerik ve format yönünde düzeltme sonucu basılabilecekler yazarlarına gönderilip düzeltmeler tamamlandıktan sonra basıma kabul edilmiştir. Yazarlardan gelen makalelerin içeriklerine dokunulmamış, sadece dizgi sırasında bazı şekillerde boyut değişiklikleri yapılmıştır.

Bu sempozyumun başarıya ulaşmasında büyük manevi desteğini gördüğümüz Türk Kil Bilimleri Milli Komitesi'ne, Selçuk Üniversitesi Rektörlüğü'ne, maddi-manevi destek sağlayan kuruluşlara, bilim kurulu ve düzenleme kurulu üyelerine ve tebliğleri ile sempozyumun yapılmasına ve içeriğinin yükselmesine katkı sağlayan tüm katılımcılara en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu sempozyumun killerle ilgili tüm bilim camiasına, kil kullanan ve kile ilgi duyan sektör ve kişilere yararlı olması ve sonraki yıllarda geleneksel olarak yapılacak olan kil sempozyumlarının bilimsel niteliklerinin daha da yükselmesi temennisiyle.

24 Ağustos 2001
Muazzez Çelik KARAKAYA
Düzenleme Kurulu Başkanı

İÇİNDEKİLER

I. Killerin Fizikokimyasal Özellikleri

Bentonit ve Aktivasyon Yöntemleri
K. ÇİNKU, Y. BİLGE 1

Smektitlerin Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi
Y. SARIKAYA, M. ÖNAL, T. ALEMDAROĞLU, İ. BOZDOĞAN 11

Kil Karışımlarının Reolojik Davranışında İyon Değişiminin Etkisi
S. PEKER, E. BUYURA, B. YILDIZ, U. KÖKTÜRK, H. YILMAZ 18

Bir Bentonitin Katyon Değiştirme Kapasitesi İle Şişmesi Arasındaki İlişki
Y. SARIKAYA, M. ÖNAL, T. ALEMDAROĞLU, H. NOYAN 27

Bir Bentonitin Gözenekli Yapısının Asit Aktivasyonu İle Değişimi
M. ÖNAL, Y. SARIKAYA, T. ALEMDAROĞLU, İ. BOZDOĞAN 32

Bir Bentonitin Ağartma Gücünün Gözenekliliğe Bağlılığı
Y. SARIKAYA, M. ÖNAL, T. ALEMDAROĞLU, Y. BİLGE 39

Primidin Molekülünün Bentonitik Killer Tarafından Soğurulması ve Kil Matrisi İle Etkileşmesinin FT-IR Soğurma ve FTIR-ATR Spektroskopileri İle İncelenmesi
S. AKYÜZ, T. AKYÜZ 46

Neodmiyum Nadir Toprak Elementinin Çankırı Bentoniti Tarafından Soğurulmasının EDXRF Yötemi İle İncelenmesi
T. AKYÜZ, S. AKYÜZ 50

Sudaki Ni (II) nin Kırmızı Çamur Kullanılarak Uzaklaştırılması
E. KIR, A. TOR, Y. ÇENGELOĞLU 55

Polietileniminin Bentonit Killeri Üzerindeki Adsorpsiyonu
N. ÖZTEKİN, F.B.E. BERKER 60

Smektitlerin Termal Bozunma Kinetiği
Y. SARIKAYA, M. ÖNAL, T. ALEMDAROĞLU, H. NOYAN 65

Bir Bentonitin Gözenekli Yapısının Termal İşlem İle Değişimi
M. ÖNAL, Y. SARIKAYA, T. ALEMDAROĞLU, İ. BOZDOĞAN 71

Kromalüminyum Tabakalı Kil Üretimi ve Karakterizasyonu
F. TOMUL, S. BALCI 78

Kaolin/Dimetilsülfoksit Ara-Yüzey Etkileşmeleri
B. ÇAĞLAR, A. TABAK, B. AFŞİN 84

Toz Kaolin ve Aluminyum Silikat Liflerinin Karakterizasyonu
Ö. ÇAĞLAR, U. ÜNAL, D. BALKÖSE, U. KÖKTÜRK, S. ÜLKÜ 94

Hidrate Çimento Hamurundan Kalsiyumun Çözünme Kinetiği
M. AK, H. ÇETİŞLİ 104

Dimetilamonyum-Montmorillonit Kompleksinin X-Işını Kırınım Yöntemiyle İncelenmesi.
M. TAŞER, H. KÜÇÜKÇELEBİ, N. ARMAĞAN, Ç. GÜLER 112

Sepiyolitin Su Bazlı Sistemlerde Vizkozite Davranışı
U. MART, H.YÜZER, E. SABAH, M.S. ÇELİK 121

Kahverengi Sepiyolitin Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} İçerikli Atık Sulardaki Elektrokinetik Özellikleri
M. KARA, H. YÜZER, M.S. ÇELİK 129

Atık Sulardaki Co^{2+} İyonlarının Giderilmesinde Aktive Edilmiş Kahverengi Sepiyolitin Etkisi
H. YÜZER, M. KARA, M.S. ÇELİK 135

Sulardaki Kadmiyum Kirliliğinin Doldulu Kolonlarda Sepiolit ve Diatomit Üzerine Adsorbsiyon Yoluyla Giderilmesi
H. KOÇYİĞİT, A. MURATHAN, A. BİÇER 144

Değişik Ağır Metal İçerikli Atıkların Depolanmasında Zeolit Kullanımı
Y. GÜNEY, H. KOYUNCU, A. TUNCAN 151

Bigadiç (Balıkesir) Yöresi Doğal Zeolit ve Modifiye Formlarının N_2 Adsorbsiyonu
S. DİKMEN, E. YÖRÜKOĞULLARI 159

Katyonik Yüzey Aktif Maddelerinin Doğal ve Aktive Edilmiş Kliniptilolitlere Adsorbsiyonu
B. ERSOY, O. ÖZDEMİR, M.S. ÇELİK 167

Katı Atık Depolama Sahalarında Geçirimsiz Tabaka Olarak Kil Bariyer Kullanılması ve İstanbul Depolama Sahalarındaki Uygulamalar
B.İ. GONCAOĞLU, Ş. YILDIZ, Ö. APAYDIN 176

İşlem Görmüş Bentonitlerin Karakterizasyonu
N. YILDIZ, A. ÇALIMLI 186

Ca Bentonitte N-N' Bisallimalonamid/Akrilamid İle Etkileşimi
S. KARAOĞLAN 195

Bentonit-Su Sistemleri İle İyonik Yüzey Aktiflerinin Etkileşimi
T. YALÇIN, Ş. İŞÇİ, C.H. ÜNLÜ, O. ATICI, N. GÜNGÖR 201

Bentonit Süspansiyonlarının Kolloidal ve Reolojik Özelliklerinin Anyonik Bir Yüzey Aktif İle Değişimi
T. YALÇIN, A. ALEMDAR, Ö.I. ECE, N. GÜNGÖR 207

II. Killerin Jeolojisi ve Mineralojisi

NeojenYaşlı Karapınar Formasyonunun (Konya Doğusu) Mineraloji ve Jeokimyası
N. KARAKAYA, M.Ç. KARAKAYA, A. TEMEL, Ş. KÜPELİ 213

Fatsa (ORDU) Güneyindeki Çaltumar ve Hoylu Bentonit Oluşumlarının Kristobalit Yapısındaki Düzenlilik Açısından Karşılaştırılması
B. UZ, F. ESENLİ, Ş. ÖZDAMAR 221

Menemen (İzmir) Seramik Hammaddeleri, Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri
M. ÇOLAK, G. AKSU 228

Sorkun Yaylası (Ankara-Güdül) Hidrotermal Kaolen Oluşumları
Ş. A. SAYIN 235

Zomguldak Kömür Havzası Kömür Çevre Kayaçlarındaki Kil Minerallerinin Dağılımı
M. PEHLEVAN, İ. BUZKAN, O. PULAT 243

Muğla Yöresi Bazı Kömür Yataklarındaki Kil-Karbonat Kayaçlarının Özellikleri ve Çimento Sanayiinde Değerlendirilebilirliği
N. KARAKAYA, M.Ç. KARAKAYA, H. YALÇIN 252

Volkaniklerde Oluşan Fay Killerinin Mineralojik Özelliklerinin ve Kökeni, Gerede (Bolu)
A.G. TÜRKMENOĞLU, H. SARIKAYA, İ.YILMAZER 259

Başören (Kütahya) Bentonit Yataklarının Mineralojisi ve Teknolojik Özellikleri
A. YILDIZ, M. KUŞÇU 269

Çayırlık Tepe Perlitinin (Başören-Kütahya) Bentonite Alterasyonu Sırasında Majör, Eser ve Nadir Toprak Elementlerinin Mobilizasyonu
F. ÇOBAN 282

Eymir (Balıkkesir) Demir Yatağı Killerinin Mineralojisi
A. BAYKAL, A. GÜMÜŞ, N. KARAOĞLU 305

Sivas Havzası (Güney Kesimi) Talk Oluşumlarının Mineralojisi Ve Kökeni
H. YALÇIN, Ö. BOZKAYA 314

Doğanhisar (KB Konya) Yöresi Neojen–Kuvaterner Killerinin Mineralojisi ve Jeokimyası
N. KARAKAYA, M.Ç. KARAKAYA, A. TEMEL 327

Bentonitler İçinde Silika Polimorflarının Araştırılması
Y. SARIKAYA, M. ÖNAL, T. ALEMDAROĞLU, N. ÇALIŞKAN, H. NOYAN, E. DEMİR, S. KARAMAN 334

III. Killerin Jeoteknik Özellikleri

Killerin Mühendislik Jeolojisindeki Önemi ve Yarattığı Sorunlar
İ. YILMAZER 341

Killerde Ön Konsolidasyon Basıncını Belirleme Yöntemlerinin Karşılaştırılması
Ö. TAN, G. KARAGÖZ 347

Killerin Sıkışma Karakteristiklerinin Belirlenmesinde Konsolidasyon ve Arazi Penetrasyon Deneyleri
S.N. KESKİN, Ö.ÇİMEN, S. UZUNDURUKAN 356

Tekrarlı Yüklemenin, Kireçle Stabilize Edilmiş Bentonit ve Kaolin Killerinde Oluşan Çimento Minerallerine Etkileri
A. KAVAK 363

Sıkıştırılmış-Doygun Olmayan ODTÜ Kampüs Kilinin Hacim Değiştirme Özellikleri
E. ÇOKÇA, Ö. ÇORA 371

Eskişehir Yöresi Killerinin Hacimsel Büzülme Potansiyelinin Ring Büzülme Deneyi İle Belirlenmesi
G.Y. ÜNAL 379

Uşak Kaolininin Geoteknik Ve Dinamik Özellikleri Üzerine Bir Araştırma
H.B. KARA, A.T. ÖZER, Z. KAYA 384

Şiran Yöresi Kilinin Geoteknik Özellikleri
S.B. İKİZLER, M. AYTEKİN 394

Konya II. Organize Sanayii Bölgesi Kilinin Geoteknik Özellikleri
M.H. ACAR, A. DEMİRÖZ, Z. MARAŞLI, A.U. UZER 403

Niğde Yöresi Killerinin Dispersif Özellikleri
F. ÖZBAYOĞLU 410

Sıkıştırılmış Zemin Kaplamalarında Çeşitli Dizayn Kriterlerini Kapsayan Uygun Yoğunluk-Su Muhtevası'nın Belirlenmesinde Yeni Bir Yöntem
M. YILDIZ, Ş. ŞAKİR 420

Lüleburgaz-Babaeski Kilinin Yol Taban Taşıma Değeri (CBR) nin Belirlenmesi
O.N. ÇELİK, A. ŞAHİN 430

Aşırı Plastisiteye Sahip Tuğla Killerinde Volkanik Tüf Katkı İle Plastisitenin Azaltılması
İ. DEMİR, M. ORHAN 436

Hafif Agrega Olarak Genleşmiş Kil ve Pomza Taşının Teknik Özelliklerinin Karşılaştırılması
L. GÜNDÜZ, İ. YILMAZ, A. HÜSEYİN 446

K.K.T.C. Topraklarının Kil Mineralojisi ve Teknolojik Özellikleri
E. AKÇA, F.S. ÜSTÜNDAĞ, U. DİNÇ, N. SAKARYA, S. ŞENOL, H.A. KIZILARSLANOĞLU, B. SAKARYA, S. KAPUR 457

IV. Endüstride Kil

Meden Kanunu Kil-Kaolen Gurubunda ve Sektörde Yarattığı Sorunlar
A.İ. ŞAHİN 466

Kaolinit-İllit-Kuvars Seramik Bünyelerde Ölçülen Yoğunluk, Elastik Modül ve Hesaplanan Gözeneklilik Parametreleri Arasındaki İlişkiler
A. ARAS 469

Angop Kompozisyonlarında Yüksek Demirli Killerin Kullanılabilirliği
M. ÇAVAÇ, F. KARA 475

Çayca Yöresi (Kütahya) Tüflerinin Karaktarizasyonu ve Seramik Endüstrisinde Kullanım Olanakları
İ. IŞIK, V. UZ, Z. ALVER 480

Seyitömer (Kütahya) Kömür Havzası Killerinin Karakterizasyonu ve Duvar Karosu Üretiminde Kullanılabilirliği
R. CEYLANTEKİN, G. YANIK, İ. IŞIK 493

Kırka Boraks İşletmesi DSM Atık Kilinin Çini Hamuru Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması
İ. BENTLİ, M. ÇAKI 502

Çini Bünyede Kurşunlu Sır Yerine Borlu Sır Kullanımının Araştırılması
A. YAMIK, M. ÇINAR, R. YAMAN 512

Atık Kuru Pillerdeki MnO_2'in Bisküvi ve Sır Renklendiricisi Olarak Kullanılabilirliği
K. KÖSEOĞLU, S. DELİCE 518

Düşük Sıcaklıkta Kordierit Üretimi
S. KURUMA, E. ÖZEL, N. AY 524

İstanbul Bölgesi Döküm Kilinin Özellikleri ve Seramik Döküm Çamurunda Kullanılma İmkanlarının Araştırılması
G. SÜMER 532

V. Toprakta Kil, Hayvancılıkta Kil ve Zenginleştirme

Trakya'da Argilasyona Uğrayan Tipik Toprak Profillerindeki Kil İlüviyasyonunun ve Kil Zarlarının Bitki Gelişmesi Üzerindeki İşlevleri
C. CANGİR, S. KAPUR, D. BOYRAZ, E. AKÇA 537

Yumurta Tavuğu Yemlerine Katılan Bentonitin (Excell FS/6) Verim Performansı Üzerine Etkisi
F. İNAL, N. GÜLŞEN, B. COŞKUN, C. ARSLAN 547

Bir Bentonitin (Excell FS/7) Süt İneklerinde Süt Verim Performansı, Bazı Süt ve Rumen Parametreleri İle Sindirilebilirlik Üzerine Etkisi
N. GÜLŞEN, F. İNAL, C. ARSLAN, H.D. UMUCALILAR 555

İstanbul-Şile Bölgesi Kaolenleri Üzerindeki Manyetik Ayırma Çalışmaları
Ş.G. ÖZKAN, B. İPEKOĞLU 563

Kilden Mamul Yapı Elemanlarının Akustik Konfor Parametrelerinin İrdelenmesi
İ. UĞUR, L. GÜNDÜZ 570

The Burial Of The Roman City Of Tarsus, Turkey: Natural Or Human-Induced
E. AKÇA, F. AKÇA, H.A. KIZILARSLAOĞLU, H. ESWARAN, E.A.F. PATRICK, H. ADIBELLİ, L. ZOROĞLU, S. KAPUR 580

Doğal Zeolitlerde Amonyak (NH_3) Adsorbsiyonu
A.Y. ÇELİK, E. YÖRÜKOĞULLARI 590

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BENTONİT VE AKTİVASYON YÖNTEMLERİ

Bentonite And Activation Processes

K. Çinku[1], Y. Bilge[2]

[1] İstanbul Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü 34 850 İstanbul.
e-posta: kenan@istanbul.edu.tr
[2] BENSAN A.Ş., Sadıkoğlu İş Merkezi 1/63 Kadıköy-İstanbul. e-posta: info@bensan.com.tr

ÖZET

Bentonit smektit grubu kil minerallerinden olup, genel kabul bazında %80'den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı bir kristal yapıya sahiptir. Su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda şişmesi ve yüksek plastisiteye sahip olması gibi özellikleri nedeniyle birçok kullanım alanına sahip olan önemli bir kildir. Başlıca sondaj, yağ ağartma, döküm, petrol rafinasyonu, atıkların temizlenmesi, boya katkı maddesi gibi alanlarda kullanılan bentonitler Na-Bentonit, Ca-Bentonit ve karışık Bentonitler olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır. Dünya bentonit rezervinin yaklaşık %20'sine sahip olduğu bilinen ülkemiz, bentonit ticaretinde söz sahibi değildir. Bu çalışmada bentonitlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli rolü olan fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikler irdelenerek farklı kullanım alanlarına yönelik olarak elde edilen ürünlerin üretim prosesleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktivasyon, bentonit, organik kil.

ABSTRACT

Bentonite which is a kind of smectite group clay mineral is almost made up 80% of montmorillonite and contains a criystal lattice with three layers. It is an important clay so that it has a variety of uses because of its coloidal property when it is mixed with water, swelling in water and in some organo environment, and having high plastisity. Bentonites are divided in to three main groups: Na-Bentonite, Ca-Bentonite and Mixed Bentonite (including both Ca and Na) and can be used in industries like drilling, bleaching oil, casting, oil refining, waste water treatment, paint additive material. Although our country has about 20 percent of world bentonite reserves it does not have a significant role on bentonite trade. In this study,the production processes were investigated while physical, chemical and minaralogical properties of which have significant role for determination of use area of bentonites, were also.

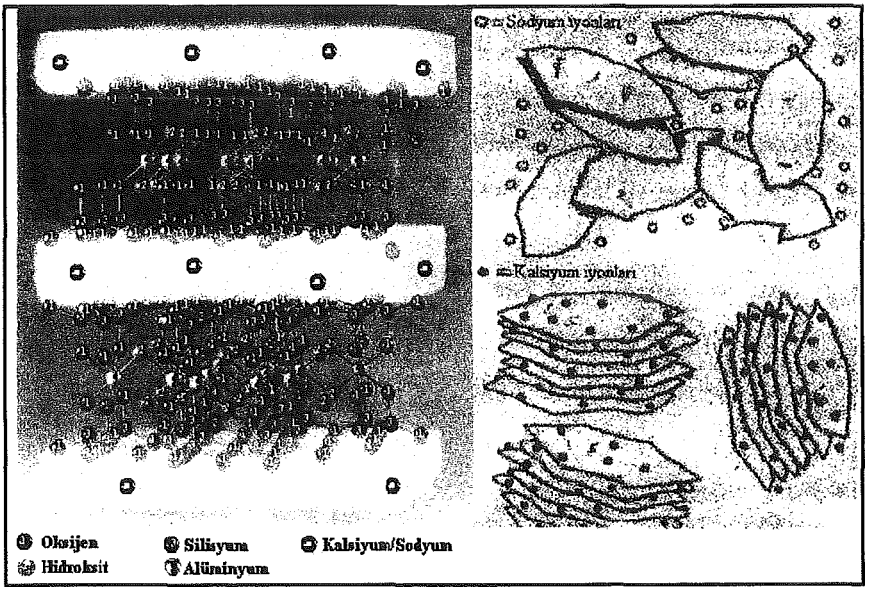
Key words: Activation, bentonite, organo clay

GİRİŞ

Bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup %80'den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı (Tetrahedrel silika-Oktahedral alümina-Tetrahedrel silika) bir kristal yapısına sahip olup şişme özelliğine sahiptir (Şekil 1 ve 2). Volkanik kül veya tüf gibi camsı volkanik malzemenin kimyasal ayrışması ve bozuşması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük oranda kolloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir. Feldspatların asidik ortamda bozuşmasından kaolinit minerali, bazik ortamda bozuşmasından ise bentonitin ana minerali olan montmorillonit oluşmaktadır.

Bentonitler, içerdikleri değişebilir nitelikteki sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre; yüksek şişme özelliğine sahip Sodyum Bentonit, Karışık Bentonit (sodyum ve kalsiyumlu) ve düşük şişme kapasiteli Kalsiyum Bentonit olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır.

Sahip oldukları doğal özelliklerine bağlı olarak yukarıdaki gibi sınıflandırılan bentonitler niteliklerini arttırmak için asit, soda, organik ve inorganik bileşikler gibi katkı maddeleri ile iyon değiştirme reaksiyonlarına sokularak "Katkılı Bentonit" veya "Aktif Bentonit" olarak adlandırılırlar.



Şekil 1. Montmorillonitin Kristal Yapısı Şekil 2. Şişmiş Montmorillonit Tabakalar

Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Spesifik özgül ağırlığı kuru bazda 2.7-2.8 gr/cm^3 arasında değişen bentonitlerin öğütülmüş bulk sıkıştırılmış yığın yoğunlukları 0.8-1.1 gr/cm^3'e kadar inmekte, hafif sarı, bej, yeşilimtrak veya beyaz renkte olabilmektedirler. Bentonitin su içerisine konduğunda şişmesi ve jelleşme göstermesi suyu absorbe etmesinden kaynaklanmakta olup, bentonitler şişen bentonit (Na-bentonit), şişmeyen bentonit (Ca-bentonit), karışık bentonit olarak üçe ayrılmaktadır.

Birim kristal yapıda meydana gelen bazı yeralmalar nedeni ile montmorillonit içerisindeki farklı değerli atomlar yer değiştirmektedir. Tetrahedral katmandaki silisyum alüminyum tarafından yer değiştirilebilir. Yer değiştirme artı yük eksikliğine neden olur ki bu eksiklik birimler arasına girmiş değişebilir iyonlarla giderilmektedir (genellikle Na^+ ve Ca^{+2}).

Birim tabakalar arasındaki bağların zayıf olması nedeni ile tabaka aralarına değişik iyonlar, organik moleküller ve su girerek bentonitlere adsorbsiyon, absorbsiyon özelliği kazandırır (Güngör, 1981; MTA, 1989).

Bentonitin Mineralojisi

Bentonitler, içerisinde bol camsı malzeme bulunan volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal yolla ayrışması sonucu meydana gelirler. Bentonit içerisinde montmorillonit minerali hakim olup camsı malzemenin duraysız oluşu onun hidroliz yoluyla montmorillonite dönüşmesine neden olmaktadır. Dönüşüm aşamaları kalan silis-alüminyum yapısının ayrışması, yapının montmorillonit minerali halinde yeniden oluşması, katyonca zengin eriyiklerin gözeneklerde zeolit oluşturması, ve fazla silisin atılması yada çökeltilmesidir.

Bentoniti oluşturan montmorillonit iki tetrahedral tabaka arasında yer alan oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Si-O tetrahedral yaprağında oksijen atomları aralarında bir silis atomu bulunan düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir. Her tetrahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılır. Dördüncü oksijen atomu aşağıya ve yukarıya doğru yönelmiştir. Bir yapraktaki tetrahedrallerin tabanları aynı yöne yönelmiştir. Tetrahedraller üstten bakıldığında, heksagonal bir ağ oluşturacak şekilde birbirine bağlanmışlardır. Al-O-OH (gibsit) oktahedral yapraklarında, Al merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlünün köşelerinde oksijen atomları veya OH grupları vardır.

Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Aralarında su molekülü ve yapılarında pozitif yük noksanlığını karşılayan değişebilen katyonlar bulunur. Su ve organik maddeler bu birim tabakalar arasına girerek yapının C-ekseni yönünde genişlemesine neden olur.

Montmorillonit'in kristal yapısına (Şekil 1.) göre smektit grubundaki killerin teorik formülü; $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4].nH_2O$ şeklindedir. Jeolojik zaman içerisinde smektit grubu killerin yapısında bulunan Si ve Al iyonları diğer iyonlarla yer değiştirirler. Tetrahedral yapraktaki Si yerine Al ve oktahedral yapraktaki Al yerine Mg, Fe, Zn veya Li iyonarı gelebilir. İyon değişimleri yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır ki bu pozitif yük noksanlığı birim tabakalar arasına alkali veya toprak alkali iyonların girmesi ile giderilmektedir.

Negatif yüklü durumda olan bentonitik kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorblarlar. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları; H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+, Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirler. Bentoniti oluşturan montmorillonit minerali katyon değiştirme işlemlerine en elverişli kil minerali olması nedeni ile bir çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Bentonit başlıca; sondaj sıvısı, sıvı yağların ağartılması, döküm kumu bağlayıcısı, şarap ve meyve sularının berraklaştırılması, ilaç-kağıt-lastik sanayilerinde dolgu, petrol rafinasyonu, atık suların temizlenmesi, boyada reolojik katkı, nükleer atıkların depolanması gibi alanlarda kullanılmaktadır.

BENTONİTİN AKTİVASYONU

Bentonit oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olup bu durum bentonitin kullanım amacına uygun olarak bazı teknolojik işlemlere tabi tutulmasından kaynaklanmaktadır. Yeryüzünde kaliteli doğal bentonit yataklarının giderek azalması, düşük kaliteli bentonitlerin değerlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Alkali Aktivasyon

Kalsiyum ve diğer toprak alkali bentonit grubu içerisinde yer alan, şişme oranı yüksek sodyum-bentonit üretimi alkali aktivasyon adı verilen ve iyon değiştirme esasına dayanan işlem ile gerçekleştirilir. Aktivasyon işleminde alkali olarak soda (Na_2CO_3) veya hafif soda ($NaHCO_3$) kullanılmakta olup bu işlem genel olarak yüzey alanı yüksek, kalsiyumlu bentonit ve karışık (mix-aratip) bentonitlere uygulanmaktadır.

Aktivasyon işleminde kullanılacak olan alkali ($NaHCO_3$ veya Na_2CO_3) seçimi aktive edilmek istenen bentonitin özelliklerine bağlı olarak yapılmaktadır. Bu amaçla her iki alkalinin ayrı ayrı kullanılmasıyla elde edilen aktive edilmiş ürünler saf su ile %7'lik süspansiyon haline getirilir ve bu süspansiyonların viskozite, pH, jel dayanım ve API 13A standardına göre filtre testi değerleri belirlenir ve elde edilen veriler yardımıyla alkali seçimi yapılır.

Aktivasyon amacıyla $NaHCO_3$/ Na_2CO_3'ın sodyum bentonite ilavesi flokülosyona neden olduğundan süspansiyonun görünür viskozitesi azalmaktadır. Kalsiyumlu ve karışık tip bentonitlerde ise $NaHCO_3$/Na_2CO_3'ın ilavesi, Na^+ iyonları ile Ca^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda oluşan bentoniti sodyumlu hale getirip kil taneciklerinin deflokülasyonuna neden olmakta, dolayısıyla kil-su süspansiyonunun viskozitesi artmaktadır.
Aktivasyon işlemi genel olarak ocaktan çıkarılan ham bentonite, toz soda veya soda solüsyonu karıştırılarak yapılmaktadır. İyon değişimi esasına dayanan işlem sırasında oluşan aktifleştirme reaksiyonu;

$$Ca^{2+} \text{ - Bentonit} + NaHCO_3 \text{ veya } Na_2CO_3 \rightarrow \begin{matrix} Na^+ \\ Na^+ \end{matrix} \text{ - Bentonit} + CaCO_3\downarrow$$

şeklinde ifade edilebilir. aktifleştirme reaksiyonu sadece tek yönlü olarak oluşturulduğu için Na-bentonit sonradan Ca-Bentonit formuna dönmez ve oluşan $CaCO_3$ ta suda çözünmez.

Bazı Ca-Bentonitler soda aktivasyonundan birkaç saniye sonra, yüksek tiksotropisi olan bir jel oluşturduğu halde, bazıları da iyon değişiminin çok yavaş olması nedeniyle hiç değişiklik göstermeyebilmektedir. İyon değişiminin yavaş olduğu durumlarda karışımın ısıtılması, kurutulması, karıştırılması iyon değişimini hızlandırabilir. Soda ile aktivasyon kısaca; kurutulan bentonitin boyut küçültme işlemi sonrası %2-5.5 oranında $NaHCO_3/Na_2CO_3$'ın ilave edilmesi, nemin %35-45 seviyelerinde olmasının sağlanması ve karıştırılarak sıkıştırılması şeklinde özetlenebilir. Bu işlemler sonrasında aktive bentonit 150 °C'den daha düşük bir ısıda kurutularak öğütülür (-80 mikron) ve kullanıma hazır hale gelir.

Karboksi Metil Selüloz (CMC) ile Aktivasyon

Sondaj çamurlarının filtre kaybını azaltmak amacıyla düşük viskoziteli sodyum karboksi metil selüloz kullanılır. Aktivasyon işleminin esası soda ile aktivasyonla benzer özellikleri taşımaktadır. Aktivasyon işleminde kullanılan sodyum karboksi metil selülozun bünyesindeki Na^+ iyonları ile Ca-Bentonitin yapısındaki Ca^{2+} iyonları yer değiştirmekte ve viskozite CMC'nin ilave katkısı ile daha da artmaktadır.

Asitle Aktivasyon

Yemeklik yağların renginin giderilmesinde kullanılan doğal bentonitlerin ağartma gücü genelde düşüktür. Bu nedenle özellikle Ca-Bentonitler asit ile aktifleştirilerek ağartma gücü arttırılır ve yağ sanayinde kullanılır. Killerin asitle aktifleştirilmesi kilin kristal yapısında Al, Mg, Fe ve diğer katyonların uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Bunun sonucu olarak da kilin yapısı bozulmaksızın yüzey alanı artar, porozitesi gelişir ve kimyasal aktivitesi artar. Kısaca asit ile aktifleştirme, kil mineralinin (montmorillonitin) sahip olduğu özelliklerin mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan arttırılması işlemidir.

Montmorillonitin inorganik asitlerle tepkimesi sonucu; kalsit, dolomit gibi safsızlıklar çözünür, değişebilir katyonlar hidrojen iyonu ile yer değiştirir ve tetrahedral tabakadaki bazı alüminyum iyonları ile oktahedral tabakadaki bazı Fe, Al ve Mg iyonları çözünür.

Aktifleştirme sırasında mineralde önemli fiziksel değişiklikler de meydana gelir. Yüzeydeki gözenek çapları ve asit uygulamasının belirli bir miktarına kadar yüzey alanı artar. Kilin fiziksel yapısı kimyasal bileşimine bağlı olduğundan, değişik bentonit örnekleri ve asit ile aktifleştirme işlemindeki farklılıklar (asidin türü, ısı, aktivasyon zamanı, kil/asit oranı) değişik ağartma gücünde ürünler elde edilmesine neden olur. Aktifleştirme işlemi sırasında kullanılan asit miktarı gereğinden fazla olursa, oktahedral tabakada bulunan alüminyum iyonları daha çok çözünür ve bunun sonucunda mineral yapısı çökerek sadece silika tetraedronlarından oluşan bir iskelet kalır. Bu durum, kilin adsorblama kapasitesini düşürür ve seçiciliğini bozar.

Asit aktivasyonu sırasında montmorillonit kristaline hidrojen bağlanması aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir;

$$Al_2Si_8O_{20}(OH)_4 + 6H \rightarrow (2H^+.....Al_2)Si_8O_{20} + 2Al^{3+}4H_2 \quad (1)$$

$$(2H^+.....Al_2)Si_8O_{20} + 3H^+ \rightarrow (H^+....Al)Si_8H_4O_{20} + Al^{3+} \quad (2)$$

$$(H^+....Al)Si_8H_4O_{20} + 3H^+ \rightarrow Si_8H_8O_{20} + Al^{3+} \quad (3)$$

(1) eşitliğine göre, asitle aktifleştirme işleminin ilk aşamasında kristal yapıdaki alüminyum iyonlarının yaklaşık yarısı çözülmektedir. (2) eşitliğine göre ise aktifleştirme işlemine devam edilmesi halinde, kristal yapıdaki alüminyum iyonlarının bir kısmı daha çözülerek kristal yapıdan ayrılmaktadır. Bunlara ilave olarak (3) eşitliğinde ise asitle aktifleştirme işlemi sırasında ortamdaki asit fazlalığının kristal yapıdaki alüminyumu tümü ile çözerek kiselgur asidinin oluşmasına ve buna bağlı olarak da ağartma toprağının renk açma gücünün tümü ile yok olmasına neden olmaktadır.

Ca-Bentonitin inorganik asitlerle tepkimeye girmesi (genelde HCL veya H_2SO_4) sonucunda yapısındaki Ca iyonunun, asitte bulunan H iyonu tarafından yer değiştirilmesine neden olmaktadır. Ca-bentonitinin yapısındaki kalsitin eriyip uzaklaşması yanında tatrahedral katmandan da bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaşması da yine bu tepkime sonucu olur. Bu olayda ağartma toprağının yüzey alanı ve gözenek çapları önemli oranda artış gösterir.

Asit ile aktifleştirme işlemi, kuru yöntem ve yaş yöntem olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Yaş yöntemde bentonit, çeşitli derişimlerdeki seyreltilmiş asit içerisine ilave edilmekte, kuru yöntemde ise bentonitin, asit-su karışımı ile hamur kıvamına gelmesi gerekmektedir.

Asitle aktifleştirme işlemi, Ca-bentonite uygulanmaktadır. Bu işlem, bentonitin seyreltik, fakat HCl ve H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerle ısıtılmasına dayanmaktadır. Asit, süspansiyon halindeki küçük taneleri geçerek, kristale ulaşır ve muhtemelen kristalin yüzeyinden çok ucunu etkiler. Oktahedral tabakadaki alüminyum, magnezyum ve varsa demir iyonları, aktifleştirme için kullanılan asitle reaksiyona girerek, tuz halinde solüsyona geçer. Hemen hemen aynı anda, kristal tabakaları arasında bulunan değişebilen Ca^{++} iyonları solüsyona geçen bu iyonlarla yer değiştirir. Özellikle Al^{+++} ve H^{+} iyonları Ca^{++} ile yer değiştirirler ve açıktaki Ca^{++} ise sülfat iyonu ile çözünmeyen $CaSO_4$ şeklinde etkisiz duruma gelir. Yıkama ile solüsyondaki çözünmüş tuzlar ayrılır, kurutulduktan sonra, yığın yoğunluğu düşük halde aktif kil elde edilmiş olur (Bailey, 1963; Çakıcıoğlu ve diğ., 1985; Çalışkan,1987; Holmes, 1983; İpekoğlu ve Bilge., 1997).

Aktive edilmiş killerin, aktif özellikleri, yani reaksiyonu hızlandırmaları veya renkleri gidermeleri, okdaedral katyonların aşağı yukarı yarısının kilin kristal kafesinden uzaklaştırıldığı zaman yüksek düzeye ulaşır (Sarıkaya, 1985; Sarıkaya ve diğ., 1985; Saygın ve Kayahan., 1984; Yalçın ve Özbilge., 1985). Şekil 2'de alkali ve asit aktivasyonunda önemli rol oynayan şişmiş haldeki Na ve Ca bentonit (montmorillonit) tabakaları görülmektedir (Süd-Chemie,1996).

Organik Alktivasyon

Organik aktivasyon iyon değiştirme esasına dayanmakta olup bu işlem sonucunda organik kil (organo clay) adı verilen ürünler elde edilmektedir. İyon değiştirme ile elde edilen organik killer, özellikle solvent bazlı boya, gres ve kaplama malzemelerinin üretimlerinde; viskozite, damla kontrolü, pigment süspansiyonu, boyanın örtme performansında ve yoğunluk özelliğinin sağlanmasında önemli rol oynayan reolojik katkı malzemeleridir.

Organik aktivasyon işlemi Na-bentonitlere uygulanmakta ve silan bileşikleri veya kuaterner amonyum tuzları (QAT) ile gerçekleştirilmekte olup her iki kimyasal malzemenin de geniş bir çeşitliliğe sahip olması nedeni ile çok farklı özelliklerde organik killer elde edilmektedir.

Bentonit bazlı smektit grubu tipik bir kil mineralinin iki tabaka tetraedal yapısının ortasında, bir tabaka oktahedral yapı bulunmakta olup üç boyutlu bu yapının, plakalarının düz yüzeylerinde organik aktivasyona temel oluşturan değişebilir Na^+ iyonları bulunmaktadır.

Yüzeyleri silanlanmış olan bentonitler su veya solvent ortamında polimer yapıya ulaşarak, yüksek viskozite ve tiksotropik özellik verirler.

Gerek QAT gerekse silan bileşikleri kullanılarak yapılan aktivasyon işleminde iyon değişimi reaksiyonlarının oluşması ve kaliteli bir organik kil elde edilebilmesi için, aktive edilecek bentonitin öncelikle safsızlıklarının (kuvars, feldspat, demir oksitler gibi) uzaklaştırılması gerekmektedir (bu amaçla hidrosiklon veya dekantasyon yöntemleri kullanılır).

Kuaterner Amonyum Tuzları ile Organik Aktivasyon

Organik kil elde edebilmek amacıyla smektit grubu (bentonit, hektorit gibi) kil mineralleri "Kuaterner Amonyum Tuzları" (Qaternary Ammonium Salts-QAT) ile reaksiyona sokularak iyon değişimi sağlanır.

QAT ile smektit türü bir kil mineralinin iyon değişim reaksiyonu basitçe;

$$[(R_4)N]^+Cl^- + Na^+Kil^- \rightarrow [(R_4)N]^+Kil + NaCl \qquad (4)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. İyon değişimi başlangıcında, kil minerallerinin plakaları arasında bulunan zayıf Van der Waals çekim kuvvetlerinin yenilip kırılması için yüksek kesme kuvveti sağlayan karıştırıcılarda, belirli ısı koşullarında, düşük süspansiyonla kil solüsyonlarının hazırlanması gerekmektedir. Hazırlanan bu ortamda kuaterner amonyum tuzları ile reaksiyona sokulan kil solüsyonları yine belirli bir sıcaklık (65 °C) ve reaksiyon süresi sonunda yeterli iyon değişiminin sağlanması ile birlikte organik kil yapısına dönüşürler. Reaksiyon sonrası oluşan sodyum klorür ve reaksiyona girmeyen QAT ılık su ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırılır. Disperse halde tane boyutları 5μm'nin altında olan organik killer, susuzlandırma işlemi sonrası düşük sıcaklıkta vakum altında kurutulmaktadır. Farklı kuaterner amonyum tuzları ile smektit kil minerallerinin reaksiyonları sonucu farklı kullanım alanlarında yüksek performans gösteren organik killer elde edilmektedir.

Bentonitin QAT ile aktivasyonu ile yapılan iyon değiştirmede Na-bentonit bünyesinde bulunan değişebilen Na^+ katyonunun; iel, organik bir bileşik olan QAT bünyesindeki organik moleküller ile yer değiştirmesi sağlanır.

Na-bentonit su ile karıştırıldığında (pülp oluşturulduğunda) yapısındaki sodyum nedeniyle yüksek oranda şişme göstermektedir. Bu şişme sayesinde değişebilen katyon olan Na^+, organik

bir bileşik olan QAT yapısındaki organik moleküllerle kolaylıkla ve daha yüksek miktarlarda yer değiştirmektedir. Na-bentonitin iyon değişimi kısaca;

$$\underset{(QAT)}{[(R_4)N]^+Cl^-} + Na^+Bentonit^- \rightarrow \underset{\text{organik kil (organik bentonit)}}{[(R_4)N]^+Bentonit} + NaCl \qquad (5)$$

eşitliğinde verilmiştir. Bentonitin yapısına Na ile yer değiştiren organik moleküller nedeniyle elde edilen ürüne organik kil adı verilmektedir.

Silan Bileşikleri ile Organik Alktivasyon

Silan bileşikleri kullanılarak elde edilen organik aktive killer, boya emülsiyonlarında kıvamlaştırıcı olarak kullanılan, tiksotropik maddelerdir ve su ile reçinenin boya ortamında asılı kalmasını sağlarlar. Şişme kapasitesi yüksek olan Na-Bentonitlerin organik aktivasyonu amacıyla, polar uzun zincirli organik moleküller olan silan bileşikleri ile bentonit kaplanmakta ve hidrofobik özellik kazanmaktadır. Bu sayede bentonitin kristal tabakaları arasına solvent ve benzerleri organik moleküller kolaylıkla girebilmekte ve buna bağlı olarak elde edilen jel yapılı aktive ürün, organik ortamlarda tiksotropik kalınlaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

Silan bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyonlarda (silanlama) çoğunlukla alkoksi silanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Silanlama sırasında oluşna ilk reaksiyon bentonitin yüzeyinde oldukça reaktif olan trisilanol gruplarının meydana gelmesidir, bu reaksiyon;

$$R\text{-}C_3H_6.Si(OCH_3)_3 + 3H_2O \rightarrow \begin{matrix} & OH & \\ & | & \\ R\text{-}CCC\text{-}Si & OH & \\ & | & \\ & OH & \end{matrix} + 3CH_3 \qquad (6)$$

şeklindedir. Meydana gelen trisilanol grupları, bentonit yüzeyindeki (-OH) gruplarıyla önce kuvvetli hidrojen bağları kurmakta, daha sonra ise bu gruplarla reaksiyona girmektedir. Ayrıca bentonit yüzeyine bağlanan trisilanol grupları kendi aralarında da reaksiyona girerek, bentonit yüzeyi etrafında yüzeye bağlı bir organik tabaka oluşturmaktadır.

Safsızlıkları ve nemi uzaklaştırılan (maksimum 200 °C'de) bentonitler çeşitli ısı (20°C ile 135°C) koşullarında ve çeşitli konsantrasyonlarda (%5-%15) silan bileşikleri ile muamele edilmektedir. Silanlama işleminde gerekli olan silan bileşiğinin miktarı kullanılan bentonitin yüzey alanına bağlı olmakla beraber %15'e kadar silan kullanımı ile istenilen özellikler elde edilmektedir (Kocakuşak ve diğ., 1997; Onikata, 1963).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Negatif yüklü durumda olan bentonitik kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorblarlar. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları; H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+, Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde

bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla kolaylıkla değiştirebilirler. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilemekte olup, bentonitin kullanım alanlarının belirlenmesinde kimyasal bileşimlerinden çok fiziksel özellikleri önem taşımaktadır.

Bentonit oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olup bu durum bentonitin kullanım amacına uygun olarak bazı teknolojik işlemlere tabi tutulmasından kaynaklanmaktadır. Yeryüzünde kaliteli doğal bentonit yataklarının giderek azalması, düşük kaliteli bentonitlerin değerlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Kalsiyum ve diğer toprak alkali bentonit grubu içerisinde yer alan, şişme oranı yüksek sodyum-bentonit üretimi alkali aktivasyon ile gerçekleştirilmektedir. Aktivasyonda alkali olarak soda kullanılmakta olup bu işlem genel olarak yüzey alanı yüksek, kalsiyumlu bentonit ve karışık (mix-aratip) bentonitlere uygulanmaktadır.

Aktivasyon işlemi amacıyla sodanın sodyum bentonite ilavesi flokülosyona neden olarak süspansiyonun görünür viskozitesi azalmaktadır. Kalsiyumlu ve karışık tip bentonitlerde ise sodanın ilavesi, Na^+ iyonları ile Ca^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda oluşan bentoniti sodyumlu hale getirip kil taneciklerinin deflokülasyonuna neden olmakta, dolayısıyla kil-su süspansiyonunun viskozitesi artmaktadır.

CMC ile yapılan aktivasyon işleminde kullanılan sodyum karboksi metil selülozun bünyesindeki Na^+ iyonları ile Ca-Bentonitin yapısındaki Ca^{2+} iyonları yer değiştirmekte ve viskozite CMC'nin ilave katkısı ile daha da artmaktadır.

Ca-Bentonitin inorganik asitlerle tepkimeye girmesi (HCL veya H_2SO_4) sonucunda yapısındaki Ca iyonunun, asitte bulunan H iyonu tarafından ornatılmasına neden olmaktadır. Ca-bentonitinin yapısındaki kalsitin eriyip uzaklaşması yanında tatraeder katmandan da bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaşması da yine bu tepkime sonucu olur. Bu olayda ağartma toprağının yüzey alanı ve gözenek çapları önemli oranda artış gösterir.

Organik aktivasyon iyon değiştirme esasına dayanmakta olup bu işlem sonucunda organik kil (organo clay) adı verilen ürünler elde edilmektedir. İyon değiştirme ile elde edilen organik killer, özellikle solvent bazlı boya, gres ve kaplama malzemelerinin üretimlerinde; viskozite, damla kontrolü, pigment süspansiyonu, boyanın örtme performansında ve yoğunluk özelliğinin sağlanmasında önemli rol oynayan reolojik katkı malzemeleridir.

Organik aktivasyon işlemi Na-bentonitlere uygulanmakta ve silan bileşikleri veya kuaterner amonyum tuzları (QAT) ile gerçekleştirilmektedir. Oluşan reaksiyonlar;

$$\underset{\text{(QAT)}}{[(R_4)N]^+Cl^-} + Na^+\text{Bentonit}^- \rightarrow \underset{\text{organik kil (organik bentonit)}}{[(R_4)N]^+\text{Bentonit}} + NaCl \qquad (5)$$

şeklinde özetlenebilir. Silan bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyonlarda (silanlama) çoğunlukla alkoksi silanlar kullanılmakta olup silanlama sırasında oluşan reaksiyonlar;

$$R\text{-}C_3H_6.Si(OCH_3)_3 + 3H_2O \rightarrow R\text{-}CCC\text{-}Si\begin{matrix}OH\\|\\OH\end{matrix} + 3CH_3 \qquad (6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Aktivasyon çeşitleri içerisinde özellikle organik aktivasyon ile ilgili çalışmalar Türkiye için oldukça yeni bir kavram olup bu konu ile ilgili sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği bölümünde Fen Bilimleri Enstitüsü ve BENSAN A.Ş. desteğinde tarafımca yürütülen "Yazır (Trakya) Bentonitlerinin Boya Sanayiinde Kıvamlaştırıcı Olarak Kullanılmak Üzere Hazırlanması Olanaklarının Araştırılması" konulu Yüksek Lisans çalışması kapsamında QAT'ları ile yapılan aktivasyon deneylerinde olumlu sonuçlar alınmış olup elde edilen organik killerin ticari olarak kullanılabilirliğinin arttırılması amacıyla halen yeni çalışmalara başlanmıştır.

KAYNAKLAR

Bailey., 1963. Refining and Bleaching. Bailey's Industrials Oil and Fat Products, 719-788.

Çakıcıoğlu, F., Böke, N., Umaç ve Peker, S., 1985. Kilin kuru yöntemle asit aktivasyonuna etki eden parametrelerinin incelenmesi. II. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 187-203 s.

Çalışkan , N. ve Armağan, N., 1987. İllit/smektit karışık katmanlı Enez kilinin kristal yapısının ve asitle aktifleşmesinin incelenmesi. III. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 32-42 s.

Güngör, N., 1981. Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi. Doktora tezi, İ.Ü.

Holmes, G. G., 1983. Bentonite and Fuller's Earth in New South Wales Department of mineral Resources, Geological Survey of New South Wales, Mineral Resources No: 45.

Ipekoglu, B. ve Bilge, Y., 1997. Improvement of the Bentonite Acid Activation Process, Proceedings of the XX. Int. Mineral Processing Congress, Aachen,Germany, 249-256.

Kocakuşak, S., Akçay, K., Köroğlu, H.J., Yüzer, H., Ayok, T., Savaşçı, Ö.T., Tolun, R., 1997. Bentonitlerin, Silanlama Yöntemi ile Tiksotropilerinin Araştırılması. İkinci Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir-Türkiye

MTA., 1989. "Bentonit", Mevcut Durum, Zuhurlar ve Yataklar, Potansiyel Bölgeler, Ankara.

Onikata, M. ve Annaka, G., 1963. Modifizierter Bentonit, Offenlegungsschrift, DE 4 300 996 A1.

Sarıkaya, Y., 1985. Bitkisel yağların Ağartılması ve Ağartma Toprakları (yayınlanmamış). Bensan A.Ş. projesi, 1-13 s.

Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Biçer, C. ve Bozdoğan, İ., 1985. Killerin ağartıcı özellikleri. II. Ulusal Kil Sempozyumu, 507-512 s., Ankara.

Saygın, A. ve Kayahan, M., 1984. Yerli Ağartma Topraklarının Asitle Aktifleştirilmesi ve Bu Toprakların Renk Açma Etkinliklerinin Saptanması Üzerinde Çalışmalar. E. Ü. Müh. Fak. Yayını. Seri B, Cilt 2, S1.

Süd-Chemie., 1996. What is Bentonite? Catalogue, München, Germany.

Yalçın, S. ve Özbilge, Ö., 1985. Bentonitin asit ile Aktifleştirilmesi. II. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Ankara, 229-250 s.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

SMEKTİTLERİN BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Determinatıon of Some of The Physıcochemıcal Propertıes of Smectıtes

Y. Sarıkaya[1], M.Önal[1], T. Alemdaroğlu[1],İ. Bozdoğan[2]

[1]Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Beşevler, 06100 Ankara
e-posta: sakaya-, önal-, alemdar@science.ankara.edu.tr
[2]Eczacıbaşı ESAN A.Ş., Kısıklı Cad. Ak İş Merkezi. Altunizade, Üsküdar, 81190 İstanbul,
e-mail: esaneczacibasi@superonline.com

ÖZET

Reşadiye (Tokat/Türkiye) bentonitinin HCl+NaCl eklenerek hazırlanan sulu süspansiyonundan dekantasyonla eser ölçüde opal-C içeren bir sodyum smektit (NaS) elde edilmiştir. $CaCl_2$ ile iyon değişimi yapılarak NaS kısmen kalsiyum smektite (CaS) dönüştürülmüştür. Elde edilen smektitler X- ışınları difraksiyonu (XRD), Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR), kimyasal analiz (KA) ve 77K'deki azot adsorpsiyonu teknikleri ile incelenmiştir. Örneklerin kimyasal formülleri, özgül yüzey alanları, özgül gözenek hacimleri ve mezogözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Azotun adsorpsiyon verilerinden farklı yöntemlere göre hesaplanan özgül yüzey alanlarının uyuşumu irdelenmiştir. İyon değişiminin smektitlerin kristalliği ve gözenekliliği üzerine etkisi tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Adsorpsiyon, bentonit, gözenek hacmi, gözeneklilik, iyon değişimi, smektit, yüzey alanı

ABSTRACT

A sodium smectite (NaS) containing a trace amount of opal-C was obtained by decantation from an aqueous suspension of Reşadiye (Tokat / Turkey) bentonite which was prepared by adding HCl + NaCl. NaS was partially transformed into calcium smectite (CaS) by ion exchange with $CaCl_2$. The smectites thus prepared were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), chemical analysis and adsorption of nitrogen at 77K techniques. The chemical formulas, specific surface areas, specific pore volumes and mesopore size distributions of the samples were determined. The correspondence between the specific surface areas calculated according to different procedures by using the data of adsorption of nitrogen was investigated. The effect of ion exchange on the crystallinity and porosity of smectites was discussed.

Keywords: Adsorption, bentonite, porosity, ion exchange, smectite, surface area

GİRİŞ

Smektitler doğada bentonitlerin ana kil mineralleri olarak bulunmaktadırlar (Grim ve Güven, 1978). Doğal smektitlerin fizikokimyasal özellikleri 2:1 tabakalarındaki izomorfik iyon değişimleri yanında bu tabakalar arasında yer alan değişebilen katyonların türüne ve miktarına bağlı olarak değişmektedir (Grim 1968). Smektitlerin 2:1 tabakalarındaki negatif yük fazlalığı bu tabakaların arasında doğal olarak bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır (Luckham ve Rossi, 1999). Nemi giderilmiş smektitlerin tabakaları arasında doğal olarak Na^+ katyonları ile birlikte bir su tabakası bulunduğu halde Ca^{2+} katyonları ile birlikte iki su tabakası bulunmaktadır (Stawinski vd., 1990). Bu nedenle, sodyum smektit (NaS) ve kalsiyum smektit (CaS) mineralleri için 2:1 tabakalarının kalınlıkları yani d(001)- değerleri sırayla 1,20 nm ve 1,50 nm civarındadır. Buna rağmen, su ile NaS çok şiştiği halde CaS az şişmektedir. Na^+/Ca^{2+} eşmolar oranı yükseldikçe şişme de artmaktadır (Laird ve Shang, 1997). NaS sonsuz ömürlü sulu süspansiyon verdiği halde CaS sulu süspansiyonundan kısa sürede çökmektedir (Yıldız vd., 1999; Benna vd, 1999).

Kolloidal ve reolojik özelikleri yanında gözenekli yapılarından dolayı smektitlerin çok sayıda endüstriyel kullanım alanı vardır (Murray, 1999). Her türden inorganik yada organik katyon değişimi yapabilmeleri yanında özellikle büyük organik molekülleri adsorplayabilen smektitlerin kullanım alanları asit aktivasyonu ve benzeri kimyasal işlemlerle daha da genişletilmektedir (Sarıkaya vd., 2000; Önal vd., 2001). Smektitler karbonsuz kopya kağıdı üretiminde (Takasima vd., 1993), sütunlaşmış killerin üretiminde (Adams, 1987), organokillerin üretiminde (Breen vd., 1997), hetorojen katalizör üretiminde (Kooli ve Jones, 1997), polimerlerle karıştırılarak nanokil üretiminde (Quarmley ve Rossi, 2001) ve ilaç üretiminde (Bolgar, 1995) büyük oranda kullanılmaktadır.

Bentonitlerden olabildiğince saf olarak ayrılan smektitlerin bilimsel ve teknolojik önemi gitgide artmaktadır. Bu durum, Türkiye bentonitlerinin daha ekonomik kullanılabilmesi için daha ayrıntılı incelenmesini gerektirmektedir. Bu nedenle, Reşadiye/Tokat bentonitinin saflaştırılmasıyla elde edilen smektit minerallerinin karekterizasyonu bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

YÖNTEM

Reşadiye/Tokat (Türkiye) yöresinden alınan Wyoming tipinde bir bentonit materyal olarak seçilmiştir. Bu bentonit içinde ana kil minerali olarak NaS, diğer bir kil minerali olarak illit, kil dışı mineraller olarak ise klinoptilolit, kuars, kalsit,dolamit ve opal-C içerdiği belirlenmiştir (Önal vd., 2001).

Sıcaklığı 105 ^{0}C olan bir etüvde 4 saat kurutulan bentonitden alınan 20g' lık örnek 1000mL damıtık su üzerine magnetik karıştırma eşliğinde yavaş yavaş eklenerek bir süspansiyon hazırlanmıştır. Üzerine kütlesel olarak %10' luk 100mL HCl çözeltisi eklenen süspansiyon sürekli karıştırılarak kaynayana dek ısıtılmıştır. Kaynamakta olan süspansiyon üzerine değişimi 100g dm^{-3} olan NaCl çözeltisinden 6 mL eklenerek 30dk daha kaynatılmıştır. Dekantasyonla

alınan süspansiyon özel bir bez filtreden süzülerek Cl^- iyonu içermeyene dek damıtık su ile yıkanmıştır. Sıcaklığı 100 ^{0}C olan bir etüvde 24 saat kurutulan örnek RS1 şeklinde kodlanmıştır. Deneyler yinelenerek yeterli miktarda RS1 hazırlanmıştır.

RS1' den alınan 20g' lık örnek ile damıtık su kullanılarak 1000 mL' lik süspansiyon hazırlanmıştır. Üzerine 2M $CaCl_2$ çözeltisinden 7,3 mL damla damla eklenerek süspansiyonun tümüyle çökmesi sağlanmıştır. Sürekli karıştırılarak 30dk kaynatılan süspansiyon kendi haline bırakıldığında hızla iki faza ayrıldığı görülüştür. Berrak olan üst faz çekilerek alınmıştır. Geriye kalan çökelek Cl^- iyonu içermeyene dek damıtık su ile yıkanmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi kurutulan bu örnek RS2 şeklinde kodlanmıştır.

Dalga boyu 0,15418 nm olan CuK_α X- ışınları ve Ni filitre kullanılarak bir Philips PW 1730 toz difraktometresi ile RS1 ve RS2 örneklerinin X- ışınları difraksiyon (XRD) desenleri belirlenmiştir.

Örnekler KBr ile karıştırılarak diskler hazırlanmıştır. Bu disklerin 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki Fourier transformu Infrared spektrumları (FTIR) bir Mattson 1000 aygıtı kullanılarak belirlenmiştir.

Sıcaklığı 100 ^{0}C olan etüvde 4 saat tutulduktan sonra sıcaklığı 1000 ^{0}C olan bir fırında 2 saat kızdırılan örneklerdeki kütle azalması kızdırma kaybı (KK) olarak alınmıştır. Örneklerin kimyasal analizi bir Hitachi Z-8200 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

Yüksek vakuma bağlı olarak tümü pyrex camdan kurulu bir volumetrik adsorpsiyon aygıtı kullanılarak örnekler üzerinde azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri belirlenmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

RS1 ve RS2 örneklerinin XRD desenleri Şekil 1'de verilmiştir. XRD desenleri d(001)- değerleri 1,2 nm ile 1,5 nm arasında olan karekteristik smektit (S) pikleri göstermektedir. Örneklerden 2:1 tabaka kalınlığı d(001)=1,22 nm olan RS1 daha çok NaS, d(001)=1,38 nm olan RS2 ise NaS ve CaS karışımı olarak nitelenmiştir. Aşırı ölçüdeki $CaCl_2$ ile yapılan iyon değişimi ile NaS'in tümüyle CaS' e dönüştüğü bilinmektedir. Buna rağmen bir ara smektitin oluşumu, yıkama sırasında Na^+ ve Ca^{2+} iyonlarının eşit oranda uzaklaşmasına bağlanmıştır. Diğer taraftan, az da olsa smektit içinde opal-C silika polimorfunun kaldığı anlaşılmaktadır.

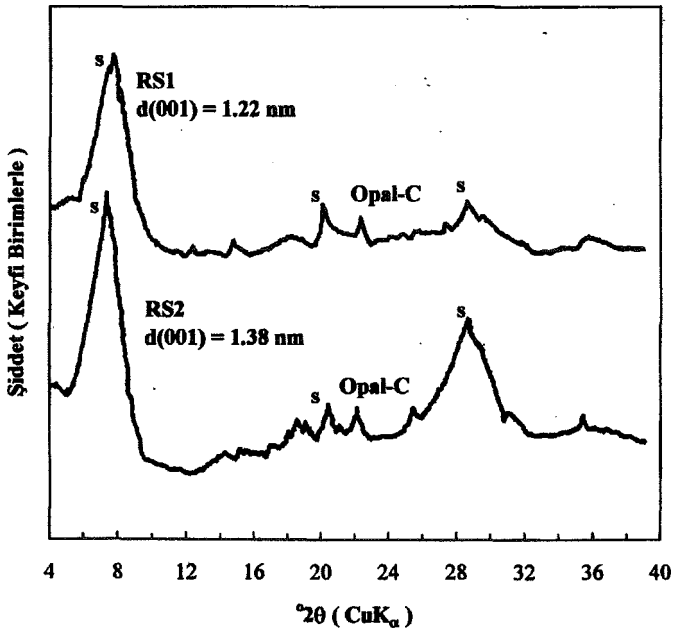
Örneklerin FTIR spektrumları Şekil 2' de verilmiştir. NaS ve CaS arasında yer alan RS2 örneğine ilişkin karekteristik bantlar daha çok NaS' e yakın olan RS1 örneğininkilere göre daha keskindir. XRD desenlerinde de görülen bu keskinlik değişebilen katyonlardan Na^+ yerine Ca^{2+} girmesiyle smektitlerdeki kristalliğin arttığı izlenimi uyanmaktadır. Genel olarak, IR bantlarında dalga sayısının düşük olduğu bölgelerde bulunan gerinme titreşimlerine, yüksek olduğu bölgelerde bulunanlar ise gerilme titreşimlerine aittir (Van der Marel ve Beutelspacher, 1976).

Orijinal bentonit ve smektitlerin kimyasal analizleri metal oksitlerinin kütlesel yüzdeleri olarak Tablo 1' de verilmiştir. $CaCl_2$ ile yapılan iyon değişimi ile RS1' den RS2' ye geçilirken Na_2O yüzdesi düştüğü halde CaO ve KK yüzdelerinin yükseldiği görülmektedir. KK' nın yükselmesi Na^+ ile Ca^{2+} yer değiştikçe 2:1 tabakaları arasına giren su moleküllerinin arttığını göstermektedir. Smektitlerdeki elektronötrallik gözönüne alınarak kimyasal analiz verlerinden yapılan stokiyometrik hesaplamalar sonucu RS1 ve RS2 minerallerinin formülleri sırayla aşağıdaki gibi bulunmuştur.

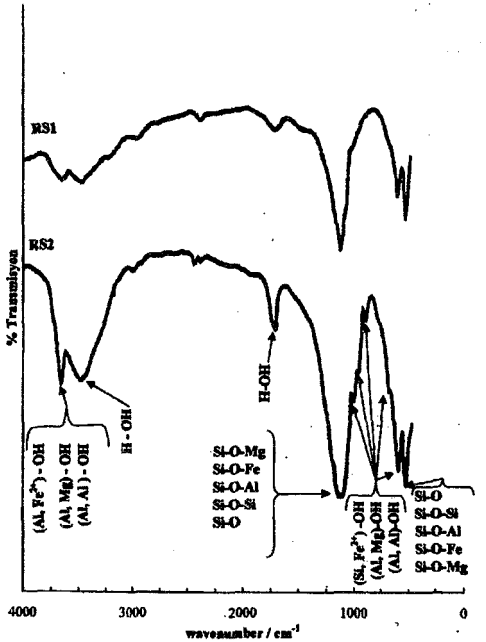
$Na_{0,265}\ K_{0,027}\ Ca_{0,025}\ (Al_{1,589},\ Ti_{0,015},\ Fe_{0,125},\ Fe^{2+}_{0,109},Mg_{0,188})\ (Si_{3,939},\ Al_{0,06})\ O_{10}\ (OH)_2.nH_2O$

$Na_{0,031}\ K_{0,023}\ Ca_{0,166}\ (Al_{1,396},\ Ti_{0,015},\ Fe_{0,137},\ ^{Fe2+}_{0,089},Mg_{0,166})\ (Si_{3,854},\ Al_{0,146})\ O_{10}\ (OH)_2.nH_2O$

Bu sonuçlar RS1 örneğinin sodyum montmorillonite yakın bir smektit, RS2'nin ise kalsiyum montmorillonite yakın bir smektit olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. RS1 ve RS2 örneklerinin XRD desenleri (s: smektit)



Şekil 2. RS1 ve RS2 örneklerinin FT-IR spekturumları

Tablo 1. Orijinal bentonit ve smektitlerin metal oksitlerinin kütle yüzdeleri olarak verilen kimyasal analizleri

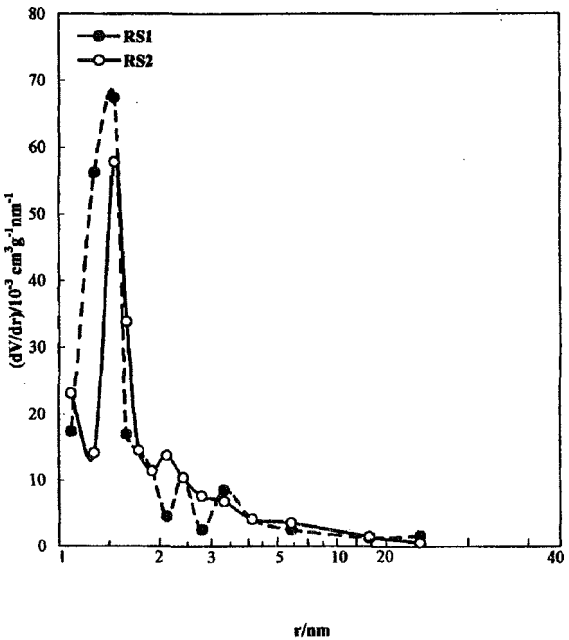
Örnek	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	KK
Bentonit	62,60	16,65	3,44	0,29	1,63	3,37	2,59	0,98	8,45
RS1	61,65	21,10	4,88	0,30	1,98	0,36	2,14	0,34	6,90
RS2	6,20	20,45	4,69	0,31	1,73	2,42	0,24	0,27	9,50

Azotun 77K' deki adsorpsiyon verilerinden pratik olarak kullanılan "A yöntemi" ve "B yöntemi" yanında Langmuir (L), Polonyi-Dubinin-Radushkevic-Kaganer (PDRK), Brunauer-Emmett-Teller (BET), de Boer- Lippens (BL) ve Harkins-Jura (HJ) yöntemleri ile hesaplanan örneklerin özgül yüzey alanları (A) Tablo 2'de verilmiştir (Gregg ve Sing, 1982).

Tablo 2. Örneklerin özgül yüzey alanları ve özgül gözenek hacimleri

	$A/m^2\ g^{-1}$							$V/cm^3\ g^{-1}$		
Örnekler	A	B	L	PDRK	BET	BL	HJ	V_{mm}	V_{mi}	V_{me}
RS1	39	49	75	56	64	63	64	0,115	0,034	0,081
RS2	52	88	130	106	89	85	72	0,140	0,045	0,095

Desorpsiyon verilerinden sıvı azot hacmi olarak alınan adsorpsiyon kapasitelerinden bulunan özgül mikrogözenek- mezogözenek hacimleri (V_{mm}), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mi}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{me}) Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde smektitlerin 2:1 tabakaları arasına Ca^{2+} iyonları girdikçe mikro- ve mezogözenekliliğin ve dolayısıyla özgül yüzey alanının yükseldiği görülmektedir. Monomoleküler adsorpsiyonlar için öngörülen A, B, L, ve PDRK yöntemleri ile bulunan özgül yüzey alanları birbiri ve diğerleri ile uyuşmadığı halde multimoleküler adsorpsiyonlar için türetilen BET, BL ve HJ yöntemleri ile bulunan değerlerin birbiri ile uyuşması smektitlerdeki adsorpsiyonun multimoleküler olduğunu göstermektedir. Desorpsiyon verilerinden düzeltilmiş Kelvin denklemi yardımıyla hesaplanan gözenek yarıçaplarına (r) karşı özgül mikrogözenek-mezogözenek hacminin gözenek yarıçapı ile değişimi (dV_{mm}/dr) grafiğe geçirilerek bulunan mezogözenek boyut dağılımı eğrileri Şekil 3' de verilmiştir. $CaCl_2$ ile iyon değişiminin mezogözenek boyut dağılımını büyük ölçüde etkilemediği görülmektedir.



Şekil 3. RS1 ve RS2 örneklerinin dV/dr-r mezogözenek boyut dağılımları

SONUÇLAR

Bentonitlerin HCl+NaCl eklenerek hazırlanan sulu süspansiyonlarından oldukça saf sodyum smektit minerallerinin elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Buna rağmen opal-A, opal-CT ve opal-C gibi yarı kristal nitelikteki silika polimorfları ile smektitlerin tam olarak ayrılmasının oldukça güç olduğu görülmüştür. İyon değişimi ile smektitlerin kristal yapısı, spektroskopik ve gözeneklilik gibi bazı fizikokimyasal özelliklerinin değiştirilebileceği anlaşılmıştır. Smektitler içinde kalan silika polimorflarının tümüyle uzaklaştırılabilmesi için daha ayrıntılı bilimsel çalışmalara gerek duyulmaktadır

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu projeyi TBAG-1986 (100T/01) numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel Teknik Araştırma Kurumuna teşekkür etmeyi bir borç bilir.

KAYNAKLAR

Adams, J.M., 1978. Synthetic organic chemistry using pillared, cation exchaged and acid-treated montmorillonitr catalysts- a review, Appl. Clay. Sci. 2, 309-342.

Balgar, R., 1995. Industrial minerals in pharmaceuticals, Industrial Minerals, August, 52-63

Benna, M., Kbir-Ariquib, N., Magnin, A., and Bergaya, F., 1999. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions, J. Colloid Interface Sci., 218, 442-455.

Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapyta, Z., 1997. Acid activated organoclays: Preparation, characterization and cataytic activity of acid-treated tetraalkylammonnium exchanged smectites, Langmuir, 13, 6473-6479.

Gregg, S. and Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London.

Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, Newyork

Grim, R.E. and Güven, N., 1978. Bentonites, Geology, Mineralogy, properties and Uses. Developments in Sedimentology 24, Elsevier, Amsterdam.

Kooli, F. and Jones, W., 1997. Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. Clay Miner. 32, 633-643.

Laird, D.A. and Shang, C., 1997. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates, Clays Clay Miner. 45, 681-689.

Luckham, P.E. and Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Adv. Colloid Interface Sci., 82, 43-92

Murray, H.H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow, Clay Miner., 34, 39-49.

Önal, M., Sarıkaya, Y., and Alemdaroğlu, T., 2001. The investigation of the microporous and mesoporous structures of the Reşadiye (Tokat/ Turkey) bentonite and its fractions, Turk J Chem. (baskıda).

Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ., 2001. The effect of acid activation on some of the physicochemical properties of a bentonite, Turk J. Chem. (baskıda).

Quarmley, J., and Rossi, A., 2001. Nanoclays, oppurtunities in ploymer compounds, Industriel Minerals, January, 47-53

Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B., and Alemdaroğlu, T., 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite, Clay Clay Miner., 48, 557-562.

Stawinsky, J., Wierzchos, J. and Garcia-Gonzalez, M.T., 1990. Influence of calcium and sodium concentration on the microstructure of bentonite and kaolin, Clays Clay Miner. 38, 617-622.

Takashima, M. Sano, S., and Ohara, S., 1993. Improved fastness of carbonless paper color images with a new trimethine leucodye, J. Imaging Sci. Thech., 37, 163-166.

Van der Marel, H.W., and Beutelspacher, H., 1976. Atlas of Infrared Spektroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures, Elsevier Scientific Pub., Amsterdam.

Yıldız, N., Sarıkaya, Y. and Çalımlı, A., 1999. The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and Na_2CO_3- activated Kütahya bentonite. Appl. Clay Sci. 14, 319-327

KİL KARIŞIMLARININ REOLOJİK DAVRANIŞINDA İYON DEĞİŞİMİNİN ETKİSİ

S.Peker[1], E.Buyura[1], B.Yıldız[1], U.Köktürk[2], H.Yılmaz[2]

[1]Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü 35100 İzmir, *e-mail: pekers@eng.ege.edu.tr*
[2]Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü 35100 İzmir,
e-mail: ugur.kokturk@deu.edu.tr

ÖZET

Montmorillonit türü killerin reolojik özellikleri büyük oranda tabakalar arasında bulunan katyonlar tarafından tayin edilirler. Örneğin tabakalarının arasında Na^+ iyonu içeren killerde Na^+ sadece tek bir yüzeye adsorplanabildiğinden, tabakaları bir arada tutan bir kuvvet yoktur. Na^+ iyonun higroskopik özelliği nedeniyle su osmotik basınçla tabakaların arasına girer ve kil şişer. Birbirinden bağımsız hale gelen tabakalar, yüzeylerindeki (-), uçlarındaki (+) yüklerin etkisi ile su içinde bir ağ yapısı oluşturur. Ağ yapısı uygulanan kayma gerilimi altında bozulduğundan, sodyum killeri eşik kayma gerilimi ile birlikte tiksotropik özellik gösterirler. Karşılığında, kil tabakalarının arasında bulunan Ca^{++} iyonları her iki yüzeydeki (-) yüklerle bağ yapabildiğinden, tabakaların birbirinden ayrılmasını önler, jel yapısı oluşmaz. Her iki iyonu da içeren killerin reolojik davranışı, iyonların konumuna ve bağıl oranlarına bağlıdır.

Bu çalışmada, kil içindeki iyonların Ca^{++} iyonu ile değişiminde konsantrasyonun, iyon değişim zamanının ve 4-35 °C aralığında sıcaklığın, kilin yapısı ve reolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar bu aralıkta, sıcaklığın iyon yerdeğişimi üzerinde etkili olmadığını göstermiştir. İyon değişimi ilk yarım saat içinde tamamlanmakta, reaksiyon süresini uzatmak daha fazla iyon değişimine yol açmamaktadır. Çözelti içindeki Ca^{++} konsantrasyonunun kilin iyon değişim kapasitesine eşdeğer olması, yerdeğişim reaksiyonlarının dengeye gelmesi için yeterlidir; konsantrasyonun daha fazla artmasının yerdeğişim yüzdesini etkilemediği görülmüştür.

Kil içindeki iyonların Ca^{++} iyonları ile yerdeğişimi kil çözeltilerinin eşik kayma gerilimi τ_0 , viskozite indeksi n, ve kıvam sabiti K'nın azalmasına neden olmaktadır. Bu değişim kilin daha akıcı hale geldiğini, ancak kayma gerilimi altında kolaylıkla deforme olmadığını, örneğin döküm kalıplarında kum yüzeyini tamamen kaplamasının güç olacağını gösterir.

Anahtar kelimeler : iyon değişimi, katyon değişim kapasitesi, kil, reoloji

ABSTRACT

Rheological behavior of montmorillonite type of clays are determined to a large extent by the exchangeable cations present in the interlayers. As an example, in clays containing a large proportion of Na^+ cations, there is no force holding the clay layers together, for the Na^+ cations are adsorbed on one of the clay surfaces only. Due to the hygroscopic nature of the Na^+ cations, water diffuses into the interlayers under an osmotic pressure gradient and the clay swells. The separated clay layers become independent of each other and form a card-house gel structure under the electrostatic attractive forces between the (-) charges of the surfaces and (+) charges of the edges. The weak electrostatic forces are broken under the action of shear stresses, the layers become parallel and as a result, the Na^+ clays exhibit a yield stress coupled

with a highly thixotropic behavior. On the other hand, in Ca^{++} clays, electrostatic bonds can be formed with negative charges on both surfaces of the layers. The electrostatic bonds prevent separation of the layers and formation of the gel structure. The rheological behavior of clays containing both Na^{+} and Ca^{++} ions depend on the relative proportion of the two ions, and the sites on which they are adsorbed.

In this work, the effect of Ca^{++} ion concentration, reaction time, and temperature (in the interval of 4 -35 °C), on the rate and extent of ion exchange taking place in montmorillonite type of clays, and the resultant variation in the structure and rheological behavior of clay-water mixtures are investigated experimentally. The results showed that temperature had no effect in this interval. Ion exchange was completed within half an hour: extending the reaction time beyond this interval had no effect on the extent of ion exchange. Equilibrium conditions were reached at Ca^{++} ion concentration equivalent to the cation exchange capacity of the clay. Increasing the concentration beyond this value had no effect on the rate and extent of ion exchange.

Exchange of the Na^{+} and Mg^{++} ions of the clay with Ca^{++} ions caused a reduction in the index of thixotropy, yield stress, viscosity index and consistency of the clay-water mixtures. Thus the fluidity of these mixtures increased, but their deformability (plasticity) under the action of shear decreased.

Key words: İon exchange, kation exchange capasity, clay, rheology

GİRİŞ

Volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozulmaları ile oluşan killer hidratlaşmış aluminyum silikatlarıdır. Aluminyum yerine kısmen veya tümüyle magnezyum,demir ve benzeri elementlerin geçmesiyle farklı kimyasal bileşimlerde ve farklı renklerde killer oluşmuşur.

Temelde kil mineralleri üst üste sıralanmış katmanlardan oluşmuştur. Yapısal birimlerden biri düzgün sekizyüzlüdür. Merkezde aluminyum, demir veya magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonları yer almaktadır. Diğer yapı birimi ise düzgün dörtyüzlüdür. Merkezde silisyum atomu köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta bulunan oksijen veya hidroksil iyonları yer almaktadır. Bir alumina düzgün sekizyüzlü tabakasının iki silika düzgün dörtyüzlü tabakası arasına girmesiyle bir birim katmanı oluşur. Montmorillonit, iki silika katmanı arasında bir aluminyum katmanının oluşturduğu tabakalar ile bu tabakalar arasında serbest veya silika katmanına adsorplanmış halde birçok su molekülünü içerir. Montmorillonit mineralinin tabakalarındaki bazı silisyum ve aluminyum iyonları jeolojik zaman çinde diğer iyonlarla yer değiştirmiştir. Tetrahedra tabakalarındaki silisyum yerine aluminyum ve oktahedra tabakasındaki aluminyum yerine magnezyum, demir, çinko, lityum iyonları yer alabilir. Bu iyon değişmeleri yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir (+) yük noksanlığı doğar. Yapıdaki yük eksikliği alkali ve toprak alkali iyonlarının birim tabakaların arasına girmesiyle dengelenir.

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorplayarak yer değişebilen durumda tutarlar; bunlar değişebilen iyonlardır. Değişme reaksiyonları stokiometrik olup basit adsorpsiyon olayından farklıdır. Değişebilen iyonlar tabakaların aralarında ve uçlarında yer alır. Değişim reaksiyonları

silika-alümina yapısını etkilemez. Genellikle değişebilen katyonlar Ca^{++}, Mg^{++}, K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+} ve Li^{+} dur. Killerin kullanıldığı çeşitli alanlarda katyon değişimi çok önemlidir. Çünkü killerin fiziksel özelliği genellikle değişebilen katyonlara bağlıdır. Örneğin, bitki yetiştiriciliğinde iyon değişim reaksiyonlarının önemi büyüktür. Gübrelere eklenen potasyumun uygunluğu ve etkileşme süresi tamamen potasyum ile topraktaki kil mineralleri arasındaki iyon değişim reaksiyonlarına bağlıdır. Aynı zamanda kalsiyum iyonlarının sodyum ile yer değiştirmesi kili tarıma elverişli hale getirmektedir.

Çeşitli katyonlar aynı kolaylıkla diğerinin yerini alamazlar. Katyonlar şu sıraya göre yer değiştirirler: $Na < K < Ca < Mg < NH_4$. Bunun anlamı Ca iyonunun kolaylıkla Na iyonunun yerini almasına karşın, Na iyonunun aynı kolaylıkla Ca iyonunun yerini alamayacağıdır.

Killerin pek çok teknik kullanımı herhangi bir madde eklendikten sonra reolojisinin değişimine, viskozite değerindeki artmaya ve tiksotropik özellik göstermesine dayanmaktadır.
Akış şekli, viskozite ve kayma gerilimi kilin yapısına, eklenen maddenin konsantrasyonuna, pH'a ve sıcaklığa bağlıdır[1].

%1 ağırlık oranında sodyum montmorillonit içeren kil-su karışımları newtonian akışkanı gibi davranırlar[1]: viskozite değerleri suyunkinden farklı değildir; zamanla ve uygulanan kayma gerilimi ile değişmez. Karışım içinde kil oranı arttıkça tabakalar arasında elektrostatik etkileşimler sonunda guruplaşmalar başlar, kilin görünür viskozitesi artar. Ancak tabakalar arasındaki etkileşim güçlü olmadığından, kil karışımı üzerine uygulanan kayma gerilimi oluşan kümeleri dağıtır; kilin görünür viskozitesinde bir azalmaya yol açar. Örneğin, kil karışımlarının bir boru içinde akımında, boru duvarlarının hareketsizliğinden kaynaklanan kayma gerilimi, kil kümelerinin dağılmasına yol açar: boru uzunluğunca kil karışımının görünür viskozitesi azalır. Boru içindeki ortalama hız arttıkça bu değişim daha çabuk meydana gelir. Kil karışımları bu davranışlarıyla üstel kurala uyarlar[2-4]:

$$\tau = K\dot{\gamma}^{n} = K\left(\frac{dV}{dr}\right)^{n} \qquad (1)$$

$$\mu_g = K\dot{\gamma}^{n-1} = K\left(\frac{dV}{dr}\right)^{n-1} \qquad (2)$$

Bu denklemlerde,
τ: Uygulanan kayma gerilimi [Pa]
K: Kıvam sabiti [Pas^n]
$\dot{\gamma}$: Deformasyon hızı [s^{-1}]
n : Viskozite indeksi [-]
V: Hız [ms^{-1}]
r: Boru yarıçapı [m]
μ_g: Görünür viskozite [Pas]
terimlerini simgelemektedir. Bu terimler arasında kıvam sabiti K, karışımın koyuluğunun veya kıvamının, viskozite indeksi n ise kayma gerilimi altında karışımın deformasyonunun ne denli kolay sağlanabildiğinin göstergesidir. Limit halde n=1 durumunda karışım plastik newton akışkanı gibi davranır. n=0 da, karışım deforme olmaz: Belirli bnir kayma gerilimi limitine kadar (*eşik kayma gerilimi*) elastik davranış gösterir. Bu limit kayma geriliminin üzerinde akmaz, parçalanır.

Karışım içinde kil oranı arttıkça kümeleşmeler sağlam bir jel (ağ) yapısına dönüşür. Ağ yapısı, killerin kaydırmalı yüzey veya kenar-yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimlerle oluştuğundan, deformasyona (akıma) karşı bir direnç gösterir[2-5]. Bu direnç aşılmadan akım başlayamaz. Bu nedenle akıma karşı gösterilen direnç *eşik kayma gerilimi* olarak bilinir. Akabilmesi için bir eşik kayma gerilimine ihtiyaç duyulan akışkanların akımı Herschel-Bulkley modeli ile tanımlanır:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n = \tau_0 + K\left(\frac{dV}{dr}\right)^n \qquad (3)$$

$$\mu_g = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K\left(\frac{dV}{dr}\right)^{n-1} \qquad (4)$$

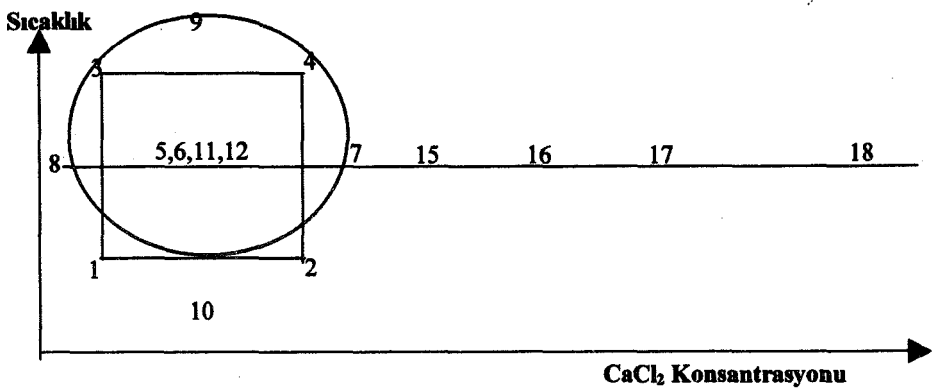
Bu çalışmada, iyon değişiminin kil karışımlarının reolojik sabitleri üzerine etkisi incelenmiştir.

DENEYSEL YÖNTEM

Deneylerde kullanılmak üzere Karakaya bölgesinden elde edilen montmorillonit türü kil kullanılmıştır.

Kil Örneklerinin Saflaştırılması:
Başlangıç olarak saf su ile %5ağırlık oranında kil karışımı hazırlanmış ve 1 ay süreyle bekletilerek kilin yapısındaki silika ve diğer safsızlıkların çökmesi sağlanmıştır. Karışımın çökelen alt kısmı ile jel olarak ayrılan üst kısmının karışmamasına dikkat edilerek jel kısmı ayrılmıştır. 3-4 gün beklendikten sonra karışımın üst kısmı tekrar ayrılmıştır. Bu işlem yapılırken çökelen safsızlıklarla jelin karışmamasına özen gösterilmiştir. Bu işleme hiçbir çökelek oluşumu gözlenmeyene kadar devam edilmiştir. Oluşan jeller 100°C'de kurutularak deneylerde kullanılacak duruma getirilmiştir.

İstatistiksel Deney Tasarımı
Killerdeki iyon değişimini, Ca^{+2} iyonlarının kil yüzeyine difüze olması ve değişen katyonların çözeltiye geçme hızı belirlemektedir. Difüzyon katsayısını etkileyen faktörler sıcaklık ve konsantrasyon farkıdır. Sıcaklık sabit tutulabilir, ancak Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonu zamana bağlı olarak değişecektir. Bunlar gözönünde tutularak, *$CaCl_2$ konsantrasyonu*, *sıcaklık* ve *zaman* incelenecek parametreler olarak seçilmiştir.Bu üç parametrenin birbirine göre etkisini incelemek için istatistiksel tasarım yöntemleri kullanılmıştır. Seçilen 2^n-yıldız komposit tasarımı uyarınca çözelti içindeki $CaCl_2$ konsantrasyonu ve sıcaklık değerleri Şekil 1'de gösterilmiş, değerleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Deney tasarımı için seçilen noktalar

$CaCl_2$ konsantrasyon değerleri kilin katyon değişim kapasitesinin alt ve üst katları şeklinde, sıcaklık değerleri Ege Bölgesi'nin yaz ve kış koşullarındaki sıcaklık ortalamalarına göre, zaman da hem kesikli hem de sürekli iyon değişiminin uygulanacağı koşullarda öngörülebilecek tipik işlem zamanları göz önüne alınarak seçilmiştir. İyon değişiminin endüstriyel olarak bir karıştırıcı içinde sürekli olarak veya dinlenme havuzlarında kesikli olarak gerçekleştirilebileceği düşünülmüştür. Sürekli çalışma için iyon değişimi için müsaade edilebilecek zaman aralığının saat mertebesinde (0.5,3,6 saat), kesikli olarak dinlendirme havuzlarında çalışıldığında ise gün mertebesinde (24,96 saat) olabileceği öngörülmüştür. Sıcaklıklar için İzmir'de yaz (30°C) ve kış (10°C) ayları ortalamaları esas alınış, bu seviye üzerinde sıcaklığın 35°C'a kadar çıkabileceği veya kışın 4°C'a kadar inebileceği varsayılmıştır. Konsantrasyon seçiminde, daire üzerinde gösterilen ilk deneylerden elde edilen sonuçlar temel alınarak en iyi iyon değişiminin gözlendiği yönde ilerlenmiştir.

Tablo 1.Deney tasarımında seçilen noktalardaki değerler

Deney noktası	Kod	Konsantrasyon	Sicaklık
1	-1 +1	0.18 (KDK)*	10
2	+1 -1	0.36 (KDK)	10
3	-1 +1	0.18 (KDK)	30
4	+1 +1	0.36 (KDK)	30
5	0 0	0.27 (KDK)	20
6	0 0	0.27 (KDK)	20
7	$\sqrt{2}$ 0	0.39 (KDK)	20
8	$-\sqrt{2}$ 0	0.14 (KDK)	20
9	0 $\sqrt{2}$	0.27 (KDK)	35
10	0 $-\sqrt{2}$	0.27 (KDK)	4
11	0 0	0.27 (KDK)	20
12	0 0	0.27 (KDK)	20
15	-	0.79 (KDK)	20
16	-	1.2 (KDK)	20
17	-	1.6 (KDK)	20
18	-	2.4 (KDK)	20

* 0.18 (KDK) = Katyon değişim kapasitesine eşdeğer $CaCl_2$ ün %18'i

İyon Değişimi

Jelin hazırlanışı: Kil ve saf su ile %10'luk çözelti hazırlanmış, 10 dakika sabit karıştırma hızıyla karıştırılmış ve ortam sıcaklığında 15 dakika boyunca ultrason banyosunda bekletildikten sonra homojen bir jel elde edilmiştir.

Deneyler sırasında kilin $CaCl_2$ miktarına oranı sabit tutulmuştur. $CaCl_2$ konsantrasyonu, kil/su oranı değiştirilerek ayarlanmıştır.

Deney tasarımında belirtilen her nokta için 4 örnek hazırlanmıştır. Yukarıda anlatılan yönteme göre jeller hazırlandıktan sonra değişik miktarlarda $CaCl_2$ çözeltisi eklenerek 0.5 saat, 3 saat, 6 saat ve 24 saat beklenmiştir. Bu sürelerin sonunda karışım, santrifüjde 5 dakika boyunca 6000 rpm'de çevirime tabi tutularak sıvı kısmının ayrılması sağlanmıştır. Oluşan sıvı çökelekten ayrılmış ve çökeleğin üzerine bir miktar saf su eklendikten sonra 1 saat beklenmiş ve tekrar santrifüje tabi tutulmuştur. Bu işlem bir kez daha tekrar edilmiş ve böylelikle yerdeğiştiren fakat jelin yüzeyinde kalan iyonların açığa çıkması sağlanmışır. İlk örnek ve iki yıkama sonucu oluşan yıkama süzüntüleri içindeki Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^{+1} ve K^{+1} miktarları atomik absorbsiyon spektrofotometresinde ölçülmüştür. Kalan çökelek kurutularak X-ışınları difraksiyonu ölçümleri ile tabaka aralığı tayin edilmiştir.

Reolojik Testler

İyon değişiminden sonra, yukarıda belirtilen yönteme göre yıkanıp kurutulan killer ve saf su ile %7 ağırlık oranında kil karışımları hazırlanmıştır. Reolojik ölçümlerde yapısal görünür viskozite oluşumunu önlemek ve karışım içinde homojenliği sağlayabilmek için hazırlanan karışımlar 15 dakika sonikatörde tutulmuşlardır. Rotaviskometrede, karışımların deformasyon hızına karşılık kayma gerilimi değerleri, artan ve azalan deformasyon hızlarında kaydedilmiştir. Karışımların viskoziteleri, elde edilen kayma gerilimi-deformasyon hızı eğrilerinin (2) veya (4) denklemlerine göre regrasyonundan hesaplanmıştır.

X Işınları Difraksiyonu İle Tabaka Aralığı Tayini:

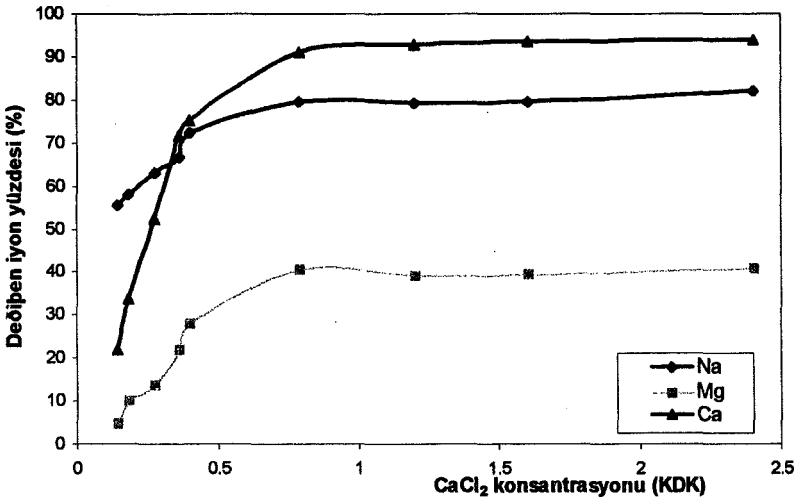
Saf kil örneği ve iyon değişiminden sonra kurutularak saklanan jel örneklerinin X-ışını difraksiyonu ölçülerek killerdeki tabaka aralığı tayin edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu araştırmada kullanılan kilin deneysel olarak tayin edilen iyon değişim kapasitesi Tablo 2'de verilmiştir. Bulunan 145 meq/100 g kil değeri literatürde montmorillonit türü killer için verilen 80-150 meq/100 g kil aralığına girmektedir.

Tablo 2: Deneylerde kullanılan Karakaya kilinin katyon değişim kapasitesi

Katyon	Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100 g kil)
Na	115
K	1.05
Mg	1.2
Ca	28
Toplam	**145**

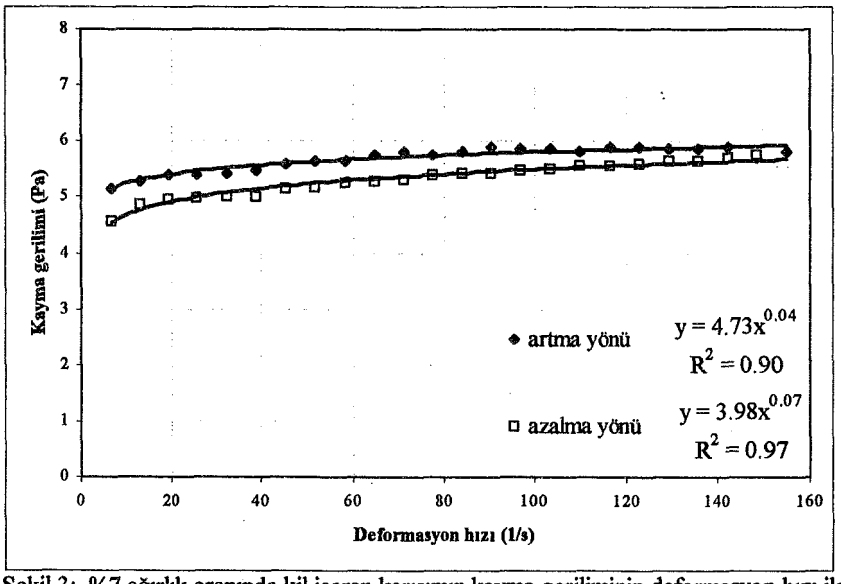


Şekil 2: Gerçekleşen iyon değişim yüzdesinin $CaCl_2$ konsantrasyonu ile değişimi

İyon değişimi işlemlerinin sonunda atomik absorpsiyon spektrofotometresinden elde edilen değerler, gerçekleşen iyon değişiminin Şekil 2'de görülebildiği gibi olduğunu göstermektedir. Çözelti içindeki $CaCl_2$ konsantrasyonlarının düşük değerlerinde, iyon yerdeğişim yüzdesi konsantrasyonla artmakta, yaklaşık 0.75 KDK (yaklaşık 110 meq/100 g kil) değerinden sonra sabit kalmaktadır. $CaCl_2$ kullanım oranının çözelti içindeki konsantrasyona bağlı olması, yerdeğişimi reaksiyonlarında kütle iletim hızının etkin olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre ilave edilen $CaCl_2$'ün % 93'ü yerdeğişimi reaksiyonlarında kullanılmıştır. Kil içinde bulunan Na^+ iyonlarının % 76'sı, Mg^{+2} iyonlarının % 37'si işlem sırasında yer değiştirmiştir. Bu sonuçlarda beklenen iyon değişim sıralamasına uygundur. Yer değişiminin %100'e ulaşamayışı, iyonların şişmeden kalan iç tabakalarda olabileceğine veya yıkama etkinliğinin aynı nedenlerle mükemmel olmayışına bağlanmıştır.

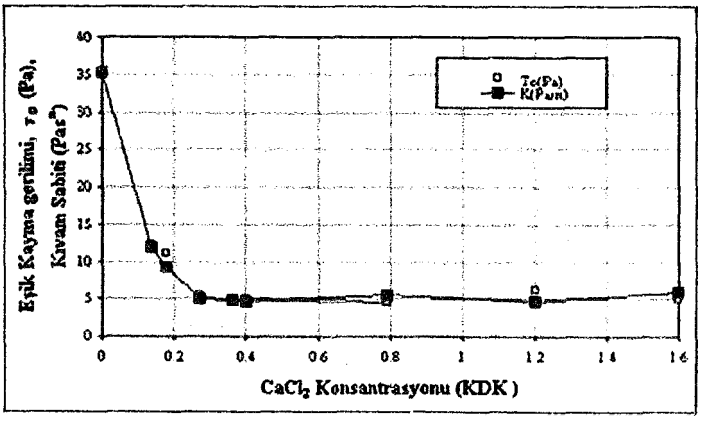
İyon yerdeğişimi sonucunda, kilin 12.6 Å olan tabaka aralığı, Tablo 1'deki (2-11) deney şartlarında 14.7Å'a, Ca^{++} konsantrasyonunun 1 KDK ve üstüne ulaştığı (16-18) deney şartlarında 15.3 Å'a ulaşmıştır.

Rotaviskometrede tipik bir ölçüm sonucu, deformasyon hızı (rotametre iç silindirinin dönüş hızı)'na karşılık kayma gerilimi şeklinde Şekil 3'de verilmiştir. Deneysel dizin içinde 17 numaralı şartlarda (1.6 KDK, 20 °C) iyon değişimine uğrayan bu örneğin kıvam sabitinin 4.73, viskozite indeksinin 0.04 olduğunu görüyoruz. Maksimum hıza erişildikten sonra rotametre iç silindir hızının (deformasyon hızının) tekrar sıfıra düşmesi sırasında elde edilen eğriden, bir kere deformasyona uğramış kilin kıvam sabitin 3.98 değerine düştüğünü, viskozite indeksinin 0.07 değerine arttığını görüyoruz. Bu değişim fazla değildir. İki eğri arasında kalan alan *tiksotropi indeksi* olarak bilinir ve kil karışımındaki jel yapısını bozabilmek için birim zaman ve birim hacımda sarfedilmesi gereken işi [J/sm^3= W/m^3] simgeler. Tiksotropi indeksinin saf kil için 1418 W/m^3 değerinden (1.6KDK, 20 °C) şartlarında 132 W/m^3 değerine düşmesi jel yapısının büyük oranda zayıfladığını göstermektedir.



Şekil 3: %7 ağırlık oranında kil içeren karışımın kayma geriliminin deformasyon hızı ile değişimi

Reolojik ölçümlerin sonuçları Şekil 4'de özetlenmiştir. %7 oranında kil içeren tüm karışımların eşik kayma gerilimi gösterdiği saptanmıştır. Gerek eşik kayma gerilimlerinin değerleri, gerek kıvam sabiti K'nın değeri iyon değişimi ile azalmakta, yaklaşık 0.3 KDK (yaklaşık 50 meq/100 g kil) değerinden sonra sabit kalmaktadır. Bu azalma, Ca^{+2} iyonlarının daha fazla sayıda kil tabakasını birbirine bağlayarak jel yapısını büyük ölçüde zayıflattığını göstermektedir. Bu şekilde Ca ilavesi ile kil karışımlarının görünür viskozitesi ve akıma karşı direnci düşmektedir. Ancak viskozite indeksi n'in değeri %7 oranında saf kil içeren karışımlar için 0.22, iyon değişimine uğrayan diğer jeller için 0.05 - 0.10 arasında kalmaktadır. n değeri azaldıkça kil karışımının deformasyon altında uğradığı değişim azalır; karışım plastik özelliğini yitirir.



Şekil 4: İyon değişiminin kilin reolojik parametreleri üzerinde meydana getirdiği değişim

SONUÇLAR

Yapılan araştırmanın sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

1. İyon değişimi ilk yarım saat içinde gerçekleşmektedir. Zamanı daha fazla uzatmak iyon değişim yüzdesini etkilememektedir.
2. İyon değişimi 0.75 KDK'sine eşdeğer $CaCl_2$ konsantrasyonlarında tamamlanmaktadır. Ortamda daha fazla $CaCl_2$ olması iyon değişim yüzdesini etkilememektedir.
3. Kil karışımının kıvam ve eşik kayma gerilimini azaltmak için 0.25 KDK sine eşdeğer $CaCl_2$ yeterlidir.
4. Kilin aratabakalarında bulunan değişebilir iyonların Ca^{++} iyonuyla yer değiştirmesi, daha fazla katmanın biraraya gelmesine, karışım içinde tane sayısının azalmasına, jel yapısının zayıflamasına, bunlara bağlı olarak görünür viskozitesinin düşmesine ve deformasyon (plastiklik) özelliğinin azalmasına neden olur.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Ege Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından 98/müh/017 ve 98/müh/019 projeleri kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Van Olphen H., 1959, Clay Colloid Chemistry. John Wiley, New York
Brandenburg v., Lagaly, G., 1988, Appl Clay Sci 3:263-279
Permien T., Lagaly, G., 1994, Appl Clay Sci 9:251-263
Permien T., Lagaly, G., 1994, Clay Miner 29:761-766
Beşün, N., Özgüçlü, B., Peker, S., 1997, Colloid Polym Sci 275: 567-579
Peker, S., Yapar, S., Beşün, N., 1995, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 104:249-257

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BİR BENTONİTİN KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTESİ İLE ŞİŞMESİ ARASINDAKİ İLİŞKİ

The Relationship Between The Cation Exchange Capacity And The Swelling Of A Bentonite

Y. Sarıkaya, M.Önal, T. Alemdaroğlu, H. Noyan

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Beşevler, 06100 Ankara
e-posta: sakaya-, önal-, alemdar@science.ankara.edu.tr

ÖZET

Kütahya bentonitinin sülfürik asit aktivasyonu ve ısıl işleminden elde edilen örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri ve şişmeleri belirlenmiştir. Şişmenin aktivasyondaki asit yüzdesi ve ısıl işlem sıcaklığı ile değişimi tartışılmıştır. Smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki katyonların yerine hidrojen iyonlarının girmesiyle şişmenin büyük ölçüde düştüğü belirlenmiştir. Şişmenin elektrostatik etkileşmelerden çok 2:1 tabakalarının yüzeyleri ile su molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Asit aktivasyonu sırasında ortaya çıkan 2:1 tabakalarındaki deformasyonların şişme üzerine önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Isıl işlem sırasında ortaya çıkan 2:1 tabakalarındaki deformasyonların şişme yanında katyon değiştirme kapasitesini de düşürdüğü gözlenmiştir

Anahtar kelimeler- Asit aktivasyonu, bentonit, katyon değiştirme kapastesi, şişme, termal işlem

ABSTRACT

The cation exchange capacities and the swelling of the samples obtained by sulphuric acid activation and thermal treatment were determined. The variation of swelling as a function of the acid percentage used in the activation and thermal treatment temperature was discussed. It was determined that the swelling decreased considerably as the hydrogen replaced the cations between the 2:1 layers of the smectite mineral. It was concluded that the swelling was due to van der Waals forces between the 2:1 layer surfaces and water molecules rather than electrostatic interactions. It was understood that the deformations at the 2:1 layers which appeared during the acid activation did not have an important effect on swelling. It was observed that the deformations at the 2:1 layers which appeared during thermal treatment decreased the swelling and the cation exchange capacity.

Keywords: Acid activation, bentonite, cation exchange capacity, swelling, thermal treatment

GİRİŞ

Killer ya da kil minerallerinden bazılarının hiç şişmediği, bazılarının az şiştiği, bazılarının ise çok şiştiği bilinmektedir (Chu ve Johnson, 1979). Özellikle smektitler ve onları ana kil minerali olarak içeren bentonitlerin şişmesi ve dağılması 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile yakından ilgilidir (Suquet vd., 1975; Slade vd., 1991; Sato vd., 1992). Smektitlerin 2:1

tabakaları arasında doğal olarak genellikle Na^{+} ve Ca^{+2} katyonları bulunmaktadır. Na^{+}/Ca^{+2} eşmolar oranı yükseldikçe smektitlerin şişmesi artmaktadır. Sınır hallerinde saf sodyum smektit (NaS) ve saf kalsiyum smektitten (CaS) söz edilmektedir. NaS' ler sonsuz ömürlü sulu süspansiyonlar verdiği halde CaS' ler sulu süspansiyonlarından hemen çökmektedirler. İnorganik ya da organik her türden katyon ile yer değiştirebildiklerinden dolayı tabakalar arasındaki katyonlara değişebilen katyonlar denir. Killer ve kil minerallerinin 100g' ı içinde bulunan değişebilen katyonların eşmolar sayısına katyon değiştirme kapasitesi (KDK) denir.

Smektitlerin 2:1 tabakalarındaki Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2}, ve Mg^{+2} gibi katyonlardan bazılarının asit aktivasyonu ile uzaklaştırılması bu tabakalardaki negatif yük fazlalığını değiştirerek KDK' ni büyük ölçüde etkilemektedir. Asit aktivasyonu ile şişme ve dağılma özellikleri de değişmektedir. Diğer yönden, termal işlem ile smektitlerin KDK' leri ve şişmeleri önemli ölçüde azalmaktadır (Chorom ve Ringasamy, 1996). Kristal halinde şişen smektitlerin d(001)– değerleri 1,2 –2,0 nm arasında değişmektedir (Laird vd., 1995). Bir bentonitin KDK ile şişmesi arasındaki ilişkinin asit aktivasyonu ve termal işlem ile değişiminin araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

YÖNTEM

Materyal olarak seçilen Kütahya bentonitinin kütlesel olarak % 65 kalsiyum montmorillonit, % 35 opal-CT ve eser ölçüde illit içerdiği daha önceki çalışmalarımızda belirlenmiştir. Kütahya bentoniti asidin kütlesel yüzdesi 0-70 arasında değiştirilerek yaş yöntem uyarınca sülfürik asitle aktiflenmiştir. Aynı bentonit 100-1300 ^{0}C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda 2 saat kızdırılarak ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem ve asit aktivasyonu sonunda elde edilen örneklerin özgül yüzey alanları ve özgül gözenek hacimleri sırayla azotun 77K' deki adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden daha önceki çalışmalarımızda belirlenmiştir (Sarıkaya vd., 2000; Önal vd., 2001).

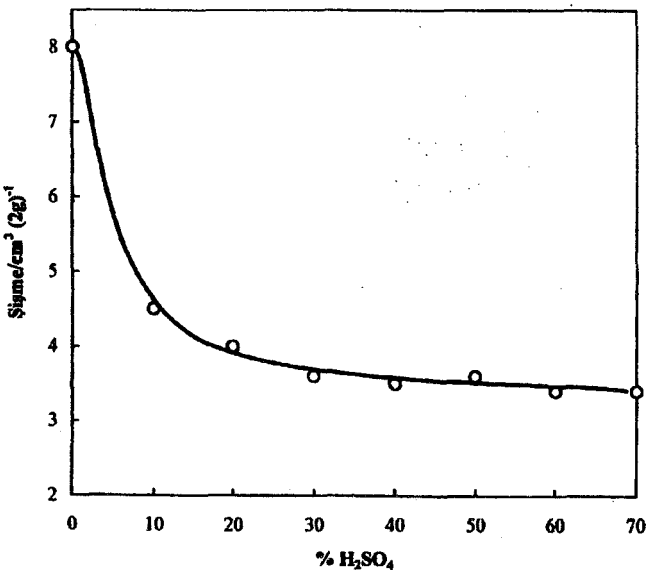
Yukarıda sözü edilen tüm örneklerin KDK'leri metilen mavisi yöntemi ile belirlenmiştir (Rytwo vd., 2000; Yu vd. 2000). Aynı örnekler ince toz haline getirilmiştir. Dereceli bir silindirde bulunan 100 mL damıtık su içine toz halindeki bir örnekten 2g yavaş yavaş konulmuştur. Kendi haline bırakıldığında bentonit örneği su içinde şişmektedir. Bir gün sonra dereceli silindirden okunan alt fazın hacmi şişme olarak alınmıştır. Şişen hacim yanında katının hacmi ihmal edilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

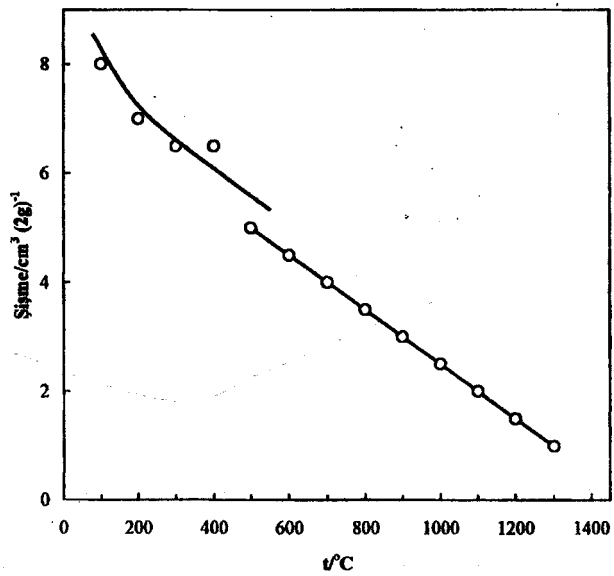
Şişmenin aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesine bağlılığı Şekil 1' de verilmiştir. Aktivasyondaki asit yüzdesi 10' a yükselirken şişme büyük ölçüde düşmektedir. Aktivasyonun bu aşamasında montmorillonitin 2:1 tabakaları arasındaki Ca^{+2} iyonları protonlarla yer değiştirmiştir. Şişmedeki düşme protonların su çekme gücünün Ca^{+2} iyonlarına göre daha az olmasına bağlanmıştır. Başka bir deyişle, 2:1 tabakaları arasına protonlar girdiğinde kil partikülleri ile su molekülleri arasındaki elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri azalmıştır. Aktivasyonun ilerleyen aşamalarında 2:1 tabakalarından sökülen katyonların şişmeyi önemli ölçüde etkilemediği ortaya çıkmaktadır.
Şişmenin ısıl işlem sıcaklığı ile değişimi Şekil 2' de verilmiştir. Sıcaklık 400 ^{0}C' a yükselirken smektitlerin 2:1 tabakaları arasındaki su tersinir olarak alınıp verilebilmektedir. Daha yüksek

sıcaklıklarda su tersinmez olarak uzaklaşmaktadır. Bu nedenle, şişme 100-400 ^{0}C arasında sıcaklıkla eğrisel, 500-1300 ^{0}C arasında ise sıcaklıkla doğrusal olarak düşmektedir. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe smektit partikülleri ile su molekülleri arasındaki elektrostatik ve van der Waals çekimlerinin azaldığını göstermektedir. Sıcaklık daha da yükseldiğinde smektitin 2:1 tabakaları arası su moleküllerinin giremeyeceği ölçüde kapanmaktadır. Bu kapanma giderek şişme olgusunun ortadan kalkmasına neden olmaktadır.

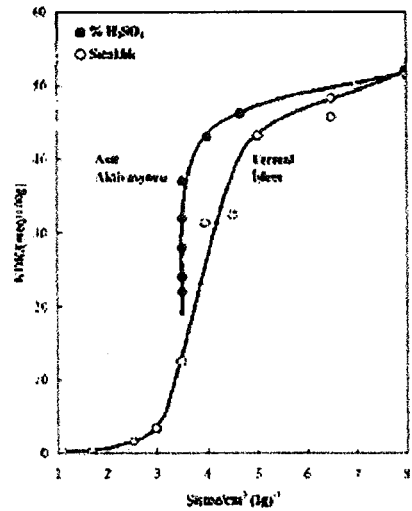
Asitle aktiflenmiş ve ısıl işleme tabi tutulmuş örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri ile şişmeleri arasındaki ilişkiler Şekil 3' de verilmiştir. Asit aktivasyonu ilerledikçe önce şişme ile KDK birlikte azalmaktadır. Sonra, şişme sabit kaldığı halde KDK hızla düşmektedir. Bu durum, 2:1 tabakaları arasındaki Ca^{+2} yerine H^+ geçmesinin şişme ve KDK' ni birlikte düşürdüğünü, bu tabakalardan Al^{+3}, Fe^{+3}, Fe^{+2} ve Mg^{+2} gibi iyonların çözünerek uzaklaşmasının ise yalnızca KDK'ni düşürdüğünü göstermektedir. KDK' nin hızla düşmesi smektit partiküllerindeki negatif yük fazlalığının düşmesinin bir ölçüsüdür. Smektit partiküllerinin negatif yük fazlalığı düştükçe şişmenin değişmemesi, bu olgunun elektrostatik etkileşmelerden daha çok van der Waals etkileşmelerinden kaynaklandığı kanısını uyandırmaktadır. Isıl işlem sıcaklığı 100-500 ^{0}C arasında yükselirken şişme çok düştüğü halde KDK az düşmektedir. Başka bir deyişle, bu sıcaklık aralığındaki termal işlemlerden şişme çok etkilendiği halde KDK az etkilenmektedir. Sıcaklık 500-900 ^{0}C arasında yükselirken şişme az düştüğü halde KDK çok düşmektedir. KDK' nin çok düşmesi üst üste kapanan 2:1 tabakaları arasına daha büyük olan metilen mavisi moleküllerinin su moleküllerine göre daha zor girmesine bağlanmıştır. Sıcaklık 900 ^{0}C' ın üzerine çıktığında şişme ortadan kalkmakta ve KDK' si sıfıra yaklaşmaktadır.



Şekil 1. Şişmenin aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi



Şekil 2. Şişmenin ısıl işlem sıcaklığı ile değişimi



Şekil 3. Asit aktivasyonu ve termal işlemden elde edilen örneklerin şişmeleri ile katyon değiştirme kapasiteleri arasındaki ilişki

SONUÇLAR

Bir bentonitin şişme ve KDK' nin asit aktivasyonu ve ısıl işlem sırasında düştüğü belirlenmiştir. KDK smektit minerallerinin 2:1 tabakalarının negatif yük fazlalığından kaynaklanmaktadır. Bazı koşullarda KDK ile birlikte değişmeyen şişmenin daha çok smektit partiküllerinin yüzeyleri ile su molekülleri arasındaki van der Waals etkileşmelerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Isıl işlem sırasında 2:1 tabakalarındaki negatif yük fazlalığı ve dolayısıyla KDK' nin değişmemesi gerekir. Ne var ki, sıcaklık yükseldikçe montmorillonit mineralindeki önce fiziksel ve sonra kimyasal deformasyonlar nedeniyle 2:1 tabakaları arasındaki katyonların metilen mavisi katyonu ile yer değiştirmesi olanaksız hale gelmektedir. Bu nedenle, KDK düşmüş görünmektedir. Bu durum, şişmenin daha çok van der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığı kanısını güçlendirmektedir. Buna göre, montmorillonit yüzeyindeki van der Waals kuvvetlerinin yükselen sıcaklıkla azaldığı söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmayı 96-05-04-02 numaralı proje ile destekleyen Ankara Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür etmeyi bir borç bilir.

KAYNAKLAR

Chorom, M. and Ringasamy, P., 1996. Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic form of a smectite, Clays Clay Miner. 44, 783-790.

Chu, C.H. and Johnson, L.J., 1979. Cation exchange behavior of clays and synthetic aluminosilica gels, Clays Clay Miner. 27, 87-90.

Laird, D.A., Shang, C. and Thompson, M.L., 1995. Hysteresis in crystalline swelling of smectites, J. Colloid Interface. Sci. 171, 240- 245.

Suquet, H., De la Calle, C. and Pezerat, H., 1975. Swelling and structural organization of saponite, Clays Clay Miner. 23, 1- 9.

Slade, P.G., Quirk, J.P. and Norrish, K., 1991. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge, Clays Clay Miner. 39, 234- 238.

Sato, T., Watanabe, T. and Qtuska, R., 1992. Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites, Clays Clay Miner. 40, 103- 113.

Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ., 2001. The effect of acid activation on some of the physicochemical properties of a bentonite,Turk.J.Chem. (baskıda).

Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T., 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite, Clays Clay Miner. 48, 557-562.

Rytwo, G., Serben, C., Nir, S. and Margulies, L., 1991. Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite, Clays Clay Miner. 39, 551- 555.

Yu, C.H., Newton, S.Q., Norman, M.A., Miller, D.M., Schâfer, L. and Teppen, B.J., 2000. Molecular dynamics simulations of the adsorption of methylene blue at clay mineral surfaces. Clays Clay Miner. 48, 665- 681.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BİR BENTONİTİN GÖZENEKLİ YAPISININ ASİT AKTİVASYONU İLE DEĞİŞİMİ

Variation of The Pore Structure of A Bentonite as A Function of Acid Activation

M.Önal[1], Y. Sarıkaya[1], T. Alemdaroğlu[1],İ. Bozdoğan[2]

[1]Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Tandoğan, 06100 Ankara
e-posta: onal-, sakaya-, alemdar@science.ankara.edu.tr
[2]Eczacıbaşı ESAN A.Ş., Kısıklı Cad. Ak İş Merkezi. Altunizade, Üsküdar, 81190 İstanbul,
e-mail: esaneczacibasi@superonline.com

ÖZET

Asit oranı % 0-70 arasında değiştirilerek Kütahya bentoniti yaş yöntem uyarınca H_2SO_4 ile aktiflenmiştir. Orijinal bentonit ve aktiflenmiş örnekler üzerinde azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinden farklı yöntemler uyarınca özgül yüzey alanları belirlenerek uyuşumları tartışılmıştır. Desorpsiyon izotermlerinden mezogözenek boyut dağılımı eğrilerine geçilmiştir. Bu eğrilerden özgül mikrogözenek hacimleri ve özgül mezogözenek hacimleri bulunmuştur. Bu niceliklerin aktivasyondaki H_2SO_4 yüzdesi ile değişimi tartışılmıştır. Asit aktivasyonu ile daha çok mezogözeneklerin değiştiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, bentonit, gözenek hacmi, gözeneklilik, yüzey alanı.

ABSTRACT

The Kütahya bentonite was activated with H_2SO_4 according to the wet procedure by changing the acid ratio between % 0-70. The isotherms of the adsorption and desorption of nitrogen at 77K on the original bentonite and activated samples were determined. The specific surface ares were determined from the adsorption isotherms according to different procedures and the correspondence between them was discussed. The mesopore size distribution curves were plotted by the use of the desorption isotherms. The specific micropore volumes and the specific mesopore volumes were determined from these curves. The variation of these values as a function of the H_2SO_4 percentage used in the activation was discussed. It was concluded that mostly mesopores changed by acid activation.

Keywords: Adsorption, bentonite, pore volume, porosity, surface area

GİRİŞ

En önemli endüstriyel ham maddeler arasında yer alan bentonitler 25'i aşkın alanda kullanılmaktadır (Murray, 1991; 1999). Asit aktivasyonu sırasında bentonitlerin kimyasal bileşimi, mineralojisi ve çoğu fizikokimyasal özelikleri önemli ölçüde değişmektedir (Milles vd., 1950). Asit ile aktiflenmiş bentonitler yemeklik yağların ağartılması (Falaras vd. 2000), sutunlanmış kilerin hazırlanması (Adams, 1987), organokillerin hazırlanması (Breen vd., 1997), heterojen katalizör hazırlanması (Kaoli and Jones, 1997), ilaç üretimi (Gamiz vd., 1992) ve benzeri alanlarda kullanılmaktadır.
Bentonitlerin kullanıldığı alanların çoğunda gözenekli yapıları etkin olmaktadır. Gözenekli yapıları kullanım alanlarına uygun şekilde değiştirilerek geliştirilen bentonitlerin ekonomik değeri büyük ölçüde yükselmektedir (Laszlo, 1987; Pinnavaia, 1983). Türkiye bentonitlerinin kullanılma alanlarının artırılması ve daha ekonomik değerlendirilmesi için gözenekli yapılarının geliştirilmesine ilişkin araştırmalara gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, Kütahya bentonitinin gözenekli yapısının asit aktivasyonu ile değişiminin araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

YÖNTEM

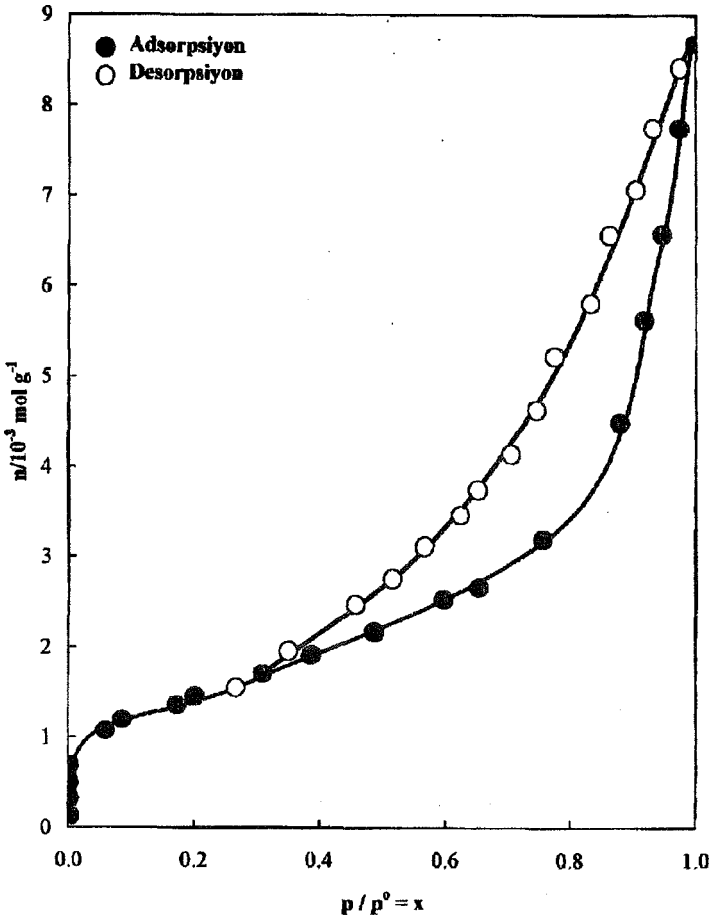
Kütlesel olarak % 65 smektit, % 35 opal-CT ve eser ölçüde illit içeren Kütahya bentoniti materyal olarak seçilmiştir. Tümü 0,074 mm elekten geçecek şekilde öğütülen bentonit asit yüzdesi 0-70 arasında değiştirilerek yaş yöntem uyarınca sülfürik asit ile aktiflenmiştir. Orijinal ve aktiflenmiş örnekler üzerinde azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri belirlenmiştir. Deneylerde yüksek vakuma bağlı tümü pyrex camdan kurulu bir volumetrik adsorpsiyon aygıtı kullanılmıştır (Sarıkaya ve Aybar, 1978).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri (n/mol g^{-1}) bağıl denge basınçlarına ($p/p^0 \equiv x$) karşı grafiğe geçirilerek sırayla adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri çizilmiştir. Asit yüzdesi 40 alınarak yapılan aktivasyondan elde edilen örneğin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri örnek olarak Şekil 1'de verilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri arasındaki histeresizin genişliği mezogözeneklerin dolma ve boşalma ağızlarının farklı büyüklükte olduğunu göstermektedir. Bağıl denge basıncı $x<0,4$ iken adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin çakışması adsorpsiyon olgusunun tersinir yani fiziksel olduğunu göstermektedir. Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin monomoleküler kaplandığı bağıl denge basıncındaki adsorpsiyon tabakasına tek tabaka kapasitesi (n_m/ mol g^{-1}) denir. Pratik olarak, Şekil 1'deki A ve B noktalarından n_m değerleri doğrudan okunabilmektedir. Bu değerler kullanılarak hesaplanan A ve B özgül yüzey alanları Tablo 1' de verilmiştir.

Adsorpsiyon verileri kullanılarak Langmuir (L), Polonyi-Dubinin-Radusckevitc-Kaganer (PDRK), Brunauer-Emmett-Teller (BET), de Boer-Lippens (BL) ve Harkins-Jura (HJ) yöntemlerine göre hesaplanan (Gregg and Sing, 1982) özgül yüzey alanları Tablo 1'de verilmiştir. A,B, L ve PDRK değerlerinin standart kabul edilen BET değerleri ile iyi uyuşmadığı

görülmektedir. BET yöntemi hem monomoleküler ve hem de multimoleküler adsorpsiyonlar için geçerlidir. Buna göre, yukarıda sözü edilen uyumsuzluk asit ile aktiflenmiş bentonitlerdeki adsorpsiyonun multimoleküler olduğunu göstermektedir. Multimoleküler adsorpsiyonlar için geçerli olan BL ve HJ yöntemleri ile bulunan özgül yüzey alanlarının BET değerleri ile iyi uyuşması bunu doğrulamaktadır. Tablo 1 incelendiğinde özgül yüzey alanının asit yüzdesi ile önce yükseldiği ve asit yüzdesi 40 iken maksimuma ulaştıktan sonra düşmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 1. Sülfürik asit yüzdesi 40 alınarak aktiflenen Kütahya bentonitinden elde edilen örnek üzerinden azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri

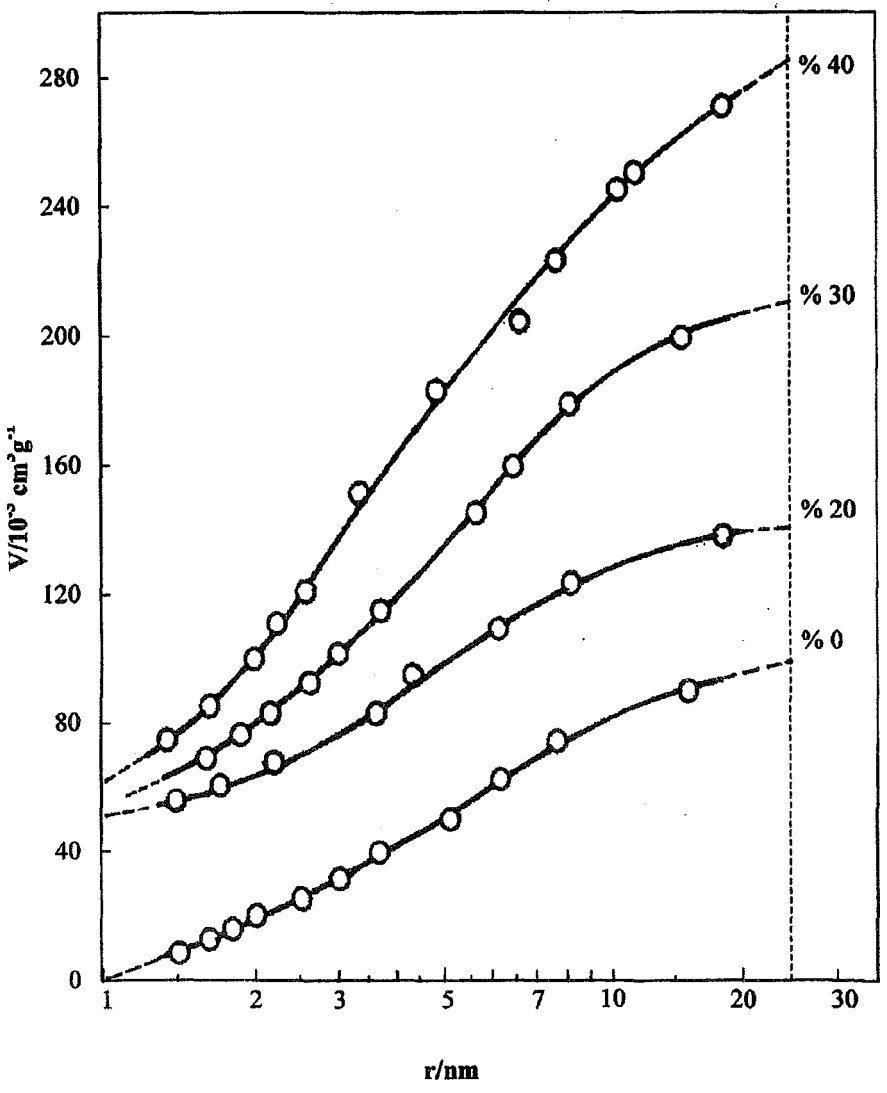
Maksimum gözenekliliğe sahip örneğin dV/dr-r mezogözenek boyut dağılımı Şekil 4' de verilmiştir. Buna göre, bu örnek yarıçapları 1,5 nm ile 20 nm arasında değişen mezogözenekler içermektedir. Düşük yarıçaplardaki maksimumların smektit mineralinden yüksek yarıçaplardakinin ise opal-CT' den kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 1. Örneklerin yüzey alanları (A), özgül mikrogözenek – mezogözenek hacimleri (V_{mm}), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mi}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{me}).

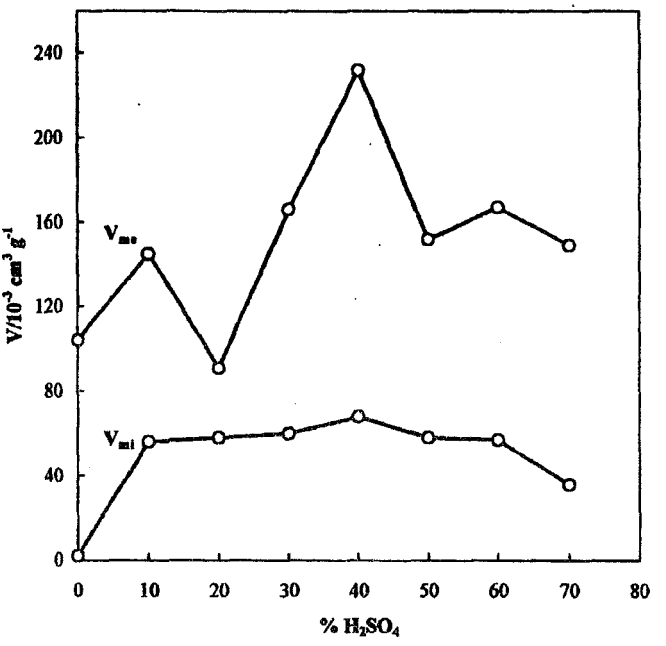
	$A/m^2 g^{-1}$						$V/cm^3 g^{-1}$			
% H_2SO_4	A	B	L	PDRK	BET	BL	HJ	V_{mm}	V_{mi}	V_{me}
0	39	66	61	54	43	44	43	0,106	0,002	0,104
10	83	98	133	102	82	83	88	0,200	0,055	0,145
20	88	117	150	127	96	96	105	0,146	0,055	0,091
30	102	137	154	143	123	114	115	0,220	0,060	0,166
40	133	180	195	168	134	137	126	0,300	0,088	0,232
50	88	121	163	129	101	100	108	0,210	0,058	0,152
60	83	112	127	123	91	91	92	0,215	0,058	0,157
70	63	88	98	82	70	71	74	0,184	0,035	0,149

Her bağıl denge basıncında desorpsiyon verilerinden sıvı azot hacmi olarak bulunan adsorpsiyon kapasitesi özgül mikrogözenek- mezogözenek hacmi (V_{mm}) olarak alınmakta ve düzeltilmiş Kelvin denklemi ile boşalmakta olan mezogözeneklerin yarıçapı (r) hesaplanmaktadır (Gregg ve Sing, 1982). Hesaplanan nicelikler kullanılarak çizilen V_{mm}-r mezogözenek boyut dağılımı eğrilerinden bazıları Şekil 2' de verilmiştir. Bu eğrilerin r=1nm'ye uzantılarından özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mi}), r=25nm' ye uzantılarından toplam V_{mm} değerleri, V_{mm}-V_{mi} farklarından ise özgül mezogözenek hacimleri (V_{me}) bulunarak Tablo1'de verilmiştir.

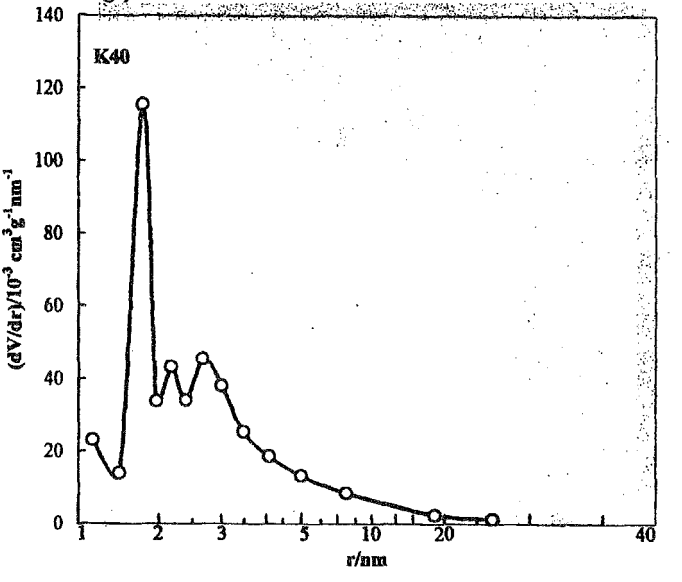
Özgül gözenek hacimlerinin aktivasyondaki asit yüzdesi ile değişimleri Şekil 3' de verilmiştir. Aktivasyondaki asit yüzdesi 10' a yükselirken V_{mi} ve V_{me} değerlerinin paralel olarak hızla yükseldiği görülmektedir. Bu durum mikro ve mezogözeneklerde bulunan değişebilen katyonların yerine hidrojen iyonlarının geçmesine ve bazı kil dışı minerallerin çözünerek uzaklaşmasına bağlanmıştır. Asit yüzdesi 20' ye yükselirken V_{mi} değeri değişmediği halde V_{me} değerinin minimuma düştüğü görülmektedir. Bu durumun, bentonit içindeki opal-CT' nin kısmen jelleşerek bazı mezogözenekleri doldurmasından kaynaklandığı kanısına varılmıştır. Asit yüzdesi daha da yükseldikçe V_{mi} değerleri önemli ölçüde değişmediği halde V_{me} değerleri bir maksimum vererek değişmektedir. Asit yüzdesi 40' ın üzerine yükseldiğinde bentonit içindeki smektit mineralinin kristal yapısı çökmeye başlamaktadır. Bu durum, V_{me} değerlerinin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 2.Asitle aktiflenen bazı örneklerin mezogözenek boyut dağılımı eğrileri



Şekil 3. Özgül mikrogözenek hacmi (V_{mi}) ve özgül mezogözenek hacminin (V_{me}) aktivasyondaki sülfürik asitin kütlesel yüzdesi ile değişimi



Şekil 4. Maksimum gözenekliliğe sahip aktiflenmiş bentonitin dV/dr-r mezogözenek boyut dağılımı eğrisi

SONUÇLAR

Sülfürik asit aktivasyonu ile Kütahya bentonitinden özgül yüzey alanı 43-134 m^2g^{-1}, özgül mikrogözenek-mezogözenek hacmi ise 0,106-0,300 cm^3g^{-1} arasında değişen adsorplayıcılar üretilebileceği sonucuna varılmıştır. Yükselen asit yüzdesi ile başlangıçta açılan mikro gözenekler önemli ölçüde değişmediği halde mezogözeneklerin sürekli değiştiği gözlenmiştir. Bentonit içindeki opal-CT' nin gözenekli yapıya etkisinin daha ayrıntılı olarak araştırılmasının gerek olduğu ortaya çıkmıştır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmayı 96-05-04-02 numaralı proje ile destekleyen Ankara Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür etmeyi bir borç bilir.

KAYNAKLAR

Adams, J.M., 1978. Synthetic organic chemistry using pillared, cation exchaged and acid-treated montmorillonite catalysts- a review, Appl. Clay. Sci. 2, 309-342.

Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapyta, Z., 1997. Acid activated organoclays: Preparation, characterization and cataytic activity of acid-treated tetraalkylammonnium exchanged smectites, Langmuir, 13, 6473-6479.

Falaras,P., Lezou, F., Seiragakis, G. And Petrakis, D., 2000. Bleaching properties of alumina-pillared acid-activated montmorillonite, Clays Clay Miner. 48, 549-556

Gamiz, E., Linares, J. And Delgado, R., 1992. Assessment of two Spanish bentonites for pharmaceutical uses. Appl. Clay Sci., 6, 359-363.

Gregg, S. and Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London.

Kooli, F. and Jones, W., 1997. Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. Clay Miner. 32, 633-643.

Laszlo, P., 1987. Chemical reactions on clays. Science, 235, 1473-1477.

Mills, G.A., Holmes, J. Ve Cornelius E. B., 1950. Acid activation of some bentonite clays. J. Phys. Colloid Chem., 54, 1170-1185.

Murray, H.H, 1991. Overview-clay mineral applications, Appl. Clay Sci., 5, 379-395.

Murray, H.H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow, Clay Miner., 34, 39-49.

Pinnavaia, T.J., 1983. Intercalated clay catalysts, Science, 220, 365-371.

Sarıkaya, Y. and Aybar, S,. 1978. The adsorption of NH_3, NO_2 and CO_2 gases on the 5A molecular sieve. Commun. Fac. Sci. Uni. Ank., B24, 33-39

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BİR BENTONİTİN AĞARTMA GÜCÜNÜN GÖZENEKLİLİĞİNE BAĞLILIĞI

The Dependence of The Bleaching Power of A Bentonite Upon Its Porosity

Y. Sarıkaya[1], M.Önal[1], T. Alemdaroğlu[1], Y. Bilge[2]

[1]Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Beşevler, 06100 Ankara
e-posta: sakaya-, onal-, alemdar@science.ankara.edu.tr
[2]BENSAN A.Ş., Tuğlacıbaşı Mah. Poyraz Sok. Sadıkoğlu İş Merkezi. Kat-1, No.63, Kadıköy, İstanbul.

ÖZET

Asit yüzdesi 0-70 arasında değiştirilerek Kütahya bentonitinin sülfürik asit ile aktivasyonundan elde edilen örneklerin soya yağı ve pamuk çekirdeği yağlarını ağartma gücü bir Lovibond tintometresi ile belirlenmiştir. Aktivasyondaki asit yüzdesi 40 iken özgül mikrogözenek – mezogözenek ve özgül yüzey alanı maksimuma ulaştığı halde 20 iken ağartma gücü maksimuma ulaşmıştır. Bu durum, ağartma gücünün daha çok mezogözenek boyut dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir. Maksimum ağartmayı veren örneğin mezogözenek yarıçaplarının 1-10 nm arasında dağıldığı ve ortalama mezogözenek yarıçapının 3,5 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Yağlardaki renk verici organik pigmentlerin daha çok kendi boyutlarına yakın büyüklükteki mezogözeneklerde adsorplandıkları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağartma, bentonit, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi, yüzey alanı

ABSTRACT

Different samples were obtained by the sulphuric acid activation of the Kütahya bentonite with varying acid percentages between 0-70 %. The bleaching powers of these samples on soybean oil and cotton seed oil were determined by a Lovibond tintometer. Although the specific micropore-mesopore volume and the specific surface area reached to their maximum values when the acid percentage in the activation was 40 %, the bleaching power reached to its maximum value when the acid percentage was 20 %. This situation showed that the bleaching power was rather dependent upon the mesopore size distribution. It was determined that the mesopore radii of the sample which produced maximum bleaching varied between 1-10nm and the average mesopore radius was around 3.5 nm. It was concluded that the color giving organic pigments in oils were preferably adsorbed by the mesopores having similar sizes to theirs.

Keywords: Bleaching, bentonite, pore size distribution, pore volume, surface area

Y. Sarıkaya, M.Önal, T. Alemdaroğlu ve Y. Bilge

GİRİŞ

Bitkisel yemeklik yağ üretiminde sırayla katı- sıvı özütlemesi, sakız giderme, alkali arıtma, ağartma, hidrojenlendirme, mum giderme ve koku giderme işlemleri yapılır (Erickson vd., 1980; Mounts, 1981). Alkali arıtmadan çıkan yağ içinde bulunan karoten , ksantofil, likopen, klorofil, takaferol ve gasipol gibi renkli organik pigmentler ağartma işlemleri ile uzaklaştırılmaktadır (Sıddiquie, 1968; Padley vd., 1996). Ağartma işlemi sırasında doğal sepiolit, atapulgit, bentonit ve bunların karışımları yanında asitle aktiflenmiş bentonitler ve asitle aktiflendikten sonra inorganik poli katyonlarla sütunlanmış bentonitler adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır (Paradas vd., 1994; Falaras vd., 1999; Falaras vd., 2000). Asit aktivasyonu sırasında bentonitlerin kimyasal bileşimi, minerolojisi ve özellikle ana mineralleri olan smektitilerin bazı fizikokimyasal özelikleri büyük ölçüde değişmektedir (Sarıkaya vd., 1982; Srasra vd., 1989; Paradas vd., 1993). Bu değişmeler aktiflenen bentonitin mineralojisi yanında aktivasyonda kullanılan asidin türüne, asidin miktarına, aktivasyon sıcaklığına, aktivasyon süresine ve aktivasyonda izlenen yola bağımlıdır (Komadel vd., 1990; Kumar vd., 1995).

Bentonitlerin özgül yüzey alanı, özgül mikrogözenek- mezogözenek hacmi ve mezogözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri asit aktivasyonu ile istenilen yönde geliştirilerek değiştirilebilmektedir. Bir bentonitin ağartma gücünün özgül yüzey alanı ve özgül mikrogözenek-mezogözenek hacmine bağlılığının araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

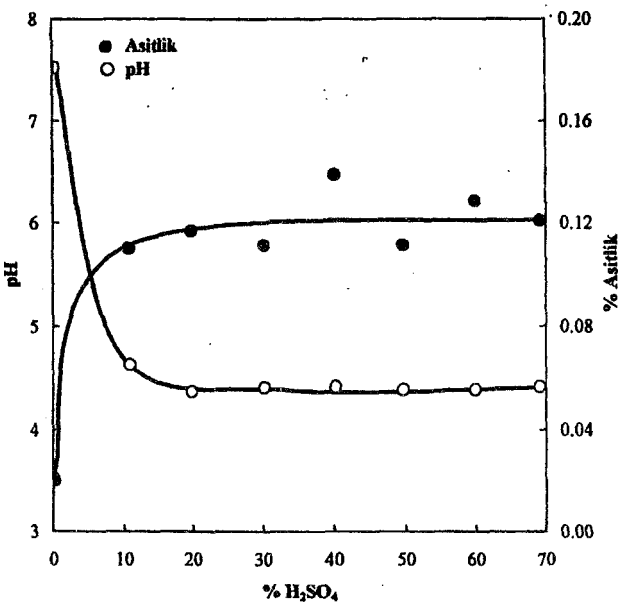
YÖNTEM

Ağartma toprağı hazırlanmasında materyal olarak Kütahya bentoniti alınmıştır. Bu bentonitin kütlesel olarak % 65 kalsiyum montmorillonit, % 35 opal-CT ve eser ölçüde illit içerdiği daha önceki çalışmalarımızda belirlenmiştir (Sarıkaya vd., 2000). Bu bentonitin soda aktivasyonundan elde edilen örneklerin sulu süspansiyonlarının reolojik özellikleri incelenmiştir (Yıldız vd., 1999). Aynı bentonitin yaş yöntem uyarınca sülfürik asit ile yapılan aktivasyonundan elde edilen örneklerin bazı fizikokimyasal özelikleri belirlenmiştir (Önal vd. 2001). Aynı örneklerin kütlesel olarak % 20' lik süspansiyonlarının 25 saat sonraki asitlikleri ve pH değerleri ölçülmüştür.

Alkali arıtma sonunda elde edilen soya ve pamuk çekirdeği yağlarının ağartılmasında yukarıda sözü edilen aktiflenmiş örnekler kullanılmıştır. Kütlesel olarak % 2 ağartma toprağı ile 105-120 ^{0}C arasında ısıtılarak ve sürekli karıştırılarak bu konudaki standartlara göre yapılan ağartma bir Lovibond tintometresi ile izlenmiştir (American Oil Chemical Society Official Method Cc 8a-52, 1999).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Orijinal ve aktiflenmiş Kütahya bentoniti örneklerinin % 20 oranında bulunduğu sulu süspansiyonların hazırlanışından 25 saat sonra ölçülen pH değerlerinin akivasyonundaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi Şekil 1' de verilmiştir. Asit yüzdesi 10'a yükselirken pH' ın 7,5' dan 4,5 civarına düştüğü görülmektedir. Asit yüzdesinin daha da yükselmesi pH değerlerini önemli ölçüde etkilememektedir. Aynı örneklerin asitlik yüzdeleri yine Şekil 1' de verilmiştir. pH ile ters yönde değişen asitlik yüzdesinin de aktivasyondaki asit yüzdesi 10'a yükselirken hızla arttığı ve daha sonrada hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. pH ve asitlik yüzdesindeki değişmeler asitliğin smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki katyonların protonlar ile yer değiştirmesinden kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 1. pH ve asitliğin aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi

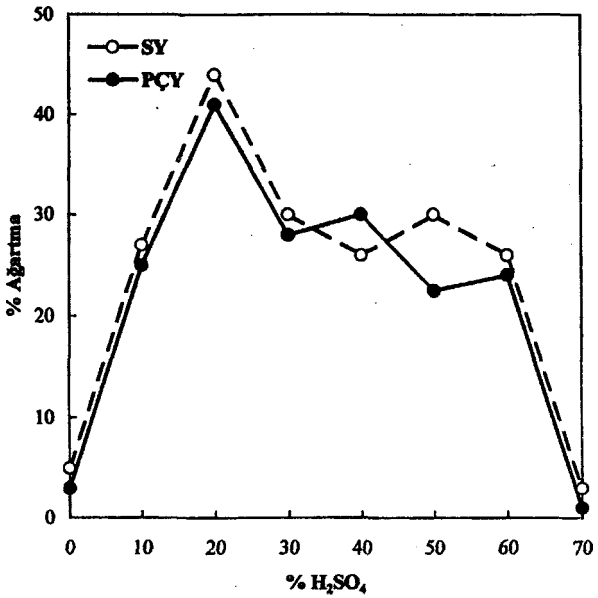
Asit aktivasyonu ilerledikçe oktahedron ve tetrahedron katmanlarından çözülerek uzaklaşan Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} ve benzeri iyonların asitliği önemli ölçüde etkilemediği ortaya çıkmaktadır.

Yağ içindeki renkler Lovibond birimleri ile verilmektedir. Ağartma (B) Lovibond kırmızısı (R) ölçülerek izlenmektedir. Bir ağartma toprağının gücü

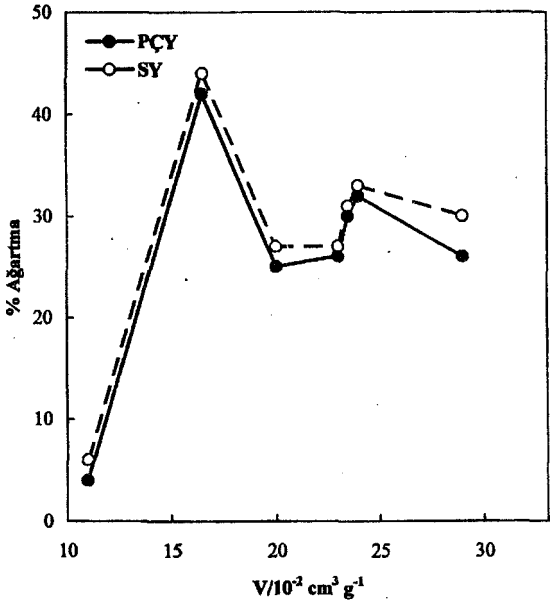
$$\% B = [(R_0-R)/R_0]x100$$

bağıntısından hesaplanmaktadır. Buradaki R_0 ağartılmamış, R ise ağartılmış yağın kırmızı renginin Lovibond tintometresinden okunan değerlerini göstermektedir. Hazırlanan aktiflenmiş bentonitlerin soya yağını (SY) ve pamuk çekirdeği yağını (PÇY) ağartma gücünün aktivasyondaki asit yüzdesi ile değişimi Şekil 2' de verilmiştir. Asit yüzdesi 20 alınarak hazırlanan örneğin ağartma gücünün her iki yağ için de % 45' e yükselerek maksimuma ulaştığı görülmektedir. Aktivasyondaki asit yüzdesi daha da yükseldikçe ağartma gücü düşmekte ve asit yüzdesi 70' e ulaştığında sıfıra inmektedir.

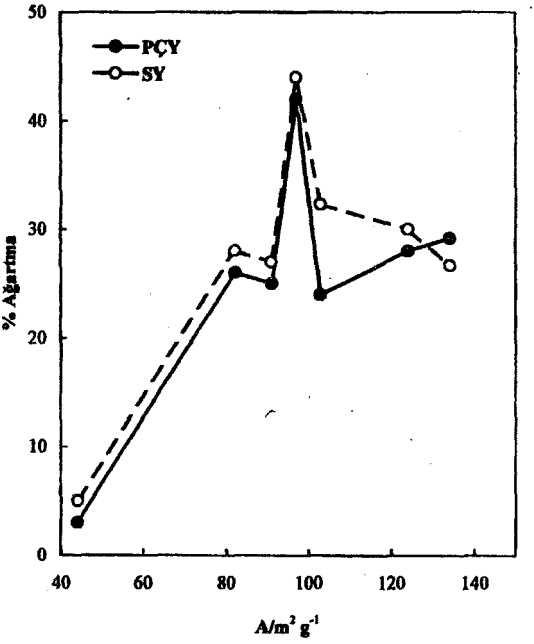
Ağartma gücünün aktiflenmiş örneklerin özgül mikrogözenek-mezogözenek hacmi (V) ile değişimi Şekil 3' de verilmiştir. Özgül gözenek hacmi 0,165 cm^3g^{-1} iken ağartma gücünün maksimuma ulaştığı ve daha sonra da önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Ağartma gücünün özgül yüzey alanı (A) ile değişimi Şekil 4' de verilmiştir. Özgül yüzey alanı 95 m^2g^{-1} iken maksimuma ulaşan ağartma gücünün daha sonra yeniden düştüğü görülmektedir.



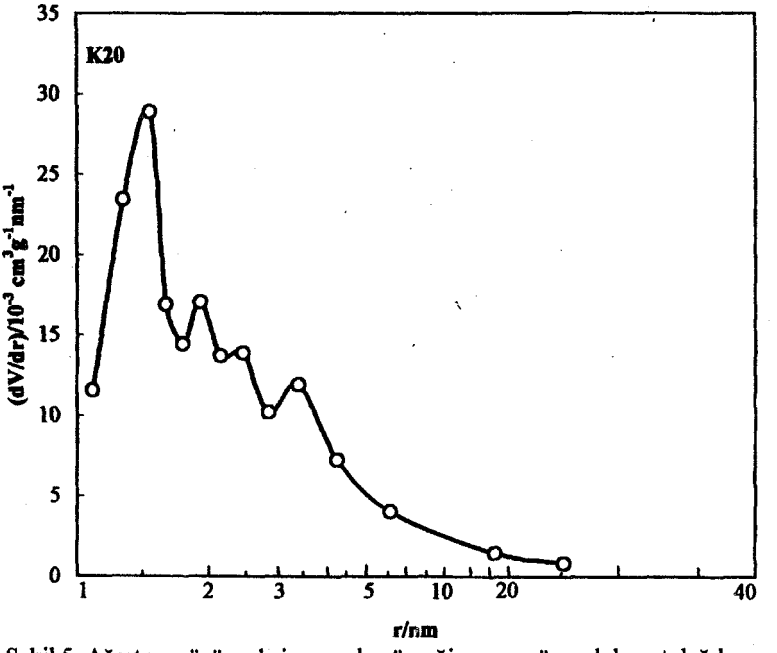
Şekil 2. Hazırlanan örneklerin soya ve pamuk çekirdeği yağlarını ağartma gücünün aktivasyondaki sülfürik asit yüzdesi ile değişimi



Şekil 3. Ağartma gücünün aktiflenmiş örneklerin özgül mikrogözenek hacmi ve özgül mezogözenek hacmi ile değişimi



Şekil 4. Ağartma gücünün aktiflenmiş örneklerin özgül yüzey alanı ile değişimi



Şekil 5. Ağartma gücü maksimum olan örneğin mezogözenek boyut dağılımı

Özgül mikrogözenek-mezogözenek ve özgül yüzey alanı aktivasyondaki asit yüzdesi 40 iken maksimuma ulaştığı halde ağartma gücü 20 iken maksimuma ulaşmaktadır. Bu durum, ağartma gücünün bu parametrelerden çok mezogözenek boyut dağılımına bağlı olduğunu göstermektedir. Ağartma gücü maksimum olan örneğin mezogözenek boyut dağılımı eğrisi Şekil 5' de verilmiştir. Bu eğriden mezogözenek yarıçaplarının 1-10 nm arasında ve ortalama mezogözenek yarıçapının da 3,5 nm civarında olduğu görülmektedir.

SONUÇLAR

Yemeklik yağların arıtılmasında kullanılan ağartma topraklarında özgül mikrogözenek-mezogözenek hacmi ve özgül yüzey alanının büyüklüğünden çok mezogözenek boyut dağılımının önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Oldukça büyük olan organik pigment moleküllerinin yarıçapı 1 nm' den daha küçük olan mikrogözeneklerde adsorplandığı düşünülemez. Bu moleküller daha çok mezogözeneklere girerek adsorplanabilmektedir. Pigmentlerin kendi boyutlarına yakın boyutlara sahip mezogözeneklerde daha çok adsorplandıkları kanısına varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmayı 96-05-04-02 numaralı proje ile destekleyen Ankara Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür etmeyi bir borç bilir.

KAYNAKLAR

American Oil Chemical Society (AOCS), 1996. Offical Method Cc 8a-52. In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Society, 1996-97 edition, Champaign, Illinois,

Erickson, R.R., Pryde, E.H., Brekke, O.L., Mounts, T.L. and Falb, R.A. (eds), 1980. Handbook of Soybean Processing and Utilization, American Soybean Association, St. Louis, MO.

Falaras, P., Kovanis, I., Lezou, F. and Seiragakis, G., 1999. Cottonseed oil bleaching by acid activated montmorillonite, Clay Miner. 34, 221-232.

Falaras,P., Lezou, F., Seiragakis, G. And Petrakis, D., 2000. Bleaching properties of alumina-pillared acid-activated montmorillonite, Clays Clay Miner. 48, 549-556.

Komadel, D., Schmidt, D., Madejova, J. And Cicel, B., 1990. A Hydration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions, Appl. Clay Sci. 5, 113-122.

Kumar, P., Jasra, R.V. and Bhat, T.S.G., 1995. Evaluation of porosity and surface aciditiy in montmorillonite clay on acid activation, Ind. Eng. Chem. Res. 34, 1440-1448.

Mounts, T.L., 1981. Chemical and physical effects of processing fats and oils, J. Am. Oil Chem. Soc., 58, 51A-54A.

Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ., 2001. The effect of acid activation on some of the physicochemical properties of a bentonite, Turk J. Chem. (baskıda).

Padley, F.B., Gunstone, F.D. and Harwood, J.L. 1996. Occurence and characteristics of oils and fats. In the Lipid Handbook, F.D. Gunstone, ed., Chapman and Hall, London, 47.

Paradas, E.G., Sanchez, M.V. and Campo, A.G., 1993. Influence of the Physical-chemistry properties of an acid activated bentonite in the bleaching of olive oil, J. Chem. Tec. Biotechnol., 57, 213-216

Paradas, E.G., Sanchez, M.V., Viciana, M.S. and Campo, A.G, 1994. Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite, J.Chem. Tech. Biotechnol., 61, 175-178.

Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Çorapçıoğlu, Ö. Ve Bozdoğan, İ., 1982. Kuru yöntem ile sülfürik asit aktivasyonunun bazı killerin ağartma gücü üzerine etkisi, Doğa Bil. Derg. Temel Bil. 6, 123-133.

Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B., and Alemdaroğlu, T., 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite, Clay Clay Miner., 48, 557-562.

Sıddiqui, H., 1968. Bleaching Earts, Pergamon Press, London.

Srasra, E., Bergaya, F., Van Damme, H. and Arıuib, N.K., 1989. Surface properties of an activated bentonite- Decolorisation of rape-seed oils, Appl. Clay Sci. 4, 411-421.

Yıldız, N., Sarıkaya, Y. and Çalımlı, A., 1999. The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and Na_2CO_3- activated Kütahya bentonite. Appl. Clay Sci. 14, 319-327

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

PRİMİDİN MOLEKÜLÜNÜN BENTONİTİK KİLLER TARAFINDAN SOĞURULMASI VE KİL MATRİSİ İLE ETKİLEŞMESİNİN FT-IR SOĞURMA VE FTIR-ATR SPEKTROSKOPİLERİ İLE İNCELENMESİ

Ftır-Absorption And Attenuated Total Reflectance (Atr) Spectroscopic Investigations Of Adsorption And Interaction Of Pyrimidine Molecules By Bentonite

Sevim Akyüz[1], Tanıl Akyüz[2]

[1] İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Vezneciler, 34459, İstanbul
e-posta: sakyuzstanbul.edu.tr
[2] Çekmece Nükleer Araştırma Ve Eğitim Merkezi (ÇNAEM), P.K. 1, Atatürk Havalimanı, 34831, İstanbul

ÖZET

Primidin molekülünün çankırı bentoniti tarafından soğurulması FTIR absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Toz örneğin ayrıca FTIRr ATR spektrumu da incelenmiştir. Kil-primidin kompleksinin x-ışınları toz kırınım paterni kaydedilerek primidin moleküllerinin soğurulması ile tabakalar arası uzaklığın arttığı saptanmıştır. IR spektroskopik çalışma primidin moleküllerinin kil yapısı içindeki yerdeğiştirebilir katyonlara direk ve indirek olarak su köprüleri üzerinden bağlandığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kil, Bentonit, Kırmızı-Altı Spektroskopisi, ATR, Primidin, Yüzeysel Soğurulma.

ABSTRACT

The Adsorption of Pyrimidine By Natural Bentonite From Çankırı (Turkey) Was İnvestigated By FTIR Absorption Spectroscopy. Powdered Sample Was Also İnvestigated By Using An Attenuated Total Reflectance Unit (ATR). The İntercalation Of Pyrimidine Within Bentonite Has Been Shown By X-Ray Diffraction To İncrease The İnterlayer Spacing. Ir Spectroscopy İndicates That Sorbed Pyrimidine Molecules By Bentonite Are Coordinated To Exchangeable Cations Directly Or İndirectly Through Water Bridges.

GİRİŞ

Kil-organik komplekslerinde organik moleküllerle kil matrisi arasındaki etkileşme genellikle kırmızı-altı spektroskopisi ile incelenmektedir (Theng 1974, Akyüz v.d. 1993, 1994, 1999 ve 2000). Bugüne dek yapılan çalışmalarda primidin moleküllerinin smektit grubu killer ile etkileşmesi incelenmemiştir. Primidin (1,3 diazin) ve türevleri biyolojik olarak önemli moleküllerdir (Mahler, 1971). Ayrıca ilaç sanayiinde de yoğun olarak kullanılmaktadır (Katzung

1989). Bu çalışmada primidin molekülünün bentonitik kil tarafından soğurulması ve kil matrisi ile etkileşmesi Fourier dönüşümlü kırmızı altı soğurma ve yansıma (Attanuated total reflectance, ATR) spektroskopileri ile incelenmiştir.

MATERYEL ve METOD

Çalışmada doğal kil örneği olarak Çankırı bentoniti kullanılmıştır. X-ışınları toz kırınım, DTA ve IR spektroskopi yöntemleri ile saflığı saptanmıştır. Doğal bentonitin kimyasal analizi XRF tekniği ile yapılmış ve sonuçlar; % 58.3 SiO_2, % 2.5 MgO, %16.0 Al_2O_3, % 1.1 K_2O, % 3.5 CaO, % 0.6 TiO_2, % 2.1 Na_2O, % 0.1 P_2O_5, % 3.0 $\Sigma(FeO+Fe_2O_3)$ ve % 13.1 ateşte kayıp olarak verilmektedir. Kil örneği önce 200 mesh tane büyüklüğüne kadar öğütülmüştür. Primidin ile muamele edilmiş kil örneği, 100^0C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuş bentonitik kilin primidin içersinde bir hafta oda sıcaklığında kapalı bir kapta tutulması ile elde edilmiştir. Kil daha sonra süzülerek bir desikatörde kurutulmuştur.

Örneklerin kırmızı-altı spektrumları, Jasko-300 FT-IR spektrometresi ile KBr disk veya "self supporting film" (~2 mg cm^{-2}) teknikleri ile kaydedilmiştir. Ayrıca doğal kil ve kil-organik kompleksinin ATR spektrumları FT-IR spektrometresinde ZnSe kristalli yatay ATR düzeneği kullanılarak kaydedilmiş, Fourier dönüşüm işlemi yapılırken ayrıca ATR düzeltmesi de yapılmıştır.

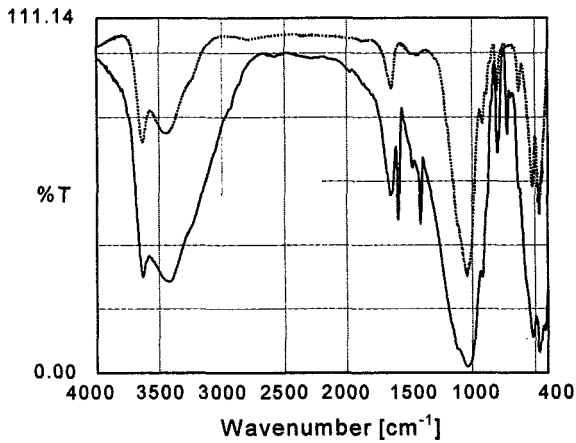
SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Doğal ve primidin ile muamele edilmiş bentonitik killerin X-ışınları toz kırınım spektrumları kaydedilmiş ve primidin ile muamele edilmiş kilin tabakaları arasındaki mesafenin arttığı saptanmıştır. Kilin başlangıçta tabakaları arasındaki mesafe, d(001) 12.4 Å ve primidin ile muamele edildikten sonra ise d = 14.8 Å olarak bulunmuştur. Bu sonuç primidin moleküllerinin bentonitik kil tabakaları arasında tek tabakalı olarak (monolayer arrangement) yerleştiğini göstermektedir. Şekil 1 de doğal ve primidin ile muamele edilmiş kilin kırmızı-altı soğurma spektrumları verilmiştir.

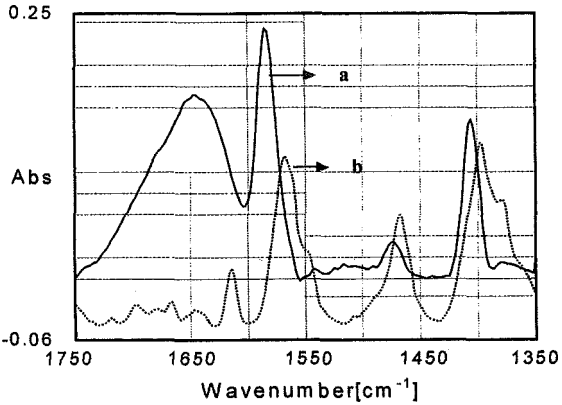
Sıvı primidinin kırmızı altı spektrumu ile bentonitik kil tarafından soğurulmuş primidin molekülünün kırmızı altı spektrumları karşılaştırılmıştır. Şekil 2 de sıvı primidin ve kil-primidin kompleksinin FTIR absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Primidin ile muamele edilmiş kilin kırmızı-altı spektrumunda 1583 cm^{-1} (vs, ν_{halka}) 1473 cm^{-1} (w, ν_{halka}) ve 1404 cm^{-1} (s, δ(CH)) dalga sayılarında gözlenen bandlar sıvı primidinin kırmızı-altı spektrumunda sırasıyla 1568 cm^{-1} (vs), 1468 cm^{-1} (s) ve 1398 cm^{-1} (vs) de gözlenmiştir. Bu dalga sayılarının titreşim kipleri, Destexhe vd. (1994) tarafından yapılan primidin molekülünün titreşim frekans ve kiplerinin teorik hesabından yararlanılarak işaretlenmiştir. Bundan önceki çalışmalarımızda bipridin, aminopridin, biquinolin molekülleri ile muamele edilmiş killerde de pridin türevlerinin koordinasyona hassas halka gerilme ve CH açı bükülme titreşim dalgasayılarında yüksek dalgasayısı tarafına kayma gözlenmiştir (Akyüz v.d. 1993, 1994, 1999, 2000). Pridin türevleri üzerinde yaptığımız teorik çalışmalarda (Bakiler v.d. 1999 a ve b) aromatik molekülün bir ligand olarak azot ucundan metale bağlanması durumunda bazı halka titreşimleri ile CH bağı bükülme titreşimlerinde gözlenen serbest moleküle göre yüksek frekans tarafına kaymanın metal-N(pridin türevi) bağı titreşimleri ile çiftlenim nedeniyle ortaya çıktığı saptanmıştır. Spektral inceleme

primidin moleküllerinin yer değiştirebilir katyonlara azot ucundan doğrudan doğruya veya su köprüleri aracılığı ile bir ligand olarak bağlandığını göstemiştir.

Doğal ve primidin ile muamele edilmiş killerin FTIR-ATR spektrumlarının karşılaştırılması, Si-O gerilme bandlarında da doğal kile göre kayma olduğunu göstermiştir. Si-O bandları "curve fitting" tekniği ile bileşenlerine ayrılarak kayma detaylı olarak incelenmiştir. Primidin ile muamele edilmiş kilin doğal kile göre yüksek dalgasayısı tarafına doğru olan 5 cm^{-1} civarındaki kaymanın tabakalar arası mesafenin artması nedeniyle ortaya çıktığını düşünmekteyiz. Benzer kayma tabakalar arası mesafenin kilin içerdiği su kapsamının artması nedeniyle de gözlenmektedir.



Şekil 1. Çankırı bentonitinin doğal halde (noktalı çizgi) ve primidin ile muamele edildikten sonra (düz çizgi) KBr tekniği ile kaydedilen FT-IR soğurma spektrumları



Şekil 2. a)Primidin ile muamele edilmiş bentonitin ve b) sıvı primidinin kırmızı-altı spektrumları.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1431/05052000.

KAYNAKLAR

Akyüz S., Akyüz T. and Davies J.E.D., 1993. "A vibrational spectroscopic study of the adsorption of 4,4'-bipyridiyl by smectite group clay minerals from Anatolia (Turkey)", J. Inclusion Phenomena, 15, 105-119.

Akyüz S., Akyüz T. and Davies J.E.D.1994. "Adsorption of 2,2'-bipyridyl onto sepiolite, attapulgite and smectite group clay minerals from Anatolia: FT-IR and FT-Raman spectra of surface and intercalated species", J. Inclusion Phenomena, 18, 123-135.

Akyüz S., Akyüz T. and Davies J.E.D. 1999. "FT-IR and FT-Raman spectroscopic investigations of adsorption of 2-aminopyridine on natural and ion-exchanged bentonites", J. Molecular Structure, 482 , 49-52.

Akyüz S., Akyüz T. and Davies J.E.D. 2000. "FT-IR and FT-Raman spectroscopic investigations of adsorption of 2,2'-biquinoline by smectite group clay Minerals from Anatolia", Vibrational Spectroscopy, 22, 11-17.

Bakiler M., I.V. Maslov I. V. and S. Akyüz 1999 a. "Theoretical study of the vibrational spectra of 2-chloropyridine metal complexes Part 2: Calculation and Analysis of Cd and Ni 2-chloropyridine complexes", J. Molecular Structure, 476, 21-26.

Bakiler M., I.V. Maslov I. V. and S. Akyüz 1999 b. "Theoretical study of the ir spectra of 3-chloropyridine and 3-chloropyridine metal complexes", J. Molecular Structure, 483 379-383.

Mahler H.R. and Cordes E.H. 1971. "Biological chemistry", Harper and Row publishers, NY

Destexhe A., Smets J., Adamowicz L. and Maes G. 1994. "Matrix isolation FT-IR studies and ab initio calculations of hydrogen-bonded complexes of molecules modeling cytocine or isocytosine tautomers. 1. pyridine and pyrimidine complexes with H_2O and Ar matrixes", J. Phys. Chem., 98, 1506-1514.

Katzung B. G. 1989. "Basic and Clinical Pharmacology", Appleton and Lange Pub., Lebanon.

Theng B. K. G. 1974. "The chemistry of clay-organic interactions", Wiley, New York.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

NEODMİYUM NADİR TOPRAK ELEMENTİNİN ÇANKIRI BENTONİTİ TARAFINDAN SOĞURULMASININ EDXRF YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

The EDXRF Investigation of The Sorption of Neodmium Rare Earth Element on to Bentonite From Çankırı (Turkey)

Tanıl Akyüz[1], Sevim Akyüz[2]

[1]Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi (ÇNAEM), P.K. 1, Atatürk Havalimanı, 34831, İstanbul, lamp97@itu.edu.tr
[2]İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Vezneciler, 34459, İstanbul, e-posta:sakyuz@istanbul.edu.tr

ÖZET

Nd^{+3} iyonlarının 17-170 mg/L konsantrasyon aralığındaki sulu çözeltide Çankırı bentoniti tarafından soğurulması Enerji Ayırımlı X-ışınları Fluoresans (EDXRF) analizi yöntemi ile incelenmiştir. Örneğin önce XRD, DTA ve IR analizleri yapılmış ve IR spektrumunda dedekte edilebilecek mertebede kuartz (697 cm^{-1}) ve amorf silika (797 cm^{-1}) safsızlıklarının varlığı saptanmıştır. Nd^{+3} iyonlarının K_d dağılım fonksiyonu 17-170 mg/L konsantrasyon aralığındaki değişimi saptanmış, düşük konsantrasyonlarda K_d değerinin büyük, yüksek konsantrasyonlarda ise düşük olduğu gözlenmiştir. K_d değerinin konsantrasyon ile ters orantılı olarak değişimi, Nd^{+3} iyonlarının düşük konsantrasyonlarda daha çok tutulduğunu dolayısıyla soğurulmanın konsantrasyona bağlı fakat bu bağlılığın lineer olmadığını göstermektedir. Sonuçlar, Çankırı bentonitinin Neodmiyum iyonları için iyi bir soğurucu olduğunu ve nükleer endüstride neodmiyum ve 3 değerli aktinitlerin tutulması amacı ile kullanabileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Nd, aktinitler, adsorplanma, bentonit, kil, EDXRF

ABSTRACT

The sorption of Nd^{3+} ions from aqueous solutions (concentration range: 17-170 mg/L) by bentonite from Çankırı (Turkey) has been investigated using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) spectrometry. The sample was first identified by X-ray diffraction, differential thermal and IR spectroscopic analyses. The IR spectrum of the bentonite indicated the presence of detectable quartz (697 cm^{-1}) and silica phase (797 cm^{-1}) impurities. The distribution coefficients K_d of Nd^{3+} in the 17-170 mg/L concentration range have been determined. At low Nd^{3+} concentrations high distribution coefficients result whereas the converse is the case at high starting Nd^{3+} concentrations. The inverse correlation between cation concentration and the distribution coefficient (K_d) indicates the greater partitioning of Nd^{3+} into the solid phase at lower concentrations of cation in solution. Thus, the sorption of Nd^{3+} ions on bentonite is concentration dependent but non-linear. The results indicate that the investigated bentonite may be used for disposal of neodmium and trivalent actinides in nuclear industry.

GİRİŞ

Bu çalışmada Neodmiyum (Nd^{+3}) iyonlarının sulu çözeltiden bentonit tarafından soğurularak uzaklaştırılması Enerji Ayırımlı X-ışınları Fluoresans (EDXRF) yöntemi ile incelenmiştir. Neodmiyum 3 değerli aktinitlere örnek teşkil etmektedir ve özellikle radyoaktif hafif atıklarda bulunan ve uzun yarı ömürlü olduğu için çevre kirlenmesi yönünden önem taşıyan Amersiyum'un (Am) sediment ve toprak içeriği ile etkileşmesini belirlemesi bakımından önemlidir (Aja 1998, Sinitsyn vd 2000). Üç değerli aktinitlerin killer ile soğurulması ve etkileşmesini modelleme açısından Nd elementinin Çankırı bentoniti tarafından soğurulması incelenmiştir.

MATERYEL ve METOD

Çalışmada Çankırı bentoniti kullanılmıştır. Doğal kil örneğinin içeriği XRF yöntemi ile saptanmıştır. Kimyasal analiz sonuçları Tablo 1 de verilmiştir. Kil örneği soğurma deneylerinden önce 100^0C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuş ve 200 μm tane büyüklüğüne kadar öğütülmüştür. Soğurma deneylerinde Nd_2O_3 (3-N grade, Soekowa Chemical) veya $Nd(NO_3)_3$ (Aldrich) kullanılmıştır. Nd'un 17-170 mg/L derişim aralığında sulu çözeltiden soğurulması, bir gramlık örnekler üzerinde incelenmiştir. Soğurma deneylerinde kil tarafından tutulan Nd miktarlarının tayini Radyoisotop Uyarımlı EDXRF spektrometresi ile temel parametre tekniği kullanılarak (FPT) yapılmıştır. Bu konudaki detaylı bilgi kaynaklarda (Akyuz vd., 1998 ve 2000) verilmiştir. Örnekler ^{241}Am kaynağı (10 mCi) kullanılarak uyarılmış ve ölçümler HPGe dedektörü ile yapılmıştır. Örnekler 1,000 s sayılmıştır ve dedektörün ayırma gücü 5.89 keV de 350 eV dir.

Tablo 1. Çankırı Bentonitinin Kimyasal Analiz Sonuçları

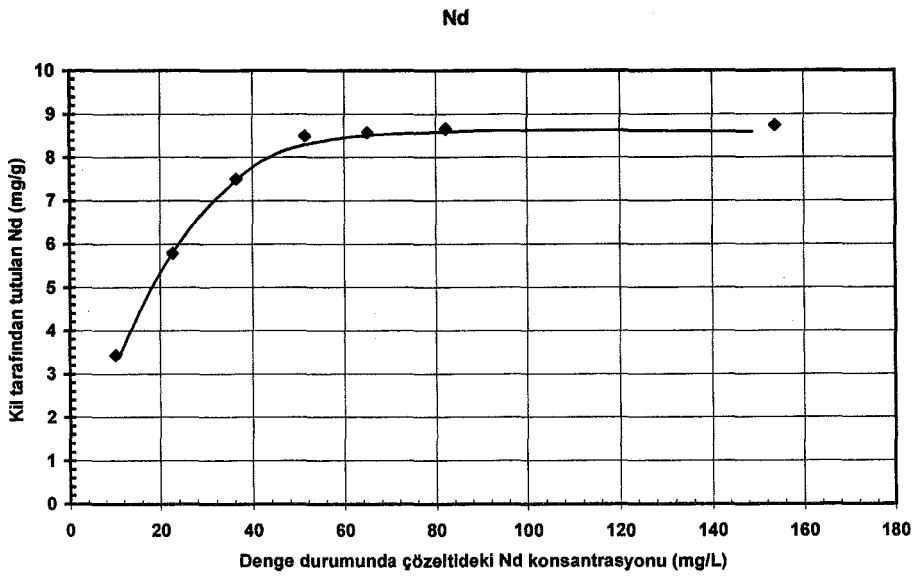
İçerik[a]	%	İçerik[b]	μg/g
SiO_2	58.3	Rb	80 ± 5
Al_2O_3	16.0	Sr	230 ± 11
$\Sigma(FeO+Fe_2O_3)$	3.0	Y	25 ± 4
CaO	3.5	Zr	165 ± 8
TiO_2	0.6	Nb	20 ± 3
MgO	2.5	Mo	15 ± 2
Na_2O	2.1	Sb	10 ± 2
K_2O	1.1	Ba	550 ± 25
MnO	0.1	La	80 ± 4
P_2O_5	0.1	Ce	140 ± 8
Ateş kaybı	13.1	Cu	5 ± 2

[a] Kevex 700 EDXRF kullanılarak XRF yöntemi ile yapılmıştır. Yöntemdeki hassasiyet %1 dir. [b] Radyoisotop uyarımlı EDXRF yöntemi ile ve temel parametre metodu kullanılarak yapılmıştır. Standard sapmalar (1σ ve n=7 verilmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

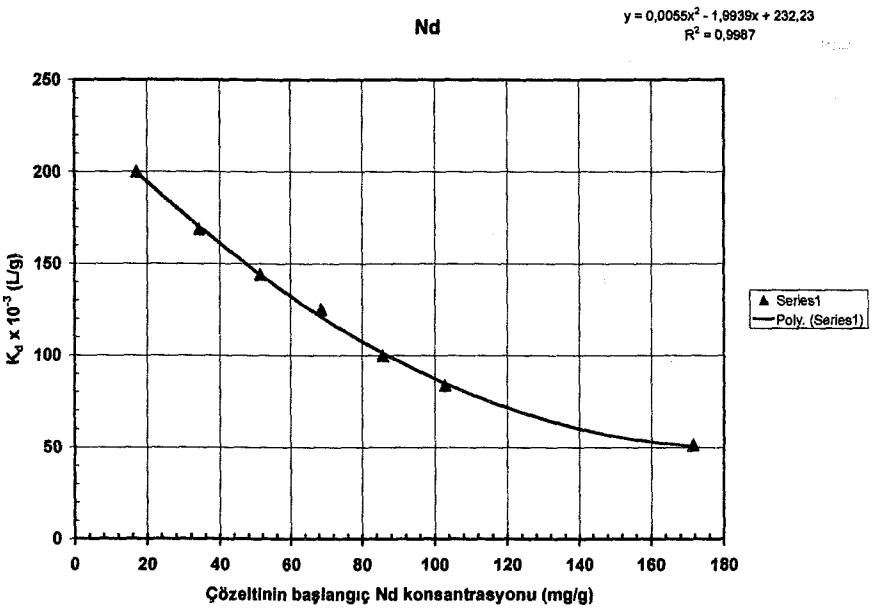
Soğurulan Nd^{+3} iyon miktarının konsantrasyona bağlı olduğu fakat lineer bir bağımlılık göstermediği, Nd^{+3} iyon soğurulmasının düşük konsantrasyonlarda daha fazla olduğu saptanmıştır. Şekil 1 de Nd^{+3} iyonlarının bentonit tarafından soğurulma grafiği verilmiştir. Soğurulan Nd^{+3} iyonları için dağılım katsayısı (K_d, L/g))

$$K_d = \{(A_0 - A_1)/ A_1 \} V/m$$



Şekil 1. Neodmiyum iyonunun Çankırı bentoniti ile ile tutulma grafiği

Eşitliğine göre hesaplanmıştır. Burada A_0 ve A_1 sırasıyla, başlangıçta ve denge oluştukdan sonra çözeltideki Nd konsantrasyonu, V çözeltinin hacmi ve m kilin kütlesidir. Şekil 2. de K_d değerinin çözeltideki başlangıç Nd konsantrasyonuna bağlı grafiği verilmiştir. K_d değerinin Nd konsantrasyonu ile ters orantılı olarak azaldığı görülmektedir. Konsantrasyonun artması ile K_d dağılım katsayısı değişimi azalmaktadır. Bu da kil yüzeyinde saturasyona gidiş olduğunu göstermektedir. Benzer durum Neodmiyumun kaolen tarafından soğurulmasında da gözlenmiştir (Aja, 1998). 17-170 mg/L konsantrasyon aralığında saptanan K_d değerlerinin diğer killerdeki değerlerle mukayese edilebilir mertebededir.



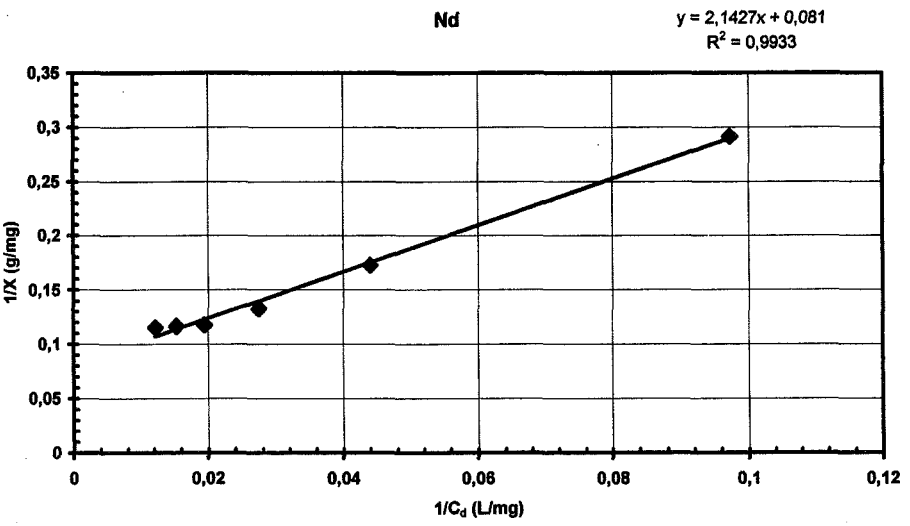
Şekil 2. Kd dağılım katsayısının çözeltinin başlangıç Nd^{+3} konsantrasyonuna bağlı değişimi

Soğurulma mekanizmasının Freundlich ve Langmuir modellerine uygunluğu araştırılmış Nd^{+3} iyonlarının Çankırı bentoniti tarafından tutulmasının Langmuir modeline uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Lineerleştirilmiş Langmuir eşitliği aşağıda verilen şekilde yazılabilir:

$$1/X = \{ 1/(X_m K)\} \{1/C_d\} + 1/X_m\}$$

Burada X= bentonit tarafından tutulan Nd^{+3} miktarı, C_d= denge durumunda çözeltideki Nd konsantrasyonu, X_m ve K sabitlerdir. Şekil 3 de Langmuir modelinin Nd iyonlarının bentonit tarafından soğurulmasına uygulanması gösterilmiştir. Langmuir eşitliğindeki X_m ve K parametreleri sırasıyla 12.35 mg/g ve 0.081 L/mg olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, Çankırı bentonitinin Nd^{+3} iyonları bakımından iyi bir tutucu olduğu ve nükleer endüstrüde üç değerlikli aktinitlerin soğurulmasında kullanılabileceği saptanmıştır.



Şekil 3. Nd^{+3} iyonlarının Çankırı bentoniti tarafından tutulma mekanizmasına Langmuir modelinin uygulanması.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İ.Ü. Araştırma fonu tarafından desteklenmektedir. Proje No: 1431/05052000.

KAYNAKLAR

Aja S.U. 1998. "The sorption of rare earth element, Nd onto kaolinite at 25^0C, Clays and Clay minerals", 46, 103-109.

Akyüz T., Akyüz S. and Başsarı A. 1998. "Radioisotope excited x-ray fluorescence analysis of ashes from coal fired power plants of Turkey", J. Radioanalytical and Nuclear Chem., 227, 43-47.

Akyüz T., Akyüz S. and Başsarı A. 2000. "The sorption of cesium and strontium ions onto redclay from Sivrihisar-Eskişehir (Turkey)", J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem., 38, 337-344.

Sinitsyn V.A., Aja S.U., Kulik D.A. and Wood S.A. 2000. "Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K+-saturated marblehead illite: I. Results of an experimental investigation", Geochim. Cosmochim. Acta, 64(2) 185-194.

SUDAKİ Ni(II) NİN KIRMIZI ÇAMUR KULLANILARAK UZAKLAŞTIRILMASI

The Removal of Nickel From Aqueous Solution Using Activated Red Mud

Esengül Kır[1], Ali Tor[2], Yunus Çengeloğlu[1]

[1]Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü, 42031, Konya
[2]Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 42031, Konya

ÖZET

Sudaki nikelin uzaklaştırılmasında aktifleştirilmiş kırmızı çamur kullanılarak kesikli sistem uygulanmıştır. Uzaklaştırılmaya süre, pH ve konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Maksimum uzaklaştırma için uygun pH olarak 8.0 alınmıştır. Deneysel verilere Freundlich ve Langmuir izotermleri uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi sırayla 0,1572 ve 0,0928 mmol Ni/g kırmızı çamur olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonda etkili zaman 10 dk olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nikelin uzaklaştırılması, kırmızı çamur, adsorpsiyon.

ABSTRACT

The removal of nickel from aqueous solution by using activated red mud was studied in batch equilibration technique. Influence of contact time, pH and concentration on the adsorption were investigated. The optimum pH 8.0 was determined for maximum removal of nickel. The experimental data were fitted to Freundlich and Langmuir isotherm equation and adsorption constants were calculated as 0.1572 and 0.0928 mmol Ni/g red mud respectively. It was found that, the sufficient time for adsorption equilibrium of nickel ions is 10 minutes.

Keywords: Removal of nickel, red mud, adsorption.

GİRİŞ

Seydişehir-Akseki Bölgesi'nde 44 milyon ton boksit rezervi vardır. Eti Seydişehir Alüminyum Tesislerinde, alumina bu bölgeden temin edilen boksidin Bayer Prosesine göre işlenmesiyle elde edilmektedir. Boksitten alumina ayrıldıktan sonra kalan kısma kırmızı çamur denilmektedir. Bu proseste bir ton boksitin yaklaşık 0.45 tonu kırmızı çamur olarak atılmaktadır. Fabrika tam kapasite ile çalıştığında yıllık yaklaşık 200 bin ton kırmızı çamur birikimi söz konusudur. Böylesine büyük bir atığın bertaraf edilmesi için yer temini mecburiyeti vardır. Prosesin niteliğinden dolayı kırmızı çamur bünyesinde NaOH bulunmakta bu da ekolojik problemlere sebep olmaktadır. (pH>10) Kırmızı çamur, başlıca toksik olmayan silika, alüminyum, demir, kalsiyum ve titanyum oksit gibi bileşenleri ihtiva etmekte ayrıca proses teknolojisine bağlı olarak da düşük oranda Ga, V, P, Mg gibi elementleri içermektedir. Gerek depolanması, gerekse depolanma bölgesinde meydana getirdiği çevre sorunlarından dolayı problem oluşturmaktadır. Hem meydana getirdiği çevre problemlerinin bertaraf edilmesi hem de değerlendirilmesi bakımından kırmızı çamur adsorban, inşaat malzemesi, özellikle kömürün sıvılaştırılmasında katalizör ve pigment olarak kullanılabildiği gibi bünyesindeki değerli bileşenlerin geri kazanılması yönünde de çalışmalar yapılmaktadır(Çengeloğlu ve Mirzaoğlu,1987; Thakur ve Sant, 1983; Güçlü ve Apak, 2000; Çengeloğlu, 1991).

Ağır metaller ile kirlenmiş atık sular canlılar için çok zehirli ve inorganik karakterli sulardır. Kirliliği oluşturan krom, kurşun, nikel, bakır, demir, çinko, arsenik, cıva ve kadmiyum gibi ağır metal iyonlarıdır. Kobalt, molibden, nikel ve vanadyum iyonlarının özellikle içme sularında hiç olmaması istenir (Gündüz, 1994). Nikel özellikle, metal endüstrilerine, çelik döküm hanelerinde, motorlu taşıt ve uçak endüstrilerinde kullanılmaktadır. Nikelin sulardan uzaklaştırılmasında, çökeltme-yüzdürme ve aktif karbon, uçucu kül ve metal oksitlerinde adsorpsiyonu gibi metotlar uygulanabilmektedir (Zouboulis ve Kydros, 1993). Kırmızı çamurun sulardaki nikelin uzaklaştırılmasında kullanımı düşük maliyet nedeniyle uygun görülmektedir.

Çalışmada; çevre problemlerine yol açan kırmızı çamuru aktif hale getirerek sulu ortamında bulunan Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması hedeflenmektedir.

MATERYAL VE METOT

$NiSO_4.6H_2O$, KCl, HCl, NaOH, KH_2PO_4, H_3BO_3, $C_8H_5KO_4$, analitik saflıktadır ve Merck firmasından temin edilmiştir. Deneyde kullanılan kırmızı çamur numuneleri Seydişehir bölgesinde bulunan Seydişehir Eti Alüminyum Tesisleri altıncı yıkama ünitesinden temin edilmiştir. Kırmızı çamur analizi (% ağırlık): Al_2O_3: 18.71±0.59, Fe_2O_3: 39.70±0.67, TiO_2: 4.90±0.54, Na_2O: 8.82±0.96, CaO: 4.47±0.56, SiO_2: 14.52±0.37, kızdırma kaybı: 8.15±0.40 olarak bulunmuştur.

Kırmızı çamur saf su ile 5-6 defa yıkandıktan sonra 105 °C de kurutulmuştur. Kurulmuş numuneden 10 g alınıp 200 ml % 20 HCl de geri soğutucu altında bir saat kaynatılmış, katı kısım klor reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkanmış ve 105 °C de kurutularak adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.Aktif kırmızı çamurun yüzey alanı 20,7 m^2/g dır (Apak vd., 1998). Belirlenen konsantrasyonlardaki Ni^{2+} çözeltisi $NiSO_4$ tan hazırlanan 100 ppm Ni^{2+} stok çözeltisinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Deneyler, adsorpsiyon suresinin tespiti, farklı konsantrasyonlarla çalışılarak adsorplama kabiliyetinin tespiti ve farklı pH larda adsorpsiyon gerçekleştirilerek ortamın asitliği ile adsorpsiyonun değişiminin incelenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bunun için 0.5 g aktifleştirilmiş kırmızı çamur üzerine belirlenen miktarlarda stok Ni^{2+} çözeltisi, iyon şiddeti 0.1 M olacak şekilde 1 M KCl ve tampon çözelti ilave edilerek hacim saf su ile 50 ml ye tamamlanıp adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası Ni^{2+} konsantrasyonları AAS (Unicam929) cihazında tespit edilmiştir. Çözeltilerin pH ının belirlenmesinde pH metre (Jenway 3010) kullanılmıştır. Kırmızı çamur tarafından tutulan miktar çözeltideki Ni^{2+} azalmasından hesaplanarak bulunmuştur.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Aktif kırmızı çamur tarafından tutulan nikel miktarı aşağıdaki eşitliğin kullanılması ile elde edilmiştir;

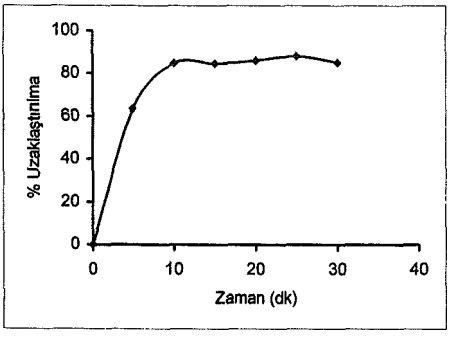
$$q = \frac{Q}{w_d} \qquad [1]$$

Burada Q adsorplanan nikel (mmol) ve w_d (g) kuru aktif kırmızı çamur miktarıdır.

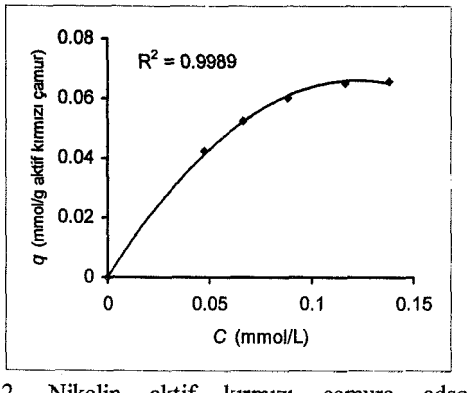
Literatürde kırmızı çamura asit aktivasyon işleminin uygulanmasının adsorpsiyon kabiliyetini artırdığı belirtilmiştir (Apak vd., 1998; Pradhan, vd., 1999). Bu yüzden adsorpsiyon çalışmaları aktifleştirilmiş kırmızı çamurda gerçekleştirilmiştir.

Nikel uzaklaştırılmasının süre ile değişimi Şekil 1 de görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere sabit kırmızı çamur ve sabit Ni^{2+} konsantrasyonunda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonun büyük oranda ilk on dakikada gerçekleştiği tespit edilmiştir. Uzaklaştırılma yaklaşık % 84 oranında gerçekleşmiş ve sürenin artırılmasıyla tutulan miktarda dolayısıyla uzaklaşma yüzdesinde değişiklik olmamıştır.

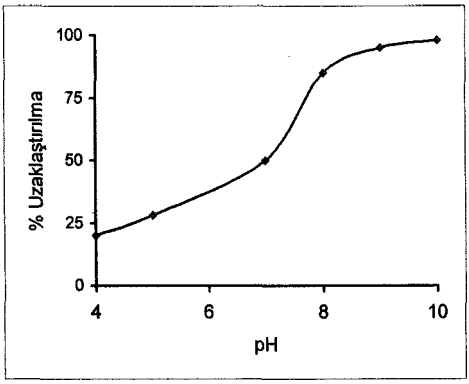
Aktif kırmızı çamurda nikelin adsorpsiyon izotermi Şekil 2 de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere denge konsantrasyonu C arttıkça tutulan nikel miktarı q artmaktadır. Bu deneylerde Ni^{2+} başlangıç konsantrasyonları 0,2745, 0,3766, 0,4727, 0,5929 ve 0,6817 mmol/L dir. Tutulma 0,065 mmol/L denge konsantrasyonundan sonra kararlı hale dönüşmüş ve konsantrasyonun daha fazla artırılması ile tutulma miktarı



Şekil 1. 0,5 g aktif kırmızı çamurla uzaklaştırılma yüzdesinin zamanla değişimi (pH:8, Ni^{2+} başlangıç konsantrasyonu 0,3909 mmol/L)



Şekil 2. Nikelin aktif kırmızı çamura adsorpsiyon izotermi.(Süre 10 dk, pH:8, kırmızı çamur 0,5 g)



Şekil 3. pH artışı ile % uzaklaştırılma değişimi (Ni^{2+} başlangıç konsantras-yonu 0,3909 mmol/L, süre 10 dk, kırmızı çamur miktarı 0,5 g)

değişmemiştir. Deneysel verilere hem Langmuir hem de Freundlich izotermi uygulanmıştır. Nikel adsorpsiyon sabiti ve düzeltme katsayısı her iki izoterme göre de hesaplanmış ve Tablo 1 de verilmiştir.

Langmuir izoterm eşitliği

$$C/q = 1/K_bA_s + C/A_s \qquad [2]$$

şeklindedir. Burada K_b adsorpsiyon bağlanma sabiti, A_s ise 1 g aktif kırmızı çamurun nikel tutma kapasitesidir. Parametreler C ye karşı C/q grafiği çizilerek elde edilmiştir.

Freundlich izoterm eşitliği ise

$$q = k\,C^{1/n} \qquad [3]$$

şeklindedir. Burada k, 1 g aktif kırmızı çamurun nikeli tutma kapasitesi n ise deneysel parametredir. Parametreler $logC$ ye karşılık $logq$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilmiştir.

Tablo 1. Nikelin aktif kırmızı çamura adsorpsiyonunda Freundlich ve Langmuir ve izoterm parametreleri

Freundlich İzoterm Modeli			Langmuir İzoterm Modeli		
k $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g kuru k.ç.}}\right)$	n	Korelasyon Katsayısı	A_s $\left(\frac{\text{mmol}}{\text{g kuru k.ç.}}\right)$	K_b $\left(\frac{1}{\text{mmol}}\right)$	Korelasyon Katsayısı
0.1572	2.4038	0.9459	0.0928	19.0800	0.9888

Adsorpsiyonun pH artışı ile değişmesinde pH 4, 5, 7, 8, 9, 10 denenmiştir. pH değişimi ile nikelin uzaklaştırılma yüzdesindeki değişim Şekil 3 te görülmektedir. Ortamın pH ı arttıkça tutulan nikel miktarı, dolayısıyla uzaklaştırılma yüzdesi artmaktadır.Eğer pH 9 dan da yukarıya çıkarılacak olursa çözeltideki nikelin hemen hemen tamamı uzaklaşmaktadır. Bu özellikle pH 9 dan sonra $Ni(OH)_2$ in çökelmesiyle mümkün olmaktadır ((Zouboulis ve

Kydros, 1993). Bu yüzden adsorpsiyon deneyleri hem yeterince nikel uzaklaşmasının gerçekleştiği hem de çökelmenin gözlenmediği pH seçilerek (pH:8) yapılmıştır

Nikelin kırmızı çamurda adsorpsiyon sonuçları literatürle uyum göstermektedir. Nitekim yapılan bir çalışmada (Zouboulis ve Kydros, 1993) kırmızı çamur ve pH artışında tutulma yüzdelerinin arttığı belirtilmektedir. Kurşun, bakır ve kadmiyumla yapılan bir diğer çalışmada, adsorpsiyon süresinin 5 saat seçilmesiyle 1 g kırmızı çamur 10-14 mg kurşunu, 7 mg bakırı ve 5 mg kadmiyumu uzaklaştırmıştır (Arak ve Ünseren, 1987).

Kırmızı çamurun sulardaki anyonik karakterli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılması da mümkün olmaktadır. Krom(VI) nın uzaklaştırılmasında 8.3 mmol Cr/g k.ç. uzaklaştırılmıştır (Pradhan, vd., 1999). Yine sulardaki florun uzaklaştırılmasında kırmızı çamur kullanılmış ve 1 gram kırmızı çamurla 5.4 mg florun uzaklaştırılabildiği görülmüştür (Sujana vd., 1998). Grubumuzun yaptığı bir diğer çalışmada aktifleştirilmiş kırmızı çamurda flor uzaklaştırılması denenmiş, maksimum uzaklaştırma pH 5.5 ta ve flor tutulma kapasitesi Langmuir izotermine göre 0,331, Freundlich izotermine göre ise 0,264 mmol F/g k.ç olarak bulunmuştur (Çengeloğlu vd., incelemede).

KAYNAKLAR

Çengeloğlu, Y., Mirzaoğlu, R., 1987, SO_2'nin Kırmızı Çamurla Tutulması, S.U. Fen Dergisi, 6, 103-110.

Thakur, R.S., Sant, B.R., 1983, Utilization of Red Mud: Part II Recovery of Alkali, Iron Aluminium, Titanium and Other Constituents and the Pollution Problems, J. Sci. Ind. Res., 42, 456-469 (1983).

Güçlü, K., Apak, R., 2000, Modelling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud from Metal-EDTA Mixture Solutions, J. Coll. Interf. Sci., 228, 238.

Çengeloğlu, Y., 1991, Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Gündüz, T., 1994, Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık, Ankara.

Zouboulis A. I., Kydros K. A., 1993, Use of Red Mud for Toxic Metals Removal: The Case of Nickel, J. Chem. Tech. BiotechnoL, 58, 95-101.

Zouboulis A. I., Kydros K. A., 1993, Apak, R., Güçlü, K., Turgut, M.H., 1998, Modelling of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II) Adsorption on Red Mud, J. Coll. Interf. Sci., 203, 122-130.

Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S., 1999, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Using Activated Red Mud, J. Coll. Interf. Sci., 217, 137-141.

Arak, V., Unseren, E., 1987, Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Elsevier, Amsterdam, 665-671.

Sujana, M.G., Thakur, R.S., Rao, S.B., 1998, Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge, J. Coll. Interf. Sci., 206, 94-101.

Çengeloğlu, Y., Kır, E., Ersöz, M, Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Red Mud, Sepr. Purf. Techn. (incelemede).

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül, Konya

POLİETİLENİMİNİN BENTONİT KİLLERİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONU

Adsorption of Polyethylenimine on Bentonite Clays

N. Öztekin, F.Bedia Erim Berker

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen –Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 80626, Maslak, İstanbul.
e-mail: noztekin@itu.edu.tr, erim@itu.edu.tr.

ÖZET

Sulu çözeltilerde polietileniminin (PEI) adsorpsiyonu Ca-Enez (CB), Na-Enez (NB) ve Balıkesir (BB) bentonit kil örnekleri üzerinde incelenmiştir. Tüm killer için PEI'nin görünen ve gerçek adsorbsiyon hızları bulunarak karşılaştırılmıştır. Bütün sistemler için PEI'nin adsorpsiyonun çok hızlı olduğu gözlenmiştir. Dengeye 5 dakika gibi çok kısa bir sürede ulaşılmıştır. Tüm killer için adsorpsiyon izotermleri çizilerek PEI in killer üzerinde doygunluk adsorpsiyon miktarları ve % tutulma miktarları bulunmuştur. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğu saptanmış ve her bir kil örneği için Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Pozitif yüklü olan PEI'in negatif yüklü olan killer üzerinde adsorpsiyonu çok güçlüdür.

Anahtar kelimeler: Polietilenimin; adsorpsiyon; killer

ABSTRACT

The adsorption of polyethylenimine (PEI) on the Ca-Enez (CB), Na-Enez (NB) and Balıkesir (BB) bentonite clay samples was investigated in the aqueous solution. The apparent adsorption and the true adsorption rates were found and compared for all the bentonite clays. The adsorption of PEI for all system was observed as very rapid. Equilibrium was attained within 5 min. From the adsorption isotherms of PEI for all clays, saturation capacity and retention % of PEI on clays were determined. The adsorption data was found to conform with the Freundlich isotherm equation and Freundlich constants were calculated for each clay sample. The adsorpsion of positively charged PEI is very strong on the negatively charged clay.

Key words: Polyethylenimine; adsorption; clays

GİRİŞ

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği gösterirler. Özellikle katyonik halde bulunan bileşiklerin negatif yüklü kil yüzeyleri tarafından çekilmesinden dolayı oldukça yüksek bir adorplama kabiliyeti vardır.

Bentonit killeri su ile karıştırılınca kolloidal özellik ve sıvı ortamda hacimce şişme gösterirler ve yüksek plastibiliteye sahiptirler. Kimyasal özelliklerinden çok fiziksel özelliklerinden dolayı kullanım

alanı bulmuşlardır. Bentonitler bir çok sanayi dalında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; gıda, ilaç, seramik, kağıt, sabun, yağ, boya sanayidir.

PEI katyonik bir polimerdir ve seramik süspansiyonlarını stabilize etmek için kullanılan bir polielektrolittir. PEI'in ZrO_2 (Wang et all), SiO_2, SiC (Baklouri et all) ve Fe_2O_3 (Raveda et all) gibi negatif yüklü taneciklerin üzerine adsorplanması incelenmiş ancak killer üzerinde literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışmada kullanılan PEI yüksek molekül ağırlıklı (10^6) lineer bir polimerdir. Çok geniş bir pH aralığında pozitif olarak yüklenir. CB, NB ve BB tipi bentonitlerin PEI'i sulu çözeltiden adsorplama özellikleri incelenerek, adsorpsiyon kapasiteleri tayin edilmiştir.

YÖNTEM

Killer suyla karıştırıldığı zaman, adsorpsiyon işlemi, şişme ve dağılma ile beraber yürüyecektir. Görünen adsorpsiyon hızı, madde adsopsiyonu ile birlikte şişme ve dağılma hızlarından da etkilenebilir. Bu yüzden kil polielektrolit çözeltisine doğrudan kuru olarak ilave edilerek elde edilen görünen adsorpsiyon hızı ile şişirilmiş kil süspansiyonuna polielektrolit ilavesi ile elde edilen gerçek adsorpsiyon hızı ayrı ayrı hesaplandı.

100 mg/L PEI çözeltisinin 200 ml sine 0,2 g adsorban eklenerek bir çalkalayıcıda karıştırıldı. Belli aralıklarla beşer ml çözelti alınıp santrifüj edildi, 0,45 μm memran süzgeçten süzüldü. Süzülen çözeltilerin PEI içerikleri 200 nm dalga boyunda UV spektrofotometrede tayin edildi. Görünen adsorpsiyon hızı bu deneyler sonucu hesaplandı.

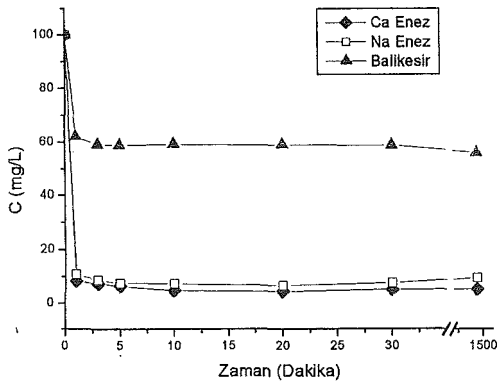
Gerçek adsorpsiyon hızı da şu şekilde elde edilmiştir. Şişme ve dağılmayı berteraf etmek için 0,2 g adsorban önce 190 ml suda çalkalandı ve sonra 10 ml 2000 mg/L PEI çözeltisinden eklendi. Görünen adsorpsiyonda yapılan işlemler aynı şekilde bu örneğe de tatbik edildi.

Killerin adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon izotermlerini bulmak için, çeşitli konsantrasyonlarda PEI çözeltilerinin 50 ml'sine 0,05 g adsorban ilave edildi ve örnekler 24 saat çalkalandı. Sonra adsorban çözeltilerden santrifüj ile ayrıldı ve 0,45 μm memran süzgeçten süzüldü. PEI nin denge konsantrasyonları tayin edildi. Adsorbe edilen miktar ilk ve denge konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplandı.

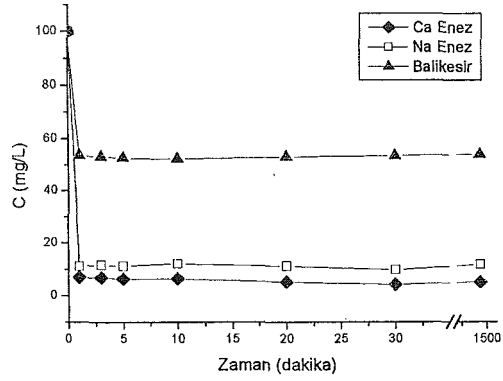
BULGULAR VE TARTIŞMA

CB , NB ve BB için görünen adsorpsiyon hızları Şekil 1 de , gerçek adsorpsiyon hızlarıda Şekil 2 de görülmektedir. Tüm killer için PEI'nin adsorpsiyon hızları son derece yüksektir ve dengeye hemen hemen 5 dakika içinde ulaşılır. Gerçek ve görünen adsorpsiyon hızları arasında önemli bir fark görülmemektedir.
Şekil 3 de killerin adsorpsiyon izotermi görülmektedir. CB , NB ve BB için sırasıyla maksimum doygunluk konsantrasyonları (adsorpsiyon kapasiteleri) 0.145 g PEI/g kil, 0.121 g PEI/g kil, 0.105 g

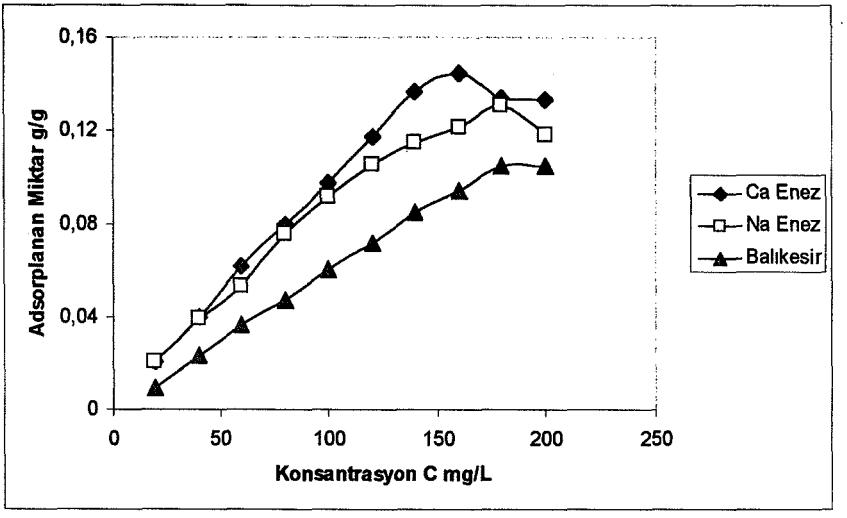
PEI/g kil olarak saptanmıştır. Killerin PEI i maksimum tutma yüzdeleri, CB, NB ve BB sırasıyla %82, %62, %42 dir.



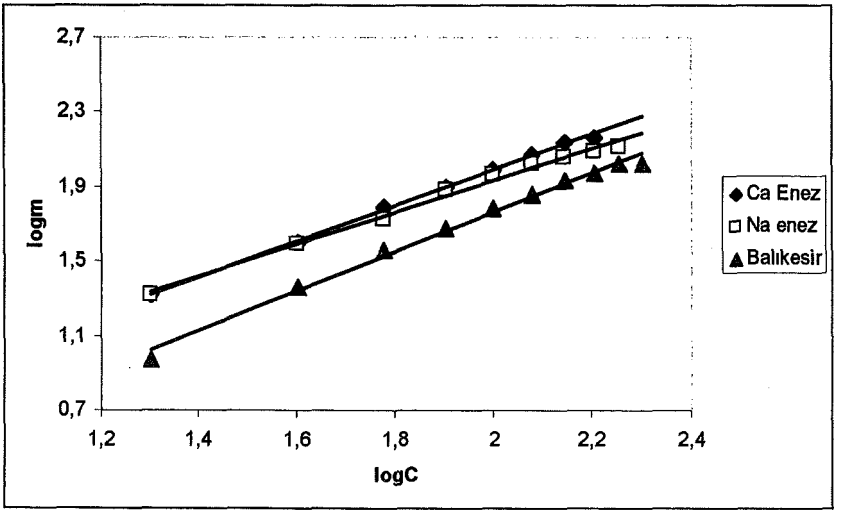
Şekil 1. Killerin Görünen Adsorpsiyonu ile PEI Konsantrasyonunun Değişimi. (◆) Ca Enez Bentonit, (□) Na Enez Bentonit, (▲) Balıkesir Bentonit. C: PEI'nin adsorpsiyonla değişen konsantrasyonu (mg/L).



Şekil 2. Killerin Gerçek Adsorpsiyonu ile PEI Konsantrasyonunun Değişimi.(◆) Ca Enez Bentonit, (□) Na Enez Bentonit, (▲) Balıkesir Bentonit. C: PEI'nin adsorpsiyonla değişen konsantrasyonu (mg/L).



Şekil 3. Bentonit Killerinin Adsorpsiyon İzotermi. C: PEI'nin denge konsantrasyonu.



Şekil 4. Freundlich Doğrusu.

Deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline uyduğu saptanmıştır ve adsorpsiyon verileri Freundlich eşitliğine göre analiz edilmiştir.

$$Logm=logk+nlogC \quad (1)$$

Burada m (mg PEI/g kil) ve C (mg/L PEI) sırasıyla adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan PEI miktarını ve çözeltideki denge konsantrasyonu, k ve n Freundlich sabitlerini göstermektedir. Adsorpsiyon verileri denklem (1)'e uygulanarak, logm'e karşı logC grafiği çizildi. Bu grafiklerden elde edilen doğru denkleminden k, n ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Tablo 1 de verilmiştir. Çalışılan killerin yüzey alanları ve ortalama partikül boyutları da Tablo 2. de verilmiştir.

Tablo 1. PEI'nin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonuna İlişkin Freundlich Parametreleri

	r^2	k (mg/g)	n
Ca Enez Bentonit	0,9983	1,193	0,955
Na Enez Bentonit	0,9920	1,680	0,854
Balıkesir Bentonit	0,9917	0,448	1,055

Şekil 1, 2 ve 3 den görüldüğü gibi PEI in killer üzerindeki adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olduğu görülmektedir. Kullanılan yüksek molekül ağırlığındaki PEI in çok geniş bir pH aralığında pozitif yüklü olduğu, silika kapiler yüzeyinde adsorpsiyonunda geniş pH aralığında elektroosmatik akış yönünü değiştirmesi ile anlaşılmıştır (Erim et all). PEI nin kullanılan bentonitlerle suspansiyonunda doğal pH'ı 8-9 arasındadır.Bu pH değerinde PEI in protanasyon yüzdesi % 8,82 olarak saptanmıştır. Bu nedenle pozitif yüklü PEI ile kil arasındaki yüksek ilginin esas olarak elektrostatik olması beklenir.

Tablo 2. Çalışılan killerin yüzey alanları ve ortalama partikül boyutları

Örnek	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Partikül Boyutu (μm)
Ca Enez Bentonit	47.36	4.64
Na Enez Bentonit	24.17	9.08
Balıkesir Bentonit		

KAYNAKLAR

Baklouri, R.J., Pagnoux, C., Chartier, T. ve Baumard, J.P., 1997, J. Euro. Ceram. Soc, 17,1387.
Erim, F.B., Cifuentes, A., Poppe, E. ve Kraak, J.C., 1995, J. Chromatogr. A, 708, 356.
Radeva, T. ve Petkanchin, I., 1997, J. Colloid Interface Sci., 196, 87.
Wang, J, Gao, L., 1999, J. Colloid Interface Sci., 216, 436.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

SMEKTİTLERİN TERMAL BOZUNMA KİNETİĞİ

Thermal Decomposition Kinetics of Smectites

Y.Sarıkaya, M.Önal, T.Alemdaroğlu, H.Noyan

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Tandoğan, 06100 Ankara
e-mail: sakaya-, önal-,alemdar@science.ankara.edu.tr

ÖZET

Reşadiye/Tokat bentonitinin saflaştırılmasıyla bir sodyum smektit (RS1) elde edilmiştir. Kalsiyum klorür ile iyon değişimi yapılarak RS1' den kalsiyum smektite (RS2) geçilmiştir. RS1 ve RS2 örneklerinin TGA ve DTA eğrileri belirlenmiştir. Bu eğriler gözönüne alınarak smektit minerallerinin dehidratasyon, dehidroksilasyon ve rekristalizasyonu tartışılmıştır. TGA verilerinden bulunan bozunma kesirleri kullanılarak örneklere ilişkin Coats-Redfern doğruları çizilmiştir. Bu doğrulardan örneklerin dehidratasyon ve dehidroksilasyonuna ilişkin aktivasyon enerjileri (E) ve üstel önü faktörleri (A) hesaplanmıştır. RS1 ve RS2' nin dehidratasyonları için sırayla E değerleri 19 kJ mol^{-1} ve 33 kj mol^{-1}, A değerleri ise 16 dk^{-1} ve 1538 dk^{-1} olarak bulunmuştur. Dehidroksilasyonlar için sırayla E değerleri 28 kJ mol^{-1} ve 39 kJ mol^{-1}, A değerleri ise 6 dk^{-1} ve 31 dk^{-1} değerleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Aktivasyon enerjisi, dehidratasyon, dehidroksilasyon, smektit, termal analiz

ABSTRACT

A sodium smectite (RS1) was obtained by the purification of the Reşadiye / Tokat bentonite. NaS was transformed into calcium smectite (RS2) by performing an ion exchange with calcium chloride. The TGA and DTA curves of the RS1 and RS2 samples were obtained. The dehydration, dehydroxylation and recrystallization of the smectite minerals were discussed by considering these curves. The Coats-Redfern straight lines for these samples were plotted by using the decomposition factors obtained from the TGA data. The activation energies (E) and pre-exponential factors (A) of the dehydration and dehydroxylation of the samples were calculated from these straight lines. For the dehydration of RS1 and RS2 the E values were determined as 19 kJ mol^{-1} and 33 kJ mol^{-1} respectively and the A values were determined as 16 min^{-1} and 1538 min^{-1} respectively. For the dehydroxylations the E values were determined as 28 kJ mol^{-1} and 39 kJ mol^{-1} respectively and the A values were determined as 6 min^{-1} and 31 min^{-1} respectively.

Keywords: Activation energy, dehydration, dehydroxylation, smectite, thermal analysis

GİRİŞ

Diğer katılarda olduğu gibi killer ve kil minerallerine ilişkin dehidratasyon, dehidroksilasyon ve rekristalizasyon gibi olaylara ilişkin sıcaklık ya da sıcaklık aralıkları termal analiz ile belirlenir (Sturki ve Bish, 1990). Termal analiz yöntemlerinin başında termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) gelmektedir (Wendlandt, 1986). TGA ile kütle değişimine yol açan olaylar, DTA ile ise kütle değişimi olsun ya da olmasın enerji değişimine yol açan olaylar incelenir. TGA ve DTA teknikleri birbirini tamamlamaktadır.

TGA verilerden katıların termal bozunma kinetiğine ilişkin bilgiler türetebilmektedir (Coats ve Redfern, 1964; Güler ve Sarıer, 1990; Sarıkaya vd. 2001). Herhangi bir sıcaklıkta bir katıdan uzaklaşan madde miktarı aynı katıdan yükselen sıcaklıkla uzaklaşan maksimum madde miktarına oranlanarak bozunma kesri (α) ve henüz bozunmamış maddenin kesri ($1-\alpha$) TGA verilerinden hesaplanır. Bu kesirler kullanılarak termal bozunma hızı için

$$d\alpha/dt=k(1-\alpha)^n=Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n \qquad (1)$$

eşitliği yazılabilir (McIntosh et al., 1973). Buradaki k bozunma hız sabitini, n bozunma tepkimesinin derecesini, A üstel önü faktörünü, E bozunmanın aktivasyon enerjisini, T mutlak sıcaklığı ve R evrensel gaz sabitini göstermektedir. Son bağıntının integrali bazı matematiksel yaklaşımlar ile alındıktan sonra n=1 için

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\frac{E}{RT}+\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] \qquad (2)$$

şeklindeki Coats ve Redfern denklemi bulunur. Bu denklemdeki $\beta=dT/dt$ ısıtma hızını ve $\ln[(AR/\beta E)(1-2RT/E)]$ yaklaşık olarak sabit kalan bir niceliği göstermektedir. Bu denkleme göre çizilen doğruların eğim ve kaymalarından elde edilen eşitliklerin ortak çözümünden E ve A nicelikleri bulunmaktadır. (Sarıkaya vd., 2000).

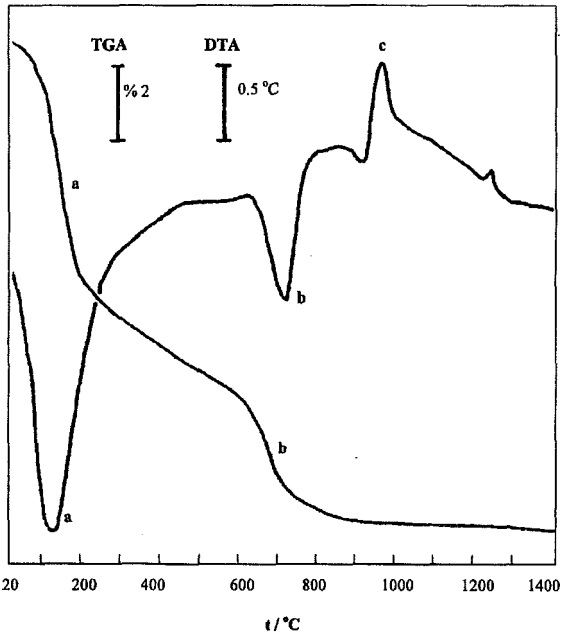
Termal bozunma kinetiğinin doğru olarak belirlenebilmesi için incelenen katının olabildiğince saf olması gerekmektedir. Bir bentonitin saflaştırılmasından elde edilen smektit minerallerinin termal bozunma kinetiklerinin incelenmesi bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

YÖNTEM

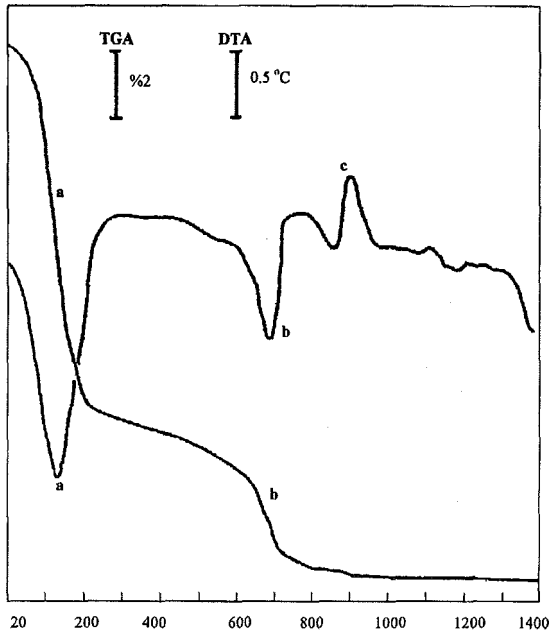
Reşadiye/Tokat bentonitinin saflaştırılmasından elde edilen doğal smektit birinci materyal olarak seçilmiştir. Suyla sonsuz ömürlü süspansiyon veren bu smektitin 2:1 tabakaları arasında büyük oranda Na^+ iyonlarının bulunduğu diğer çalışmalarımızda belirlenmiştir. Bu smektit RS1 şeklinde simgelenmiştir. RS1 süspansiyonuna tümü çökene dek $CaCl_2$ eklenerek iyon değişimi yapılmıştır. Çökelek Cl^- içermeyene dek yıkanarak kurutulmuştur. Ele geçen smektit RS2 şeklinde simgelenerek ikinci materyal olarak seçilmiştir. Bir Netzsch (Simultaneous TG–DTG–DTA Instrument Model 429) aygıtı kullanılarak 10 Kdk^{-1} ısıtma hızı ile RS1 ve RS2 örneklerinin TGA ve DTA eğrileri belirlenmiştir. İnert madde olarak α-Al_2O_3 kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

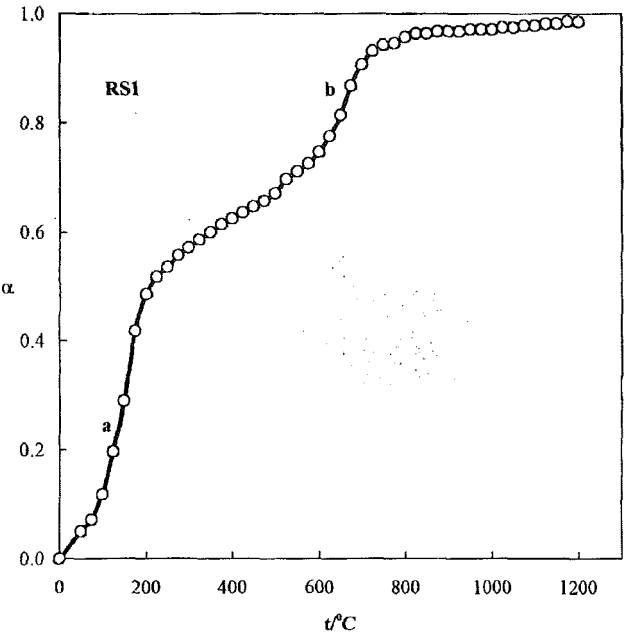
RS1 ve RS2 için belirlenen TGA ve DTA eğrileri sırayla Şekil 1 ve Şekil 2' de verilmiştir. Eğrilerde a, b ve c bozunmaları sırayla dehidratasyon, dehidroksilasyon ve rekristalizasyon göstermektedir. Mezo- ve mikrogözenekler içindeki zeolitik suyun uzaklaşması yani



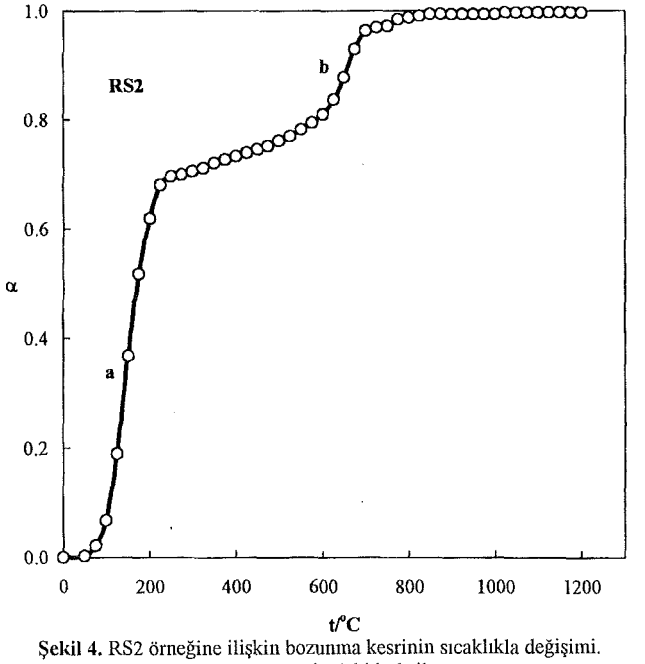
Şekil 1. RS1 örneğinin TGA ve DTA eğrileri (a : dehidratasyon, b : dehidroksilasyon, c : rekristalizasyon)



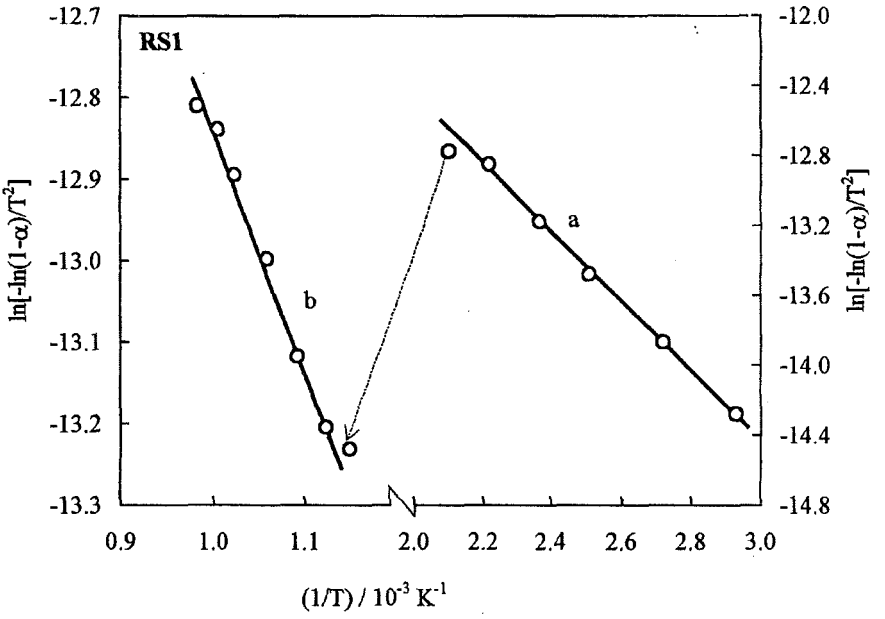
Şekil 2. RS2 örneğinin TGA ve DTA eğrileri (a: dehidratasyon, b: dehidroksilasyon, c: rekristalizasyon)



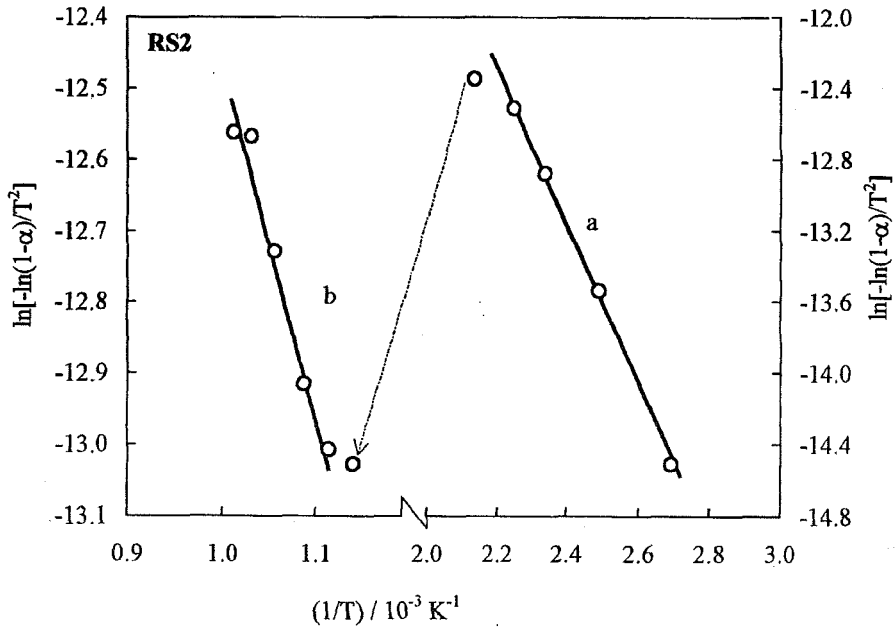
Şekil 3. RS1 örneğine ilişkin bozunma kesrinin sıcaklıkla değişimi
(a: dehidratasyon, b: dehidroksilasyon)



Şekil 4. RS2 örneğine ilişkin bozunma kesrinin sıcaklıkla değişimi.
(a: dehidratasyon, b: dehidroksilasyon)



Şekil 5. RS1 örneğine ilişkin Coats-Redfern doğruları (a: dehidratasyon, b: dehidroksilasyon)



Şekil 6. RS2 örneğine ilişkin Coats- Redfern doğruları (a: dehidratasyon, b: dehidroksilasyon)

dehidratasyon 20–600^{0}C arasında tamamlanmaktadır. DTA eğrilerindeki endotermik dehidratasyon piki RS1' de daha antisimetriktir. Bu durum NaS ile RS2 arasında ayırdedici bir farklılıktır. Dehidratasyonlar gibi kütle ve enerji alışverişinin birlikte olduğu dehidroksilasyon 800^{0}C civarında tamamlanmaktadır. Bu sırada hidroksil gruplarından su molekülleri oluşarak uzaklaşmaktadır. Smektit minerallerinin tümüyle bozunarak yeni fazların oluşumu yani rekristalizasyonlar 900–1000 ^{0}C arasında tamamlanmaktadır. Ekzotermik bir bozunma olan rekristalizasyon sırasınsa kütle azalması olmadığından TGA eğrisinin gidişinde bir değişiklik gözlenmez. TGA eğrilerinden 1300 ^{0}C 'daki toplam kütle azalması olası maksimum değer olarak alınmıştır. Diğer sıcaklıklardaki kütle azalmaları toplam azalmaya or bölünerek bulunan α bozunma kesirlerinin sıcaklıkla değişimleri RS1 ve RS2 için sırayla Şekil 2a ve b' de verilmiştir. Bozunma kesirleri kullanılarak çizilen Coats-Redfern doğruları RS1 ve RS2 için sırayla Şekil 4a ve b' de verilmiştir. Bu şekillerdeki a doğruları dehidratasyonlara, b doğruları ise dehidroksilasyonlara aittir. Bu doğrulardan yararlanılarak bulunan E/J mol^{-1} ve A/dk^{-1} değerleri kullanılarak aşağıdaki bozunma hızı denklemleri yazılmıştır:

$$\text{RS1: } d\alpha_a/dt = 16\, e^{-19000/RT}(1-\alpha) \quad (3)$$

$$d\alpha_b/dt = 6\, e^{-28000/RT}(1-\alpha) \quad (4)$$

$$\text{RS2: } d\alpha_a/dt = 1538\, e^{-33000/RT}(1-\alpha) \quad (5)$$

$$d\alpha_b/dt = 31\, e^{-39000/RT}(1-\alpha) \quad (6)$$

A ve E değerlerinin RS1'de RS2'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, 2:1 tabakaları arasında Ca^{2+}/Na^{+} eşmolar oranı arttıkça su moleküllerinin fiziksel ve hidroksil gruplarının kimyasal olarak kristal yapıya daha sağlam bağlandığını göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmayı 96-05-04-02 numaralı proje ile destekleyen Ankara Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür etmeyi bir borç bilir.

KAYNAKLAR

Coats, A.W. and Redfern, J.P., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature, 201, 68-69.

Güler, Ç., and Sarıer, N. 1990. Kinetics of the thermal dehydration of acid activated montmorillonite by the rising temperature technique. Thermochim. Acta, 159, 29-33.

McIntosh, R.M., Turnock, A. and Wilburn, F.W. 1973. Design Requirements for quantitative DTA and its application to the estimation of mineral phases. Brit. Ceram. Soc. 73, 117-123.

Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T., 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. Clays Clay Miner. 48, 557-562.

Sarıkaya, Y., Sevinç, İ., and Akınç, M., 2001. The effect of calcination temperature on some of the adsortive properties of fine alumina powders obtanied by emulsion evaporation technique. Powder Tech. (baskıda).

Stucki, J.W., and Bish, D.L. eds., 1990. Thermal Analysis in Clay Science. The Clay Minerals Society, Aurora, CO, USA.

Wendlandt, W.W., 1986. Thermal Analysis. Wiley, New York.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BİR BENTONİTİN GÖZENEKLİ YAPISININ TERMAL İŞLEM İLE DEĞİŞİMİ

Variation of The Pore Structure of A Bentonite As A Function of Thermal Treatment

M.Önal[1], Y. Sarıkaya[1], T. Alemdaroğlu[1], İ. Bozdoğan[2]

[1]Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Tandoğan, 06100 Ankara
e-posta: onal-, sakaya-, alemdar@science.ankara.edu.tr
[2]Eczacıbaşı ESAN A.Ş., Kısıklı Cad. Ak İş Merkezi. Altunizade, Üsküdar, 81190 İstanbul,
e-mail: esaneczacibasi@superonline.com

ÖZET

Sıcaklık 100-1300 ^{0}C arasında değiştirilerek Kütahya bentoniti termal işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen örnekler üzerinde azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinden değişik yöntemlerle hesaplanan özgül yüzey alanlarının uyuşumu tartışılmıştır. Desorpsiyon verilerinden mezogözenek boyut dağılımı eğrilerine geçilmiştir. Bu eğrilerden özgül mikrogözenek hacimleri ve özgül mezogözenek hacimleri bulunmuştur. Bunların termal işlem sıcaklığı ile değişimleri tartışılmıştır. Mikrogözeneklerin smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki boşluklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklık 600 ^{0}C'a yükselirken daha çok mikrogözeneklerin etkilendiği, daha yüksek sıcaklıklarda ise mikrogözenekler tümüyle kapanırken mezogözeneklerin büyük ölçüde azaldığı anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, bentonit, gözeneklilik, smektit, yüzey alanı

ABSTRACT

The Kütahya bentonite was subjected to thermal treatment by varying the temperature between 100-1300 ^{0}C. The isotherms of the adsorption and desorption of nitrogen at 77K on the obtained samples were determined. The correspondence between the specific surface areas calculated according to different methods by using the adsorption data was discussed. The mesopore size distribution curves were obtained by the use of desorption data. The specific micropore volumes and the specific mesopore volumes were determined from these curves. The variation of these volumes as a function of the thermal treatment temparature was discussed. It was concluded that the micropores originated from the empty spaces between the 2:1 layers of the smectite mineral. It was understood that mostly micropores were effected as the temparature increased towards 600 ^{0}C and at higher temperatures micropores disappeared completely and the number of mesopores decreased considerably.

Keywords: Adsorption, bentonite, porosity, smectite, surface area

GİRİŞ

Bentonitlerde yüksek oranda bulunan smektit türü kil mineralleri, 2:1 tabakaları arasında yer alan değişebilen katyonların türüne bağlı olarak az yada çok şişmektedir (Low, 1980; Del Pennino vd., 1981; Laird and Shang, 1997). Bu olgu baraj, yol, köprü ve bina inşaatları sırasında ve daha sonra büyük sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için temel atılmadan önce çevresi ısıl işleme tabi tutularak şişmenin önlenmesi gerekmektedir (Wang, vd., 1990). Diğer taraftan, seramik ve döküm endüstrilerinde kullanılan bentonitler ister istemez termal işleme tabi tutulmaktadır (Ambroise vd., 1987). Katalizör üretiminde kullanılan bentonitlere zorunlu olarak termal işlem uygulanmaktadır.

Termal işlem ile bentonitlerin mukavemet, şişme, plastiklik, kohezyon, bastırılabilme, partikül boyutu, katyon değiştirme kapasitesi,gözenek yapısı, adsorplama ve katalitik aktiflik gibi bazı fizikokimyasal özelikleri yanında kimyasal bileşim ve mineralojisi büyük ölçüde değişmektedir (Bradley and Grim, 1951; Brindley, 1978; Mozas vd., 1980; Reicle, 1985; Ceylan vd., 1993; Sarıkaya vd., 1993; Joshi vd., 1994; Sarıkaya vd., 2000).

Yukarıda sıralanan nedenlerle Türkiye bentonitlerinin termal davranışlarının sistematik olarak araştırılması gerekmektedir. Bunun için, Kütahya bentonitinin gözenekli yapısının termal işlem ile değişiminin araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

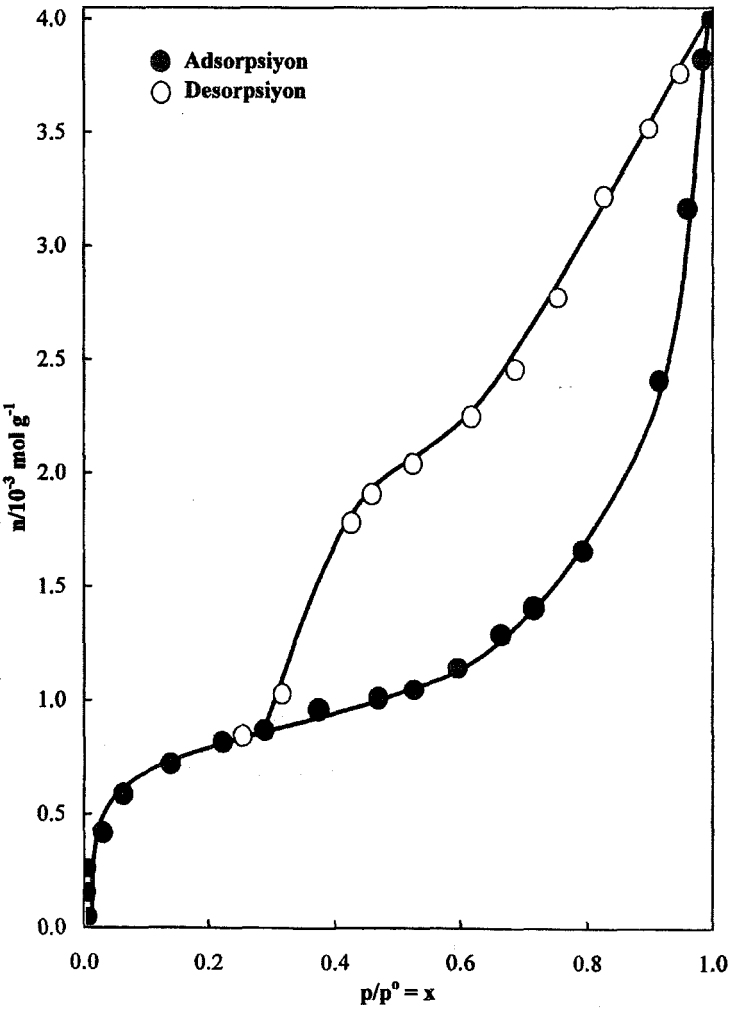
YÖNTEM

Termal işlemler için Kütahya bentoniti materyal olarak seçilmiştir. Daha önceki çalışmalarımızda bu bentonitin kütlesel olarak %65 smektiti, %35 opal-CT ve eser ölçüde illit içerdiği belirlenmiştir (Sarıkaya vd., 2000). Toz haline getirilen bentonit örnekleri 100-1300 ^{0}C arasındaki farklı sıcaklıklarda 2 saat tutularak termal işlem yapılmıştır. Orijinal ve termal işleme tabi tutulmuş örnekler üzerinde azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri belirlenmiştir. Deneylerde tümü pyrex camdan kurulu yüksek vakuma bağlı bir volumetrik adsorpsiyon aygıtı kullanılmıştır (Sarıkaya and Aybar, 1978).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Adsorpsiyon ya da desorpsiyon sırasındaki denge basıncı p ve deney sıcaklığında adsorplayıcının yoğunlaşma basıncı p^0 olmak üzere bağıl denge basıncı $p/p^0 \equiv x$ şeklinde tanımlanır. Herhangi bir x' de katının bir gramında tutunan adsorplanan maddenin miktarına adsorpsiyon kapasitesi (n/mol g^{-1}) denir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden bulunan n değerleri x değerlerine karşı grafiğe geçirilerek azotun 77K' deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri elde edilmiştir. Termal işlem sıcaklığı 400 ^{0}C olan bentonitin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 1' de verilmiştir. İzotermler arasındaki histerezisin geniş olması mezogözeneklerin dolma boşalma ağızlarının farklı olmasına bağlanmıştır. Bir gram katı yüzeyinin monomoleküler kaplanması için gerekli olan adsorplanan madde miktarı tek tabaka

kapasitesi (n_m/mol g^{-1}) olarak alınmaktadır.Şekil 1' de A noktası ve B noktasındaki değerler kullanılarak bulunan özgül yüzey alanları (A/m^2g^{-1}) Tablo 1' de verilmiştir.



Şekil 1. Termal işlem sıcaklığı 400 °C olan örneğin 77 K'deki azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon verileri kullanılarak Langmuir(L), Polonyi-Dubinin-Radushkevic-Kaganer (PDRK), Brunauer-Emmett-Teller (BET), de Boer-Lippens (BL) ve Harkins-Jura (HJ) yöntemleri ile bulunan özgül yüzey alanları Tablo 1' de verilmiştir. Standart kabul edilen BET değerleri ile daha çok monomoleküler adsorpsiyonlar için geçerli olan A, B, L ve PDRK yöntemlerinden bulunan değerler uyuşmadığı halde daha çok multimoleküler adsorpsiyonlar

Tablo 1. Örneklerin yüzey alanları (A), özgül mikrogözenek – mezogözenek hacimleri (V_{mm}), özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mi}) ve özgül mezogözenek hacimleri (V_{me}).

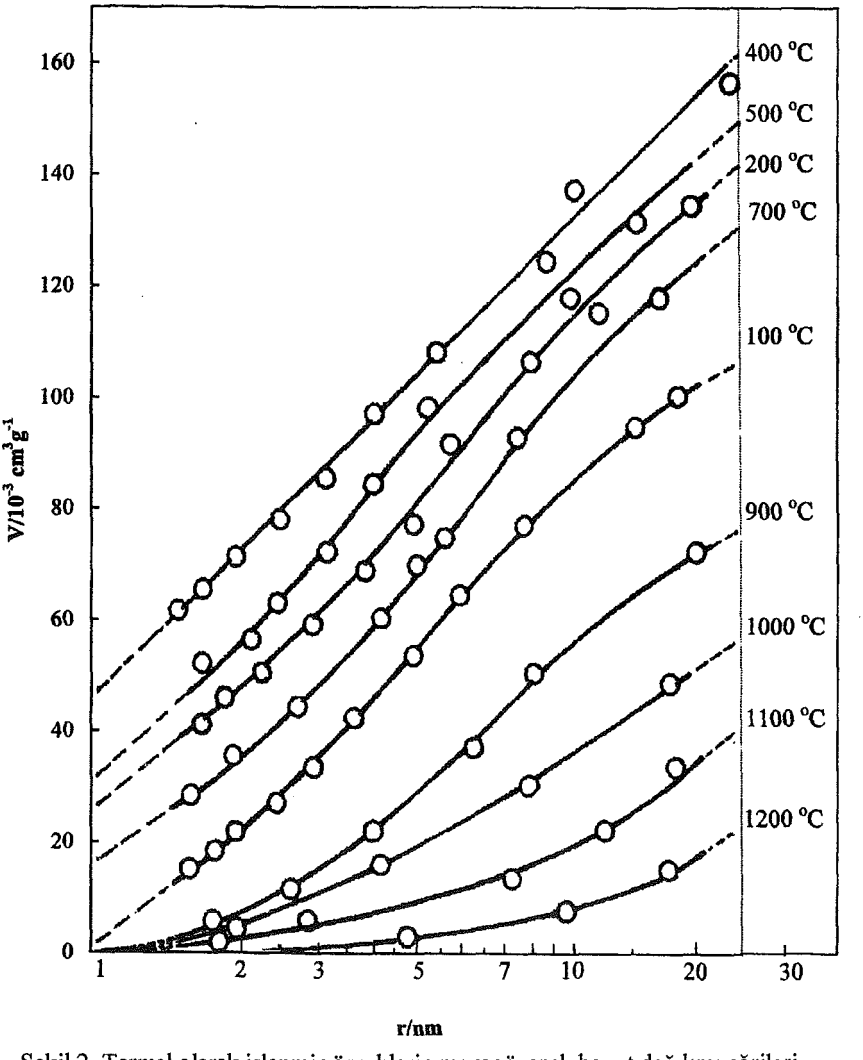
	$A/m^2 g^{-1}$							$V/cm^3 g^{-1}$		
% H_2SO_4	A	B	L	PDRK	BET	BL	HJ	V_{mm}	V_{mi}	V_{me}
0	39	66	61	54	43	44	43	0,106	0,002	0,104
10	83	98	133	102	82	83	88	0,200	0,055	0,145
20	88	117	150	127	96	96	105	0,146	0,055	0,091
30	102	137	154	143	123	114	115	0,220	0,060	0,166
40	133	180	195	168	134	137	126	0,300	0,088	0,232
50	88	121	163	129	101	100	108	0,210	0,058	0,152
60	83	112	127	123	91	91	92	0,215	0,058	0,157
70	63	88	98	82	70	71	74	0,184	0,035	0,149

için türetilen BL ve HJ yöntemlerinden bulunan değerlerin uyuştuğu görülmektedir. Bu durum, orijinal ve termal olarak işlenmiş bentonitlerdeki adsorpsiyonun multimoleküler olduğunun göstermektedir.

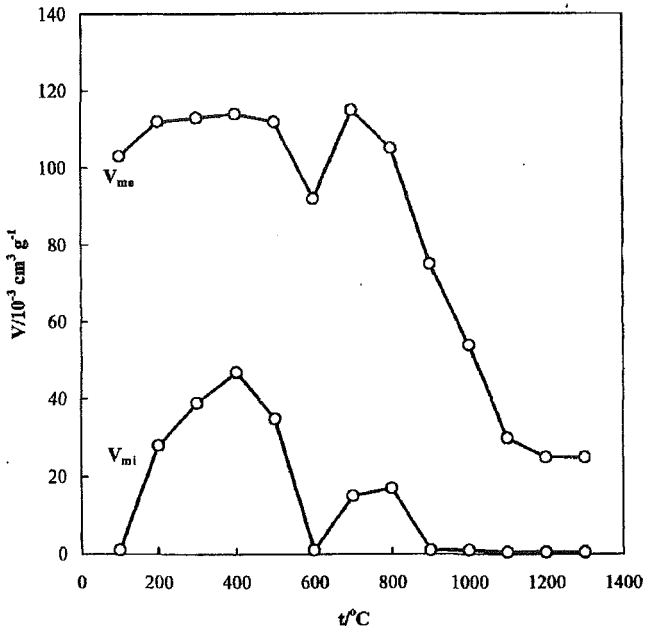
Herhangi bir bağıl denge basıncında adsorpsiyon verilerinden sıvı azot hacmi olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi henüz boşalmamış mikro- ve mezogözeneklerin özgül hacmine (V/cm^3g^{-1}) eşit olarak alınmıştır. Aynı bağıl denge basıncında boşalmaya başlayan mezogözeneğin yarıçapı (r) düzeltilmiş Kelvin denkleminden hesaplanmıştır (Gregg and Sing, 1982). Bulunan değerler kullanılarak V-r mezogözenek boyut dağılımı eğrileri çizilmiş ve bazıları Şekil 2'de örnek olarak verilmiştir. Bu eğrilerin r=1 nm' ye uzantılarından özgül mikrogözenek hacimleri (V_{mi}), r=25 nm' ye uzantılarından özgül mikrogözenek- mezogözenek hacimleri (V_{mm}), aralarındaki V_{mm}-V_{mi} farkından ise özgül mezogözenek hacimleri (V_{me}) bulunmuştur.bulunan değerler Tablo 1' de verilmiştir.

Özgül mikrogözenek hacmi ve özgül mezogözenek hacminin ısıl işlem sıcaklığı ile değişimleri Şekil 3' de verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı 400 ^{0}C' a yükselirken V_{me} fazla değişmediği halde V_{mi} maksimuma ulaşmaktadır. Bu durum dehidratasyonla uzaklaşan suyun daha çok mikrogözeneklerde bulunduğunu göstermektedir. Isıl işlem sıcaklığı 400 ^{0}C olan örneğin (dV/dr)-r mezogözenek boyut dağılımı eğrisi Şekil 4' de verilmiştir. Sıcaklık 600 ^{0}C' a yükselirken mikrogözeneklerin ortadan kalkması ve mezogözeneklerin azalması smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki boşluğun tersinmez olarak kapanmasına bağlanmıştır. Sıcaklık 800 ^{0}C'a yükselirken V_{mi} ve V_{me} değerlerindeki yükselmenin dehidroksilasyon ile uzaklaşan su moleküllerinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklık daha da yükselirken

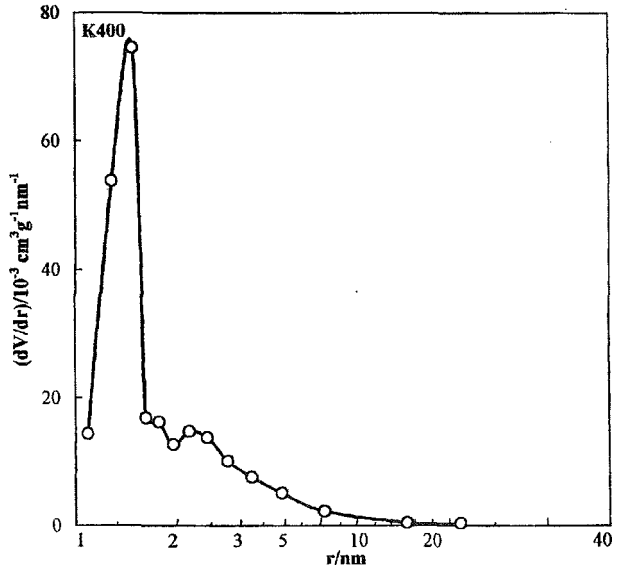
mikrogözeneklerin tümüyle ortadan kalkması ve mezogözeneklerin hızla azalması ardarda rekristalizasyonlarla sinterleşmenin olduğunu göstermektedir. Sıcaklık ne kadar yükseltilirse yükseltilsin mezogözeneklerin tümüyle ortadan kaldırılamadığı görülmektedir.



Şekil 2. Termal olarak işlenmiş örneklerin mezogözenek boyut dağılımı eğrileri



Şekil 3. Özgül mikrogözenek hacmi (V_{mi}) ve özgül mezogözenek hacminin (V_{me}) ısıl işlem sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4. Isıl işlem sıcaklığı 400 °C olan örneğin dV/dr-r mezogözenek boyut dağılımı eğrisi

SONUÇLAR

Isıl işlem sıcaklığı değiştirilerek Kütahya bentonitinden özgül yüzey alanı 0-90 m^2g^{-1}arasında, özgül mikrogözenek- mezogözenek hacmi ise 0,025-0,140 m^2g^{-1} arasında değişen maddeler üretilebileceği görülüştür. Smektit minerallerindeki zeolitik suyun mikrogözeneklerde bulunduğu sonucuna varılmıştır. Smektit mineralinin 2:1 tabakaları arasındaki boşlukların 600 ^{0}C`da tümüyle kapandığı ortaya çıkmıştır. Dehidroksilasyon sırasında açılan mikro gözeneklerin dehidratasyon sırasında açılanların yarısından az olduğu görülmüştür. Sıcaklık 700 ^{0}C-1300 ^{0}C arasında yükselirken V_{me} eğrisinin değişiminden sinterleşmeye ilişkin bilgiler türetilebileceği anlaşılmaktadır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmayı 96-05-04-02 numaralı proje ile destekleyen Ankara Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür etmeyi bir borç bilir.

KAYNAKLAR

Ambroise, J.A., Gniewek, I., Dejean, J., and Pera, J., 1987.Hydration of synthetic pezzolanic binders obtained by thermal activation of montmorillonite, Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 1731-1733.

Bradley, W.F. and Grim, R. E., 1951. High temperature thermal effects of clay and related materials, Am. Mineralogist, 36, 182-201.

Brindley, G.W., 1978. Thermal reactions of clay and clay minerals. Ceramica, 24, 217-224

Ceylan, H., Yıldız, A., and Sarıkaya, Y., 1993. Investigation of adsorption of fatty acid on two different clays using IR, DTA and TGA techniques. Turk. J. Chem., 17, 267-272.

Del Pennino, U., Mazzega, E., Valeri, S., Alietti, A., Brigatti, M.F. and Poppi, L., 1981. Interlayer water and swelling properties of monoionic montmorillonites, J. Colloid Interface Sci., 84, 301-309

Gregg, D. And Sing, K.S.W. 1982. Adsorption Suarface Area and Porosity. Academic Press, London, 111-193.

Joshi, R.C., Achari, G., Horfield, D., and Nagaraj, T.S., 1994. Effect of heat treatment on strengt of clays. J. Geotech. Eng., 120, 1080-1088.

Laird, D.A. and Shang, C., 1997. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 Phyllosilicates, Clays Clay Miner., 45, 681-689.

Low, P.F., 1980. The swelling in clay: II. Montmorillonites, Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 667-676

Mozas, T., Bruque, S., and Rodriguez, A., 1980. Effect of thermal treatment on lanthanide montmorillonites: Dehydration, Clay Miner. 15, 421-428.

Reicle, W.T., 1985. Cataytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. J. Catal., 94, 547-557

Sarıkaya, Y. and Aybar, S., 1978. The adsorption of NH_3, N_2O and CO_2 gases on the 5A moleculer sieve. Commun. Fac. Sci. Uni. Ank., 24, 33-39.

Sarıkaya, y., Ceylan, H., Bozdoğan, İ., and Akınç, M., 1993. Determination of pore size distributions from thermal analysis data: Thermoporometry, Turk J. Chem., 17, 119-124.

Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B., and Alemdaroğlu, T., 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite, Clay Clay Miner., 48, 557-562.

Wang, M.C., Benway, J.M., and Arayssi, A.M., 1990. The effect of haeting on engineering properties of clays. In Physicochemical Aspects of Soil and Related Materials, K.B. Hoodinott, R.D. Lamb, and A.J. Lutenegger, eds., ASTM STP 1095, Philedelphia, 1139-1158.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KROMALÜMİNYUM TABAKALI KİL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Chromealuminium Layered Clay production and Characterization

F. TOMUL[1], S. BALCI[2]

[1] Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Ankara Araştırma Enstitüsü, 06583 Ankara
e-posta: ftomul@yahoo.com
[2] Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Ankara
e-posta:sbalci@mmf.gazi.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada Hançılı yöresi bentonit kil örneklerinden CrAl-tabakalı kil üretilmiştir. Katman açıcı çözeltideki Al/Cr değerinin ve kalsinasyon sıcaklığının CrAl-tabakalı killerin katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri üzerine etkileri incelenmiştir. Hançılı Yeşil (HY) kil mineralinden elde edilen ürünlerin 300^{0}C kalsinasyon sıcaklığında katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri Al/Cr değerinin 1,0'den 5,0'e yükseltilmesine bağlı olarak 1,726 nm ve 112 m^2/g değerlerinden 1,797 nm ve 204 m^2/g değerlerine kadar artmıştır. Hançılı Beyaz (HB) kil minerali ile üretilen ve Al/Cr değeri 1,0 olan ürünün BET yüzey alan değerinin, aynı Al/Cr değerine sahip Hançılı Yeşil kil mineralinden elde edilen ürünün BET yüzey alan değerinin yaklaşık iki katına yükseldiği gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinde azalma görülmüştür. Artan Al/Cr değeri ile ürünlerin ısıl dayanıklılığında artış gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bentonit, BET yüzey alan, katmanlar arası uzaklık, karakterizasyon, tabakalı kil

ABSTRACT

In this study, CrAl-PILCs were produced from Hançılı Region bentonite clay mineral samples. The effects of Al/Cr values and calcination temperatures on the basal spacing and BET surface area values of the pillared interlayered clays (PILCs) were investigated. The basal spacing and BET surface area values of the product obtained from Hançılı Green clay minerals at 300°C calcination temperature increased from 1.726 nm and 112 m^2/g to 1.797 Å and 204 m^2/g upon the increase of the Al/Cr value from 1.0 to 5.0. It was observed that, the BET surface area value of the product obtained from Hançılı White clay mineral with Al/Cr value of 1.0 was found to be approximately twofold that of obtained from Hançılı Green clay mineral. Depending on the increase of calcination temperature, decreases in basal spacing and BET surface area values were seen. An increase in thermal stability was observed with the increase in Al/Cr value.

Key words: Bentonite, BET surface area, basal spacing, characterization, pillared interlayered clays.

GİRİŞ

Tabakalı killer seçici katalizör, katalizör desteği, ayırma elemanı ve adsorbent olarak kullanılan yeni mikro gözenekli katılardır. Tabakalı killerin mikro gözenek yapısı, sıcaklık etkilerine karşı dayanıklılığı ve doğal katalitik aktivitesi katman açıcıların doğası ve çeşitlerine bağlı olarak değişmektedir. Doğasından kaynaklanan katalitik aktivite ve molekül elek özelliği nedeniyle ilgi çeken ve bir çok uygulamalar için katalizör olarak kullanılan tabakalı killerin zeolitlerle karşılaştırılabilir katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak bu malzemelerin sıcaklık etkilerine karşı dayanıklılığı yeteri kadar gelişmemiştir. Bu problem karışık katman açıcıların kullanılması ile önlenebilmektedir. Krom tabakalı killer, krom katman açıcıyı içeren çözeltinin hazırlanma koşullarına bağlı olarak 1,6 nm – 2,7 nm arasında değişen katmanlar arası uzaklık değerine sahiptirler. Krom iyonları doğasından gelen bir katalitik aktiviteye sahiptir ve endüstriyel katalizörlerde önemli bir rol oynamaktadır. Ancak krom tabakalı killerin sıcaklık etkilerine karşı kararlılıklarının az olması kullanım alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu nedenle krom katman açıcıyı içeren çözeltiler ile alüminyum katman açıcıyı içeren çözeltilerin değişik oranlarda karıştırılması ile oluşan CrAl katman açıcı çözeltiler ile değişik Al/Cr değerine sahip tabakalı kil üretimi önem kazanmıştır. CrAl-tabakalı killerin ısıl dayanıklılığı, yüzey asiditesi ve katalitik rolü Al/Cr değerine ve hazırlanma koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Zhao vd.,1995; Clearfield vd., 1996; Sychev vd., 1997; Han vd., 1999, Sychev vd., 2000).

YÖNTEM

Bu çalışmada değişik Al/Cr değerine sahip CrAl-tabakalı kil üretimi Zhao vd. (1995) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapı malzemesi olarak kalsiyuma doyurulmuş Hançılı Yeşil (HY) ve Hançılı Beyaz (HB) bentonit örnekleri kullanarak, kil çeşidi ve Al/Cr değerinin ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan kil mineralleri 1 M $CaCl_2$ çözeltisi ile işleme tabi tutularak kalsiyum iyonuna doyurulmuştur.

Kullanılan kil örnekleri a) X-ışınları toz difraksiyon; b) kimyasal analizler; c) yüzey alan ve d) katyon yer değiştirme kapasitesi ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kullanılan örneklerin kimyasal içerikleri "Phillips X' Cem Model X-Ray Spektrometre", X-ışını kırınım desenleri "Phillips PW 3710 Model XRD", yüzey alanları azot sorpsiyon prensibi ile çalışan "Quantochrome Monosorb Yüzey Alan Ölçer" cihazları ile belirlenmiştir. Örneklerin katyon yer değiştirme kapasitesi Sodyum Doyurma Yöntemi (Bain ve Smith, 1992) ile belirlenmiştir (Tablo 1). 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda kalsine edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları da kil mineralleri ile benzer şekilde yürütülmüştür.

Tablo 1. Kil minerallerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri (Tomul, 2000)

Kil Kodu	Metal Oksitler (% Ağırlık)								d_{001}* (nm)		KYK** (me/g)	BET*** (m^2/g)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	Orjinal	300°C	Orjinal	300°C
HY	66,36	18,22	6,06	2,73	1,78	2,79	1,18	0,88	1,238	0,988	0,50	76,8
HB	70,05	17,59	4,08	3,24	1,58	2,08	0,74	0,62	1,254	0,987	0,66	56,8

d_{001}* : katmanlar arası uzaklık, KYK** : katyon yer değişim kapasitesi, BET*** : BET yüzey alanı

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Zhao vd., (1995) tarafından öngörülen yöntem kullanılarak üretilen CrAl-tabakalı ürünlerde kil çeşidi ve Al/Cr değerinin ürün kalitesi üzerine olan etkileri incelenerek, elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Değişik Al/Cr değerine sahip HY ve HB kil örnekleri ile üretilen ürünlerin katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri

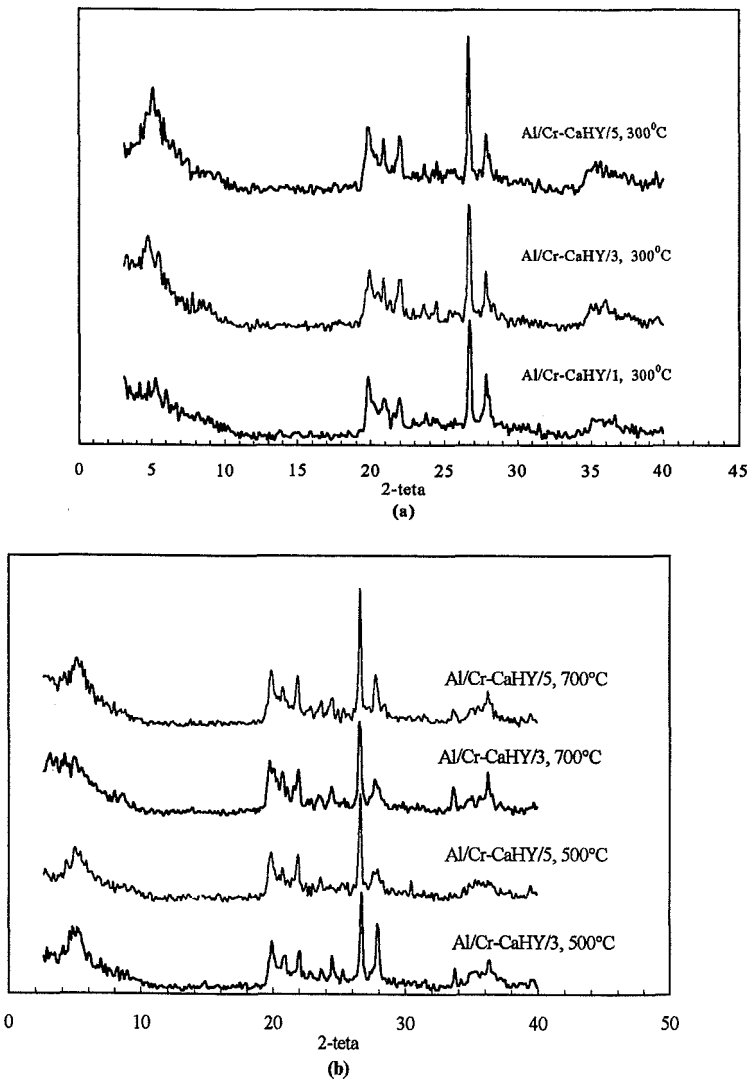
Ürün kodu	Kil çeşidi	Al/Cr değeri	300°C		500°C		700°C
			d_{001} nm	BET m^2/g	d_{001} nm	BET m^2/g	d_{001} nm
Al/Cr-CaHB/1	HB	1,0	1,716	220	p.g	199	**
Al/Cr-CaHY/1	HY	1,0	1,726	112	**	**	**
Al/Cr-CaHY/3	HY	3,0	1,800	189	1,721	170	p.g
Al/Cr-CaHY/5	HY	3,0	1,797	204	1,751	178	1,707

p.g : pik gözlenmedi

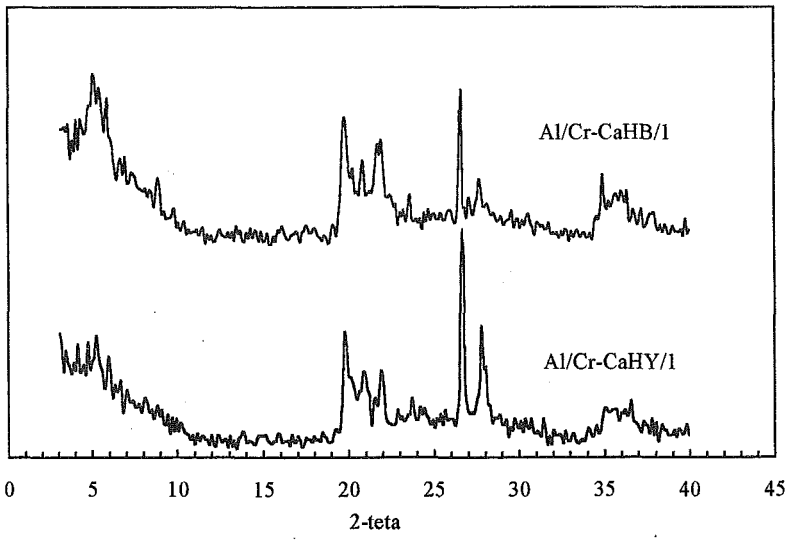
** : deneysel çalışma yapılmadı

Kalsiyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ile Al/Cr değeri 1,0; 3,0 ve 5,0 olan CrAl katman açıcı çözeltiler kullanılarak üretilen ürünlerin X-ışını kırınım desenleri ise Şekil 1'de gösterilmiştir.

Al/Cr değeri 1,0; 3,0 ve 5,0 olan CrAl-tabakalı kil ürünlerinde (Al/Cr-CaHY/1, Al/Cr-CaHY/3 ve Al/Cr-CaHY/5) katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 1,726 nm ve 112 m^2/g, 1,80 nm ve 189 m^2/g, 1,797 nm ve 204 m^2/g mertebelerinde gözlenmiştir (Şekil 1, Tablo 2). Al/Cr değerinin artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinde artma meydana gelmiştir. Bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri (Şekil 1.a) incelendiğinde Al/Cr değeri arttıkça pik şidettinde de artma olduğu görülmektedir. Al/Cr değeri 1,0 olan kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil minerali ürünlerinde katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 1,726 nm ve 112 m^2/g, 1,716 nm ve 220 m^2/g olarak gözlenmiştir (Tablo 2). Sıcaklık artışı ile katmanlar arası uzaklık değerinde ve 001 düzlemi pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir (Şekil 1 ve Tablo 2) Aynı üretim koşullarında üretilmesine rağmen BET yüzey alan değerlerindeki farklılık yapı malzemesi olarak kullanılan kil örneklerinin katyon yer değiştirme kapasitelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu ürünlerin (Al/Cr-CaHY/1 ve Al/Cr-CaHB/1) 300°C sıcaklıktaki X-ışını kırınım desenleri (Şekil 2) incelendiği zaman yüzey alan değerlerinde görülen farklılığın pik şiddetlerine de yansıdığı ve kalsiyum ön doyurmalı HB minerali ürünün 001 düzlemindeki pik şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Değişik Al/Cr değerine sahip HY kil mineralinden elde edilen CrAl-tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (a) 300°C (b) 500°C ve 700°C

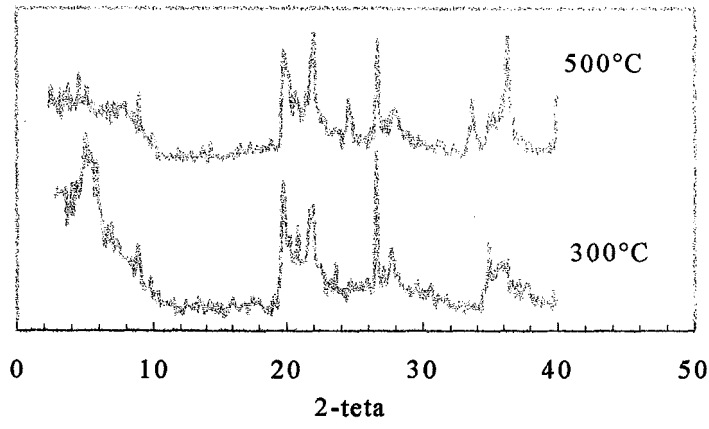


Şekil 2. Al/Cr=1,0 değerine sahip HY ve HB kil örnekleri ile üretilen ürünlerin 300°C sıcaklıktaki X-ışını kırınım desenleri

Aynı Al/Cr değerine sahip CrAl tabakalı ürünlerin farklı yüzey alan değerlerine sahip olması tabakalı kil üretiminde kil çeşidinin tabakalı kilin kalitesini etkileyen parametre olduğunu göstermektedir.

Cr/Al değeri 1,0 olan kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürünün 001 düzlemindeki pik şiddetinde 500°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra azalma ve genişleme görülmüştür. Ancak sıcaklık artışına bağlı olarak BET yüzey alan değerinde yaklaşık % 10'luk bir düşüş ile X-ışınını kırınım desenleri pik şiddetinde önemli bir azalma gözlenmiştir (Şekil 3, Tablo 2). Bu araştırmada Cr/Al-tabakalı kil ürünleri için elde edilen sonuçlar, Zhao vd., (1995) tarafından aynı yöntem ile üretilen ve aynı Cr/Al değerine sahip CrAl-tabakalı kil ürünleri için elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir. Zhao vd., (1995) Al/Cr değeri 5 olan CrAl-tabakalı kil için 120°C, 300°C ve 500°C sıcaklıklarda sırasıyla 1,91 nm, 1,87 nm ve 1,83 nm mertebelerinde katmanlar arası uzaklık değerleri ile 120°C sıcaklıkta 271 m^2/g BET yüzey alan değeri elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise aynı Cr/Al değerine sahip CrAl-tabakalı kil için 300°C ve 500°C sıcaklıklarda katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 1,797 nm ve 204 m^2/g , 1,751 nm ve 178 m^2/g mertebelerinde gözlenmiştir (Tablo 2).

Sonuç olarak CrAl-tabakalı ürünlerde, Al/Cr değerinin artması ile katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerindeki artışa paralel olarak ürünlerin sıcaklık etkilerine karşı dayanıklılıklarının da arttığı belirlenmiştir



Şekil 3. Al/Cr=1,0 değerine sahip ve kalsiyum ön doyurmalı HB kil örneği ile üretilen ürünün (Al/Cr-CaHB/1) değişik sıcaklıklardaki X-ışını kırınım desenleri

TEŞEKKÜR

Çalışma Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu "AFP 06/97-29" ve Devlet Planlama Teşkilatı "DPT 99 K 120340" projeleri ile kısmen desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Bain, D.C. and Smith, B.F.L., 1992, Chemical Analysis, Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Ed: Wilson, M.J., Chapman & Hall.

Clearfield, A., 1996, Preparation of pillared clays and their catalytic properties, Chemistry Department Texas A&M university College Station.

Han, Y. S., Yamanaka, S., Choy, J. H., 1999, Acidic and hydrophobic clays pillared with mixed metal oxide nano-sols", Journal of Solid State Chemistry, 144, 45-52.

Sychev, M., de Beer, V.H.J., Kodentsov, A., van Oers, E. M. and van Santen, R.A., 1997, Chromia- and chromium sulfide-pillared clays: Preparation, characterization and catalytic activity for thiophene hydrodesulfurization, Journal of Catalysis, 168, 245-254.

Sychev, M., Shubina, T., Roswadowski, M., A.P.B. Sommen, de Beer, V.H.J. and van Santen, R.A., 2000, Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillared montmorillonite differing in pillar density. 1. Adsorption of nitrogen, Microporous and Mesoporous Materials, 37, 187-200.

Tomul, F., Alüminyum-, KromAlüminyum-Tabakalı Kil Üretimi ve Karakterizasyonu, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2000.

Zhao, D., Yang, Y. and Guo X., 1995, Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays, Zeolites, 15, 58-66.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KAOLİN/DİMETİLSÜLFOKSİT ARA-YÜZEY ETKİLEŞMELERİ

Kaolinite-DMSO Interface Interactions

B. Çağlar, A. Tabak ve B. Afşin[1]

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
55139, Kurupelit-Samsun e-posta: bafsin@omu.edu.tr

ÖZET

Dimetilsülfoksitin (DMSO) kaolinin tabakaları arasına-girmesi 3697 cm^{-1}'deki hidroksil bandının dikkate değer ölçüde azalmasına ve 3662, 3541 ve 3504 cm^{-1}'de ilave üç tane keskin bandın görülmesine yol açmıştır. DMSO'nun araya-girme oranı arttıkça, 3697 cm^{-1}'deki band gitgide zayıflarken 3662, 3541 ve 3504 cm^{-1}'deki bandların şiddetleri artmaktadır.

Görünen o ki DMSO kaolinin nispeten serbest haldeki dahili-yüzey hidroksilleri ile etkileşmekte ve ilaveten yeni hidrojen bağları oluşmaktadır. Eğer bu durum zayıf hidrojen bağlarının sayısında bir artışa yol açarsa, 3662 cm^{-1}'deki bandın şiddeti de artacaktır. 3541 ve 3504 cm^{-1}'deki yeni piklerin keskinliği kaolinin yapısındaki bozulmaya, simetri faktörlerine ve titreşimlerin dejenere olmasına bağlı olabilir.

Infrared spektrumunda 1033 cm^{-1}'deki pikin SO gerilmesine ait olduğunu ve 686 cm^{-1}'deki pikin CS gerilmesi ile açıklanabileceği varsayılırsa, DMSO molekülü oksijen atomu vasıtasıyla kaolinin hidroksillerine bağlanabilir.

DMSO kompleksinin Δ değeri araya-girmiş türlerin belirli temas uzaklıklarında bir azalma olduğunu belirtmektedir.TG, DTG ve DTA eğrilerinde gözlenen dehidroksilasyon ve kütle kayıpları titreşim ve difraksiyon verilerini desteklemektedir.

Anahtar kelimeler- Araya-Girebilirlik, DMSO, İç-Tabaka Türleri, Kaolin, Piridin.

ABSTRACT

Intercalation of DMSO into kaolinite interlayers leads to an appreciable decrease of the 3697 cm^{-1} hydroxyl band and the appearance of sharp peaks at 3662, 3541 and 3504 cm^{-1}. As the intercalation ratio for DMSO increases, the intensity of the 3662, 3541 and 3504 cm^{-1} bands also rises while the 3697 cm^{-1} band further weakens.

DMSO interacts with the relatively free inner-surface hydroxyls (3697 cm^{-1}) of kaolinite and, additionally, new hydrogen bands are formed. An increase in the number of weak hydrogen bands would increase the intensity of the 3662 cm^{-1} band. The sharpness of the new peaks at 3541 and 3504 cm^{-1} might be due to distortion in the kaolinite structure, symmetry factors, or degeneracy of the vibrations..

The DMSO molecule can bond to the kaolinite hdroxyls through the oxygen atoms, assuming that the 1033 cm^{-1} band is due to SO stretching and that the peak at 686 cm^{-1} can be assigned to asymmetric CS streching.
The Δ value of the DMSO complex indicates a shortening of apparent distances of the intercalated species so that appreciable intercalation must take place. The weight losses and the dehydroxylation stages detected in TG, DTG and DTA curves support the vibrational and diffraction data above.

GİRİŞ

Kaolin araya-girebilme reaksiyonları için eşsiz bir yapıya sahiptir. Kaolin mineralleri bir oktahedral tabaka üzerine bir tetrahedral tabakanın yerleşmesiyle meydana gelir ve birim tabaka 1:1 veya TO olarak adlandırılır. Kaolin minerallerinde, farklı iki tip tabakanın üst üste binmesi neticesinde oktahedral tabakadan kaynaklanan jipsin yapısına benzer tabaka (hidroksil düzlemi) ve tetrahedral tabakadan kaynaklanan silika yapısında bir tabaka (oksijen düzlemi) oluşur. Misafir organik moleküller silikat tabakalarını zorlayıp açarak tabakalar arası boşluklara girebilir. Bu gelen misafir moleküller a) Silikat tabakasıyla güçlü elektrostatik çekim yapanlar: alkali tuzlar (K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+), kısa zincirli yağ asitleri, belirli asetik ve propiyonik asitler, b) Kaolinin hidroksil düzlemiyle veya oksijen düzlemiyle H-bağları oluşturan moleküllerdir. Bu moleküller elektron alıcı ve elektron verici merkezler bulundururlar. (Formamid, üre, asetamid, hidrazin, DMSO gibi). Bu misafir türler tabakalar arasındaki güçlü elektrostatik ve van der Waals tipi etkileşimleri kırarak yüzey hidroksilleriyle H-bağı oluştururlar. Kaolin-tipi tabakalarda hidroksil düzlemi çok zayıf proton vericisidir ve hidrazin ve DMSO gibi güçlü bazlarla hidrojen bağları oluşturabilirler (Olejnik vd., 1968; Johnston vd., 1984; Raupach vd. 1987; Thompson vd., 1985). Üre gibi hem güçlü proton verici hem de alıcı olarak davranan bipolar moleküller; bir taraftan hidroksillerden proton alarak oktahedral tabaka yüzeyine yerleşirken, diğer taraftan oksijenlere proton vererek tetrahedral tabaka yüzeyine yerleşirler (Ledoux vd., 1966). Oksijen düzlemi çok zayıf elektron verici olduğundan oluşan hidrojen bağları çok zayıftır. Oktahedral tabakaya yerleşenler dahili-yüzey hidroksilleriyle H-bağı yaparlar. Bazı literatürlerde dahili-yüzey hidroksil gruplarının tamamının H-bağına katıldığı öne sürülürken (Newnhem vd., 1956) bazılarında ise H bağlanmasında dahili-yüzey hidroksillerinin bir kısmının kullanıldığı öne sürülmüştür (Serratosa vd., 1966; Ledoux vd., 1965; Wada vd., 1987).

Yukarıda bahsedildiği gibi büyük dipol momentli bazı küçük moleküller kaolinin dahili-yüzey hidroksilleriyle veya oksijen düzlemiyle H-bağı oluşturarak doğrudan doğruya araya-girdirilebilir. Bazı moleküller ise doğrudan reaksiyon ile araya-girebilmesi bir hayli zordur veya imkansızdır. Bu türler diğer araya-girmiş moleküllerin yerinden çıkartılmasıyla araya-sokulabilir (yerdeğiştirme-metodu). Mesela DMSO veya NMF araya-girdirilmiş kaoline benzamid, benzidin moleküllerinin araya-sokulması (Gardolinski vd., 2000; Raupach vd., 1985) önceden çalışılmıştır. Piridin ve piridin türevleri de yer değiştirme-metoduyla araya-girdirilebilir. Piridinin montmorilonit ve halosit tabakaları arasına-girmesi (MacEwan vd., 1948), piridinyum iyonunun vermikülit ve montmorilonit tabakaları arasına girmesi (Serratosa vd., 1966) tarafından incelenmiş ve piridin ve piridin iyonunun tabakalar arası yönlenmelerinde farklılıklar

gözlenmiştir. Piridin N- oksit (Weiss vd., 1966) ve 2-, 3-, 4-metil piridin N-oksit (Weiss vd., 1979) kaolin tabakaları arasına girdirilmiştir. Bu araya girmiş komplekslerin temel düzlem boşluğu 12,5-13,3A° aralığında bulunmuştur. Aromatik halkanın eğilmiş ve NO gruplarının tabakalar arasında jips tabakasına doğru yönlenmiş halde olduğu görülmüştür. Piridin ve 2-, 3-, 4-metil piridin ve 4-etil piridinin kaolin tabakaları arasına girdiği ve N atomunun jips tabakasına doğru yöneldiği diğer bir çalışmada araya-girmiş piridinin piridin türevlerinden daha kararlı olduğu ve türevlerinin kararlığı 4-metilpiridin> 3-metilpiridin> 2-metilpiridin sırasına göre azaldığı gözlenmiştir (Suguhara vd., 1989).

Bu çalışmada kaolin tabakaları arasına DMSO'nun girmesi ve yer değiştirme metoduyla da piridinin araya-girmesi FTIR, XRD ve termal tekniklerle incelenmiştir.

YÖNTEM

Kaolin-DMSO Kompleksinin Hazırlanması: 130°C' de 2 gün etüvde kurutulan 5g. kaolin (Sigma, 212 mesh), 30ml. DMSO ile 50°C'de 5 gün süreyle magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Aşırı DMSO distile su ve etil alkolle yıkanarak uzaklaştırıldı. Süzülen numune 60°C'de 72 saat kurutuldu ve son olarak sarı renkte toz kaolin bileşiği elde edildi.

Kaolin-Piridin Kompleksinin Hazırlanması: DMSO-kaolin numunesinin 1g'ı 50 ml pridin ile azot atmosferinde 26 saat karıştırıldı. Aşırı pridin distile su ve etil alkolle yıkanarak uzaklaştırıldı. Numuneler gerekli ölçümler için saklandı.

X-Işınları Toz Kırınımı Analizi: Numunelerin x-ışınları toz kırınımı Gebze İleri Teknoloji Enstitüsünde IGAKU 2000 Cu K-α/40 kV/40mA cihazı ile yapıldı. Toz numuneler örnek tutucuya yerleştirilerek temiz ve pürüzsüz yüzeyler hazırlandı. Veriler, sürekli tarama modunda 2 derece/dakika tarama hızında, 0,04 derece tarama aralığında 2-65 2θ aralığında toplandı.

FTIR Spektroskopisi: Numunelerin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak ayırma gücü 4 cm^{-1} olan Mattson 1000 FTIR spektrometresiyle 4000-200 cm^{-1} aralığında, kaydedildi.

Termik Analiz: Termik analiz çalışmalarında, Rigaku TG 8110 termik analizörlü TAS 100 model termik analiz cihazı kullanılmıştır. TG, DTG ve DTA eğrileri; azot atmosferinde gaz akış hızı 80ml/dak. olacak şekilde, sinterleşmiş α-Al_2O_3 referansına karşı 6-8 mg örnek alınarak platin krozelerde 20-1000°C aralığında 10°C/dak ısıtma hızında eşzamanlı olarak kaydedildi.

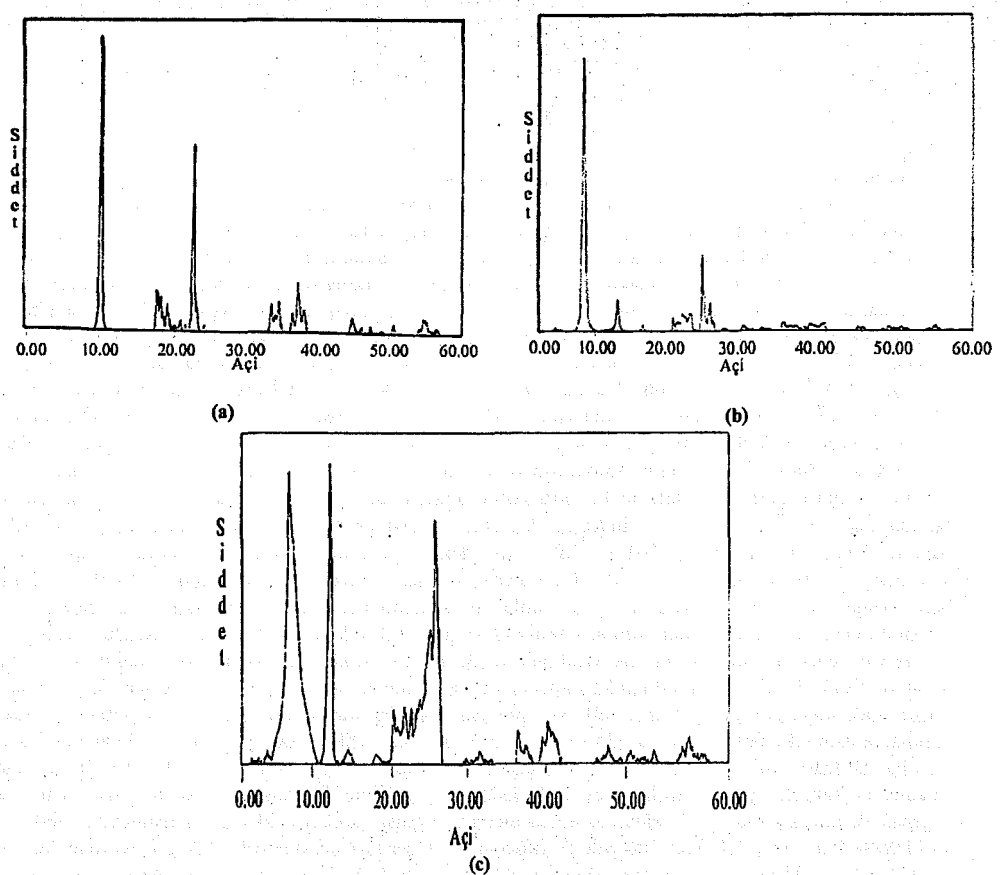
BULGULAR VE TARTIŞMA

XRD Analizleri

Saf kaolinin temel (001) piki 12,45 2θ (7,1 A°) değerindedir (Şekil 1a). DMSO'nun kaolin tabakaları arasına girmesiyle 7,84 2θ (11,26 A°)'de yeni bir pik doğmuştur (Şekil 1b). DMSO-kaolin kompleksinde DMSO ile piridinin yer değiştirdiği numunede piridin ile DMSO'nun yer değiştirdiğini ispatlayan 7,60 2θ (11,62A°)'de yeni bir pik gözlenmiş ve bunun yanısıra DMSO'nun araya-girdiğini gösteren pik de kaybolmuştur (Şekil 1c).

Tablo 1. Temel tabakalararası boşluk (d001) ve tabakalararası boşlukların değişimi (Δd)

	d (A°)	Δd(A°)
Kaolin	7.1	0
Kaolin-DMSO	11.26	4.16
Kaolin-DMSO-piridin	11.62	4.52



Şekil 1 (a) Saf kaolin, (b) Kaolin-DMSO, (c) Kaolin-piridin komplekslerinin X-ışınları spektrumları

Kaolin mineralinin tabakaları arasına-giren DMSO molekülü ile ilgili burada verilen IR ve XRD verileri (Thompson ve Cuff, 1985; Raupach vd., 1987)'un elde ettiği sonuçlarla uyum içerisinde olup; tabakalar arasına yerleşme 11.26 A°'luk araya-girmeye karşılık gelir. Her bir DMSO molekülü kaolinin

jips tabakası üzerindeki oktahedral boşluklarda üçlü H-bağı yapmıştır. Bir metil grubu da S-C bağı tabakaya paralel olacak şekilde tetrahedral tabakadaki ditrigonal boşluklara yönelmiş durumdadır.

Piridinin tabakalar arasında yönlenmesi ise; piridin molekülü dik pozisyonda 6-7 A°'lük boyuta sahiptir. Piridin kaolin tabakaları arasına yüzey hidroksillerine 90°'lik bir açıyla yerleşseydi tabakalar arası uzaklık yaklaşık 6-7 A°'a eşit yada büyük olurdu. Halbuki gerek (Suguhara vd., 1989) tarafından gerekse diğer bilim adamlarının çalışmalarında piridin molekülü yönlenerek yani belli bir açı ile tabakalar arasına yerleştiği belirtilmektedir. (Gardolinski vd., 2000) tarafından yapılan çalışmaya göre benzamid molekülü 50-75°'lik yönlenmiş bir açıyla benzamid molekülü kaolin tabakaları arasına yerleşmiştir. Buradaki çalışmada ise piridin molekülü 40-50°'lik bir açı ile tabakalar arasına yerleşmiştir.

IR Spektrumları

DMSO'nun araya-girmesi. DMSO'nun kaolinin tabakaları arasına girmesi 3697 cm^{-1}' deki hidroksil bandının dikkate değer ölçüde azalmasına ve 3662, 3541 ve 3504 cm^{-1}' de ilave üç tane keskin bandın görülmesine yol açmıştır (Şekil 2b). Bu gözlem formamid, hidrazin ve ürenin ki bunların 3695, 3670, 3650 cm^{-1}' deki hidroksillerle etkileştikleri görülmektedir, davranışları ile kaolinin hem 3697 ve hem de 3670 veya 3650 cm^{-1}'deki bandlarının şiddetini azaltan amidlerin davranışları ile karşılaştırılabilir ve bunlarla aksi yönde olduğu görülebilir. DMSO'nun araya girme oranı arttıkça, 3697 cm^{-1} deki band gitgide zayıflarken 3662, 3541 ve 3504 cm^{-1}'deki bandların şiddetleri artmaktadır. 3623 cm^{-1}'deki band sadece dahili-tabaka hidroksil gerilme bandı olup DMSO'nun varlığında genellikle değişmeye uğramaz (Theng, 1974; Ledoux vd., 1966; Adams, 1983). Kaolin-DMSeO ve DMSO araya-girmesi esnasında 3623 cm^{-1}'deki pikin etkilenmesi mümkündür (Raupach vd., 1987). Görünen o ki DMSO kaolinin nispeten serbest haldeki dahili-yüzey hidroksilleri ile etkileşmekte ve ilaveten yeni hidrojen bağları oluşmaktadır. Molekülün oksijen atomlarından bazıları yüzey hidroksil tabakası ile ilişkili olarak saf kaolinin karşılık gelen zıt düzlemdeki tetrahedral tabakasının oksijen atomlarına benzer konumlarda bulunabilir. Eğer bu durum zayıf hidrojen bağlarının sayısında bir artışa yol açarsa, 3662 cm^{-1}'deki bandın şiddeti de artacaktır. 3541 ve 3504 cm^{-1} deki yeni piklerin keskinliği kaolinin yapısındaki bozulmaya, simetri faktörlerine veya titreşimlerin dejenere olmasına bağlı olabilir. DMSO kaolinin hem oksijen hem de hidroksil yüzeyine bağlanan formamidden daha hareketlidir. Bu özellik aynı zamanda DMSO oksijenlerinin hidroksil tabakasına göre farklı düzenlenmelerine müsaade edebilir ve böylelikle geniş bir band yerine pik yarılmasına (iki keskin band oluşmasına) yol açabilir. 3541 ve 3504 cm^{-1}'deki bandlar DMSO'nun kaolinin tabakalar arasında dahili-yüzey hidroksilleri ile H bağları oluşturarak araya-girdiğini ispatlar. 3697 ve 3662 cm^{-1} bandlar arasındaki fark 3541 ve 3504 cm^{-1}'deki bandlar arasındaki farka yakındır (35 ve 37 cm^{-1}). Bu benzerlikten dolayı 3541 ve 3504 cm^{-1}'deki bandlar DMSO'nun kaolindeki (001) düzlemine dik dahili-yüzey hidroksilleriyle H-bağı gerilme frekansına karşılık gelir. Dahili-yüzey hidroksillerinin gerilme frekansının 160 cm^{-1}'lik kırmızıya kayması da araya-girmenin H bağlanması üzerinden olduğuna işaret etmektedir (Jhonston vd., 1984).

Saf DMSO'da; 2994, 2913cm^{-1}'de gelen asimetrik C-H gerilme ve simetrik C-H gerilme bandları ve 1436, 1416, 1404 ve 1325 cm^{-1}'de gelen ilk üçü asimetrik CH_3 deformasyon ve diğeri simetrik CH_3 deformasyon bandları (Cotton vd., 1960), DMSO'nun araya-girmesiyle gerilme bölgesinde sırasıyla 3022 ve 2937 cm^{-1}'e; eğilme bölgesinde ise sırasıyla 1429, 1409, 1395 ve 1319 cm^{-1}'e kaymışlardır. Bu C-H gerilme ve eğilme titreşimlerindeki sırasıyla düşük ve yüksek enerjili bölgeye kaymalar; metil grubunun karbon atomu ile komşu dipoller (kilin OH grupları ve yüzey oksijen atomları) arasındaki itmelerden kaynaklanır. Buna ilaveten 942 cm^{-1}'deki band Al-O-H dahili-yüzey hidroksil gruplarının

eğilme hareketlerinden kaynaklanır ve bu band DMSO'nun araya-girmesiyle şiddet kaybına uğramıştır. Bu da DMSO'nun kaolinin dahili-yüzey hidroksilleriyle H bağları yaptığı görüşünü destekler.
DMSO kaolin hidroksillerine kükürt veya oksijen atomları vasıtasıyla bağlanabilir. Eğer bağlanma oksijen atomu üzerinden olursa ν(S=O) bandının frekansı artacaktır. Eğer bağlanma kükürt atomu üzerinden olursa ν(S=O) gerilme frekansı artacaktır. Infrared spektrumuna bakıldığında 1033 cm^{-1}'deki pikin SO gerilmesine ait olduğu ve 686 cm^{-1}'deki pikin asimetrik CS gerilmesi ile açıklanabileceği söylenebilir. Sıvı DMSO spektrumunda karşılık gelen pikler 1055 ve 661 cm^{-1}'dedir. Bu gözlemler DMSO kompleksinin spektrumunda simetrik CS titreşiminin yokluğu ile birlikte kükürt yerine oksijen vasıtasıyla H- bağlanmasının yapıldığına işaret eder.

Tablo 2. IR Absorbsiyon bantları (cm^{-1})

Sıvı DMSO	Kaolin-DMSO	Bantlar
3000	3022	Asimetrik C-H gerilmesi
2918	2937	Simetrik C-H gerilmesi
1436	1429	Asimetrik C-H deformasyon
1416	1409	Asimetrik C-H Deformasyon
1404	1395	Asimetrik C-H Deformasyon
1325	1319	Simetrik C-H Deformasyon
1306	.....	Simetrik C-H Deformasyon
1291	.....	Simetrik C-H Deformasyon
1055	1033	SO gerilmesi
1012	.....	CH_3 sallanma
946	.....	CH_3 sallanma
921	.....	CH_3 sallanma
887	.....	CH_3 sallanma
690	.....	Asimetrik C-S gerilmesi
661	686	Simetrik C-S gerilmesi

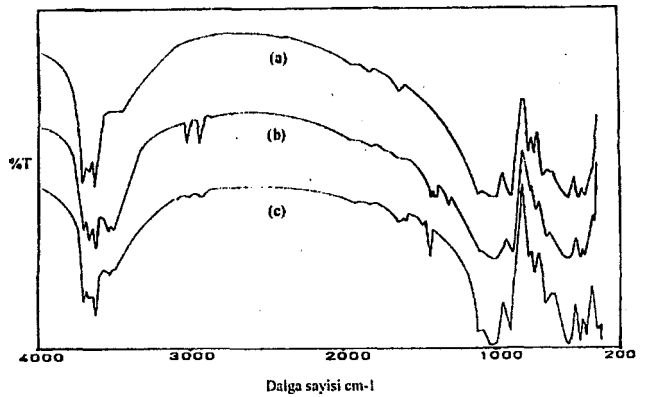
Kaolin-DMSO Kompleksinin Piridinle Etkileşmesi. Kaolin-DMSO'nun piridinle muamelesinden sonra piridinin araya-girmesi O-H bölgesinde 3697 ve 3623 cm^{-1}'deki hidroksil bandlarında şiddet azalmasına ve 3642 ile 3545 cm^{-1}'de yeni bandların oluşumuna yol açmıştır (Şekil 2c). Bu yeni bandlar piridinin kaolinin dahili-yüzey hidroksilleriyle H-bağı oluşturmasından kaynaklanmaktadır ve 3697 ile 942 cm^{-1}'deki banlardaki şiddet azalması da bunu desteklemektedir.

Saf piridinin CCl_4 içerisinde 1601, 1583, 1483 ve 1440 cm^{-1}'de görülen bandları piridinin kaolin arasına-girmesiyle 1625, 1599, 1490 ve 1446 cm^{-1}'e kaymışlardır (Kline ve Turkevich 1944). Oksijen düzlemiyle araya-giren piridin arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan bu bandlardaki kaymalar piridinin tabakalar arasında yerleşme konumundan etkilenmiştir. Si-O-Si gerilme bandlarındaki değişmeler ve keskinleşmeler bunu destekler. Bu değişimler ve kaymalar etkileşimlerin kuvvetine bağlıdır. Öyleyse bu yüksek enerjili bölgeye kaymalar piridinin dahili-yüzey hidroksilleriyle H-bağı oluşturmasından dolayıdır. Özellikle 1440 cm^{-1}'deki band için; (Cook, 1964; Pinnavaia ve Mortland 1971) tarafından Cu ve Sn klorür ve piridinin $AlCl_3$, $AlBr_3$ ve $SnCl_4$ kompleksleri ile yapılan çalışmalarda koordine olmuş durumda bağlı piridin komplekslerinin 1440-1465 cm^{-1} aralığında bu banda sahip olduklarını ve bu bandın frekansındaki artışın ilgili kompleksin kararlılığı ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Öyleyse saf piridindeki 1440 cm^{-1}'deki bandın 1446 cm^{-1}'e kayması araya-

girmiş kararlı piridinin türlerinin dahili yüzey hidroksilleriyle H bağı yaptığını gösterir. Sugahara, 1989 tarafından piridin ve piridin türevlerinin kaolin arasına-girmesi çalışılmış ve araya-girmiş piridinin piridin türevlerinden daha kararlı olduğu gözlenmiş, piridin türevlerinin kararlılığının ise yer değiştiren türlerin konumlarına ve cinsine bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca (Carr ve Chih 1971), halosit-piridin araya-girmiş kompleksinin 20 saat havaya maruz bırakıldığında yapının çöktüğünü, piridin-kaolin kompleksinin ise bir aydan daha fazla kararlı olduğunu görmüşlerdir.

Tablo 3. Saf Kaolinin IR spektrumuna ait titreşim bantları

3697cm^{-1}	Dahili-yüzey OH, (Al-O----H) gerilmesi
3655 cm^{-1}	Kafes içi OH gerilmesi
3623 cm^{-1}	Dahili-tabaka OH, (Al-O----H) gerilmesi
3433 cm^{-1}	H-O-H hidrojen bağlı su
1118 cm^{-1}	Düzleme dik Si-O gerilmesi
1027 cm^{-1}	Düzlemsel Si-O gerilmesi
1009 cm^{-1}	Düzlemsel Si-O gerilmesi
942 cm^{-1}	Dahili-yüzey Al-OH deformasyonu
914 cm^{-1}	Dahili-tabaka Al-OH deformasyonu
791 cm^{-1}	M-OH (M=Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}) eğilme titreşimleri
754 cm^{-1}	Si-O deformasyonu
700-546 cm^{-1}	Si-O-Al deformasyonu
470 cm^{-1}	Si-O-Fe deformasyonu
428 cm^{-1}	Si-O-Mg deformasyonu



Şekil 2 a) Saf kaolin b) Kaolin-DMSO c) Kaolin-piridin komplekslerinin IR spektrumları

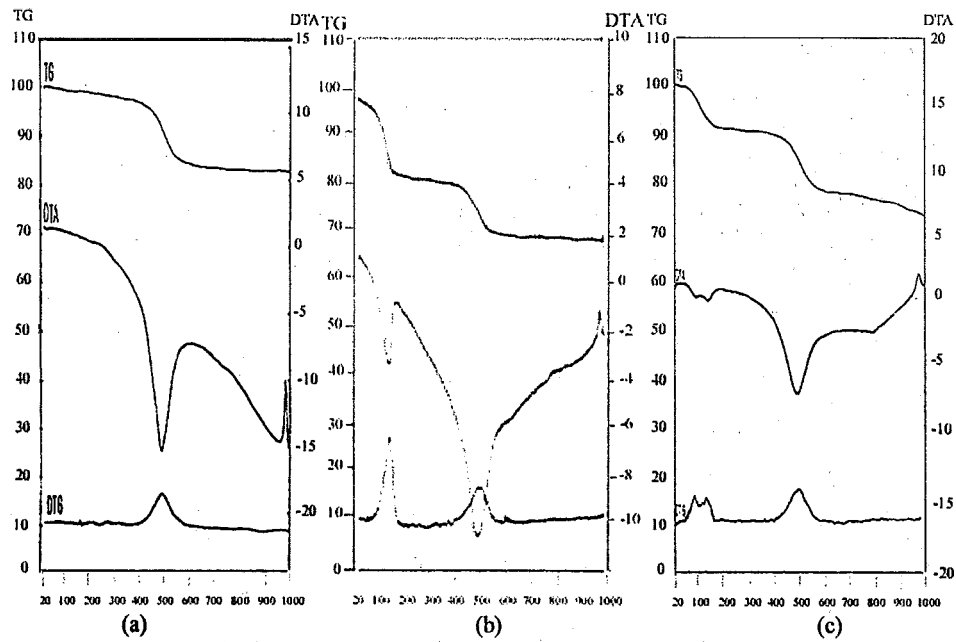
Termal Analiz

Saf kaolinin TG ve DTG eğrisinde 397-628^{0}C aralığında %12,9'luk bir kütle kaybı gözlenmektedir (Şekil 3a). Numunenin DTA eğrisinden bu kütle kaybının endotermik olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır ki DTG'de 504^{0}C'de maksimuma ulaşan bu bozunma DTA eğrisinde 504^{0}C'de dehidroksilasyon basamağına karşılık gelen bir endotermik pik şeklindedir Dehidroksilasyona uğramış kaolin 1000^{0}C'ye kadar kararlı kalıp herhangi bir termik bozunmaya uğramamaktadır. Ancak DTA'da 987^{0}C'de bir pik görülmüştür, bu pike karşılık TG ve DTG eğrisinde herhangi bir ağırlık kaybı gözlenmediğinden dolayı bu sıcaklıkta dehidroksilasyona uğramış kaolinden γ-alumina ve/veya mulit oluşumundan kaynaklanan bir faz dönüşümüne uğradığı anlaşılmaktadır(Tan, Hajek ve Barshad, 1986). Kaolin-DMSO'da saf kaolinin termik analizine benzer şekilde DTG eğrisinde 512^{0}C merkezli 235-606^{0}C aralığında %13,07'lik kütle kaybı ve DTA eğrisinde 984^{0}C'de bir pik gözlenmiştir (Şekil 3b). Bu pikler saf kaolinde olduğu gibi sırasıyla kaolinin dehidroksilasyonundan ve kaolinden γ-alumina ve/veya mulit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bunlara ilaveten TG eğrisinde 100-203^{0}C arasında DTG'de 164^{0}C'de maksimuma karşılık gelen %14,33'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybı araya-giren DMSO'ya aittir.

Kaolin-DMSO molekülünde DMSO'nun çıkartılıp piridinin araya-girmesiyle kaolin-piridin kompleksinin termik analizinde de DTG'de 507 ve DTA'da 984^{0}C'deki pikler gözlenmiştir (Şekil 3c). Bunların yanında TG eğrisinde 80-199^{0}C aralığında toplam %8,33'lük ağırlık kaybı gözlenmiştir. DTG eğrisinde 108 ve 156^{0}C'de maksimuma ulaşan bu ağırlık kaybı DTA eğrisinde iki endotermik basamakta gerçekleştiği anlaşılmaktadır. 80-126^{0}C aralığındaki ilk basamakta endotermik olarak %4,16'lık kütle kaybı ve takip eden 126-199^{0}C aralığında %4,17'lik kütle kaybı araya-giren piridin molekülünden kaynaklanmaktadır ve piridin molekülünün kaolinle iki farklı şekilde etkileştiğini gösterir ki muhtemelen bunlar sırasıyla yüzeye fizorbe olan piridin ve araya-giren piridin molekülleridir.

SONUÇLAR

Kaolinin tabakaları arasına DMSO molekülünün girmesi ve ardından piridin molekülü ile yer değiştirmesiyle elde edilen organo-kil komplekslerinin IR spektrumlarında, oluşan yapıların bağ şekilleri ve kuvvetleri hakkında bilgiler edinilmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumlarında OH bölgesinde oluşan yeni pikler, bazı piklerdeki kaymalar; DMSO molekülünün oksijen atomu üzerinden, piridin molekülünün ise 40-50°'lik açıyla yönlenme yaparak kaolinin-dahili yüzey hidroksilleriyle H-bağı yaptıklarını göstermektedir. Ayrıca aynı bileşiklerin alınan termik analizlerinin TG, DTG ve DTA eğrilerinde görülen yeni pikler ve kütle kayıpları ve yine bu bileşiklere ait x-ışınları spektrumlarındaki d(001) temel pikindeki kaymalar, d-uzaklığındaki artışlar yukarıda bahsedilen kompleks-bileşiklerin oluştuklarını teyit etmelerinin yanında, komplekslerin kararlılıkları ve tabakalar arasındaki durumları hakkında hayli çarpıcı sonuçlar vermiştir. Termik analiz verileri, kaolin-DMSO kompleksinin kaolin-piridin kompleksinden daha kararlı olduğunu ve bu sonuca paralel olarak birinci kompleksin bağ kuvvetinin fazla olacağını açıkca ortaya koymaktadır. Piridin molekülünün DMSO molekülüne nazaran büyük olmasından ötürü; DMSO molekülü silikat tabakalarıyla doğrudan bir etkileşmeye girebilmesine rağmen, piridin molekülü orijinal halinden biraz eğik bir şekilde dahil olduğu tabakalar içerisinde yüzey hidroksilleriyle hidrojen bağlarıyla etkileşime girebilmektedir.



Şekil 3. (a) Saf kaolin, (b) Kaolin-DMSO, (c) Kaolin-piridin komplekslerinin TG, DTG ve DTA eğrileri.

KAYNAKLAR

Adams, J.M., 1983. Hydrogen Atom Positions in Kaolinite by Neutron Profile Refirement, Clays and Clay Minerals, 31, 352-356.

Carr, L.B, and Chih, H.W.A., 1971. Complexes of Halloysite with Organic Compounds. Clay Minerals 9, 153-156

Cook, D., 1964. Protanated Carbonyl Groups IV. N,N-Dimethylasetamid Salts Canadian of Chemistry 42, 2721-2727

Cotton, F.A. Francıs, R., and Horrocks, W.D., 1960. DMSO Complexes. J. Am. Chem. 64, 1534-1536

Gardolinski, J.E. Ramos, L.P., and Souza, G.P., 2000. İntercalation of Benzamide into Kaolinite. J. Cool. and Interface Sci. 221, 284-290

Johnston, C.T., Sposito, G., and Bocian, D.F., 1984. Vibrational Spectroscopic Studys of the İnterlamellar Kaolinite-Dimethyl Sulfoxide Complex. Am. Chem. Soc. 88, 5959-5964

Kline, C.H., and Turkevich, J., 1944. The Vibrotional Spectrum of Pyridine and the Therymodynamic Properties of Pyridine vapors. J. Chem. Phys. 12, 300-309

Ledoux, R.L, and White, J.L, 1966. İnfrared Studies of Hydrojen Bonding İnteraction Between Kaolinite Surfaces and İntercalated Potasyum Acetate, Hydrazine, Formamide and Urea. J. Cool. and İnterface Sci. 21, 127-152

MacEwan, D.M.C., 1948. Complexes of Clays with Organic Compounds. Trans. Faraday Soc. 44, 349-367

Newnham, R.E and Brindley, G.W., 1956. The Crystal Structure of Dickite. Acta Crystallogr. 9, 759-764

Olejnik, S., Aylmore, L.A.G., Posner, A.M., and Quirk, J.P., 1968. Infrared Spectra of Kaolinite Mineral-Dimethyl Sulfoxide Complexes. J. Phys. Chem. 72, 241-249

Pinnavaia, T.J., and Mortland, M.M., 1971. Interlameller Metal Complexes on Layer Silicates I. Copper (II)-Arene Complexes on Montmorillonite. J. Phys. Chem. 75, 3957-3962

Raupach, M., and Janik, L.J., 1987. Polarized İnfrared Study of Anilinium Vermiculite. I. Spectra and Models. J. Coll. Int. Sci.

Raupach, M., Barron, P.F. and Thompson, J.G., 1987. Nuclear Magnetic Resonance, Infrared, and X-Ray Powder Diffraction Study of Dimethylsulfocide and Dimethylselenoxide Intercalates with Kaolinite. Clays and Clay Minerals 35, 208-219

Serratosa, J.M., 1966. Infrared Analysis of the Orientation of Pyridine Molecules İn Clay Complexes. Clays and Clay Minerals 6,385-391

Sugahara, Y., Satokawa, S., Yoshioka, K., and Kato, C., 1989. Kaolinite-Pyridine Intercalation Compound Deriandd from Hydrated Kaolinite. Clays and Clay Minerals 37, 143-150

Tan, K.H., Hajek, B.F., and Barshad, I., 1986. Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods-Agronomy Monograph no. 9, 151-183.

Theng, B.K.G., 1974. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. New York, 239-260

Thompson, J.G, and Cuff, C., 1985. Crystal Structure of Kaolinite-Dimethylsulfoxide Intercalate. Clays and Clay Minerals 33, 490-500

Weiss, A., Thielepare, W., and Orth. H., 1966. Neue Kaolinite-Einlagerungsandrbindungen. in Proc. Int. Clay Conf. Vol 1.

Weiss, A. and Orth, H., 1973. Zur Kenntnis der Intercalationsandrbindungen von Kaolinit, Nakrit, Dickit und Halloysit Mit Pyridin-N-Oxid und Picolin-N-Oxid. Z. Naturforsch 28b, 252-254

TOZ KAOLİN VE ALUMİNYUM SİLİKAT LİFLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Özlem Çağlar[1], Uğur Ünal[1], Devrim Balköse[1], Uğur Köktürk[2], Semra Ülkü[1]

[1] İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Müh.Fak. Kimya Müh. Böl. Çankaya-İzmir
[2] 9 Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Müh. Böl. Bornova-İzmir

ÖZET

Bu çalışmada ham ve modifiye edilmiş kaolinin ve alüminyum silikat liflerinin karakterizasyonu yapılmıştır. IR spektrumlarından anlaşıldığı kadarı ile killer kaolinittir. DSC analizleri killerin 400 ^{0}C'ye kadar kararlı olduğunu gösterir. X-ışını analizleri modifiye killerin Si/Al oranının daha yüksek olduğunu ve 1.86 kat daha fazla Ti elementi içerdiğini gösterir. Yapısında Fe, Ca, K, Cu, Pb ve Sr elementleri ve quartz (SiO_2) saptanmıştır. Killerin su buharı adsorpsiyonu yüksek bağıl nemde dahi oldukça düşüktür.

Bu çalışmadaki lifler $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ kristallerinin cam suyuna eklenmesi ile oluşturulmuştur. Lifler süzülmüş ve daha sonra 20 ^{0}C'de kurutulmuştur. Lifler %29.3 oranında su içerir. IR spektrumlarında H-O-H ve Si-O-Si grupları gözlemlenmiş; X-ışını analizlerinden ise yapısında $Al_2O_3.SiO_2$ ve $Al(OH)_3$ bulunduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kaolin, Alüminyum Silikat, İçi boş lifler, su buharı adsorpsiyonu, X-Işını kırınımı, FTIR.

GİRİŞ

Kaolin, $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ formunda mikro kristal yapıda beyaz toz bir maddedir. Özgül ağırlığı 2.6 ve erime noktası 1785 ^{0}C'dir. Kaolin beyaz rengi, yumuşaklığı, su içinde kolayca dağılması, Fe_2O_3 gibi safsızlıklar içermemesi ve ihmal edilebilir titanyum ve diğer alkaline maddeler içeriği ile diğer killerden ayrılır. Saf kaolin %46 silika, %40 alüminyum ve %14 su dan oluşur. Saf ticari ürünler bu oranlara yakındır fakat sıradan kaolin içerisinde %1'e varan oranlarda Fe_2O_3 ve eser miktarlarda TiO_2, CaO yada MgO yada Na_2O ve K_2O bulunur. Ana granit parçalarının parçalanması sonrası kaolinin parçacık boyut aralığı 100 μm ile 0.1 μm arasında olup, ticari kullanımlarda 20 μm-üstündeki parçacıklar elimine edilir.

İşlenmiş kaolin kağıt, seramik, plastik, boya plastikleri, ilaç sanayii, cila, tekstil, pigment, böcek ilacı, gübre ve daha bir çok endüstri alanında kullanılır.

Kaolin minerali amorf yapıdaki alüminyum silikatlardan hidrotermal yöntemlerle sentezlenir. Bu yöntem sırasında değiştirilebilecek olan parametreler sıcaklık, zaman, eklenen aşı miktarının etkisi, başlangıç malzemesinin tane boyutu, pH değişimi ve kullanılan organik asitlerin çeşididir. Başlangıç malzemesi olarak silika süpansiyonu ve alüminyum solu kullanılır ve uygun ortamlarda Al/Si oranı 1 olacak şekilde karıştırılır ve 8 saat boyunca 600 ^{0}C'de kalsinasyon yapılır. 200-250 ^{0}C'de küresel, 300-350 ^{0}C lerde yüksek oranda plaka halinde kristal yapılar oluşur (Kim et al, 1994).

Alüminyum silikatlar, %1 yada daha fazla silikat içeren sulu çözeltilerin pH'ının, eşit miktarda Al tuzu içeren sulu çözelti ile 4.4-7.7 aralığına getirilmesi ile elde edilebilir. Alüminyum silikatlar bu çözeltiden 0-80 ^{0}C aralığında elde edilir ve 300-600 m^2/g yüzey alanına (BET), ve 0.2-0.5 ml/g ortalama gözenek hacmine sahiptir (Tijburg ve Konuksever, 1993).

Yapısında su bulunan aluminyum silikatların hidrotermal koşullar altında sentetik yollarla oluşumu daha önce çalışılmıştır. Bu çalışmalarda kuru halde reaksiyon hızı çok yavaş olan oksit katkı maddelerinin reaktivitesinin, çökeltilmiş alüminyum-silika hidrojellerden başlayarak nasıl arttırılabileceği araştırılmıştır (Eitel 1996).

Alüminyum silikat üzerine yapılan son çalışmalarda çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Kompozit oksit çözeltilerin hazırlanması ve SiO_2'nin ve diğer oksitlerin kolloidal partiküllerinin oluşturulması, alkali metal silikatlarının, NH_4'ün ve organik bazların pH≥10 olan alkali sulu çözeltilere katılmasıyla oluşturulur. Alüminyum silikatlar, hammaddelerinin karıştırılmasıyla oluşan sulu jelden meydana getirilir. Daha sonra silikat elde etmek için hidrotermal reaksiyona sokulur ve sürekli olarak ısıtılır (Nishida et al., 1995). Alüminyumsilikatlar aktivitesi yüksek katalizörler olarak kullanılırlar. β-zeolitleri, çeşitli SiO_2/Al_2O_3, M_2O /Al_2O_3 (M, alkali metal) molar oranlarındaki amorf alüminyumsilikatların uygun sıcaklık ve pH değerlerinde belirli bir süre bir arada tutulması ile oluşur. β-zeolitleri adsorbent ve katalizör olarak kullanılır (Inoue et al, 1994).

Kaolin IR spektrumu incelendiğinde başlıca 13 pik görülür. Maksimumlar 1010 ve 1030 cm^{-1}'de olup diğerleri, 3700, 3620, 1300, 910, 780, 750, 700, 540, 460, 430, 340 cm^{-1} dedir (Sadler Research Labs). Su içeren Alüminyum silikatların IR spektrumlarında 5 ana pik görülür. En yüksek pik 1080 cm^{-1} dedir (Si-O-Si uzaması). Diğer pikler 3450 cm^{-1} (H-O-H gerilimi), 1620 cm^{-1} (H-O-H bükülmesi), 790 cm^{-1} (Si-O simetrik gerilimi), 460 cm^{-1} (Si-O-Si bükülmesi) de görülmektedir.

Liewelly ve arkadaşları (1995) alüminyumsilikatların su ile olan etkileşimlerini çalışmışlardır. Bu çalışmada mezogözenekli alüminyumsilikat olan MCM-41'in su adsorpsiyonu incelenmiştir. Su-MCM-41 etkileşimi V tipi izoterm ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada doğal ve sentetik alüminyum silikatların IR spektroskopi, DSC, X-ışını difraksiyonu ve volumetrik su buharı adsorpsiyonu ile karakterizasyonu amaçlanmıştır.

YÖNTEM

Bu çalışmada bir boya fabrikasından sağlanan ham ve modifiye killer ile su camı ve alüminyum sülfat kristallerinden oluşturulan sentetik lifler incelşenmiştir. Kullanılan su camı %5.6 Na_2O, %14.89 SiO_2, ve %79.49 H_2O içermektedir ve Na_2O/SiO_2 oranı 1/3 olarak belirlenmiştir.

Alüminyum Silikat Liflerinin Hazırlanması

İçinde su camı bulunan şişenin içine az miktarda $Al_2(SO_4)_3$ .18 H_2O kristalleri konulmuş ve daha sonra alüminyum silikat lifleri gelişmeye başlamıştır. Liflerin oluşumu sırasında liflerin yükseklikleri zamana göre ölçülmüştür.

Fotoğraf: Liflerin çözelti içindeki büyümeleri çeşitli zaman aralıklarında fotoğraflandırılmıştır. Liflerin büyümesi 40 dakika (dk) sonra yavaşlamıştır. Son fotoğraf 1 gün sonra çekilmiştir.

Liflerin filtrasyonu ve kurutulması: Lifler çözelti yüzeyine ulaştığında büyüme sona ermiştir. Daha sonra lifler saf su ile yıkanmış ve yıkama suyu pH'ı 9.7 oluncaya kadar devam edilmiştir.

Liflerin ve killerin karakterizasyonu: IR Spectrokopisi. Kilin ve alüminyum silikatların IR spektrumları Schimadzu IR-470 kullanılarak yapılmış ve KBr disk tekniği kullanılmıştır.

DSC. 25 ^{0}C'de %75 bağıl nemli hava ile dengeye getirilmiş kil ve alüminyum silikatların DSC eğrileri Setaram DSC 92 kullanılarak elde edilmiştir. Kil için 19.8 mg, lifler için 22.2 mg örnek kullanılmış ve bu örnekler paslanmaz çelik kaplar içinde ağzı açık olarak 10 ^{0}C/dk ısıtma hızı ile 25 ^{0}C' den 550 ^{0}C'ye kadar ısıtılmıştır. DSC analizi sonundaki kütle kaybı tartılarak saptanmıştır.

X-Işını kırınımı. Öğütülmüş kil ve liflerin X-Işını kırınım eğrileri Jeol X-Işını dağılım cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Bu diagram elde edilirken CuK_α ışıması kullanılmıştır.

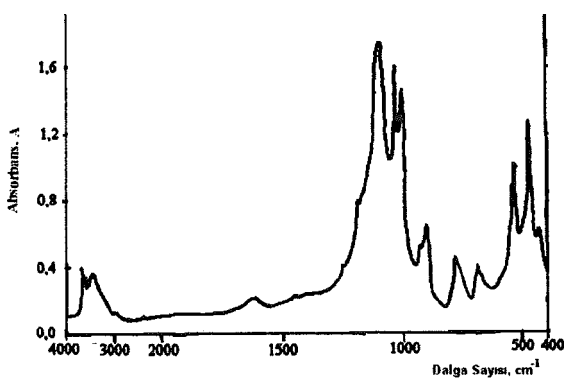
X-Işını floresan spektrumu. Kil örneğinin X-Işını floresan spektrumu Jeol X-Işını floresan spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

Adsorpsiyon izotermi. Kil ve alüminyum silikat liflerinin su buharı adsorpsiyon izotermi 25 ^{0}C'de Omnisorp 100 CX cihazı ile statik dozlama metodu kullanılarak alınmıştır. Her deneyden önce örnekler 150 ^{0}C'de 10^{-4} torr'da kurutulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ham ve Modifiye Killer

Ham kil ve modifiye kilin IR spektrumları literatürdeki kaolin spektrumlarına (Sadler Research Labs) oldukça benzemektedir. Şekil 1 ve 2'de ham ve modifiye killerin IR

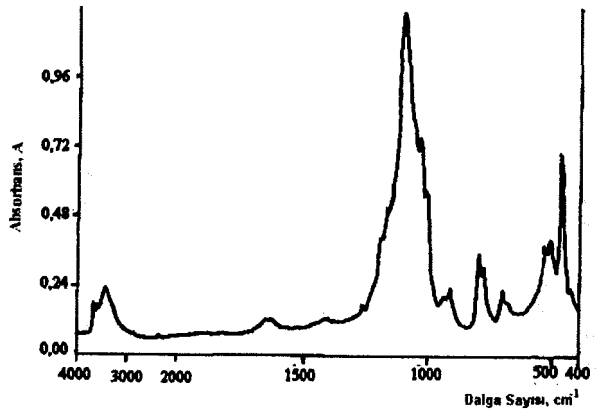


Şekil 1. Ham kilin IR spektrumu

spektrumları verilmiştir. 1600 ve 3600 cm^{-1}'de görülen pikler ham ve modifiye kilin kristal yapısında bulunan ve adsorbe edilen H_2O'yu göstermektedir. Modifiye kil, kaolin ve kaolinitde bulunan tüm piklere sahiptir. Modifiye kilde 800 ve 520 cm^{-1}'de ekstra piklerin varlığı içinde katkı maddeleri olduğunu göstermektedir.

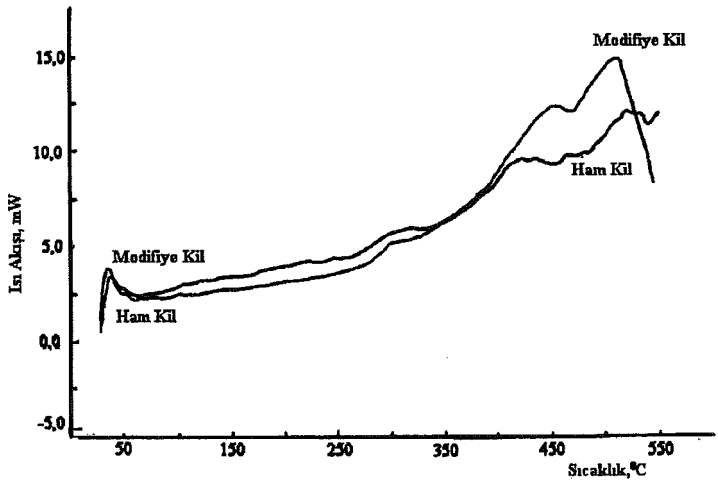
Tablo 1: Killerin X-Işın kırınım analizi (K: Kil, Q: Kuvars)

d_A	Modifiye Kil	Ham Kil	d_A	Modifiye Kil	Ham Kil
7.14	K	K	2.37	K	K
4.43	K	K	2.33	K	K
4.35	K	-	2.28	Q,K	Q,K
4.25	Q,K	Q	2.23	Q,K	Q,K
4.07	-	K	2.13	Q,K	Q,K
3.83	-	K	1.98	Q,K	Q,K
3.60	K	-	1.93	-	K
3.56	K	K	1.90	-	K
3.33	Q,K	Q,K	1.81	Q,K	Q,K
2.97	-	K	1.78	K	K
2.74	-	K	1.66	Q,K	Q,K
2.55	K	K	1.61	-	K
2.49	K	K	1.54	Q,K	Q,K
2.45	Q,K	Q,K	1.49	K	K



Şekil 2. Modifiye kilin IR spekrumu

Şekil 3.a ve 3.b'de görülmekte olan ham ve modifiye killerin DSC eğrilerinde su desorpsiyonuna bağlı endotermik pik görülmemektedir. Her iki kil de 400^0C'ye kadar kararlı olup, 420^0C'den başlayıp 450^0C'ye kadar süren kristal suyu kaybına ait olduğu düşünülen endotermik değişim göstermektedir.

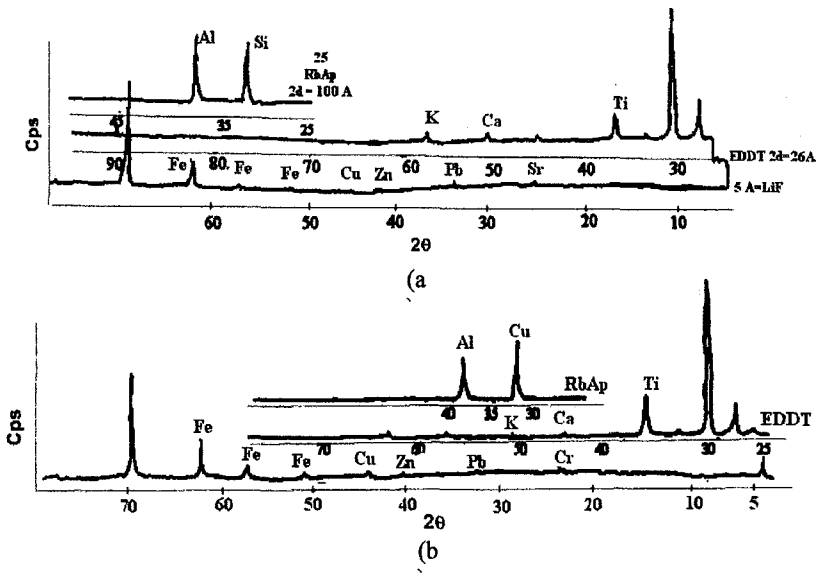


Şekil 3. Ham ve modifiye kilin DSC eğrisi

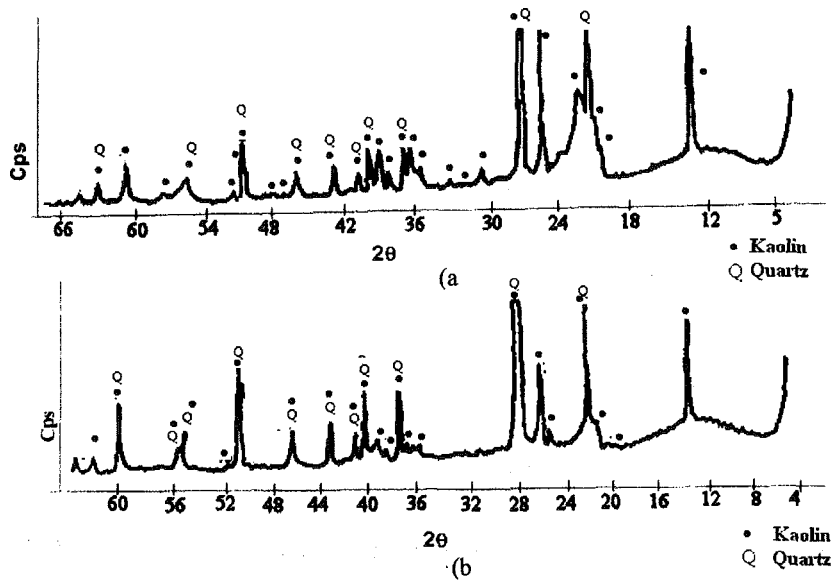
Ham ve modifiye killerin X-Işını floresan spektrumu Şekil 4.a ve Şekil 4.b'de görülmektedir. Her iki örnekte bulunan elementler, spektrumda görülen piklerden ve ASTM veri dosyasından tespit edilmiştir. Ana elementler olarak Al ve Si tespit edilmiş ve Si/Al oranı, ham kilde 0,88 ve modifiye kilde 1.33 olarak hesaplanmıştır. Modifiye killerde ham killere göre 1.86 defa daha fazla Ti elementi bulunmuştur. Ti elementinin boya fabrikasında TiO_2 olarak kaoline karıştırıldığı düşünülmektedir. Aynı oranlarda Fe elementi de tespit edilmiş ve her iki kilde Ca, K, Cu, Pb, Sr elementleri tespit edilmiştir.

Ham ve modifiye killerin X-Işını kırınım diyagramları Şekil 5a ve 5b'de görülmektedir. ASTM standartlarında alüminyum silikat için verilen verilere göre tespit edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir. Bu tabloda da görüleceği gibi ham ve modifiye kil, kaolinitin yanında kuvars'da içermektedir.

Ham ve modifiye kilin su buharı adsorpsiyon eğrileri (Şekil 6.a ve Şekil 6.b) oldukça benzerlik göstermektedir. Her iki örneğin de su buharı adsorplaması oldukça küçük olup, %90 bağıl nemde ve standart koşullarda gram başına ham kil normal şartlar altında 8.5, modifiye kil ise 7.8 cm^3 su buharı tutabilmektedir.



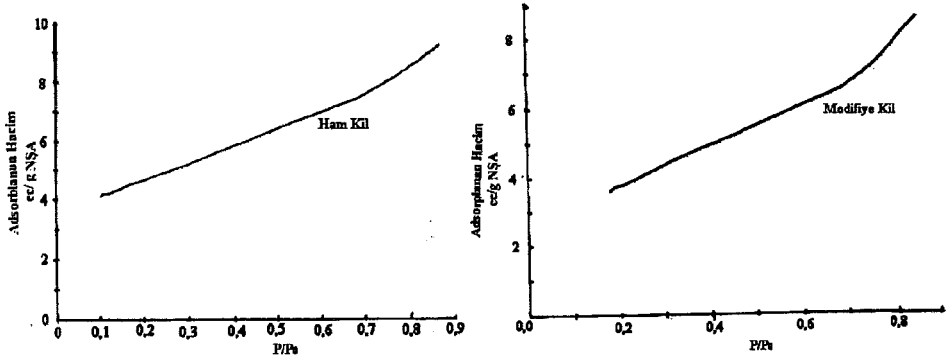
Şekil 4. Ham (a) ve Modifiye (b) kilin X-Işını Floresan Spektrumları



Şekil 5. Ham (a) ve Modifiye (b) kilin X-ışını dağılım egrisi.

Aluminyum Silikat Lifleri

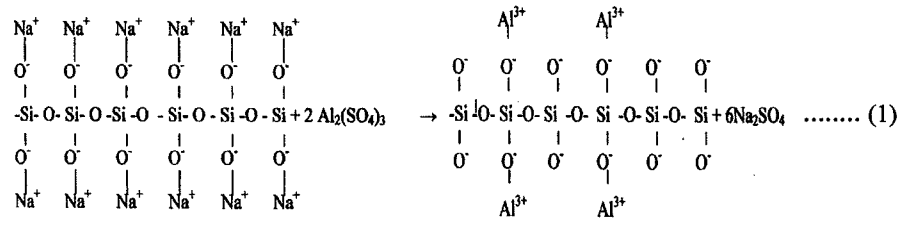
Su camına Al_2SO_4 katılarak elde edilen lifler oluşum kinetiği yönünden incelenmiştir. Şekil 7 a-c'de Al_2SO_4'ün su camına katılmasından sonra çeşitli zamanlarda çekilmiş, liflerin büyümesini gösteren fotoğraflar görülmektedir. Şekil 7 d ve e'de görüldüğü gibi lifler, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$'un seyreltilmiş su camının içine eklenmesiyle meydana gelmiştir. 1, 2 ve 3. Reaksiyonlara göre oluşan alüminyum silikat, alüminyum hidroksit ve silisyum dioksit alüminyum sülfat kristalleri üzerinde çok ince bir zar oluşturur. İnce zardan Al^{3+} iyonları geçememekte ama su geçebilmektedir. Bu yolla oluşan ozmotik basınç zarın delinmesine yol açmaktadır. Delikten fışkıran Al^{3+} çözeltisi ise hızlı su camı ile reaksiyona girerek silindir şeklinde ucu kapalı bir zar oluşturur. Bu zarın en zayıf yeri ucu olduğundan ozmotik basınç etkisi ile defalarca kırılıp, yeniden oluşur ve bu şekilde silindir şeklindeki zarın boyu uzar ve lifler oluşur. Zarların iç kısmı Al^{3+} çözeltisi ile doludur. Lifler süzülüp, yıkanıp kurutulduğunda ise içi boş lifler elde edilir. Liflerin büyümesi başlangıçta çok hızlı gerçekleşmekte fakat 40 dk sonra yavaşlamaktadır. Şekil 8'de liflerin zamana göre büyüme hızları verilmiştir. Ortalama 14 cm'ye ulaşan lifler elde edilmiştir.



(a (b

Şekil 6. Ham (a) ve Modifiye kilin (b) 25 ^{0}C'de su buharı adsorpsiyon izotermleri.

Al_2SO_4 ve su camı arasında aşağıdaki reaksiyonlar olabilir.

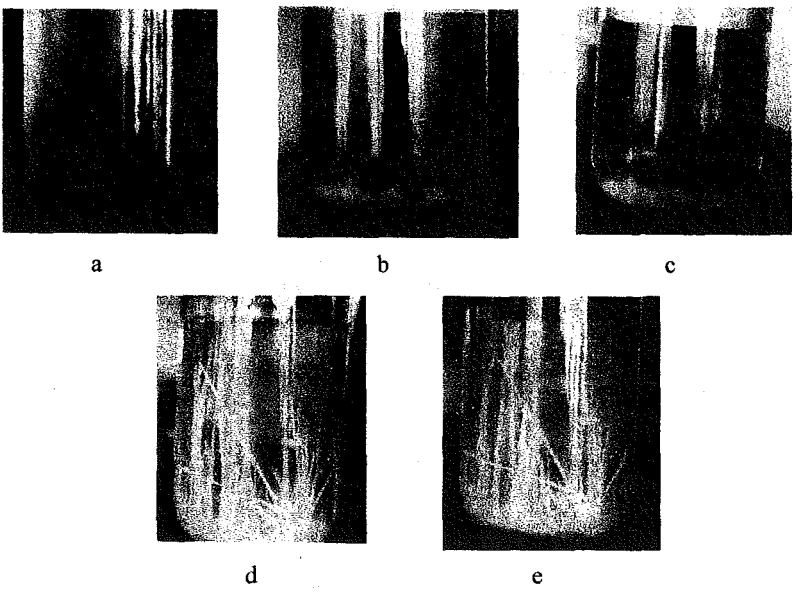


..... (1)

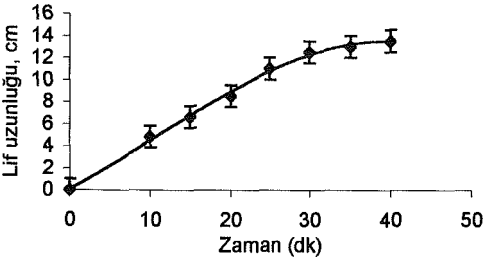
$Al_2(SO_4)_3 + 3OH^- \rightarrow Al_2(OH)_3 + 2\ SO_4^{=}$ ..... (2)

$Na_2O.3SiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 3SiO_2$ (Polimerik Silika Jel) .....(3)

Bu durumda oluşan liflerin alüminyum silikat, alüminyum hidroksit ve silisyum dioksit içermesi beklenir. Örneklerin IR spekturumlarında 5 ana pik görülmüştür. Şekil 9'da görüldüğü gibi bu pikler sırası ile 3450 cm^{-1} (H-O-H gerilme), 1630 cm^{-1} (H-O-H bükülme), 1040 cm^{-1} (Si-O-Si gerilme), 840 cm^{-1} (Si-O-Si simetrik gerilme) ve 420 cm^{-1} (Si-O-Si bükülme) dalga boylarındadır. Bu pikler Al_2SiO_5 ile aynı fonksiyonel grupları göstermektedir.



Şekil 7. Alüminyum silikat liflerinin zamana göre büyümeleri, (a) t=0, (b) 1 dakika., (c) 3 dakika, (d) 1 saat. (e) 24 saat.

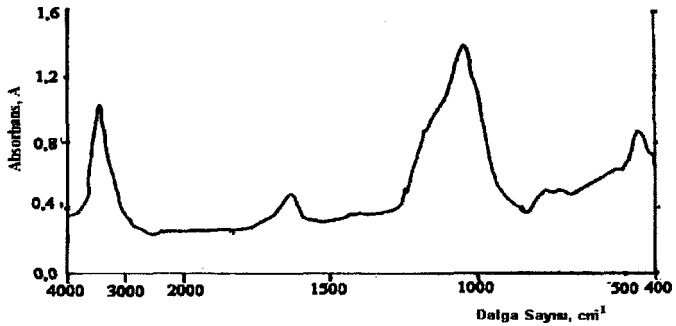


Şekil 8. Zamana göre lif uzunluğu

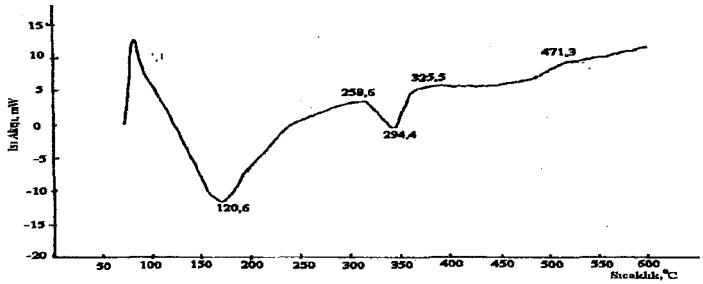
Liflerin %29.3 su içerdiği DSC deney sonu tartımından bulunmuştur. DSC eğrisinde (Şekil 10) suyun buharlaşmasına bağlı 120.6 ve 294.4 ^0C'de iki ana pik gözlemlenmiştir. Bu iki pikin alanlarından yola çıkarak geçiş ısısı 615.208 J/g olarak hesaplanmıştır. Örnekten buharlaşan suyun miktarından yola çıkarak, 1 g suyun buharlaşma ısısı 2101 J/g olarak

hesaplanmıştır. Bu değer 25-150 ^{0}C arasında serbest suyun buharlaşma ısısı olan 2200 J/g'a çok yakındır. Bu da gösterir ki örnekte bulunan su kimyasal olarak bağlanmış su değildir.

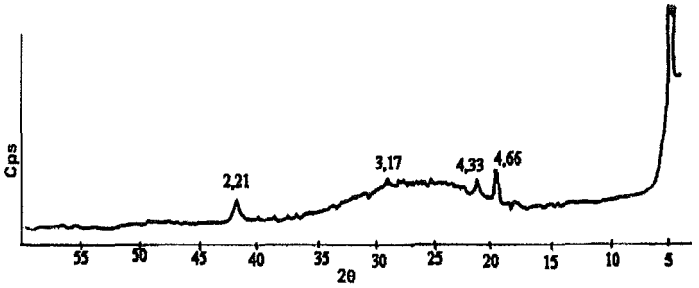
Şekil 11'de toz haline getirilmiş liflerin X-Işını kırınım eğrisi verilmiştir. Bu eğride görülen pikler ASTM X-Işını standardı verilerine göre karakterize edilmiştir. Bu şekilde görülen pikler Kyanit ($Al_2O_3.SiO_2$) ve $Al(OH)_3$'e ait pikler ile karşılaştırılmıştır. 4.34 Å'deki pik $Al(OH)_3$'ün 110 düzlemlerine, 3.17 Å'deki pik Kyanitin 021 ve 110 düzlemlerine ve 2.21 Å'deki pik ise Kyanitin 220 ve 320 düzlemlerine aittir. Bu X-Işını diagramı içi boş liflerin içerisinde $Al(OH)_3$ ve $Al_2O_3.SiO_2$ bulunduğunu doğrulamaktadır. Liflerin su buharı adsorpsiyon kapasitesi ise BET modeline göre 89.5 cm^3/g, Langmuir modeline göre de 127 cm^3/g'dır. Her iki modele göre yüzey alanları sırası ile 252 m^2/g ve 359 m^2/g'dır.



Şekil 9. Liflerin IR spekturumu.



Şekil 10. Liflerin DSC eğrisi.



Şekil 11. Liflerin X-Işını kırınım eğrisi

SONUÇLAR

Bu çalışmada ham ve modifiye edilmiş kaolinin ve alüminyum silikat liflerinin karakterizasyonu yapılmıştır. IR spektrumları killerin kaolinit ile aynı fonksiyonel grupları içerdiğini göstermektedir. DSC analizleri killerin 400 ^{0}C'ye kadar kararlı olduğunu gösterir. X-ışını analizleri modifiye killerin Si/Al oranının daha yüksek olduğunu ve 1.86 kat daha fazla Ti elementi içerdiğini gösterir. Yapısında Fe, Ca, K, Cu, Pb ve Sr elementleri ve quartz (SiO_2) saptanmıştır. Killerin su adsopsiyonu yüksek bağıl nemde dahi oldukça düşüktür. IR ve X-ışını analizleri kil örneklerinin yüksek kristallik oranına sahip olduğunu göstermiştir.

$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ kristallerinin cam suyuna eklenmesi ile çözünmez membranlar oluşturulmuştur. Su membranlara ozmoz yolu ile nüfus eder ve genişleyip patlamasına sebep olur. Yeni bir membran oluşur ve işlem beyaz alüminyum silikat kolonları oluşana kadar tekrarlanır. Liflerin %29.3 oranında su içerdikleri ve bu suyun buharlaşma ısısının 2101 J/g olduğu DSC verilerinden bulunmuştur. IR spektrumlarında H-O-H ve Si-O-Si grupları gözlemlenmiştir. X-ışını analizlerinde yapıda $Al_2O_3.SiO_2$ ve $Al(OH)_3$ saptanmıştır. Lifler herhangi hidrotermal bir işlem görmediğinden yüksek oranda amorf yapılar içermektedir.

$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$'nun su camına eklenmesi ile $Al_2O_3.SiO_2$'nin saf hali elde edilememiştir. Bunu yerine $Al(OH)_3$ ve $Al_2O_3.SiO_3$ karışımı oluşturulmuştur. Lifler killerin aksine yüksek oranda su çekmektedir. Su buharı adsorpsiyonundan 252 m^2/g BET yüzey alanına sahip oldukları bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Eitel W., 1996, Hyrothermal Silicate Systems, Silicate Science, Vol. IV, Academic Press Inc.,.

Inoue T., Watanaba H., 1994, Manufacture of Zeolite-β, Eur. Pat. Appl. EP 614, 853 (C1.C01B33/34), 14 Sep..

Kim, N.I., Park K.H., Jung C.J., 1994, (Dep. Of Inorganic Materials Eng., Chonnam National Univ., S. Korea), Yoop Hakhoechi, 31 (1076-86, Korean).

Liewelly P.L., Schuerth F., Grillet Y., Rouquerol F., Rouquerol J., Unger K.K., Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 1995, Langmuir, 11, 574-577.

Nishida H., Komatsu M., Tawarasako J., 13 Jan 1995, Manufacture of Composite Oxide Solutions, JP 07010, 522 (9510, 522) (C1.C01B33/146),.

Özkıvırcık, Ş., 1999, Aluminium Silicate, Diploma Projesi, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Özsoy, R., 1999, Formation of Hollow Aluminum Silicate Fibers, Diploma Projesi, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Parler C.M., Ritter J.A., and Amiridis M.D. 2001, Infrared Spectroscopic study of sol-gel derived mixed-metal oxides, Journal of Non-crystalline solids, Vol. 279 (2-3), 119-125.

IR spectra of clay minerals, Sadler Research Laboratories, 1982.

Tijburg I.I.M., Konuksever A., 1993, (Akzo-PC Silica Vof) PCI Inst. Appl. WO 9427, 910 (CICOIB 39/269 08 Doc 1994, EP Appl 93/201, 552, 01, pp 19.

Xu H., Van Deventer JSJ., 2000, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing, 59(3), 247-266.

HİDRATE ÇİMENTO HAMURUNDAN KALSİYUMUN ÇÖZÜNME KİNETİĞİ

Dissolution Kinetic of Calcium In Hidrated Cement Paste

M. Ak, H. Çetişli

Pamukkale Üniversitesi, Kimya Bölümü, 20017, DENIZLI
metinak@pamukkale.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, hidrate çimento hamurundaki (HÇH) kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonu çimento türü, asit türü, asit derişimi ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek incelenmiştir. Birden fazla olayın sınırlayıcı olabildiği katı-sıvı heterojen reaksiyonları için türetilmiş model kinetik denklemler esas alınarak, çözünen kalsiyum kesrinin (α) fonksiyonu olan değerlerin zamana karşı değişim grafikleri hazırlanmış ve bu değişim grafiklerinden çözünme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiği belirlenmiştir. Bulguların değerlendirilmesi sonucunda;

Hidrate çimento hamurundaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonunun oluşan katı ürün gözeneklerinde reaktif difüzyonu ile kontrollü gerçekleştiği,

Oluşan katı ürün gözenekliliğinin çimento türü ile değiştiği,

Gözlenen aktivasyon enerjisinin reaktif ve model hız denklem türüne göre değiştiği,

Tüm reaksiyonlar için gözlenen aktivasyon enerjisinin 17 kJ/mol (~4 kcal/mol) değerinden küçük olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çimento, çözünme kinetiği

ABSTRACT

In this study, the dissolution reaction of calcium in hidrated cement paste, in acid medium, was investigated by changing parameters of cement type, acid type, acid concentration and temparature. The values of calcium dissolve fraction (α) function is calculated on the basis of model kinetic equations which were derivated for solid-liquid heterogeneous reactions. The graphs of these values versus to time were prepared and from these graphs it is determined that the dissolve reaction is diffusion controlled. After evaluating the results;

The dissolution reaction of calcium in hidrated cement paste in acid medium was observed reactive diffusion controlled in pores of formed solid product.

It is noticed that, porosity of formed solid product changes due to cement type.

It is also determined that, observed activation energy changes due to reactive and model kinetic equation type.

It is found that the observed activation energy for all reactions was lower than 17 kJ/mol (~4 kcal/mol).

Keywords: cement, disssolution kinetic

GİRİŞ

Çimento öğütülmüş kil ve kalkerin uygun oranda karıştırılıp pişirilmesiyle elde edilen ve su ile reaksiyona girebilen çeşitli bileşenlerden oluşmuş bir maddedir. Hammaddelerin pişirilmesiyle oluşan çimento bileşenleri [Dikalsiyum silikat (C_2S), trikalsiyum silikat (C_3S), trikalsiyum alüminat (C_3A) ve tetrakalsiyum alümina ferrit (C_4AF)] su ile reaksiyona girdiğinde (hidratasyon) başlıca tobermorit ($C_3S_2H_3$), portlandit [$Ca(OH)_2$] ve hidrogarnet (C_3AH_6) katı fazları meydana gelir. Bu katı ürüne hidrate çimento hamuru (HÇH) denir (J.F. Young v.d. 1998).

HÇH'un asidik çözelti ile reaksiyonunda çözelti fazına geçebilen kalsiyum tuzları yanında, çözünürlüğü daha az olan silisyum dioksit esaslı katı ürün oluşmaktadır. Oluşan katı ürün orijinal HÇH yüzeyinde katman oluşturur. Çözelti pH değeri ve tepkime süresine bağlı olarak katı ürün katmanı farklı miktarlarda alüminyum ve demir hidroksit içerir. HÇH fazları ve asit reaktifi (HA) arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir (Allahverdi, A. and Skvara, F. 2000a).

$$Ca(OH)_2 + 2HA \rightarrow CaA_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$xCaO.ySiO_2.nH_2O + 2xHA \rightarrow xCaA_2 + ySi(OH)_4 + (x+n-2y)H_2O \quad (2)$$

$$xCaO.yAl_2O_3.nH_2O + 2xHA \rightarrow xCaA_2 + 2yAl(OH)_3 + (x+n-3y)H_2O \quad (3)$$

$$xCaO.yFe_2O_3.nH_2O + 2xHA \rightarrow xCaA_2 + 2yFe(OH)_3 + (x+n-3y)H_2O \quad (4)$$

HÇH yüzeyinde oluşan katı ürün, yapısı gereği koruyucu bariyer gibi rol oynamakta, hidronyum iyonlarının HÇH yüzeyine taşınma hızını kısıtlamaktadır. Nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltisi ortamında farklı bileşimli üç bölgeli katı ürün oluşmaktadır. En dışta çözünmenin büyük bir oranda tamamlandığı silisyumca zengin bölge, bu bölgenin hemen altında yüksek oranda alüminyum ve demir bileşenlerini içeren kahve renkli bölge, en içte ise HÇH özünü çevreleyen tepkimenin devam ettiği bölgedir. Asetik asitin zayıf asit olması ve çözünme reaksiyonu süresince tampon oluşturması nedeniyle ortam pH değeri yüksektir. Bu nedenle asetik asit çözeltisinde oluşan katı ürün bölgelere ayrılmaksızın tamamen gri renklidir (Pavlik, V., 1994). Sülfürik asitli ortamda ise HÇH'nun özellikle portlandit ve tobermorit kristalleri reaksiyona girerek alçıtaşı ($CaSO_4.2H_2O$) oluşmaktadır. Çözünürlüğü az ve derişimi yüksek olması nedeniyle oluşan alçıtaşı silisyum dioksit esaslı katı ürün gözeneklerinde kristallenir. Diğer asitli ortamlarda oluşan katmana göre sülfürik asitli ortamda oluşan katı ürün katman gözenekliliği ihmal edilecek kadar azdır. Bu nedenle asit reaktifin HÇH iç kısımlarına taşınımı engellenir (Allahverdi, A. and Skvara, F., 2000b; Shi,C. and Stegemann, J.A., 2000).

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4.2H_2O \quad (5)$$

$$3CaO.2SiO_2.3H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4.2H_2O + Si(OH)_4 \quad (6)$$

Homojen akışkan fazda ve katı katman gözeneklerinde madde taşınımı, adsorpsiyon ve yüzey reaksiyonu gibi farklı özellikte birden fazla olayın etkin olabildiği katı-sıvı heterojen reaksiyon kinetiği karmaşıktır. Heterojen reaksiyonların net hızı, hız sınırlayıcı olay veya olaylara göre değiştiği için türetilen integre edilmiş model hız denklemleri değişmektedir. (Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979; Dickinson and Heal 2000; Çetişli, H. and Gedikbey, T., 1990). Katı ürün gözeneklerinde difüzyon kontrollü tepkimeler için türetilen

integre edilmiş model hız denklemleri D, yüzey reaksiyonu kontrollü tepkimeler için türetilen integre edilmiş model hız denklemleri Y ile tanımlanarak aşağıda verilmiştir.

$$D_1=\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = kt \quad (7)$$

$$D_2=\left[1-(2\alpha/3)\right]-(1-\alpha)^{2/3} = kt \quad (8)$$

$$D_3=\left[1/(1-\alpha)^{1/3}-1\right]^2 = kt \quad (9)$$

$$D_4=\left[1/(1-\alpha)^{1/3}-1\right]+1/3\ln(1-\alpha) = kt \quad (10)$$

$$D_5=\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = k\ln t \quad (11)$$

$$Y_1=1-(1-\alpha)^{1/3} = kt \quad (12)$$

$$Y_2=\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/3} = kt \quad (13)$$

YÖNTEM

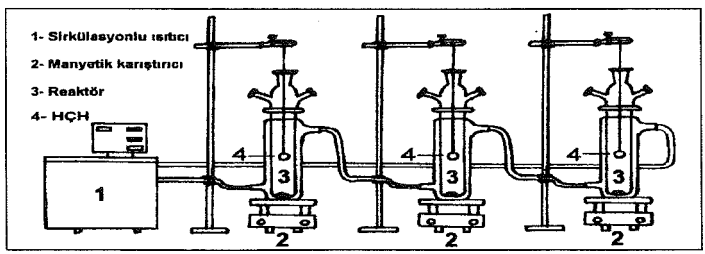
Denizli Çimento A.Ş.'den temin edilen ve çalışmada kullanılan çimento türlerinin bileşimleri Tablo 1. de verilmiştir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan çimento türlerinin bileşimi

Çimento Türü	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	SO_3 %	Na_2O %	K_2O %	Kızdırma Kaybı %
PÇ	20,34	4,12	4,33	63,63	2,14	2,33	0,27	0,66	1,13
PKÇ-b	28,87	6,76	3,41	48,39	2,41	2,16	1,16	1,58	4,66
SDÇ	20,46	3,73	5,41	63,72	2,03	2,21	0,26	0,5	0,85

PÇ: Orijinal Portland Çimentosu PKÇ-b: Portland Katkılı Çimento SDÇ: Sülfatlara Dayanıklı Çimento

Sabit su/çimento oranında (w/c=0,3) hazırlanan, sertleşmesi için 28 gün doygun su buharı ortamında bekletilen 4 mm yarıçaplı yaklaşık 6,5 g kütleli küresel HÇH örnekleri katı reaktif olarak, HNO_3, HCl ve CH_3COOH' in sulu çözeltileri asit reaktif olarak kullanılmıştır. HÇH'ndaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonu Şekil 1. de verilen 200 ml kapasiteli, ceketli-ısıtılıcı pyrex cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, sabit sıcaklık banyosundan sirküle ettirilen saf su ile ısıtılmış, reaksiyon sistemi magnetik karıştırıcı ile sürekli ve sabit hızda karıştırılmıştır. Küresel HÇH'ndaki toplam kalsiyum miktarı, numunenin bir miktarı eritiş ile çözülmüş ve indikatör tampon tablet yanında ayarlı EDTA çözeltisi ile titrasyon sonucu kullanılarak hesaplanmıştır. Çözünme reaksiyon şartları ve çalışılan diğer değişkenler Tablo 2. de verilmiş olup tüm reaksiyonlar en az 600 dk süre izlenmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmada kullanılan düzenek

Tablo 2. Çalışmada kullanılan reaksiyon şartları

Çimento türü	Asit türü	Derişim mol/lt	t °C
PÇ	HCl	0,75	40-50-60
		1,00	
		1,25	
	HNO_3	0,75	
		1,00	
		1,25	
	CH_3COOH	0,75	
		1,00	
		1,25	
PKÇ-b	HCl	0,75	
		1,00	
		1,25	
	HNO_3	0,75	
		1,00	
		1,25	
SDÇ	HCl	0,75	
		1,00	
		1,25	
	HNO_3	0,75	
		1,00	
		1,25	

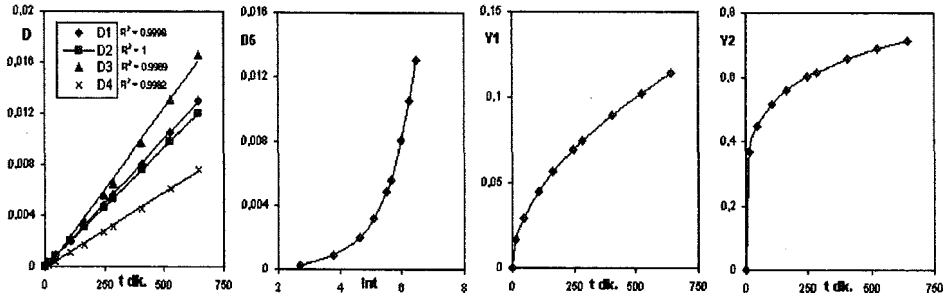
Kütlesi, içerdiği toplam kalsiyum miktarı, boyutları belirlenmiş HÇH örneği reaktördeki 150 ml hacimli asit çözeltisine daldırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon başlangıç zamanı esas alınarak belirlenen reaksiyon süreleri sonunda reaksiyon ortamından 0,5 ml çözelti alınmış ve tamponlanmış indikatör tablet kullanılarak 0,01 M derişimli EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir (Gülensoy, H, 1984). Titrasyon verileri kullanılarak çözünen toplam kalsiyum miktarı ve kalsiyumun çözünme kesri (α) hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 2. de verilen tüm reaksiyonlar için HÇH'ndaki kalsiyum çözünme kesrinin (α) zamanla değişim değerleri kullanılarak 7-13 nolu denklemlerle tanımlanan denklemlerdeki α' nın fonksiyonu olan D ve Y'lerin zamana (t) bağlı değerleri hesaplandı.

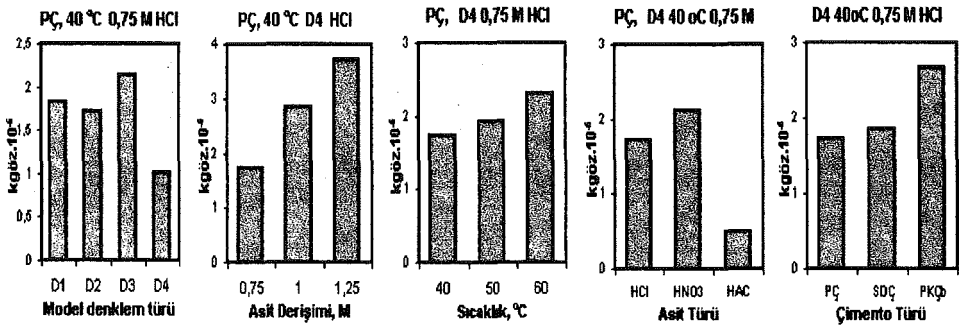
HÇH'ndaki kalsiyumun çözünme reaksiyonu verilerinin uyum gösterdiği model integre edilmiş hız denklemini belirlemek amacı ile tüm deneyler için zamana karşı α'nın fonksiyonu D ve Y değişim grafikleri çizildi. Örneği Şekil 2. de görüldüğü gibi tüm reaksiyon şartlarında çalışılan tüm reaksiyon verilerinin; D_1, D_2, D_3, D_4 ile tanımlanan ürün katı gözeneklerinde difüzyon ile sınırlı model hız denklemlerine uyumlu olduğu, yüzey reaksiyonu ile kontrollü model hız denklemlerine uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bu değerlendirme sonucunda HÇH'ndaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonunun, çözünme sonucu oluşan ürün katı gözeneklerinde difüzyon kontrollü bir tepkime olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç diğer çalışmacıların bulguları ile uyumludur (Pavlik, M., 1994, Mainguy, M 1998,)

Tablo 1. de verilen tüm reaksiyonlar için çizilen zamana karşı α' nın fonksiyonu olan D değişim grafikleri eğiminden tepkimelerin gözlenen hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin reaksiyon şartları ile değişen değerleri toplu olarak Tablo 3. de ve reaksiyon şartlarından biri hariç diğerleri sabit iken gözlenen hız sabitinin değişken reaksiyon şartı ile değişimi Şekil 3. de verilmiştir.



Şekil 2. Zamana (t) karşı α' nın fonksiyonu olan D ve Y değişim grafikleri.

$$HCH + HCl \rightarrow \text{ürün} \qquad C_0=0{,}75\ M\ ,\ t=40\ ^0C$$



Şekil 3. Gözlenen hız sabitinin reaksiyon şartları ile değişimi

Heterojen reaksiyonlarda gözlenen hız sabiti hız sınırlayan olay türüne göre anlam kazanmaktadır. Tepkime sonucu oluşan ürün katı gözeneklerinde difüzyon ile sınırlanmış heterojen reaksiyonlarda gözlenen hız sabiti; difüzyon katsayısı (D), model katı başlangıç yarıçapı (r_0) ve sıvı fazdaki reaktif derişiminin (C_0) fonksiyonudur (Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979). Bu nedenle $k_{göz} = A(D,C,r_0)$ ile tanımlanabilir.

Arrhenius tanımında olduğu gibi gözlenen hız sabiti $k_{göz} = A.e^{-Egöz/RT}$ yazılabilir. Bu denklem gereği Tablo 3. de verilen gözlenen hız sabitleri kullanılarak tüm reaksiyonlar için $1/T \rightarrow \ln k_{göz}$ değişim grafikleri çizilmiş, grafiklerin lineer olduğu regrasyon analizi ile kontrol edilmiştir.

Tablo 3. Gözlenen hız sabitlerinin reaksiyon şartları ile değişimi

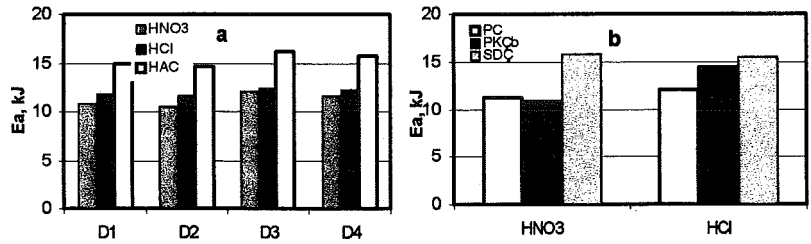
Sıcaklık °C	Asit türü	Derişim mol/l	PÇ				PKÇb				SDÇ			
			Kinetik model denklemi				Kinetik model denklemi				Kinetik model denklemi			
			D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4	D1	D2	D3	D4
40	HCl	0,75	1,821E-05	1,726E-05	1,015E-05	1,265E-05	2,816E-05	2,672E-05	1,566E-05	1,942E-05	1,979E-05	1,864E-05	1,117E-05	1,630E-05
		1	3,042E-05	2,836E-05	1,754E-05	2,348E-05	5,319E-05	4,958E-05	3,067E-05	4,106E-05	2,487E-05	2,325E-05	1,425E-05	2,131E-05
		1,25	4,075E-05	3,713E-05	2,461E-05	3,628E-05	6,670E-05	6,148E-05	3,934E-05	5,519E-05	2,866E-05	2,662E-05	1,665E-05	3,500E-05
	HNO_3	0,75	2,261E-05	2,125E-05	1,282E-05	1,654E-05	3,727E-05	3,397E-05	2,251E-05	3,324E-05	1,997E-05	1,923E-05	1,078E-05	1,258E-05
		1	3,302E-05	3,090E-05	1,888E-05	2,484E-05	4,072E-05	3,693E-05	2,483E-05	3,739E-05	2,493E-05	2,311E-05	1,453E-05	1,990E-05
		1,25	3,759E-05	3,444E-05	2,244E-05	3,232E-05	5,466E-05	4,868E-05	3,460E-05	5,637E-05	3,135E-05	2,878E-05	1,865E-05	2,664E-05
	HAC	0,75	5,293E-06	5,111E-06	2,839E-06	3,271E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
		1	5,704E-06	5,514E-06	3,054E-06	3,506E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
		1,25	8,878E-06	8,572E-06	4,764E-06	5,498E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
50	HCl	0,75	2,037E-05	1,918E-05	1,150E-05	1,473E-05	3,580E-05	3,327E-05	2,076E-05	2,812E-05	2,168E-05	1,930E-05	1,374E-05	2,245E-05
		1	3,372E-05	3,117E-05	1,975E-05	2,729E-05	5,645E-05	5,139E-05	3,415E-05	5,056E-05	2,862E-05	2,503E-05	1,882E-05	2,629E-05
		1,25	4,507E-05	4,130E-05	2,690E-05	3,874E-05	7,265E-05	6,498E-05	4,557E-05	7,270E-05	3,549E-05	3,052E-05	2,417E-05	4,612E-05
	HNO_3	0,75	2,427E-05	2,281E-05	1,375E-05	1,773E-05	3,033E-05	2,819E-05	1,758E-05	2,383E-05	1,764E-04	1,460E-04	1,308E-04	3,052E-04
		1	3,560E-05	3,304E-05	2,070E-05	2,819E-05	3,918E-05	3,298E-05	2,796E-05	5,948E-05	2,371E-04	1,897E-04	1,894E-04	5,258E-04
		1,25	4,34E-05	3,96E-05	2,62E-05	3,85E-05	5,996E-05	5,399E-05	3,712E-05	5,774E-05	4,068E-04	3,004E-04	3,905E-04	1,691E-03
	HAC	0,75	6,164E-06	5,956E-06	3,301E-06	3,794E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
		1	6,928E-06	6,683E-06	3,724E-06	4,311E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
		1,25	1,035E-05	9,942E-06	5,618E-06	6,629E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
60	HCl	0,75	2,426E-05	2,315E-05	1,333E-05	1,614E-05	4,385E-05	4,017E-05	2,618E-05	3,773E-05	2,698E-05	2,457E-05	1,632E-05	2,415E-05
		1	3,936E-05	3,615E-05	2,338E-05	3,328E-05	6,357E-05	5,768E-05	3,872E-05	5,816E-05	3,457E-05	3,108E-05	2,147E-05	3,357E-05
		1,25	5,362E-05	4,855E-05	3,280E-05	4,967E-05	8,334E-05	7,366E-05	5,362E-05	9,054E-05	4,196E-05	3,723E-05	2,676E-05	4,428E-05
	HNO_3	0,75	2,867E-05	2,684E-05	1,638E-05	2,149E-05	3,727E-05	3,422E-05	2,251E-05	3,324E-05	3,230E-04	2,455E-04	2,868E-04	9,954E-04
		1	4,162E-05	3,842E-05	2,448E-05	3,413E-05	4,072E-05	3,753E-05	3,148E-05	9,518E-05	3,780E-04	2,805E-04	3,545E-04	1,405E-03
		1,25	4,976E-05	4,517E-05	3,028E-05	4,535E-05	5,996E-05	5,440E-05	3,712E-05	5,774E-05	5,181E-04	3,621E-04	5,577E-04	3,108E-03
	HAC	0,75	7,570E-06	7,266E-06	4,111E-06	4,860E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
		1	8,277E-06	7,929E-06	4,512E-06	5,376E-06	-	-	-	-	-	-	-	-
		1,25	1,207E-05	1,153E-05	6,629E-06	8,012E-06	-	-	-	-	-	-	-	-

Elde edilen doğruların eğiminden hesaplanan gözlenen aktivasyon enerjilerinin reaksiyon şartları ile değişimi Tablo 4. de, gözlenen aktivasyon enerjilerinin asit reaktif türü, model hız denklem türü (a) ve HÇH hazırlanmasında kullanılan çimento türü (b) ile değişimi ise Şekil 4. de verilmiştir.

Tablo 4. Gözlenen aktivasyon enerjilerinin reaksiyon şartları ile değişimi

Çimento türü	Asit ttürü	Gözlenen aktivasyon enerjisi (J/mol)				
		D_1	D_2	D_3	D_4	Ortalama
PC	HCl	11807	11597	12435	12216	12014
	HNO3	10805	10421	11996	11595	11204
	HAC	14984	14613	16147	15755	15375
SDÇ	HCl	14727	12972	18299	15908	15477
	HNO3	13109	16217	16190	17597	15778
PKÇb	HCl	12183	15083	15483	15272	14505
	HNO3	9455	10730	11480	12233	10974

Gözlenen aktivasyon enerjileri katı reaktif türü, sıvı reaktif türü ve model hız denklem türüne göre değişmesine karşın tüm değerlerin 18 kJ/mol değerinden küçük olması çözünme tepkimesinin yüzey reaksiyonu ile değil difüzyon ile kontrollü olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4. Gözlenen aktivasyon enerjilerinin a- Asit reaktif türü, model hız denklem türüyle, b- HÇH hazırlanmasında kullanılan çimento türü ile değişimi

SONUÇLAR

Tablo 2. de verilen reaksiyon şartlarında HÇH'ndaki kalsiyumun asitli ortamda çözünme reaksiyonunda çözünen kalsiyum iyonu çözelti fazına taşınırken HÇH üzerinde çözünmeyen, silisyumdioksit esaslı ancak alüminyum ve demir hidroksitte içeren katı ürün oluşmaktadır. Katı ürün katman kalınlığı çözünme reaksiyon sürecinde zamanla artmaktadır. Oluşan katı ürün beyaz-koyu gri rengindedir.

Tüm reaksiyon verileri, oluşan katı ürün gözeneklerinde akışkan fazdaki reaktifin difüzyonu ile kontrollü heterojen reaksiyonlar için türetilen model hız denklemlerine uyumludur. Asit reaktifi ile HÇH'ndaki kalsiyumun yüzey reaksiyonu, reaktif difüzyon hızından daha hızlıdır.

Gözlenen aktivasyon enerjisi asit reaktif türü ile HAC>HCl>HNO_3 düzeninde değişmekte olup (Tablo 4., Şekil 4.a) en büyük değer asetik asit çözeltisinde bulunmuştur. Asetik asitin

zayıf asit olması, çözünme sonucu ortam pH' nın yükselmesi nedeniyle hidronyum iyonu difüzyonu, diğer asitli ortamlardakine göre yavaştır.

Gözlenen aktivasyon enerjisi HÇH hazırlanmasında kullanılan çimento türü ile SDÇ>PKÇb>PÇ düzeninde değişmektedir (Şekil 4.b) Çimento türünün değişmesi ile HÇH'ndaki hidratasyon ürün miktarları değişmekte, çözünme sonucu oluşan ürün katı gözeneklilik ve gözenek boyutu değişmektedir. SDÇ türü çimentodan hazırlanan HÇH'nda oluşan gözeneklerin daha küçük boyutlu ve heterojen gözeneklilik nedeniyle gözlenen aktivasyon enerjisi daha büyük bulunmuştur.

Katı ve akışkan fazdaki reaktif türüne göre sınırlıda olsa değişen gözlenen aktivasyon enerjilerinin ortalama değerlerinin (Tablo 4.) 16 kJ/mol değerinden küçük olması çözünme tepkimesinin difüzyon ile sınırlandırılmış olduğunu doğrulamıştır.

KAYNAKLAR

Young, J.F., Mindess, S., Gray, R.J., and Bentur, A., 1998. "The Science and Technology of Civil Engineering Materials", Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ

Pavlik, V., 1994. "Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. PartI: Calculation of corrosion depth", Cem. Conc. Res. 24 (3) 551-562

Allahverdi, A. and Skvara, F., 2000a. "Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part I: Mechanism of phenomenon" Ceramic-Silikaty 44 (3) 114-120

Allahverdi, A. and Skvara, F., 2000b. "Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part II: Kinetic of the phenomenon and mathematical models Ceramic-Silikaty 44 (4) 152-160

Çetişli, H. and Gedikbey, H., 1990. "Dissolution kinetic of sepiolite from Eskisehir (Turkey) in hydrochlororic and nitric acids." Clay minerals, 25, 207-215

Gülensoy, H., 1984. Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul 259 s.

Wadsworth, M.E. and Miller, J.D., 1979. Hydrometallurgical processes, Rate processes of extractive metallurgy, H.Y. Sohn and M.E. Wadsworth (Eds.), Plenum Press, New York, 133-252

Dickinson, C.F. and Heal, G.R., 1999, "Solid-liquid diffusion controlled rate equations", Thermochimica Acta 340-341, 89-106

Mainguy,M, Torrenti, JçM, Adenot, F, and Tognazzi, C.,1992. "Modelling leaching in concrete" Computational Modelling of Concrete Structures, de Bost, Bicanic, Mang and Meschke (eds) Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5410946 7

DİMETİLAMONYUM-MONTMORİLLONİT KOMPLEKSİNİN X-IŞINI KIRINIM YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

A Study of Dimethylammonium-montmorillonite Complex by X-Ray Diffraction Method

Mehmet Taşer[1], Hayrettin Küçükçelebi[1], Nizamettin Armağan[2], Çetin Güler[3]

[1]Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 42031, Konya
e-posta: mtaser@selcuk.edu.tr
[2]Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 35100, İzmir
[3]Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 35100, İzmir

ÖZET

Bu çalışmada kullanılan kil örneği Enez-Edirne bölgesinden temin edilmiştir. Kil tane boyutu olan 2 μm ve altı sedimentasyon yöntemiyle elde edilmiş, kilin yapısında bulunan kum, karbonat, organik madde ve amorf demir gibi safsızlıklar kimyasal yöntemlerle yapıdan uzaklaştırılmıştır. Kimyasal analiz sonuçları kullanılarak kilin birim hücre formülü ile katman yükü hesaplanmış ve kilin Ca-montmorillonit türünde olduğu bulunmuştur.
Dimetilamonyum klorür tuzu sulu çözeltisinden kile adsorplanmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra kil-organik kompleksinin deneysel ve hesaplanan XRD kırınım desenleri arasında uyum sağlatılarak katmanlararası katyon konumları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, dimetilamonyum-montmorillonit kompleksi, x-ışını kırınımı, R faktörü, profil analizi, parçacık büyüklük dağılımı.

ABSTRACT

The clay sample used in this work was obtained from Enez-Edirne. The smaller than 2 μm fraction of the clay was seperated by sedimentation and soil, carbonate, organic material and amorphous ferrium are removed from the clay sample by chemical methods. The structural formula of the clay had been calculated from the chemical analysis and found that the clay is Ca-montmorillonite type.
Dimethylammonium chloride salt was adsorbed from aqueous solution on the clay. After the adsorption process, the positions of the interlayer cations in the clay-organic complex were determined by fitting a calculated XRD pattern to the experimental one.

Keywords: Adsorption, dimethylammonium-montmorillonite complex, x-ray diffraction, R factor, profile analysis, particle size distribution

GİRİŞ

Kil minerallari, çok sayıda organik bileşiği adsorplayarak, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı kompleksler oluştururlar. Killer, bu adsorplama özelliğinden dolayı, kağıt ve kozmetik sanayiinde, gıda maddelerinin renk ve kokularının giderilmesinde, seramik endüstrisinde kullanılan süspansiyonların akıcılığının ayarlanması gibi birçok alanda kullanılırlar.

Kil-organik komplekslerinin yapısı, 1930 lardan bu yana araştırma konusu olmuştur (Smith 1934). Genişleyen 2:1 tipi katman silikatlar ile organik bileşikler arasında oluşan komplekslerin yapısının incelenmesinde, x-ışını kırınımı (XRD) kullanılır. Adsorplama ile kilin katmanları arasına giren organik veya inorganik katyonlar, kırınım deseninin daha çok $00l$ piklerini etkilerler. Bu nedenle kil-organik komplekslerinin incelenmesinde kırınım deseninin $00l$ yansımaları üzerinde çalışmak yeterlidir.

YÖNTEM

Kil-organik kompleksinden elde edilen deneysel kırınım deseni ile aynı yapıyı temsil ettiği kabul edilen değişken parametreli teorik modelden hesaplanan kırınım deseninin $00l$ pikleri profil analizi ile incelenir. Profil analizinde, teorik şiddet bağıntısındaki parametreler, hesaplanan kırınım deseni ile deneysel desen arasında en iyi uyum sağlatılıncaya kadar değiştirilir. En iyi uyumun sağlandığını gösteren kriter olarak ta R faktörü kullanılır. I_i^d ve I_i^h sırasıyla deneysel ve hesaplanan 001 pikinin şiddet değerleri, N de incelenen kırınım bölgesindeki 2θ aralığına karşılık gelen hesaplama adımı sayısı olmak üzere R faktörü

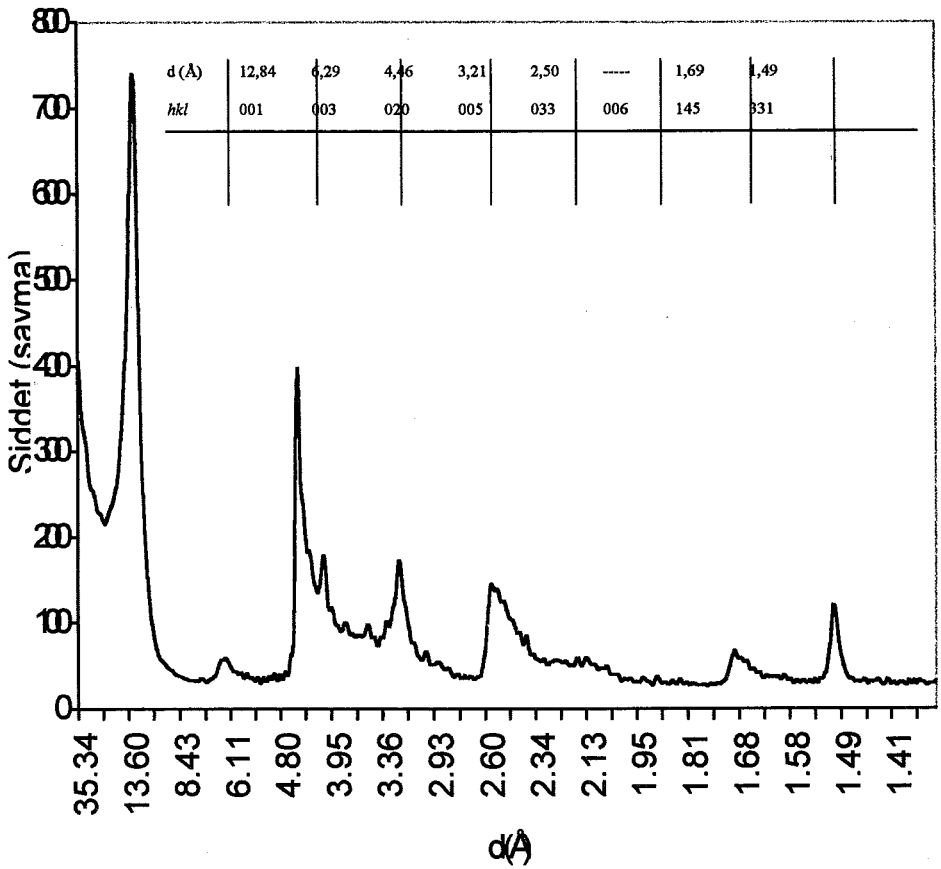
$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (I_i^d - I_i^h)^2 / \sum_{i=1}^{N} (I_i^d)^2} \text{ x100} \qquad (1)$$

şeklinde tanımlanır (Taşer vd. 1997). Bu çalışmada kullanılan değişken parametreler, katmanlar arasında bulunan organik ve inorganik katyonların konumları ile su moleküllerinin konum ve miktarıdır. Bu pikler arasında en iyi uyum sağlatıldığında R faktörü en küçük değere ulaşır ve değişken parametreler gerçek yapının belirtgenleri olurlar.

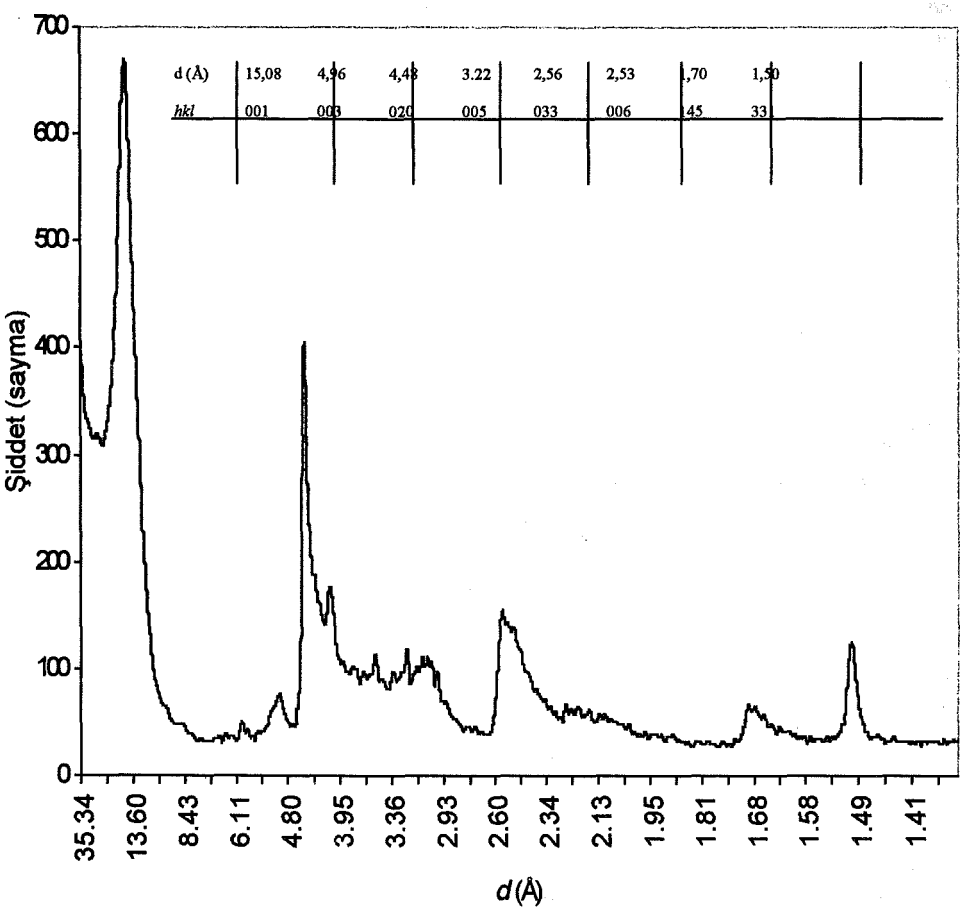
Deneysel verilerin elde edilmesi

Bu çalışmada kullanılan kil örneği; Enez-Edirne bölgesinden alınarak sedimentasyon-sifonlama-santrifüj yöntemiyle kil tane boyutuna (2 μm ve altına) indirgenmiş, kilin yapısında bulunan kum, karbonat, organik madde ve amorf demir gibi safsızlıklar kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılmıştır. Kilin, kimyasal analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan birim hücre formülünden $[(Al_{2,8239}Fe_{0,433}Mg_{0,6485})(Si_{7,9592}Al_{0,0408})O_{20}(OH)_4(Ca_{0,172}Na_{0,0704}K_{0,187})\cdot nH_2O]$ ve katman yükünden [0,6014], Ca-Montmorillonit türünde olduğu bulunmuştur.

Dimetilamonyum katyonu $[(CH_3)_2NH \cdot H^+]$, dimetilamonyum klorür $[(CH_3)_2NH \cdot HCl]$ tuzunun sulu çözeltisinden kile adsorplanmıştır. Adsorpsiyon işleminden önceki kil ve adsorpsiyon işleminden sonraki kil-organik kompleksinin XRD kırınım desenlerinin bazal aralıkları sırasıyla $d_{001}^{kil} = 15{,}08$ Å ve $d_{001}^{kompleks} = 12{,}84$ Å olarak bulunmuştur (Şekil.1, 2). Kompleksin bazal aralığındaki bu daralma, DMA^+ katyonunun kilin katmanları arasına, yük dengesini sağlayacak şekilde, karmanlararası inorganik katyonlarla yerdeğiştirerek girdiğini göstermektedir. Bu yerdeğiştirmede DMA^+ katyonlarının, katyonun *C-N-C* düzlemi silikat yüzeyine paralel olacak şekilde katmanlar arasına tek katman şeklinde yerleştikleri öngörülmüştür (Theng vd. 1967).



Şekil 1. Saf kil örneğinin XRD deseni



Şekil 2. DMA-montmorillonit kompleksinin XRD deseni

Değişken parametreli modelin seçimi

Kil-organik komplekslerinin x-ışını toz kırınımıyla 00*l* yansımalarının hesaplanmasında kullanılan değişken parametreli şiddet bağıntısı,

$$I_{00l}(Z) = \frac{|F_{ool}(Z)|^2}{4\pi\Omega Z^2} \sum_{M=1}^{M=M_{maks.}} \frac{\alpha(M)}{\overline{M}} \frac{\sin^2(M\pi Z d_{001})}{\sin^2(\pi Z d_{001})} \qquad (2)$$

ile verilir (Besson, 1980). Burada $\alpha(M)$; $00l$ yansımalarının fourier analizinde kosinüs katsayılarının ikinci türevinden elde edilen toz örnekteki M katmanlı parçacıkların büyüklük dağılımı (Warren,1969); Ω, birim hücrenin kırınım vektörüne dik yüzey alanı; $\overline{M}$, toz örnekteki ortalama katman sayısı; d_{001}, örneğin bazal aralığı; Z, $(=\frac{2\sin\theta}{\lambda})$ kırınım vektörünün büyüklüğü; $F_{ool}(Z)$ de birim hücrenin yapı faktörü olup,

$$|F_{ool}(Z)|^2 = \left(\sum_i k_i f_i(Z)\cos 2\pi z_i Z\right)^2 + \left(\sum_i k_i f_i(Z)\sin 2\pi z_i Z\right)^2 \qquad (3)$$

ile verilir. Burada k_i, f_i ve z_i sırasıyla i nci atomun birim hücredeki miktarı, atom saçma faktörü ve konumdur.

Değişken parametreli modelden 001 yansımalarının hesaplanması

2:1 katmanlı yapıda, silikat iskeletindeki(T-O-T) atom konum ve miktarları sabit tutulurken, katmanlararası katyonlar ve su moleküllerinin konumları olan z_i'ler ile su moleküllerinin miktarı k_i'ler belirli adımlarla değiştirilir. Her adımda, Denk.3 deki yapı faktörü farklı değerler alır. Bu değerler Denk.2 deki şiddet bağıntısında yerine konur ve teorik şiddet hesaplanır. Her 2θ açısında bu işlemler tekrarlanarak istenilen kırınım bölgesi için $00l$ yansımaları elde edilmiş olur. Elde edilen bu pik, hem şiddet hem de profil bakımından deneysel desenle karşılaştırılır.

Bu yöntemin kil-organik kompleksine uygulanabilmesi için, kompleksin katmanlararası bölgedeki organik ve inorganik katyon türlerinin belirlenmesi gerekir. Saf kil örneği ile kil-organik kompleksinin deneysel deseni incelendiğinde, kompleksin bazal aralığının saf kilin bazal aralığından 2,24 Å kadar küçük olduğu görülür. Bu azalma, +1 değerlikli DMA^+ katyonunun katmanlararası bölgeye aşağıda belirtilen iki farklı yoldan biri ile girebileceğini göstermektedir.

***DMA^+* katyonunun *Ca^{++}* ile yerdeğiştirmesi durumu**

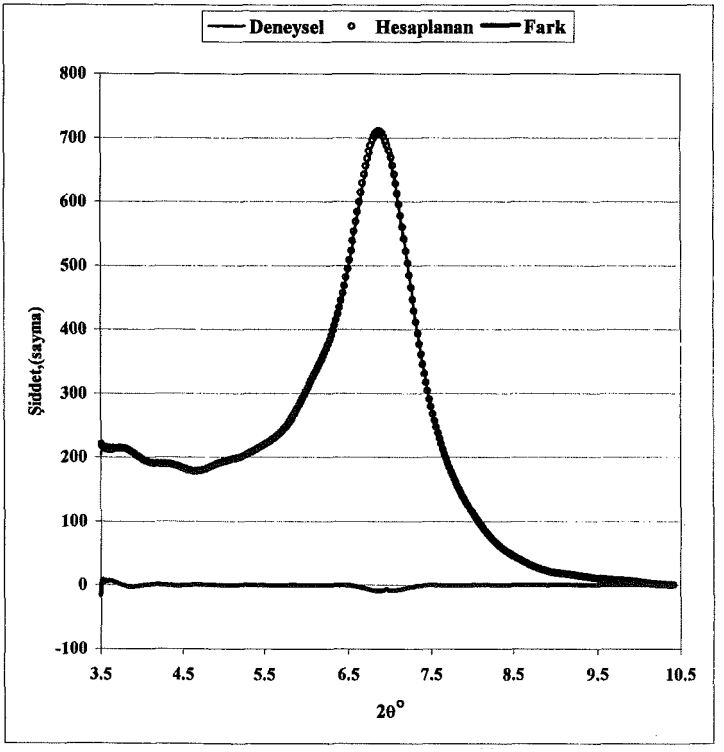
Bu yerdeğiştirmede; inorganik Ca^{++} katyonunun $CaCl_2$ şeklinde yıkama ile yapıdan ayrıldığı, katmanlararası bölgede DMA^+, K^+, Na^+ katyonları ve miktarı bilinmeyen su moleküllerinin bulunduğu kabul edilmiştir. DMA^+ katyonunun birim hücredeki miktarı, yük dengesinin sağlanması için yerdeğiştirdiği Ca^{++} katyonunun miktarının iki katına (0,1720x2=0,3440) eşit alınmıştır. Bu kabullerden sonra; su moleküllerinin katmanlararası bölgedeki konumu ve miktarı, DMA^+ katyonu ve bununla yerdeğiştirmeyen K^+, Na^+ katyonlarının konumları yukarıda tanımlanan profil analizinden hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, DMA^+ katyonunun C–N-C düzlemi silikat yüzeyine paralel olduğundan, C ve N atomlarının birim hücredeki konumları birbirine eşit alınmıştır. 001 piki için hesaplanan kırınım bölgesi, 2θ=3,50-10,50° aralığında seçilmiştir.

En küçük R değerini (=%0,8699) veren sonuçlar Tablo 1 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre hesaplanan kırınım deseni ile kompleksin deneysel deseni de aralarındaki uyumu göstermesi

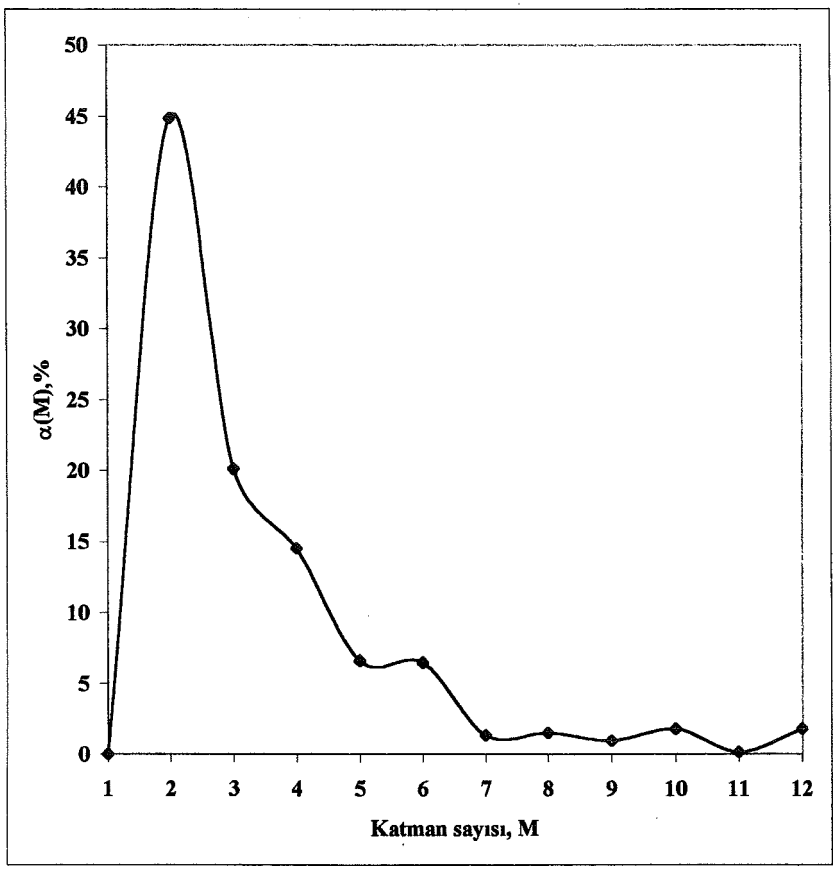
için Şekil 3 te aynı eksende verilmiştir. Ayrıca, kompleksin parçacık büyüklük dağılımı da katman sayısına göre Şekil 4 te verilmiştir. Parçacık büyüklük dağılımı incelendiğinde; kompleksin toz örneğindeki en küçük parçacıkların %45 civarında bir bollukla 2, en büyük parçacıkların da yaklaşık %1 bollukla 12 katmandan oluştuğu görülmektedir.

Tablo 1. Katmanlararası katyonlar ile su moleküllerinin konum ve miktarı

Katyon veya molekül	H_2O	K^+	Na^+	DMA^+	R(%)
Birim hücredeki miktarı	4,400	0,1870	0,0704	0,1720	0,8699
Birim hücredeki konumu (Å)	11.36	11.16	10.56	11.16	



Şekil 3. DMA-montmorillonit kompleksinin deneysel ve hesaplanan 001 piki.



Şekil 4. DMA-montmorillonit kompleksinin parçacık büyüklük dağılımı.

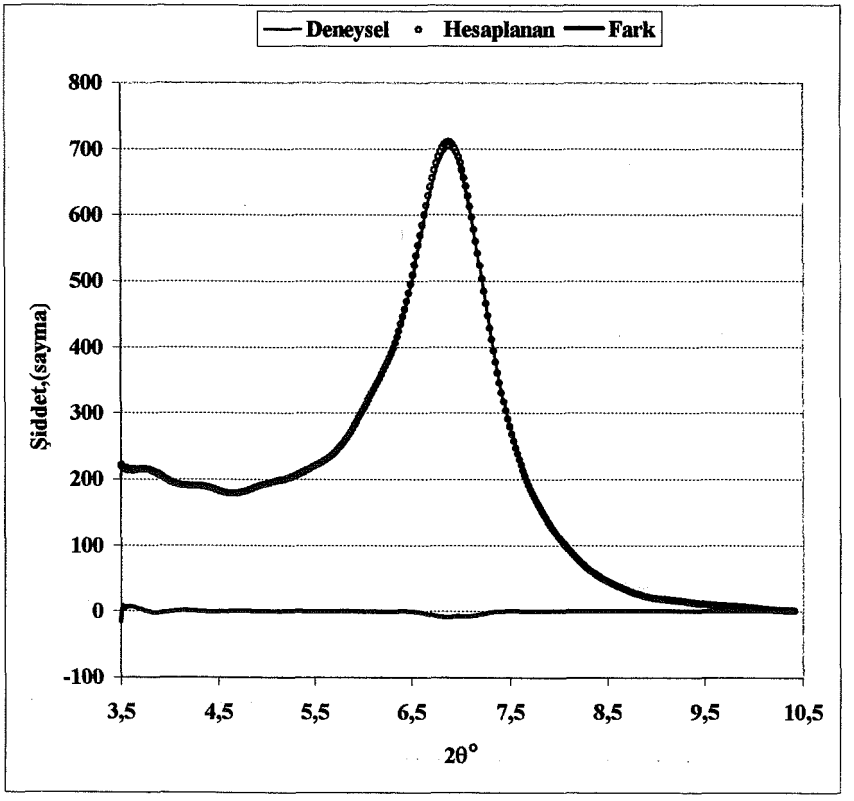
DMA^+ katyonunun K^+ ve Na^+ ile yerdeğiştirmesi durumu

DMA^+ ile yerdeğiştiren inorganik K^+ ve Na^+ katyonlarının KCl, $NaCl$ şeklinde yapıdan ayrıldığı, katmanlararası bölgede DMA^+, Ca^{++} katyonları ve miktarı bilinmeyen su moleküllerinin bulunduğu kabul edilmiştir. DMA^+ katyonunun birim hücredeki miktarı, yük dengesinin sağlanması için yerdeğiştirdiği K^+ ve Na^+ katyonlarının toplam miktarına (0,1870+0,0704 = 0,2574) eşit alınmıştır. Önceki durumda olduğu gibi burada da, DMA^+

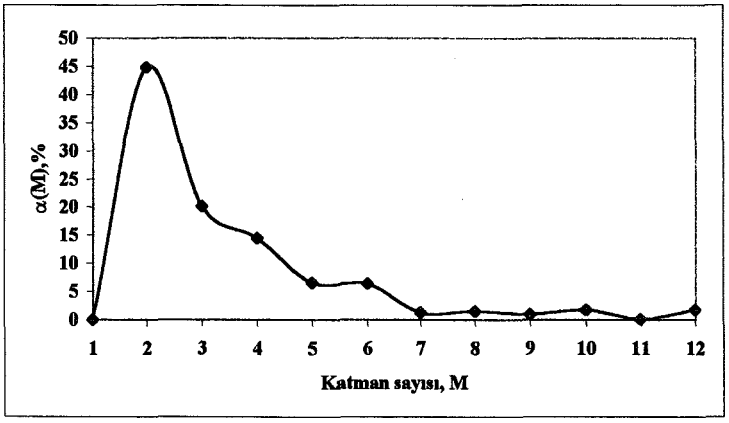
katyonunun C-N-C düzlemi silikat yüzeyine paralel alınarak *C* ve *N* atomlarının birim hücre koordinatları birbirine eşit alınmıştır. Bu yapıda bulunan su moleküllerinin katmanlararası bölgedeki konumu ve miktarı, DMA^+ katyonu ve bununla yerdeğiştirmeyen Ca^{++} katyonunun konumu yine profil analizi ile belirlenmiş ve en küçük R faktörüne (=%0,8691) karşılık gelen değerleri Tablo 2 de verilmiştir.Ayrıca, bu kabule göre hesaplanan kırınım deseni ile deneysel desen yine aralarındaki uyumu göstermesi bakımından aynı eksende Şekil 5 te verilmiştir. Parçacık büyüklük dağılım fonksiyonu da Şekil 6 da verilmiştir. Parçacık büyüklük dağılımı da yine önceki gibi en küçük 2, en büyük 12 katmandan oluşmaktadır.

Tablo 2. Katmanlararası katyonlar ile su moleküllerinin konum ve miktarı

Katyon veya molekül	H_2O	Ca^{++}	DMA^+	R(%)
Birim hücredeki miktarı	4,744	0,1720	0,2574	0,8691
Birim hücredeki konumu (Å)	11.36	11.16	10.96	



Şekil 5. DMA-montmorillonit kompleksinin deneysel ve hesaplanan 001 piki.



ekil 6. DMA-montmorillonit kompleksinin parçacık büyüklük dağılımı.

SONUÇLAR

Deneysel ve hesaplanan kırınım desenlerinin uyumunu gösteren R faktörünün varsayılan her iki durum için birbirlerine çok yakın değerlerler vermesi, organik DMA^+ katyonunun +1 değerlikli ve +2 değerlikli inorganik katyonlarla eşit olasılıkla yerdeğiştirebileceğini gösterir. Bu nedenle, DMA^+ katyonunun hangi inorganik katyonla yerdeğiştirdiğinin kesin olarak belirlenebilmesi için kompleksin kimyasal analizinin yapılması gereklidir. Ayrıca yukarıdaki kabullerde, organik katyonun inorganik katyonlarla tamamen yerdeğiştirdiği kabul edilmiştir. DMA^+ katyonunun inorganik katyonlarla kısmen yerdeğiştirme olasılığı da sözkonusu olup, bu çalışmada dikkate alınmamıştır.

KAYNAKLAR

Smith, C.R. 1934. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases. J. Am. Soc. 56:1561-1563

Taşer, M.,Küçükçelebi, H., Armağan, N., Güler, Ç. 1997. Use of R Factors in the study of The structural defects in phyllosilicates by x-ray powder diffraction. J. Appl. Cryst. 30:55-58

Theng, B.K.G., Greenland, D.J., Quirk, J.P. 1967. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. Clay Miner. 7:1-17

Bésson, G. 1980. Doktora tezi. D'Orleans University.

Warren, B.E. 1969. X-Ray Diffraction. Dover Publications, Inc., New York.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

SEPİYOLİTİN SU BAZLI SİSTEMLERDE VİSKOZİTE DAVRANIŞI

Viscosity Behavior of Sepiolite In Water-Based Systems

U. Mart[1], H. Yüzer[2], E. Sabah[3], M. S. Çelik[1]

[1] İstanbul Teknik Ünv., Maden Müh. Böl. 80626 İstanbul, e-mail: mcelik@itu.edu.tr
[2] Tübitak Marmara Araştırma Enstitüsü, Gebze-Kocaeli
[3] Kocatepe Üniversitesi, Afyon Meslek Yüksek Okulu, Afyon

ÖZET

Sepiyolit, diğer kil mineralleri arasında reolojik bakımdan önemli bir yere sahip olmasına rağmen bu konuda literatürde yok denecek kadar az çalışma vardır. Bu çalışmada, su bazlı sepiyolit üretimine yönelik hedef dikkate alınarak sepiyolitin temel reolojik özellikleri incelenmiştir. Sepiyolit süspansiyonlarının Newton yasasına uymayan plastik akış davranışı gösterdiği ve genelleştirilmiş Bingham plastik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda, süspansiyondaki sepiyolitin katı konsantrasyonuna ve farklı pH değerlerine göre viskozite ölçümleri yapılmış ve bunların sepiyolit süspansiyonlarının reolojik özellikleri üzerinde etkin parametreler olduğu tespit edilmiştir. Görünür viskozite değerlerinin, düşük kayma hızlarında ani düşüşü ve zamanla viskozitede azalmanın olması sepiyolit süspansiyonlarının ayrıca tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, tek ve çift değerlikli iyonların süspansiyona ilavesi ile elde edilen viskozite değişimlerinin mekanizması irdelenmeye çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektrolit; reoloji; sepiyolit; su-bazlı; tiksotropi; viskozite

ABSTRACT

Despite the importance of rheology of sepiolite, almost no study is available in the literature. The ultimate goal of this study is to produce water-based sepiolite for various applications. The study presently is directed towards understanding the fundamentals of sepiolite rheology. Sepiolite suspensions are characterized by Bingham plastic flow model and found to disobey the Newtonian law. The effect of solids concentration and pH have been found to exert a significant influence on the viscosity of sepiolite. The sharp decline of apparent viscosities at low shear rates and reduction in viscosity with time reveal the thixotropic nature of sepiolite suspensions. The addition of monovalent and multivalent ions onto sepiolite suspensions are found to modify the flow behavior of sepiolite. This is explained on the basis of both electrokinetic properties of sepiolite and the influence of ions onto bulk structure of water as well.

Keywords: Rheology; sepiolite; thixotropy; viscosity

GİRİŞ

Kil mineralleri, kalınlaştırıcı (thickener) ve viskoziteyi veya akışkanlığı kontrol edici malzemeler olarak yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Bu amaçla, daha çok bentonit türü tabaka yapılı smektit grubu killer ve iğne yapılı sepiyolit ve atapulgit gibi killer kullanılmaktadır (Santaren, 1993). Her iki tür kilin jelleşme mekanizmaları, yapılarından dolayı farklıdır. Bentonitin tabakalı yapısı ve iyi bir iyon değiştirme kapasitesine sahip olması jelleşmeyi sağlayan başlıca faktördür. Özellikle, bentonitin kristal yapısına kolayca girebilen Na^+ iyonlarının hidrate olması yani iyonun etrafının su tabakaları ile örülerek iyon çapının artması sonucu tabakaların birbirinden şişerek ayrılması, bentonitin jelleşmesini veya viskozitesini artıran en önemli etkendir (Güngör, 1995).

Buna karşın, sepiyolitin şişme özelliğinin bentonite göre az olmasına rağmen, anizometrik ve iğne şekilli bir yapıya sahip olması ve lif kümeleri oluşturan aglomeralar halinde bulunması, reolojik açıdan diğer kil türlerine üstünlük sağlamaktadır. Bu lif kümeleri, mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluşturmaktadırlar. Buna göre, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar elde edilebilmektedir. Bu süspansiyonların reolojik özellikleri konsantrasyona, dağılma şartlarına, pH ve diğer faktörlere bağlıdır. Bu özellikler sepiyolitli süspansiyonları iyi bir tiksotropik malzeme ve kalınlaştırıcı haline gelmesini sağlamaktadır. Tiksotropi, sabit bir kayma gerilimi altında viskozitenin zamanla düzenli bir şekilde azaldığı ve gerilimin kaldırılması durumunda yapının tekrar eski haline geldiği akış türü (Barnes, 1989) veya süspansiyonda katı tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp durgun halde iken artması olarak ifade edilmektedir (Sabah vd., 1998a).

Sepiyolitin, bentonitik killere göre, herhangi bir modifikasyon yapılmadan bile, yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturabilmesi teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Sepiyolit, bu özelliklerinden dolayı teknolojik ve endüstriyel alanlarda, günümüzde birçok kullanım alanına sahiptir. Dolayısıyla, dünya sepiyolit rezervlerinin azalması ile Türk sepiyoliti gittikçe önem kazanmaktadır.

Ancak, bu konuda, şimdiye kadar yapılmış olan bilimsel araştırmaların ve çalışmaların büyük bir kısmı smektit gurubu killer üzerine yapıldığından, sepiyolitin akış özellikleri ile ilgili yayınlar, ticari gizlilik nedenlerinden dolayı, yok denecek kadar azdır. Bu nedenle, sepiyolitin reolojik özelliklerinin bilinmesi ile değişik türde su bazlı ürünlerin üretilmesi mümkün olacaktır.

MALZEME VE YÖNTEM

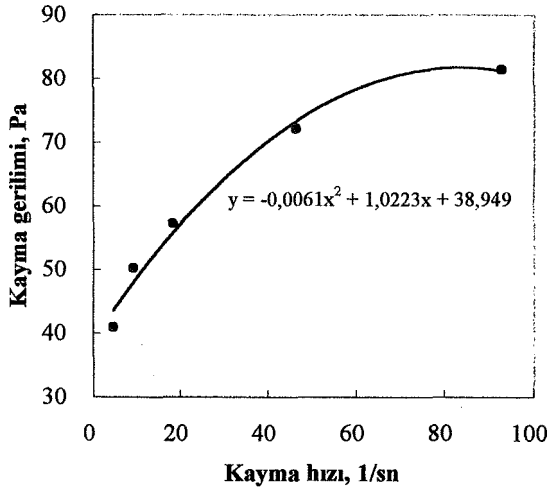
Çalışmalarda SEPKO firmasınca üretilmiş, -44 μm boyutlu ham sepiyolit kullanılmıştır. Süspansiyonlarda, pülpte katı oranının değişimi deneyleri hariç, 15 gr sepiyolit; 485 ml arıtılmış su kullanılarak % 3 katı oranı elde edilmiştir. Sepiyolitin yapısını teşkil eden lif kümelerinin dağılmasını ve jelleşmesini sağlamak amacıyla süspansiyon mekanik bir karıştırıcı ile yüksek devirde (17000 dev/dak) 10 dakika boyunca karıştırılmıştır.

Viskozite ölçümleri, oda sıcaklığında (~25 °C), RV2 no'lu mil donanımlı Brookfield RVT model viskozimetre ile 5 dev/dak hızda yapılmıştır. Viskozite değerleri zamana bağımlılık gösterdiğinden, 30 dakika boyunca ölçüm yapılmış ve 15. dakikadaki viskozite değeri baz alınarak eğriler çizilmiştir. %3 katı oranındaki süspansiyonlara, +1 ve +2 değerlikli iyonların tuzları olarak, 10, 20, 30, 40 ve 60 gr/l NaCl (Aldrich, m.a.: 58.44 gr/mol), KCl (Merck, m.a.: 74.56 gr/mol), $MgCl_2.6H_2O$ (Fluka, m.a.: 203.31 gr/l), $CaCl_2.2H_2O$ (Fluka, m.a.: 147.02 gr/l) ve 20 gr/l sabit konsantrasyonda CsCl (Fluka, m.a.: 168.36 gr/mol), LiCl (Fluka, m.a.: 42.39 gr/mol) ilave edilerek viskozite değişimleri irdelenmiştir. Elektrolit ilaveleri, sepiyolit süspansiyonunun yüksek devirde 10 dakika kıvamlandırılmasının ardından 5 dakika daha düşük devirde karıştırıldıktan sonra viskozite değerleri ölçülmüştür.

SONUÇLARIN İRDELENMESİ

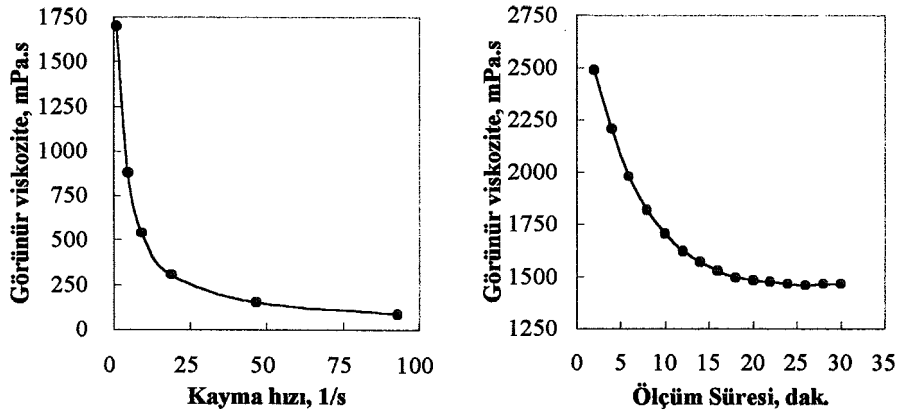
Sepiyolit Süspansiyonlarının Akış Karakterinin Belirlenmesi

Akışkanlar, üzerlerine uygulanan kayma hızına (shear rate) ve kayma gerilimine (shear stress) bağlı olarak çeşitli akma davranışları gösterirler. Bu akma davranışları, yapılan ölçümler sonucu elde edilen kayma hızı-kayma gerilimi diyagramları (reogram) ile belirlenmektedir. Buna göre, sepiyolit süspansiyonlarının akış karakterini belirlemek amacıyla % 3 katı oranındaki süspansiyonun kayma hızlarına karşılık kayma gerilim reogramı Şekil 1'de verilmektedir. Sepiyolit süspansiyonlarının Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniyen) plastik akış davranışı gösterdiği ve genelleştirilmiş Bingham plastik modeline uyduğu görülmektedir. Plastik akış tipi gösteren akışkanlar, kayma geriliminin belli bir yield stress değerine ulaşmasından sonra akmaya başlarlar. Burada, % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonu için gerekli olan akma gerilimi yaklaşık 39 Pa olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Kayma gerilimi-Kayma hızı reogramı

Görünür viskozite değerlerinin, düşük kayma hızlarında ani düşüşü (Şekil 2a) ve zamanla viskozitede azalmanın olması (Şekil 2b) sepiyolit süspansiyonlarının ayrıca tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir.

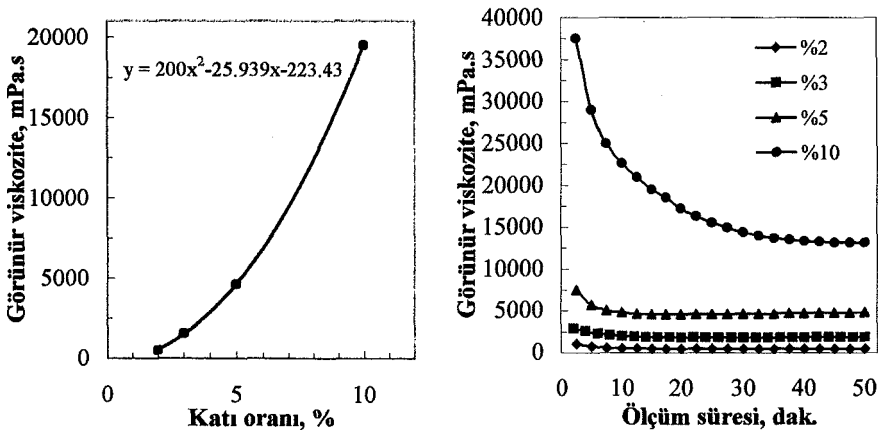


Şekil 2. (a) Görünür viskozite-Kayma hızı reogramı, (b) Zamana göre viskozite değişimi

Süspansiyondaki Katı Miktarının Viskoziteye Etkisi

Süspansiyondaki sepiyolit miktarının artmasıyla, tanecikler arasındaki etkileşimin artmasına bağlı olarak, viskozitede, $y=200x^2-25.939-223.43$ denklemi ile ifade edilen lineer olmayan bir artış görülmüştür (Şekil 3a). Buna göre, herhangi bir katı oranında elde edilebilecek viskozite değeri bulunabilmektedir. Katı oranı % 5'ten % 10'a çıkarıldığında viskozitede yaklaşık % 400 artış olmuştur. % 2'den düşük katı oranlarındaki süspansiyonlar çok düşük viskozite değerleri verdiğinden grafiğe dahil edilmemiştir.

Süspansiyondaki katı miktarı arttıkça zamana göre viskozitedeki değişim de (tiksotropiklik) artmaktadır (Şekil 3b). % 2, % 3 ve % 5 katı oranlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının viskoziteleri ortalama 20. dakikadan sonra hemen hemen sabit bir değere ulaşırken, % 10 katı oranındaki süspansiyonun viskozite değerleri 50. dakikadan sonra sabitlenmiştir. Bunun sebebi, süspansiyon içindeki dağılmış ve gelişigüzel bir halde bulunan lifsi partiküllerin, bir akma (kayma) kuvveti uygulandığında, katı oranı düşük iken, bunların daha hızlı ve kolay bir şekilde akış yönüne paralel olarak dizilmeleri sonucu akma direncinin veya viskozitenin daha hızlı düşmesi; katı oranı yüksek iken, bu partiküllerin akma yönüne paralel olarak dizilmelerinin daha zor ve daha fazla sürede olması sonucu viskozite düşüşünün nispeten daha yavaş olması şeklinde açıklanabilir.



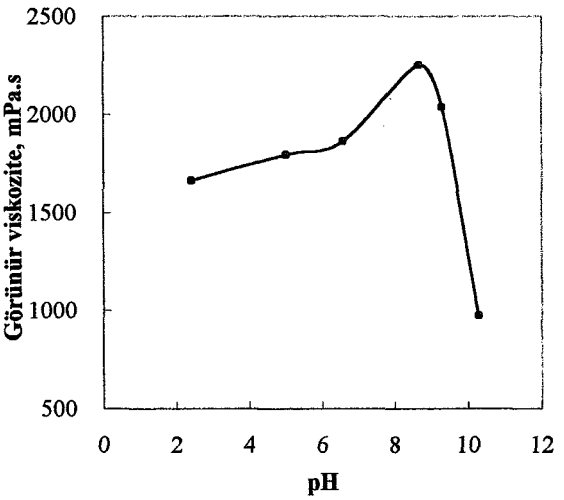
(a) (b)

Şekil 3. (a)Süspansiyondaki sepiyolit oranlarının viskoziteye etkisi, (b)Sepiyolit oranlarına bağlı olarak viskozitenin zamanla değişimi

pH'nın Viskoziteye Etkisi

Sepiyolit süspansiyonlarının akış davranışı pH'ya bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonunun, pH: 2.4, 5.0, 6.6, 8.6, 9.3 ve 10.2 değerlerinde viskozite ölçümleri Şekil 4'de görülmektedir. Özellikle, pH: 4'ten sonraki değerlerde, pH sürekli olarak artma eğilimi gösterdiğinden, viskozite ölçümlerinden hemen sonraki yarı-denge pH değerleri baz alınmıştır. Çok asidik ve çok bazik bölgelerde (pH<2.5 ve pH> 9) pH değerlerinde önemli bir değişim olmamaktadır.

Sepiyolitin doğal pH'sı olan 8.5 civarında viskozite değeri en yüksek değere ulaşmıştır. Sepiyolitin sıfır yük noktası pH: 5-6 arasındadır (Sabah vd., 1998b; Çınar, 1998). Yüzey yüklerinin nötürlendiği bu durumda tanecikler arasında elektriksel etkileşim minimumdur. Bu şartlarda taneler düzenli bir diziliş sergileyerek sabit bir viskozite değeri sağlanmaktadır. Nitekim pH 4-7 arasındaki viskozite artışı marjinal seviyededir. Sistem pH'sının sepiyolitin doğal pH'sı olan 8.5'a kadar arttırılması durumunda ise zeta potansiyelin negatif değerler alarak artması temin edilmektedir. Bu negatif yük, sistemdeki sepiyolit taneciklerinin biribirinden düzgün bir şekilde uzaklaşarak bağlanmasını ve birbirlerine karşı hareketsiz kalarak viskozitenin artmasını sağlamaktadır. Meta-stabil bir denge olan bu durum, pH'nın 8.5'tan sonraki artışlarında, artan negatif zeta potansiyelinden dolayı, tanecikler arasındaki itme kuvvetinin artmasıyla bozulmakta ve tanecikler arasındaki etkileşimin azalması viskozitede çok hızlı bir düşüşe neden olmaktadır.

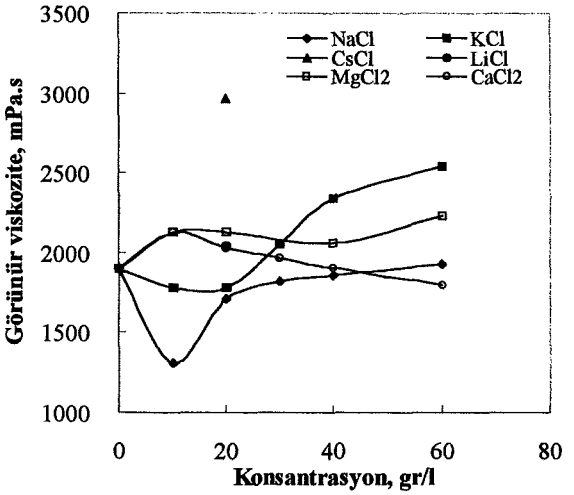


Şekil 4. Sepiyolit süspansiyonunun pH'ya bağlı olarak viskozite değişimi

Elektrolit Ilavesinin Viskoziteye Etkisi

Bazı tuzlar, suyun veya süspansiyonun viskozitesini artırmakta bazıları ise düşürmektedir. Bu durum, iyonların su molekülleri ile yaptıkları bağlara veya etkileşimlere; veya taneciklerin kristal yapısındaki moleküllerle yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Conway, 1981). Ayrıca, özellikle katyonlar hidrate olarak çapları artmakta ve viskoziteyi arttırabilmektedir. İyonların bu özelliklerinin, bentonitik killerde, reolojik bakımdan iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir (Güngör, 1995). Bu amaçla, iyonların bu gibi özelliklerinin, sepiyolit süspansiyonunun viskozitesine etkilerini incelemek amacıyla, farklı konsantrasyonlarda +1 ve +2 değerlikli iyonların tuzları ile sepiyolit muamele edilerek süspansiyonun viskozite değişimleri elde edilmiştir. Katı oranı %3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonları ile Şekil 5'de görülen bir dizi viskozite ölçümleri yapılmıştır.

Süspansiyonların viskozitesini etkileyen başlıca özelliklerinden birisi tanelerin elektriksel yüküdür. Sepiyolitin sıfır yük noktası (syn) pH 5-6, doğal pH'sı ise 8.5 civarındadır. Doğal pH'da sepiyolitin yükü negatifdir. Yaklaşık 5 g/l NaCl ilavesinin sepiyolitin zeta potansiyelini, magnezyumla iyon değişimine uğramasından dolayı, az da olsa daha negatif yaptığı bulunmuştur (Sabah vd., 1998b). Artan bu negatiflik Şekil 5'de sergilenen viskozite düşüşüne neden olmaktadır. Bentonit için yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar alınmıştır (Kretser vd., 1998). Bu konsantrasyonun üzerindeki ilavelerde NaCl'ün sepiyolitin zeta potansiyelini daha az negatif yapması Şekil 5'de görülen viskozite artışına neden olduğu tahmin edilmektedir. Benzer ilişki daha az etkinlikle K^+ iyonu için de görülmektedir. Bu sonuçlar bentonit için yapılan bir çalışma ile de benzerlik göstermektedir (Güngör vd., 1995). Cs^+ ve Li^+ için yeterli data olmadığından bu eğilimin teyidi mümkün değildir. Tek değerlikli diğer tuzların sepiyolitin yapısındaki Mg^{+2} iyonu ile iyon değiştirmenin olabilirliğini irdelemek için her bir iyon çapının bilinmesi gereklidir.



Şekil 5. Elektrolit konsantrasyonuna göre viskozite değişimleri

Na^+, K^+, Cs^+, Li^+, Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının kristal çapları sırayla 0.98, 1.33, 1.67, 0.68, 0.65 ve 0.94 angstrom, yine bu iyonların hidrate çapları ise sırayla 3.58, 3.31, 3.29, 3.82, 4.28 ve 4.12 angstrom'dur (Conway, 1981). Bu iyonların varlığında viskozite değerlerinin bu sıralamaya uymadığı görülmüştür. Buna göre, iyonların hidratasyon özelliklerinin, bentonitik killerin süspansiyonlarının aksine, sepiyolit süspansiyonlarının akışkanlığı ile tamamen ilişkili olmadığı saptanmıştır. Özellikle Ca^{+2} iyonu ilavesinin, sepiyoliti daha pozitif yaptığı hatta koagülasyona zorladığı bilinmektedir. Bu da viskozitenin düşmesine neden olmaktadır. Ancak artan KCl konsantrasyonunda, ve tek veri de olsa 20 gr/l CsCl konsantrasyonunda, nispeten yüksek viskozite eldesi iyonların suyun yapısını bozmaları ile açıklanmaktadır. Suyun yapısını tahrip eden (structure breaker) iyonlar suyun bulk viskozitesini düşürerek iyonların çift tabakaya daha etkin olarak girmelerine neden olurlar (Hançer vd., 2001). Bu karmaşık olaylar, sepiyolitin viskozitesine etki eden faktörlerin; sepiyolitin ilave edilen iyonlarla iyon değiştirme yeteneği, sepiyolit tanelerinin bu iyonların varlığında kazandığı elektriksel yük ve su moleküllerinin yapısında görülen değişimlere bağlı olduğunu vurgulamaktadır. Bu detayların daha iyi irdelenmesi için, çalışmalarda özellikle 0-5 gr/l aralığındaki ölçümlerin daha kapsamlı yapılması gerekmektedir.

SONUÇLAR

- Sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Non-Newtonyen) plastik akış davranışı göstermekte ve genelleştirilmiş Bingham plastik modeline uymaktadır. % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonu için gerekli olan akma gerilimi yaklaşık 39 Pa'dır.

- Sepiyolit süspansiyonları, ayrıca, zamana bağlı bir akış türü olan tiksotropi özelliğine de sahiptir.
- Süspansiyondaki sepiyolit miktarının artmasıyla, tanecikler arasındaki etkileşimin artmasına bağlı olarak, zamana göre viskozitedeki değişim de (tiksotropiklik) artmaktadır.

- pH'nın sepiyolit süspansiyonunun akışkanlığı üzerinde önemli bir faktör olduğu görülmüştür. pH' nın etkisiyle değişen yüzey yüklerine bağlı olarak, özellikle pH: 9'dan sonra viskozitede keskin bir düşüş olmaktadır.

- İyonların hidratasyon özelliklerinin, bentonitik killerin süspansiyonlarının aksine, sepiyolit süspansiyonlarının akışkanlığı ile tamamen ilişkili olmadığı saptanmıştır. Fakat, bu iyonların sepiyolitin yüzey yük değerlerini değiştirebilmesinin yanı sıra, suyun bulk özelliklerinin de elde edilen viskozite değişimlerinde etkin olduğu tesbit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Barnes, H.A., Hutten, J.F., Walters, K., 1989. An Introduction to Rheology, Rheology Series-3, Elsevier Science, Amsterdam.

Conway, B.E., 1981. Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics, Elsevier Science, Amsterdam.

Çınar, M., 1998. Anyonik Reaktiflerin Sepiyolit Tarafından Adsorplanma Mekanizması, İTÜ FBE Yüksek Lisans Tezi.

De Kretser, R.G., Scales, P.J., Boger, D.V., 1998. "Surface Chemistry-Rheology Inter-relationship in Clay Suspensions", Colloids and Surfaces, 137, 307-318.

Güngör, N., 1995. "Effects of Electrolytes and Polymers on the Rheological Properties of Bentonite Clays", Powder Handling and Processing, Vol. 7, No. 4, 317-320.

Güngör, N. ve Dilmaç, Ş. 1995, "Influence of Electrolyte on Thixotropic Properties of Bentonite-Water Systems", The 4th European Conference on Advanced Materials and Processes, Venice, Italy, 483-486.

Hançer, M., Çelik, M.S. and Miller, J.D., 2001. "The Significance of Interfacial Water Structure in Soluble Salt Flotation Systems", J. Colloid and Interface Sci., 235, 150-161.

Kara, M., Yüzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S., 1998. "Sepiolite as an Adsorbent for Elimination of Mine Wastes", Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral Production, Proceedings of the 5th International Symposium (Swemp' 98), 717-721, Balkema, Rotterdam, Paşamehmetoglu, Ö and Özgenoğlu, A. (Eds.), Ankara, Türkiye.

Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1998a. "Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri ve Kullanım Alanları", Radar Grafik & Tasarım, Konya, ISBN : 975-94312-0-3, 168 s.

Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M.S., 1998b. "Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri", IV. Seramik Kongresi Bildirileri, 25-31, Eskişehir.

Santaren, J., 1993. "Sepiolite: A Mineral Thickener and Rheology Additive", Modern Paint and Coatings, 68-72.

KAHVERENGİ SEPİYOLİTİN Co^{2+}, Pb^{2+} VE Ni^{2+} İÇERİKLİ ATIK SULARDAKİ ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ

Electrocinetik Properties Of Brown Sepiolite In Waste Waters Including Co^{2+}, Pb^{2+} And Ni^{2+}

M. Kara[1], H. Yüzer[1], M.S. Çelik[2]

[1]TÜBİTAK-MAM. MKTAE, P.K. 21 41470 Gebze-Kocaeli
Mustafa.Kara@posta.mam.gov.tr , Hayrettin.Yuzer@posta.mam.gov.tr
[2]İTÜ, Maden Fakültesi, Ayazağa – İstanbul., mcelik@itu.edu.tr

ÖZET

Günümüzde farklı şekillerde çevreye yayılabilen ağır metallerin giderilmesi, tüm canlıların sağlığını korumada çok büyük önem kazanmıştır. Çalışmada, atık sulardaki kobalt, kurşun ve nikel iyonlarının kahverengi sepiyolitle adsorplanabilme mekanizmasının belirlenmesi amacıyla oluşturulan adsorpsiyon sisteminin elektrokinetik özelliklerinin incelenmesi verilmiştir.

Birinci grup deneylerde, farklı iyon konsantrasyonlarına sahip çözeltiler ile aynı miktar sepiyolit bir araya getirilerek sorpsiyon sistemi oluşturulmuştur. Bu sistemdeki iyonların konsantrasyonları azaldıkça, sepiyolitin yüzey elektrik yükü işaret değiştirmemekle birlikte daha negatif değerlere doğru düştüğü belirlenmiştir. Gözlenen bu zeta potansiyel – konsantrasyon arasındaki zayıf bağımlılık, sorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme olduğunu göstermektedir.

Söz konusu iyonların atık su çözeltilerindeki konsantrasyonu sabit tutularak yapılan ikinci grup deneylerde ise, pH değerinin arttırılmasıyla zeta potansiyel değerinin belirgin bir yük değişimine yol açmadığı ve sorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar kelimeler: İyon değiştirme; kobalt; kurşun; nikel; sepiyolit; zeta potansiyel

ABSTRACT

Toxic heavy metal ions disposed into the environment in different forms pollute water and soil which in turn threaten the health of all livings. In this study, electrokinetics behavior of sepiolite from aqueous solution in the presence of Co, Pb and Ni have been determined with the aim of explaining the adsorption mechanism of sepiolite. Towards this aim, two series of zeta potential measurements have been carried out. In the first group of experiments, constant solids concentration and natural pH of about 8.5 have been taken with varying metal ion concentration. As the concentration of metal ion is increased, sepiolite is found to acquire more positive values with no change in its sign. This weak dependence between concentration and zeta potentials reveal that the adsorption mechanism is possibly ion exchange. In the second group of experiments at constant ion concentration and varying pH, no change in the zeta potential values were observed. This indeed verifies that ion exchange is the dominant mechanism of metal ion adsorption.

GİRİŞ

Teknolojik gelişmelere paralel olarak artan doğa ve çevreyi koruma bilinci, içme ve atık sulara karışabilen ağır metallerin giderilmesinde çok büyük etken olmaktadır. Söz konusu ağır metallerin giderilmesinde çeşitli yöntemler geliştirilmiş olmasına rağmen, uygulamada (Green-Pedersen vd., 1997; Auboiroux vd., 1996; Blanchard vd., 1984; Gannon vd., 1992) her birinin avantajları yanı sıra bazı kısıtlamaları da vardır. Ağır metallerin arıtılmasında, sepiyolit mineralinin kullanılması ile ilgili yapılmış olan araştırmalarda (Sanchez vd.,1999; Aroğuz vd., 1992; Helios-Rybicka, 1995) bu metallerin sepiyolitle gerçekleştirilen adsorpsiyon sistemindeki elektrokinetik davranışların incelenmesine rastlanmamıştır.

Bu çalışmada atık sulardaki Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonların kahverengi sepiyolit yüzeyinde oluşturduğu "elektriksel çift tabaka"nın davranışı ve katının elektrokinetik özellikleri belirlenmektedir. Bilindiği gibi, katı-sıvı sisteminde pH değişimi ile bu özellikler değişebilmekte ve her sistem için belirli bir pH değerinde yükler nötr hale getirilebilmektedir. Bu nedenle, katı yüzeyine ait potansiyelin büyüklüğü ve işareti sıvı sistemin içeriğine ve özelliklerine bağlıdır.

YÖNTEM

Çalışmada kahverengi sepiyolit minerali ile Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları içeren çözeltiler kullanılmıştır. Tane boyutu 2 μm olarak belirlenen kahverengi sepiyolit minerali, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi Tatarlar mevkiinde üretim yapan MAYAŞ Madencilik Yatırımları San. ve Tic. A.Ş. tarafından temin edilmiştir. XRD (X-ray difraction) cihazı ile yapılmış mineralojik analiz sonucunda, bu mineralin içinde sepiyolit [$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O$] ile birlikte bir miktar dolomit ($CaMgCO_3$) ve kalsit ($CaCO_3$) belirlenmiştir. Yaş kimyasal analiz sonucunda belirlenen kalsit ve dolomit miktarları ise, sırasıyla % 4.8 ve % 9.3 olarak bulunmuştur. Sepiyolitin civa porozimetresiyle tayin edilen ortalama porozite yüzdesi 70, ortalama gözenek çapı 37 Å olarak bulunmuştur. Yoğunluğu 2.15 gr/cm^3 olarak belirlenen sepiyolitin BET tekniğiyle ölçülen yüzey alanı ise, 68 m^2/g dır. Elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi için yapılan zeta potansiyel ölçümleri, mikroişlem donanımlı (mikroelektroforesis tekniği ile çalışan) Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerlerini otomatik olarak aşağıdaki formüle göre hesaplayabilmektedir.

$$\xi = \frac{U \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon}$$

Burada,

ξ : Zeta potansiyeli (mV)
U : Elektrokinetik mobilite ($\mu.s^{-1}$ / volt.cm^{-1})
η : Viskozite (poise)
ε : Dielektrik sabiti

dir.

Zeta potansiyel ölçümleri için % 5 katı konsantrasyonunda hazırlanan çözelti 10 dakika kıvamlandırıldıktan sonra, pH deneyleri için hazır hale getirilir. Bu süre içinde 1 N HCl veya 1 N NaOH ilave edilerek pH ayarı yapılır. Kıvamlandırma sonunda alınan süspansiyon siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek katı/sıvı ayırımı yapılır ve berrak çözelti zetametre hücresine boşaltılır. Süzülen katıdan, çok az bir miktar hücreye ilave edilip ölçüm yapılır. Deneylerin 22±2°C sıcaklıkta gerçekleştirilmesine özen gösterilmiştir. Berrak kısımdan alınan numunelerle 7-10 adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması cihazın kullanım klavuzunda sıcaklığa bağlı olarak verilen *düzeltme faktörü* ile çarpılarak *düzeltilmiş zeta potansiyel değerleri* bulunmuştur.

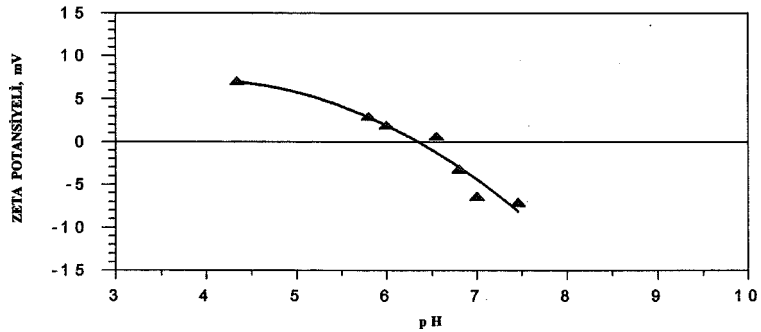
Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sepiyolitin elektrokinetik özelliklerine olan etkisinin belirlenmesi için yapılması gerekli adsorpsiyon deneyleri için özellikle değişik molaritelerde Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyon çözeltileri hazırlanmış ve ağzı kapalı balon jojede muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, ağzı kapalı 60 ml'lik santrifüj cihazının orijinal şişesi kullanılmıştır. % 5 katı konsantrasyonuna göre hazırlanmış sepiyolit/iyon çözeltisi karışımı bu şişe içinde Incubator Shaker Series 25 cihazıyla 180 d/d'da karıştırılmıştır. Çözelti ısısının adsorpsiyona etkisini belirlemek için yapılan deneylerde ise, hava ısıtmalı Incubator Shaker Series 25 cihazı kullanılmıştır. 10 dakikalık kıvamlandırmadan sonra oluşturulan süspansiyona, sulu sepiyolit süspansiyonuna uygulanan işlemler yapılarak zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Kahverengi sepiyolitin saf su içindeki zeta potansiyelinin pH'ya göre değişimi Şekil 1'de verilmiştir. Ölçülen zeta potansiyel değerlerine göre doğal pH'da sepiyolit yüzeyinin negatif yükle kaplandığı ve bazik ortamda negatif yüklü olduğu saptanmıştır. Yüzey yüklerinin nötürlendiği sıfır yük noktası (syn) pH = 6.3 olarak belirlenmiştir. Sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde yüzey elektrik yükü pozitif, üstündeki pH değerlerinde ise negatiftir. Çözeltiye OH^- iyonları ilave edildiği zaman, OH^- iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle sepiyolitin yüzey yükü negatif, H^+ iyonları ilave edildiği zaman pozitif işaretli olmaktadır. Silikat mineralleri için potansiyeli tayin eden iyonların H^+ ve OH^- iyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle süspansiyon pH'sında olabilecek herhangi bir değişim, sadece potansiyelin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretinin de değişmesine neden olmaktadır.

Sepiyolitin zeta potansiyel konusunda literatürde çok kısıtlı veriler olmasından dolayı, bu deney ile elde edilen sonuçların mukayesesini yapmak mümkün değildir. Ancak beyaz sepiyolitle yapılan ölçümlerde syn'nin 4 ile 5 civarında (Sabah vd., 1998; Sağlam 1996) ve yine kahverengi sepiyolit ile yapılan ölçümlerde 5 civarında olduğu bilinmektedir (Kara vd., 1995)

İkinci grup deneysel çalışmada, Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonların konsantrasyonlarına bağlı olarak sepiyolitin zeta potansiyeline etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Önce değişik konsantrasyonlarda Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları hazırlanmış ve sepiyolit üzerine adsorpsiyon deneyleri yapılarak katının zeta potansiyeli tayin edilmiştir. Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ile yapılan deney sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.

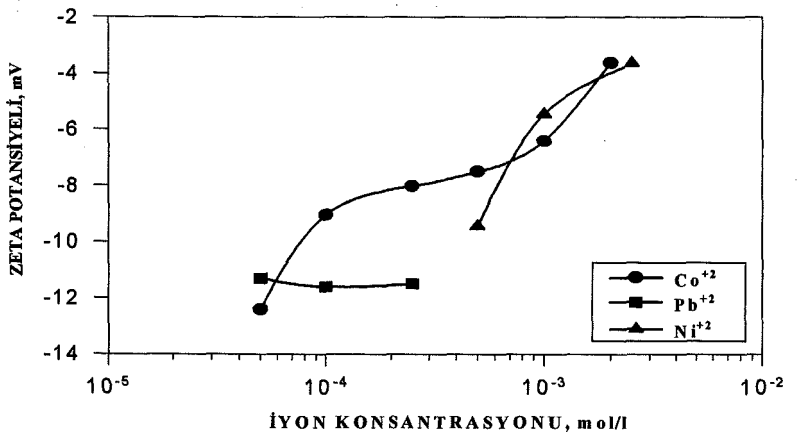


Şekil 1. Kahverengi sepiyolitin pH-zeta potansiyel değişimleri.

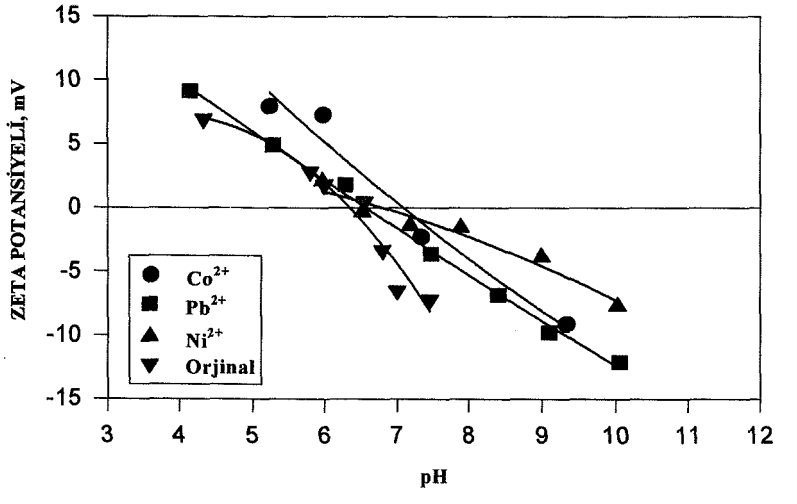
Şekil 2'de görüldüğü gibi Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları ile yapılan deney sonuçlarına göre, düşük iyon konsantrasyonlarında sepiyolitin yüzey elektrik yükünün işareti değişmemekte, daha negatif olmaktadır. İyon konsantrasyonu arttıkça, yüzey elektrik yükü mutlak değerce azalmakta ve sıfıra doğru yaklaşmaktadır. Bu durum kobalt ve nikel ile yapılan deneylerde daha belirgin olarak görülmektedir. Kurşun iyonu kullanılarak yapılan deneylerde, zeta potansiyel değerinin az değişmesinin nedeni, çözelti pH'larının (7.14-7.75) kurşun iyonunun çökme pH'sının (2.5×10^{-3} M için 5.32) üzerinde kalmasına bağlanmaktadır.

Şekil 2'de elde edilen sonuçlar, normal katılar üzerinde benzer iyonların göstermesi gereken yük değişiminden tamamen farklıdır. Çok değerlikli iyonların kuvars üzerine adsorpsiyonu konusunda yapılmış literatür verileri Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Co^{2+} gibi iyonların düşük konsantrasyonlarda bile kuvarsın yükünün işaretini negatiften pozitife değiştirdiğini göstermektedir (Ornado ve Fuerstenau, 1964; Fuerstenau ve Palmer, 1976). Sepiyolitte ise kristal örgüyü oluşturan başlıca iyon Mg^{2+} olup, atık çözeltideki Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonların sepiyolit yüzeyine yerleşebilmesi için, Mg^{2+} iyonu ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Şekil 2'deki zeta potansiyel ile konsantrasyon arasındaki zayıf bağımlılık da bunu doğrulamaktadır. Negatif yükün marjinal düşüşü ise, Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} ile birlikte çözeltiye ilave edilen Cl^- ve NO_3^- iyonları ve yine yüzeye adsorplanmayıp bulk çözeltide kalan Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonları, tek değerlikli iyonlar gibi davranarak çift tabakayı bastırmalarından kaynaklanmaktadır.

Sabit iyon konsantrasyonunda (2.5×10^{-3} M) hazırlanmış Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} çözeltileriyle yapılan adsorpsiyon deneylerinden sonra ölçülen zeta potansiyel değerine çözelti pH'larının etkisi Şekil 3'de verilmektedir. Sepiyolitin sıfır yük noktası profilleri, hem saf su içinde hem de Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının varlığında geniş bir saçılım göstererek örtüşmektedir. Zeta potansiyel - konsantrasyon profilleri ile ilgili sonuçların değerlendirilmesinde olduğu gibi burada da atık çözeltide bulunan iki değerlikli iyonlar sepiyolitin bünyesindeki Mg^{2+} iyonları ile yer değiştirmektedir. Bu da zeta potansiyel - pH profillerinin ötelenerek aynı kalmasını sağlamaktadır. Özellikle asidik pH'larda Mg^{2+} iyonlarının daha fazla yer değiştirmesine rağmen sepiyolit yüzeylerinde belirgin bir yük değişiminin olmaması yine iyon değiştirme mekanizmasının burada da geçerli olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2. Kobalt, kurşun ve nikel içeren çözeltilerde konsantrasyon - zeta potansiyel ilişkisi.



Şekil 3. pH'ya bağlı olarak yapılan Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının zeta potansiyel deney sonuçları.

SONUÇLAR

İçme ve atık sulara karışabilen Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sepiyolitle adsorplanabilme mekanizmasının belirlenmesi amaçlanan bu çalışmada, su/atık su - sepiyolit sisteminin elektrokinetik özellikleri incelenmiştir.

Atık sulardaki Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının konsantrasyonları arttıkça, sepiyolitin elektrik yükü mutlak değer olarak azalmakta ve sıfıra doğru yaklaşmaktadır. Söz konusu iyonların konsantrasyonları azaldıkça, sepiyolitin yüzey elektrik yükünün daha negatif değere doğru düştüğü belirlenmiştir. Zayıf ve yük işaretini değiştirmeyen bu bağımlılık, sorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme olduğunu göstermektedir.

Sorpsiyon çözeltilerine ait pH değerlerinin artmasına bağlı olarak ölçülen zeta potansiyel değerleri, ağır metal iyonları içermeyen su - sepiyolit sisteminin zeta potansiyel değerine oranla artış göstermesine karşın, bağlantı profillerinin Co^{2+}, Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sepiyolit yüzeyinde belirgin bir yük değişiminin yapılamadığını göstermektedir. Bu durum ise, araştırılan sistemdeki sorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme olduğunu kanıtlamaktadır.

KAYNAKLAR

Aroğuz, A.Z., Arınel, N., 1992. Pb (II) ve Hg (II)'nin sepiyolit üzerinde adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden tutulması, Kimya 92, VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Cilt 3, 7-11, Eylül, 207-211.

Auboiroux, M., Baillif, P., Touray, J.C., Bergaya, F., 1996. Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary Results, Applied Clay Science, 11, 117-126.

Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolite, Water Research, 18, No. 12, 1501-1507.

Fuerstenau, M. C., Palmer, B. R., 1976. Anionic flotation of oxides and silicates flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, 148-196, AIEM, New York, Editor: M.C. Fuerstenau.

Gannon C., Arnac, M, Brindle, JR., 1992. Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals, Water Research, 26, No. 8, 1067-1072.

Green-Pedersen, H., Jensen, B. T., Pind, N., 1997. Nickel adsorption on MnO_2, $Fe(OH)_3$, montmorillonite, humic acid and calcite: A comparative study, Environmental Technology, 18, 807-815.

Helios - Rybicka, E., 1995. Sorption of Ni, Zn and Cd on sepiolite, Clay Minerals, 20, 525-527.

Kara, M, Günay, E., Sevinçtav - Tarar, S., 1995. İleri Seramikler Projesi, Sepiyolitlerin Değerlendirilmesi Alt Projesi Teknik Raporu, Derleyen V. Günay, TÜBİTAK-MAM, Malzeme Araştırma Bölümü, Ocak-Haziran.

Ornado, G.Y., Fuerstenau, D.W., 1964. Amine flotation of quartz in the presence of inorganic electrolytes, Proceedings of 7th international mineral processing Congress, Vol.1, 301-306, Gordon & Breach, New York.

Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M. S., 1998. Türk sepiyolitlerinin elektrokinetik özellikleri, IV. Seramik Kongresi, Editörler: S. Duran, F. Kara, E.Pütün, Eskişehir, 25-31.

Sağlam, H., 1996. Konya Helvacıbaba manyezit cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sanchez, A. G., Ayuso, E. A., DeBlas,O. J., 1999. Sorption of heavy metals from industrial wastewater by low-cost mineral silicates, Clay Mineral, 34, 3, 469-477.

ATIK SULARDAKİ Co^{2+} İYONLARININ GİDERİLMESİNDE AKTİVE EDİLMİŞ KAHVERENGİ SEPİYOLİTİN ETKİSİ

The Effect Of Activated Sepiolite Onto Removing Of Co^{2+} Ions From Waste Waters

H. Yüzer[1], M. Kara[1] M.S. Çelik[2]

[1]TÜBİTAK-MAM. MKTAE, P.K. 21 41470 Gebze-Kocaeli
Hayrettin.Yuzer@posta.mam.gov.tr, Mustafa.Kara@posta.mam.gov.tr
[2]İTÜ, Maden Fakültesi, Ayazağa – İstanbul., mcelik@itu.edu.tr

ÖZET

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği kapsamında belirlenmiş olan atık suların alıcı ortama deşarjındaki ağır metallerin sınır değerleri çok düşüktür. Bu değerlerin sağlanabilmesi için ters osmos, elektro-osmos, adsorpsiyon ve iyon değiştirme gibi ileri arıtma yöntemlerinin uygulama alanları bulmalarına rağmen, daha ekonomik yöntemler bulma arayışları halen devam etmektedir.

Bu çalışmada yapılan deneylerin birinci kısmında, Eskişehir yöresine ait kahverengi sepiyolitin asitlerle aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Asitle çözünme şartlarına ve reaksiyon sonrasında oluşan silanol gruplarının yoğunlaşmasına bağlı olarak, sepiyolitin mikrogözeneklik ve özgül yüzey alanı gibi yapısal parametrelerinde çok farklı sonuçlar elde edilebileceği belirlenmiştir. Asit aktivasyonundan sonra yapılan ısı aktivasyonlarında ise, yüzey alanlarındaki artışın 150-200°C'ta kadar devam ettiği gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, değişik konsantrasyonlardaki Co^{2+} iyonu içeren atık sular kullanılarak sepiyolitli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Aynı tane boyutuna sahip olan aktive edilmiş ile aktive edilmemiş sepiyolit arasındaki 2.5 kat yüzey alanı fazlalığı, kobalt iyonu adsorpsiyonunun artmasına sebep olacağı beklenirken, adsorpsiyonda kayda değer bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum ancak iyon değiştirme özelliği olan katı malzemeler için belirgin bir özellik olup, sepiyolitteki oktahedral tabakanın çökmesine ve iyon değiştirilebilen katyonların asit ile yapılan aktivasyon işleminde azalmasına bağlanabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: adsorpsiyon; aktivasyon; atık su; iyon değiştirme; kobalt; sepiyolit

ABSTRACT

The threshold values of toxic metal ions in receiving waste waters, as imposed by the water pollution control regulations, are rather low. In order to provide these values various treatment methods including reverse osmosis, electro-osmosis, adsorption and ion exchange have found applications, though cheaper alternatives are still sought. In the first part of this study, brown sepiolite from Sivrihisar-Eskişehir has been subjected to acid activation. The results show that adsorption is determined depending on the degree of modification of silanol groups and the consequent changes in microposrosity and specific surface area. Acid activation followed by heat activation further increases the surface areas at temperatures of 150-200 °C. In the second part of this study, the activated sepiolite has been subjected to a systematic adsorption testing. Despite 2.5 fold of difference between untreated and treated sepiolite, the adsorption of cobalt decreases significantly. This reduction in adsorption is attributed to the collapse of octahedral sheet upon acid and heat treatments which destroy the exchangeable magnesium ions and those of zeolitic water molecules which are the main actors in the ion exchange process.

GİRİŞ

Atık su bünyesinde kirliliğe neden olan ağır metallerin, kimyasal yollarla zor çözünür bileşiklere dönüştürülmesi, yönetmeliklerle belirlenen deşarj sınır değerlerinin sağlanması için yeterli olmamaktadır (Johnway, 1981; Resmi Gazete, 1991). Bu değerlere ulaşabilmek için atık su arıtmadaki geleneksel arıtma yöntemlerinin uygulanmasından sonra bazı özel yöntemlerin de uygulanması gerekmektedir (Netzer, 1984; Huang vd., 1994). Söz konusu yöntemler arasında kullanım alanı bulan adsorpsiyon işleminde ise, ucuz tutucuların araştırılması halen devam etmektedir. Bu amaçla birçok araştırmacılar tarafından montmorillonit, illit, kaolin ve fiberli yapıya sahip killer kullanılarak atık çözeltilerdeki ağır metallerin tutulması çalışılmıştır (Green-Pedersen vd., 1997; Bangash vd., 1992).

Asit ve/veya ısıl işlemler ile aktive edilmiş Eskişehir kahverengi sepiyoliti kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, atık sulardaki Co^{2+} iyonunun, asit ve ısının etkisiyle modifiye edilmiş sepiyolitteki tutulabilme özelliği incelenmiştir. Sıcaklık ve asit konsantrasyonuna bağlı olarak gerçekleştirilen asit aktivasyonu ile sepiyolitin yüzey alanında artış amaçlanmış olup, bu artışın Co^{2+} iyonunun tutulmasındaki etkisi araştırılmıştır. Kalsit ve dolomit gibi mineral içeren sorbentlerin asit aktivasyonlarında genel olarak sorbentin mezogözeneklerinde artış beklenmektedir. Asit aktivasyonlarından sonra yapılan ısıl işlemli aktivasyonlarda ise, mikrogözeneklerin açılarak sorbentin toplam özgül yüzey alanında artış sağlanmaktadır. Bu artışın sorbentin iyon tutma kapasitesine olumlu etki yapmayışının belirlenmesi ise, sorpsiyon sisteminde gerçekleştirilen sorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme olabileceğini göstermektedir.

YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda tane boyutu 2 μm olan kahverengi sepiyolit minerali ile Co^{2+} iyonu içeren atık çözeltiler kullanılmıştır. Mayaş Madencilik Yatırımları San. ve Tic. A.Ş.'nin Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi Tatarlar mevkiindeki ocağından temin edilen sepiyolit minerali [$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O$], % 9.3 kalsit ($CaCO_3$) ve % 4.8 dolomit ($CaMgCO_3$) içermektedir. Bu sepiyolitin ortalama gözeneklilik yüzdesi 70 olup, ortalama gözenek çapı 37 Å'dur. Yoğunluğu 2.15 g/cm^3 olan sepiyolitin, BET tekniğiyle ölçülen yüzey alanı ise 68 m^2/g'dır.

Asit aktivasyonunda farklı derişiklikteki hidroklorik (HCl), sülfürik (H_2SO_4) ve nitrik (HNO_3) asit çözeltilerinden faydalanılmıştır. İlk önce sepiyolitin su emme kapasitesinin belirlenmesi amacıyla birkaç deney yapılmış ve sepiyolit ve suyun rahat karıştırılabileceği katı/sıvı oranı tespit edilmiştir. Bu deney sonucunda katı/sıvı oranının 1/6 (ağırlıkça) olmasına karar verilmiştir. Daha sonra değişik molaritedeki asit ile sepiyolit numuneleri, katı/sıvı oranı 1/6 olacak şekilde, 250 ml'lik balon jojede 1 saat süre ile karıştırılarak aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktivasyon işleminden sonra sepiyolit, çözelti içinde asit anyonu kalmayana kadar yıkanmıştır. Etüvde kurutulan bu numuneler oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır.

İkinci grup deneylerde ise, tüm parametreler aynı kalmış, sadece asitle karıştırma esnasındaki sıcaklık, 80±5°C'ye çıkartılmıştır.

Üçüncü grup deneylerde, çeşitli asitlerle aktive edilmiş olan sepiyolit numuneleri, değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş ve daha sonra yüzey alanı ölçülerek, asit + ısıl işlem aktivasyonlarının sepiyolitin yüzey alanına etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Isıl işlemli aktivasyon için sıcaklık kontrollü fırınlar kullanılmıştır. Numuneler kademeli olarak ısıl işlem sıcaklığına çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletilerek ısıl işlemli aktivasyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra numuneler, sabit bir soğutma hızı ile soğutulmuş ve yüzey alan ölçümleri için hazırlanan kaplarda saklanmıştır.

Dördüncü grup deneylerde hiçbir işlem görmemiş sepiyolit numunesi kullanılmış ve sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda 3 saat süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yalnız ısıl işlemle aktive edilmiş bu numunelerin de yüzey alanları ölçülerek ısıl işlem sıcaklığının sepiyolit yüzey alanına olan bağlılığı belirlenmiştir.

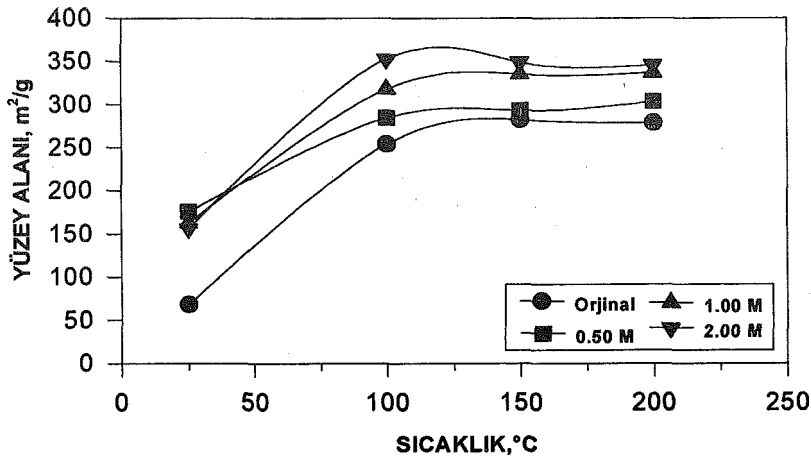
Son grup deneylerde ise, aktive edilmemiş toz, aktive edilmemiş granül ve aktive edilmiş toz sepiyolit kullanılarak atık sulardaki Co^{2+} iyonunun adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde ağzı kapalı 60 ml'lik santrifüj cihazının orijinal şişesi kullanılmıştır. % 5 katı konsantrasyonuna göre hazırlanmış sepiyolit/atık çözeltisi karışımı bu şişe içinde, Incubator Shaker Series 25 cihazıyla 180 d/d da karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, belirlenen süre (5 dak.) ve devirde (4000 d/d) Sigma Laborzentrifugen 2-15 santrifüj cihazı ile santrifüj edilmiş ve katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Dekante edilen berrak sıvı, cam tüplerde muhafaza edilerek gerekli analizler için kullanılmıştır. Berrak sıvının pH'sı ölçüldükten sonra, bir miktar alikot alınarak adsorbatın denge konsantrasyonları tespit edilmiştir.

Sepiyolitin yüzey alan ölçümleri, Micromeritics-Flowsorb II-2300 cihazında BET tekniği ile 77 K'de azot adsorpsiyon prensibine göre yapılmıştır.

Adsorpsiyon deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan ilk ve son adsorbatın konsantrasyon değerlerinin bulunması için ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, Thermo Jarellash Atomscan 25) cihazından yararlanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Kahverengi sepiyolitin oda sıcaklığındaki nitrik asitli (HNO_3) aktivasyonu ile daha sonraki ısıl işlem aktivasyon sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, oda sıcaklığında yapılan asit aktivasyonu ardından gerçekleştirilen ısıl işlem sıcaklığının 150°C'ye kadar artması, sepiyolitin yüzey alanını da artırmaktadır. Aktivasyon işlemindeki asit konsantrasyonunun artışı ise, aktifleştirilen sepiyolitin yüzey alanında belirgin bir artış meydana getirmektedir. Sonuç olarak hem tek başına ısıl işlem, hem de asit aktivasyonu ve ardından ısıl işlem, yaklaşık 150°C sıcaklıkta maksimum yüzey alanı sergilemektedir.



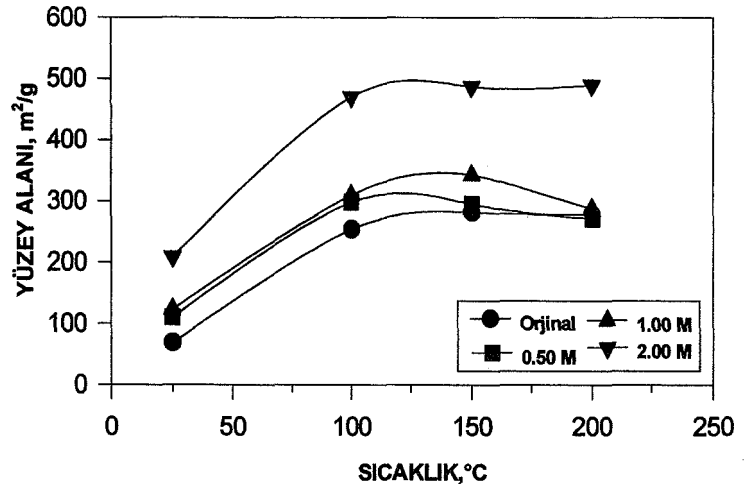
Şekil 1. Asit ve asit+ısıl işlem aktivasyon deneyi sonucunda elde edilen sepiyolitin yüzey alanı değişimi (Asit:HNO_3, asit aktivasyon sıcaklığı: 25±3 °C).

HNO_3 ile 80±5°C olarak gerçekleştirilen aktivasyon sıcaklığına ait yüzey alanı sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Bu sonuçlarla Şekil 1'deki sonuçlar karşılaştırıldığında, her iki gruptaki ısıl aktivasyon sıcaklığının 100°C'a kadar çıkartılması sepiyolitin yüzey alanında fazla bir değişiklik göstermemektedir. Asitle yapılan aktivasyon sıcaklığının artmasıyla, asit konsantrasyonunun 2 mol/l'lik değerine kadar yüzey alanında pek fazla bir değişiklik oluşmamış, ancak 2 mol/l'lik asit konsantrasyonundaki deneyde yüzey alanında ani bir artış belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyondaki bu artışa sepiyolitin çok hızlı bir şekilde dağılarak mikrogözenekli hale geçmesi gösterilebilmektedir. Yapıdaki mikrogözenekliliğin artışı, asit aktivasyonundan sonra yapılan ısıl işlemlerdeki sıcaklığın artmasıyla da devam etmekte olup, 500 m^2/g seviyelerine kadar çıkmasına neden olmaktadır.

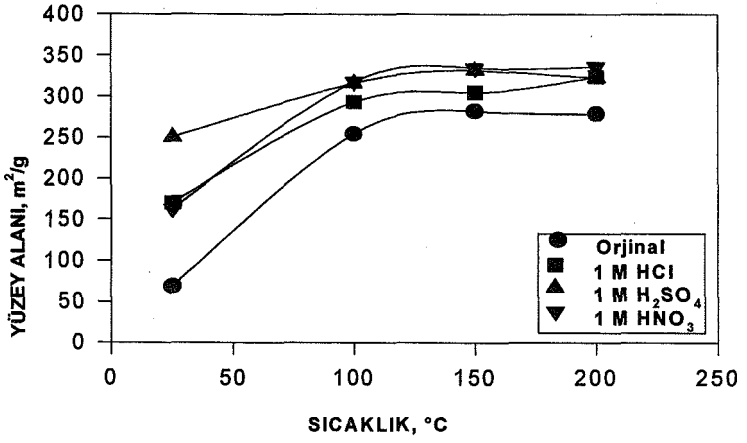
Asitle aktivasyon deneylerinde, HCl ve H_2SO_4 asitleri de kullanılmıştır. Bu deneyler oda sıcaklığında yapılmış, daha sonra kurutulan numunelere 100, 150 ve 200°C'de ısıl işlem aktivasyonu uygulanmıştır. Her üç asitle aynı şartlarda yapılan aktivasyon deneyleri Şekil 3'de verilmiş olup, elde edilen yüzey alanlarına göre, asitle aktivasyonlarda H_2SO_4'in en yüksek yüzey alanı sağladığı belirlenmiştir. Daha sonraki sıralamada az bir farkla HCl ve HNO_3 gelmektedir. Ancak asit aktivasyon sonucunda elde edilen numunelerin ısıl işlemle yapılan aktivasyonuna göre, HNO_3'in en yüksek yüzey alanı verdiği tesbit edilmiştir. Daha sonra sırasıyla H_2SO_4 ve HCl gelmektedir.

Sepiyolitin asit ile aktivasyonunda oktehedral tabakadaki magnezyumun bir kısmı, aktivasyon çözeltisindeki H^+ iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda, magnezyum ve buna bağlı olan su molekülleri ile hidroksil grupları yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

$$\text{Sepiyolit} \xrightarrow{16\ H^+} \text{Sepiyolit} + 8\ Mg^{2+} + 4\ H_2O$$



Şekil 2. Asit ve asit+ısıl işlem aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi (Asit: HNO_3, asit aktivasyon sıcaklığı: 80±5 °C).

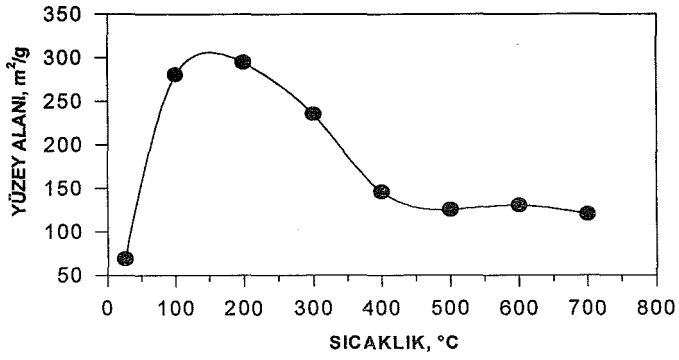


Şekil 3. 1 M asitlerle yapılan aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi.

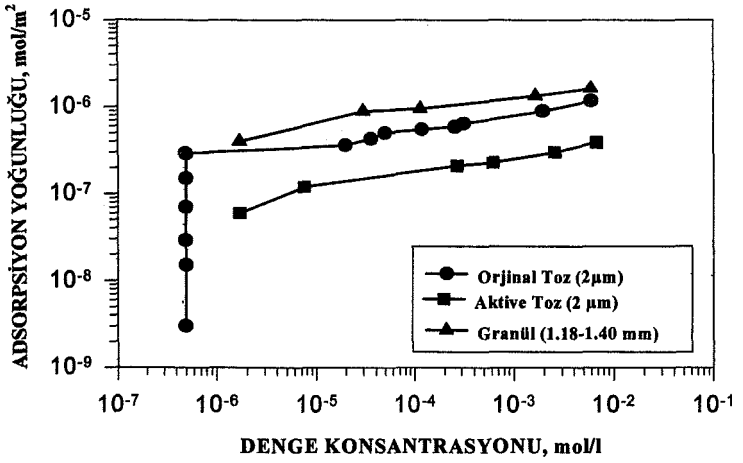
Oktehedral yüzeylerin değişmesi, bünyede bol miktarda silanol grupları (Si - OH) bulunduran aktif adsorban bölgelerin oluştuğunu göstermektedir. Bu yüzeylerde yer alan silanol grupları, daha sonra yoğunlaşma reaksiyonuna uğrayarak muhtemelen Siloksan'a (Si-O-Si) dönüşebilmektedir.

Ham sepiyolite tek başına ısıl işlem uygulanarak yapılan aktivasyon deneylerin sonuçları Şekil 4'de verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla yüzey alanı da artmaktadır. Bunun sebebi ise, sepiyolitin yapısında bulunan makrogözenekliliğin mikrogözenekliliğe dönüşmesine bağlanmaktadır. 200°C sıcaklıktan sonra, zeolitik ve kristal suyu kaybına bağlı olarak mikrogözeneklerin sayısındaki azalma, sepiyolitin özgül yüzey alanını tekrar düşürmektedir. Sepiyolitin yüzey alanını ısıl işlemle yükseltmek için en uygun sıcaklık 150 - 200°C olarak belirlenmiştir. Yapılan ısıl işlem aktivasyonunda sepiyolitin yapısındaki değişik kimyasal konumlarda bulunan dört çeşit suyun sepiyoliti terketmesi sağlanmaktadır. Kanal boşluklarında bulunan zeolitik suyun yapıyı terk ederek kanalları boşaltması oda sıcaklığında başlamaktadır. Sıcaklık artışına paralel olarak 100°C'ye kadar kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu da yapıyı terketmektedir. Her iki olay da gözenek hacminin azalmasına sebep olmaktadır. Ancak bu azalma çok fazla değildir. Sıcaklık artışıyla belirgin hale gelen kristal yapı çökmesi, 400°C'den sonraki sıcaklıklarda yüzey alanının sabit kalmasına neden olmaktadır.

Sepiyolitin asitlerle gerçekleştirilen aktivasyonunda özgül yüzey alanındaki en fazla artış 1 molarlık nitrik asit aktivasyonunda elde edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan bu aktivasyonun ürünü ile aktive edilmemiş toz ve aktive edilmiş granül sepiyolit örnekleri kullanılarak atık sulardaki kobalt iyonunun adsorplama deneylerinin adsorpsiyon izotermleri Şekil 5'de verilmiştir. Burada yüzey alanı artmış sepiyolitin daha fazla kobalt iyonu adsorbe etmesi beklenirken, Şekil 5'de de görüldüğü gibi, aktive sepiyolitin kobalt iyonunu daha az tuttuğu gözlenmiştir. Aynı tane boyutuna sahip olan aktive edilmiş ile aktive edilmemiş sepiyolit arasındaki 2.5 kat yüzey alanı fazlalığının (163/68.3), adsorpsiyonun artacağına sebep olacağı düşünülürken, adsopsiyonda belirgin bir şekilde düşüş gözlenmiştir. Yüzey alanı en düşük (50 m^2/g) olan aktive edilmemiş granül sepiyolit ile Co^{2+} iyonunun tutulmasında, kobalt adsorpsiyon yoğunluğu en yüksek olmuştur.



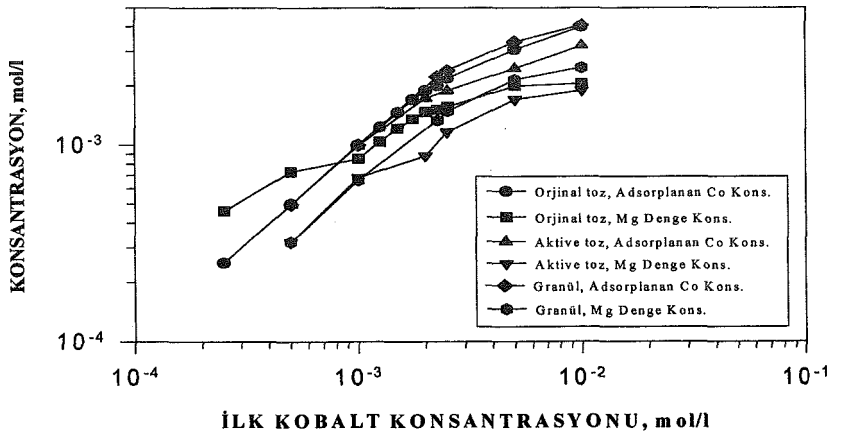
Şekil 4. Ham Sepiyolitin ısıl işlem sıcaklığı/yüzey alanı ilişkisi.



Şekil 5. Aktive, granül ve orjinal sepiyolit/kobalt adsorpsiyon izotermi (Deney Süresi: 2 saat, Deney Sıcaklığı: 20 °C, Katı/sıvı Oranı: 0.05).

Sepiyolit mineralinin H^+ iyonu hücumuna dayanıksız olduğundan dolayı asit aktivasyonu sonucunda, yapının kısmen tahrip olduğu literatürde belirtilmiştir (Inukai vd., 1994). Ayrıca asit aktivasyonu esnasında, karbonatların parçalanıp yeni gözenek ve yüzeyler oluşturmalarından dolayı, sepiyolitin yüzey alanı daha da artmaktadır (163 m^2/g). Yüzey alanının artmasıyla düşen iyon tutabilme durumu, iyon değiştirme özelliği olan malzemeler için belirgin olup, sepiyolitteki oktehedral tabakanın çökmesine ve iyon değiştirilebilen katyonların aktivasyon işleminde azalmasına bağlanabilmektedir. Asit ile aktivasyon, sepiyolitin yapısında bulunan makrogözenekliği mikrogözenekliğe dönüştürmektedir. Dolayısıyla asit ile aktive edilmiş sepiyolit ile yapılan deneylerde mikrogözeneklerin makrogözeneklere göre daha fazla olması iyon değiştirmeyi zorlaştırmakta ve düşürmektedir. Asit ile aktive edilmiş sepiyolit ile yapılan deneylerde kobalt adsorpsiyon yoğunluğunun düşük çıkmasının sebebi, aktivasyon deneylerinin yorumunda da belirtildiği gibi, muhtemelen tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Siloksan (Si-O-Si) bağlarının kırılması sonucu oluşan ve lif ekseni boyunca uzanan Silanol (Si-OH) gruplarının daha fazla olması ve Mg^{2+} iyonlarının tamamen yapıdan uzaklaştırılmasına bağlanabilmektedir.

Adsorpsiyon deneylerinde çözeltideki Mg^{2+} iyonlarının hareketi incelenmiş olup, sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, adsorpsiyon esnasında çözelti içindeki Co^{2+} ve Mg^{2+} iyonun konsantrasyonundaki davranışları orantılı olduğu belirlenmiştir. Bu ilişkinin orantılı olması, magnezyum iyonunun kobalt iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir.



Şekil 6. Asit ile aktive edilmiş toz sepiyolit ile aktive edilmemiş toz ve aktive edilmemiş granül sepiyolit kullanılarak yapılan deney çözeltilerindeki kobalt-magnezyum ilişkisi.

SONUÇLAR

Atık sulardaki Co^{2+} iyonunun Eskişehir kahverengi sepiyoliti kullanılarak tutulması amaçlanan bu çalışmada, sepiyolite asit ve/veya ısıl işlemler uygulanarak özgül yüzey alanının arttırılması sağlanmış ve bunların Co^{2+} iyonu adsorpsiyonuna yaptığı etki incelenmiştir.

Aktivasyon deneylerinde üç farklı asit (HCl, HNO_3 ve H_2SO_4) kullanılmış ve en yüksek yüzey alanı nitrik asitle elde edilmiştir. Asitli aktivasyonlarda sepiyolitin oktahedral tabakalarındaki magnezyumun bir kısmı ve buna bağlı su molekülleri ile hidroksil grupları yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca yapıda yer alan Silanol (Si-OH) grupları muhtemelen Siloksan (Si-O-Si) gruplarına dönüşmektedir. Yapının bozundurulmasına kadar da gidebilen asit aktivasyonunun dikkatli yapılması gerekmektedir.

Asit aktivasyonundan sonra yapılan ısıl işlemli aktivasyonda da yüzey alanında artış gözlenmiş olup, sepiyolit yapısında asitli aktivasyonda oluşturulan makrogözenekliliğin mikrogözenekliliğe dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Ham sepiyolitin yüzey alanını ısıl işlemle artırmak için en uygun sıcaklık ise, 150-200°C olarak belirlenmiştir.

Aktive edilmiş (163 m^2/g), ham toz (68,3 m^2/g) ve ham granül (50 m^2/g) sepiyolit kullanılarak atık sulardaki Co^{2+} iyonunun adsorpsiyonunda, en yüksek adsorpsiyon yoğunluğunu en düşük yüzey alanına sahip sepiyolitin göstermesi ise, adsorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme olduğunu kanıtlamaktadır. Adsorpsiyon deneylerinde

çözeltideki Co^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının orantılı olarak hareket etmesi de, magnezyum iyonunun kobalt iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

Bangash, M.A., Hanif, J., Khan, M.A., 1992. Sorption behavior of cobalt on illitic soil, Waste Management, 12, 29-38.

Green-Pedersen, H., Jensen, B. T., Pind, N., 1997. Nickel adsorption on MnO_2, $Fe(OH)_3$, montmorillonite, humic acid and calcite: A comparative study, Environmental Technology, 18, 807-815.

Huang, C. P., Blankenship, D. W., 1994. The removal of mercury (II) from diluted aqueous solution by activated carbon, Water Research, 18, No. 1, 37-46.

Inukai, K., Miyawaki, S., Tomura, S., Shimosaka, K., İrkeç, T., 1994. Purification of Turkish sepiolite through hyrocloric acid treatment, Applied Clay Science, 9, 11-29.

Johnway, B.E., 1981. Ionic hydration in chemistry and biophysics, Elselvier.

Netzer, A., Hughes, D. E., 1984. Adsorption of cupper, lead and cobalt by activated carbon, Water research, 18, No. 8, 927-933.

Resmi Gazete, 1991. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Teknik Usüller Tebliği, Resmi Gazete, Sayı: 20748, sayfa 20-29, Ocak.

SULARDAKİ KADMİYUM KİRLİLİĞİNİN DOLGULU KOLONLARDA SEPİOLİT VE DİATOMİT ÜZERİNE ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ

The Removal of Cadmium Pollution From Waters In Packed Columns on Sepiolite and Diatomite By Adsorption

Hasan KOÇYİĞİT[1], Atilla MURATHAN[2], Ahmet BİÇER[2]

[1]Niğde Ü. Aksaray Müh. Fak. Çevre Müh. Bölümü, Aksaray
[2]Gazi Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl. Maltepe – Ankara

ÖZET

Endüstriyel faaliyetler neticesinde, yüzey sularının ağır metal kirliliği artmıştır. Özellikle biyolojik arıtım sürecinde ağır metaller, mikroorganizmalara öldürücü etki göstermektedir. Ayrıca gerek tarım amacıyla kullanılan sularla sulanan bitkilerde, gerekse sucul canlılarda biriken ağır metaller, onları kullanan insanlarda da birikime sebep olmaktadır. Bu sebeple gerek biyolojik arıtma yapılacak atık su gerekse alıcı ortama bırakılacak atık suların ağır metallerden arındırılması önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada sulardaki kadmiyum kirliliğinin dolgulu kolonlarda adsorpsiyon yoluyla giderilmesi araştırıldı. Adsorbent olarak; diatomit, sepiyolit ve kullanıldı Yapılan çalışma sonucunda bej sepiolitin 5,42 mg kadmiyum/g adsorbent, diatomitin ise 4,99 mg kadmiyum/g adsorbent adsorplama kapasitelerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler Adsorpsiyon, diatomit, dolgulu kolonlar, kadmiyum, sepiolit, su kirliliği

ABSTRACT

By the development of industrial activities, there has been an increase of heavy metal pollution in surface waters. During biological purification processes, the heavy metals- have high toxic effects especially on the microorganisms. Apparently, the heavy metals accumulating within the plants watered using agriculture waters, and within the aquatic living things cause an accumulation in human beings. Because of this reason, the treatment of heavy metals from wastewaters that will be used in biological treatment as well as the purifications of releasing water to the environment gains importance.

In this study, the removal of cadmium pollution using packed adsorption columns has been investigated. Diatomite and beige sepiolite have been used as adsorbents. As the result of the study, adsorption capasities, of beige sepiolite and diatomite were determined as 5,42 mg cadmium/g adsorbent, 4,99 mg cadmium /g adsorbent respectively.

Key Words: Adsorption, cadmium, diatomite, packed columns, sepiolite, water pollution

GİRİŞ

Sanayinin gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Suyun yaşam için vazgeçilmez oluşu, hayatın her alanında ve sürekli olarak kullanılıyor olması, su kaynaklarının korunmasının, içme ve kullanma için gerekli su kalitesinin önemini ortaya koymaktadır. Sularda bulunabilecek her türlü madde, belirli bir konsantrasyonun üzerinde sağlık için zararlıdır. Bu sebeple sularda bulunan kirleticilerin giderilmesi gereklidir.

Su arıtmada çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Geliştirilen metotlardan biri de adsorpsiyondur. Sulardan ağır metal adsorpsiyonu için aktif karbon yaygın olarak kullanılmıştır. Kadmiyum adsorpsiyonu için birçok mineral adsorban olarak kullanılmıştır.

Sepiolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleriyle ilişkilidir. Sepiyolit, mekanik dayanımı ve termal duyarlılığından dolayı, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallerinin yerini almaktadır. Özgül yüzey alanı ve buna bağlı olarak adsorpsiyon özelliği adsorban olarak kullanılmasını cazip hale getirmektedir (İrkeç ve Gençoğlu, 1994).

Sepiyolit, $Mg_2Si_3O_8.2H_2O$ yapısında bej renkli bir mineraldir. Özgül gözenek hacmi 0,7 cm^3/g, özgül yüzey alanı 550 - 700 m^2/g, özgül ağırlığı 1,2, ortalama katyon değiştirme kapasitesi 45 meg/100 g, sertliği Mohr birimi ile 2,5'dir. Ayrıca, sepiyolitin yapısında üç tür adsorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, yapısal zincirlerin kenarlarındaki mağnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ve lif ekseni boyunca uzanan SiOH gruplarıdır. Bu merkezler sayesinde sepiyolit çok iyi bir adsorban olarak görev yapmaktadır (Hasdemir,1997).

Diatomit, algler sınıfında su canlıları diatomelerin silisli kabuklarının birikimi ile oluşmuş fosil karekterli bir birikim kayacıdır. Pratik olarak saf silisyum oksitten oluşan diatome kabukları (hücre zırhları) ölümlerinden sonra deniz veya göl dibine çökerek büyük yığınları oluştururlar. Diatomit tebeşir görünümünde genellikle amorf silisten ibaret açık renkli, sertliği Mohs sertlik skalasında 4-6,5 olarak gösterilen, su ile karıştırıldığında yapışkan çamur meydana getirmeyen, ağırlığının 5 katı suyu emebilen, parmaklar arasında kolayca ezilebilen bir maddedir. En önemli özelliklerinden birisi de %85-90 'lık porozite sağlayan yüksek gözenekli yapısıdır. Diatomit bir çok kimyasal maddeye karşı inert olup yalnızca yüksek sıcaklıkta kuvvetli bazlardan ve asit olarak da sadece HF (hidroflorik asit) 'den etkilenir. Saf diatomit opalin veya sulu silikadan teşekkül etmiş olup az miktarda inorganikleri (alüminyum, demir, alkali toprak mineralleri) içerir. Doğada bulunduğu şekli ile diatomit aşırı miktarda su içerir ki bu %10 ile %60 arasında değişir. (Çubuk, 1998)

Manzal ve arkadaşları (1996), kadmiyumun ve çinkonun granüle aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu üzerine çalışma yapılmıştır. Kadmiyum ve çinkonun taşınımları pH ve sıcaklık arttığında artmakta ve metal/karbon oranı arttığında ise azalmaktadır.

Ultrilla ve Ferro-Garcia (1987), sulu çözeltilerdeki kadmiyumun uzaklaştırılması amacıyla badem kabuğundan ürettikleri bir dizi aktif karbonu (aktivasyon sıcaklıkları ve süreleri farklı) denemişlerdir. Aktivasyon süresindeki artış ile elde edilen aktif karbonun yüzey bazikliği ve gözenekliliği arttığından kadmiyum tutulma oranının da arttığını bulmuşlardır. Aktif

karbonların konsantre nitrik asitle muamele edilmesinin de kadmiyum tutulmasını büyük ölçüde arttırdığını belirtmişlerdir.

Ferro-Garcia ve arkadaşları (1988), tarımsal yan ürünlerin değerlendirilmesi amacıyla badem kabuğundan, zeytin ve şeftali çekirdeklerinden elde edilen aktif kömürleri kullanarak çinko, kadmiyum ve bakırın tutulmasını incelemişlerdir. Sulu çözeltilerden Zn^{+2}, Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının bu üç aktif karbon üzerindeki 293^0K ve313^0K deki adsorpsiyon sonuçlarını rapor ettikleri çalışmalarında adsorplanan metal iyonu miktarının $Cd^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2}$ şeklinde sıralandığını ve bunun iyon gruplarının büyüklüğü ile izah edilebileceğini ileri sürmüşlerdir.

Farrah ve Pickering (1977), kil minerallerinin ağır metal iyonlarını hem iyon değiştirme hem de bir bağ yolu ile adsorbe ettiklerini, belirli konsantrasyon aralığında izotermler ile açıklamışlardır. Buna göre adsorbent olarak kullanılan mortmorilonit kilinin sırasıyla $Ca^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Mg^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2}$ 'yu adsorpladığı, ilinit için $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Cd^{+2} > Mg^{+2}$, kaolin için ise $Pb^{+2} > Ca^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$ olduğu tespit edilmiştir.

Pradas ve arkadaşları (1994); 1100 ^{0}C ve 2000 ^{0}C'da işlem görmüş bentonit, sulu çözeltilerden kadmiyum ve çinkoyu adsorpsiyon prosesi ile gidermişlerdir. Bentonitin kadmiyum iyonlarını tuttuğunu ancak çinko iyonlarını tutmadığını ifade etmişlerdir.

Grupta ve arkadaşları (1997), Hindistan' da demir çelik tesislerinde oluşan ve bir atık olan yüksek fırın cürufu, çinko ve kadmiyumun uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Ayrıca çinko ve kadmiyumu geri kazanma görüşü ve doygunluğa ulaşmış kolonların zarar verilmeden rejenerasyonu konusunda çalışmalar yapılabileceğini vurgulamışlardır.

Sprinti ve arkadaşları (1995), küresel dolgu haline getirilen biyokütle absorban olarak kullanılarak drenaj atık sularındaki metal iyonları için büküm noktası grafikleri elde ettiler. Değişik katyonlar için bu dolgunun seçiciliği $Fe^{+2} > Al^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ca^{+2} > Mn^{+2} > Mg^{+2} > Na^{+}$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Rejenerasyon pH ile artmaktadır. Deneysel sonuçlardan hareketsiz hale getirilmiş biyokütle kürelerinin sudan uzaklaştırılan magnezyumun çoğunluğunun edildiğini gözlemlemişlerdir.

Gak ve Vıraaraghavan (1992), yaptıkları çalışmada krom, bakır ve nikel için ilk çökeltme tanklarının en yüksek uzaklaştırma verimine sahip olduğunu, havalandırmalı havuzlarında çinko ve kadmiyumu uzaklaştırmada çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Arıtma tesisi % 97'lik Cd; % 87'lik Cu; % 85'lik Cr ve % 73'lük Ni uzaklaştırma verimlerine ulaştığını belirlemişlerdir.

Atkinson ve arkadaşları (1996), yaptıkları çalışmada; bir metal kaplama firmasının metalle kontamine olmuş endüstriyel atık suyu, laboratuar ölçeğinde biyosorpsiyon prosesini verimli hale getirmek için atık aktif çamuruna maruz bırakmışlardır. Değerlendirilen metaller Cu^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2} ve Cr^{+6} olup, bunların arasında en çok bulunan Zn^{+2} idi. 110 mg/lt 'lik başlangıç konsantrasyonunda reaksiyonun ilk 15 dakikasında %96 kadar yüksek Zn^{+2} biyosorpsiyon oranlarını kaydetmişler, 50 mg/lt ve üzerindeki metal konsantrasyonlarında biyokütle %80 ve üzerinde ortalama adsorptif kapasite göstermiştir. Deney sırasında ıslak ve kurutulmuş çamur kullanılarak, hem tam karıştırmalı hem de yukarı akımlı kolon biyoreaktörlere uygulanmıştır. Bu çalışmanın bulguları; endüstriyel atık sudan metal iyonu

biyosorpsiyonu için tam karışımlı proseste biyosorbent olarak kullanılan daha iyi potansiyeli olduğu gösterilmiştir.

Subramanian ve arkadaşları (1994), karanlık ve ışığın bulunduğu şartlarda, yaptıkları çalışmalarda bakır, kadmiyum, ve çinkonun cynobacterium aphanocops pulchra tarafından kısa süreli alımları incelemişlerdir. Hareketsiz hale gelmiş hücrelerde metallerin alımı konusunda beş dakikalık kalış bir süresinde %75-94 'lük uzaklaştırma sağlandığını göstermiştir. Kalış süresinin artırılması kadmiyum ve çinkoyu uzaklaştırma yüzdesini de artırmıştır. Bu organizmanın endüstriyel atık su arıtımında uygulanma olasılığı olduğunu vurgulamışlardır. Çinko, kadmiyum tutulmasına engel olmuş fakat tersi olmamıştır. Diğer bütün ağır metallerin kombinasyonlarında tutulmayı engelleyici etkiler gözlenmemiştir.

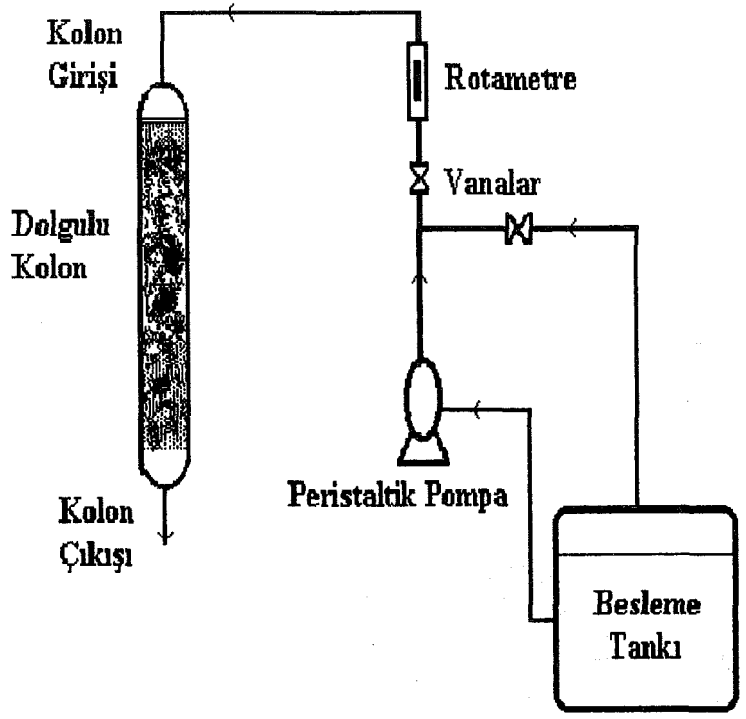
Bu çalışmada bir kil minerali olan diatomit ve bej sepiyolitin kadmiyumu tutabilirliği araştırıldı. Bu amaçla diatomit ve sepiyolitin dolgu olarak kullanıldığı sabit yataklı bir kolonda sulu faz içerisindeki kadmiyumun dolgulu kolonda, diatomit ve bej sepiolit üzerine adsorpsiyonu incelendi.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de verilen sepiolit ve diatomit dolgu maddesi olarak kullanıldı. Sepiyolit ve diatomit ayrı ayrı önce bir kırıcı yardımıyla kırıldı, elendi. Açıklığı 3,15 mm olan elek üzerinde kalan sepiolit ve diatomit dolgu olarak kullanıldı. ve dolgu yüksekliği 12 cm olan dolgulu kolon hazırlandı. Diatomit ve sepiolit iç kısmı payreks cam ile kaplı çelik kolona ayrı ayrı dolduruldu Deney düzeneği şematik olarak Şekil 1'de verildi.

Tablo 1. Bej sepiyolit ve diatomitin kimyasal kompozisyonu

Parametre	Bej sepiyolit (m/m%)	Diatomit (m/m %)
SiO_2	27,95	86,8
TiO_2	0,04	-
Al_2O_3	0,54	2,7
Fe_2O_3	0,19	1,6
MgO	23,73	2,6
CaO	16,30	1,7
Na_2O	0,10	-
K_2O	0,08	-
MnO	0,01	-
P_2O_5	0,01	-
Kızdırma kaybı	31,05	4,6



Şekil 1. Deney düzeneği

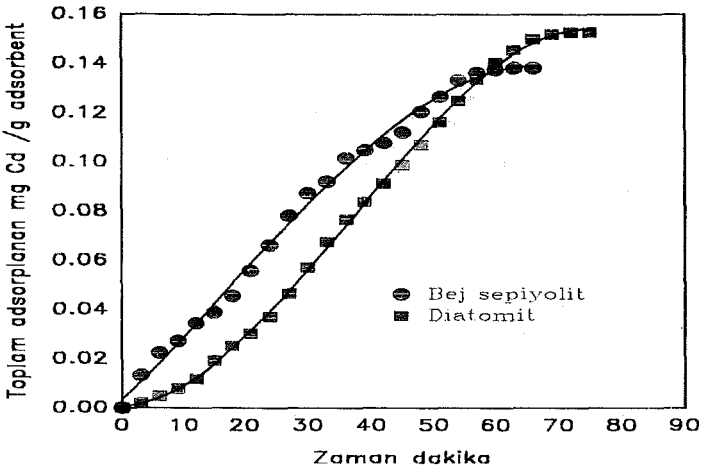
Kadmiyum nitratın damıtık suda çözülmesiyle hazırlanan 4,86 mg/L'lik kadmiyum çözeltisi, peristaltik pompa yardımıyla 0.06 L/s hızla dolgulu kolona, kolonun üst kısmından beslendi. Deney şartları Tablo 2'de verildi. Kolonun alt kısmından her 5 dakikada bir alınan numunedeki kadmiyum miktarı ditizon metoduyla tespit edilerek kolon içerisinde birim kütlede diatomit ve sepiyolit üzerine adsorplanan kadmiyum miktarı ayrı ayrı bulundu.

Tablo 2. Deney şartları

Sıcaklık, °C	18
Kolon boyu, cm	15
Kolon çapı, cm	5,5
Dolgu çapı, cm	>0,315
Dolgu yüksekliği, cm	12
Sıvı akış hızı, L/s	0.06
Çözelti konsantrasyonu, mg/L	4,86
PH	7,0
Dolgu tipi	Granül
Dolgu cinsi	Bej sepiolit, Diatomit

BULGULAR VE TARTIŞMA

Adsorbent olarak kullanılan bej sepiyolit ve diatomitin yapısında kalsiyum ve mağnezyum iyonları bulunmaktadır. Sulardaki kadmiyumun dolgulu kolonlarda arıtımı için adsorbant olarak bej sepiyolit ve diatomit ile çalışırken Ca-Cd ve Mg-Cd iyon değiştirmesi olup olmadığını, pH=7 'de ve oda sıcaklığında yapılan kesikli çalışmada her iki adsorbentte de iyon değişimi olmadığı tespit edildi. Dolayısıyla Şekil 2'de eğrinin altındaki alan, bej sepiolitin ve diatomitin birim kütlesi başına adsorplanan kadmiyum miktarını vermektedir. Bu alan Simson kuralından yararlanılarak hesaplandı ve bej sepiolitin 5,42 mg kadmiyum/g adsorbent, diatomitin ise 4,99 mg kadmiyum/g adsorbent adsorplama kapasitelerine sahip olduğu bulundu. Bu sonuçlarda, her iki adsorbentinde atıksulardaki kadmiyum için uygun adsorbent olduğunu ancak bej sepiyolitin diatomite göre sulardaki kadmiyumun dolgulu kolonlarda giderilmesinde daha iyi bir adsorbent olduğunu göstermektedir.



Şekil 2 Kadmiyumun dolgulu kolonda bej sepiyolit ve diatomit üzerine adsorpsiyonu

TARTIŞMA

Sepiolit kullanarak kadmiyum adsorplanması ile elde edilen sonuçların literatürde, sepiolit kullanarak çinko, bakır, stronsiyum ve kurşun adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçları ile tutarlı olduğu görülmektedir. (Murathan vd, 1998a, Ar vd, 1998, Murathan vd 1998b, Yücekutlu, 1999). Kadmiyumu adsorpladığı tespit edilen diatomit, bej sepiolit diğer ağır metalleri de adsorplayabilmesi mümkün olabilir. Bu nedenle özellikle endüstriyel atık suların arıtılmasında, bu adsorbentler maliyetinin düşük olması, bol miktarda yer kürede bulunması ve kolay elde edilebilmesi nedeni ile tercih edilebilir. Ancak diatomitin yoğunluğunun sepiolite nazaran daha düşük olması, su ile temas sırasında bünyesinde aşırı su tutması diatomitin dolgulu kolonlarda kullanımının en büyük dezavantajlarıdır. Zira hem daha büyük dolgulu kolon kullanma ihtiyacı doğurur hem de su tutması sonucunda

çamurlaşma ve bunun neticesi olarak kolonun gözenekliliğinin değişmesi ve kolonun tıkanmasına sebep olabilir.

KAYNAKLAR

Ar , I, Murathan A; Alıcılar A, Gürü M, 1998. Sulu fazlarda kurşun giderimi, 3.Ulusal Kimya Mühendisleri Kongresi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Atkinson B. W., Bux, F., Kasan H. C., 1996. Dioremediation of metal contaminated industrial effulents using waste, Water Science and Technology, 9 (3-4), 9-15.

Çubuk, M. K., 1998. Katkı maddesi olarak diatomitin bitümlü sıcak karışımlarının davranışları üzerindeki etkileri , Doktora Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Farah H., Pickering W.F., 1977. Influence of clayselute interactions on aqueous heavy metal ion levels, Water, Air, Soil Pollutions, 8, 189-197.

Ferro-Garciai M. A., Rivera-Utrilla,, J., Gardillo, R. J., Toledo, B. I., 1988. Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by products, Carbon, 26(3) 363-373.

Gak V., Viraraghavan T., 1992. Removal of heavy metals at a Canadian wastewater treatment plant, Journal of Environmental Science and Health, 27, 13-23.

Grupta U. K., Rastogi, A., Dwiverdi, M. K. And Mohan, D., 1977. Process development for the removal of zinc and cadmium from wastewater wing slong a blast furnace waste material, Separation Science and Technology, 32 (17) 2283- 2295.

Hasdemir, E. ,1997, Eser elementlerin sepiyolit tarafından adsorpsiyonu, 1. Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi, Kırıkkale.

İrkeç, T. ve Gençoğlu, H.,1994. Lületaşı, tabakalı sepiolit-atapulgit (poligorskit), 7. Beş yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel Ihtisas Komisyonu End. Hammaddeler Altkomisyonu Raporu, Ankara.

Manzal-P, Seco-Gabaldon-C, Ferrer-J, 1996. Cadmium and Zinc Adsorption Onto Activated Carbon, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 66(3) 279-285.

Murathan, A., Alıcılar, A, Murathan A, 1998a. Dolgulu Kolonlarda Stronsiyum Adsorpsiyonu, 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Atatürk Üniversitesi Erzurum.

Murathan, A., Alıcılar, A, Murathan A., 1998b. Removal of Copper from Water in the Packed Beds, 1. International Workshop on Environmental quality on Environmental Eng. In the Middle East Region, 652-656 Konya.

Prada E.G, Sanchez, M.V., Cruz, F.C., 1994. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentorufe, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 59 (3) 289 –295.

Sprinti, M., Zhuang H., Trujillo, E. M., 1995, Evaluation of immobilised biomass beads for removing heavy metals from wastewater, Water Environment Research, 67 (6) 943-952.

Subramanian, V. V., Sivasubramanaain V., Gowrinathan K. P., 1994, Uptake and recovery of heavy metals by immobilized celli of ophanocapsa pulcha (kueti) rabeh, J. of Environmental Science and Health 29, 1723-1733.

Utrilla, J.R, Ferro-Garcia, M.A., 1987, "Study on cobalt adsorption from aqueous souitions on activated carbons from almand shells" Carbon, 25 (5) 445-652.

Yücekutlu A. Y., 1998, Atıksulardaki Çinkonun Dolgulu Kolonlarda Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

DEĞİŞİK AĞIR METAL İÇERİKLİ ATIKLARIN DEPOLANMASINDA ZEOLİT KULLANIMI

Use Of Zeolite For Storage Of Waste Consisted Of Different Heavy Metals

Y. Güney, H. Koyuncu, A. Tuncan

Anadolu Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir
e-posta: yguney@anadolu.edu.tr, hkoyuncu@anadolu.edu.tr, atuncan@anadolu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, kirletici olarak farklı pH seviyelerinde, değişik ağır metal içerikli sular kullanılarak, çöp deponlama alanında, bentonit/zeolit karışımının kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Balıkesir, Gördes'ten temin edilen tabii zeolit ve buna bağlı olarak belli oranda bentonit kullanılmıştır. Zeolit %100 ve bentonit %10 oranında (B/Z=0.1) karıştırılmış ve karışımın optimum su içeriği %39 bulunmuştur. Daha sonra numune üzerinden beş değişik ağır metal çözeltisi geçirilmiştir. Bu çözeltiler ile bentonit/zeolit karışımları üzerinde üç eksenli deney aletine permeabilite deneyleri yapılmıştır. Permebilite deneyi sonrasında toplanan sızıntı sularının ve B/Z karışımlarının pH ve elektriksel iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Ayrıca pH değerlerine bağlı olarak bentonit/zeolit karışımının ağır metal tutma kapasitesi tayin edilmiştir. Daha sonra, üzerinden değişik ağır metal çözeltileri geçirilmiş numunelere ait SEM (taramalı elektron mikroskobu) fotoğrafları çekilmiştir. Bu sonuçlardan atık depolama alanında bentonit/zeolit karışımının kil malzemesi yerine tercih edilebileceği, daha düşük maliyeti, düşük geçirimliliği ve yüksek metal tutma kapasitesi olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler- Çöp depolama alanı, kil, permeabilite, sızıntı, zeolit

ABSTRACT

In this study, It was investigated that water consistred of heavy metals were used as a contimanet. Whether the mixture of bentonite/zeolite was used in landfill. Natural zeolit obtained from Gördes Balıkesir and a certain amount of bentonite were used. Zeolite and tenth percent bentonite by the weight of zeolite were mixed and optimum water content of mixture was determined 39.percent. Then five different heavy metals were seeped through the specimen. The coefficient of permeabiliy was determined for heavy metals on the mixture of bentonite/zeolite specimens. pH and electrical conductivity values of specimen were determined by leachate test. After that the adsorbian heavy metals capacity of mixture was determined. Photography of SEM was obtained fromthe specimen seeped through heavy metals. As a result it was gathered that bentonite/zeolite could be prefered having less permeability and cheaper tehan clay in landfill.

GİRİŞ

Birçok endüstrileşmiş ülkede zemin ve yer altı suyu kirliliği potansiyel kaynağı, çöp depolama alanlarıdır. Çöp depolama alanının olduğu bölgelerde çöp suları zemin içerisinden sızarak içlerinde bulundurdukları ağır metalleri, yer altı sularına karıştırırlar. Bu yüzden kirliliği minimuma indirmenin en iyi yolu sızıntı sularını kontrol etmektir. Bu kontrol, çöp depolama alanlarında yapılan, düşük permeabiliteye sahip killer ve kum-bentonit karışımları kullanılarak sağlanmaktadır.

Sıkıştırılmış doğal killer çoğunlukla, atık depolama alanlarında hidrolik bariyer olarak kullanılır. Hidrolik iletkenlik, çöp depolama tabakası için 1×10^{-7} cm/sn'den eşit veya daha düşük olmalıdır (Daniel ve Benson, 1990). Doğal zeminlerin su ve hava geçirmezinin olmaması durumunda, sıkıştırılmış kum ve bentonit karışımları bariyer formu olarak kullanılmaktadır (Kenny vd., 1992).

Zeolitler; iyon değiştirme ve adsorpsiyon özelliklerinden dolayı, son yıllarda çevre kirliliğinin kontrol edilmesinde bir çok kullanım alanı bulmuştur. Kirlilik kontrol sistemlerinin tasarımı ve yapımında, zeolitler standart malzemelerden biri haline gelmiştir. Örneğin, NH_4^+ iyonları için yüksek seçicilik gösteren doğal zeolit türü klinoptilolitten bu konuda yararlanılmaktadır. Katı atık depolama alanının tabanında oluşan elementlerin tutulmasında da zeolitler büyük bir rol oynamaktadır. Nitekim, bentonit ile ıslah edilmiş doğal zeolitin katı atık sahalarında astar malzemesi olarak kullanılabilirliği konusunda deneysel bir çalışma bulunmaktadır (Kayabalı, 1996).

Katı atıkların daha emniyetli olarak depolaması için doğal zeolitlerden astar malzemesi olarak yararlanılması düşünülmüştür. Ülkemizde bulunan doğal zeolitlerin bu bakımdan bir değerlendirmesi yapılarak ülke ekonomisine kazandırılması ve özellikle ithal edilmek suretiyle yeni katı atık sahalarında kullanılması düşünülen geosentetik malzemeye bir alternatif olarak sunulması konusunda çalışmalar yapılmıştır.

KULLANILAN MALZEMELER

Zeolit

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerinin sulu alüminosilikatları olarak tanımlanabilirler. Zeolitler, iyon değiştirme olayını gerçekleştirebilmektedirler. Zeolitten süzülen çözelti hiçbir engelle karşılaşmadan geçerken içlerindeki iyonlar zeolit yapısındaki iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirme olayına iyon değişimi denilmektedir. Endüstride iyon değişimi oldukça çok uygulama alanı bulmaktadır. Zeolitlerde iyon değişimi sırasında çözeltideki iyonlar zeolitin kendi alüminosilikat yapısındaki katyonlarla yer değiştirir. Zeolitler, gram başına 3-4 milieşdeğer grama kadar katyon değişim kapasitesine sahip oldukları için çok iyi iyon değiştiricidirler (Seyhan, 1992).

Bu çalışmada, geçirimsiz tabaka oluşturmak için kil malzemesine alternatif malzeme olarak Gördes yöresi doğal zeoliti kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan zeolit, $(Na_4K_4)(Al_8Si_{40}O_{96})24H_2O$ formülüne sahip klinoptilolitçe zengin zeolitik tüftür (Breck,1974). Tabii zeolitlerin katyon değişim kapasitesi 100-400 meq/100gr arasındadır (Kayabalı, 1996). Gördes zeoliti üzerinde yapılan X ışını floresans analizi (XRF) sonucunda %71.39 SiO_2, %13.30 Al_2O_3, %0.94 Fe_2O_3, %2.74 CaO, %0.71 MgO, %3.69 K_2O, % 0.47

Na_2O, %0.03 P_2O_3, %0.01 SO_3 ve %0.001 Cl, % 0.96 CO_2 ve % 6.25 kızdırma kaybı (KK) bulunmuştur. Laboratuvar deneyleri sonucunda zeolite ait bazı özellikler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Zeolit'in Bazı Özellikleri

Tane Özgül ağırlığı	2.63
Spesifik Yüzey Alanı (m^2/gr)	29.9
pH	8.20
Elektriksel İletkenlik (miliSimens/cm)	0.53
Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100g)	165

Na-Bentonit

Na-Bentonit kili, B/Z karışımlarının fiziksel ve kimyasal karekteristiklerini iyileştirmek için kullanıldı. Na-Bentonit, metalleri ve organikleri absorbladığından dolayı kohezyonlu zemin olarak seçildi. Na-Bentonit oldukça plastik ve ucuz bir malzemedir. Na-Bentonit çok ince yassı kolloidal alüminyum silkat olup hacmi su ilavesiyle 10-30 kat arasında artabilmektedir. Na-Bentonit üzerinde yapılan X ışını floresans analizi (XRF) sonucunda %59.49 SiO_2, %18.06 Al_2O_3, %4.14 Fe_2O_3, %3.72 CaO, %2.42 MgO, %0.91 K_2O, %2.50 Na_2O, %0.11 P_2O_3, % 0.10 SO_3, % 0.003 Cl, % 1.31 CO_2 ve % 8.02 kızdırma kaybı (KK) bulunmuştur. Na-Bentonit'in bazı özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir (Tuncan vd., 1999).

Tablo 2. Na-Bentonit'in Fiziksel ve İndeks Özellikleri

PH	9.50
Elektriksel iletkenlik (miliSimens/cm)	2.69
Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100 gr)	90
Tane Özgül Ağırlığı	2.60
Silt (%)	12
Kil (%)	88
Likit Limit (%)	447
Plastik Limit (%)	60
Rötre Limiti (%)	32

Sızıntı Suyu

Katı atık depolama alanlarında katı atıkların içinden sızarak oluşan sıvı, sızıntı suyu olarak bilinir. Endüstriyel atıkların oldukları yerlerde, yağmur ve yüzey suyu ile organik madde ve ağır metal içerikli atık su birleştiğinde farklı ağır metaller içeren sular oluşur. Bu değişik ağır metallerdeki suların etkisiyle, yer altı suyu kirlenebileceğinden, bu çalışmada değişik ağır metallerle kirletilmiş sular kullanılmıştır. Bu çözeltilerin ağır metal miktarları Tablo 3'de gösterilmiştir. Bu tabloda verilen çözeltilerin ağır metal miktarının tayininde, katı atık yönetmeliğinde belirtilen toprakta olması gereken maksimum değerler esas alınarak oluşturulmuştur.

Deney Yöntemi

Birinci olarak zeolitler, öğütülerek farklı çaplarda eleklerle elenmiştir. Bu elenen zeolitlerden farklı çaplarda bir karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan zeolit'in dane boyutu dağılımı ve oranları Tablo 4'de verilmiştir. Daha sonra toplam zeolit ağırlığının %10'u oranında bentonit

ilave edilerek 1.0 birim zeolit ile 0.1 birim bentonit karışımı hazırlanmış ve buna B/Z=0.1denmiştir. Yapılan bütün deneylerde bu karışım kullanılmıştır. Bentonit/zeolit karışımının optimum su muhtevası %39 ve maksimum kuru birim hacim ağırlığı 16 kN/m^3 olarak bulunmuştur. Deneyler esnasında homojen bir karışım elde edebilmek amacıyla 105°'de kurutulan zeolit numuneleri, optimum su içeriğinde karıştırıldıktan sonra 105°'de kurutulan bentonit ilave edilmiştir.

Tablo 3. Deneylerde kullanılan ağır metal miktarları

Ağır Metaller	Saf su içerisindeki miktarları (ppm)
Kurşun	500
Krom	500
Nikel	80
Çinko	2000
Bakır	800

Optimum su muhtevasında hazırlanan numuneler naylon poşetler içine konularak 7 günlük kür için desikatöre yerleştirilmiş ve daha sonra kür zamanı gelen numuneler üzerinde permeabilite ve sızıntı deneyleri yapılmıştır.

Tablo 4. Karışımlarda Kullanılan Zeolitin Dane Boyutu ve Oranları

Elek Numarası	Oran (%)
# 10 - # 20	20
# 20 - # 40	20
# 40 - # 60	20
# 60 - # 100	10
# 100 - # 200	10
< # 20	20

Sızıntı deneyi sonunda, sızıntı suyuna ait pH ve elektriksel iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Ayrıca Sızıntı deneyi sonrası bentonit/zeolit karışımına ait pH, elektriksel iletkenlik değerleri belirlenmiştir. En sonunda numunelere ait SEM fotoğrafları çekilmiştir.

DENEYSEL SONUÇLAR

Permeabilite Katsayısı Değerleri

Üç eksenli deney hücresine yerleştirilen numuneye 1.40 kg/cm^2'lik hücre basıncı uygulanmıştır. Numunenin üstünden ise 1 kg/cm^2'lik basınçla, değişik ağır metaller içeren sular verilmiştir. Bu duruma, giren su miktarının çıkan su miktarına eşitleninceye kadar devam edilmiştir. Daha sonra numunenin permeabilite katsayısı belirlenmiştir. Numunenin sızıntı deneyi öncesi değişik ağır metallerdeki permeabilite katsayısı değerleri Tablo 5'de verilmektedir.

Deney sonuçlarından permeabilite katsayısının 10^{-8} cm/sn civarında olduğu belirlenmiştir. Literatürde, evsel atıklar için verilen değerler, Fransa'da 10^{-6} cm/sn (Street, 1994) ve Amerika Birleşik Devletlerinde ise $10^{-8} - 10^{-10}$ (Carol vd., 1992) arasında değişmektedir.

Tablo 5. Numuneler İçerisinde Geçirilen Çözeltilere Göre Permeabilite Katsayısı Değerleri

Çözeltiler	Permeabilite Katsayısı, k (cm/sn)
Su	2.39×10^{-8}
Kurşun	2.10×10^{-8}
Krom	5.44×10^{-8}
Nikel	1.69×10^{-8}
Çinko	2.96×10^{-8}
Bakır	1.88×10^{-8}

pH ve Elektriksel İletkenlik Değerleri

Bu çalışmada pH değerini belirlemek için önce, laboratuvarda oda sıcaklığında (18-21 °C) üzeri açık olarak kurumaya bırakılan numuneler tamamen hava kurusu normuna (yani %3-5 su muhtevasına) ulaştıktan sonra 40 nolu (0.425 mm) elekten elenerek 20 gr alındı ve 50 ml saf su ile bir beher içinde 30 dakika karıştırıldı. Karıştırılan karışımların üzeri kapatılarak 1 saat sonra pH değerleri ölçüldü. Bu pH değerleri Tablo 6'da verilmektedir.

Elektriksel iletkenlik değerini belirlemek için, aynı pH'da olduğu gibi numuneler oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra 16 nolu (1.31 mm) elekten elendi. Bu numunelerden 150-250 gr arasında alınarak, saf su ile bir beher içinde doygun hale getirildi. Doygun hale getirilen çamurun üzeri kapatılarak 1 gün bekletildi. Elektriksel iletkenliği, ölçülecek zemin çözeltilerinin içine elektrot daldırılarak numunenin elektriksel iletkenliği belirlendi. Bu çalışmaya ait elektriksel iletkenlik değerleri, Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 6. Sızıntı Deneyi Sonunda B/Z Karışımının pH ve Elektriksel İletkenlik Değerleri

Numune İçerisinden Geçirilen Çözeltiler	pH	Elektriksel İletkenlik (mS)
Su	8.45	0.51
Kurşun	7.80	0.70
Krom	7.70	0.76
Nikel	8.25	0.54
Çinko	7.60	0.65
Bakır	8.04	0.61

Sızıntı Suyuna Ait pH ve Elektriksel İletkenlik Değerleri

Sızıntı suyuna ait pH ve elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 7'de verilmektedir. Tablo 7'den de görüleceği üzere, deney öncesi pH değerlerinde, deney sonrasında değişiklik görülmüştür. Burada bentonit/zeolit karışımının, asidik özelliklere sahip atık sularını pH=7 civarına getirdiği belirlenmiştir. Ayrıca elektriksel iletkenlik değerlerinde de iyileşmelerin olduğu belirlenmiştir.

Ağır Metal Tutma Kapasitesi

Tablo 3'de verilen ağır metal içerikli çözeltilerin pH değerleri değiştirilerek, aynı metal konsantrasyonlu fakat değişik pH değerine sahip yeni çözeltiler hazırlanmıştır.

pH ayarları için nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmış ve pH değerleri 1, 4, 7, 10 ve 12'ye ayarlanmıştır. 4 gr alınan kuru Bentonit + Zeolit karışımı zemin,

hazırlanan yeni çözeltiler ile, belirtilen pH'larda 40 mL solüsyonla karıştırılmıştır. Bu karışım 25 °C 'lik oda sıcaklığında 24 saat sürdürülmüştür. Daha sonra 3000 rpm devirde 15 dakika santrifüj edildi. Santrifüj sonunda toplanan solüsyonlar içlerindeki ağır metal miktarları, Atomik adsorbsiyon cihazında ölçülerek zeminde tutulan miktarlar hesaplanmıştır. Bu sonuçlar tablo 8'da verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere pH=1'de bentonit/zeolit karışımının metal tutma kapasitesinin çok az olduğu diğer pH'lerde ise çok yüksek metal tutma kapasitesinin olduğu belirlenmiştir.

Tablo 7. Deney öncesi ve sonrası sızıntı suyunun pH ve elektriksel iletkenlik değerleri

Ağır metaller	Deney öncesi		Deney sonrası	
	pH	Elektriksel İletkenlik Değerleri (mS)	pH	Elektriksel İletkenlik Değerleri (mS)
Kurşun	4.70	0.46	7.86	0.64
Krom	2.88	2.52	8.20	2.13
Nikel	6.67	0.27	7.81	0.96
Çinko	6.04	3.08	7.56	0.84
Bakır	5.28	2.08	8.20	1.26

Tablo 8. Bentonit+Zeolit ve değişik pH 'larda hazırlanmış ağır metal içerikli karışımlı solüsyonların, Santrifüj sonunda ölçülen ağır metal miktarları (ppm)

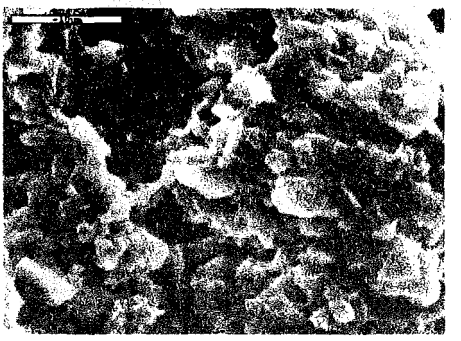
Ağır Metaller	Başlangıç Ağır Metal Miktarları	Zeminde Tutulan Miktar (mg/kg)				
		pH=1	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12
Kurşun	500	15	499	498	499	495
Krom	500	88	500	498	498	498
Nikel	80	6	79	76	78	78
Çinko	2000	50	1994	1996	1990	1999
Bakır	800	18	796	798	799	799

Sızıntı Deneyinden Sonra Çekilen SEM Fotoğrafları

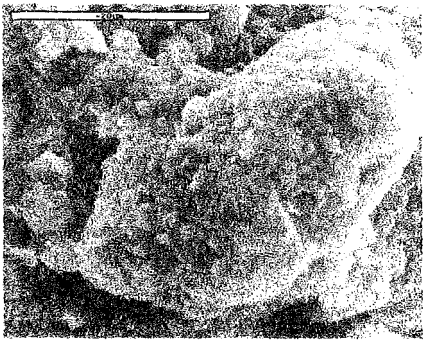
Sızıntı deneyleri sonunda, her bir ağır metal değeri için ayrı ayrı SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 1'de bentonit/zeolit karışımının sıkıştırmadan önceki SEM fotoğrafı, Şekil 2'de bentonit/zeolit karışımının sıkıştırmadan sonraki SEM fotoğrafı, Şekil 3'de bentonit/zeolit karışımının bakır ağır metalinin numune üzerinden geçirilmesi sonrası SEM fotoğrafı, Şekil 4'de bentonit/zeolit karışımının krom ağır metalinin numune üzerinden geçirilmesi sonrası SEM fotoğrafı, Şekil 5'de bentonit/zeolit karışımının nikel ağır metalinin numune üzerinden geçirilmesi sonrası SEM fotoğrafı, Şekil 6'de bentonit/zeolit karışımının kurşun ağır metalinin numune üzerinden geçirilmesi sonrası SEM fotoğrafı ve Şekil 7'de bentonit/zeolit karışımının çinko ağır metalinin numune üzerinden geçirilmesi sonrası SEM fotoğrafı verilmiştir.

Şekillerden de görüleceği üzere, bentonit/zeolit karışımının SEM fotoğraflarından karışımın agregalı ve yumak yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu yapının oluşmasında, zeolitin ve bentonit karışımının su ile karışması sonucunda yumaksı bir yapı oluşturmakta ve bentonit ilavesinin ise bu yapılar arasında bağlayıcı bir rol aldığı belirlenmiştir. Ayrıca Numunenin üstünden uygulanan suyun, pH değeri arttıkça, topaklaşma, boşluk oranı ve dane çapı arttığı görülmektedir.

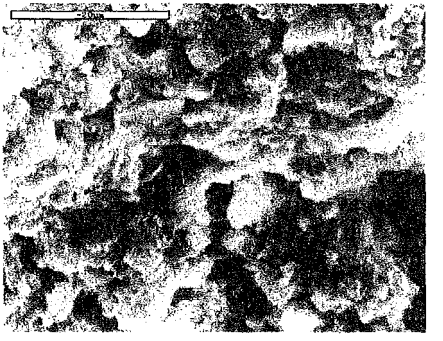
Şekil 1. Bentonit/zeolit karışımının sıkıştırmadan önceki SEM fotoğrafi



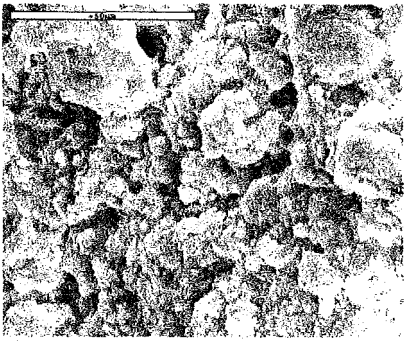
Şekil 2. Bentonit/zeolit karışımının sıkıştırmadan sonraki SEM fotoğrafi



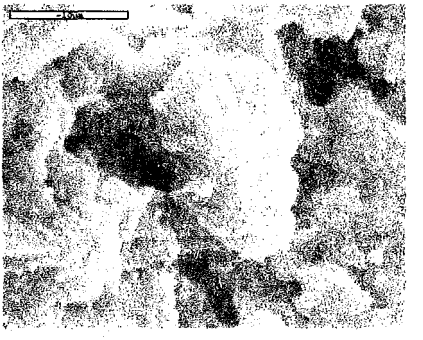
Şekil 3. Bentonit/zeolit karışımının üzerinden Bakır ağır metal içerikli solüsyonun geçirilmesi sonrası numunenin SEM fotoğrafi



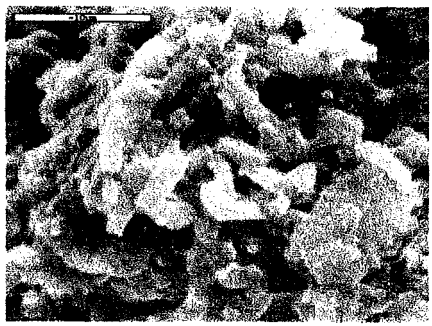
Şekil 4. Bentonit/zeolit karışımının üzerinden Krom ağır metal içerikli solüsyonun geçirilmesi sonrası numunenin SEM fotoğrafi



Şekil 5. Bentonit/zeolit karışımının üzerinden Nikel ağır metal içerikli solüsyonun geçirilmesi sonrası numunenin SEM fotoğrafi



Şekil 6. Bentonit/zeolit karışımının üzerinden Kurşun ağır metal içerikli solüsyonun geçirilmesi sonrası numunenin SEM fotoğrafi



Şekil 7. Bentonit/zeolit karışımının üzerinden Çinko ağır metal içerikli solüsyonun geçirilmesi sonrası numunenin SEM fotoğrafi

SONUÇLAR

Bu çalışmada, geçirimsiz alt tabaka dizaynında kullanılan bentonit/zeolit karışımı üzerinde ağır metal içerikli suların etkisinin ne olacağı araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneyler sonucunda, bu karışımın ağır metal tutma kapasitesinin yüksek olduğu ve çöp depolama alanı alt tabakası olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Karışımların permeabilite katsayısının 10^{-8} cm/sn mertebesinde bulunmuş olup literatürde verilen standartlara uygundur.

Ayrıca sızıntı deneyi sonunda elde edilen sızıntı suyu kalitesinin yeterli olduğu görülmüştür. Bunun yanında metal tutma kapasitesi açısından Bentonit+Zeolit karışımlarının oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak pH=1 değeri için, bentonit/zeolit karışımının ağır metal tutma kapasitesi yok denecek kadar az olduğu belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada kullanılan zeolit malzemesinin temininde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları'na, teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Newyork.

Carol, J.M., İmad, S., Jeffry, S., 1992. Heavy metal adsorption by landfill liners: implicationfor landfill design, Proc. Of the Mediterranean Conference on Env. Geotechnology, 167-172.

Daniel, D.E. and Benson, C.H., 1990. Water content-density criteria for compared soil liners, J. Geotechnical Engineering ASCE, (111)8:957-970.

Kayabalı, K., 1996. Engineering aspects of a noval landfill liner material; bentonite-amended natural zeolite, Engineering Geology, 1502, 1-11.

Kenney, T.C., Van Ven, W.A., Swailow, M.A. and Sungalia, M.A., 1992. Hydroulic conductivity of compacted bentonite-sand mixtrures, Can. Geotech. J., 29: 638-649.

Street, A. A., 1994. Landfilling, The difference between continental European and British practice, Proc. Inst. Civil Enginering, Geotech. Eng., Ground Panel, 10374, 41-46.

Tuncan, A., Tuncan, M. ve Guney, Y., 1999. Tabii zeolitlerin çöp deponi alanında kullanılabilirliği, 9. Ulusal Kil Sempozyumu, 143-149.

BİGADİÇ (BALIKESİR) YÖRESİ DOĞAL ZEOLİT VE MODİFİYE FORMLARININ N_2 ADSORPSİYONU

N_2 Adsorption of Modified Forms of Natural Zeolite From Bigadiç-Balıkesir Region

S. Dikmen[1], E. Yörükoğulları[2]

[1]Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü,26470,Eskişehir
e-posta: sdikmen@anadolu.edu.tr
[2]Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü,26470,Eskişehir
e-posta:eyorukog@anadolu.edu.tr

ÖZET

Doğal zeolitler, asit ve tuz çözeltileri ile muamele edilerek tek ve çift değerli (H^+, K^+, Cu^{2+}, Ca^{2+} gibi) katyonik forma dönüştürülebilir. Bu modifikasyon sonucunda zeolitlerin iyon değiştirme, moleküler elek ve adsorpsiyon özellikleri değişir.

Bu çalışmada, Bigadiç-Balıkesir yöresinden alınan doğal zeolitin ısıtmalı yığın yöntemi ile 0.1N, 0.5N ve 1N'lik Na^+, Li^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} modifiye formları hazırlanmıştır.
Bu modifiye zeolit formları hazırlanması sırasıyla 0.1N, 0.5N ve 1N'lik NaCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ çözeltileri içerisine toz halindeki doğal zeolit atılarak ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda 98°C'de üç saat kaynatılarak hazırlanmıştır.

Doğal zeolit ve modifiye formlarının Nova 2200 marka 'Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü kullanılarak N_2 adsorpsiyonundan yoğunlukları, Langmuir özgül yüzey alanları ve gözenek çapları tayin edilmiştir. Bu verilere dayanarak doğal zeolit ve modifiye formlarının adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri ve Langmuir izoterm eğrileri çizilmiştir.

Bunlara ilaveten doğal zeolit ve her bir modifiye zeolitin X-ışını kırınım desenleri ve DTA eğrileri elde edilmiştir. Doğal zeolitin ve modifiye formlarının N_2 adsorpsiyonu karakterizasyonu sonucunda belirlenen yoğunlukları, özgül yüzey alanları ve gözenek çapları birbiriyle karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler- Adsorpsiyon, desorpsiyon, doğal zeolit, modifiye zeolit, yüzey alanı.

ABSTRACT

Natural zeolites can be transformed to different cationic forms of single or double charge(H^+, K^+, Cu^{2+}, Ca^{2+}) with salt solutions. At the end of this modification the molecular sieve, ion exchange and adsorption properties of zeolites charges. N_2 adsorption properties of the natural zeolites taken from Bigadiç-Balıkesir Region were examined. Using 0.1N, 0,5N and 1N modified forms for Na^+, Li^+, Ca^{2+} and Mg^{2+} ions were prepared by means of preheated batch methods.

Using N_2 adsorption, their densities, specific surface areas and average pore diameters were determined through Quantachorome Nova 2200 gas sorption analyser adsorption-desorption isotherms curves and Langmuir isotherms curves of these forms were plotted from N_2 adsorption data.

In addition, XRD (X-Ray Diffraction) and DTA (Differantiel Thermal Analysis) of these samples were obtained. The densities, the specific surface areas and pore diameters of modified forms and natural zeolites at various normalities were compared with each other.

Keywords Adsorption, desorption, modified zeolite, natural zeolite, surface area.

GİRİŞ

Zeolit doğal ya da yapay, kristal yapılı, sulu alümino silikat bileşenlerine verilen genel isim olup, ilk olarak 1756 yılında İsveçli minerolog Fredrick Cronstedt tarafından bulunmuştur. Zeolit sözcüğü ise bu kristallerin ısıtıldığında yapısında bulunan suyun neden olduğu köpürmeden dolayı Yunanca 'kaynayan taş' anlamına gelmektedir(Gottardi 1985).

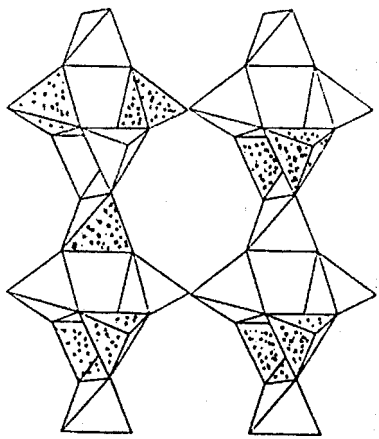
Zeolitler ve Yapısal Özellikleri

Zeolitler alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal yapıya sahip sulu alümina silikatlardır. Genel olarak yapısal formülleri

$$M_{x/n}Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$$

şeklindedir. Burada M; Na^+ ya da K^+ gibi n değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.

Zeolitin kristal yapısı, köşelerindeki oksijen atomları iki dörtyüzlü tarafından paylaşılan $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin üç boyutta dizilmeleriyle pencere denilen gözenekleri meydana getirdiği gibi kanallar sisteminin de oluşmasına sebep olur(Barrer 1982),(Şekil 1).



Şekil 1. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları

Zeolitler ısıtıldıklarında, su molekülleri gözenekleri terk eder. Suyun yapıdan uzaklaşması sırasında, katyonlardan bazıları dışarı atılır. Yapıdaki bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yapılarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanıklıkların giderilmesini sağlar. Tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler.

Zeolitlerin gözenek çapları birçok sıvı ve gaz moleküllerinin büyüklükleri ile aynı düzeydedir. Zeolitler kristal yapının belirlediği homojen bir pencereye sahip olduklarından, bir karışım içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki molekülleri adsorplar. Daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır. Bu olaya zeolitlerin moleküler eleme özelliği denir.

Zeolitlerin alüminosilikat çatısında tutunan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yer değişimi özelliği onları endüstride aranan ve tüketilen bileşikler haline getirmiştir. Doğal zeolitin iyon değişiminin kullanım alanlarından bazıları NH_4 giderme, metal ayırmaları, su temizlenmesi, radyoizotop temizlenmesi, deterjanların katkılanması,iyon değiştirici gübre yapımı, hayvan besiciliği olarak sıralanabilir (Orhun 1991).

İyon değişimi yoluyla, katyonların girişinden ana zeolitin moleküler eleme özelliğini değiştirmesinde yararlanılan zeolit modifikasyonu konusu araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Periyodik çizelgedeki elementlerin katyonik formlarının zeolit çatısına girdirilmesi şeklinde bu modifikasyon gerçekleştirilebilir(Dyer 1988).
Doğada geniş yataklar halinde bulunan doğal zeolitin Türkiye genelindeki rezervinin 50 milyar ton civarında olduğu bildirilmiştir(Yörükoğları 1997).

Doğal Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri
Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gaz basıncının düştüğü gözlenir. Bu işlemler sonucunda gaz veya buharın bir kısmının katı tarafından tutulduğu görülmektedir (Ruthven, 1984).

Adsorplayıcı, yani gaz veya buharı tutan katı denilince akla ilk gelen minerallerin başında doğal zeolitler gelmektedir. Çeşitli doğal zeolit türleri üzerinde, adsorpsiyonla ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Asitle aktiflenmiş klinoptilolitin N_2 adsorpsiyonu sonucunda iyi bir adsorplayıcı ve ve iyi bir moleküler elek olduğu saptanmıştır (Sirkecioğlu 1994). Doğal klinoptilolitin metanı adsorplama yeteneğini inceleme sonucunda, metanı iyi adsorpladığı gözlenmiştir (Predescu 1995). Bu da sentetik zeolitlerden daha ucuz olan doğal zeolitlerin lehine cesaret verici bir sonuçtur.

Doğal zeolitlerin en önemli adsorpsiyon uygulama alanları kurutma, doğal gazın saflaştırılması, kurutma, havadan oksijen ve azot elde edilmesi, biogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma, olarak sayılabilir. Bu işlemlerin çoğu tarım ve sulu tarımda uygulama bulmuştur (Yörükoğulları 1997).

YÖNTEM

Bu çalışmada, Bigadiç-Balıkesir yöresinden sağlanan klinoptilolit türü doğal zeoliti üzerinde yapılan deneyler beş bölümden oluşmaktadır.

i) İlk bölümde asit ile muamele edilmiş doğal zeolitin 0.1N, 0.5N ve 1N'lik Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^{+} ve Na^{+} modifiye formlarının hazırlanmasında ısıtmalı yığın yöntemi uygulanmıştır. 10 gramlık toz halindeki zeolit numuneleri 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 0.1N, 0.5N ve 1N $MgCl_2$, $CaCl_2$, LiCl ve NaCl çözeltilerinin içine atılarak geri soğutmalı, ısıtmalı ve magnetik karıştırıcılı sistemde yaklaşık 98^0C'de 3 saat kaynatılmıştır. Bu işlem sonunda çözeltiler süzülerek yaklaşık kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde 120^0C'de 16 saat kurutulmuştur.

ii) İkinci bölümde, bu numunelerin Nova 2200 marka Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü ile yoğunlukları tayin edilmiştir.

iii) Üçüncü bölümde ise doğal ve modifiye zeolitlerin X-ışını kırınım desenleri Siemens D-5000 marka X-ışınları cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

iv) Dördüncü bölümde bazı modifiye zeolitlerin DTA eğrileri Netzch d-8672 marka DTA cihazında çizilerek bu eğrilerin yorumları yapılmıştır.

v) Son bölümde ise numunelerin Volumetrik Gaz Sorpsiyon Analizöründe N_2 adsorpsiyonu sonucu Langmuir özgül yüzey alanları ve gözenek çapları bulunmuş, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve Langmuir izotermleri elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bigadiç-Balıkesir Yöresinden alınan doğal zeolitin bazı özelliklerinin incelenmesi neticesinde aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

i) Doğal zeolitin ve modifiye formlarının yoğunlukları incelendiğinde 1N Mg^{2+} formu en büyük yoğunluğa, 0,1N Li^{+} ise en küçük yoğunluk değerine sahip olduğu görülmektedir (Tablo1).

ii) 1N Na^{+} formunun DTA eğrisindeki pikler şu şekilde yorumlanır: Yaklaşık 100-200^0C arasında gözlenen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdan adsorplanmış suyun atılması sonucudur. 475^0C ve 600^0C'de gözlenen endotermik pikler,kristal yapıda değişmelerin başladığını gösterir.950-1000^0C arasında bulunan iki egzotermik pik, yapıdaki kristalizasyon nedeniyle olup, 925 ve 975^0C civarında gözlenen iki endotermik pik, suyun yapıdan tamamen atılması ve faz değişimi sonucudur(Şekil 2).

iii)Modifiye zeolitlerin X-ışını kırınım desenlerinde gözlenen sivri ve keskin pikler kristallenmenin iyi olduğunu göstermiştir(Şekil 3).

iv) Gözenekli katıların karakterizasyonunda kullanılan, N_2'nin doğal ve modifiye zeolit numuneleri tarafından adsorpsiyonu sonucu elde edilen izotermler yardımıyla malzeme hakkında fikir edinilebilir. Bu izotermler, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon modeline uymaktadır. Genelde mikro ve mezo gözeneklerin bir arada bulunduğu malzemelerdeki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir. Yine adsorpsiyon eğrilerinden 1N Na^{+} formunun N_2 gazını adsorplama derecesinin iyi olduğu görülmektedir(Şekil 4).

v) Doğal zeolit ve modifiye formdaki numunelerin özgül yüzey alanları karşılaştırıldığında 1N Na^+ formu en büyük yüzey alanına, 0,1N Ca^{2+} formu ise en küçük yüzey alanına sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 2). Literatürde doğal zeolitlerin özgül yüzey alanları 30 ile 380 m^2/g arasında değişmektedir.

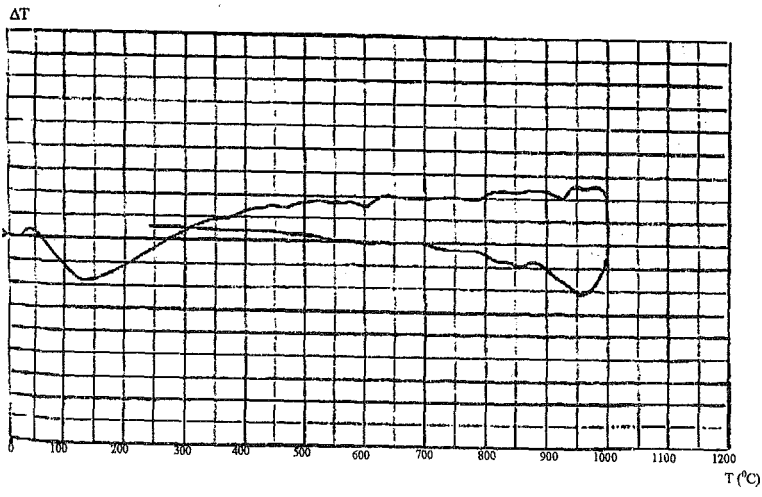
vi) Doğal zeolit ve modifiye formlarından 1N Na^+en küçük, 0,1N Ca^{2+} en büyük ortalama gözenek çapına sahiptir (Tablo 2). Buradan gözenek çapı dağılımının artmasıyla özgül yüzey alanların küçüldüğü görülmektedir. Langmuir özgül yüzey alanları ile ortalama gözenek çapları genelde uyum içindedir.

Tablo 1. Doğal zeolit ve modifiye formlarının yoğunlukları

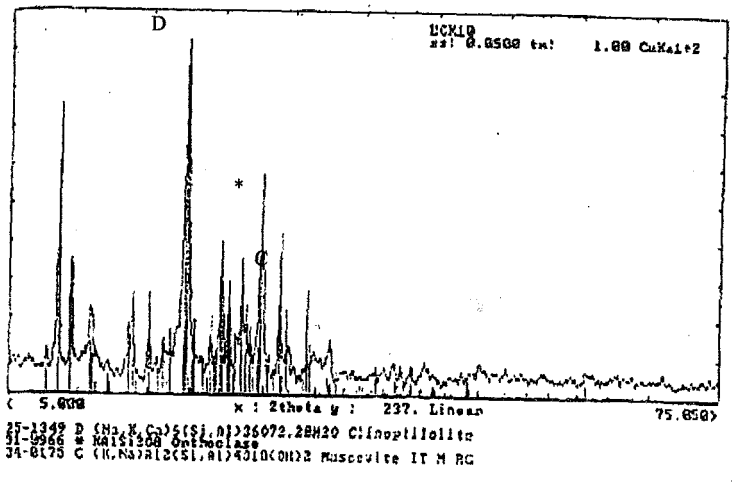
Numune Adı	Yoğunluk(g/cm^3)
Doğal Zeolit	2,20
0,1N Na^+	2,47
0,5N Na^+	2,54
1N Na^+	2,60
0,1N Li^+	2,14
0,5N Li^+	2,24
1N Li^+	2,47
0,1N Ca^{2+}	2,39
0,5N Ca^{2+}	2,47
1N Ca^{2+}	2,50
0,1N Mg^{2+}	2,56
0,5N Mg^{2+}	2,65
1N Mg^{2+}	2,69

Tablo 2. Doğal zeolit ve modifiye formlarının yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları

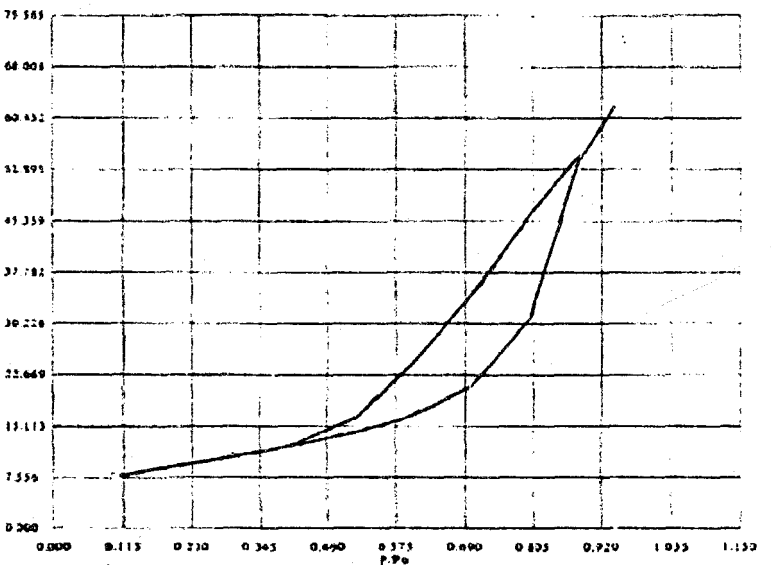
Numune Adı	Langmuir Özgül Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Doğal Zeolit	65,42	32,79
0,1N Na^+	61,08	22,85
0,5N Na^+	69,59	21,50
1N Na^+	78,59	20,31
0,1N Li^+	74,81	33,07
0,5N Li^+	73,98	32,69
1N Li^+	73,50	31,60
0,1N Ca^{+2}	51,79	34,55
0,5N Ca^{+2}	57,83	32,34
1N Ca^{+2}	62,67	30,12
0,1N K^+	64,05	22,10
0,5N K^+	64,54	21,36
1N K^+	65,10	20,98



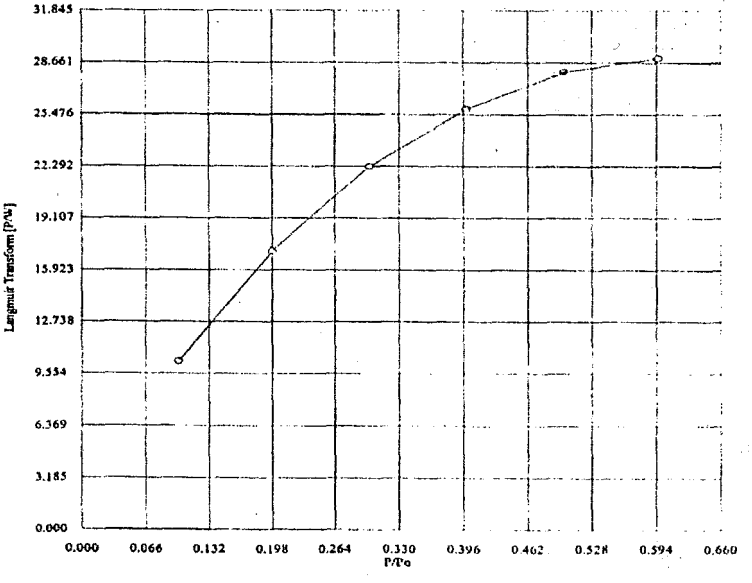
Şekil 2. 1N Na^+ modifiye formunun DTA eğrisi



Şekil 3. 1N Na^+ formunun X-ışını kırınım deseni



Şekil 4. 1N Na^+ modifiye formun adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrisi



Şekil 5. 1N Na^+ modifiye formun Langmuir izoterm eğrisi

SONUÇLAR

Yaptığımız deneysel çalışmalar sonucunda, Bigadiç Yöresi doğal zeoliti ve modifiye formlarının yoğunlukları, özgül yüzey alanları, gözenek çapları ve N_2 adsorplama kapasitelerinin normaliteye ve farklı iyonlar kullanılarak hazırlanan iyonik formlara göre değiştiği gözlenmiştir.

Yüzey alanı, gözenek çapları gibi parametreleri saptanan bu modifiye zeolitler, yeni iyon değiştirme, moleküler elek ve gaz adsorpsiyon özellikleriyle çevre kirliliğinin giderilmesi çalışmaları yanında, endüstride de daha yaygın kullanım alanı bulacaklardır.

KAYNAKLAR

Gottardi, G. And Galli, E., 1985. Natural zeolites, Mineral and Rock, Springer Verlag, 18, 409p.

Barrer, R.M., 1982. Chemistry of Zeolites, Academic Press, 360p.

Orhun, Ö., ve Yörükoğulları, E., 1991. Anadolu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi, 3, 227-240.

Dyer, A., 1988. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Willey, New York, p80.

Yörükoğulları E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları, 58.

Ruthven, D.W., 1984. Principles of Adsorption, John Wiley and Sons, New York.

Sirkecioğlu, A. ve Erdem-Şenatalar, A., 1994. Bigadiç Klinoptilolit Rezervi İçin Örneklerin Zeolit içeriklerini Belirlemekte Kullanılabilecek Pratik Bir Yöntem, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi 1, Tebliğler Kitabı, 491-499.

Predescu, L., Tezel, F.H., Stelmack, P., 1995. Adsorption of Nitrogen and Methane on Clinoptilolite, J. Phys. Chem., 97, 507-513.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN DOĞAL VE AKTİVE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİTLERE ADSORPSİYONU

Adsorption of Cationic Surface Active Agents Onto Natural and Activated Clinoptilolite

B. Ersoy[1], O. Ozdemir[2], M. S. Çelik[2]

[1]Afyon Kocatepe Ünv., Seramik Müh. Böl., 03300 Afyon. e-posta: bahriersoy@yahoo.com
[2] İstanbul Teknik Ünv., Maden Müh. Böl. 80626 İstanbul. e-posta: mcelik@itu.edu.tr

ÖZET

Kesikli sistemde gerçekleştirilen bu çalışmada kuaterner amin grubu katyonik bir yüzey aktif madde (yam) olan HTAB'ın doğal klinoptilolit üzerine adsorpsiyon yeteneği asit ve ısıl aktivasyon işlemlerinin ardından incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda doğal, asit ve ısıl aktif klinoptilolite ait adsorpsiyon izotermleri çıkartılmış ve ayrıca aktivasyon işlemlerinin kristal yapıdaki etkilerini irdelemek için BET tekniği ile yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Her iki aktivasyon işleminin de klinoptilolitin HTAB adsorpsiyon kapasitesini olumsuz yönde etkilediği tesbit edilmiştir. Asit aktivasyon işlemi ile adsorpsiyon miktarında meydana gelen azalmanın, asit etkisiyle kısmen de olsa alüminyumun yapıyı terk etmesi ve dolayısıyla yapıdaki iyon değiştirme özelliğine sahip katyonların azalması ve buna bağlı olarak da iyon değiştirme kapasitesinin düşmesiyle açıklanmıştır. Isıl işlem sonucu adsorpsiyondaki azalmanın kristal yapının dış yüzeyinde bulunan katyonların kanalların iç bölgelerine doğru, daha kararlı ancak iyon değiştirmesi daha zor olan yerlere göç etmesi ve bu nedenle de iyon değiştirme kapasitesinin düşmesi ile izah edilebilir. Bu hususdaki diğer bir dezavantajlı faktör ise HTAB'ın polar grubu (-$(CH_3)_3N^+$)'nun boyutlarının klinoptilolitin kanal açıklıklarından geçemeyecek kadar büyük olması ve bu nedenle de kanal içerisindeki katyonlarla iyon değişimi yapamamasıdır.
Anahtar kelimeler: Klinoptilolit; aktivasyon; adsorpsiyon; yüzey aktif madde

ABSTRACT

In this study, the adsorption behavior of quaternary ammonium surface active agent (HTAB) onto natural clinoptilolite was investigated in batch system after acid and heat activation. Adsorption isotherms of natural and activated clinoptilolites were obtained. The effect of activation on crystal structure of clinoptilolite has been ascertained by surface area measurements using BET. As a result, both acid and heat activation of clinoptilolite is found to adversely affect the adsorption capacity of HTAB. While acid causes dealumination of clinoptilolite leading to a reduction in the amount of ion exchanging cations in the crystal structure. Accordingly, the ion exchange capacity of clinoptilolite diminishes. Thermal treatment results in the transport of some ion exchangeable cations from external surface of clinoptilolite to internal region of clinoptilolite channels where cations are more stable but their ion exchange more difficult. Consequently, ion exchange capacity diminishes. In addition, the size of polar group of HTAB (-$(CH_3)_3N^+$) is greater than the dimensions of channels in clinoptilolite which hinders the incorporation of HTAB molecules into the channels and makes ion exchange difficult.
Key words: Clinoptilolite; activation; adsorption; surface active agent

GİRİŞ

Klinoptilolit hem dünyada ve hem de ülkemizde bol miktarda bulunan ve sahip olduğu yüksek iyon değiştirme, adsorpsiyon kabiliyeti ve diğer özellikleri ile günümüzde dikkatleri çeken bir doğal zeolit mineralidir. Klinoptilolit aynı zamanda kil minerallerinin özelliklerini de taşımaktadır. Birim hücre formülü $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$'dir (Breck, 1974). Bütün zeolit minerallerinde olduğu gibi klinoptilolit mineralinde de temel yapı birimi TO_4 (T: Si veya Al , O: Oksijen) tetrahedralleridir. Bu tetrahedrallerin birleşmesiyle ikincil yapı birimi (SBU: Secondary Building Unit) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkaları oluşmaktadır. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesiyle sekizli ve onlu halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar meydana gelmekte ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olmaktadır. Jeolojik oluşum sırasında SiO_4 tetrahedrallerindeki bazı Si atomlarının Al ile yer değiştirmesi sonucu yapıda pozitif yük eksikliği meydana gelmektedir. Bu yük eksikliğini gidermek üzere yapıya, iyon değiştirme özelliğine sahip Na^+, K^+, Ca^{++} ve Mg^{++} gibi katyonlar yerleşmektedir. Klinoptilolitin kristal yapısındaki kanalların açıklıkları ve bu kanallara yerleşmiş olan katyon türleri Tablo 1'de verilmiş olup bu konudaki detaylı bilgiler Ersoy (2000)'un doktora tezinde yer almaktadır.

Katyonik yüzey aktif maddeler (yam) asidik çözeltilerde ve noniyonik sistemlerde disperse edici, emülsiye edici, ıslatma reaktifi, tekstil yumuşatıcı ve korozyon inhibitörü olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Atıcı, 1991). Bunlardan başka madencilikte flotasyon reaktifi olarak, sentetik zeolit üretiminde jel aktifleştirici olarak ve ayrıca sıvılardaki noniyonik organik kirleticileri adsorplayabilen organo-kil (ok) ve organo-zeolitlerin (oz) hazırlanmasında kullanılmaktadır (Brownawell et.al.,1990, Atak, 1990, Flanigen, 1991 Gitipour et.al., 1997, Lee et.al., 1989, Smith et.al., 1990, Zhu et.al., 1997, Hayworth and Burris, 1997, Ersoy, 2000). Kil ve zeolitlerin yüzeylerinin modifiye edilerek ok ve oz elde edilmesinde en çok kullanılan katyonik yam ise HTAB'dır.

Bu çalışmanın amacı Manisa-Gördes yöresinden temin edilen klinoptilolitin doğal haldeki HTAB adsorpsiyon kabiliyetinin, asit ve ısıl aktivasyon işleminden sonra ne şekilde etkilendiğini ortaya koymaktır.

Tablo 1: Klinoptilolitin kristal yapısında yer alan kanallar ve katyon yerleşimleri.

Kanal adı	Halkadaki tetrahedral sayısı ve kanal ekseni	Kanal boyutları (A^0xA^0)	Yapıdaki önemli katyonlar
A	10 / c	7.2 x 4.4	Na, Ca
B	8 / c	4.7 x 4.1	Ca, Na
C	8 / a	5.5 x 4.0	K
A	10 / c	7.2 x 4.4	Mg

MALZEME VE YÖNTEM

Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan klinoptilolit Manisa-Gördes yöresine ait olup İncal A.Ş.'den temin edilmiştir. Şirketin Almanya'da Enteco adlı bir araştırma enstitüsünde yaptırmış olduğu analize göre mineralojik bileşimi % 90.5-92 klinoptilolit, % 4.2-5 smektit, % 2-3.5 kristobalit ve % 1- 1.3 mika şeklindedir. "Rigaku X-2000" model XRF cihazı ile gerçekleştirilen kimyasal analizi şöyledir: %73.28 SiO_2, % 11.70 Al_2O_3, % 2.16 CaO, % 0.90 MgO, % 0.45 Na_2O, % 3.1 K_2O, % 0.99 Fe_2O_3, % 0.09 TiO_2 ve % 7.23 kızdırma kaybı şeklindedir. Katyonik yam olarak kullanılan HTAB (Hegzadesiltrimetilamonyum bromür, Sıgma) %99 saflıktadır. Asit aktivasyon işlemi için %30'luk HCl (Atabay Kimya San.) asidi kullanılmıştır. Volumetrik yöntemle çözeltideki HTAB analizi için titrant olarak %98.5 saflıkta SDS (Sodyum Dodesil Sülfat, Fluka), indikatör çözeltisi hazırlamak için disülfin mavisi (Fluka), dimidyum bromür (Sıgma), %98.5'luk H_2SO_4 (AS Kimya), etanol (Aksın kimya san.) ve ayrıca amin ile SDS arasında oluşan kompleksi çözmek için de kloroform (Aksın kimya san.) kullanılmıştır. Çalışmalarda iletkenliği 1.5 μmhos/cm'den daha düşük (daha kaliteli) saf su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları

Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında bilyalı değirmende 1.5 saat öğütülerek %80'i –80 μm boyutuna getirilmiş numuneler kullanılmıştır. Öğütülen numunelerin tane boyut dağılım analizi lazer tekniği ile çalışan "Malvern" model Mastersizer cihazında dispersant kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Kıvamlandırma işlemi için "Edmund büler 7400 tübingen" marka titreşimli karıştırıcı, katı-sıvı ayırımı için "Hettich universal 16A" marka santrifüj cihazı, çözelti hazırlama işlemi için 5 ve 1 ml'lik otomatik pipetler ve adsorpsiyon işlemleri için de 50 ml'lik silindirik şekilli plastik şişeler kullanılmıştır. Her bir numune için HTAB adsorpsiyon çalışması sırasıyla şu şekilde gerçekleştirilmiştir; 1) HTAB'ın $5x10^{-2}$ M'lık stok çözeltisi hazırlandı ve bu stok çözeltisinden tesbit edilen molaritelerde HTAB çözeltileri türetildi ve 50 ml'lik plastik şişelere kondu. 2) İçerisine ağırlıkça %5 katı oranında numune (doğal veya aktif zeolit) ilave edildi. 3) 400 d/d hızda 2 saat süreyle titreşimli karıştırıcıda kıvamlandırıldı. 4) 15 dakika süreyle 3500 d/d'da santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı yapıldı. 5) Berrak kısımdan yeteri kadar çözelti (alikot) alınarak volumetrik (iki fazlı titrasyon) yöntem ile HTAB analizi yapıldı ve katı yüzeyine adsorplanan HTAB miktarı hesaplandı.

Aktivasyon işlemleri

Asit aktivasyon: 2 lt'lik bir beher içerisinde 1.2 lt 0.2 M HCl çözeltisi hazırlandı. İçerisine 1/10 katı/sıvı oranında 120 g klinoptilolit (–80 μm) ilave edildi ve 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonra asidi giderilinceye kadar saf su ile yıkandı ve 110 ^{0}C'de 2 saat kurutuldu ve böylece asit aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş oldu.

Isıl aktivasyon: Isıl aktivasyon işlemi ise önce aktivasyon sıcaklığını belirlemek üzere 100, 200, 300, 400 ve 500 ^{0}C 'de 5 saat ısıl aktivasyon uygulanmış klinoptilolit ile $1.5x10^{-2}$ M sabit HTAB başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon çalışmaları yapıldı ve aktivasyon için 350 ^{0}C'nin uygun olduğu belirlendikten sonra bu sıcaklıkta 5 saat süreyle aktivasyon işlemi gerçekleştirildi.

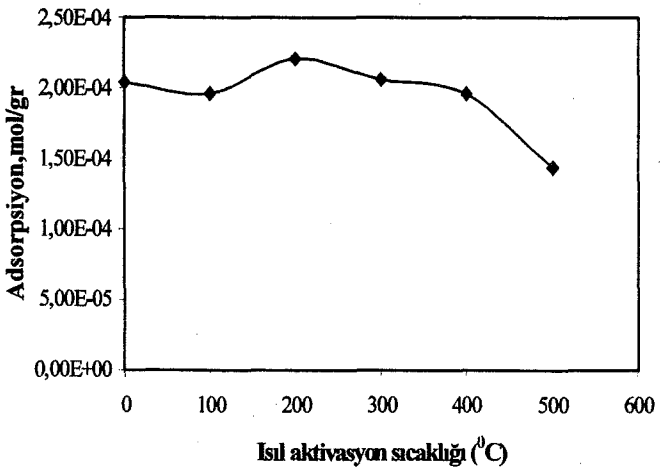
Yüzey alanı ölçümleri
Hem doğal halde ve hem de ısıl ve asit aktivasyon işlemlerinden sonra klinoptilolitin BET tekniğine göre "Micromeritices Flowsorb-II 2300" marka cihazda yüzey alanı ölçümleri yapıldı. Ölçümden önce her bir numune 110 ^{0}C'de 1 saat süreyle gazından arındırılmıştır.

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

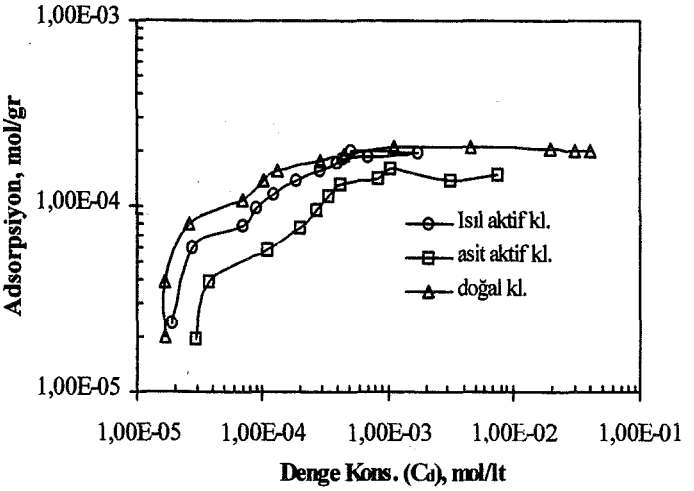
Isıl aktivasyon sıcaklığını belirlemek için sırasıyla 100, 200, 300, 400 ve 500 ^{0}C'lerde 5'er saat süreyle ısıl işlem görmüş klinoptilolitlerle $1.5x10^{-2}$ M sabit HTAB başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucu Şekil 1'deki grafik elde edilmiştir. Bu grafikte de görüldüğü üzere 400 ^{0}C'ye kadar ısıl işlemin HTAB adsorpsiyonu üzerine bir etkisi olmamakta ancak bu değerden sonra adsorpsiyon miktarı azalmaya başlamakta ve yapıdaki zayıf ve kuvvetli bağlı suların tamamının yapıdan uzaklaşmasıyla kristal yapıda kısmen de olsa bir çökme meydana gelmekte, kanallar daralmakta ve en önemlisi kanalların dışa açılan kısımlarındaki katyonlar iç kısımlara doğru göç etmektedirler (Sugiyama and Takeuchi, 1986;, Tarasevich et.al.,1987;). Gerek klinoptilolitin DTA eğrisini (Ersoy, 2000) ve gerekse literatürde yapılan çalışmaları (Barrer and Makki, 1964; Mumpton, 1960; Bish, 1984; Mortier and Pearce, 1981; Armbruster and Gunter, 1991; Channon et al., 1995; inel, 1993) gözönünde bulundurarak, ısıl aktivasyon işlemi için yapıdaki suların tamamına yakının uzaklaştığı değer olan 350^{0C} alınmıştır.

Şekil 2 de ise doğal, ısıl aktif ve asit aktif klinoptilolitin HTAB adsorpsiyon izotermleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere doğal klinoptilolitin maksimum HTAB adsorpsiyon kapasitesi (Γ_{max}) $2x10^{-4}$ mol/g iken, ısıl aktivasyon işlemi uygulanan klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesi doğal klinoptilolite göre bir miktar azalmakta ve $1.9x10^{-4}$ mol/g civarında gerçekleşmektedir. Asitle aktive edilmiş klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesi ise hem doğal ve hem de ısıl aktif klinoptilolitten daha düşük seviyede seyretmekte ve $1.5x10^{-4}$ mol/g civarında maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşmaktadır. Isıl aktivasyon işlemi ile adsorpsiyon miktarında meydana gelen azalma, daha önce de ifade edildiği gibi ısıl işlem sonunda zeolitik suların uzaklaşmasıyla dış yüzey alanında bulunan iyon değiştirme özelliğine sahip katyonların klinoptilolit kanallarında daha kararlı ancak iyon değiştirmesi daha zor olan yerlere göç ederek burada sabitlenmesi (Sugiyama and Takeuchi, 1986; Tarasevich et.al.,1987) ve bu nedenle de iyon değiştirme kapasitesinin düşmesi ile izah edilmektedir. Literatürden de bilindiği üzere klinoptilolit ile katyonik yam adsorpsiyonunda en önemli iki mekanizma iyon değiştirme ve hidrofobik (zincir-zincir) etkileşim mekanisması olup bunun yanında daha az etkin olan elektrostatik etkileşim mekanizması da söz konusudur (Ersoy, 2000, Sullivan et.al., 1998). İyon değiştirme mekanizması klinoptilolitin dış yüzey alanında ve kanalların dışa açılan kısımlarında bulunan Na^+, K^+, Ca^{++} ve Mg^{++} gibi katyonların HTAB katyonu $R(CH_3)_3N^+$ [R: CH_3 $(CH_2)_{15}$] ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmekte olup kanalların içerisinde bulunan katyonlarla bu organik katyonun iyon değişimi mümkün değildir. Çünkü HTAB'ın polar grubu $[-(CH_3)_3N^+]$'nun kesit alanı ~38 $(A^o)^2$ (Sullivan et.al., 1997) olup bu değer klinoptilolitin en geniş kanal açıklığı boyutundan daha büyüktür ve dolayısıyla organik katyonun kanal içerisine girmesi mümkün değildir. Buna bağlı olarak da klinoptilolitin iyon değiştirme kapasitesi ile meydana gelen adsorpsiyon azalmış olmaktadır. Nitekim literatürde NH_4^+ ve MM (Metilen Mavisi) ile

yapılan bir çalışmada ısıl aktivasyonun kristal yapıdaki kanallara rahatça girebilen NH_4^+ için olumlu

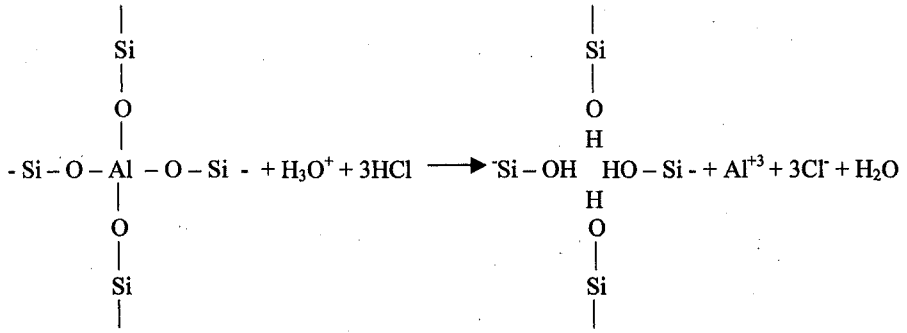


Şekil 1. Isıl işlem sıcaklığının HTAB adsorpsiyonuna etkisi.



Şekil 2. Doğal, ısıl aktif ve asit aktif klinoptilolitlerle 25 ^{0}C'de HTAB adsorpsiyonu

etkisi olduğu halde, büyük boyutlu olması nedeniyle kanallara giremeyen MM için olumsuz etki yaptığı ifade edilmektedir (İnel, 1993). Hidrofobik etkileşim mekanizması ile klinoptilolit yüzeyine adsorplanmış olan organik katyonlar ile çözeltideki organik katyonların hidrokarbon zincirleri arasında van der walls kuvvetleri aracılığıyla meydana gelen çekim kuvvetinden kaynaklanmaktadır. Elektrostatik etkileşim mekanizması ise pozitif yüklü polar gruba sahip organik katyon ile klinoptilolit yüzeyindeki negatif yük merkezleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Asit aktivasyon neticesi adsorpsiyon kapasitesindeki azalma ise her ne kadar dealüminasyona yol açmadan mineral içerisindeki safsızlıkları uzaklaştıracak bir molarite (0.2 M) seçilmiş olsa bile, yine de bunun tam olarak gerçekleştirilememesi ve Şekil 3 de görüldüğü gibi asit etkisiyle kısmen de olsa alüminyumun yapıyı terk ederek yapıdaki değişebilir katyonların azalması ve buna bağlı olarak da iyon değiştirme kapasitesinin düşmesiyle izah edilebilir. Ayrıca BET yöntemi ile ölçülen yüzey alanı ölçümlerinde doğal halde 16.73 m^2/g olan yüzey alanı asitle aktivasyondan sonra 22.09 m^2/g'a yükselmiş olmasına rağmen yine de adsorpsiyon miktarının düşmesi iyon değiştirme mekanizmasının önemini ortaya koymaktadır. Literatürde asit aktivasyon işleminin klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı sonuçlar görülmektedir. Mesela Barrer and Makki (1964)'nin çalışmasında 2N HCl ile asit aktivasyon işleminin metanol (CH_3OH), etanol (C_5H_5OH), benzen (C_6H_6), izo-pentan (C_5H_{12}) ve su (H_2O) adsorpsiyonunu artırdığı ve bu artışın daha küçük boyutlu moleküllerde (metanol, etanol ve su) daha yüksek oranda, kanallara girmekte zorlanacak daha büyük boyutlu moleküllerde (benzen ve izo-pentan) ise daha düşük oranda olduğu tesbit edilmiştir. Yine bu çalışmada doğal halde ~30 m^2/g klinoptilolitin yüzey alanı asit aktivasyon normalitesinin artmasıyla birlikte artmakta ve 2N HCl'de 380 m^2/g'a çıktığı ve daha yüksek normalitelerde ise tekrar azaldığı belirlenmiştir. Yüzey alanındaki bu artışla aynı paralellikte olmasa da yukarıdaki moleküllerin adsorpsiyon miktarında artış olduğu tesbit edilmiştir. Bir başka çalışma ise İnel (1993) tarafından yapılmış ve 2M H_2SO_4 ile aktive edilen klinoptilolitin MM ve amonyum adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilediği ve Sirkecioğlu (1993)'nun yapmış olduğu bir diğer çalışmada da 0.1 M HCl ile gerçekleştirilen asit aktivasyon işlemiyle klinoptilolitin CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı tesbit edilmiştir.



Şekil 3. Klinoptilolitin asidik ortamda dealüminasyonu (Barrer and Makki,1964).

Adsorpsiyon izotermlerinin şekli, adsorbat (HTAB) ile adsorbanın (Klinoptilolit) yapısı ve aralarında meydana gelen fiziksel (elektrostatik ve hidrofobik) ve kimyasal (iyon değiştirme) adsorpsiyon mekanizmaları gözönüne alınarak doğal ve aktive dilmiş klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu için uygun olan denklem modelinin modifiye frumkin olduğu söylenebilir.Şekil 2'de verilen adsorpsiyon izotermlerinin aşağıda verilen modifiye frumkin denklemine (Leja, 1982) göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (lnK ve 2a) ve Gibbs denklemine göre (Leja, 1982) elde edilen adsorpsiyon serbest enerjileri ($\Delta G_{ads.}$) Tablo 2'dedir. Tablodan da görüldüğü üzere gerek $\Delta G_{ads.}$ ve gerekse lnK değerleri, adsorbanların maksimum adsorpsiyon miktarlarına paralel bir seyirdedir. HTAB'ın doğal klinoptilolit üzerine adsorpslanmas ile negatif yönde meydana gelen serbest enerji değişiminin diğerlerine göre daha yüksek olması HTAB'ın doğal klinoptilolit yüzeyine daha kolay ve daha yüksek oranda adsorplanabildiğini göstermektedir. Buna paralel olarak lnK değerlerindeki artış da yine adsorbat-adsorban arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olduğuna işaret etmektedir. Pozitif değerli a parametreleri ise aynı yüke sahip HTAB moleküllerinin polar grupları arasındaki itme (repulsion) kuvvetlerinin bir göstergesidir.

$$[\theta /(1-\theta)^n] \cdot e^{-2a\theta} = KC \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Burada;

θ : Adsorplanan molekülün yüzey kaplama derecesi (Γ/Γ_{max}).

Γ : C denge konsantrasyonundaki adsorpsiyon miktarı (mol/g)

Γ_{max} : Maksimum Adsorpsiyon miktarı (mol/g)

n : Boyut oranı olup bu çalışmada $\cong$ 3'dür. Çözeltideki adsorbat (HTAB) molekülü kesit alanının ($37.82\ (A^0)^2$) çözücü (su) molekülü kesit alanına ($12.5\ (A^0)^2$) oranını ifade eder.

a : Adsorbat molekülleri arasındaki yanal etkileşim katsayısı.

C : Adsorbat moleküllerinin denge konsantrasyonu (mol/l)

K : Katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisi ile ilgili katsayı (katı yüzeyi ile adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlıdır).

1 no'lu denklemim heriki tarafının dogal logaritması alındığında denklem lineer bir dogru denklemi haline dönüşür :

$$\ln[\theta /C(1-\theta)^n] = \ln K + 2a\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Bu doğrunun eğimi ve Y eksenini kestiği değer bize 2a ve lnK adsorpsiyon sabitlerini verir.

Tablo 2: Doğal ve aktif klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonun Modifiye Frumkin modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.

Adsorban	**2a**	**lnK**	**$\Delta G_{ads.}$ (kJ/mol)**
Doğal Klinop.	3.0273	10.649	-36.33
Isıl aktif Klinop.	7.8682	7.3973	-29.44
Asit aktif Klinop.	7.6347	7.0408	-28.86

Yapılan yüzey alanı ölçüm sonuçları ise doğal, asit aktif ve ısıl aktif klinoptilolit için sırasıyla 16.73, 22.09 ve 15.88 m^2/g'dır. Bu sonuçlara göre asit aktivasyon ile kristal yapıdaki kanalları tıkayabilecek karbonat türü bir kısım safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla yüzey alanı bir miktar artarken, ısıl aktivasyon işleminin yüzey alanı değerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Normalde ısıl aktivasyon ile kristal yapıdaki su moleküllerinin uzaklaşması sonucu yüzey alanında bir miktar artışın olması beklenirken, doğal haldeki yüzey alanı ile hemen hemen aynı değerde olması klinoptilolitin yüksek hidrofilik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Çünkü ısıl aktive edilmiş numuneler oda sıcaklığına getirildiği zaman bünyelerinden atmış oldukları nemi tekrar geri almakta ve dolayısıyla sanki hiç ısıl işlem görmemiş gibi bir durum oluşmaktadır. Bu nedenle ısıl işlemden geçen numunelerin gerek saklanması ve gerekse deneylerde kullanımı sırasında havadan nem almaması için hassasiyet gerekmektedir.

SONUÇLAR

- Hem asit ve hem de ısıl aktivasyon işlemi doğal klinoptilolitin HTAB adsorpsiyon kapasitesini bir miktar düşürmektedir. Asit aktivasyon ile meydana gelen düşüş ısıl aktivasyona göre biraz daha fazladır.
- Asit aktivasyon işlemi ile klinoptilolitin yüzey alanında cüzi bir artış meydana gelirken ısıl aktivasyon sonucunda önemli bir değişikliğin olmadığı belirlenmiştir.
- Elde edilen verilere göre Gördes klinoptilolitinin organik katyonlarla yapılacak yüzey modifikasyonu için doğal halde olması tercih edilir.

KAYNAKLAR

Ackley, M.W. and Yang, R.T., 1991. "Diffusion İn İon-Exchanged Clinoptilolites", AIChE Journal, vol.37, no.11, 1645-1656.

Armbruster, T. and Gunter, M.E., 1991. "Stepwise Dehydration Of Heulandite-Clinoptilolite From Succer Creek,Oregon, U.S.A: A Single Crystal X-Ray Study At 100 K", Am. Min., vol.76, 1872-1883.

Atak, S., 1990. Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları, İTÜ Vakfı, Yayın no: 34, İstanbul.

Atıcı,O.Y., 1991. Yüzey Aktif Maddeler, İTÜ Fen Ed. Fak. Matbaası,İstanbul.

Barrer, R.M. and Makki, M.B., 1964. "Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite", Can. J. Of Chemistry, vol.42, 1481-1487.

Bish, D.L., 1984. "Effects of Exchangeable Cation Composition on the Thermal Expansion/Contraction of Clinoptilolite", Clays and Clay Min., vol.32, no.6, 444-452.

Breck, D. W., 1974. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York.

Brownawell, B.J., Chen, H., Collier, J.M. and Westall, J.C., 1990. "Adsorption Of Organic Cations To Natural Materials", Env. Sci. Tech., vol.24, 1234-1241.

Channon, Y.M., Catlow, C.R.A., Jackson, R.A. and Owens, S.L., 1995. "Loading and Location of Water Molecules in the Zeolite Clinoptilolite", in Zeolites:A Redefined Tool for Designing Catalytic Sites, eds:L.Bonneviot and S.Kaliaguine, Elsevier Sci.,Amsterdam.

Ersoy, B. 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit İle Sıvılardaki

Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, Doktora Tezi , İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul.

Flanigen, M., 1991. "Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective" in: Introductiom To Zeolite Science and Practies (eds: H.Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), pp. 13-35, Elseiver, Amsterdam.

Gitipour, S., Bowers, M.T. and Bodocsi, A., 1997. "The Use Of Modified Bentonite For Removal Of Aromatic Organics From Contaninated Soil", J. Of Colloid and Interface Sci., 196, 191-198.

Hayworth, J.S. and Burris, D.R., 1997. "Nonionic Surfactant-Enhanced Solubilization And Recovery Of Organic Contaminants From Within Cationic Surfactant-Enhanced Sorbent Zones. 1. Experiments", Env. Sci. Tech., vol.31, 1277-1283.

İnel, O., 1993. "Doğal ve Aktiflenmiş Zeolitte Amonyum İyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu", Altıncı Ulusal Kil Semp., Anadolu Ü., Eskişehir, 525-532.

Lee, J.F., Crum, J.R. and Boyd, S.A., 1989. "Enhanced Retention Of Organic Contaminants By Soil Exchanged With Organic Cations", Env. Sci. Tech., vol.23, 1365-1372.

Leja, J., 1982. Surface Chemistry Of Froth Flotation, Plenum Press, New York.

Mortier, W.F. and Pierce, J.R., 1981. "Thermal Stability of the Heulandite-type Framework:Crystal Structure of the Calcium/Ammonium From Dehydrated at 483K", Am.Min., vol.66, 309-314.

Mumpton, F.A., 1960. "Clinoptilolite Redefined", The Am.Min., vol.45, 351-369.

Sirkecioğlı, A.,1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin $(NH_4)^+$ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karaterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bil.Ens., İstanbul.

Sullivan, E.J.,Hunter, D.B. and Bowman,R.S., 1997. "Topological and Thermal Properties of Surfactant-Modified Clinoptilolite Studied by Tapping-Mode™ Atomic Force Microscopy and Hıgh-Resolution Thermogravimetric Analysis", Clays and Clay Min., vol.45, 1, 42-53.

Sullivan, E.J.,Carey,J.W. and Bowman,R.S., 1998. "Thermodynamics of Cationic Surfactanat Sorption Onto Natural Clinoptilolite", J. of Colloid and Interface Sci., 206, 369-380.

Sugiyama, K. and Takeuchi, Y., 1986. "Distributionof Cations and Water Molecules in the Heulandite –Type Framework", in:New Developments in zeolite Science and Technology, eds: Y.Murakami, A.Lijima and J.W.Ward, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo, August 17-22, 449-456.

Tarasevich, Y.I., Polyakov, V.E. and Bodekha, L.I., 1987. "The Structure and Location of Aqua-Cations of the Alkali, Alkaline Earth and Transition Metals in the Clinoptilolite Structure", Russian J.Physical Chemistry, 61 (1), 74-77.

KATI ATIK DÜZENLİ DEPOLAMA SAHALARINDA GEÇİRİMSİZ TABAKA OLARAK KİL BARİYER KULLANILMASI VE İSTANBUL DEPOLAMA SAHALARINDAKİ UYGULAMALAR

The Use of Clay Barrier as Impermeable Layer at Sanitary Landfill Areas and Applications In İstanbul Sanitary Landfill Areas

Bülent İ. Goncaloğlu[1], Şenol Yıldız[2], Ömer Apaydın[1]

[1] Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 80750, İstanbul.
e-posta: goncal@yildiz.edu.tr, apaydin@yildiz.edu.tr
[2] İSTAÇ, İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme San. ve Tic. A.Ş., 80250 Şişli/İSTANBUL e-posta: senolyildiztr@yahoo.com

ÖZET

Bu çalışmada, katı atık düzenli depolama sahalarında geçirimsiz tabaka olarak kil bariyer kullanılması ve İstanbul katı atık düzenli depolama sahalarındaki uygulamalar hakkında bilgi verilmiştir. Katı atık depolama sahalarında kil, genellikle taban ve tavan örtü teşkilinde ve yan seddelerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Tipik kil taban örtüleri, düşük geçirgenliğe sahip doğal haldeki zeminlerden yapılmaktadır. İstanbul'daki uygulamada geçirimsiz kil tabakalarının kalınlığı katı atıkların depolandığı alanlarda en az 60 cm, yan seddelerde 30 cm alınmıştır. Kullanılan kil tabakanın permeabilitesi ise 1.10^{-5}–1.10^{-7} m/s arasında değişmektedir.

Anahtar kelimeler- Düzenli depolama, geçirimsiz tabaka, geomembran, katı atık, kil bariyer.

ABSTRACT

The peresented paper gives detailed information on the use of clay layers as impermeable in sanitary landfills and technical applications in sanitary landfills of İstanbul. Clay layer, in general, is used to form cover and floor layer, and side barriers. Typical clay floor layers are made up of natural soil. Minimum thickness of impermeable layer is taken at least 60 cm in landfill areas of İstanbul but 30 cm in side barriers. The permeability of the clay layer, used in this applications, ranges between 1.10^{-5} and 1.10^{-7} m/sec.

Key words- Sanitary landfill, impermeable layer, geomembrane, solid waste, clay barrier.

GİRİŞ

Katı atık, üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile ilgili özellikle çevrenin korunması bakımından, düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddeler ve arıtma çamurları olarak tarif edilebilir "KAKY (1991)".

Katı atıkların bertarafi için değişik teknolojiler (yakma, kompost vb.) kullanılsa da, sonuçta bir miktar atığın nihaî olarak depolanması gerekmektedir. Gerek bu şekildeki ve gerekse diğer atıkların nihaî bertarafi amacıyla düzenli depolama alanları hazırlanmakta ve kullanılmaktadır "Yıldız vd. (1999a)". Yeterli büyüklükte ve uygun alanlar bulunduğu durumlarda kullanılan düzenli depolama yönteminde, çevreye olan olumsuz etkiler en aza indirilirken, atıkların kontrol altında ayrışarak inert ve kararlı maddelere dönüşümü sağlanır. Evsel katı atıkların bertarafında en ekonomik ve en basit yöntem düzenli depolamadır "Yıldız (2000a)".

Katı atık depo sahalarında çevre kirliliği açısından en önemli problem sızıntı suyudur. Katı atıkların muhtevasından kaynaklanan çok sayıda kirletici parametreyi ihtiva eden sızıntı suyu, katı atıkların içinden süzülerek birtakım fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylar sonucu oluşur. Önlem alınmadığı takdirde yer altı ve yer üstü su kaynaklarını kirletmekte olan sızıntı suyunun bu olumsuz etkisini önlemek için, depo sahasının taban ve tavanı depolama bitirildikten sonra geçirimsiz hale getirilir "Yıldız ve Goncaloğlu, (2001)".

Katı atık düzenli depolama sahalarında sızıntı suyunun kontrollü bir şekilde toplanması için, yüksek oranda sızdırmazlığa sahip bir alt tabakanın oluşturulmasına ihtiyaç vardır. Bu amaçla genellikle permeabilitesi 1.10^{-7} m/s veya daha küçük olan hidrolik iletkenliğe sahip sızdırmazlar kullanılmaktadır.

DEPOLAMA SAHALARINDA SIZDIRMAZ KİL TABAKALARIN UYGULANMASI

Düzenli depolama alanının altındaki zemin tabakasının içerisine olabilecek sızıntıları önlemek amacıyla, alanın tabanına az geçirgen bir malzemeden oluşan ve birkaç malzemenin kombinasyonuyla elde edilen bir tabaka yerleştirilir. Bu sızdırmazlık tabakası sızıntı suyunu tutan ve toplama sistemine yönlendiren bir bariyer görevi görür. Ayrıca sızmayı azaltmak amacıyla örtü tabakasının veya gaz kontrol sisteminin bir parçası olarak da işlev görür. Sızdırmazlık tabakaları ile ilgili en önemli sorun geçirgenliğinin uzun vadede artmasıdır "Köseoğlu (1998)". Sızdırmaz tabakalar depolama sahalarında depo tabanı, sedde ve depo tavanında uygulanmaktadır.

Depo Tabanının Teşkili

Depolama sahasında çevre açısından en riskli parametre olan çöp sızıntı suyunun kontrolü amacıyla depo tabanı geçirimsiz hale getirilir ve oluşan sızıntı suyu yeraltına sızmadan uygun dren sistemiyle ortamdan uzaklaştırılır. Bu amaçla yapılan mühendislik uygulamaları öncelikle atığın boşaltılacağı alanlara yerleştirilecek bir taban örtüsü sisteminin kurulması şeklinde olmaktadır. Taban geçirimsizliğinin temini amacıyla çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. Bunlar genel olarak incelenirse;

a) Doğal Kilden Taban Örtüleri. Bu örtü tabakalarının kalınlığı genelde 10-25 cm, geçirgenliği ise 1.10^{-5} ile 1.10^{-9} m/s arasında değişir. Killi zeminlerin geçirgenliğini etkileyen belli başlı faktörler nem içeriği, sıkıştırma yöntemi ve sıkıştırma enerjisi, kilin topak büyüklüğü ve zemin tabakaları arasındaki bağlantının derecesidir. Kile su eklendiğinde malzemenin yoğunluğu artar ve geçirgenliği genel olarak azalır. Bu işlem nem içeriği optimum düzeye erişene, yani zemin yoğunluğu maksimum düzeyde olana kadar devam eder. Killi zeminlerde en düşük geçirgenlik, zeminin nem içeriği optimum su içeriğinin % 0-5 fazlasına ulaştığında elde edilir. Killi zeminlerde genelde "yoğuruculu" zemin sıkıştırıcıları kullanılır. Bu iş için ise genelde *"keçi ayağı"* tipi sıkıştırıcılar seçilir. Bu tür sıkıştırma

ekipmanları kil tabakasının içine işleyerek kil topaklarını ezer ve yoğun homojen bir kütle haline gelmesini sağlar. Sıkıştırma enerjisi, sıkıştırıcının ağırlığı ile sıkıştırıcının her bir kil tabakası üzerinden geçme sayısının bir fonksiyonudur. Bu faktör, yoğun bir kil zemin taban örtüsü elde edilmesinde önem taşımaktadır ve uygun kil malzemesi ve sıkıştırma ekipmanları kullanılarak gerçekleştirilen bir testle belirlenir "Yıldız (1999b)".

Yoğun ve homojen bir kil tabakası elde etmek için, zemin topakları parçalanarak veya ezilerek minimum inceliğe indirilmelidir. Bu sağlanmazsa topakların arasından sızıntı yollarını oluşması olasılığı vardır "Gartung vd. (1999)".

Mineral geçirimsizlik tabakası, her biri maksimum 30 cm kalınlığında olacak şekilde iki kademeli sıkıştırılmalıdır. Su muhtevası (w), proktor su muhtevasından (w_{pr}) büyük, yani $w_{pr} < w \leq w_{0.95pr}$ (ıslak) olmalıdır. Geçirimsizlik tabakası, tabakalı olarak düzgün bir şekilde oluşturulmalıdır. Bunun için mümkün mertebe lazerli ölçüm aletleri kullanılmalıdır. Taban örtüsü, atığın boşaltılacağı bütün şevlere ve taban eğimlerine serilmelidir.

Her kil tabakası bir sonraki tabaka ile birleştirilmelidir. Bu tabakalar fiziksel olarak birleşip bütünleşmezlerse, tabakanın ara yüzeyinde sızıntı yolları oluşabilir. Yoğuruculu sıkıştırıcılar kullanıldığında bu olasılık azalır.

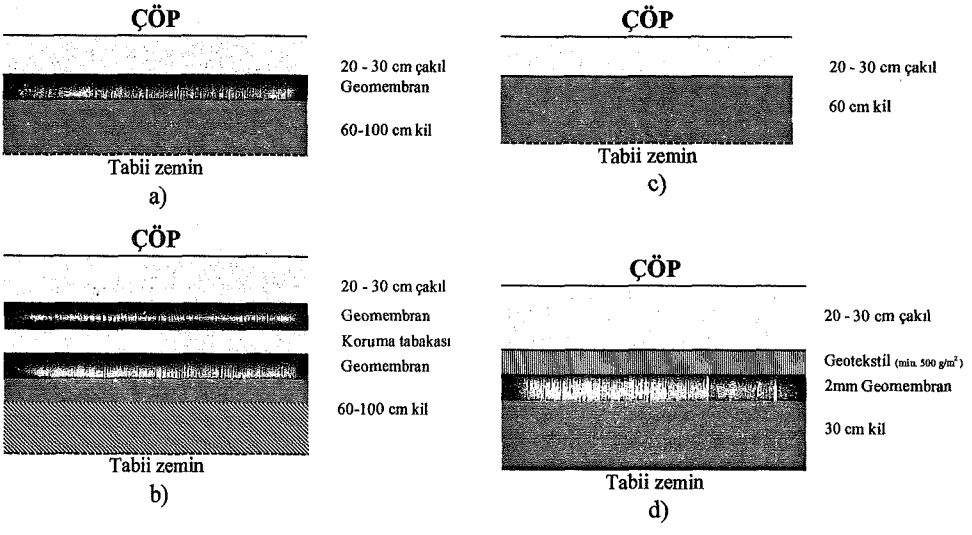
Doğal killi taban örtülerinin avantajları şunlardır:
- Killi zemin genelde kolayca bulunur,
- Killi zemin sıkıştırıcılarının temini kolaydır,
- Genelde özel yapım ekipmanları gerekmez,
- Killi taban örtülerinin çatlaklarını kendi kendilerine kapatma özelliği vardır,
- Tipik bir taban örtüsünün tüm kalınlığı boyunca delinerek sızdırma yapması zordur.

Doğal killi taban örtülerinin olası dezavantajları şunlardır:
- Yoğun, düşük geçirgenlikli bir kil örtüsü elde etmek, yapım sırasında sürekli kalite kontrolü yapılması ve kalite garanti talimatlarının uygulanmasını gerektirir,
- Kil genelde ocaklardan veya açık kazılarla elde edildiği için killi malzemenin kalitesi değişiklik gösterebilir,
- Su muhtevası ve sıkışma enerjisinin sürekli izlenmesi gerekir,
- Kil taban örtüleri donma/çözülme koşullarından etkilenir ve korunmazlarsa kuruyarak hasar görebilir.

b) Geomembranlar. Katı atık dolgu alanlarında zemin taban örtüsü olarak bazı geomembranlar da kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle belediyelerin topladığı katı atıkların ve tehlikeli atıkların depolandığı katı atık dolgu alanlarında yüksek yoğunlukla polietilen (HDPE) gittikçe daha yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bunun nedeni geomembranların bu tür tesislerde depolanan çok çeşitli kimyasal maddelere karşı dayanıklı olmasıdır. Genelde HDPE geomembranlar yaklaşık 2 - 10 metre genişliğinde rulolar halinde, 140 - 190 m uzunluklarda üretilirler. Rulonun uzunluğu malzemenin kalınlığına bağlıdır. Belediyelerin topladığı katı atıkların ve tehlikeli atıkların depolandığı katı atık dolgu alanlarında kullanılan yüksek yoğunluklu polietilenlerin kalınlığı genelde 2 ile 8 mm arasında değişmekle birlikte daha ince veya daha kalın ürünler de kullanılmaktadır.

c) Geosentetik Killi Taban Örtüleri. Geosentetik Killi Örtüler (GCL) katı atık dolgu alanlarının tabanlarında ve son örtü yapımında yeni kullanılmaya başlanan bir üründür. GCL'ler, iki geotekstil arasında sıkıştırılan veya bir geomembrana yapıştırılan ince bir bentonit tabakasından oluşan önceden hazırlanmış, killi taban örtüleridir. Bu ürünlerin kuru (hidratlaşmamış) kalınlığı yaklaşık 1-1.5 mm'dir. Geçirgenlikleri isi 1.10^{-9} ile 1.10^{-10} m/s arasında değişir. Malzeme genelde yaklaşık 6 metre genişlikte rulolar halinde, 40 ila 50 m uzunluklarda üretilirler. Malzeme geomembranlara benzer şekilde serilir. Önden kepçeli bir loder ruloyu tutup konumunu ayarlayarak eğimin yukarısından başlayıp aşağı doğru serer ve son konumuna getirir. Her tabaka bir diğerinin üzerine oturur ancak kaynaklanmaz. Genelde ek yerine bentonit dökülür. Ek yerindeki bentonit hidratlaşınca *"ek"* oluşur "Rowe ve Lake (1999); Yıldız (1999b)".

d) Kompozit Taban Örtüleri. Kompozit taban örtüleri yukarıda açıklanan elemanların olası kombinasyonlarından oluşturulur. Tipik bir katı atık dolgu alanı taban örtüsü kil ve geomembrandan oluşur. GCL'ler de kullanılmaktadır, ancak bunlar genelde iki ya da üç kat taban örtüsü serilen hücrelerde uygulanır. Kompozit taban örtüleri oluşturuldukları iki malzemenin de avantajlarına sahiptir ve bu malzemelerin bazı dezavantajlarının kompozit örtülerde ortadan kalktığı görülmektedir. Dikkat edilmesi gereken konulardan biri, geomembranı sıkıştırılmış killi taban örtüsü üzerine düz olarak sermektir. Bu, sızıntı suyu toplama randımanını arttırır. Yukarıda belirtildiği gibi, geomembran delinirse bu deliğin kendi kendine kapanması mümkün değildir. Alta kil tabakası, üstte düz olarak serilmiş geomembran olduğunda tali debiler büyük ölçüde azalır. Geomembranların yüksek gerilmelere dayanabilme özelliği, killi taban örtüsünde gözlenebilecek bazı yerleşmeler karşısında faydalı olur "CH2M-HILL (1992)". Çeşitli uygulama örnekleri Şekil 1' de görülmektedir "Yıldız (1999b)".



Şekil 1. Taban geçirimsizlik tabakası teşkilinde değişik uygulama örnekleri "Yıldız (1999b)".

İstanbul düzenli depolama alanlarında bu uygulama örneklerinden Şekil 1 a)'da verilen seçenek uygulanmaktadır.

Türkiye'de Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği gereğince taban sızdırmazlığının teşkilinde, permeabilitesi $k_f \geq 1.10^{-8}$ m/s'ye getirilmiş en az 60 cm kil tabakası kullanılmalıdır. Az çatlaklı kaya zeminlerde bu değer 1.10^{-7} m/s olarak alınır. Yönetmelik gereğince tabana % 1 eğim verilmesi zarureti vardır. Ancak bu eğimin daha büyük olması drenaj işlemini kolaylaştıracaktır. Ayrıca depolama işleminden sonra sahada meydana gelebilecek oturmalardan sonra söz konusu eğimin (emniyetli tarafta kalabilmesi için) en az % 3 alınması uygun olacaktır. İnşaat tekniği açısından, tabii malzemeden oluşan sızdırmazlık tabakasının serilmesi ve sıkıştırılması için tabanda teşkil edilecek şevlerin belirli bir değerden daha dik olmaması gerekmektedir. Bu eğim ise 1/3-1/4 oranında değişmektedir. İnşaata başlamadan önce sahadaki tüm ağaçlar, tekrar büyümemesi için kök ve çilleri (köklerdeki kıl gibi ince uzantıları) ile birlikte sökülmelidir. Arazideki bitkisel toprak sıyrılmalı, tarım toprağı ile birlikte çok yoğun çillerin bulunduğu tabaka da kaldırılmalıdır. Ayrıca, arazide daha önceki faaliyetlerden kalan dolgu malzemeleri bulunmamalıdır. Böylece mekanik tesirlerle,tabanın geçirimliliği artmamalıdır "Yıldız (1998)".

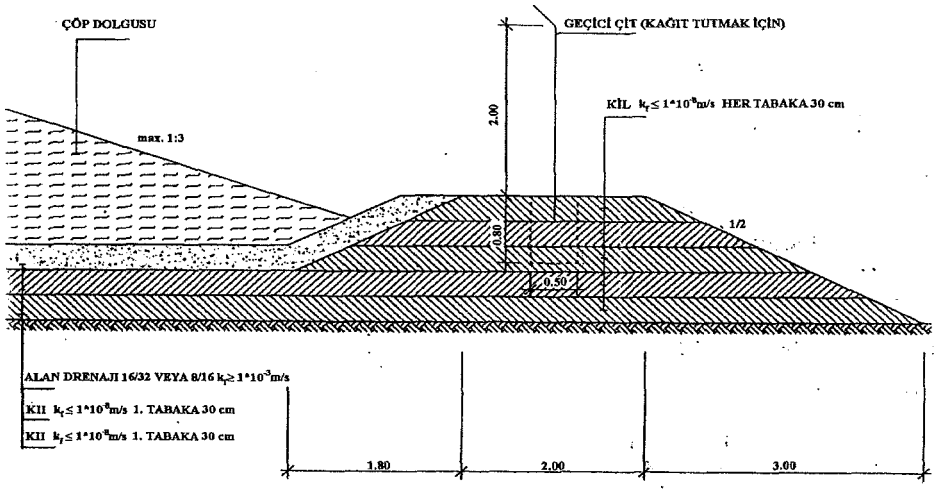
Tıbbi Atıklarının Kontrolü Yönetmeliğine göre, hastane atıklarının depolanacağı özel depolama tesisinde mineral sızdırmazlık tabakasının (kil) kalınlığı 1.5 m'den az ve permeabilitesi 1.10^{-9}m/s'den büyük olamaz. Kullanılacak geomembranın kalınlığı ise en az 2.5 mm olmalıdır. Depo tabanına balık sırtı şeklinde bir form verilir ve tabanın boyuna eğimi % 3'ten, enine eğimi de % 1'den küçük olamaz. Dren borularının da içinde bulunduğu bu tabakaların her birinin kalınlığı 30 cm'dir. Nihai permeabilite katsayısı 1.10^{-3}m/s'den küçük olamaz "TAKY (1993)".

Tehlikeli Atıkların Kontrolu Yönetmeliği (ThAKY) gereğince ise depo tabanı, sızıntı suyunun yeraltısuyuna karışmasını önleyecek şekilde düzenlenir. Bunun için mineral sızdırmazlık tabakası (kil) ile plastik geçirimsizlik tabakası (geomembran) birlikte kullanılır. Tabii zemin üzerine yerleştirilen kil tabakasının kalınlığı en az 0.90 m olmalıdır. Bu tabanın permeabilite katsayısı 1.10^{-9}m/s'den büyük olamaz. Bu tabaka en fazla 0.30 m'lik üç tabaka halinde sıkıştırılarak döşenir. Kil tabakanın üstüne serilen geomembran (HDPE-Yüksek Yoğunluklu Polietilen-) kalınlığı 0.25 cm olmalıdır. Plastik tabakanın korunması ince kumlarla sağlanır. Bu koruyucu tabakanın kalınlığı en az 10 cm'dir. Depo tabanına balık sırtı şeklinde bir form verilir ve tabanın boyuna eğimi % 3'ten, enine eğimi de % 1'den küçük olamaz. Atık deposunda oluşan sızıntı suları, geçirimsiz tabaka üzerine döşenen çift drenaj sistemi ile uzaklaştırılır. Dren borularının da içinde bulunduğu bu tabakaların her birinin kalınlığı 30 cm'dir. Nihai permeabilite katsayısı 1.10^{-4}"m/s'den küçük olamaz "ThAKY (1995)".

Sedde ve Depo Tavanı (Nihai Örtü) Teşkili

Katı atık düzenli depolama sahalarında atıkların hücreleme metoduyla depolanabilmesi için ara ve son seddeler kullanılır. Kullanılan ara seddeler genelde geçici olup, sıkıştırılmış 30 cm'lik kil tabakalarından teşkil edilir. Ara seddeler depolama sahasının işletilmesi esnasında sızıntı sularının saha dışına çıkmasını ve çevre sularının saha içerisine girmesini engellemek vb. sebeplerle inşa edilir. Depo son seddeleri ise düzenli depolama alanının sınırları boyunca nihai örtüye kadar yükseltilir. Bu seddeler depo sahasında şev stabilitesini sağlamak, işletme yollarının inşasına yardımcı olmak ve nihai şevlerde uygun eğimi vermek vb. amaçlarla inşa edilmektedir. Şekil 2'de geçirimsiz kil taban ve son sedde uygulama kesiti verilmiştir.

Depo tavanı (nihai örtü) tasarımı birçok bileşeni içerir. Her bileşenin tek başına üstlendiği görev farklıdır ancak, depo örtüsünde amaç tüm bu elemanları bir arada kullanarak belirlenen



Şekil 2. Geçirimsiz kil taban ve son sedde uygulama kesiti "Yıldız, (1998)".

hedeflere ulaşmaktır. Ayrıca bu bileşenler için tek bir kombinasyon mevcut değildir. Farklı sahalar için farklı örtü kombinasyonları kullanılabilir.

Genellikle örtü tabakalarında iki veya üç farklı malzeme bir arada kullanılarak her birinin avantajlarından faydalanmaya çalışılır. Birkaç tabakadan oluşan örtü sistemlerindeki ana bileşen hidrolik bariyerdir. Bu amaçla genelde kil kullanılır. Kil tabakalar yüzeyde kullanıldıklarında çatladıkları için killi zemini korumak amacıyla bir tampon tabaka kullanılır. Basit bir örtü sistemi şu iki ana tabakadan oluşur: 1) Yüzey tabakası, 2) Hidrolik bariyer tabakası. Bu iki tabakanın dışında kullanılan tabakaların esas görevleri yüzey suyunun atığın içine girmesini en aza indirmektir. Bu tabakalar ve görevleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Depolama alanı tavan örtüsünün çeşitli bileşenleri ve görevleri "Köseoğlu (1998)".

Örtü Bileşeni	Ana Görevi
Bitki Örtüsü	İnfiltrasyonu ve rüzgar erozyonunu azaltır, nemi sağlar
Filtre Tabakası	Örtü toprağının drenaj tabakasına girişini önler
Drenaj Tabakası	Suyun çıkışı için bir yol teşkil eder
Kil tabakası	Örtüden içeri infiltrasyonu en aza indirir

Evsel katı atıkların depolanmasında olduğu gibi tıbbi ve tehlikeli atıkların depo tesisine dolgu işlemi tamamlandıktan sonra, dolgu üst depo gövdesi yüzeysel su girmeyecek şekilde sızdırmaz hale getirilir. Teşkil edilecek üst örtü tabakası; a) homojen ve kohezyonsuz zeminden oluşturulur ve tabaka kalınlığı en az 50 cm olmalıdır, b) sızdırmazlık için kullanılacak kil tabakasının kalınlığı 60 cm'den küçük ve permeabilitesi 1.10^{-9} m/s'den büyük olamaz, c) depo üst yüzeyi son eğimi en az % 5 ve eğer geomembran üzerinde sürtünmeyi arttırıcı ilave özellikte maddeler yoksa en fazla % 15 olması zorunludur, d) sızdırmaz tabaka üzerinde bitki yetişmesi için yerleştirilen tarım toprağı kalınlığı 1 m'den küçük olamaz "TAKY (1993); ThAKY (1995)".

İSTANBUL DÜZENLİ DEPOLAMA SAHALARINDAKİ UYGULAMALAR

İstanbul'da 1995 Ocak ayından itibaren iki adet düzenli depolama sahası işletmeye açılmış ve çöpler buralarda hücreleme metoduyla sıhhî bir şekilde depolanmaya başlamıştır. Biri Avrupa yakası *Eyüp/Odayeri* mevkii, diğeri ise Anadolu yakası *Şile/Kömürcüoda* mevkiinde bulunan bu tesislerin proje ihaleleri ise 1992 Haziranında yapılmıştır. İstanbul'da bulunan vahşi çöp sahaları ise rehabilite edilerek yeşil alan ve spor sahalarına çevrilmiştir.

Her iki depolama sahası yeri de, buralardaki yüzey yapısı tahrip edilmiş, kısmen veya tamamen terkedilmiş eski maden ocağı alanlarından seçilmiştir. Avrupa yakasındaki saha (Odayeri Düzenli Depolama Sahası) hafif eğimli bir vadide kurulmuş olup yer yer kil, kum, çakıl ve kömür içeren neogen tabakalarıyla kaplıdır. Anadolu yakasındaki saha da (Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası) topografik ve jeolojik açıdan Avrupa yakasındaki sahaya benzemektedir.

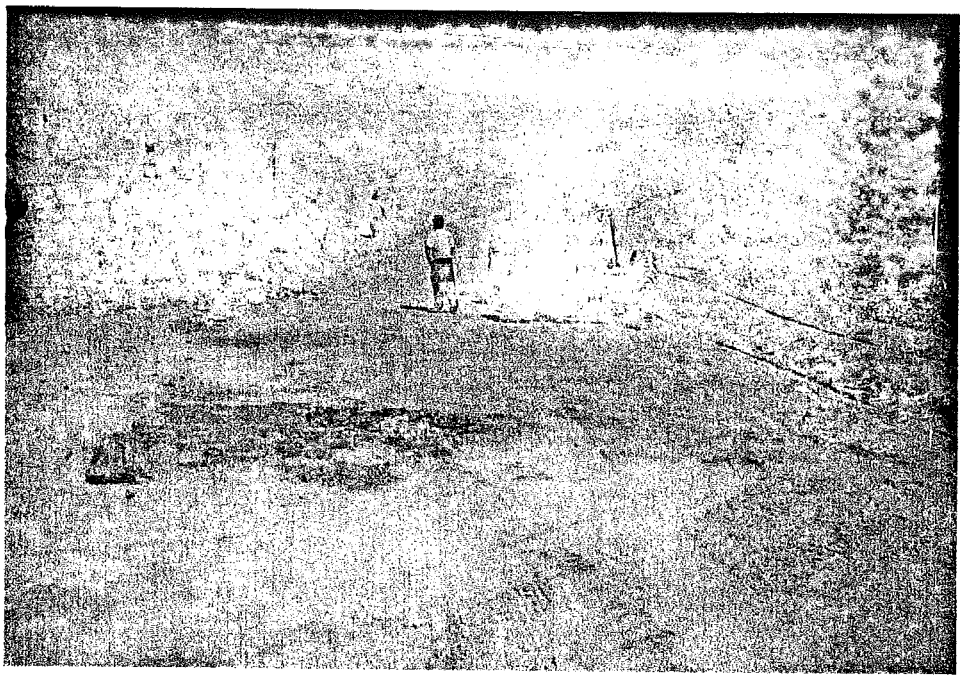
İstanbul için seçilen iki depolama sahası 25 yıllık çöp kapasitesini karşılayacak şekilde planlanmıştır. Odayeri Düzenli Depolama Sahası için Orman Bakamlığı'ndan 59 ha'lık bir alan kiralanmış olup halihazırda 25 ha'lık kısmı kullanılmaktadır. Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası için ise 61 ha'lık bir alan kiralanmış olup halihazırda 20 ha'lık kısmı kullanılmaktadır. İstanbul'daki düzenli depolama sahaları, ilgili yönetmeliklerde belirtilen kriterler dikkate alınarak kademe kademe inşa edilmektedir. İnşa sahasının öncelikle nebati toprağı temizlenip yer altı suyu (varsa) drenajı sağlanmaktadır. Bu drenaj kanalları aynı zamanda kontrol amaçlı kullanılmaktadır.

Çevre sularının girmemesi için gerekli tedbirler alınıp (hendek, dren vb.) uygun eğime (taban ≥ % 2, kenarlar ≤ 1/3) getirilen tabii zemin üzerine, iki ayrı kademede sıkıştırılmış permaabilitesi $k_f \geq 1.10^{-8}$ m/s olan 60 cm kil tabakası serilmektedir. Geçirimsiz kil tabakası örnek uygulaması Şekil 3'te, depo son sedde uygulaması ise Şekil 4'te verilmiştir. Kullanılan kil ile ilgili özellikler ise Tablo 2'de görülmektedir.

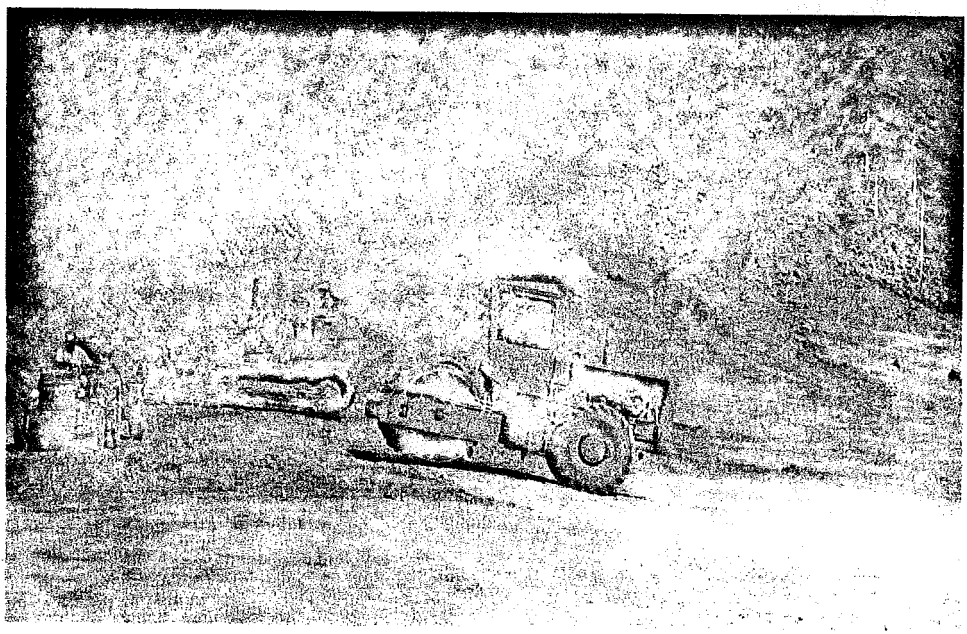
Kil tabakasından sonra saha, 2 mm kalınlığında HDPE folye ile kaplanmaktadır. Folye üzerine koruyucu bir tabaka (geotekstil, kum vb.) serildikten sonra sızıntı suyu drenaj tabakası oluşturulmaktadır. Drenaj tabakası, kalker oranı ve çapı uygun çakıl ile dren borularından oluşmaktadır. Hazır sahaya serilen ilk çöp tabakası takriben 1.5–2 m kalınlığında ve içerisinde geçirimsizlik tabakasına hasar verecek malzeme bulunmayan çöpten teşkil edilmektedir. Depolama sahalarında çöpler hücreleme metoduyla depolanmaktadır. Evsel katı atık dolgu alanı toplam 227 dönümlük geniş bir alan oluşturan

Tablo 2. Kömürcüoda depolama alanında kullanılan kilin özellikleri "Yıldız (2000b)".

Kimyasal Analiz (%)		Mineral İçeriği (%)		Elek Analizi (%)	
SiO_2	51-54	Kaolinit	68-71	(-) 63 mμ	100
Al_2O_3	27-29			(-) 40 mμ	99
Fe_2O_3	2.50-2.70	Serbest Kuvars	6-9	(-) 20 mμ	98
TiO_2	1.10-1.20			(-) 6 mμ	91
CaO	0.10-0.20	İllit	15-18	(-) 2 mμ	69
MgO	0.70-0.80			(-) 1 mμ	47
Na_2O	0.00-0.10	Diğerleri	2-5		
K_3O	2.70-2.90				
SO_3	---				
Kızdırma Kaybı	% 8.5- 9.5				
Su Emme	% 0.20-0.40				



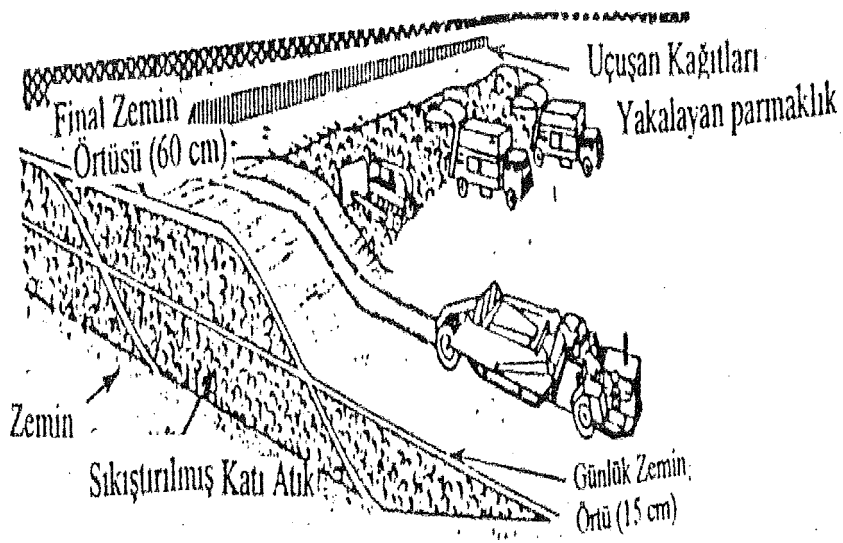
Şekil 3. 2000 yılı Odayeri depolama sahası geçirimsiz kil tabakası inşası.



Şekil 4. 2000 yılı Odayeri depolama sahası depo son seddesi inşası.

14 bitişik uzaklaştırma hücresinden oluşmaktadır. Bu 14 atık uzaklaştırma hücresinin her biri 10 dönümlük veya daha az aşamalar halinde atıkla doldurulmaktadır. Bu tabakalar yaklaşık 3.6 metre kalındığındadır ve dolgu çalışmalarının sürdüğü yüzeyin eğimi 3:1'dir. Sahaya getirilen çöpler dozerlerle 1/3 eğimde teşkil edilen hücre yüzeyine 50-60 cm kalınlıkta serildikten sonra kompaktörlerle sıkıştırılmaktadır. Oluşturulan hücrenin tabaka kalınlığı ise ortalama 5 m'dir. Dolgu yüzeyin genişliği 45 m'yi geçmemektedir. Her günün sonunda hücre alanının dolgu yapılan bölümünün yüzeyi 20 cm kalınlığında toprakla örtülmektedir. Ayrıca 30 gün boyunca ilave atık boşaltılmayacak alanlarda atığın üstü en az 30 cm sıkıştırılmış toprakla örtülmektedir. Dolgu alanının birbirini takip eden bölümleri tamamlandıkça son örtü 10-20 dönümlük bölümler halinde serilmektedir. Son örtünün yan eğimleri en fazla 4:1'dir ve düşey olarak her 6 m'de bir drenaj banketleri bulunmaktadır. Üst eğimler ise örtünün stabilitesini ve drenajını sağlamak için % 5'ten büyük seçilmektedir. Üst örtüde yukarıdan aşağıya doğru şu tabakalar bulunmaktadır: a) Bitkilerin yetişmesine uygun 15 cm kalınlığında üst toprak örtüsü, b) 45 cm bitki yetişmesine destek tabakası, c) Üst tabakalardaki ince malzemelerin aşağıya inmesini önleyen geotekstil, d) Geçirgenliği 1.10^{-3} m/s'den büyük 15 cm kalınlığında drenaj tabakası, e) Sızmalara karşı 60 cm kalınlığında kil tabakası. Çöp doldurma ömrünü tamamlamış kademelerin (yan eğimler $\leq$ 1/4 ve üst eğimler % 5-15) üzeri tavan örtüsüyle kapatılıp gaz tahliyeleri yapılmakta ve yeşil alana çevrilmektedir.

Hücreleme metodu ile katı atıkların gömülmesi şematik olarak Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Hücreleme metodu ile katı atıkların gömülmesinin şematik şekli "Keskin (2000)".

SONUÇLAR

Kil, kimyasal olarak dolgu alanı ile uyumlu bir malzemedir. Tipik kil taban örtüleri düşük geçirgenliğe sahip doğal haldeki topraklardan yapılır. Bu taban örtüleri daha sonra ağır zemin sıkıştırıcıları ile veya silindirlerle sıkıştırılarak yoğun, homojen bir zemin tabakası haline getirilir. İstanbul katı atık depo sahalarındaki uygulamalarda, kil tabakalarının kalınlığı genelde 60 cm, permeabilitesi ise evsel katı atıklar için 1.10^{-5} – 1.10^{-7} m/sn arasında olmaktadır. Toplanan Tıbbi atıklar düzenli depolama sahasına depolanmamakta, *Odayeri* depo sahası içerisindeki yakma tesisinde yakılarak bertaraf edilmektedir. İstanbul'daki evsel katı atık düzenli depolama sahalarında Tehlikeli Atıklar Yönetmeliği ile tanımlanmış bulunan atıklardan hiçbiri depolanmamakta olup bu tür atıklar İzmit İZAYDAŞ tehlikeli atık depo sahasına gönderilmektedir. Bunlara ek olarak İstanbul'da kullanılmış piller şehrin değişik yerlerine yerleştirilmiş atık pil toplama kapları ile toplanmakta ve Odayeri evsel katı atık depo sahası içerisinde 100 m^3 hacme sahip çok iyi izole edilmiş bir yapıda toplanmaktadır.

KAYNAKLAR

CH2M-Hill-Antel, 1999. İstanbul Anakenti için Hazırlanan Katı Atık Yönetim Etüdü, İstanbul.

Gartung, E., Müllner, B. and Defregger, F., 1999. "Performance of Compacted Clay Liners atthe Base of Municipal Landfills", The Bavarian Experience, Sardinia 99 Seventh International Waste Management and Landfill Symposium Vol. 3, 4-8 Oct, Italy.

KAKY, 1991. Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:20814, 14 Mart, Ankara.

Keskin, A., 2000. Katı Atıkların Düzenli Depolanması ve Proje Örneği, Bitirme Ödevi, YTÜ Çevre Müh. Bölümü, İstanbul.

Köseoğlu, A. 1998. Düzenli Depolama Alanlarının Tasarımı, Bitirme Ödevi, İTÜ Çevre Müh. Bölümü, İstanbul.

Rowe, R.K. ve Lake, C.B., 1999. "Geosynthetic Clay Liner Research and Design Applications", Sardinia 99 Seventh International Waste Management and Landfill Symposium Vol. 3, 4-8 Oct, Italy

TAKY, 1993. Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:21586, 20 Mayıs, Ankara.

ThAKY, 1995. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği), Resmi Gazete, Sayı:22387, 27 Ağustos, Ankara.

Yıldız, Ş., 1998. İstanbul'da Katı Atık Yönetimi, Brifing Notları, İstaç A.Ş., İstanbul.

Yıldız, Ş., Tüylüoğlu, B.S. ve İskenderoğlu, A.U., 1999a. "İstanbul'da Katı Atık Yönetimi ve Bertarafı Uygulamaları", Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu'99 Cilt 3, İstanbul Büyükşehir Belediyesi İSTAÇ A.Ş., 17-19 Şubat, İstanbul.

Yıldız, Ş., 1999b. Mahmutbey Belde Belediyesi Katı Atık Proje Ara Raporu, İstanbul.

Yıldız, Ş., 2000a. Katı Atık Düzenli Depolama Sahalarında Oluşan Çöp Sızıntı Suları ve Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, İzmit.

Yıldız, Ş., 2000b. Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası Yeni Saha Düzenleme Proje Etüd Raporu, İSTAÇ A.Ş., İstanbul.

Yıldız, Ş. ve Goncaloğlu, B.İ., 2001. "Katı Atık Düzenli Depolama Sahalarında Sızıntı Suyu Yönetimi",
1. Çevre ve Jeoloji Sempozyumu, 21-23 Mart, İzmir.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

İŞLEM GÖRMÜŞ BENTONİTLERİN KARAKTERİZASYONU

Characterization of Treated Bentonites

N. Yıldız, A. Çalımlı

Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Ankara
e-posta: nyildiz@science.ankara.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, üç farklı bentonit (Çankırı sodyum ve kalsiyum bentoniti, Kütahya kalsiyum bentoniti) sülfürik asit , sodyum karbonat ve hekzadesiltrimetilamonyum bromür(HDTMAB) ile işleme sokulmuştur. İşlem sonunda elde edilen bentonitlerin yüzey alanı , X-ışınları difraksiyonu , diferansiyel termal analiz , termogravimetrik analiz ve infrared spektroskopi analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak, HDTMAB, Na_2CO_3 ve H_2SO_4 ile işleme sokulmuş bentonitlerde önemli yapısal değişimler saptanmıştır. Bu değişimlerin bentonitdeki değişebilen iyonlara, kil tipine ve eklenen maddelerin oranına bağlı olarak farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Amonyum tuzları, asit aktivasyonu, bentonit, organobentonit, soda aktivasyonu.

ABSTRACT

In this study, fine fractions of bentonites from Çankırı and Kütahya regions were treated with Na_2CO_3, H_2SO_4 and quaternary ammonium salts (Hexadecyltrimethylammonium, HDTMA). The resulting materials were analysed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric and differential thermal analyses (TGA,DTA) and infrared (IR) spectroscopy. Surface area and total organic carbon analysis also measured. The results showed that the structural changes were observed by treatment HDTMA, Na_2CO_3 and H_2SO_4. These changes showed differences depending on exchangeable cations, clay type and the ratio of additives.

Key words: ammonium salts, acid activation, bentonite, organobentonite, soda activation,

GİRİŞ

Bentonitler, geniş yüzey alanları ve reolojik özeliklerinden dolayı endüstride geniş çapta kullanılmaktadırlar. Bentonitler yüzey ve reolojik özeliklerini değiştirmek için bazı organik ve inorganik kimyasallar ile işleme sokulurlar. Bu kimyasallar çoğunlukla, Na_2CO_3, asitler (HCl, H_2SO_4 gibi) ve alkil amonyum tuzlarıdır. Doğal killer yapılarında Na^+, Mg^{+2}, ve Ca^{+2} gibi değişebilen iyonlar içerirler. Bu iyonlar eklenen maddenin katyonları ile yer değiştirerek yeni özelikte bentonitler oluştururlar. Kalsiyum bentonitler, Na_2CO_3 gibi bazik bir tuzla işleme sokularak sodyum bentonitler elde edilebilmektedir. Böylece bentonit süspansiyonunun ömrü

uzatılarak reolojik özelikleri büyük ölçüde değiştirilebilmektedir (Lagaly, 1989; Sarıkaya vd, 1994; Yıldız vd, 1999; Brandenburg and Lagaly, 1988)

Hidroklorik asit ya da sülfürik asitle işleme sokulan kalsiyum bentonitlerin yüzey alanı arttığından adsorplama gücü artmaktadır. Asitle aktiflenmiş bentonitler adsorbant olarak kullanıldığı gibi katalizör olarak da kullanılmaktadır (Fahn, 1973; Sarıkaya vd., 1981; Sarıkaya vd.,1982 ; Sarıkaya vd., 1989;Komadel vd, 1990; Brindley ve Brown, 1980).

Bentonitler alkil amonyum tuzları ile işleme sokularak organobentonitler sentezlenmektedir. İyon değişimi sonucunda montmorillonit mineralinin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonlar geçer ve katmanlar arası uzaklık artar. Bu organik katyonlar bentonit yüzeyine organofilik yüzey özeliği kazandırır. Bundan dolayı organobentonitler, atık sudaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir (Çelik vd., 1999; Smith ve Galan, 1995).

Son zamanlarda bentonitlerin farklı ortamlarda yapılarındaki değişimler IR spektrofotometresi, X-ışınları difraksiyonu ve termal analiz yöntemleri ile araştırılmaktadır.

Bu çalışmada üç farklı bentonit örneği Na_2CO_3, H_2SO_4 ve hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA) ile işleme sokulmuştur. İşleme sokulmuş bentonit örneklerindeki yapısal değişimler X-ışınları difraksiyonu (XRD), ınfrared spektroskopisi (IR), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz(TG) ile incelenerek sonuçlar yorumlanmıştır.

YÖNTEM

Tanecik boyutu 75 μ'un altında olan Çankırı sodyum (ÇNa-B) ve kalsiyum bentoniti (ÇCa-B) ile Kütahya kalsiyum (KCa-B) bentoniti kullanılmıştır. Bentonit örneklerinin kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir. Örneklerin X-ışınları difraktogramları Rikagu D-max 2200 model bir difraktometre ile, spesifik yüzey alanları ASAP 2000 model yüzey alanı ölçer ile, termal analizleri SCHIMADZU-50 ile ve ınfrared spektrumları SCHIMADZU 8300 model FTIR ile yapılmıştır.

Tablo 1. Orijinal örneklerin kimyasal analizleri

Örnek	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	KK*
ÇNa-B	0.85	15.5	70.74	0.46	2.23	0.17	0.24	2.12	0.00	6.53
ÇCa-B	7.13	9.36	34.9	14.4	3.21	0.1	2.11	2.73	22.3	0.28
KCa-B	1.4	14	68.2	2.82	0.9	-	1.7	0.7	0.1	9.1

*Kızdırma kaybı 1000 °C

Na_2CO_3 ile işlem
Kütahya kalsiyum bentoniti farklı oranlarda (soda oranı: %0.5, 2, 2.5, 5, 10, 15, 20 ;A0, A0.5, A2, A2.5, A5, A10, A15, A20) Na_2CO_3 ile muamele edilmiştir (Yıldız vd 1999).

HDTMA ile işlem
Çankırı sodyum bentoniti (80meq/100g kil), Kütahya kalsiyum bentoniti (65meq/100gkil) ve Çankırı kalsiyum bentoniti (47meq/100gkil) katyon değişim kapasitesi oranında HDTMA ile işleme sokularak organobentonitler sentezlenmiştir. Sentezlenen organobentonitlerin (ÇNa-B; ÇHDTMA-B, KCa-B; KHDTMA-B, ÇCa-B; Ç1HDTMA-B) organik karbon içeriği STROHLEIN C-MAT 5500 ile belirlenmiştir.

H_2SO_4 ile işlem
Kütahya kalsiyum bentoniti farklı derişimlerdeki (orijinal, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4 M; B0, B0.5, B1, B1.5, B2, B3, B4) H_2SO_4 çözeltileri ile 98 °C da 5 saat süre ile aktiflenmiştir. Kil /asit çözeltisi oranı 1g:10 cm^3 olarak alınmıştır. Aktiflenmiş kil örnekleri yıkanıp süzüldükten sonra 105°C'a kurutulup depolanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Orijinal ve işlem görmüş bentonitlerin katyon değişim kapasiteleri, tabakalar arası uzaklık (d(001)), BET yüzey alanları ve toplam organik karbon içerikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Orijinal ve işlem görmüş bentonitlerin özelikleri

Bentonite	CEC (meq/100 g clay)	d(001) (A)	BET(m^2g^{-1})	TOC (%)
ÇNa-B	85	12.00	63.00	0.70
KCa-B	65	15.00	54.97	0.90
Ç1Ca-B	47.5	14.00	120.0	1.00
ÇHDTMA-B	-	19.00	37.40	22.9
KHDTMA-B	-	18.00	34.88	19.6
Ç1HDTMA-B	-	17.00	31.00	12.0
A0.5	-	14.50	50.60	-
A2	-	12.60	45,83	-
A2.5	-	12.10	29.92	-
A5	-	12.10	26.51	-
A10	-	12.50	26,89	-
A15	-	12.70	23.60	-
A20	-	12.90	23.11	-
B0.5		14.49	83,60	
B1	-	14.39	114,80	-
B1.5	-	14.28	159,60	-
B2	-	14.11	190,450	-
B3	-	-	139,50	-
B4	-	-	92,60	-

Orijinal bentonitlerin tabakalar arası uzaklıkları 12-15 Å arasındadır. Sentezlenen organobentonitlerde ise bu değer Çankırı sodyum bentonitinde 19 Å, Kütahya kalsiyum bentonitinde 18 Å ve Çankırı kalsiyum bentonitinde 17 Å'a kadar artmıştır.

Na_2CO_3 ile işlem görmüş bentonitte ise soda aktivasyonu ile tabakalar arası uzaklık Kütahya kalsiyum bentonitinde 12.1 Å' düşmüştür. Bu değer tabakalar arasındaki Ca^{+2} iyonlarının Na^+ iyonları ile yer değiştirdiğini göstermektedir.
Asit ile aktiflenmiş örneklerde ise asit oranı 2M dan sonra yapı bozulmuş ve montmorillonite ait ana pik gözlenememiştir.

Sentezlenen organobentonitlerin yüzey alanları orijinal örneklere göre daha düşük çıkmıştır. Örneğin Çankırı sodyum bentonitinin yüzey alanı 63 m^2g^{-1} ike organobentonitinin yüzey alanı 37,4 m^2g^{-1}'e düşmüştür. Benzer düşüş Çankırı ve Kütahya kalsiyum bentonitleri için de gözlenmiştir. Bu durum tabakalar arasına ve yüzeye yerleşen organik katyonların makro gözenekler oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

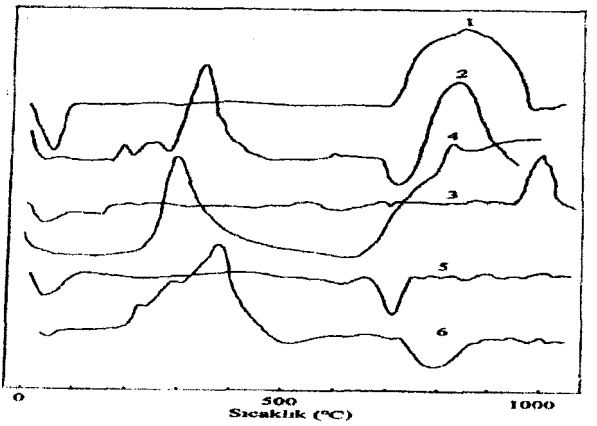
Soda ile aktiflenmiş Kütahya kalsiyum bentonitinin yüzey alanı 54,97m^2g^{-1}'den 23,11m^2g^{-1}'e düşmüştür. Tabakalar arasındaki Ca^{+2} iyonlarının Na^+ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu mikrogözenekler azalmakta ve düşük BET yüzey alanı elde edilmektedir.

H_2SO_4 ile aktiflenmiş örneklerde BET yüzey alanı H_2SO_4 oranının artması ile artmakta ve bir maksimumdan (190.450m^2g^{-1}) geçtikten sonra tekrar düşmektedir (92.60m^2g^{-1}). Bu düşüş aşırı asit eklenmesi ile yapının bozulmasından kaynaklanmaktadır.

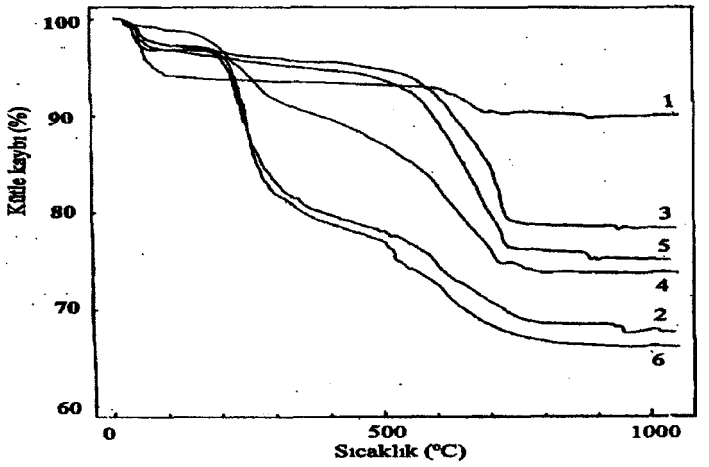
Orijinal ve organobentonitlerin DTA eğrileri 25-1000 °C arasında elde edilmiştir (Şekil 1). 350-450 °C sıcaklık aralığında organobentonitlerin endotermik piklerinde organik katyona bağlı olarak belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarından ise 0-500 °C arasında orijinal örneklerdeki kütle kaybının organobentonitlere göre daha az olduğu belirlenmiştir (Şekil 2). Örneklerin IR spektrumları 4000- 500 cm^{-1} aralığında incelenmiştir. Spektrum incelendiğinde farklılığın esas olarak OH^- iyonlarından kaynaklandığı saptanmıştır. 3000-2900 cm^{-1} deki iki spektrum bandı bu farklılığı açık olarak göstermektedir (Şekil 3).

Na_2CO_3 ile aktiflendirilen KCa-B örneğinin DTA termogramlarından, orijinal KCa-B 'de düşük sıcaklıkta küçük bir endotermik pik elde edilirken, farklı Na_2CO_3 oranlarındaki örneklerde ise bu pikin büyüdüğü gözlenmiştir(Şekil 4) Bu bulgu tabakalar arasındaki Ca^{+2} iyonlarının Na^+ iyonları ile yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Benzer sonuç TG eğrisinde orijinal KCa-B'de 25-125°C arasında kütle kaybının daha düşük olması ile de kanıtlanmıştır (Şekil 5). Şekil 6'da Na_2CO_3 ile işleme sokulmuş bentonitlerin infrared spektrumları görülmektedir. 850 cm^{-1} ve 524 cm^{-1}'deki titreşim piklerinin Na_2CO_3 muamelesi ile arttığı belirlenmiştir. Bu da soda aktivasyonu ile SiO_2'nin uzaklaştırılması sonucu ve Al ve Mg titreşimlerini belirginleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 6).

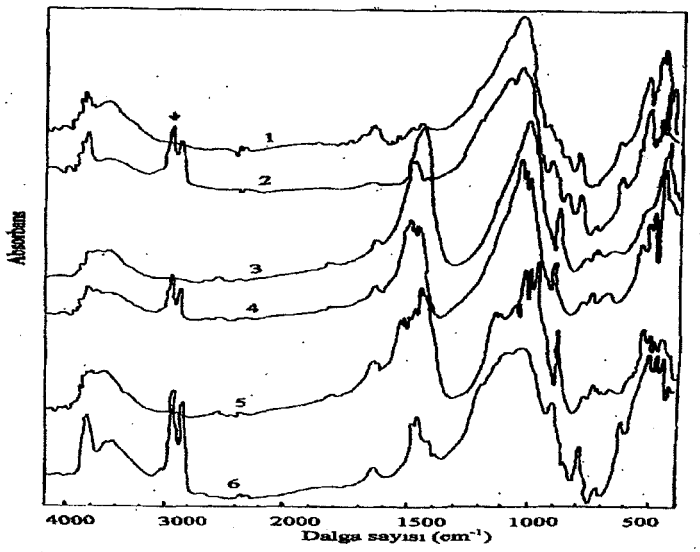
H_2SO_4 ile aktiflenmiş örneklerin DTA eğrilerinden, kullanılan asit oranı 2 M'dan sonra yapının bozulması sonucu 650C'daki endotermik pik ve 1000°C'daki küçük ekzotermik pikin kaybolduğu saptanmıştır (Şekil 7).



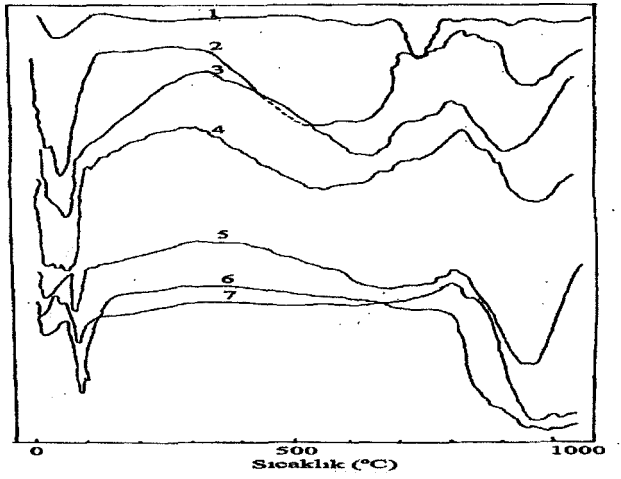
Şekil 1. Orijinal ve organobentonitlerin DTA termogramları: **1**: ÇNa-B, **2**: ÇHDTMA-B, **3**: ÇCa-B, **4**: Ç1HDTMA -B, **5**: KCa-B, **6**: KHDTMA-B.



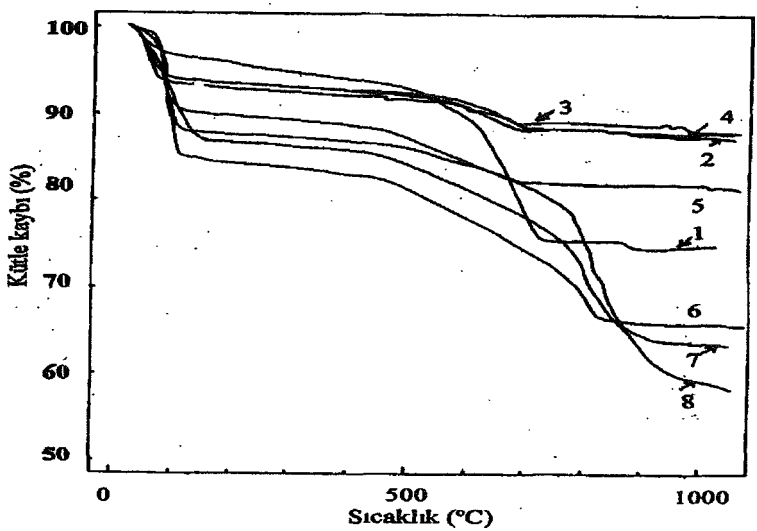
Şekil 2. Orijinal ve organobentonitlerin TG termogramları: **1**: ÇNa-B, **2**: ÇHDTMA-B, **3**: ÇCa-B, **4**: Ç1HDTMA -B, **5**: KCa-B, **6**: KHDTMA-B.



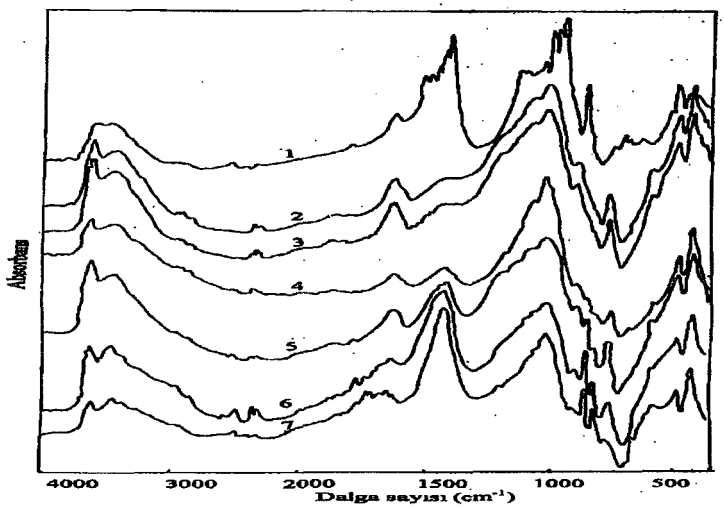
Şekil 3. Orijinal ve organobentonitlerin IR spektrumları: **1**: ÇNa-B, **2**: ÇHDTMA-B, **3**: ÇCa-B, **4**: Ç1HDTMA -B, **5**: KCa-B, **6**: KHDTMA-B.



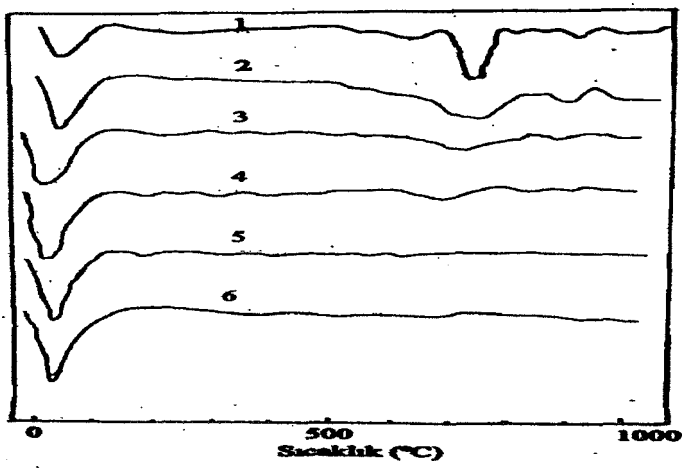
Şekil 4. Orijinal ve Na_2CO_3 ile aktiflenmiş Kütahya bentoniti örneklerinin DTA termogramları : **1**:A0, **2**: A0.5 , **3**: A1, **4**: A2.5 , **5**: A5, **6**: A15, **7**: A20



Şekil 5. Orijinal ve Na_2CO_3 ile aktiflenmiş Kütahya bentoniti örneklerinin TGA termogramları; **1**:A0, **2**: A0.5, **3**: A1, **4**: A2.5, **5**: A5 , **6**: A15, **7**: A20



Şekil 6. Orijinal ve Na_2CO_3 ile aktiflenmiş Kütahya bentoniti örneklerinin IR spektrumları: **1**:A0, **2**: A0.5, **3**: A1, **4**: A2.5, **5**: A5, **6**: A15, **7**: A20



Şekil 7. Orijinal ve H_2SO_4 ile aktiflenmiş Kütahya bentoniti örneklerinin DTA termogramları: **1**: original, **2**: B1, **3**:B1.5, **4**: B2, **5**:B3, **6**:B4

SONUÇLAR

Analizler Na_2CO_3, H_2SO_4 ve HDTMA ile işleme sokulmuş bentonitlerin yapılarındaki değişimlerin değişebilen iyonlara, kil tipine ve eklenen katkı maddesinin oranına bağlı olarak farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur.

Na_2CO_3, H_2SO_4 ve HDTMA gibi inorganik ve organik katkı maddeleri ile istenilen özelikte bentonit örneği elde etmenin mümkün olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Brandenburg and Lagaly, 1988. Rheological Properties of Sodium montmorillonite Dispersions. App.Clay Sci.,3:263-279.

Brindley, G.W. and Brown, 1980. Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. Mineralogical Soc., London.

Çelik, A., Yıldız, N.,Çalımlı, A., 1999. "Sorption Characteristics of Organic Compounds on hree Hexadecytrimethylammonium- Smectites Having

Different Cation Exchange Capacities" Reviews in Chemical Engineering, 15(4).349-362.

Fahn, R., 1973. Influence of the Structure and Morphology of Bleaching Earths on Their Bleaching action on soils and Fats. Fette Seifen Anstsrichm., 75 : 77- 82.

Komadel,P., Schmidt, D., Madejova, J. And Cicel Biahoslav, 1990. Alteration of Smectites by Treatments with Hydrochloric acid and Sodium Carbonate Solutions. Applied Clay Science, 5, 113-122.

Lagaly, G.,1989. Principles of Flow of Kaolin and Bentonite Dispersions. App.Clay Sci., 4: 105-123.

Sarıkaya, Y. and Ceylan, H.,1981. Influence of acid activation on adsoptive properties of Keskin clay. Communications Fac.Sci.Uni. Ank., 27B(4): 89-95.

Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Çorapçıoğlu, Ö. ve Bozdoğan, Ö.,1982. Kuru yöntem ile sülfürik asit aktivasyonunun bazı killerin ağartma gücü üzerine etkisi' Doğa TU Temel Bil. 6: 123-134.

Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., 1989. ' Asit Aktivasyonunun Bir Bentonit Kilinin Adsorplama Özeliklerine Etkisi' Doğa TU Kim.D. 13: 94-109.

Sarıkaya,Y.,Önal, M., Ceylan, H., Bozdoğan, İ., 1994. Giresun Yöresinden Alınan Bir Kalsiyum Bentonitin Soda Aktivasyonu. Doğa TU Kim.D. 18: 11-20.

Yıldız, N., Sarıkaya, Y., Çalımlı, A., 1999. "The Characterization of Na_2CO_3 Treated Kütahya Bentonite". Turkish Journal of Chemistry, 23 (3), 309-317.

Smith, J.A., Galan,A.,1995, "Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water" Environ. Sci.Tech. 29:685-692.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

CA BENTONİTE N-N' BİSALLİLMALONAMİD/AKRİLAMİD İLE ETKİLEŞİMİ

Interaction of N-N' Bisallylmalonamide/Acrylamide With Ca-Bentonite

Sevim KARAOĞLAN

Kadir Has Üniversitesi P.K:173 Şişli / İST.

ÖZET

Bu çalışmada Ca Bentonite Edirne Enez yöresi bentoniti kullanılmıştır. Yeni bir çapraz bağlayıcı olan N-N' Bisallil malonamid sentezlenmiş 60°C'ta N-N' Bisallil malonamid/Akrilamid (BAM) jel sistemi hazırlanmış Ca Bentonite su sistemine BAM polimeri 10 farklı konsantrasyonda ilave edilerek viskozite değerleri ölçülmüştür. Reolojik yapının özelliklerini BAM katkılı ve katkısız olarak FT-IR, DTA çalışmaları yapılarak katkıların bu ortamın yapıları üzerinde ne gibi etkileri olduğu gözlenmiş ve yorumlanmıştır.

Anahtar Kelime: Akrilamid, Ca bentonite, N-N' Bisallilmalonamid.

ABSTRACT

In this work, samples were taken from Enez Clay deposites, close to the Greek border of Turkey. N-N' Bisallylmalonamide (BAM) is a new crosslinking agent. BAM has been prepared at constant temperature 60°C. Ca-Bentonite and water medium were studied after adding BAM polimer in different concentrations. The viscosities of the dispersion were measured. Besides, measurement of rheological properties of Ca-Bentonite-BAM system have been examined in detail with FT-IR and DTA analysis.

GİRİŞ

Kolloidal bir yapı sergileyen bentonite su sistemlerinde, Plastisitesi ve adsorpsiyon yeteneği çok yüksek olan bentonitin kristal bir birim hücresi bir Al-O-OH oktahedral alumuna tabakacığının (yaprağının) iki SiO tetrahedral silika tabakacığı arasına girmesiyle oluşmuş olup bu tabakacıklar birbirine iyonik bağlarla bağlıdır. Yüzlerce birim hücrenin istiflenmesiyle bentonit minerali meydana gelir. Birim hücreler arasında kil çeşidine göre değişen su molekülleri ve değişebilen katyonların bulunduğu aralıklar vardır. Bu yapısal birimlerin geniş yüzeyleri doymamış bağlar nedeni ile negatif, dar kenar yüzeyleri ise Al iyonları nedeniyle pozitif yüklüdürler (Grim, 1953; Olphen vd, 1977; Worrall, 1986). Kristal yapısında birim hücre aralığında tuttuğu değişebilir katyonların cinsi ve miktarı onun pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğini belirler. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile meydana getirdiği dispers ortamların reolojik yapısında da etkindirler. Suda dağılan kil partiküllerinin su molekülleri, iyonlar ve birbirleriyle etkileşim neticesinde farklı yapılar oluşabilmektedir. Bu ortamın akışkanlık özellikleri oluşan floküle, defloküle jel gibi

yapılara bağımlılığı bulunmaktadır. Bentonit-su sistemine elektrolit, polimer, yüzey aktif gibi katkıların yapılması durumunda ortam bileşenleri arasında etkileşim tavırları ve sistemin reolojik özellikleri değişmektedir.

Bu konu ile ilgili pek çok çalışma vardır Erzan vd (1995) a) Göngör vd (1996) b) Güngör vd (1996), Güngör (1998), Khandal vd (1988), Schrann vd (1982), Bu çalışmaların çoğu bentonitik killerin fiziksel, kimyasal özellikleri üzerine içerdikleri değişebilir katyonların etkisi ile ilgilidir Alemdar Vd. (1999) Ece vd (1999), Lagaly (1988). Bir kısım çalışmalarda doğal numunelerin reolojisinin belirlenmesinden sonra sisteme elektrolit, polimer, yüzey aktif cinsinden katkılar yapılarak bu katkıların sistemin akış özelliklerine ne gibi etkileri olduğu belirlenmiştir Chen vd (1990) , Lagaly vd (1994) Siffert vd Polimer ilgili bir çalışma bu konuda PAM ile yapılmıştır. Güngör vd (2000).

Bu çalışmada N-N' Bisallil malonamid (BAM) daha önce N.Bıçak, S.Karaoğlan tarafından sentezlenmiştir Bıçak vd (1998). Yeni bir çapraz bağlayıcı olan N-N' bisallil malonamid/Akrilamid ile yapılan jeller çok ilgi görmüştür Bıçak vd (2000). metilen bis akrilamid/Akrilamid ile yapılan jellerden daha üstün özelliklere sahiptirler Kokai vd (1983).

Bu çalışmanın amacı Ca bentonitin-su sistemlerin de anyonik BAM polimerinin etkisi incelenmiştir. Reolojik çalışmalara paralel olarak IR ve DTA analizleri yapılarak yorumlanmıştır.

$$H_2C\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}HN\text{-}C{=}O\text{-}CH_2\text{-}C{=}O\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \qquad (1)$$

YÖNTEM

Enez yöresi kilinin yapılan XRD (Philips PW 1140) analizi sonucunda smektit grubu killerin Ca-bentonitin ana kil minerali olarak içeriği anlaşılmıştır Heath vd (1983). Atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazı (Perkin Elmer model 3030) ve gravimetrik metodun kullanıldığı kimyasal analiz neticesinde SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O ve TiO_2 miktarları sırasıyla % olarak 63.45, 16.74, 3.62, 3.11, 1.93, 2.43, 0.64 ve 0.32 olarak bulunmuştur.

Reolojik ölçümler Brookfield marka DV-I model viskometre kullanılmıştır. %2'lik konsantrasyonlarda hazırlanan Ca bentonit-su sistemlerine 10 ayrı derişimde BAM Price vd (1961). (mol ağırlığı 30000-80000g/mol) yüzey aktif ilave edilerek 100 devir/dakikalık hızda viskosite değerleri belirlenmiştir.

Reolojik çalışmalara paralel olarak DTA analizleri Rigagu Thermoflex marka bir cihaz FT-IR analiz çalışmaları için Unicom Wattson 1000 spektrofotometresi kulanılmıştır.

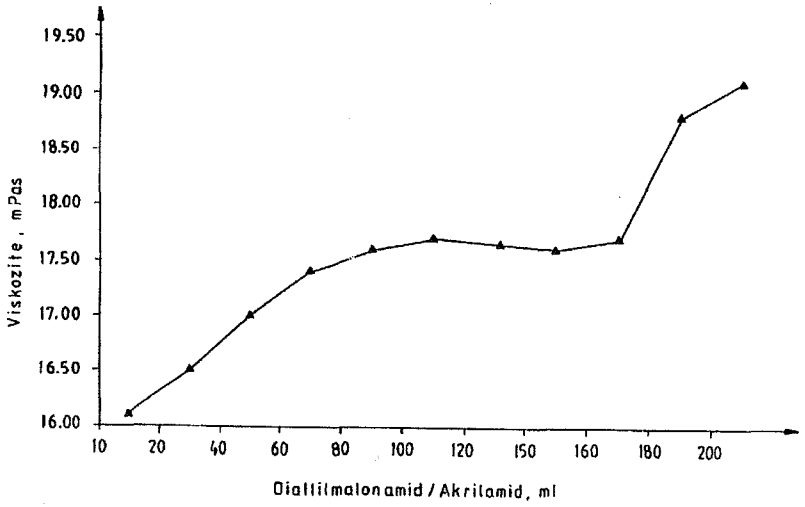
SONUÇLAR

Bentonite-su sistemlerinin reolojik özellikleri sistemdeki partikül-partikül ve partikül-su etkileşimleriyle yakından ilgilidir. Bu etkileşimleri yönlendiren en etkin parametreler partiküllerin tane boyutu yüzey yükleri ve tabakaları arasında zayıf Vander Waals bağları

tuttukları değişebilir katyonların cins ve miktarlarıdır. Bu parametrelere bağlı olarak etkileşen kil parçacıkları birbirleriyle bitişerek sıkı veya gevşek kümeler oluşturabildikleri gibi birbirinden uzak durarak farklı yapılar da oluşturabilirler. Sonuçta sistemde oluşan yapılara bağlı farklı reolojik özellikler gösterecektir. Sisteme elektrolit, polimer, yüzey aktif ilaveleri yapıldığında kil partiküllerinin bu katkılar ile etkileşimi neticesinde sistemde yeniden bir yapılaşma olacak bu nedenle reolojik özellikler değişebilecektir. Kil partiküllerinin katkılarla etkileşimde pek çok faktör rol alır. Polimerin molekül ağırlığı, konsantrasyonu, hidroliz derecesi, içerdiği fonksiyonel gruplar, yüklü veya yüksüz oluşu polimerden gelen faktörlere karşı bentonitin içerdiği değişebilir katyonlara bağlı olan cinsi, tane boyutu, şekli, yükü gibi faktörler önemlidir. Ayrıca ortamın PH'da sistemin akış özelliklerini belirleyen etkin parametrelerdir.

Çalışma katkı maddesi olarak BAM polimeri suda çözünebilen, şişme (swelling) özelliği olan anyonik yapıda bir polimerdir. Molekül anyonik yapı nedeniyle kil parçacıklarının pozitif yüklü dar kenar yüzeylerine elektrostatik olarak adsorplanabilir, mineralin yüzey hidroksilleri ile arasında anyon değişimi olabilir. Yüzey hidroksiller BAM polimerinin C=O grupları arasında hidrojen bağlarının oluşumu ile adsorpsiyon olabilir.

Şekil 1'de %2'lik Ca bentonit sistemlerine ilave edilen BAM polimerinin sisteminin reolojik bir özelliği olan viskosite değerine etkisi görülmektedir. BAM ilave edilmeden ölçülen viskosite değeri 16 m Pas olduğu görülmektedir. %2'lik BAM ilavesinden sonra kademeli olarak artmaktadır.

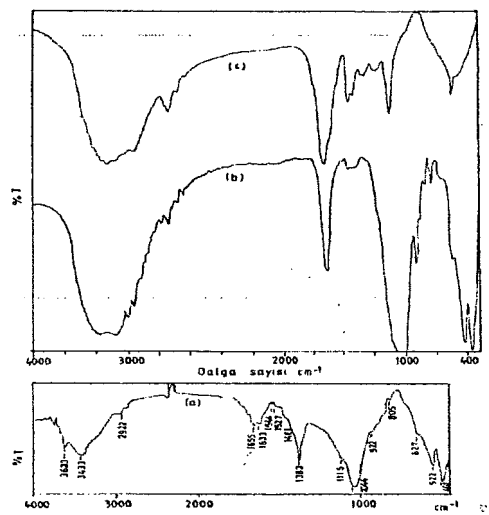


Şekil 1. %2'lik (w/w) Ca-bentonite-su BAM polimerinin etkisi.

Ca-bentonit su sistemine BAM'ın etkisi tamamen farklı olmakta, bu sistemin yapısal yoğunluğunun artırarak akışkanlığını azaltmaktadır. Birim hücre aralıklarında daha yüklü ve hareketliliği daha az olan Ca katyonlarının olması BAM molekülleri ile yer değiştirme imkanının azaltacağından bentonit taneciklerinin şişme özellikleri azalmakta, tabakalar arasında mevcut su molekülleri aynı kalabilmektedir. Negatif yüklü yüzeyler civarında Ca^{++} katyonları yüzey BAM molekülü arasında adeta bir köprü görevi yapmaktadır. Ca^{++} katyonlarının geniş yüzeylere tutunmasını sağlamaktadır.

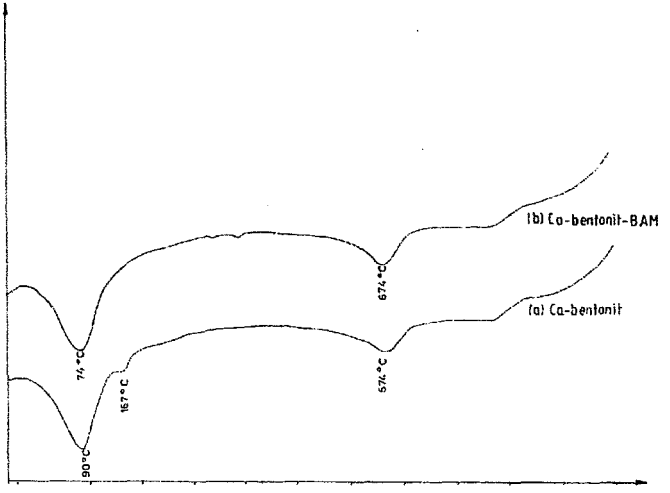
Belki BAM öncesi mevcut kenar yüzey bitişmeleri bozulmakta ancak Ca^{++} 'un aralığı ile yüzeye tutunan BAM molekülünün etkisi ile band tipi bitişmeler diye isimlendirilen yüzey-yüzey bitişmeleri artmaktadır Heath vd (1983), Greenlend vd (1970). Bu yeni tip yapılaşma ortam viskozitesinin artmasına neden olmaktadır.

IR çalışmalarında ise FT-IR spektrumundaki (KBr tablet) Şekil 2c BAM spektrumu; 3350 cm^{-1}(N-H gerilme titreşimi) 3083 cm^{-1} olefinik gerilme titreşimi), 2980 cm^{-1} (alifatik asimetrik C-H gerilme titreşimi): 2800 cm^{-1} (alifatik simetrik C-H gerilme titreşimi); 1650 cm^{-1} (omuz) (C=O gerilme titreşimi); 1630 cm^{-1} (C=C gerilme titreşimi); 1550 cm^{-1} (N-H eğilme titreşimi) Şekil 2c. Ca bentonite spektrumunda ise 3455 cm^{-1} (N-H gerilme titreşimi), 3633 cm^{-1} (OH gerilme titreşimi) 1633 cm^{-1} – 1655 cm^{-1} (H-OH eğilme titreşimi), 1383 cm^{-1} (C-H gerilme titreşimi), 922 cm^{-1} (Al_2OH düzlem titreşimi) ve 794 cm^{-1}-805 cm^{-1} (MgAlOH düzlem titreşimi), Alemdar vd (1999). 427'de Na smektit. BAM Ca bentonit şekil 3b'de ise 2980 cm^{-1} (C-H) alifatik asimetrik gerilme titreşimi), 1650 cm^{-1} omuz (C=O gerilme titreşimi) pikte bir genişleme gözlenmektedir. 1650 cm^{-1} bir omuz (C-O gerilme titreşimi) 1044 (C-O gerilme titreşimi) 922 cm^{-1} (Al_2OH düzlem titreşimi) 427 Ca smektit Ca bentonit ile BAM polimerinin etkileştiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 2. IR spektrumu a) BAM b) Ca bentonite c) Ca-bentonit-BAM (%18 BAM)

DTA ile yapılan çalışmada Şekil 3'te verilen Ca-bentonite %18'lik BAM ilavesinin yapılması elde edilen katkılı numunede 1 endotermik pikin daha düşük sıcaklığa kaydığı gözlenmektedir. (Ca-Bentonit'de 90° iken Ca-Bentonit-BAM ise 74°C kaydığı gözlenmektedir). Pik küçülmüştür. 167°C olan omuz belirsizlenmiştir. 167°C olan Ca bentonitin belirleyici özelliğidir. Kristal suyun atılmasına karşılık gelen 2, endotermik pikin boyutlarında pek bir değişiklik olmamıştır. BAM kristal yapı içine giremediği düşünüldüğünde beklenen bir neticedir. BAM katkılı numunelerin her ikisinde de endotermik-ekzotermik pik sisteminin meydana geliş sıcaklığında bir değişiklik gözlenememiş olup sadece biraz belirsizleşmişlerdir.



Şekil 3: DTA thermogramları a) Ca-bentonit b) Ca-bentonit-BAM (%18 BAM)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma sonucunda varılan sonuç bentonit su sistemleri BAM molekülü numunenin içerdiği değişebilen katyonların cinsine paralel olarak etkili olmakta Ca-bentonit ile etkileştiğinde band tipi kümelerin oluşmasını sağlayacak viskosite değerlerini artırmaktadır.

BAM ilaveleri gözlenen artış nedeni kenar yüzeylere tutunan polimer moleküllerinin kümeleştiği sonucuna varılmaktadır. Bu noktada BAM ilavesinden sonra 9. ilavenin sonuna kadar bir durgunluk gözlenmektedir. Elektrostatik etkileşim nedeniyle oluşan bitişmeler de duraksama görülmektedir. Ancak sonraki ilavelerde sistemde yeniden hızlı bir yapılaşma olmakta oluşan kümelerin etkisi ile viskozite artmaktadır. Bam'ın etkisi diğer polimerlerden daha fazla olduğu için bentonit-su sistemine flokülant olarak kullanılabilir molekül ağırlığı artırıldıkça daha flokülant bir yapı sergileyeceği kesindir.

KAYNAKLAR

Alemdar A., Ece Ö.I., Güngör N., J. 1999, Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 33 155.
Bıçak N., Karaoğlan S., 1998, Die Ange wandre Makro molekülare Chemie. 258, 33-37, (Nr 4506).
Brandenburg U., Lagaly G., 1988, Appl Clay Sci, 3, 263.
Chen J.S., Low P.F., 1990, Clays Clay min, 38, 57.
Dilmeç S., Güngör N.,1996, J. Inclusion Phenom Mol Recegnization Chem. 26, 93.
Ece, Ö.I., Güngör N., 1996, I Bull Tech Univ. İstanbul, 49.
Erzan A., Güngör N., 1995, J.Colloid Interface Sci 176, 301.
Grim R.E, 1953, Clay Mineralogy, MacGraw-Hill, N.Y. 384p.
Giz H., Bıçak N., Karaoğlan S., 2000, Polymer Bulletin 44, 371-376.
Greenlend, D.J., Parfitt R.L., 1970 Clay min, 8.
Güngör N., 1998, Revue Roumaine de Chimie 43, 121.
Güngör N., Ece Ö.I., 1999, Materials Letters, 39, 1.
Güngör N., Karaoğlan S., 2000, Material Letters.
Heath D., Tadros TH.F, 1983, J.Colloid Interface Sci. 93, 320.
Heath, D., TH.F. Tadros, 1983, J.Colloid Interface Sci 93, 307
Khandal R.K, Tadros THF, 1988, J.Colloid Interface Sci. 125, 1.
Kokai, T.K, 1982, Toray Industries In, sep 30, 57, 158, 240,
Lagaly G., 1989, Appl Clay Sci., 4, 105.
Lagaly G., Permien, T., 1994, Clay Min, 29, 751
Olphen, H.Van, 1977, An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Wiley, New York.
Price, J.A. Lytton and Ranby, B.G., (1961) J.Polymer Sci. 51, 156, 541-549
Schrann L.L, J.C.T. Kwak, 1982, Clays Clay Min 30, 40.
Siffert B., and Stutzman, Clay and Clay mineral, vol 25, pp392-406
Worrall W.E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials Elsevier, London.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BENTONİT-SU SİSTEMLERİ İLE İYONİK YÜZEY AKTİFLERİN ETKİLEŞİMİ

Interactions of Ionic Surfactants With Bentonite-Water Systems

T. Yalçın[1], S. İşçi[1], C.H. Ünlü[2], O. Atıcı[2], N.Güngör[1]

[1]İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 80626 Maslak, Istanbul
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 80626 Maslak, Istanbul

ÖZET

Bir bentonit-su sisteminin reolojik özellikleri üzerine; katyonik bir yüzey aktif olan distearil dimetilamonyum klorür [$(C_{18}H_{37})$ $(CH_3)_2$ N^+Cl^-, DDAC)] ve anyonik bir yüzey aktif amonyum loril sülfat ($C_{12}H_{29}NO_4S$, ALS)'ın etkisi araştırılmıştır. %2 konsantrasyonunda hazırlanmış bentonit+su sistemine ALS yüzey aktifi 10^{-5}-10^{-1}mol/L; DDAC 10^{-6}-10^{-2}mol/L aralığındaki konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Partiküller arasındaki etkileşim kuvvetleri ve tavırlarına bağlı olan viskozite değeri özellikle ALS ilavesinde dikkati çekecek bir artış göstermiştir. Veriler partikül etkileşimleri gözönüne alınarak yorumlanmıştır. Reolojik ölçümlerin yanısıra katkısız ve yüzey aktiflerle katkılı sistemlerin FTIR analizleri yapılarak yorumlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Bentonit; reoloji;yüzey aktif

ABSTRACT

The influence of the surfactant on the rheological properties the bentonite suspnsions (2% w/w) was studied for a cationic surfactant, distearily dimethyl ammonium chlorür [$(C_{18}H_{37})$ $(CH_3)_2$ N^+Cl^-, DDAC)] and an anionic surfactant ammonium laurly sulfate ($C_{12}H_{29}NO_4S$, ALS). In the range of 10^{-5}-10^{-1} mol/L, ALS and 10^{-6}-10^{-2} mol/L DDAC were added to the bentonite-water systems in different concentrations. The experimental data werte interpretd taking into account particle interactions. Besides, measurement of rheological properties,bentonite-water, bentonite-water-ALS and bentonite-water-DDAC systems have been examined in detail with FTIR analysis.

GİRİŞ

Bentonit-su sistemlerinin yapıları üzerinde pek çok faktörün rolünün olması bu sistemlerin;reolojik ve elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırır.Yaklaşık 2μm'nin altındaki büyüklükleri, geniş yüzey alanları, yüksek adsorpsiyon yetenekleri ile tanınan bentonit partikülleri geniş yüzeyleri negatif dar kenar yüzeyleri pozitif olmak üzere iki farklı cins elektrik yüküne sahiptirler. Bu durum suda karmaşık bir yapı sergilemelerine ve partiküllerin elektrostatik olarak farklı etkileşme modelleri ile bitişmelerine veya birbirlerinden ayrık yapılar oluşturmalarına neden olur.

Partiküller aralarında kenar-yüzey, kenar-kenar ve yüzey-yüzey olmak üzere üç farklı bitişme modeli ile bitişebilirler 'Olphen,(1977) , Güven,(1999), Luckhamm,(1999)'. Bu bitişmeler neticesinde sistemde salkım şeklinde kümeleri veya kümelerin de bitişmeleri neticesinde jelimsi bir ağ tabaka meydana gelebilir. Ancak partiküllerinin birbirinden ayrık durabildiği bir süspansiyon veya çökmüş bir yapı sergilemeleri de mümkündür.

Sisteme inorganik yapıdaki katkıların yapılması ile partiküllerin arasındaki etkileşim tavırları, sistemin kolloidal ve reolojik özellikleri değişecektir. Bu konu ile ilgili pek çok yayın vardır 'Brandenburg vd (1988) Vali vd (1988), Angle vd (1989), Keren vd (1989), Lagaly (1989), Chen vd (1990), , Dilmaç vd (1995), Erzan vd (1995), Güngör vd (1996), Luckham (1999) 'Lagaly vd (1999)'. Kil-su sistemlerine yapilan elektrolit, yüzeyaktif ve polimer ilavelerinin kolloidal ve reolojik özellikleri üzerinde nasil etkili olduklari konusunda da pekçok yayin vardir ' Parfitt vd (1970), Deoraj vd (1981), Zhao vd (1989), Ece vd(1999), Lagaly vd (1999)a, Lagaly vd (1999)b,)a, Permien vd (1994), Tombacz vd (1998), Ece vd (1999), Penner vd (2000), Güngör (2000), Alemdar vd (2000)'.

Bu çalışmada 2%'lik lonsantrasyonda hazırlanmış olan bir bentonit-su sisteminin viskozite, akma gerilme değerleri belirlenmiş; biri katyonik diğeri anyonik yapıda iki farklı yüzey aktif farklıkonsantrasyonlarda ilave edilmiş, reolojik yapının değişimi araştırılmıştır. Veriler yüzey aktiflerin tip ve konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak yorumlanmıştır. Doğal ve yüzey aktif katkılı sistemlerin IR analizleri arasındaki farklar da verilmiştir.

METOD

Çalışmada Balıkesir yöresinden (Marmara Konkornt) alınan ve yapılan XRD (Philips PW1140 model X-ışını difraktometresi), IR (Jasco model 5300 FT/IR spektrofotometresi) analizleri ile minerolojik ve kimyasal içeriği belirlenen bir kil numunesi kullanılmıştır. XRD analizi nümunenin büyük miktarda smektit grubu kil grubundan montmorillonit kilini ve az miktarda kuvars içerdiğini göstermiştir.

Doğal ve yüzey aktif katkılı numunelerle Brookfield DVIII+tipi reometre ile sistemin akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olan viskozite, akma gerilme değerleri belirlenmiştir. Sistemin farklı akış hızlarına karşılık kayma geriliminin ölçülmesi ile akış diyagramı elde edilmiş ve Bingham akış modeli kullanılarak plastik viskozitesi, akma gerilme noktası hesaplanmıştır.

Bentonit-su sisteminde koagülasyonun başladığı ilk değer olan kritik konsantrasyon değeri ALS yüzey aktifi için $2x10^{-4}$mol/L, DDAC yüzey aktifi için $5x10^{-5}$mol/litre olarak bulunmuştur.1/1000 oranında KBr ile karıştırılarak tablet haline getirilen numunelerin IR analizleri 400- 4000cm^{-1} aralığında yapılmıştır.

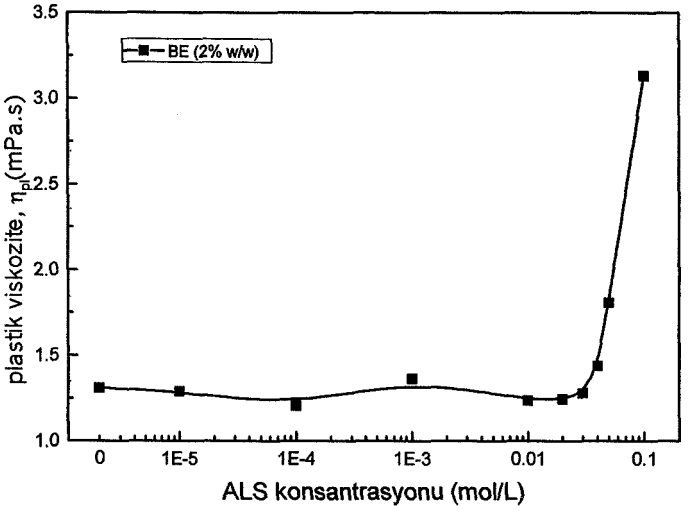
ALS(Fluca) ve DDAC(Hoechst) yüzey aktiflerinin molekül ağırlıkları sırası ile 283.43 ve 583.5 g/mol'dür.

SONUÇLAR

Katyonik yapıdaki bir yüzey aktif; kil partiküllerinin negatif yüklü geniş yüzeylerine; anyonik bir yüzey aktif ise pozitif yüklü dar kenar yüzeylerine elektrostatik olarak tutunabilirler. Böylece partiküllerin yüzey özellikleri ve onları çevreleyen elektrik çift tabakasının da yapısı değişir.

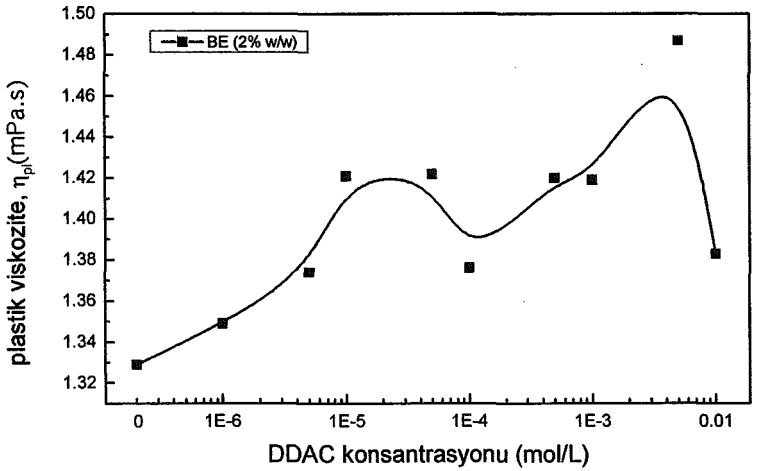
Yüzey yüklerinin bir kısmı katkılarla ekranlanacağından partiküllerin elektrostatik bitişmelerinde de değişiklikler olacaktır.Yüzey aktiflerin yüzeye tutunmalarının yanısıra kil partiküllerinin birim hücre aralıklarına da girmeleri de olasıdır. Bu durum özellikle katyonik yüzey aktiflerin değişebilir katyonlarla yer değiştirmeleri ile neticelenebilir.

Doğal numune ile 2%'lik konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonun viskozitesi 1.30 mPas olarak belirlenmiştir.Sistem Bingham plastik akma modeline uymaktadır.ALS katkısı 10^{-5}-10^{-1}mol/L aralığında yapılmıştır. $3x10^{-2}$mol/L'lik ilaveye kadar sistemin viskozitesi pek bir değişiklik göstermemiştir (şekil1). Bu değerden itibaren hızlı ve sürekli bir artış gözlenmektedir. 10^{-1}mol/L'lik ilavede viskozite; ilk değerinin yaklaşık 2 katına çıkmaktadır.



Şekil 1. % 2 konsantrasyonundaki bir bentonit-su sisteminin plastik viskozitesi üzerine ALS yüzey aktifinin etkisi

Daha büyük mol ağrlıklı olan DDAC ile yapılan reolojik ölçümler;10^{-6}-10^{-1} mol/L aralığındaki konsantrasyonlarda gerçekleştirilebilmiştir. 10^{-1}mol/L'lik konsantrasyon çok yoğun olduğundan ölçüm alınamamıştır. $5x10^{-3}$mol/L'lik ilaveye kadar viskozitede artış gözlenirken; bu değerden sonra viskozite düşmüştür (Şekil2).

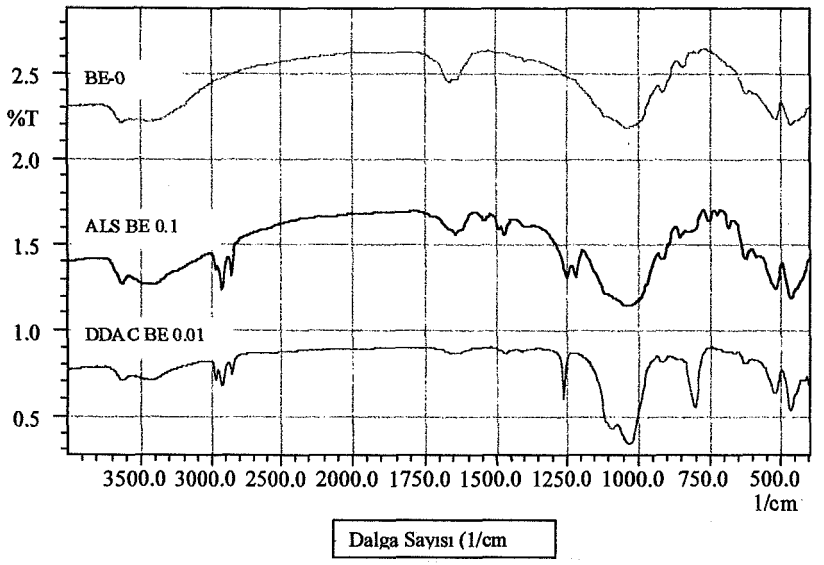


Şekil 2. % 2 konsantrasyonundaki bir bentonit-su sisteminin plastik viskozitesi üzerine DDAC yüzey aktifinin etkisi

DDAC molekülleri katyonik yapıda oldukları için kil partiküllerinin negatif yüklü geniş yüzeylerine tutunabilmektedir. Ayrıca birim hücre aralıklarına girerek değişebilir katyonlarla yer değiştirebilmektedirler. Anyonik yapıda bir yüzey aktif olan ALS ' nin viskoziteyi iki katına çıkartması dikkati çektiğinden; kolloidal sistemlerin kararlılığının bir ölçüsü olan ve sistemin floküle veya defloküle olduğunun bir göstergesi olan zeta potansiyel değerlerine bakılmıştır. Ölçümler çalışılan konsantrasyon değerlerinde sistemin çok fazla floküle olmadığını göstermiştir. O halde viskozitedeki artış partiküllerin birbirleri ile kümeleşmelerinden çok ALS moleküllerini adsorplamış partiküllerin birbirlerini itmelerinden (osmotik itme) kaynaklanmaktadır. Partikül yüzeyi ile yüzey aktifin anyonik kısmı arasında elektrostatik bir köprü konumunda olan Ca^{++}değişebilir katyonu anyonik yapıda olduğu halde ALS'nin yüzeye adsorplanmasını sağlamaktadır. Böylece sistemde partiküller arasında bir itme oluşmaktadır. Çok sayıda partiküller arasındaki bu itme akmaya karşı gösterilen direncin yani viskozite değerinin artmasını sağlamaktadır. Azda olsa oluşan kümeler band tipi diye tanımlanan ve viskozite artışında az etkili olan kümelerdir.

Orjinal bentonitin FTIR spektrumu, 3622 cm^{-1}'de montmorilonitten gelen yapısal hidroksil pikini, merkezi 3370 cm^{-1}'de olan yayvan OH gerilim pikini, 1624 cm^{-1}'de HOH bükülme pikini, 1043 cm^{-1}'de SiO gerilim pikini, 523 ve 465 cm^{-1}'de ise Si-O bükülme piklerini ihtiva etmektedir (şekil3). ALS (Amonyum Lauril Sulfat) absorblamış bentonitte 3370 cm^{-1}'de görülen OH gerilim piki yayvanlaşmış ve orjinal bentonitte 1624 cm^{-1}'de görülen HOH bükülme piki 1612 cm^{-1}'e

kaymıştır. SiO gerilim ve bükülme piklerinin maksimumlarında kayma olmamıştır. Standart ALS'de 3200 cm^{-1}'de görülen amonyum iyonuna ait kuvvetli ve yayvan NH gerilim piki, ALS absorblamış bentonitte görülmemiştir ancak 3200 cm^{-1} bölgesinde yayvan bir omuz oluşmuştur. 2955, 2922, 2852, 1477, 1406 cm^{-1}'lerde lineer alkil grubuna ait C-H gerilim, CH_2 bükülme ve CH_3 pikleri 1229, 1194 ve 1094 SO_2 asym. ve sym. gerilim pikleri 582 cm^{-1}'de $-(CH_2)_n-$ $n \geq 4$ durumunda ortaya çıkan CH_2 gerilim pikleri oluşmuştur. DDAC (Distearil Dimetil Amonyum Klorür) absorblamış bentonitte OH gerilim piki yayvanlaşarak merkezi 3370 cm^{-1}'den 3435 cm^{-1}'e kaymıştır. HOH bükülme piki 1624 cm^{-1}'den 1618 cm^{-1}'e, SiO gerilim piki 1043 cm^{-1}'den 1049 cm^{-1}'e kayarken, SiO bükülme pikleri 523 ve 465 cm^{-1}'den 520 ve 463 cm^{-1}'e kaymıştır. Standart DDAC'de 2918, 2849, 1472, cm^{-1}'lerde görülen lineer alkil grubuna ait C-H gerilim, CH_2 bükülme ve CH_3 pikleri, 2924, 2853, 1470 cm^{-1}'lerde görülmüştür.



Şekil 3. Doğal ve ALS, DDAC katkılı bentonitin FTIR spektrumları.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Katyonik ve anyonik yapıdaki iki farklı yüzey aktifin bir bentonit4su sisteminin reolojik özellikleri üzerinde nasıl etkili olduklarını bulmayı amaçlayan çalışmada veriler partikül- yüğzey aktif ve partikül-partikül etkileşimleri gözönüne alınarak yorumlanmıştır. Bentonit-su sisteminin viskozitesi üzerinde özellikle ALS katkısıyla gözlenen artışın yüzey aktif adsorplamış partiküllerin birbirlerini itmesinden kaynaklandığı vurgulanmıştır. IR analizleri ile ALS, DDAC moleküllerinin partiküllere adsorpsiyonu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Alemdar, A., O. Atıcı, N., Güngör., 2000, The Influence of Cationic Surfactants on the Rheological Properties of Bentonite-Water Systems, Materials Letters, 43, 57

Deoraj, R. N., Guy, R. D., 1981, Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems, Clays and Clay Minerals, 29, 3, 205-212.

Erzan. A., N. Güngör., 1995, Fractal Geometry and Size Distribution of Clay Particles, J.of Colloid Interface Sci, 176, 301

Güngör, N., A. Alemdar, O. Atıcı, I.Ö. Ece, The Effect of SDS Surfactant on the Flow and Zeta Potential of the Bentonite Suspensions, Materials Letters (in press).

Güngör, N., 2000, Effect of the Adsorption of Surfactant on the Rheology of Na-Bentonite Slurries, J. of Applied Polymer Sci, 75, 107

Güven, N., 1999, Molecular aspects of clay-water interactions, in: Clay-water interface and its rheological implications, Güven, N., (ed.,) cms workshop lectures, The Clay Minerals Society, 1-209.

Heath. D., Tadros, Th.F., 1983, Influence of Ph, electrolyte, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite, 93, 2, 307-319.

Hunter, R. J., 1986, Foundation of Colloid Science vol.1, Clarendon Press, New York.

Luckham, P. F., S. Rossi., 1999, The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions, Advances in Colloid and Interface Science, 82, 43

Olphen, H., 1977, An ınteraction to clay colloid chemistry, Wiley, New York.

Parfitt R. L., D.J. Greenland., 1970, The Adsorption of Poly(ethylene glycols) on Clay Minerals, Clay Minerals, 8, 305.

Penner D.,G. Lagaly., 2000, Influence of Organic and Inorganic Salts on the Coagulation of Montmorillonite Dispersions, Clays and Clay Minerals, 48

Permien , T., G. Lagaly., 1994, The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence in the of Organic Compounds, IV. Sodium Montmorillonite, Applied Clay Sci., 9

Tadros, Th.F., 1987, Solid/Liquid Dispersions, Academic Press, New York.

Tombacz, E.,, M. Szeeres, L. Baranyi, E. Micheli., 1998, Surface Modification of Clay Minerals by Organic Polyions, Colloids and Surfaces, 14

Vali, H., Bachmann, L., 1988, Ultrasutructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions, J. of Colloid Interface Science, 126, 278-291.

Zhao, X., Urano, K., Ogasawara, S., 1989, Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays, Colloid and Polymer Science, 267, 849-906.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BENTONİT SÜSPANSİYONLARININ KOLLOİDAL VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN ANYONİK BİR YÜZEY AKTİF İLE DEĞİŞİMİ

The Changes On The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions With An Anionic Surfactant

T. Yalçın[1], A. Alemdar[1], Ö. I. Ece[2], N.Güngör[1]

[1]İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Bölümü, 80626 Maslak, Istanbul

[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji, Bölümü
80626 Maslak, Istanbul

ÖZET

2% konsantrasyonunda hazırlanmış iki farklı bentonit+su sisteminin akış davranışı üzerine; anyonik yapıda bir yüzey aktif olan amonyum loril sülfat (ALS)'nin etkisi araştırılmıştır. ALS; 10^{-4}-10^{-2}mol/L aralığında hazırlanan 6 farklı konsantrasyonda sisteme ilave edilmistir.Sistemin reolojik özellikleri akma gerilme noktası ve viskozite değerleri ölçülerek verilmistir. Viskozite çalışmalarına paralel olarak zeta potansiyeli ve XRD çalışmaları yapılmıştır. Veriler partikül-partikül, partikül-su molekülü ve partikül-yüzeyaktif etkileşim tavırları gözönüne alınarak yorumlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Amonyum loril sülfat, bentonit, reoloji, viskozite, zeta potansiyeli.

ABSTRACT.

The influence of the surfactant on the flow behavious of two different bentonite suspensions (2% w/w) was studied for an anionic surfactant, ammonium laurly sulphate (ALS). In the range of 10^{-4} - 10^{-2}mol/L ALS was added to the bentonite+water system in six different concentrations. The rheological properties such as viscosity and yield point have been determined. Zeta potential and XRD studies have been carried out parallel to the viscosity studies. The data were interpreted taking into account particle-particle, particle-water molecule and particle-surfactant.

GİRİŞ

Kolloidal yapı gösteren bentonit süspansiyonlarının reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerinde organik moleküller önemli ölçüde etkili olabilmektedir. Bu süspansiyonlarin akış davranışına; polimer ve yüzey aktiflerin etkisinin endüstrideki pratik uygulamaları da önemlidir.

Kil partikülleri ile yüzey aktif maddelerin etkileşiminde; partiküllerin şekli, büyüklügü, yüzey yükleri, içerdikleri değisebilir katyonlar ve yüzey aktiflerin yüklü (anyonik veya katyonik) veya

yüksüz olmaları, molekül ağırlıkları, taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir.

Bentonit süspansiyonlarının kolloidal ve reolojik özellikleri ile ilgili pekçok yayın vardır 'Brandenburg vd (1988) Vali vd (1988), Angle vd (1989), Keren vd (1989), Lagaly (1989), Chen vd (1990), , Dilmaç vd (1995), Erzan vd (1995), Güngör vd (1996), Luckham (1999) 'Lagaly vd (1999)'. Kil-su sistemlerine yapilan elektrolit, yüzeyaktif ve polimer ilavelerinin kolloidal ve reolojik özellikleri üzerine nasil etkili olduklari konusunda da pekçok yayın vardır ' Parfitt vd (1970), Deoraj vd (1981), Zhao vd (1989), Ece vd (1999), Lagaly vd (1999)a, Lagaly vd (1999)b,)a, Permien vd (1994), Tombacz vd (1998), Ece vd (1999), Penner vd (2000), Güngör (2000), Alemdar vd (2000)'.

Geniş yüzeylerinde negatif, dar kenar yüzeylerinde pozitif yük taşıyan kil partikülleri ile anyonik yapıdaki bir yüzey aktifin etkileşiminde farklı olasılıklardan söz edilebilir. Kil yüzeylerindeki OH^- veya diğer anyonlarla yüzeyaktif molekülü arasında iyon değişimi, yüzey aktif molekülünün yüzeye H bağı ile adsorpsiyonu, Ca^{++} gibi iki değerli katyonların yüzey ile yüzeyaktifin anyonik yapısı arasında bile elektrostatik köprü görevi görerek bağlanmayı adsorpsiyonu sağlaması mümkündür. Ayrıca yüzey aktif molekülü pozitif yüklü dar kenar yüzeylerine elektrostatik olarak tutunabilir veya tabakalar arasına girebilir.

Bu çalışmada 2%'lik konsantrasyonda hazırlanmış olan üç ayrı bentonit-su sistemine; anyonik yapıda bir yüzey aktif olan amonyum loril sülfat ($C_{12}H_{29}NO_4S$, ALS) 10^{-6} - 5.10^{-2} mol/L aralığında farklı konsantrasyonlarda ilave edilmiştir.Kolloidal sistemin bir akış özelligi olan viskozite ve kararlılığının bir ölçüsü olan zeta potansiyel degerleri üzerinde ALS'nin etkinligi araştırılmıştır.

METOD

Bentonitik kil mineralleri Trakya'da Enez ve Karadenizin Ünye yörelerinden sağlanmıştır. XRD (Philips PW1140 model X-ışını difraktometresi), IR (Jasco model 5300 FT/IR spektrofotometresi) analizleri minerolojik yapıları belirlenen numunelerin kimyasal içerikleri atomik adsorpsiyon spektrofotometre analizi ile belirlenmistir. Enez numunesi kalsiyum bentonit (CaB) olarak tanımlanırken, Ünye numunesi sodyum bentonit (NaB) olarak tanımlanmıştır. Tablo 1'de kimyasal içerikleri verilmistir.

Tablo 1. Nümunelerin Kimyasal İçerikleri.

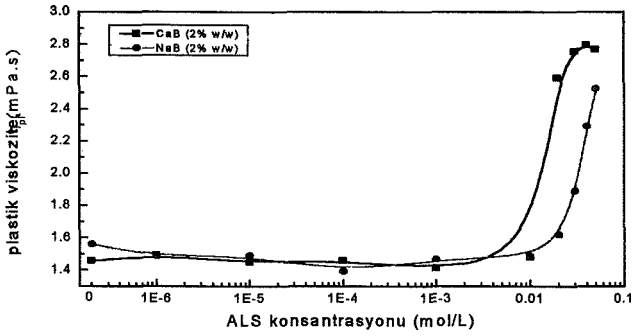
Örnek	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O	MgO	TiO_2
CaB	60.10	18.50	2.75	1.41	2.40	2.32	5.65	0.68
NaB	70.30	15.00	1.60	1.45	2.30	1.20	1.10	0.30

Doğal ve ALS katkılı numunelerle Brookfield DVIII+type viskometre ile reolojik çalışmaların iki önemli parametresi viskozite ve akma gerilme noktası; Photal, CSA-600 model zetametre ile kolloidal bir özellik olan elektrokinetik mobilite ve zeta potansiyel değerleri belirlenmiştir.
ALS yüzey aktifinin molekül ağırlığı 283.34 g/mol dür.

SONUÇLAR

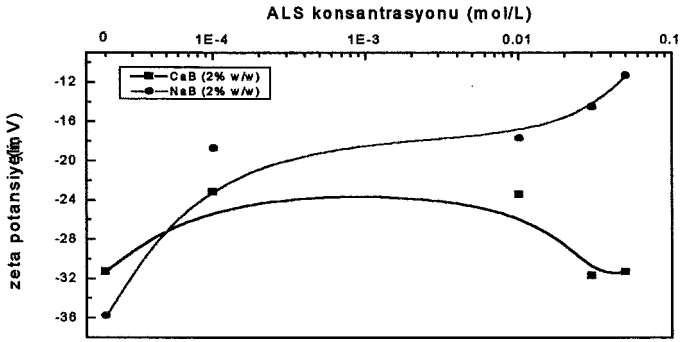
Kil su ile temas ettiğinde dispersiyon ve şişme gözlenir. Partiküllerin şişme derecesine ve birbirleri ile etkileşim tavırlarına göre sistemin bir reolojik yapısı oluşur; floküle, defloküle veya jel yapıda bir süspansiyon elde edilir.

CaB ve NaB nümunelerinin suyla meydana getirdikleri süspansiyonlarin (2% w/w kosantrasyonunda) plastik viskoziteleri sırasıyla 1.45 ve 1.56 mPa s bulundu. Na değişebilir katyonunu nispeten daha çok içeren numunelerde partikül boyutu daha küçüktür,dolayısı ile birbiri ile etkileşecek yüzey daha çok olacağından EF (kenar-yüzey) bitişmelerinin oluşma olasılığı daha fazla olacağından ortam daha viskoz olacaktır. Plastik viskozite CaB nümunesinde 10^{-3} mol/L, NaB nümunesinde ise 10^{-2} mol/L'lik ALS ilvesine kadar pek değişmemektedir (Şekil 1).



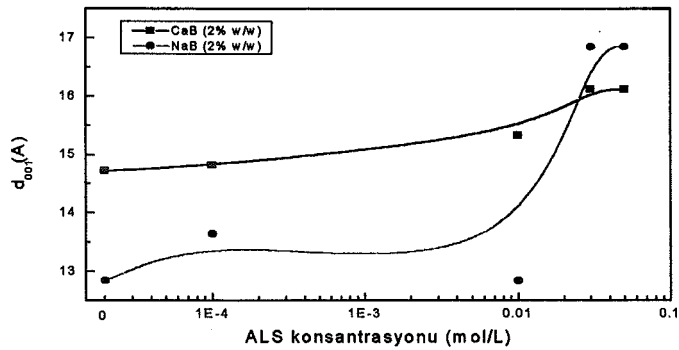
Şekil 1. CaB ve NaB – su sistemlerinin plastik viskozitesi üzerine ALS yüzey aktifinin etkisi

Bu durum ALS molekülleri ile kil partiküllerinin bir etkileşmeye girmediklerini göstermektedir. Verilen katkı miktarlarından sonra viskozite değerinde hızlı ve sürekli bir artış izlenmektedir. ALS molekülleri CaB numunesi ile daha önce etkileşmeye başlıyorlar. Bu nümunede ALS molekülleri dar kenar yüzeylere tutunabilecekleri gibi iki değerli Ca iyonlarının yüzey ile aralarında elektrostatik köprü görevi yapması ile de yüzeye tutunabilirler. Ancak geniş yüzeylerde ALS molekülleri tarafından ekranlanmayan yükler de mevcuttur. Ortamda viskoziteyi arttıran etkenin genellikle kümeleşmeler olduğu kabul edilsede ekranlanmamış yüklerin birbirlerini elektrostatik olarak itmesi ve yüzeylere adsorplanmış ALS molekülleri arasındaki sterik itmenin de rolü vardır 'Norrish vd (1961)'. Şekil 2'de CaB 'e ait zeta değerinin ALS ilaveleri ile pek değişmemesi ekranlanmayan yükler arasındaki itme nedeniyledir. Geniş ve dar yüzeylere ALS adsorpsiyonu partiküller arasında bir osmotik itme yaratmaktadır. Bu etki akmaya karşı direncin bir göstergesi olan viskozite değerinin artmasına neden olmaktadir. Ayrıca ALS ilaveleri ile viskozitedeki artış partiküllere adsorplanmış ALS moleküllerinin alkil kısımlarının birbirlerine dolanarak flokülasyona (köprüleme flokülasyonu) neden olmasının da katkısı vardır 'Hunter (1986), Tadros (1987)'.



Şekil 2. CaB ve NaB – su sistemlerinin zeta potansiyeli üzerine ALS yüzey aktifinin etkisi

NaB nümunesinde partikül boyutu CaB numunesinden çok daha küçük, ortamdaki partikül sayısı ise daha çoktur. Böylece ALS moleküllerinin etkilesebilecekleri, adsorplanabilecekleri çok daha fazla yüzey vardır. ALS molekülleri pozitif yüklü dar yüzeylere adsorplanabilecekleri gibi H bağı ile geniş yüzeylere de tutunabilirler. Köprüleme flokülasyonu da bu nümunede daha olasıdır. Bu nümunede daha çok yüzey yükünün ALS molekülü tarafından ekranlandığı Şekil 2'de zeta potansiyelinin 11 mV' a kadar düsmesinden anlaşılmaktadır. Şekil 3'e baktığımızda ALS bu nümunede tabakalar arasini çok daha fazla açtığını gözlüyoruz.



Şekil 3. CaB ve NaB – su sistemlerinde d_{001} mesafesi üzerine ALS yüzey aktifinin etkisi

BULGULAR VE TARTIŞMA

İki farklı içerikte bentonitin kullanıldığı çalışmada anyonik bir yüzey aktifin reolojik ve kolloidal yapıya etkisinde bentonit tipi ve yüzey aktifin yapısının önemi vurgulanmıştır. Çalışılan katkı aralığında; ALS özellikle NaB-su sistemi üzerinde flokülan bir etki yapmıştır. CaB-su sisteminin viskozitesinde gözlenen artışta partiküllerin kümeleşmelerinden çok yüzeylerine adsorplanan ALS molekülleri nedeni ile oluşan sterik itmenin katkısının büyük olduğu yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde anlaşılmıştır. XRD analiz verileri ALS moleküllerinin NaB nümunesinde d_{001} mesafesini CaB nümunesine göre daha çok genişletebildiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

Alemdar, A., O. Atıcı, N. Güngör., 2000, The Influence of Cationic Surfactants on the Rheological Properties of Bentonite-Water Systems, Materials Letters, 43, 57

Alemdar, A.,N. Güngör., Ö.I.Ece. O.Atıcı., 2001,The Rheological Properties of Bentonite Suspensions in the Presence of Non-ionic Polymer PEG, submitted to J.Appl. Polymer Sci.

Angle, C.W., H.A. Hamza., 1989, An Eleotrokinetic Study of a Natural Coal Associated Mixture of Kaolinite and Montmorillonite in Electroltes, 4.

Brandenburg, U., Lagaly, G., 1988, Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, Applied Clay Science, 3, 263-279.

Chen, J. S., J. H. Cushman, P. F. Low., 1990,Rheological Behavior of Na-Montmorillonite Suspensions at Low Electrolyte Concentration, Clays and Clay Minerals 38, 57.

Deoraj, R. N., Guy, R. D., 1981, Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems, Clays and Clay Minerals, 29, 3, 205-212.

Dilmaç, S., N. Güngör., 1995, Evaluation of afaour Common Types of Size Distributions Measurement Techniques for Bentonite, Powder Handling and Processing, 7.

Erzan. A., N. Güngör., 1995, Fractal Geometry and Size Distribution of Clay Particles, J.of Colloid Interface Sci, 176, 301.

Güngör, N., A. Alemdar, O. Atıcı, I.Ö. Ece, The Effect of SDS Surfactant on the Flow and Zeta Potential of the Bentonite Suspensions", submitted to Materials Letters.

Güngör, N., S. Dilmaç., 1996, Difference in the Influence of Na and Ca on the Zeta Potentials of Anatolia Bebtonitic Clays, J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 26.

Güngör, N., 2000, Effect of the Adsorption of Surfactant on the Rheology of Na-Bentonite Slurries, J. of Applied Polymer Sci, 75, 107.

Heath. D., Tadros, Th.F., 1983, Influence of Ph, electrolyte, and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodiüm montmorillonite, 93, 2, 307-319.

Hunter, R. J., 1986. Foundation of Colloid Science vol.1, Clarendon Press, New York.

Lagaly, G, M. Reese, S. Abend., 1999, Smectites as Colloidal Stabilizers of Emulsions II. Rheological Properties of Smectite-Laden Emulsions, Applied Clay Science, 14, 279.

Lagaly, G., 1989, Principles of Flow of Kaolin and Bentonite Dispersions, Applied Clay Sci., 4

Luckham, P. F., S. Rossı., 1999, The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions", Advances in Colloid and Interface Science, 82, 43

Norrish, K., and Russel, J.A., 1961, Proceedings, 10th national conference clays and clay minerals p. 123, Pergamon, New York.

Parfitt, R. L., D.J. Greenland., 1970, The Adsorption of Poly(ethylene glycols) on Clay Minerals,Clay Minerals, 8, 305

Penner, D.,G. Lagaly., 2000, Influence of Organic and Inorganic Salts on the Coagulation of Montmorillonite Dispersions, Clays and Clay Minerals, 48

Permien, T., G. Lagaly., 1994, The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence in the of Organic Compounds, IV. Sodium Montmorillonite, Applied Clay Sci., 9

Tadros, Th.F., 1987, Solid/Liquid Dispersions, Academic Press, New York

Tombacz, E., M. Szeeres, L. Baranyi, E. Micheli., 1998, Surface Modification of Clay Minerals by Organic Polyions, Colloids and Surfaces, 14

Vali, H., Bachmann, L. 1988, Ultrasutructure and flow behavior of colloidal smectite Dispersions, J. of Colloid Interface Science, 126, 278-291.

Zhao, X., Urano, K., Ogasawara, S., 1989, Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays, Colloid and Polymer Science, 267, 849-906.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

NEOJEN YAŞLI KARAPINAR FORMASYONUNUN (KONYA DOĞUSU) MİNERALOJİSİ VE JEOKİMYASI

Mineralogy and Geochemistry of Neogene Aged Karapınar Formation (East of Konya)

N. Karakaya[1], M. Çelik Karakaya[1], A. Temel[2] ve Ş. Küpeli[1]

[1] Selçuk Üniversitesi Müh-Mim. Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 42031 Konya.
e-posta: necat23@hotmail.com, mzzclk@hotmail.com, skupeli@selcuk.edu.tr
[2] Hacettepe Üniversitesi Müh. Fak.. Jeoloji Müh. Böl., 06535 Ankara
e-posta: temel@hun.edu.tr

ÖZET

İnceleme alanı Konya iline bağlı Karapınar ilçesinin kuzey-kuzey batısında yer alan Neojen tortullarını ve bunlarla ilişkili volkanitleri kapsamaktadır Çalışma alanında gözlenen Üzecek Dağı ve Karacadağ volkanitleri yaklaşık aynı zamanda oluşmuş ve aynı bileşimde bir magmadan türemiştir. Volkanitlerin yaşı Üst Miyosen-Kuvaterner'dir.

Kireçtaşı, marn, kiltaşı ve yar yer de kumlu seviyelerden oluşan Karapınar formasyonu genellikle beyazımsı-bej renkli ve bazı seviyeler bol fosillidir. Silis yumru ve seviyelerin istifin üst seviyelerinde daha yaygındır. İnceleme alanından alınan numunelerin mineralojik bileşimi X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve kimyasal bileşimi ise X-ışınları floresan spektrometresi (XRF) ile belirlenmiştir.

Karapınar formasyonunda atılan tip kesitler boyunca ve nokta örnekleme yapılarak inceleme yürütülmüştür. Kesitler boyunca mineralojik bileşimin genelde aynı olduğu ancak, benzer bileşimli seviyelerin kalınlığının farklı olduğu ve ardalandığı gözlenmiştir. İstifte genellikle bol miktarda bulunan karbonat minerali dolomit ve kalsittir. Bu mineraller bazen birlikte bazen de tek olarak mineralojik bileşimde bulunmuştur. Karbonat minerallerine eşlik eden kil minerali sepiyolit ve az miktarda paligorskittir. İstiflerde genelde üst seviyelerde bol miktarda kuvars ve az miktarda feldispat belirlenmiştir.

İstiflerde genelde en bol bulunan element oksitler CaO ve MgO tir. CaO içerikleri %1-30, MgO ise % 3-21 arasında değişir. Al_2O_3 ve SiO_2 içerikleri sepiyolitli seviyelerde yüksek bulunmuştur. Ancak Al_2O_3 içeriği genelde %3 ün altındadır. SiO_2 ise %15-18 arasındadır.

Anahtar kelimler: Dolomit, Karapınar, Konya, sepiyolit

ABSTRACT

Investigation area is cover Neogene aged sediments and volcanites related to the sediments in the north-north western part of Karapınar in east Konya. Upper Miocene-Quaternary aged Üzecek dağı end Karacadağ volcanites observed in the area generally same aged and formed from magma in similar composition. Karapınar formation consists of limestone, marble, claystone and sometimes sandy layers and, are whitish-beige colored and abundant fossilliferous. Silica nodules and layers mainly observed in the upper levels of stratification.

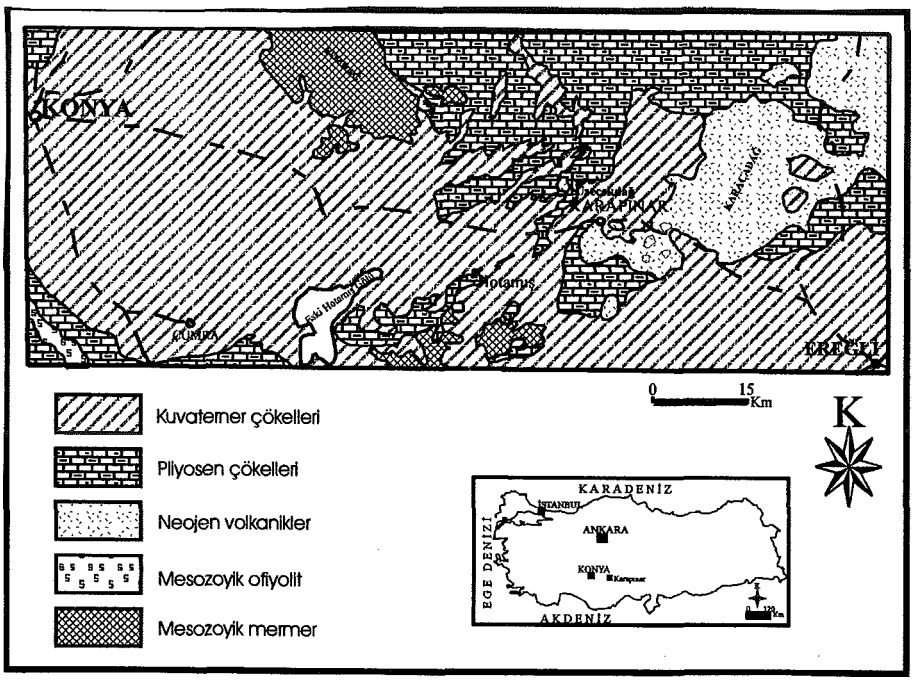
Mineralogic composition of samples were taken form the area were determined X-ray diffraction methods, while major element oxides content are measured by X-ray fleoresance spectrometry.

Samples taken from along to three type sections and random locations. Mineralogic composition generally same along to type section, while the thickness of levels are different between the sections. And also alternation of the same levels were observed. Dolomite and calcite are main carbonate minerals in the sections Sepiolite is generally together with the carbonate minerals, while paygorskite is scarce. Generally quartz but scarce feldspar are found especially in the upper levels of the section.
CaO and MgO element content are higher than other element oxides. CaO content is between 1-30%, while MgO is 3-21. Al_2O_3 and SiO_2 content are generally higher in the sepiolitic layers. Al_2O_3 contents is mainly lower %3 and SiO_2 is between 15-18%.

Key words: Dolomite, Karapınar, Konya, sepiyolite

GİRİŞ

İnceleme alanı olarak seçilen bölge Konya ili Karapınar ilçesinin doğu-kuzeydoğusunda yer alır (Şekil 1). İç Anadolu'nun güney kesiminde yaygın olarak gözlenen Geç Senozoyik yaşlı volkanizma KD-GB ve KB-GD gidişli bir dizilim gösteren yayılım merkezleriyle, düzgün yayılım göstermeyen volkanitlerle karakterize edilir. Orta-Üst Miyosen'den başlayarak Kuvaterner sonlarına değin etkin olan bu volkanizmanın ürünleri gölsel ve alüvyal çökellerle birlikte girift veya üzerlenmiş olarak gözlenir (Özgüner vd., 1993).



Şekil 1. İnceleme alanının 1/500.000 lik Türkiye jeoloji haritasından genelleştirilmiş bölgesel jeoloji haritası.

İnceleme alanı olarak seçilen Karapınar havzası bir Kuvaterner grabeni özelliğinde olup, doğusunda ve güneyinde Neojen yaşlı Karacadağ ve Üzecek Dağı volkanizmaları, güneyinde Kuvaterner yaşlı çeşitli maar volkanizmaları, batısında ise Neojen yaşlı kireçtası ve marnlar gözlenir. İstif havzanın bir çok kesiminde beyaz-bej-gri renkli-kahve renkli kil bantları ve karbonat kayaçları içerir. İstifte yer yer kumtaşı-silttaşı seviyeleri ile bol silis yumruları içeren silisifiye kireçtaşlarından gözlenir.

JEOLOJİK KONUM

İnceleme alanında Neojen yaşlı sedimenter ve volkanitlerden oluşan birimlerin temel birimlerle dokunağı gözlenememiştir. İnceleme alanının en yaşlı birimlerini Üzecek Dağı ve Karacadağ volkanizmalarının ürünü olan mor renkli, sıkı çimentolu, andezitik, bazik çakıllı aglomera ve tüf ardalanması oluşturur. Her iki volkanizma da aynı yaşta ve yaklaşık aynı bileşimlidir. Üzecek Dağı volkanitleri çoğunlukla pembe, mor renkli bol amfibol, biyotit ve feldispat içerikli ve porfirik dokulu iken, Sultaniye havzasının doğu ve kuzeydoğusunda gözlenen Karacadağ volkanizması Kuvaterner zamanında genellikle siyah renkli, camsı andezitik-bazaltik lavlar, bazik küller ve volkanik emenasyonlar şeklinde devam etmiştir (Karakaya vd., 2001; Özgüner vd., 1993).

Vokanizmanın yavaşlayan ve duraksayan evrelerinde kimyasal çökelimler gelişmiştir. Üzecek Dağı çevresinde volkanitlerin üzerinde gözlenen karbonatlı ve killi çökeller ve bu çökeller arasında yer yer volkanik kırıntıların gözlenmesi bu şekildeki bir gelişimin ürünleridir.

Üzecek Dağı volkanitlerinin yaşı Özgüner vd. (1993) e göre Üst Miyosen-Alt Pliyosen olarak verilirken, Aydar (1989) K/AR verilerine göre 5.5±0.2Ma yıl yaşını vererek birimin yaşının Alt Pliyosen olduğunu belirtmiştir. Ercan vd. (1992) Karacadağ bazaltlarının yaşını 303000± 21000 olarak bulmuşlardır. Bu veriye göre birimin yaşı Üst Pleistosen (Milaziyen)-Kuvaternerdir.

İnceleme alanında volkanitlerle yanal ve düşey geçişli Karapınar formasyonu Ulu vd. (1994) tarafından Cihanbeyli tarafında İnsuyu formasyonu olarak tanımlanmıştır. Karapınar formasyonu bazı litolojik ve mineralojik özellikleri bakımından İnsuyu formasyonu ile deneştirilebilir. İnsuyu formasyonunda klastiklerin miktarı Karapınar formasyonundan daha yüksek iken, Karapınar formasyonunda kil minerali içeriği daha yüksektir. Karapınar formasyonununda genelde marnlar kirectaşları ile ardalanma gösterir. Marn seviyeleri içinde yer yer gözle görülebilecek irilikte ve kayacın %60-90'ını oluşturacak kadar bollukta fosil içerdiği gözlenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Litolojik özellikleri yukarıda kısaca açıklanan Geç Senozoyik yaşlı Karapınar formasyonundan noktasal ve ölçülü kesitler boyunca alınan örnekler üzerinde, X-ışınları difraktometrsi (tüm kaya ve kil fraksiyonu) ile mineralojik bileşim ve XRF ile de kimyasal bileşim belirlenmiştir. X-ışınları çözümlemeleri, Philips PW1140 model X-ışınları difraktometresi ile CuKα radyasyonu kullanılarak 2θ=2-45° aralığında, tarama hızı 1/2θ/dk

koşullarında yapılmıştır. 2'μm nin altında ayrılan kil fraksiyonlarından kil boyu mineralin 3 aşamalı çekimi yapılmıştır.

İncelenen ve kil boyu fraksiyona indirilerek hazırlanan örneklerin kimyasal analizler Philips PW1480 model X-RF spektrometresi (Hacettepe Üniversitesi)'sinde yapılmıştır. X-RF analizlerinde uluslar arası standartlar (USGS, Flanagan, 1976 ve Geostandarts, Govindaraju, 1989) kullanılmıştır. Ateşte kayıp 2 g numunenin 1000°C de iki saat ısıtılması sonrası oluşan ağırlık kaybından elde edilmiştir.

BULGULAR

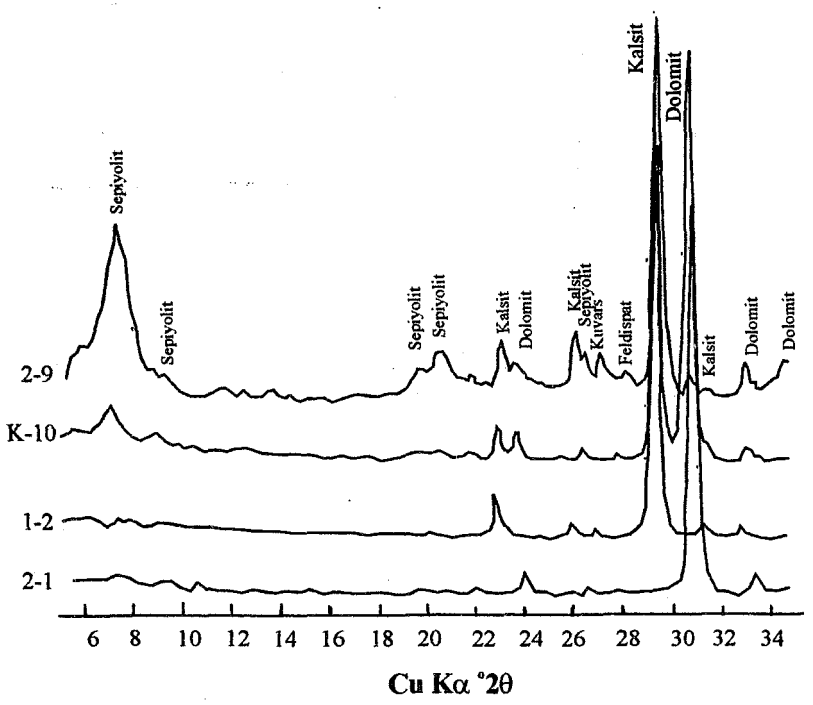
İnceleme alanından alınan numunelerin mineralojik bileşimi toz numunelerden yönlenmemiş olarak hazırlanan plaketlerden yapılan X-ışınları çekimlerinden elde edilen difraktogramların değerlendirilmesiyle belirlenmiştir. İncelenen örneklerde mineralojik bileşimin genelde dolomit, kalsit, sepiyolit, kuvars, feldispattan oluştuğu belirlenmiştir. Fillosilikat (kil minerali) dışı mineral içeren örneklerde karbonat (kalsit, dolomit ve aragonit) ve silikat (kuvars ve feldispat) minerallerinin içerikleri yaklaşık %5 hatayla belirlenirken, kil minerali içeren örneklerde mineral içerikleri yarı nicel özelliktedir.

İnceleme alanında Karapınar formasyonundan alınan kesitlerin mineralojik bileşimleri arasında genelde bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 2). Her üç kesitte de belirlenen en bol karbonat minerali dolomit ve/veya kalsittir. Kalsit veya dolomit numune bileşiminde bazen eşit miktarlarda bazen etkin halde, bazen de tek başına mineralojik bileşimi oluşturmuştur. Aragonit istiflerde çok az miktarlarda (~%10) ve kalsitle birlikte gözlenmiştir. Ancak alınan kesitlerde en yaygın olarak gözlenen karbonat minerali dolomittir. Her üç istifte de kalsitin egemen olduğu seviyeler dolomitten azdır. İstiflerin üst seviyelerinde genellikle kalsit tek başına veya dolomitten çok daha fazla miktarda bulunmuştur. Kalsit ve dolomitin X-ışınları yöntemi ile karakterini belirlemek için NaCl iç standardı kullanılarak 1/2°/dak hassasiyetle 2θ=27-35° arasında çekimler yapılmıştır. Difraktogramların değerlendirilmesi sonucu genelde kalsitin d_{104} pikinin 3.04A° da olması gerekirken 3.025-3.034A° arasında, dolomitin d_{104} pikinin ise 2.89A° da gözlenmesi gerekirken 2.90-2.91A° arasında olduğu belirlenmiştir (Şekil 3). Bu verilerle kalsitin d_{104} boyutunun ideal kalsitten daha küçük, dolomitin ise daha büyük olduğunu ortaya koymuştur. Bu bulgu ile kalsitlerin genelde düşük Mg'lu, dolomitlerin ise yüksek Ca'lu dolomit olduğunu gösterir (Hardy ve Turker, 1988).

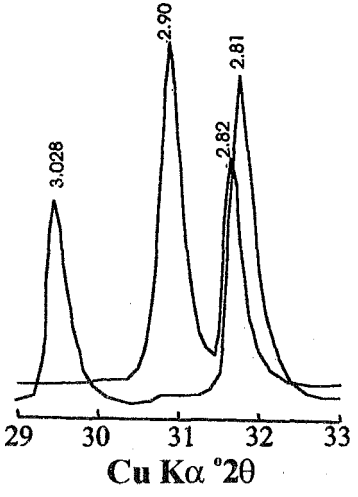
Mineralojik bileşimde kalsit veya dolomit ile veya her ikisi ile birlikte kil minerali olarak sepiyolit belirlenmiştir. Sepiyolit yanında bazen az miktarda paligorskit de mineralojik bileşimde tespit edilmiştir. Az sayıda örnekte mineralojik bileşimde safa yakın sepiyolit belirlenmiştir. Mineralojik bileşiminde fazla miktarda sepiyolit içeren örneklerden kil boyu fraksiyon hazırlanarak yönlü çekimler yapılmıştır. Sepiyolit 12.8, 7.6, 4.4 ve 3.77A° daki pikleri ile tanımlanmıştır (Şekil 4).

Mineralojik bileşimi belirlenen tüm kaya ve kil boyu örneklerden kimyasal analizler yapılarak ana element oksit içerikleri belirlenmiştir (Tablo 1). Mineralojik bileşimde kalsit ve dolomit içeriği yüksek olan örneklerde CaO ve MgO içerikleri yüksek bulunmuştur. Karbonatlı seviyelerde CaO içerikleri %20-51 arasında, MgO ise %10-21 arasındadır.

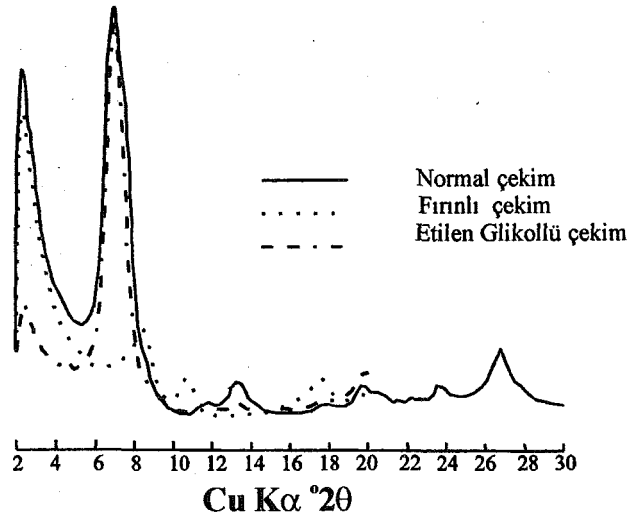
Mineralojik bileşimde ana faz olarak sadece kalsit içeren numunelerde MgO içerikleri %1-1.5 arasında bulunmuştur. Bu veri mineralojik bulgularda elde edilen kalsitlerin düşük



Şekil 2. Karapınar formasyonundan bazı örneklerin tümkaya XRD difragtogramı



Şekil 3. Kalsit ve dolomitin d 104 değerinin X-ışını difragtogramı



Şekil 4. 2-4 nolu örneğin kil boyu difragtogramında sepiyolit pikleri.

Mg'lu olması ile uyumludur. Sepiyolitli numunelerde Al_2O_3 içerikleri %0.50-2.0, SiO_2 ise %11-16 arasında bulunmuştur. Na_2O içeriği genellikle %0.02 nin, Fe_2O_3 ise %1.0 ın altındadır

Mineralojik bileşimde sepiyolit içeriği yüksek olan numunelerden kil boyu faz ayrılarak yönlü çekimleri yapıldıktan sonra kimyasal analizi yapılarak sepiyolitin yapısal formülü hesaplanmıştır. Hesaplamalarda oksijen 30 bazı kullanılmış, elde edilen mineral formülünün ideal sepiyolit formülüne çok yakın olduğu belirlenmiştir. Sepiyolitin kristal yapısındaki yük dengesizliği çoğunlukla K ve ikinci derecede Ca ile dengelenmiştir. Elde edilen sepiyolit formülü aşağıda verilmiştir:

$$(Si_{11.92}Al_{0.065}Ti_{0.015})(Al_{0.36}Mg_{7.2}Fe_{0.14})Ca_{0.028}\ K_{0.064}\square_{0.17}$$

TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Karapınar formasyonunda karbonat minerallerden kalsit, dolomit ve sepiyolitin ve kısmen paligorskitin oluşumunda rol oynayan Ca, Mg içeriğinin bölgedeki volkaniklerden sağlanmıştır. Volkaniklerin MgO içeriği 5.50-8.20, CaO içerikleri ise 8.90-12.40 arasında değiştiği Olanca (1999) tarafından belirlenmiştir. Karapınar havzasında karbonat minerallerinden ve lifsi killerden başka kil minerallerinin gözlenmemesi ortamın kapalı ve evaporatif (kurak-yarı kurak) bir ortam nitelediğini ve bu minerallerin kimyasal olarak çözünmüş elementlerin neoformasyonu ve konsantrasyonu ile oluşan alkalin kimyasal bir sedimantasyonu ürünü olduğunu açıklar. Söz konusu minerallerin oluşumunda temel kayaçların mineralojik ve kimyasal bileşimi ve havzadaki suyun bileşimi rol oynamıştır. Nitekim istiflerin tavan kesimlerinde dolomit içeriğinin çok azaldığı veya kaybolduğu Mg getiriminin tükenmesi ile ilişkilidir. Bölgedeki volkanizmanın graben gölünü ve yer altı

suyunu Mg^{+2}, CO_3^{-2}, Na^+, SO_4^{-2} ve K^+ gibi iyonlarca beslediği Özgüner vd. (1993) tarafından belirtilmiştir. Araştırmacılar Sultaniye ovasında yaptıkları sondajlarda söz konusu iyonların konsantrasyonlarını yüksek bulmuştur.

Tablo 1. İncelenen numunelerin ana element oksit bileşimleri (%)

Ör. No	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Mn_2O_3	P_2O_5	Cr_2O_3	AK	Top.
K-1	15.97	1.33	0.52	25.86	17.78	0.15	0.11	0.06	0.01	---	0.01	36.99	98.76
K-2	8.64	0.74	0.29	26.81	20.72	0.08	0.10	0.04	0.01	---	0.009	41.80	99.22
K-3	15.52	1.10	0.46	23.78	20.28	0.12	0.09	0.06	0.01	---	0.010	37.68	99.11
K-4	7.82	0.61	0.21	25.98	21.03	0.06	0.10	0.03	0.01	0.002	0.010	42.45	98.32
K-5	20.56	2.49	0.85	20.68	19.08	0.41	0.15	0.12	0.02	0.010	0.012	34.41	98.79
K-6	8.72	1.21	0.50	25.00	19.56	0.15	0.09	0.06	0.01	0.006	0.010	40.42	95.74
K-7	16.69	1.23	0.44	21.93	21.12	0.16	0.16	0.06	0.01	0.014	0.010	36.87	98.70
K-8	19.37	0.11	0.01	23.72	18.69	---	0.06	0.01	---	---	0.009	37.37	99.31
K-9	14.27	1.81	0.63	24.98	18.03	0.20	0.18	0.01	0.01	---	0.011	38.18	98.39
K-10	8.37	0.83	0.35	26.49	20.63	0.09	0.08	0.04	0.01	---	0.009	41.76	98.65
K-11	21.00	5.59	2.36	27.68	8.62	1.04	0.11	0.2	0.07	0.002	0.013	31.63	98.38
K-12	16.11	1.52	0.67	24.36	18.83	0.16	0.08	0.08	0.02	0.003	0.011	37.49	99.34
1-1	8.19	0.59	0.43	27.31	19.66	0.09	---	0.04	0.01	0.01	---	42.51	98.85
1-2	3.13	0.21	0.27	51.15	2.10	0.03	---	0.02	0.01	0.01	---	42.81	99.74
1-3	7.71	0.47	0.18	32.45	16.16	0.04	0.08	0.03	0.01	---	0.009	41.94	99.08
1-4	4.57	0.33	0.33	49.63	2.94	0.06	---	0.03	0.01	0.02	---	42.00	99.91
1-5	13.43	1.09	0.40	24.71	20.17	0.13	0.09	0.05	0.01	---	0.010	39.06	99.14
1-6	58.16	14.95	3.90	6.78	3.39	2.54	3.00	0.47	0.08	0.25	0.005	3.79	97.32
1-7	13.36	0.98	0.39	24.29	19.53	0.12	0.18	0.05	0.01		0.010	39.01	97.92
1-8	10.71	0.24	0.13	47.46	0.68	0.02	---	0.01	0.03	---	---	38.70	98.08
1-9	2.54	0.21	0.05	30.09	18.82	---	---	0.01	---	---	---	46.25	97.99
1-10	15.81	0.47	0.22	23.77	20.80	0.05	0.07	0.02	0.01	---	0.010	37.79	99.00
1-11	9.55	0.73	0.28	34.23	14.06	0.07	0.04	0.03	0.01	---	0.010	40.13	99.14
1-12	6.12	0.34	0.26	47.34	2.97	0.07	0.02	0.03	0.01	---	0.010	42.05	99.20
2-1	5.51	0.71	0.25	28.60	20.36	0.08	---	0.03	0.01	---	---	44.02	99.60
2-2	15.74	1.75	0.76	28.59	14.99	0.25	0.09	0.09	0.02	---	0.012	36.60	98.89
2-3	17.52	2.01	0.66	33.84	9.01	0.30	0.08	0.09	0.01	0.013	0.011	35.10	98.65
2-4	7.83	0.55	0.38	29.27	20.14	0.09	---	0.03	0.01	0.03	---	42.76	101.10
2-5	31.46	0.80	0.35	25.82	13.24	0.11	0.06	0.04	0.01	---	0.012	26.91	98.79
2-6	6.46	0.43	0.35	30.47	20.12	0.08	---	0.03	0.01	0.02	---	43.34	101.31
2-7	16.41	0.92	0.34	23.34	19.73	0.11	0.09	0.05	0.01	---	0.010	37.58	98.57
2-8	3.10	0.35	0.34	53.43	1.28	0.06	---	0.03	0.03	0.03	---	42.78	100.14
2-9	12.37	0.71	0.30	24.86	20.46	0.09	---	0.04	0.01	---	0.01	39.83	98.67
2-10	19.90	2.63	1.08	21.91	17.98	0.45	---	0.13	0.02	0.002	0.011	34.82	98.92
2-11	3.77	1.11	0.46	51.06	1.14	0.08	---	0.05	0.01	---	0.011	41.53	99.22

Ortamda silis içeriğinin artmasına bağlı olarak sepiyolit oluşumu gerçekleşirken Al içeriğinde kısmi artma ve pH da kısmi azalma paligorskit oluşumunda rol oynamıştır. Kapalı alkalin ortamda karbonik asit bozunmasının önemi büyüktür. HCO_3^-e dönüşen karbonik asit Ca ve Mg ile reaksiyona girerek kalsit ve dolomitin oluşumunda etkin olur ve HCO_3^- » Ca+Mg şartlarında alkalin toprak karbonatlar çökelir. Ortamda oluşan karbonat miktarı HCO_3^-/ Ca+Mg oranına bağlıdır (Lawrence vd., 1977). Araştırmacı bu oran çok büyük veya çok küçük olması halinde az miktarda karbonat çökeliminin oluştuğunu, oranın

bire yakın olması halinde karbonat çökeliminin yoğunlaştığını belirmiştir. Böylece havzada düşük Mg-kalsitler → yüksek Mg-kalsitler ve nihayetinde protodolomit oluşumu gerçekleşmiştir. Alkalin-evaporativ sığ ortamlarda lifsi kil minerallerinin oluşumunun iyonik çözeltide Si/Mg içeriği ile kontrol edildiği, bu oran düşük olduğunda Mg-simektitin, yüksek olduğunda ise lifsi kiilerin oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiştir (Chamley, 1989). Paligorskitin kısmen gözlenmesi pH'ın 7.5 e kadar düşebildiğini belirtir. Mg konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak istiflerde zaman zaman kalsit egemen karbonat minerali olarak oluşmuştur.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu araştırmada kısmen DPT 98/01 proje desteğinden yararlanmışlardır. Bu destekten ötürü DPT ye teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Aydar, E., 1989, Les laves Quaternaires de Cappadoce (Turquie) Volcanologie et petrologie, Ms. Thesiss Universite Blgise Pascal Clermont-Ferrond, France, 39p.

Chamley, H., 1989, Clay sedimentation, Springer-Verlag, Berlin, 623 p.

Ercan, T., Tokel, S., Can, B., Fişekçi, A., Fujitani, T., Notsu, K., Selvi, Y., Ölmez, M., Matsuda, J.I., UI, T., Yıldırım, T. Ve Ağırbaşlı, A., 1992, Hasandağ-Karacaadağ (Orta Anadolu) dolayındaki Senozoyik yaşlı volkanizmanın kökeni ve evrimi. Jeomorfoloji Derg., 18, 39-54.

Flanagan, F.J., 1976, description and analyses of eight new USGS rock standarts: in twenty eight papers present analytical data on standarts, F.J. Flanagan, ed. USGS Proffessional Paper 840, 171-172.

Govindaraju, K., 1989, Compilation of working values and sample descprition for 272 geostandarts: Geostandarts Newsletter, 13, 1-113.

Hardy, R. and Tucker, M., 1988, X-ray powder diffraction od sediments. In: Techniques in Sedimentology, Tucker, M. (ed.), Blackwell Scientific Publication, 364p.

Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., Temel, A., Küpeli, Ş., Tunoğlu, C. and Demiray, Ü., 2001, Konya-Yunak-Cihanbeyli-Karaman-Niğde-Aksaray arasında kalan havzalardaki mineralleşmelerin incelenmesi ve endüstriyel hammadde potansiyelinin araştırılması. DPT 98/001, 20s.

Lawrence, A.H., Sand, J. P. And Hans, P.E., 1977, Saline lakes and their deposits: a sedimentological approch. In: Matter, A. and Tucker, M.E., 1977, Modern and Ancient lake sediments. Special Publication, No 2, Int. Assoc. Of Sedimetologists, blackwell, Oxford, London, 7-23.

Olanca, K., 1999, Karapınar-Konya yöresi Kuvaterner volkanizması: Jeokimyasal yorum. Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Dergisi, 21, 115-124.

Özgüner, A.M., Büyüktemiz, M., Murat, A. ve Gökmenoğlu, O., 1993, Konya-Karapınar Ovası yer altı tuzlu su seviyeleri jeolojisi ve sodyum sülfat üretimi raporu. MTA Rapor No: 9770, 62s.

Ulu, Ü., Bulduk, A.K., Ekmekçi, E., Karataş, M., Öcal, H., Arbaş, A., Saçlı, L., Taşkıran, M.A., Adır, M., Sözeri, Ş. ve Karabıyıkoğlu, M.,1994, İnlice-Akkise ve Cihanbeyli-Karapınar alanının jeolojisi, MTA rapor no: 9120, 219s.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

FATSA (ORDU) GÜNEYİNDEKİ ÇALTUMAR VE HOYLU BENTONİT OLUŞUMLARININ KRİSTOBALİT YAPISINDAKİ DÜZENLİLİK AÇISINDAN KARŞILAŞTIRILMASI

The Comparison of Çaltumar and Hoylu Bentonite Occurrences (South of Fatsa) In Terms of The Ordering of Cristobalite Sutructure

B. Uz , F. Esenli , Ş. Özdamar

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak, İSTANBUL

ÖZET

Ordu ili Fatsa ilçesi yakın güneyinde iki farklı tip bentonit sahası jeolojik, mineralojik ve kimyasal olarak karşılaştırılmış ve bu farklı bölgelere ait bentonit örneklerinin içersinde önemli oranlarda tespit edilmiş kristobalit minerali, opal grubu silis mineralleri açısından yorumlanarak yapılarındaki düzenlilik (veya düzensizlik) araştırılmıştır. Yerinde oluşum tip bentonitleşme gösteren Hoylu sahası örneklerinin kristobalitleri düşük kristalinite dereceli, düzensiz yapılı, muhtemelen belirgin oranda tridimit katmanı içerikli bulunmuş olup, bunların 4 Å bandına ait mesafe değerleri 4.07' nin altındadır. Bir sedimantasyon ortamında oluşmuş bentonit özelliğindeki Çaltumar sahası örneklerinin kristobalitleri ise yüksek kristalinite dereceli, düzenli yapılıdır ve bunların 4 Å bandına ait mesafe değerleri 4.08' in üzerindedir.

Anahtar kelimeler: Bentonit; Fatsa; kristobalit; opal–CT; Türkiye; X–ışınları difraksiyonu

ABSTRACT

Two types bentonite occurences in south of Fatsa (Ordu) were compared geologically, mineralogically and chemically. The cristobalite mineral in bentonite samples collected from these areas was discussed as opal group silica minerals and the ordering or disordering of this mineral sutructure was investigated. The d values and intensities of 4 Å band indicate that the cristobalites in bentonite from Hoylu area have disordered microstructure and probably rich in trydimite layers, but the cristobalites from Çaltumar area have strogly ordered microstructure and have high crystallinite. Hoylu bentonites are in-situ type and the 4 Å band of their cristobalites are lower than 4.07, whereas Çaltumar bentonites are sedimentary type and 4 Å band of their cristobalites are higher than 4.08.

GİRİŞ

Ordu ili Fatsa – Ünye ilçeleri arasında ülkemizin önemli beyaz bentonit oluşumları bulunur. M.T.A. (1982), Kırıkoğlu (1993), Çelik ve Karakaya (1997), İMİB (1999) tarafından genel ve yerel ölçekteki inceleme ve derleme sonuçları bölge bentonitlerini iki sektörde ele alır ve bunlar; içerisinde yabancı eleman bulunmayan, temiz ve kirli beyaz, açık pembe renkli Tavkutlu – Gölcüyez bentonitleri ve yabancı madde içerikli, temiz – kirli beyaz, açık mavi – yeşil renkli Emineli – Ahizetli bentonitleridir. Belirtilen çalışmalara göre bentonitleşme Üst Kretase yaşlı Volkaniklerin dasitik tüf üyesi içersinde, 40-50 m. kalınlıkta izlenir. Çelik ve Karakaya (1997), beyaz, açık yeşil, pembemsi bentonitlerin piroklastik materyalin yerinde

hidrolizi ile oluştuğunu ve plastik özelliğe sahip olmadıklarını, bir sedimantasyon ortamında oluşan yeşilimsi – mavimsi renkli bentonitlerin ise plastik özellikte olduklarını belirtirler.

Bu çalışmada Fatsa (Ordu) yakın güneyinde yer alan Çaltumar ve Hoylu mevkilerindeki bentonit oluşumları konu edilmiştir. Çaltumar ve Hoylu sahaları Ordu İli sınırları içinde Fatsa güney kesiminde ve yaklaşık Karadeniz'den 8-10 km. mesafede yer alır (Şekil 1). Çaltumar bentonit sahası, Ordu İli'nin Fatsa İlçesi'nin 8-10 km. güney kesiminde merkeze bağlı Hıdırbey Mahallesi hudutları içinde, Killik Dere civarında kuzey-güney yönünde yaklaşık 400 m., doğu-batı yönünde 250-300 m. genişliğinde yaklaşık 100.000 m^2'lik bir alan kaplar. Saha, dağınık yerleşim merkezleri arasında ormanlık veya fındık bahçeleri ile kaplı olup yaklaşık 300-400 m. yükseltiler arasında yer alır. Hoylu sahası ise Çaltumar'ın yaklaşık 3.5 km. kuzeyindedir.

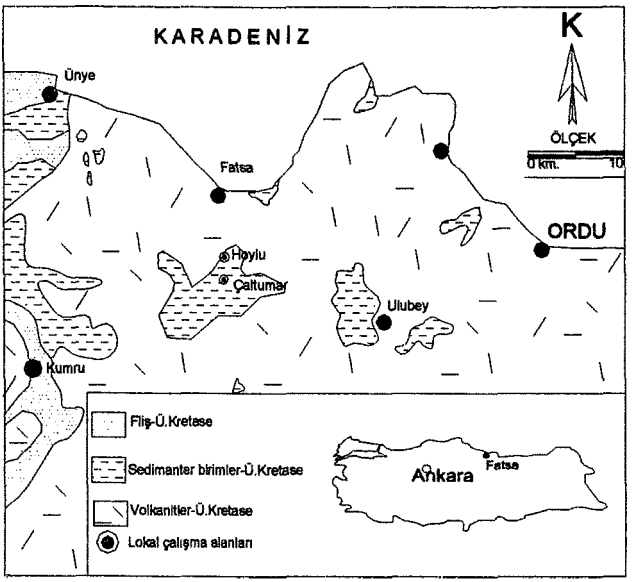
Bentonit oluşumları jeolojik açıdan ve tüm kaya mineralojisi ve kimyası açılarından incelenmiş ve kristobalit mineral yapısındaki düzenlilik açısından yorumlanmıştır. Çaltumar sahasında farklı kuyu ve yarmalar ile bentonitleşme denetlenmiş ve smektit - kristobalit içeriklerine göre lokal zonlanmalar belirlenmeye çalışılmış ve Hoylu sahasına ait iki adet kuyudan derlenen örneklerin bulguları ile karşılaştırılmıştır. Örneklerin tüm kaya kimyasal analizleri Matel A.Ş. Laboratuvarında yaş kimyasal metodlar ile yapılmıştır. XRD (x-ışınları difraksiyonu) metodu ile gerçekleştirilen mineralojik çalışmalarda Philips difraktometre, Cu, Kα radyasyon kullanılmış ve çekimler 2θ: 1^0/dak. ve 2 ^{0}/dak. olarak alınmıştır. Difraktogramlar üzerinde özellikle simektitin bazal mesafesine ait çizgisi ile 4.4 Å çizgisi ve kristobalitin 4 Å çizgisi (bandı) kullanılarak rölatif olarak mineral çoklukları tahmin edilmiş ve kristobalit düzenliliği yine 4Å çizgisi ile araştırılmıştır . Tüm çekimler hem doğal örnek için yapılmış, ayrıca d değerlerinin hassasiyeti ve rölatif oranlar için kuvars standart kullanılmıştır.

Kristobalit, mikrokristalin veya kristalin olmayan silis minerallerinin bir üyesi olan opallerin bir türüdür. Opaller opal–A, opal–C ve opal–CT olarak tanımlanır ve burada A amorfu, C kristobaliti ve T tridimiti işaret eder. XRD verilerine göre opal–A yaklaşık 4.1 Å daki yayvan tek bir pik ile belirlidir. Yüksek derecede düzensizdir. (Jones and Segnit, 1971). Opal-CT başlıca dört adet çizgiye sahip olup, bunlardan en önemlisi 4.07 –4.10 Å aralığındaki piktir (Elzea diğ., 1994). Bu pik aslında α - kristobalitin 101 ve α - tridimitin 404 yansımalarının bir kombinasyonudur ve kristobalit ve tridimit katmanlarının içiçe büyümelerini ifade eder. Opal-C ise hemen hemen α – kristobalitin çizgilerini gösterir ve opal-CT'ye göre daha düzenli yapıdadır.

JEOLOJİ

Üst Kretase yaşlı denizaltı volkanikleri bölgedeki en yaygın kaya grubudur (Şekil 1). MTA (1982) ve Akbulut (1996) bu grubu alttan üste doğru riyodasitler, andezit – riyodasit tüf ve breşleri, bentonitleşmenin olduğu dasitik tüfler, kireçtaşları, karbonatlı tüfler, andezit aglomera ve tüfler olarak verirler. Tersiyer trakiandezit ve bazaltları bu grubu kesen genç volkaniklerdir ve güncel çökeller en üstte yer alır. Er (1986) ise, Ulubey – Sayaca bölgesi için yine dasitik lav, tüf, breş, tüfik kumtaşı, andezitik lav ve piroklastikleri rapor etmiştir. Çaltumar ve Hoylu, bentonit sahaları 10x10 km. genişliğinde eski bir volkanik kaldera çukurluğu içinde yer alırlar. Volkanik kaldera lav, aglomera ve tüflerden ibaret olup, içerisinde yerinde veya taşınmış bentonitik killer bulunur. Hoylu sahası yerinde oluşmuş bentonit

yatağıdır. Bentonitleşme oldukça homojendir. Renk beyaz olup, plastisite düşüktür. Çaltumar yatağı Hoylu'dan farklı olarak, daha üst kesimlerde oluşmuş, daha sonra kaldera içinde belirli vadiler boyunca taşınarak bu günkü yerini almıştır. Bu mevkide tabanda



Şekil 1. İnceleme alanı ve çevresinin yer buldurusu ve bölgesel jeoloji haritası.

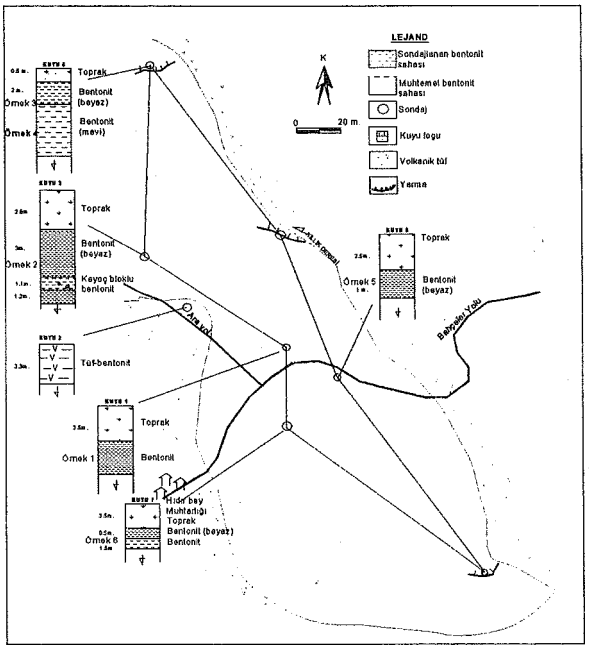
tüfler mavi ve yeşil renkli, oldukça plastik karakterli bentonitler, en üstte ise yine plastik özellikte, beyaz renkli bentonitik seviyeler izlenmiştir (Şekil 2). Bu dizilim şekli ikincil taşınmış yatağın oluşması sürecinde meydana gelmiştir. Bu üç farklı bentonitik seviyelerdeki geçişler derecelidir. Bentonitleşme kalınlık boyunca genelde homojendir, ancak lokal olarak kayaç blokları içeren seviyeler bulunur (Şekil 2).

TÜM KAYA XRD ve KİMYASAL ANALİZ VERİLERİ

Şekil 2'de lokal jeolojisi verilen Çaltumar sahasında açılmış kuyulardan alınan 6 adet bentonit örneği üzerinde mineralojik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerin dikme kesitlerdeki yerleri yine Şekil 2'de gösterilmiştir. 6 adet Çaltumar bentonit örneğinin ve Hoylu sahasından derelen 5 adet bentonit örneğinin XRD ile belirlenen mineralojik bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir. Mineral bileşimleri x- ışınları difraktogramlarından tahmin edilmiş çokluk sırası ile verilmiştir. Tabloda örneklerdeki kristobalitlerin 4 Å bandına ait mesafe değerleri de gösterilmiştir.

Çaltumar sahasına ait örnekler; Kristobalit + Simektit (2 örnek için), Kristobalit + Simektit + Feldspat + Kalsit (2 örnek için), Simektit + Kristobalit + Feldspat + Kuvars (1 örnek için) ve Simektit + Kristobalit + Feldspat (1 örnek için) birliği göstermişlerdir. Bu örnekler arasında, simektit çizgileri dikkate alındığında, en yüksek simektit oranına sahip olan örneğin Kuyu 7'den alınan 6 no'lu örneğin olduğu daha sonra sırasıyla 1, 5, 3, 4 ve 2 no'lu örneklerde

smektit miktarının giderek azaldığı anlaşılmaktadır. Örneklerdeki simektit ve kristobalit miktarları birbirlerini denetler özelliktedir ve aralarında çokluk açısından ters bir ilişki bulunur. Ayrıca, örneklerin coğrafi dağılımı dikkate alındığında Kuyu 1, Kuyu 7 ve Kuyu



Şekil 2. Çaltumar bentonit sahasının lokal jeolojisi, kuyu kesitleri ve örnek noktaları.

6'nın bulunduğu güney alana ait bentonitlerin daha yüksek simektit içerdikleri özellikle Kuyu 1 ve 7'nin bulunduğu zonda en yüksek simektit içeriği olduğu söylenebilir. Buna karşın, kuzey batı alandan (Kuyu 5 ve Kuyu 3) derlenen bentonit örneklerinde smektit miktarları oldukça düşüktür. Dolayısıyla, Çaltumar sahası bentoniti (Şekil 2) kuzey batıdan güney doğuya doğru yanal olarak kil içeriği olarak zenginleşir, ancak düşey kalınlık boyunca belirgin bir farklılaşma göstermez.

Hoylu sahasında derlenen örnekler ise simektit + kristobalit (1 örnek için) ve simektit + kristobalit + feldspat (4 örnek için) birliğine sahiptirler. Örnekler bazında simektit içeriği 7, 10, 8, 11 ve 9 nolu örnekler sırasıyla azalır. Öte yandan simektitlerin bazal çizgileri incelenen örnekler genelinde 12.30-15.22 Å aralığındadır. Kristobalitlerin 4 Å bandının mesafesi ise bölge bentonitleri içerisindeki kristobalitler genelinde d=4.05-4.13 Å arasında değişir ve bu değişim Çaltumar ve Hoylu örnek grupları için oldukça barizdir.

Çaltumar ve Hoylu sahasına ait olan ve Tablo 1'de mineral bileşimleri verilen 11 adet örneğin tüm kaya ana elemanlar kimyasal analiz değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Kimyasal analizi yapılan bentonitlerin ana element oksit içerikleri (%) yaklaşık olarak SiO_2: 62-80, Al_2O_3: 10-

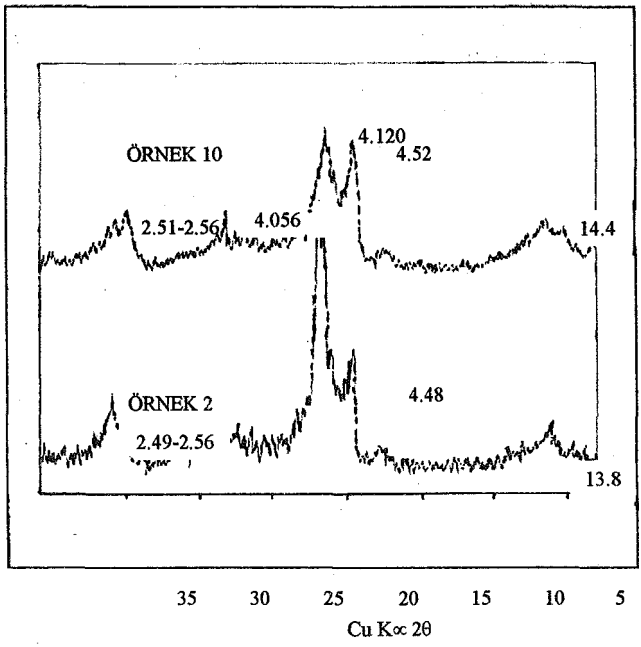
15, Fe_2O_3: 0.5-5, CaO: 1-8, MgO: 0.5-3, Na_2O: 0.5-3, K_2O: 0.5-4 ve Ateş Zayiatı: 3-10' dur. Bu genel değerlerin yanı sıra Çaltumar ve Hoylu grubu olarak değerlendirildiğinde, örnekler farklılık arzeder. SiO_2 değişim aralığı Çaltumar için 62.18-74.61 ve ortalaması 68.60, Hoylu için ise değişim aralığı 62.37-80.37 ve ortalaması 72.31'dir. CaO/Na_2O oranları tüm örnekler genelinde 0.59-5.05 aralığında, ancak Çaltumar grubu içim 1.54-5.05 aralığında ve ortalaması 2.91 iken Hoylu grubu için 0.59- 2.16 aralığında ve ortalaması 1.32'dir.

Tablo 1. Fatsa-Ünye Güneyi Çaltumar ve Hoylu, Bentonitlerin XRD ile belirlenen mineral bileşimleri.

Örnek	Lokalite	Mineraloji	Kristobalit 4 Å Bandı (d)
1	Çaltumar-Kuyu 1	Simektit+Kristobalit+Feldspat	4.073
2	Çaltumar-Kuyu 3	Kristobalit+Simektit	4.055
3	Çaltumar-Kuyu 5	Kristobalit+Kalsit+Feldspat+Simektit	4.055
4	Çaltumar-Kuyu 2	Kristobalit+Simektit+Feldspat+Kalsit	4.073
5	Çaltumar-Kuyu 6	Kristobalit+Simektit	4.073
6	Çaltumar-Kuyu 7	Simektit+Kristobalit+Feldspat+Kuvars	4.051
7	Hoylu-Kuyu 1A	Simektit+Kristobalit+Feldspat	4.101
8	Hoylu-Kuyu 1	Kristobalit+Simektit	4.110
9	Hoylu-Kuyu 1A'	Kristobalit+Feldspat+Simektit	4.080
10	Hoylu-Kuyu 2	Simektit+Kristobalit+Feldspat	4.120
11	Hoylu-Kuyu 1AB	Kristobalit+Simektit+Feldspat	4.137

Tablo 2. Fatsa-Ünye Güneyi Çaltumar ve Hoylu, Mevkilerinden derlenen Bentonitlerin ana elemanlar kimyasal analiz değerleri (%).

Örnek	K.K	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
1	9.69	59.18	13.58	1.24	0.11	8.65	2.19	0.60	0.62
2	5.48	73.95	13.41	1.49	0.11	1.21	0.75	0.79	0.53
3	6.03	70.22	13.67	1.19	0.18	3.36	2.35	1.42	0.99
4	8.04	66.56	13.73	1.42	0.11	5.97	1.88	1.18	0.93
5	5.37	74.61	13.47	0.92	0.11	1.86	1.75	0.62	0.64
6	5.06	64.12	16.31	5.13	0.62	2.06	1.73	0.93	3.74
7	5.47	62.37	15.21	2.54	0.87	6.23	0.72	2.88	3.32
8	5.13	72.52	14.25	1.01	0.13	0.99	3.36	1.66	0.63
9	3.13	80.37	9.83	2.14	0.23	1.34	0.75	1.14	1.25
10	5.20	73.64	13.42	0.90	0.12	1.39	2.90	1.24	0.79
11	6.89	72.65	10.19	0.58	0.09	3.51	0.69	2.26	2.64



Şekil 3. 2 (Çaltumar sahası) ve 10 (Hoylu sahası) nolu örneklerin tüm kaya X–ışını difraktogramları

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çaltumar ve Hoylu bentonit sahalarından derlenen örnek grupları mineralojik açıdan belirgin bir farklılaşma göstermezler. Her iki örnek grubuda başlıca smektit + kristobalit birliğine sahip olup, bazı örneklerde feldspat XRD ile belirlenebilecek çokluktadır ve sadece Çaltumar'a ait iki örnekte kalsit bulunur. Simektitlerin bazal mesafesi yine iki grup için farlılık göstermez. Ancak kristobalitlere ait 4 Å bandı iki örnek grubu için farklıdır (Şekil 3). Bu mesafe Çaltumar örneklerinde (4.051-4.073 aralığı ve ortalaması: 4.063), Hoylu örneklerine nazaran (4.080-4.137 aralığı, ortalaması: 4.109) belirgin olarak düşüktür. Nagase ve Akizuki (1997)' ye göre opal – CT'deki tridimit katmanlarının varlığı d (101) mesafesinin 4.09 Å'dan büyük olması durumunda muhtemeldir. Elzea ve Rice (1996) d (101) mesafesini opal – C'de (kristobalitde) maksimum 4.09 Å olduğunu opal – CT'de ise bu değerden büyük olduğunu belirtirler. Dolayısıyla, kristobalitlerdeki tridimit katmanlarının oranı opal-CT'lerdeki tridimit katmanlarının oranından daha düşüktür. Graetsch ve diğ.(1994) tridimit katmanlarının yaklaşık oranını opal-CT'ler için %30-50, opal-C' ler için ise %20-30 olarak vermektedirler. Ancak, Guthrie ve diğ.(1995) bu mineral grupları arasındaki XRD farklılıklarını sadece kristobalit - tridimit oranlarına değil, yanısıra katmanlanmanın düzenlilik derecesi ve tane boyutu gibi parametrelere de bağlamaktadırlar. Hoylu ve Çaltumar örnek grupları bu açıdan değerlendirildiğinde; ortalama 4.06 Å mesafesi ile çaltumar sahası bentonitlerinin kristobalitleri için oldukça düzenli yapıda oldukları ve düşük düzeyde tridimit katmanı içerdikleri, buna karşın Hoylu grubu örneklerin kristobalitleri için ise ortalama 4.11

Å mesafesi ile oldukça düzensiz yapılı ve muhtemelen %30 civarında tridimit katmanı içerdikleri ifade edilebilir. Öte yandan, Şekil 3'den de izlendiği gibi iki örnek grubunun kristobalitlerinde kristalinite dereceleri de farklıdır ve bu derece Çaltumar örneklerinde yüksektir.

Örneklerin kimyasal analizlerinde $Si0_2$ farklılıkları belirgindir. Çelik ve Karakaya (1997) bölge bentonitlerinde yerinde oluşmuş bentonitlerin $Si0_2$ içeriklerinin bir sedimantasyon ortamında oluşmuş bentonitlerin SiO_2 içeriklerinden daha yüksek olduğunu belirtirler. Bu çalışmada jeolojik veriler ile yerinde oluşmuş olarak tanımlanan Hoylu sahası bentonitlerinin SiO_2 içerikleri Çaltumar sahasına ait örneklerin ortalamasından yüksek çıkmıştır. CaO/Na_2O oranlarıda yerinde oluşmuş tipli Hoylu örneklerinde, Çaltumar örneklerine göre aralık ve ortalama bazda oldukça yüksektir.

Yerinde oluşum türü Hoylu örnekleri, düzensiz kristobalit yapısı, daha yüksek SiO_2 içerikleri ile bir sedimantasyon ortamında oluşmuş Çaltumar bentonitlerinden farklı olup, bu kristallografik ve kimyasal verilerdeki farlılıklar saha gözlemlerini doğrular niteliktedir. Çaltumar örneklerinin düzenli yapılı kristobalitleri diyajenetik bir düzenlenmeyi ifade eder. Bölgedeki bu iki tip oluşum için belirlenen kristobalit - 4 Å bandındaki mesafe değişimleri ile bu tip oluşumlar için genel ölçekte ayırtman yaklaşım yapılabilir. Çalışılan saha itibariyle, d (101) (Å) mesafesi yerinde oluşum bentonitlerin kristobalitlerinde 4.08' in üzerinde, sedimantasyon ortamında oluşmuş bentonitlerin kristobalitlerinde ise 4.07' nin altındadır.

KAYNAKLAR

Akbulut, A., 1996. Bentonit, MTA Eğitim Seri No.32, Ankara.

Çelik, M., Karakaya, N., 1997. "Ordu ve Giresun civarında gözlenen hidrotermal kil oluşumlarının incelenmesi", Ed. İ.Işık, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, Kütahya, 560 s.

Elzea, J. M., Odom, I. E., Miles, W. J.,1994. Distinguishing well ordered opal – CT and opal – C from high temperature cristobalite by X- ray diffraction, Analytica Chim. Acta, 286; 107-116.

Elzea, J. M., and Rice, S. B., 1996. Tem and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal, Clays and Clay Minerals 44-4; 492-500.

Er, M., 1986. Mining geology repot on the illite deposits of Ordu- Ulubey- Sayaca and Akoluk region, MTA Open-File rep., No. 7937, 33 p. (Yayımlanmamış).

Graetsch, H., Gıes, H. and Topalovic, I.,1994. NMR,XRD and IR study on microcrystalline opal, Phys. Chem. Minerals, 21; 166-175.

Guthrie, G. O., Jr., Bısh, D. C. and Reynolds, R. C. Jr.,1995. Modeling the X-ray diffraction patterns of opal, Amer. Miner., 80; 869-872.

İMIB, 1999. Türkiye Bentonit Envanteri, Ed. E.Yüce, 54 s.

Jones, J. B and Segnit, E. R.,1971. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. – J. Geol. Soc. Aust. 18;57-68.

Kırıkoğlu, M.S., 1993. Türkiye Seramik Hammadde Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Boğaziçi Üniv., İstanbul, 672 s.

M.T.A. 1982. Türkiye Bentonit Envanteri, No.184, Ankara, 70 s.

Nagase, T. and Akizuki, M., 1997. Tecture and structure of opal-CT and opal- C in volcanic rocks, The Canadian Miner.,35; 947-958.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

MENEMEN (İZMİR) SERAMİK HAMMADDELERİ, MİNERALOJİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Ceramic Raw Materials of Menemen (İzmir), Their Mineralogical and Chemical Properties

M. ÇOLAK, G. AKSU

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 35100 Bornova-İzmir, e-posta: mumtaz.colak@deu.edu.tr

ÖZET

Menemen pişmiş kırmızı ürünlerinin büyük çoğunluğu yurtdışına ihraç edilmektedir. Bu sektöre hala ilkel çömlekçilik gözü ile bakılması ve hammaddenin yarısını oluşturan malzemenin tarım toprağından sağlanması bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Menemen'de çömlekçi atölyelerinin artması, hammaddeye olan talebi de artırmaktadır. Bu nedenle, karışım hammaddelerinin ve tornada kullanılan karışımın mineralojik, kimyasal ve tane boyu analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, gelecekte ortaya çıkabilecek hammadde sorununda benzer özelliklere sahip yeni hammadde yataklarının aranması ve/veya değerlendirilmesinde yol gösterici olacaktır.

Menemen karışımının yarısını oluşturan kırmızı kil, kuvars, plajiyoklas, illit, hematit, karışık tabakalı, simektit, kalsit, klorit-kaolinit ve anhidrit, ova kili ise kuvars, kalsit, plajiyoklas, K-feldispat, illit, simektit ve klorit-kaolinit içermektedir. 945 °C'de pişen ürün kuvars, mika, klorit, plajiyoklas, hematit-manyetit ve piroksen'den oluşmaktadır. Kırmızı kil %21, ova kili %8, karışım ise %13 oranında 2 μm'den küçük tane boyutuna sahiptir. Winkler üçgen diyagramında örnekler dolgu tuğlası ve delikli tuğla olabilir bölgelerine düşmektedir.

Anahtar kelimeler: Çömlek, kırmızı kil, Menemen, ova kili

ABSTRACT

Most part of the Menemen fired products are exported. Still considering of these products as a primitive pottery, and supplying half of the clays from agricultural soils are the aims of this study. Increasing of the pottery workshops increases also the raw material request at the Menemen. Thus, mineralogical, chemical and grain size analyses of the raw materials and mixtured samples that are used for products were analysed. Results will be guide producers during exploration and/or assesment of the new similar character raw materials requested in the future.

Red clays which is half of the Menemen mixture contain quartz, plagioclase, illite, hematite, mixed-layers, smectite, calcite, chlorite-kaolinite and anhydrite. Black clays from the agricultural soils contain quartz, calcite, plagioclase, K-feldspar, illite, smectite, and minorly chlorite-kaolinite. Products fired at 945 °C contain quartz, mica (illite), chlorite, plagioclase, hematite-magnetite and pyroxen. The proportion of the grains having a size smaller than 2 μm are 21%, 8%, and 13 for red clays, black clays and mixtured samples respectively. These samples plotted solid bricks and checker bricks area on to the Winkler diagram.

Key words: Pottery, red clay, Menemen, clays from cultivated area

GİRİŞ

Çömlekçilik, insanoğlunun bulduğu en eski çalışma tekniklerinden biridir. Gelişmiş çömlekçi çarkını ancak tarım kültürünün bittiği, kentleşme kültürünün başladığı yerlerde görülmektedir (Güner, 1986). Menemen'de gelişmekte olan çömlekçilik buna güzel bir örnektir. Anadolu'da üretilen çanak-çömleklerin yerinde çok düşük fiyatla satın alınması, bu el sanatının gün geçtikçe azalmasına neden olurken Avanos, Menemen gibi çanak-çömlek üretim merkezlerinde yeni pazarların bulunması ile üretimin arttığı gözlenmektedir. Bu sektörlerde kullanılan hammaddelerin tercihi ya babadan oğul'a yada tesadüfi olmaktadır. Menemen seramik hammaddeleri ve pişen ürünün özellikleri üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Menemen bölgesinin jeolojisi, mühendislik jeolojisi ve hidrojeolojisi üzerine bir çok bitirme projeleri bulunmaktadır. Çalışmada Türkileri (1984) jeoloji haritası kullanılarak hammadde sağlanan birimler incelenmiştir.

İzmir ili, Menemen ilçesi son yıllarda sanayi ve şehirleşme açısından önemli bir gelişme kaydetmiştir. Bu gelişmeye bağlı olarak bölgede ilkel çömlekçilik kategorisinde değerlendirilen seramik atölyeleri modernleşerek sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Menemen'den yılda yaklaşık 50 000 ton pişmiş ürün yurtdışına ihraç edilmektedir.

Menemen'de hızlı üretim artışının getirdiği sorunlar, bu sektöre birçok problemi de beraberinde getirmektedir. Bu sorunlardan biri baca gazı emisyonudur. Bölgede bulunan atölyelerin fırınlarında LPG kullanma zorunluluğunun getirilmesinden dolayı sorun çözülmüş gibidir. İkinci sorun ise hammadde ihtiyacıdır. Hammadde sorununu her bir atölye kendi başına çözme yoluna gitmektedir. Bu durum farklı pişmiş ürün elde edilmesine neden olmaktadır.

Menemen karışımının yarısı bölgedeki tarım arazilerinden, diğer yarısı da tarım dışı yerleşim bölgelerinin bulunduğu alanlardan karşılanmaktadır. Hammadde seçimini değiştirebilmek için kullanılmakta olan hammaddelerin özelliklerinin bilinmesi ve benzer hammaddelerin sektöre sunulması gerekmektedir. Bu amaçla, seramik ürün yapımında kullanılan iki farklı hammaddenin toplam kaya XRD, kimyasal analizi, tane boyu analizi, karışım tane boyu analizi ve 945 °C'de pişmiş ürünün XRD ve kimyasal analizleri çalışmada sunulmuştur.

Genel jeoloji

Menemen seramik hammaddeleri, Bornova karmaşığı üzerine gelen birimlerden sağlanmaktadır. Menemen güneyinde gözlenen kayalar, tabandan itibaren kireçtaşı tektaşları içeren Üst Kretase-Paleosen yaşlı Bornova Karmaşığı, bu birim üzerine uyumsuzlukla gelen Neojen yaşlı Kızılca çakıltaşı birimi ve Kızılca çakıltaşı birimi ile uyumlu killi kireçtaşı birimi gelmektedir. Bu birimleri, Yamanlar volkaniti olarak adlandırılan andezit birimi uyumsuzlukla örtmektedir. Kuvaterner yaşlı alüvyon ise en son oluşuklardır (Şekil 1).

Hammadde açısından önemli olan, Kızılca çakıltaşı birimi düzgün katmanlı ve 1.5-2 m. kalınlık sunmaktadır. Birim taban çakıltaşı ile başlar, çakıllı kumtaşı, killi çamurtaşı ardalanması ile son bulmaktadır (Türkileri, 1984). Birimin tipik yüzlekleri Kızılcaköy tepeleri, Kızılcaköy deresi ve Koyundere çevresinde gözlenmektedir (Şekil 1). Çakıltaşı bileşenleri, Bornova Karmaşığından türeme kumtaşı, kireçtaşı ve kuvarsit'ten oluşmaktadır. Kumtaşı çakılları; kırmızımsı ve grimsi renkli, kötü yuvarlaklaşmış ve ortalama 2-3 cm boyutundadır. Kireçtaşı çakılları; gri-beyaz renkli, çok kötü yuvarlaklaşmış, genellikle 4-12 cm boyutundadır. Kuvarsit çakılları, parlak beyazımsı renkli, kötü yuvarlaklaşmış ve ortalama

2 cm boyutundadır. Bağlayıcı malzeme silt ve kil boyutu kırıntılardan oluşmaktadır. Kiltaşları, grimsi yeşil, açık sarı ve kiremit kırmızısı renkte görülürler.

Kızılca çakıltaşı birimi, enerji düzeyi sürekli değişen akarsu ortamı ürünüdür. Çakıltaşlarının kötü pekleşmiş olması ve yer yer az çimentolanması duraysız olmalarını sonuçlar.

Menemen seramik hammaddesinin diğer yarısını oluşturan kahverengimsi gri renkli, Bornova Karmaşığına ait kumtaşı, çakıl ve bloklarını içermektedir. Bunun yan ısıra kuvars çakılları ve kırmızı-gri renkli, iri kristalli andezit çakıltaşları içermektedir. Bileşenler ortaç yuvarlaklaşmış, yersel yassı çakıllardır. Alüvyonu oluşturan çakıllar yine söz konusu bileşenleri içeren ince çakıl, kaba kum, ortaç kum'dan oluşan bir aramadde ile tutturulmuştur.

Menemen kuzeyinde yer alan Gediz alüvyonu çok ince taneli, silt'li kum sınıfında yer almaktadır. Menemen güney batısında yer alan ince taneli alüvyondan ise seramik amaçlı malzeme alınmaktadır.

YÖNTEM

Menemen'de üretilmekte olan çanak, çömlek, saksı gibi ürünlerin hammaddesinin yarısını Kızılca çakıltaşı birimi içerisindeki kırmızı renkli killer ve diğer yarısını da alüvyon birimi olarak tanımlanan Menemen ovası siyah killeri oluşturmaktadır. Bu iki hammadde havuzlarda su ile karıştırılarak homojenleştirildikten sonra iri taneli bileşenlerinden ayırmak için süzülmektedir. Süzülen çamur dinlenme havuzlarında yaz mevsiminde onbeş gün, kış mevsiminde ise yaklaşık kırk günde işlenebilir duruma gelmektedir. İşleme kıvamına gelmiş olan çamur dinlenme havuzlarından alınarak vals'lerden geçirilmekte ve vakumlu presten çıktıktan sonrada tezgahta şekillendirilmektedir.

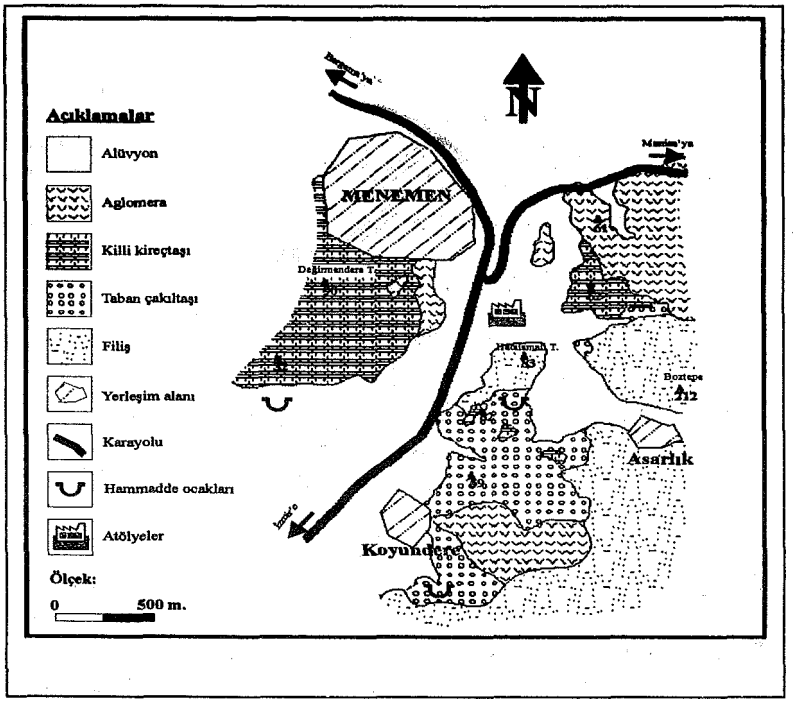
Bu çalışmada, kırmızı kil, ova kili, işlenmeye hazır karışım örneklerinin Andreasen pipet metodu (DIN 51033) ile tane boyu analizleri yapılmıştır. Kırmızı kil, ova kilinin toplam kaya XRD çekimleri, ve LPG ile 945-1000 °C'de sekiz saat süresince pişmiş ürünün XRD çekimleri Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'nde JSDX-100S4 marka x-ray difraktometrede CuKα kathodu kullanılarak, 30 kV ve 22 mA şartlarında gerçekleştirilmiştir. Toplam kaya analizi için yönlendirilmemiş toz örnek kullanılmıştır. Major element oksitleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Jeokimya laboratuarında Pye-Unicam SP-9 Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde ölçülmüştür.

SONUÇLAR

Kırmızı kil. Kırmızı kil'in alındığı Kızılca çakıltaşı birimi üzerinde herhangi bir yasal ocak işletmesi bulunmamaktadır. Üreticiler, kırmızı kili bölgede yapılan inşaatların temellerinden çıkarılan hafriyat malzemesini kullanmaktadır. Atölyelere gelen kırmızı kil üzerinde yapılan tane boyu analiz sonucu Tablo 1'de verilmektedir. Kırmızı kil içerisinde doğal olarak 63 μm'dan büyük tane boyu bol olmasına karşın 2 μm'dan küçük tane boyutu toplam örneğin % 20'sini oluşturmaktadır. Kırmızı kil Winkler (1954) tane boyu sınıflaması diyagramına düşürüldüğünde delikli tuğla alanına düşmektedir (Şekil 2).

Toplam kaya x-ray difraktogramına göre kırmızı kil'de baskın olarak kuvars, plajiyoklas, az hematit, simektit, baskın mika, klorit-kaolinit ve karışık tabakalanma bulunmaktadır (Şekil 3).

Kimyasal analiz sonucuna bakıldığında, kırmızı kil'de Fe_2O_3 miktarının az olduğu görülmektedir (Tablo 2). CaO miktarının azlığı kırmızı kil'de karbonat içerikli malzemenin olmadığını göstermektedir. Kızılca çakıltaşı birimi içerisinde 1-2 cm ve üzeri kireçtaşı çakıllarının kırmızı kil seviyelerine karbonat kırıntısı taşımadığı görülmektedir.

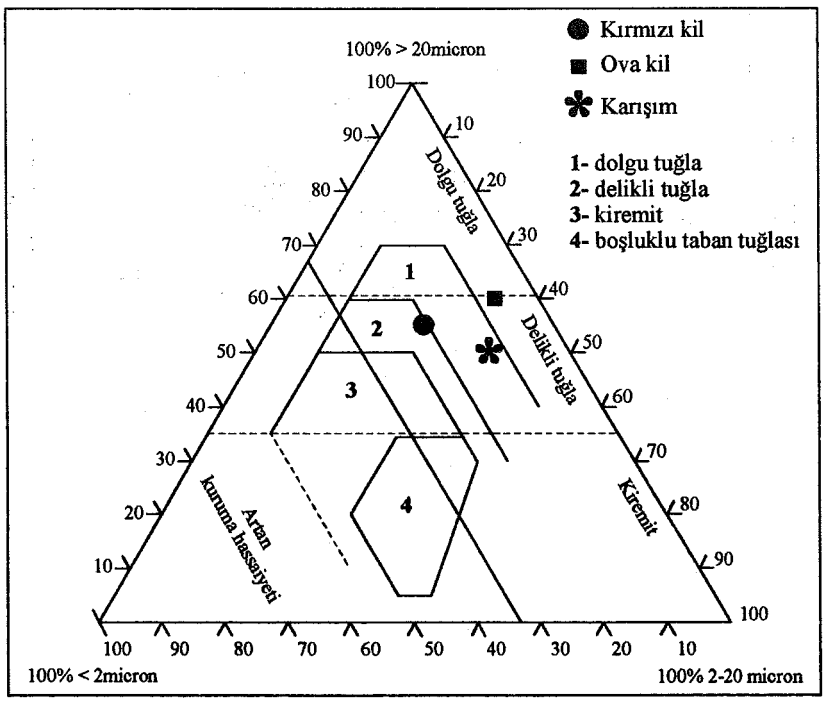


Şekil 1. Hammadde lokasyon ve litoloji haritası (Türkileri, 1984'den değiştirilerek).

Ova kili. Seramik üründe kullanılan diğer hammadde, Menemen ovasını dolduran alüvyon içerisinde bulunan kilce zengin tarım toprağıdır. Bu malzemenin kaynağı, Gediz nehrinin taşımış olduğu, nehrin enerjisi yüksek bölgelerde iri taneli malzemeler bulunurken, enerjinin azaldığı yerlerde de kil ve silt boyutu çökelmiştir.

Üreticiler kendilerine ait arazilerdeki tarım topraklarının ıslahı amacı ile killi malzemeyi almaktadırlar. Ova kilinin tane boyu analiz sonucunda baskın olarak % 55 civarında <20-6.3 μm tane boyu görülmektedir. Kil boyutu kabul edilen 2 μm'dan küçük tane boyu %8 civarındadır (Tablo 1). Winkler (1954) tane boyu sınıflaması diyagramında da dolgu tuğla alanı dışında bulunmaktadır (Şekil 2). Toplam kaya x-ray difraktogramına göre ova kili kuvars, mika (illit), simektit, klorit-kaolinit, kalsit, plajiyoklas ve K-feldispat mineralleri içermektedir (Şekil 3). Kalsit, alüvyona yakın kireçtaşı biriminden türeyen kırıntıların ova malzemesine karışması sonucu ortaya çıkmaktadır. Simektit miktarının fazlalığı, bu

malzemenin tek başına kullanımını engellemektedir. Kimyasal analiz sonucunda Fe_2O_3 miktarı kırmızı kile oranla daha fazladır, CaO miktarı kalsit mineralinin varlığını destekler konumdadır (Tablo 2). Kızdırma kaybının yüksekliği, karbonat, simektit ve organik malzeme içeriğinin fazlalığından ileri gelmektedir



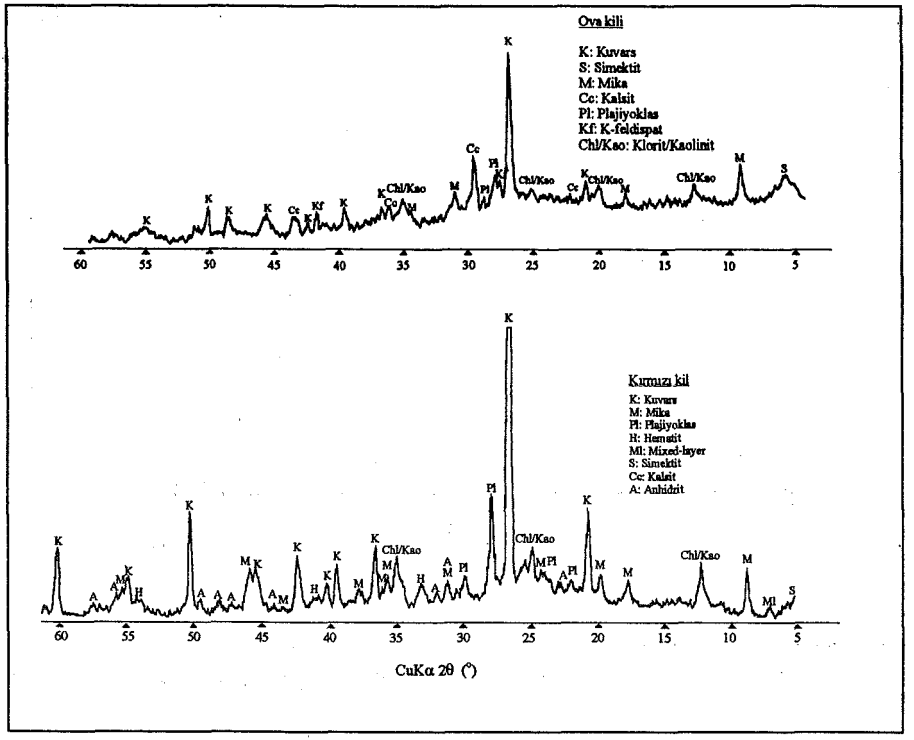
Şekil 2. Winkler (1954) ve Niesper (1958)'e göre tane boyu sınıflaması diyagramı. Winkler (1954) sayılarla gösterilen alanlar, Niesper (1958) bölünmüş alanlar. Bu sınıflama yalnızca mineral birlikteliği ve kimyasal kompozisyonu benzer tuğla ve kiremit ürünler için uygundur.

Karışım. İşlenmeye hazır karışımın tane boyu dağılımında 2 μm'dan küçük tane boyu %13 olarak bulunmaktadır (Tablo 1). Bu sonuç iki farklı hammaddenin yarı yarıya karışmış olabileceğini gösterirken diğer tane boylarında farklılıklar gözlenmektedir. Winkler (1954) tane boyu sınıflaması diyagramında karışım dolgu tuğla alanında, Niesper (1958) sınıflamasına göre de delikli tuğla alanında yer almaktadır (Şekil 2).

Tablo 1. Kırmızı kil, ova kili ve karışımının toplam örnek tane boyu analizleri (Andreasen pipet metodu).

Tane boyu (μm)	Kırmızı kil (%)	Ova kili (%)	Karışım (%)
≥63	39.88	8.96	16.02
<63-20	15.01	16.21	33.59
<20-6.3	21.26	55.70	23.93
<6.3-2	3.16	11.20	12.93
<2	20.69	7.92	13.44

Pişmiş ürünler. Şekillendirilmiş ürünler yaz aylarında üç günde kururken, kış mevsiminde bu süre yirmi güne çıkmaktadır. Pişme işlemi geçmiş yıllarda odunlu fırınlarda gerçekleştirilirken, çevre sorunu ve fırının ısınma-soğuma süre uzunluğu nedeni ile gazlı pişirime geçilmiştir.



Şekil 3. Menemen ova kili ve kırmızı kilinin toplam kaya x-ray difraktogramları.

Pişirim 945 °C ile 1000 °C arasında gerçekleşmektedir. Gazlı fırınların odunlu pişirime göre avantajı daha homojen pişirimi sağlaması ve daha hızlı yanışıdır. İhraç edilen ürünlerde odunlu pişirim sonucu ortaya çıkan alev yalamalarının tercih edilmesi ise dezavantajı oluşturmaktadır. Gazlı fırında yaklaşık sekiz saat süren ürünlerin pişme rengi canlı kırmızı rengindedir. Bu ürünlerden alınan örnekler kuvars, mika, klorit, plajiyoklas, hematit-manyetit ve piroksen içermektedirler (Şekil 4). Karışımın 945 °C'de pişmesi sonucu başlangıç malzemeleri içerisinde belirtilen klorit-kaolinit belirsizliği, pişme sonucunda 7Å klorit yansımasının 15 Å yansımasına kayması ile ortaya çıkmaktadır.

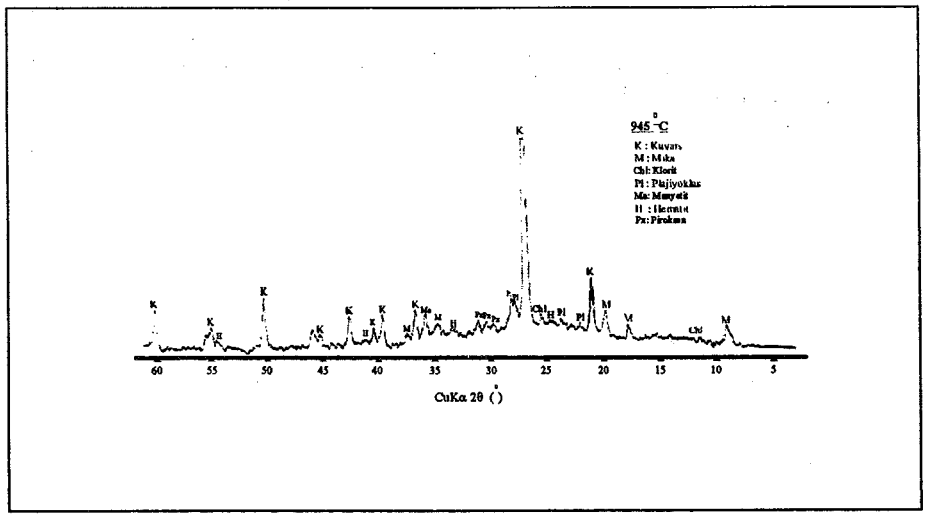
Pişmiş ürün kimyasal analiz sonucuna bakıldığında, başlangıç hammaddelerinin yaklaşık yarı yarıya karıştırıldığı görülmektedir (Tablo 2). Kızdırma kaybının %1 civarında olması, pişmiş üründe hala bazı uçucuların olduğu görülmektedir. Pişmiş ürün %7 civarında toplam küçülmeye, %15 civarında da su emmeye sahiptir. Ürünün pişme mukavemeti 147 kg/cm^2'dir.

Geçmişten bu yana bölgede çanak-çömlek, testi ve saksı yapımı süre gelmektedir. Tarım ağırlıklı olan ilçe, bu el sanatını ek bir iş olarak seçmiş ve günümüzde ise bu el sanatını bir

sanayi haline getirerek ürettiğinin %90'nını yurtdışına ihraç eder duruma gelmiştir. Bu sanayi dalının büyük boyutlara ulaşması, teknolojik gelişmelerin kullanılması yanı sıra hammadde özelliklerinin belirlenmesinin de gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Tablo 2. Menemen seramiği birincil hammaddeleri ve pişmiş ürünün kimyasal analizleri.

Örnek	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	K.K	Toplam
Kırmızı kil	65.58	16.45	6.48	1.24	0.02	1.25	2.90	0.91	0.02	4.17	99.02
Ova kili	49.33	15.78	7.52	3.78	6.47	1.54	3.05	0.72	0.11	11.25	99.55
Pişmiş ürün	62.85	17.30	7.10	7.99	3.56	1.22	3.11	0.86	0.08	1.02	99.09



Şekil 4. 945 °C'de pişmiş Menemen ürünün X-ray difraktogramı.

KATKI BELİRTME

Çalışmada, gerek hammadde gerekse bilgilerinden yararlandığımız Menemen-Keramik atölye sahibi Taner Yılmaz'a, XRD çekimlerinin yapılmasında yardımcı olan Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümünden Prof. Dr. Uğur Köktürk'e, kimya analizlerinin yapımında emeği geçen Kimyager Nedim Tatari'ye teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

Güner, G. 1988. "Anadolu'da Yaşamakta Olan İlkel Çömlekçilik" Akbank Yayınları, 95s.

Niesper, A.A.1958. "Über das Trocknen von Ziegeltonen" ETH-Zürich, Diss. 152s.

Türkileri,E. 1984. "Menemen (İzmir) ilçesi, Asarlık, Koyundere köyleri çevresinin jeolojisi ve yöredeki kayaçların mühendislik özellikleri" D.E.Ü. Müh. Fak., Jeoloji Müh. Böl. Bitirme Tezi, No: 2323, 305s.

Winkler, H.G.F. 1954. "Bedetung der Korngröbenventeilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramisher Erzeugnisse" Ber.Dt. Keram. Ges., 31, 337-343, Bonn.

SORKUN YAYLASI (ANKARA–GÜDÜL) HİDROTERMAL KAOLEN OLUŞUMLARI

Hydrothermal Kaolin Occurences of Sorkun Yaylası (Ankara-Güdül)

Ş. Ali Sayın
M.T.A. Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Ankara.
e-posta: sasayin@ttnet.net.tr

ÖZET

Güdül'ün (Ankara) yaklaşık 20 km. güneyinde, Sorkun Yaylası sınırları içinde yer alan kil oluşumları Alt Miyosen yaşlı andezit ve kısmen de andezitik tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucu oluşmuşlardır. Yaklaşık D-B doğrultusunda gelişen ana tektonik hata yakın olan kesimlerde kaolinit çoğunluktadır. Kaolinitli zonlar, tektonik hattan uzaklaştıkça illit, simektit ve karışık tabakalı kil minerallerinin hakim olduğu zonlara geçiş göstermektedir. Zonlarda yer alan feldspat ve kaolinit dışındaki diger kil mineralleri, solüsyonda önemli miktarlarda alkali ve toprak alkali minerallerin yoğunlaştığını, bu da ortamda şiddetli bir kaolinizasyonun olmadığını işaret etmektedir.Ayrıca muhtemelen mevsimsel yağışlara bağlı olarak şiddetli ve ani olarak değişim gösteren solüsyon sıcaklığı, derinlerde hareketli silikanın üst seviyelere doğru yükselmesini engelleyerek sadece kaolen zonu içinde doygun bir halde saçılmış olarak (%70 den fazla SiO_2) bulunmasını sağlamış ve böylece mobil silika ana kayaçları tamamen ornatarak silis şapkaları (silica-gossan) oluşturmamıştır. Bu da zayıf kaolinizasyonun diğer bir belirtisidir.

Anahtar Kelimeler :H-metasomatizma; Hidrotermal kaolinizasyon; Karışik tabakalı kil; Silis şapka (silica-gossan).

ABSTRACT

Sorkun Yaylası clay occurrences are located approximately 20 km. to the south of Güdül (Ankara). They have been formed by hydrothermal alteration of mainly andesites and lesser andesitic tuffs of Lower Miocene age. Near the tectonic line which runs approximately E-W direction, the dominant clay mineral is kaolinite. It passes into illite, montmorillonite and mixed-layer clays within the zones when going away from the line. Presence of the other clays, beside feldspar and kaolinite within the zones, show the enrichment of some alkali and alkali-earth ions in the solution. This indicates weak kaolinization. Besides, sudden and sharp temperature fluctuation of the solution due to seasonal rainfall, has prevented mobile silica movement upwards and resulted high amount of finely dispersed α-quartz ($Si0_2$ > 70%) within the kaolin zones. As a result, the dissolved silica did not replaced and silicified the main rocks and a 'silica-gossan' did not develop. This can also be considered as an another evidence for weak kaolinization.

Key words: H-metasomatism, hydrothermal kaolinization, mixed layered clay, silika-gossan.

GİRİŞ

Bu çalışma 'Galatya Masifi'ni oluşturan oldukça geniş yayılımlı volkanik serilerin küçük bir parçasını oluşturan Güdül yöresindeki tektonik hatlar ile etkilenmiş olan volkanik kayaçların hidrotermal aktivitelere maruz kalarak meydana gelmiş olan killerin, jenetik, mineralojik, kimyasal ve sahadaki gelişmesine yönelik özelliklerinin ortaya çıkartılması amaç edinmiştir. Bölgede değişik zamanlarda yapılan çalışmalar, genel olarak temel jeolojik amaçlar göz önüne alınarak yapılmıştır.

Rondot (1956), bölgedeki volkanik aktivitenin Paleozoyik sonundan Pliyosene kadar devam ettiğini ifade etmiştir. İnci vd. (1988), Beypazarı civarında yürüttükleri çalışmalarda Neojen havzasının stratigrafisini çıkarmışlardır. Türkecan vd. (1991), bölgede geniş bir alanda yaptığı çalışmalarda Köroğlu Volkanik Masifinde yer alan çökel ve volkanik kayaçların stratigrafik ve petrokimyasal özelliklerini gözönüne alarak volkanik kayaçları plaka tektoniği açısından yorumlamışlardır. Keller vd. (1992), yaptıkları radyometrik yaş tayinlerinde Sorkun Volkanik Kompleksinin 18-20 My. yaşında olduğunu, bunun da Alt Miyosen'e karşılık geldiğgini belirtmiştir.

MATERYAL VE METHOD

Çalışma sahasında (2.6 km²)1/5000 ölçekli detay jeolojik harita alımı ve ana kaolen zuhurları üzerinde 6 adet yarma açılmıştır. Kaolen oluşumlarından ve ana kayaçlardan alınan toplam 46 adet örnegin petrografik özellikleri polarize mikroskopta incelenmiştir. Ayrıca iç yapı ve jeneze yönelik çalışmalar için kaolen zuhurlarından alınan 4 adet örnek Taramalı Elektron Mikroskopla(SEM) ve 20 adet örnekte X-ışınları Difractometre (XRD) ile incelenmiştir. Ayrıca 14 adet kaolen örneği kimyasal analizlere tabi tutulmuştur.

JEOLOJİK KONUM

1/5000 ölçekli jeolojik haritası yapılan saha ve civarında sadece volkanik kayaçlar gözlenmektedir. Az miktarlarda biyotit, hornblende ve piroksen içeren andezitlerin hakim olduğu kayaçlar, Galatya Masifinin kalk-alkalin volkaniklerini teşkil etmekte olup Alt Miyosen yaşındadırlar. Sahada küçük mostralar şeklinde gözlenen bazaltlar Galatya Volkanik Masifinin alt seviyelerini oluşmaktadırlar. Kaolen oluşumları ana kayaçların (çoğunlukla andezit ve kısmen de andezitik tüf) hidrotermal alterasyonu sonucu oluşmuşlardır. Bu nedenle andezit ve bazaltlardan daha gençtirler. Sahada en genç birim olarak izlenen alüvyon, çakıl, kum, silt türü sedimanların gevşek bir şekilde depolanmaları sonucu oluşmuşlardır.

ANA KAYAÇLAR

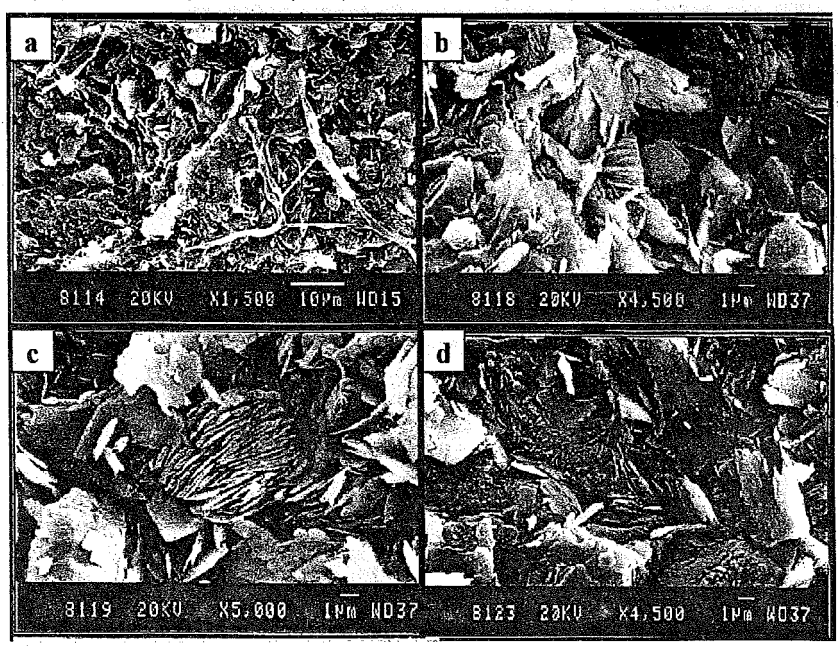
Çalışma sahasında ana kayaç olarak çoğunlukla andezitler bulunmaktadır. Holokristalen porfirik yapıda oluşan andezitlerde hakim mineral plajioklas ve az miktarlarda olan K-feldispat fenokristalleri, genellikle taze olarak gözlenmiştir.Nadiren altere olan bu mineraller kil ve serizite dönüşmüşlerdir. Az sayıdaki amfibol, piroksen ve biotit fenokrislalleri yer yer taze görünmekle beraber kısmen de kenarları boyunca opaklaşmışlardır. Amfibollerde ayrıca karbonatlaşma ve kloritleşme gözlenmiştir. Hamur genel olarak feldispat mikrolitlerinden oluşmuş ve bunların bir kısmı K-feldispat karakterindedir. Andezitlerde en fazla alterasyon hamurda görülmüş olup bu duruma hidrotermal ve/veya yüzeysel bozunma koşulunda altere olmuş andezitlerde sıkça rastlanır (Sayın,1984).

Çalışma sahasında taze tüflere rastlanmamış olup ancak E ve F kaolen zonlarında alınan SP.1 ve SP.46 nolu örneklerin ince kesitlerinden bu zonların orijinin andezitik tüfler olduğu anlaşılmıştır. Bölgede tüflerin Galatya Masifi içerisinde andezit volkanizmasına bağlı olarak, yer yer andezitlerle ardalanmalı şekilde geliştiği düşünülmektedir.

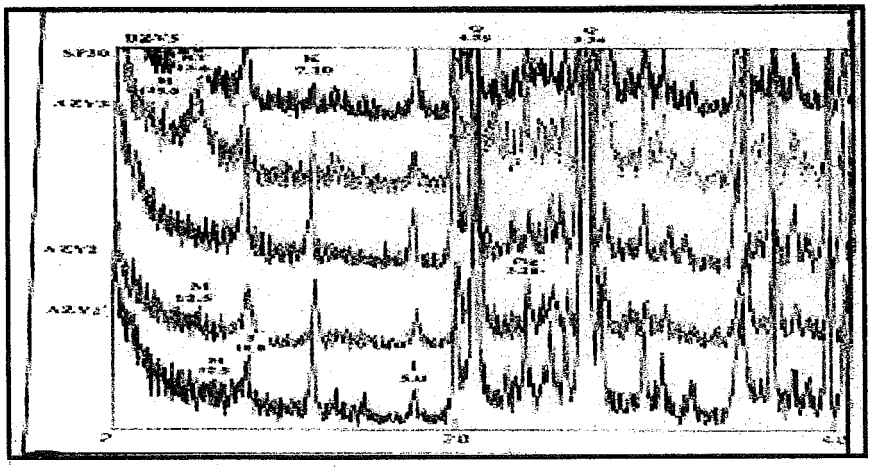
HİDROTERMAL KAOLİNİZASYON

Galatya Volkanik Masifinin yerleşmesi sonucu oluşan tektonizma, bölgede önemli ölçülerde faylar, çatlaklar ve eklem sistemleri oluşturmuştur. Çalışma sahasında görülen D-B doğrultulu fayda bu tektonik yapılardan biri olup, hidrotermal akışkanların andezit ve tüflere ulaşmasını sağlamaktadır. Hidrotermal akışkanlar, meteorik sular ve doğrudan mağmadan gelen sıvılar olarak ana kayaçları etkilemektedirler. Mağma kaynağına yakın sıcak kayaçlar ve/veya mağmadan doğrudan gelen buharlar ile temas eden meteorik suların ısınması (çoğunlukla 100-300°C arasında), White(1957) ve Ellis ve Wilson(1960) gibi araştırmacılar tarafından kabul edilmiştir. Çalışma sahasında meteorik sular dışında, mağmadan doğrudan gelen sıvıların da ana kayaçları etkilediği, SP.12 nolu numunenin SEM mikrografında gözlenen barit kristallerinin mevcudiyeti ile anlaşılmaktadır.

Faylar ve çatlaklar boyunca yükselen hidrotermal akışkanlar, andezit ve andezitik tüfleri hidrojen-metasomatizmasına uğratarak kaolen oluşumunu sağlamaktadır (Şekil.1a,b,c). H-metasomatizma olayında, hareketli hidrojen iyonları, başta feldispat olmak üzere ana kayaç minerallerine etki ederek demir, magnesyum, kalsiyum, sodyum, potasyum ve silikon iyonlarının yerlerini alırlar. Böylece yeni oluşan kil mineralleri, sıvıdaki hidrojen iyonlarının çoğalması sonucu kayaçtaki analitik su miktarının artmasına neden olmaktadır. Feldispatların hidrolik ayrışması Hemley ve Jones(1964) tarafından detaylı bir şekilde açıklanmıştır.



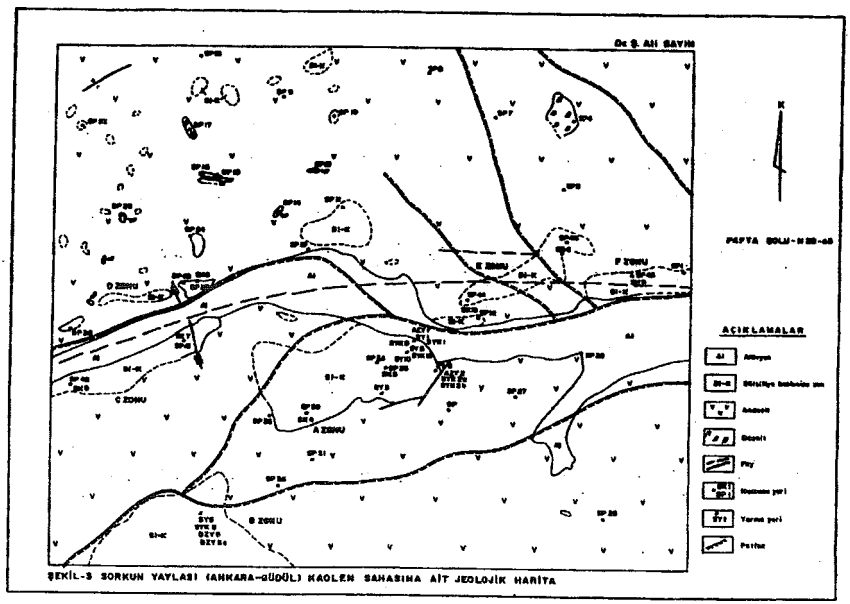
Şekil 1. Kil zonuna ait SEM mikro görüntüleri. (a) Şerit ve düzensiz şekilli otojenik illit kristalleri, (b) Hegzagonal (tek ve kitab halinde) kaolinit, pramit şekilli α-kuvars ve çubuk şekilli illit kristalleri. Partikül arası porozite yüksek., (c) Kaolen partikülleri içindeki kitab-yapılar. Partikiller arası porozite yüksek., (d) Kil zonu içerisindeki oldukça küçük taneli α-kuvars kristalleri.



Şekil 2. Kaolen zonlarından alınan 5 adet örneğin (fay zonundan itibaren) XRD diyagramları. K= Kaolinit, M= Montmorillonit, İ=İllit, KT= Karışık tabakalı kil, Q= Kuvars, Plg= Plajiyoklas.

DİĞER KİL MİNERALLERİNİN OLUŞUM MEKANİZMASI

Gerek feldispat gerekse mafik minerallerin H-metasomatizmasına uğraması sonucu ortama verilen potasyum, sodyum, kalsiyum,ve magnesyum gibi iyonlar zamanla ortamdan uzaklaşamazlarsa, ortamda alkali + toprak alkali/H+ aktivite oranları artmış olacaktır. Böylece ortam asitliğini kaybetmeye başlayacak ve bazik bir karaktere bürünecektir. Sonuç olarak H-metasomatizmasının kaolen minerallerini oluşturacak derecede şiddetli olmaması, ortamda simektit grubu kil, illit ve karışık tabakalı kil minerallerinin oluşmasına neden olmaktadır. Simektit grubu kil minerallerinin (çoğunlukla montmorillonit) aykırı çözelti (incongruent



ŞEKİL-3 SORKUN YAYLASI (AHKARA-GÜDÜL) KAOLEN SAHASINA AİT JEOLOJİK HARİTA

dissolution) etkisiyle, zamanla denge durumu bozulmaya başlayacaktır. Özellikle solüsyonda K+ iyonunun çoğalması ile otojenik olarak montmorillonit kristalleri illite dönüşecektir. Ylagan vd. (2000), İtalyanın Ponza adasında bu tip illit oluşumlarının oldukça yaygın oldugunu belirtmektedirler. Ancak çalışma sahasında da görüldüğü gibi illitler, sadece simektitlerin illitizasyonu sonucu değil aynı zamanda solüsyondan doğrudan kristalize olabilirler(Şekil.1a,b,d,). Small vd. (1992a,1992b) yaptıkları laboratuvar deneylerinde illitin doğrudan solüsyondan kristalleşerek oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Fuente vd. (2000) İspanya güneyindeki volkanik tüflerin alterasyonunda benzer illit oluşumları saptamışlardır.

SİLİSLİ KAOLEN OLUŞUMLARI

Çalışma sahasının yaklaşık D-B doğrultulu ana fay hattının kuzey ve güney kesimlerinde faya paralel olarak gelişmiş A,B,C,D,E, ve F rumuzlarıyla belirtilen silisifiye kaolen zuhurlarının boyutları 650m. ile 350m. arasında değişmektedir (Şekil.3). Ayrıca bunların dışında ebatları 15m. ile 180m. arasında olan 20' nin üzerinde irili ufaklı zuhurlarda gözlenmektedir. Suda dağılmayan, sert ve beyaz renkli olan kaolenler sahanın güneyinde yer yer sarımsı ve pembemsi görünüm arz ederler.

Ana fay hattının yakınlarında hakim kil minerali olarak kaolinit, illit, Na-montmorillonit yer yer de karışık tabakalı killer (illit/montmorillonit) izlenmiştir. Ana faydan uzaklaştıkça illit miktarında artış ve B zonunda ise hakim kil minerali olarak karışık tabakalı killer (illit/montmorillonit) ve Ca-montmorillonit göze çarpmaktadır; kaolinit ve illit az miktarlarda bulunmaktadır (Şekil.2). A ve B zonları üzerinde ana fay hattına en yakından en uzağa doğru açılan yarmalardan alınan numunelerin [SY1(AZY1), SY2(AZY2), SY3(AZY3), SP.30 ve SY5(BZY5)] XRD diağramları incelendiğinde AZYI'de kaolinitin ana refleksiyon pik (001=7.20 Å) yüksekliği, BZY5 nolu örnekte oldukça küçülmüş, buna mukabil montmorillonitlerin ana refleksiyon pikleri (001=15 Å) ile karışık tabakalı killerin ana refleksiyon pik (001=13.6 Å) uzunlukları nisbi olarak artış göstermiştir. Kaolen zuhurları aşırı derecede silisifiye olduğundan %50 yi aşan miktarlarda ince taneli sekonder α-kuvars fenokristallerini bol miktarda içerirler (Şekil.1d). Zuhurlarda önemli miktarlarda plajioklas ve K-feldispat ve az miktarlarda da klorit, kalsit ve serizit gözlenmiştir. Ayrıca SP.41 nolu örnekte az miktarda zeolit (lömontit) minerali izlenmiştir. Zuhurlarda izlenen mafik mineraller bazen kenarlarında, bazende tamamen opaklaşmışlardır. Örneklerde çok az miktarlarda pirit, sadece SP.12 nolu örnekte de barit kristalleri gözlenmiştir. örneklerin kimyasal analizlerinde (Tablo 1) % 0.5 e ulaşan TiO_2 miktarları ince kesit çalışmalarında izlenememiş; ancak bunun muhtemelen anatas mineralinden veya opaklaşma içerisindeki titanomağnetitlerden olabilecegi düşünülmekle beraber, titanın kısmen kaolinitin oktahedral tabakasındaki alüminyumun, tetrahedral tabakasındaki silisyumun yerini alabilmeside mümkündür. Numunelerde çok az manyetit kristalleri gözlenmiştir. Ancak kaolen zuhurlarının yer yer sarımsı ve pembemsi görülmesi, demir mineralinin bozulmasından dolayıdır. Esasen ana kayaçta manyetit şeklinde ve ayrıca mafik minerallerin bünyesinde bulunan demir, H-metasomatizma başlangıcında önce mobilize olur, sonra solüsyonda çözülür ve kısmen de taşınır. Geriye kalan demir oksitlenerek hematit ve götite dönüşür. Bunun sonucu olarak zuhur sarımsı ve pembemsi bir görünüm kazanır. B zonunda alınan SYK5 nolu örnekte toplam Fe_2O_3 miktarı %5 e ulaşmıştır.

Tablo 1. Sorkun Yaylası Kaolenlerinin (Tüm kayaç) Mineralojik Bileşimi

Num. No.	Mineralojik Bileşim
SP. 11	Kuvars + İllit + Montmorillonit + Kalsit + Manyetit + Pirit
SP. 39	Plajioklas + K-feldspat + Kuvars + Montmorillonit + İllit + Serizit + Laumontit
SP.41	Kuvars + Kaolinit + İllit + Laumontit + Hematit
SP.42	Kuvars + Plajioklas + İllit + Kaolinit + Laumontit
SP.43	Kuvars + Plajioklas + İllit + Kaolinit + Kar. Tab. İllit/montmorillonit + Pirit
SP. 44	Kuvars + Kaolinit + İllit + Plajioklas + K-felspat + Pirit
SP. 12	Kuvars + Montmorillonit + İllit + Plajioklas + Kaolinit + K-felspat + Barit + Laumontit
AZY1	Kuvars + Kaolinit + İllit + Plajioklas + Na-montmorillonit
AZY2	Kuvars + Kaolinit + Plajioklas + Na-montmorillonit + Pirit
AZY9	Kuvars + Kaolinit + Plajioklas + Na-montmorillonit
AZY3	Kuvars + Kaolinit + İllit + Plajioklas
SP. 30	Kuvars + Kar. Tab. İllit/montmorillonit + Plajioklas + K-feldspat + Kaolinit + İllit
BZY5	Kuvars + Plajioklas + Kar. Tab. İllit/montmorillonit + Montmorillonit + Kaolinit + İllit + K-feldspat + Manyetit + Hematit
BZY5a	Kuvars + Kar. Tab. İllit/montmorillonit + Montmorillonit + Plajioklas + K-felspat + Kaolinit + İllit

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Güdül'ün (Ankara) yaklaşık 20 km. güneyinde, Sorkun Yaylası sınırları içinde yer alan kil oluşumları Alt Miyosen yaşlı andezit kısmende andezitik tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucu oluşmuşlardır. Esasen D-B doğrultulu ana fayla gelen meteorik sular ve mağmatik solüsyonların feldispatları H-metasomatizmasına uğratması sonucu kaolen zuhurları oluşmuştur. Hidrojen iyonlarının silikat mineralinin hidrolizi sırasında artarak oluşturduğu hafif asit bir ortamda Al_2O_3 ve SiO_2 çözünürlüğü başlamakta ve buda solüsyonda kaolinit oluşması için yeterli olmaktadır. Ancak silikat hidrolizi hızında bir azalma olduğu zaman, yani H-metasomatizması kaolinit mineralinin yoğun bir şekilde oluşmasını sağlayacak derecede şiddetli değilse, bu durumda solüsyondaki sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnesyum iyonları miktarlarındaki artış, montmorillonit, illit ve karışık tabakalı kil oluşumlarını sağlayacaktır. Çalışma sahasında yoğun bir şekilde görülen bu mineraller, ortamda H-metasomatizmasının şiddetli olmadığını açık bir şekilde ifade etmektedir. Ayrıca, ana fay zonundan uzaklaştıkca silikat hidrolizinin daha da azaldığı, bunun sonucu olarak, özellikle, sahanın güneyinde montmorillonit ve karışık tabakalı killerin miktarlarında bir artış görülmektedir (Şekil 2). Ayrıca, H-metasomatizmasına uğrayan mafik minerallerin ilk aşamada montmorillonite dönüşmesi kaçınılmazdır. Kaolen zuhurlarında gözlenen feldispat kristallerinin bolluğu da H-metasomatizmasının zayıf olduğunu işaret etmektedir (Tablo.1). Andezitler, tüfler ve kaolen zuhurlarının ince kesit tetkiklerinde, hamur malzemesinin fenokristallerden önce bozuştuğu görülmüştür.

Aşırı derecede silika içermeleri çalışma sahasındaki kaolen oluşumlarının en belirgin özelliğidir. Halbuki andezit ve tüflerin hidrotermal alterasyon ile kaolenleşmesi, fazla silikanın ortamdan uzaklaşmasını gerektirmektedir. Bu ters durumun, mevsimsel yağışların ortamdaki sıcak akışkanları kısmen soğutması sonucu oluşabileceği düşünülmektedir. Yüksek ısı, hidrolizi artırır ve aynı zamanda da akışkandaki erimiş silis miktarlarında artış olur. Yağışların oldukça fazla olduğu dönemlerde akışkan sıcaklığında bir düşme olacak, ve ortam sıcaklığının silika minerallerinin kristalleşmesi için gerekli olan sıcaklığa düşmesi sonucunda silika kristalleşecektir. Bundan dolayı kaolen zuhurlarında saçılmış halde oldukça fazla α-

kuvars kristalleri gözlenmektedir (Şekil.1d).Hidrotermal kaolen oluşumlarında erimiş silikanın fay boyunca yukarılara doğru yükselerek oluşturacağı silis şapkaları (silica gossan), bu düşük hidroliz şartlarında oluşmamıştır.Keller ve Hanson (1968) Meksika, Sayın (1984) Yeniçağa (Bolu) ve Sayın (1997) Gönen (Balıkesir) civarındaki kaolen oluşumlarında silis şapkaları saptamışlardır. Çalışma sahasında kaolen oluşumlarının sadece ana faya bağlı olarak gelişmediği, küçük kırık ve çatlaklarında kaolinizasyonla ilişkili olduğu gözlenmiştir (Şekil.3).

Örneklerin SEM mikrografları incelendiğinde, partiküllerin oldukca poroz bir tekstüre sahip oldukları gözlenmektedir. Kristaller arası porositede yüksektir. Özellikle hexagonal kaolinit kristalleri gevşek bir şekilde kitap yapıları oluşturmuştur (Şekil.1c). Bu durum kaolinizasyonun çok derinlerde vuku bulmadığı, ana kayaç üzerinde yer alan kütlelerin fazla kalın olmadığı ve çok fazla olmayan basınç nedeniylede poroz yapının korunduğu sanılmaktadır.Ayrıca, tüflerin bünyelerinde mevcut olan poroz yapıda kaolinit partikül ve kristallerinin daha gevşek bir yapı kazanmasına neden olmaktadır.

Kaolen zuhurları büyüklükleri dikkate alındığında rezerv açısından tatmin edici olmakla beraber, Al_2O_3 tenörü (%11.4-%17.0) düşük olarak kabul edilmektedir (Tablo 2). Hidrotermal kaolen yataklarında, kaolenin derinlerde zenginleşeceği dolayısıyla Al_2O_3 miktarlarından da artış beklenmektedir. A zonunun en alt seviyelerinde 3 m. derinlikte açılan SY1 ve SY2 nolu yarmalardan alınan örneklerdeki Al_2O_3 miktarları (SYK1=%13.8, SYK2a=%13.2 ve SYK2b=%11.4), zonun üst seviyelerinde açılan SY9 ve SYI0 nolu yarmalardan alınan örneklerin Al_2O_3 miktarlarından (SYK9=%17.0 ve SYK10=%14.1) düşüktür. Bu nedenle derinlere doğru kaolenleşmenin şiddetinde ve dolayısıyla Al_2O_3 miktarlarında bir artış beklenmemektedir.

Düşük Al_2O_3 tenörlerine rağmen, düşük demir içeriği nedeniyle bu kaolen zonları seramik sanayinde kullanım şansı bulacaktır.

Tablo. 2 Sorkun Yaylası (Ankara-Güdül) Kaolenlerinin Kimyasal Analizi

Num.No	Al_2O_3	SiO_2	$\sum Fe_2O_3$	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	A.K	Top.
SK1	14.1	76.0	0..50	0.40	0.15	2.60	3.20	0.10	0.10	0.52	1.90	99.57
SK6	13.0	77.0	0.70	0.60	0.07	0.08	3.50	0.10	0.10	0.60	2.60	98.35
SK7	13.9	76.0	1.00	0.75	0.06	0.10	4.00	0.20	0.10	0.65	2.70	99.46
SK8	13.6	72.0	2.00	0.65	0.25	2.20	3.50	0.40	0.10	0.45	3.20	98.35
SK9	16.3	70.0	1.00	0.60	0.40	1.50	3.20	0.50	0.10	0.78	3.70	98.08
SK10	15.5	73.0	0.80	0.15	0.15	0.15	4.00	0.40	0.10	0.72	4.10	99.07
SYK1	13.8	76.0	0.90	0.55	0.06	0.60	3.50	0.20	0.10	0.52	3.00	99.23
SYK2a	13.2	77.0	0.50	0.50	0.04	0.08	3.50	0.10	0.10	0.78	3.00	98.80
SYK2b	11.4	79.5	0.50	0.60	0.03	0.04	3.00	0.10	0.10	0.62	2.25	98.14
SYK9	17.0	70.0	1.00	0.90	0.10	0.50	4.00	0.30	0.10	0.61	4.00	98.52
SYK10	14.2	76.0	0.80	0.40	0.15	0.30	4.70	0.10	0.10	–	2.65	99.40
SK5	14.5	75.0	1.30	0.70	0.10	0.15	4.00	0.30	0.10	–	3.00	99.15
SK4	15.0	72.5	1.70	0.50	0.25	2.25	4.00	0.30	0.10	–	2.50	99.10
SYK5	14.4	69.5	5.00	0.80	0.40	1.55	3.50	0.30	0.10	–	3.50	99.05

KAYNAKLAR

Ellis, A.J. ve Wilson, S.H., 1960.The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakleihydrotermal system, N.Z.J. Geol. Geophys.3, 593-617.

Fuente, S.D.L., Cuadros, J., Fiore,S., Linares, J.,2000.Electron microscopy study of volcanic tuff Alteration to illite-smectite under hydrothermal conditions, Clays and ClayMinerals, vol.48, no.3, 339-350.

Hemley, J.J. ve Jones, W.R.,1964.Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism, Economic Geology, vol.59,539-559.

İnci,U., Helvacı, C. ve Yağmurlu, F., 1988. Stratigraphy of Beypazarı Neojen Basin, Central Anatolia, Turkey .Newsl.Stratigr., 18(3), 165-182.

Keller, J., Jung, D., Eckhard, F. J. ve Kreuzer, H., 1992. Radiometric ages and chemical characterization of the Galetean Andesite Massif, Pondus, Turkey, Acta Volcanologia, 2. 267-276.

Keller, W.D. ve Hanson, R.F., 1968. Hydrothermal alteration of a rhyolite flow breccia near San Luis Potosi, Mexico, To Refractory Kaolin, Clays and Clay Minerals, vol. 16, 223-229.

Rondot, J., 1956. 1/100.000 lik 39/2 (güney kısmı) ve 39/4 nolu paftaların jeolojisi (Seben-Nallıhan-Beypazarı ilçeleri), MTA Report No.2517.

Small, J.S., Hamilton, D.L. ve Habesch, S., 1992a. Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones. 1: Techniques and examples, Journal of Sedimentary Petrology, 62, 508-519.

Small, J.S., Hamilton, D.L. ve Habesch, S., 1992b. Experimantel simulation of clay precipitation within reservoir sandstones. 2: Mechanisim of illite formation and controls on morphology, Journal of Sedimantery Petrology, 62, 520-529.

Sayın, Ş.A., 1984. The geology, mineralogy, geochemistry and origin of the Yeniçağa Kaolinite Deposite and other similar deposits in Western Turkey, Doktora Tezi, Londra Üniversitesi.

Sayın, Ş.A., 1997. Eriklialan Sırtı (Gönen) civarında gelişen tipik hidrotermal kaolen oluşumları, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya,Turkey.

Türkecan, A., Hepşen, N., Papak, İ., Akbaş, B., Dinçel, A., Karataş, S., Özgür, İ., Akay, E., Bedi, Y., Sevin, M., Mutlu, G., Sevin, D., Ünay, E. ve Saraç, G., 1991. Seben-Gerede (Bolu), Güdül-Beypazarı (Ankara) ve Çerkeş-Orta-Kurşunlu (Çankır) yörelerinin (Köroğlu Dağları) jeolojisi ve volkanik kayaçların petrolojisi, MTA Report No. 9193.

White, D.E., 1957. Thermal waters of volcanic origin, Geo. Soc. Amer. Bull. 68, 1637-1658.

Ylogan, F. R., Altener, S.P. ve Pozzuoli, A., 2000. Reactıon mechanısm of smectıte ıllıtization associated with hydrothermal alteration from Ponza Islandi Italy. Clays and Clay Minerals, 48, 610-631.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ZONGULDAK KÖMÜR HAVZASI KÖMÜR ÇEVRE KAYAÇLARINDAKİ KİL MİNERALLERİNİN DAĞILIMI

Distribution of Clay Minerals In Rocks Found In Zonguldak Coal Basin

[1]M. Pehlevan, [2]İ. Buzkan, [1]O. Pulat

[1]MTA Batı Karadeniz Bölge Müdürlüğü, 67 100, Zonguldak
e-posta: mpehlevan@hotmail.com, okan@usa.net
[2]Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 67 100 Zonguldak
e-posta: buzkani@karaelmas.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, Zonguldak Kömür Havzasında yeralan ve kömürün oluşumu ile birlikte ve devreler halinde çökelmiş olan kömür çevre kayaçlarındaki (kiltaşı, kömürlü kiltaşı, silttaşı, şeyl ve kömürlü şeyl) kil mineralleri incelenmiştir. Zonguldak Kömür Havzasında yeralan Karbonifer yaşlı kömürlü birimler; delta gerisinde konumlanan menderesli akarsu sistemlerinin egemen olduğu, karasallaşan ortam koşullarında oluşmuştur. İnceleme alanında işletilebilir kalınlıkta kömür damarları içeren Vestfaliyen A yaşlı Kozlu formasyonu yeralmaktadır. Zonguldak Kömür Havzasında bu formasyona ait kömür damarlarının tipik olarak izlendiği Karadon Bölgesi örnekleme alanı olarak seçilmiştir. Kozlu formasyonu içinde bulunan kömür damarlarının tavan ve taban taşları ile ara kesmelerinden (kiltaşı, kömürlü kiltaşı, şeyl ve kömürlü şeyl) oluk yöntemi ile örnek alımı yapılmıştır. Alınan örnekler öğütülerek yaklaşık 100 mesh boyutuna indirilmiş; çelik bir kapta saf suda ve sabit bir sıcaklıkta (50°C) bir mikser yardımı ile karıştırılarak süspansiyon haline getirilmiştir. Bu yolla organik maddelerden ayrılan steril haldeki örnekler ile orijinal konumdaki örneklerin, X ışınları analizleri yapılarak mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre kömür çevre kayaçlarının kaolinit, illit ve klorit mineralleri içerdiği saptanmış ve gerek orijinal gerekse de steril örneklerdeki bu kil minerallerinin dağılımları damar bazında verilmiştir. İncelenen örneklerde bulunan kil fraksiyonu minerallerinin çökelme ortamında gömülmeyi izleyen diyajenetik koşullarda oluştukları ve ortamın fizikokimyasal koşulları (kömürleşme ortam koşulları) ile ilgili olabilecekleri düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler- Diyajenez, kil, kömür çevre kayacı, kömür havzası.

ABSTRACT

In this study, the content and properties of clay minerals in coal-bearing rocks (claystone, claystone with coal, siltstone, shale and shale with coal) in Zonguldak Coal Basin were investigated. The Carboniferous aged coal strata of Zonguldak Coal Basin occurred in the terrestrial conditions in the meanders where settled behind the delta deposits. The research was conducted on the Westphalian A aged Kozlu formation coal of Zonguldak Coal Basin. The coal seams of the formation in the Karadon Region were selected for sampling since the seams can be clearly seen. The samples were taken from ceilingstone, basestone and bands of the coal seams with the channel method. The samples were ground to 100 mesh. Then suspensions were created by mixing the samples with distilled water using a high-speed stirrer at a constant temperature of 50°C so that pure clay samples were obtained. X-ray analysis was

used on the original and pure clay samples to determine their mineralogical characteristics. It was identified that kaolinite, illite, and chloride clay minerals existed in the coal bearing rocks and the distributions of these clay minerals were presented for each coal seam. It was assumed that the clay minerals had been occured in diagenetic conditions and concerned with physicochemical conditions of carbonisation deposits.

Keywords: Diagenesis, clay, coal bearing rocks, coal basin.

GİRİŞ

Zonguldak Kömür Havzası, Batı Karadeniz sahilinde Ereğli-İnebolu arasında, yaklaşık 160 km doğu-batı yönünde yayılım göstermektedir (Şekil 1). Havzada taşkömürü üreten T.T.K' nın işletme sınırları kuzeyde İneboludan başlayıp Azdavay ve Daday'ın kuzeyini içine alan 1 nolu saha ile Cide'den başlayarak doğuya doğru Amasra, Zonguldak ve Ereğli'ye dek uzanan 2 nolu sahadan ibaret olmaktadır (Resmi gazete, 2000).

Zonguldak Havzasında kömür içeren formasyonların kil minerallerinin belirlendiği ve bunların yorumlarının yapıldığı çalışmalar son derece sınırlıdır. Bugüne değin, bu konuda yapılan bazı çalışmalar; (Buzkan, 1987), (Boztuğ vd., 1987), (Çoban, 1990) ve (Karayiğit, 1991) tarafından gerçekleştirilmiştir.

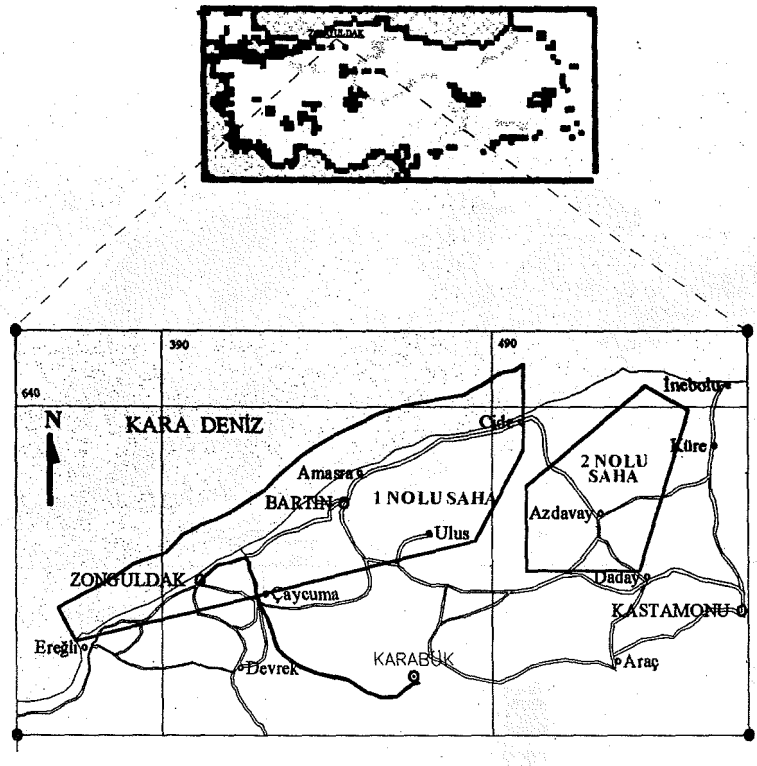
İnceleme alanında Zonguldak il merkezinin kuzeydoğusunda yaklaşık 32 km^2'lik bir alanı kapsayan Karadon Bölgesi yeralmaktadır. Bu bölgede Vestfaliyen A yaşlı Kozlu formasyonu tipik olarak gözlenmekte olup, işletilebilir kalınlıkta 25 adet kömür damarı içeren ve bu alanda, yaklaşık 800 m. kalınlıkta bir istifi oluşturmaktadır. Bu nedenle, Zonguldak Kömür Havzası kömür çevre kayaçlarındaki kil minerallerinin örneklemesi için bu bölge uygun bulunmuştur.

Zonguldak Kömür Havzasının Jeolojisi

Havzanın kaya birimleri; Temel birimler, kömürlü birimler ve örtü birimleri olmak üzere üç grup altında toplanmaktadır (Yergök vd., 1987) (Şekil 2).

Temel birimler. İnceleme alanının temel birimlerini Paleozoyik yaşlı kayaçlar oluşturmaktadır. Kuvarsit, mikrokonglomera ardalanması ile başlayıp metakumtaşı, metakiltaşı'ndan oluşan istifle geçişli devam etmektedir. Üste doğru dolomit ve dolomitik kireçtaşları dereceli geçişli olarak temeli oluşturmaktadır (Yergök vd., 1987).

Kömürlü birimler. Havzanın kömür içeren Karbonifer birimleri; kumtaşı, silttaşı , kiltaşı ve kömür ardalanmasından oluşan Namuriyen yaşlı Alacaağzı formasyonu ile başlar, üste doğru konglomera kumtaşı, silttaşı, kiltaşı, kömürlü kiltaşı ve kömür ardalanmasından ibaret olan Vestfaliyen A yaşlı Kozlu formasyonu ile devam eder. Bu birimin üzerinde konglomera, kumtaşı, silttaşı, kiltaşı, kömür ve bazı refrakter killer (şiferton) içeren Vestfaliyen BCD yaşlı Karadon formasyonu yeralmaktadır (Yergök vd., 1987).



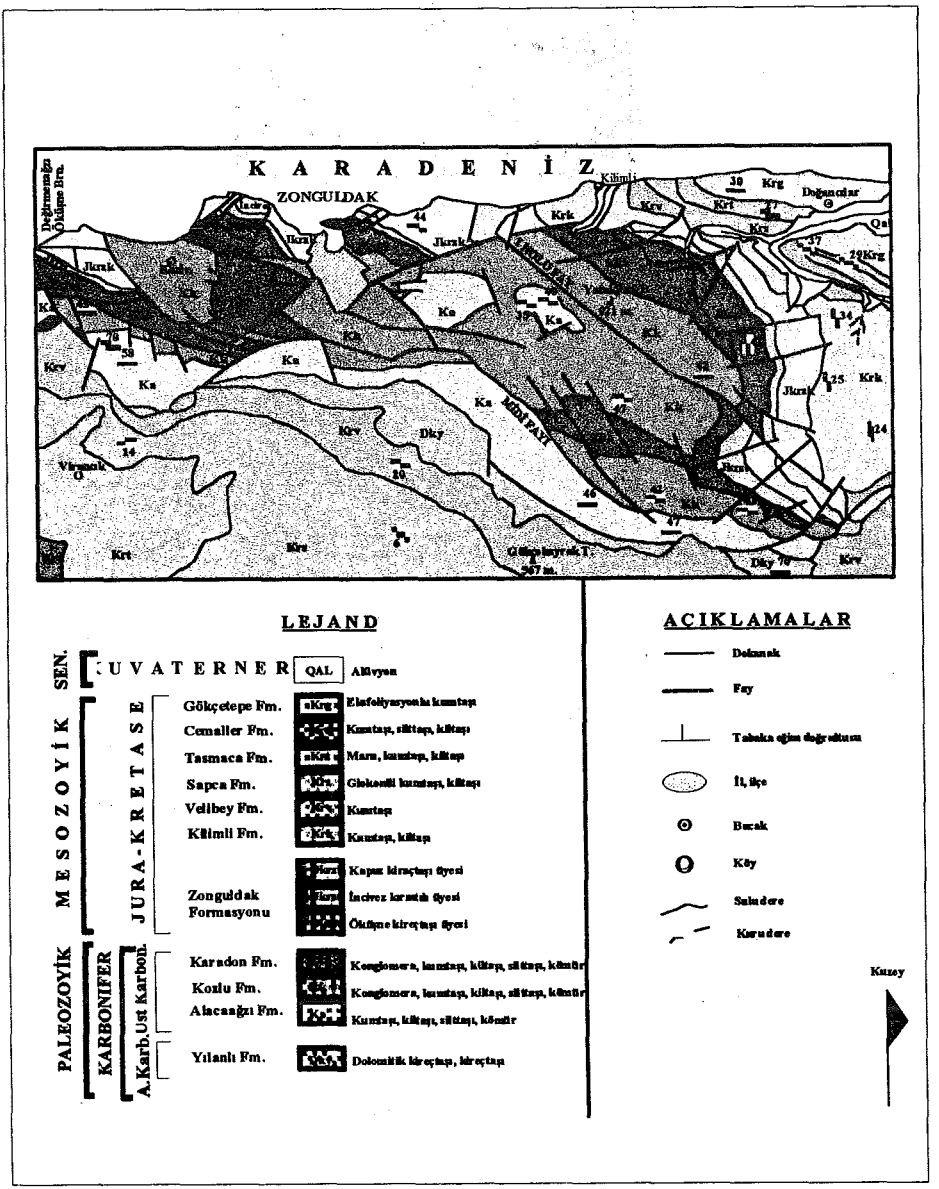
AÇIKLAMALAR **ÖLÇEKSİZ**

Kara yolu

Demiryolu

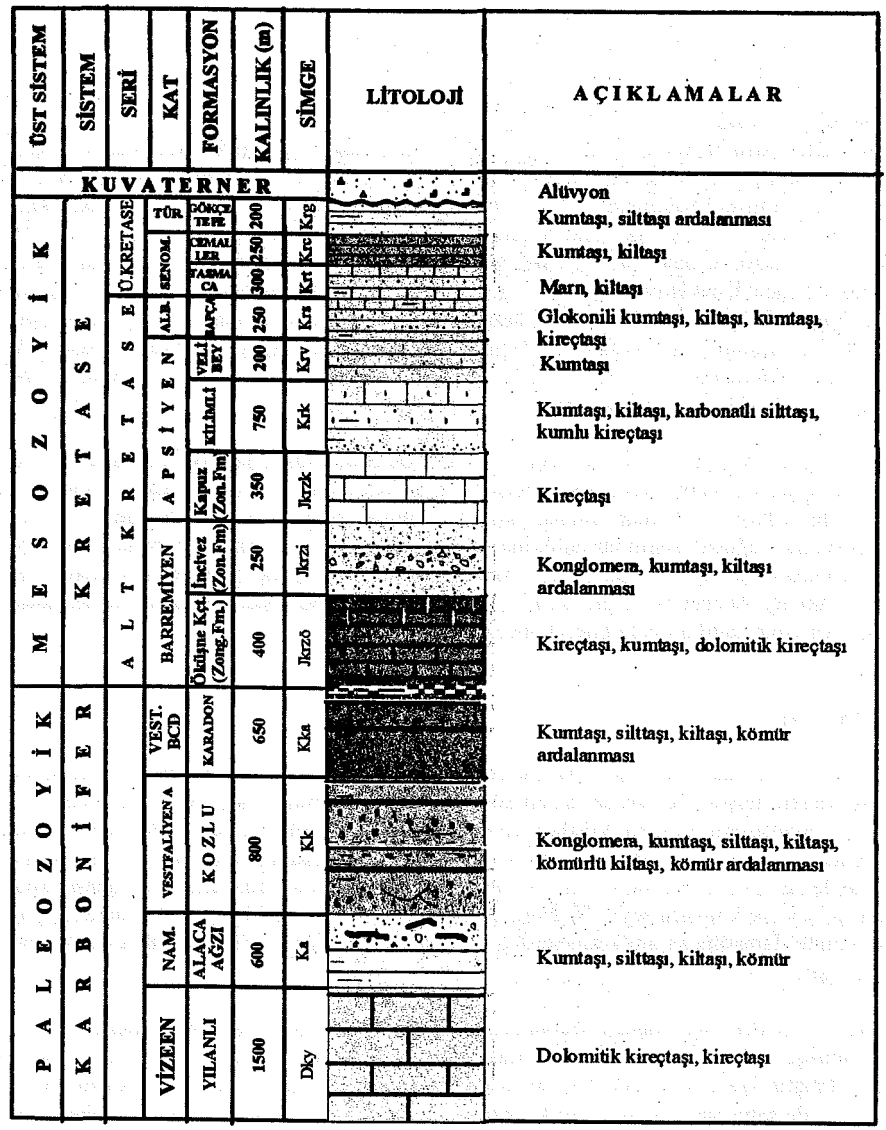
1ve2 nolu saha — Bakanlar kurulunun 17.05.2000 tarihli ve 525 sayılı kararı ile tespit edilen Zonguldak Kömür Havzası sınırları.

Şekil 1. Zonguldak Kömür Havzasının sınırlarını gösteren yer bulduru haritası (Resmi Gazete, 2000).



ÖLÇEKSİZ.

Şekil 2. Zonguldak Kömür Havzası jeoloji haritası (Alkılıç, 2000' den küçültülmüştür.)



Şekil 3. Zonguldak Kömür Havzasının Genelleştirilmiş Stratigrafik Sütun Kesiti (MTA, 1994).

Örtü birimleri. Kömürlü birimlerin üzerine diskordansla gelen Jura ve Kretase yaşlı sedimanter ve volkanosedimanter çökeller, örtü birimlerini oluşturur (Yergök vd., 1987).

Ortamsal Yorum

Karbonifer yaşlı bu kömürlü birimler; genelde delta kütlesi gerisinde konumlanan menderesli akarsu sistemlerinin egemen olduğu, karasallaşan ortam ve alt ortam koşullarında otokton olarak oluşmuştur (Nakoman., 1971). Ortamda sedimantasyon ile eş yaşlı tektonik, zaman ve mekan içinde karşılıklı etkileşim halinde birlikte gelişim göstermişlerdir (Ergin vd., 1987). Kozlu formasyonu delta düzlüğünde, genel olarak sığ fakat indirgeyici kimyasal koşullara sahip, kısmen bataklıklar şeklindeki geçici göl alanlarına, dağıtıcı menderesli akarsuların kanal göçü ile kırıntılı malzeme depolamaları ve gölü bir süre için menderesli akarsu çökelim alanına dönüştürmeleri, sonra da dağıtıcı kanalların bir başka bölgeye göçmeleriyle bu alanların tektonizma ile yeniden benzer özellikli göl alanlarına dönüşmeleri sonucu devreler şeklinde çökeldiği anlaşılmaktadır (Oktay., 1995).

Bu çalışma, Zonguldak Kömür Havzasının işletilebilir kalınlıkta kömür damarları içeren Kozlu formasyonunda gerçekleştirilmiştir. Formasyon konglomera, kumtaşı, silttaşı, kiltaşı, kömürlü kiltaşı ve kömür ardalanmasından oluşan doğu-batı eksenli, Gelik Beldesinin doğusunda, doğuya dalımlı bir antiklinal yapısındadır. Kuzeyde Karadon formasyonu, doğuda ise Kretase yaşlı örtü formasyonları altına girmektedir. Bölgede halen kömür üretimi devam eden Akdağ, Acenta ve Yiğit damarlarının tavan ve tabantaşları ile arakesmelerindeki kil minerallerinin dağılımı belirlenerek incelenmiştir.

YÖNTEM

İnceleme alanında örnek alımı, havzanın kömür üretim panolarında, galeri ve taban yollarında gerçekleştirilmiştir. Bu sahada; halen kömür üretiminin devam ettiği ve ileriki dönemlerde de üretim planlaması yapılan Vestfaliyen A yaşlı Kozlu formasyonu içinde bulunan Akdağ, Acenta ve Yiğit damarları, daha önceki çalışmalara ek olarak, örnek alımı için seçilmiştir. Örnekleme işlemi, kömür damarı tavan, taban taşı ile arakesmelerinden (kiltaşı, kömürlü kiltaşı, şeyl ve kömürlü şeyl) TS 2942 oluk yöntemine göre yapılmıştır. Bu yönteme göre her bir kömür damarına ait ara kesmelerden ayrı ayrı ve yaklaşık 5'er kg. ağırlıkta parça örnekleri alınmıştır.

Alınan örnekler ZKÜ Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında dörtleme yöntemi ile azaltılmış, çekiç vasıtası ile kırılarak agat değirmende yaklaşık 100 mesh boyutuna indirilmiştir. Hazırlanan örnekler çelik bir kap içine alınarak saf su içinde kanatlı bir mikser vasıtası ile sabit bir sıcaklıkta (50°C) karıştırılarak açılmış ve süspansiyon halindeki malzeme bekletilmeksizin hazırlanan elek takımından geçirilmiştir (+30, -30/+100, -100/+200,-200/+400 ve – 400 mesh). Bu uygulama ile örneklerin bünyesindeki organik maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen beş ayrı boyuttaki kil örneğinin ağırlıkları belirlenerek, ağırlıkca yüzde dağılımları çıkarılmıştır. Tablo 1 de Akdağ, Acenta ve Yiğit damarlarından alınan örneklerin miktarları ve ağırlıklı yüzde dağılımları verilmektedir.

Örneklerin mineralojik incelemeleri için harmanlama işlemi yapılmıştır. Buna göre hem orijinal halde (mikronize boyutta), hem de 400 nolu elek altı (mesh) olmak üzere iki farklı koşul seçilmiş, damar bazında ve damarı karakterize edecek şekilde her bir bant örneğinin ağırlıklı ortalamalarına göre ayrı ayrı harmanlanması sağlanmıştır. Böylece orijinal ve 400 nolu elek altı (mesh) olmak üzere iki farklı konumdaki örneklerin karşılaştırılmasına imkan verilmektedir.

Tablo 1. Hazırlanan örneklerin elek analizi.

Örnek Adı	Ağırlık (gr). Elek No (mesh)					Ağırlık (%) Elek No (mesh)				
	+30	-30/ +100	-100/ +200	-200/ +400	-400	+30	-30/ +100	-100/ +200	-200/ +400	-400
Akdağ Tabanyolu Ak-2	3.66	163.43	67.02	61.95	177.24	0.78	34.52	14.16	13.08	37.46
Akdağ Tabanyolu Ak-4	2.81	166.56	77.92	72.46	142.44	0.6	36.03	16.85	15.69	30.83
Akdağ Tabanyolu Ak-5	4.94	194.04	72.96	57.53	154.38	1.03	40.1	15.08	11.89	31.9
Akdağ Tabanyolu Ak-6	3.06	160.77	63.82	65.27	156.51	0.68	35.77	14.20	14.53	34.82
Acenta Tabanyolu AK-1	14.00	190.24	65.54	94.60	120.01	2.89	39.27	13.53	19.53	24.78
Acenta Tabanyolu AK-2	18.55	190.23	64.89	66.60	126.12	3.98	40.79	13.91	14.28	27.04
Acenta Tabanyolu AK-3	24.97	197.64	75.03	61.14	122.83	5.18	41.03	15.58	12.69	25.52
Yiğit Doğu Tabanyolu AK-2	5.54	123.64	91.18	89.12	166.52	1.16	25.97	19.16	18.72	34.98
Yiğit Doğu Tabanyolu AK-	2.09	137.38	82.19	88.58	163.44	0.44	29	17.35	18.70	34.50
Yiğit Doğu Ayakbaşı AK-1	1.56	129.74	80.02	93.32	166.21	0.33	27.55	16.99	19.82	35.30

Orijinal (mikronize boyutta) ve organik maddelerden arındırılmış 400 nolu elek altı (mesh) örneklerinin tüm kayaç ve kil fraksiyonu bileşenlerinin analizi yapılmıştır. Örneklerin kil fraksiyonu bileşenleri X ışınları toz difraktometresi ile normal (N), etilen glikollü (E), hidrazinli (H) ve fırınlı (F) olarak dört ayrı şekilde elde edilen diyagramlarından kil mineralleri belirlenmiştir.

BULGULAR

Nakoman (1975)' e göre Vestfaliyen A yaşlı olan Kozlu Formasyonundaki Akdağ, Acenta ve Yiğit kömür damarlarının arakesmelerinden hazırlanan örneklerin tüm kayaç ve kil fraksiyon bileşenleri belirlenmiştir. Hazırlanan orijinal ve 400 nolu elek altı (mesh) örneklerinin X ışınları diyagramlarında, her bir mineralin eşik değerlerinden yararlanılarak kil fraksiyonu bileşenleri ile diğer minerallerin yüzde dağılımları hesaplanmıştır. Buna göre örneklerin hesaplanan yüzde değerleri Tablo 2 de verilmektedir.

Tablo 2. Hazırlanan örneklerdeki tüm kayaç ve kil fraksiyobu bileşenlerinin yüzde dağılımı.

Damar Adı	Kaolinit (%)	İllit (%)	Klorit (%)	Kuvars (%)	Plajiyoklas (%)
Akdağ Orjinal	84.41	1.73	1.23	12.63	-
Akdağ –400 mesh	79.60	1.06	3.12	7.91	8.31
Acenta Orijinal	75.30	2.24	1.34	7.27	13.85
Acenta –400 mesh	45.43	1.82	4.46	7.03	41.26
Yiğit Orijinal	35.44	2.1	4.05	2.63	55.78
Yiğit – 400 mesh	43.88	0.93	1.73	5.97	47.48

İnorganik bileşenlerin kuvars, plajiyoklas ve kil şeklinde bulunduğu görülmektedir. Akdağ damarının orijinal örneğinin X ışınları diyagramında (çokluk sırasına göre); kaolinit, klorit, illit ve kuvars mineralleri izlenmektedir. Bu damarın 400 nolu elek altı örneğinin diyagramı ise; kaolinit, klorit, illit, kuvars ve plajiyoklas şeklinde bir mineralojik dizilim sunmaktadır. Acenta damarı orijinal örneği; klorit, illit, kaolinit ve plajiyoklas içermekte olup aynı örneğin 400 nolu elek altı örneğinde ise; klorit, illit, kuvars ve plajiyoklas toplanımı yeralmaktadır. Yiğit damarı orijinal örneği; klorit, kaolinit, illit, kuvars ve plajiyoklas'dan ibaret iken, 400 nolu elek altı örneğinin de; kaolinit, klorit, illit, kuvars ve plajiyoklas içerdiği görülmektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışma, Zonguldak Kömür Havzası ve yakın civarındaki kömürlü birimlerin çevresindeki kil mineralizasyonunu ve dağılımlarını inceleyen ilk araştırmalardan birisini oluşturmaktadır. İncelenen kömür damarlarının tavan, taban taşı ile arakesmelerinde kil mineralleri hakimdir. Kozlu Formasyonuna ait üç ayrı kömür damarının (Akdağ, Acenta ve Yiğit) arakesmelerinden hazırlanan orijinal ve organik maddelerinden arındırılmış 400 nolu elek altı örneklerinin mineralojik analizleri sonucunda; kaolinit, illit, klorit, kuvars ve plajiyoklas bileşenlerinin

bulunduğu tespit edilmiştir. İncelenen üç kömür damarına ait orijinal haldeki mineralojik bileşimleri ile sabit sıcaklıkta açılarak bünyelerindeki organik maddeleri uzaklaştırılmış 400 nolu elek altı örneklerinin bileşenlerinin aynı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, organik maddeleri ayrılmış ve tane boyu küçülmüş örneklerin mineral bileşenlerinde herhangi bir değişiklik bulunmamaktadır.

Hazırlanan örneklerin X ışınları diyagramlarından hesaplanan yüzde değerlerine göre; Orijinal örneklerde Kaolinit miktarı 35.44 (%) ile 84.41 (%), İllit miktarı 1.73 (%) ile 2.24 (%), Klorit miktarı 1.23 (%) ile 4.05 (%), Kuvars miktarı 2.63 (%) ile 7.91 (%) ve Plajiyoklas miktarı ise 13.85 (%) ile 55.78 (%) arasında değişmektedir. 400 nolu elek altı (mesh) örneklerinde ; Kaolinit miktarı 43.88 (%) ile 79.60 (%), İllit miktarı 1.06 (%) ile 2.1 (%), Klorit miktarı 1.73 (%) ile 4.46 (%), Kuvars miktarı 5.97 (%) ile 7.91 (%) ve Plajiyoklas miktarı ise 8.31 (%) ile 47.48 (%) arasında bir dağılım göstermektedir.

Bir stratigrafik istifte mineral bileşenlerindeki farklılıklar, çökelme ortamına ya aynı kaynaktan ve/veya farklı kaynaklardan detritik ve volkanik malzeme getirimine, bu malzemelerin çökelme ortamında bozunmalarına ve yeni minerallerin oluşumuna ve diyajenetik-metamorfik değişimlere bağlı olarak değişebilmektedir (Ergin vd., 1987). İncelenen örneklerde, kil fraksiyonu minerallerinden illit ve kaolinitlerin kömürleşme ile eş zamanlı olarak ve çökelme ortamında gömülmeyi izleyen diyajenetik koşullarda oluştukları, kuvars ve plajiyoklas'ın sedimanların kaynak alanı ile ilgili olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Alkılıç, Ç., 2000. Gelik (Zonguldak) Bölgesinde Isı Akısı, Sıcaklık, Isısal İletkenlik ve Organik Olgunluğun Zamana Bağlı Evrimlerinin İncelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Ens., 77 s. (Yayınlanmamış).

Boztuğ, D., Gündoğdu, N., Karayiğit, A.İ. ve Uğur, H., 1987. Azdavay (Kastamonu) Üst Paleozoyiğinin kil mineralojisi ve kömürleşme derecesi üzerine ön çalışma, III.Ulusal Kil Sempozyumu, Özler 5-6, ODTÜ, Ankara.

Buzkan, İ., 1987. Kuzeybatı Anadolu Taşkömür Havzası Kozlu formasyonu kömürlerindeki olgunlaşmanın vitrinit yansıtması ve illit kristallik derecesi yöntemleri ile incelenmesi, III.Ulusal Kil Sempozyumu, 28-36 s. ODTÜ, Ankara.

Çoban, F., 1990. Zonguldak havzası güneybatısındaki kil mineralojisi incelemeleri, Türkiye 7. Kömür Kongresi, Zonguldak, 297-306 s.

Ergin, M., Şenol, M., 1987. Zonguldak havzasında Karbonifer yaşlı birimlerin sedimantolojik özellikleri, MTA yayını, Ankara.

Karayiğit, A.İ., 1991. Zonguldak ve Amasra havzalarında Kozlu ile Karadon formasyonlarının kil mineralleri ve illit kristallik derecesi değişimlerinin incelenmesi, Akdeniz Üniv., Isparta Mühendislik Fakültesi Dergisi, Jeoloji Müh., Seksiyonu 1, 5:133-147 s.

MTA., 1994. Batıkaradeniz bölgesinde yapılan jeolojik çalışmalar, MTA, Ankara.

Nakoman, E., 1971. Kömür, MTA Enstitüsü yayını, eğitim servisi, no: 8, Ankara.

Nakoman, E., 1975. Zonguldak Kömür Havzası Karadon ve Üzülmez bölgelerindeki Namuriyen ve Vestfaliyen A yaşlı damarların palinoloji incelemeleri, MTA Enst., dergisi, Ankara, sayı 85, 67-149 s.

Oktay, F., 1995. Kozlu K-20/G kuyusunda kesilen Karbonifer istifinin sedimantolojik ve petrografik özellikleri, TÜBİTAK MAM., özel yayını, 73-99 s.

Resmi Gazete, 2000. 2000/525 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı, s. 24052, Ankara.

Yergök, A. F., Akman, Ü., İplikçi, E., Karabalık, N., Keskin, İ., Mengi, H., Umut, M., 1987. Batı Karadeniz Bölgesi Jeolojisi (I), MTA Genel Müd., yayını, Ankara, 237 s.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

MUĞLA YÖRESİ BAZI KÖMÜR YATAKLARINDAKİ KİL-KARBONAT KAYAÇLARIN ÖZELLİKLERİ VE ÇİMENTO SANAYİİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLİRLİĞİ

Properties and Uses in Cement Industry of Clayey-Carbonate Rocks in Some Coal Beds in the Region of Muğla

N. Karakaya, M.Ç. Karakaya[1] ve H. Yalçın[2]

[1]Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fak. Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 42031 Konya
necat23@hotmail.com, mzzclk@ hotmail.com
[2]Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas
yalcin@cumhuriyet.edu.tr

ÖZET

Muğla yöresinde Yatağan-Milas arasında halen işletilmekte olan kömür yataklarının taban, arakesme ve tavan sevilerinde kil, marn ve karbonat kayaçları oluşmuştur. Bu oluşumların mineralojik ve kimyasal bileşimleri belirlenerek çimento sanayiinde değerlendirilebilme durumu araştırılmıştır.

X-ışınları analizleri ile bu sedimanların mineralojik bileşimleri, ICP ile de kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Bozyaka, Eskihisar ve Yeniköy ocağından alınan özellikle taban ve arakesmelere ait numunelerde kil içeriği yüksek iken, Yatağan, İkizköy ve Tınaz yataklarında bütün seviyelerde kil içeriği düşük bulunmuştur. Kil minerallerini yaygın olarak illit, kaolinit, klorit ve illit-simektitin oluşturmuştur. Karbonat kayaçlar ise kalsitten oluşurken bileşimde bazen kuvars ve az miktarda dolomit bulunmuştur.

Kil içeriği yüksek lokasyonların numunelerinde SiO_2 %50-57, Al_2O_3 %21-26, Fe_2O_3 %5-6, MgO % 1.6-2, K_2O %3.-3.8, CaO, Na_2O ve TiO_2 içerikleri % 1 in altındadır. Mineralojik bileşimde kalsit yanında kuvars bulunana numunelerde SiO_2 içerikleri %2-18 arasında bulunmuştur. Bu numunelerde Al_2O_3 içerikleri %1-5, Fe_2O_3 içeriğinin % 0.60-2.42 arasında bulunması bu numunelerin mineralojik bileşiminde az miktarda kil minerallerinin bulunduğunu belirtir.

İnceleme alanında Bozyaka, Eskihisar ve Milas kömürlerinin taban kesimlerinden alınan numunelerin mineralojik ve kimyasal bileşimlerinin çimento üretimine uygun bulunmuştur. Bu yörelerdeki killi ve karbonatlı seviyelerin karıştırılması ile belirlenen kireç standardı %95-97 arasındadır. Ayrıca karışımların hidrolik, silikat ve alümina modülleri çimento standart değerleri arasında bulunmuştur. Bu yörelerdeki malzemelerden üretilecek çimento portland çimentosu kalitesinde olacağı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Muğla, Çimento, Kil, Kömür

ABSTRACT

Clay, marl and carbonate rocks were formed at the base, cover and intersection of the coals in the vicinity of Muğla. It is aimed that to investigate the uses of the rocks in cement industry and determine to mineralogic and chemical features of those.

Mineralogic and chemical composition of the rocks are found by means of X-ray diffraction and ICP, respectively. The clay content of base and intersection of Bozyaka, Eskihisar and Yeniköy pits, while Yatağan, İkizköy and Tınaz pits are low in all levels. Clay association of the clayey levels are formed illite, kaolinite, chlorite and illite-smectite. Carbonate rocks are composed of calcite and sometimes quartz and little dolomite.
Some major element oxide contents of high clayey levels are changed in this range: SiO_2 50-57%, Al_2O_3 21-26%, Fe_2O_3 5-6%, MgO 1.6-2% and K_2O 3.2-3.8%, while CaO, Na_2O and TiO_2 content are lower 1%. SiO_2 content of samples containing quartz in addition to calcite in mineralogic composition were found is between 2-18%. Changing of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content are between 1-5% and 0.60-2.425 respectively, indicates that clay minerals are found in mineralogic composition in less amount.
It is found that, clay, marl and carbonate rocks of Bozyaka, Eskihisar and Milas coal beds are useful in cement industry if they mixed in determined ratio. Lime standard of the mixture are found between 95-97%. Hydraulic, alumina and silica modules of the mixtures are between in standard degrees. Cements predicted from the mixtures will be Portland cement properties.

Key words: Cement, clay, coal, Muğla

GİRİŞ

Muğla İli Yatağan ve Milas İlçeleri çevresinde büyük rezervlere sahip linyit yatakları uzun yıllardan beri işletilmektedir. Neojen yaşlı kömür yataklarının taban, arakesme ve tavan seviyelerinde kalınlığı birkaç cm den birkaç metreye kadar değişen kil, marn ve karbonat kayaçları yer almaktadır. Kömürlerin işletilmesi sonrasında dekapaj ve işletme sonrası bu kayaçlar çevreye depolanmaktadır. Bu araştırma ile bölgedeki atıl durumdaki bu kayaçların mineralojik ve kimyasal analizleri yapılarak çimento sektöründe kullanılabilirliği araştırılmıştır.

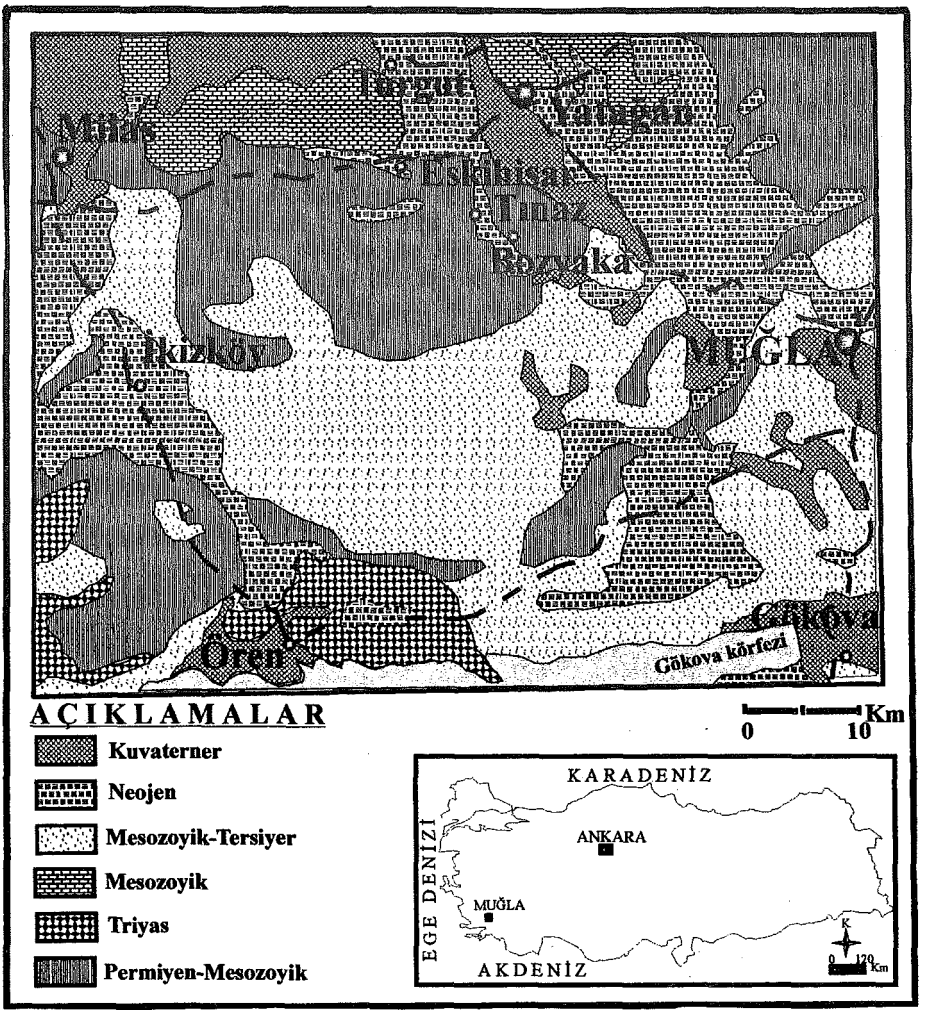
İnceleme alanında Milas-Ören ve Eskihisar (Yatağan) kömür ocaklarındaki kayaçların çimento sektöründe değerlendirmesi konusunda MTA araştırmaları yapılmıştır (Çayırlı ve Ender, 1975 ve Topluoğlu, 1975). Bu araştırmada da yöredeki altı kömür ocağından alınan numunelerin incelemesi yapılıp değerlendirilme şartları açıklanmıştır.

JEOLOJİK KONUM

Bölgede Paleozoyik (Üst Permiyen) metamorfik (şist) kayaçlar üzerinde Permiyen yaşlı dolomitik kireçtaşı, kireçtaşı ve çörtlü seviyeler yer alır (Şekil 1). Trangresif olarak yaşlı birimler üzerine Neojen yaşlı kireçtaşı ve marnlar gelir. Bölgede alüvyon çökelleri çakıl, kum, silt ve kil boyunda ve bileşiminde taşınmış malzemenin düzensiz dağılım gösterdiği deltayik özellikteki birikintilerdir (Çayırlı ve Ender, 1975).

MATERYAL ve METOD

İnceleme alanında halen işletilmekte olan kömür yataklarının taban, tavan ve arakesmelerinden numune alınma işlemi yapılmıştır. Yataklarda kil ve karbonat oluşumlarının tüm seviyelerine ulaşılamadığı durumlarda birkaç seviyeden numunelemeyle yetinilmiştir.

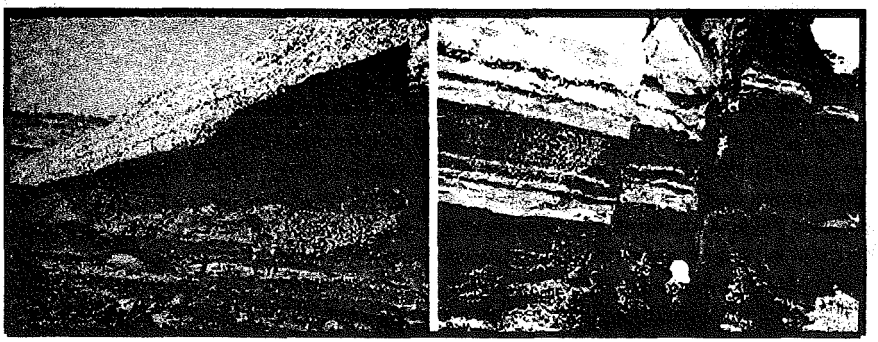


Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru ve 1/500.000 lik Türkiye jeoloji haritasından genelleştirilerek hazırlanmış jeoloji haritası.

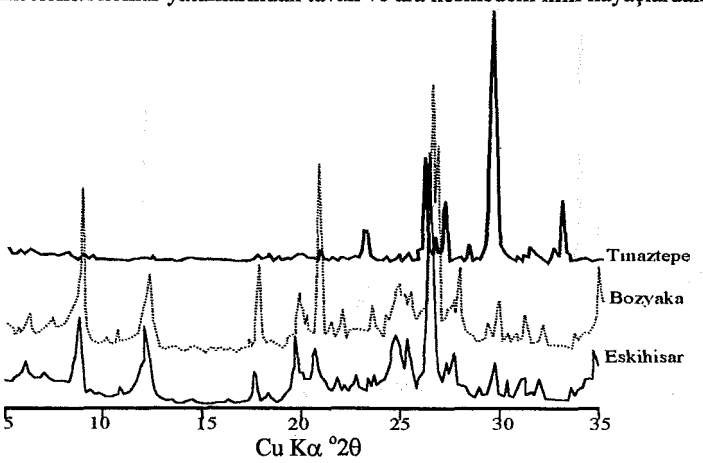
X-ışınları incelemeleri Rigaku marka DMAX IIIC model XRD'sinde CuKα tüp kullanılarak yapılmış ve numunelerin tümkayaç ve kil boyu bileşenleri tanımlanmıştır. Tümkayaç çekimlerinde Gündoğdu (1982) tarafından verilen soğurma katsayıları kullanılarak minerallerin % içerikleri belirlenmiştir. Sedimantasyon yöntemi ile ayrılan kil fraksiyonu difraktogramları normal (havada kurutulmuş), glikolleme (60°C de 16 saat desikatörde etilen glikol buharında bekletme) ve fırınlama (490 °C de 4 saat fırında ısıtma) işlemlerinden geçirilerek elde edilmiştir. Çekimler, goniyometre hızı 1°/dak ve kağıt aralığı 2θ=2-35° kullanılarak Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin tümkayaç kimyasal analizleri Acme laboratuvarlarında (Kanada) da yaptırılmıştır. 0.2 g numune 1.5 g $LiBO_2$ ile yakılmış ve %5 lik HNO_3 ile çözdürülüp analiz edilmiştir.

BULGULAR

İnceleme alanında Bozyaka, Eskiköy ve Ören kömür havzalarının taban yakın kesimlerinden numune alınabilmiştir (Şekil 2). Bu numunelerin mineralojik bileşiminde karbonat dışı minerallerin ana mineral bileşimini oluşturduğu ve karbonat mineralli olan kalsitin içeriğinin çok düşük olduğu (%1-5) tespit edilmiştir. Arakesmelerden tavana doğru gidildikçe kil dışı mineral içeriğinin azaldığı ve üst seviyelerin tamamen karbonat minerallerinden kalsitten oluştuğu (%95-100) belirlenmiştir (Şekil 3, 4; Tablo 1). Kimyasal analiz sonuçlarında da mineralojik analiz sonuçlarına paralel olarak taban seviyelere yakın kesimlerden alınan numunelerin SiO_2 (%49-57) ve Al_2O_3 (%21-26) içerikleri yüksek ve CaO içeriği ise çok düşüktür. Tavan kesimlerden alınan numunelerde ise kil dışı minerallerin kaybolması ve kalsitin tek mineral olarak bulunması nedeniyle SiO_2 %1 in, Al_2O_3'in de %05 in altına düştüğü belirlenmiştir (Tablo 2). Arakesmelerden alınan bazı numunelerde mineralojik bileşimde sadece kalsit belirlenmekle birlikte kimyasal analizlerde SiO_2 ve Al_2O_3 içeriğindeki yüksek değerler bileşimde kalsit yanında %5in altında kuvars ve/veya kil veya feldispat minerallerinin de bulunduğunu belirtir.



Şekil 2. İncelenen kömür yataklarından tavan ve ara kesmedeki killi kayaçlardan görünüş.



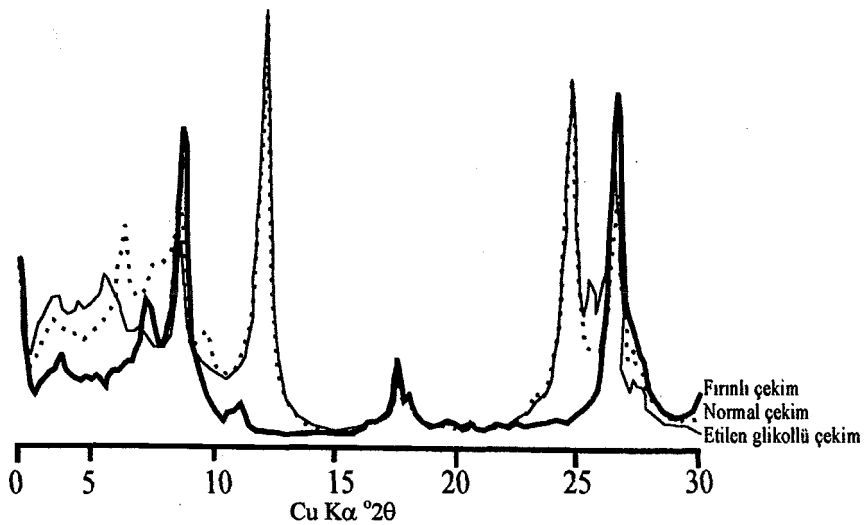
Şekil 3. Kömür yataklarında kil içeriği yüksek sevilerin tüm kaya XRD difraktogramları.

Tablo 1. Muğla yöresi bazı kömür yataklarındaki kil ve karbonat kayaçların mineralojik bileşimi.

Ör. No	MİNERALOJİK BİLEŞİM	
	TÜMKAYA	KİL BOYU
MB-1	İllit+Kaolinit+Kuvars+Feldispat+Kalsit+Klorit	İllit+Klorit+Kaolinit
MB-2	İllit+Kaolinit+Kuvars+Feldispat+Kalsit+Klorit	İllit+Klorit+Kaolinit+İllit-Simektit
MB-3	Kalsit	
MB-4	Kalsit	
ME-1	İllit+Kaolinit+Kuvars+Feldispat+Kalsit+Klorit+Dolomit	İllit+Klorit+Kaolinit+Klorit-Simektit
ME-2	Kalsit+Kuvars+Feldispat+Dolomit	
ME-3	Kalsit+Kuvars	
MI-1	Kalsit+Kuvars	
MI-2	Kalsit	
MO-1	Kuvars+ İllit+Kaolinit+Feldispat+Kalsit+Klorit	İllit+Kaolinit+Klorit+Simektit
MO-2	Kalsit	
MO-3	Kalsit+Kuvars	
MO-4	Kalsit+Kuvars	
MT-1	Kalsit+Kuvars	
MT-2	Kalsit+Kuvars	
MY-1	Kuvars+Feldispat+Kalsit+İllit	

Not:MB: Milas-Bozyaka, ME: Eskiköy, MI: İkizköz, MO: Milas-Ören, MT: Yatağan-Tınaz, MY: Yatağan. (1:tabandan, 2-3 arakesme, 4: tavandan alınan örnekler)

Kimyasal analiz değerlerine göre taban, tavan ve arakesmelerinden numune alınabilen Boztepe, Ören ve Eskiköy numunelerinden çimento üretiminin olup olamayacağı için hesaplamalar yapılmıştır. Boztepe ocağında taban ve tavan+arakesme numunelerinin, Eskiköy ve Ören ocaklarında ise tavan ve arakesme numunelerinin karışım ortalamaları alınmıştır.



Şekil 4. Kil içeriği yüksek numunelerin yönlü XRD difraktogramı

Tablo 2. İncelenen numunelerin ana element oksit bileşimleri (%)

Ör. No	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	AK	Toplam
MB-1	49.79	23.87	5.82	1.63	0.80	3.23	0.53	0.89	0.03	0.89	13.30	100.11
MB-2	52.71	23.28	5.17	1.66	0.94	3.22	0.80	0.89	0.03	0.07	11.3	100.21
MB-3	2.63	0.92	1.74	0.60	48.26	<0.04	0.14	0.03	0.09	0.14	45.20	99.84
MB-4	4.90	1.16	1.99	1.70	47.44	0.08	0.04	0.03	0.12	0.11	42.30	99.96
ME-1	48.87	26.17	5.57	1.95	0.69	3.80	0.56	0.98	0.03	0.05	11.50	100.29
ME-2	15.91	2.70	1.88	0.62	40.21	0.48	0.33	0.09	0.02	0.29	37.40	100.05
ME-3	1.93	0.61	0.50	0.41	50.06	0.09	0.28	0.02	0.08	0.26	44.80	99.04
MI-2	0.72	0.12	0.42	0.34	52.78	<0.04	0.11	<0.01	0.04	0.07	45.30	99.95
MO-1	57.18	21.48	4.69	1.98	1.12	3.55	0.29	0.97	0.03	0.03	8.9	100.39
MO-2	11.13	2.25	1.17	0.33	44.47	0.17	0.19	0.11	0.07	0.25	39.80	100.00
MO-3	12.28	1.50	1.32	0.34	45.12	0.08	0.17	0.08	0.08	0.23	38.6	99.85
MO-4	0.51	0.09	0.65	0.42	52.33	<0.04	0.11	<0.01	0.07	0.10	45.60	99.92
MT-1	6.39	1.51	1.62	2.62	44.10	0.09	0.22	0.07	0.09	0.19	42.90	99.90
MT-2	7.53	1.23	1.66	0.90	43.78	0.29	0.30	0.09	0.06	0.11	43.00	100.00
MY-1	17.88	4.95	2.42	2.30	35.76	0.61	0.26	0.14	0.17	0.07	35.30	99.92

Not: Numune açıklamaları Tablo 1 deki gibidir, AK: ateşte kayıp (1000°C da 2 saat), Fe_2O_3: toplam demir.

Bilindiği gibi çimento kireçtaşı+kil veya kireçtaşı+marn kayaçlarının belirli oranlarda karıştırılıp pişirilmesi ve klinker denilen bu malzemeye %3-5 oranında alçı taşı ilavesi ile elde edilmektedir. Kireçtaşı/kil oranının belirlenmesinde Echel formülü kullanılmıştır:

$$\text{Echel formülü (EC)} = \frac{Kireç}{Kil} = \frac{(2.8SiO_2 + 1.1Al_2O_3 + 0.7Fe_2O_3) - (CaO + 1.4MgO)}{(CaO + 1.4MgO) - (2.8SiO_2 + 1.1Al_2O_3 + 0.7Fe_2O_3)}$$

Bu formüle göre seçilen ocaklardan alınan karbonat içeriği yüksek numunelerin kil içeriği yüksek numunelerle karışım oranları belirlenmiştir. Elde edilen karışımların hidrolik, silis, alümina modülleri ve kireç standartları hesaplanmıştır. Söz konusu modül ve standartlar için kabul edilen değerler şu şekildedir (Schafer, 1983, Çayırlı ve Ender, 1975, Öney, 1989):

Kireç Standardı (KS): $$\frac{100CaO}{(2.8SiO_2 + 1.1Al_2O_3 + 0.7Fe_2O_3)} = 88\text{-}98$$

Silis Modülü (SM): $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 2.0\text{-}3.0$

Alumina (erime) Modülü (AM): $Al_2O_3 / Fe_2O_3 = 0.6\text{-}2.4$

Hidrolik Modül (HM): $CaO / SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 1.7\text{-}2.2$

Ham unun $CaCO_3$ tenörü (KT): $CaO / 0.56 = 54\text{-}76$

Çayırlı ve Ender (1975) elde edilen karışımda bileşenlerin içeriklerinin değişim aralıklarını şu şekilde vermiştir: SiO_2 = % 19-24, Al_2O_3 = % 4-9, Fe_2O_3 = %1.6-6, CaO = % 60-68, MgO = % eser- 5.

İncelenen numunelerden yukarıda verilen formüllere göre kireç/kil karışım oranları bulunduktan sonra elde edilen karışımdan değerler hesaplanmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Elde edilen karışımların çeşitli modül değerleri ve kimyasal bileşimleri (%)

Ocak	EC	KS	SM	AM	HM	KT	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Ören	7.8	98	2.7	2.43	2.30	76	22.12	5.82	2.40	68.78	0.89
Eskiköy	8.9	98	2.3	2.50	2.20	74	21.51	6.74	2.70	67.94	1.11
Bozyaka	4.7	96	1.6	1.99	2.02	72	20.02	8.26	4.15	65.53	2.04

SONUÇLAR

1. Ören, Bozyaka ve Eskiköy kömür ocaklarından alınan kil, marn ve karbonatça zengin numunelerden hazırlanan karışımlardan hesaplanan değerlerin ve element oksit bileşimlerinin genellikle standartlar arasında olduğu belirlenmiştir.
2. Bozyaka ocağından hazırlanan karışımda silika modülü standart değerden küçük bulunmuştur. Bu değer hazırlanacak çimentonun kolay sinterleşeceği ve çabuk sertleşeceğini belirtir.
3. Diğer lokasyonlardan alınan numunelerde kil içeriğinin çok düşük olması nedeniyle bir karışım hazırlanamamıştır. Bu ocaklardan üretim sonucu çıkan sedimanlara yöre jeolojisi araştırılarak kimyasal analiz sonuçlarına göre kil karıştırılıp çimento sektöründe değerlendirilmesi araştırılabilir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışma sırasında göstermiş oldukları yardım ve ilgiden dolayı Ege Linyitleri İşletmesi görevlilerine ve Jeoloji Mühendisi Sevgi KORUCUOĞLU'na teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Çayırlı, H. ve Ender, İ., 1975, Muğla ili Milas-Ören Bucağı çimento hammaddesi kalker ve kil ön etüd raporu. MTA Rapor No: 5406, 25s.

Gündoğdu, M.N., 1982, Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik-mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 386 s. (yayınlanmamış).

Platen, B., 1975, Yatağan (Muğla) sahasının linyit etüdü. MTA Rapor No: 5995, 17s.

Öner, N., 1989, Çimento endüstrisinde hammadde seçimi (H.U. Schafer, 1987, World Cement'den çeviri). TÇMB, 26/2633, 14-34.

Schafer, H.U., 1983, Geology, raw material deposits, requirements. Cement Engineers Handbook. Labahn, O. and Kohlhaas, B. (eds.), Wiesbaden, Berlin.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

VOLKANİKLERDE OLUŞAN FAY KİLLERİNİN MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİ VE KÖKENİ, GEREDE (BOLU)

Properties and Origin of Fault Clays Occurring In Volcanics,Gerede (Bolu)

A.G.Türkmenoğlu[1], H. Sarıkaya[2], İ. Yılmazer[2]

[1]Orta Doğu Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara
[2]University of Texas, Austin, [3]Yılmazer Eğitim ve Mühendislik Ltd., Ankara
asumant@metu.edu.tr, hasan@mail.utexas.edu, info@yilmazeregitim.com

ÖZET

Bu çalışmada,Galatya Volkanik Kompleksi içerisinde yer alan Miyosen yaşlı volkanikleri kesen Ardıçlı Fay zonundaki hidrotermal mineral oluşumları incelenmiştir. Gerede yakınında, İstanbul-Ankara Otoyolu yarmasında gözlenen fay zonu yaklaşık, 6m kalınlıkta bir fay kili zonu içermektedir. Kayaç ve kil örnekleri optik mikroskop, XRD ve SEM-EDX analizleri ile incelenmiş ve mineralojik ve dokusal özellikleri belirlenmiştir. Bu fay zonunda Salur piroklastiklerine ait bazaltik-andezitik lav, hidrotermal akışkanların etkisiyle bozuşarak başlıca höylendit-simektit-kalsit mineralizasyonuna neden olmuştur. Pirofillit ve illit-simektit ise eser miktarlarda bulunmaktadır. Hidrotermal kökenli minerallerin Ca iyonunca zengin olmaları akışkanların meteorik kökenli ve bazik karakterde olduklarını işaret etmektedir. Illitleşmenin düşük düzeyde olması fay bölgesindeki düşük sıcaklıktaki akışkanların etkin olduğunu göstermektedir. Dokusal ilişkiler ve mineral kristallerinde gözlenen deformasyon yapıları höylendit-simektit fazının önce geliştiğini, kalsit oluşumunun ise fayın takibeden aktivite süreçine bağlı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler- Bazaltik-andezit, fay kili, Gerede, hidrotermal mineralizasyon, höylendit, simektit

ABSTRACT

In this study hidrothermal mineralization occurring in the Ardıçlı Fault zone which cuts the volcanic rocks belonging to Galatean Volcanic Province is investigated. The fault zone is exposed at a road cut of Ankara-İstanbul Highway near Gerede and is found within the basaltic-andesitic lava belonging to Miocene age Salur pyroclastics. It also includes a 6m thick fault clay zone. Mineralogical and textural properties of rock and clay samples were examined by means of optical microscope, XRD and SEM-EDX analysis. Hydothermal alteration of lava mainly produced heulandite-smectite-calcite mineral association. In addition, trace amounts of illite-smectite and pyrophyllite are also detected. Ca-rich mineral phase indicates the meteoric origin and basic character of the hydrothermal solutions. Lack of high illitization may be due to low temperatures dominated the faut environment. Based on textural relationships and mineral deformations, it can be concluded that heulandite-smectite phase was formed prior to calcite after the reactivation of the fault.

Keywords-Basaltic-andesite, fault clay, Gerede, heulandite, hydrothermal alteration, smectite

GİRİŞ

Fay zonlarında kil oluşumlarına sıkça rastlanmaktadır. Killer faylanma sırasında oluşan kırıkları doldurmakta ve hidrotermal akışkanların karakterine bağlı olarak değişik mineralojik özellikler gösterebilmektedir.

Fay killerinin fayın evrimi ile olan ilişkisi iyi anlaşılmamıştır. Ancak kil minerallerinin isotop analizleri, fayın yaşı; fay kilinin mineralojik-kimyasal özellikleri ise kil minerallerinin oluşmasında rolü olan hidrotermal akışkanların kökeni ve fizikokimyasal karakterleri hakkında önemli ipuçları sağlamaktadır (Choo ve Chang, 2000). Potasyumca zengin illitik killeri içeren fay zonları radyometrik yaş tayinleri için uygun olup, fay kilindeki illitleşme derecesi ile fayın oluşum yaşı arasındaki ilişkinin belirlenmesi bazı araştırmalara konu olmaktadır (Vrolijk ve van der Pluijm, 1999). Hidrotermal kökenli kil mineralleri, kayaçların değişik sıcaklıktaki suların etkisiyle bozuşması sonuçunda oluşmakta ve kayaç türü, suyun miktarı ve ısısı gibi faktörlere bağlı olarak gelişen bozuşma zonlarını karakterize etmektedirler. Montmorillonit, karışık tabakalı illit-simektit ve illit, bozuşma etkisinde kalan asidik kayaçlarda bol olarak bulunmaktadır. Bu tür kayaçlarda sodyumca zengin plajioklas ve volkanik cam dioktahedrik kil minerallerine dönüşmektedir. Demir ve mağnezyumca zengin minerallerin ise saponit, karışık tabakalı klorit-simektit veya klorite bozuştuğu gözlenmektedir. Bu bulgular su sıcaklığının 100°C altında olan hidrotermal ortamlarda, su-kayaç arası iyon değişimlerinin etkinliğini ve kil minerallerinin oluşumundaki önemli rolünü göstermektedir (Inoue,1995).

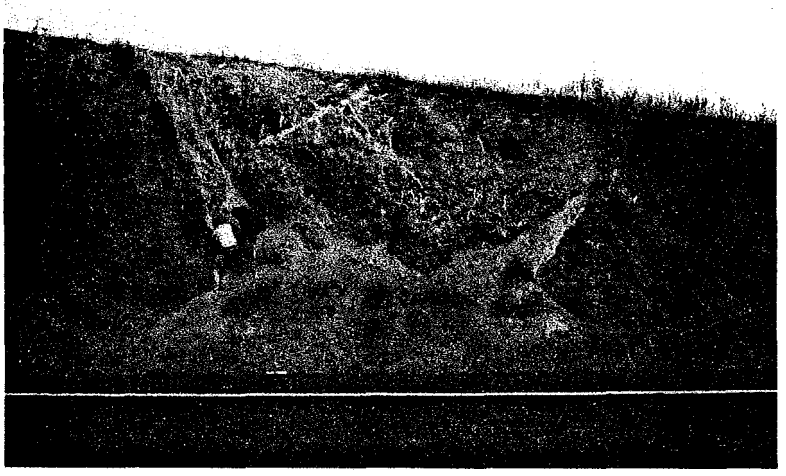
Kuzey Anadolu Fay Zonu ,Gerede ve çevresinde, neotektonik dönemde aktif olan genç ve diri fay sistemleri içermektedir. Bu faylar, Kuzey Anadolu Fayının güneyinde, Galatya Volkanik kompleksine ait volkanik ve piroklastik kayaçları kesmekte ve fay zonlarında kil oluşumları gözlenmektedir. Bu çalışmada Gerede'nin güneyinde yer alan bir fay zonunda oluşan hidrotermal kökenli mineral türleri belirlenmiş ve mineralizasyonu kontrol eden etkenlerin anlaşılması amaçlanmıştır.

ÇALIŞMA ALANI VE JEOLOJİSİ

Çalışmanın konusu olan fay zonu Bolu G28 d2 paftasında yer almaktadır. Gerede kazasının yaklaşık 20 km güneyinde, Ankara-İstanbul Otoyolunun Mehmetbeyli ve Havullu köyleri arasında kalan bölümde, Ardıçlı Sırtını kestiği yol yarmasında volkanikler içindeki bu fay zonu (Ardıçlı fayı) açığa çıkmıştır. KD-GB uzanımlı normal fayın etkilediği volkanik kayacın tali faylarlarla kırıldığı, küresel şekiller oluşturarak bozuştuğu ve fay kilinin yaklaşık 6 m. kalınlığa eriştiği arazide gözlenmektedir (Şekil 1). Çalışma alanının kuzeyinde Ulusu deresinin bir kolu olan Markuşa deresi bulunmaktadır. Güneyinde ise sol yönlü doğrultu atılımlı Aktaş-Salur diri fayı tanımlanmıştır (Özgür vd., 1999).

Çalışma alanının jeolojisi, tektoniği ve jeotermal potansiyeli bazı araştırmalara konu olmuştur. Çalışma alanında gözlenen en yaşlı birim temeli oluşturan Jura-Alt Kretase yaşlı dolomitik kireçtaşlarıdır. Havullu köyü yakınında bu birim faylıdır ve milonitik zonlar içerir. Temel üzerine Üst Kretase yaşlı konglomera, marn, kiltaşı ve kireçtaşı katmanlarını içeren fliş serisi gelmektedir. Bölge Eosen'de denizaltı volkanizmasının etkin olduğu bir havza karakterini kazanmış, Tersiyer'de ise volkanizma ve konglomera, kumtaşı, kiltaşı içerikli

karasal Neojen hakim olmuştur (Ürgün, 1972). Miyosen yaşlı volkanikler kalkalkalen karakterdedir. Bu çalışmada incelenen Ardıçlı fayı, Alt-Orta Miyosen yaşlı Salur Piroklastikleri (Özgür vd., 1999) içerisinde yer almaktadır. Bu birim aglomera, tüf ve bloklu lavlardan oluşmaktadır. Lav blokları andezit ve bazalt bileşimindedir.



Şekil 1. Mehmetbeyli-Havullu köyleri arasındaki fay zonunda oluşan fay kili

Çalışma alanında neotektonik dönemde K-G sıkışma sonucu doğrultu atımlı ana faylar (Aktaş-Salur fayı), ve D-B gerilmeye bağlı olarak ise eğim atımlı normal faylar meydana gelmiştir. Pliyosenden günümüze kadar olan daha sonraki evrede, D-B yönlü sıkışma , K-G yönlü gerilme nedeniyle mevcut faylar gençleşmiş, ve genç ve diri normal faylanmalar gelişmiştir. Çalışma alanına yakın bazı fay zonlarında ve dokanaklarda sıcaklıkları 20-34°C arasında değişen su kaynakları bulunmaktadır. Salur-Aktaş fay zonundan çıkış gösteren suların bazik karakterde (pH=7.03-7.27) ve Ca-Mg-HCO_3 iyonlarınca zengin meteorik kökenli oldukları belirlenmiştir (Ürgün,1972; Özgün vd., 1999).

ÇALIŞMA YÖNTEMİ

Ardıçlı fayı tarafından etkilenen volkanik kayacın farklı derecelerde bozuşmaya uğrayan kısımlarından, fay kilinden ve taze kayaçtan örnekler alınmıştır. Bu örneklerin ince-kesitleri optik mikroskopla incelenerek petrografik analizi yapılmış ve bozuşma türleri ve mekanizması araştırılmıştır. XRD analizleri tüm kayaçtan ve kil fraksiyonlarından hazırlanan preparatlarla yapılmıştır. Toz haline getirilen kayaç örnekleri 170 meşlik elekle elendikten sonra, kil dışı minerallerinin belirlenmesi amacıyla yönlenmemiş preparatlar hazırlanmış ve XRD eğrileri elde edilmiştir. Toz örneklerin kil fraksiyonları (< 2μm tane boyu) sedimantasyonla ayrıldıktan sonra santrifüj ile çökeltilmiş ve yönlenmiş preparatlar hazırlanmıştır. Kil mineral türleri bu preparatların havada kurutulmuş, etilen glikölle soğrulmuş, 300°C ve 550°C da fırınlanmış olarak hazırlanmaları sonrası elde edilen XRD diyagramlarının incelenmesi sonucunda belirlenmiştir. XRD çekimleri M.T.A Genel

Direktörlüğü M.A.T. Dairesi XRD Laboratuvarında RİGAKU Model X-ışınları difraktometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin mikromorfolojik ve mikrokimyasal özellikleri, O.D.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü SEM Laboratuvarında Noran Ins.Inc. Series II X-ray microanalyzer sistemli (EDX) JSM 6400 model taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. EDX analizleri standartsız olarak gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR

Petrografi

Bazaltik andezit olarak tanımlanan taze volkanik kayaç porfiritik dokuludur. Biyotit, klinopiroksen, plajioklas ve hornblend fenokristalleri oluşturur. Bu mineraller aynı zamanda mikrokristaller halinde kayacın çimento malzemesi içinde de yer almaktadırlar.

Fay zonundan alınan örneklerin ince kesit incelemeleri, bazaltik andezitin faya doğru giderek artan şiddette bozuşmakta ve breşleşmekte olduğunu göstermektedir. Kayacın bozuşması sonucunda gelişen ikincil mineraller zeolit (höylendit), kalsit ve kil mineralleridir (Şekil 2a-b). Zeolitleşme mikroçatlaklar boyunca gözlenmekte, ama zeolit aynı zamanda kayacın çimentosu ile de yer değiştirmektedir (Şekil 2c). İnce kesitlerde, mikroskopik ölçekte, iki tektonik deformasyon evresini ve bunlarla ilişkili hidrotermal akışkanların etkisiyle oluşan mineral parajenezlerini işaret bazı ipuçları elde edilmiştir. Birinci evrede zeolitleşme ve killeşme baskındır. İkinci evrede ise kalsitleşme önem kazanmıştır. İnce kesitlerde kayaçtaki zeolit-kil minerali oluşumlarını kesen mikroçatlakları dolduran kalsit mineralizasyonu gözlenmekte (Şekil 2d-f) ve bu durum mineralizasyonun ikinci evresini işaret etmektedir.

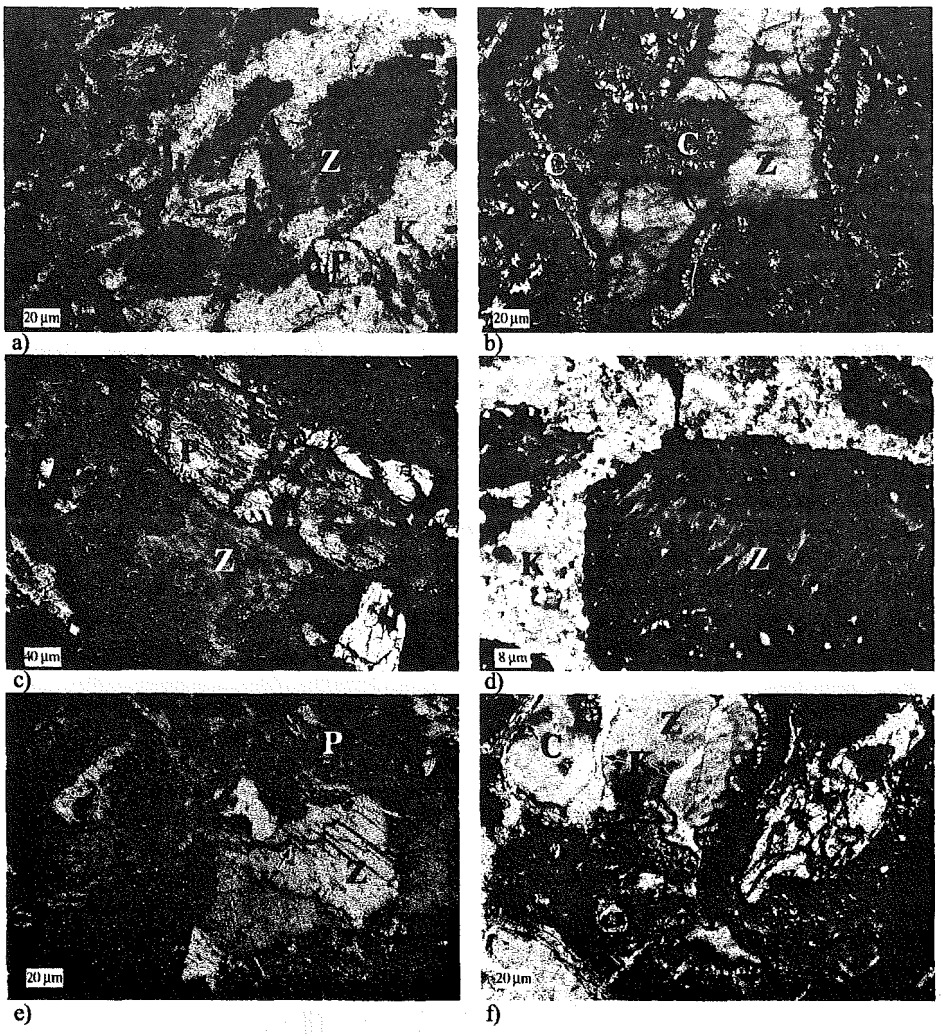
Mineraloji

XRD analizleri ile tanımlanan mineraller simektit, karışık tabakalı illit-simektit, höylendit, kalsit, pirofillit, feldispat, piroksen, hematit ve kristobalittir. Bunlardan simektit, höylendit, feldispat ve kalsit tüm kayaç XRD eğrilerinde başat mineraller olarak gözlenmektedir (Şekil 3). Kil fraksiyonunun hemen tamamını simektit oluşturmakta, ancak bazı örneklerde illit eser oranda bulunmaktadır.

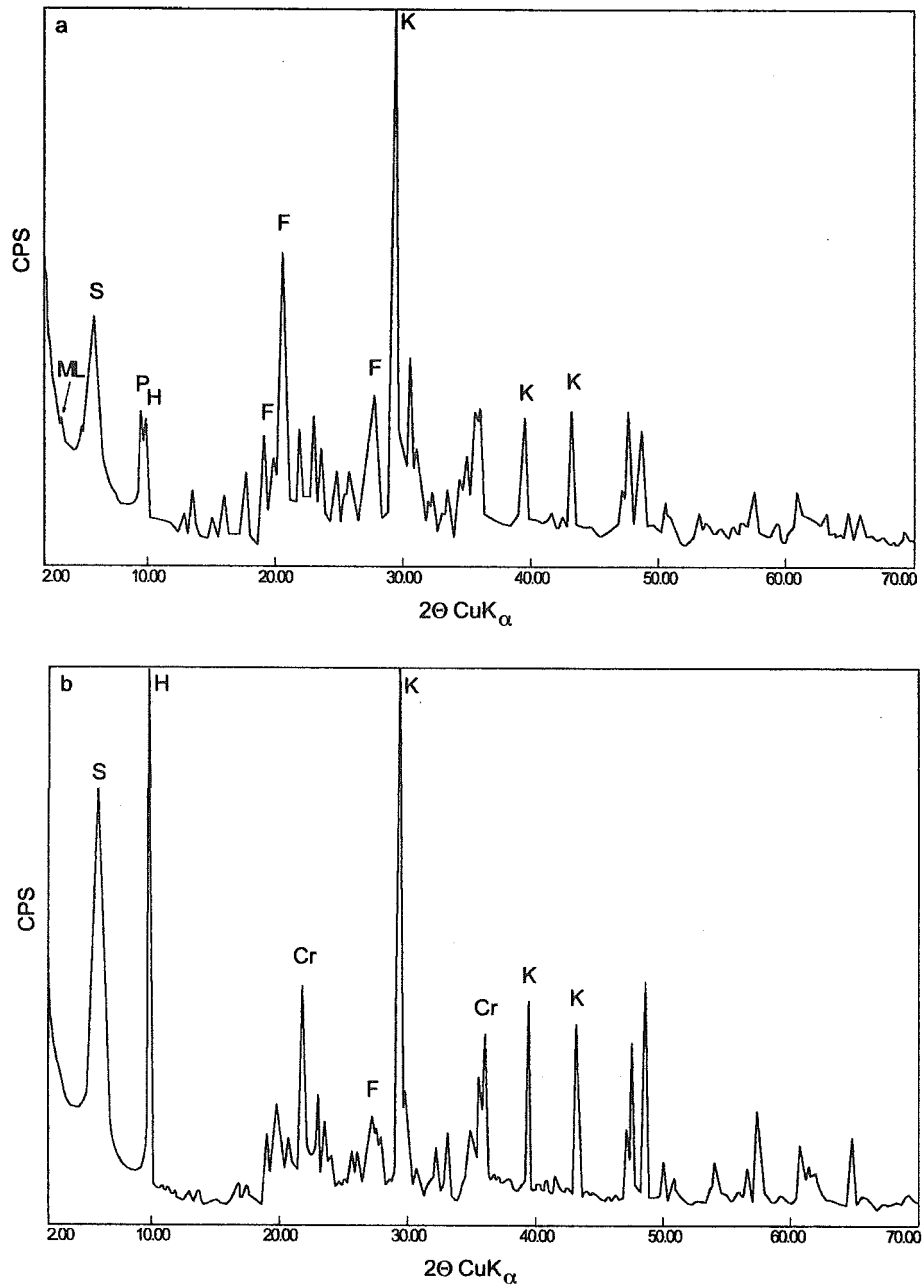
Bu çalışmada SEM-EDX analizleri örneklerin mikromorfolojik özelliklerinin anlaşılmasında ve mikrokimyasal analizlerle mineral fazlarının tanımlanmasında önem kazanmıştır. Kayaçtaki birincil minerallerden klinopiroksenin (Şekil 4a-b) CaO ve Fe_2O_3 içerikleri sırasıyla % 25.59 ve % 28.07 olup bir mikroçatlak boyunca bozuşmaktadır. Bu mikroçatlakta Fe-simektit (nontronit) belirlenmiştir (Şekil 4c-d). Örneklerde bol miktarda gözlenen zeolit, standartsız EDX analizine göre, %27.57 Al_2O_3, %54.64 SiO_2, %0.40 K_2O, %14.10 CaO, % 1.04 Fe_2O_3 ve % 2.26 Na_2O içermek olup, Ca-zeolittir (höylendit). Monoklinik höylandit kristalleri b(010) dilinim yüzeyleri ile farkedilirler (Şekil 4e-f). Bu kristali çevreleyen kil minerali ise karışık tabakalı illit-simektittir (Şekil 4g-h).

Her örnekte rastlanmamakla birlikte fay kilinde pirofillitin varlığı XRD ve SEM-EDX analizleri ile belirlenmiştir. Pirofillit, silikat mineralinin bozuşması sonucunda, mineralin yüzeyinde küreler halinde gelişmiştir (Şekil 5a-b). Bölgedeki faylanma sonucunda kayaçta oluşan mikroçatlaklar höylendit kristallerini kesmekte ve çatlaklar kil mineralleri tarafından doldurulmaktadır (Şekil 5c-d). Höylendit kristallerinin dilinimler boyunca fay hareketi sırasıda oluşan tektonik kuvvetlerin etkisiyle rotasyonla dağıldığı ve deformasyona uğradığı

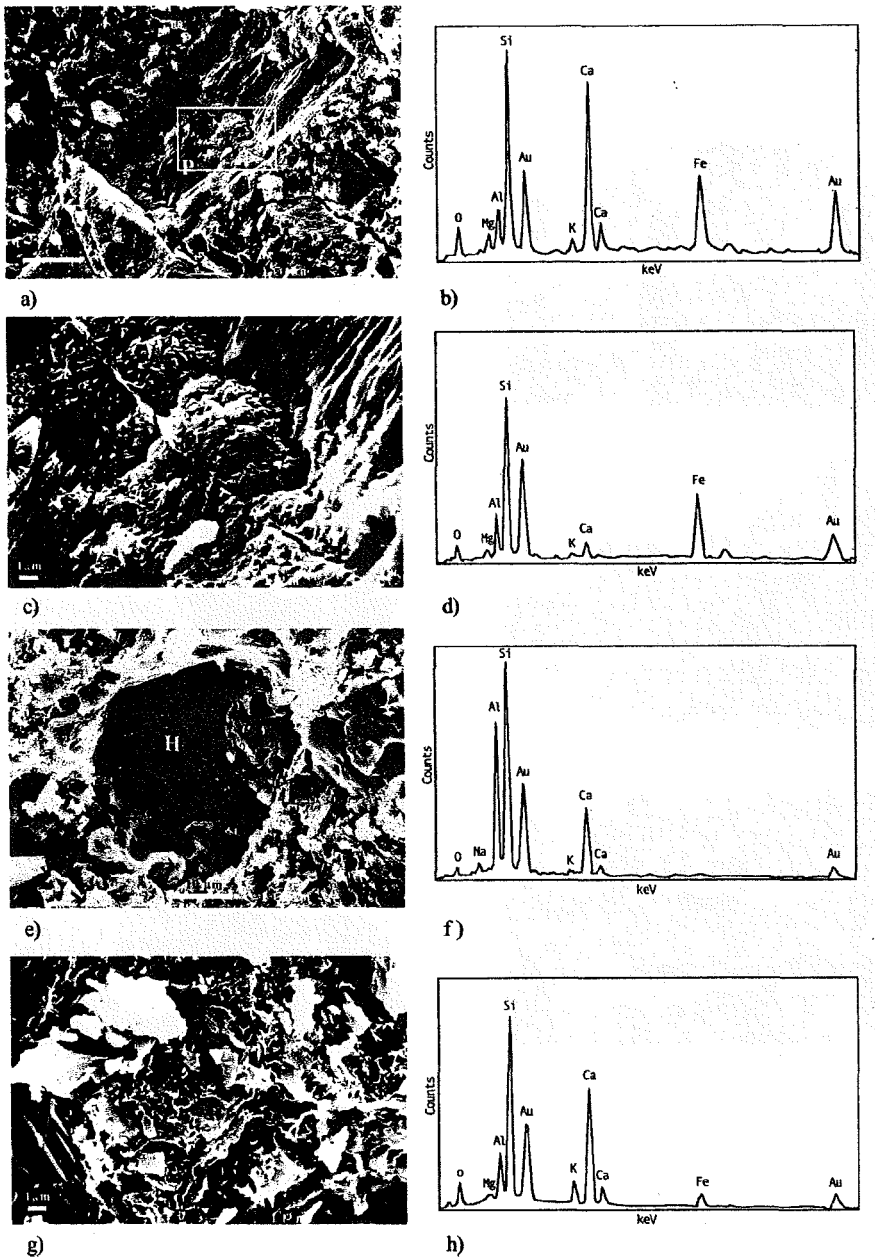
gözlenmiştir (Şekil 5e). Kalsit kristallerinin de bol çatlaklı olduğu ve kimyasal etkenlerle özşekillerinin bozularak yüzeylerinde ergime boşluklarının geliştiği belirlenmiştir.



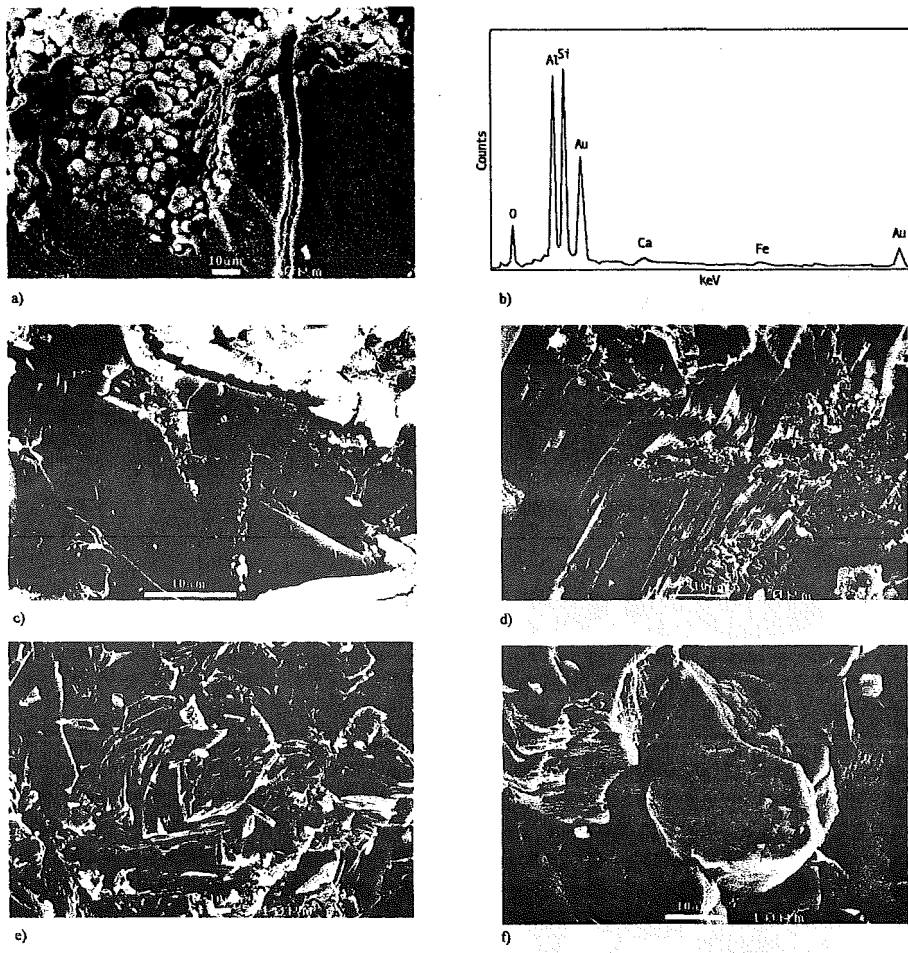
Şekil 2. Bozuşma gösteren bazaltik andezitin ince kesit fotoğrafları.a) Zeolit-kalsit birlikteliği ve bozuşmadan geriye kalan piroksen kristali, b) Zeolit-kil minerali birlikteliği, c) Piroksen kristali ve çimentoda gözlenen zeolitleşme, d) kalsit çimentolu fay breşi, kayaç parçası zeolit dolgulu mikroçatlak içermektedir, e) Zeolit kristallerini kesen ve kalsit dolgulu mikroçatlak, birincil piroksen kristali, f) zeolit-kil mineral fazını kesen mikroçatlaklar içinde kalsit damarı, (Z: zeolit, K: kalsit, P: piroksen, C: kil minerali, çift nikol).



Şekil 3. Tüm kayaç XRD eğrileri. a) Örnek no: 23, b) örnek no 19 (S:simektit, ML: karışık tabakalı illit-simektit, H: höylendit, P: pirofillit, F: feldispat, K: kalsit, Cr: kristobalit.



Şekil 4. SEM mikrofotoları ve EDX analizleri. a) mikroçatlaklı piroksen (P) kristali ve,b) EDX analizi, c) mikroçatlakta oluşan simektit ve d) EDX analizi, e) höylendit (H) kristali ve, f) EDX analizi, g) zeolitin çevresindeki karışık tabakalı illit-simektit ve, h) EDX analizi.



Şekil 5. SEM mikrofotoları ve EDX analizleri. a) küresel dokulu pirofillit oluşumu, ve b) EDX analizi, c) höylendit kristalindeki mikroçatlaklar ve boşluklarda yer alan kil minerali, d) höylendit kristali b(010) dilinim yüzeyini kesen mikroçatlak ve kil mineral dolgusu, e) höylendit kristalinde deformasyon dokusu, f) mikroçatlaklı ve c(0001) yüzeyi ergime gösteren hexagonal kalsit kristali.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Fay zonlarında gözlenen hidrotermal mineraller, kayaçlardaki çatlakları boyunca hareket eden hidrotermal akışkanların kayaçla etkileşimi sonucunda oluşmaktadır. Bu mineraller mikroçatlaklar içinde çökelmekte, fay breşi içinde bağlayıcı (çimento) malzeme olmakta ve birincil minerallerle yer değiştirmektedir. Kayaç petrografisi, akışkanların sıcaklığı ve kimyasal özellikleri hidrotermal kökenli minerallerin türünü belirleyen en önemli faktörler arasındadır. Faylar depremlerle tekrar aktif hale gelebilirler.Yeni akışkanlar kayaçla etkileşim sonucunda, daha önce oluşan minerallerin bozuşmasını sağlayarak yeni mineralizasyonlara ve ana kayacın daha fazla bozuşmasına yol açabilir. Faylanma sırasında etkin olan tektonik kuvvetler, kayaçı deforme ederken, mineralleri de parçalamakta, dilinimler ve kristal kenarları boyunca kayma yapıları meydana getirmektedir. Bu dokusal değişimler mineral oluşumları ile birlikte değerlendirildiğinde, fayların aktivite evreleri hakkında bilgilere ulaşmak mümkün olabilmektedir.

Ardıçlı fay zonunda hidrotermal süreçlerle oluşan başlıca mineraller höylendit, simektit ve kalsittir. İllit-simektit ve profillit ise bazı örneklerde belirlenmiştir. Höylendit bazaltik andezitteki mikroçatlaklar içinde ve kayaç çimentosunda yaygın olarak bulunmaktadır. Çatlaklar içinde gözlenmesi hidrotermal kökenini işaret etmektedir. Höylendit kristalleri özşekilli ve taze halde bulunurlar. EDX mikroanalizleri ile Ca içeriklerinin yüksek, K içeriklerinin ise çok az olduğu (Ca-zeolit) belirlenmiştir. Bozuşmuş kayaçta kalsit mineralinin de bol olarak bulunması, hidrotermal suların ortama Ca sağladığını göstermektedir. Nitekim bölgede yürütülen jeotermal araştırmalarla hidrotermal suların bazik karakterde olduğu ve pH değerlerinin 7 civarında değiştiği sonucuna varılmıştır.

Simektit fay zonundaki killeşmenin ana ürünüdür. EDX analizleri ile simektitin, Ca içeriğinin diğer elementlere (Mg, Na, K) göre fazla olduğu (Ca-montmorillonit) belirlenmiştir. Ancak piroksen kristallerini kesen mikroçatlaklar boyunca Fe-simektit (nontronit) tanımlanmıştır. Nontronitin lokal olarak piroksen kristalleri ile birlikte bulunması, Fe'in piroksenin bozuşması sonuçunda sağlandığını göstermektedir. Örneklerde karışık tabakalı illit-simektit mineraline eser miktarlarda rastlanılmıştır. Bu durum kayaç bozuşmasında rol alan illitleşmenin başlangıç safhasında olduğunu işaret etmektedir. Kitsopoulos (1997) hidrotermal ortamlarda, simektitin illitleşmesi ile sıcaklık artışının ilişkisine dikkati çekmiştir. Araştırmacıya göre 140-170^{0}C ler illitleşme reaksiyonu için uygundur. Ardıçlı fay zonunda illit-simektit mineralinin eser miktarda olması, diğer bir deyişle illitin bol olarak bulunmaması, bölgedeki hidrotermal suların, gerek kimyasal bileşimleri gerekse sıcaklıkları yönünden ileri derecede illit oluşumuna uygun olmadıklarını göstermektedir.

Ince kesitlerde kalsit mikrodamarlarının, höylendit ve kil mineral zonlarını kestiği gözlenmektedir. Bu nedenle höylenditin otijenik olarak, kalsitten önce oluştuğu sonuçuna varılmıştır. Höylendit kristallerinin dilinim yüzeylerinin deforme olmaları Ardıçlı fay zonunda hareketin en az iki safhada devam ettiğini, ve meteorik kökenli hidrotermal sıvıların bu safhalarda kayaçla reaksiyona girerek mineral parajenezlerini oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Genel olarak höylendit+simektit önceki, kalsit ise daha sonraki evrede önem kazanan otojenezin ürünleridir.

KATKI BELİRTME

Bu araştırma O.D.T.Ü. AFP-2000-03-09-01 no.lu proje ile gerçekleştirilmiştir. Yazarlar XRD ve SEM-EDX analizlerindeki katkılarından dolayı sırasıyla, Serap İçöz (M.T.A.) ve Cengiz Tan'a (O.D.T.Ü) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Choo, C.O. and Chang, T.W., 2000, Characteristics of clay minerals in gouges of the Dongrae fault, southeastern Korea, and implications for fault activity, Clays and Clay Minerals, 48 (2), 204-212.

Inoue,A.,1995, Formation of clay minerals in hydrothermal environments, *in:* B.Velde (Ed.),Origin and Mineralogy of Clays, Berlin, Springer-Verlag, 268-329.

Kitsopoulos,K.P.,1997, The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Island, Greece, Clays and Clay Minerals, 45, (5), 632-648.

Özgür,R., Yurtseven, D., Uğur,H., Yıldırım, T., Yıldırım, N., Güner, N. ve Aydoğdu, Ö., 1999, Aktaş-Salur-Dereköy (Gerede,Bolu) ve Peçenek (Çamlıdere, Ankara) alanlarının jeolojisi ve jeotermal enerji olanakları, M.T.A. Rapor No. 10337.

Ürgün, S., 1972, Bolu-Gerede kazasının Yeniçağa-Dörtdivan buçakları arasında kalan sahanın jeolojisi ve jeotermik enerji yönünden incelenmesi, M.T.A.Raporu. No.5456.

Vrolijk,P. and van der Pluijm,B., 1999, Clay gaouge, Journal of Structural Geology, 21, 1039-1048.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BAŞÖREN (KÜTAHYA) BENTONİT YATAKLARININ MİNERALOJİSİ VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Mineralogical and Technological Properties of Başören (Kütahya) Bentonite Deposits

A. Yıldız[1], M. Kuşcu[2]

[1]A.K.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü, 03200, AFYON.
e - mail :ayildiz@aku.edu.tr
[2]S.D.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü. ISPARTA.
e – mail: mkuscu@mmf.sdu.edu.tr

ÖZET

Başören (Kütahya) bentonit yatakları, Kütahya – Eskişehir yolunun 23. Km 'sindeki Ilıca mevkiinin 11 km güney doğusunda bulunurlar ve Başören köyü ve dolayında yaklaşık 200 km^2 'lik bir alanda yayılım sunarlar.

Başören bentonit yatakları, Neojen yaşlı, riyolitik, riyodasitik ve dasitik bileşimli silisifiye tüf ve volkanik cam ile birlikte bulunurlar ve onların ayrışması ile oluşmuşlardır. Beyaz, yeşil ve pembemsi renge sahip olan bentonit yataklarının kalınlığı 20 – 30 cm ile 20 – 30 m arasında değişim sunmaktadır. Bazı bölgelerde yeşil bentonit içerisinde beyaz bentonit mercekleri şeklinde, bazı bölgelerde ise perlit ile beraber yataklanmalar şeklinde bulunurlar.

Akyokuş, Çayırlık ve Demirli bölgelerinden derlenen bentonit örnekleri üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar, kimyasal analiz, mineralojik inceleme ve teknolojik testler olmak üzere başlıca üç bölümde yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalar sonucunda Başören bentonitlerinin Ca - bentonit olduğu, başlıca montmorillonitten meydana geldiği, montmorillonitin dışında illitin bentonitler içerisinde bulunan diğer bir kil minerali olduğu, opal – CT, kristobalit, kuvars ve feldspatın bentonitteki kil dışı mineralleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Kimyasal, mineralojik ve teknolojik testlerin birlikte yorumlanmasıyla Başören Bentonitlerinin yağların ağartılmasında, şarapların durultulmasında, kedi altlığı olarak, deterjan ve seramik sanayinde kullanılabilecek özellikleri taşıdığı belirlenmiştir. Kağıt ve sondaj sektöründe kullanılabilmesi için ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, kullanılabilirlik, Kütahya, montmorillonit, teknolojik testler.

ABSTRACT

Başören bentonite deposits are located at 11 km the southeast of the Ilıca district, on 25 th km of Kütahya – Eskisehir highway. The study area covers approximately 200 square kilometers in Basoren town and its surrounding.

Basoren bentonite deposits are found in Neogene aged silicified tuffs and volcanic glasses with rhyolitic, rhyodacitic and dacitic composition and formed by alteration of these rocks.

The bentonite deposits are seen white, gray and pink colors. Thickness of deposits varies from 20 – 30 cm to 20 – 30 m. White bentonites occur as lenticular shape in green bentonite deposits while others are seen together with perlite in some districts.

Experimental investigations, chemical - mineralogical analysis, and technological tests, are carried out on samples collected from Akyokus, Cayırlık and Demirli districts.

Experimental investigations have shown that Başören bentonites are Ca – bentonite in composition. The bentonites are composed mainly of montmorillonite, but they also contain some illite. Nonclay minerals in bentonites are opal – CT, crystobalite, quartz and feldspar. Data available at present from chemical, mineralogical analyses and technological tests show that these Başören bentonites can be used in bleaching of oils, clarifying and purifying of wines, as cat litter, detergent and ceramic industry. The usage of bentonites in paper and drilling sectors are being still investigated.

Key Words: Bentonite, montmorillonite, Kütahya, technological tests, usable.

GİRİŞ

Çalışma, Kütahya 'nın Başören köyü ve çevresinde yaklaşık 200 km^2 'lik alanda yayılım sunan bentonit yataklarının kimyasal, mineralojik ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi ve buradan en uygun kullanım alanının tespiti için yapılacak pilot çapta çalışmalara temel oluşturacak bilgilerin toplanması amacıyla yapılmıştır.

Bu amaçla yapılan çalışmalar kimyasal analiz, mineralojik inceleme ve teknolojik testler olmak üzere 3 bölümde yürütülmüştür. Çalışmalardan elde edilen sonuçların birlikte yorumlanmasıyla Başören Bentonitlerinin kullanım alanları hakkında ön bilgiler elde edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit örnekleri Başören Köyü 'nün yakınında bulunan Çayırlık bentonit ocağı, Demirli bentonit ocağı ve Akyokuş mevkiindeki bentonit oluşumundan alınmıştır. Çayırlık bentonit ocağı halen faal olup yılda ortalama 2000 ton bentonit çıkarılmaktadır.

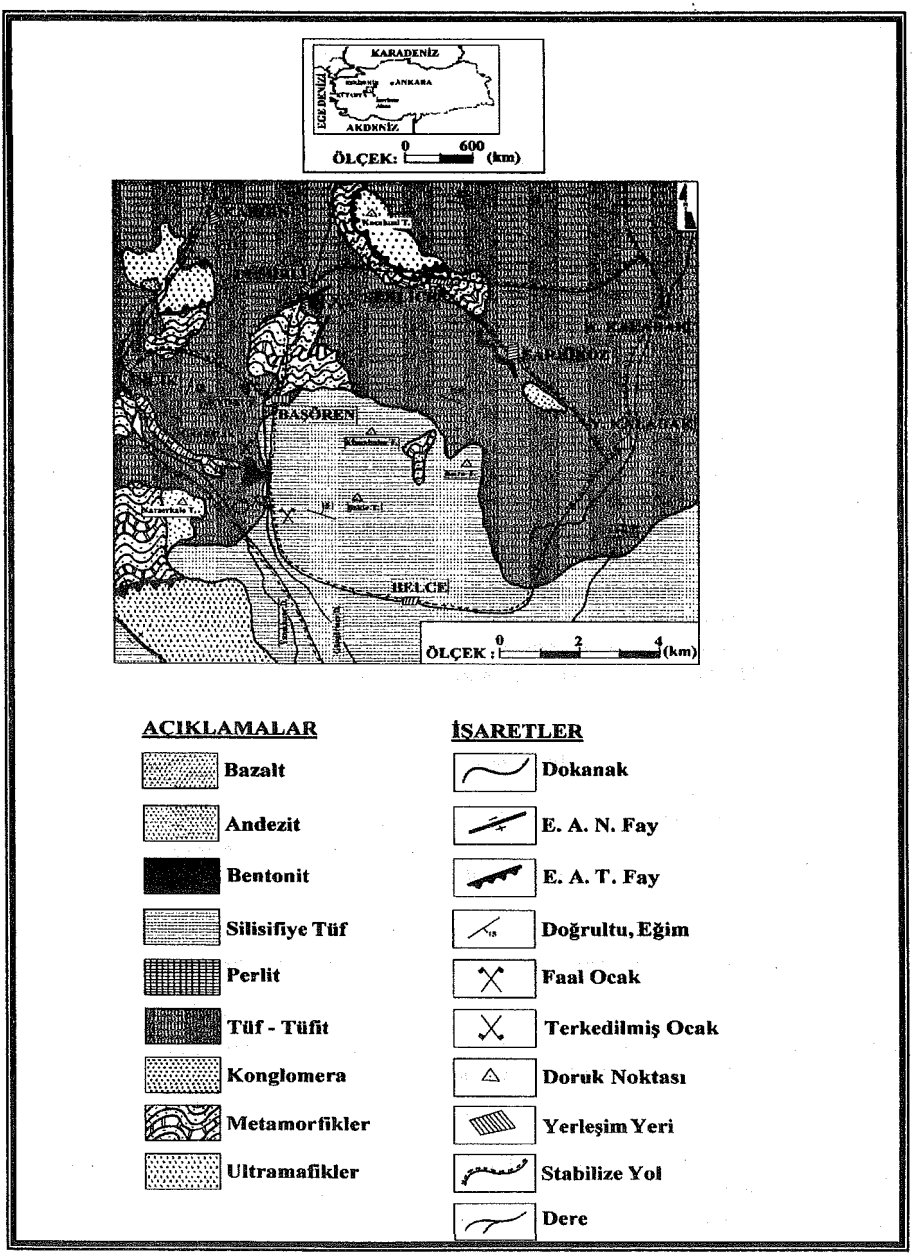
Çalışma, sanayiye hammadde sağlayacak yeni yatakların bulunması, ülke ekonomisine kazandırılması ve mevcut yatakların en verimli şekilde değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

BAŞÖREN BENTONİTLERİNİN JEOLOJİK KONUMU

Başören Bentonit Yatakları, Kütahya – Eskişehir yolunun 23. Km 'sindeki Ilıca Mevkiinin 11 km güney doğusunda, Başören Köyü ve dolayında yaklaşık 200 km^2 'lik alan da yayılım sunarlar (Şekil 1).

Başören Bentonit Yatakları, Neojen yaşlı, riyolitik, riyodasitik ve dasitik bileşimli silisifiye tüf ve volkanik camla birlikte bulunur ve onların ayrışması ile oluşmuşlardır. Beyaz, yeşil ve pembemsi renge sahip olan bentonit yataklarının kalınlığı 20 – 30 cm ile 20 – 30 m arasında

değişim sunmaktadır. Bazı bölgelerde yeşil bentonit içerisinde beyaz bentonit mercekleri şeklinde, bazı bölgelerde ise perlit ile iç içe yataklanmalar şeklinde bulunurlar.



Şekil 1. İnceleme alanının genelleştirilmiş jeoloji haritası.

MATERYAL VE METOD

İnceleme alanının değişik noktalarından alınan 12 adet bentonit örneği üzerinde kimyasal analiz, X – ışınları difraktoğramı (XRD) ve diferansiyal termal analiz (DTA) incelemeleri yapılmıştır. Ayrıca bentonitlerin teknolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla örneklere çeşitli testler yapılmıştır.

Kimyasal analiz
Örneklerin kimyasal analizi silikatlara uygulanan standart bir yöntemle yapılmıştır (TSE 3080). Kimyasal analizi yapılacak örnekler –106 μm tane boyutuna getirilmiştir. Öğütülen bentonitler 105 °C 'lik sıcaklıktaki etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiş ve kütle azalması *"Nem"* olarak değerlendirilmiştir.

Nemi uzaklaştırılan bentonitler 1000 °C 'de belli bir süre ısıtıldıktan sonra belirlenen kütle azalması ateş zaiyatı olarak alınmıştır. Geriye kalan örneklerin major oksit analizleri yaş analiz ve spektrofotometri yöntemleri uygulanarak yapılmıştır.

X–ışınları difraktometresi. X – ışınları analizleri ***"Rigalcu Geiger Flex"*** X-ışını difraktometre cihazı (Ni filtreli, CuKα radyasyonlu) kullanılarak yapılmıştır. – 250 μm tane boyutuna getirilen bentonit örneklerinin bir bölümünde tüm kayaç XRD incelemeleri, bir bölümünde ise kil boyutu analizleri yapılmıştır.

Kil boyutu analizleri yapılan bentonit örnekleri suda dağıtıldıktan sonra 2 μm 'nin altındaki taneler çökelme hızına göre ayrılmış, santrifüjle elde edilmiş ve böylece kil fraksiyonundan yönlendirilmiş örnekler hazırlanmıştır (Brindley vd., 1980; Brown, 1972; Saka, 1997). Kil fraksiyonundan yönlendirilmiş örnekler üzerinde; **a)** Normal, **b)** Etilen glikollü, **c)** 300 °C 'de fırınlanmış ve **d)** 550 °C 'de fırınlanmış olarak yapılmıştır (Brown, 1972; Brindley vd., 1980; Saka, 1997).

Bentonit örneklerinde montmorillonit mineralini beidelliten ayırt etmek için Greene–Kelly Testi (Greene – Kelly, 1952; 1953; Çoban vd.,1999) uygulanmıştır. Testin yapılabilmesi için 1 M LiCl ve % 80 etanole ihtiyaç vardır. Li ile doygun hale getirilmiş örnek 250–300 °C sıcaklık aralığında bir gece bekletilir ve gliserin banyosunda 90 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca bekletilir. Bu işlemlerden sonra örneğin hemen XRD 'nin çekilmesi gerekmektedir.

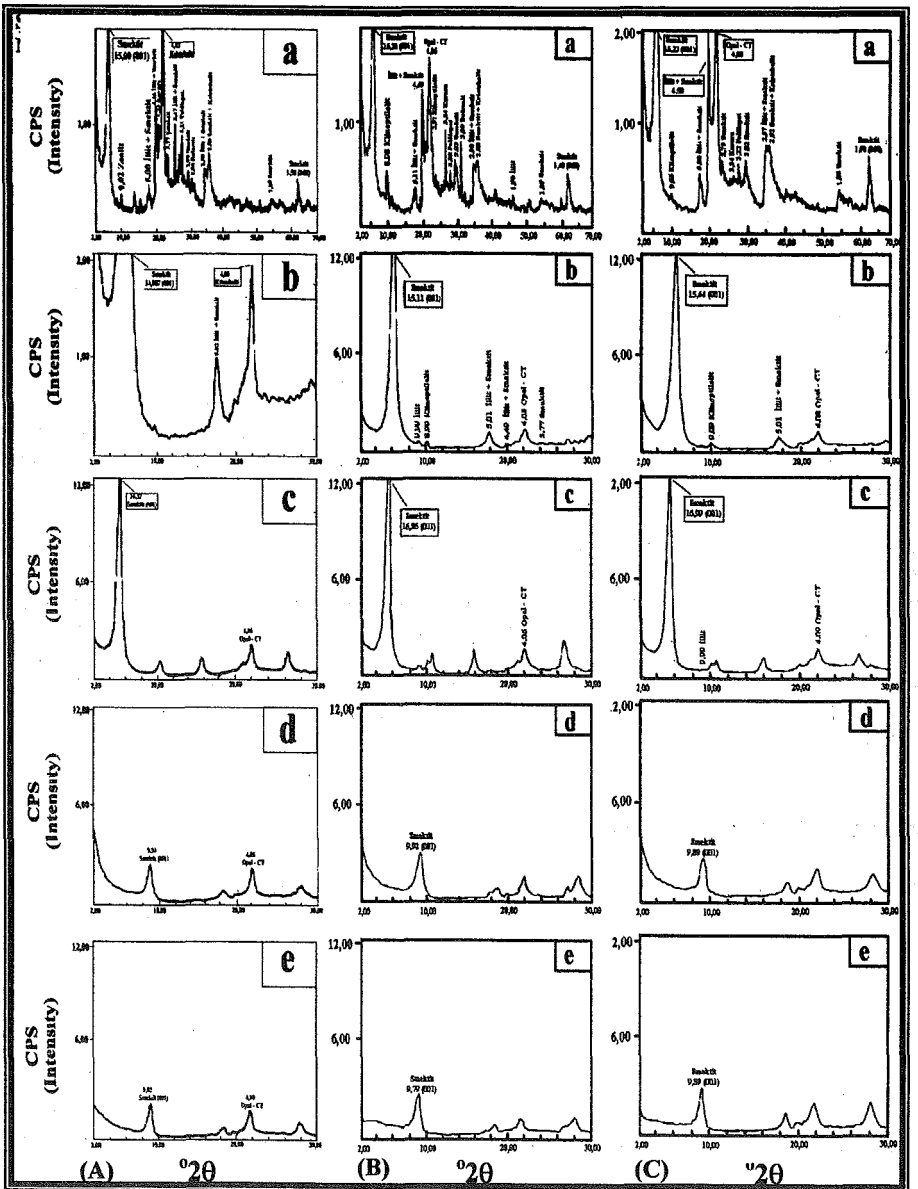
Bu işlem sonucunda örnek 9,6 A° 'da d(001) piki veriyorsa, bu pik montmorillonit mineralini, 17.7 A° 'da d (001) piki veriyorsa beidellit mineralini işaret etmektedir.

Diferansiyal termal analiz. NETSCH (Simultaneous DTA Instrument Model 429) aleti kullanılarak 20 °C dk^{-1} ısıtma hızı ve 4 mm dk^{-1} kağıt hızı ile bentonit örneklerinin DTA izleri belirlenmiştir. DTA sırasında inert madde olarak α Al_2O_3 kullanılmıştır. DTA piklerinin daha keskin olabilmesi için bentonit örnekleri – 250 μm tane boyutuna getirilmiştir.

Teknolojik testler.- 106 μm tane boyutuna getirilmiş bentonit örneklerine katyon değişim kapasitesi (KDK), ağartma, şişme, su emme, kedi altlığı, yağ emme, pH, pişme rengi, viskozite ve küçülme deneyleri yapılmıştır.

BAŞÖREN BENTONİTLERİNİN MİNERALOJİSİ

Bentonitlerde yapılan tüm kayaç XRD incelemelerinde d(060) yüzeyi yansımasının 1.50 A° 'da çıkması nedeniyle bentonitlerin dioktahedral smektitlerden oluştuğu belirlenmiştir (Brindley vd., 1980; Brown, 1972; rim, 1968), (Şekil 2).



Şekil 2. Değişik bentonit örneklerine ait XRD eğrileri; A) Çay Byz, B) Dm. Yşl. 1, C) Aykş Byz: a) Normal, b) Yönlendirilmiş, c) etilen glikol, d) 300°C, e) 550°C de fırınlanmış

Smektitlerin dışında illitler bentonitler içerisinde bulunan diğer kil mineralleridir. Opal–CT, kristobalit, kuvars ve feldspat bentonitteki kil dışı minerallerdir. Simektitlerin d (001) değerleri 14.92–15.23 arasında değişmektedir. Bu durum bentonitlerin Ca-simektitlerden oluştuğunun göstergesidir. d (001) yüzeyine ait yansımanın etilen glikollü çekimlerde 16.32–16.99 A^0 arasında değiştiği, aynı yüzeye ait yansımanın 300 °C 'de ısıtma sonucu 9.89 A^0 ve 550 °C 'de ısıtma sonucu 977 – 989 °C arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 2).

Greene – Kelly Testi uygulanan bentonit örneklerindeki d (001) yansıma değerlerinin 9.71 – 9.89 A^0 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu durum bentonitlerin smektit grubu killerden birisi olan montmorillonit mineralinden meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 3).

Bentonitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi için DTA çekimleri yapılmıştır. DTA eğrilerinde gözlenen ilk endotermik pik 110 – 150 °C arasında değişmektedir (Şekil 4). Bu pik montmorillonit minerallerindeki tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Mckenzie, 1957; Bozdoğan, 1990). Bu pikten sonra 190 – 200 °C sıcaklık aralığında gözlenen küçük endotermik pikin oluşumu; mineralin Ca - montmorillonit olduğunu işaret etmektedir (Özkan vd., 1977).

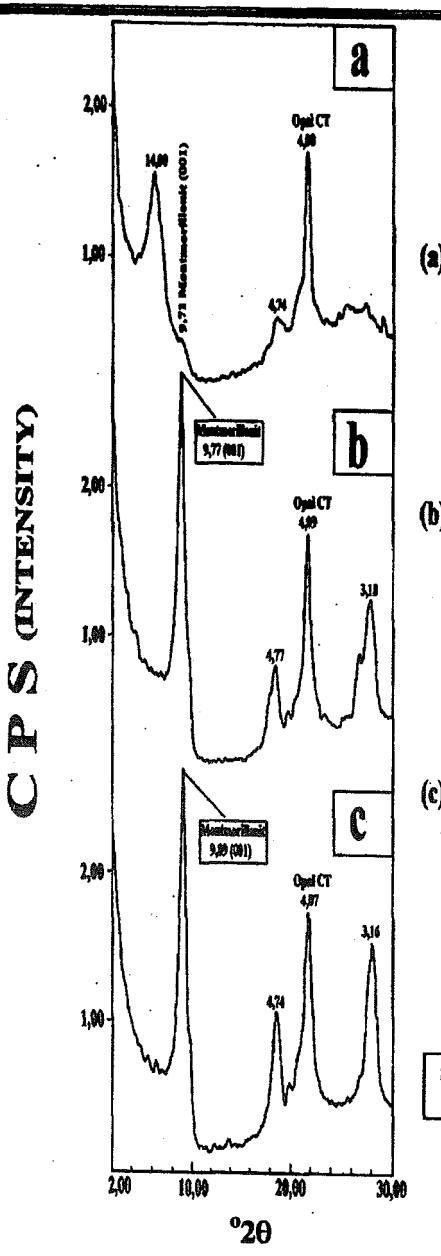
700 – 900 °C sıcaklık aralığında gözlenen endotermik pikler kristal yapıya bağlı olan -OH- gruplarının kaybını (dehidroksilasyon) işaret etmektedir. Minerallerin tane boyut dağılımındaki değişiklik nedeniyle bu bölge farklılık göstermektedir. Dehidroksilasyon olayı, montmorillonitlerdeki tetrahedral yer değişikliği nedeniyle ortaya çıkan silis tabakalarındaki yük eksikliğinden kaynaklanmaktadır (Mackenzie, 1957).

Gerek suyun ve gerekse -OH- gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik piklerin şekilleri ve DTA eğrisindeki yerleri killerin mineralojik yapısı ve bazı özellikleri hakkında pratik bilgiler vermektedir. Tabakalar arası suyun uzaklaşmasından oluşan pikin dar oluşu bentonitlerin fazla su tutmayan karakterde olduğunu göstermektedir. -OH- gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik piklerin beklenenden daha düşük sıcaklıklarda görülmemesi ve pik alanının dar olması bentonitlerin döküm kumu ve pelletleme bağlayıcısı olarak kullanılabilecek özellikleri taşımadığını göstermektedir (Bozdoğan, 1990; Özkan vd., 1977).

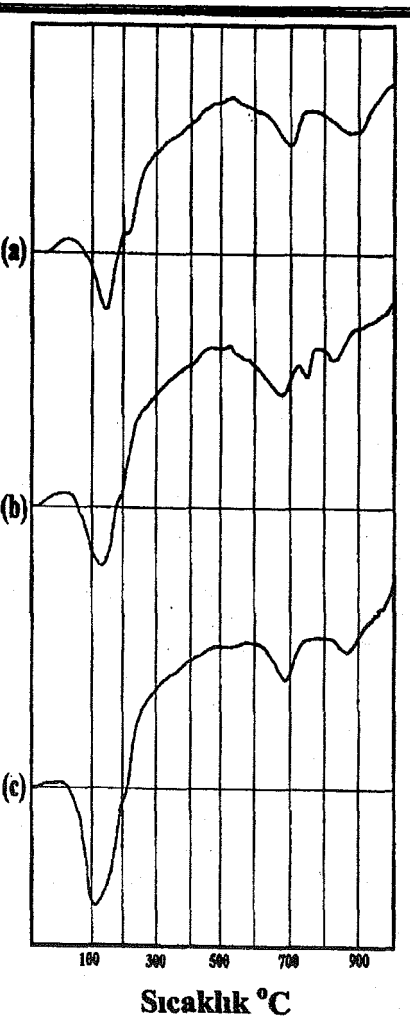
BAŞÖREN BENTONİTLERİNİN KULLANILABİLİRLİĞİ

Sondaj sanayisinde kullanılacak bentonitlerde rutubetin % 10, filtrasyonun max. 15 ml, en az 14300 lt (90 varil), kayma gerilmesinin 15,3 cp ve akma noktası/plastik viskozite oranının $6{,}25 \times 10^{-3}$ olması gerekmektedir (TSE 977).

Orijinal ve Na_2CO_3 ile aktifleştirilmiş örnekler üzerinde yapılan viskozite deneyleri sonucunda örneklerde viskozite değerlerinin düşük çıktığı gözlenmiştir. Na_2CO_3 ile aktifleştirme neticesinde özellikle Demirli ve Akyokuş bölgelerine ait örneklerin viskozite değerlerinde önemli artışlar gerçekleşmiştir (Tablo 2; Şekil 5b). Viskozite değerlerindeki bu artışlar Demirli ve Akyokuş Bentonitlerinin aktifleştirme neticesinde Na – bentonite dönüştüğünün göstergesidir. Ancak aktifleştirilme sonucunda elde edilen yüksek viskozite değerleri bu bentonitlerin sondaj sektöründe kullanımı için yeterli değildir. Bu nedenle aktif bentonitlerde elde edilen yüksek viskozite değerleri, Akyokuş ve Demirli bentonitlerinin



Şekil 3. Çay. Byz. (a), Dm. Yşl. 1 (b) ve Aykş. Byz (c) örneklerinde Greene – Kelly testi sonucunda elde edilen Xrd eğrileri.



Şekil 4. Çay. Byz. (a), Dm. Yşl. 1 (b) ve Aykş. Byz (c) örneklerinin DTA eğrileri.

sondaj sanayisinde kullanımına dair daha ayrıntılı çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Yağ sanayinde ağartma toprağı olarak kullanılan Ca - bentonitlerde nem miktarı % 17 'den fazla olmamalıdır. Kül (uçucu madde) miktarı % 18 – 22, asitlilik ise 0,04 ml olması istenir. Demirli ve Akyokuş bentonitlerinin ağartma dereceleri Çayırlık bentonitine göre daha yüksek çıkmıştır (Tablo 2). Ayrıca bu iki bölgenin asitle (H_2SO_4) aktifleştirilmiş örneklerinin ağartma derecelerinde önemli artışlar gözlenmiştir (Şekil 5c). Çayırlık ve Akyokuş Bentonitleri daha düşük şişme kapasitesine sahiptir. 3 bölgenin de ateş zaiyatı (A.Z.) % 5,95 – 10,20 değerleri arasında değişim sunmaktadır. Yağların ağartılmasında kullanılacak bentonitlerde yağ emme miktarının çok yüksek çıkması filtrelerin çabuk tıkanmasına, çok düşük çıkması ise yağ içindeki asitlerin ve yabancı maddelerin yağdan yeterince süzülmemesine neden olmaktadır. Akyokuş, Çayırlık ve Demirli bentonitlerinin orta düzeyde yağ emme miktarına ve yüksek ağartma derecesine sahip olması bölge bentonitlerine yağların ağartılmasında büyük avantajlar kazandırmıştır (Şekil 5f).

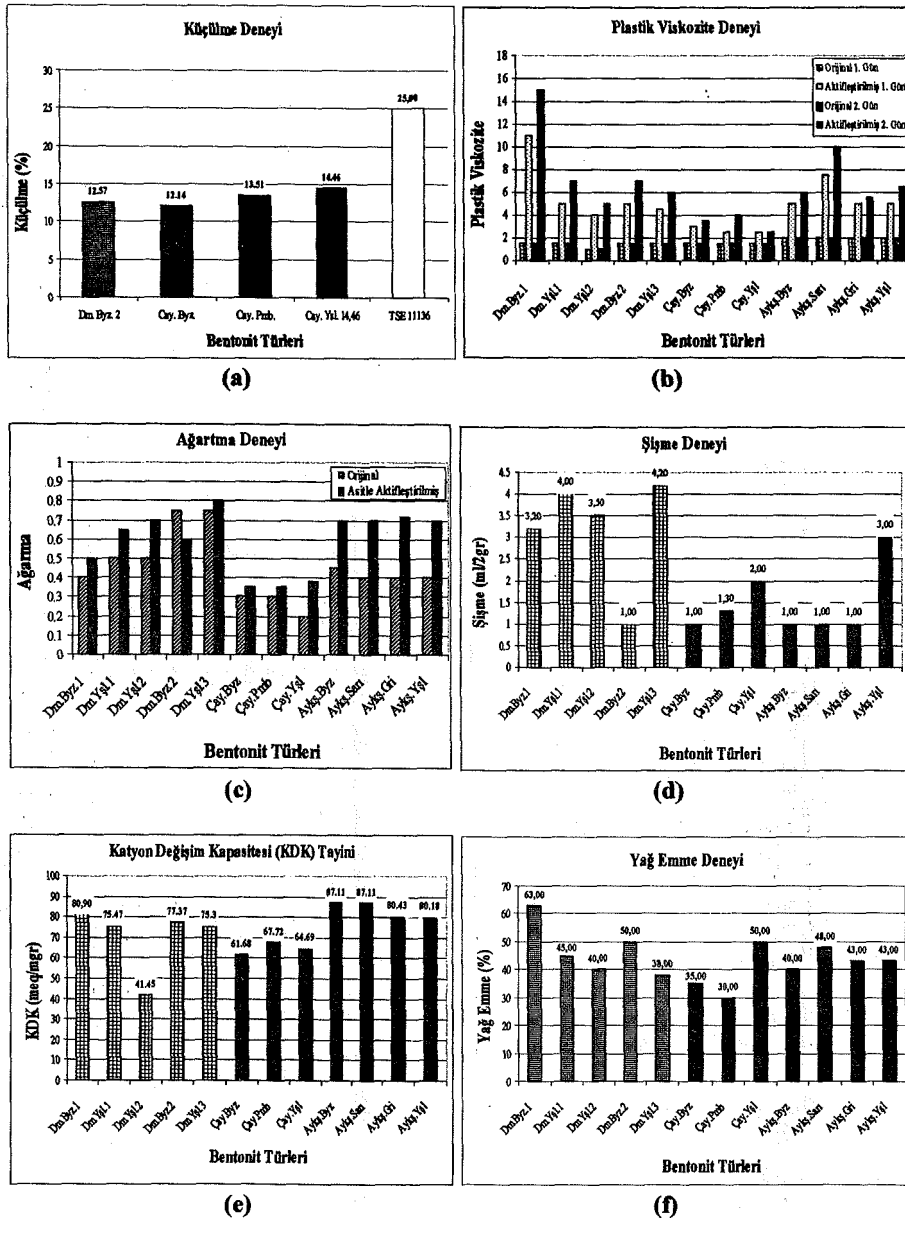
Sabunların, deterjan özelliği bentonitlerle geliştirilmektedir. Kolloidal bentonit, sabun imalatında, süspansiyonun yüzey gerilimini azaltmakta ve sabunun daha iyi dağılmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda suyun sertliğini giderdiğinden sabun sarfiyatını azaltmaktadır.

Alkali bentonit, kirleri adsorbe eder ve hidrolize olarak yağlı maddelerin sabunlaşmasını sağlar. Süspansiyon haldeki kolloid bentonit tanelerinin (-) negatif yüklü olması, emülsiyon ve süspansiyon özellikleri, yağları absorbe etmesi, katyon – değişim kapasitesi gibi özellikler bentonitin temizlik malzemesi olarak kullanılmasının başlıca nedenleridir (Christidis vd., 1993). Deterjan sanayinde kullanılan bentonitlerde şişme hacminin 10 ml, beyazlık derecesinin en az % 80, pH 'ın en az 7, hakim mineralin montmorillonit, nem miktarının en fazla % 10 olması istenir (TSE,11326).

Akyokuş, Çayırlık ve Demirli bentonitlerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) 41,45 – 87,11meq/100 gr arasında değiştiği saptanmıştır (Şekil 5e). Dm . Yşl. 2 'nin dışında kalan tüm örneklerde standart değer olan min 50 meq/100 gr 'ın üzerinde KDK değerleri elde edilmiştir. Orijinal ve asitle aktifleştirilmiş bentonit örneklerinde yüksek ağartma derecelerinin elde edilmesi, pH 'ın 6,48 – 8,90, şişme kapasitesinin 1,00 – 4,20 gr/ml arasında değişim sunması, Akyokuş, Çayırlık ve Demirli bentonitlerinin deterjan sanayinde kullanılması için olumlu özellikler olarak göze çarpmaktadır.

Bentonit, seramik sanayinde, seramik bünyenin plastisitesini artırdığından çok önemli bir yer tutar. Seramik bünyeye katılan bentonit; çamurun homojen karışmasını sağlar, kuruma çatlamalarını azaltır, kuru mukavemeti artırır, piştikten sonra olan kırılganlığı azaltır. Seramik sanayinde kullanılan bentonitlerin belli özellikleri taşıması gerekmektedir (Grim, 1962; Grim 1968). Bunlar; bağlayıcı özelliğinin fazla olması, piştikten sonra renginin beyaz olması, pişme çekmesinin max. % 25, nem miktarının max. % 10, kızdırma kaybının max. % 6, pH 'ın en az 8, Fe_2O_3 'ün max. % 1, TiO_2 'nin max. % 0,030 ve Al_2O_3 'ün max. % 14 olması istenmektedir (TSE 11136).

Bentonit örneklerinin pişme rengi, pişme durumu ve küçülme miktarının tespiti için örnekler 1150 °C 'de 2 saat bekletilmek suretiyle pişirilmiştir. Dm. Yşl. 1 ve Dm. Yşl. 3 'ün dışında kalan örneklerde beyaz ve beyaza yakın (pembe) pişme renkleri elde edilmiştir. Küçülmenin % 12,44–14,46 arasında değiştiği saptanmıştır. Elde edilen küçülme değerleri T.S.E 11136 da



Şekil 5. Değişik bentonit örneklerinin; a: Toplu küçülme, b: Plastik viskozite, c: Ağartma, d: Şişme, e: Katyon değişim kapasitesi ve f: yağ emme değerlerindeki değişimler.

Tablo 1. Değişik bentonit örneklerinin majör oksit miktarları.

Bentonit Türü	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	A.Z.	Toplam
Çay.Byz	73,40	13,15	0,69	1,13	1,79	0,43	2,49	0,06	6,65	99,79
Çay.Pmb	70,60	15,20	0,80	1,19	2,17	0,84	1,41	0,06	7,50	99,77
Çay. Pmb. – Byz.	71,40	13,75	0,68	0,51	1,58	1,49	2,53	0,05	7,65	99,64
Çay.Yşl	73,70	13,30	1,96	0,96	1,26	0,57	1,98	0,06	5,95	99,74
Dm.Byz.1	69,10	13,40	0,72	2,87	3,66	0,28	0,44	0,06	9,30	99,83
Dm.Yşl.1	65,40	13,10	2,86	3,21	3,71	0,39	1,21	0,29	9,60	99,77
Dm.Yşl.2	69,40	12,35	2,54	2,47	2,98	0,29	1,34	0,27	8,25	99,89
Dm.Byz.2	72,60	12,80	0,86	2,38	1,87	0,28	1,12	0,06	7,85	99,82
Dm.Yşl.3	65,90	12,10	2,76	3,61	3,68	0,21	1,17	0,23	10,20	99,86
Aykş.Byz	72,00	13,60	0,83	2,96	1,34	0,36	0,79	0,09	7,85	99,47
Aykş.Sarı	71,40	13,85	1,26	2,93	1,33	0,29	0,62	0,09	8,05	99,82
Aykş.Gri	72,70	13,20	0,97	2,67	1,24	0,37	0,98	0,09	7,60	99,82
Aykş.Yşl	71,20	13,10	1,98	2,73	1,64	0,29	1,02	0,22	7,65	99,83

Tablo 2. Başören (Kütahya) bentonitlerinin çeşitli teknolojik özellikleri.

Bentonit	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*		*8*	*9*		*10*		*11*		*12*	*13*
Örneği							a	b		c	d	c	d	c	d		
Dm.Byz.1	11,54	3,20	102,22	63,00	80,90	Olumlu	0,40	0,50	8,76	1,50	15,00	1,75	18,00	3,50	36,00	Beyaz, Sinterleşmemiş	Def.
Dm.Yşl.1	9,66	4,00	84,93	45,00	75,47	Olumlu	0,50	0,65	8,90	1,50	7,00	1,75	8,50	3,50	17,00	Yeşil, Sinterleşmemiş	-
Dm.Yşl.2	8,99	3,50	57,54	40,00	41,45	Olumsuz	0,50	0,70	8,80	1,00	5,00	1,50	6,00	3,00	12,00	Yeşil, Sinterleşme Başlangıcında	-
Dm.Byz.2	10,50	1,00	77,35	50,00	77,37	Olumlu	0,75	0,60	7,73	1,50	7,00	1,75	8,25	3,50	16,50	Beyaz, Sinterleşmemiş	12,57
Dm.Yşl.3	9,34	4,20	76,70	38,00	75,30	Olumlu	0,75	0,80	8,76	1,50	6,00	1,75	7,50	3,50	15,00	Yeşil, Sinterleşmiş	-
Çay.Byz	8,08	1,00	60,22	35,00	61,68	Olumsuz	0,30	0,35	8,50	1,50	3,50	2,00	3,50	4,00	7,00	Beyaz, Sinterleşmemiş	12,14
Çay.Pmb	8,63	1,30	77,52	30,00	67,72	Olumlu	0,30	0,35	8,02	1,50	4,00	2,00	3,75	4,00	7,50	Beyaz, Sinterleşmemiş	13,51
Çay.Yşl	8,39	2,00	53,20	50,00	64,69	Olumsuz	0,20	0,38	6,48	1,50	2,50	1,75	2,50	3,50	5,50	Pembe, Sinterleşmemiş	14,46
Aykş.Byz	11,90	1,00	108,20	40,00	87,11	Olumlu	0,45	0,70	7,57	2,00	6,00	2,00	7,00	4,00	14,00	Beyaz, Sinterleşmemiş	Def.
Aykş.Sarı	11,78	1,00	82,43	48,00	87,11	Olumlu	0,40	0,70	7,45	2,00	10,00	2,00	11,00	4,00	22,00	Beyaz, Sinterleşmemiş	Def.
Aykş.Gri	10,59	1,00	105,42	43,00	80,43	Olumlu	0,40	0,72	7,92	2,00	5,50	2,00	6,75	4,00	13,50	Beyaz, Sinterleşmemiş	Def.
Aykş.Yşl	15,55	3,00	83,10	43,00	80,18	Olumlu	0,40	0,70	8,50	2,00	6,50	2,00	7,25	4,00	14,50	Pembe, Sinterleşmemiş	Def.

NOT: **1.** Nem (%), **2.** Şişme (ml/2gr), **3.** Su Emme (%), **4.** Yağ Emme (%), **5.** KDK (meq/100gr), **6.** Cat Litter, **7.** Ağartma; **a)** Orijinal, **b)** Asitle Aktifleştirilmiş, **8.** pH, **9.** Plastik Viskozite; **c)** Orijinal 2. Gün, **d)** Na_2CO_3 2. Gün, **10.** Görünür Viskozite, **c)** Orijinal 2. Gün, **d)** Na_2CO_3 2. Gün, **11.** Kayma Gerilmesi (600rpm); **c)** Orijinal 2. Gün, **d)** Na_2CO_3 2. Gün, **12.** Pişme Rengi ve Durumu, **13.** Toplu Küçülme (%), (1150 °C).

beliritilen max. % 25 'lik standardın çok altında kalmıştır. Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde pişme rengi beyaz olan örneklerin Fe_2O_3 miktarlarının standart değer olan % 1 'in, Al_2O_3 miktarının yine standart değer olan % 14 ' ün altında kalmış ve TiO_2 miktarları ise standarda yakın değerler vermiştir (Şekil 5a; Tablo 1).

Başören bentonitlerinin kedi altlığı olarak kullanılabilirliğini araştırma amacıyla sektörde yaygın olarak kullanılan bir yöntem uygulanmıştır (Cat Litter). Buna göre; - 6 mm + 2 mm tane boyutuna getirilmiş bentonitler bir kap içerisine konularak sabit bir noktaya pipetle saf su boşaltılmış ve bentonitlerin bu suyu kabın tabanına ulaştırıp ulaştırmamasından yola çıkarak kullanılabilirliği belirlenmiştir. Buna göre suyu kabın altına geçiren bentonitler kedi altlığı kullanımı için olumsuz, geçirmeyenler ise olumlu şeklinde değerlendirilmiştir (Landis vd., 1999).

Su emme değerlerinin yüksek çıkması (% 57,54 – 108,20) ve Dm. Yşl 2, Çay. Byz ve Çay. Yşl dışında kalan örneklerin cat litter deneyinde olumlu sonuçlar vermeleri Akyokuş, Çayırlık ve Demirli bentonitlerinin kedi altlığı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Kağıt endüstrisinde kullanılan bentonitler tamamen kuvarssız, ince taneli, beyaz renkli, sabun kayganlığında alkali saf bentonit olması istenir. Ayrıca SiO_2 % 55 – 72, Al_2O_3 Max. % 15, Fe_2O_3 max. % 1, CaO + MgO max. % 5 civarında değişim sunması gerekir.

Akyokuş, Çayırlık ve Demirli bentonitlerinden beyaz renkli olanların SiO_2miktarlarının % 69,10 - % 73,40, Al_2O_3 miktarlarının % 13,10 - % 13,85, Fe_2O_3 miktarlarının % 0,69 – 0,86, CaO + MgO miktarlarının % 2,92 - % 6,53 arasında değiştiği tespit edilmiştir ve kağıt sektöründe kullanım için olumlu değerlerdir (Tablo 1). Ancak XRD incelemeleri sonucu örneklerde bir miktar kuvars mineralleri belirlenmiştir (Şekil 2). Bu durum ise olumsuzluk yaratacak bir olgudur. Bölge bentonitleri için elde edilen bu değerler onun kağıt sektöründe kullanımı için yeterli değildir ve daha ileride yapılacak çalışmalar ile konunun açıklığa kavuşturulması gerekmektedir.

Bu bölümde anlatılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler yardımıyla ileride gerek duyulduğu zaman değişik sanayi dalları için daha detaylı çalışmalar yapılarak bentonitlerin o sanayi dalına uygun olup olmadığına karar vermek mümkündür. Örnekler üzerinde yapılacak pilot çapta çalışmalar sonucunda bentonitlerin kesin olarak kullanım alanlarının belirlenmesi gerekmektedir.

SONUÇLAR

Başören bentonitleri Ca-bentonit olup, başlıca smektit grubu killerden olan montmorillonitten meydana gelmiştir. Montmorillonitin dışında illit bentonitler içerisinde bulunan diğer bir kil mineralidir. Opal–CT, kristobalit, kuvars ve feldspat bentonitteki kil dışı mineralleri oluşturmaktadır

Kimyasal, mineralojik ve teknolojik testlerin birlikte yorumlanmasıyla Başören bentonitlerinin kullanım alanları belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre; Çayırlık bentonitlerinin dışında kalan örneklerin ağartma gücünün yüksek, şişme kapasitesinin düşük ve yağ emme miktarının orta düzeyde çıkması Başören bentonitlerinin yağların

ağartılmasında ve şarapların durultulmasında kullanılabilecek özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Dem. Yşl. 2 örneğinin dışında kalan tüm bentonit örneklerinin standart değerin üzerinde katyon değişim kapasitesi (KDK) değerine sahip olması, orijinal ve asitle aktifleştirilmiş örneklerde yüksek ağartma derecelerinin elde edilmesi, pH 'ın standart değerlerde çıkması, şişme kapasitesinin yüksek olmaması Başören bentonitlerinin deterjan sanayiinde kullanımına dair olumlu özelliklerdir.

Pişme rengi beyaz ve beyaza yakın olan bentonit örneklerinde küçülme, Fe_2O_3 ve Al_2O_3 'ün standart sınırlar içerisinde kalması, TiO_2 miktarının ise standarda yakın çıkması Başören bentonitlerinin seramik sanayiinde kullanılabileceğini işaret etmektedir.

Beyaz renkli bentonit örneklerinin SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 ve CaO + MgO miktarlarının kağıt sektöründe kullanılan bentonit standartları içerisinde kalması bölgedeki bentonitlerin kağıt sektöründe kullanımına dair ileride yapılacak çalışmalar için olumlu işaretlerdir. Kedi altlığı olarak kullanılacak bentonitlere uygulanan kedi altlığı (cat litter) deneyinde, Çay. Byz. ve Çay. Yşl. dışında kalan tüm örnekler olumlu sonuç vermişlerdir. Bu durum Başören Bentonitlerinin kedi altlığı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KATKI BELİRTME

Çalışmalarımızın tüm aşamalarında büyük destek sağlayan Eczacıbaşı-ESAN şirketinin tüm çalışanlarına ve Dr. Ali UYGUN 'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Anonim, 1971, "Sondaj Çamuru Katkı Maddesi Bentonit", Türk Standartları Enstitüsü 977 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1993, "Seramik Sanayinde Kullanılan Bentonit", Türk Standartları Enstitüsü 11136 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1986, "Seramik Yapımında Kullanılan Killer – Kuruma ve Pişme Çekmesi Tayini", Türk Standartları Enstitüsü 4897 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1994, "Kağıt Sanayinde Kullanılan Bentonit", Türk Standartları Enstitüsü 11441 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1994, "Deterjan Sanayinde Kullanılan Bentonit", Türk Standartları Enstitüsü 11326 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1978, "Beyaz Seramik Yapımında Kullanılan Killerde SiO_2, Toplam R_2O_3, Fe_3O_4, TiO_2 Al_2O_3, MgO, CaO Miktarları Tayini için Kimyasal Analiz Metodları", Türk Standartları Enstitüsü 3080 Nolu Standart, ANKARA.

Bozdoğan, İ., 1990, "Bazı Bentonit Türü Killerin Teknolojik Karakteristiklerinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, Ankara Ü. Fen Bil. Enst. Kimya Anabilim Dalı, 119s., ANKARA.

Brindley, G. W. and Brown , G. (1980), "Crystal Structure of Clay Minerals and Their X–Ray Identification", Mineralogical Society, LONDON.

Brown, G., 1972, "X – Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", Min. Soc., 143 – 206., Clay Min. Group, LONDON.

Christidis, G. and Scott, P. W., 1993, "Laboratory Evaluation Of Bentonites", Industrial Minerals, August, p 51 – 57.

Çoban, F.,. And Ece, Ö. I., 1999, "Fe^{3+} Rıch Montmorillonite – Beidellite Series In Ayvacık Bentonite Deposite, Biga Benınsula, Northwest Turkey", Clay and Clays Min., Vol. 47, No.2, 165 – 173.

Greene–Kelly, R., 1952, Irreversible dehydration in montmorillonite, Clay Minerals Bulletin, 1, 221-227.

Greene–Kelly, R., 1953," The Identification of Montmorillonoid In Clays", Journal of Soil Science, 4, 233 – 237.

Grim, R E., 1962, "Applied Clay Mineralogy": Int. Series in Earth Sciences, Mc Graw – Hill Book Co. Inc., 421s, NEW YORK.

Grim, R E., 1968, "Clay Mineralogy": Int. Series in Earth Sciences, Mc Graw – Hill Book Co. Inc., 595s, NEW YORK.

Landis, C. and Gaylord, B. 1999, Absorbent Pet Litters; Swell Times Ahead, Industrial Minerals, August, p 45 – 50.

Mackenzie, R. C., 1957, "The Differential Thermal Investigation of Clays", Min. Soc., Clay Min. Group, 140 – 164, LONDON.

Özkan, T. Ö. ve Erkalfa , H., 1977, "Türkiye 'deki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanış Alanlarının Tespiti", TÜBİTAK Projesi No: 04 – 7652 – 1, ADAPAZARI.

Saka, A. H., 1997, "Mineralojik Analizlerde X – Işınları Toz Kırınım Yönteminin Temel Prensipleri ve Laboratuvar Şartlarının Standardizasyonu", M.T.A. Min. Arş. Koordinatörlüğü, 235 s, ANKARA.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ÇAYIRLIK TEPE PERLİTİNİN (BAŞÖREN - KÜTAHYA) BENTONİTE ALTERASYONU SIRASINDA MAJÖR, ESER VE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN MOBİLİZASYONU

The Mobility Of Major, Trace And Rare Earth Elements During Alteration Of Çayırlık Hill Perlite To Bentonite, Kütahya (Başören) Region

Fazlı ÇOBAN

Balıkesir Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Maden Programı, Çağış-Balıkesir
e-posta: fcoban@ balikesir.edu.tr

ÖZET

Batı Anadolu'da Orta-Geç Miyosen'de etkili olan uçucu elemanlarca zengin asidik volkanizma ürünleri; dasit, riyodasit, riyolit lavları ve bunların piroklastikleri şeklindedir. Başören (Kütahya) yöresinde bu volkanik ürünler ile ilişkili çeşitli bentonit oluşumları bulunmaktadır.

İnceleme alanında, Çayırlık Tepe yöresindeki perlitlerin hidrotermal alterasyonu ile meydana gelen bentonit yatağının mineralojik - kimyasal özellikleri belirlenerek; bentonitleşme sırasında ana, eser ve nadir toprak elementlerinin davranışı incelenmiştir. Jeolojik incelemeler ve sondaj çalışmalarına göre Çayırlık Tepe bentonit yatağında, beyaz bentonit, manganlı bentonit ve kumlu bentonit olarak üç farklı bentonit zonu belirlenmiştir. Bentonitler, esas olarak dioktaedral smektit (montmorillonit, baydellit), feldspat ve silis mineralleri'nden (opal-CT, α-kristobalit, kuvars) meydana gelir. Perlitin bentonite dönüşümü sırasında; ilerleyen alterasyona bağlı olarak, "volkanik cam + smektit zonu", "smektit + opal-CT zonu" ve "smektit zonu" olmak üzere 3 alterasyon zonu belirlenmiştir.

Bentonit ve alterasyon zonlarına ait örneklerin tüm kayaç kimyasal analizleri, ana kayaç (perlit) ile karşılaştırıldığında bentonitleşme sırasında MgO, Al_2O_3, CaO, P_2O_5, MnO ve H_2O kazançları, buna karşın SiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O ve TiO_2 kayıpları olmuştur. Si ve alkali elementler (Na,K) perlitten çözünmüş ve büyük oranda smektit oluşumunda kullanılmıştır. Alterasyon sırasında Al mobilize olmayarak yerinde zenginleşmiştir. Smektit zonu'ndaki izafi K_2O zenginleşmesi ise diyajenetik illit oluşumu ile ilişkilidir. Benzer olarak altere olmamış ana kayaçtan bentonite geçişte Ba, Hf, Sb ve Zr kayıpları; Ga, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, Pb, Zn, Ni, As, Sc ve Cs kazançları meydana gelmiştir. Elde edilen bilgiler; CaO, MgO, MnO ve Ga, Rb, Sr, Zn, Ni, Sc, U, As, Cs gibi bazı eser elementlerin zenginleşmesinde ikincil sulu Fe-Mn oksitlerinin adsorbsiyonu ve iyon değişiminin etkili olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, bentonitleşme sırasında, Hafif Nadir Toprak Elementleri (LREE) kayıpları meydana gelirken, "smektit zonu"'nda Ağır Nadir Toprak Elementleri (HREE) izafi olarak zenginleşmiştir. Bu izafi HREE birikmesi, alterasyon sırasında erimeyen aksesuvar minerallerden kaynaklanmıştır. Alterasyon zonlarının Nadir Toprak Element (REE) değerleri, normalize kondrit değerlerine göre REE içerikleri yönünden zenginleşme gösterir.

Anahtar Kelimeler: Çayırlık Tepe(Başören-Kütahya), Perlit, Alterasyon, Mobilizasyon, Dioktaedral Smektit, Bentonit.

ABSTRACT

Volatile-rich silicic volcanism which is dacite, rhyodacite and rhyolite in composition and their pyroclastics became very active during Middle-Late Miocene in Western Anatolia. Various bentonite occurrences, associated with these volcanic rocks are found in the Başören (Kütahya) area.

In the studied area, the mineralogical and chemical features of the Çayırlık Hill bentonite deposit, which is derived from perlite by hydrothermal alteration, has been determined. In addition, behaviour of major, trace and, rare earth elements (REE) were examined during bentonitization. According to the geological investigation and drilling studies, three bentonite zones were determined in the Çayırlık Hill bentonite deposit. Bentonite zones are as follows; 1) White bentonite, 2) Manganiferous bentonite, 3) Sandy bentonite. Bentonites are made of mainly, dioctahedral smectite (montmorillonite, beidellite), feldspars and silica minerals (opal-CT, α-cristobalite and quartz). Progressive alteration and three alteration zones (1. Volcanic glass + Smectite, 2. Smectite + Opal-CT, 3. Smectite) were determined during converted perlite to bentonite.

Whole-rock chemical analyses of samples of bentonite and alteration zones, by comparison with parent rock (perlite), represent a net gain of MgO, Al_2O_3, CaO, P_2O_5, MnO and H_2O and, a net loss of SiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O and TiO_2 during bentonitization. Si and alkali elements (Na, K) are migrated from the perlite and have been used formation of dioctahedral smectite. Relative enrichment of K_2O in the "smectite zone" is concerned with formation of diagenetic illite. During bentonitization Al is immobile and has been enriched residually. Similarly, lossing of Ba, Hf, Sb and Zr and gaining of Ga, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, Pb, Zn, Ni, As, Sc and Cs have been determined when we compared unaltered rock (perlite) with alteration zones. Enrichment of CaO, MgO, MnO and trace elements such as Ga, Rb, Sr, Zn, Ni, Sc, U, As and Cs indicate adsorption of secondary hydrous Fe-Mn oxides and ion-exchange. On the other hand, Light Rare Earth Elements (LREE) are depleted during bentonitization and High Rare Earth Elements (HREE) are relative enriched in the "smectite zone". This relative concentration of HREE was made with insoluble accessory minerals. In comparison with normalized chondrite pattern, alteration zones show an enrichment in Rare Earth Elements (REE).

Key Words: Başören (Kütahya), Perlite, Alteration, Mobilization, Dioctahedral Smectite, Bentonite

GİRİŞ

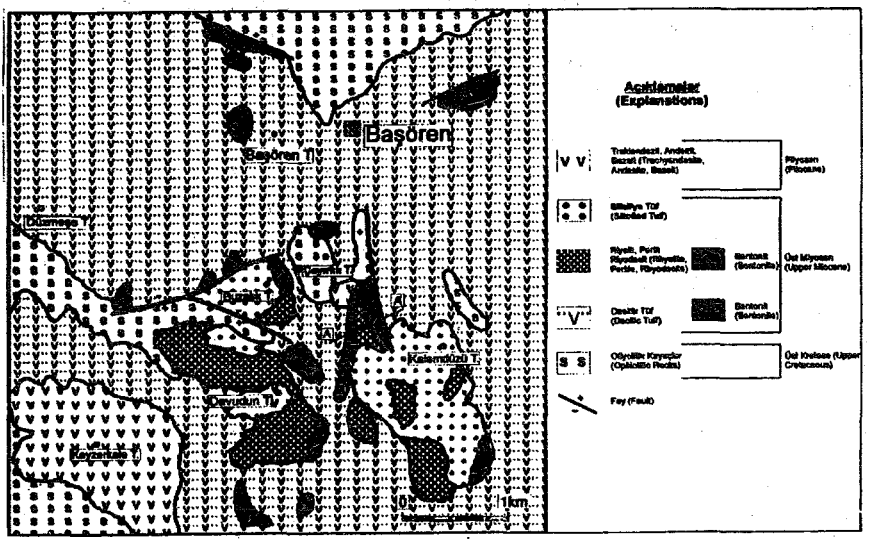
Başören köyü (Kütahya) yöresinde Üst Miyosen yaşlı volkanik kayaçların alterasyonu sonucunda oluşan bentonit yatakları bulunmaktadır. Bölge genelindeki kil yataklarına ilişkin ilk çalışmalar Romberg (1937) ve Bilgin (1967) tarafından başlatılmış, Başören bentonit oluşumlarının incelenmesi Taşkın (1975), İşcan (1987) ve Seyhan (1988) tarafından, ekonomik değerlendirilmesine yönelik incelemeler ise Özdemir ve Sezer (1987) ile Arkun (1988) tarafından gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda ise Çoban (1993), Çoban ve Ece (1990; 1991 a, b), Ece ve Çoban (1990; 1993) tarafından da Başören bentonitlerinin jeolojisi, mineralojisi ve oluşumuna yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada, inceleme bölgesinde Çayırlık Tepe güneydoğusundaki perlitlerin hidrotermal alterasyonuna bağlı olarak oluşan bentonit yatağında ayrıntılı mineralojik,

jeokimyasal incelemeler yapılmış; ana, eser ve nadir toprak elementlerinin (REE), bentonitleşme esnasındaki davranışları (mobilizasyonu) incelenmiştir.

ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ

Harita alanındaki bentonitleşme ile ilişkili volkanik kayaçlar ve bentonitlerden 50 adet örnek alınmış; bu örnekler üzerinde optik mikroskop, X-Işınları Difraksiyonu (tüm kayaç, kil fraksiyonu) ve Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, Çayırlık Tepe güney doğusundaki bentonit oluşumundan AA[1] güzergahı boyunca (Şekil 1) sistematik olarak derlenen 10 adet örnek üzerinde tüm kayaç ana, eser ve nadir toprak element (REE) analizleri yapılmıştır.



Şekil 1. İnceleme alanının jeoloji haritası (Çoban ve Ece, 1990' dan değiştirilmiştir)

X-ışınları incelemeleri ile SEM incelemelerinin bir kısmı bölgede yapılan önceki çalışmalardan (Çoban ve Ece, 1990; Çoban ve Ece, 1991 b; Ece ve Çoban, 1990) derlenmiş, bentonitler ile ilgili bazı XRD ve SEM incelemeleri ise sırasıyla bilgisayarlı otomatik Rigaku Dmax-2200 XRD kayıt cihazı ve JEM-T330 tip elektron mikroskobu ile Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları Araştırma Merkezi'nde (İstanbul) yapılmıştır. Kil fraksiyon ayrımı Jackson'a (1958) göre yapılmış; bentonit içindeki kristobalit miktar tayininde Ece ve Çoban (1990) ile Çoban ve Ece (1991 b) tarafından uygulanan yöntemler esas alınmıştır. Montmorillonit ile baydellit ayırımı ise Çoban (1999) tarafından tanıtılan yönteme göre yapılmıştır.

Alterasyon zonları ve bentonitlere ait 10 adet tüm kayaç örneğinin, ana element, eser element (Ba, Bi, Co, Ga, Hf, Nb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, U,Zr, Y, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Sc, Cs) ve nadir toprak element (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) içerikleri Acme Analytical Laboratories Ltd. (Canada) laboratuarlarında incelenmiştir.

Ana element içerikleri; 200 gr. örneğin 1.5 gr. $LiBO_2$ ile eritilerek, % 5'lik 100 MLS HNO_3 içinde çözülmesi ile elde edilen çözeltiden ICP spektroskopisi ile tayin edilmiş ve tayinler sırasında SO-15/CSA standardı kullanılmıştır (Pickering ve diğ., 1993). Eser elementlerin bir kısmı ve nadir toprak element (REE) tayinleri, SO-15 standardı kullanılarak ICP/MS ile yapılmış; Cu, Pb, Zn, As, Sc içerikleri ise nötron aktivasyon yöntemi ile elde edilmiştir.

JEOLOJİ - PETROGRAFİ

Kütahya ili'nin 49 km. doğusunda Başören köyü yöresinde yaklaşık 30 km^2'lik bir alanı kaplayan inceleme bölgesinde; Üst Kretase yaşlı ofiyolitik kayaçlar ve eş yaşlı bentonit oluşumları içeren Neojen yaşlı kayaç topluluğu bulunmaktadır (Şekil 1). Harita alanında Başören köyü kuzeyinde, batıda Düzmeşe Tepe güneyinde ve Çayırlık Tepe yöresinde tipik mostraları izlenen ofiyolitik kayaçlar, yer yer ileri derecede ayrışmış açık sarı-yeşilimsi renkli serpantinize harzburjitlerden meydana gelmiştir. Düzmeşe Tepe güneyindeki mostralarında kristalize kireçtaşı blokları kapsayan ofiyolitik kayaçların volkanikler ile dokanakları genellikle faylıdır.

Bölge genelinde ofiyolitik kayaçlar üzerine; kil, marn, değişik bileşimli tüf (riyolitik, dasitik, andezitik), volkanik cam, kireçtaşı, killi kireçtaşı ve çok ince taneli kumtaşından oluşan Üst Miyosen yaşlı volkano-sedimanter istif gelmektedir (İşçan,1987; Gürdal,1990). Üst Miyosen yaşlı volkano-sedimanter istif harita alanında alt kesimlerinde yer yer kil ve kireçtaşı bantları içeren dasitik tüfler, üst kesimlerinde ise riyolit, perlit, riyodasit ve silisifiye tüflerden oluşan bir litolojik topluluk ile temsil edilmiştir (Arkun, 1988; Çoban ve Ece, 1990). Sarımsı-bej, gri, yeşilimsi-mor renkli dasitik tüfler yer yer tabakalanma gösterir ve ofiyolitik kayaçlara ait çakıllar içerir. Dasitik tüfler inceleme alanında Başören Tepe, Buzalık Tepe ve Davudun Tepe güneyindeki mostralarında ileri derecede ayrışarak bentonitleşmiştir. Harita alanında Davudun Tepe kuzey ve güneyinde oldukça geniş bir alanda, Kalemdüzü Tepe güneyinde daha küçük alanlarda ve genellikle sert sivri tepelerde tipik mostraları izlenen riyolit, riyodasitler, Çayırlık Tepe güneydoğusundaki mostralarında perlit özellikli olup, yer yer de pomza içermektedir. Perlitler bu yörede yaklaşık 30 metre kalınlık ve 300 metre kadar akıntı yüzeyine sahiptir. Genellikle perlitlerin üzerinde bir örtü (kabuk) şeklinde bulunan silisifiye tüfler, değişik kalınlıklardadır (3-8 m) ve bol oranda opal kapsarlar. İnceleme bölgesinde özellikle Kayzerkale Tepe yöresinde tipik mostraları görülen ve bir örtü şeklindeki trakiandezit, andezit, bazalt bileşimli lavlar ise Pliyosen yaşlıdır (Çoban ve Ece; 1990).

Harita alanında; dasitik tüflerin ve perlitlerin alterasyonu sonucunda oluşan ve bir kısmı yapısal olarak NE-SW ve NW-SE doğrultulu faylar ile ilişkili 15 adet bentonit oluşumu bulunmaktadır. Değişik kalınlıklarda (2-30 m) düzensiz cep, mercek ve kamalanmalar şeklinde yataklanan bentonitlerin ana kayaç ile olan kontakları dereceli geçişlidir. Üzerinde ayrıntılı jeokimyasal çalışmaların yapıldığı ve perlit alterasyonu sonucunda oluşan Çayırlık Tepe güneydoğusundaki bentonit oluşumu bölgedeki en önemli bentonit oluşumu olup, N 10 W / 50° SW yönlü fay ile ilişkilidir ve yaklaşık 80.000 m^2'lik bir alan kaplamaktadır. Bölgede yapılan jeolojik incelemeler ve 80 adet sondaj çalışmasından (Arkun, 1988) elde edilen bilgilere göre ilgili bentonit yatağında birbiriyle geçişli olan; 1) Beyaz bentonit, 2) Manganlı bentonit, 3) Kumlu bentonit olmak üzere 3 farklı bentonit zonu belirlenmiştir.

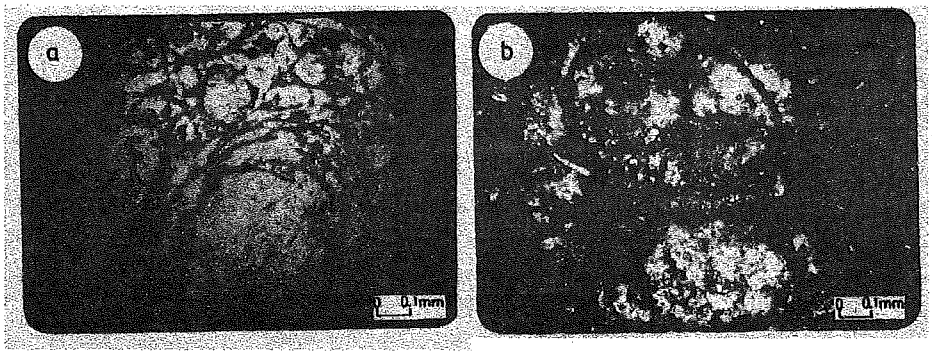
Beyaz bentonit: Ortalama 3 metre kalınlıkta olan beyaz bentonit zonu; özellikle perlit üzerinde olan kesimlerinde perlit, pomza ve kuvars çakılları içerir. Bölgede yaygın olarak izlenen beyaz bentonitler, yer yer mangan dendritleri ve demiroksit katkılıdır. Düzensiz mercek, kama ve cepler şeklinde izlenen beyaz bentonitler alt kesimlerinde perlitler ile dereceli geçişlidir ve zaman zaman grimsi-beyaz bentonit zonları (30 cm.-1m.) ile ardalanmalar gösterir. Beyaz bentonitler bol oranda (% 5-13) kil boyutunda kristobalit içermektedir

Manganlı bentonit: Gerek beyaz ve gerekse kumlu bentonit zonu içinde/altında ve üstünde izlenebilen manganlı bentonitler, beyaz bentonitler ile geçişli olup, çatlaklarında bol miktarda mangan dendritleri ve demiroksit içermektedir. Manganlı bentonit zonunun ortalama kalınlığı 2 metredir. ***Kumlu bentonit***: Değişik stratigrafik seviyelerde izlenen kumlu bentonitler değişik oranlarda (% 5-15) köşeli perlit, pomza, kuvars, opal kum ve çakılları içermektedir. Yer yer beyaz bentonitler ve manganlı bentonitler ile dereceli geçişli olarak izlenen ve ortalama 3 metre kalınlığa sahip olan kumlu bentonitlerin tabanında çoğunlukla silisifiye tüf zonu bulunmaktadır.

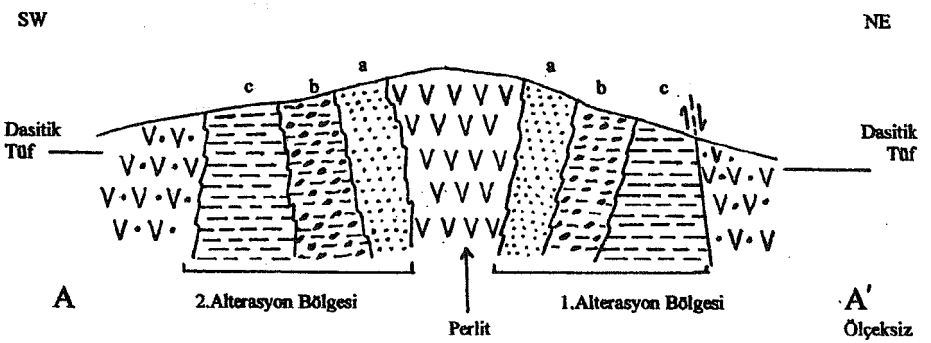
Özellikle ayrıntılı jeokimyasal incelemesi yapılan Çayırlık Tepe yöresi bentonit yatağı çevresinden derlenen volkanik kayaç örneklerinin petrografik ve petrokimyasal incelemelerine göre bentonitleşme ile ilişkili volkanik kayaçların riyolit, riyodasit, dasit ile perlit ve dasitik tüf bileşimli oldukları belirlenmiştir. Harita alanında geniş yayılıma sahip olan dasitik tüflerde; yer yer silisifiye olmuş, büyük oranda ise killeşmiş plajiyoklas, ince prizmatik biyotit, kısmen opaklaşmış küçük hornblend ve kuvars'tan (%2-3) oluşan fenokristaller camsal-yarı camsal bir hamur içinde bulunmaktadır. Nadiren mikrolitik özellik gösteren camsal hamur özellikle bentonitleşme alanlarına yakın örneklerde tümüyle killeşmiş, yer yer de silisleşmiştir. Tüfler değişik bileşimli (andezit, dasit, tüf) volkanik kayaç parçaları kapsar. Örneklerin birçoğunda gözlenen boşluklar, ışınsal ikincil silis dolguludur. Dasitik tüfler, mineralojik bileşimlerinin değişmesi ile zaman zaman andezitik, riyolitik ve riyodasitik karakterli olabilmektedir. Riyolitik bazı örnekler ise pomza karakterlidir.

Riyolit, riyodasit bileşimli olan örneklerde başlıca sanidin, magmatik korrozyona uğramış kuvars, oligoklas (An: % 15-35) bileşimli plajiyoklas ve yer yer opaklaşmış küçük biyotit'ten meydana gelen fenokristaller, nadiren çok ince mikrolitik, çoğunlukla da volkanik camdan oluşan bir hamur maddesi içinde bulunurlar. Fenokristallerin dışında zirkon, manyetit ve opal gibi mineraller bu kayaçlar içinde gözlenen tali mineralleri oluşturur. Ayrıca, manyetit ve zirkon, biyotitler içinde kapantı mineralleri olarak yeralmaktadır.

Hamuru tümüyle volkanik camdan oluşan riyolitlerde akma izlerine sahip perlitik doku gelişmiş (Şekil 2a) ve bu örneklerin hemen hemen tümüyle killeşmiş (Şekil 2b) olduğubelirlenmiştir. Riyolit, riyodasit ve perlitik örneklerde, killeşen hamur maddesi demir-mangan oksit bileşimli ikincil damarlar ile kesilmiştir. Bazı ince kesitlerde ise perlitik mikro yumrular dış çeperlerinde demir-mangan oksitli ince konsantrik halkalar içermekte olup, bu yapılar zaman zaman oolitik karakter kazanmıştır.



Şekil 2. Perlit'e'e ait optik mikroskop fotoğrafları. Çift Nikol. a) Perlitik doku. Örnek No: K 19, b) Ayrışmış perlitte kil oluşumu. Örnek No: K 21. Çayırlık tepe güneyi.



Mineralojik Bileşim

1. Alterasyon Bölgesi
   a) Vokanik cam + Simektit zonu (Örnek No: A_1)
      Volkanik cam + Montmorillonit + Sanidin + Plajiyoklas + Mika ± Pirit
   b) Simektit + Opal-CT zonu (Örnek No: A_2)
      Montmorillonit + Opal-CT + Manyetit + α-Kristobalit
   c) Simektit Zonu (Örnek No: A_{3-4})
      Baydelit + Montmorillonit + Zirkon + Hematit + Kuvars ± Pirit
2. Alterasyon Bölgesi
   a) Volkanik cam + Simektir zonu (Örmek No: Be^{1-2})
      Volkanik cam + Sanidin + Montmorillonit ± Mika
   b) Simektit + Opal-CT zonu (Örnek No: Be_3)
      Montmorillonit + Opal-CT + Kalsit + Manyetit ± α-Kristobalit + Kuvars ± İllit
   c) Simektit zonu (Örnek No: Be4-5)
      Montmorillonit + İllit + Hematit ± Baydelit + Zirkon + Kuvars ± α-Kritobalit

Şekil 3. Alterasyon zonlarının şematik kesiti ve mineralojik bileşimleri.

MİNERALOJİ

X-Işınları (XRD) İncelemeleri

Çayırlık Tepe güneydoğusundaki bentonit oluşumundan AA' güzergahı boyunca derlenen örneklerin tüm kayaç ve kil fraksiyonu incelemeleri X-ışınları difraksiyonu ile yapılmış ve farklı mineralojik bileşime sahip iki alterasyon bölgesinde; "Volkanik Cam + Smektit Zonu", "Smektit + Opal-CT Zonu" ve "Smektit Zonu" olmak üzere 3 alterasyon zonu belirlenmiştir. Her iki alterasyon bölgesine ait şematik kesit ile alterasyon zonlarının mineral bileşimleri Şekil 3'te verilmiştir.

XRD sonuçlarına göre Çayırlık Tepe bentonitine ait kil bileşenin esas minerali dioktaedral smektit (montmorillonit, baydellit)'tir. Değişik örneklerde değişik oranlarda dioktaedral smektitlere eşlik eden diğer kil mineralleri ise başlıca, illit ve silis mineralleri (opal-CT, α-kristobalit, kuvars) olarak saptanmıştır. Bunların dışında feldspat (sanidin, plajiyoklas), kalsit, mika, manyetit, hematit, zirkon ve pirit bileşime katılan diğer minerallerdir.

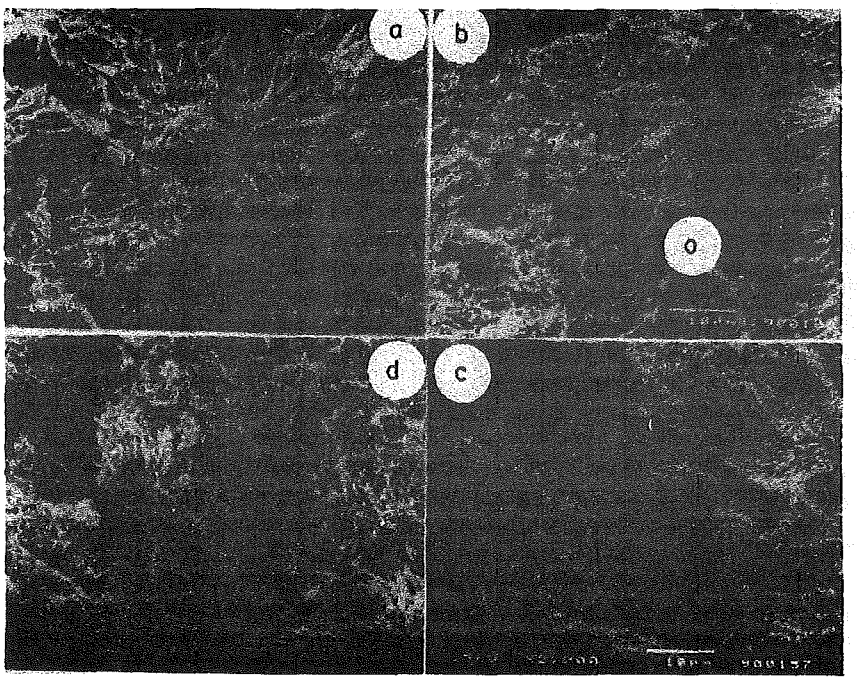
Bentonit yatağında saptanan "smektit zonu" ve diğer alterasyon zonlarında, düşey dağılım yönünden belirgin bir özellik göstermeyen dioktaedral smektitlerin kristalleşme derecesi ve % oranları "volkanik cam + smektit zonu"ndan "smektit zonu"na doğru artış gösterir ve "smektit zonu"nda smektit oranı % 92'ye ulaşır. Kil fraksiyonu normal XRD kayıtlarında, montmorillonit'e ait (001) yansımasının 14.24 °A ile 15.22 °A arasında değiştiği, etilen glikol ile doyurulduğunda (001) yansımasının 15.76-16.81 °A; 550 °C ısıtma sonucunda ise 10.04 °A olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, etilen glikollü XRD kayıtlarında baydellit'e ait d(001) mesafesinin 17.30 °A ile 17.35 °A arasında değiştiği, Greene Kelly yöntemi uygulanarak gliserol ile doyurulmuş (Çoban, 1999) halde ise d(001) mesafesinin 17.60 °A ile 17.65 °A arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Baydellit bileşimli örnekler özellikle I. alterasyon bölgesi "smektit zonunda" tespit edilmiştir. Silis minerallerinin (101) yüzeyine ait esas yansımasının 4.05 °A ile 4.07 °A arasında değiştiği (Williams ve diğ., 1985) ve silis minerallerinin Jones ve Segnit (1971) tarafından tanımlanan opal-CT (kötü düzenlenmiş α-kristobalit, α-tridimit) ve iyi düzenlenmiş α-kristobait'e (opal-C) ait özellikler gösterdiği belirlenmiştir. 265 adet sondaj ve mostra örneği üzerinde yapılan ayrıntılı XRD çözümlemeleri; kil boyutundaki α-kristobalit'in bentonit yatağı içinde ortalama % 13.09 oranında bulunduğunu, düşey ve yanal olarak düzensiz dağılım gösterdiğini ortaya koymuştur (Ece ve Çoban, 1990). Ayrıca, silis minerallerinin (d) birim hücre boyutu değişim incelemeleri, bentonit yatağı içinde opal-CT / opal-C / kuvars dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir. Bu dönüşüm, doğudan batıya doğru gerçekleşmiş ve buna bağlı olarak II. alterasyon bölgesi örneklerinde kuvars oranı daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Benzer olarak bir dönüşüm minerali olarak izlenen ve çoğunlukla kuvars ile birlikte bulunan illit te yine II. alterasyon bölgesi örneklerinde (Be $_{1\text{-}5}$) tespit edilmiştir. Özellikle "volkanik cam + smektit" zonunda belirlenen sanidin ve plajiyoklaslar çok kötü kristallenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

SEM incelemelerine göre, Çayırlık Tepe bentonitinin ana bileşenini oluşturan dioktaedral smektitler, yapraksal (subhedral lamella) ve şeritler şeklinde morfolojiye sahiptir. Tipik yapraksal morfolojiye sahip olan montmorillonitler, volkanik camdan itibaren gelişmiş

olarak (Şekil 4a) ve özellikle opal-CT küreleri üzerinde 6-7 mikron kalınlıkta katmanlar halinde (Şekil 4b) izlenmektedir. İllit kapsayan II. alterasyon bölgesi örneklerinde gözlenen ince uzun iğnecikler şeklindeki montmorillonitler ise genellikle montmorillonit'e göre daha kısa hatlara sahip ve gül (rosette) şekilli (Nadeau ve diğ., 1985; Henning ve Störr, 1986) morfolojik yapı gösteren baydellit ile birlikte bulunur (Şekil 4d).

Çayırlık Tepe güneydoğusundaki bentonit yatağında yapılan SEM incelemelerinde morfolojik veriler opal-CT kristalleşmesinin 3 ayrı safhada meydana gelmiş olduğunu göstermektedir. Buna göre önce perlitlerin devitrifikasyonu sonucunda eksik yapılı ve 1-4 mikron çapında, 10-15 mikron boyutunda ince-uzun kristal kümeleri şeklinde opal-CT oluşmuş, daha sonra bu kristal kümeleri büyüyerek yıldız şekilli kristal kümelerine dönüşmüş; son safhada da içiçe geçmiş mikroküresel morfolojiye sahip iyi düzenlenmiş opal-CT kümeleri meydana gelmiştir (Şekil 4c) (Çoban ve Ece, 1991 a-b; Ece ve Çoban, 1990). Küresel morfolojiye sahip opal-CT oluşumunun dışında, özellikle I. alterasyon bölgesine ait volkanik cam özellikli bazı örneklerde ise silindirik morfolojiye sahip opal-CT oluşumu görülmektedir. Gerek silindirik ve gerekse küresel morfolojiye sahip opal-CT oluşumları daima dioktaedral smektit oluşumu ile beraber bulunmaktadır.



Şekil 4. Çayırlık Tepe bentonitine ait Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) fotoğrafları. a) Subhedral lamella şekilli montmorillonitler (Örnek No: K28, Birinci alterasyon bölgesi). b) Opal-CT üzerinde gelişen smektitler. O: Opal-CT. c) Küresel (K) opal-CT ve opal-CT üzerinde gelişen dioktaedral smektitler (S). (Örnek No: K 7, İkinci alterasyon bölgesi). d) İllit içeren örneklerde Montmorillonit ve gül şekilli baydellit gelişimi (Örnek No:K 12, Birinci alterasyon bölgesi). M: Montmorillonit, B: Baydellit.

JEOKİMYA

İnceleme alanında Çayırlık Tepe güneydoğusunda altere olan ana kayaç (perlit) ve alterasyona bağlı olarak oluşan alterasyon zonlarına ait karakteristik tüm kayaç örneklerinin; ana, eser ve nadir toprak element (REE) incelemeleri yapılmış, tüm bu elementlerin bentonitleşme sırasındaki değişimleri (mobilizasyonu) incelenmiştir. İnceleme konusu örneklere ait ana element içerikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Ana elementler

Örneklerin ana element analiz sonuçları, alterasyon zonlarının ana kayaca göre (örnek no: 1, perlit) normalize edilmiş ana element içerikleri (Şekil 5) ve ana element ikili diyagramları (Şekil 6) incelendiğinde; bölgedeki perlitlerin alterasyonu ile meydana gelen bentonitleşme sırasında iki alterasyon bölgesinde de ilerleyen alterasyon ile birlikte SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O ve TiO_2 kayıpları, buna karşın Al_2O_3, MgO, CaO, P_2O_5, MnO ve H_2O kazançları meydana geldiği görülmektedir.

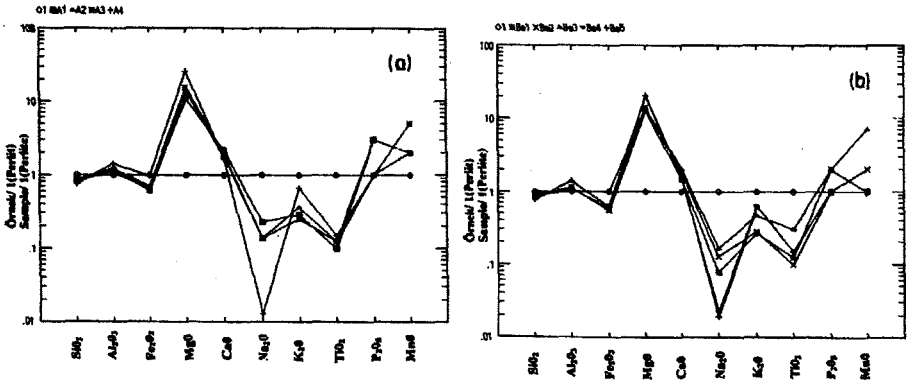
Tablo 1. İncelenen örneklerin tüm kayaç kimyasal analizi (% ağırlık).

Örnek	Be_5	Be_4	Be_3	Be_2	Be_1	1	A_1	A_2	A_3	A_4
SiO_2	58.64	60.32	68.10	66.30	67.01	76.89	63.99	64.88	64.71	57.63
Al_2O_3	16.94	16.25	12.27	13.06	13.28	11.97	13.59	14.31	13.19	16.98
TiO_2	0.06	0.06	0.12	0.04	0.05	0.40	0.04	0.05	0.05	0.06
Fe_2O_3	0.69	0.70	1.12	0.68	0.63	1.13	0.69	0.78	0.75	1.08
MnO	0.01	0.01	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.02
MgO	2.24	2.20	1.52	1.54	1.39	0.11	1.20	1.49	1.70	2.84
CaO	1.47	1.42	1.84	1.70	0.93	1.38	2.00	1.67	1.76	1.53
Na_2O	0.06	0.07	0.51	0.40	0.24	3.12	0.72	0.43	0.43	0.04
K_2O	2.18	2.26	1.67	1.00	0.95	3.60	1.04	1.31	0.90	2.36
P_2O_5	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01
Cr_2O_3	0.01	0.01	0.023	0.008	0.011	0.013	0.015	0.011	0.014	0.012
SO_3	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02
K.K.	17.8	17	12.7	15.2	15	1.5	16.6	15.1	16.3	17.7
Σ	99.43	99.53	99.96	99.86	99.89	99.72	99.86	99.95	99.81	100.18

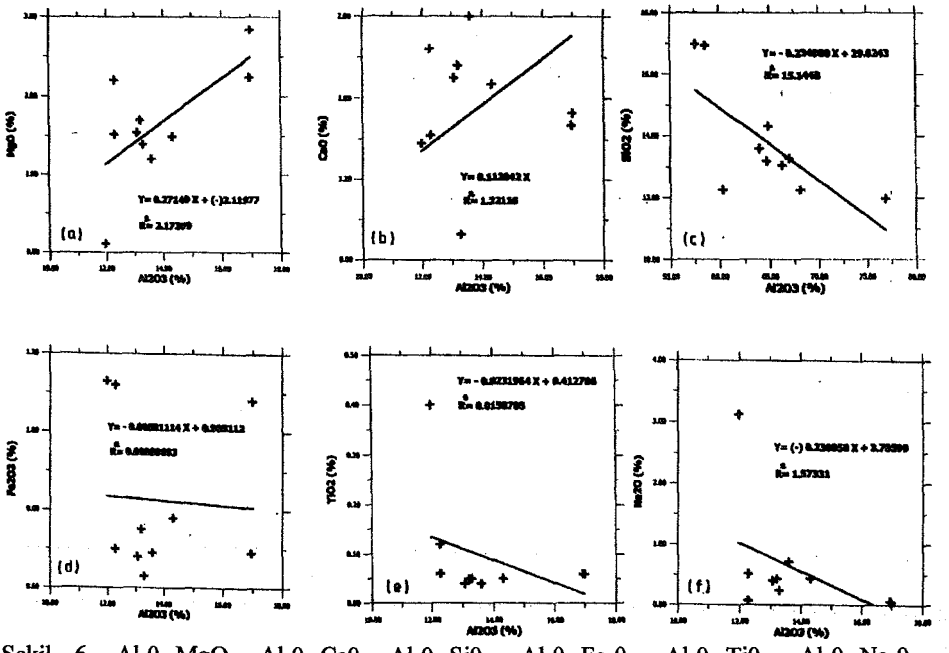
K.K.: Kızdırma Kaybı, Σ:Toplam, $A_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$: 1. Alterasyon Bölgesi Örnekleri, $Be_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4\text{-}5}$: 2. Alterasyon Bölgesi Örnekleri, Örnek No 1: Altere olmamış perlit, $Be_{1\text{-}2}$ ve A_1: Volkanik cam + Smektit zonu, Be_3 ve A_2: Smektit + Opal-CT zonu, $Be_{4\text{-}5}$ ve $A_{3\text{-}4}$: Smektit zonu.

Alterasyon sırasında en fazla kayıp Na_2O'te meydana gelmiş, bunu sırasıyla TiO_2, K_2O ve Fe_2O_3 izlemiş, SiO_2 ise bunlar içinde en az kayba uğramıştır. II. alterasyon bölgesinde daha hızlı bir kayıp meydana gelmiş, maksimum kayıplar ise (her iki bölgede de) "smektit zonu"nda gerçekleşmiştir. Alterasyonun başlangıcında hızla kayba uğrayan SiO_2, Fe_2O_3 ve TiO_2 alterasyon ilerledikçe II. alterasyon bölgesinin "smektit + opal-CT" zonunda izafi olarak zenginleşmiştir. K_2O kaybı Na_2O gibi

alterasyonun başlangıcında hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ancak ilerleyen alterasyon ile birlikte "smektit zonu" nda (Be_{4-5} ve A_4 örnekleri) izafi olarak K_2O zenginleşmesi meydana gelmiştir. Her iki alterasyon bölgesi "smektit zonları"nda gözlenen illit minerali izafi K_2O artışlarını desteklemektedir.



Şekil 5. Bentonite dönüşüm sırasında ana elementlerin değişim diyagramları (1 nolu perlit örneğine göre normalize edilmiştir). a) Birinci alterasyon bölgesi örnekleri, b) İkinci alterasyon bölgesi örnekleri.



Şekil 6. Al_2O_3-MgO, Al_2O_3-Ca0, Al_2O_3-$Si0_2$, Al_2O_3-Fe_2O_3, Al_2O_3-$Ti0_2$, Al_2O_3-Na_20 diyagramları. o: perlit

Zenginleşen Al_2O_3, MgO, CaO, P_2O_5 ve MnO içinde en fazla zenginleşen MgO olmuş ve ilerleyen alterasyon ile birlikte MgO zenginleşmesi "smektit zonu"nda maksimum seviyeye ulaşmıştır. CaO zenginleşmesi iki alterasyon bölgesinde de benzer özellikler göstermektedir. Her iki alterasyon bölgesinde özellikle "volkanik cam + smektit zonu"nda çok az zenginleşen P_2O_5 değerlerini destekleyecek herhangi bir fosfat minerali belirlenememiştir. MnO zenginleşmesi iki alterasyon bölgesinde de hemen hemen aynı oranda gerçekleşmiştir. Bazı bentonit ince kesitlerindeki mikro çatlaklarda izlenen ikincil demir-mangan oksitli katkılar MnO zenginleşmesinde dış kaynak etkinliğine işaret etmektedir. Diğer taraftan, H_2O değerlerine bakıldığında, ilerleyen alterasyon ile birlikte sulu alüminyum silikat minerallerinin oluşumu, ilgili değerlerin giderek artmasına neden olmuştur.

Bentonitleşme sırasında immobil olan Al'un bentonit içinde zenginleşmesi, alterasyon sırasında erimeyen kalıntı malzemede birikmiş olan element zenginleşmesi (yerinde-in situ zenginleşme) yoluyla olmaktadır (Zielinski, 1982; White, 1983). Buna göre ana kayacın Al_2O_3 içeriğine karşılık alterasyon sırasında içerikleri değişen diğer ana elementler arasındaki ikili diyagramlar, bentonitteki element kaybı ve/veya zenginleşmesi tipi hakkında bilgiler verebilmektedir (Land ve diğ., 1997). Buradan hareketle, inceleme konusu örnekler için yapılan Al_2O_3-MgO, Al_2O_3-CaO, Al_2O_3-P_2O_5 ve Al_2O_3-MnO diyagramları incelendiğinde MgO, CaO, MnO ve P_2O_5'in Al_2O_3'e göre lineer bir şekilde arttığı ve regresyon doğrusunun orijinden geçen pozitif lineer bir doğru olan ve ilgili elementlerin (Mg, Ca, P, Mn) alterasyon sırasında immobil olduğunu (zenginleşmenin bozuşmayan kalıntı malzemeden kaynaklandığını) ifade eden bir doğru şeklinde olmadığı görülmektedir (Şekil 6 a, b). Benzer olarak Al_2O_3-SiO_2, Al_2O_3-Fe_2O_3, Al_2O_3-TiO_2 ve Al_2O_3-Na_2O ikili ana element diyagramları incelendiğinde; aradaki ilişkinin artan Al_2O_3 değerlerine karşılık azalan SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2 ve Na_2O değerleri şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 6 c, d, e, f). Buna göre; ikili ana element diyagramları alterasyon sırasında SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O ve TiO_2 kayıplarının buna karşın dış kaynaklı MgO, CaO, P_2O_5 ve MnO zenginleşmelerinin meydana geldiğini işaret etmektedir.

Eser Elementler

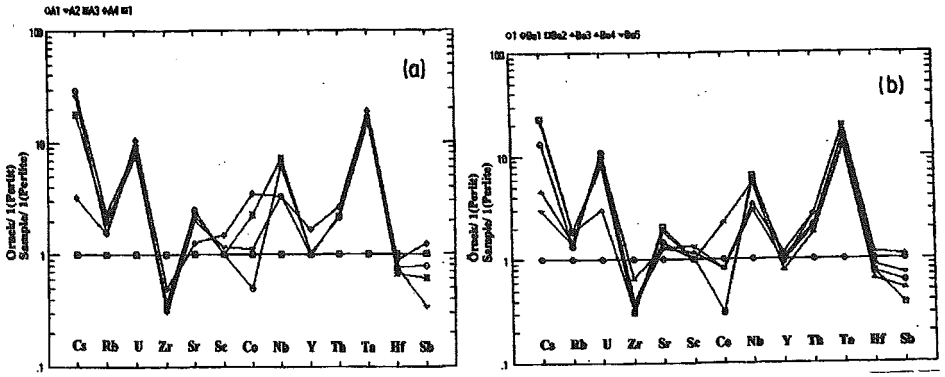
İnceleme konusu örneklere ait eser element analiz sonuçları Tablo 2'de, ana kayaca göre normalize edilmiş indikatör (Cs, Rb, U, Zr, Sr, Sc, Cr, Co) eser elementlerin alterasyon bölgelerine göre dağılımları Şekil 7'de verilmiştir. Alterasyona bağlı olarak Cs, Rb, U, Zr, Sr, Sc, Cr, Co gibi elementlerin içeriklerindeki değişiklik, bentonite alterasyonun ilk evrelerini bildirmesi yönünden duyarlı indikatör elementler olarak kullanılabilmektedir (Zielinski, 1982). Buna göre riyolitik camın bentonite dönüşümü sırasında Cs, Rb, U ve Zr alterasyonun ilk evrelerinde kayba uğrarken Sr, Sc, Cr ve Co değişik yollarla bentonitte zenginleşir.

Aşağıda belirtilen indikatör eser elementlerin Çayırlık Tepe bentonitleşmesi sırasındaki davranışları incelendiğinde; alterasyonun başlamasıyla birlikte sadece Zr mobilize olarak kayba uğramış ve ilerleyen alterasyon ile birlikte kısmen alterasyon zonlarında dağılarak ortamdan taşınmıştır. Cs, Rb ve U ise zenginleşme göstermiştir. Bu elementlerden Cs ve Rb alterasyonun başlangıcında zenginleşip ilerki evrelerde kayba uğrarken U, ilerleyen alterasyona bağlı olarak zenginleşerek "smektit zonu"nda maksimum zenginleşme göstermiştir.

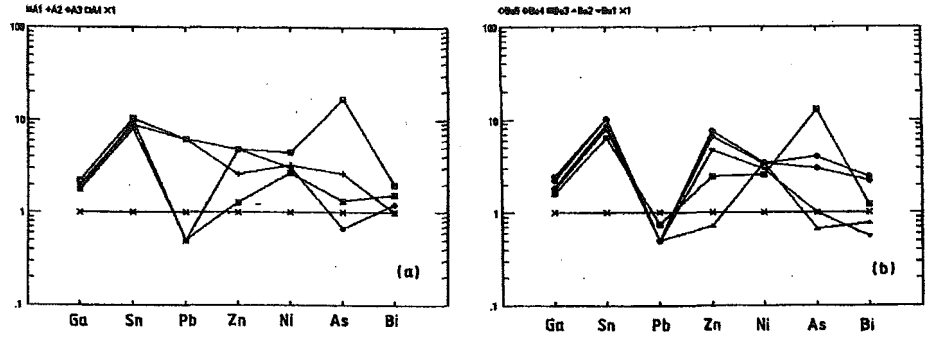
Tablo 2. İnceleme konusu örneklere ait eser element içerikleri (ppm).

Örnek	Be_5	Be_4	Be_3	Be_2	Be_1	1	A_1	A_2	A_3	A_4
Ba	20.8	36.9	294.9	73.8	73.9	569.7	67.3	156.8	144.3	16.9
Bi	0.9	0.6	0.7	0.4	0.8	0.2	0.4	0.6	0.4	0.8
Co	1.3	1.3	3.6	0.5	0.5	1.6	0.8	1.8	0.5	5.6
Ga	37	33.6	24.7	28.7	26.9	15.2	27	30.2	27	34
Hf	2.2	2.9	1.6	1.9	1.9	2.5	1.9	1.9	1.7	2.2
Nb	15.3	17.6	28.1	32.8	29.8	5.10	32.2	17.2	36.8	32.3
Rb	129.9	135.4	168.4	174.1	122.3	1.80	213.3	144	183.2	142
Sb	2.1	3.2	1.5	1.1	1.8	2.9	2.3	1	1.8	2.3
Sn	10.4	10.4	6.4	8.8	8.0	1	9.6	8.8	8	10.4
Sr	128.6	127.5	186.0	204.9	145.7	99.1	246.7	200.3	227.1	124.9
Ta	8.0	7.9	5.1	6.3	6.4	0.4	6.3	6.8	6.5	7.6
Th	20.1	20.1	13.1	15.1	15.6	7.3	15.7	16.4	15.9	19.2
U	17.8	18	5.4	14.8	19.5	1.8	15.8	16.9	13.9	18.9
Zr	41.7	72.7	36.9	34.5	42.8	111.8	41.4	34.5	37.7	56
Y	30.6	38.6	25.8	31.9	34.0	32.8	33.6	32.5	33	55.5
Cu	2	2	3	2	2	4	2	25	2	25
Pb	47	53	17	5	33	7	9	18	34	34
Zn	57	58	43	58	50	17	46	55	52	77
Ni	12	9	39	2	3	3	4	8	2	51
As	22	20	11	7	5	9	14	9	11	18
Sc	8	7	6	6	6	6	6	7	6	9
Cs	23.1	35.9	170.4	178.5	102.9	7.8	226	202	140	25.4

$A_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$: 1. Alterasyon Bölgesi Örnekler, $Be_{\text{-}1\text{-}2\text{-}3\text{-}4\text{-}5}$: 2. Alterasyon Bölgesi Örnekleri, Örnek No 1: Altere olmamış perlit, $Be_{1\text{-}2}$ ve A_1: Volkanik cam + Smektit zonu, Be_3 ve A_2: Smektit + Opal-CT zonu, $Be_{4\text{-}5}$ ve $A_{3\text{-}4}$: Smektit zonu.



Şekil 7. Bentonite dönüşüm sırasında bazı indikatör eser elementlerin değişim diyagramları (1 numaralı perlit örneğine göre normalize edilmiştir). a) 1. alterasyon bölgesi örnekleri, b) 2. alterasyon bölgesi örnekleri.



Şekil 8. Ga, Sn, Pb, Zn, Ni, As ve Bi elementlerinin değişim diyagramı (1 no'lu perlit örneğine göre normalize edilmiştir). a) 1. alterasyon bölgesi örnekleri, b) 2. alterasyon bölgesi örnekleri.

İndikatör eser elementlerin dışında Ga, Sn, Pb, Zn, Ni, As ve Bi gibi diğer bazı eser elementlerin ilerleyen alterasyon ile birlikte her iki alterasyon bölgesinde de özellikle "smektit zonu"nda zenginleştikleri görülmektedir. Sn ve Ni bu elementler içinde en fazla zenginleşen elementler olmuş, bunları Zn, Ga ve Bi izlemiştir (Şekil 8). Diğer taraftan Ba, alterasyon ile birlikte mobilize olmuş, "smektit + opal-CT zonu"nda zenginleşmiş ve alterasyonun ileri safhalarında da sistemden taşınmıştır. Benzer olarak Sb'da alterasyonun başlamasıyla birlikte mobilize olarak alterasyon zonlarında dağılmıştır. Y içeriklerinin 2. alterasyon bölgesine ait örneklerde (Be_{1-5}) alterasyon ile birlikte çok fazla artış göstermediği, diğer örneklerde ise alterasyon ilerledikçe arttığı görülmektedir. Nb ise heriki alterasyon bölgesinde de ilerleyen alterasyon ile birlikte zenginleşmiştir.

Nadir Toprak Elementleri (REE)

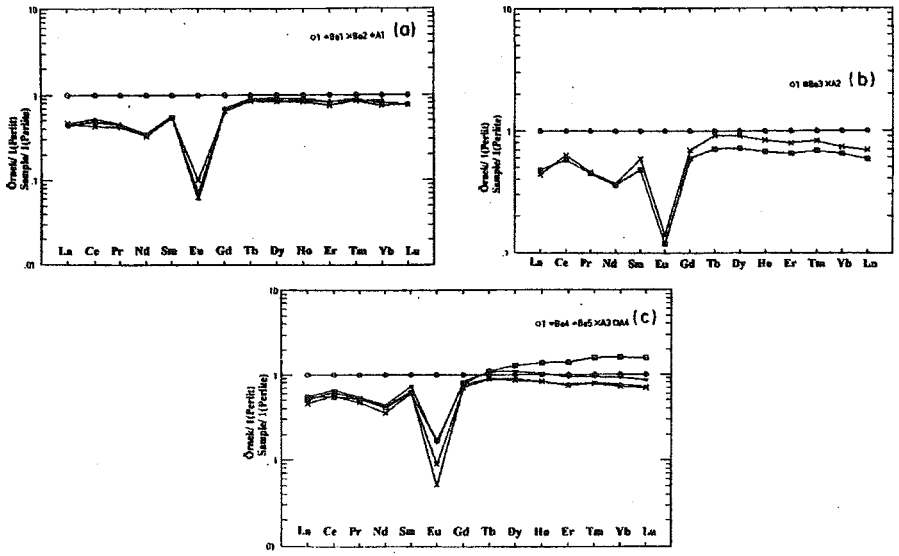
İnceleme konusu örneklere ait Nadir Toprak Element (REE) içerikleri Tablo 3'te, alterasyon zonları REE içeriklerinin altere olmamış ana kayaca (No: 1, perlit) göre normalize edilmiş dağılımları Şekil 9'da, REE içeriklerinin kondritlere göre dağılımı ise Şekil 10'da verilmiştir.

Tablo 3. İncelenen örneklere ait Nadir Toprak Element (REE) içerikleri (ppm)

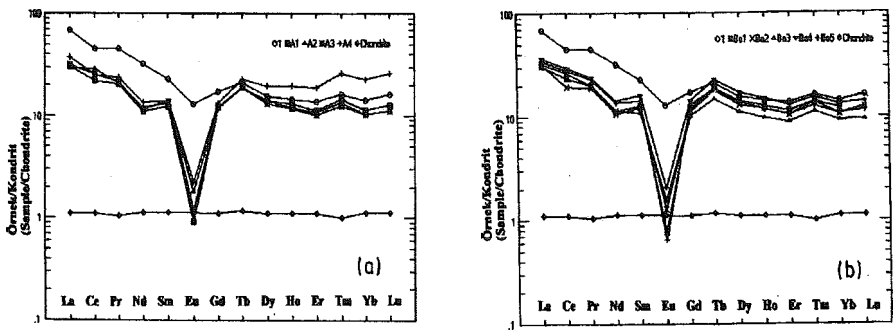
Örnek	Be_5	Be_4	Be_3	Be_2	Be_1	1	A_1	A_2	A_3	A_4
La	11.4	12.1	10.8	10.5	10.2	22.5	10.0	9.8	10.3	12.3
Ce	24.3	25.6	22.9	17.0	20.7	39.4	19.2	24.8	22.3	21.7
Pr	3.04	3.16	2.64	2.49	2.66	5.85	2.63	2.70	2.80	3.07
Nd	8.7	8.9	7.3	6.8	7.1	20.4	6.9	7.5	7.3	8.5
Sm	2.9	3.3	2.2	2.5	2.6	4.6	2.5	2.7	2.8	2.8
Eu	0.05	0.16	0.12	0.10	0.06	1	0.07	0.14	0.09	0.17
Gd	3.58	3.93	2.82	3.06	3.26	4.75	3.30	3.26	3.32	3.66
Tb	0.93	1.13	0.74	0.90	0.94	1.05	0.95	0.95	0.94	1.14
Dy	4.75	5.86	3.80	4.46	4.86	5.32	4.75	4.84	4.51	6.78
Ho	0.91	1.15	0.75	0.93	0.97	1.11	1.01	0.93	0.91	1.51
Er	2.36	2.91	2.00	2.32	2.55	3.08	2.52	2.43	2.28	4.29
Tm	0.45	0.54	0.39	0.49	0.49	0.57	0.51	0.47	0.44	0.91
Yb	2.36	2.90	2.02	2.33	2.69	3.12	2.51	2.28	2.25	5.05
Lu	0.39	0.47	0.32	0.42	0.45	0.55	0.43	0.38	0.38	0.88
Σ	66.12	72.11	58.8	54.3	59.53	113.3	57.28	63.18	60.62	72.76

Σ= Toplam REE, $A_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$: 1. Alterasyon Bölgesi Örnekleri, $Be_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4\text{-}5}$: 2. Alterasyon Bölgesi Örnekleri, Örnek No 1: Altere olmamış perlit, $Be_{1\text{-}2}$ ve A_1: Volkanik cam + Smektit zonu, Be_3 ve A_2: Smektit + Opal-CT zonu, $Be_{4\text{-}5}$ ve $A_{3\text{-}4}$: Smektit zonu.

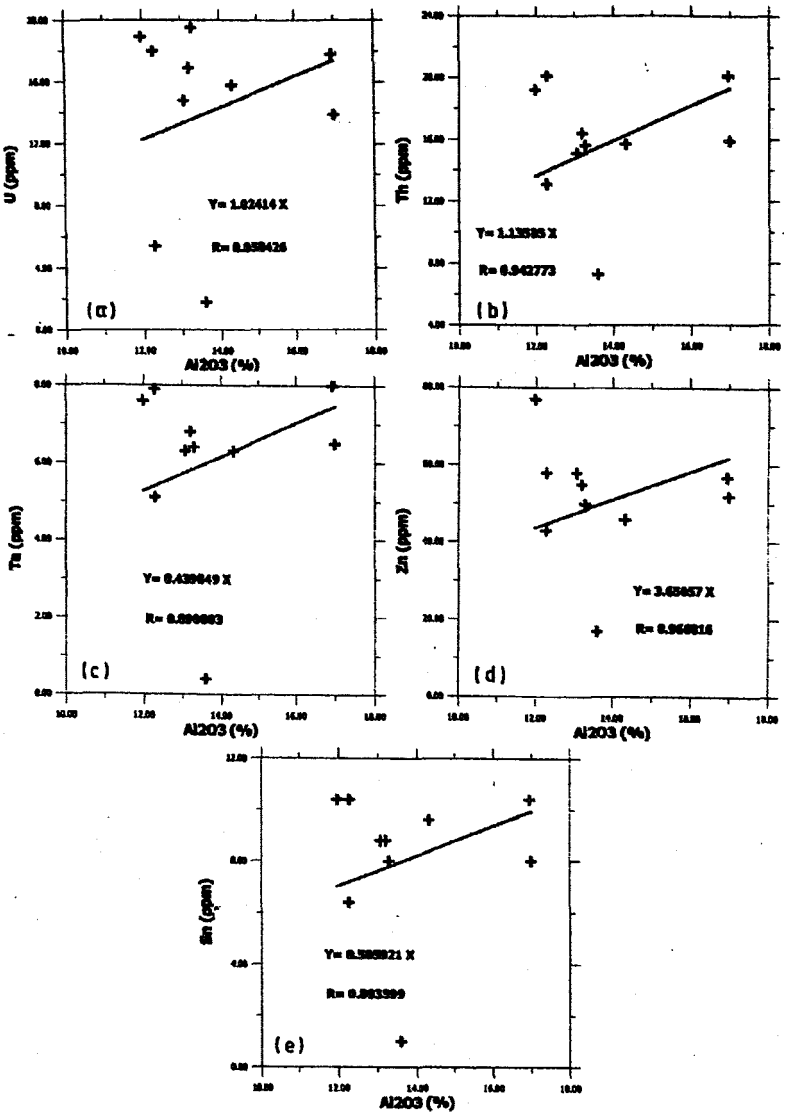
Volkanik camın smektite dönüşümü sırasında alterasyonun ilk evresine ait ürünlerin REE içerikleri ile taze cam REE içeriği arasında çok büyük farklar yoktur. İlerleyen alterasyon ile birlikte ise REE içeriklerinde farklılıklar meydana gelir ve HREE (Ağır Nadir Toprak Elementleri), LREE (Hafif Nadir Toprak Elementleri)'ye göre daha zor mobilize olur (Zielinski, 1982).



Şekil 9. Bentonite dönüşüm sırasında Nadir Toprak Elementlerinin değişim diyagramı (1 nolu perlit örneğine göre normalize edilmiştir). a) Volkanik cam+Smektit zonu, b) Smektit+Opal-CT zonu, c) Smektit zonu.



Şekil 10. Çayırlık Tepe örneklerinin kondrit – normalize paterni (Kondrit: Mc Lennan, 1989). A) 1. alterasyon bölgesi örnekleri, b) 2. alterasyon bölgesi örnekleri



Şekil 11. Al_2O_3-U, Th, Ta, Zn ve Sn değişim diyagramı.

Nadir Toprak Elementlerinin inceleme konusu alterasyon zonlarındaki durumuna bakıldığında, her iki alterasyon bölgesinde de perlit alterasyonunun başlangıcını yansıtan "volkanik cam + smektit zonu"nda Hafif Nadir Toprak Elementleri'nin (LREE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) perlitten çözünerek mobilize olmaya başladığı ancak mobilizasyonun ilerleyen alterasyonla birlikte ciddi bir ayrımlaşmaya işaret etmediği görülmektedir (Şekil 9a). Ağır Nadir Toprak Elementleri (HREE: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ise alterasyonun başlangıcında hemen hemen hiç mobilize olmamış, ilerleyen alterasyon ile birlikte "smektit +

opal-CT zonu"nda mobilize olmaya başlamış ve özellikle birinci alterasyon bölgesinin "smektit zonu"nda zenginleşmiştir (Şekil 9 b-c). Diğer taraftan sözkonusu örneklerin REE içerikleri, normalize kondrit REE paterni ile karşılaştırıldığında; örneklerin kondritlere göre tipik bir zenginleşme gösterdiği görülmektedir. Eu ise negatif anomali gösterir (Şekil 10).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Başören bölgesindeki en önemli ekonomik bentonit yatağı olan Çayırlık Tepe bentoniti, yöredeki Üst Miyosen yaşlı perlitlerin hidrotermal alterasyonu sonucunda oluşmuştur (İşcan, 1987; Arkun, 1988; Çoban ve Ece, 1990). Jeolojik gözlemler ve sondaj çalışmalarına göre düzensiz mercek, kamalanma ve cepler şeklinde yataklanan ilgili bentonit yatağında; birbiriyle geçişler gösterebilen beyaz bentonit, manganlı bentonit ve kumlu bentonit olmak üzere 3 farklı bentonit zonu tespit edilmiştir. Ayrıntılı mineralojik-petrografik incelemelere göre perlit çok düzensiz biçimde bozuşarak kil'e dönüşmüş ve yapısal kontrollü olarak gelişen alterasyon sırasında perlitten bentonite doğru; Volkanik cam + Smektit zonu; Smektit + Opal-CT Zonu ve Smektit Zonu şeklinde 3 farklı alterasyon zonu belirlenmiştir. Bentonit yatağı esas olarak dioktaedral smektit (montmorillonit, baydellit), feldspat (sanidin, oligoklas) ve silis mineralleri'nden (opal-CT, α-kristobalit, kuvars) meydana gelmiştir. Bileşime giren bu esas minerallerin dışında kalsit, illit, manyetit, hematit, zirkon ve pirit tali olarak değişik oranlarda bileşime katılan diğer minerallerdir.

Asitik volkanik kayaçların bentonite alterasyonu sırasında element mobilizasyonu gerçekleşir ve alterasyon ürünü bentonit MgO, CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3 ve TiO_2 yönünden zenginleşirken, Na_2O, K_2O ve SiO_2 yönünden fakirleşir (Zielinski, 1982; Shiraki ve diğ., 1987; Christidis, 1998). Benzer olarak riyolitik cam, ignimbirit ve andezitik tüflerin bentonite alterasyonu sırasında Sr, Sc, Cr ve Co gibi eser elementler değişik yollarla; Th, Ta, Hf, Sb yerinde zenginleşme yoluyla bentonit içinde zenginleşme gösterirken Cs, Rb, U ve Zr gibi eser elementler ise alterasyonun ilk evrelerinde kayba uğrar ve giderek sistemden taşınırlar (Christidis ve diğ., 1995; Christidis ve Scott, 1997). Al_2O_3 ve TiO_2, alterasyon ile bozuşmayan kalıntı malzemede birikmiş olan element zenginleşmesi yoluyla yerinde (in situ) zenginleşirken; CaO, MgO ve Sr, Sc, P, Cr, Co zenginleşmesi ise; yapısal birleşme, iyon değişimi veya ikincil sulu Fe-Mn oksitlerinin adsorbsiyonu yollarıyla meydana gelir. Ayrıca ana kayacın kimyasal bileşimi bentonitin element kazanımı ve/veya kaybını denetleyebilmektedir (Zielinski, 1982; White, 1983; Christidis, 1998).

Riyolit bileşimli volkanik kayaçların bentonite alterasyonu sırasında bentonitlerin MgO (13-15 kat) ve CaO yönünden zenginleştiği bilinmektedir (Zielinski, 1982). Ayrıca CaO zenginleşmesi deneysel olarak ta ortaya konmuştur (Shiraki ve diğ., 1987). Kimyasal analiz sonuçları Çayırlık Tepe bentonitleşmesi sırasında ortalama 15 kat MgO ve % 19-26 oranlarında da CaO zenginleşmesi meydana geldiğini göstermektedir. Al_2O_3-MgO ve Al_2O_3-CaO ikili diyagramları bu zenginleşmelerin alterasyon sırasında bozuşmayan kalıntı malzemeden kaynaklanan yerinde zenginleşmeden ziyade dış kaynaklı olduğunu işaret etmektedir. Dış kaynaklı MgO getirimi, hidrotermal etkinlik, magnezyumca yüksek fazların (talk, Mg-klorit, amfibol, v.b.) dissolüsyonu veya ultrabazik kayaçlar yoluyla olabilir. Çayırlık Tepe bentonitinde Mg yönünden zengin minerallerin tespit edilmemesi, Mg'un birinci alterasyon bölgesi doğusundaki N10W/50° SW yönlü faya bağlı olarak yöredeki ofiyolitik kayaçlardan hidrotermal solüsyonlar vasıtası ile sağlanmış olabileceği düşünülmektedir. Dioktaedral smektitlerde Ca'un yüksek miktarda (0.11-0.16)

tabakalararası değişebilir katyon olarak bulunması (Tablo 4) ise bentonitleşme sırasında meydana gelen CaO zenginleşmesinde iyon değişiminin rol oynadığını ifade eder (White ve Claasen, 1980; Shiraki ve Iiyama, 1990). Demir, her iki alterasyon bölgesinde de alterasyonun ilk evresinden itibaren mobilize olarak tüketilmeye başlamıştır. Tüketilen demir'in bir kısmı dioktaedral smektitlerin oktaedral yapısında tutulmuş, bir kısmı da ince kesit ve X-ışınları incelemelerinde I. alterasyon bölgesi "smektit zonu" ve II. alterasyon bölgesi "smektit + opal-CT zonu"nda belirlenen hematit ve pirit oluşumunda kullanılmıştır. Diğer taraftan "volkanik cam + smektit zonu"nda (az) artış gösteren P_2O_5 değerlerini destekleyecek herhangi bir fosfat minerali belirlenmemiş olup, bu artış adsorpsiyon yoluyla meydana gelmiş olmalıdır. İlerleyen alterasyon ile birlikte oluşan sulu alüminyum silikatlar ise H_2O değerlerinin giderek artmasına neden olmuştur.

Tablo 4. Smektitlerin kil boyutu kimyasal analizi (%) ve yapısal formülleri.

Örnek	1	2	3	4	5
SiO_2	55.05	55.24	54.80	54.82	54.64
Al_2O_3	19.01	19.06	20.12	19.08	20.08
Fe_2O_3	2.85	2.86	2.92	1.16	2.10
MgO	3.26	3.85	3.70	3.20	3.36
CaO	1.53	1.70	1.67	1.42	1.07
Na_2O	0.24	0.40	0.44	0.46	0.48
K_2O	0.36	0.46	0.58	0.54	0.40
Σ	82.30	83.57	84.23	80.68	82.13
Tetraedral Katyonlar					
Si	3.88	3.94	3.84	3.98	3.90
Al	0.12	0.06	0.16	0.02	0.10
T.Y.	0.12	0.06	0.16	0.02	0.10
Oktaedral Katyonlar					
Al	1.54	1.56	1.50	1.61	1.59
Fe	0.15	0.07	0.15	0.06	0.11
Mg	0.38	0.40	0.38	0.35	0.36
T.O.K.	2.07	2.03	2.03	2.02	2.06
Değişebilir Katyonlar					
Ca	0.12	0.13	0.12	0.11	0.16
Na	0.03	0.05	0.06	0.06	0.06
K	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04
T.T.Y.	0.29	0.37	0.35	0.31	0.28
D.Y.Y.	0.30	0.35	0.35	0.33	0.26

Σ: Toplam, T.Y.: Tetraedral Yük, T.O.K.: Toplam Oktaedral Katyon, T.T.Y.: Toplam Tabaka Yükü, D.Y.Y.: Değişebilir Yaprak Yükü. 1, 2 No'lu örnekler I. alterasyon bölgesi smektit zonu; 3, 4, 5 No'lu örnekler II. alterasyon bölgesi smektit zonuna aittir.

Volkanik camın su alarak çözünmesi sırasında; Na camdan çözünerek göçeder (Aramaki ve Lipman, 1965; Noble, 1967). Ayrıca difüzyon yoluyla Si tüketilmesi meydana gelir (White ve Claasen, 1980) ve buna bağlı olarak altere malzeme silisyum ve sodyum yönünden fakirleşir. Çayırlık Tepe bentonitini oluşturan perlit alterasyonu sırasında Na ve K gibi Si'da perlitlerden çözünerek alterasyona bağlı olarak tüketilmiş, her iki alterasyon bölgesinde de "smektit + opal-CT zonlarında" izafi bir SiO_2 zenginleşmesi meydana gelmiştir. Al_2O_3-SiO_2, Al_2O_3-K_2O ve Al_2O_3-Na_2O ikili diyagramları SiO_2, K_2O ve Na_2O kayıplarını belirten özellikler göstermektedir. Perlitten çözünen silis büyük oranda smektit oluşumunda

kullanılmış, geriye kalan fazla Si ise silis minerallerinin oluşumunu sağlamıştır (Henderson ve diğ., 1971). XRD ve SEM incelemeleri silis minerallerinin opal-CT, opal-C(α-kristobalit), kuvars bileşiminde olduğunu, opal-CT oluşumunun 3 aşamada oluştuğunu ve alterasyon bölgesinde doğudan batıya doğru opal-CT / opal-C(α-kristobalit) / kuvars dönüşümünün meydana geldiğini göstermektedir. Dioktaedral smektit kimyasal analizleri, K ve Na'un da Si gibi büyük oranda dioktaedral smektit oluşumunda kullanılmış olduğunu göstermektedir.

Özellikle II. alterasyon bölgesi "smektit zonu"nda belirlenen illit, bu zondaki izafi K_2O artışının bentonitleşme sırasındaki illitleşme ile ilişkili olabileceğini göstermektedir. Diğer taraftan altere olan ana kayacın bileşimindeki mika, amfibol gibi silikatlı minerallerin alkali ortam şartlarında bozuşması sonucunda bu minerallerin yapısındaki Ti mobilize olup, sistemden taşınabilmektedir (Force, 1991). Çayırlık Tepe perlitlerinin bentonite alterasyonu sırasında her iki alterasyon bölgesinde de ilerleyen alterasyona bağlı olarak meydana gelen TiO_2 kaybı, mikaların bozuşması sonucunda mika yapısındaki Ti'un mobilize olarak taşınması sonucunda gerçekleşmiş olmalıdır. Petrografik gözlemler (mikaların ileri derecede ayrışmış olması ve ilmenit, rutil gibi minerallerin yokluğu) ve Al_2O_3- TiO_2 ikili diyagramı bu görüşü destekler niteliktedir.

Bentonit oluşumu sırasında alterasyon ile birlikte Ba ve Zr perlitten çözünerek mobilize olmuş, ilerleyen alterasyon ile birlikte sistemden uzaklaşmıştır. Buna karşın özellikle Ga, Nb, Rb, Sr, Ta, Th, U, Sn, Zn, Ni, As ve Pb gibi elementler ise bentonit içinde zenginleşmiştir. Bu zenginleşmede özellikle U, Th, Ta, Sn, Zn, Ni, As ve Pb zenginleşmeleri dikkat çekicidir. Altere malzemedeki U zenginleşmesi çoğunlukla ikincil silis ve sulu Fe-Mn oksitlerinin adsorbsiyonu ile meydana gelmektedir (Van de Weijden, 1976; Zielinski, 1980). Ayrıca oksidasyon şartlarında alkalin solüsyonların etkisi ile riyolit camının dissolüsyonu sırasında altere malzemede kalıntı U zenginleşmesi olabilmektedir (Zielinski, 1979). Çayırlık Tepe bentonitleşmesi sırasında yüksek oranlarda U zenginleşmesi meydana gelmiştir. Altere olan perlitin 1.8 ppm.'lik U içeriği ve bentonit içindeki mikro kırık-çatlaklardaki ikincil silis ile sulu Fe-Mn oksitlerinin varlığı gözönüne alındığında bu zenginleşme ikincil silis ve Fe-Mn oksitleri ile ilgili olmalıdır. Al_2O_3-U, Th, Ta ikili element diyagramları (Şekil 11 a,b,c) U gibi Th ve Ta'un da yerinde zenginleşmeden ziyade ikincil sulu Fe-Mn oksitlerinin etkisi ile zenginleşmiş olduğuna işaret etmektedir. Zenginleşme gösteren Sr, dioktaedral smektitlerde iyon değişimi yolu ile tabakalararası değişebilir katyon olarak tutulmak suretiyle zenginleşmiş olmalıdır. Riyolitik cam ve ignimbritin değişik yollarla alterasyonu sonucunda oluşan bentonitler Zn, Sb, V, Sn, Ni gibi elementler yönünden zenginleşebilmektedir (Zielinski, 1982; Christidis, 1998). Çayırlık Tepe bentonitinin oluşumu sırasında bentonit As, Ni, Zn, Pb ve Sn yönünden zenginleşmiştir. Al_2O_3-Zn, Ni, Sn, Ni ikili diyagramları (Şekil 11 d, e) bu zenginleşmelerin yerinde zenginleşme olamayacağına işaret etmektedir. Başören bölgesi bentonitleri üzerinde Gültekin ve diğ. (1992) tarafından yapılan ve bölgedeki bentonitlerin hidrotermal solüsyonlar etkisi ile özellikle V, As, Ni, Zn ve Sn yönünden zenginleştikleri bulgusu dikkate alındığında Çayırlık Tepe perlitinin bentonite alterasyonunda hidrotermal etkilerin varlığı düşünülmektedir.

Diğer taraftan, volkanik cam, dasitik-andezitik tüf, ignimbirit gibi volkanik kayaçların bentonite alterasyonu sırasında Nadir Toprak Elementleri'nin eriyebilir bileşenleri volkanik cam içinde, erimeyen bileşenler ise daha ziyade manyetit, zirkon, apatit, allanit vb. aksesuar mineraller içinde bulunur. (Zielinski, 1982; Senkayi ve diğ., 1984; Delano ve diğ., 1990;

Starke, 1991; Christidis ve diğ., 1995; Christidis, 1998). Alterasyon sırasında erimeyen aksesuvar mineraller ve bazı hidrotermal sistemlerde F, Cl, SO_4 varlığı bentonitteki REE'nin (özellikle LREE) kalıntı faz olarak (in-situ=yerinde zenginleşme) artmasına neden olabilir (Zielinski, 1982; Brookins, 1989; Wood, 1990 a, b; Christidis, 1998). Otijenik fosfat mineralleri ve neoforme fillosilikatların varlığı ise altere malzemedeki REE içeriklerinin azalmasına yolaçar (Bau, 1991; Elliot, 1993; Christidis ve diğ., 1995).

Bentonit oluşumu sırasında perlitten çözünen Hafif Nadir Toprak Elementleri (LREE) alterasyon ile birlikte mobilize olmuş, alterasyon zonlarında dağılarak göç etmiştir. Ağır Nadir Toprak Elementleri (HREE), ise başlangıçta mobilize olmamış, ilerleyen alterasyon ile birlikte mobilize olarak özellikle I. alterasyon bölgesi smektit zonunda zenginleşmiştir. Petrografik ve mineralojik incelemelerde, manyetit ve zirkon gibi aksesuvar minerallerin saptanması, özellikle HREE zenginleşmesinde kalıntı fazların etkinliğini göstermektedir. Ayrıca I. alterasyon bölgesi örneklerinde belirlenen pirit oluşumları kalıntı faz yoluyla REE zenginleşmesini destekler görünmektedir. Diğer taraftan ikinci alterasyon bölgesi örneklerinde saptanan illit, bu bölgedeki REE içeriklerinin azalmasına etki etmiş olmalıdır.

Yapılan jeokimyasal incelemelere göre, Çayırlık Tepe perlitinin bentonite alterasyonu sırasında kimyasal element mobilizasyonu gerçekleşmiş ve ilerleyen alterasyona bağlı olarak SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, TiO_2, Ba ve Zr kayıpları; Al_2O_3, CaO, MgO ile Rb, U, Sc, Sr, Co, Th, Ta, Hf, Bi, Ga, Sn, Pb, Zn, Ni ve As zenginleşmeleri meydana gelmiş REE zenginleşmesinde ise kalıntı fazlar rol oynamıştır. Bu mobilizasyon sırasında, ana kayacın yüksek oranda alkali element kaybı ve alterasyon ortamındaki yüksek Mg aktivitesi ise, alterasyonun ilk evrelerinden itibaren montmorillonit ile baydellit bileşimli dioktaedral smektitlerin oluşmasını sağlamıştır (Sheppard ve Gude, 1973; Hay, 1977; Iiyama, 1980; Dibble ve Tiller, 1981; Senkayi ve diğ.,1984; Hay ve Goldman, 1987; Christidis ve Dunham, 1993,1997). Elde edilen jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal veriler, başta Mg olmak üzere diğer element zenginleşmelerinde bölgedeki N10W/50 SW yönlü fayla ilişkili hidrotermal getirimlerin rol oynadığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

Aramaki, S., ve Lipman, P.W., 1965. "Possible leaching of Na_2O during of volcanic glassses", Proc. Japan. Acad., 41, 467-470.

Arkun, O.,1988. "Kütahya ili, Başören köyü bentonit sahaları arama raporu. ESAN A.Ş. Raporu" (yayınlanmamış), İstanbul.

Bau, M., 1991. "Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the signifiance of the oxidation state of europium", Chemical Geology, 93, 219-230.

Bilgin, H., 1967. "Kütahya ili, kil yatakları ve dolomit kumları hakkında rapor. MTA Raporu", 4486 (yayınlanmamış), Ankara.

Brookins, D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare-earth elements. In: Lipin, B.R., McKay, G.A.(Eds.). Reviews in Mineralogy, 21, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Mineralogical Society of America, 201-225.

Christidis, G.E. ve Dunham, A.C., 1993. "Compositional variations in smectites: Part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece", Clay Minerals, 28, 255-273.

Christidis, G.E., Scott, P.W. ve Marcopoulos, T., 1995. "Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece. Geological, mineralogical and geochemical evidence", Clays and Clay Minerals, 43, 63-67.

Christidis, G. ve Dunham, A.C., 1997. "Compositional variations in smectites. Part II: Alteration of acidic precursors, a case study from Milos Island, Greece", Clay Minerals, 32, 253-270.

Christidis, G.E. ve Scott, P.W., 1997. "The origin and control of colour of white bentonites from the Aegean Islands of Milos and Kimolos, Greece", Mineralium Deposita, 32, 271-279.

Christidis, G.E., 1998. "Comperative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece", Clays and Clay Minerals, 40/4, 379-399.

Çoban, F. Ve Ece, Ö.I., 1990. "Başören (Kütahya) bölgesindeki bentonit oluşumlarının jeolojik özellikleri ve mineralojik incelemesi", İTÜ Dergisi, 48/4, 56-63.

Çoban, F. Ve Ece, Ö.I., 1991a. "Petrology, clay mineralogy and cristobalite distribution of the Ca-bentonite deposits in the Kütahya region", EUG VI, Terra Abstracts, 404, Strasbourg.

Çoban, F. ve Ece, Ö.I., 1991a. "Başören (Kütahya) yöresindeki Ca-bentonit yataklarının mineralojisi ve kristobalit oluşumunun incelenmesi", Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi M.Sayın Kil Mineralleri Sempozyum Kitabı. 87-94, Adana.

Çoban, F., 1993. "Geology and mineralogy of some Turkish bentonites", The Mineralogica et Petrographica Acta, 36, 103-110, Italy.

Çoban, F., 1999. "Ayvacık (Çanakkale) bentonit yataklarındaki baydellit oluşumu", Türkiye Jeoloji Bülteni. 42/1, 47-55.

Delano, J.W., Schirnick, C., Bock, W., Kidd, W.S.F., Heizler, M.T., Putman, G.W., De Long,S.E. ve Ohr, M., 1990." Petrology and geochemistry of Ordovician K-bentonites in New York state: Constraints on the nature of a volcanic arc", Journal of Geology, 98, 157-170.

Dibble, W, E. Jr ve Tiller, W., 1981. "Kinetics model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments", Clays and Clay Minerals. 29, 323-330.

Ece, Ö.I. ve Çoban, F., 1990. "Kütahya - Sabuncupınar - Başören köyü Ca-bentonit yataklarının petroloji ve kristobalit dağılımı", ESAN A.Ş. Araştırma Raporu, 62 sayfa, İstanbul.

Ece, Ö.I. ve Çoban, F., 1993. "Comparison of hydrothermal alteration of two different parent rocks for the occurrence of Ca-bentonite deposits in the Western Turkey", 2nd International Meeting on "Red mediterranean Soils". Short paper and Abstracts, 91-93, Adana.

Elliot, W.C., 1993. « Origin of the Mg-smectite at the Cretaceous/Tertiary (C/T) boundary at Stevns Klint, Denmark. Clays and Clay Minerals, 41, 442-452

Force, R. Eric., 1991, Geology of titanium mineral deposits. U.S. Geological Survey, Tucson. University of Arizona. 112 p.

Gültekin, A.H., Çoban, F. ve Esenli, F., 1992. "Trace element content of Başören bentonite deposits, Kütahya, Turkey", Mediterranean Clay Meeting (M.C.M. 92), Abstracts, 82-83, Italy.

Gürdal, G., 1990. Kütahya kuzeyindeki hidrotermal alterasyon ve etkinlikleri. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), 137 sayfa, İstanbul.

Hay, R, L ve Guldman, S.L., 1987. "Diagenetic alteration of silicic ash in Searles lake, California", Clays and Clay Minerals. 35, 449-457.

Henderson, J. H, Jackson, M.L., Syers, J. K., Clayton, R.N., Rex, R.W., 1971, "Cristobalite authegenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites", Clays and Clay Minerals. 19, 229-238.

Henning, K. H. ve Störr, H., 1986. Electron Micrographs (TEM, SEM) of Clays and Clay Minerals. Akademia-Verlag, Berlin, 350 p.

Iiyama, A., 1980. "Geology of natural zeolites and zeolitic rocks", Proc. 5th Int. Conference on Zeolites, p: 103-118.

İşcan, A., 1987. "Doğa Madencilik Ticaret A.Ş.'nin Kütahya Merkez Başören Köyü civarındaki AR: 29631 Sicil: 6079 ve AR :29632 Sicil: 6078 no'lu ruhsat sahalarından numune alımı ve değerlendirme raporu", MTA Raporu, 8099 (yayınlanmamış), Ankara.

Jackson, M.L., 1958. Soil Chemical Analysis.Prentice Hall, New Jersey, USA, 498 p.

Jones, B. J. ve Segnit, R.E., 1971. "The nature of opal, I. Nomenclature and constituent phases", Journal Geol. Soc. Australian, 18/1, 57-68.

Land, L.S., Mack, L.E., Milliken, K.L. ve Lynch, F.L., 1997. "Burial diagenesis of argillaceous sediment, south Texas Gulf of Mexico sedimentary basin: A reexamination", Bulletin Geological Society American, 109, 2-15.

Mc Lennan, S.M.,1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. B.R. Lipin and G.A. McKay (Eds.). Reviews in Mineralogy, 21, Mineralogical Society of America, Washington

Nadeau, H. P., Farmer, C. V., McHardy, J. W. Ve Bain, C. D., 1985. "Compositional variations of the Unterrupsroth Beidellite", The American Mineralogist, 70, 1004-1010.

Noble, D.C., 1967. "Sodium, potassium and ferous iron contents of some secondary hydrated natural silicic glasses", American Mineralogist, 52, 280-286.

Özdemir, H. ve Sezer, İ., 1987. "Clay potential of Turkey", Industrial Minerals. 241, 47-53.

Pickering, K.T., Marsh, N. G.ve Dickie, B., 1993. "Data report: In organic major, trace and rare earth element analyses of the muds and mudstones from site 808", In: Hill, I.A, Taira, A., Firth, J. V., et al., Proc. Ocean Drilling Program, Scientific Results, 131, 427-432.

Romberg, H., 1937. "Kütahya civarındaki kaolin yatakları hakkında rapor. MTA Raporu", 572 (yayınlanmamış), Ankara.

Senkayi, A.L., Dixon, J.B., Hossner, L.R., Abder-Ruhman, M.ve Fanning, D.S., 1984. "Mineralogy and genetic relationships of tonstein, bentonite and lignitic strata in the Eocene Yegna formation of East-Central Texas", Clays and Clay Minerals, 32, 259-271.

Seyhan, İ., 1988. Türkiye'de kağıt kaolini sorunu. Ön araştırma raporu: MTA Raporu (hazırlanmakta), Ankara.

Sheppard, R. A ve Gude, III A. J., 1973. "Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big sandy Formation, Mohave County, arizona", U S Geol. Survey Prof. Paper 830, 36 p.

Shiraki, R., Sakai, H., Endoh, M. Ve Kishia, N., 1987. "Experimental studies on rhyolite- and andesite-seawater interactions at 300 °C and 1000 bars", Geochemical Journal, 21, 139-148.

Shiraki, R. ve Iiyama, T., 1990. "Na-K ion exchange reaction between rhyolitic glass and (Na,K)Cl aqueous solution under hydrothermal conditions", Geochimica Cosmochimica Acta, 54, 2923-2931.

Starke, R., 1991. "Trace element of clay minerals. Proceedings of the 7 th Euroclay Conference", p: 989-994, Dresden.

Taşkın, C., 1975. "Kütahya ili civarında porselen ve seramik sanayii hammadde olanaklarının araştırılması hakkında rapor. MTA Raporu", 5380 (yayınlanmamış), Ankara.

White, A.F. ve Claasen, H.C.,1980. "Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass", Chemical Geology, 28, 91-109.

White, A.F., 1983. "Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25 °C", Gechimica Cosmochimica Acta, 47, 805-815.

Williams, L.A., Parks, G.A. ve Crerar, D. A., 1985. "Silica diagenesis, I. Solubility Controls", Journal Sedmentary Petrology, 55, 301-311.

Wood, S.A., 1990 a. "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and ytrium. 1. Review of avaliable low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters", Chemical Geology, 82, 159-186.

Wood, S.A., 1990 b. "The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and ytrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions at 350 °C at saturation water vapour pressure", Chemical Geology, 88, 99-125.

Zielinski, R.A.,1979. "Uranium mobility during interaction of rhyolitic obsidian, perlite and felsite with alkaline carbonate solution: T= 120°C, P= 210 kg/cm^2", Chemical Geology, 27, 47-63.

Zielinski, R.A., 1982. "The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: A case study in the troublesome formation, Colorado, USA", Chemical Geology, 35, 185-204.

EYMİR (BALIKESİR) DEMİR YATAĞI KİLLERİNİN MİNERALOJİSİ

Clay Mineralogy of Eymir (Balıkesir) Iron Ore Deposite

A.Baykal[1], A. Gümüş[1], N. Karaoğlu[2]

[1]Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fak. Jeoloji Müh. Böl. 35100 Bornova, İzmir
e-posta: alev.baykal@deu.edu.tr, altan.gümüş@deu.edu.tr
[2]Asya International Trade, Kıbrıs Şehitleri cad.1447 Sk7/12 35220 Alsancak, İzmir
e- posta: asyaexp@hotmail.com

ÖZET

Çalışma alanında ayrışmış andezitler üzerinde silisleşmiş dasitler bulunmaktadır. En üsttede tabanında kil oluşumu ile birlikte demir yatağı yer almıştır. Bu volkanitler ve cevherleşmenin yaşı Üst Miyosen olarak verilmektedir.

Eymir Demir yatağının tabanında bulunan kil seviyelerinin mineralojisine ait herhangi bir çalışma yapılmadan bir yaklaşımda bulunulmuştur. Bu konudaki görüşleri desteklemek veya eksikleri varsa tamamlamak amacı ile yan kayaçların ve cevher ile yankayaç arasında tabanda yer alan kil seviyelerinin mineralojik incelemeleri yapılmıştır.

Yan kayaç örneklerine göre, parajenezi başlıca hematit mineralinin oluşturduğu ve bu mineralin yan kayaç içinde özşekilsiz olarak ve yan kayaç minerallerinin arasında saçınmış ve damarcıklar halinde bulunduğu belirlenmiştir. Açıkça gözlenmiş olan ayrışma sonucunda yan kayaç minerallerinin ortamdan uzaklaşıp, bunların yerine ikincil kuvarsların geldiği ortaya konmuştur. Yan kayaçların jeokimyasal incelemeleri sonucunda Fe oranının yatağa göre oldukça azalmış olduğu ve Al miktarının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Yan kayaç ile cevher arasında yer alan kil seviyesinin incelenmesi sonucunda kaolinit mineralinin ana bileşimi oluşturduğu, α-kristobalit, α-kuvars, serizit minerallerinin de az oranda da olsa ortama eşlik ettiği belirlenmiştir. Jeokimyasal çalışmalar örneklerin %15-31 arasında değişen değerlerde Al_2O_3, %43-78 SiO_2, %3-25 ΣFe_2O_3 içerdiğini göstermektedir. Buradaki killerin andezit ve tüften oluştuğu ve kısa mesafede taşınarak depolandığı düşünülmektedir. Ana kayacın başlıca minerali olan K-feldispatlar, yeraltı ve yerüstü sularının veya asit bünyeli termal eriyiklerin etkisiyle içerdikleri potasın tamamını ve SiO_2 in bir kısmını kaybedip, bunların yerine bünyelerine bir miktar H_2O alarak bileşimi Al_2O_3 ve SiO_2 ce zengin olan kaolinit mineraline dönüşmüşler, hidratlaşma ile andezitin hornblend ve biyotiti demiroksite dönüşmüştür.

Anahtar kelimeler: Demir cevheri; kaolinit; laterit; mineralogy

ABSTRACT

Silicified Dasit is found above the altered andesitic unit in the study area. The iron ore is formed at the top of volcanic rocks together with clay layer at the bottom. These volcanics and iron ore are of late Miocene aged.

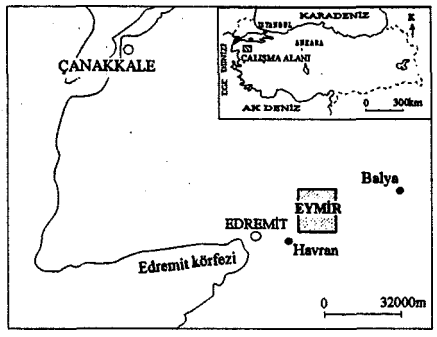
The mineralogical properties of the clay leyer formed at the bottom of the iron ore are investigated. Thus the clay minerals types and other minerals present in the clay formation and host rocks are determined.
According to host rock analysis, hematite minerals occurs in the paragenesis.Hematite minerals have anhedral crystallographic structure and are found dispersed and its veins among the minerals of the host rock. Host rock minerals are removed from the environment by the alteration and they are replaced secondary quartz minerals. The geochemical analysis of the host rock shows that while Fe value is highly reduced in relation to the deposit. Al value is highly increased.
The clay formation formed between the host rock and the iron ore is composed mainly of kaolinite minerals and α-crystobalite, α-quartz and sericite minerals. Chemical composition of the samples have 15-31 % Al_2O_3, 43-78 % SiO_2, 3-25 % ΣFe_2O_3 . This clay formation is formed from andesite and tuff and deposited after a short distance of transport. K-feldspars which are the principal mineral of the parent rock have losted its K totally and certain amount of the SiO_2 due to effect of ground water and rain water and acidic thermal solutions. Thus they are changed to kaolinite mineral rich in Al_2O_3 and SiO_2 by replacement of H_2O in crystallographic structure. Hornblende and biotite minerals in the andesite unit are changed to iron oxide due to by hydratation.

Key words : Iron ore, kaolinite, laterite, mineralogy

GİRİŞ

Balıkesir ili Havran ilçesinin 15 km kuzeydoğusunda bulunan Eymir Demir yatağı maden yatağı açısından Türkünal (1957), Jacobson (1961), Gümüş (1964) tarafından çalışılmış, o zamandan yakın zamana kadar yalnızca ticari işletmeler tarafından ilgi görmüştür. Daha sonra Gümüş vd. 1998 tarafından yatağın kökenine ait yeni bir araştırma yapılarak ortalama 1300 m. uzunluğunda, 75-250 m. genişlikteki Eymir Demir yatağı petrografik, izotopik ve jeokimyasal açıdan incelenerek kökenine yönelik yeni bakış açısı kazandırılmaya çalışılmıştır (Şekil 1).

Maden yatağı açısından incelenen Eymir Demir yatağının kökenine ilişkin bulguları karşılaştırmak amacıyla kil mineralojisi incelenmiştir. Kil biriminin çeşitli seviyelerinden ve yan kayaçtan örnekler alınmış, x-ışın difraktometre, jeokimyasal analiz, optik mikroskop yöntemleri ile incelenmiştir.



Şekil 1. Eymir demir yatağı bulduru haritası.

2. BÖLGESEL JEOLOJİ

Eymir Demir yatağı Biga yarımadası jeolojik yapısı içindedir. Bu yapı, yaşlı amfibolit arakatkılı gnays ve mika şistlerden geç Paleozoik yaşlı killişist ve kireçtaşlarından, bunları kesen Hersiniyen yaşlı granadiyoritlerden ibarettir. Doğuya doğru transgresif Triyas ve onu izleyen Jura ve Kretase yaşlı kireçtaşları kristalin karakterli lokaller ve genç volkanik bölgeler arasında yer almaktadır (Şekil 2).

Tersiyer, andezit ve dasitik lavlarla tanımlanmaktadır. Eymir Demir yatağı andezitik ve dasitik volkanik kayaçlar üzerinde oluşagelmiştir ve üç formasyon gözlenmektedir. En altta andezitler, üzerinde silisleşmiş dasitler ve en üstte de tabanında kaolin oluşumu ile birlikte demir yatağı bulunmaktadır (Şekil 3).

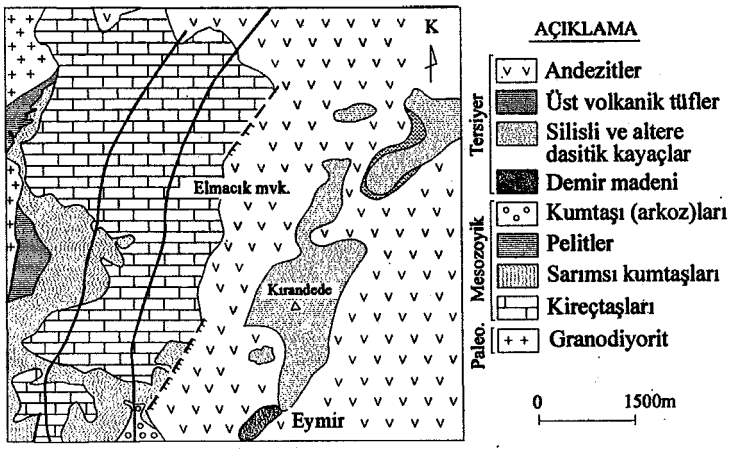
Yatağın doğu kesiminde yaygın olan andezitler, batıda granodiyoritler ve Triyas çökelleri üzerine yayılmışlardır. Andezitler bölgedeki diğer formasyonlara oranla tatlı bir morfoloji oluştururlar. Hemen hemen her yerde ayrışmışlardır. Kuzeyde andezitlerin yeşilimsi olan renkleri, güneye doğru beyazlanmaktadır. Genelde propilitleşme hakimdir. Bazen kaolenleşme okadar gelişmiştir ki, toprak tamamen beyaz görünmektedir. Andezitlerin yayılımı yer yer katmansı bir yapı göstermektedir. Andezitlerin altındaki tüfler çok gözenekli olup, pekleşme derecesi çok zayıftır. Daha çok silisli kayaların altında yer almışlardır.

Silisleşmiş dasitik kayaçlar Eymir Demir yatağından itibaren kuzeydoğuya doğru uzanmaktadır. Bu kayaçlar çok sert bir kabuk biçiminde yeryer iri boşluklu, yer yer de ince boşluklu olup, çok ayrışmış andezitlerin üzerinde yer almaktadır. Bu kabuk hemen hemen yataydır. Eymir Demir yatağı ile silisli formasyon kuzeyde sınırı oluşturmaktadır. Bu yatağın konglomeralarının elemanları büyük çapta silisli kayaçlardan oluşmaktadır. Silisli kayaçlarda hiçbir şekilde feldispat belirlenememiştir. Oldukça demirlidir. Piritin kübik şekillerine rastlanmıştır. Sonuç olarak, başlangıçta dasitik özellikte olan lavlar, daha sonra dış etken ve de hidrotermal eriyiklerle ayrışmış ve silişleşmiştir.

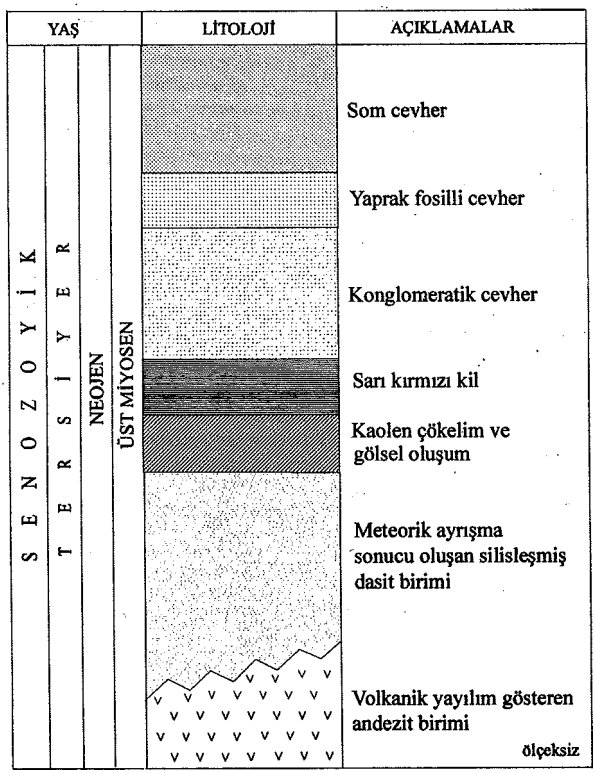
Yatağın altında ortaya çıkan kil seviyesi hemen hemen bütün yatağı çevirmektedir. Kuzeye doğru izlendiğinde ayrışmamış tüflerle yanal geçişlidir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

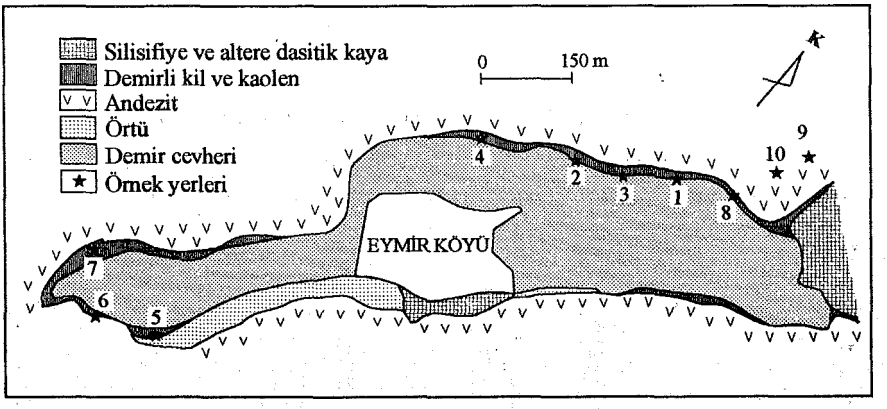
Eymir demir cevherinin çevresinde yüzlek veren kil birimlerinin farklı seviyerinden karekteristik kil örnekleri ile andezit örnekleri derlenmiştir (Şekil 4). Kil örneklerinin tüm kayaç ve kil boyu x-ışınları difraktogramları çekilmiştir. Andezit örnekleri üzerinde incekesit çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Eymir demir yatağı çevresinin litolojik haritası.



Şekil 3. Eymir demir yatağı çevresinin genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesiti



Şekil 4. Eymir demir cevheri çevresinde yayılım gösteren kil birimleri ve örnek yerleri.

Yan kayaçlardan alınan ince kesitlerde, andezitlerin yaygın olarak ayrıştığı, ilksel parajenezindeki minerallerden kuvars dışında diğerlerinin bozuştuğu gözlenmiştir. Kuvars kristalleri yuvarlaklaşmıştır. İkincil kuvars ve opak mineraller bu kuvars tanelerini çevrelemektedir. Plajıyoklasların ayrışmasından oluşan mineral boşlukları tamamen ikincil silisler tarafından doldurulmuştur. İlksel görünümünü kısmen de olsa yansıtan andezitler mikrolitik-porfirik dokuya sahiptir. Piroksenlerin amfibol ve biyotitlerden fazla gözlenmesi bu volkanitlerin bazik özellikte olduğunu yansıtmaktadır. Uralitleşme, kaolinleşme ve propilitleşme dikkati çekmektedir. Ayrıca plajıyoklas ve piroksenleri keser durumda analsim minerali de bileşimde yeralmıştır. Yer yer kuvars miktarının artmasıyla dasitik bir bileşim kazanmışlardır.

Tüf örneğinde ise, kuvars ve az oranda küçük plajıyoklaslar fenokristalleri oluşturmuştur. Bağlayıcı madde camsı olup, tamamen demirleşmiştir. Kaolenleşme çok belirgin bir şekilde bütün kesit içinde gözlenmektedir. Plajıyoklasların çoğunluğu tamamen altere olup kile dönüşmüştür.

X-ışın difraktometre çalışmalarıyla bu yatağın tabanında bulunan killerin kaolinit olduğu belirlenmiştir (Şekil 5). Tüm kaya XRD kayıtlarındaki 4.36A° ($1\bar{1}0$) ve 4.13 A° ($11\bar{1}$) yansımalarına göre kaolinitin kristalleşme derecesinin zayıf olduğu görülmektedir (Hinckley,1963). Kaolinit dışında az oranda α- kristobalit, α-kuvars gibi kil dışı mineraller de belirlenmiştir. E-5 örneğinde simektit ve halloysit türü kil mineraline rastlanmıştır. Bu örneklerin kil fraksiyonu üzerinde yapılan XRD çalışmaları sonucu, normal çekimde 15A° (001) yansımasının, gliserinli çekimle 17A° a, 400°C de ısıtıldığında 10A° a kaydığı gözlenmiştir. Kaolinite mineralinde hiç bir değişiklik olmamıştır. Çalışmalar, DEÜ Maden Mühendisliği Bölümünde Jeol marka aygıtla Cu/24 kv/14 mA, 8.10^2c.p.s. , 1 t.c. , 2^0/dak., 20mm/dak çalışma şartlarında gerçekleştirilmiştir.

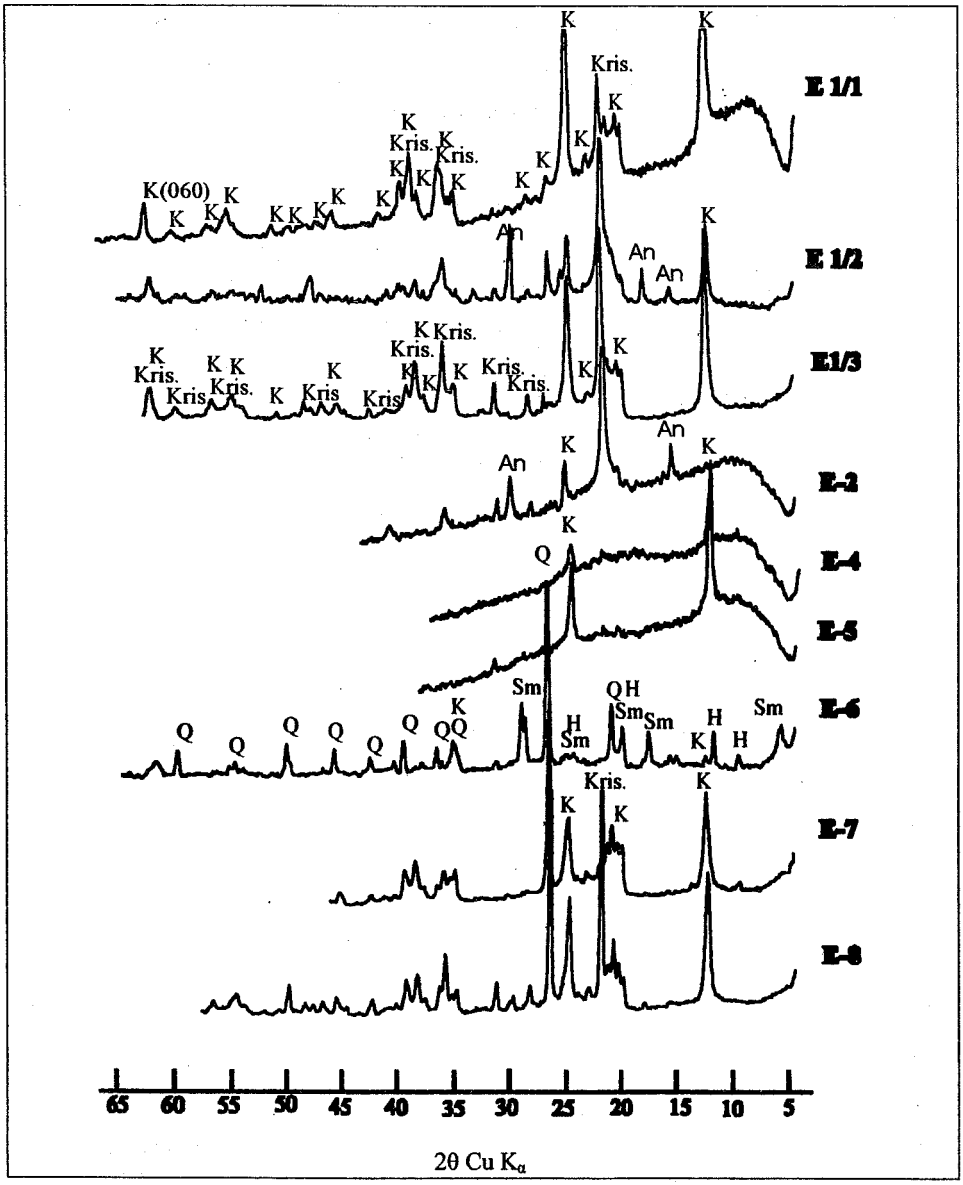
Tüm kayaç örneklerinde kimyasal analiz çalışmaları yapılmış (Tablo 1), Al_2O_3 genelde % 15-31, SiO_2 % 43-78 olarak belirlenmiştir. Bazı örneklerde silisin fazla olması α- kristobalit ile bağlantılıdır. Örneğin E-2 örneğinde %78 olarak belirlenen SiO_2, difraktometre kayıtı ile karşılaştırıldığında, örneğin ana bileşiminin α-kristobalit olduğunu, kaolinitin (% Al_2O_3=5.22) azınlıkta kaldığını göstermektedir.

Tablo 1. Eymir demir yatağı killerinin asal element analiz sonuçları

Örnek No.	SiO_2 %	Al_2O_3 %	ΣFe_2O_3 %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %	TiO_2 %	MnO %	LOI %	Total. %
E 1/1	54.17	31.24	0.38	0.14	0.09	0.04	0.06	0.46	-	12.97	99.55
E 1/2	58.71	17.61	8.26	0.06	0.10	0.53	0.87	0.57	-	12.95	99.99
E 1/3	60.29	26.64	1.57	0.11	0.07	0.10	0.03	0.57	0.03	10.47	99.89
E 2	77.94	5.22	8.54	0.01	0.36	0.24	0.15	2.95	0.01	4.33	99.77
E 3	43.49	17.90	25.05	0.74	0.22	0.08	1.08	1.56	0.03	9.32	99.47
E 4	57.03	27.45	2.83	0.14	0.08	0.06	0.04	1.04	-	11.40	100.07
E 5	56.83	25.83	4.29	0.37	0.20	0.08	0.09	1.04	0.01	10.78	99.52
E 6	61.03	15.52	6.73	1.76	0.51	0.07	3.48	0.99	0.03	10.42	100.54
E 7	64.01	22.91	2.48	0.22	0.10	0.15	0.63	0.67	0.04	9.17	100.37
E 8	66.49	20.64	1.29	0.07	0.05	0.13	0.20	2.08	-	9.09	100.04

ve hesaplama 7 oksijen bazına göre yapılmıştır. Kaolinit mineralinin ideal kimyasal formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ olmasına karşın, kaolinit örneklerinin kimyasal analizleri çoğunlukla az oranlarda Fe, Ti, Ca, Mg, K ve eser oranlarda da diğer elementleri içerdiği bilinmektedir. Bazı örneklerde, Si/Al oranları 1 den farklı bulunmuştur (Weaver,1968) ve ideal formülden sapma, örneklerdeki safsızlıkların miktarları ve farklı türleri ile oluşturulmuştur. Kaolinit minerallerinde katyon değişim kapasitesi 3-15 meq. /100 g. olarak değişir ve küçük değer saf kaoliniti, büyük değer safsızlıkları fazla olan kaoliniti yansıtır. Bu safsızlıklar, kristal kenarlarındaki kırık bağlar tarafından tutulur. Eymir örneklerinde de tetrahedral tabakanın sadece Si merkez katyonu içerdiği, oktahedral tabakanın ise yetersiz Al merkez katyonuna destek olan bazı katyonların yeraldığı, elektriksel dengeyi sağlamak için kristal kenarlarındaki kırık bağlara Ca, Na, K katyonlarının bağlandığı belirlenmiş ama yine de 0.3-0.5 arasında bulunan yük açıklığı giderilemediği görülmüştür. Bu yaklaşıma göre Eymir kaolenlerinin bir miktar plastiklik özelliğine sahip olduğu söylenir. Kimyasal analizlerde belirlenen $\%SiO_2$ in tamamının kaolinitin tetrahedral merkez katyonuna yerleştirilememiştir, E1/1 ($Si_{0.3}$), E4 ($Si_{0.4}$), E5($Si_{0.4}$) silis fazlası XRD kayıtlarında örneklerin bileşimindeki α-kristobalit, α- kuvars mineralini vurgulamaktadır.

X-ışın difraktometre sonuçları ile tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Tablo 2 de görüldüğü gibi kaolinit mineralinin yaklaşık formülünü yazmak olası olmuştur (Weaver ve Pollard, 1973). Örneklerin önemli bir bölümü kaolinit ve kristobalit bileşimi sunduğu için, bu örneklerde kil fraksiyonu çalışmasına gerek duyulmamış



Şekil 5. Eymir kil örneklerinin tüm kaya x-ışın difraktometre kayıtları, (H: Halloysit, Sm: Simektit, K:Kaolinit, Kris: Kristobalit, Q: Kuvars, An: Analsim).

Tablo 2. Eymir Demir yatağı killerinin bazılarınında kaolinit mineralinin yapısal formülü

Örnek No	E 1/1	E 4	E 5
Tetraeder Tabaka			
Si	2	2	2
Al	-	-	-
Oktaeder Tabaka			
Al	1.6	1.4	1.3
Mg	0.01	0.01	0.02
Fe	0.01	0.08	0.14
Mn	-	0.0001	0.001
Li	-	-	-
Ti	0.015	0.07	0.03
Toplam oktaeder katyon	1.635	1.580	1.451
Yük Dengesini Sağlayan Katyonlar			
Ca	0.004	0.004	0.009
Na	0.004	0.005	0.006
K	0.003	0.002	0.005

TARTIŞMA

Demir yatağının tabanında bulunan kil seviyesinin içinde yer yer andezit parçalarının bulunması ve bu andezit parçalarının el ile hemen dağılması, killerin andezitten ve tüften türediği görüşünü desteklemektedir. Feldispatların önemli bir bölümünün ayrışmış ve kile dönüşmüş olması, kısacası kaolinitleşmenin gerçekleşmesi, bir kısım piroksenlerin amfibole dönüşmesi (uralitleşme), biyotitlerin ve amfibollerin çoğunun demiroksite donüşmesi (propilitleşme) andezit, dasit gibi kayaçların hidratlaşmasının bir sonucudur. Andezitlerin bileşiminde analsim minerallerinin olması hidrotermal aktiviteyi işaret etmektedir (Kumbasar, 1977).

Feldispatın kaolinite dönüşümü atmosferik veya hidrotermal alterasyonun sonucudur. Andezitler ve tüfler, yüksek yağış miktarı, hızlı drenaj, ılımlı-tropikal iklim, düşük su tablası ve çözülebilir bileşenleri yıkamak için yeterli su hareketi gibi uygun koşullar altında kolayca kaolinite ve kuvarsa dönüşmüşlerdir. En hareketsiz bileşenler aluminyum ve silisyumdur, oysaki alkali ve toprakalkaliler hareketli bileşenlerdir. Sıcak ortamda yoğun yıkama organik maddenin birikimini önlemiş ve ana kayanın hareketli bileşenlerinin çoğunun ortamdan uzaklaşmasını sağlamıştır. Aluminyum ve titanyum, silis ve demirin değişebilir miktarı ile birlikte, atmosferik bozunma ortamında tercihli olarak kalmış, kuvvetli hidroliz, kaolinitin neoformasyon minerali olarak oluşmasına neden olumuştur. Simektit minerali atmosferik koşullar altında bazik bileşimli mağmatik kayalardan ilk oluşan kil mineralidir, zayıf drenaj ve düşük yağışı belirler. Ancak yüksek yağış, iyi direnaj mağnezyumun ortamdan uzaklaşmasına neden olur ve son faz kaolinit mineralidir. Halloysit minerali ise simektit mineralinin kaolinit mineraline geçis fazıdır. Simektit ve halloysit minerali yalnızca E-6 örneğinde belirlenebilmiş, diğer kil örnekleri kaolinit içeriklidir.

Yoğun yağış, aktif drenaj ve oksitlenme şartlarıyla karakterize edilen tropikal ortamlar, beyazımsı-sarımsı, kırmızımsı toprakların oluşumu ile sonuçlanır ve laterit terimi altında

gruplandırılır. Lateritler, ana kayanın havanın kimyasal etkisi, yağmur suyu, bitki ve bakterilerin ve sıcaklık değişiminin oluşturduğu mekanik hareket gibi bir grup işlev tarafından etkilenen paleosolslardır ve demir oluşumu ile ilişkilidirler (Norton, 1973) ve hem tropikal-nemli zonlarda (yağış 130-300cm/y) hemde ekvatoral zonlarda (200-800 cm/y) gelişmiş yaygın toprakları içerirler ve sürekli veya süreksiz yeraltı suyu tarafında yıkanma ile oluşurlar. Ayrıca lateritik ortamda kaolinitin bolluğu, başlıca sürekli yeraltı suyu düzeyinin varlığına bağlıdır. Kaolinit sıcak-yağmurlu iklim koşulları altında atmosferik bozunmadan oluşan en tipikkil mineralidir. Hidrolizin yoğunluğu ve çoğu katyonların ortamdan uzaklaşması nedeniyle, anakayanın petrolojik doğası baskın bir şekilde lateritlerin mineralojik bileşimini etkileyemez. Kaolinitin, sıcak-yağmurlu iklim koşulları altında mağmatik, metamorfik ve sedimanter kayaların hemen hemen bütün türlerinde geliştiği de bilinmektedir. Çeşitli amorf demir oksitler, lateritlerle ve diğer tropikal topraklarla yaygın olarak birleşmiş belirli oluşumlardır. Demir kabuk, çoğunlukla yağmurlu tropikal iklim altında gelişir. Demirin epijenik birikimi, toprak profilinin üst düzeyindeki detritik kuvars ve kaolinitin taşınma işlevi ile uyumludur.

Demir ve aluminyumun her ikiside düşük pH (asidik koşullar) altında zengindir ve karasal ortamlarda depolanırlar. Bu ekonomik depositler yağışa bağımlıdır, diğer bir değimle, kaolinit ve lateritik demir, yağışlı ortamlarda oluşur. Ana kayanın mineralojisi önemlidir, fakat aluminyum çoğu minerallerin ortak bileşenidir ve laterit düşük aluminyum substratalarda bile olabilir. Silikanın ve alkalilerin kaybı, aluminyum, demirin ve titanyumoksitlerin artık konsantrasyonuna yol açar (Patterson, 1967). Laterit gibi, yüksek sıcaklık ve yağış miktarı, iyi bir drenajla birleştiğinde, kaolinitce zengin depositlerin oluşumu için gereklidir (Millot,1970).

KAYNAKLAR

Gümüş, A., 1964, Kalabak Köy-Eymir Köy (Edremit) 'in Kuzey Kesimi Jeoloji Etüdü: M.T.A. Yayını, No.117, Ankara.

Gümüş, A., Karaoğlu, N., Baykal, A., 1998, Büyük Eymir (Balıkesir) Fe Yatağının Kökensel İncelenmesi: D.E.Ü. A.F.S. Proj. No. 0908.97.06.01. İzmir.

Hinckley, D.N., 1963, Variability in 'Crystallinity' Values Among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina, in E. İngerson, Editor, Clays And Clay Minerals: Pergamon Press, New York, p.229-235.

Jacobson, H.S., 1961, Balıkesir-Havran-Eymir Demir Madeni Ön Raporu: M.T.A. Arşivi, Ankara (Yayınlanmamış).

Kumbasar, I., 1977, Silikat Mineralleri: İ.T.Ü. Mad. Fak. Sayı. 1098, sf.170, İstanbul.

Millot, G., 1970, Geology of Clays: Springer, Berlin, Heidellberg, New York; Masson, Paris: 425 pp.

Norton, S.A., 1973, Laterite and Bauxite formation: Economic Geology, v. 68, p. 353-361.

Patterson, S.H., 1967, Bauxite Reserves and Potential Aluminum Resources of the World: U.S. Geol. Surv. Bull. 1228, 176 p.

Türkünal, S., 1957, Balıkesir-Havran –Eymir Demir Cevherleri Raporu: M.T.A. Arşivi, Ankara (Yayınlanmamış).

Weaver , C.E.,1968, Electron Microprobe study of kaolin. Clays Clay Min.16: 187-189

Weaver , C.E., and Pollard, L.D., 1973, The Chemistry of Clay Minerals, Development in Sedimentology 15, Elsevier, Sc.Pub., Co, 213p. Amsterdam

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

SİVAS HAVZASI (GÜNEY KESİMİ) TALK OLUŞUMLARININ MİNERALOJİSİ VE KÖKENİ

Mineralogy and Origin of Talc Occurrences In The Southern Part of The Sivas Basin, Central Turkey

H.Yalçın[1], Ö.Bozkaya[1]

[1]Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 58140 Sivas
e-posta : yalcin@cumhuriyet.edu.tr, bozkaya@cumhuriyet.edu.tr

ÖZET

Sivas'ın güneyinde Üst Kretase yaşlı ofiyolitli seri ile bu serinin kuzey eteklerinde çökelmiş Paleosen yaşlı silisiklastik kayaçlar içinde yaygın talk oluşumları bulunmaktadır. Yenikervansaray yöresindeki ofiyolitik dizi ile ilişkili talklar, mm-3 cm arasında değişen tabakalar ve/veya mercekler ve çatlak dolguları biçiminde, tektonit ve kümülatlar arasında, yaklaşık 5 m kalınlığında damar tipi yataklanma gösteren breşik bir zonda izlenmektedir. Talk örneklerinde kalsit, dolomit, serpantin ve/veya I-S minerallerine de rastlanılmaktadır. Yağmurluseki yöresindeki sedimanter talklar, serpantinit, gabro ve volkanik kayaç parçalarının oluşturduğu bordo renkli çakıltaşları içinde mm-30 cm arasında değişen kalınlıklara sahiptir. Talk damarları, yer yer birkaç metre uzunluğunda mercekler ve çoğunlukla 1-10 cm çapındaki küresel ve/veya elipsoyidal biçimli yumrular oluşturmaktadır. Talk örnekleri genellikle monomineralli olup, bazı örneklerde dolomit ve serpantin de bulunmaktadır. Kurtlukaya talk oluşumları, yeşil renkli çakıltaşları ile marn-kireçtaşları arasında bulunmakta olup, yaklaşık 3 m'lik bir zon oluşturmaktadır. Yarı yuvarlak-köşeli talk taneleri (mm-2 cm) killi bir matriks içinde bulunmaktadır. Talk örnekleri, monomineralli olduğu gibi, bu minerale kalsit de eşlik edebilmektedir. Sivas çevresindeki epijenetik talklar, oluşumlarına göre ikiye ayrılmaktadır : (1) Yerinde alterasyon, (2) Sedimanter. Bunlardan birincisi ofiyolitik kayaçlar içindeki post-serpantinleşme evresine karşılık gelmektedir. Diğeri ise Yağmurluseki formasyonuna ait tabakalı talklar sedimanter çökelme, mercek ve yumrular diyajenetik, çatlak dolgusu biçimindekiler post-diyajenetik neoformasyon ürünleridir.

Anahtar Kelimeler : Jeokimya; köken; mineraloji; petrografi; Sivas; talk.

ABSTRACT

Talc occurrences are commonly present in the ophiolitic serie of upper Cretaceous and its northern slope in which the siliciclastic rocks of the Paleocene are deposited. Yenikervansaray talcs related to ophiolitic sequence are situated between tectonite and cumulates as beds and/or lenses and fracture filling with 1 mm-3 cm thick within a brecciated zone of approximately 5 m in thickness with a vein type of bedding. Calcite, dolomite, serpentine and/orI-S minerals are also encountered in the talc samples. Talcs in the Yağmurluseki area have a range of from 1 mm to 30 cm thick within the claret colored conglomerates forming of serpentinite, gabbro and volcanic rock fragments. Talc veins form of lenses of partly a few meter length and spheroidal and/or ellipsoidal nodules in mostly 1-10 cm diameter. Talc samples are monominerallic in general, and dolomite and serpentine also exist in some samples. Kurtlukaya talc occurrences of nearly 3 m-zone are located among green colored conglomerates and marl-limestones. Semi-rounded-angular talc grains (1 mm-2 cm) are present within the clayey matrix. Talc samples are either

monominerallic or associated with calcite. Epigenetic talcs in the Sivas surrounding are divided into based on formation: (1) in-situ alteration, (2) sedimentary. Of these, the first corresponds to post-serpentination stage within the ophiolitic rocks. The others as bedding, lenticular and nodulus, and fracture fillings are the neoformation products of sedimentary deposition, diagenetic and post-diagenetic processes, respectively, in the Yağmurluseki formation.
Key words : Geochemistry; origin; mineralogy; petrography; Sivas; talc.

GİRİŞ

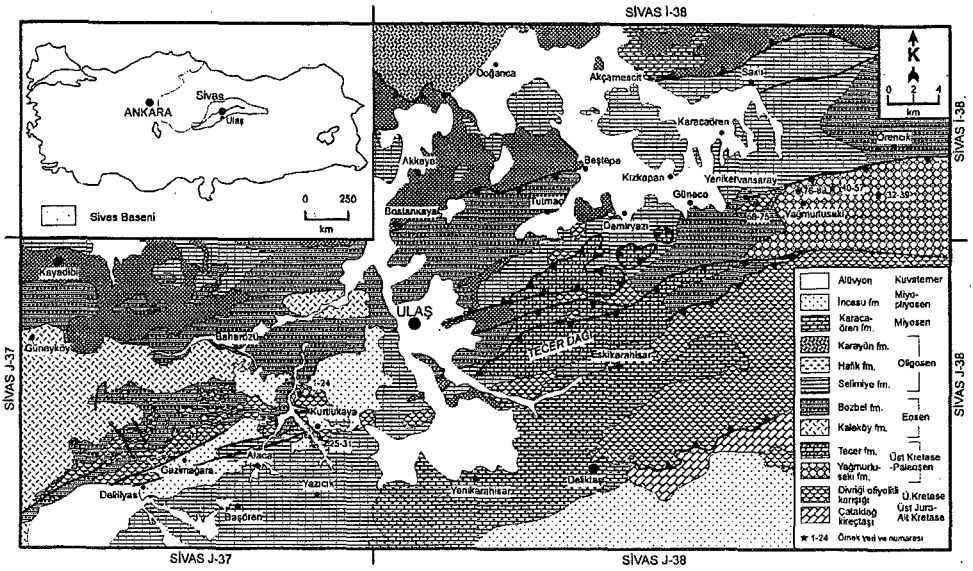
Sivas ilinin yaklaşık 50 km güneyinde yer alan kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı ofiyolitli seri ile bu serinin kuzey eteklerinde çökelmiş silisiklastik kayaçlar içinde yaygın talk oluşumları bulunmaktadır. Bu oluşumlar yaklaşık 50 km uzunluğunda ve 10 km genişliğinde kuzeydoğu-güneybatı yönlü bir kuşak boyunca 1-2 km^2'lik çok sayıda yatak oluşturmaktadır. 1960'lı yıllardan beri farklı firmalarca işletilmiş olmakla birlikte, bunların jeolojisi ve cevherleşmenin değerlendirilmesi ancak son yıllarda MTA elemanlarınca (Çağlı ve Kıral, 1993; Karakullukçu ve Çağlı, 1996); bölgenin stratigrafik ve tektonik özellikleri de çok sayıda araştırıcı (Kurtman, 1973; Aktimur ve diğ., 1990; Gökten, 1993; İnan ve diğ., 1993; Poisson ve diğ., 1995; Kavak ve diğ., 1997) tarafından ortaya konulmuştur (Şekil 1).

Klasik ofiyolitik diziliminde alttan üste doğru, tektonit fabriğe sahip ve değişik oranlarda serpantinleşmiş ultramafikler; milonitik fabriğe sahip ve magmatik dokulu gabroyidler; mafik levha-dayk kompleksi, yastık yapılı lavlar içeren mafik volkanikler ve bunları üsteleyen sedimanter bir örtü bulunmaktadır (Coleman, 1977). Ofiyolitik seride ultramafiklere eşlik eden Cr-yataklarının yanı sıra, serpantinleşmiş ultramafikler içerisinde manyezit oluşumları bulunmaktadır. Serpantinleşmiş ultramafikler ile gabroyidler arasında sepiyolit oluşumlarının yanı sıra (Yalçın ve Bozkaya, 1999), bu çalışmada ortaya konulduğu gibi talk oluşumları da bulunmaktadır. Talk minerallerinin oluşumu büyük ölçüde yeterli Mg'un kullanılmasına bağlı olduğundan Mg bakımından zengin kayaçlara eşlik eder. Talk, ultramafik kayaçların ve silisli dolomitlerin düşük dereceli metamorfizması ve hidrotermal alterasyonu ile oluşabilmektedir (Deer vd., 1992; Evans ve Guggenheim, 1988). Diyajenetik süreçler ile oluşan talk oluşumlarına ise literatürde daha az rastlanılmaktadır.

Bu çalışmada ise talkların kronostratigrafik dağılımları, oluşumu, kökeni, parajenetik, mineralojik ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Sivas Tersiyer havzasında gözlenen çok sayıdaki talk yataklarının oluşum mekanizmasına göre ayırtlanarak coğrafik dağılımlarının ortaya konulması, talk aramalarına, dolayısıyla yeni yatakların bulunmasına katkıda bulunacaktır. Talkların oluşumunda alterasyon, taşınma ve diyajenetik süreçlerinin yanı sıra, köken malzemeyi oluşturan ultramafik kayaçlardan taşınan Mg'un talk yerine, diğer Mg'ca zengin fillosilikat ve karbonat oluşumlarına (Yalçın ve Bozkaya, 1995a) yol açıp açmadığı aydınlatılabilecektir.

STRATİGRAFİ VE LİTOLOJİ

Sivas baseninin Ulaş çevresini kapsayan jeoloji haritası (Şekil 1), Sivas J-37 paftası Yılmaz vd. (1989), Sivas İ-38 paftası Poisson vd. (1995) ve Kavak (1998), Sivas J-38 paftası Gökten (1993) ve Poisson vd.'ne (1995) göre hazırlanmıştır. Sivas Baseni'ndeki formasyonların dizilimi,



Şekil 1. Ulaş çevresinin jeoloji haritası (Yılmaz vd., 1989; Poisson vd., 1995; Kavak, 1998; Gökten, 1993).

Kurtman'ın (1973) çalışması temel alınarak Poisson vd. (1996) tarafından elde edilen kronolojik verilerin ışığında yeniden düzenlenmiştir. Üst Jura-Alt Kretase yaşlı Çataldağ kireçtaşı (İnan vd., 1993) ve Üst Kretase yaşlı Divriği Ofiyolitli Karışığı (Tunç vd., 1991), serpantinleşmiş ultramafik (dünit ve ortopiroksenit) ve magmatik (uralitik gabro, andezitik bazalt ve diyorit) kayaçlar ile havzanın temelini oluşturmaktadır. Denizel ortamda çökelmiş Üst Kretase-Paleosen yaşlı birimler Yağmurluseki formasyonu (Meşhur ve Aziz, 1980) ve Tecer formasyonu (İnan ve İnan, 1990) olup, yer yer yanal geçişlidirler (Kavak, 1998). Bunlardan Yağmurluseki formasyonu, kırmızı renkli, düzensiz tabakalı, silisiklastik kayaçlar (çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı, kiltaşı, marn) ile temsil edilmektedir. Çakıltaşlarının bileşenlerini Divriği Ofiyolitli Karışığı'na ait kayaç parçacıkları oluşturmaktadır. Tecer formasyonu, kireçtaşı-dolomitik kireçtaşı-dolomit (çoğunlukla masif, kalın tabakalı ve siyahımsı gri) ardalanmasından (Yalçın ve İnan, 1992) oluşmaktadır. Denizel fasiyesteki Eosen yaşlı birimlerden Kaleköy formasyonu (Gökten, 1983), bazaltik andezit türündeki lav düzeyleri içeren genellikle yeşilimsi renkli, orta-kalın tabakalı piroklastik kayaçlar (tüf, tüfit ve aglomera); Bozbel formasyonu (Kurtman, 1973) üst kesimlerinde ender olarak merceksi ve laminalı jips arakatkıları içeren, çoğunlukla gri renkli volkanojenik kumtaşı-şeyl-kireçtaşı ile temsil edilmektedir. Oligosen yaşlı denizel birimlerden (Kurtman, 1973) Selimiye formasyonu, çoğunlukla eflatun-kırmızı, kısmen yeşil renklere sahip kumtaşı-marn ardalanmasından; Hafik formasyonu, kahve-kırmızı renkli kiltaşı ve kumtaşı arakatkıları içeren beyaz renkli masif jipslerden; Karayün formasyonu (Cater vd., 1991), marn arakatkıları içeren kırmızı renkli kumtaşı-konglomera ardalanmasından oluşmaktadır. Geç Oligosen-Erken Miyosen yaşlı Karacaören formasyonu (Kurtman, 1973), altta kireçtaşı arakatkılı yeşil renkli kiltaşı/marn-jips-kumtaşı ardalanması, üstte kalkarenit ve resifal kireçtaşları ile temsil edilmektedir. Karasal fasiyesteki Üst Miyosen-Pliyosen yaşlı İncesu formasyonu (Yılmaz, 1980), kireçtaşı ve marn arakatkılı gri renkli zayıf çimentolanmalı çakıltaşı-kumtaşından oluşmaktadır.

Yukarıda açıklanan stratigrafik dizilim içinde talk oluşumları, iki birimde gözlenmektedir : Divriği Ofiyolitli Karışığı ve Yağmurluseki formasyonu. Bunlardan Divriği Ofiyolitli Karışığı içerisindeki talk oluşumları Yenikervansaray; Yağmurluseki formasyonu içerisindekiler ise Yağmurluseki ve Kurtlukaya biçiminde coğrafik olarak gruplandırılmıştır. Talk mineralleri çoğunlukla beyaz-yeşil arasında değişen renklere sahiptir. Bununla birlikte killi talklar kırmızımsı renklerde de olabilmektedir. Talkların özşekilli kristaller halinde bulunmamaktadır. Daha ziyade yarı paralel bir dizilim gösteren veya herhangi bir yönlenme göstermeyen tıkız lifsel agregatlar halinde bulunmaktadır. Saf talk minerallerinden ibaret tıkız kütlelere (sabuntaşı) de rastlanılmaktadır. Talklar, kaygan, yer yer boynuz ve lifsi demetlerden oluşan ince çubuksu görünümlüdür.

Yenikervansaray talk oluşumları : Ofiyolitik dizilimde tektonit ve kümülat olarak tanımlanan kayaçların dokanağında, ana bindirme fayına paralel, yaklaşık DB/45°GD konumlu talk minerallerinden oluşan yaklaşık 5 m kalınlığında damar tipi yataklanma gösteren ezik breşik bir zon bulunmaktadır. Alterasyon zonundaki talk oluşumları, serpantinitler içerisinde mm-3 cm arasında değişen tabakalar ve/veya mercekler ve çatlak dolguları biçiminde bulunmaktadır. Talk-serpantinit seviyeleri bu alterasyon zonunda ardalanmalı olarak izlenmektedir. Bu zonun alt kesimindeki tektonitler, bol çatlaklı koyu siyahımsı yeşil renkli ağ yapılı serpantinleşmiş dünitlerden (serpantinit) oluşmaktadır. Serpantinitlerdeki çatlaklarda da gelişmiş çok ince (0.5-1 mm) talk minerallerine rastlanılmaktadır. Bu zonun üst kesimindeki kümülatlar ise yeşil renkli uralitleşmiş gabrolar ile temsil edilmektedir.

Yağmurluseki talk oluşumları : Silisiklastik kayaçlar içindeki talk tabakaları mm-30 cm arasında değişen kalınlıklara sahiptir. Talk damarları, çoğunlukla D-B/45-90°G konumlu olup, aynı yönlü bindirme hatlarına uygunluk göstermektedir. Talk damarlarının yanal devamlılıkları değişken olup, yer yer birkaç metre uzunluğunda mercekler oluşturmaktadır. Silisiklastik kayaç tabakalarını keser biçimindeki talk oluşumlarına da rastlanılmaktadır. 1-2 cm çapındaki küresel ve/veya elipsoyidal biçimli yumruların birleşmesinden oluşan daha iri yumrular, 10-20 cm büyüklüğüne kadar ulaşmaktadır. Ayrıca, kiltaşı/marnlar içerisinde mikrokristalin tanelerden oluşan köşeli yumrular (mm-10 cm) biçiminde de bulunmaktadır. Talk oluşumların altında ve üstünde bileşenlerini serpantinit, gabro ve volkanik kayaç parçalarının oluşturduğu bordo renkli çakıltaşları bulunmaktadır. Az köşeli, yer yer küresel çakılların boyutları genellikle 10 cm'ye çıkmakta olup, bunlardan sadece serpantinit çakıllarında talklaşma gözlenmektedir. Beyaz renkli altere gabro çakılları, serpantinitlere benzemekle birlikte, bunlarda talklaşma gelişmemiştir. Çakıltaşlarının bağlayıcı malzemesini kilden kuma kadar değişen yine aynı bileşenler oluşturmaktadır. Talk oluşumlarının bulunduğu kiltaşları içinde de aynı türde çakıllara rastlanılmaktadır.

Kurtlukaya talk oluşumları : Bu yöredeki talk oluşumları, K60°D/40°KB konumlu altta serpantinit ve volkanik kayaç parçalarından oluşan yeşil renkli çakıltaşları ile marn-kireçtaşları arasında bulunmakta olup, yaklaşık 3 m'lik bir zon oluşturmaktadır. Yarı yuvarlak-köşeli talk taneleri (mm-2 cm) killi bir matriks içinde breşik görünüme sahiptir. Bu yöredeki talk oluşumlarının Alt Paleosen (Daniyen) yaşlı olduğu biyomikritlerde tanımlanan aşağıdaki fosiller yardımıyla ortaya konulmuştur (M.Akyazı, C.Ü.) : *Subbotina pseudobulloides* (PLUMMER) ve *Globigerinidae*. Bu lokasyon Yılmaz vd. (1989) tarafından Eosen olarak haritalanmış olmakla birlikte; Divriği Ofiyolitli Karışığı'na yakın havzanın kenar fasiyeslerinde ince bir şerit ve/veya Eosen içinde megabloklar şeklinde dahi olsa Paleosen'in bulunabileceği düşünülmelidir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Talk içeren birimlerden çoğunlukla ölçülü kesitler boyunca toplam 89 adet kayaç örneği alınmış ve Cumhuriyet Üniversitesi (C.Ü.) Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineraloji-Petrografi ve Jeokimya Araştırma Laboratuvarları'nda (MİPJAL) incelenmiştir. Optik mikroskop incelemeleri, Nikon marka, binoküler alttan aydınlatmalı polarizan mikroskobunda yapılmış ve yaygın olarak ultramafik ve bunların alterasyon ürünlerinde uygulanmıştır. İnce-kesit petrografisi ile bileşenler ve dokusal özellikler tanımlanarak kayaçların adlandırılmalarının yanı sıra; diyajenez, alterasyon ve bozunma ürünleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

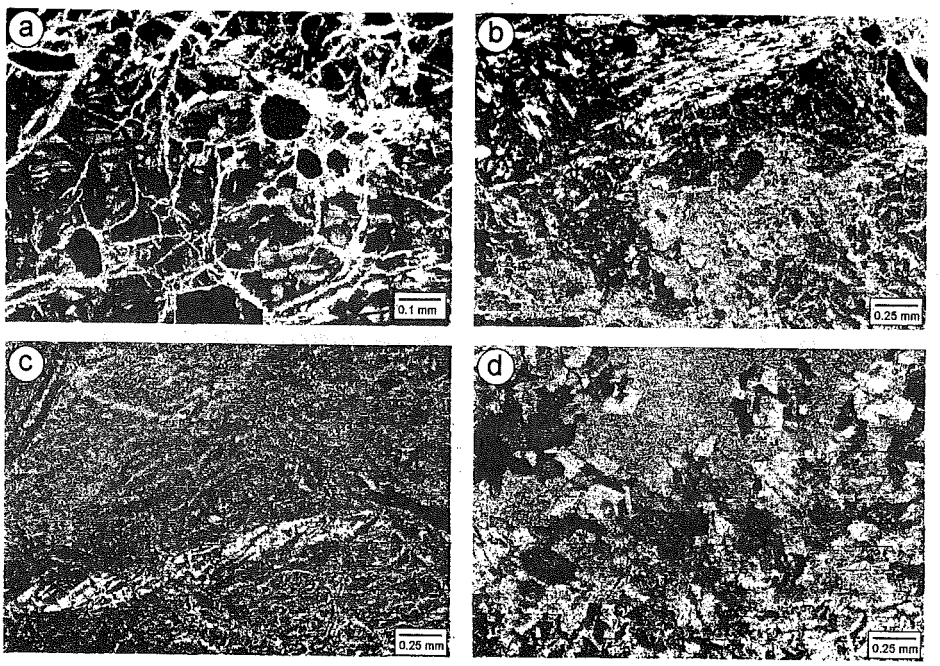
XRD çözümlemeleri Rigaku marka DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresinde CuK_{α} ışıması kullanılarak yapılmış ve ince taneli sedimanter kayaçların tümkayaç ve kil boyu bileşenleri (< 2 μm) tanımlanmış ve yarı nicel yüzdeleri de dış standart yöntemi (Brindley, 1980) esas alınarak hesaplanmıştır (Gündoğdu, 1982). Sedimantasyon yöntemi ile ayrılan kil fraksiyonu difraktogramları normal (havada kurutulmuş), glikolleme (60 °C de 16 saat desikatörde etilen glikol buharında bırakma) ve fırınlama (490 °C de 4 saat fırında ısıtma) işlemlerinden geçirilerek elde edilmiştir. d-mesafelerinin ölçülmesinde kuvars iç standart olarak kullanılmıştır. Çekimlerde gonyometre hızı 1°/dak ve kayıt aralığı 2θ=2-30° (hata miktarı ±0.04°) olarak ayarlanmıştır. Difraktogramlardan itibaren kil minerallerinin tanımlanması (001) bazal yansımalarına göre yapılmış, pik şiddetleri ve mineral intensite faktörlerinden (Moore ve Reynolds, 1997) yararlanılarak yarı nicel yüzdeleri hesaplanmıştır.

Çoğunlukla talk ve serpantin minerallerinde yapılan ana ve iz/eser element çözümlemeleri, Rigaku marka 3270 model X-ışınları floeresans spektrometresi'nde, toz örnek Al-kapsüllere konulup, yaklaşık 10 tonluk yük altında preslenen pastiller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizler USGS (Flanagan, 1976) ile CRPG, GIT-IWG ve ANRT (Govindaraju, 1989) kayaç standartları eşliğinde yapılmış olup, doğruluk ana elementlerde % ±2, eser/iz elementlerde % ±5 mertebesindedir. Ateşte kayıp (LOI) ise örneğin etüvde 110 °C de 16 saat kurutulduktan sonra, fırında 1000 °C deki su ve uçucuların % ağırlığına karşılık gelmektedir.

İNCE-KESİT PETROGRAFİSİ

Gabrolar, çoğunlukla uralitleşmiş (hornblend ve tremolit/aktinolit), yer yer de serpantinleşmiş ve kloritleşmiş piroksen ve çoğunlukla veya bütünüyle killeşmiş/serisitleşmiş plajiyoklaz içermektedir. Çatlaklarda kalsit, kuvars veya talk minerallerine de rastlanılabilmektedir. Volkanik kayaçlar, vitrofirikporfirik dokulu olup, matriksin yanı sıra, açık ve koyu renkli mineraller de çoğunlukla bozunmuştur. Bu nedenle çoğu örneklerin adlandırılmaları mümkün olamamıştır. Sadece bir örneğin andezitik bazalt bileşiminde olduğu belirlenmiştir.

Wicks ve Whittaker (1977) ve Wicks ve Plant (1979) sınıflamasına göre; üç tip serpantinit dokusu (ilksel dokunun korunduğu psöydomorfik, bütünüyle kaybolduğu nonpsöydomorfik ve kısmen korunduğu geçiş dokusu) tanımlanmıştır. Bunlardan psöydomorfik doku, yaygın serpantinleşmenin geliştiği ultramafiklerde elek/ağ dokusu ile temsil edilmektedir (Şekil 2a). Ultramafikler başlıca serpantinleşmiş olivin ve kısmen enstatit ile eser miktarda kromit içermektedir. Bazı örneklerde bol miktarda opak mineraller (siyah Fe-oksit ve kahverengi kromit) de bulunmaktadır. Enstatitlerde klinopiroksen lamelleri bulunmakta ve serpantinleşme (bastit dokusu) göstermektedir. Ayrıca, serpantinlerde cam saati dokusu ve çatlaklarda şeritler

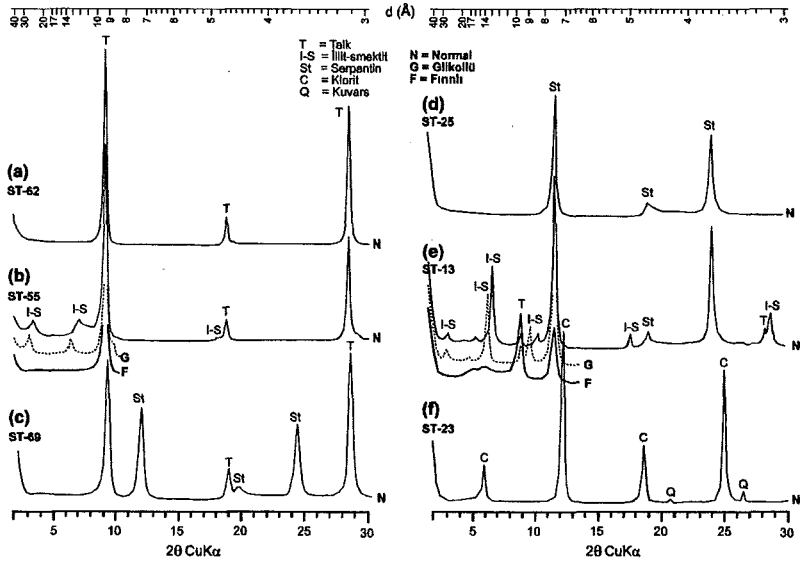


Şekil 2. Talk içeren örneklerin optik mikroskop görünümleri, a) Elek / ağ dokulu serpantinitlerde serpantin + talk + opak mineraller (ST-71, çift nikol), b) Talklaşmış serpantinitlerde levhamsı serpantin kalıntıları ve tanesel talk ilişkisi (ST-82, çift nikol), c) Talklaşmış serpantinitlerde bükülmüş levhamsı serpantin-lifsel talk geçişi (ST-82, çift nikol), d) Talklaşmış serpantinitlerde ince taneli talk ve özşekilli dolomitler (ST-77, çift nikol).

halinde de gözlenmektedir. Serpantinitlerde tipik ağ dokusu korunmuş olmakla birlikte, olivin kalıntılarına rastlanılmamıştır. Bu dokusal gözlemler, serpantinitlerin dünitlerden türediğini işaret etmektedir. Büyük ölçüde talklaşmış serpantinitlerde ilksel elek/ağ dokusu ve serpantinit kalıntıları da bulunmaktadır (Şekil 2b). Ayrıca, yine talklaşmış serpantinitlerde talk mineralleri bükülmüş lifsi ve/veya tanesel, serpantin mineralleri ise levha biçimli olması ile birbirinden ayırt edilebilmektedir (Şekil 2c). Kalsitli talklaşmış serpantinitlerde farklı oluşum evrelerini ve/veya mekanizmalarını yansıtan lifsel ve tanesel talk geçişleri izlenebilmektedir. Dolomitli talklaşmış serpantinitlerde ince taneli talkların içerisinde, bu mineralden sonra oluşan yarı özşekilli-özşekilli trigonal simetrili dolomitler bulunmaktadır (Şekil 2d). Talklaşmış serpantinitlerde ince taneli talklar içerisinde özşekilli-yarı özşekilli kalsitlerin yanı sıra, kalıntı serpantin minerallerine de rastlanılmaktadır.

X-IŞINLARI MİNERALOJİSİ

Yenikervansaray talk oluşumları : Fillosilikat parajenezini uralitik gabrolarda üç örnekte illit + klorit + C-S, bir örnekte smektit + illit + klorit, diyoritte smektit + illit + klorit + C-S oluşturmaktadır. Talk örneklerinde bir örnek bütünüyle monomineralli iken (Şekil 3a), diğerlerinde talkın yanı sıra serpantin ve/veya I-S de bulunmaktadır (Şekil 3b ve 3c). Bazı



Şekil 3. X-ışınları kil fraksiyonu difraktogramları a) Talk, b) Talk + I-S, c) Talk + serpantin, d) Serpantin, e) Serpantin + talk + I-S, f) Klorit.

örneklerde az miktarda (< % 11) kalsit ve bir örnekte eser miktarda dolomite rastlanılmaktadır. Serpantinitlerde ana minerali serpantin temsil etmekte, bu minerale az miktarda talk da eşlik etmektedir.

Yağmurluseki talk oluşumları : Kiltaşı, marn ve karbonatlarda kalsit, dolomit, kuvars, feldispat ve fillosilikatlar bulunmaktadır. Fillosilikatlar, smektit, klorit, serpantin, talk, I-S ve C-S ile temsil edilmektedir. Uralitik gabro örnekleri, bir örnekte bütünüyle klorit, diğer örnekte ise klorit ve çok az (< % 10) illit içermektedir. Altere volkanik örneklerde dolomit ve fillosilikatlar (smektit, illit, klorit, C-S ve eser miktarda (< % 5) talk bulunmaktadır. Bir örnekte ise smektitin yanı sıra, serpantin ve I-S de belirlenmiştir. Talk örnekleri çoğunlukla monomineralidir. Bununla birlikte, bazı örneklerde dolomit de bulunmaktadır. En yaygın fillosilikat birlikteliği talk + serpantin'dir. Üç örnekte çok az miktarda (< % 8) I-S ve bir örnekte klorite rastlanılmaktadır.

Kurtlukaya talk oluşumları : Silisiklastik kayaçlarda (çoğunlukla marn) en yaygın minerali kalsit ve fillosilikatlar oluşturmaktadır. Bazı örneklerde dolomit ve kuvars bulunmaktadır. Sadece bir örnekte ise feldispata rastlanılmaktadır. Marnlarda en yaygın fillosilikatlar serpantin (Şekil 3d) ve I-S'dir. Ayrıca, örnekten örneğe değişmekle birlikte smektit, illit ve C-S saptanan diğer minerallerdir. Bir örnekte talk da bulunmaktadır. Serpantinitler hemen hemen bütünüyle serpantinden oluşmaktadır. Bir örnekte çok az miktarda (< % 10) talk ve I-S de bulunmaktadır (Şekil 3e). Volkanik kayaçlarda alterasyon derecesine bağlı olarak, değişik miktarlarda illit, klorit, C-S, talk ve smektit; bazı örneklerde bütünüyle klorit bulunmaktadır (Şekil 3f). Talk örnekleri, monomineralli olduğu gibi, bu minerale kalsit de eşlik edebilmektedir. Belirlenen diğer fillosilikatlar, bir örnekte az miktarda serpantin, iki örnekte ise eser miktardaki (< % 5) I-S'dir. Wiewiora vd. (1997) tarafından tanımlanan d(hkl) yansımalarına göre, Ulaş talkları her iki politipe (monoklinik ve triklinik) ait pikler içermektedir.

JEOKİMYA

Talk, serpantinit ve bozunmuş volkanik kayaçlardan zenginleştirilen fillosilikatlardan talk, serpantin ve klorit minerallerinin 2 μm dan küçük tane boyunda yapılan ana ve iz element kimyasal analiz sonuçları ile yapısal formülleri Tablo 1 de sunulmuştur. Yapısal formül hesaplamalarında talk için 11, serpantin için 7 ve klorit için 14 oksijen atomu esas alınmıştır.

Tablo 1. Ulaş çevresindeki mineral fazlarının (<2 μm) ana ve eser element çözümlemeleri ve yapısal formülleri.

	Talk									Serpantin			Klorit
%Oksit	MT-1	ST-10	ST-16	ST-18	ST-19	ST-48	ST-62	ST-74	ST-83	ST-25	ST-26	ST-29	ST-23
SiO_2	60.40	59.59	59.72	59.25	59.29	60.20	59.02	59.43	60.11	41.28	41.24	41.60	34.68
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29
Al_2O_3	1.17	1.26	1.10	1.23	1.12	1.03	1.08	1.00	1.09	1.32	1.60	1.40	14.37
ΣFe_2O_3	0.54	6.18	5.11	2.56	5.23	0.54	3.17	2.20	0.46	8.47	9.76	10.18	27.15
MnO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.13	0.15	0.11	0.08
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.43	0.55	0.45	0.00
NiO	0.00	0.09	0.05	0.00	0.02	0.05	0.38	0.21	0.20	0.47	0.47	0.50	0.00
MgO	31.45	27.54	28.23	31.37	28.91	31.81	29.98	31.90	31.05	33.42	31.76	31.47	11.84
CaO	0.14	0.17	0.16	0.19	0.17	0.15	0.20	0.19	0.19	0.32	0.22	0.24	0.37
Na_2O	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
P_2O_5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
LOI	4.92	4.91	4.88	5.02	5.06	4.72	5.03	5.01	4.26	13.37	13.62	13.42	9.73
Toplam	98.54	99.78	99.27	99.66	99.84	98.53	99.04	99.97	99.41	99.24	99.39	99.40	98.55
Cr	8	47	40	41	36	22	940	21	18	2922	3775	3052	178
Ni	2	679	420	78	145	389	3024	1646	1551	3707	3728	3920	45
Co	1	22	18	7	18	1	10	7	1	30	34	36	88
Cu	11	7	5	17	7	260	23	10	12	6	20	17	2647
Pb	3	9	2	30	6	11	21	7	9	4	6	4	9
Zn	51	84	77	53	64	58	86	93	76	45	65	92	116
Rb	16	17	16	16	17	18	15	16	16	15	15	16	17
Ba	3	4	3	2	2	2	3	3	3	4	3	3	4
Sr	3	28	24	77	19	42	66	35	41	21	30	20	38
Ga	5	6	6	4	6	7	6	5	6	7	5	6	14
Nb	2	2	1	3	2	1	3	2	1	1	1	1	3
Zr	4	9	6	11	7	8	11	8	9	6	8	6	15
Y	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Th	<1	1	<1	2	2	1	<1	1	<1	<1	<1	<1	5
Si	3.90	3.86	3.88	3.82	3.84	3.89	3.84	3.82	3.91	1.98	1.99	2.00	3.37
Al	0.09	0.10	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.02	0.01	0.00	0.63
Fe	0.01	0.04	0.04	0.09	0.07	0.03	0.08	0.10	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
TY	0.10	0.14	0.12	0.18	0.16	0.11	0.16	0.18	0.09	0.02	0.01	0.00	0.63
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.08	0.08	1.02
Fe	0.02	0.26	0.21	0.03	0.19	0.00	0.08	0.01	0.01	0.31	0.35	0.37	1.99
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00
Mg	2.98	2.61	2.68	2.95	2.71	3.00	2.84	2.97	2.97	2.39	2.28	2.26	1.43
TOK	3.00	2.87	2.89	2.98	2.90	3.00	2.95	2.99	2.99	2.80	2.76	2.75	4.47
OY	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.00
Mg	0.04	0.05	0.05	0.07	0.08	0.06	0.07	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.29
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.04
YAY	0.10	0.12	0.12	0.16	0.18	0.14	0.16	0.16	0.10	0.04	0.02	0.02	0.66
TYY	0.10	0.14	0.13	0.19	0.17	0.11	0.17	0.19	0.10	0.04	0.04	0.03	0.63

MT-1 : Mısır talkı, LOI : Ateşte Kayıp, TY : Tetrahedral Yük, TOK : Toplam Oktahedral Katyon, OY : Oktahedral Yük, YAY : Yapraklararası Yük, TYY : Toplam Yaprak Yükü

Serpantinin talka dönüşüm sürecindeki kimyasal bilanço Şekil 4 de verilmiştir. Bu diyagramdaki en belirgin özellik, MgO ve SiO_2'nin hemen hemen sabit kalmasıdır. Diğer bir ifade ile, serpantin yapısındaki Mg ve Si büyük ölçüde talkın yapısında kullanılmıştır. Artan az miktardaki Mg ise dolomitin oluşumuna katkıda bulunmuştur. Bu dönüşüm sırasında Fe_2O_3'teki kayıp ise Fe-oksit minerlinin oluşumuna yol açmış olmalıdır. Talklı örneklerde kuvarsın bulunmaması, buna karşın yer yer manyetitin bulunması bu görüşü doğrulamaktadır. Serpantin-talk dönüşümü Cr, Ni ve Co için bir kayba; diğer eser elementler için bir kazanca yol açmıştır.

Talklarda tetrahedralde Si yerine Al (0.08-0.10) ve Fe (0.03-0.09) geçmektedir. Oktahedral levhada ana katyon Mg (2.61-3.00) olup, bu elementi Fe (0.01-0.26) izlemektedir. Cr ve Ni ise ihmal edilebilir miktardadır (0.01-0.02). Yapraklararası katyonlar Mg (0.0.04-0.08) ve Ca (0.01) ile temsil edilmektedir. Talkın ortalama yapısal formülü aşağıdaki gibidir : $Ca_{0.01}(Mg_{2.84}Fe_{0.10})[Si_{3.86}Al_{0.08}Fe_{0.06}]O_{10}(OH)_4$. Birim-hücre bileşimleri açısından Mısır talkı ile karşılaştırıldığında, Ulaş talkları özellikle Fe bakımından daha zengin, Mg'ca daha fakirdir.

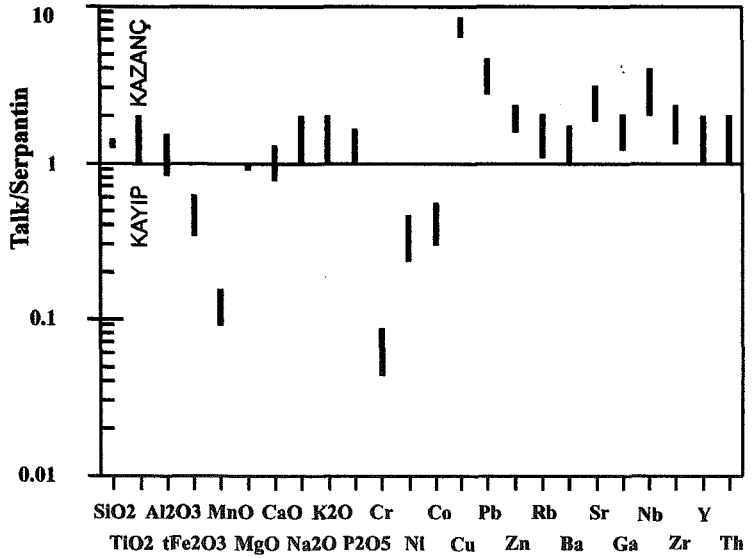
Serpantinlerde tetrahedral yerdeğiştirme (Al 0.01-0.02) ihmal edilebilir miktarda iken, oktahedral Mg ile yerdeğiştirme özellikle Fe için önemli olmaktadır (Al 0.05-0.08 ve Fe 0.31-0.37). Mn, Cr ve Ni'de çok az miktarda (0.01-0.02) oktahedral boşluklarda bulunmaktadır. Toplam oktahedral katyon miktarı 2.75-2.80, oktahedral yük ise 0.02-0.03 arasında değişmektedir. Yapraklararasında çok az miktarda Ca (0.01-0.02) bulunmaktadır. Bu mineralin ortalama yapısal formülü, Wicks ve O'Hanley'in (1988) tanımlamalarına göre olasılı bir katı çözelti serisini temsil eden Mg-Al serpantinlerden (Lizardit : $Mg_3)[Si_2O_5](OH)_4$ ve Amesit : $Mg_2Al)[SiAlO_5](OH)_4$) lizardit veya Mg-Fe serpantinlerden (Lizardit ve Kronstedtit : $(Fe_2Fe^{+3})[SiFeO_5](OH)_4$) Fe-lizarditi vermektedir : $Ca_{0.02}(Mg_{2.31}Fe_{0.34}Mn_{0.01}Al_{0.07}Cr_{0.02}Ni_{0.02})$ $[Si_{1.99}Al_{0.01}O_5](OH)_4$.

Kangal (Yalçın ve Bozkaya, 1995b) ve Elmadağ (Yalçın ve Bozkaya, 1999) yöresindeki serpantinler ile karşılaştırıldığında, Ulaş serpantinleri özellikle Fe, Mn, Cr ve Ni bakımından zengin, Mg ve Ca bakımından fakirdir. Kloritin tetrahedral levhasında Si-Al, oktahedral levhasında Al-Mg-Fe sübstitüsyonları önemlidir. Toplam oktahedral katyon miktarı 4.47 olup, di-trioktahedral ve tri-dioktahedral kloritlere benzemektedir. Teorik olarak oktahedral Al miktarı di-trioktahedral kloritlerde 3.00-1.60, tri-dioktahedral kloritlerde 1.60'dan küçüktür. Ulaş kloritlerinin Al içeriğinin 1.02 olması, bu mineralin tri-dioktahedral kloritler bileşimde olduğunu ve sudoyit olarak adlandırılabileceğini göstermektedir.

KÖKEN VE OLUŞUM

MgO-SiO_2-H_2O denge diyagramına göre (Evans ve Guggenheim, 1988), sistemindeki olivinden türeyen lizarditler 260 °C'den daha düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır. Termodinamik parametreler (toplam basınç, su basıncı, oksijen fugasitesi, oksitlerin aktivitesi v.b.) bu sıcaklık değerlerini arttırmak veya azaltmakla birlikte, Ulaş çevresindeki peridoditlerde olivin + enstatit + lizardit, gabrolarda enstatit + hornblend biçiminde belirlenen mineral birliktelikleri peridoditlerin serpantinleşmesi ile gabroların uralitleşmesinin farklı zaman ve sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir.

Ofiyolitlerin kıtalar üzerine yerleşme mekanizması ve mafik-ultramafik kayaçların bu yerleşme sırasında mı, yoksa öncesinde mi serpantinleştiği halen tartışılmakla birlikte, serpantin ile ilişkili mineralizasyonlar basit olarak üç gruba ayrılabilir (O'Hanley, 1996): (1) magmatik veya



Şekil 4. Ulaş çevresindeki serpantin ve talk arasındaki kimyasal değişimler.

pirojenetik (pre-serpantinleşme), (2) sinjenetik (doğrudan serpantinleşme süreci ile ilişkili), (3) epijenetik (metamorfizma, metasomatizma, alterasyon ve bozunmayı kapsayan post-serpantinleşme). Farklı fillosilikatların bulunuşu, ofiyolitik serideki ultramafiklere eşlik eden Ulaş talklarının epijenetik olduğunu düşündürmektedir. Bunların oluşumuna giden alterasyon sürecindeki ilk aşama suyun etkisiyle forsteritin serpantinleşmesidir : $2Mg_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Mg^{+2} + 2OH^-$. Forsteritin hidrasyonu ile serpantin minerallerinden (lizardit, antigorit, krizotil) sadece lizarditin oluşması, brusitin gelişmemesi; ayrıca olivinin çoğunlukla forsteririk bileşimde olması, olasılıkla aşağıdaki tepkimenin basınç-sıcaklık koşulları bakımından dengeye ulaşamadığı şeklinde yorumlanabilir : $2Mg_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Mg(OH)_2$. Bazı örneklerde gözlenen opak minerallerin (olasılıkla manyetit) fayalitik olivinlerin serpantinleşmesi sırasında açığa çıkan demirin Fe-oksitlerin oluşumunda kullanılmıştır : $3(Mg,Fe)_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + Fe_3O_4 + 2OH^-$. Alterasyon sürecindeki ikinci aşama gelişen bindirme veya makaslama gibi zayıf düzlemleri kullanan karbondioksitli veya karbonik asitli yeraltısuyu ve/veya meteorik sular ile serpantinin ayrışmasıdır. Üçüncü aşama ise Mg/(Mg+Ca) (manyezit 1.00, dolomit 0.50, kalsit/aragonit 0.00), H_2O/CO_2 (kalsit/aragonit 4.00, dolomit 0.83, manyezit 0.67) ve MgO/SiO_2 (serpantin 1.50, talk 0.75, sepiyolit 0.67 ve kuvars 0.00) oranına bağlı olarak değişik karbonat ve/veya talk birlikteliklerinin oluşmasıdır. Bu tepkimelerden görüleceği üzere, serpantinden türeyen ilk minerallerin karbonatlar olduğu, açığa çıkan silisik asitin ise kuvars ve sepiyolit yerine talkın oluşumunda kullanıldığıdır. Diğer bir ifade ile, oluşacak silikat minerallerinin türü [Mg/H] ve [SiO_2] aktiviteleri (Coleman ve Jove, 1992), dolayısıyla pH ile ilişkili gözükmektedir. $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + H_2O + 7CO_2 + 4Ca^{+2} \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaMg(CO_3)_2 + CaCO_3 + 8H^+$, $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6CO_2 + 3Ca^{+2} \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaMg(CO_3)_2 + 6H^+$, $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + CO_2 + Ca^{+2} \rightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + CaCO_3 + 3Mg^{+2} + H_2O + 4OH^-$.

SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen veriler ile aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. Yağmurluseki talk oluşumlarının yanı sıra, Kurtlukaya talk oluşumlarının da Eosen değil, Paleosen yaşlı olduğu ortaya konulmuştur. Ofiyolitik dizi içerisindeki talk oluşumları sınırlı bir potansiyele sahiptir. Bunun nedeni serpantinitlerin talklaşması için gerekli koşulların sınırlı kalması ve/veya oluşanların da büyük ölçüde Paleosen'de havzaya taşınması ile ilişkili gözükmektedir. Diğer bir ifadeyle, Sivas havzasında, Üst Kretase yaşlı Divriği Ofiyolitli Karışığı ile sınır oluşturan ve ofiyolitik dizinin yaygın malzeme verdiği Paleosen yaşlı Yağmurluseki formasyonunda yeni talk oluşumlarının bulunması olasıdır.

Ulaş çevresindeki epijenetik talk oluşumları, oluşumlarına göre ikiye ayrılmaktadır : (1) Yerinde (in-situ) alterasyon, (2) Sedimanter. Bunlardan birincisi Üst Kretase yaşlı Divriği Ofiyolitli Karışığı içindeki tektonitler ve kümülatlar arasında gelişmiş olup, post-serpantinleşme evresine karşılık gelmektedir. Diğeri ise Paleosen yaşlı Yağmurluseki formasyonuna ait ofiyolitik malzemeden oluşan silisiklastik kayaçlarda tabaka, mercek ve yumrular ve çatlak dolgusu biçiminde bulunmaktadır. Bunlardan tabakalı olanlar sedimanter çökelme, mercek ve yumru biçimindekiler diyajenetik, çatlak dolgusu biçiminde olanlar post-diyajenetik neoformasyon ürünleridir. Ofiyolitik kütle içindeki serpantinitlerden ve silisiklastik kayaçlar içindeki serpantinit çakıllarından türeyen yeşil renkli talklar genellikle Fe'ce zengin, buna karşın Mg bakımından fakirdir. Ancak ofiyolitik diziden uzak kısmen derin fasiyeslerde oluşan beyaz renkli sedimanter talk oluşumları ise nispeten Fe'ce daha fakir olup, dünyaca ünlü Mısır talkına büyük ölçüde benzemektedir. Dolayısıyla, sanayiide kullanılacak talkların seçiminde bu çalışmada ortaya konulan köken ve kimyasal farklılıklar göz önünde bulundurulmalı, ayrıca teknolojik özellikleri de saptanmalıdır.

Dokusal ilişkiler ve mineral parajenezleri, serpantinden türeyen ilk minerallerin dolomit veya kalsit türü karbonatlar, sonraki minerallerin ise fillosilikatlar (talk, çok az klorit ve I-S) oduğunu göstermektedir. Bu minerallerden oluşumunun ana kayacın bileşimi, katyon oranları ve pH tarafından denetlenmiş gözükmektedir. Diğer fillosilikatlardan smektit, illit, klorit ve özellikle C-S volkanojenik bileşenlerden itibaren gelişmiş transformasyon ve/veya neoformasyon mineralleridir (Yalçın, 1991, 1997; Çerikcioğlu ve Yalçın, 1998; Yalçın ve Gümüşer, 2000).

KAYNAKLAR

Aktimur, H.T., Tekirli, M.E. ve Yurdakul, M.E., 1990. Sivas-Erzincan Tersiyer havzasının jeolojisi, MTA Dergisi, 111, 25-36.

Brindley, G.W., 1980. Quantitative x-ray mineral analysis of clays, In Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification (Eds. by G. W. Brindley and G. Brown), Mineralogical Society, London, pp. 411-438.

Cater, J.M.L., Hanna, S.S., Ries, A.C. and Turner, P., 1991. Tertiary evolution of the Sivas Basin, Central Turkey, Tectonophysics, 195, 29-46.

Coleman, R.G., 1977. Ophiolites: Ancient Oceanic Lithosphere, Springer-Verlag, Berlin, 229 p.

Coleman, R.G. and Jove, C., 1992. Geological origin of serpentinites, In: The vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils. First International Conference on Serpentine Ecology, Proceedings, A.J.M.Baker, J.Proctor, R.D.Revees (eds.), Intercept Ltd., Andover, United Kingtom, 1-17.

Çağlı, S., Kıral, N., 1993. Sivas-Hafik-Kaçak Köyü AR-46519 nolu talk ruhsat sahasının maden jeolojisi raporu. MTA Rapor No. 9512, 24 s.

Çerikcioğlu, B. ve Yalçın, H., 1998. Yıldızeli-Akdağmadeni arasındaki (Yavu çevresi) Eosen yaşlı volkanojenik kayaçlarla ilişkili kil minerallerinin mineralojisi ve jeokimyası, C.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, 15, 87-100.

Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1992. An Iintroduction to the Rock-forming Minerals, Longman, Hong Kong, 696 p.

Evans, B.W. and Guggenheim, S., 1988. Talc, pyrophyllite and related minerals, In : Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas), (S.W.Bailey, editor), Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington DC, V.19, pp.225-294.

Flanagan, F. J., 1976. Descriptions and analyses of eight new USGS rock standarts, In Twenty-eight papers present analytical data on new and previously described whole rock standarts: USGS Prof. Paper, (ed. by F.J.Flanagan), 840, 171-172.

Govindaraju, K., 1989. 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandarts, Geostandarts Newsletter, 13, 1-113.

Gökten, E., 1983. Şarkışla (Sivas) güney-güneydoğusunun stratigrafisi ve jeolojik evrimi, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 26, 167-176.

Gökten, E., 1993. Ulaş (Sivas) doğusunda Sivas havzası güney kenarının jeolojisi: İç Toros Okyanusu'nun kapanmasıyla ilgili tektonik gelişim, TPJD Bülteni, 5, 35-55.

Grim, R. E., 1968. Clay mineralogy, McGraw Hill, New York, 596 pp.

Gündoğdu, N., 1982. Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik-mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Beytepe-Ankara, 386 s (yayımlanmamış).

İnan, S., Öztürk, A. ve Gürsoy, H., 1993. Ulaş-Sincan (Sivas) yöresinin stratigrafisi, Doğa-Türk Yerbilimleri Dergisi, 2, 1-15.

Karakullukçu, T. ve Çağlı, S., 1996. Sivas-Hafik-Yağmurluseki Köyü AR-53758 nolu talk ruhsat sahasının maden jeolojisi raporu, MTA Rapor No. 9887, 31 s.

Kavak, K.S., 1998. Savcun ve Karacaören (Ulaş-Sivas) yörelerinde Sivas Tersiyer havzasının tektonostratigrafisi, tektonik deformasyon biçimi ve sayısal görüntüleme yöntemleriyle incelenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 268 s (yayımlanmamış).

Kavak, K.S., Poisson, A. and Guezou, J.C., 1997. Tectonostratigraphy of the southern Sivas Tertiary basin (Central Turkey) and comparison with landsat MSS Imagery, Int.Geol.Rev., 39, 353-364.

Kurtman, F., 1973. Sivas-Hafik-Zara ve İmranlı bölgesinin jeolojik ve tektonik yapısı, MTA Dergisi, 80, 1-32.

Kurtman, F., 1978. Gürün bölgesinin jeolojisi ve tektonik özellikleri, M.T.A. Ens. Derg. No:91. Ankara.

Meşhur, M. ve Aziz, A., 1980. Sivas baseni jeolojisi ve hidrokarbon olanakları, TPAO Rapor No. 1580, 28, Ankara (yayımlanmamış).

Moore, D.M. and Reynolds, R.C.JR., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University, 378 pp.

O'Hanley, D.S., 1996. Serpentinites : records of tectonic and petrological history, Oxford University Press, Inc., New York, 277 pp.

Özgül, N.,1976. Torosların bazı temel jeolojik özellikleri, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 19, 65-78.

Poisson, A., Guezou, J.C., Öztürk, A., İnan, S., Temiz, H., Gürsoy, H., Kavak, S.K. and Özden, S., 1995. The Central Anatolian basins in Turkey. General evolution. The Sivas basin as

an example, International Earth Sciences Colloquium on the Aegean Region, 9-14 October 1995, Proceedings, (Eds. Ö.Pişkin, M.Ergün, M.Y.Savaşçın, G.Tarcan), V.1, 113-134.

Poisson, A., Guezou, J.C., Öztürk, A., İnan, S., Temiz, H., Gürsoy, H., Kavak, K.S. and Özden, S., 1996. Tectonic setting and evolution of the Sivas Basin, Central Anatolia, Turkey, International Geology Review, 38, 838-853.

Tunç,M., Özçelik,O., Tutkun,Z. ve Gökçe,A., 1991. Divriği-Yakuplu-İliç-Hamo (Sivas) yöresinin temel jeoloji özellikleri, Doğa-Türk Müh.Çevre Bil.Dergisi, 15, 225-245.

Wicks, F.J. and O'Hanley, D.S., 1988. Serpentine minerals : structures and petrology : In : Hydrous Phyllosilicates (Exlusive of Micas), S.W.Bailey (ed.), Mineralogical Society of America, Washington, Reviews in Mineralogy, 19, p. 91-167.

Wicks, F.J. and Plant, G., 1979. Electron microprobe and X-ray microbeam studies of serpentine textures, Canadian Mineralogist, 17, 785-830.

Wicks, F.J. and Whittaker, E.J.W., 1977. Serpentine textures and serpentinization, Canadian Mineralogist, 15, 459-488.

Wiewiora, A., Sanchez-Soto, P.J., Avilés, M.A., Justo, A., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodriguez, J.L. and Bylina, P., 1997. Talc from Puebla de Lillo, Spain. I. XRD study, App. Clay Sci., 12, 233-245.

Yalçın, H., 1991. Clay mineralogy and geochemistry of Sivas (Hafik district) evaporite basin, Eastern Interior Anatolia, 7th Euroclay Conference, Dresden, 26-30 August, Proceedings, v.3, 1185-1190.

Yalçın, H., 1997. Eosen yaşlı denizaltı volkanizması ile ilişkili İç Kuzey Anadolu zeolit oluşumları, C.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, 14, 43-56.

Yalçın, H. and Bozkaya, Ö., 1995a. Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan region (Turkey). Clays and Clay Minerals, 43, 6, 705-717.

Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., 1995b. Kangal-Çetinkaya alt baseni (Sivas baseni) gölsel paligorskitlerinin mineralojisi ve jeokimyası, VII. Ulusal Kil Sempozyumu, MTA, Ankara, 27-30 Eylül, Bildiriler Kitabı (Eds. M.Şener, F.Öner, E.Koşun), 105-116.

Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., 1999. Ankara Melanjının Elmadağ kesiminde ultramafik kayaçlarla ilişkili sepiyolit oluşumları, C.Ü.Müh. Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, 16, 79-94.

Yalçın, H. and Gümüşer, G., 2000. Mineralogic and geochemical characteristics of of Late Cretaceous bentonite deposits at the north of Kelkit valley, Northern Turkey, Clay Minerals, 35, 807-825.

Yalçın, H., İnan, N., 1992. Tecer formasyonunda (Sivas) Kretase-Tersiyer geçişine paleontolojik, mineralojik ve jeokimyasal yaklaşımlar,Türkiye Jeoloji Bülteni, 35, 95-102.

Yılmaz, A., 1983. Tokat (Dumanlıdağ) ile Sivas (Çeltekdağı) dolaylarının temel jeoloji özellikleri ve ofiyolitli karışığın konumu, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi, 99-100, 1-18.

Yılmaz, A., Sümengen, M., Terlemez, İ. ve Bilgiç, T., 1989. 1/100.000 ölçekli açınsama nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları serisi Sivas-G 23 paftası, MTA yayını 23, Ankara (yayımlanmamış).

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

DOĞANHİSAR (KB KONYA) YÖRESİ NEOJEN-KUVATERNER KİLLERİNİN MİNERALOJİSİ VE JEOKİMYASI

Mineralogy and Geochemistry of Neogene Aged Clays of Doğanhisar Region (North west of Konya)

N. Karakaya[1], M. Çelik Karakaya[1] ve A. Temel[2]

[1] Selçuk Üniversitesi Müh.- Mim. Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 42031 Konya.
e-posta: necat23@hotmail.com, mzzclk@hotmail.com
[2] Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü 06535 Ankara
e-posta: temel@hun.edu.tr

ÖZET

Konya ili Doğanhisar ilçesinin kuzey batısında yer alan Neojen-Kuvaterner yaşlı birimlerdeki kil oluşumları mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Permiyen-Mesozoyik yaşlı düşük dereceli metamorfik kayaçlar temeli oluşturur. Bu temel üzerine uyumsuzlukla Miyosen yaşlı Ayaslar formasyonu gelir. Pilyosen yaşlı Aşağıçiğil formasyonu Ayaslar formasyonu ile geçişlidir. İnceleme Doğanhisar yöresi Ayaslar, Çiğil ve Balkı köyleri çevresindeki kil oluşumlarında yürütülmüştür. Balkı killeri ise Kuvaterner yaşlıdır. Kil oluşumları akarsu, yelpaze ve göl çökelleri özelliğindedir. Killer bölgedeki temel kayaçlardan taşınan kırıntılı malzemenin fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu oluşmuştur.

İnceleme alanından alınan numunelerin mineralojik bileşimi X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve kimyasal bileşimi ise X-ışınları floresan spektrometresi (XRF) ile belirlenmiştir. Genelde plastik ve yağlımsı özellikte olan gri, bej, beyaz, sarı ve kırmızı renkli kil oluşumları mineralojik ve kimyasal özellikleri bakımından farklılıklar gösterir. Ayaslar güneyinden ve Balkı köyünden alınan killerin mineralojik bileşiminde illit, pirofillit, kaolinit, feldispat, kuvars ve kalsit mineralleri belirlenirken, Çiğil yöresi killerinde aynı mineral içeriği belirlenmiştir ancak kalsit içeriği daha yüksektir. Kil boyu çekimlerde ise illit, kaolinit ve/veya pirofillit belirlenmiştir.

Ayaslar güneyinden alınan numunelerin, Na_2O, CaO, MnO, TiO_2 ve P_2O_5 içerikleri %1 den küçüktür. SiO_2 içeriği %65-70, Al_2O_3 %18-22, K_2O %2.5-4 arasında bulunmuştur. Balkı killerinin SiO_2 içeriği %54-56, Al_2O_3 %18-20, Fe_2O_3 %5-7, MgO %1-1.5, CaO %3-4, K_2O %1.5-2. Çiğil yöresi killi kayaçların bileşiminde ise SiO_2 %40-45, Al_2O_3 %9-11, Fe_2O_3 %2-4, MgO %0.7-1.5, CaO %16-23, K_2O %1.5-2 arasında bulunmuştur. Her üç birimde de Na_2O %0.5 in altındadır.

Mineralojik ve kimyasal bileşimlerine göre Ayaslar ve kısmen Balkı yöresi killeri seramik sanayiinde değerlendirilebilir özelliktedir. Çiğil killeri de çimento sanayiinde kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Ayaslar, Doğanhisar, kil, Konya, seramik

ABSTRACT

Mineralogic and geochemical properties of clay deposits occurred in Neogene-Quaternary units is aimed. Permian-Mesozoic aged low grade metamorphic rocks form the basement of the area. Miocene aged Ayaslar formation overlie the basement rocks unconformably. Pliocene aged Aşağıçiğil formation grades to Ayaslar formation. Investigation is carried out in the clay deposits in vicinity of Ayaslar, Balkı and Çiğil village in the region of Doğanhisar.

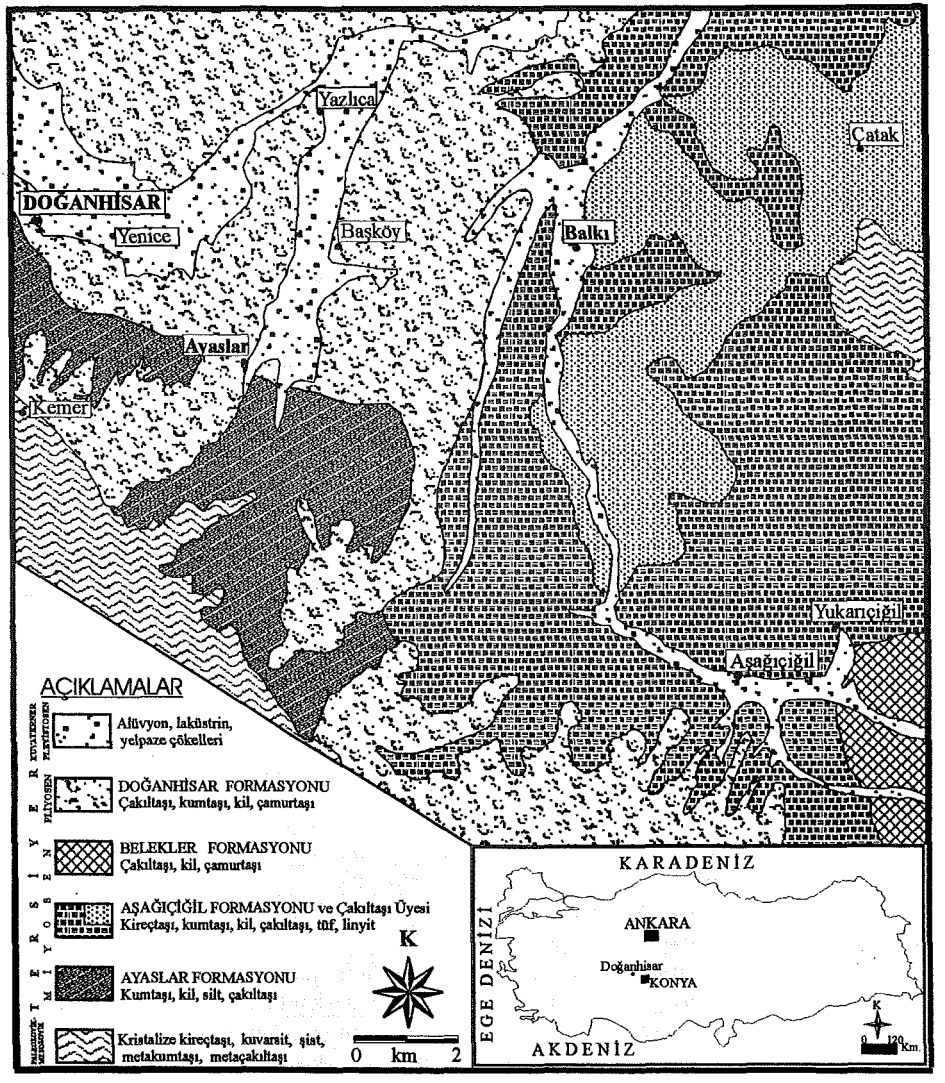
The age of Balkı clays are Quaternary. The clay occurrences show fluvial, limnic and fan features. The clays were formed from physical and chemical alteration of detrital material derived from basement rocks.
Mineralogic composition of samples were taken form the area were determined X-ray diffraction methods, while major element oxides content are measured by X-ray fleoresance spectrometry. Chemical and mineralogic properties of generally plastic and greasy, and white, beige, yellow, gray and red clay occurrences are different. Illite, pyrophyllite, kaolinite, feldspar, quartz and calcite are determined in Ayaslar and Balkı clays, while Çiğil clays are same mineralogic composition but calcite content is higher than others. Illite, kaaolinite and/or pyrophyllite are defined in clay size fraction.
Na_2O, CaO, MnO, TiO_2 ve P_2O_5 content of samples taken from south of Ayaslar are lower than 1%. Some major elements content as follows: SiO_2 65-70%, Al_2O_3 18-22% and K_2O 2.5-4%, while Balkı clays: SiO_2 54-56%, Al_2O_3 18-20%, Fe_2O_3 5-7%, MgO 1-1.5%, CaO 3-4%, K_2O 1.5-2%. The content of SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO and K_2O of Çiğil clays are respectively 40-45%, 9-11%, 2-4%, 0.7-1.5%, 16-23% and 1.5-2%. The Na_2O content of all clays are below 0.5%. According to the chemical and mineralogic results, Ayaslar and partly Balkı clays can be used in ceramic industry, while Çiğil clays in cement industry.
Key words: Ayaslar, ceramic, clays, Doğanhisar, Konya

GİRİŞ

İnceleme alanı olarak seçilen bölge Konya Akşehir ve Beyşehir gölleri arasında yer alan Doğanhisar ilçesi güneybatısında gözlenen Neojen ve Kuvaterner yaşlı birimleri kapsar (Şekil 1). İnceleme alanında günümüze değin yapılan çalışmalar çoğunlukla bölgenin jeolojisi ve bu birimler içerisinde gözlenen linyit ve kaolinit oluşumlarına yöneliktir. Umut vd., 1987; Bektimuroğlu, 1978, Çelik, 1993). İnceleme alanını içene alan bölgenin detaylı jeolojik ve sedimantolojik özellikleri Umut vd (1987) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada ortamsal özellikleri açıklanan, ekonomik öneme sahip Ayaslar ve Aşağıçiğil killeri ile ve Balkı çevresindeki Kuvaterner yaşlı killerin mineralojik ve kimyasal bileşimleri belirlenerek kökensel özelliklerinin ve kullanım alanlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

JEOLOJİK KONUM

İnceleme alanının güneyinde metaçakıltaşından, metakumtaşı, kristalize kireçtaşı, kuvarsit ve şistten oluşan Permiyen Mesozoyik yaşlı temel kayaçları gözlenir. Temel kayaçları üzerinde akarsu, göl ve yelpaze çökelleri özelliğinde olan kumtaşı, silttaşı ve kiltaşından oluşan ve gri, sarı ve bej renkli Miyosen yaşlı Ayaslar formasyonu yer alır. Ayaslar formasyonu ile yanal geçişli gri, sarı renkli çakıltaşı, silttaşı, kiltaşı ve kireçtaşından oluşan Pliyosen yaşlı Aşağıçiğil formasyonu bulunur. Kırmızı renkli çakıltaşı ve çamurtaşlarından oluşan Belekler formasyonu bu birimler üzerinde uyusuz olarak gözlenir. Kırmızı, sarı, kahve renkli çakıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşlarından oluşan Doğanhisar formasyonu Ayaslar ve Aşağıçiğil formasyonları ile uyumsuzdur (Umut vd., 1987).
Sultandağlarının yükselmesine paralel olarak gelişmeye başlayan Neojen birimleri bölgede gölsel, akarsu ve yelpaze özelliğinde çökeller biriktirmiş ve temel kayaçlardan göl ortamına kırıntılı malzeme taşınarak biriktirilmiştir. Akşehir ve Çavuşgölü muhtemelen Miyosen döneminde gelişen göl ortamının günümüzdeki kalıntılarıdır.



Şekil 1. İnceleme alanının genelleştirilmiş jeoloji ve yerbulduru haritası (Umut vd., 1987)

MATERYAL VE METOT

Litolojik özellikleri yukarıda kısaca açıklanan Geç Senozoyik yaşlı Karapınar formasyonundan noktasal olarak alınan örnekler üzerinde, X-ışınları difraktometresi (tüm kaya ve kil fraksiyonu) ile mineralojik bileşim ve XRF ile de kimyasal bileşim belirlenmiştir. X-ışınları çözümlemeleri, Philips PW1140 model X-ışınları difraktometresi ile CuKα radyasyonu kullanılarak 2θ=2-45° aralığında, tarama hızı 1/2θ/dk koşullarında yapılmıştır. 2'μm nin altında ayrılan kil fraksiyonlarından kil boyu mineralin 3 aşamalı çekimi yapılmıştır.

İncelenen ve kil boyu fraksiyona indirilerek hazırlanan örneklerin kimyasal analizler Philips PW1480 model X-RF spektrometresi (Hacettepe Üniversitesi)'sinde yapılmıştır. X-RF analizlerinde uluslar arası standartlar (USGS, Flanagan, 1976 ve Geostandarts, Govindaraju, 1989) kullanılmıştır. Ateşte kayıp 2 g numunenin 1000°C de iki saat ısıtılması sonrası oluşan ağırlık kaybından elde edilmiştir.

BULGULAR

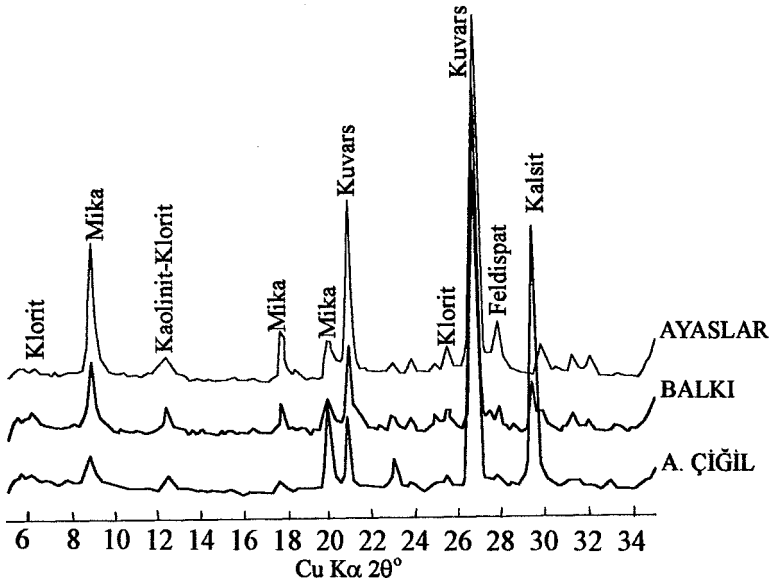
İnceleme alanında temel kayaçlardan, Ayaslar, Aşağıçiğil formasyonlarından ve Balkı köyünden noktasal örnekleme yapılarak mineralojik ve kimyasal bileşimler belirlenmiştir. Temel kayaçların şist-sleyt özelliğindeki kayaçlarından alınan numunelerin X-ışınları analizinde muskovit/biyotit, klorit, kuvars, feldispat ve pirofillit mineralleri belirlenmiştir (Tablo 1, Şekil 2).

Tablo 1. İnceleme alanındaki killerin mineralojik bileşimi

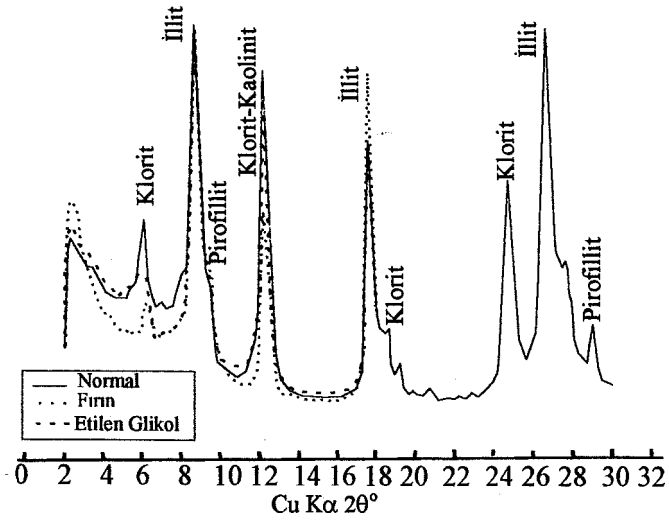
Birim	Mineralojik bileşim
T –1	Biyotit/muskovit+klorit+kuvars+feldispat+pirofillit
T- 2	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat
AY-1	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit±klorit
AY-2	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit±klorit
AY-3	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit
AY-4	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit±klorit+kaolinit
AY-5	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+kaolinit
AY-6	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit±klorit
AY-7	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit
BA-1	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit ± klorit
BA-2	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit
BA-3	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit
Çİ-1	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit
Çİ-2	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit
Çİ-3	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit
Çİ-4	Biyotit/muskovit+kuvars+feldispat+pirofillit+kaolinit+kalsit

Ayaslar güneyi, Aşağı-Yukarıçiğil ve Balkı köyleri çevresinden alınan numunelerin mineral topluluklarının temel kayaçlar benzer olduğu ancak bu minerallerin kanında kaolinit mineralinin de mineral parajenezlerinde yer aldığı tespit edilmiştir. Numunelerin kil boyu parajenezinde ise illit, kaolinit, klorit, pirofillit mineralleri yanında Aşağı-Yukarıçiğil

formasyonunda simektit minerali de tespit edilmiştir (Şekil-2). Diferaktogramların değerlendirilmesiyle temele ait X-ışınları difraktogramında mika pikinin keskin ve simetrik olduğu gözlenirken, temel dışından alınan numunelerden mika pikinin asimetrik ve yayvanlaştığı, benzer şekilde yayvan asimetrik kaolinit piki ve demirli kloritlerin 14A° pikinin zayıfladığı da izlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. İnceleme alanında alınan bazı numunelerin tümkayaç XRD pikleri.



Şekil 4. Aşağı Çiğil'den alınan bir örneğin kil boyu difraktogramı.

Tüm kayaç bileşiminde bulunan minerallerin % içerikleri için Gündoğdu (1982) tarafından verilen asborbsiyon katsayısı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalarla temel kayaçta %57 mika, %15 feldispat, %14 kuvars ve %13 kil belirlenmiştir. Ayaslar killerinde mika (muskovit/illit) %53, kil %33, kuvars %8, kalsit %5 ve feldispat %1 olarak bulunurken, Balkı örneklerinde kil içeriği %61, mika % 27, kuvars %8, kalsit ve feldispat %2 ve Aşağı-Yukarıçiğil numunelerinde ise, kil %45, kalsit %28, kuvars %15, mika %10 ve feldispat %2 oranında bulunmuştur.

Mineralojik bileşimi belirlenen tüm kaya ve kil boyu örneklerden kimyasal analizler yapılarak ana element oksit içerikleri belirlenmiştir (Tablo 1). Numunelerin kimyasal bileşimi ile hesaplanan mineralojik bileşim arasında büyük oranda paralellik bulunmuştur. Kimyasal analizlerde Ayaslar killerinde illit içeriği Balkı ve Çiğil killerinden yüksektir. Kil mika (illit) dışında kalan kil minerallerini nitelemek için kullanılmıştır. Çiğil killerinde kimyasal bileşimde CaO içeriğinin yüksekliğine paralel olarak kalsit içeriği de yüksektir. Ayaslar killerinde FeO ve MgO içeriklerinin çok düşük olması bu birimdeki illitin bu elementlerce fakir olmasını ve klorit içeriğinin de ihmal edilecek düzeylerde bulunduğunu gösterir.

Tablo 1. İncelenen numunelerin ana element oksit bileşimleri (%)

Ör. No	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	AK	Top.
AY-1	69.75	19.11	0.66	0.12	0.07	2.80	0.32	0.89	0.003	0.19	3.92	97.93
AY-2	65.43	22.46	0.64	0.15	0.09	3.24	0.45	0.79	0.004	0.19	4.76	98.20
AY-3	68.85	19.41	0.77	0.21	0.09	3.11	0.36	0.86	0.004	0.20	4.38	98.24
BA-1	54.45	20.12	5.35	3.87	1.50	3.52	0.21	0.98	0.06	0.11	7.73	98.12
BA-2	55.15	18.60	7.32	3.69	1.30	3.26	0.23	0.98	0.06	0.11	8.13	98.83
BA-3	56.23	18.97	6.45	3.23	1.28	3.12	0.20	0.97	0.05	0.10	7.85	98.45
Çİ-1	45.45	11.21	4.35	16.89	1.49	1.92	0.17	0.90	0.04	0.10	16.84	99.35
Çİ-2	39.76	9.74	2.28	23.14	0.75	1.49	--	0.67	0.03	0.07	20.55	98.48
Çİ-3	41.97	10.90	3.14	20.65	0.71	1.65	--	0.70	0.02	0.07	19.00	98.81

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

İnceleme alanında temel kayaçların mineralojik bileşimi ile bu birimin üzerinde uyumsuzlukla gelen birimlerin bileşimleri arasında yakın benzerliklerin olması bu kayaçlardan taşınan detritik malzemenin tatlı su ortamında kısmen fiziksel ve kimyasal ayrışması ile oluştuğunu belirtir. Pirofillitin varlığı da temel kayaçlardan taşınmanın belirtecidir. Ayrıca temel kayaçlarda simetrik ve keskin bir piki olan mika (illit) pikinin basık ve 11A° a doğru asimetri göstermesi mikanın illit, illit-simektite dönüşümünü gösterir. Miyosen döneminde detritik getirimin çok yüksek ve iyonik çözeltilerin çok seyreltik olması kimyasal çökelimin olmasını engellemiştir. Miyosen gölüne taşınan feldispat, mika gibi mineraller ayrışma ile kaolinit, illit oluşumuna katkıda bulunmuştur. Temel kayaçlarda Fe-li klorit (şamozit?) belirlenirken bu birim üzerine gelen birimlerde klorit içeriği çok düşük veya tartışmalıdır. Ayrıca kloritin 14A° pikinin fırınlı çekimde yıkılması ve normal çekimde bu pikin oldukça geniş ve basık olması da bu mineralin yapısındaki degredasyonu açıklamaktadır. Ancak kimyasal analizlerde Ayaslar killerinde Fe_2O_3 içeriğinin %0.5 in altında bulunması, degrade kloritin yapısından ayrılan demirin çözeltide kaldığını ve mineral yapısına girmediğini belirtir. Pliyosen döneminde detritik getirimin azalması ve ortamda iyonik konsantrasyonun artmasına ve kısmen alkalin koşulların oluşmasına olanak sağlamış ve bu Aşağıçiğil formasyonunda karbonat sedimantasyonunun çökelimini sağlamıştır.

Sonuç olarak, inceleme alanındaki mineral oluşumları basit olarak yakın veya kısmen uzak mesafeden jeolojik bir kaynaktan detritik getirimler, bozunma şartları ve bu sedimanların çökelimi le ilişkilidir. Detritik getirimin çok yüksek ve iyonik çözeltilerin seyreltik olduğu göl ortamında kil minerallerinin yeni minerallere dönüşümü çok çok zayıtır. Kristallenme durumlarını koruyan mineraller detritik getirimin arttığı ve iyonik çözeltilerin konsantrasyonunun arttığı koşullar geliştiğinde ise mineral dönüşümleri ve kimyasal çökelimler gelişmiştir.

KAYNAKLAR

Çelik, M., 1993, Ilgın (Konya Kuzeybatısı) Kömürlerinin Tabanında Bulunan Killi Seviyelerin Mineralojisi ve Jeokimyası, Doğa-Türk Yerbilimleri Dergisi, 2, 175-181.

Flanagan, F.J., 1976, description and analyses of eight new USGS rock standarts: in twenty eight papers present analytical data on standarts, F.J. Flanagan, ed. USGS Proffessional Paper 840, 171-172.

Govindaraju, K., 1989, Compilation of working values and sample description for 272 geostandarts: Geostandarts Newsletter, 13, 1-113.

Gündoğdu, M.N., 1982, Neojen yaşlı Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik-mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi. Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 386 s. (yayınlanmamış).

Umut, M., Karabıyıkoğlu, M., Saraç, G., Bulut, V., Demirci, A.Z., Erkan, M., Kurt, Z., Metin, S. ve Özgönül, E., 1987, Tuzlukçu-Ilgın-Doğanhisar-Doğanbey (Konya ili) ve Dolayının Jeolojisi MTA rapor No: 8246, 36s.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

BENTONİTLER İÇİNDE SİLİKA POLİMORFLARININ ARAŞTIRILMASI

Investigation of Silica Polymorphs In Bentonites

Y. Sarıkaya, M. Önal, T. Alemdaroğlu, N. Çalışkan, H. Noyan, E. Demir, S. Kahraman

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Beşevler, 06100 Ankara
e-posta: sakaya-, onal-, alemdar@science.ankara.edu.tr

ÖZET

Orijinal Kütahya bentoniti yanında onun 900-1300 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat ve1050^{0}C'da 24 saat kızdırılmasından elde edilen örneklerin X-ışınları difraksiyon (XRD) desenleri elde edilmiştir. XRD desenlerindeki $2\theta \approx 22^{0'}$ deki $d(101) \approx 0{,}4$ nm karakteristik pikinin ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak değişimi tartışılmıştır. Opal-CT, opal-C ve α-kristobalit için karakteristik olan bu XRD pikinin yükselen sıcaklıkla sola kaydığı yani $d(101)$- değerinin yükseldiği, pik şiddetinin iki katına çıktığı ve yarı yükseklik pik genişliğinin azaldığı belirlenmiştir. Karekteristik pike ilişkin yukarıda sıralanan özelliklerin bir tam kristal olan α-kristobalit için bu ölçüde değişmediği bilindiğinden bentonit içinde opal-C ve opal-CT yarı kristallerinden birinin bulunduğu sonucuna varılmıştır. Ortofosforik asit eritişi sırasında bentonitin tümüyle çözünmesi bu sonucu doğrulamıştır. XRD izlerinin daha ayrıntılı değerlendirilmesiyle bentonit içinde opal-CT' nin bulunma olasılığının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, kristobalit, opal-A, opal-C, opal-CT

ABSTRACT

X-ray diffraction (XRD) patterns of the original bentonite and samples, which were obtained by heating the original bentonite between 900-1300 °C for 2 hours and at 1050 °C for 24 hours were determined. The variation of the $d(101) \approx 0.4$ nm characteristic peak at $2\theta \approx 22°$ in the XRD patterns as a function of the thermal treatment temperature was discussed. It was determined that this XRD peak which was characteristic of opal-CT, opal-C and α-cristobalite shifted towards right in other words the $d(101)$-value increased, the intensity of the peak doubled and the mid-height peak area full width at half-maximum peak height (FWHM) decreased. Since it was known that the mentioned properties of the characteristic peak of α-cristobalite which is a complete crystal did not change to this extent, it was concluded that one of the opal-C or opal-CT semi crystals existed in the bentonite. The complete dissolution of bentonite during orthophosphoric acid digestion verified this conclusion. After a more detailed evaluation of the XRD patterns it was concluded that the possibility of existence of opal-CT in the bentonite was higher than that of opal-C.

Keywords: Bentonite, cristobalite, opal-A, opal-C, opal-CT

GİRİŞ

Ana kil minerali montmorillonit ya da ondan izomorfik iyon değişimi ile türeyen smektit grubu elemanlarından biri olan killere bentonit adı verilmektedir (Grim 1962, 1968). 25' i aşkın üretimde endüstriyel ham madde olarak kullanılan bentonitlerin içinde smektitler ve az ölçüde illit gibi diğer kil mineralleri yanında kalsit, magnezit, dolomit, alunit, jips, feldspat, korendum, zeolit ve silika polimorfları gibi kil dışı mineraller bulunmaktadır (Grim ve Güven, 1978).

Silika polimorflarından tam kristal olanları (SiO_2) kuvars, tridimit, kristobalit, kaosit, stishovit, melonaflosit ve ketait yarı kristal olanları ($SiO_2.nH_20$) opal-C ve opal-CT; amorf olanları ($SiO_2.nH_2O$) ise opal-A ve camsı silika şeklinde sıralayabiliriz (Dress vd. 1995). Literatür incelendiğinde kuvars ve kristobalitin dışındaki silika polimorflarının bentonitlerin içinde önemli ölçüde bulunmadığı kanısına varılmaktadır. Bunun yanında, Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi tarafından 1987 yılında kristobalitin kansorejen olduğu ileri sürülmüştür (Kogel 1999). Buna rağmen, kristobalit içerdiği söylenen bentonit yataklarında çalışan işçilerde normalin üzerinde akciğer kanserine rastlanmamıştır. Bu sonuç, bentonitler içindeki silika polimorflarının daha ayrıntılı araştırılması gereğini ortaya koymuştur.

Silika polimorflarının oluşumları, birbirine dönüşümleri, kristal fazları, fazların kristallikleri, optik özellikleri, termal davranışları, spektroskopik özellikleri ve bazı fizikokimyasal özelliklerine literatürde rastlanmaktadır (Simpson ve Volcani, 1978; Drees vd., 1995). X- ışınları difraksiyon (XRD) desenleri incelendiğinde tam kristal olan kuvars ile amorf olan opal-A diğer silika polimorflarından kolaylıkla ayırdedilebilmektedir. Oysa, XRD desenlerindeki $d(101)\approx0,4$ nm ($2\theta\approx22^0$) karekteristik pikleri çakışan opal-CT, opal-C ve α-kristobalit birbirinden kolaylıkla ayırdedilemektedir (Senkayi vd., 1985). Bentonitlerin mineralojisi incelenirken sık sık kristobalit-opal çelişkisine düşülmektedir. Bu belirsizlik bentonitlerin kullanım alanlarını daraltarak ekonomik değerini düşürmektedir. Bu çelişkiyi ortadan kaldıracak şekilde opal-CT, opal-C ve α-kristobalit ayırımına kesinlik kazandıracak bir yöntem ya da yöntemlerin araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

YÖNTEM

XRD deseni $d(101)\approx0,4$ nm piki gösteren Kütahya bentoniti materyal olarak seçilmiştir. Toz haline getirilmiş bentonitten alınan örnekler 900,1000,1100,1200 ve 1300 ^{0}C sıcaklıklarda 2 saat kızdırılmıştır. Elde edilen örneklerin XRD desenleri CuK_α ışınları ve Ni filtre kullanılarak bir Philips PW 1730 toz difraktometresi ile belirlenmiştir.

Bentonit içindeki kil minerallerinin kristal yapılarının tümüyle çöktüğü ve henüz yeni kristal fazların oluşmadığı kanısına varılan 1050 ^{0}C'da 24 saat kızdırılan örneğin (K1050) ve 240 ^{0}C'da 12 dakika ortofosforik asit eritişi yapılan örneğin XRD desenleri belirlenmiştir (Miles 1994).

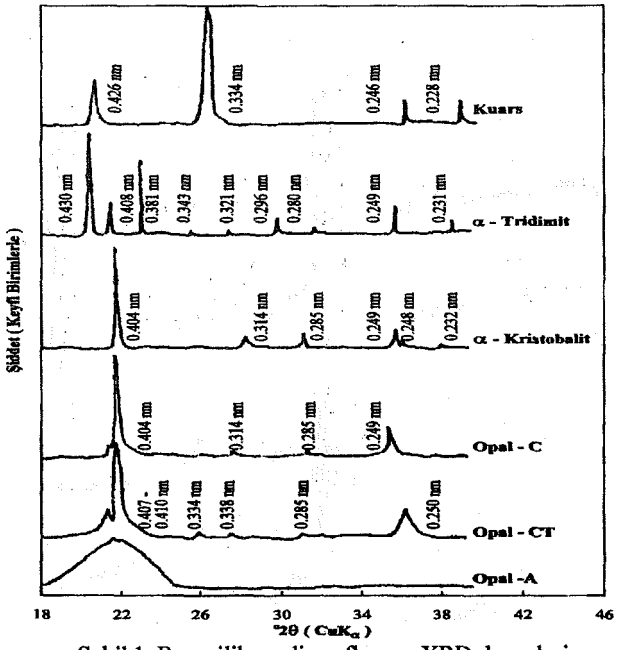
BULGULAR VE TARTIŞMA

Opal-A, opal-CT, α-kristobalit ve α-tridimit için literatürden bulunan XRD desenleri Şekil 1' de verilmiştir. Bu desenler incelendiğinde opal-A' nın amorf olduğu, yarı kristal olan Opal-CT' ye ilişkin XRD deseninin hem α-kristobalit ve hem de α-tridimit piklerinden bazılarına sahip olduğunu, yine yarı kristal olan opal-C' nin ise yalnızca α-kristobalit piklerini içerdiği anlaşılmaktadır. Bu nedenle, opalleri kodlamada kullanılan "A" harfi amorf sözcüğünün ilk harfini, "C" harfi kristobalit sözcüğünün ilk harfi, "T" harfi ise tridimit sözcüğünün ilk harfini göstermektedir.

Orijinal ve 900-1300 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda 2 saat kızdırılan örneklerin XRD desenleri Şekil 2' de verilmiştir. Sıcaklık 900 ^{0}C'a yükselirken bentonitin ana kil minerali olan smektit ve diğer minerallerin kristal yapılarının tümüyle bozunduğu ortaya çıkmaktadır. Sıcaklık daha da yükseldiğinde d(101)≈0,4 nm karakteristik pikinin gitgide daralarak şiddetinin yükseldiği görülmektedir. Bir tam kristal olan kristobalitin kristal yapısının sıcaklıktan çok etkilenmemesi ve dolayısıyla karakteristik pikinde önemli değişikliklerin olmaması gerekir. Bu durum gözlendiğine göre bentonit içinde α-kristobalit olmadığı söylenebilir. Ortofosforik asit ile yapılan eritiş sırasında bentonitin tümünün çözünmesi bu kanıyı doğrulamaktadır. Çünkü kuars ve α-kristobalit dışındaki opal-A, opal-CT ve opal-C silika polimorfları yanında kil mineralleri ve diğer silikatlar fosforik asit eritişi sırasında çözünmektedir (Talvitie, 1951). Soğuyan eritiş üzerine su eklendiğinde jelimsi bir madde oluşmuştur. Bu madde fosfat iyonu içermeyene dek damıtık su ile yıkanmıştır. Geride kalan kısmın kurutulduktan sonra çekilen XRD deseni Şekil 1' dekilerden opal-A' nın kine benzemektedir. Buna göre fosforik asit eritişinde çözünen silikatlardan oluşan fosfat tuzları su fazına alınarak uzaklaştırıldığında geriye opal-A' nın kaldığı anlaşılmaktadır. Eğer, bentonit içinde α-kristobalit olsaydı ortofosforik asit eritişi sırasında çözünmeyeceğinden 0,4 nm civarındaki karakteristik pikinin XRD deseninde görünmesi gerekirdi. Bu durumda, bentonit içinde opal-CT ya da opal-C' nin ve eritiş sırasında opal-A' ya dönüştüğü sonucuna varılmıştır.

Bentonit içinde opal-CT ve opal-C' den hangisinin bulunduğunu belirlemek için daha ayrıntılı araştırmalara gerek duyulmuştur. Bu nedenle, orijinal bentonit ve onun 1050 ^{0}C'da 24 saat kızdırılmasıyla elde edilen K1050 örneğinin XRD desenleri Şekil 3' de verilmiştir. Bu desenler kıyaslandığında d(101) karakteristik pikinin iki kat şiddetlenerek sola kaydığı görülmektedir. Bu durum, bentonit içinde α-kristobalit değil de opal-C ya da opal-CT silika polimorflarından birinin bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç fosforik asit eritişi sonucunu desteklemektedir.

Opal-C ve opal-CT' nin d(101) değerleri ve yarı yükseklik pik genişlikleri (YYPG) az da olsa farklılık göstermektedir. Bu çalışmada bulunan d(101) ve YYPG değerleri ile bu niceliklerin incelenen silika polimorfları için olası değişme aralıkları (Senkayi vd., 1985) Çizelge 1' de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde Kütahya bentoniti içindeki silika polimorfunun büyük bir olasılıkla opal-CT olduğu kanısına varılmıştır. K1050 örneğine ilişkin Şekil 4' de verilen XRD deseninin kristobalit pikleri yanında tridimit piklerini de içermesi bu olasılığı güçlendirmektedir.



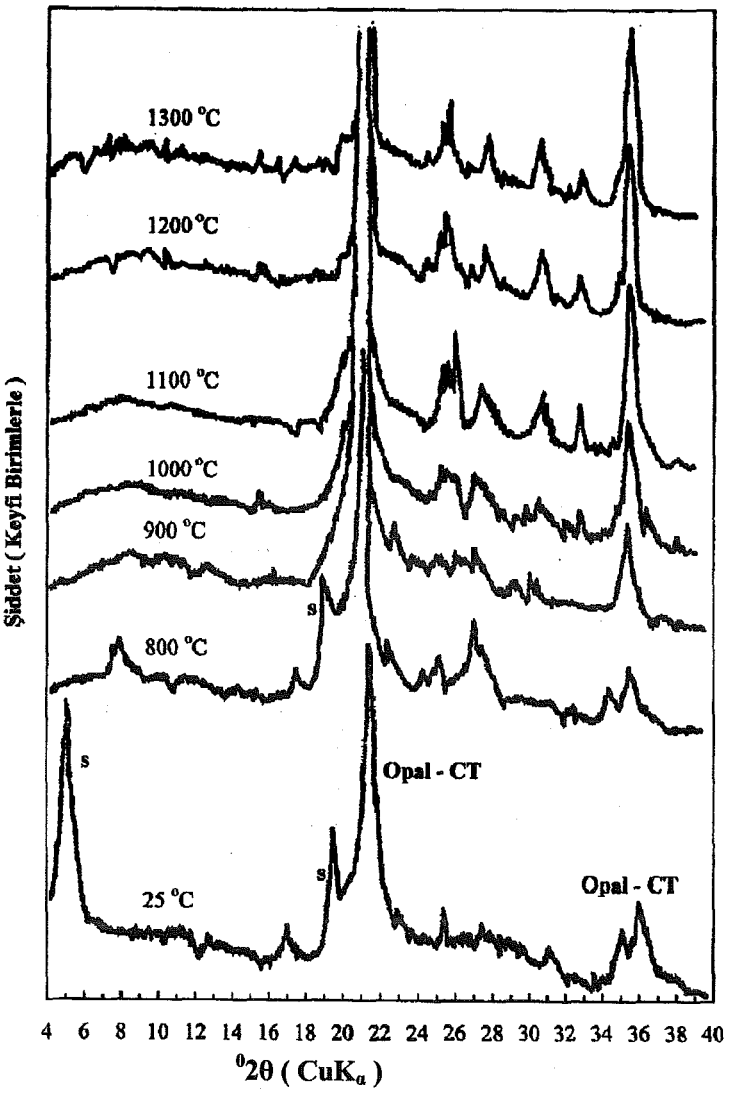
Şekil 1. Bazı silika polimorflarının XRD desenleri

Tablo 1. Opal-C ve opal-CT için d(101) ve YYPG niceliklerinin olası değişme aralıkları ile bu çalışmada incelenen bentonite ilişkin değerler:

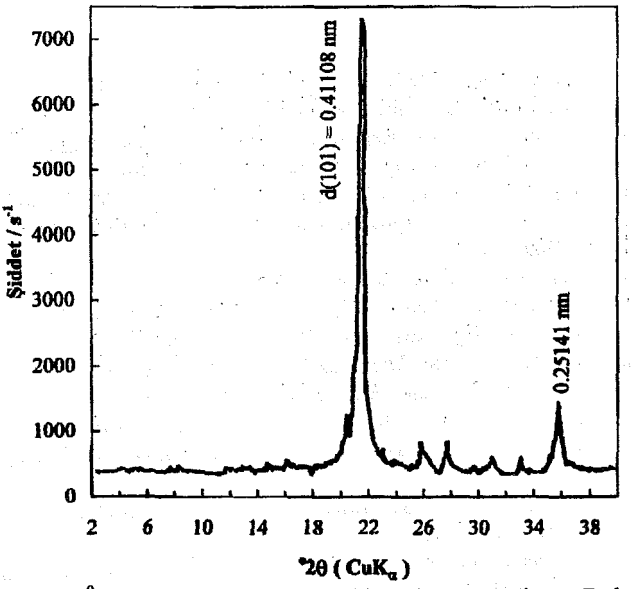
	Kızdırılmamış		1050°C'da 2 saat kızdırılmış	
	d(101)/nm	YYPG/(°)	d(101)/nm	YYPG/(°)
Opal-C	0,3992-0,4044	0,0222-0,453	0,4063-0,4092	0,193-0,362
Opal-CT	0,4059-0,4100	0,491-0,883	0,4053-0,1010	0,215-0,447
Bentonit	0,4055	0,385	0,4111	0,342

SONUÇLAR

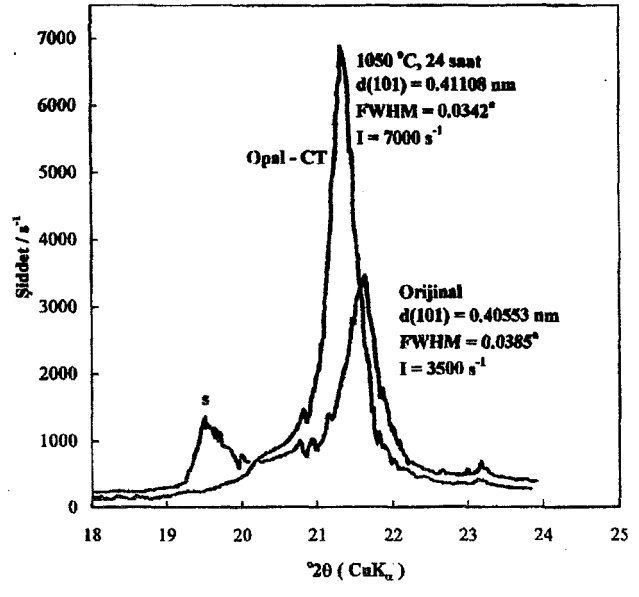
XRD desenleri $2\theta \approx 22^{O}$' de $d(101) \approx 0{,}4$ nm karakteristik piki gösteren bentonitlerin fosforik asit eritişi sırasında tümüyle çözünmesi, içlerinde α-kristobalit değil de opal-C ya da opal-CT silika polimorflarından birinin bulunduğunu göstermektedir. Fosforik asit eritişi bentonit yanında diğer killere de uygulanarak kanserojen olduğu ileri sürülen α-kristobalit içerip içermedikleri belirlenebilir. Isıl işlem ile kristallerinin değişim farkına dayanılarak α-kristobalit, opal-C ve opal-CT biribirinden ayırdedilebilmektedir. Opal-C ve opal-CT' nin ayırt edilebilmesinde ortaya çıkacak güçlükleri ortadan kaldırmak için elektron mikroskopi çalışmalarına gerek olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 2. Kütahya bentonitine ilişkin XRD desenlerinin termal işlem sıcaklığı ile değişimi.



Şekil 3. 1050^{0}C' da 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş örneğin XRD deseni



Şekil 4. Orijinal bentonit ve 1050^{0}C' da 24 saat ısıl işleme tabi tutulmuş örneğin XRD desenleri

KAYNAKLAR

Grim, R.E., 1962. Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.

Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.

Grim, R.E., and Güven, N., 1978. Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Developments in Sedimentology 24, Elsevier, Amsterdam.

Dress, L.R., Wilding, L.P., Smeck, N.E., and Senkayi, A.L., 1995, Silica in soils: Quartz anddisordered silica polymorphs, in Mineral in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, WI.

Kogel, J.E., 1999, Interviews with the clay scientists. Clay Minerals Society News, 11(1), 6-15.

Miles,W.J., 1994. Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by X.ray diffraction afterphosphoric acid digestion, Anal. Chim. Acta, 286, 97-105.

Sarıkaya,Y. and Aybar, S., 1978. The adsorption of NH_3, N_2O and CO_2 gases on the 5Amolecular sieve. Commun., Fac. Sci. Uni. Ank., 24B, 33-39.

Senkayi, A.L., Dixon, J.B., Hossner, L.R., Yerima, B.P.K. and Wilding, L.P., 1985. Replacement of quartz by opaline silica during weathering of petrified wood, Clays Clay Miner., 33, 325-531.

Simpson, T.L. and Volcani, B.E., 1981. Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems, Springer-Verlag, New York.

Talvitie, N.A., 1951, Determination of quartz in presence of silicates using phosphoric acid, Anal. Chem. 23, 523-626.

KİLLERİN MÜHENDİSLİK JEOLOJİSİNDEKİ ÖNEMİ VE YARATTIĞI SORUNLAR

İlyas YILMAZER

Yılmazer Eğitim ve Müh. Ltd. (web: yilmazeregitim.com)

ÖZET

Tane boyutu (d<2.0 μ) ve/veya mineralojik yapısı açısından tüm killer geçirimsizdir. Ayrıca yüksek su emme ve/veya tutma özelliği taşırlar. Dolayısıyla baraj, gölet ve atık projeleri ile sondajlı araştırmalarda önemli bir yapı doğal gerecidir.

Ortamda suyun olması durumunda kayma dayanımı değiştirgeleri sıfıra yaklaşmaktadır. Oturma ve farklı oturma sorunlarının en yaygın olduğu zemin sınıfıdır. Daha da önemlisi yamaçdışarı ana süreksizliklerin egemen olduğu yerlerde büyük ölçekli kaymaları yaratabilmektedir. Özellikle istifsel (tabaka) ve yapısal (uyumsuzluk düzlemleri) dokunakların yamaçdışarı eğimli olduğu alanlarda süreksizlik boyunca gelişmiş birkaç mm kalınlığındaki kil tabakası bandı ve/veya sıvaması milyonlarca m^3 hacimli kaymaların ana nedeni olabilmektedir.

Özellikle son yüzyılın ikinci yarısında ana bileşeni kil olan 1. sınıf tarım ovaları yapılaşmaya açılmış ve bu yanlış işleyiş günümüzde de sürdürülmüştür. Ova-dışı zeminlerin elastik modülü killi zeminlerinkinden, en az, 1000 kat daha yüksektir. Ovalara yüklenen deprem dalgası genliği bir kaç kat daha artırarak yüzlerce kilometre uzaklarda kadar etkisini sürdürülebilmektedir. Sonuç olarak büyüklüğü, ne olursa olsun depremler yıkımını ovalarda gerçekleştirmektedir. Uluslararası standartlara göre ova dışına yapılmış yapılarda hasar oluşmaz.

Anahtar kelimeler: Kil, Zemin, Deprem

ABSTRACT

All clays with regards to grain-size (d<2.0 μ) and/or mineralogical properties are impervious. Moreover, they have very high adsorption and/or absorption ratios. Hence, they are essential natural material resources in dam and waste disposal projects and drilling works.

In the water saturation case, shear strength parameters (c, kPa; ϕ, °) of clay soils approaches to zero. Settlement and differential settlement are the common problems, encountered in clay soil. More than that, even a thin layer and/or seam of clay may cause landslides with volumes greater than several million cubic meters. Outslope condition of major discontinuities, especially bedding, fault, and/or unconformity planes, favor such geotechnical problems.

Particularly, in the second half of the last century, the fertile plains whose major component in various types of clay minerals, invaded by buildings of settlements and industry. Elastic modulus of clayey soil in fertile plains is less than 1/1000 of the geological units surrounding the plain. Destructive effect of seismic waves attenuate gradually in fertile plains whereas very rapidly out of plains.

GİRİŞ

Killi zeminlerin geçirimliliği 10^{-7} ile 10^{-11} m/s arasında değişirken, kumlu zeminler en az 1000 kez daha yüksek geçirimlidir ($10^{-5} < K_{kum} < 10^{-3}$ m/s). Boşluksuyu basıncı killi zeminlerde 10 ton/m^2'yi aşarken kumlu-çakıllı zeminlerde 0.01 ton/m^2'nin altındadır. Başka bir anlatımla, boşluk suyu basıncı killi zeminlerde 1000 kat daha yüksektir.

Su emme ve/veya özgül yüzey su tutma oranı ile şişme ve büzülme değerleri de kumlu-çakıllı zeminlere göre 10-10000 daha yüksektir. Ayrıca smektit grubu kil mineralleri yüksek katyon değiştirme gizilgücü içerirler.

Yukarıda bir bölümü verilen fiziksel ve kimyasal özellikler killerin türüne göre değişim gösterir. Bu nedenle kil türlerinin ve oranlarının doğru tespiti hem oluşum ortamının iyi tanımlanmasında hem de mühendislik değiştirgelerinin (parameters) belirlenmesinde, projeye yadsınılamaz bilgi sunabilmektedir. Konunun daha iyi anlaşılmasına katkı sağlayacağı düşüncesiyle birkaç güncel örnek seçilerek aşağıda verilmiştir.

Petrol Ürünleri Yeraltı Depolama Projeleri

Kiltaşı ve killi kireçtaşı ardalanmasından oluşan birimlerin suya doygun olduğu ortamlarda N_2 gazı ve benzin geçirimliliği sırasıyla 10^{-9} ve 10^{-11} m/s'dir. Hava-doygun ortamlarda ise 10^{-2} ve 10^{-4} m/s'den daha yüksektir.

Durum böyleyken killerin egemen olduğu bu birimde su ile delgi yapılıp basınçlı su deneyi ile birimin geçirimliliği ölçülürse yanılma milyon mertebesinde olabilir. Başka bir anlatımla, 1 ton petrol ürünü kaçacak diye hesap edilen bir depodan 1 milyon ton kaçacağı gerçeği gözden kaçabilmektedir. Killi birimlerin hava-doygun kuşaklarında ana süreksizlikler ve kil dolgulu eklemler (Yılmazer, 1996) kilin büzülmesi sonucu tamamen açıktır. Bu açıklıklar ise birbirleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu durumda, su kullanarak sondaj yapıldığında kuyunun kenarı kille sıvanırken yakın çevresindeki kil de fiziksel ve/veya kimyasal yolla su alır ve şişer. Böylece geçirimsiz bir kuyu çevre kuşağı oluştur. Daha sonra da basınçlı su testi ile geçirimlilik ölçüldüğünde 10^{-4} yerine 10^{-10} gibi çok küçük değerler elde edilmektedir. Sonuç olarak hesaplamalar yılda 1 ton benzin kaçacağını göstermesine karşın, gerçek anlamda 1 milyon ton benzin kaçacaktır.

Killerin şişme, su emme ve su tutma özelliklerinin kumlu veya kristalli birimlere göre çok daha yüksek olması göz önünde bulundurulduğunda su yerine sıkıştırılmış havalı soğutma sistemi olarak kullanılabilir. Geçirimlilik deneyi de yine sıkıştırılmış hava ile yapılır. Böylece gerçek N_2, benzin ve propan-bütan-pentan gazı geçirimliliği gerçekçi olarak hesap edilebilir.

Söz konusu petrol ürünlerinin ve N_2 soygazının tersine suyun iki kutuplu olma özelliği killerin şişmesini sağlar. Şişmeyen killi zeminlerde ise emilmeden ve yüzeyde tutulmadan dolayı suyun serbest geçişine izin verecek gözenekler kapanır.

Oysa kil minerali ve/veya kil boyutundaki tanelerden oluşan birimlerde; gazların ve diğer petrol ürünlerinin kil minerallerini şişirme özelliği yoktur. 55 milyar dolarlık bir projede killerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile suyun iki kutuplu özelliği göz önünde tutularak yeniden yaptırılan deneyler yukarıda değinilen öngörüleri doğrulamıştır (Yılmazer, 1996). Sonuç olarak, proje baştan sona değiştirilmiştir. En önemli değişiklik depolama tünellerinin tamamı çelik levhalarla kaplanmıştır. Tünel yerleri ve/veya konumları değiştirilmiştir. Bunlar

yapılmamış olsaydı 50 m daha derinde ve petrolden daha değerli olan yeraltısuyu bir daha temizlenemeyecek şekilde kirlenmiş olacaktı.

Tarsus – Mersin Otoyolu
Yaklaşık 57 km uzunluğundadır. Tabakalanma sistemi ve kaliş ile Miyosen yaşlı tortul istif arasındaki dokunak, ana süreksizlik türleridir. Her iki sistem de güneye eğimlidir. Kalişin alt bileşeni yumuşakgen (softpan) olup tamamına yakını koloidal malzemeden oluşur. Tane boyutu olarak kil bileşeninin yanı sıra smektit ve illit grubu kil mineralleri de yaygındır. Kalişin üzerlediği tortul istifin ana bileşeni kiltaşı, çamurtaşı, miltaşı ve kumtaşıdır (Yılmazer, 1993). Özellikle kiltaşı ve çamurtaşı tabakalarının üstünde genellikle birkaç mm kalınlığında kil bantları gözlenmektedir.

İşte bu koşulların egemen olduğu jeolojik ortam da gerekli jeoteknik tasarım uygulanmamıştır. Sonuç: 57 km'lik yolda 65 kayma gündeme gelmiştir. İhale sisteminin çağdışı olması nedeniyle, yol kaydıkça ilgili firmalara yeni para kaynağı oluşmaktadır. Bunun için yeni bir ihaleye de girmelerine gerek yoktur. Öngörülen ve imza altına alınan proje bedelinin % 1000'lere kadar arttırılmasına, bilerek veya bilmeyerek olanak sağlanmış olunmaktadır. Oysa yukarıda da değinildiği gibi ortamda suyun varlığında killerin kayma dayanımı sıfıra yaklaşmaktadır. Bu da yamaçdışarı eğimlerin egemen olduğu yarmalarda düzlemsel kaymalar, önlem alınmadığında (Yılmazer, ve diğ, 1999), kaçınılmazdır.

Adana – Gaziantep Otoyolu
Jeolojik birimlerin yanlış adlandırılması sonucu yanlış geçki ve yol bileşeni seçimleri gerçekleştirilmiştir (Yılmazer, İ. ve diğ, 1999, (Yılmazer, İ., 2000). Kil ve ve suyun özellikleri göz ardı edilmiştir.
Sonuç sözleşmede belirtilen 360 milyon dolar bedel daha yol tamamlanmadan 10 katına çıkarılmıştır.

Km.141+000 kayması
Oluşumu ve jeoteknik özellikleri tamamen farklı olan kaliş, kireçtaşı olarak adlandırılmıştır. Kalişin üst bileşeni olan sertgen (hardpan) ilk bakışta kireçtaşını anımsatmaktadır. Ancak alta doğru çözünürlülüğü daha düşük olan koloidal malzeme oranı artmaktadır. Kil minerali ve kil boyutunda diğer koloidal malzemenin kayma dayanımı, suyun varlığında, sıfıra yakındır (Yılmazer, İ. ve diğ, 1999, Yılmazer, İ., 1995).

Sonuç: 3 milyon m^3 toprak işi ve giderilmesi olanaksız çevre sorunu ortaya çıkmıştır. Çözüm: Yarma kazı tabanı kalişin yumuşakgeninin üzerinde tutulmalıdır. Ayrıca ters "T" ve/veya "L" dayanma duvar sistemleri kullanılmalıdır.

Km. 206+000 kayması
Yaklaşık 15 milyon m^3 ardışık kaymalarının oluşturduğu ve Horu akarsu yatağını yaklaşık 300 m öteleyen kayma kütlesi öncelikle zayıf kaya olarak tanımlanmıştır. Burasının kaya değil, bir kayma kütlesi olduğu yazılı ve sözlü olarak ilgililere anlatılmıştır. Kazı sırasında kil sıvamalı kayma yüzeyleri ortaya çıkınca, ilgililer değişik tanımlar aramışlar ve "Fosil heyelan" adlandırmasını kullanmışlardır. Böylece ***"Bütün kaymalar gizilgüçlü (potential) kayma kütlesidir."*** ilkesi göz ardı edilmiştir. Yaklaşık 57 m derinlikteki ana kayma yüzeyinin altında killerin geçirimsizliği sonucu oluşan artezyen basıncı 60 ton/m^2'yi aşmaktadır (Yılmazer, İ., ve diğ., 1994). Sonuç: Ardarda yaşanan kaymalar sonucu maliyet artışı 20 kata

ulaşmıştır. Çözüm: Çok basittir. Öncelikle, güvenilir bir jeoloji – hidrojeoloji – mühendislik jeolojisi modeli kurulur. Bu model üzerine kaymaların temel nedeni olan su – süreksizlik – kil (SSK) üçlüsü yerleştirilir. Bu denli büyük olan kayma kütlesine dokunmadan geçilecek hat (geçki) seçeneği üzerine yol kaydırılır. Böylece sorunlar kökünden çözülmüş olur. Daha kısa ve sorunsuz olan öneri geçki, yapılan hattın yirmide birine yapılabileceği konunun uzmanları tarafından da onay görmüştür.

Ankara – İstanbul Otoyolu

Beş temel bilimden biri olan yerbilimlerinin ilkelerinin göz ardı edildiği otoyol projelerinden bir diğeri de Ankara – İstanbul otoyoludur (Yılmazer, İ. ve diğ, 1998, (Yılmazer, 2000). Bu yolun yaklaşık 250 kilometresi ana bileşeni kil olan jeolojik birimler üzerine ve/veya içerisine yerleştirilmiştir. Sadece Bolu dağı geçişinin maliyetine tamamı yapılabilecek öneri İpekyolu geçkisi ise reddedilmiştir.

Sonuç olarak: a) 250 km'si Kuzey Anadolu Fayı boyunca yerleştirilen pahalı ve işlevi az, b) özellikle tünel ve köprüleri ortalama 20 yılda bir yıkılacak ve/veya hasar görecek, c) Anayasanın 168. Maddesi çiğnenerek ulusal servet olan 1. sınıf tarım ovalarının ortasına yerleştirilen ve ovalarda yapılaşmaya davetiye çıkaran d) üst düzeyde çevre kıyımına yol açan ve e) geliri faizini karşılamayan bir otoyol yaşama geçirilmiştir. Alt yapının yanı sıra, üst yapısının da çoğu yerde her yıl değiştirildiği bu otoyolun savunucusu da kalmamıştır.

KM.63+000 kayması

Yamaçdışarı eğimi-dalımı olan kıvrımçukur (synclines) ekseni ve yamaçdik faylarla karekterize olmuş bu alanda temel birimin ana bileşenleri kiltaşı, çamurtaşı ve killi kalkerli tüftür (Yılmazer, ve diğ, 1999 ; Duman, T.Y., 1998). Fazla yağış alan tepe bölgesinin süzülen yağış suları; faylar ve tabaka yüzeyleriyle kıvrımçukur eksenine yönlendirilmektedir. Daha sonra yamaçdışarı eğimli bu eksen kuşağı aracılığıyla kayma sahasına iletilmektedir. Kil boyutunda tanelerin ve kil minerallerinin yoğun olduğu bu kesimde topuk asla kesilemez. "Bir kütle, ancak ve ancak, başka bir kütle ile durdurulur." ilkesi burada göz ardı edilmiştir.

Sonuç: Yaklaşık 3 milyon m^3'lük toprak işi, kayan kütlenin Çamlıdere içmesuyu barajının içine atılması ve yadsınılamayacak ölçüde çevre kıyımı yaşama geçirilmiştir. Çözüm: Jeolojik ortamın doğru tanımlanması, su–süreksizlik–kil (SSK) üçlüsünün ilgili modellere yerleştirilmesi ve bu modellere dayalı olarak daha duraylı ve yüksek standartlı geçkinin seçimidir.

Deprem

Kuzey Anadolu Fayı killi jeolojik birimlerin egemen olduğu kesimlerde genişliği 10 km'yi aşan ovalar yaratmıştır. Oysa, kristalen kayaçların (başkalaşım ve korkayaçların) yaygın olduğu kesimlerde ovalaşmanın genişliği çoğu yerde 100 m'nin altındadır. Bütün bu ovalarda ve ezik kuşaklarda, elastik modülü kayalardan milyon defa daha az ve kayma dayanımı sıfıra yakın olan killi zemin türü yaygındır (Yılmazer, İ. ve .diğ. 1999; Yılmazer, İ., 1999).

Deprem kuşaklarında tünellerin en büyük sorunu kemerlemenin gerçekleşmemesidir. İlk sözleşmede 95 milyon dolara yapılacağı imza altına alınan Boludağı geçişi için 842 milyon dolar harcanmıştır. Tamamlanabilmesi için ise en az bu kadar daha para gereklidir. Tamamlandıktan sonra, bu kuşakta oluşacak ilk depremde yıkılması da kaçınılmazdır. Marmara (17 Ağustos '99) depreminde göçükler oluşmuştur. Düzce (12 Kasım '99)

depreminde daha fazla ilerlenemeyecek kadar göçükler ve odaklaşmalarla karşılaşılmıştır. Ancak projenin durdurulduğu tam 5 ay sonra açıklanabilmiştir.

Düzce – Gölyaka – Hendek – Akyazı – Sakarya- Sapanca – Kocaeli ovalarında güncel birimler ve onları altlayan Pliyo-Kuvaterner yaşlı birimlerin ana bileşeni kil, mil, milli kil ve kumdur. Konya ovasında da benzer jeolojik katmanlar egemendir. Kuzey Anadolu Fay ovalarını çevreleyen kaya zeminlerin 1. derece deprem bölgesine sokulması ne kadar yanlışsa, Konya ovasının da 4. derece deprem bölgesine sokulması o kadar yanlıştır.

Ovalar doğası gereği tarım amaçlı kullanılacak birer ulusal servettir. Deprem odak noktasına uzaklığı 1-2 km olan ova dışı zeminlerdeki yapılarda hiçbir hasar gözlenmezken, 200 km uzaktaki ovalarda hasar meydana gelebilmektedir. Bunun ana nedenleri aşağıda verilmiştir.

a) **Yer-değiştirme hareketi:** Depreme dayalı yer-değiştirme hareketi (plastik deformasyon) ovalarda oluşur. Yaklaşık 40 km kalınlığındaki yerkabuğu levhalarının hareketini durduracak bir mühendislik çözümü yoktur. Olası da görünmemektedir.
b) **Genlik büyümesi:** Özellikle killi ovalık zeminlerde kayalık zeminlere göre genlik büyümesi söz konusudur. Deprem dalgalarının ovalarda düşük frekans ve kayalarda yüksek frekans ile ilerlemesi, yapılaşma tekniği açısından önemli farklılıklar içerir. Ovalardaki yüksek yapılar, özellikle "P" dalgalarının etkisinde kolayca serbest salınıma girebilirken ova dışı kaya zeminlerde serbest salınım söz konusu değildir (Yılmazer, İ. 2000). Böylece ova dışı alanlara kurulmuş ve uluslararası standartlara göre yapılmış yapılar hasar görmeyeceklerdir.
c) **Dalga boyu**: Killi ovalık zeminlerde deprem dalgaları genlik büyümesinin de katkısıyla yüzlerce kilometre uzakta hasar etkisini sürdürebilir. Özellikle dalga boyunun uzun olması yüklenen enerjinin uzun mesafe taşınmasına olanak sağlar. Ova dışındaki kayalık zeminlerde sismik dalga boyu kısadır. Başka bir anlatımla yüksek frekansla ilerler. Dolayısıyla yüklenen deprem enerjisi göreceli olarak çok kısa mesafede tükenir.
d) **Elastik modülü:** Elastik modülü, ***şekil değişimine neden olan kuvvet kalktıktan sonra eski şeklini alabilme yeteneği***, olarak tanımlanabilir. Killi zeminlerde elastik modülünün ovayı çevreleyen kaya zeminlerinkinden en az 1000 kat daha az olması, yüksek katlı binaların yıkılmasının ana nedeni olmuştur. Kıtaların göreceli olarak ilk hareketinde kuzey plakadaki yüksek yapılar batıya ve güney plakada ise doğuya eğilir. Böylece, "P" dalgalarına bağlı bu ilk devinimde ağırlık merkezleri kayar. Daha sonra aynı yönde gelen devinimlerde göçük gerçekleşir. Bunu sadece sıvılaşma olarak yorumlamak yadsınılamayacak bir yanlıştır. Killi zeminlerde sıvılaşma olmaz. Ancak, killi zeminlerin elastik modülünün ve kayma dayanımı değiştirgelerinin göreceli olarak çok daha düşük olması ovada deprem hasarlarının ana nedenlerinden biridir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Kil minerallerinin ve killi zeminlerin kendilerine özgü çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Kaya ve/veya toprak dolgu barajlarda geçirimsiz kil çekirdeğin doğal gereci olarak büyük önem taşımaktadır. Killerin geçirimsiz olmasının yanı sıra katyon değişim gizilgüçlerinin de yüksek olması nedeniyle, atık projelerinde de büyük önem taşımaktadır. Derin kuyularda, özellikle yeraltısuyu basıncı etkisi altında kuyu yıkılmasına karşı koymak için bentonit kullanımı kaçınılmazdır.

Jeoteknik sorunların ana nedeni su – süreksizlik – kil (SSK) üçlüsüdür. Bunun göz ardı edilmesi durumunda, mühendislik projelerinde sadece parasal kayıplar değil çevre kıyımları da kabul edilemez boyutlara ulaşmaktadır.

KATKI BELİRTME

Yazar, mühendislik projelerinde 5 temel bilimden biri olan yerbilimleri ilkelerini yaşama geçiren tüm araştırmacı ve tasarımcılara teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Yılmazer, İ., 1996. Kayaiçi saklamalarla ilişkili hidrokarbon göçü (Hydrocarbon migration in connection with rock storage). 49'uncu Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 11, 201-206.

Yılmazer, İ., 1993. Engineering geological properties of caliche consisting of softpan and hardpan levels (Adana region, Turkey). Proceedings of the Geotechnical Engineering Properties of Hard Soils-Soft Rocks, Anagnostopoulos et al. (eds.), 319-323, Athens.

Yılmazer, İ., Yılmazer, Ö., Özkök, D., ve Gökçekuş, H., 1999. Jeoteknik tasarıma giriş. Yılmazer Eğitim ve Mühendislik, s. 210 sayfa, Ankara.

Yılmazer, İ., Yılmazer, Ö. ve Leventeli, Y., 1998. Karadeniz Bölgesinde çağdaş ulaşıma bir yaklaşım. Yılmazer Eğitim ve Mühendislik, 32 sayfa.

Yılmazer, İ., 2000. Bilim toplumuna özlem. Yılmazer Eğitim ve Müh., 52 sayfa, Ankara.

Yılmazer, İ., Yılmazer, Ö. ve Özkök, D., 1999. Mühendislik projeleri ve Karadeniz bölgesinde çağdaş ulaşım. Yılmazer Eğitim ve Müh., 29 sayfa, Ankara.

Yılmazer, I., Yılmazer, O., and Dogan, U., 1997. Significance of water-discontinuity-clay (WDC). Proceedings of the International Symposium on Engineering Geology and the Environment, sponsored by International Assoc. of Engineering Geology, Athens - Greece, June 23-27 '97, 457- 462.

Yılmazer, İ., 1995. Significance of discontinuity survey in motorway alignment selection. Engineering Geology, 40, 41-48.

Yılmazer, İ., Kale, S., and Doyuran, V., 1994. Significantly large and typical landslides. Proceedings of the 7th congress of the International Association of Engineering Geology Organizing Committee, 1377-3919, 5-9 September 1994, Lisbon-Portugal.

Duman, T.Y., 1998. Gerede havzasından Ankara'ya içme suyu aktarımında mühendislik jeolojisi çalışmaları. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Mü. Jeol. Anabilim Dalı, Doktora tezi, 173 sayfa.

Yılmazer, İ., Yılmazer, Ö., and Gökçekuş, H., 1999. Practical engineering approaches to mitigate earthquake disasters. The International Conference on Earthquake Hazard and Risk in the Mediterranean Region, organized by Near East University, Nicosia, North Cyprus.

Yılmazer, İ., 1999. Deprem ve ulusal servet ikilemi. İnşaat Dünyası, sayı 200, s. 122-126.

Yılmazer, İ., & Yılmazer, Ö., 2001. Türkiye'de Deprem gerçeği ve mühendislik projeleri. Matfenliler Eğitim ve Kütür Seçkisi. MAT –FEN YAYINCILIK, sayfa 9-11.

KİLLERDE ÖN KONSOLİDASYON BASINCINI BELİRLEME YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRMASI

Özcan TAN[1], Güven KARAGÖZ[2]

[1]Atatürk Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 25240 ERZURUM
e-posta:ozcantan@hotmail.com
[2]500ncü İstihkam Ana Depo ve Fabrika Komutanlığı, 03000 AFYON
e-posta: gkaragoz2000@hotmail.com

ÖZET

Jeolojik devirler içerisinde, günümüzde etkiyen basınçtan daha büyük bir basınç altında konsolide olmuş killere, aşırı konsolide olmuş killer denilmektedir. Bir kil tabakasının geçmişte etkisinde olduğu en büyük jeolojik basınç, ön konsolidasyon basıncı olarak tanımlanmaktadır. Ön konsolidasyon basıncının aşırı konsolide olmuş killerde, zemin davranışını önemli derecede etkileyen bir parametre olması nedeniyle, bu basıncın değerinin gerçeğe yakın bir şekilde belirlenmesi önemlidir. Ön konsolidasyon basıncını belirlemek için günümüze değin çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup, başlıcaları; Cassagrande Yöntemi, Butterfield Yöntemi, Tavenas Yöntemi, Janbu Yöntemi, Burmister Yöntemi ve Van Zelst Yöntemidir. Geliştirilen bu yöntemlerin uygulanabilirliklerinin, gerçek değerlere yakınlıklarının, olumlu ve olumsuz yönlerinin belirlenmesi amacı ile bu yöntemler ile elde edilen sonuçların istatistiksel yöntemlerle karşılaştırılarak değerlendirilmesi gerekmektedir.
Bu amaçla Oltu (Erzurum) civarından alınan kil örneklerine, önceden belirlenen konsolidasyon basınçları uygulanmıştır. Bu yükler altında bir süre bekletilen örnekler üzerinde standart odometre deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları kullanılarak Cassagrande, Butterfield, Tavenas , Burmister ve Van Zelst Yöntemleri ile ön konsolidasyon basınçları belirlenmiştir. Bu yöntemlere göre belirlenen ön konsolidasyon basınçları gerçek ön konsolidasyon basınçları ve birbirleri ile karşılaştırılarak istatistiksel analizler yapılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Aşırı konsolide olmuş kil, Ön konsolidasyon basıncı

ABSTRACT

The clays that had been under the greater pressure in geological ages than up to date effective pressure are called over consolidated clays.. The greatest pressure of a clay that effected on it in the past is called pre-consolidation pressure. Because of the pre-consolidation pressure in over consolidated clays is an important parameter on the behaviour of the soil, it has to be determined correctly. Some special methods have been developed in order to determine the pre-consolidation pressure. Some of these methods are, Cassagrande Method, Butterfield Method, Janbu Method, Tavenas Method, Burmister Method and Van Zelst Method. The capabilities of application, positive and negative sides, confidentialities for different pre-consolidation pressures of these methods have to be detected and the comparison of the methods has to be taken anyway.
For this reason, the clay from Oltu (Erzurum/Turkey) was used in experiments. The prepared clay by kneading in the laboratory was placed in the steel sample tubes and it was waited for consolidation at some various pressures. The standard odometer experiments examined on the samples taken from these tubes. The pre-consolidation pressures were determined by using the results of the experiments by Cassagrande Method, Butterfield Method, Tavenas Method and Van Zelst Method. The pre-consolidation pressures determined by these methods were compared with the real pre-consolidation pressures and the regression analysis was taken also.

GİRİŞ

Aşırı konsolide olmuş killer, jeolojik devirler içerisinde, günümüzde üzerlerine etkiyen efektif yükten (jeolojik yük, efektif gerilme, σ_o') daha büyük bir basınç altında konsolide olmuş killerdir. Ön konsolidasyon basıncı (σ_p'), aşırı konsolide olmuş killerin davranışını etkileyen önemli bir parametredir. Normal konsolide olmuş killere göre daha az oturma yapan aşırı konsolide olmuş killerde, çeşitli yükler altındaki oturma davranışını belirleyebilmek için ön konsolidasyon basıncının bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle ön konsolidasyon basıncı değerinin gerçeğe yakın bir şekilde belirlenmesi önemlidir.

Ön konsolidasyon basıncını belirlemek için, günümüze değin, araziden alınan örselenmemiş kil örnekleri üzerinde yapılan konsolidasyon deney sonuçlarının kullanıldığı, çeşitli grafik yöntemler geliştirilmiş olup, başlıcaları; Cassagrande (1936) Yöntemi, Butterfield (1979) Yöntemi, Tavenas (1979) Yöntemi, Schmertmann (1955), Janbu Yöntemi (1981), Burmister Yöntemi (Leonards, 1962) ve Van Zelst (Şenol, 1997) Yöntemidir. Geliştirilen yöntemlerin uygulanabilirliklerinin, olumlu ve olumsuz yönlerinin belirlenmesi ve birbirleri ile istatistiksel olarak karşılaştırmalarının yapılması gerekmektedir. Çünkü bu yöntemlerin tamamı grafik yöntemler olup, çizilen grafikler sonucunda ön konsolidasyon basıncı tahmin edilmektedir. Bu yöntemler, gerçek değere belirli oranlarda yaklaşmakta, deneylerin yapılışından, grafiklerin çizilmesinden veya uygulayıcısının tecrübesinden etkilenebilmektedirler.

Ön konsolidasyon basıncını belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerde, çizilmesi gerekli grafiklerdeki eksen takımları Tablo 1 de gösterilmiştir.

Tablo 1. Ön Konsolidasyon Basıncının Belirlenmesinde Çizilen Grafikler

Yöntem	Yatay Eksen	Düşey Eksen
Cassagrande	Log(Gerilme)	Boşluk Oranı
Butterfield	Log(Gerilme)	Hacim
Tavenas	Gerilme	Deformasyon Enerjisi
Burmister	Gerilme	Deformasyon
Janbu	Gerilme	Deformasyon
	Gerilme	Modül
Van Zelst	Deformasyon	Log(Gerilme)
Schmertmann	Log(Gerilme)	Boşluk Oranı

Bu amaçla Oltu (Erzurum) civarından alınarak laboratuarda hazırlanan kil örneklerine, önceden belirlenen konsolidasyon basınçları (ön konsolidasyon basınçları) uygulanmış, daha sonra standart odometre deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları kullanılarak Tablo 1 de belirtilen grafikler çizilerek, Cassagrande, Butterfield, Tavenas, ve Van Zelst Yöntemleri ile ön konsolidasyon basınçları belirlenmiştir. Tablo 1. de belirtilen diğer yöntemlerle ön konsolidasyon basınçları, gerek kullanılan konsolidasyon aletinin uygun olmaması, gerekse deneylerin yapılış prosedürünün farklı olması nedenleriyle belirlenmemiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Ön konsolidasyon basıncını belirlemek için deneylerde kullanılan kilin bazı indeks özellikleri Tablo 2 de verilmiştir. Oltu Erzurum) civarından alınan kil örnekleri etüvde kurutulduktan sonra 200 no' lu elekte (0.074mm) elenerek, porselen bir kabın içerisinde likit limitin iki katı su muhtevasına getirilip homojen olarak karıştırılmış ve açık havada plastik kıvama gelinceye kadar beklenilmiştir. Bu zemin, alt ve üst yüzeylerinde geçirimli taşlar bulunan 8 cm iç çapında ve 10 cm yüksekliğindeki örnek tüplerine yerleştirilmiştir. Örneklere değeri önceden belirlenen basıncı uygulamak için odometre aletinin yükleme kolu kullanılmıştır. Yükleme 48 saat ara ile 4 eşit gerilme kademesinde yapılmıştır. Son yükleme tamamlandıktan sonra, örneğin bu yük altında konsolide olması için 10 gün süre ile beklenilmiştir. Bu işlemden sonra aynı yükleme kademeleri takip edilerek 1 gün ara ile boşaltma işlemi uygulanmış, yük tamamen kaldırıldıktan sonra 10 gün süre ile beklenilmiştir.

Tablo 2. Deneylerde Kullanılan Kilin Bazı İndeks Özellikleri

Likit Limit(w_L)	% 56
Plastik Limit(w_P)	% 25
Tane Birim Hacim Ağırlık (γ_s),g/cm^3	2.70

Değişik yükler altında konsolide edilen örneklerden, 5 cm iç çaplı ve 2 cm yükseklikli konsolidasyon halkalarına örnekler alınarak TS 1900' de belirtildiği şekilde standart odometre deneyleri yapılmıştır(Karagöz, 1999). Bu şekilde yapılan 25 adet deney için örneklere uygulanan konsolidasyon basınçları Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3. Deneylerde Örneklere Uygulanan Konsolidasyon Basınçları

Deney No.	Konsolidasyon Basıncı (kg/cm^2)	Deney No.	Konsolidasyon Basıncı (kg/cm^2)	Deney No.	Konsolidasyon Basıncı (kg/cm^2)
1	1.0	10	4.0	19	8.0
2	1.0	11	4.0	20	8.0
3	2.0	12	4.0	21	8.0
4	3.0	13	4.0	22	8.0
5	3.0	14	4.0	23	10.0
6	3.0	15	4.0	24	10.0
7	3.0	16	8.0	25	10.0
8	3.0	17	8.0		
9	4.0	18	8.0		

BULGULAR

Odometre deney sonuçları kullanılarak Cassagrande, Tavenas, Buttefield, ve Van-Zelst yöntemleri ile gerekli grafikler çizilerek, yöntemlerin öngördüğü şekilde ön konsolidasyon basınçları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 4 de verilmiştir. Van Zelst Yönteminin

uygulanabilmesi için deneylerde yükleme, boşaltma ve tekrar yükleme kademelerinin uygulanması gerekmektedir. Bu nedenle, yükleme, boşaltma ve tekrar yükleme kademelerinin uygulandığı deneylerde Van Zelst yöntemi uygulanmıştır.

Tablo 4. Değişik Yöntemlerle Belirlenen Ön Konsolidasyon Basınçları

Deney No	Gerçek Ön Kons. Basıncı (kg/cm^2)	Belirlenen Ön Konsolidasyon Basınçları (kg/cm^2)			
		Cassagrande Yöntemi	Tavenas Yöntemi	Butterfield Yöntemi	Van-Zelst Yöntemi
1	1.0	1.20	1.50	1.20	1.10
2	1.0	1.07	1.70	1.50	0.90
3	2.0	3.20	3.50	2.10	3.10
4	3.0	2.80	3.40	2.00	2.80
5	3.0	2.70	3.10	2.70	2.40
6	3.0	3.80	3.60	3.80	3.00
7	3.0	3.60	3.30	3.30	2.50
8	3.0	3.80	3.70	3.30	2.70
9	4.0	6.90	3.80	3.60	3.80
10	4.0	4.70	3.90	4.00	
11	4.0	4.60	4.70	4.80	5.00
12	4.0	3.70	5.00	4.20	4.70
13	4.0	4.40	4.80	4.40	
14	4.0	2.70	4.20	4.30	
15	4.0	2.90	4.90	3.50	
16	8.0	8.30	9.40	7.70	
17	8.0	9.30	9.80	8.50	
18	8.0	10.20	10.00	9.40	
19	8.0	8.40	9.20	7.60	
20	8.0	9.40	9.60	8.00	
21	8.0	8.60	10.30	9.20	
22	8.0	8.10	10.80	10.30	
23	10.0	11.80	11.20	10.00	
24	10.0	11.60	11.40	10.80	
25	10.0	11.00	11.60	10.70	

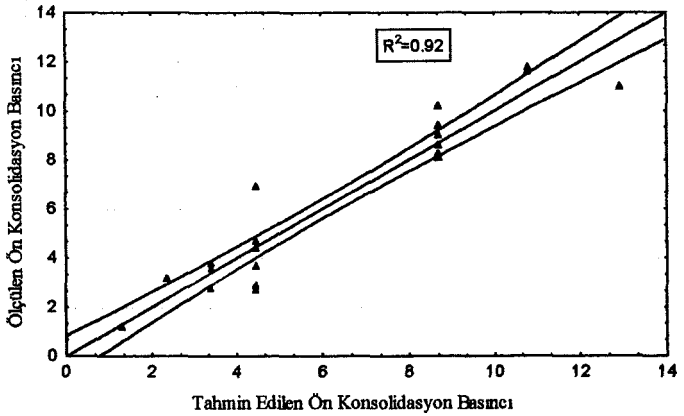
Regresyon Analizleri

Cassagrande, Tavenas, Butterfield ve Van Zelst Yöntemleri ile belirlenen ön konsolidasyon basınçları kullanılarak her yöntem için sonuçlardaki hata miktarlarını ve doğruluk derecelerini görmek üzere % 95 güven aralığında doğrusal regresyon analizleri yapılmıştır. Analizlerde her yöntem için; $Y= AX+B$ şeklinde kurulan istatistiksel model için belirlenen, determinasyon katsayıları (R^2) ile A ve B katsayıları Tablo 5 de verilmiştir. İstatistiksel modelde, Y: yöntem ile belirlenen ön konsolidasyon basıncını, X: Gerçek ön konsolidasyon basıncını göstermektedir.

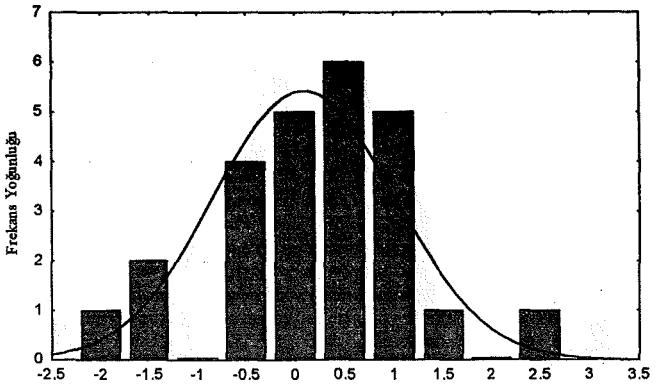
Tablo 5. Lineer Regresyon Analizi Sonuçları

Katsayılar	Cassagrande Yöntemi	Tavenas Yöntemi	Butterfield Yöntemi	Van-Zelst Yöntemi
R^2	0.92	0.98	0.95	0.79
A	0.237	0.378	0.273	-0.050
B	1.056	1.103	1.000	1.050

Casagrande Yöntemi İçin Doğrusal Regresyon Analizi. Casagrande yöntemi ile belirlenen ön konsolidasyon basınçları kullanılarak yapılan lineer regresyon analizi sonucunda kurulan istatistiksel modelin, verilerin % 92' sini temsil ettiği belirlenmiştir. Şekil 1'de model ile hesaplanan değerler ile gerçek ön konsolidasyon basıncı değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 2'de ise kurulan matematiksel model sonuçları ile deney sonuçları arasındaki farkların frekans dağılımı gösterilmiştir. Bu Şekil hataların (residuals) sistematik hatalardan değil, rasgele hatalardan kaynaklandığını ve normal dağılıma uygunluğu göstermesi açısından çok önemli bir kontrol olmuştur.

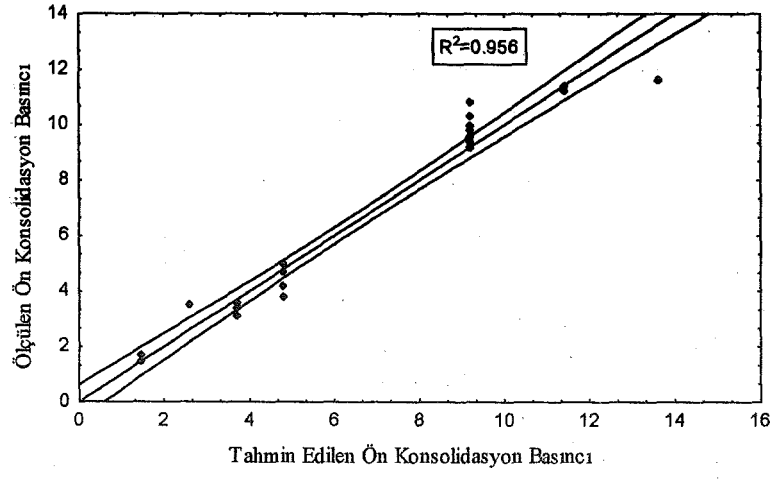


Şekil 1. Cassagande Yöntemi ile Belirlenen Sonuçların Regresyon Analizi

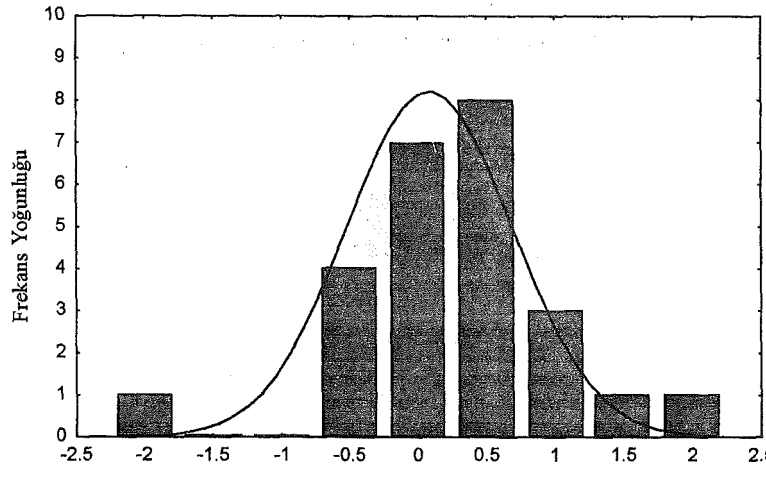


Şekil 2. Cassagrande Yönteminde Model ile Deney Sonuçları arasındaki Farkların Frekans Dağılımı

Tavenas Yöntemi İçin Doğrusal Regresyon Analizi. Tavenas Yöntemi ile belirlenen ön konsolidasyon basınçları kullanılarak yapılan lineer regresyon analizi sonucunda kurulan istatistiksel modelin, verilerin % 96' sını temsil ettiği belirlenmiş olup, Şekil 3'de model ile hesaplanan değerler ile gerçek ön konsolidasyon basıncı değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 4'de ise kurulan matematiksel model sonuçları ile deney sonuçları arasındaki farkların frekans dağılımı gösterilmiş olup, hataların sistematik hatalardan değil, rasgele hatalardan kaynaklandığını ve normal dağılıma uygunluğu göstermesi açısından çok önemli bir kontrol olmuştur.



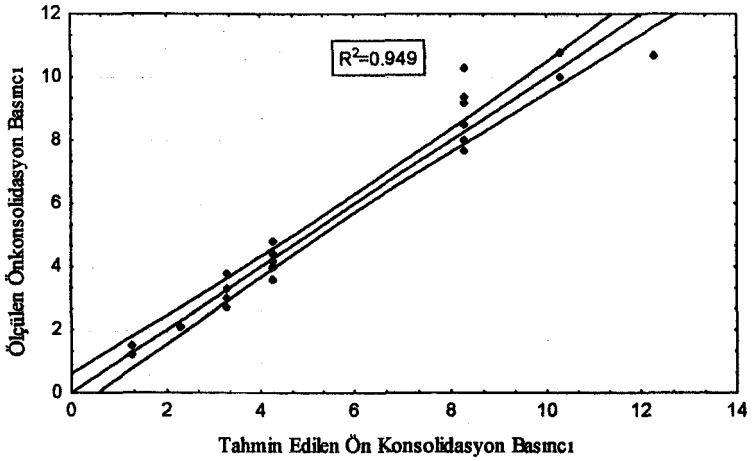
Şekil 3. Tavenas Yöntemi ile Belirlenen Sonuçların Regresyon Analizi



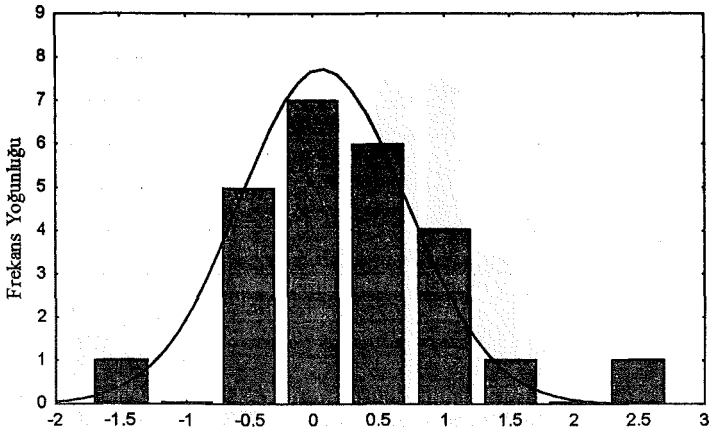
Şekil 4. Tavenas Yönteminde Model ile Deney Sonuçları arasındaki Farkların

Frekans Dağılımı

Butterfield Yöntemi İçin Doğrusal Regresyon Analizi. Butterfield Yöntemi ile belirlenen ön konsolidasyon basınçları kullanılarak yapılan lineer regresyon analizi sonucunda kurulan istatistiksel modelin, verilerin % 95' ini temsil ettiği belirlenmiş olup, Şekil 5'de model ile hesaplanan değerler ile gerçek ön konsolidasyon basıncı değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 6'de ise kurulan matematiksel model sonuçları ile deney sonuçları arasındaki farkların frekans dağılımı gösterilmiş olup, hataların (residuals) sistematik hatalardan değil, rasgele hatalardan kaynaklandığını ve normal dağılıma uygunluğu göstermesi açısından çok önemli bir kontrol olmuştur.

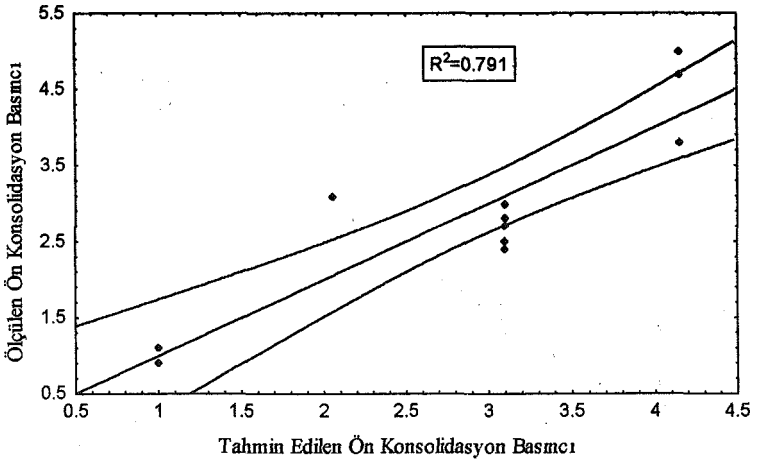


Şekil 5. Butterfield Yöntemi ile Belirlenen Sonuçların Regresyon Analizi

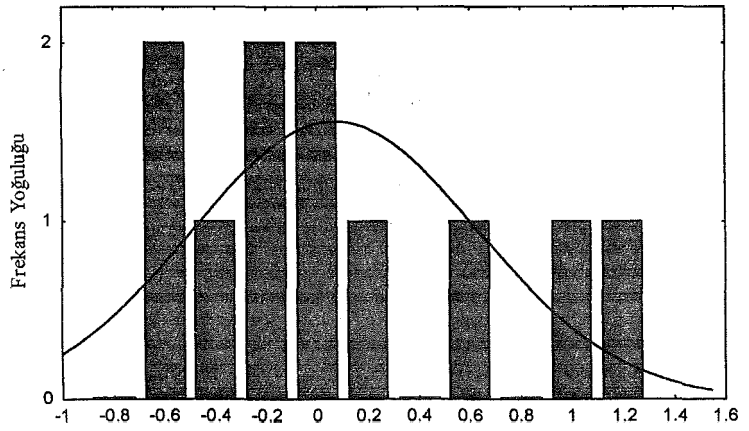


Şekil 6. Butterfield Yönteminde Model ile Deney Sonuçları arasındaki Farkların Frekans Dağılımı

Van Zelst Yöntemi İçin Doğrusal Regresyon Analizi. Van Zelst Yöntemi ile belirlenen ön konsolidasyon basınçları kullanılarak yapılan lineer regresyon analizi sonucunda kurulan istatistiksel modelin, verilerin % 79' unu temsil ettiği belirlenmiş olup, Şekil 7'de model ile hesaplanan değerler ile gerçek ön konsolidasyon basıncı değerleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil 8'de ise kurulan matematiksel model sonuçları ile deney sonuçları arasındaki farkların frekans dağılımı gösterilmiştir. Şekil 7 ve Şekil 8'den de görüleceği üzere Van Zelst yönteminde, diğer üç yönteme göre, daha küçük bir determinasyon katsayısı (R^2=0.79) elde edilmiş ve hataların normal dağılıma tam uymadığı belirlenmiştir. Bu durum; bu yöntemle belirlenen değerlerde önemli hataların olabileceğini göstermektedir.



Şekil 7. Van Zelst Yöntemi ile Belirlenen Sonuçların Regresyon Analizi



Şekil 8. Van Zelst Yönteminde Tahmin Edilen ile Deney Sonuçları arasındaki

Farkların Frekans Dağılımı

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışma; gerek kurulan modellerin determinasyon katsayılarının yüksek olması (Van Zelst Yöntemi hariç), gerekse model ile belirlenen değerler ile gerçek ön konsolidasyon basıncı değerleri arasındaki farkların (residuals) normal dağılmış olması nedeniyle, kurulan istatistiksel modellerin doğruluğunu, deneylerde sistematik hataların olmadığını, hataların rasgele dağıldığını göstermesi açısından önem taşımaktadır.

Doğrusal regresyon analizi sonucunda, determinasyon katsayısı en yüksek (R^2=0.96) olan Tavenas yönteminin gerçek ön konsolidasyon basıncına en yakın sonuçlar veren yöntem olduğu belirlenmiştir. Yöntemin uygulanışının kolay olması, aritmetik eksen takımlarının kullanılması, grafik üzerinden ön konsolidasyon basıncı değerinin doğrudan okunması, odometre deneylerinde sadece yükleme kademelerinin kullanılması, uygulayıcının tecrübesinin sonuçları daha az etkilemesi diğer yöntemlere göre tercih edilme nedenleridir. Şenol (1997) tarafından yapılan çalışmada da araştırılan yöntemler içinde, Tavenas Yönteminin diğerlerine göre daha uygun olduğu ve daha hassas sonuçlar verdiği belirtilmektedir.

Butterfield Yöntemi, Tavenas Yönteminden sonra hassas sonuçlar veren ikinci yöntem olarak belirlenmiştir (R^2=0.95). Logaritmik eksen takımının kullanılması sonuçların hassasiyetini etkilemektedir. Grafik üzerinde doğruların kesiştiği noktanın ön konsolidasyon basıncı olarak doğrudan alınması yöntemin avantajlı tarafını oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

Butterfield, R., 1979. A Natural Compression Law for Soils (An Advance on e-logσ), Geotechnigue 24 (4), 469-480

Casagrande, A., 1936. The Determination of the Pre-Consolidation Load and Its Practical Significance, Proc. 1. Int. Conf. On Soil Mechanics, sayfa, 60-64, Cambridge

Janbu, N., Tokheim, O. Ve Senneset, K., 1981. Consolidation Tests With Continuous Loading, 10. ICSMFE, 645-654

Karagöz, G. 1999. Aşırı Konsolide Olmuş Killerde Ön Konsolidasyon Basıncının Ödometre Deneyleri İle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens. Erzurum

Leonards, G.A., 1962. Foundation Engineering, Mc Graw-Hill Book Company

Schmertmann, J. H., 1955. Undisturbed Consolidation Behaviour of Clay, Transaction, ASCE, Vol 120, 1201

Şenol, A., 1997. Zeminlerde Ön Konsolidasyon Basıncının Belirlenmesi, İTÜ, Fen Bilimleri, Doktora Tezi

Tavenas, F., Des Rosiers, J.P., and Leroueil, S., 1979, The Use of Strain Energy as a Yield and Creep Criterion for Lightly Overconsolidated Clays, Geotechnique, 29, 285-303

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KİLLERİN SIKIŞMA KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİNDE KONSOLİDASYON VE ARAZİ PENETRASYON DENEYLERİ

Consolidation And In-Situ Penetration Tests In Determining The Compression Characteristics Of Clays

S.N. Keskin[1], Ö. Çimen[1] ve S. Uzundurukan[1]

[1] Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh.Mim.Fakültesi, İnşaat Müh.Bölümü, 32260, Isparta
e-posta: nilay@mmf.sdu.edu.tr

ÖZET

Yeryüzünde geniş alan kaplayan killi zeminler üzerine inşaa edilecek yapıların tasarımı ve yapımı sırasında, çeşitli problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu problemlerden biri de zamana bağlı oturma, yani konsolidasyon oturmasıdır. Bir yapı yapılmadan önce, killi zeminde meydana gelebilecek konsolidasyon oturmalarını tahmin edebilmek ve zamanında tedbir alabilmek için arazi ve laboratuvar deneylerinden yararlanılmaktadır. Bu çalışmada, arazi penetrasyon deneylerinden yararlanılarak, zeminlerin sıkışma karakteristiklerinin belirlenmesi düşünülmüştür. Öncelikle, arazide yapılan 22 adet sondaj kuyusundan alınan killi zemin numuneleri üzerinde sınıflandırma ve konsolidasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deney sonuçlarından hacimsel sıkışma katsayısı ve sıkışma indisi değerleri belirlenmiştir. Sondajlar sırasında standart penetrasyon deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın amacı doğrultusunda, hacimsel sıkışma katsayısının; standart penetrasyan darbe sayısına, jeolojik yüke ve likit limit değerine bağlı olarak belirlenmesi için regresyon analizleri yapılmıştır. Bu analizlerle belirlenen bağıntıdan, hacimsel sıkışma katsayıları tespit edilmiştir. Hesaplanan hacimsel sıkışma katsayıları, deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler- Hacimsel sıkışma katsayısı, kil zemin, standart penetrasyon deneyi

ABSTRACT

Various problems can be met when buildings are designed and constructed on clayey soils. One of these promlems is settlement which depends on the time. Before a building is constructed, different in-situ and laboratory tests are used to estimate the consolidation settlement.In this study, in order to determine the consolidation characteristics, the use of in-situ penetration test are considered.. First, classification and consolidation tests are made on clay samples taken from 22 boreholes which were drilled in field. The coefficient of volume decrease and compression index are determined from test results. Standard penetration tests are made during drilling. According to the purpose of study, regression analysis are made to determine the coefficient of volume decrease depending on standard penetration blow counts, overburden pressure and liquid limit. Determining the coefficients of volume decrease are compared with test results. Comparisons show that there is a good relationship between the empirical equation results and the consolidation test results.

Key words- Coefficient of volume decreases, clayey soils, standard penetration tests

GİRİŞ

Zeminlerin oturması; taşıdıkları yükün artmasıyla meydana gelen gerilme artışı sonucu zemin tabakalarında ortaya çıkan düşey deplasman olarak tanımlanmaktadır. Killi zeminlerde zamana bağlı oturma olarak tanımlanan konsolidasyon, geoteknik mühendisliğinin temel konularından birisidir. Killi zeminlerin konsolidasyon karakteristiklerinin önceden belirlenmesi ve olası oturmaların tespiti, üzerine inşa edilecek yapıların temel hesaplarında bilinmesi gereken en önemli özelliklerdendir. Konsolidasyon karakteristikleri ve meydana gelebilecek oturma miktarını tespit etmek için çeşitli arazi ve laboratuvar deneylerinden yararlanılmaktadır.

Laboratuvarda en çok kullanılan yöntem, klasik konsolidasyon deneyidir. Modifiye edilmiş bazı konsolidasyon deney aletleri de bulunmaktadır. Ancak hepsinde kavram, aynı temele dayanmaktadır. Arazide ise, otuma-zaman ilişkilerinin doğrudan ölçüldüğü yükleme deneylerinin yanında; standart penetrasyon deneyi (SPT), konik penetrasyon deneyi (CPT), presiyometre deneyi (PMT) ve dinamik sonda gibi çeşitli penetrasyon deneyleri mevcuttur. Bunlardan birisi olan standart penetrasyon deneyi (SPT), dünyanın çoğu yerinde olduğu gibi ülkemizde de yaygın olarak kullanılan bir deneydir. Bu deneyden elde edilen darbe sayılarına (N_{30}) bağlı olarak, zeminlerin mühendislik özelliklerinin belirlenebileceği ampirik bağıntılar mevcuttur. Zeminlerin sıkışabilirlik karakteristiklerinin belirlenmesinde de SPT deneyinden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak geliştirilen bazı bağıntılar literatürde bulunmaktadır.

Özkan vd(1990a) çalışmalarında, sert, fissürlü, aşırı konsolide Ankara kili için SPT, CPT deney sonuçları ile laboratuvar deney sonuçlarından elde edilen zemin parametreleri arasındaki korelasyonların geliştirilmesine yönelik bir değerlendirme sunmuşlardır. Zeminin drenajsız kayma dayanımının ve hacimsel sıkışma katsayısının(m_v), standart penetrasyon deneyi darbe sayısı (N_{30})'ndan değerlendirilebildiği bağıntıların uygunluğunu test etmişlerdir.

Bir başka çalışmada, dinamik sonda uç direnci ile sıkışma modülü arasındaki ilişki araştırılmıştır. Sıkışma modülünün, HfA tipi ağır dinamik sonda için net uç direncinin 2.5 katı civarında olduğu belirtilmiştir (Berdahl ve Ottoson,1988).

Stroud ve Butler (1975) SPT darbe sayıları ile hacimsel sıkışma modülü (M_c) arasında plastisite indisine bağlı olarak aşağıdaki ifadeyi önermiştir.

$$M_C = f * N_{30} \text{ (MPa)} \qquad (1)$$

Burada, f katsayısının zeminin plastisitesine göre değiştiğini, plastisite indisi %20 den küçük olduğunda bu değerin 0.60 olduğunu, zeminin plastisite indisi arttığında bu değerin 0.45 olarak alınabileceğini ifade etmişlerdir.

Meigh (1987) hacimsel sıkışma katsayısı (m_v) ile uç direnci (q_c) arasında aşağıdaki ilişkiyi vermiştir.

$$\frac{1}{m_v} = \alpha_m * q_c = M_C \qquad (2)$$

Burada, $1/m_v$ (kg/cm^2) birimindedir. α_m değerinin yüksek plastisiteli kil ve siltler için 2-7.5 arasında değiştiğini belirtilmiştir.

Broms (1986), arazi penetrasyon deneyleriyle zemin parametreleri arasındaki ilişkileri sunan bir çalışma yapmıştır. Bu ilişkileri grafikler ve ampirik bağıntılar şeklinde vermiştir.

Mayne ve Kemper (1988), literatürdeki konsolidasyon deneyleriyle, SPT ve CPT sonuçlarının karşılaştırıldığı verileri toplayarak, katı killerdeki drenajsız kayma mukavemetinin, aşırı konsolidasyon oranı ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Verdikleri ampirik ilişkilerin, o araziden alınan numuneler üzerinde yapılacak konsolidasyon deneyleri ile kalibre edilmesinin gerekli olduğunu ifade etmişlerdir.

Özkan vd(1990b), zemin parametrelerinin arazi deneylerinden belirlenmesi üzerine bir araştırma yapmışlardır. Çalışmalarında arazide standart penetrasyon ve koni penetrasyon deneyleri, laboratuvarda ise konsolidasyon deneyleri yapmışlardır. Arazi deney sonuçları ile laboratuvar deney sonuçlarını karşılaştırarak, literatürde verilen ampirik bağıntılara uygun sonuçlar elde ettiklerini göstermişlerdir.

Bu çalışmada, Burdur Bölgesindeki killerin hacimsel sıkışma katsayıları ile SPT darbe sayıları arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Bu ilişki belirlenirken killerin kıvam limitlerinin ve jeolojik yükün etkisi de dikkate alınmıştır. Burdur il merkezi için hazırlanan, SDÜ Müh.Mim. Fakültesi Dekanlığı'nca yürütülen proje çerçevesinde SDÜ AR-GE (2001), arazide açılan 24 ayrı sondaj kuyusunda derinlik boyunca mümkün olduğunca her 1.5 m. de SPT deneyi yapılmıştır. Zemin profilleri, zemin tabakalarının doğal birim hacim ağırlıkları, su muhtevaları ve jeolojik yükler tespit edilmiştir. Killi zemin numuneleri üzerinde yapılan ödometre deneyleri ile hacimsel sıkışma katsayıları, sıkışma indisleri belirlenmiştir. Aynı killerin sıkışma indisleri literatürde likit limite bağlı olarak verilen bağıntıyla hesaplamış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. SPT darbe sayılarına, likit limit değerlerine ve jeolojik yüke bağlı olarak hesaplanan hacimsel sıkışma katsayıları değerleri ile, ödometre deneyleri sonucunda elde edilen değerler, çalışmanın amacına uygun olarak irdelenmiştir.

YÖNTEM

Bu çalışma çerçevesinde uygulanan yöntem, laboratuvar deneyleri ve arazi deneyleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Laboratuvar Deneyleri

Burdur bölgesine ait toplam 24 adet sondajdan SDÜ AR-GE(2001),SK11 kuyusu çakıllı bir zemin profili göstermiştir. SK24 te ise zemin numunelerinin alımından uzun süre sonra konsolidasyon deneyleri gerçekleştirilebilmiş, numunelerde kuruma gözlenmiştir. Dolayısıyla, bu çalışmada SK11 ve SK24 kuyuları dikkate alınmamıştır. Yapılan diğer 22 adet sondaja ait sondaj numaraları, konsolidasyon deneyinin yapıldığı numunelere ait derinlikler, jeolojik efektif yük değerleri (P'), likit limit değerleri (W_L), birleştirilmiş zemin sınıflandırma sistemine göre grup sembolleri Tablo1'de görülmektedir. Ayrıca, Tablo1' de, numunelerin konsolidasyon deney sonuçları yer almaktadır. Bu tabloda, jeolojik yüke 1 kg/cm^2'lik basınç (ΔP) ilave edilerek Meigh(1987) bulunan değerlere ($P'+\Delta P$), karşılık gelen basınç kademeleri için konsolidasyon deneylerinden elde edilen hacimsel sıkışma katsayıları (m_v) ve boşluk oranı (e) değerleri verilmiştir.

Tablo 1. İncelenen zemin nununelerinin hacimsel sıkışma katsayıları ve diğer bazı özellikleri

Sondaj No No	Derinlik (m)	Jeolojik efektif yük (kg/cm^2)	$P^1+\Delta P$ (kg/cm^2)	m_v (cm^2/kg)	e	Likit Limit (%)	Zemin Cinsi
SK1	13.2-13.35	2.338	3.338	0.013	0.978	49	CL
SK1	16.2-16.35	2.889	3.889	0.020	0.824	38	CL
SK2	22.75-23.0	4.038	5.038	0.011	0.771	70	CH
SK3	4.95-5.30	0.846	1.846	0.021	0.782	44	CL
SK3	14.35-14.75	2.632	3.632	0.012	0.879	41	ML
SK4	13.95-14.35	2.482	3.482	0.013	0.657	31	CL
SK4	17.15-17.40	3.076	4.076	0.010	0.630	31	CL
SK5	13.95-14.25	2.444	3.444	0.014	0.926	56	CH
SK5	27.80-28.20	3.696	4.696	0.019	0.764	45	CL
SK6	14.40-14.80	2.660	3.660	0.010	0.867	50	CH
SK7	13.15-13.50	2.219	3.219	0.012	1.045	58	CH
SK7	17.65-18.00	3.038	4.038	0.008	1.023	56	CH
SK8	2.30-2.60	0.285	1.285	0.041	0.636	41	CL
SK8	8.30-8.65	1.412	2.412	0.021	0.919	73	CH
SK9	8.70-9.00	1.413	2.413	0.014	0.881	87	CH
SK9	10.15-10.35	1.966	2.966	0.021	0.924	108	CH
SK9	17.30-17.70	2.983	3.983	0.012	0.598	54	CH
SK10	6.45-6.80	1.043	2.043	0.018	0.959	44	ML
SK10	15.25-15.95	1.925	2.925	0.016	0.751	37	ML
SK10	22.10-22.75	2.633	3.633	0.011	0.542	24	CL-ML
SK12	10.89-11.10	1.764	2.764	0.016	0.887	57	CH
SK12	18.30-18.80	3.246	4.246	0.013	0.627	28	CL-ML
SK13	17.65-18.00	3.051	4.051	0.014	0.814	45	CL
SK14	13.75-14.25	2.247	3.247	0.010	0.743	35	CL
SK14	17.60-18.00	2.418	3.418	0.009	0.662	36	CL
SK15	5.30-5.70	0.783	1.783	0.028	0.894	44	CL
SK15	18.40-18.60	2.599	3.599	0.021	0.973	66	CH
SK16	6.70-7.00	1.108	2.108	0.020	1.291	76	CH
SK17	5.70-6.00	0.975	1.975	0.013	0.429	40	CL
SK17	14.50-14.75	2.537	3.537	0.008	0.436	37	CL
SK18	9.35-9.75	1.655	2.655	0.015	0.699	48	CL
SK18	17.00-17.35	3.169	4.169	0.013	0.653	59	CH
SK19	7.15-7.50	1.231	2.231	0.012	0.779	60	CH
SK19	14.30-14.65	2.538	3.538	0.009	0.564	52	CH
SK20	14.65-15.00	2.702	3.702	0.011	0.854	47	CL
SK21	9.85-10.15	1.651	2.651	0.014	0.735	51	CH
SK21	16.95-17.30	2.997	3.997	0.008	0.543	42	CL
SK22	6.45-6.95	1.188	2.188	0.014	0.740	38	CL
SK22	14.70-15.00	2.822	3.822	0.009	0.570	36	CL
SK23	8.35-8.55	1.473	2.473	0.015	0.470	36	CL

Arazi Deneyleri

Bu çalışmada incelenen, Burdur il merkezine ait toplam 22 ayrı noktada açılan sondaj kuyusunda sondajlar sırasında mümkün olan her 1.5m de derinlik boyunca SPT deneyi yapılmıştır.

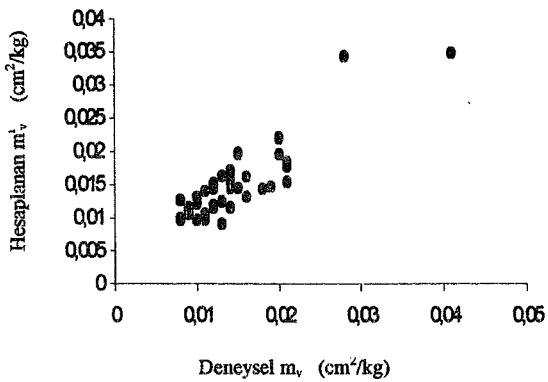
SPT deneyinde, standart boyutta (dış çapı 5 cm, iç çapı 3,5 cm) kaşığın; sondaj kuyusu tabanında, zemine 63.5 kg ağırlığındaki bir tokmağın 76 cm yükseklikten serbestçe düşürülmesi ile zemine 45 cm penetrasyonu sağlanmıştır. Kaşığın zemine ilk 15 cm batırılması için gerekli darbe sayıları dikkate alınmadan, sonraki 30 cm penetrasyon sayıları (N_{30}) kaydedilmiştir. Elde edilen SPT N_{30} değerleri Bulgular ve Tartışma bölümünde Tablo 2 de verilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hem arazi hem de laboratuvar deneylerinden elde edilen sonuçlar çalışmanın amacına uygun olarak karşılaştırılmıştır. Likit limit (W_L) ve jeolojik yük değerlerine, standart penetrasyon darbe sayılarına (N_{30}) bağlı olarak hacimsel sıkışma katsayısının (m_v)tespiti araştırılmıştır. Bu amaçla, hacimsel sıkışma sayısı (m_v), SPT darbe sayıları (N_{30}), likit limit (W_L) ve jeolojik efektif yük (P^1) arasında dörtlü regresyon analizleri yapılmış, aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$m_v^1 = 0.01 + 3.058\frac{1}{N_{30}^2} + 0.0001W_L - 0.0017P^1 \qquad (3)$$

Burada m^1_v,bağıntıdan hesaplanan hacimsel sıkışma katsayısı (cm^2/kg), W_L (%), P^1 (kg/cm^2) olarak alınmıştır. Bu bağıntı ile hesaplanan hacimsel sıkışma katsayıları ve deneylerden bulunan hacimsel sıkışma katsayılarının karşılaştırılması Tablo 2 ve Şekil 1'de görülmektedir. Konsolidasyon deneyleri sonucunda elde edilen m_v değerleri ile Eşitlik 3'den hesaplanan m^1_v değerleri arasında yapılan istatistiksel analizler sonucunda korelasyon katsayısı r=0.88 olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Eşitlik 3' den elde edilen değerlerin (m^1_v), deneysel (m_v) değerleri ile karşılaştırılması

Tablo2. SPT N_{30} sayıları, deneylerden elde edilen m_v değerleri, ampirik bağıntıdan elde edilen m'_v değerleri

Kuyu No	Derinlik (m)	Jeolojik efektif yük (kg/cm^2)	SPT N Darbe/0.3 m	Likit Limit (%)	Deneysel m_v (cm^2/kg)	m'_v (cm^2/kg)
SK1	13.2-13.35	2,338	44	49	0,013	0,012505
SK1	16.2-16.35	2,889	17	38	0,02	0,019470
SK2	22.75-23.0	4,038	74	70	0,011	0,010694
SK3	4.95-5.3	0,846	36	44	0,021	0,015321
SK3	14.35-14.75	2,632	37	41	0,012	0,011859
SK4	13.95-14.35	2,482	29	31	0,013	0,012517
SK4	17.15-17.4	3,076	40	31	0,01	0,009782
SK5	13.95-14.25	2,444	24	56	0,014	0,016754
SK5	27.8-28.2	3,696	22	45	0,019	0,014535
SK6	14.4-14.8	2,66	42	50	0,01	0,012212
SK7	13.15-13.5	2,219	31	58	0,012	0,015210
SK7	17.65-18.0	3,038	37	56	0,008	0,012669
SK8	2.3-2.6	0,285	12	41	0,041	0,034852
SK8	8.3-8.65	1,412	34	73	0,021	0,017545
SK9	8.7-9.0	1,413	64	87	0,014	0,017044
SK9	10.15-10.35	1,966	57	108	0,021	0,018399
SK9	17.3-17.7	2,983	50	54	0,012	0,011552
SK10	6.45-6.8	1,043	43	44	0,018	0,014281
SK10	15.25-15.95	1,925	34	37	0,016	0,013073
SK10	22.1-22.75	2,633	40	24	0,011	0,009835
SK12	10.89-11.10	1,764	30	57	0,016	0,016099
SK12	18.3-18.8	3,246	40	28	0,013	0,009193
SK13	17.65-18.0	3,051	37	45	0,014	0,011547
SK14	13.75-14.25	2,247	30	35	0,01	0,013078
SK14	17.6-18.0	2,418	40	36	0,009	0,011401
SK15	5.3-5.7	0,783	12	44	0,028	0,034305
SK15	18.4-18.6	2,599	23	66	0,021	0,017962
SK16	6.7-7.0	1,108	22	76	0,02	0,022035
SK17	5.7-6.0	0,975	28	40	0,013	0,016243
SK17	14.5-14.75	2,537	73	37	0,008	0,009961
SK18	9.35-9.75	1,655	20	48	0,015	0,019632
SK18	17.0-17.35	3,169	40	59	0,013	0,012424
SK19	7.15-7.5	1,231	78	60	0,012	0,01441
SK19	14.3-14.65	2,538	69	52	0,009	0,011528
SK20	14.65-15.0	2,702	28	47	0,011	0,014007
SK21	9.85-10.15	1,651	40	51	0,014	0,014205
SK21	16.95-17.3	2,997	65	42	0,008	0,009829
SK22	6.45-6.95	1,188	29	38	0,014	0,015417
SK22	14.7-15.0	2,822	40	36	0,009	0,010714
SK23	8.35-8.55	1,473	30	36	0,015	0,014494

Ayrıca Konsolidasyon deneyleri sonucunda sıkışma indisi (C_c) değerleri belirlenmiştir. Bu değerler, Skempton (1951) tarafından verilen Eşitlik 4 yardımıyla da hesaplanmış,ancak yakın sonuçlar bulunamamıştır.

$$C_C = 0.007(W_L - 10) \qquad (4)$$

Bu durum, sıkışma katsayısının tahmininde likit limit değerinin yanında, gerilme tarihçesi, minerolojik özellikler vb. faktörlerin büyük oranda etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Özkan vd. (1990b),çalışmalarında belirttikleri gibi, killi zeminlerin farklı makro yapısının arazi deneylerinin anlaşılmasını zorlaştırdığı, zemin parametrelerini veren korelasyonların sahaya özgü olarak geliştirilmesi gerçeği de dikkate alınmalıdır.

SONUÇLAR

Killi zeminlerin sıkışma karakteristiklerinin tespit edilmesi için laboratuvarda konsolidasyon deneyleri yapılmıştır. Hacimsel sıkışma katsayısının, SPT darbe sayıları, likit limit ve jeolojik yüke bağlı olarak belirlenebileceği gösterilmiştir. Konsolidasyon deneylerinin uzun zaman alan deneyler olması ve bu deneyler için araziden örselenmemiş numune almadaki güçlüklerden dolayı; bu çalışmada verilen bağıntının, kilin hacimsel sıkışma katsayısının tahmin edilmesinde yarar sağlayacağı düşünülmektedir. Devam etmekte olan araştırmanın bir bölümünü oluşturan bu çalışmada sadece Burdur bölgesinde yapılan deneyler ele alındığından bulunan bağıntının bu bölge için geçerli olduğu unutulmamalıdır. Çalışmanın bundan sonraki kısmında farklı bölgeler için elde edilen veriler, etkili olduğunu düşündüğümüz ek parametreler de dikkate alınarak değerlendirilecektir.

KAYNAKLAR

Broms, B.B.,1986. Penetration Tests, 4th. International Geotechnical Seminar Field Instrumentation and In-situ Measurements, Singapore, 21-49.

Mayne, P.W., Kemper, J.B., 1988. Profilling OCR in stiff clays by CPT and SPT , Geotechnical Testing Journal, 11,2,139-147.

Meigh, A.C., 1987. Cone Penetration Testing-Methods and Interpretation, CIRIA Ground Engineering Report: In-situ Testing, Butterworths.

Özkan, M.Y., Wasti, Y. ve Balkır, T.,1990a. Arazi Deneyleri Korelasyonları ve Zemin Parametreleri Tahmini, Zemin Mühendisliği 1, 33-40.

Özkan, M.Y., Wasti,Y., Balkır, T., Fırat, Ç., Aksoy, S. ve Özcan, M., 1990b. Zemin Parametrelerinin Arazi Deneylerinden Tayini Üzerine Bir Araştırma, O.D.T.Ü. Araştırma Fonu Projesi, Kod No: 88-03-03-03-01.

S.D.Ü. AR-GE, 2001. Burdur Yerleşim Alanının Jeolojik-Jeofizik-Geoteknik ve Hidrojeolojik Özelliklerinin Belirlenmesi.

Stroud, M.A., Butler, F.G., 1975. The Standart Penetration Test and The Engineering Properties of Glacial Materials, Conf. on The Engineering Behaviour of Glacial Materials, Univ. of Birmingham U.K., 124-135.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

TEKRARLI YÜKLEMENİN, KİREÇLE STABİLİZE EDİLMİŞ BENTONİT VE KAOLİN KİLLERİNDE OLUŞAN ÇİMENTO MİNERALLERİNE ETKİLERİ

The Effects Of Repeated Loading On The Cementitious Products Of Lime-Stabilezed Bentonite And Kaolinite Clays

A. Kavak

Kocaeli Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Veziroğlu Kampüsü, İzmit
e-posta : aydinkavak@yahoo.com

ÖZET

Bu çalışmada, tekrarlı yüklemenin, kireçle stabilize edilmiş bentonit ve kaolin killerinde oluşan çimento minerallerine etkileri incelenmiştir. Kireçle stabilize edilmiş killerin karayolunda temel ve alttemel tabakalarında kullanılması durumunda tekrarlı yükleme yol yüzeyinde çatlaklara sebep olabilecektir. Tekrarlı yüklemenin uygulanabilmesi için gerilme kontrollü pnömatik bir deney düzeneği geliştirilmiştir. Kaolin ve bentonit killeri belli oranlarda kireçle stabilize edilerek, 0, 7 ve 28 gün küre tabi tutulmuşlardır. Donma-çözülme etkileri de bu çalışmada incelenmiştir. Tekrarlı yükleme 1000, 10000, 100000 ve 1000000 yükleme sayılarında 6 Hz sıklıkta uygulanmıştır. Yüklenen numunelere serbest sıkışma deneyleri ve yarmada çekilme deneyleri uygulanmıştır. Çimento minerallerinin gevrek davranışı neticesinde çimento minerallerinde 1000 ve 10000 yüklemede kırılmalar gözlenmiştir. Dayanım kayıplarına rağmen, bu kayıplar sıkılaşma neticesiyle 1000000 yüklemede geri kazanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Bentonit; kaolin; kil; kireç; stabilizasyon; tekrarlı yükleme

ABSTRACT

In this study, the effect of repeated loading on the cementitious products of lime-stabilized soils is investigated. If the lime stabilized soil is used as a base or subbase the effect of cyclic loading may break up the brittle cement minerals of the lime stabilized soil and cracks may form over the road surface. A stress controlled pneumatic repeated loading device is manufactured for the application of repeated loading. Kaolinite and bentonite are stabilized at optimum amount of lime and are cured for 0, 7 and 28 days. Freeze-thaw effects are also investigated in the study. The repeated loading was applied at 1000, 10000, 100000 and 1000000 cycles at a frequency of 6 Hz. Unconfined compression tests and split tensile tests are conducted on the loaded soil specimens. Strength losses are observed due to the breaking of brittle cement minerals of the lime stabilized kaolinite and bentonite samples at 1000 and 10000 cycles. However, the strength losses are recovered due to densification at 1000000 cycles.

GİRİŞ

Bu çalışmada, bentonit ve kaolin kili ile kireç stabilizasyonu yapılarak, örneklerin tekrarlı yükler altındaki davranışları incelenmiştir. Kireç ile yapılan stabilizasyonda, kireç ve kil suyun etkisiyle çözülerek karışımda değişik reaksiyonlar oluşur. Bunlardan bazıları kısa dönemde oluştuğu gibi, özellikle pozzolanların oluşması zamanla devam eder. Pozzolanların oluşmasında kilde bulunan silika ve alumina, kireç ve su ilavesiyle ortamın pH değeri arttırır ve bu çözülmeler sonucunda çimento mineralleri oluşur (Diamond vd., 1963). İyon değişimi reaksiyonları ise, kilin üzerinde bulunan sodyum gibi zayıf metalik iyonların kireçteki güçlü kalsiyum katyonlarıyla yer değiştirmesiyle oluşur (Arabi ve Wild, 1986). Bu kimyasal reaksiyonlar kilin yapısını geliştirerek, tanelerin büyüyerek yapısının değişmesine sebep olmaktadır. Bu değişim, genellikle zayıf zemin olarak tanımlanan killere jeoteknik olarak birçok avantaj sağlar. Bu reaksiyonlar kalıcıdır ve geri çevrilemez niteliktedir. Bu çalışmada bentonit ve kaolin killerinin kireçle stabilizasyonu neticesinde oluşan çimento minerallerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Kireçle stabilize edilen kilin dayanımında çok ciddi artışlar olmasından başka, stabilize edilen zemin gevrek bir davranış göstermektedir. Bu çalışmada gevrek davranış gösteren kireçle stabilize edilmiş kilin tekrarlı yükler altındaki davranışı, özellikle oluşan çimento minerallerinde kırılmaların olup olmadığı incelenmiştir. Literatürde bu tür davranışlar rezonans kolon yöntemiyle incelenmiştir (Chung vd., 1984). Bu deney düzeneğinde oluşan birim deformasyonlar 10^{-3} mertebelerindedir ve çok küçüktür. Bu tür stabilize bir zeminin yol inşaatının altyapısında özellikle temel ve alttemel tabakalarında kullanıldığı durumlarda, zemin tabakalarında oluşabilecek deformasyonlar daha fazla olabilmektedir. Bu çalışmada zeminde daha yüksek deformasyonlar oluşturabilecek pnömatik bir deney düzeneği geliştirilmiştir. Bu deney düzeneği kullanılarak yapılan yüklemelerde % 1-2.5 mertebelerinde deformasyonlar belirlenmiştir. Bu değerler, yol altyapısının temel ve alttemelinde trafik yüklerinden dolayı oluşan deformasyonlar göz önüne alındığında rezonans kolon deneyine göre daha gerçekçi sonuçlar vermektedir.

DENEY YÖNTEMİ

Deneylerde kullanılan bentonit ve kaolin killerinin jeoteknik özellikleri Tablo 1. de verilmektedir.

Tablo 1. Bentonit ve Kaolin kilinin fiziksel ve indeks özellikleri.

	Kaolin	Bentonit
Likit Limit (%)	33	298
Plastik Limit (%)	25	44
Plastisite indisi (%)	12	254
Opt. Su Muh. (Standart. Komp.) %	24	42
Maks. Kuru. Bir. Hac. Ağ. (kN/m^3)	15	22
Aktivite	0.32	57

Kaolin kili ve bentonit kilinin stabilizasyonu için optimum kireç miktarları bulunmuştur. Optimum değerlerin bulunması için serbest sıkışma deneyi kullanılmıştır. Deneyler TS 1900'a uygun olarak yapılmıştır. Kaolin ve bentonit killeri sıfırdan başlıyarak ve kireç oranı her seferde yüzde 2 arttırılarak, % 10'a kadar değişik kireç oranlarında karıştırılmış ve numuneler hazırlanmıştır. Karışımlarda daha önce yapılan proktor deneyleri sonucunda bulunan optimum su muhtevaları kullanılmıştır. Uygulanan serbest sıkışma deneyleri sonucunda optimum kireç miktarı kaolin için % 4, bentonit için ise % 8 olarak bulunmuştur.

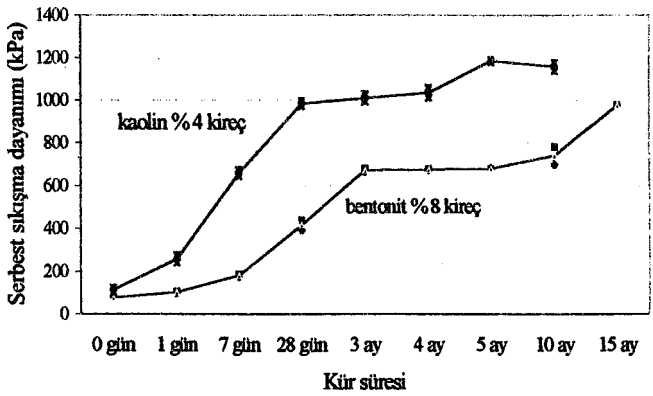
Zemin numunelerinin hazırlanmasında Harvard minyatür kompaksiyon aleti kullanılmıştır. Sonuçların karşılaştırılabilir olması için, her bir vuruştaki enerjinin, sıkıştırılan hacime oranı, uygulanan toplam enerjinin hacime oranı ve çekiç ile kalıp arasındaki oran sabit tutulmuştur. Hazırlanan numuneler, aluminyum ve plastik folyo ile sarılarak çevreden etkilenmemesi sağlanmıştır. Stabilize edilmiş zemin numuneleri 7 ve 28 gün süreyle 21°C sabit sıcaklıkta bulunan kür odasında saklanmışlardır. Pnömatik yükleme aletiyle yüklenen numunelere serbest sıkışma deneyi uygulanarak dayanımları tayin edilmiştir. Yükleme sayıları 1000, 10000, 100000 ve 1000000 olarak uygulanmıştır. İncelenen her bir durum için aynı deneyden 4 adet yapılarak sonuçların hangi aralıklarda olduğu incelenmiştir. Tekrarlı yükleme aleti kompresör ile çalışan pnömatik bir sistemden oluşmuştur. Tekrarlı yüklemeler, çift etkili pistonlar ile gerilme kontrollü olarak uygulanmıştır. Dört adet piston kullanılarak, aynı anda 4 adet zemin numunesine tekrarlı yükleme uygulanmıştır. Pistonların kapasitesi 10 kg/cm^2, hareket mesafesi ise 2.5 cm'dir. Pistonları kontrol eden bir elektronik devre bulunmaktadır. Yüklemenin frekansı 0.2 Hz ile 8 Hz aralığında değişmektedir. Deneyler sırasında 6 Hz'lik bir frekansla yüklemeler yapılmıştır. Tekrarlı yüklemler için değişik yükleme oranları kullanılmıştır. Bu değerler 0.4, 0.5 ve 0.6 dır. Yükleme oranı, zemine uygulanan maksimum yükün aynı zeminin serbest sıkışma dayanımına oranıdır. Tekrarlı yükleme ise, yükleme oranının serbest sıkışma dayanımına çarpımı ile bu değerin yarısı olarak uygulanmıştır. Bu çalışmanın bir uygulaması yol tasarımında temel ve alttemel tabakalarında kireçle stabilize edilmiş killerin kullanılabilmesidir. Bu tabakalara gelen yükler, üst tabakaların ağırlığından dolayı jeolojik yükler ve yol trafiğinden gelen yüklerdir. Tekrarlı yüklemede uygulanan yükler bu durum göz önüne alınarak uygulanmıştır. Yükleme oranının 0.6 alındığı bazı durumlarda numunelerde yükleme sırasında 1000000 yüklemeye gelmeden kırılmalar gözlenmiştir. Bu sebeple çalışmada 0.4 ve 0.5 yükleme oranları kullanılmıştır. Stabilize zeminlerin temel ve alttemelde kullanılması durumunda zemin çekilme gerilmelerinede maruz kalmaktadır. Çekilme gerilmelerinin incelenmesi için stabilize edilmiş ve küre tabi tutulmuş zeminlerde yarmada çekme deneyleri yapılmıştır. Donma çözünme etkileri de bu çalışmada incelenmiştir.

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

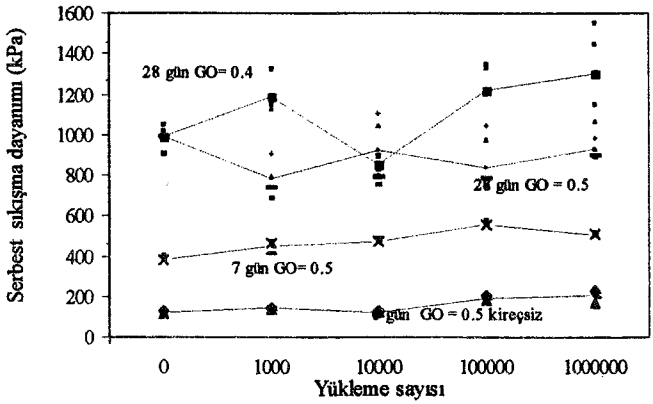
Serbest Sıkışma Deneyleri

Kür edilmiş ve kür edilmemiş stabilize zemin numunelerine serbest sıkışma deneyleri uygulanmıştır. Deney sayısı çok fazla olduğu için serbest sıkışma deneyi esas alınmıştır. Her bir zemin tipi için 4 adet deney yapılmıştır. Bu deneyler aşağıda 2,3,5 ve 6 nolu şekillerde nokta olarak gösterilmiştir. Bu değerlerin ortalaması doğru grafiği ile çizilmiştir. Optimum kireç miktarlarının bulunmasından sonra kireçle stabilize edilen bentonit ve kaolin killerinin uzun dönem dayanım artışları incelenmiştir. Bu grafikte kireçle stabilize edilen killerde mukavemet değerleri zaman içinde 10-15 katına kadar çıkabilmektedir (Şekil 1).

Yirmisekiz gün küre tabi tutulmuş % 4 kireç içeren kaolinin serbest sıkışma dayanımı 990 kPa olarak bulunmuştur. Dayanım, 1000 yüklemede, gerilme oranı 0.5 için 780 kPa'a düşmektedir daha sonra ise bir milyon yüklemede 930 kPa'a çıkmıştır. Bu değer ilk değere göre % 6 daha aşağıdadır. Gerilme oranı 0.4 olan, 28 gün kür edilmiş kaolinin dayanımı 10000 yüklemede 860 kPa'a düşmesine rağmen bir milyon yüklemede 1300 kPa'a çıkmıştır (Şekil 2).

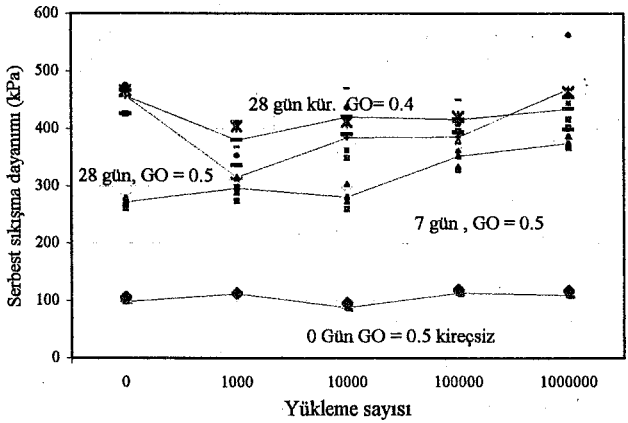


Şekil 1. Kireçle stabilize edilmiş bentonit ve kaolin killerinin uzun zaman içindeki sıkışma dayanımları değişimleri.



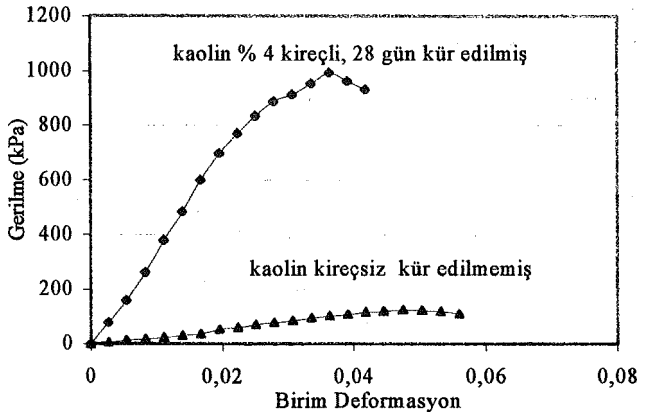
Şekil 2. Kireçle % 4 stabilize edilmiş kaolinin, serbest sıkışma dayanımlarının yükleme sayılarına göre değişimi.

Yirmisekiz gün kür edilmiş % 8 kireç içeren bentonitin serbest sıkışma dayanımı 460 kPa olarak bulunmuştur. Dayanım, 1000 yüklemede, gerilme oranı 0.5 için 320 kPa'a düşmektedir daha sonra ise bir milyon yüklemede 470 kPa'a çıkmıştır. Bu değer ilk değere göre % 2 daha aşağıdadır. Gerilme oranı (GO) 0.4 olan, 28 gün kür edilmiş kaolinin dayanımı, 10000 yüklemede 360 kPa'a düşmesine rağmen bir milyon yüklemede 430 kPa'a çıkmıştır. Yedi gün kür edilen kaolin ve bentonit numunelerinde yükleme sayısının artışıyla dayanımlar artmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Kireçle % 8 stabilize edilmiş bentonitin, serbest sıkışma dayanımlarının yükleme sayılarına göre değişimi.

Kireçle stabilize edilen bentonit ve kaolin numunelerinde tekrarlı yüklemeler sırasında oluşan ve kalıcı birim deformasyonlar da yükleme sırasında kaydedilmiştir. Ölçülen birim deformasyon değerleri % 0.25-3 aralığında bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalardan ve Şekil 4'de verilen grafiğe göre bu tür stabilize edilen zeminler gevrek davranış göstermektedir (Baykal, 1989).

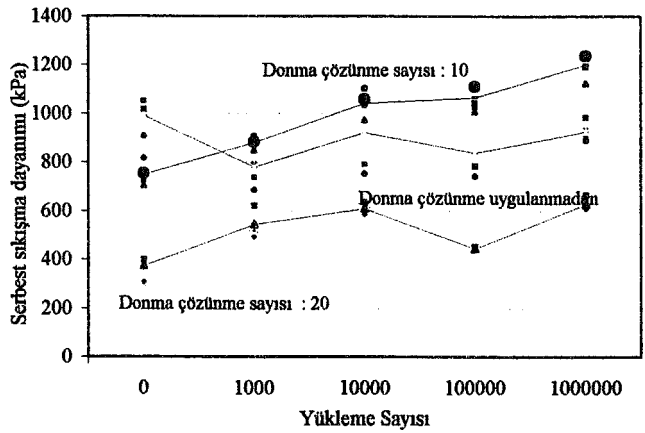


Şekil 4. Kaolin numunelerinin serbest sıkışma deney sonuçları.

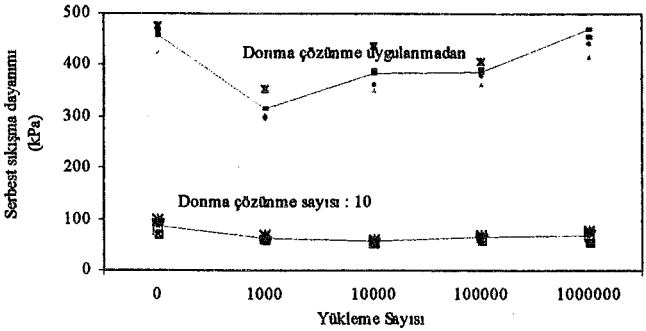
Birim deformasyonların küçük olduğunda durumlarda stabilize edilmiş killerin mineral yapılarında fazla değişiklikler gözlenmemektedir. Birim deformasyonların fazla olduğu durumlarda ise stabilize edilmiş zeminlerin mineral yapılarında gevrek davranış sebebiyle kırılmalar nedeniyle dayanım azalmaları olmaktadır (Kavak, 1996). Kireç stabilizasyonunda reaksiyonların zaman içinde oluşması sebebiyle, 28 gün küre tabi tutulmuş zeminlerde oluşan dayanım kayıpları 7 gün stabilize edilmiş numunelerde gözlenmemiştir.

Donma çözülme uygulanan stabilize edilmiş killerin serbest basınç mukavemeti. Donma-çözülme işlemi 28 gün kür edilmiş zeminlere –20°C ile +20°C arasında uygulanmıştır. Yükleme oranı, bütün zemin numuneleri için 0.5 olarak seçilmiştir. Yükleme sonrası zeminlere serbest sıkışma deneyleri uygulanmıştır. Doygunluk değerleri kaolin için % 74, bentonit için ise % 95 olarak bulunmuştur. Kaolin K4 (kaolin % 4 kireç ile stabilize edilmiş) için donma çözülme etkileri incelendiğinde, 10 defa donma-çözülme uygulanması durumunda, yükleme yapılmadığı zaman, serbest sıkışma dayanımı 1000 kPa'dan 750 kPa'a düşmesine rağmen 1000 ve daha fazla yükleme sayılarında dayanımlarda artışlar gözlenmiştir. Donma-çözülme 20 sefer yapılması durumunda ise, dayanım da önemli düşüşler gözlenmiştir (Şekil 5).

Bentonit B8 (bentonit % 8 kireç ile stabilize edilmiş) ile yapılan deneylerde ise, donma-çözülme sayısı 10 olması durumunda dayanımlar keskin bir şekilde düşmüştür. Donma-çözülme 20 olduğunda ise zemin tamamen dayanımını kaybetmiştir. Bentonit B8 numunelerinin doygunluklarının % 95'lere ulaşması donma-çözülme etkilerinin numuneler üzerindeki etkilerini arttırarak dayanımlarının kaybolmasına sebep olmuştur (Şekil 6).



Şekil 5. Kireçle % 4 stabilize edilmiş kaolin kilinin serbest sıkışma dayanımının yükleme sayılarına ve donma-çözülme etkilerine göre değişimi.



Şekil 6. Kireçle % 8 stabilize edilmiş bentonit kilinin serbest sıkışma dayanımının yükleme sayılarına ve donma-çözülme etkilerine göre değişimi.

Yarmada-çekilme dayanımı deneyleri

Kireçle stabilize edilen kaolin ve bentonit numunelerine değişik yükleme sayılarında yükleme yapılmasından sonra yarmada-çekilme dayanım deneyleri uygulanmıştır. Bu deneylerde bulunan dayanım kayıpları serbest sıkışma dayanımlarına göre çok daha azdır. En yüksek dayanım kaybı hem bentonit için hem de kaolin için % 10 civarındadır (Thompson, 1964). Yarmada-çekilme deneyinde bulunan kireçle stabilize edilmiş kaolin K4 ve bentonit B8 dayanımının, aynı tip numunelerin serbest sıkışma dayanımı oranları da hesaplanmıştır. Bu değerler literatürde bulunanlarla karşılaştırılmıştır (σ_z : Yarmada çekilme dayanımı ; q_u: Serbest sıkışma dayanımı) , (Tablo 2).

Tablo 2. Çekme gerilmelerinin serbest basınç mukavemetine oranları.

Yazar	σ_z / q_u
Brand (1962) (kireçle stabilize edilmiş zemin)	0.10
Thompson (1964) (kireçle stabilize edilmiş zemin)	0.13
Bu çalışma (kireçle stabilize edilmiş kaolin)	0.20
Bu çalışma (kireçle stabilize edilmiş bentonit)	0.12

SONUÇLAR

(a) Kireçle Stabilize edilen kaolin ve bentonit killerinin 28 gün küre tabi tutulduktan sonra yapılan serbest sıkışma dayanım deneylerine göre gerilme oranına bağlı olarak 1000 ve 10000 yüklemelerde % 30'lara varan düşüşler gözlenmiştir. Yirmi sekiz gün küre tabi tutulmuş zeminlerde düşüşlerin sebebi, çimento minerallerinin kırılması ile açıklanabilir. Aynı durum 7 gün küre tabi tutulmuş zemin numunelerinde gözlenmemiştir. Yedi gün içinde çimento minerallerinin tam oluşmamış olması nedeniyle dayanımlarda sıkılaşma etkisi ile yükleme sayısıyla birlikte artışlar olmaktadır. 28 gün kür edilen numunelerde 1000 ve 10000 yüklemelerde dayanımlarda düşüşler olmasına karşılık daha yüksek sayılarda dayanımlar artmakta ve 1000000 yüklemede sıkılaşma sebebiyle dayanımlar tamamen geri kazanılmaktadır.

(b) Serbest sıkışma dayanımı deneyinde yükleme sayılarında oluşan dayanım düşüşleri, yarmada çekilme deneylerinde bulunanlara göre daha fazladır. Bu sebeple kireçle stabilize edilen killerin dinamik davranışlarının incelenmesinde serbest sıkışma dayanımlarının incelenmesi yeterlidir.

(c) Doygunluğu % 80 değerine kadar olan kireçle stabilize edilmiş killerin, donma–çözülme etkilerinde 10 donma-çözünme sayısına kadar dayanımlarında düşüşler olmamıştır. Daha yüksek donma-çözünme sayılarında, dayanımlarda önemli düşüşler gözlenmiştir. Dona karşı duyarlı bölgelerde uygulamaya bağlı olarak, donma-çözülme etkisi göz önüne alınmalıdır.

KAYNAKLAR

Arabi and M., Wild S., 1986. Microstructural development in cured soil-lime composites, Journal of Material Science, 21, 497-503.

Baykal, G. I., 1989. The Effect of Micromorphological Development on the Elastic Moduli of Fly-ash, Lime Stabilized Bentonite. PhD. Dissertation, Louisiana State University.

Brand, W., 1962. The Effect of the Calcium Hydroxide on the Clays for Pavement Construction. PhD. Dissertation, Rheinisch-Westfalische Technische Hochschule, Aachen.

Chung, R. M. Yokel, F.Y. and Dinevich, V.P. 1984. Evaluation of dynamic properties of sands by resonant column testing, Geotechnical testing Journal, 7, 60-69.

Diamond, S., White, J. L. and Dolch, W.L., 1963. Trasformation of clay minerals by calcium hydroxide attack", Proc. of the 12th National Conference. Lafayette, India , 359-379.

Kavak, A., 1996. The Behavior of Lime Stabilized Clays Under Cyclic Loading. PhD. Dissertation, Boğaziçi University.

Thompson, M. R., 1964. Split tensile strength of lime-stabilized soils, 44th Annual meeting Lime and Lime-Flyash Stabilization, 69-82.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

SIKIŞTIRILMIŞ-DOYGUN OLMAYAN ODTÜ KAMPÜS KİLİNİN HACİM DEĞİŞTİRME ÖZELLİKLERİ

Volume Change Characteristics Of Compacted-Unsaturated Metu Campus Clay

E. Çokça[1], Ö.Çora[2]

[1]Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnşaat Müh. Böl. 06531 Ankara,
e-posta: ecokca@metu.edu.tr
[2]Makina Kimya Endüstrisi Kurumu, İnşaat Dairesi, Tandoğan, Ankara

ÖZET

Sıkıştırılmış, doygun olmayan killerin hacim değiştirme özellikleri geoteknik problemlerin çözümünde önemli bir yer tutar. Toprak dolgu barajlar, yol dolguları sıkıştırılmış-doygun olmayan zemin yapılarına tipik birer örnektir. Bu çalışmada başlangıçtaki sıkıştırma su içeriğinin hacim değişimi üzerindeki etkilerini görebilmek için, odometre deneyleri optimum su içeriğinde (w.c.= %23), optimum su içeriğinin kurusunda (w.c.= %15.5, %17, %18.5, %20, %21.5), ve optimum su içeriğinin yaşında (w.c.= %24,5) yapılmıştır. Bütün deneyler önce başlangıç su içeriğinde hazırlanmış numuneler üzerinde ve daha sonra suya boğulmuş numuneler üzerinde yapılmıştır. Aynı konsolidasyon basıncı altında, suya boğulmuş zemin numunesinin düşey deformasyonu, başlangıç su içeriğinde hazırlanmış numunenin düşey deformasyonundan daha büyüktür. Hacimsel sıkışma katsayısı başlangıç su içeriği ve gerilme arttıkça azalmaktadır. Şişme basıncı başlangıç su içeriği arttıkça azalmaktadır, şişme yüzdesi ise başlangıç su içeriği arttıkça (yukarıda belirtilen su içerikleri için) hemen hemen sabit kalmaktadır.

Anahtar kelimeler : Doygun olmayan zemin, hacimsel sıkışma katsayısı, sıkıştırılmış kil, su içeriği, şişme basıncı, şişme yüzdesi,

ABSTRACT

Volume change characteristics of compacted unsaturated clays are very important in geotechnical problems. Earthfill dams, embankments are typical examples of earth structures made of compacted unsaturated soils. In this study, to see the effect of initial moisture content on the volume change behavior, the oedometer tests were done at optimum moisture content (i.e. w.c.= 23%), at the dry side of optimum moisture content (i.e. w.c.=15.5%, 17%, 18.5%, 20 %, 21.5%), and at the wet side of optimum moisture content (i.e. w.c.= 24,5%). Experiments are both done on the compacted samples at natural moisture content and on soaked samples. Vertical displacement under the same consolidation pressure for soaked sample is greater than for samples compacted at compaction moisture content. It is found that coefficient of volume compressibility decreases with increasing water content and stress level. Swelling pressure decrease with ingreasing water content and swell percent remains almost constant with increasing water content (for the water contents given above).

GİRİŞ

Toprak dolgu barajlar, karayolu dolguları, sıkıştırılmış doygun olmayan zemin yapılarına birer örnektir, bu tür zeminlerin hacim değiştirme davranışı, geoteknik mühendisleri için önemli bir konudur. Zeminlerin su içeriğindeki değişimin hacim değişimine yol açtığı bilinmektedir. Zeminlerin ıslanması neticesinde oluşan kabarma deformasyonlarını ölçmek için bir boyutlu odometre deneyleri kullanılmaktadır. Zeminlerdeki ıslanmanın asıl kaynağı yağmur sularıdır. Yükselen yeraltı su tablası ve kırılan su boruları zeminlerin ıslanmasının diğer sebepleridir. Zeminlerin şişme miktarı, zeminin kompozisyonuna, dolgunun kalınlığına, dolgunun sıkışabilme özelliklerine, ve ıslanan bölgenin derinliği gibi faktörlere bağlıdır. Laboratuvar deneyleri ile, kabarma miktarını güvenli bir şekilde tahmin edebilmek için genellikle zeminlerin tam ıslanma durumu dikkate alınır (Fredlund ve Rahardjo, 1993).

Bu çalışmada, sıkıştırılmış doygun olmayan ODTÜ kampus kilinin hacim değiştirme davranışı araştırılmıştır, başlangıçtaki sıkıştırma su içeriğinin hacim değişimi üzerindeki etkilerini görebilmek için, odometre deneyleri (ASTM D2435-96) optimum su içeriğinde (w.c.= %23), optimum su içeriğinin kurusunda (w.c.= %15.5, %17, %18.5, %20, %21.5), ve optimum su içeriğinin yaşında (w.c.= %24,5) yapılmıştır. Bütün deneyler önce başlangıç su içeriğinde hazırlanmış numuneler üzerinde ve daha sonra suya boğulmuş numuneler üzerinde yapılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Zemin numunesinin özellikleri

Zemin numunesi, ODTÜ kampus alanından alınmıştır. Zemin numunesi Bileşik Zemin Sınıflandırma Sistemine göre düşük plastisiteli kil (CL) olarak sınıflandırılmıştır. Kullanılan numunenin özellikleri aşağıda verilmektedir:

Tablo 1. Kullanılan numunenin özellikleri

Kil muhtevası (< 2 μm)	%20
Likit Limit, LL	%48
Plastik Limit, PL	%25
Plastisite indisi, PI	%23
Özgül ağırlık, G_s	2,66
Aktivite	1,1
Maksimum kuru birim hacim ağırlık	1,565 Mg/m^3
Optimum Su İçeriği	%23

Hacim değiştirme davranışı

Kuru numuneyi önceden kararlaştırılan su içeriğine getirebilmek için, belirlenen miktarda su ilave edilmiştir.

Su ilave edilmiş numune sıkıştırma kalıbına yerleştirilmiştir ve 2.5 kg'lık tokmak herbir tabakaya 20 defa düşürülerek, 3 tabaka halinde numune sıkıştırılmıştır.

Deney numunesi numune alıcı ile sıkıştırma kalıbından alınmıştır.

Odometre deney aleti olarak Soil Test Inc. tipi konsolidasyon aleti kullanılmıştır. Numunelerin su kaybını önlemek için odometre hücresinin üstü plastik bir membran ile sarılmıştır.

Numune konsolidasyon hücresine yerleştirilmiş ve 25 kPA, 75 kPA, 150 kPA ve 225 kPA basınçlar altında odometre deneyine tabii tutulmuştur. Herbir yükleme için istenen su muhtevasında numune hazırlanmıştır. Şişme ve oturma okumaları 24 saat süre ile alınmıştır. Şişme deneyleri ASTM D4546-96'ya göre yapılmıştır.

Suya boğulmuş deneylerde ise numuneler konsolidasyon hücresine yerleştirildikten sonra suya boğulmuş ve yükleme uygulanmadan 24 saat beklenmiştir (numunenin şişmesine müsaade edilmiştir). 24 saat sonra yükleme uygulanmıştır (25 kPA, 75 kPA, 150 kPA, ve 225 kPA). Oturma okumaları oturmalar sona erene kadar alınmıştır (Genellikle 24 saatte oturmalar durmuştur). Basınç –deformasyon grafikleri çizilmiştir.

Sabit hacimde şişme basıncı deneyi

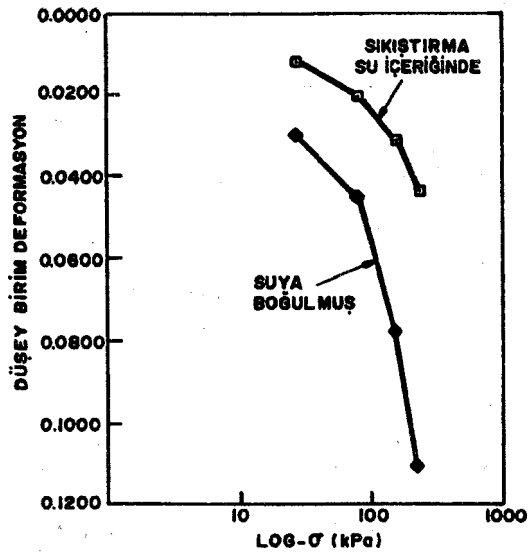
Yedi değişik su içeriğinde (optimum su içeriğinde (w.c.= %23), optimum su içeriğinin kurusunda (w.c.= %15.5, %17, %18.5, %20, %21.5), ve optimum su içeriğinin yaşında (w.c.= %24,5)) numuneler hazırlanmış ve odometre aletine yerleştirilmiştir. Numunelere su ilave edilmiş ve numunenin hacim değişimi üzerine yük ilavesi ile önlenmeye çalışılmıştır ve deformasyon saatinin hareketi ±0.01mm hassasiyetle önlenmiştir. Belli bir basınç değerinde deformasyon saatinin hareketi durmuştur. Bu basınç değeri şişme basıncı olarak alınmıştır (Ps).

Serbest şişme deneyi

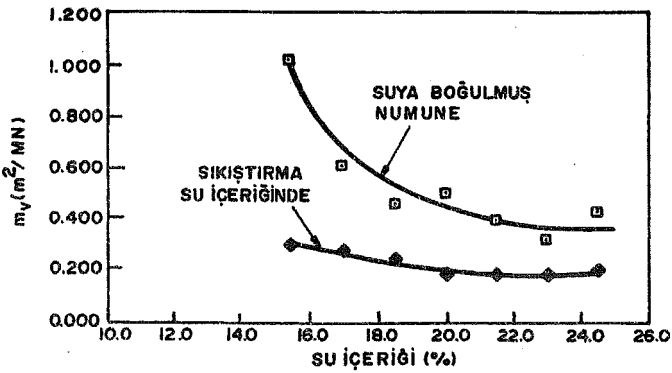
Şişme yüzdesi deneyinde ise yedi değişik su içeriğinde (optimum su içeriğinde (w.c.= %23), optimum su içeriğinin kurusunda (w.c.= %15.5, %17, %18.5, %20, %21.5), ve optimum su içeriğinin yaşında (w.c.= %24,5)) numuneler hazırlanmış ve odometre aletine yerleştirilmiştir. Numunelere su ilave edilmiş ve numunenin şişmesi yük ilavesi olmaksızın ölçülmüştür (serbest şişme) . Genellikle maksimum şişme 24 saatte tamamlanmıştır. Şişme miktarının numune yüksekliğine bölünmesi ile şişme yüzdesi hesap edilmiştir.

BULGULAR

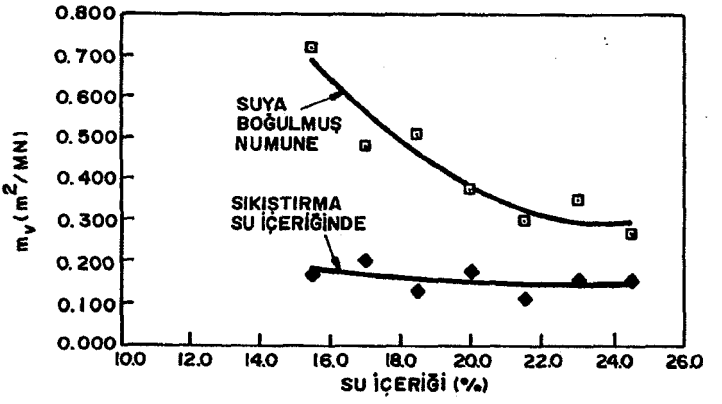
Tipik bir odometre deneyi neticesi Şekil 1'de gösterilmektedir, burada suya boğulmuş zemin numunesinin yük altındaki deformasyonunun, sıkıştırma su muhtevasında hazırlanmış ve deneye tabii tutulmuş numunenin deformasyonundan daha fazla olduğu görülmektedir. Şekiller 2-6'dan görülebileceği gibi aynı su muhtevası için hacimsel sıkışma katsayısı basınç artışı ile azalmaktadır ve suya boğulmuş numunelerin hacimsel sıkışma katsayısı sıkıştırma su içeriğinde hazırlanmış numunelerinkinden daha fazladır.



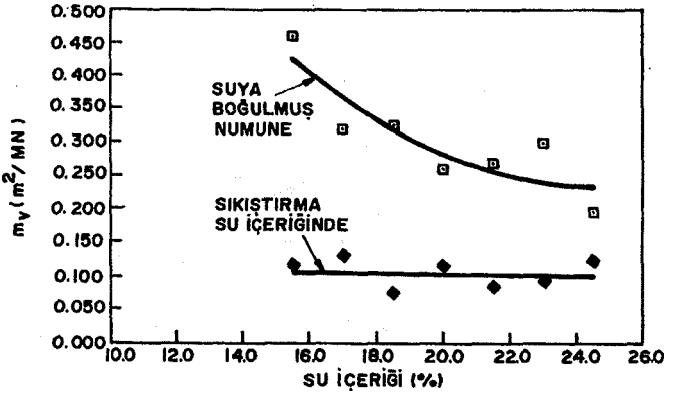
Şekil 1. Sıkıştırma su içeriğinde ve suya boğulmuş numuneler için düşey birim deformasyon-gerilme ilişkisi (su içeriği= %23 için)



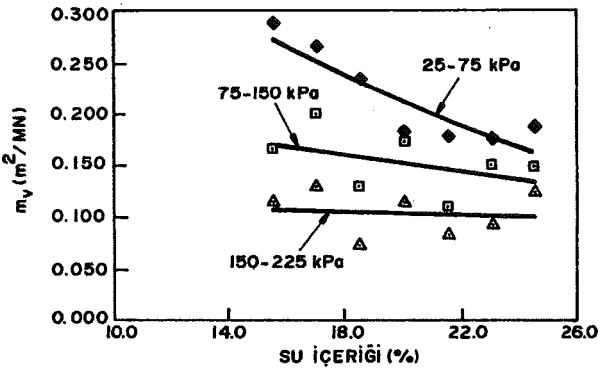
Şekil 2. Su içeriği-hacimsel sıkışma katsayısı ilişkisi (basınç = 25-75 kPa)



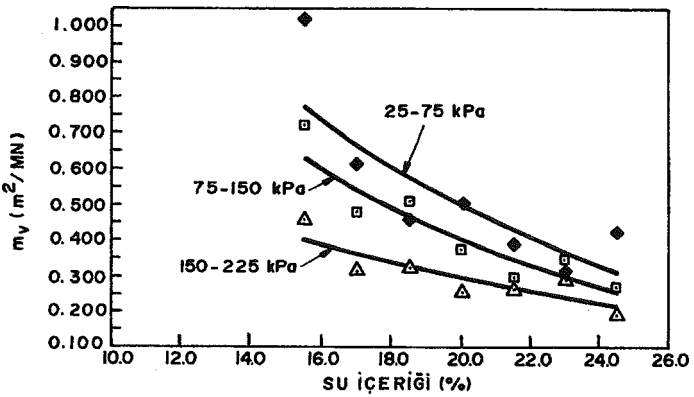
Şekil 3. Su içeriği-hacimsel sıkışma katsayısı ilişkisi (basınç = 75-150 kPa)



Şekil 4. Su içeriği-hacimsel sıkışma katsayısı ilişkisi (basınç = 150-225kPa)

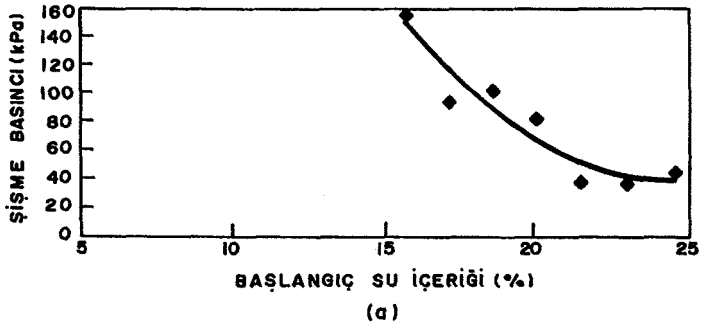


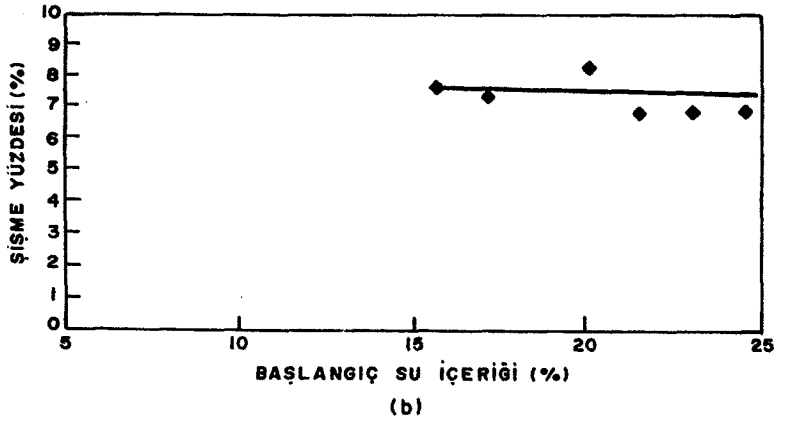
Şekil 5. Su içeriği-hacimsel sıkışma katsayısı ilişkileri (sıkıştırma su içeriğinde)



Şekil 6. Su içeriği-hacimsel sıkışma katsayısı ilişkileri (suya boğulmuş numuneler)

Şekil 7'den görülebileceği üzere, şişme basıncı su muhtevası arttıkça azalmakta (157kPa-37kPa) ve şişme yüzdesi ise (yukarıda belirtilen su içerikleri için) hemen hemen sabit kalmaktadır.





Şekil 7. (a) Su içeriği- şişme basıncı ilişkisi, (b) Su içeriği- şişme yüzdesi ilişkisi

SONUÇLAR

ODTÜ kampus kili üzerinde, optimum su içeriğinde (w.c.= %23), optimum su içeriğinin kurusunda (w.c.= %15.5, %17, %18.5, %20, %21.5), ve optimum su içeriğinin yaşında (w.c.= %24,5) yapılan odometre deneylerinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Aynı konsolidasyon basıncı altında, suya boğulmuş zemin numunesinin düşey deformasyonu, başlangıç su içeriğinde hazırlanmış numunenin düşey deformasyonundan daha büyüktür.

2. Hacimsel sıkışma katsayısı başlangıç su içeriği ve gerilme arttıkça azalmaktadır.

3. Şişme basıncı başlangıç su içeriği arttıkça azalmaktadır.

4. Şişme yüzdesi ise başlangıç su içeriği arttıkça (yukarıda belirtilen su içerikleri için) hemen hemen sabit kalmaktadır.

KAYNAKLAR

ASTM (1999), "Standard Test Method for One-Dimensional Consolidation Properties of Soils", Annual Book of ASTM Standards, D 2435-96, Vol.04.08, Philadelphia-USA, pp.210-219.

ASTM (1999), "Standard Test Method for One-Dimensional Swell or Settlement Potential of Cohesive Soils", Annual Book of ASTM Standards, D 4546-96, Vol.04.08, Philadelphia-USA, pp.672-678.

Fredlund D.G., Rahardjo H., 1993, "Soil Mechanics for Unsaturated Soils", John Wiley and Sons Inc., pp.38-105, 247-258.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ESKİŞEHİR YÖRESİ KİLLERİNİN HACİMSEL BÜZÜLME POTANSİYELİNİN RİNG BÜZÜLME DENEYİ İLE BELİRLENMESİ

Determining The Volumetric Shrinkage Potential Of Eskisehir Region Clays Using Ring Shrinkage Test

G.Yılmaz Ünal

Anadolu Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 26 555, Eskişehir
e-posta:guunal@anadolu.edu.tr

ÖZET

Şişme ve büzülmeye yatkın kil zeminlerin hacimsel büzülme potansiyeli değerleri içerdikleri su miktarına göre farklılıklar göstermektedir.Bu çalışmada Ömerli kili, bentonit ve K 322 kilinin hacimsel büzülme potansiyeli yüzdeleri, konsolidasyon ringi büzülme yöntemi ile hesaplanmıştır.Deney sırasında kil numuneleri farklı su içeriği değerlerinde kompakte edildikten sonra konsolidasyon ringi içerisine alınarak etüvde kurutulmuştur ve bunlar üzerinde civanın yer değiştirme prensibi uygulaması yapılmıştır.Elde edilen sonuçlar kil zeminlerde hacim değişimi potansiyeli ile nem içeriği arasında doğrusal bir ilişki olduğunu, kil çeşidine karar vermek bakımından limit özellikler yanında hacimsel büzülme potansiyelinin de kullanılabileceğini göstermiştir. Konsolidasyon ringi yöntemi standart ringlerin kullanması açısından ekonomik, hızlı ve basit bir yöntem olmasının yanı sıra deney numunesi, araziden getirilen shelby tüplerinden direk olarak ring içerisine alınması sebebiyle daha uygun sonuçlar vermektedir.

Anahtar kelimeler- Büzülme, hacimsel büzülme potansiyeli, nem içeriği, ring büzülme deneyi, şişme.

ABSTRACT

Volumetric shrinkage potential can be changed with respect to water content.In this study, the percentage of volumetric shrinkage potential of clay from Ömerli clay, bentonite and K322 clay was calculated by shrinkage method of consolidation ring.After clay specimens were compacted at different water content, they were placed into the consolidation ring and dried into the oven.The results showed that there is linear relation between the potential of volumetric change and water content in the clay soil.It can be also decided that volumetric shrinkage potential of clay soil may be used besides the limit properties.The consolidation ring method gives the results comparing with the standart ring.This method is not only economic, rapid and simple method but also easy to take the samples from the shelby tube without disturbing.

Keywords- Shrinkage, volumetric shrinkage potential,water content ,ring shrinkage test, swelling.

GİRİŞ

Yüksek kohezyona sahip zeminlerin bulunduğu tüm dünya ülkelerinde hacim değişimi büyük boyutlara ulaşarak mühendislik problemlerine yol açmaktadır.Zeminlerin şişme ve büzülme durumundaki hacim değişimi potansiyelleri, su içeriği şartlarına göre farklılıklar göstermektedir.Bu durum zemin mekaniği ve zemin araştırmaları bakımından detaylı çalışmaları gerektirmektedir.Özellikle montmorillonit, bentonit ve yüksek oranda kil minerali içeren zeminlerde, kuru veya yarı kuru havalarda hacim değişimi aktif hale gelmektedir.

Zemin-su ilişkisinde katıdan sıvıya doğru giden, tariflenebilen ve idealize edilmiş olan üç karakteristik sınır değer bulunmaktadır.Bu üç sınır değer Atterberg kıvam limitleri olarak isimlendirilir ve sınır değerlerden birisi olan büzülme limiti iyi derecelenme özelliğine sahip zeminlerde katı durumdaki kıvam ile yarıkatı durumdaki kıvam arasında bir noktadır.Sridharan ve Prakash (1998 b.) ye göre büzülme limiti , katı-yarıkatı kıvam arasındaki sınırı tam anlamıyla göstermemesine rağmen bu sınır değer bazı zeminler dışında zeminin arazideki davranışını yansıtabilen bir noktadır ve son yıllarda zeminin hacimsel davranışının açıklanmasında esas alınmaktadır.Zeminlerin büzülme potansiyeli, çoğunlukla lineer büzülme teorisi ve hacimsel büzülme değerleri esas alınarak hesaplanmaktadır.Nelson ve Miller (1992) de zeminlerin sahip olduğu nem içeriği ile hacim değişimi arasındaki ilişkileri özetlemişlerdir.Bu hesap yöntemleri; zeminlerin büzülme faktörleri için ASTM-D427 Deney Yöntemi (Civa Yöntemi), tek yönlü genleşme ve büzülme için deney yöntemleri, zemin-kireç karışımlarının taşıyabildikleri basınçlarla ilgili (D3877)(ASTM 1991) ve büzülme eğrisi için Clod Deney Yöntemi olarak açıklanabilir.

ASTM-D427 Deney Yöntemi, büzülme limitinin belirlenmesinde kullanılan standart bir deneydir.Deney sırasında belirli su içeriğinde hazırlanan zemin numuneleri,porselen büzülme limiti kaplarına veya aynı standartlara sahip metal büzülme limiti kaplarına yerleştirilir.D427 standartına uygun olarak civanın yer değiştirmesi prensibinden yararlanılarak zemin numunelerinin büzülme sonrası oluşan hacimleri hesaplanır.Bu deneyin uygulanması sırasında ortaya çıkan olumsuzluklar; zemin numunesinin su içeriğinin hazırlanmasında karıştırmanın çok iyi yapılması gerektiği,hacim değişiminin ortalama bir değer olarak hesaplandığı ve en önemlisi de belirli su içeriğinde hazırlanan zemin numunesinin rötre limiti kabına yerleştirilmesi sırasında örselenmesi olarak açıklanabilir.D3877 Deney Yöntemi, sıkıştırılmış zemin-kireç karışımlarının şişme ve büzülme değerlerinin hesaplanmasında standart konsolidasyon ringini ve ölçme aparatlarını kullanarak düşey yöndeki büzülmeyi belirlemektedir.Zemin numunesinin hava kurusu son hacmini belirlemek için, D427 Deney Yönteminde olduğu gibi civanın yer değiştirmesi prensibini kullanarak, hacimsel büzülmeyi başlangıç hacminin yüzdesi olarak tahmin etmektedir. Clod Deney Yöntemi örselenmemiş zemin numunelerini kullanmakta fakat hacim değişimi hesaplanacak zemin numunelerinin özel bir reçine ile kaplanmasına gerek duymaktadır. Clod Deney Yöntemi, Hanafy (1991) tarafından, büzülme eğrisini elde edebilmek için farklı su içeriklerinde hazırlanmış zemin numunelerinin hacim değişimi değerlerinin hesabında kullanılmıştır.

Tüm bu çalışmalardan, özellikle şişme ve büzülmeye çok uygun bir yapıya sahip olan kil zeminlerde, hacimsel büzülme potansiyelini hesaplamaya yarayan basit ve yapılması kolay bir yönteme ihtiyaç vardır.

YÖNTEM

Bu çalışmada, farklı özelliklere sahip üç çeşit kil zemin, hacimsel büzülme potansiyelinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Hacimsel büzülme potansiyelinin hesabında standart konsolidasyon ringinin kullanımı ve civanın yer değiştirme prensibi temel alınmıştır.

Çalışmada kullanılan K322 kili Eskişehir-Bozüyük Eczacıbaşı Vitra Seramik Fabrikasından alınmış, bentonit Eskişehir-Mihallıçcık Sazak Bölgesi Yayalar Çiftliği yatağından, Ömerli kili ise yine aynı bölgeden çıkarılan ve Minersan Ltd. Şti. tarafından satışa sunulan killerdir.Her üç kil zeminin indeks özelliklerini belirlemek amacıyla standart deneyler yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 1.de verilmektedir.

Tablo 1. Zeminlerin indeks özellikleri

Zemin Türü	γ_{kmax} (g/cm^3)	ω_{opt} %	ω_n %	ω_L %	ω_p %	G_s	Kil %	Silt %	Kum %
Ömerli Kili	1.692	19.26	1.76	33.00	22.00	2.70	39.00	50.00	11.00
Bentonit	1.138	42.57	8.00	158.00	45.00	2.65	75.00	22.00	3.00
K322 Kili	1.468	22.50	23.00	50.00	32.00	2.67	71.00	29.00	_

Hacimsel büzülme potansiyelinin hesaplanmasında kullanılan 100 nolu elekten geçirilmiş Ömerli kili, bentonit ve K322 kili optimum su içeriğinde, optimum su içeriği değerinin kuru tarafında üç ayrı değerde ve ıslak tarafındaki üç ayrı değerdeki su içeriğinde karıştırıldıktan sonra, kil zeminler üzerine Standart Kompaksiyon Deneyi uygulaması yapılmıştır. Kompakte edilmiş zemin numunelerinin altından ve üstünden konsolidasyon ringi içerisine kil numuneleri alınarak ilk 24 saat laboratuar şartlarında, ikinci 24 saat ise 105°C de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Konsolidasyon ringi içerisinde büzülmeye uğramış kil numunelerinin ulaştığı son hacim, civanın yer değiştirme prensibine göre hesaplanmıştır.Her bir kil numunesi için hesaplanan hacimce büzülme miktarı, hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

$$\text{Hacimsel büzülme yüzdesi} = \left[(Vo - Vf)/Vo\right] \times 100 \qquad (1)$$

Burada (Vo), deneyler sırasında kullanılan konsolidasyon ringlerinin iç hacmini, (Vf) ring içerisindeki numunelerin büzülme sonucu ulaştıkları son hacmi göstermektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Standart konsolidasyon ringleri kullanılarak, Ömerli kili, bentonit ve K322 kili'ne ait hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesi değerleri Tablo 2, Tablo 3 ve Tablo 4'te verilmektedir.Tablolarda optimum su içeriğinin ıslak ve kuru tarafında sunulan değerler o bölgeye ait su içeriklerinin ortalamasını göstermektedir.

Tablo 2. Ömerli kilinin hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesi

ω_{ort} (%)	16.79	19.26	23.60
V_{fort} (cm^3)	71.33	69.68	64.12
$\left(\frac{V_o - V_{fort}}{V_o}\right)$x100	1.09	3.38	11.09

Tablo 3. Bentonit için hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesi

ω_{ort} (%)	37.51	42.57	46.25
V_{fort} (cm^3)	56.48	51.83	47.28
$\left(\frac{V_o - V_{fort}}{V_o}\right)$x100	21.68	28.13	34.44

Tablo 4. K 322 kili için hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesi

ω_{ort} (%)	22.67	22.50	30.29
V_{fort} (cm^3)	70.73	64.77	60.40
$\left(\frac{V_o - V_{fort}}{V_o}\right)$x100	1.92	10.19	16.25

Deneyler sonucunda elde edilen veriler, kil zeminlerin sahip olduğu nem içeriği ile hacim değişimi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermekte ve hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesi değeri, kil zeminin çeşidini tanımlamakta kullanılabilecek bir sonuç olmaktadır. Kaolinit tipi killerde hacimsel büzülme potansiyeli yüzdesi daha küçük değer alırken, montmorillonit tipi killerde daha büyük değer almaktadır.

Konsolidasyon ringlerini kullanarak hacimsel büzülme potansiyelini elde etmek, özellikle kil zeminler için hızlı ve ekonomik bir yöntemdir.bu yöntemin en olumlu yönü ise numunenin örselenmeden konsolidasyon ringi içerisine yerleştirebilmesidir.Araziden getirilen Shelby tüpleri içerisinden, hiçbir örseleme ve basınç uygulamadan kil numunesini elde etmek mümkündür.Böylece ASTM-D427 yönteminin bir olumsuzluğu da ortadan kalkmış olmaktadır.Ayrıca alışılmış büzülme limiti deneyi aletlerine gereksinim olmamakta, basit bir uygulama ile kaliteli ve ekonomik bir çözüm oluşmaktadır (Hanafy, 1998).Hanafy (1991)'e

göre büzülme deneyi ile kil numunesinin deney sonundaki su içeriğine bağlı olarak büzülme limiti değerlerini elde etmek, bu verileri kullanarak boşluk oranı ve nem içeriğine bağlı bir büzülme eğrisi çizmekte mümkündür.

SONUÇLAR

Bu çalışmada zemin-su ilişkisi bakımından şişme ve büzülme özelliği fazla olan üç ayrı kil; Ömerli kili, bentonit ve K322 kili üzerinde hacimsel büzülme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır.Çalışmada kullanılan kil zeminlerin standart zemin deneyleri ile indeks özellikleri bulunduktan sonra konsolidasyon ringi ile hacimsel büzülme potansiyeli yüzdeleri, optimum su içeriğinde, optimum değerin ıslak tarafında ve kuru tarafında hesaplanmıştır.

Çalışmanın sonunda elde edilen veriler, kil zeminlerde nem içeriği ile hacim değişimi arasında doğrusal bir ilişki bulunduğunu ve hesaplanan hacimsel büzülme potansiyelinin kil çeşidine karar vermek açısından faydalı bir büyüklük olduğunu göstermiştir. Konsolidasyon ringini kullanarak hacimsel büzülme potansiyelini elde etmek basit,hızlı ve ekonomik bir yöntem, aynı zamanda da araziden getirilen numunelerin örselenmeden Shelby tüpünden ring içerisine alınması bakımından daha uygun bir çözüm olmaktadır. Konsolidasyon ringi ile hacimsel büzülme potansiyelini belirlemek, alışılmış büzülme limiti deney yöntemine bir alternatif olarak düşünülebilir.

KAYNAKLAR

ASTM Standarts,1991.Natural Building Stones: Soil and Rock, Annual Book of ASTM Standarts, 4, West Conshohocken, PA.

Hanafy, E. A. D. E., 1991. Swelling/shrinkage characteristic curve of desiccated expansive clays, Geotechnical Testing Journal, GTJODJ, 14, (2), 206-211.

Hanafy, E. A. D. E., 1998. Ring shrinkage test for expansive clays, American Society for Testing and Materials, 69-72.

Nelson, J. D. ve Miller, D. J., 1992. Expansive Soils, Problems and Practice in Foundation and Pavement Engineering, John Wiley & Sons, Inc., NY.

Sridharan, A ve Prakash, K., 1998.Mechanism controlling the shrinkage limit of soils.Geotechnical Testing Journal, GTJODJ, 21(3) , 240-250.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül, 2001, Konya

UŞAK KAOLİNİNİN GEOTEKNİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

An Investigation About Geotechnical and Dynamic Properties of The Uşak Kaolin

H.B. Kara, A.T. Özer ve Z. Kaya

Erciyes Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 38039, Kayseri
e-posta : hbkara@erciyes.edu.tr, tozer@erciyes.edu.tr, zkaya@erciyes.edu.tr

ÖZET

Yapılan çalışma; normal konsolide killerin tekrarlı yükler etkisi altındaki davranışlarının incelenmesi kapsamında gerçekleştirilen ve incelemeye konu olan Uşak Kaolininin geoteknik özelliklerini, statik ve dinamik mukavemet parametreleri ile gerilme – şekil değiştirme davranışlarının belirlenmesine yöneliktir. Bulunan değerler ile seramik endüstrisinde kullanılan ve Uşak İli dolaylarında temel zemini olarak karşılaşılabilecek bir zemin olan Uşak Kaolinin yapısı, dayanım ve davranım özellikleri tanımlanmıştır. Ayrıca bulunan değerler, ülkemizde sık olarak rastlanılabilen kaolinit grubu normal konsolide killerin statik ve tekrarlı yükler altındaki davranışlarının bilinmesi ve genel olarak bir fikir sahibi olunması açısından da önemlidir.

Anahtar kelimeler: Geoteknik, Dinamik, Normal konsolide killer, Uşak, Kaolinit

ABSTRACT

This investigation is about; the behavior of normal consolidated clay under cycling loading and the topic of our examination is determined geotechnical properties, static and dynamic strength parameters and stress – strain relations of the Uşak Kaolin. We determined structure, strength and behaviors with the obtained test results of Uşak Kaolin that used in ceramics industries and can be encountered in Uşak municipal area as a foundation basis. This test results are also important that knowing static and under cycling loading behavior of kaolinite group normal consolidated clays which can be encountered frequently in our country and to form an general opinion about them.

GİRİŞ

Normal konsolide killerin genel anlamda davranışlarının belirlenmesi ve özellikle tekrarlı yükler etkisi altındaki davranışlarının incelenmesi, temel zeminlerinin depremler sırasındaki davranışlarında önemli bir konudur. Temel sistemlerinin ve üst yapıların tasarlanmasında bu konu ile ilgili değerlerin kullanılması gerekmektedir. Ülkemizin aktif deprem kuşağı üzerinde bulunması konunun önemini daha da arttırmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, deney malzemesi olarak kullanılan Uşak Kaolininin geoteknik ve dinamik özelliklerini belirlemiştir. Laboratuar ortamında Uşak Kaolini ile normal konsolide kil numuneler üretilmiş ve deneyler bu numuneler üzerinde yapılmıştır.

UŞAK KAOLİNİ GEOTEKNİK ÖZELLİKLERİ

Kaolinit grubu bir kil olan ve oldukça fazla kuvars içeren Uşak Kaolini, Uşak şehrinin 28 km. kuzey batısındaki Karaçayır Köyü civarından çıkarılmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaolin ise İstanbul Yıldız Porselen Fabrikasından temin edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler özel olarak hazırlanmış çamur konsolidasyon aletinde hazırlanmıştır. Numune hazırlanması ve Uşak Kaolini üzerinde geoteknik parametrelerin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalar ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

Numune hazırlanması

Numune hazırlamak için özel olarak tasarlanmış olan çamur konsolidasyon aletinden yararlanılmıştır. Kurutulan Uşak Kaolini ahşap tokmak ile dövülüp No.40 (ASTM) eleğinden elenmiştir. Saf su ile % 250 başlangıç su muhtevasında homojen bir çamur elde edilmiştir. Bu çamur üç gün süre ile zaman zaman karıştırılarak bekletilmiştir. Sonra çamur konsolidasyon aletinin 12 cm. çapında, 80 cm. yüksekliğinde olan hücresine yerleştirilmiştir. Hücre alt ve üstündeki poroz taşlar üzerine filtre kağıtları konulmuştur. Hücre içerisine giren piston kollarına asılan ağırlıklarla kademeli olarak konsolidasyon basıncı uygulanmıştır. Alt ve üst drenaj musluklarından çıkan su miktarı ve oturma ölçümleri ile konsolidasyon kontrol edilmiştir. Numuneler konsolidasyon basıncı 10 kN / m^2 değerine ulaştığında oturmalar ve su çıkışları durduğunda aletten çıkarılmıştır. Konsolidasyon tamamlanma süresi yaklaşık bir aydır. Bu süre sonunda yaklaşık 20 cm. yüksekliğinde, yaklaşık % 45 su muhtevasında örselenmemiş zemin numuneleri elde edilmiştir. Bu numuneler deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere nemli bezlere sarılarak desikatörlere konmuştur.

Bu yöntemle düzlemsel izotropik dane yapısına sahip (örselenmemiş) numuneler elde edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, numune hazırlanmasının ve zemin yapısındaki örselenmenin zemin özelliklerine etkisini incelemek için izotropik (yoğrulmuş) numuneler üzerinde de deneyler yapılmıştır. Bu tip numuneler, çamur konsolidasyon aletinden çıkan konsolide olmuş kil bloklarından yoğrularak hazırlanmıştır.

Minerolojik özellikleri

Uşak Kaolinin mineral özellikleri, M.T.A. Enstitüsü tarafından yapılan " Balıkesir Civarındaki Porselen Hammaddesi Hakkındaki Rapor" dan ve Yıldız Porselen Fabrikası laboratuarlarında yapılan analiz sonuçlarından alınmıştır. Analiz sonuçları aşağıdaki Tablo 1.'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Uşak Kaolininde Bulunan Mineraller

Mineral	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Ateş Kaybı
M.T.A Enstitüsü	58.30	24.25	0.45	0.70	0.26	0.20	7.00	0.11	6.62
Yıldız Porselen	63,57	26,90	0.54	-	-	2.08	3.13	0.27	5.02

Erguvanlı (1960) tarafından yapılan çalışmada x – ışını difraksiyon analiz sonucu esas mineralin kaolinit olduğu ve fazlaca kuvars içerdiği belirtilmiştir.

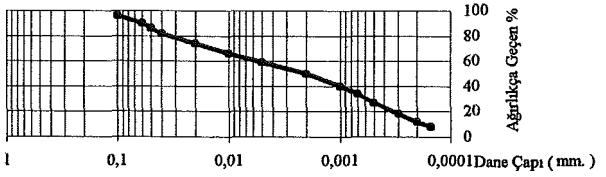
Endeks özellikleri

Uşak Kaolininin endeks özelliklerini belirlemek amacıyla TS 1900 standartlarına uygun laboratuar deneyi yapılmış olup bulunan sonuçlar Tablo 2.'de toplanmıştır. Bu tabloda verilen değerler en az beş deney ortalama sonucudur.

Uşak kaolini dane birim hacim ağırlığı piknometre deneyi ile belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda belirlenen ortalama dane birim hacim ağırlığı aşağıda verilmiştir.

- Uşak kaolini dane birim hacim ağırlığı, γ_s .....27 kN / m^3

Granülometrik özelliklerin belirlemek için elek No. 200 altı malzeme üzerinde hidrometre deneyi yapılmıştır. Elde edilen granülometri eğrisi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Granülometri Eğrisi

Bu eğriden elde edilen geoteknik parametreler, silt ve kil yüzdeleri Tablo 2.'de sunulmuştur.

Tablo 2. Uşak Kaolinin Granülometrik Özellikleri

D_{60} (mm)	D_{30} (mm)	D_{10} (mm)	C_u	C_c	Silt (%)	Kil (%)
0.0055	0.00055	0.00018	33	0.28	51	49

Tablo 3. Uşak Kaolini Kıvam Özellikleri

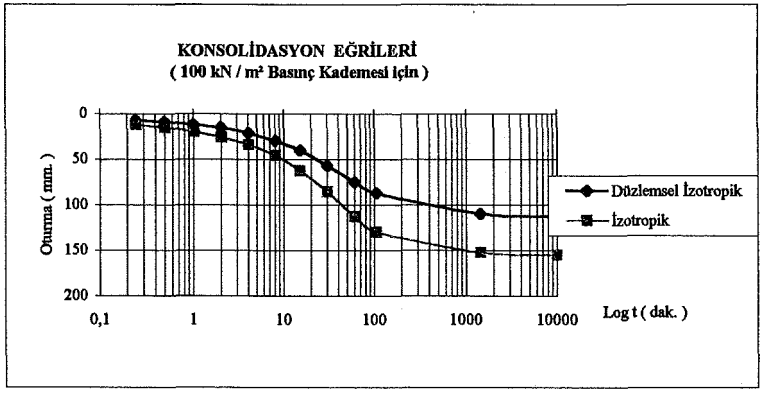
Likit Limit	65.00
Tabii Su Muhtevası	46.00
Plastik limit	25.00
Rötre Limiti	16.00
Plastisite İndisi	40.00
Kıvam İndisi	48.00
Dane Çapı < 2μ	49.00
Aktivite	81.60
Akma İndisi	12.63
Tokluk İndisi	3.17
Sıvılık İndisi	52.50
Şişme Potansiyeli	17.51
Şişme İndisi	49.00
Zemin Cinsi	CH

Uşak Kaolini kıvam özelliklerinin belirlemek için standart yöntemlerle No. 40 elek altı malzeme üzerinde likit ve plastik limit deneyleri yapılmış olup Tablo 3.'de verilen değerler çok sayıda deneyin ortalamasıdır. Rötre limit değeri ise plastisite kartından faydalanarak yaklaşık olarak bulunmuştur. Aktivite sayısı da plastisite indisinin kil yüzdesine oranından belirlenmiştir

Konsolidasyon özellikleri

Uşak Kaolininden hazırlanmış olan düzlemsel izotropik (örselenmemiş) ve izotropik (yoğrulmuş) zemin örnekleri üzerinde yük altında şekil değiştirme özelliklerini belirlemek amacı ile konsolidasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, konsolidasyon numuneleri 800 kN / m² değerine kadar yüklemiş ve sonra boşaltma uygulanmıştır.

Düzlemsel izotropik ve izotropik numunelerin 100 kN / m² basınç değerine ait çizilen oturma – zaman konsolidasyon eğrileri aşağıda Şekil 2. de gösterilmiştir.



Sekil 2. Oturma - Zaman Konsolidasyon

100 kN / m² basınç kademesi için çizilen oturma – zaman konsolidasyon eğrileri kullanılarak elde edilen geoteknik büyüklükler Tablo 4. de özetlenmiştir.

Tablo 4. Uşak Kaolini Konsolidasyon Deney Sonuçları

Konsolidasyon Basıncı σ_c = 100 kN / m²		Düzlemsel İzotropik Numune	İzotropik Numune
Hacimsel Sıkışma Katsayısı (m³ / kN)		0.051	0.070
Konsolidasyon Katsayısı	(cm² / sn)	1.53×10^{-4}	2.13×10^{-4}
Permeabilite Katsayısı	(cm / sn)	0.78×10^{-8}	1.48×10^{-8}
Boşluk Oranı		1.07	1.18
Su Muhtevası		45	46

Mukavemet özellikleri

Uşak Kaolini kayma mukavemeti parametrelerini belirlemek amacı ile düzlemsel izotropik (örselenmemiş) ve izotropik (yoğrulmuş) zemin örnekleri üzerinde statik basit kesme ve statik üç eksenli basınç deneyleri yapılmıştır. Drenajsız basit kesme deneyleri 100 kN / m^2 düşey basınç altında, drenajsız üç eksenli basınç deneyleri ise 100 kN / m^2 hücre basıncı altında yapılmıştır. Kırılma kriteri olarak her iki deney sisteminde % 20 deformasyon mertebesi seçilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 5. de toplu halde sunulmuştur.

Tablo 5. Uşak Kaolinin Mukavemet Özellikleri

Deney / Numune			Düzlemsel İzotropik Numuneler	İzotropik Numuneler
Basit Kesme Deneyi	ϕ_{cu}	(°)	16	19
	τ_{maks}	(kN / m^2)	28	33
Üç Eksenli Basınç Deneyi	ϕ_{cu}	(°)	14	18
	σ_{maks}	(kN / m^2)	70	87

Statik Basit Kesme Deneyi toplu sonuçları kayma gerilmesi, τ , boşluk suyu basıncı, u , birim kayma, γ, ilişkisi düzlemsel izotropik (örselenmemiş) ve izotropik (yoğrulmuş) zemin örnekleri için Şekil 3. de sunulmuştur

UŞAK KAOLİNİNİN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

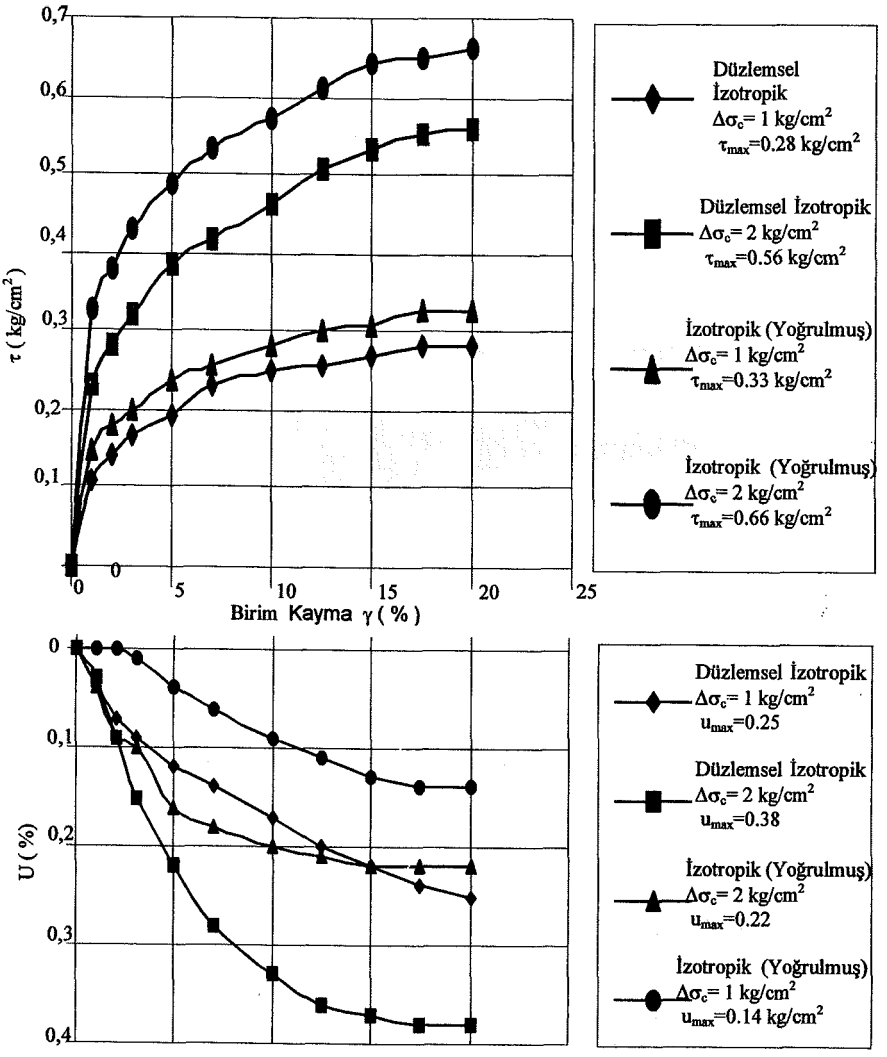
Normal konsolide killerin tekrarlı yükler altındaki davranışları ile mukavemet özelliklerini belirlemek için Japon Seiken Inc. Firması tarafından geliştirilmiş olan dinamik basit kesme deney sistemi kullanılmıştır.

Deney numuneleri 300 kPa ters basınçta ve 100 kPa efektif izotropik çevre basıncında konsolide edilerek suya doygun hale getirilmiştir. Tekrarlı gerilme yükleme şekli sinüzoidal olarak seçilmiştir. Farklı frekans ve farklı tekrarlı kayma gerilmesi genliklerinde drenajsız koşullarda deneyler yapılarak bu değişkenlerin gerilme – şekil değiştirme davranışına etkileri incelenmiştir. Deneyler sırasında boşluk suyu basıncı, yatay kayma gerilmesi, birim kayma genliği, yatay ve düşey deformasyonlar grafik çizicilerle sürekli olarak kaydedilmiş ve ayrıca belirli çevrimlerde sonuçlar histerisis ilmikleri şeklinde çizdirilmiştir. Tipik bir deney kaydı Şekil 4'de gösterilmiştir.

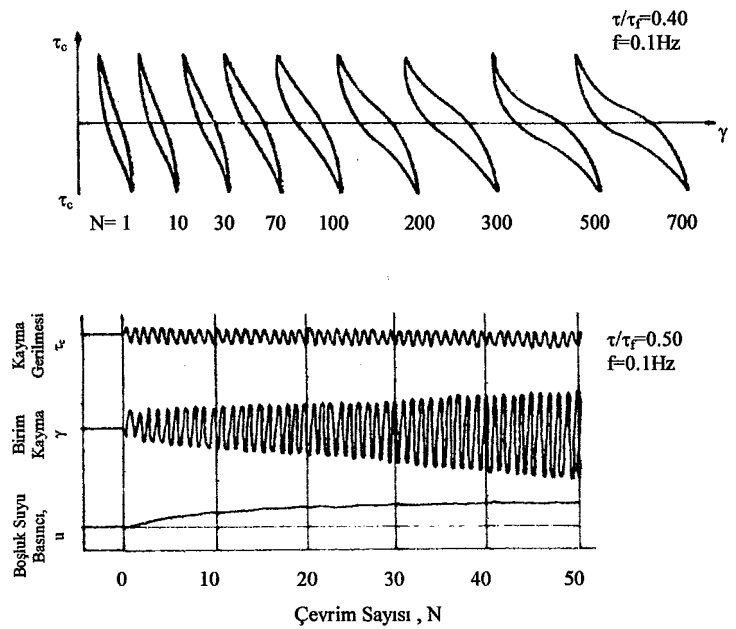
Deneylere, düşük gerilme seviyelerinde boşluk suyu basıncı sabitleştiğinde, yüksek gerilme genliklerinde ise deformasyonların $\pm$ %10 değerine ulaştığında son verilmiştir. Deney sonuçlarını genelleştirmek için deneylerde uygulanan tekrarlı kayma gerilmesi genliklerinin statik kayma mukavemetine oranları alınmıştır.

Düzlemsel izotropik numuneler üzerinde dört değişik frekansta (1.0, 0.5, 0.1, 0.01 Hz.) farklı tekrarlı gerilme oranlarında yirmi adet, izotropik numuneler üzerinde aynı frekans ve gerilme oranlarında yirmi adet olmak üzere toplam kırk adet deney yapılmıştır. Bu deneylerde boşluk

suyu basınçlarıyla birim kayma genliğine frekansın çevrim sayısının tekrarlı kayma gerilmesi genliğinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.



Şekil 3. Statik Basit Kesme Deneyi (τ - u - γ) İlişkisi

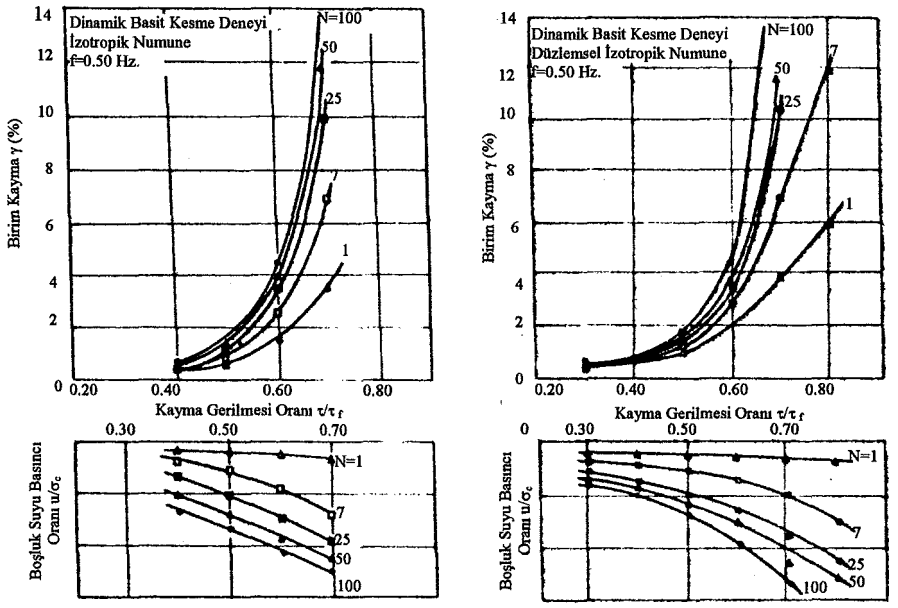


Şekil 4. Tipik bir dinamik basit kesme deney kaydı

İnce daneli zeminlerin dinamik mukavemetine birinci dereceden etkiyen en önemli faktör olan tekrarlı kayma gerilmesi genliğidir. Bunun için deney sonuçları aynı frekansta farklı tekrarlı kayma gerilmesi oranlarında değerlendirilmiş olup Şekil 5.'de 0.50 Hz. Frekans için iki grup numune üzerindeki değerler çevrim sayılarına bağlı olarak verilmiştir. Gerime oranındaki artımlar doğal olarak boşluk suyu basınçlarını ve birim kayma genliklerini arttırmıştır. Deney sonuçları genel olarak incelendiğinde her iki grup numune için dinamik kayma mukavemeti olarak tanımlanabilecek pratik bir tekrarlı kayma gerilmesi genliği bulunduğu ve bu değerin düzlemsel izotropik numunelerde statik mukavemetin %50'sine izotropik numunelerde ise %55 - 60 arasında bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Bu değerlerin altındaki genliklerde boşluk suyu basıncı ve birim kayma genliklerindeki artımlar sınırlı kalırken kritik değerin üzerinde bu değerler hızla artmaktadır.

İnce daneli zeminlerin tekrarlı yükler etkisi altındaki davranışını etki eden faktörlerden biri olan çevrim sayısının etkisi Şekil5.'de görülebilmektedir. Belirli bir frekans ve çevrim sayısında birim kayma genliklerinin tekrarlı kayma gerilmesi oranına bağlı olarak değişimi hiperbolik bir eğri olup genel görünümü yelpaze şeklindedir. Düzlemsel izotropik numunelerde τ/τ_f = 0.30 değerinde bu eğrilerde gözlemlenen odaklanma izotropik

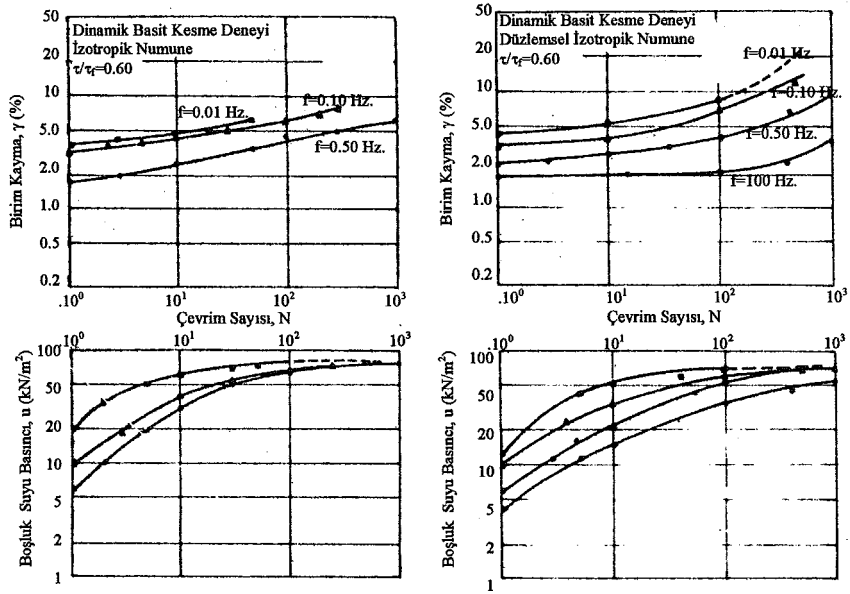
numunelerde ise 0.40 değerinde gözlenmektedir. Artan çevrim sayıları numunedeki birim kayma genliklerini artırmakta, frekans değerindeki azalmalar ise bu artışı daha da



Şekil 5. Boşluk suyu basıncı ile birim kayma genliğinin izotropik ve düzlemsel izotropik numunelerde tekrarlı gerilme oranına göre değişimi

artırmaktadır. Boşluk suyu basınçlarındaki değişim düşük frekanslarda lineer artım etkisi yaparken frekans artıkça bu değişim hiperbolik bir eğri haline dönüşmektedir. 0.5 Hz. frekansta düzlemsel izotropik numunelerde hiperbolik olan değişim izotropik numunelerde lineerdir.

Frekans etkisini inceleyebilmek için deney sonuçları belirli bir gerilme oranında çevrim sayısıyla birim kayma genlikleri ve boşluk suyu basıncı değişimleri olarak Şekil 6. da gösterilmiştir. Bu eğrilerde her iki numune grubunda kritik mukavemetin altındaki değerlerde birim kayma genlikleri çevrim sayısı ile lineer olarak değişmekte, frekansın artması ise birim kayma değerlerinde bir azalmaya neden olmaktadır. Kritik tekrarlı kayma gerilme seviyesinin üzerindeki değerlerde bu lineer ilişki ilk 10 çevrimden sonra bozulmakta ve frekans etkisi azalmaktadır. Oluşan boşluk suyu basınçları ise belirli bir gerilme oranında frekans artımı ile azalmaktadır. Gerilme seviyesine bağlı olarak meydana gelen boşluk suyu basınçları genellikle 100 çevrimden sonra belirli tek bir değere asimtotik olarak yaklaşmaktadır. İzotropik numuneler üzerinde düşük frekansların etkisi düzlemsel izotropik numuneler gibi belirgin değildir.



Şekil 6. Birim Kayma Genliğinin ve Boşluk Suyu Basıncının Çevrim Sayısına Göre Değişimine İzotropik ve Düzlemsel İzotropik Numunelerde Frekansın Etkisi

4. SONUÇLAR

Uşak Kaolini kullanılarak laboratuar koşullarında oluşturulan normal konsolide killerin, geoteknik özellikleri, tekrarlı yükler etkisi altındaki davranışları ve yapısal bozulmanın bu özelliklere etkisi bu çalışmada incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Uşak Kaolininin üzerinde M.T.A. Enstitüsü ve Yıldız Porselen Fabrikası Laboratuarlarında yapılan mineralojik çalışmalarda esas mineralin kaolinit olduğu ve fazlaca kuvars içerdiği belirtilmiştir. Endeks özelliklerini belirlemek amacıyla TS 1900 standartlarına uygun çok sayıda laboratuar deneyi yapılmıştır. Yapılan deneylerle, dane birim hacim ağırlığı, granülometrik özellikler, kıvam özellikleri belirlenmiştir.

Her iki grup numuneler üzerinde yapılan konsolidasyon ve kayma mukavemeti ile ilgili deneylerde, izotropik numunelerdeki hacimsel sıkışma katsayısı, konsolidasyon katsayısı, permeabilite katsayısı, içsel sürtünme açısı ve kayma mukavemeti değerlerinde düzlemsel izotropik numunelere göre artma gözlenmiştir. Bu artışın nedeni ise kilin petek yapısındaki bozulmadan kaynaklandığı söylenebilir.

Tekrarlı kayma gerilmesi genliği, zeminlerin dinamik davranışına etki eden birinci dereceden faktörlerin başında gelmektedir. Tekrarlı kayma gerilmesi genliğindeki artışlar oluşacak boşluk suyu basınçlarını ve birim kayma genliklerini arttırmakta, dinamik mukavemet değerlerini azaltmaktadır. Ayrıca statik kayma mukavemetinin yaklaşık % 50'si civarında düzlemsel izotropik numunelerde, % 55-60 civarında izotropik numunelerde bir kritik tekrarlı

kayma gerilmesi genliği tanımlanabilmektedir. Bu genliğin aşılması durumunda meydana gelen birim kayma genlikleri ve boşluk suyu basınçları sürekli bir biçimde artmaktadır . Kritik değerin altında yapılan deneylerde ise bu değerler sınırlı kalmaktadır. Gözlenen önemli bir nokta da, kritik genlik civarındaki deneylerde birim kayma genlikleri sınırlı kalırken, boşluk suyu basınçlarının artmaya devam etmesidir. Bu durumda, ince daneli zeminlerde oluşan boşluk suyu basınçlarının sönümlenmeleri zamana bağlı olduğundan, statik mukavemet değerinde azalmaların olması beklenebilecek bir sonuçtur.

Frekans değerindeki artışlar, dinamik mukavemeti arttırıcı, buna bağlı olarak birim kayma genliklerini ve boşluk suyu basınçlarını azaltıcı yönde etki yapmaktadır. Çevrim sayısındaki artışlar ve tekrarlı kayma gerilmesi genliğinin büyük olması bu etkiyi ihmal edilebilir bir düzeye indirmektedir. Sınırlı sayıda çevrim içeren deprem analizlerinde, frekans önemli olurken çok fazla çevrim içeren dalga yüklerine maruz yapılarda frekans etkisinin ihmal edilebileceği anlaşılmaktadır.

Yoğrulma etkisi ile kilin dane yapısında oluşan örselenmenin dinamik mukavemete etkisi, birim kaymaları azaltıcı, boşluk suyu basınçlarını arttırıcı yönde olmaktadır. Yalnız burada bütün numuneler laboratuarda hazırlanmış olduğundan doğada görülen zaman etkisi ile zemin yapısındaki meydana gelen mukavemet kazanma bulunmamaktadır. Dolayısıyla gerçek örselenmemiş numunelerde, sınırlı bir örselenmenin dinamik mukavemet üzerine etkisinin bu çalışmada gözlenen etkiye benzer olmayacağı düşünülebilir.

KAYNAKLAR

Ansal, A.M., Erken, A., 1982. " Rate Dependent Dynamic Behavior Normally Consolidated Clay ", 7. Avrupa Deprem Mühendisliği Konferansı, 2, 329 – 336, Atina

Ansal, A.M., Erken, A., 1985. " Killerin Tekrarlı Gerilmeler Altında Davranışı ", Deprem Araştırma Enstitüsü Bülteni, 48, 5 – 81

Ansal, A.M., Yıldırım, H., 1986. " Killerin Dinamik Mukavemet ve Şekil Değiştirme Özellikleri ", Deprem Araştırma Enstitüsü Bülteni, 53, 49 – 78

Erguvanlı,A., 1975. Kohezyonlu Zeminlerin Dinamik Özelliklerinin Deneysel Yöntemlerle Saptanması, Doktora Tezi, İ.T.Ü.

Erguvanlı,K.,1960. Balıkesir Civarındaki Porselen Hammaddesi Hakkında Rapor. İ.T.Ü.

Ishihara, K., 1980. " Strength of Cohesive Soils under Transient and Cyclic Loading Conditions, 7. Dünya Deprem Mühendisliği Konferansı, State of the Art, 159 –169, İstanbul

Kara, H.B., 1990, Normal Konsolide Killerin Tekrarlı Yükler Etkisi Altındaki Davranışı, Doktora Tezi, İ.T.Ü.

Kim, T.C., Novak, M., 1981. " Dynamic Properties of some Cohesive Soils of Ontario " Canadian Geotechnical Journal, 18, 371 – 389

Matsui, T., Ohara, H., Ito, T., 1980. " Cyclic Stress – Strain History and Shear Characteristics of Clays " Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 10, 1101 – 1120

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ŞİRAN YÖRESİ KİLİNİN GEOTEKNİK ÖZELLİKLERİ

Geotechnical Properties Of The Şiran Region Clays

S. B. İkizler ve M. Aytekin

[1]Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, 61080, Trabzon
e-posta: banuh@risc01.ktu.edu.tr, aytekin@ktu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada Şiran yöresinde bulunan ve şişme özelliği gösteren killere ait geoteknik parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla araziden belli derinliklerden örselenmiş numuneler alınarak, dane birim hacim ağırlığı ve doğal birim hacim ağırlığı belirlenmiştir. Daha sonra likit limiti ve plastik limiti belirlenmiştir. Standart proktor deneyi ile zeminin optimum su muhtevası belirlenmiştir. Zemini sınıflandırmak amacı ile yıkamalı elek analizi yapılarak dane dağılım eğrisi (granülometri eğrisi) çizilmiştir. Zeminin geçirimliliği ve konsolidasyon özellikleri belirlenmiştir. Direkt kesme ve serbest basınç deneyleri yapılarak zeminin kayma direnci parametreleri (c, ϕ) belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan kilin şişmeyle hacminde meydana gelen değişiklik, zemin yapısının stabilitesini bozmakta ve buna bağlı olarak da üst yapıda deformasyonlar oluşmaktadır. Hacim artışları genellikle şişme potansiyeli olarak tanımlanan şişme yüzdesi ve şişme basıncı olarak iki parametre ile ifade edilmektedir. Şişmenin üst yapıda meydana getireceği hasarların önceden belirlenebilmesi içinde bu iki parametrenin bilinmesi gerekmektedir. Bu parametrelerin belirlenmesi amacıyla da konsolidasyon (ödometre) aletinde şişme deneyi yapılarak, bu zemine ait şişme yüzdesi ve şişme basıncı belirlenmiştir.

Geoteknik laboratuvarımızda araziden alınan örnekler üzerinde yapılan laboratuvar çalışmaları ve elde edilen verilerden yararlanılarak, Şiran yöresi killerinin kullanılabilirliği ve şişme açısından gelecekte bir problem yaratıp yaratmayacağı araştırılmış ve bazı öneriler sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler- Laboratuvar deneyleri, zeminlerin geoteknik geoteknik özellikleri, şişen killer

ABSTRACT

The geotechnical parameters of Şiran region clays which have swelling properties have been determined in this study. For this purpose, the disturbed samples took out from certain depths, soil density and natural unit weight have been determined for these samples. Then, liquid and plastic limits have been determined. Optimum water content of soil has been determined by standart proctor test. Grain-size distribution curve has been plotted for classification of soil by wet sieve analysis. The permeabilite and consolidation properties of soil have been determined. The shear strength parameters (c, ϕ) have been determined by direct shear and unconfined compression tests. The changes on volume capacity due to swelling disturb the stability of soil structure in the clay and therefore corruptions occur at the upper construction. Increasing of volume of the clay called as swelling potential usually expresses as swelling

pressure parameter and swelling percentage parameter. These two parameters must be known for the prediction of the corruptions at the upper construction caused by swelling. In order to determinate these two parameters, the swelling test has been applied on the consolidation device (oedometer). Then, swelling percentage and swelling pressure have been determined for the soil.

Şiran region clays have been investigated whether they would cause any swelling problem in the future, and some suggesttions based on the geotechnical laboratuvary tests are presented.

Key Words- Laboratory tests, soil geotechnical properties, swelling clay.

GİRİŞ

Killerin mühendislik açısından en önemli özelliklerinden biri de, üzerindeki yükten bağımsız olarak, su muhtevasındaki değişimin etkisiyle, şişme ve büzülme vasıtasıyla hacim değiştirmesidir. Su içeriğindeki değişmelerin neden olduğu önemli şişme basıncı ve hacimsel değişmelerden dolayı, bu tür zeminler şişen zemin olarak nitelendirilirler. Dünyada şişen zeminlerin yol açtığı bir çok problemle karşılaşılmıştır. Bu zeminlerle ilgili bir çok araştırma yapılmış olmasına rağmen, ülkemizde bu tür zeminler üzerinde yeterli düzeyde çalışmanın olmadığı görülmektedir. 1920'li yılların öncesinde yapıların çoğunluğu hafif yüklü ve ahşap olduğundan ve bu yapılarında gözle görülür çatlaklara yol açmadan hareket etme yeteneği olduğundan, 1930 yılına kadar şişen zemin problemi mühendislerce anlaşılamamıştır. 1930'lu yıllarda yaygınca kullanılmaya başlayan tuğla yapıların duvarlarındaki çatlakların, şişen zeminin rolü bilinmediğinden zemindeki konsolidasyon oturmasından ya da temelin yapısal projelendirilmesindeki hatalarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Problem anlaşılmadığı için önerilen çözümlerde de genellikle başarılı sonuçlar alınamamıştır. 1940'lı yıllarda ise havaalanı, karayolu kaplamaları ve su kanalları gibi hafif beton yapıların artması ile, hasarların oturma dışında başka sebeplerden kaynaklandığı düşünülmüş ve şişen zemin problemi araştırılmaya başlanmıştır. O tarihten günümüze kadar dünyanın birçok yerinde devam eden araştırmalar, uygun tasarım yöntemlerini beraberinde getirmiştir.

KİLLERİN ŞİŞME DAVRANIŞLARI

Kil, dane boyutu 2μ veya daha küçük olan, aynı boyutta diğer minerallerden farklı olarak su ile karşılaşınca çamur kıvamını alan, hidratlı alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşan doğal bir mineraldir (Önalp, 1997). Fakat yalnızca dane çapı kil mineralini belirlemez. İnce daneli zeminlerin belki de en önemli dane özelliği mineralojik özelliğidir. Kilin su emmesi ile oluşan hacim artışının mineralojik açıdan miktarı, kil mineralinin türü ve miktarına, değişebilir iyonlarına ve kilin iç yapısına bağlıdır (Kaya, 1992). Bu mineralin hamur halinde iken plastisitesi yüksek olup, her türlü şekil kolayca verilebilmesine karşın, pişirildiğinde dayanımı artmakta ve katı bir hal almaktadır. Ayrıca ıslatılınca hacim artışı göstermekte, kurutulunca da hacmi azalmakta ve çoğunlukla çatlamaktadır. Killer birçok durumda geoteknik mühendislerince aranan bir malzemedir. Dolgu barajlarda ve atık depolarında geçirimsizliği sağlamak amacıyla kullanılırken, göletlerde su tutmak ve kazılarda da kendini tutamayan zeminlerde destek amacıyla kullanılırlar. Ancak bazen de varlığıyla önemli mühendislik sorunları yarattığından istenmeyen malzeme olarak gösterilirler.

Zeminlerin su içeriğindeki değişimlerden dolayı hacimlerinde meydana gelen artışa şişme adı verilmektedir. Şişmeye yol açan kil minerallerinin ana kaynağı magmatik kayaçlar, özelliklede bazalttır. İçeriğinde feldspar bulunan metamorfik ve püskürük kayaçların kimyasal ayrışması sonucunda ortaya çıkan montmorillonit, şişmeye neden olan kil mineralidir. Lambe vd(1969), şişmenin ayrışma koşulları ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Montmorillonit ve kaolinitin her ikisi de magmatik kayaçların ayrışması sonucu oluşan minerallerdir. Ayrışma koşullarındaki farklılıklar nedeni ile montmorillonit yüksek, kaolin ise düşük şişme potansiyeline sahiptir. Ayrışmamış kayaçlardaki ana kil minerali kloritdir. Kayaçların permeabilitesinin çok düşük olması nedeni ile ayrışma sırasında yıkama oluşur ve klorit, smektite dönüşür. Kil danelerinin mineralojik özelliklerinin yanında, zeminin su içeriği değişikliğinden etkilenen emme kapasitesi de, kil zeminlerde şişmeye yol açan önemli bir faktördür (Hekimoğlu, 1996). Bunların dışında başlangıç su muhtevası, kuru birim hacim ağırlık, bölgedeki çevre şartları ve bitki örtüsü, yağış sıklığı, buharlaşma oranı, şişen zeminlerin miktar ve derinliği, kilin orijini, kil plakalarının yerleşim biçimi, zeminin gerilme tarihçesi, permeabilitesi, boşluk oranı ve kilin aktivitesi şişmeye neden olan parametreler arasında yer almaktadır.

Şişmeyle hacimde meydana gelen değişiklik zemin yapısının stabilitesini bozmakta ve buna bağlı olarak da üst yapıda deformasyonlar oluşmakta dolayısıyla da stabilite bozulmaktadır. Bu hacim artışı genellikle şişme potansiyeli olarak tanımlanan şişme yüzdesi ve şişme basıncı olarak iki parametre ile ifade edilir. Şişmenin üst yapıda meydana getireceği hasarların önceden belirlenebilmesi içinde bu iki parametrenin bilinmesi gerekmektedir.

Şişme potansiyeli. Laboratuvarda belli şartlarda sıkıştırılan veya tabii zemin numunesinin belirli bir sürşarj yükü altında, sıfır yanal deformasyon durumunda, suya doygun hale gelinceye kadar oluşturduğu düşey şişme miktarının, başlangıçtaki yüksekliğine oranı olarak ifade edilir. Bu hacimsel artış yüzdesi iki şekilde tanımlanabilir. Birincisi; sabit ve küçük bir sürşarj yükü altında numune doygun hale gelirken, sıfır yanal deformasyon durumunda oluşan düşey boy değişimidir. İkincisi ise; eksenel deformasyonların engellenmesi durumunda, zeminin yanal şişme yüzdesinin çapındaki değişime bağlı olarak ifade edilmesidir.

Şişme potansiyeli numune durumundan, sürşarj yükünden, başlangıç su muhtevasından, zeminin içerdiği kil yüzdesinden, kil mineralinin cinsinden, çökelme koşullarından, arazideki gerilme şartlarından, kilin gerilme geçmişinden, zeminin kuru birim hacim ağırlığından, danelerin yerleşim biçiminden, suya doygunluk derecesinden, boşluk oranından, geçirgenlikten, şişen zemin tabakasının kalınlığı ve derinliğinden, dış yüklerden, iklim şartları ve bitki örtüsünden, sıkıştırılmış zeminler için kompaksiyon yönteminden, çevresel şartlardaki değişikliklerden etkilenmektedir.

Şişme Basıncı. Şişme potansiyeline sahip olan killi zeminin, su içeriğindeki artışla hacminde meydana gelecek değişikliğe engel olabilecek basınca şişme basıncı denir. Yani zeminin başlangıç hacmini korumasını sağlayan basınçtır. Şişme basıncı herhangi bir doğal zemin için başlangıç kuru birim hacim ağırlığına bağlı olarak sabit alınabilir. Sıkıştırılmış zeminler için kompaksiyon derecesine bağlıdır. Yol kaplamaları, havaalanı kaplamaları ve atık depolama sahalarındaki kil dolgusunda şişme basıncı, kompaksiyon enerjisi ve kuru birim hacim ağırlıklarının bir fonksiyonudur. Sıkıştırılmış bir kilin şişme basıncı, optimum su muhtevasında sıkıştırılmış bir zeminin, hacmini koruyabilmesi için gerekli basınç olarak da tanımlanabilir. Bir zeminde şişme basıncı önceden belirlenebildiği taktirde, zeminin şişme özelliklerinin tanımlanmasında doğrudan kullanılabilir (Keskin, 1993).

Bu iki parametrenin laboratuvar ve arazi deneyleri ile çeşitli ampirik yöntemlerin yardımıyla tahmin edilmesi sonucu, şişmenin üst yapıda meydana getireceği problemlere, uygun tasarım ve çözümler getirilerek bu hasarlar minimize edilecektir.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Şiran yöresi killerinin kullanılabilirliği ve şişme açısından bir problem yaratıp yaratmayacağının araştırılması amacı ile bu yöreden alınan örselenmiş numuneler üzerinde indeks, dayanım, kompaksiyon, şişme ve permeabilite deneyleri yapılmıştır.

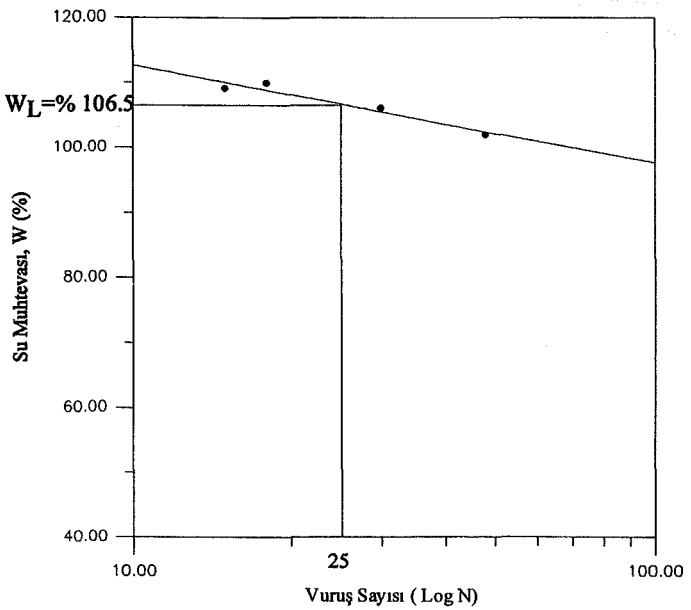
İndeks Özellikler

Zeminin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile öncelikle araziden alınan örselenmiş numuneler üzerinde su taşırma yöntemiyle doğal birim hacim ağırlığı, piknometreyle dane birim hacim ağırlığı ve doğal su muhtevası belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Zeminin fiziksel özellikleri

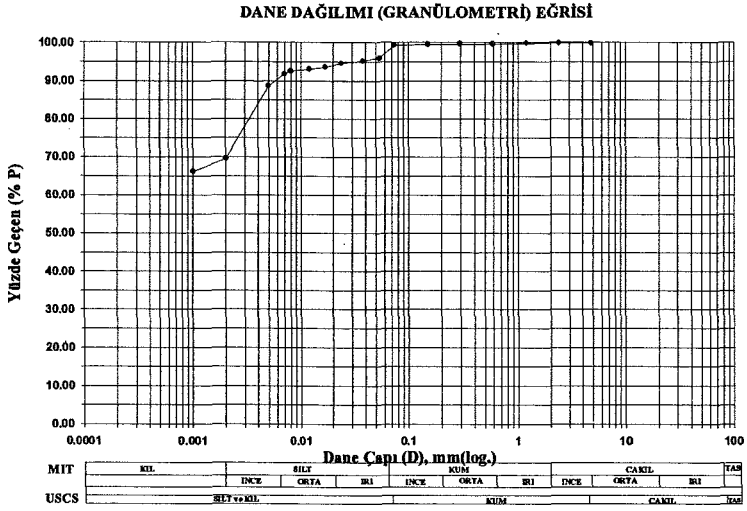
Su Muhtevası (%)	Doğal B. H. A. (gr/cm^3)	Dane B. H. A. (gr/cm^3)
43.05	1.92	2.45

Kohezyonlu zeminler su muhtevalarındaki değişime bağlı olarak değişik davranışlar göstermektedirler. Atterberg (1911), bu durumları ayıran su muhtevalarını tanımlamış ve kıvam limitleri olarak adlandırmıştır. Casagrande Yöntemi ile yapılan likit limit deneyinden elde edilen sonuçlara göre akma doğrusu çizilmiştir (Şekil 1). Bu doğruya göre likit limit değeri %106.5'dir. Zeminin plastik limiti ise %57 olarak bulunmuştur.



Şekil 1. Akma doğrusu

Zemini sınıflandırmak ve dane dağılım eğrisini çizmek amacı ile yıkamalı elek analizi yapılmıştır. Dane boyu analizlerinden elde edilen sonuçlara göre zeminin granülometri eğrisi çizilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Granülometri eğrisi

Zemin yüksek plastisiteli olup, plastisite indisi %49.5, likitlik indisi –0.28 ve kıvam indisi de 1.28'dir. Elde edilen bu bilgilerden likitlik indisinin sıfırdan küçük, kıvam indisininde birden büyük olması zeminin arazide katı veya yarı katı durumda bulunduğunu göstermektedir.

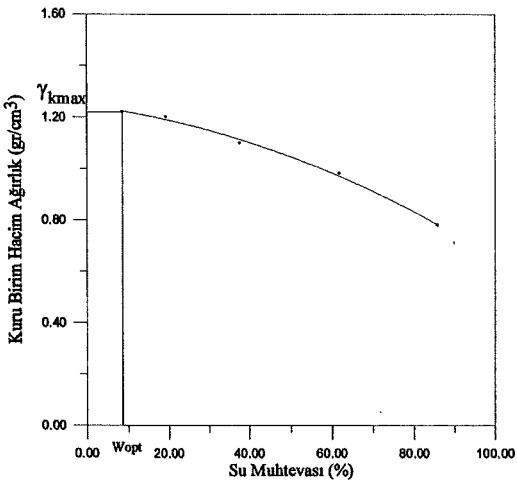
Amerikan Karayolları sınıflandırma sistemine (AASHO) göre de zeminimiz A-7-5 (plastisite, kohezyon, deformasyon, şişme ve büzülme özellikleri geniş bir dağılım aralığına sahip killerdir) sınıfına girmektedir.

Kompaksiyon Özellikleri

Araziden alınan örselenmiş numuneler üzerinde kompaksiyon parametreleri olan maksimum kuru birim hacim ağırlığı ve optimum su muhtevası değerlerini belirlemek amacı ile Standart Proktor Deneyi yapılmıştır. Bu deneyden elde edilen veriler kullanılarak Şekil 3'deki kompaksiyon eğrisi çizilmiş ve maksimum kuru birim hacim ağırlık 1.22 gr/cm^3, optimum su muhtevası % 8.52 olarak bulunmuştur. Şekil 3'de de görüldüğü gibi kompaksiyon eğrisi tipik (kubbe şekilli) bir kompaksiyon eğrisi olmayıp yarım tepeli kompaksiyon eğrisidir. Yapılan çalışmalar likit limiti 70'den büyük olan killerde kompaksiyon eğrisinin bu şekilde olduğunu göstermiştir (Lee vd.,1972).

Geçirimlilik

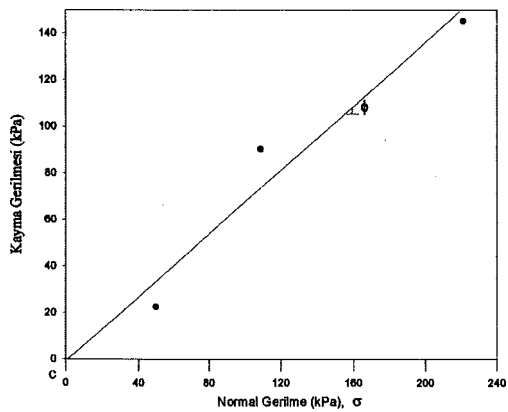
Terzaghi vd (1967) tarafından önerilen düşen seviyeli permeabilite deneyi yapılarak zemine ait geçirimlilik katsayısı belirlenmiştir. Optimum su muhtevasında sıkıştırılan numune üzerinde yapılan bu deney sonucunda geçirimlilik katsayısı $1.3x10^{-7}$ cm/sn olarak bulunmuştur. Casagrande (1938) tarafından yapılan araştırma, elde edilen bu katsayıya göre zemini geçirimsiz olarak değerlendirmiştir.



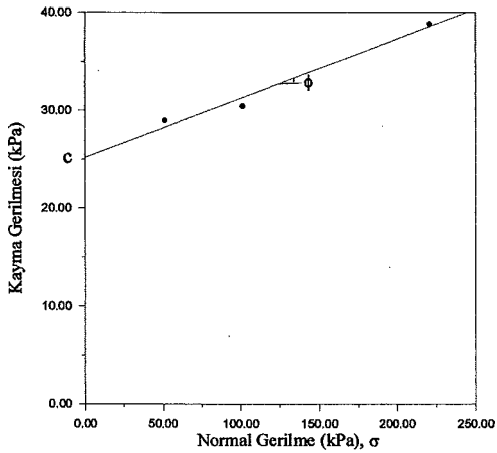
Şekil 3. Kompaksiyon eğrisi.

Dayanım

Malzemenin kayma direnci parametrelerini belirlemek amacı ile direkt kesme kutusu ve serbest basınç deneyleri yapılmış, kayma direnci parametreleri (c, ϕ) belirlenmiştir. Direkt kesme deneyi öncelikle kuru halde sıkıştırılan numune ile (drenajsız), daha sonra da kuru halde sıkıştırılıp 24 saatlik bir süre sonunda doygun hale getirilen numuneler (drenajsız) üzerinde yapılmıştır. Serbest basınç deneyi ise optimum su muhtevasında sıkıştırılan numuneler üzerinde yapılmıştır. Deneylerden elde edilen verilere göre; kuru haldeki numunenin kayma direnci parametreleri (direkt kesme deneyi) c= 0, ϕ=34.37° (Şekil 4), doygun haldeki numunenin kayma direnci parametreleri (direkt kesme deneyi) c=25.5 kPa.= 0.2568 kg/cm^2, ϕ=3.47^0 (Şekil 5) ve optimum su muhtevasındaki numunenin kayma direnci parametreleri (serbest basınç deneyi) c_u =278.51 kPa.=2.84 kg/cm^2'dir.



Şekil 4. Kuru haldeki numunenin kayma direnci parametreleri



Şekil 5. Doygun haldeki numunenin kayma direnci parametreleri.

Şişme Özellikleri

Şişen zeminlerde şişme karakteristiklerini belirlemek için bugüne kadar birçok deney tekniği geliştirilmiş olmasına rağmen arazi koşullarına tam olarak uyan bir yöntem bulunamamıştır. Numunenin yanal genişlemesine izin vermeyen, eksenel olarak yüklendiği ve suyla temasta olduğu kabulüne dayanan şişme ile ilgili ASTM deney yöntemleri kısmen örselenmiş veya sıkıştırılmış kohezyonlu zeminlerin şişme potansiyeli ve şişme basıncını belirlemek için üç alternatif laboratuvar metodunu kapsamaktadır. Bu çalışmada ASTM D4546 (1986) deney yöntemlerinden A metodu kullanılmıştır. Zeminin serbest şişmesini belirlemek amacı ile, kuru halde sıkıştırılan numune 1 kPa yük altında serbest şişmeye bırakılmış ve Tablo 2'deki deformasyon okumaları elde edilmiştir.

Tablo 2. 1 kPa'lık yük altındaki deformasyon saati okumaları.

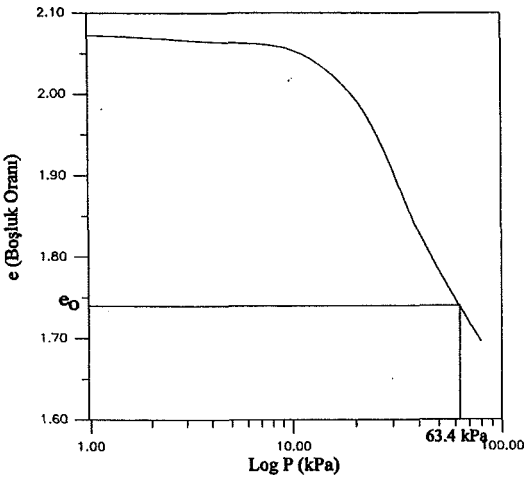
Süre (dk)	0	1/10	1/5	1/2	1	2	4	8	15	30	60	1440	4320	5760	8640
Okumalar (0.002mm)	500	515	530	635	772	905	1117	1357	1491	1582	1602	1683	1700	1712	1712

Bu deformasyon saati okumalarına göre serbest şişme, numunenin düşey şişme miktarının, ilk yüksekliğine (20 mm.) oranından;

$$S = \left(\frac{(1712 - 500) * 0.002}{20} \right) * 100 = \%12.12 \qquad (1)$$

olarak bulunur.

Şişme potansiyelini belirlemek için de, şişme tamamlandıktan sonra, her basıncın sabit tutulduğu 5, 10, 20, 40, 80... kPa'lık düşey basınçlar numune başlangıç yükseklik değerine ulaşıncaya kadar uygulanmıştır. Elde edilen bu verilerle e-Log P eğrisi çizilerek, kuru halde sıkıştırılan numunenin başlangıç boşluk oranına (e_0 = 1.74) karşılık gelen basınç değeri şişme basıncı (63.4 kPa) olarak alınmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. e-Log P eğrisi.

SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Yapılan deneyler sonucunda numunenin doğal su muhtevası %43.05, doğal birim hacim ağırlığı 1.92 gr/cm^3, dane birim hacim ağırlığı 2.45 gr/cm^3 olarak bulunmuştur. Likit limit ve plastik limit deneylerine göre W_l=%106.5, W_p=%57 ve Ip=%49.5 'dir. Bu deneyler sonucunda numunenin yüksek plastisiteli killer grubuna girdiği görülmektedir. Yapılan kompaksiyon deneyinde ise optimum su muhtevasının %8.52, maksimum kuru birim hacim ağırlığının 1.22 gr/cm^3 olduğu görülmüştür. Düşen seviyeli permeabilite deneyine göre belirlenen geçirimlilik katsayısının $1.3x10^{-7}$ cm/sn bulunması numunenin pratik olarak geçirimsiz olduğunu göstermektedir. Kayma direnci parametreleri iki ayrı yöntemle belirlenmiştir. İlk yöntem olan direkt kesme deneyi hem numune kuru haldeyken hem de doygun haldeyken drenajsız koşullarda yapılarak kayma direnci parametreleri sırasıyla c= 0, ϕ=34.37° ve c=25.5 kPa.= 0.2568 kg/cm^2, ϕ=3.47^0 olarak bulunmuştur. İkinci yöntem serbest basınç deneyi, optimum su muhtevasında sıkıştırılan numuneler üzerinde tekrarlanarak kayma direnci parametreleri aynı numune için c_{ort} =278.51 kPa.=2.84 kg/cm^2 olarak bulunmuştur. Son olarak da ASTM D4546 (1986)'ya göre yapılan şişme deneyine göre numunenin serbest şişmesi %12.12, şişme basıncı ise 63.4 kPa. olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada özellikleri belirlenen Şiran kilinin, mühendislik amaçlarında kullanılırken şişen türden olduğu dikkate alınmalıdır. Bu kilin üzerine yapı yapılması halinde doğal su muhtevasını yapı yapıldıktan sonra da koruyabilmesi için, üst yapının durumu göz önünde bulundurularak, gerekli drenaj ve izolasyon önlemlerinin alınması gereklidir. Öte yandan aynı zemin, özellikle dolgu barajlarda geçirimsiz kil çekirdek oluşturulurken kullanılabilecek ideal bir malzemedir. Ancak su aldığında hacimce genişleyeceğinden bu durumu önleyici katkı maddeleri kullanılıp, hacimsel değişimi azaltılmalı veya tamamen önlenmelidir. Özellikle tünel kazıları yapılırken, kaya ya da zemin ortamındaki çatlaklardan sızan suların, kazı

süresince durdurulabilmesi ve uygun bir çalışma ortamı oluşturulabilmesi amacıyla enjeksiyon malzemesi olarak kullanılabilir. Çatlaklara kuru olarak enjekte edilmesi halinde suları emerek hacimsel olarak genişleyip çatlaklardan gelen su sızıntılarını kısa sürede engelleyecek ve uygun bir çalışma alanının oluşmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

ASTM, 1986. Standart Test Methods for One-Dimensional Swell or Settlement Potential of cohesive soils, Annual Book of ASTM Standarts, Vol. 04.08, 992-1001.

Atterberg, A., 1911. Leornas förhallande till vatten, deras plasticitetsgranser och plasticitetsgrader(The behaviour of clays with water, their limits of plasticity and their degrees of plasticity), Kungliga Lantbruksakademiens Handlingar och Tidskrift, Vol. 50, No. 2, 132-158.

Casagrande, A., 1938. Notes on Soil Mechanics-First Semester, Harvard University.

Hekimoğlu S., 1996. Sıkıştırılmış Kil Zeminin Şişme ve Büzülme Davranışlarının İncelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, Osman Gazi Üniversitesi.

Kaya Z., 1992. Kil Zeminlerin Şişme Karakteristiklerinin ASTM Yöntemleriyle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Keskin S. N., 1993. İstanbul Neojen Kilinin Şişme Davranışlarına Ön konsolidasyonun, Mineralojik Özelliklerin ve Çevresel Faktörlerin Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Lambe T. W. and Whitman R. V., 1969. Soil Mechanics, John Wiley and Sons, Newyork.

Lee, P. Y. and Suedkamp, R. J., 1972. Charecteristics of irregularly shaped compaction curves of soils, Highway Research Record No. 381, National Academy of Sciences, Washington, 1-9.

Terzaghi, K. and Peck, R. B., 1967. Soil Mechanics in Engineering Practise, 2nd ed., John Wiley& Sons, Inc., New York.

Önalp A., 1997. Geoteknik Bilgisi 1, Sakarya Üniversitesi Yayın no:27.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KONYA II. ORGANİZE SANAYİİ BÖLGESİ KİLİNİN GEOTEKNİK ÖZELLİKLERİ

Geotechnical Properties of The Konya II. Organize Industry Region Clays

M. H. Acar[1], A. Demiröz[1], Z. Maraşlı[2] A.U. Uzer[3]

[1]Selçuk Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, 42031, Konya
e-posta:mhacar@selcuk.edu.tr, ademiroz@selcuk.edu.tr
[2]Erciyes Üniversitesi, Yozgat Müh. Mim. Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, Yozgat
e-posta: zmarasli@erciyes.edu.tr
[3]Selçuk Üniversitesi, Kulu Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, 42170, Konya
e-posta:ali.uzer@selcuk.edu.tr

ÖZET

Çalışma, Konya II. Organize Sanayii bölgesinde oldukça büyük bir alanda bulunan yüksek plastisiteli ve şişme özelliği gösteren kil zeminlerin indeks ve mühendislik özelliklerinin belirlenmesi ile, şişme davranışının incelenmesine yöneliktir. Arazide 5m. derinlikten örselenmiş ve örselenmemiş zemin numuneleri alınmıştır. Bu numuneler üzerinde laboratuvarda yapılan deneylerle doğal birim hacim ağırlığı (γ_n), dane birim hacim ağırlığı (γ_s) ve su muhtevası (w) değerleri belirlenmiştir. Zeminin sınıflandırmasını belirlemek için elek analizi ve hidrometre deneyi yapılarak zemine ait granülometri eğrisi çizilmiştir. Kohezyonlu zeminlerin plastiklik özelliklerini belirlemek için likit limit ve plastik limit deneyleri ile Standart Proctor (kompaksiyon) deneyi yapılarak zemine ait w_{opt} (optimum su muhtevası) ile $\gamma_{kmax.}$ (max. kuru birim hacim ağırlığı) değerleri elde edilmiştir.

Kayma direnci parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan serbest basınç ve kesme kutusu deneylerinden drenajsız şartlarda zemine ait (c, Ø) değerleri ile konsolidasyon deneyi yapılarak zemine ait sıkışabilirlik parametreleri elde edilmiş olup konsolidasyon deneyinden elde edilen parametrelere bağlı olarak zeminin geçirgenlik katsayısı belirlenmiştir. Daha sonra yüksek plastisiteli (w_L>50) killere ait bir özellik olan şişme davranışını incelemek için şişme deneyi yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre şişme potansiyelini tayin eden şişme yüzdesi ve şişme basıncı parametreleri bulunmuştur.

Elde edilen tüm sonuçlar doğrultusunda II. Organize bölgesine ait killerin kullanılabilirliği ve şişmeden dolayı problem yaratıp yaratmayacağı araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüksek plastisiteli zeminler, şişme özelliği gösteren killer, killerin geoteknik özellikleri.

ABSTRACT

The study area is located in the second organized industrial area at the northeast of Konya city. The aim of this study is to investigate the index and engineering properties and swelling behavior of clays having high plasticity and swelling. For this purpose, the disturbed and undisturbed samples were taken from 5 m. depth in a well. The soil density (γ_s) and natural

unit weight (γ_n) of the samples have been determined in the laboratory. Hydrometer and sieve analyze tests were carried out on the samples to classify the soil. Liquid limit and plastic limit tests were also conducted to obtain the plastic properties of the cohesive soils. The optimum water content (w_{opt}) and the maximum dry density (γ_{max}) of the samples were obtained by using the standard proctor test.

In order to determinate the shear strength parameters, the direct shear and unconfined compression tests were conducted to get c and Ø parameters of the soil in undrained conditions.
In addition to this, consolidation tests were done to obtain the compatibility properties of the soil investigated. Later, in order to investigate the swelling behavior of the high plasticity (w_L>50) clays, the swelling tests were done. According to the test results, the swelling percentage and the swelling pressure of the soil have been determined.

From the results obtained, the usage of the clays in the second organized industrial area is considered and possible problems due to swelling were evaluated.

Key Words: High plasticity soils, swelling clays, geotechnical properties of clays.

GİRİŞ

İnceleme alanı Konya'nın kuzey doğusunda Aksaray Devlet Yolu üzerinde II. Organize Sanayii bölgesinde yer almaktadır. Bu alan Konya ovası üzerinde olup morfolojik olarak düz bir topoğrafya'ya sahiptir. 120-130 m. derinliğe kadar killi-silt, siltli-kil bir seviye yer almaktadır. Bu seviye içinde yer yer jipsli katmanlar bulunmaktadır. Bu seviyenin altında alt miyosen-üst pliyosen yaşlı gölsel kireç taşlarının yüzeylediği belirtilmektedir (Acar, 2000).

Yüksek plastisiteli killi zeminlerin en önemli özelliklerinden biride yüklemeden bağımsız olarak su muhtevasına bağlı olarak hacim değiştirmesidir. Bu ise şişme ve büzülme olarak adlandırılmaktadır. Killerin mühendislik özellikleri üzerinde suyun etkisi oldukça fazladır. İçine su katıldığı zaman oldukça şişen ve su kaybıyla birlikte rötre etkisi gösteren bir çok plastik kil vardır. Bu tür zeminler üzerine inşa edilen temellerde şişmenin sebep olduğu büyük kaldırma kuvvetlerinin etkisi ile çok önemli boyutlarda hasarlar meydana gelebilmektedir.

Son yıllarda havaalanı, karayolu kaplamaları ve su kanalları gibi hafif yapıların artması ve bu yapılar üzerinde şişme basıncından dolayı meydana gelen hasarlar ciddi boyutlara ulaşabilmektedir. Böylelikle yapı yapılmadan önce temel zemini için gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

YÜKSEK PLASTİSİTELİ KİLLERİN ŞİŞMESİ

Düşük su muhtevalarına sahip killi zeminlerin su emerek hacimlerinin artması olayına 'şişme' denilir. Bu özelliğe sahip olan killi zeminlerin şişme davranışlarının incelenmesine yol açan önemli neden, su ile temas etmeleri halinde meydana gelen hacim değişikliklerinin oldukça büyük olmasıdır. Bir zeminin arazide şişme gösterip göstermeyeceği pek çok faktöre bağlıdır. Zeminler, kilin orijinine, minerolojik yapısına, kil plakalarının yerleşimine, zeminin gerilme

tarihçesine, başlangıçtaki fiziksel durumuna, su muhtevasına, birim hacim ağırlığına vb. faktörlere bağlı olarak az veya çok şişebilirler (Keskin, 1993).

Zeminlerin şişme özellikleri genellikle, şişme potansiyeli denilen şişme yüzdesi ve şişme basıncı ile ifade edilmektedir. Bu değerlerin belirlenmesi halinde gerekli mühendislik önlemleri alınabilmektedir.

Şişme Potansiyeli: Şişme potansiyeli, tabii halde bulunan veya laboratuvarda sıkıştırılarak hazırlanmış olan bir zemin numunesinde, belirli bir yük altında suya doygun hale gelinceye kadar oluşan şişme miktarının, numunenin başlangıçtaki hacmine oranıdır. Zemin numunesinde meydana gelen hacimsel artış yüzdesidir.

Bu hacimsel artış yüzdesi, sabit ve küçük bir sürşarj yükü altında numune doygun hale gelirken, sıfır yanal deformasyon durumunda oluşan düşey boy değişimidir. Şişme potansiyelini etkiyen faktörler ise; zeminin ihtiva ettiği kil yüzdesi ve mimerolojik yapısı, başlangıç su muhtevası ve doygunluk derecesi, arazideki gerilme şartları ve kompaksiyon metodu vb. olarak sıralanabilir.

Şişme Basıncı: Şişme potansiyeline sahip olan killi bir zeminin, su muhtevasının artması durumunda meydana gelecek hacim değişikliğine engel olabilecek basınç, şişme basıncıdır. Şişme basıncı, belli bir zemin için sabittir ve başlangıçtaki kuru birim hacim ağırlığına bağlıdır. Yoğrulmuş bir kilin şişme basıncı; sabit proctor birim hacim ağırlığındaki bir zeminin hacmini muhafaza edebilmesi için gereken basınç olarak tanımlanabilir (Erol,1994).

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Konya II. Organize Sanayi Bölgesi yüksek plastisiteli killerinin indeks ve mühendislik özellikleri için bu yöreden alınan örselenmiş ve örselenmemiş numuneler üzerinde deneyler yapılmıştır.

İndeks Özellikleri: Zeminin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla örselenmemiş numunelerden doğal birim hacim ağırlığı ve örselenmiş numunelerden de piknometre ile dane birim hacim ağırlığı ve doğal su muhtevası belirlenmiştir.

Tablo 1. Zeminin indeks özellikleri

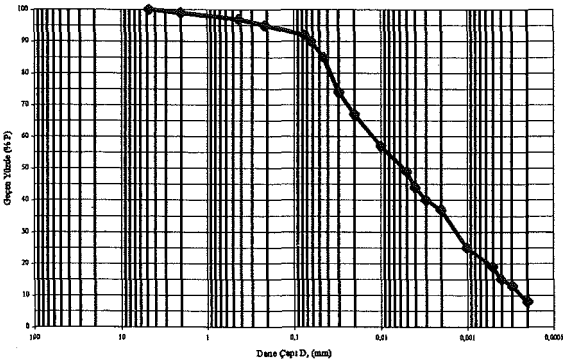
Doğal Su Muhtevası (%)	41
Doğal Birim Hacim Ağırlığı (kN/m^3)	17,81
Dane Birim Hacim Ağırlığı (kN/m^3)	26,78
Kuru Birim Hacim Ağırlığı (kN/m^3)	12,63
Boşluk Oranı (%)	112
Porozite (%)	53

Kıvam (atterberg) limitleri olarak Casagrande metoduyla likit limit (w_L) ve plastik limit (w_p) değerleri tayin edilmiştir.

Tablo 2. Kıvam limitleri

Likit limit ($\%w_L$)	Plastik limit ($\%w_p$)	Plastisite İndisi ($\%I_p$)
56	30	26

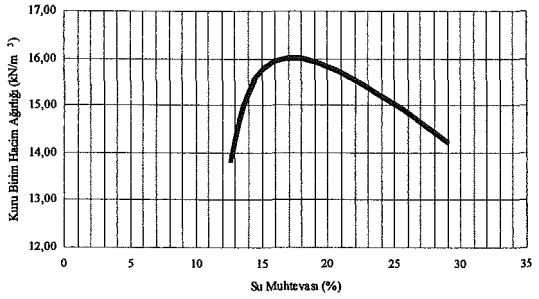
Zemini sınıflandırmak için yapılan elek ve hidrometre analizleri sonucunda granülometri eğrisi çizilmiştir. Birleştirilmiş zemin sınıflandırma sistemine göre zemin sınıfı CH-MH olarak tayin edilmiştir.



Şekil 1. Granülometri Eğrisi

KOMPAKSİYON VE GEÇİRİMLİLİK ÖZELLİKLERİ

Örselenmiş numuneler üzerinde yapılan standart proctor (kompaksiyon) deneyi sonuçlarına göre Max kuru birim hacim ağırlığı γ_{kmax}=16 kN/m^3 W_{opt}= %17 olarak elde edilmiştir (AASHTO Metot 99'da belirtilen değere uygundur) (Şekil 2). Geçirimlilik katsayısı konsolidasyon deneyinden elde edilen parametrelerden hareketle 0.7x10^{-7} cm/sn olarak bulunmuştur.

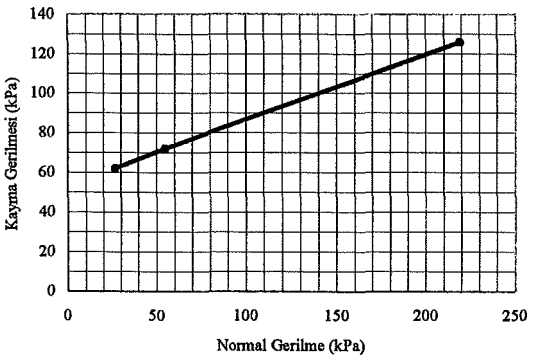


Şekil 2. Kompaksiyon eğrisi

MUKAVEMET

Yüksek plastisiteli Siltli-Kil'nin kayma direnci parametrelerini tayin etmek için araziden alınan örselenmemiş numuneler üzerinde kesme kutusu ve serbest basınç deneyleri yapılmıştır. Deneyden önce numunelerin doygunluğu kontrol edilmiş ve S_r=%93 olarak belirlenmiştir. Serbest basınç deneyinden elde edilen drenajsız kayma mukavemeti değeri $Ø_u$=0 C_u= 50 kN/m^2 olarak bulunmuştur (Şekil 3).

Kesme kutusu deneyi, drenajsız şartlarda gerçekleştirilmiştir. Örselenmemiş zemin numunesi 0.05 mm/dak'lık bir hızla kesme işlemine tabi tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre zeminin kayma direnci parametreleri c=50 kN/m^2 ve Ø= 18° olarak bulunmuştur.



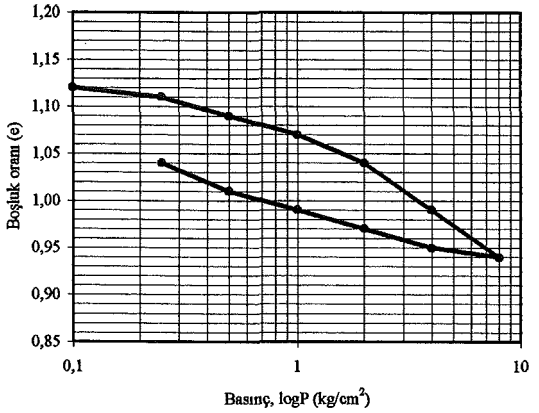
Şekil 3. Kayma mukavemeti parametreleri

KONSOLİDASYON VE ŞİŞME ÖZELLİKLERİ

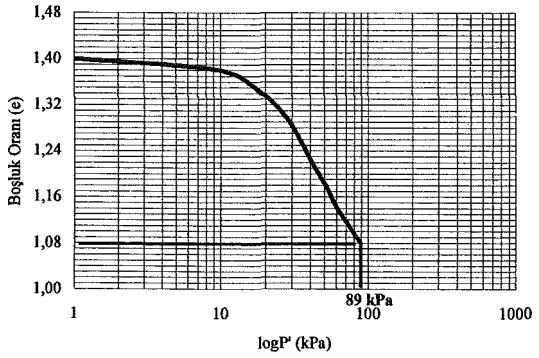
Konsolidasyon deneyi klasik odometre aletinde 15 gün süreyle gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarından zemine ait konsolidasyon katsayısı C_v=0,69x10^{-3} cm^2/sn sıkışma indisi C_c=0,167 ve hacimsel sıkışma katsayısı (Δp= 1 kg/cm^2 için m_v=0,033 cm^2/kg) değerleri elde edilmiştir (Şekil 4).

Sıkışma özelliklerini belirlemek amacıyla ASTM D4546 deney metotlarından A metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde kısmen örselenmiş veya sıkıştırılmış kohezyonlu zeminlerin şişme potansiyeli ve şişme basıncı belirlenmektedir (ASTM, 1986).

Serbest şişme olarak nitelenen bu metotta su muhtevası %17'de sıkıştırılan ve 1 kPa basınç altında zeminin serbest şişmesi %16 olarak tespit edilmiştir. Şişme potansiyelini belirlemek içinde şişme tamamlandıktan sonra her basıncın sabit tutulduğu 5, 10, 20, 40..... kN/m^2'lik düşey basınçları numunenin başlangıç yükseklik değerine ulaşıncaya kadar uygulanmıştır. Elde edilen bu verilerle e-logP' eğrisi çizilerek şişme basıncı 89 kPa olarak belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 4. Konsolidasyon deneyi e-logP' eğrisi



Şekil 5. Şişme deneyi e-logP' eğrisi

SONUÇ

Konya II. Organize Sanayii bölgesi killi-silt, siltli-kil zeminlerinin laboratuvarda yapılan deneyler sonucunda doğal su muhtevası w_n=%41, doğal birim hacim ağırlığı γ_n=17,81 kN/m^3, dane birim hacim ağırlığı γ_s=26.78 kN/m^3 olarak elde edilmiştir. Yapılan atterberg limitleri deneylerinin sonucunda likit limit w_L=56 w_p=30, I_p=26'dir. Bu değerler sonucunda numunenin yüksek plastisiteli killi-silt ve siltli kil (CH-MH) zemin grubuna girdiği görülmektedir. Standart kompaksiyon deneyinde Max. kuru birim hacim ağırlığı γ_{kmax}=16 kN/m^3, optimum su muhtevasının w_{opt}=%17 olduğu görülmüştür. Geçirgenlik katsayısı konsolidasyon parametrelerinden hesap edilmiş olup k=0.7x10^{-7} cm/sn'dir. Kayma direnci parametrelerinin tayini için örselenmemiş numuneler üzerinde serbest basınç ve kesme kutusu deneyleri yapılmıştır. Serbest basınç deneyinden elde edilen drenajsız kayma direnci C_u= 50 kN/m^2. Kesme kutusu deneyinde Sr=%93 iken yine drenajsız şartlarda V=0,05 mm/dak. hızla

numuneler kesilmişlerdir. Buradan elde edilen verilere göre c=50 kN/m^2 , Ø= 18° olarak bulunmuştur.

II. Organize Sanayii bölgesi endüstri kuruluşlarının fabrika inşaatları ile yoğunluk kazanmaktadır. Genellikle II. Organize Sanayi bölgesinde yapılacak olan fabrikalar 2 katlı büyük açıklıklara sahip inşaatlardır. Dolayısıyla üst yapıdan zemine aktarılan gerilmeler yoğun olmamaktadır.Bu durumda temel zemininin bu tür mühendislik amaçlarında kullanılırken şişen zemin olduğu gözden uzak tutulmamalıdır. Zira, elde edilen şişme basıncı değeri gözönüne alınırsa, sıkıştırılarak hazırlanan bu tür zeminde şişmeden dolayı üst yapının hasara uğrayacağı görülmektedir. Bu killi zeminin üzerine yapı inşa edilmesi durumunda doğal su muhtevasının korunması, hacim artışlarını önlemek için gerekli drenaj ve izolasyon tedbirlerinin alınması gerekmektedir. Yoğun yapı yükleri altında ise konsolidasyon oturmalarının büyük boyutlara ulaşacağı göz önüne alınarak inşaata başlamadan önce bir ön yükleme veya kum drenleri ile bir ön yükleme yapılarak bu killi zeminin taşıma gücünü artırmak dolayısıyla konsolidasyon oturmalarının izin verilebilir seviyelere çekmek gerekmektedir. Ayrıca sızıntı sularını önlemek için bir enjeksiyon malzemesi olarakda kullanılabilirler.

KAYNAKLAR

Acar, M.H., 2000, "Endüstri Holding Plaza Sahası Geoteknik Raporu"

ASTM., 1986, "Standart Tests Methods For One Dimensional Swell or Settlement Potential of Cohesive Soils, Annual Book of ASTM Standarts, vol. 04,08 pp. 992-1101.

Erol, E; 1994, "Şişen Zeminler" Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği 5.Ulusal Kongresi, ODTÜ, Ankara.

Keskin, S. N., 1993 "İstanbul Neojen Kilinin Şişme Davranışına, Ön Konsolidasyonun Mineralojik Özelliklerin ve Çevresel Faktörlerin Etkisi" Doktora Tezi-İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Önalp, A., 1997 "Geoteknik Bilgisi-Zeminler ve Mekaniği" Sakarya Üniversitesi Yayın No:27,

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

NİĞDE YÖRESİ KİLLERİNİN DİSPERSİF ÖZELLİKLERİ

Dispersive Properties of The Clays In Niğde Region

Fahri Özbayoğlu

Niğde Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Niğde

ÖZET

Killi toprakların, gerek doğal halde, gerekse dolguda kullanılması durumunda, dağılarak yok olması veya bir diğer ifade ile dispersif özelliği, stabilite yönünden hayli önemlidir.Bazı doğal killer, sıkıştırılmış sedde ve banket bünyesinde su ile temasa geçerek önce ufak borucuklar oluşmakta ve zamanla da akım miktarı çoğalarak genişlemekte ve seddenin yıkılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, Niğde kentinin değişik yörelerinden alınan 18 killi zemin örneğinin ,dispersif özellikleri , iğne deliği laboratuvar deneyleri ve diğer zemin mekaniği deneyleri ile araştırılmıştır. Bu deneylere ek olarak,zeminlerin dağılma karakteristikleri çifte hidrometre, ufalanma ve kimyasal deneylere tabi tutularak, söz konusu kil örneklerinden dispersif olup olmadığı belirlenmiştir. Zemin örneklerinde incelenen borulanma davranışı gerekli korelasyonları elde edebilmek amacı ile, zeminlerin diğer özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Regresyon analizleri sonuçlarına göre aktivite değerleri yüksek, şişen kil mineralleri egemen olan zeminlerin, dispersiyon tehlikesine karşı daha dayanıklı oldukları görülmektedir.

Anahtar kelimeler : Borulanma, erozyon, kimyasal deneyler, iğne deliği deneyi, toprak barajlar, dispersiyon

ABSTRACT

Dispersive properties of the soils in natural state or in the earth structures are very important for the soil fabric. In the compacted dykes some natural clays contacting with water cause that

initially small pipes are formed and then these pipes are enlarged because of increasing movement. Finally the whole dycke are destroyed. In this research , dispersive characteristics

of 18 clay samples taken from the various part of Niğde are investigated through pinhole tests and the other soil tests. In addition to these tests, using the crumb tests,channel tests, double hydrometer tests , the dispersive properties of the soil samples were examined. The piping behaviours of these samples were compared with the other properties of these soils , in order to get a correlation with dispersive properties. From obtained results of regression analysis , the expansive clays which have high activity values are more resistant to dispersion.

Key words : Piping , erosion, chemical tests, pinhole test, earth dams, dispersion

GİRİŞ

Doğada, su ile temas etmeleri halinde, belirli bir süre içinde değişebilen ve yapı itibariyle stabil olmayan killer , dispersif killer olarak nitelendirilir. Bu kategoriye giren dispersif killer homojen dolgulu toprak baraj ve seddelerin yıkılmaları ile olan ilişkileri ve özellikle de akarsu kenarlarında inşa edilen sıkıştırılmış bariyerlerin stabilizasyonu sorunları ile ilgili araştırmalarda son yıllarda önem kazanmağa başlamıştır .

Söz konusu dağılabilir yapıya sahip bu tip killer , zemin yüzeylerinde bulunması halinde , rüzgar ve yağmur erozyonuna maruz kalabilmektedir. Özellikle erozyona yatkın Anadolu topraklarında, zeminlerin bu özelliklerinin belirlenmesi, stabilite yönünden önem kazanmaktadır. Zemindeki kil danecikleri suyla temas halinde iken, partiküller arasındaki itme kuvvetleri, çekim kuvvetlerini aştığı zaman , kil parçacıkları yüzeyden ayrılarak süspansiyon haline geçer. Şayet zemin suyu,akış halinde ise,dağılan kil parçacıkları suyla taşınarak borulanmaya neden olur.

Burada dağılma davranışının esas nedeni, boşluk suyunda iki ve daha çok değerli katyonlara oranla yüksek miktarda sodyum katyonu bulunmasıdır. Zemin suyundaki sodyum katyonu miktarı, toplam katyonların % 50 sini aştığında, Na + , diğer katyonlarla yer değiştirerek normal bir zemini , dispersif zemin haline çevirebilir. Dağılmanın bir diğer nedeni de,erozyona neden olan su içerisindeki toplam çözünmüş katyon miktarıdır. Zemin boşluk suyu içerisindeki çözünmüş tuz (katyon) miktarı ne kadar azsa, zeminin dağılarak borulanmaya yatkınlığı o kadar fazla olmaktadır.

Borulanma mekanizması

Toprak dolgu barajlarda, gövdede küçük bir çatlak , iç erozyonun başlangıcı için yeterlidir. Baraj rezervuarının ilk doldurulması sırasında, zemin doygun duruma geçerken bir miktar oturma yapabilir. Dolgu sırasında, zemin kuru olarak yerleştirilip, yeterli sıkıştırılma yapılmazsa , böyle bir oturma söz konusu olabilir. Dolgu içerisindeki su yüzeyi altında yer alan oturma ve üst kısımda oluşan kemerlenme çatlak oluşmasına neden olmaktadır. Çatlak boyunca akan su,zeminin dispersif karakterine ve akım hızına bağlı olarak,iç erozyona neden olabilir. Dispersiyon durumunda, koloidal kil mineralleri , su içinde süspansiyon haline geçer. Eğer su akış halinde ise,kil parçacıkları, uzaklara taşınarak kil kütlesinin ayrışmasına ve dağılmasına neden olur (Tuncer,1985).

Dispersif killerin arazide tanımlanması

Dispersif killer,herhangi bir jeolojik orijinle ve birimlerin litolojik yapısına göre belirlenememektedir. Genelde dispersif killer , göl çökeli,yamaç molozu , lös ve plato depozitlerinde oluşan aluvyon formasyonlarında görülür. Bazı bölgelerde, deniz çökeli şeklinde oluşan kiltaşı ve şeyller, dispersif killer gibi , aynı boşluk suyu çözeltilerine sahiptir ve bunların rezidual zeminleri dispersiftir .Zimbabwe'de yapılan araştırmalarda, dispersif killerin granit ve kumtaşı orijinli olduğu belirlenmiştir (Knodel,1991). Arazide, kil zemin kütleleri içinde, normal olmayan erozyondan kaynaklanan yüzey şekilleri belirlenmişse, kil kütlesinin dispersiyon açısından ilk tanısı elde edilmiş olur. İnceleme alanında, zayıf ve bodur bitki örtüsü mevcutsa, bu yörelerin yüksek oranda tuzlu zeminden oluştuğu düşünülmelidir ve bu tip zeminlerin çoğu dispersiftir. Dispersif zeminlerin, nötr veya asidik zeminler içinde de oluşabildiği gözden uzak tutulmamalıdır ve bu tip zeminlerde,taze çim ve ot gelişebilir. Dispersif killerde, gelişen yüzey şekilleri , önemli bir ip ucudur. Bu kanıtların olmaması,derin seviyelerde dispersif killerin olmayacağını göstermez ve koşullarda araştırmalar , derin seviyelerde de yapılmalıdır (Turfan vd., 1993).

Dispersif killerin laboratuvarda tanımlanması

Killerin dispersif özellikleri, granülometrik dağılım, özgül ağırlık ve kıvam limitleri gibi standart deneylerle belirlenememektedir. Diğer bir ifadeyle, dispersif karakter taşıyan killerin indeks özelliklerinden herhangi biri ile belirgin bir ilişki gözlenememiştir (Sherard vd.,1972 ve 1976). Bu nedenle, killerin dispersif karakter taşıyıp taşımadıklarını araştırma amacı ile bazı özel deneyler geliştirilmiştir (Mitchell,1976, Düzceer,1984). Dispersif killerin belirlenmesi için aşağıdaki laboratuvar deneyleri önerilmiştir.

Dağılma deneyi : Bu deneyde ,küçük bir zemin parçası, 250 ml hacmindeki porselen kroze içinde bulunan saf suya yerleştirilir. Zeminin su ile reaksiyona girmesiyle, kolloidal boyuttaki partiküller ayrılmaya başlar ve su içinde suspansiyona dönüşür (Bourdeaux ve Imaizumi,1977 , Kinney,1979). Dispersiyon potansiyelini belirlemek amacı ile, Tablo 1 de verilen nitel rehber kullanılabilir.

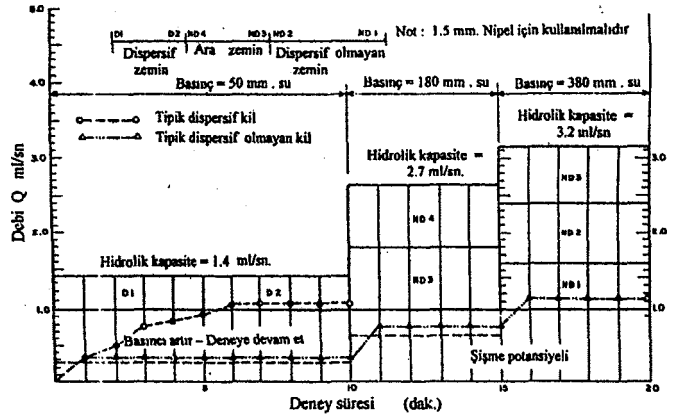
Tablo 1 Dağılma deneyi sonucuna göre nitel dispersibilite sınıflaması (Knodel,1991)

Reaksiyon derecesi	Örnekte gözlenen davranışlar
Reaksiyon yok	Zemin numunesi eriyebilir ve deney kalıbının tabanına doğru hareket eder. Ancak süspansiyon içindeki koloidallerin neden olduğu bulanıklık görülmez.
Az-orta	Süspansiyon içindeki koloidallerin bulutlanması ile ilgili belirgin bir ipucu vardır. Koloidler örneğin tam yüzeyinde olabilir veya deney kabının tabanında çok ince bir iz şeklinde bulunabilir.
Kuvvetli reaksiyon	Koloidal bulut , genellikle deney kabının tabanını ince bir tabaka halinde kaplar. Aşırı durumlarda deney kabındaki su bütünüyle bulanık hale gelir.

İğne Deliği Deneyi : Bu deney ilk önce Sherard tarafından önerilmiş ve SCS (Soil Conservation Service) 'in katkılarıyla , killi zeminlerin dispersif karakterlerini belirlemek amacı ile kullanılan fiziksel bir deney olarak geliştirilmiştir (Sherard vd.,1976). Şekil 1 de SCS iğne deliği deney aleti şematik olarak gösterilmektedir. Deneyler 25 mm uzunluğa ve 35 mm çapa sahip, optimum nemde sıkıştırılmış örnekler üzerinde uygulanmaktadır. Bu örneklerin orta kısmında , 1 mm çapında bir iğne ile delik açılmakta ve değişik yüksekliklerdeki su, bu deliğin içinden akmaktadır. Saf su , 50,180 ve 380 mm yük altında bu delikten geçirilir. Deneylere tabi tutulan örneklerden çıkan suyun bulanması, iç erozyon sonucu İğne deliği çapının büyümesi ve ilk 5 dakika içinde artan debi, zemin örneğinin dispersif karakterde olduğunu gösteren belirtilerdir. (Sherard vd.,1976) , iğnedeliği deney sonuçlarını değerlendirmek üzere Tablo 2' de verilen kriterleri önermişlerdir. Bu tabloda belirtilen sınıflandırma sembolleri ise, Tablo 3' de açıklanmaktadır. Bunların dışında, örnekten çıkan suyun debisi ölçülerek, kantitatif bir değerlendirme yapmak da mümkündür. Bu deneyler süresince, debi değerlerinin değişimi Şekil 1'de gösterildiği gibi belirlendiği takdirde, söz konusu örneklerin dispersibilite açısından daha kesin olarak değerlendirilmesi mümkün olabilmektedir (Acciardi,1982).

Tablo 2 İğne deliği deney sonuçlarını değerlendirme kriterleri (Sherard vd.,1976)

Sınıflandırma (Tablo 3)	Basınç (Mm-Su)	Deney Süresi (Dakika)	Çıkışta Gözlenen Akım (ml/sn)	Deney Sonunda Akan Suyun Rengi (Bulanık veya Renk)	Deney Sonrası Delik Çapı (İğne çapı)
D1	50	5	>1.5	Çok belirgin	2x
D2	50	10	>1.0	Az belirginle belirgin arası	2x
ND4	50	10	<0.8	Az fakat kolaylıkla görülebilir	1.5x
ND3	180-380	5	>2.5	Az fakat kolaylıkla görülebilir	2x
ND2	1020	5	>3.5	Temiz veya kolaylıkla görülebilir	2x
ND1	1020	5	<5.0	Çok temiz	Erozyon yok

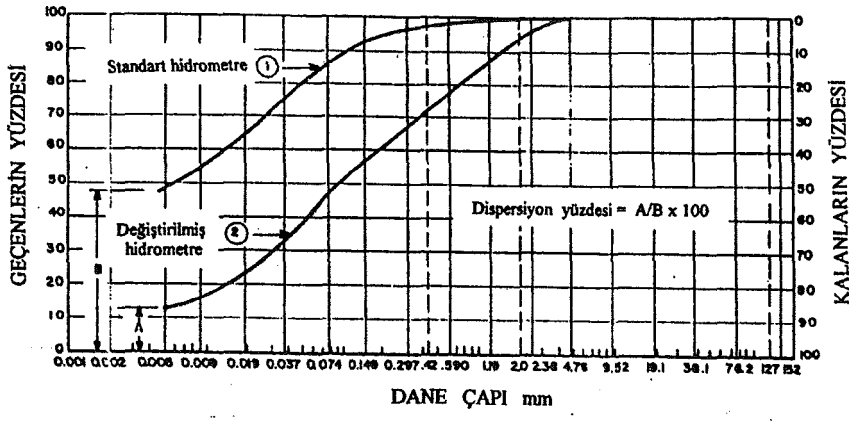


Şekil 1. İğne deliği deneyindeki debi değerlerine göre dispersibilite tayini (Acciardi,1982)

Tablo 3 . Zeminlerin dispersibilite açısından sınıflandırılmaları (Sherard vd.,1976)

SINIFLANDIRMA	ZEMİNİN TANIMI
D1 ve D2	Dispersif zeminler; 50 mm su basıncı altında çabucak erozyona maruz kalılar
ND4 ve ND3	Ara zeminler; 50 mm veya 100 mm su basıncı altında yavaş yavaş erozyona maruz kalırlar
ND2 ve ND1	Dispersif olmayan zeminler; 300 mm veya 1020 mm su basıncı altında herhangi bir kolloidol erozyona maruz kalmazlar.

Çifte hidrometre deneyi : Dane boyu dağılımı, önce standart hidrometre deneyi kullanılarak belirlenir. Aynı zeminden alınan bir başka örnek üzerinde de mekanik karıştırıcı olmaksızın ve dispersiyon sağlayıcı madde (kalgon) kullanılmadan, aynı deney yeniden yapılır ve her iki örneğin dane büyüklüğü dağılım eğrileri çizilerek deney tamamlanır (ASTM D 4221,1983).



Şekil 2 Çifte hidrometre deneyi ile dispersiyon yüzdesinin tayini (ASTM D 4221,1983).

Bu deney sonucunda, dispersiyon yüzdesi belirlenir. Bu tanım, ikinci deneyde 0.005 mm den küçük danelerin kuru ağırlığının,birinci deneyde (standart deney) bulunan aynı değere oranı olarak tanımlanmıştır (Knodel,1991).Bu deney sonuçlarının kullanımı ile, dispersiyon derecelerinin belirlenmesine ait kriterler Tablo 4' de verilmiştir

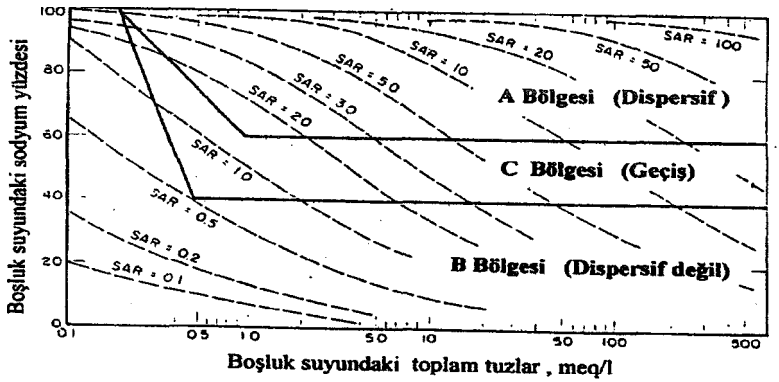
Tablo 4. Dispersiyon yüzdesine bağlı nitel sınıflama (Knodel,1991).

Dispersiyon yüzdesine bağlı nitel sınıflama (%)	Dispersiyon derecesi
>30	Dispersif değil
30-50	Geçiş zemini
>50	Dispersif

Kimyasal deneyler Bu konuda yapılan çalışmalar, dolgu ve seddelerdeki iç erozyon olayı ile,zemin boşluk suyu kimyası arasında belirgin bir ilişki olduğunu göstermektedir (Aitchison vd.,1965),(Sherard vd.,1972) ,(Sherard vd.,1976). Söz konusu deneyler iki gurup altında toplanabilir. Birinci gurup deneyler,zemin boşluk suyuna ilişkin olanlardır. Dolgu yapımında kullanılan zemin örneklerine ait boşluk suları, deneylere tabi tutularak ,içerisindeki katyonlar litrede miliekivalan (meq/l) cinsinden belirlenir. İkinci gurup deneyler ise kille ilgilidir. Kilin katyon değişim kapasitesi CEC , beher 100 gr kuru zeminde miliekivalan (meq/100 gr) cinsinden ifade edilir. Deney sonuçlarına göre, zemin boşluk suyundaki "toplam çözülmüş tuzlar " (TDS) , "sodyum yüzdesi " , "sodyum adsorpsiyon oranı " (SAR) ve "değişebilir sodyum yüzdesi " (ESP) aşağıda gösterildiği gibi hesaplanır.

Toplam çözünmüş tuzlar , TDS = Ca + Mg + Na + K (meq/l)
Sodyum yüzdesi = Na / TDS, Sodyum adsorbsiyon oranı, SAR = Na / ½ (Ca + Mg)
Değişebilir sodyum yüzdesi, ESP = Na /CEC x 100

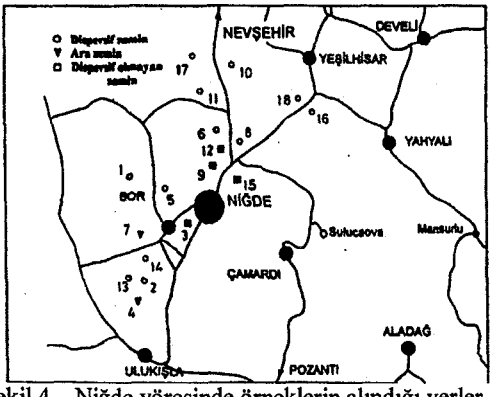
Kimyasal deneylerden elde edilen sonuçlar,sodyum yüzdesinin kil dispersiyonunu ve iç erozyonu etkileyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir (Kinney ,1979).Şekil 3. den görülebileceği gibi, artan sodyum yüzdesi dispersiyona neden olmaktadır. (Sherard vd.,1976), gerek iğne deliği sonuçlarından , gerekse kimyasal deney gözlemlerinden hareketle, dispersibilite sınıflandırılması için , Şekil 3' ü önermektedir.



Şekil 3. İğnedeliği deneyleri ve kimyasal deneyler sonucu önerilen dispersibilite ve boşluk suyundaki çözünmüş tuzlar arasındaki ilişki (Sherard vd.,1976),

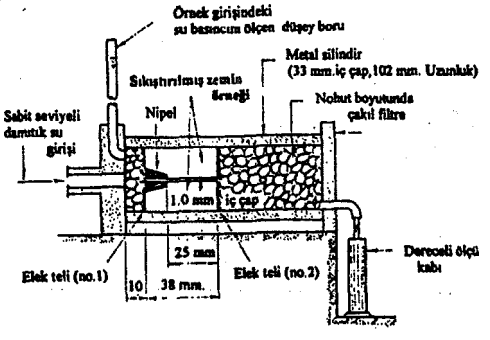
MATERYAL ve YÖNTEM

Niğde yöresi killerinin geoteknik özelliklerini belirlemek üzere, Niğde Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültersi Zemin Mekaniği Laboratuvarlarında zemin indeks özelliklerinin tayinin için, TS 1900 da belirtilen esaslar dahilinde, laboratuvar deneyleri yapılmıştır. Söz konusu zemin örneklerinin dispersif özelliklerinin belirlenmesi amacı ile, Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında, dağılma, belirleme deneyleri ,çift hidrometre,kırıntı deneyi, katyon değişim kapasitesi CEC, sodyum adsobsiyon oranı SAR ve toplam çözünmüş katyonların belirlenmesi TDS gibi kimyasal deneyler yapılmıştır. Niğde yöresinden alınan killi zemin örnekleri , erozyona yatkın olan kesimlerden seçilmiş olup , bu örnekler üzerinde ,bu amaçla değişik geoteknik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler TS 1900 , (1987) ye göre yapılmış olup , zemin indeks özellikleri değerleri ile ASTM D 4647-87 (1987)'de belirtilen iğne deliği iç erozyon deney sonuçları arasında korelasyon değerleri araştırılmıştır.. Bu amaçla yörenin değişik kesimlerden , dispersif olma olasılığı yüksek 18 zemin örneği alınmış olup, bu örneklerin 12 si dağılma deneylerinde dispersif olarak tanımlanmıştır.Bu örneklerin alındığı yerler Şekil 4' de gösterilmiştir.

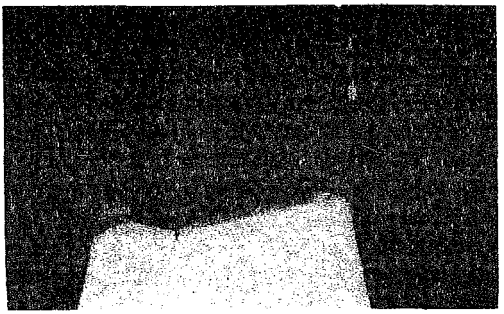


Şekil 4. Niğde yöresinde örneklerin alındığı yerler

Deneylerde kullanılan iğne deliği cihazına ait detaylar Şekil 5'de ve buna ait fotoğraf Şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 5 İğnedeliği deney aleti (ASTM-D 4647-87 , 1987)



Şekil 6. Deneylerde kullanılan iğnedeliği cihazı

BULGULAR ve TARTIŞMA

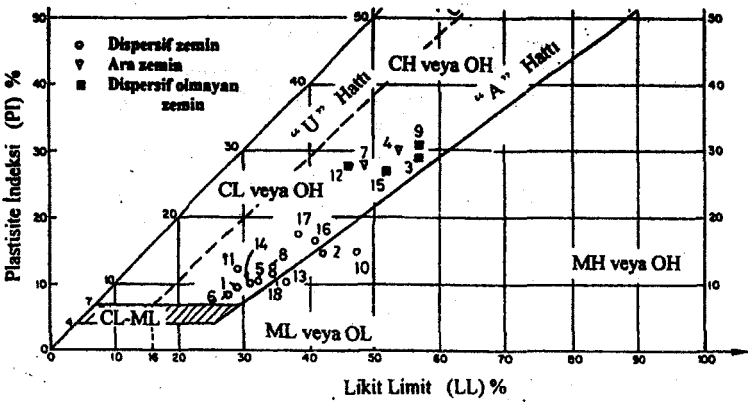
Araziden alınan zemin örnekleri üzerinde, yapılan deneyler sonucunda elde edilen değerlere ait zemin indeks özellikleri Tablo 5' de verilmiştir.

Tablo 5. Zemin örneklerine ait indeks özellikleri

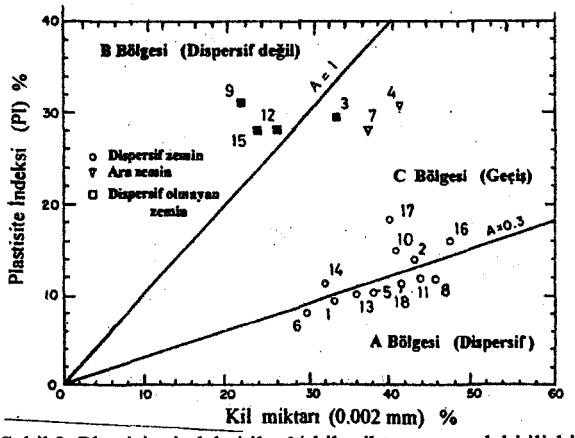
ZEMİN İNDEKS ÖZELLİKLERİ

Örnek NO	Likit limit LL (%)	Plastik Limit PL (%)	Plastisite İndeksi PI (%)	TANE DAĞILIMI %Çakıl (>2mm)	%Kum (60 µ- 2mm	%Silt (2µ-60µ)	%Kil (<2mm)	Aktivite	Su İçeriği TABİİ W NAT %	OPTİM W OPT. %	Maks Kuru Yoğunluk γ Max (g/cm3)	Zemin Sınıfları (sun SİS)	Dispers. Özelliği
Örnek 1	29	20	9	8	21	38	33	0.28	12.5	16.7	1.65	CL	Dispers
Örnek 2	42	28	14	5	18	34	43	0.38	14.6	19.5	1.60	CL	Dispers
Örnek 3	57	28	29	7	17	43	33	0.88	13.5	22.4	1.57	CH	Non Disp
Örnek 4	53	23	30	11	22	26	41	0.73	11.7	23.2	1.58	CH	Geçiş
Örnek 5	32	22	10	6	26	30	38	0.26	7.2	15.9	1.67	ML	Dispers
Örnek 6	28	20	8	12	25	33	30	0.27	7.8	17.5	1.74	ML	Dispers
Örnek 7	49	21	28	8	30	25	37	0.76	9.0	18.6	1.59	CL	Geçiş
Örnek 8	34	22	12	4	29	21	46	0.26	11.4	19.6	1.68	CL	Dispers
Örnek 9	57	26	31	7	33	38	22	1.41	8.2	22.1	1.56	CH	Non Disp
Örnek 10	47	32	15	5	34	20	41	0.37	10.4	17.7	1.70	CL	Dispers
Örnek 11	29	17	12	3	26	17	44	0.27	7.7	18.0	1.74	CL	Dispers
Örnek 12	47	19	28	6	30	38	26	1.08	13.6	21.3	1.62	CL	Non Disp
Örnek 13	36	26	10	9	17	38	36	0.28	10.1	16.2	1.75	ML	Dispers
Örnek 14	31	20	11	10	18	40	32	0.34	12.2	19.8	1.72	CL	Dispers
Örnek 15	52	24	28	7	27	42	24	1.17	10.8	20.6	1.63	CL	Non Disp
Örnek 16	41	25	16	5	16	32	47	0.34	9.2	22.7	1.57	CL	Dispers
Örnek 17	38	20	18	8	31	21	40	0.45	8.7	21.4	1.61	CL	Dispers
Örnek 18	36	25	11	4	30	25	41	0.27	8.0	15.8	1.76	ML	Dispers

Bulunan bu değerler, plastisite kartı üzerinde gösterilmiştir (Şekil 7). Zemin örneklerinin indeks değerlerine ait aktivite bulguları Şekil 8' de verilmiştir.



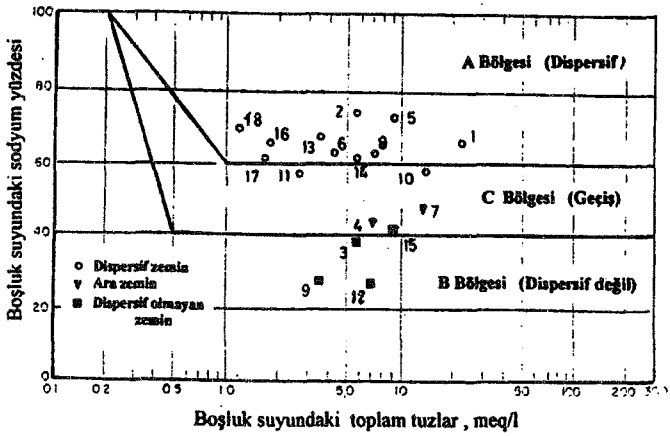
Şekil 7 Zemin örneklerinin plastisite kartı üzerindeki yeri



Şekil 8. Plastisite indeksi ile % kil miktarı arasındaki ilişki

İğnedeliği deneyleri ile aynı örnekler üzerinde yapılan kimyasal deneyler sonucu bulunan değerler Şekil 9' da verilmiştir.

Bu bulgulara göre, aktivite değerleri, 0.25 ila 0.40 arasında bulunan örnekler, iğne deliği deney sonuçlarına göre, borulanma oluşumu riski hayli fazladır ve bu örneklerin dispersif karaktere sahip oldukları görülmüştür.Yapılan kimyasal deneyler sonucunda, boşluk suyundaki sodyum oranı 0.6 nın üzerinde değerler elde edilen örneklerin, dispersif özelliklere sahip olduğu görülmektedir.Bazı örneklerin,dispersif özellik taşımasına rağmen,geçiş bölgesi içinde yer aldığı görülmüş, bu durumda,dispersif özelliklerin,diğer deneylerce de kontrolu gerektiği ortaya çıkmıştır.



Şekil.9 İğne deliği deneyleri ve kimyasal deneyler sonucu elde edilen değerlerin dağılımı

SONUÇ

Ülkemizin deprem kuşağı üzerinde bulunması göz önüne alındığında, mevcut toprak dolgu baraj ve seddelerde ,deprem sonucunda meydana gelebilecek ,küçük çaplı bir çatlak, dispersif killerde borulanmaya neden olabilecektir. Buna göre, dispersif killerin belirlenerek, borulanma oluşumu engellenmek zorundadır. Aynı zamanda , yol ve dolgu şevlerinin de yüzey erozyonunu doğrudan ilgilendiren bu testlerin rutin hale getirilmesi , yörede bu malzemelerle yapılacak olan dolguların stabilizasyonu yönünden önemlidir. Dolguların stabilite güvenliğinin artırılması, dolgu sıkışmalarının optimum nem civarında olmasına, zemin boşluk suyundaki çözelti miktarına , killi zeminlerin aktivite değerlerine ve en önemlisi sıkışma miktarına bağlıdır.

Bu araştırmada,dispersif zeminleri belirleyebilmek için yapılan iğnedeliği deneyleri sonuçları genelde tatmin edici olup, örneklerin dispersif özellikleri, diğer deneylerce de kontrol edilmelidir.Bazı örneklerin dispersif gösterge ortaya koymasına karşılık, diğer deney sonuçlarına göre, geçiş bölgesinde bulunması dikkat çekicidir.Bu nedenle, iğnedeliği deney sonuçlarının,diğer deneylerce de kontrol edilerek karar verilmesi önerilmektedir. Deney sonuçlarına göre, yüksek plastisiteli killerin, borulanmaya karşı daha dayanıklı oldukları ve boşluk suyundaki sodyum oranı değerlerinin, % 60 dan fazla olan örneklerin, dispersif özelliklere sahip oldukları görülmüştür. İğne deliği deneyi, henüz Türk Zemin Standartlarında bulunmamaktadır . Bu durumda, ASTM-D 4647-87

standartinda tanımlanan bu deneyin, özellikle erozyonun etkin bir belirleyicisi olması nedeni ile, yaygın olarak kullanılabileceği görüşündeyiz.

KAYNAKLAR

Acciardi, R.,1982. Quantification of pinhole test equipment hydraulic characteristics , Engineering and Research Center , Bureau of Reclamation, Report No.REC-ERC- 82-15, Denver,Colorado.

Aitchison,G.D. and Wood,C.C.,1965. Some interactions of compaction,permeability and post-construction deflocculation affecting the probability of piping failure in small earth dams., Proceedings ,Six International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Montreal ., vol.2 pp 442-446.

ASTM D 4221., 1983, Standart test method for dispersive characteristics of clay soil by double hydrometer, Annual book of ASTM standarts. v.04.08 pp 566-567.

ASTM D 4647., 1987, Standart test method for identification and classification of dispersive clay soils by the pinhole test. Annual book of ASTM standarts. v.04.08 pp 858-867.

Bourdeaux, G. and İmaizumi, H.,1977 . Dispersive clay at Sabradinho Dam. Dispersive Clays, Related Piping and Erosion in Geotechnical Projects, ASTM ,STP 623, pp. 13-24 .

Düzceer, I.R., 1984. An investigation on internal erosion phenomenon in earth dams . MS Thesis, M.E.T.U, Ankara

Kinney,J.T.,1979, Laboratory procedures for determinig the dispersibility of clayey soils. Engineering and Research Center, Bureau of Reclamation Report No REC.ERC 79-10, Denver,Colorado

Knodel, P.C.,1991, Characteristics and problems of dispersive clay soils.,)-91-09,US.Bureau of Reclamation, Denver .

Mitchel, J.K.,1976. Fundamentals of Soil Behaviour , John Wiley and Sons,Inc., Newyork.

Sherard, J.L., Decker, R.S., and Rycker, N.L.,1972 , Piping in earth dams of dispersive clays.,Proceedings Speciality Conferance on Performance of Earth and Earth Supported Structures , ASCE v.1 , pp 589-610.

Sherard, J.L.,Dunnigan, L.P. and Decker, R.S., 1976 , Identification and nature of dispersive soil., Journal of the Geotechnical Engineering Division, ASCE ,vol.102 No.GT2, pp 287-301.

Turfan.M.,Tosun.H ve Arslan.A.,1993. Toprak dolgu barajlar açısından dispersif kil zeminlerin yarattığı problemler ve mühendislik çözümleri., Dolgu Barajlar Yönünden Zemin Mekaniği Problemleri Sempozyumu .DSİ Gen.Müd. .20-25 Eylül Gümüldür.

Tuncer,E.R.,1985 , Toprak dolgu barajlarda iç erozyon, Dolgu Barajlar Yönünden Zemin Mekaniği Semineri, 6-10 Mayıs 1985, Adana.

SIKIŞTIRILMIŞ ZEMİN KAPLAMALARINDA ÇEŞİTLİ DİZAYN KRİTERLERİNİ KAPSAYAN UYGUN YOĞUNLUK–SU MUHTEVASI'NIN BELİRLENMESİNDE YENİ BİR YÖNTEM

A New Approach On Various Design Parameters To Determine Density-Water Contents Of Compacted Soil Liners

M. Yıldız[1], Ş. Şakir[2]

[1]Selçuk Üniversitesi, Müh. Mim. Fakültesi, İnşaat Müh. Bölümü, 42031, Konya
e-posta: myıldız@selcuk.edu.tr
[2]Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi, Konya
e-posta: sakirsain@hotmail.com

ÖZET

Zemin kaplamaları arazide geleneksel olarak optimum su muhtevasında maksimum kuru birim hacim ağırlıkta sıkıştırılırlar. Bu yöntem mukavemet ve sıkışabilirliğin öncelikli iş olduğu yapısal dolguların uygulanmasının fazlalığından dolayı gelişmiştir. Zemin kaplamalarında permeabilite (hidrolik iletkenlik) genelde çok önemlidir. Bu nedenle tam bir mukavemeti ve uygun bir sıkışabilirliği sağlamak için kullanılan standart yöntem, gerektiğinde zemin kaplamalarının inşaatında gerekli olan uygun permeabilite, uygun şişme büzülme potansiyeli vb. gibi diğer faktörleri kapsayacak şekilde zemin kaplamalarının inşaatında yeterli olmamaktadır.

Bu çalışmada, sıkıştırılmış zemin kaplamalarında su muhtevası yoğunluk kriterlerinin, halihazırda birçok mühendis tarafından kullanılan standart yöntemden farklı bir şekilde diğer gerekli faktörleri de içine alabilecek şekilde formüle edilebileceğini göstermek için veriler sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Optimum su muhtevası; permeabilite; kompaksiyon

ABSTRACT

Soil Liners are conventionally compacted at optimum water contents and maximum dry density in situ. This new approach is proposed as a result of increase in the fillings applications in which strength and compaction have priority. Permeability is more important in the application of soil liners, so that, the use of standard method in obtaining exact strength and optimum compaction is not appropriate because it does not normally contain the optimum permeability, swelling and shrinking potential and the others.

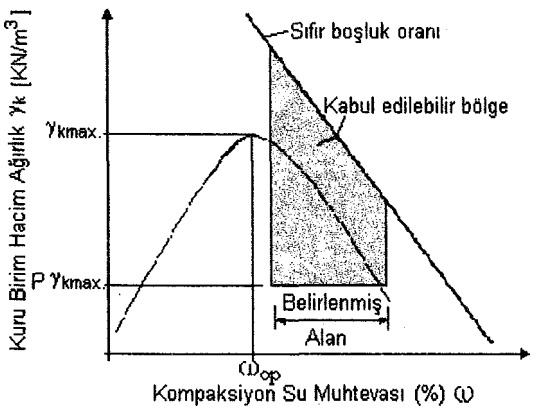
In this study, a proposed method on the relation of density and water contents parameters are presented in the field of compacted soil liners rather than conventional methods that are currently in use.

Key Words: Optimum water content; permeability; compaction

GİRİŞ

Zemin kaplamaları veya tabakaları arazide geleneksel olarak belirlenen su muhtevasının belirli bir düzeyi üzerinde maksimum kuru birim hacim ağırlığa kadar sıkıştırılırlar.

Şekil 1 'de gösterilen uygun bölge, tipik geçerli uygulamaya dayanan uygun su içeriği / kuru birim ağırlık kombinasyonları bölgesini göstermektedir. Herman ve Elsbury (1987), inceleme konusu kil tabakalarda uygun bir sıkışma elde etmek için sıkışma değerinin standart proctor sıkıştırmasından elde edilen $\gamma_{kmax.}$'ın %95 veya modifiye proctor sıkıştırmasından (ASTM D-1557-91) elde edilen $\gamma_{kmax.}$'ın %90 olduğunu kaydetmişlerdir. Uygun su muhtevası alanı zeminin özelliklerine göre değişir, fakat zemin kaplamaları için bu değer standart veya modifiye proctorun optimum su muhtevasının %(0-4) yaş tarafında olabilir.
Yol temelleri, yapısal dolgular, toprak setler ve dolgu barajlarında uygulanan yapı pratiğine göre Şekil 1'deki uygun bölge şekli deneysel olarak geliştirilmiştir. Bu bölgenin özelliği öncelikle tam (uygun) mukavemet ve sınır sıkışabilirlik için bir minimum γ_k'yı başarma ihtiyacına dayanır.



Şekil 1. Sıkıştırılmış kil zeminler için kuru birim hacim ağırlık ve uygun su muhtevasının belirlenmesinde uygulanan standart proctor veya modifiye proctor kompaksiyon eğrisi

Zemin kaplamalarında permeabilite genelde çok önemlidir. Bu nedenle tam bir mukavemet ve uygun bir sıkışabilirliği sağlamak için kullanılan yöntem icabında permeabilitenin önemli olduğu zemin kaplamaların inşaatında uygulanmayabilir.

Kayma mukavemeti, sıkışabilirlik ve permeabilite zemin kaplamalarını ve tabakalarını dizayn eden (tasarlayan) mühendisi ilgilendiren yeterli parametreler değildir. Kuruma potansiyeli (büzülme), kimyasal etkiye direnç, yayılan geomembran ile zemin ara yüzey sürtünmesi, oturma olduğunda tabakanın kırılmaksızın deformasyonlara uyabilirliği, ele alınması gereken ilave birkaç parametreden bazılarıdır. Açıkçası tahmini bir uygun bölgeyi düzenlemenin en iyi yolu, söz konusu parametreleri ölçmek ve sonra bu parametreleri su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlıkla ifade etmektir (İlişkilendirmektedir). Permeabilite birçok zemin kaplaması ve tabakalarda anahtar parametre olduğundan, büyük dikkat genelde düşük permeabilitenin

başarılmasında odaklaşır. Tipik olarak permeabilite değeri, tehlikeli atık, endüstriyel atık ve kentsel katı atıkları depolamada kullanılan zemin kaplama ve örtüleri için $1x10^{-7}$ cm/s 'den daha küçük veya eşit değerde olmalıdır.

Uzun bir süreden beri çeşitli araştırmacılar sıkıştırılmış zemin tabakaları üzerinde binlerce permeabilite testinin sonuçlarını gözden geçirdiler ve bugün yaygın şekilde kullanılan su muhtevası-yoğunluk kriteri ile permeabilite test sonuçlarının bağdaşmadıklarını gördüler.

Tüm bu olumsuzlukları gidermek için tavsiye edilen yöntem, geniş ama tipik sıkıştırma enerjisi düzeni içinde su muhtevası - yoğunluk gereksinimlerinin tanımlanmasına ve bu gereksinimleri permeabilite ve diğer ilgili faktörlere bağlamaya dayanır.

TAVSİYE EDİLEN YÖNTEM

Daniel ve Benson (1990), tarafından tavsiye edilen yöntemde istenen permeabiliteyi başarmada ihtiyaç duyulan ω-γ_k alanlarını düzenlemeyi ve sonra permeabilite dışında öteki faktörleri ifade etmek için bu mesafeleri değiştirmeyi kapsar. Araştırmacılarca tavsiye edilen yöntem şu şekildedir;

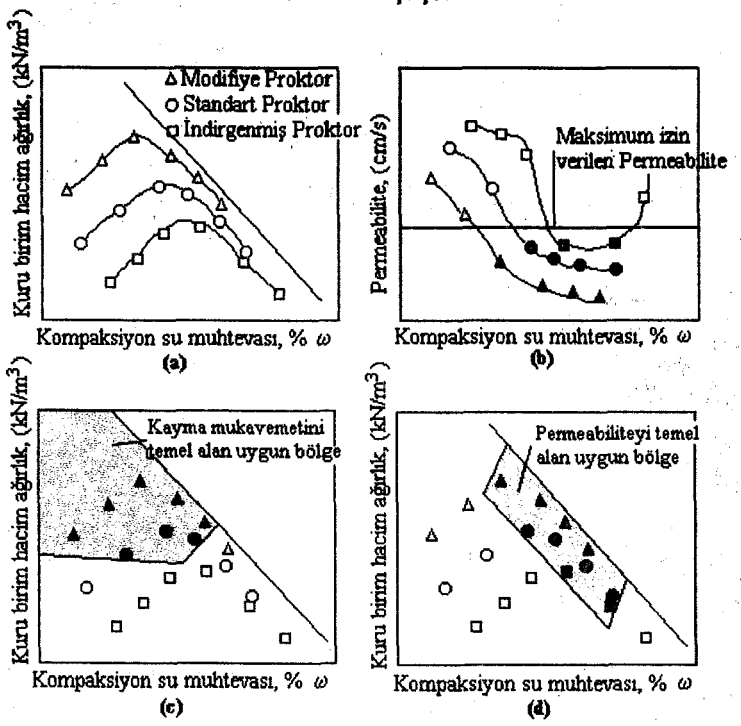
1. Şekil 2.a 'da laboratuarda modifiye standart ve indirgenmiş proctor kompaksiyon yöntemleriyle sıkıştırılmış zeminin kompaksiyon eğrileri gösteriliyor. Yaklaşık 5 veya 6 farklı örnek yukarıdaki her bir kuvvet ile sıkıştırılmalıdır.

2. Sıkıştırılmış zeminler, her sıkıştırılmış örneğin permeabilitesini belirlemek için geçirgenlik testine tabi tutulmalıdırlar. Doygunluk derecesi ve dikkatlice seçilen efektif basınç gibi önemli detaylar ile birlikte permeabilite deney yöntemlerinin doğruluğu kontrol edilmelidir. Ölçülen permeabilite, kompaksiyon su muhtevasının fonksiyonu olarak çizilir ve Şekil 2.b'deki gibi gösterilir.

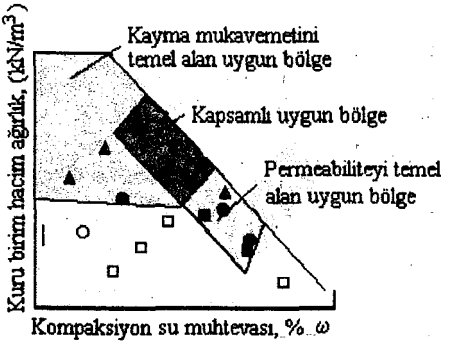
3. Şekil 2 d'de gösterildiği gibi kuru birim hacim ağırlık-su muhtevası noktaları, maksimum kabul edilebilir değerden daha büyük permeabiliteleri olan sıkıştırılmış numuneleri ve maksimum kabul edilebilir değerlere eşit veya bundan daha küçük permeabiliteli numuneleri göstermek için kullanılan farklı sembollerle yeniden ifade edilir. Uygun bölge, dizayn kriterleri aynı olan yada aşan test sonuçlarını kapsayacak şekilde çizilmelidir. Uygun bölge yapmada bir değerlendirme gerekir. Şekil 2 (c, d).

4. Uygun bölge diğer nedenlere bağlı olarak, örneğin kayma mukavemeti, yayılmış geomembran ile zemin ara yüzey arasındaki sürtünme, büzülme/şişme durumları, oturma olduğu zaman çatlama işi, yapılabilirlik işi, ya da bölgesel uygulamalar gibi diğer faktörleri de göz önüne alacak şekilde yeniden düzenlenir. Örneğin eğer kayma mukavemeti söz konusu ise aşırı zayıf zeminlerin oluşturulmasını önlemek için kuru birim hacim ağırlık veya su muhtevası üst limiti belirlenmelidir.

Şekil 3'te bir tek uygun bölge tanımlamak için permeabilite ve kayma mukavemetinden dolayı uygun bölgeleri nasıl üst üste getireceğimizi gösteriyor. Aynı yöntem herhangi bir özel projeyle ilgili diğer faktörlere (örneğin büzülme/şişme potansiyeline, kimyasallarda direnç, vb.) uygulanabilir



Şekil 2. Daniell ve Benson (1990), tarafından tavsiye edilen yöntem, a) Modifiye, Standart ve İndirgenmiş Proctor sıkıştırma kuvvetleri ile kompaksiyon eğrisini belirleme, b) Sıkıştırılmış numunelerde permeabilitenin belirlenmesi, c) Kayma mukavemeti veya bölgesel inşa uygulamaları gibi diğer faktörler göz önünde tutan değişik uygun bölge, d) Permeabilite < maksimum müsaade edilebilir değerli sıkıştırılmış örnekler için içi dolu sembollerin kullanımı ile çizilen uygun bölge



Şekil 3. Permeabilite ve kayma mukavemetine bağlı olarak kapsamlı uygun bölgenin belirlenmesi

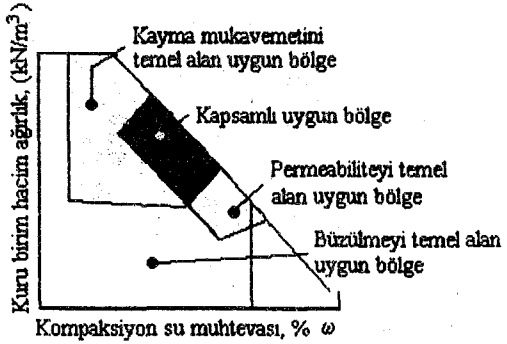
Uygulamadan Bir Örnek

Atık depolarında düşük permeabilite değerlerine sahip tabakalar ve kaplamalar oluşturmak için kilce zengin zeminler kullanılır, bu zeminlerin yerleştirilme ve sıkıştırılmalarında kullanılan su muhtevası optimum su muhtevasına çok yakındır (Mitchell ve diğerleri 1965). Bu tür uygulama ile düşük permeabiliteli zemin elde etmek mümkündür. Bununla birlikte kurak bölgelerde veya kilin mevsimsel kurumaya maruz kaldığı bölgelerde sıkıştırılan tabaka kurutulursa bu durum uygulama amacımıza zarar verebilir. Kurutulmaya bırakılan nemli sıkıştırılmış killerde büyük çatlaklar (büzülmeler) oluşabilir. Problemin esası şudur ki; sıkıştırılmış zemin kaplamalarında kompaksiyon su muhtevası arttıkça tabakanın permeabilitesi azalmakta, buna karşı zeminin büzülme potansiyeli artmaktadır. Genelde şartnameler, sıkıştırılmış zeminin belli bir maksimum değerden ($1x10^{-7}$cm/s, çeşitli atık depoları için) daha az permeabilite değerlerine sahip olabilmesi için, zemin tabakalarının sıkıştırılmasında kullanılan su muhtevasının optimum su muhtevasında veya biraz üzerinde olmasını isterler.

Burada, kurumaya maruz sıkıştırılmış bir zemin tabakasında istenen mukavemet ve permeabilite değerlerinin minimum büzülme veya çatlama potansiyeli ile nasıl sağlanabileceğinden bahsedilmiş ve konunun daha iyi anlaşılabilmesi için uygulamadan bir örnek seçilmiştir.

Daniel ve Wu (1993), Texasta bir atık depolama sisteminin zemin kaplamasında, kullanılacak zeminin hangi su muhtevasında, sıkıştırıldığı zaman: **1.** Düşük permeabilite değerine, **2.** Kururken en düşük büzülme potansiyeline, **3.** Uygun kayma mukavemeti özelliğine sahip olabileceğini araştırmışlardır. Araştırmacılar bunun için üç kriter belirlemişlerdi.

Birincisi, sıkıştırılan zeminin düşük permeabiliteye sahip olması istenildi. Ayrıca permeabilitenin $1x10^{-7}$ cm/s sınırlarını geçmeyeceği kabul edildi. Permeabilite deneyleri için Daniell ve Benson'un (1990) geliştirdiği yöntemlerden faydanıldı.
İkinci kritere göre, kurutma ile oluşan büzülme çatlaklarının boyutu belirlenen limitleri aşmayacak şekilde olacaktı. Bu proje için zemin numunelerden hazırlanan silindir örneklerinin kuruturken oluşan hacimsel büzülme değerlerinin maksimum % 4 olabileceği kabul edilmişti. Buradan amaç, kural olarak kururken minimum hacimsel büzülme gösteren zeminlerin, çatlamaya karşı da minimum potansiyele sahip olacakları idi.



Şekil 4. Permeabilite kayma mukavemet ve büzülmeye bağlı kapsamlı uygun bölgenin belirlenmesi.

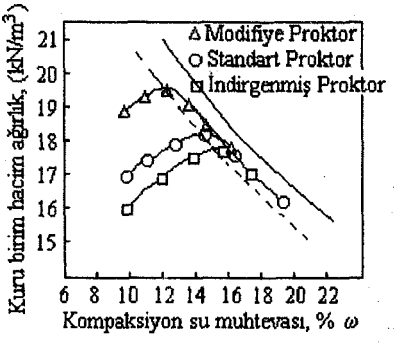
Üçüncü amaç ise, tabaka ve kaplama sistemlerinde kullanılan zeminlerin uygun kayma mukavemetine sahip olması gerekirdi. Bu çalışmada 200 kPa serbest basınç mukavemeti minimum sınır olarak seçilmişti. Peck ve diğerleri (1974) 'ne göre bu mukavemet çok sert zeminler için en düşük değerdir. Bu mukavemet değeri bu projeyle ilgili olup başka projeler için gerekli minimum mukavemeti ayrı tasarlamak gerekmektedir. Sonuç olarak özetlenirse, kompaksiyon kriterlerinin (Su muhtevası / Kuru birim hacim ağırlık ilişkisinin), permeabiliteyle (maksimum $1x10^{-7}$ cm/s), kururken hacimsel büzülme (maksimum % 4) ve serbest basınç mukavemeti ile (minimum 200 kPa) ilişki kurulmasını sağlayacak bir çalışma yapılmıştır. Her bir kriter için birer kabul edilebilen bölge tarif edilmiş, ve süperpozisiyon ile her üç kriter bölgesini kapsayacak olan bir genel kabul edilen bölge Şekil 4'te gösterilmiştir.

Kullanılan Zemin

Araştırmacıların yaptığı çalışmada kullanılan zeminin likit limiti % 30, plastisiti indisi % 12, % 2 si çakıl ve % 65'i kum idi. Zeminin 200 no'lu elekten geçen miktarı % 33 ve geçen miktarı % 15 i 0,005 mm 'den küçük idi. Zemin SC olarak belirlendi. Bu özelliklere sahip olan killi kum araştırmacıların ihtiyaçlarına en uygun zemin olarak seçilmişti. Zeminin bu özeliğinden dolayı düşük permeabilite ve büzülme potansiyeline sahip olacağı düşünülüyordu.

Yapılan İşlemler

Daniel ve Benson'nun (1990) önerdiği gibi zeminler üç tür enerjiyle sıkıştırıldı. Modifiye kompaksiyon uygulaması ASTM D 1557 metodunun (Laboratory 1992 b) yöntemiyle ve Standart kompaksiyon uygulaması ASTM D 698 metodunun (Laboratory 1992 a) yöntemi çerçevesinde uygulamışlardır. İndirgenmiş kompaksiyon uygulaması mevcut Standart işlemlerden sadece vuruş sayılarında farklıdır. İndirgenmiş metot da her tabaka 15 vuruşta sıkıştırılmaktadır ve standart proctor da bu sayı 25'tir. Kompaksiyon eğrilerinin sonuçları Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Kompaksiyon eğrileri

Numunelerin permeabilitesi aşağıda bahsedildiği şekilde kompaksiyon moldlu permeametre ASTM << Measurement of Hidraulic Conductivity of Porous Material Using a Rigid-Wall, Compaction Mold Permeametre >> işlemi ile ölçülmüştür.

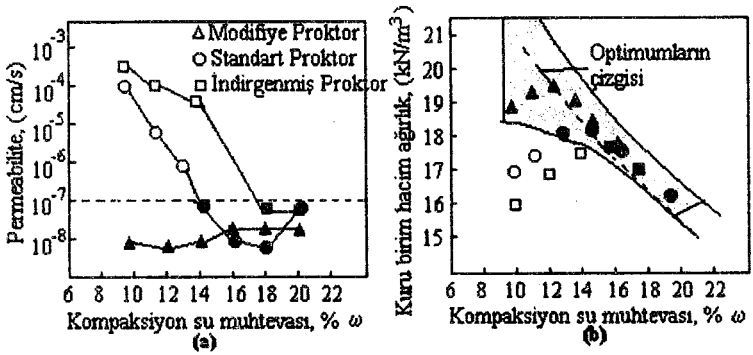
Deney sırasında deneydeki numunelerin düşey yönde serbestçe şişmelerine müsaade edilmiştir (yani düşey yönde basınç yoktur). Deneyde havası alınmış çeşme suyu kullanılmış ve hidrolik eğim 14 ile 70 arasında değişmiştir. Testler haftalarca sürmüş ve permeabilite

sabitleştiği an ve giren çıkan suyun oranı eşitlendiği zaman deney bitirilmiştir. Araştırmacılar kompaksiyon moldlu permeametreler ve esnek duvarlı üç eksenli permeametreler ile yapılan deneylerin neticede aynı sonuçları verdiğini ifade etmişlerdir.

Tek eksenli basınç deneyleri ise kompaksiyon moldunda hazırlanan zemin örneklerinden alınan silindirik numuneler (çapı 50mm.ve uzunlukları 100mm) üzerinde yapılmışlardır. Zeminin hacimsel büzülmesini ölçmek için kompaksiyon moldun'dan çıkartılan sıkıştırılmış silindirik zemin numuneleri laboratuarda bir masanın üstüne bırakılıp hava şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Kleppe ve Olson'un (1985) önerdiği şekilde 0,025 mm'ye kadar hassasiyetle her saat başı silindir numunelerin çapı ve yüksekliği iki şer kez ölçülmüştür. Numunelerin hacmini hesaplamak için çapın ve yüksekliğin ortalaması kullanılmıştır. Ölçümlerin alımı numune hacminin değişimi sabitleşinceye kadar sürmüştür.

Araştırmacılarca bulunan sonuçlar

Permeabilite. Permeabilitenin su muhtevası ve kompaksiyon enerjisine bağımlı olarak değişimi Şekil 6. a'da gösterilmiştir. Gerekli $1x10^{-7}$cm/s ve daha küçük permeabilite değerlerini verebilen su muhtevaları ve kuru birim hacim ağırlıkların kabul edilebilen bölgesi Şekil 6 b'de gösterilmiştir. Referans için Şekil 6. b'de optimumların çizgisi gösterilmiştir.



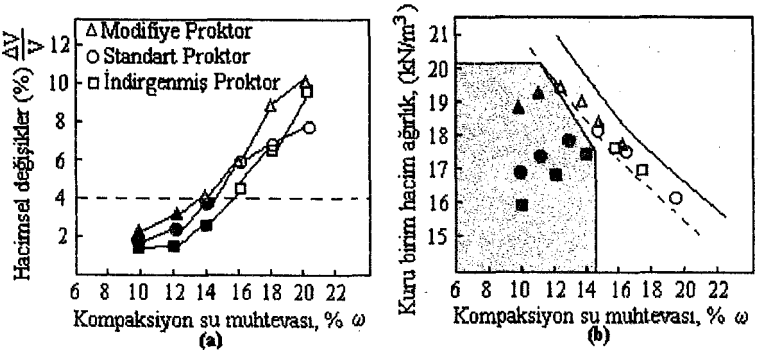
Şekil 6. a) Permeabilite su muhtevası ilişkisi. b) Permeabiliteyi temel alan uygun bölge (Kapalı semboller permeabilitenin maksimumdan ($k \leq 1x10^{-7}$cm/s) küçük olan örneklerini gösteriyor)

Hacimsel şekil değiştirme. Üç kompaksiyon enerjisi için kurutma nedeni ile oluşan hacimsel (büzülme) şekil değiştirmelerinin su muhtevası ile ilişkisi Şekil 7 a'da gösterilmiştir.

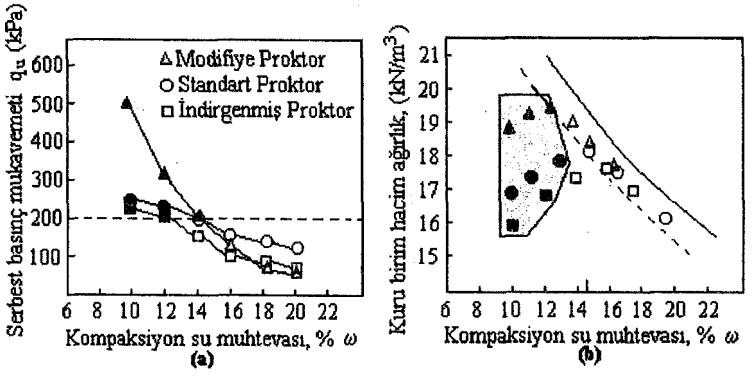
Araştırmacılarca yapılan açıklamada, zemin numunelerinin hacimsel, şekil değiştirmesi % 1'den %10'a kadar değişmiştir. Çalışmada büzülme potansiyelinin maksimum değeri % 4 olarak seçilmiştir. Bu seçim Kleppe, Olson (1985) tarafından yayınlanan verilere dayanılarak yapılmıştır. Kabul edilen büzülme potansiyeli bölgesi Şekil 7 b'de gösterilmiştir.

Serbest basınç mukavemeti. Araştırmacılar zemin numuneleri için serbest basınç mukavemetinin 45 ile 480 kPa arasında değer aldığını belirtmişlerdir. Sonuç Şekil 8 a'da gösterilmiştir. 200 kPa serbest basınç mukavemete sahip olan sıkıştırılmış numunelerin

kompaksiyon su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlığa bağlı oranları ve istenen serbest basınç değerini sağlayan uygun bölge Şekil 8 b'de gösterilmiştir.

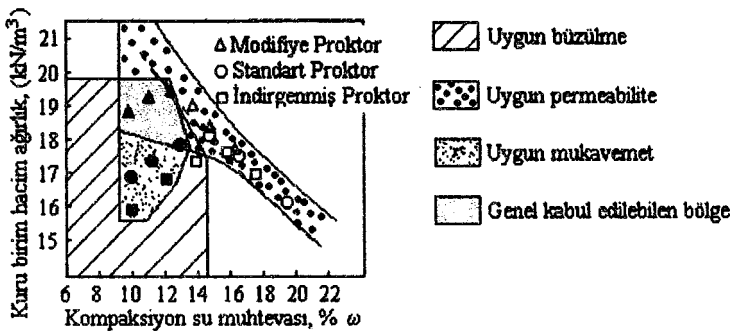


Şekil 7. a) Hacimsel şekil değiştirmeleri su muhtevası ilişkisi (max.%4). B)Büzülmeyi temel alan uygun bölge (Kapalı alanda olan kapalı semboller büzülmenin % 4 'ten küçük olan örneklerini gösteriyor)



Şekil 8. a) Serbest basınç mukavemeti su muhtevası ilişkisi. b) Kayma mukavemetini temel alan uygun bölge. (Kapalı semboller kayma mukavemetinin minimumdan (200 kPa'dan) büyük olan örneklerini gösteriyor)

Genel kabul edilebilen bölge. Zeminin permeabilite, hacimsel büzülme ve serbest basınç mukavemetini baz olarak çizilen γ_k-ω uydun bölgelerinin bir arada üst üste getirilmiş hali Şekil 9'da verilmiştir.Bu zemin için üç kriterinde sağlayan kompaksiyon su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlık oranları mevcuttur.



Şekil 9. Permeabilite, hacimsel büzülme ve serbest basınç mukavemet dizayn değerlerini temel olan uygun kabul edilebilir bölge

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde mühendisler, sıkıştırılmış zemin kaplama ve örtüleri için ve onlarla irtibatlı olarak yapısal dolgular için orijinal olarak geliştirilmiş su muhtevası yoğunluk kriterlerini yaygın olarak kullanmaktadırlar. Bu kriterler zeminin kompaksiyon su muhtevasının belirli bir düzeyinin üzerinde, minimum kuru birim ağırlıkta γ_k'da sıkıştırılmasını gerektirirler. Bu yöntem mukavemet ve sıkışabilirliğin öncelikli iş olduğu, düşük permeabilite ve diğer faktörleri başarma ihtiyacının olmadığı yapısal dolgulara ait tarihsel uygulamaya dayanmaktadır. Mevcut verilerin incelenmesi yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemin belirlenen uygun bölgesinin her noktasında gerekli düşük permeabiliteyi ($k \leq 1x10^{-7}$cm/s) minimum büzülmeyi (maksimum hacimsel büzülme % 4) ve uygun mukavemeti (minimum q_u=200 kPa) sağlayamadığı görülmektedir.

Su muhtevası-yoğunluk kriterlerinde yukarıda belirlenen faktörlerinde içine alacak şekilde uygun bölgenin belirlenmesi için bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde,

- Zeminler arazide tahmin edilen maksimum, standart ve minimum sıkıştırma kuvvetlerini yansıtan üç farklı sıkıştırma kuvveti kullanılarak su muhtevasının belirli bir oranı üzerinde sıkıştırılırlar.
- Sıkıştırılmış numunelerin permeabilitesini belirlemek için hidrolik iletkenlik testine tabi tutulurlar.
- Kompaksiyon bilgileri ω–γ_k eksen takımında, $k \leq 1x10^{-7}$cm/s değerli örnekler farklı sembollerle ve $k > 1x10^{-7}$cm/s değerli örnekler farklı sembollerle gösterilirler.
- Dizayn kriterlerini karşılayan ve aşan test sonuçlarını kapsayan bir uygun bölge çizilir. Diğer faktörleri, örneğin kayma mukavemeti durumları, büzülme/şişme kriteri vb. faktörleri ifade etmek için uygun bölge değiştirilebilir. Bu şekilde tüm istenen faktörleri başaran uygun bölge su muhtevası ve kuru birim hacim ağırlığa bağlı olarak belirlenmiş olur.

Bu yöntem sıkıştırılmış zemin kaplamalarının yapımında şu kolaylığı sağlamaktadır: Sıkıştırılacak zemin, tabaka halinde ilgili yere yerleştirilir ve sıkıştırılır. Teknisyenler arazide

sıkıştırılmış zeminin ω ve γ_k değerlerini ölçerler. Arazide ölçülen ω–γ_k değeri uygun bölge içine düşüyor ise, zeminin istenen parametreleri sağlayacak şekilde sıkıştığı kabul edilir, şayet su muhtevası sağlıyor, kuru birim hacim ağırlık değeri sağlamıyor ise istenen γ_k değeri sağlanıncaya kadar zeminde sıkıştırma işlemine devam edilir.

Klasik yöntemde arazide istenen sıkışmanın sağlanabilmesi ancak bir tek ω_{opt}–γ_{kmax} noktasının başarılabilmesi ile mümkün olmaktadır. Önerilen yöntemin avantajı ise bize istenen sıkışma şartını geniş bir ω–γ_k aralığında sağlayabilme imkanını vermektedir.

KAYNAKLAR

Benson,C.H. and Daniel.D.E., 1990, The influence of clods on the hydraulic conductivity of a compacted clay. J. Geotech. Engrg., ASCE, 116 (8), 1231-1248.

Daniel, D. E., Wu, Y. K., 1993, Compacted clay liners and covers for arid sites. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 119, 223-237.

Herrmann, J. G., And Elsbury, B. R., 1987, Influential factors in soil liner construction for waste disposal facilities. Geotechnical practice for waste disposal '87, R. D. Woods, ed., ASCE, New York, N. Y., 522-536.

Kleppe, J. H., and Olson, R. E., 1985, Desiccation cracking of soil barriers. Hydraulics barrier in soil and rock, (ASTM STP 874), A. J. Johnson, R. K. Frobel N. J. Cavallias and C. B. Pettersson, eds., ASTM, Philadelphia, Pa., 263-275.

Mitchell, J. K., Hooper, D. R., and Campanella, R. G., 1965, Permeability of compacted clay. J. Soil Mech. and Found. Engrg. Div., ASCE, 91(4), 41-65.

Peck, R. B., Hanson, W. E., and Thornburn, T. H., 1974, Foundation engineering. 2 nd Ed., John Wiley & Sons., Inc., New York, N. Y.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

LÜLEBURGAZ-BABAESKİ KİLİNİN YOL TABAN ZEMİNİ TAŞIMA DEĞERİ (CBR) NİN BELİRLENMESİ

Osman Nuri ÇELİK[1], Ahmet ŞAHİN[2]

[1] Selçuk Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, 42031, Konya
e-posta: oncelik@selcuk.edu.tr
[2]İstanbul Büyük Şehir Belediyesi, İstanbul

ABSTRACT

Swelling properties of certain clays, which are used as filling material and as natural base ground on highway construction, are known as a damaging factor for pavements. The properties and factors affecting of this kind of soils have to be known at first to prevent possible damages.

Usually, compacted soils are used instead of natural soils under the airport and highway pavements. The swelling properties of soils are depending on the many factors.

In this study, a series of laboratory study conducted on the clay collected from Lüleburgaz - Babaeski. The California Bearing Ratio (CBR) of the clay was determined at optimum water content and ± 5 % of the optimum water content. All the laboratory work has done in Bituminous Laboratory of Selcuk University in Civil Engineering Department.

The CBR values of the soil found are differing between 8.08 % and 10.58 % without saturated by water when the samples compacted at optimum and ± 5% of the optimum water content. 96 hours saturation of the sample by water reduces the CBR value of clay up to 0.25 % when the sample compacted at 25 % water content.

Key words: The California Bearing Ratio (CBR), Lüleburgaz-Babaeski Clay,

ÖZET

Ulaştırma yapılarında dolgu malzemesi ve doğal taban zemini olarak kullanılan bazı killerin şişme özelliğinden dolayı yapıya zarar verdiği bilinmektedir. Bu tür zeminlerin özelliklerinin ve buna etki eden faktörlerin önceden belirlenmesi oluşabilecek önemli zararların önlenebilmesi açısından önemlidir.

Karayolu ve havaalanı kaplamalarının altında genelde doğal zemin yerine sıkıştırılmış zeminler bulunmaktadır. Zeminin şişme özelliği birçok etmene bağlıdır.

Bu çalışmada, Lüleburgaz-Babaeski kilinin optimum su içeriğinde, ± % 5 optimum su içeriğinde normal ve suya doygun halde Kaliforniya Taşıma Değerleri (CBR) belirlenmiş, bu su içeriklerine sahip sıkıştırılmış kilin şişme yüzdeleri hesaplanmıştır. Laboratuar çalışmaları, Selçuk Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Bitümlü Malzemeler Laboratuarında yapılmıştır.

Lüleburgaz-Babaeski kilinin, CBR değerleri suya doygun ve normal olmak üzere iki durum dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Kilin CBR değerinin optimum su içeriği ve ± % 5 optimum su içeriğinde sıkıştırılması halinde % 8.08 ve % 10.58 arasında değiştiği, bu su içerikleri kullanılarak sıkıştırılan numunelerin 96 saat suda bekletildikten sonra yapılan yüklemelerde ise CBR değerinin % 0.25 e kadar düştüğü gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaliforniya Taşıma Oranı, Lüleburgaz-Babaeski Kili,

GİRİŞ

Yol kaplamalarının kalınlıklarının belirlenmesinde aşağıdaki kompleks değişkenlerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

1. Tekerlek yüklerinin sayısı, şiddetleri ve lastik ile yol yüzeyi arasındaki değme alanı,
2. Kaplama tabakasının rijitliği, stabilitesi, durabilitesi, elastik ve plastik deformasyon kabiliyeti ve yorulma yüklemelerine karşı dayanıklılığı,
3. İklim değişikliklerinden dolayı temel tabakasındaki hacimsel değişiklikler, doğal taban zemininin yükler altında deformasyonu ve tekerlek yüklerinden kaynaklanan gerilmenin taban zeminine aktarılmasında kaplama tabakasının gerilmeyi düşürme kabiliyeti,
4. Yağmur ve kar yağış durumu.

Bu bildiride, S.Ü. Müh. Mim. Fak. İnşaat Müh. Bölümü Mühendislik Uygulamaları dersi kapsamında, Karayolu Üstyapı kalanlık dizaynı için gerekli olan, üstyapıya temel olacak ya da dolgu malzemesi olarak kullanılacak zeminin CBR (Kaliforniya Taşıma Oranı) değerinin ve iklim değişikliklerinden dolayı temel tabakasında oluşabilecek hacimsel değişikliklerin Laboratuarda belirlenmesi üzerine yapılan çalışmanın sonuçları değerlendirilmiştir.

Malzeme

Bunun için Lüleburgaz – Babaeski'den temin edilen kilin, farklı su içeriklerinde suya doygun ve normal şartlardaki CBR değerleri belirlenmiştir. Lüleburgaz-Babaeski'den getirilen zemin örneğinin fiziksel ve endeks özellikleri; likit limit, plastik limit, lineer rötre limiti, tane birim hacim ağırlığı, standart ve modifiye Proktor kuru birim hacim ağırlıkları ve zemin sınıflandırması Tablo 1 de verilmiştir. (Şahin, 1999).

CBR deneyi, numunenin doğal su içeriği olan % 30 değerinde ve bu değere ± % 5 ilave edilerek sıkıştırılmış numuneler üzerine uygulanmıştır. Su içeriğinin tam olabilmesi için kayıp dikkate alınacak ilave edilecek su miktarına % 2 daha su ilave edilmiştir.

Taban zeminin üstyapı projelendirmesine esas olan taşıma gücü, CBR değeri ile tanımlanır. CBR değeri dinamik yaş CBR deneyi (ASTM-D 1883) ile bulunur. Bu metot, 1930'larda Kaliforniya'da O. J. Porter tarafından geliştirilmiştir (Umar ve Ağar, 1985).

Bu metotta yol üstyapısını oluşturan tüm taban, alt temel ve temel tabakalarını oluşturan malzemeler üzerinde CBR deneyleri yapılır. Taban zeminlerinin taşıma gücü (CBR değeri) bulunurken tesviye yüzeyinin altındaki 40 cm lik kesimi dikkate alınmalıdır. Üstyapı projelendirmesi

sırasında tesviye yüzeyi henüz hazırlanmamışsa, CBR değerleri belirlenirken taban zeminin oluşturulacağı malzemeler dikkate alınmalı, bu malzemelerin hangi kilometreler arasına konacağı projede açıkça belirtilmelidir.

Tablo 1. Babaeski kilinin fiziksel ve endeks özellikleri.

Fiziksel ve endeks özellikler	**Değerler**
Likit limit (%)	116
Plastik limit (%)	36
Lineer rötre limiti (%)	22
Çakıl (%)	-
Kum (%)	4
Silt-kil (%)	96
Renk	Yeşil
Zemin cinsi	CH
Maksimum kuru birim hacim ağırlık (Standart Proktor) (kN/m^3)	12,5
Optimum su içeriği (Standart Proktor) (%)	30
Maksimum kuru birim hacim ağırlık (Modifiye Proktor) (kN/m^3)	15,2
Optimum su içeriği (Modifiye Proktor) (%)	25
Tane birim hacim ağırlığı (kN/m^3)	26,78
Tane özgül ağırlığı (gr/cm^3)	2,73

Yol geçkisi boyunca taban zemini sistematik bir değişiklik gösteriyorsa, her değişik taban zemininin sınırları belirlenmeli ve bu kesimleri temsil edecek CBR deneyleri yapılmalıdır. Taban zeminlerinin sistematik bir değişme göstermediği veya değişik taban zemini uzunluklarının çok kısa olduğu durumlarda, üstyapı projelendirmesine esas olacak CBR değeri ve kapsadığı uzunluk, düzensiz aralıklarla yapılacak yeterli sayıda CBR deneyleri sonunda bulunmalıdır.

Taban tesviye yüzeyinin hazırlanmasından sonra yapılacak son taban etüdü ile proje CBR değerleri yeniden kontrol edilmeli, üstyapı projelendirmesinde esas alınan CBR değerlerinden farklılık gösteriyorsa üstyapı kalınlıkları yeniden hesaplanmalıdır.

Uygulanan Yükler

Trafik yüklerinin hesaba alındığı iki kaplama tasarım yaklaşımı mevcuttur. Birincisinde, taban zemini taşıma değeri ve eşdeğer tek ve tandem dingil yükü ile kaplama tabakası arasında bir bağıntı kurulmuştur. Diğerinde ise, kaplama tabakası ile taban zemini taşıma değeri ve eşdeğer tek ve tandem dingil yükü tekerrür sayısı arasında bir ilişki kurulmuştur. İkinci yaklaşım daha çok kullanılmaktadır(Road Note 29, 1970).

Kaplama tabakasındaki bozulmaların aza indirilmesi için birçok ülkede dingil yüklerinde sınırlamalara gidilmektedir. Bunun sonucu olarak, ticari araçlardaki dingil sayısında artış olmuş, aynı zamanda da maksimum dingil yükünde dereceli bir artış olmuştur. Amerika'da tek dingil yükü 8200 kg olarak kabul edilmişken İngiltere'de bu, tekerler dingilin sonunda ise, 10 ton tekerler dingil boyunca mesafeli olarak yerleştirilmişse 11 ton olarak kabul edilmiştir. Bunun için eşdeğerlik katsayıları kullanılmıştır. Tablo 2 de dingil yüklerine göre taşıtların eşdeğerlilik faktörleri verilmiştir.

Doğal Zeminin Durumu

Yollardaki kaplamanın alan olarak çok geniş bir düzleme oturmasından ve taban zeminin özelliklerinin yol boyunca farklılıklar göstermesi ihtimali büyük olduğundan kaplamanın performansı taban zeminini oluşturan malzemeler ile çok yakından ilgilidir. Aynı zamanda, zaman içinde su seviyesindeki değişimlerden dolayı aynı noktada bile taban zemininin özellikleri farklı zamanlarda farklı özellikler gösterebilir.

Kaplama; kaplamada oluşan çatlaklardan yağmur suları aracılığı ile, geçirimli üstyapı nedeniyle, kaplama kenarlarından, mevcut su seviyesinden emme ile veya mevcut su seviyesindeki değişimlerle bünyesine su alabilir.

Bazı üstyapı otoriteleri özellikle Amerika'da kaplama tabakasının altında yüksek su içeriği oluştuğu düşüncesiyle taban zeminin özelliklerinin belirlenmesinde taban zemininin tamamen su içerisindeki özelliklerini baz almışlardır. Taban zeminin her zaman su içerisinde olmadığı düşünülürse bu kabul bazında yapılan tasarım ekonomik olmayacaktır.

Su içeriğinin belirlenmesi için İngiltere'de karayolu ve hava alanlarının zemin-su-hava sistemi göz önüne alınarak üç ana sınıf belirlenmiştir.

1- Eşdeğer su içeriğinin geçirimsiz kaplamanın altında oluştuğu, yağmur ve buharlaşma şartları altında yeraltı su seviyesinin zemin yüzeyinden 5 m ve daha yukarısında olması durumuna sahip olan ortamlar. Yol kenarlarından tarım dışında etkilenmenin olmadığı, kaplama ile korunuyorsa zeminin durumuna bağlı olarak eşdeğer şartların drenaj aracılığıyla veya kapilarite ile oluştuğu ortamlar. Bu durumlarda, eşdeğer su içeriğinin zeminin emme ve sıkıştırma özellikleri dikkate alınarak belirlendiği metotlar geliştirilmiştir (Croney ve Bulman, 1972).
2- Yeraltı su seviyesinin zemin yüzeyinden 5 m ve daha aşağıda olduğu, fakat senenin bazı aylarında yağışın buharlaşmayı aştığı ve geçirimsiz kaplamanın altında sabit nemin oluştuğu ortamlar. Bu şartların belirlenmesi, zeminin geçirgenliğine, yıllık yağışlardan elde edilecek nem indisine, buharlaşma oranına ve diğer meteorolojik faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Black, 1962). Bu yaklaşımla kaplama altındaki zeminin ortalama nem oranı ve mukavemeti tahmin edilebilir. Bu şartlar, sıcak ve yağışın yıllık 250 mm den yüksek olduğu bölgeler için geçerlidir.
3- Yol altındaki zeminin nem oranına hiç etkisinin olmadığı kurak bölgelerde zeminin su içeriğinin korumasız yerlerdeki su içeriğine eşit olduğu iklim şartlarına sahip bölgeler. Bu bölgelerde, zeminin mukavemeti, üzeri açık bir bölgeden alınan numunenin mukavemetine eşittir.

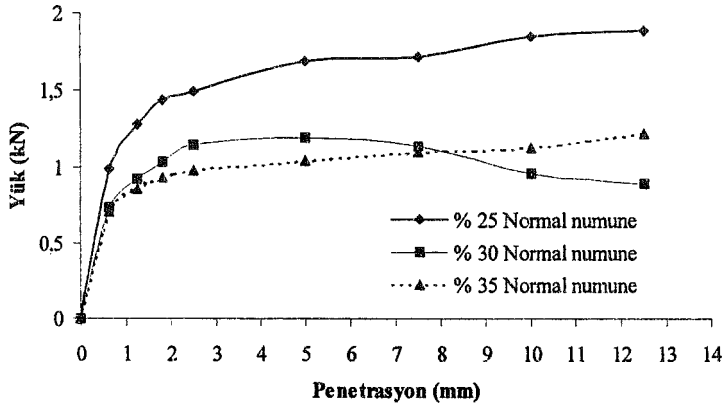
Hava sıcaklığı da buharlaşmaya yada zeminin nem oranında azalmaya neden olur. Fakat sıcaklık değişiminin, kaplama altındaki zeminin su içeriğine bir etkisi olduğu konusunda bir kanıt yoktur. Nemli zeminin donması suyun zemin tarafından emilmesini hızlandırır. Silt varlığı da suyun yukarı yol temeline doğru yükselmesini hızlandırır. Yeraltı su seviyesinin yüksek olması (zemine 1m ve daha yakın) da bunu artırır. Zeminin mukavemeti buzlanmanın çözülmesinden sonra hızla düşer. Don-çözülme olayına hassas zeminler üzerindeki kaplama kalınlığı yetersiz olur.

Kaplamanın oturduğu zeminin taşıma değerini belirlemek ya da özelliklerini belirlemek için iki yol mevcuttur.

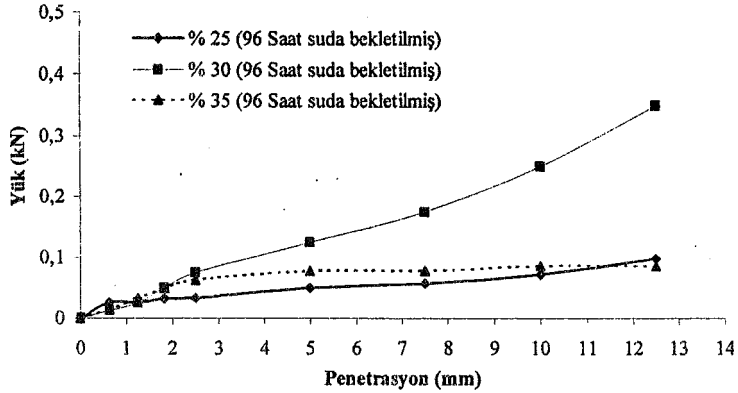
1- Eğer yeterli bir laboratuar varsa tahmin edilebilecek eşdeğer nem oranında ve bu nem oranındaki özgül ağırlık için Kaliforniya Taşıma Oranı (CBR) belirlenebilir.
2- Alternatif olarak zeminin özelliklerine bağlı olarak Tablo ve grafiklerden CBR değeri tahmin edilebilir.

Bulgular ve Tartışma

Farklı su içerikleri için, sırasıyla normal ve suya doygun numuneler üzerine yapılan Penetrasyon ve yük eğrileri Şekil 1 ve 2 de gösterilmiştir. Deneysel çalışmada, Lüleburgaz Babaeski'den, No:4 elek altı malzemeden alınan yaklaşık 12-15 kg numune üzerinde CBR deneyleri yapılmıştır. Malzemenin taşınması ve saklanması sırasında malzemenin içine karışmış olan, yabancı maddeler ayıklanmıştır. Karışım için hazırlanan numune önceden 105 °C de 24 saat fırın içerisinde bekletildikten sonra, karışım geniş bir tava içerisinde karışıma su püskürtülerek yapılmıştır. Karışımın çamurlaşmaması için, karışım yapılırken, su tabakalar halinde ilave edilmiştir.



Şekil 1. Farklı su içeriğinde sıkıştırılmış normal numuneler için Penetrasyon-Yük eğrisi



Şekil 2. Farklı su içeriğinde sıkıştırılmış suya doygun numuneler için Penetrasyon-Yük eğrisi

Karışım yaklaşık 215 dakikada, gerekli su içeriğinde homojen olacak şekilde yapılmıştır. İşlem sırasında su ve malzeme kayıplarının olmamasına dikkat edilmiştir. Karışıma su verildikten sonra su kaybının oluşmaması için gerekli olan ekipman önceden hazırlanmıştır. Bunun için, 2 adet kalıp ve alt başlıkları vidalanarak ilave halkayla birlikte hazır duruma getirilmiştir. Bu ekipman önceden tartılarak hesaplar için not edilmiştir. Üst başlık çıkarıldıktan sonra fazla malzemeyi

tıraşlamak için çift kollu tıraşlama bıçağı kullanılmıştır. Üst başlıkla birleştirilmiş hazır kalıbın içerisine yerleştirmek için de 151 x 51 mm lik çelik disk kullanılmıştır. Sıkıştırma sırasında numunenin kalıp altından ayrılabilmesi için alt kısma filtre kağıdı konulmuştur. Suda 96 saat bekletilecek numune için delikli tel filtre kullanılmıştır.

Kalıp içerisinde sıkıştırılan numuneler su kaybına karşı izoleli ortamda, 24 saat bekletilmiştir. Her ölçüm için 2 numune hazırlanmıştır. 24 saat bekletilen numuneler tartıldıktan sonra, CBR aletinde yüklenerek değerler ölçülmüştür. 96 saat suda bekletilecek numuneler bir su tankı içerisine yerleştirilerek şişme miktarları ölçülmüştür.

SONUÇLAR

Eğrilerden elde edilen, farklı su içerikleri için CBR değerleri Tablo 2 de verilmiştir. Sonuçlar, incelenen kilin 96 saat suda bekletildikten sonra belirlenen CBR değerinin normal numunelerle kıyaslandığında 15,25 kat ile 42,32 arasında düştüğünü göstermektedir. Yol üstyapı kaplama hesabında dikkate alınan değer bu CBR değeridir.

Ancak, yol üstyapısına temel oluşturacak doğal zeminin durumu bazı bölgeler dışına hiçbir zaman 96 saat suda bekletilmiş durumda veya bu duruma yakın olmayabilir. Bu yüzden yapılan tasarım ekonomik olmayacaktır. Bölgenin yağış durumuna göre zeminin mümkün en fazla su içeriği belirlenerek en olumsuz şarttaki CBR değeri belirlenmeli ve dizayn bu değere göre yapılmalıdır.

Tablo 2. Deney Sonuçları (CBR Değerleri)

Su İçeriği	96 saat suda bekletilen Numune	Normal Numune
% 25	0,25	10,58
% 30	0,53	8,08
% 35	0,44	6,91

KAYNAKLAR

ASTM-D 1883, (1999) Standard Test Method for CBR (California Bearing Ratio) of Laboratory-Compacted Soils, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, Pennsylvania, USA 19428-2959

Black, W.P.M., (1962), 'A Method of Estimating the California Bearing Ratio of Cohesive Soils from Plasticity Data', Geotechnique, London, 12 pp.82-271.

Croney, D. (1972), "Failure Criteria for Flexible Pavements", Proc. Third Int. Conf. on Structural Design of Asphalt Pavements, University of Michigan.

Croney, D. ve Bulman, J.N., (1972), 'The Influence of Climate Factors on the Structural Design of Flexible Pavements', Proc. Third Int. Conf. Structural Design of Asphalt Pavements, University of Michigan.

Road Note 29, (1970) "A Guide to the Structural Design of Pavements for New Roads", Road Research Laboratory, 3rd ed., (HMSO), DoE.

Şahin A, (1999), "Şişen Killerle İnşa Edilen Dolgu Davranışının Numerik Analizi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Umar, F., ve Ağar, E. (1985), "Yol Üstyapısı", İTÜ No:1299.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

AŞIRI PLASTİSİTEYE SAHİP TUĞLA KİLLERİNDE VOLKANİK TÜF KATKI İLE PLASTİSİTENİN AZALTILMASI

A Study On Reduced The Plasticity With Volcanic Tuff Additives
In Over Plasticity Brick Clays

İ. Demir[1], M. Orhan[2]

[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü,03200 Afyon,
e-posta:idemir@aku.edu.tr
[2]Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü, Ankara,
e-posta:orhan@gazi.edu.tr

ÖZET

Tuğla ürünlerin üretiminde ana bileşeni kil olan tuğla toprakları kullanılmaktadır. Afyon bölgesinde tuğla sektörüne hammadde sağlayan kil yatakları giderek azalmaktadır. Zaman zaman kil hammaddesinde karşılaşılan aşırı plastisite nedeniyle kurutma ve pişirme sırasında çatlama, dağılma vb. problemlerle karşılaşılmaktadır.

Bölgede aynı zamanda geniş volkanik tüf yatakları bulunmaktadır. Bu çalışmada, Afyon ve çevresinde bulunan aşırı plastisiteye sahip tuğla toprağına belli oranlarda tüf katılarak kilin aşırı plastisitesinden kaynaklanan üretim kayıplarını önlemek amacı ile yapılmıştır.

Çalışmada kil ve tüf sahasından sahayı temsil edecek örnekler alınarak mineralojik ve kimyasal analizler ile doğal nem tayinleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, tüf hammaddesi ile tuğla kilinden oluşan ve farklı oranlarda hazırlanan karışımdan ekstrüzyon metodu ile deney numuneleri üretilmiştir. Numunelerin kuruma ve pişme davranışları incelenerek değerlendirilmiştir. Sonuçta tuğla hammaddesi olarak kullanılan kile %20-30 oranında volkanik tüf katkının plastisiteyi önemli ölçüde düşürerek kilin aşırı plastik özelliğinden kaynaklanan hasarları önlediği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Afyon, kil, plastisite, tuğla, volkanik tüf.

ABSTRACT

In the production of brick, the clay which is the main component used. Clay resources that supply the raw material to brick-industry has been steadily decreased in the Afyon region. Because of high-plasticity clay material used, different problems, which are cracking, deformation, desintegration, occurred during the drying process.

In the region, there have been a large quantity of volcanic-tuff resources. In this study, the brick-clay, which has a high plasticity causing problem in the production line, used in the region. Different amount of tuff is added to eliminate the loss during the production. In the work, clay and tuff samples representing the resources were taken and tested with different test methods such as chemical- mineralogical analysis and natural moisture-determination.

In the experimental work in which samples which are produced with different amount raw-tuffs materials and brick clay by using extrusion method. The firing and drying behaviour of the samples were evaluated. The study show that addition of 20-30 % of volcanic-tuff to the brick-clay used important amount decreased high plasticity of the clay and eliminates the damaging occurred in the production.

Key word: Afyon, clay, plasticity, brick, volcanic tuff.

GİRİŞ

Bu çalışma Afyon (Çobanlar) yöresinde bulunan aşırı plastisiteye sahip tuğla kili ve Afyon (Seydiler) yöresi tüflerinin belli şartlarda birlikte kullanılması ile, şekillendirme, kurutma ve pişirme sırasında ortaya çıkan ürün arızalarını engellemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla tuğla kili ile tüf hammaddesinden değişik oranlarda ve tane boyutlarında karışımlar hazırlanarak deney numuneleri üretilmiştir. Numunelere kuruma ve pişme testleri uygulanarak davranışları incelenmiştir. Sonuçta hangi karışım oranlarında ve tane boyutlarında tüf katkının uygun olacağı deneysel olarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Taneli volkanik malzemeler kabaca sınıflandırıldığında; fındık kömürü büyüklüğünde olanlar; lapilli, volkanik tozların en incesi ise volkanik kül olarak sınıflandırılabilir. İri taneli malzemeler, bombalar, lapilli ve küllerin çoğu breş yataklarının oluşturduğu yerin çevresine yada bacanın yakınlarına dökülebilir ve breş yataklarını oluşturur. Çok hafif olan toz ve küller hava akımı ile taşınarak en son yere düşer ve baca deliğinden çok uzak mesafelere gitme eğilimleri vardır. Kompakt olan bu malzemeler tüf olup bileşim olarak üç nesneden meydana gelir; a) Cam, b) Özel minerallerin kristalleri, c) Kısmen camsı yada holokristalli olan kayaç parçalarından oluşur. Ayrıca tüfler; yeni (taze), altere olmuş, veya başkalaşmış olabilir. Petrogenik özelliği, kimyasal-mineralojik farklılıkları, riyolotik, trakit, andezit veya bazaltik olup olmadıkları mağma cinsine bağlıdır (Pirsson, 1975).

Kil minerallerinde mevcut toplam mineral bileşimi, tane boyut dağılımı, konsilidasyon derecesi ve işleme şartları, kilin teknolojik özelliklerini belirler. Bu özellikler şunlardır; tane boyutu dağılımı, plastiklik, kuru mukavemet, pişmiş ürün mukavemeti, termal vitrifikasyon aralığı, pişme rengi, kuruma ve pişme küçülmesi, su emme kapasitesi, pişmiş bünyenin porozitesi vb. (Konta, 1995). Geleneksel seramikler genelde üç bileşimin bir karışımından oluşur; kil, eritken madde ve filler. Killer eser miktarda öteki çok sayıda oksitlerle birlikte, hidrate olmuş oksitlerle karışık olup, esas olarak silika ve alüminalardır. Kilin tane boyutu 2 μm'den küçüktür. Atomlar düzlemin levhalarında alümina silikatlar olarak dizilmiştir. Tanelerde suyun varlığı herbirini diğeri üzerinde kolayca kaydırarak plastik özellik kazandırır.

Karışımı oluşturan malzemenin ısıtılması sonucu su ve diğer uçucular buharlaşır. Yaklaşık 1000°C ve daha yüksek sıcaklıklarda kil taneleri ve eritken maddeler kalıcı bir camsı kütle meydana getirmek için birbirleri ile reaksiyona başlarlar, bu aşama sinterleşme aşamasıdır ve yoğunlaşma gerçekleşir (Davidge, 1975). Şekillendirilmiş toz karışımın ana bileşeninin ergime sıcaklığı altında pişirilmesi sonucu tozlar arsında kimyasal bağlar meydana gelmesi işlemine sinterleme denir. Sinterleme itici gücü toplam yüzey alanının azaltılması ile sistemin toplam serbest enerjisinin azaltılmasıdır. Katı hal sinterleme işlemi süresince iç yapıda sıvı faz oluşmaz ve bütün olaylar (difüzyon, yoğunluk artışı v.b) katı halde meydana gelir. Sıvı faz sinterlemesinde sinterleme sıcaklığında katı parçacıkların yanında sıvı fazda oluşur. Sıvı faz difüzyon hızını büyük ölçüde arttırarak tanecikler arası bağ oluşumunu hızlandırır ve gözenek yapısı, mukavemet, süneklik, vb. özellikleri önemli ölçüde etkiler (German, 1985). Kuruma sırasında en kritik çatlak periyodu sabit hız periyodunun sonunda meydana gelir. Genel olarak çatlama veya çarpılma olarak ifade edilen hasarlar ürünün bünyesinde farklı olarak gelişen çekme sebebiyle oluşur (Cooper, 1978).

Afyon yöresinde tuğla üretiminde kullanılan killerde aşırı plastisite nedeniyle kuruma ve pişme sırasında oluşan çatlamaları önlemek amacıyla yapılan deneysel çalışmada; hammadde içerisine ağırlıkça %10-15 oranında ince tane boyutunda karbonat içermeyen temiz dere kumu

katılarak kuruma ve pişirme testleri uygulanmış, sonuçta %10-15 oranındaki kum katkının kuruma ve pişme sırasında oluşan çatlamaları önlediği saptanmıştır (Orhan ve Demir, 1998).

YÖNTEM

Çalışmada kullanılan killerin yapısal özelliklerinin tanınması ve tuğla üretim imkanlarının belirlenmesi amacı ile kullanılan materyal ve uygulanan metotlar bu bölümde açıklanmıştır.

Tüf

Tüf ve tüfit açık renkli, silisli volkanik camdırlar. Tüf ve tüfit arasındaki fark tane boyutu esası üzerine kurulur. Kullanmada bazı tutarsızlıklar olmasına rağmen 2 veya 3 mm 'den büyük taneniler (ince çakıl boyutu veya kaba kum) genellikle tüf olarak isimlendirilir. Bu ebattan daha aşağı olanlar ise toz tüfit şeklinde adlandırılır.

Bulunuşu. Tüf ve tüfit patlayıcı volkanizma ürünü olan malzemenin depolanma ortamında çökelmesi sonucunda oluşan volkano sedimenter bir kayaç çeşididir. Çimento görevini birikme yerinde oluşan neo formasyon mineralleri (kalsedon, kuvars, kalsit) görebildiği gibi, yine volkanlar tarafından çıkarılan küller de görebilir. Bu nedenle piroklastik kayaçlar daha çok kor kayaçlara benzerler ve onlardan ayırt edilebilmeleri oldukça zorlaşır. Bazen de tortul kayaçların belirgin özellikleri olarak bünyelerinde yaygın bir şekilde gaz boşlukları vardır.

Tüf Sahası. Çalışmada kullanılan tüf hammaddesi Afyon 'un 30 km KD 'sunda bulunan Seydiler Kasabası ve yakın dolayından temin edilmiştir.

İnceleme Alanının Jeolojisi. Çalışma alanında yer alan kaya birimleri yaşlıdan gence doğru şu şekildedir: Paleozoik yaşlı, kahve, boz, yeşil renkli, granoblastik dokulu Afyon metamorfitleri, Pliyosen yaşlı, süt beyaz ve krem renkli, kalın tabakalı Seydiler tüf ve aglomerası ile gene Pliyosen yaşlı, siyahımsı, akıntı yapılı, Karakaya bazaltı ve en üstte ise bu birimlerin üzerini uyumsuz olarak örten Kuvaterner yaşlı, gevşek tutturulmuş, blok, çakıl, kum, silt, kil depolarından oluşan alüvyon gelir (Metin vd, 1987).

Kil

İnceleme Alanının Jeolojisi. İnceleme alanında başlıca iki birim vardır. Konya-Afyon devlet karayolunun güney kesiminde kalan bölüm neojen yapıda kil havzalarından oluşmaktadır. Burada kil yatakları açık sarıya çalan bir renkte, zaman zaman 1-2 cm. kalınlıkta kalsit tabakaları mevcuttur. Bölge düz bir topoğrafik yapıya sahip olup neojen ova tanımında yer almaktadır. Aynı yolun kuzey kesiminde kalan bölüm kuaterner yapıya sahiptir. Topoğrafik yapı itibarıyla düz ova konumundadır. Kil tabakalarının kalınlığı 150-300 cm. arasında değişmektedir. Düşey kesitler incelendiğinde genellikle homojen bir görünüme sahip oldukları görülmektedir. Saha alüvyonel bir havza şeklinde oluşmuştur. Karışım içerisinde az miktarda; kuvars, kireçtaşı parçaları, çakıl ve silt bulunmaktadır.

Rezerv. Malzemenin alındığı alan düz bir araziyi kapsamaktadır. Sahanın bazı bölümleri mera olarak değerlendirilmekte, bazı bölümleri de tarla olarak tarıma açık bulunmaktadır. Sanayiciler hammaddenin temininde genellikle tarlanın mülkiyetini değil tuğla üretiminde kullanılacak hammaddenin derinliğini de dikkate alarak araziyi m^2 olarak satın almakta ya da hammaddeyi m^3 olarak satın alınmaktadırlar. Hammadde fiyatları ucuz olup nakliye giderleri hammadde fiyatlarından daha önemli görülmektedir Hammadde sahası açık işletme şartlarına

sahip olup yumuşak küskülük ve sert küskülük klasındadır. Saha üzerinde ortalama 20 cm' lik bir bitkisel tabaka iş makinesi ile sıyrıldıktan sonra hafriyat yapma imkanı vardır. Problem oluşturacak yeraltı suyuna rastlanmamıştır. Ancak işletme sonunda kışın yağışlı mevsimlerde tabanda toplanması muhtemel yerüstü suları söz konusu olabilecektir. Hafriyat yapılacak bölümlerde genelde 2.5 -3 m'den daha derine inilmesine müsaade edilmemektedir.

Örnek Alma. Tuğla killerine ait hammadde örnekleri TS 1901 "İnşaat mühendisliğinde sondaj yolları ile örselenmiş ve örselenmemiş numune alma yöntemleri"' ne uygun olarak saha üzerinde belirlenen 10 ayrı noktadan yaklaşık 30' ar kg numune alınmıştır.

Uygulanan Test ve Deneyler

*Yaş Elek Analizi.*Belli miktarda tuğla toprağı 105 ± 5°C' de en az 5 saat kurutuldu. Toplam 1000 gr (1 kg) kuru madde tartılıp bir kovaya konularak 4 lt. su ilave edilip bir gün bekletildi. Pervaneli açıcıda kilin iyice açılması sağlandı. Önce en ince elekten eleme yapıldı. Eleme işlemi, elek altından berrak su gelinceye kadar devam edildi. Elek üstleri, etüvde 105 ± 5°C' de 2 saat kurutularak kuru tartımları alındı. Deneyde kullanılan elek ölçüleri: 4 mm, 2 mm, 1,178 mm, 106 μm, 75 μm, 63 μm ve 38 μm.' dir.

Doğal nem tayini. Deneyin amacı kil hammaddesinin serbest nem miktarını tespit etmektir. Deney şu şekilde yapılır. Numunenin konacağı beher için sabit tartım yapılır. Usulüne göre alınan kil numunesinden beher içine uygun miktar alınarak (örneğin 100 gr) nemli (yaş) tartım yapılır. Numune etüve alınarak 110 °C' de 2 saat kurutulur. Desikatöre alınarak soğutulur ve tartılarak kuru tartım değeri tespit edilir. Numunenin nemli ağırlığından kuru ağırlığı çıkarılarak nem yüzdesi bağıntı 1'den hesaplanır (TS 2746).

$$(\%)N = \frac{Pn - Pd}{Pd} x100 \qquad (1)$$

Burada; N: Nem oranı(%), Pn:Numunenin nemli ağırlığı, Pd:Numunenin kuru ağırlığıdır.

Karbonat tayini .$CaCO_3$ (kalsiyum karbonat- kalker) genellikle her türlü zeminde değişik oranlarda bulunan bir malzemedir. Tane iriliği bakımından ince olması ve kilin bünyesine iyice karışmış olması durumunda genellikle çok zararlı değildir. Ancak kil ürünün pişmiş malzeme bünyesinde fazla bulunursa ürüne sarımtırak bir renk verir. Pişme sırasında tuğlalarda şekil bozukluklarına neden olur. İri taneler halindeki kalsiyum tuzları tuğla bünyede bulunması durumunda havanın nemini emip kalsiyum hidroksit şekline dönüşürken hacim genişlemesi yaparak tuğla bünyesinde çatlamalara yol açabilir (Köktürk 1993).

Plastiklik suyu deneyi. Test edilecek kil hammaddesinden plastik kıvamda standart ölçülerde (25x25x115mm) şekillendirilerek hazırlanan 12 adet numune şekillendirildikten hemen sonra hassas terazide tartılır, 24 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Numuneler bunu takiben 55°C' de etüvde 4 saat kurutulur. Daha sonra tekrar etüve yerleştirilerek 110 °C' de 24 saat kurutulur. Desikatöre alınarak soğutulur ve hassas terazide tekrar tartılır. Aşağıdaki bağıntıdan plastiklik suyu (yoğrulma suyu - plastiklik sayısı) hesaplanır (TS 4790).

$$Ps(\%) = \frac{Ww - Wd}{Wd} x100 \qquad (2)$$

Burada;Ps: Plastiklik suyu, Ww: Yaş ağırlık, Wd: Kuru ağırlık

Kuruma ve pişme küçülmesi deneyleri. Killer kurutulduklarında bünye yapılarının küçülmesi, şekillendirme suyunun kilden uzaklaşması ile açıklanabilmektedir. Kil tanecikleri arasında yer alan su, kilden uzaklaştıkça tanecikler birbirlerine yaklaşırlar ve küçülme ortaya çıkar. Bir kil ürünü ne kadar çok su ile şekillendirildi ise bu küçülme de o kadar fazla olur. Doğrusal kuruma küçülmesi (2) no'lu bağıntıdan, numunenin plastik uzunluğunun yüzdesi olarak hesaplanır (TS 4790). Pişmeden sonraki toplam doğrusal küçülme (3) no'lu bağıntıdan numunenin plastik uzunluğunun yüzdesi olarak hesaplanır:

$$\%S_d = \frac{Lp - Ld}{Lp} \times 100 \quad (3) \qquad \%S_t = \frac{Lp - Lf}{Lp} \times 100 \quad (4)$$

Burada;
S_d: Doğrusal kuruma küçülmesi yüzdesi (%), S_t: Toplam doğrusal küçülme (%),
L_p: Deney numunesinin plastik uzunluğu (mm), L_d: Deney numunesinin kuru uzunluğu (mm),
L_f: Deney numunesinin pişmiş uzunluğu (mm)' dur.

Ateş zayiatı testi. Deneyin amacı pişme sonucunda numunede meydana gelen ağırlık kaybının saptanması amacıyla yapılır. Standart şekillerde hazırlanan numuneler 110 °C' de 24 saat kurutulduktan sonra, desikatöre alınarak soğutulur ve hassas terazide tartımları yapılarak kaydedilir. Numuneler pişirme fırınına konularak normal pişirme şartlarında pişirilir. Pişirme sonunda soğuyan numuneler tekrar tartılarak pişmiş ağırlıkları belirlenir (TS 3245).

$$Az = \frac{Pk - Pf}{Pk} x100 \quad (5)$$

Burada; Az: Ateş zayiatı, Pk:Numunenin kuru ağırlığı, Pf:Numunenin pişmiş ağırlığıdır.

Zararlı kireç ve manyezi deneyi. Deney uygulanacak test numuneleri, içinde oda sıcaklığında su bulunan su kabına ve tamamen su altında kalacak şekilde yerleştirilir. Bu şekilde 24 saat bekletildikten sonra, kap bir ısı kaynağının üzerine konularak kaynatılır. Numuneler kaynamakta olan su içinde iki saat tutulur. Sonra su kabı, içindeki su ve numuneler ile birlikte oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Soğuyan numuneler sudan çıkarılarak gözle muayene edilir. Çatlama, kopma, pullanma, dağılma vb. hasarların oluşup oluşmadığına bakılır (TS 705).

Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar. Deneysel çalışmalar AKÜ-Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği, Teknik Eğitim Fakültesi ve Teknoloji Geliştirme Merkezi laboratuarlarında yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan araç ve cihazlar aşağıda verilmiştir.
a)Öğütme işlemlerinde: Hammaddelerin öğütülmesinde açıklığı ayarlanabilir laboratuar tipi merdaneli kırıcı kullanılmıştır. Yaş elek analizi işleminde: mikronaltı elek seti, kuru eleme işleminde Matest marka A-60 model elek sarsam cihazı ve elek seti kullanılmıştır.
b)Kurutma işlemlerinde: Hammaddenin ve üretilen deney örneklerinin kurutulmasında Nüve marka FN 500 model, otomatik termostatlı, dijital göstergeli, max 250 °C sıcaklıkta, monofaze, ± 3 °C hassasiyetli, 100 lt hacimli etüv kullanılmıştır.
c)Şekillendirme işlemlerinde: Maksan marka laboratuar tipi vakumlu extruzyon presi kullanılmıştır. Kesit ölçüleri 75x40 mm boyutunda ve % 32 oranında delik alanına sahip (vakum ağzı) kalıp kullanılmıştır.

d)Tartım işlemelerinde: Hammaddenin kaba tartım işlemlerinde Tarsan marka max 30 Kg kapasiteli 5 gr hassasiyetli dijital göstergeli terazi kullanılmıştır. Hammaddenin hazırlanması sırasında ve şekillendirilen, kurutulan örneklerin tartılarında 5000 gr kapasiteli, 0,5 gr hassasiyetli dijital göstergeli terazi kullanılmıştır. Pişirilen örneklerin tartılmasında: Hassas tartım işlemlerinde Shımadzu marka, bx 320 H tip, 0,001 gr hassasiyetli, dijital göstergeli hassas terazi" kullanılmıştır.
e)Pişirme işlemlerinde: Üretilen deney örneklerinin pişirilmesinde: Protherm marka 1300 °C sıcaklık ve 9 lt hacim kapasiteli, otomatik termostatlı, ± 5 °C hassasiyetli, dijital göstergeli kül fırını kullanılmıştır.
f)Hammaddelerin analizleri: Afyon Çimento Fabrikası Laboratuarı, ve TÇMB laboratuarında yapılmıştır
g)Boyut ölçüm işlemlerinde: Dijital göstergeli, 0,01 mm hassasiyetli kumpas kullanılmıştır.

Hammadde Hazırlama. Numune üretiminde kullanılacak kil hammaddesi çeyrekleme metodu ile gerekli miktarda alınarak tokmakla ezildi ve 2 mm'lik elekten elenerek hazırlandı. Deney numunesi için kullanılacak tüf öğütülerek 2mm'lik ve 1 mm' lik elekten elenerek (-2,+1mm) ve (-1 mm) mm'lik iki farklı tane sınıfına ayrılmıştır.

Karışım Oranları. Deney numuneleri Kil+Tüf hammaddesi olarak belirlenmiştir. Kil hammaddesi 1 mm'lik elekten elenerek bütün tane sınıflarında (-1 mm) tane boyutunda kullanılmıştır. Tüf hammaddesi ise (-1 mm) ve (-2,+1) mm olarak iki farklı tane sınıfında hazırlanmıştır. Hammadde karışım oranları ağırlık esasına göre farklı oranlarda ve tane boyutlarında hazırlanmıştır (tablo 1).

Tablo 1. Vakum preste (extrusyon) üretilen deney numunelerinin ağırlıkça karışım oranları

Seri Adı	Tüf (%)	Kil (%)
A	10 (-1 mm)	90
B	10 (-2,+1mm)	90
C	20 (-1 mm)	80
D	20 (-2,+1mm)	80
E	30 (-1 mm)	70
F	30 (-2,+1mm)	70
N	--	100

Çamur hazırlama ve şekillendirme. Bütün malzemeler önce etüv kurusu haline getirildikten sonra terazide tartılarak belirlenen oranlarda alınmış ve sert plastik kıvama gelinceye kadar su ilave edilerek el ile yoğrulmuştur. Bu durumdaki çamur rutubetini kaybetmeyecek biçimde 24 saat bekletildikten sonra plastik şekillendirmeye hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan karışım vakumlu extruzyon preste, kesit ölçüleri 75x40 mm boyutunda ve % 32 oranında delik alanına sahip (vakum ağzı) kalıp kullanılmıştır. Tel kesme aparatı ile numune boyları 100 mm olarak kesilmiştir. Her bir deney serisi için yeterli sayıda numune üretilmiştir. Şekillendirilen numunelerin plastik uzunlukları etüve konmadan önce işaretlenmiş ve yaş ağırlıkları hassas terazide tartılmıştır.

Kurutma ve pişirme Numuneler 24 saat havada ve 60 ^{0}C'de 6 saat etüvde bekletildikten sonra ortalama 8 saat110 ^{0}C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numuneler 900 ^{0}C sıcaklıkta elektrikli kül fırınında 8 saat süre ile ve maksimum sıcaklıkta 1 saat bekletilerek pişirilmiştir. Numuneler soğuduktan sonra oda sıcaklığına (+ 21^{0}C) getirilmiş, hassas tartım ve boyut ölçüm işlemleri yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmadan elde edilen bulgular ve tartışma bu bölümde verilmiştir.
Tane boyutları ve tüf katkı oranları farklı olan deney örneklerinin extruzyon presle üretime uygun olduğu ve herhangi bir kalıplama hatasına rastlanmadığı gözlenmiştir. Kurutma sonunda katkısız (N seri) örneklerde yer yer kılcal çatlakların görüldüğü belirlenmiştir. Volkanik tüf katkılı serilerin tamamında uygun kurutma sonuçları elde edilmiş olup herhangi bir kuruma arızasına rastlanmamıştır. Pişme sonrasında tüf katkılı deney örneklerinde kırılma, dağılma çatlama vb. pişirme arızalarına rastlanmamış, buna karşı katkısız (N serisi) numunelerde yer yer çatlakların oluştuğu gözlenmiştir.

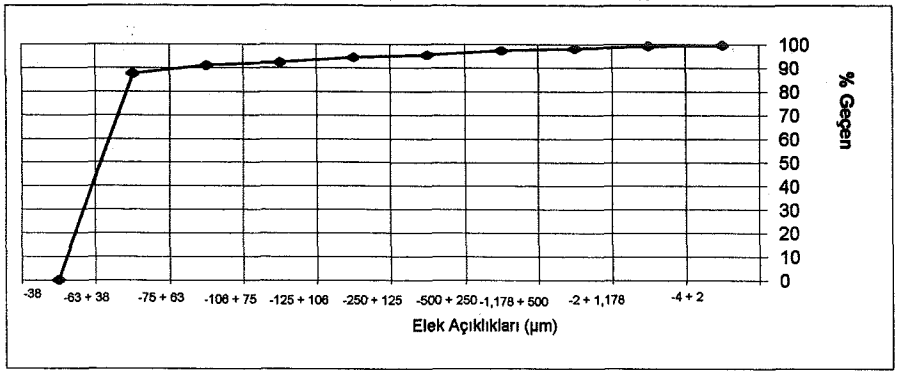
Kimyasal analiz sonuçları. Çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal analizleri Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TÇMB) labaratuvarında yapılmıştır. Analiz sonuçları ve literatür değerler Tablo 1've 2'de verilmiştir. Kil numunelerinden elde edilen kimyasal analiz sonuçları verilen literatür değerlerle karşılaştırıldığında; SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O ve kızdırma kaybı değerlerinin uygun olduğu, 0.3 olarak verilen SO_3 değerinin %1,40 ve maksimum 3,6 olarak verilen K_2O değeri 3,89 olarak saptanmıştır. Buna göre SO_3 ve K_2O değerlerinin literatür değerlerden bir miktar yüksek çıktığı görülmektedir. Ancak kil hammaddesinde kimyasal yapıdan ziyade fiziksel davranışların önemli olduğu kabul edilmektedir. Tüf hammaddesinin analiz sonuçları literatür değerlere uygun çıkmıştır.

Tablo 2. Hammadde sahasından alınan kil numunenin kimyasal analiz sonuçları

Oksit	(%)
SiO_2	49,20
Al_2O_3	21,08
CaO	3,79
MgO	2,68
K_2O	3,89
Na_2O	0,90
SO_3	1,40
Fe_2O_3	6,94
Kızdırma. K	9,50
Toplam	9,38

Tablo 3. Tüf sahasında üç farklı ocaktan (6 m derinlikten) alınan tüf numunelerin kimyasal analiz sonuçları

Oksit	A	B	C
MgO	0.04	0.03	0.04
Al_2O_3	15.74	15.37	13.14
$SİO_2$	72.33	71.14	75.82
CaO	0.73	0.74	0.52
Fe_2O_3	0.91	1.29	1.30
SO_3	0.05	0.07	0.07
K_2O	4.15	4.48	4.27
Na_2O	2.80	2.60	1.90
Kızd. Kay	2.82	3.83	2.39
Toplam	99.58	99.56	97.56



Şekil 1.Yaş elek analizi grafiği

Yaş Elek Analizi. Elde edilen yaş elek analizi sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre bileşimin genel olarak ince tanelerden meydana geldiği ve zararlı olabilecek iri tane içermediği gözlenmiştir.

Doğal nem tayini. Sahada dört faklı noktadan alınan kil numunenin doğal nem sonucu ortalaması % 12,02 olarak bulunmuştur (Tablo 4). Bu değer malzemenin plastik kıvama getirilmesinde ilave edilecek su miktarı hakkında bir fikir vermesi bakımından önem taşır.

Karbonat tayini. Kil sahasında 4 farklı noktadan alınan numunenin karbonat miktarı ortalaması % 8,31 olarak belirlenmiştir. Buna göre karbonat içeriklerinin pişmiş ürüne zarar vermemesi için hammaddenin öğütülerek ince tane boyutuna getirildikten sonra kullanılması uygun olacaktır.

Tablo 4. Kil numunenin doğal nem sonuçları

Örnek no	% (Nem)
1	12,10
2	12,80
3	11,70
4	11,50
Xort	12,02

Tablo 5. Kil numunenin karbonat sonuçları

Örnek no	CO_3 Miktarı(%)
1	8,33
2	8,27
3	8,35
4	8,29
Xort	8,31

Plastiklik suyu tayini. Karışım oranları ve tane boyutlarına göre plastiklik değerleri %26,9 ile %37,42 arasında değişmektedir (Tablo 6). Plastiklik değerleri şekillendirilmiş ürünün kuruma ve pişme küçülmesinde önemli bir etken olup aşırı plastisiteye sahip ürünlerde kuruma sırasında oluşan gerilmeler sonucu kılcal ve yapısal çatlaklar oluşabilir.

Tablo 6. Plastisite Değerleri (%)

Seri Adı	Ağırlıkça Karışım Oranı	Plastisite (%)
A	% 10 Tüf(-1mm) + % 90 Kil	28,17
B	% 10 Tüf(-2,+1mm) + % 90 Kil	26,9
C	% 20 Tüf(-1mm) + % 80 Kil	28,96
D	% 20 Tüf(-2,+1mm)+ % 80 Kil	34,11
E	% 30 Tüf(-1mm) + % 70 Kil	28,40
F	% 30 Tüf(-2,+1mm) + % 70 Kil	37,42
N	% 100 Kil	41,5*

Literatür:max %30-40 (*) Max değer, (__) Min. Değer

Tablo 7. Kuruma küçülmesi değerleri (110 ^{0}C)

Seri Adı	Ağırlıkça Karışım Oranı	Kuruma Küçülmesi (%)
A	% 10 Tüf(-1mm) + % 90 Kil	3,08
B	% 10 Tüf(-2,+1mm) + % 90 Kil	3,63
C	% 20 Tüf(-1mm) + % 80 Kil	3,77
D	% 20 Tüf(-2,+1mm)+ % 80 Kil	3,15
E	% 30 Tüf(-1mm) + % 70 Kil	3,03
F	% 30 Tüf(-2,+1mm) + % 70 Kil	4,11
N	% 100 Kil	5,63*

Literatür:max. % 8 (*) Max değer, (__) Min. Değer

Kuruma küçülmesi değerleri. Kuruma küçülmesi değerleri en az %3,03 ile (E) serisinde ve %5,63 ile en çok (N) serisinde görülmüştür (Tablo 7). Burada büyük olasılıkla tüf tanelerinin (-1 mm) karışıma girmesinin kuruma küçülmesini azalttığı düşünülebilir.

Toplam küçülme değerleri. Farklı karışım oranları ve tane boyutlarına göre, 900 ^{0}C pişirme sıcaklığında 8 saat süre ile pişirilen tuğla örnekler toplam küçülme değerleri en az %31,5 olarak (A) serisinde ve en çok %6,44 olarak katkısız seride (N) gerçekleştiği belirlenmiştir (tablo 8). Bu göre ince tane boyutunda tüf katkının toplam küçülmeyi azaltarak olumlu yönde katkı yaptığı görülmüştür.

Tablo 8. Toplam küçülmenin yüzde değerleri (%)

Seri Adı	Ağırlıkça Karışım Oranı	(900 ^{0}C)
A	% 10 Tüf(-1mm) + % 90 Kil	*3,15*
B	% 10 Tüf(-2,+1mm) + % 90 Kil	3,76
C	% 20 Tüf(-1mm) + % 80 Kil	4,05
D	% 20 Tüf(-2,+1mm) + % 80 Kil	3,30
E	% 30 Tüf(-1mm) + % 70 Kil	4,28
F	% 30 Tüf(-2,+1mm) + % 70 Kil	4,72
N	% 100 Kil	6,44*

Literatür: max. % 10 (*) Max değer, (__) Min. Değer

Ateş zayiatı değerleri. Elde edilen ateş zayiatı değerleri tablo 9'da verilmiş olup karışım oranları ve tane boyutlarına göre farklılık göstermekle birlikte literatürde verilen maksimum değeri geçmediği ve uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 9. Ateş zayiatının yüzde değerleri (%)

Seri Adı	Ağırlıkça Karışım Oranı	(900 ^{0}C)
A	% 10 Tüf(-1mm) + % 90 Kil	8,38
B	% 10 Tüf(-2,+1mm) + % 90 Kil	8,40
C	% 20 Tüf(-1mm) + % 80 Kil	11,45*
D	% 20 Tüf(-2,+1mm)+ % 80 Kil	8,22
E	% 30 Tüf(-1mm) + % 70 Kil	8,43
F	% 30 Tüf(-2,+1mm) + % 70 Kil	*7,37*
N	% 100 Kil	9,21

Literatür:max. % 13 (*) Max değer, (__) Min. Değer.

Zararlı kireç ve manyezi deneyi sonuçları. Her numune serisi için 10'ar adet deney örneği teste tabii tutulmuş ve sonuçlar kontrol edilmiştir. Sonuç olarak numunelerde önemli sayılabilecek; çatlama, kopma, pullanma, dağılma vb. hasarların oluşmadığı gözlenmiştir.

SONUÇLAR

Tuğla toprağı ve tüf hammaddelerinin kimyasal analiz ve doğal nem tayinleri yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarının genel olarak literatür değerlere uyum sağladığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, farklı tane boyutlarında tüf hammaddesi ile tuğla kilinden oluşan hammadde karışımlarının extrüzyon yöntemi ile şekillendirilebilirliği denenmiştir. Buna göre ağırlıkça % 10, 20 ve 30 oranında volkanik tüf katkının extrüzyon ile şekillendirmeye uygun olduğu ve herhangi bir extruzyon arızasının ortaya çıkmadığı belirlenmiştir. Tüf katkılı

serilerinde kuruma sonrası çatlaklara rastlanmamış, buna karşılık katkısız olarak üretilen (N serisi %100 tuğla kili) numunelerde kuruma sonrası kılcal çatlaklar oluşmuştur. Buna bölgedeki kilin aşırı plastikliğinin neden olduğu düşünülmektedir. Deney örneklerinin 900 ^{0}C'de pişirme testi sonuçlarına göre volkanik tüf katkılı örneklerde pişme arızalarına rastlanmamıştır. Katkısız örneklerde ise çatlakların geliştiği gözlenmiştir. Sonuç olarak tuğla hammaddesine (kil) ağırlıkça %30'a kadar volkanik tüf katkı kullanılarak yapı tuğlası üretilebileceği ve bunun aşırı plastisite nedeniyle şekillendirme, kurutma ve pişirme sırasında meydana gelen üretim arızalarını engellediği belirlenmiştir.

Afyon bölgesinde tuğla üretiminde kullanılan killer aşırı plastiklik özellikleri sebebiyle şekillendirme kurutma ve pişirme sırasında tuğla ürünlerde önemli üretim kayıplarına yol açmaktadır. Bu deneysel çalışmada tuğla kili içerisine belli oranlarda volkanik tüf katkının kilin aşırı plastisitesinden kaynaklanan üretim kayıplarını engellemesi ve alternatif bir hammadde olması bakımından önemi ortaya konmuştur. Bölgede tuğla üretiminde kullanılan kil sahalarının volkanik tüf sahalarına yakın sayılabilecek mesafede bulunduğu, tüfün kırma, ezme ve eleme proseslerinin üretim maliyetine önemli bir yük getirmeyeceği dikkate alınarak tüfün bir katkı malzemesi olarak kullanılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

Anonim, 1986, "Tuğla ve Kiremit Topraklarının Deney Metodu", Türk Standartları Enstitüsü 4790 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1985, "Fabrika Tuğlaları- Duvarlar için Dolu ve Düşey Delikli", Türk Standartları Enstitüsü 705 Nolu Standart, ANKARA.

Anonim, 1977, "Seramik Yapımında Kullanılan Killer- Serbest Nem Miktarı Tayini", Türk Standartları Enstitüsü 2746 Nolu Standart, ANKARA

Anonim, 1986, "Seramik Yapımında Kullanılan Killer- Kuruma ve Pişme Çekmesi Tayini", Türk Standartları Enstitüsü 4897 Nolu Standart, ANKARA.

Cooper, A. R.,1978, Quantitative theory of cracking and warping during the drying of clay bodies, edited by Onado, G., Y., and Henc, L., L., Florida

Davidge, R.W.,1975, Mechanical behaviour of ceramics, in Background to ceramics,(ed. Cahn, R., W., Thompson, M., W., and Word, I., M.), Cambridge University Press, Cambridge.

German, R. M., 1985, Liquid Phase Sintering, Plenium Press, New York.

Orhan, M. ve Demir, İ.,1998, Tuğla killerinde rötre değerlerinin azaltılması üzerine bir araştırma, Gazi Üni. Fen Bil. Dergisi, C.11, No: 2, 383-392.

Konta, J., 1995, Clay and man: Clay raw materials in the service of man, Applied Clay Science, 10, 275-335.

Köktürk, U., 1993, Endüstriyel Hammaddeler, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayını, Yayın No:205, İzmir.

Metin, S., Genç, Ş. ve Bulut, V., 1987, Afyon ve Yakın Dolayının Jeolojisi, M.T.A. Yay., Ankara.

Pirsson, L. V., 1975, The Microscopically characters of volcanic tuffs, Sedimentary rocks: Concepts and History, edited by A., V., Carozzi, Pennsylvania.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

HAFİF AGREGA OLARAK GENLEŞMİŞ KİL VE POMZA TAŞININ TEKNİK ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Lütfullah GÜNDÜZ[1], İrfan YILMAZ[2] ve Aysun HÜSEYİN[2]

[1]Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, 32260, Isparta
e-posta: lutfi@mmf.sdu.edu.tr
[2]Soylu Endüstriyel Mineraller Dış Tic. ve San. A.Ş., Gazi Osman Paşa Bul. No.6, 35210, İzmir
e-posta: sales@soylu.com.tr

ÖZET

Günümüz teknolojisinde, genleşmiş hafif kil agregalar ve pomza taşının farklı endüstri alanlarında kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu malzemeler, genellikle inşaat yapı sektöründe, hafif yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, kimyasal bileşimleri ve yapısal oluşum özellikleri itibariyle, kullanım alanları da genişlemektedir. Bu bildiride, genleşmiş hafif kil agregalar ve Orta Anadolu bölgesi pomza oluşumları üzerine yapılan bir araştırmanın bulgularına göre, inşaat sektöründe bu malzemelerin yapı hammaddesi olarak kullanılabilirliği için bilinmesi gereken teknik özellikler verilmiştir. Ayrıca, bu malzemelerin teknik kapasite olarak karşılaştırmaları da tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Genleşmiş Kil, Pomza, Hafif Agrega, Hafif Beton, Yalıtım.

ABSTRACT

In current technology, the usage of lightweight expanded clay aggregate and pumice stone show a gradually rising trend in different industrial areas. In majority, they are used as a lightweight building material in civil structuring sector. However, their usage areas are getting world wide based on their chemical component and also structural formation status. In this paper, according to the research findings carried out on the lightweight expanded clay aggregate and the pumice formations located in Central Anatolia Region, the technical properties required to know for using the aggregates as a structural raw material in building construction industry were presented in detail and their comparison on the technical view was also discussed.

GİRİŞ

Teknolojik özellikleri ve birçok endüstriyel hammadde türüne göre değişik avantajlara sahip olan hafif agregalar, giderek artan bir eğilimle farklı endüstri dallarında yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Hafif agregaların dağılım aralığı oldukça geniş olup, orijinleri, görünümleri, yoğunlukları, sınıfları, yüzey koşulları, porozite, mekanik mukavemet, su emme ve fiyatları bakımından birbirlerinden farklılık gösterirler. Yapı endüstrisinde, endüstriyel olarak elde edilen suni agregalar, hafif beton veya hafif yapı elemanlarının üretiminde birer hammadde olarak kullanılmasının yanı sıra, doğal olarak oluşmuş bazı kayaçlar da, hafif agrega olarak değerlendirilebilmektedir. Endüstriyel olarak elde edilen suni agregaların başında genleşmiş kil agregalar gelmektedir. Bununla birlikte, doğal kayaçlardan hafif agrega

olarak değerlendirilen ve yaygın olarak kullanımı görülen malzeme ise, volkanik bir kayaç ürünü olan pomza oluşumlarıdır. Diğer taraftan, ısı-ses izolasyonu ve özgül ağırlığı bakımından normal betona nazaran avantajlara sahip olan hafif beton, hızla artan bir kullanım alanı göstermektedir. Bu bakımdan, hafif beton eldesinde veya hafif yapı elemanlarının geliştirilmesinde, hammadde olarak değerlendirilen malzemelerin teknik özelliklerinin detay olarak bilinmesi gerekmektedir. Bu bildiride, dünyada yapı endüstrisinde yaygın olarak kullanılan hafif agrega türevlerinden, genleşmiş kil ve pomza agregalara ait teknik özellikleri detay olarak analiz edilmiş olup, agrega türlerinin teknik kullanım amacına göre kıyaslamaları verilmiştir.

GENLEŞMİŞ KİL

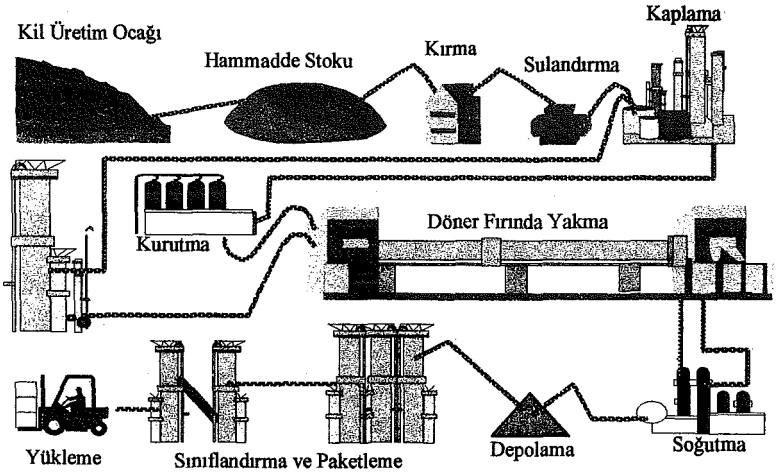
Sinterleşme süreci çabuk olan ve 1100-1250 °C dereceler arasında belirli bir hacim artışına uğrayan kil, killi şist ve şeyllere, genel olarak genleşmiş kil adı verilmektedir. Bu malzemeler belirli bir sıcaklık etkisinde kaldığında, dış yüzeylerinde piroplastik yapıda bir kabuk oluşmaktadır. İç kısımda ise, malzeme bünyesinde bulunan gazların bünyeyi terk etmesi nedeniyle, boşluklu bir yapı meydana gelmektedir. Bu oluşum, inşaat sektöründe hafif yapı elemanlarının eldesinde hafif agrega malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir. Killerdeki genleşmeyi sağlayan temel unsurlar şunlardır (Şener, 1999):

- Yüksek plastisite ve 2 mikrondan küçük tane oranı değeri en az %35`dir,
- Özellikle illit, serisit, demirli klorit ve mika grubu silikatlar bulunmalı,
- Yapıda %5` den az karbonat olmalı,
- %5-10 arasında demir oksit bulunmalı,
- %0.5 - 2.5 arasında organik karbon bulunmalı,
- %12 - 25 Al_2O_3 organik karbon bulunmalı,
- %50 - 78 SiO_2 organik karbon bulunmalı,
- Bileşenlerin sinterleşme oranı birbirlerine yakın ve 1200 °C derece civarında olmalı,
- Kum bileşenlerinin minimum miktarlarda olmalıdır.

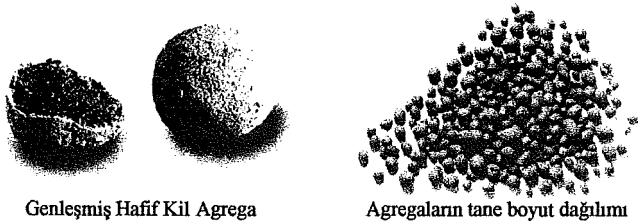
Ayrıca killerde genleşmeyi artırmak ve hızlandırmak için dizel yağı, bitüm, kömür, kok, alçı, karbon, lignum sülfat, demir oksit, pirit, pencere camı, kireç ve kırmızı çamur katılmaktadır. Avrupa ve diğer dünya ülkelerinde, genleşmiş kilin kullanımı çok eskilere kadar dayanmaktadır. Danimarka, Avrupa`da genleşmiş kili en fazla üreten ülkelerden birisidir. Almanya`da bu ürünün 2. Dünya Savaşı sonrasında beton yapımında kullanıldığı bilinmektedir (Anonim, 2000). ABD`de genleşmiş kil üzerine araştırma ve inceleme yapmak amacıyla ESCSI adında bir enstitüsü, 1952 yılında kurulmuş olup, ülkede geniş bir sektörün oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca ABD`de Perlit Enstitüsününde yıllardan beri bu malzeme üzerinde çalıştığı da bilinmektedir. 1980`li yılların başlarında, dünyada genleşmiş kil üretimi yaygınlaşmış ve 300`ü aşkın kuruluş sayısı ile büyük bir sektör oluşmuştur. Ancak, bugün bu sayının, Rusya`da 53`e düştüğü bilinmektedir. Günümüzde dünyada genleşmiş kil üretimi üzerine yaklaşık 143 fabrika bulunmakta olup, genleşmiş kilden 14 milyon m^3 hafif malzeme üretilmektedir. Fabrikaların 53`ü Rusya`da, 16`sı Ukrayna`da, 37`si Avrupa`da, 27`si Amerika`da, 2`si Japonya`da ve 2`si Afrika`da bulunmaktadır (Şener, 1999). Türkiye henüz bu sektöre üretim bazında girememiştir.

Genleşmiş kil, dünyada hafif agrega amaçlı olarak en yaygın şekilde kullanılan suni bir agrega türüdür. Üretim prensibi 1918'den beri bilinmekle birlikte, endüstriyel üretimi 1928 yılında başlamıştır. Üretim prosesi, tesisin özelliğine göre değişim göstermektedir. Yanma (ısıtma) işleminden önce, hammaddenin hazırlanmasında *kuru proses* ve *sulu proses* olmak

üzere 2 temel yöntem kullanılmaktadır. Kuru proseste, kil öncelikle çok ince toz boyutuna indirgenerek kuru bir şekilde elde edilir. Bu çok ince boyutlu toz, 2-4 metre çapında sabit hızda dönen düz tabanlı bir kap içerisinde su ilavesi ile pelletlenir. Elde edilen pelletler, merkezkaç kuvvetin etkisiyle yüksek derecede sıkışmış ve kompaktlaşmış durumdadır. Sulu proseste ise, ocaktan gelen kil, homojen bir dağılıma getirilerek kırılır ve öğütülmek üzere değirmenlere aktarılır. Daha sonra su ve genleştirici katkılar ilave edilerek elde edilen ince ve plastik malzeme, sızdırma prosesi için, delikli levhalar içerisinden geçirilir. Kullanılan deliklerin çapı, elde edilmek istenen agrega çapına göre belirlenir. Daha sonra deliklerden geçirilerek sızdırılmış macun durumundaki kil, istenilen uzunluklarda kesilir. Elde edilen silindirik pelletler, ilk önce döner fırınlarda kurutularak yuvarlak şekil kazandırılır. Daha sonra, yine aynı fırınlar içerisinde yakma işlemi uygulanır (Şekil 1). Yakma sıcaklığı, 1150°C ile 1200°C arasında gerçekleştirilir. Fakat burada önemli olan faktör, gazların, pelletlerin içerisinden kaçmasına fırsat verilmeden 700°C-1150°C arasında ani bir ısı yükselişinin sağlanması gerekliliğidir. Döner fırın çıkışından genellikle saatte 10-50 ton arasında malzeme elde edilir (Anonim, 2000). Daha sonra agregalar kodlanarak elenir ve farklı tane boyu fraksiyonlarına ayrılır. Elde edilen agregalar, kahverengiden kırmızıya doğru bir renk aralığına sahiptirler (Şekil 2). Bazı üreticiler, yapısal olarak güçlendirilmiş beton ve öngerilmeli beton üretiminde kullanılmak üzere, bazı özel hafif agrega türleri de imal etmektedirler. Ancak hafif agregaların dayanımı, yoğunluk arttırılmak suretiyle iyileştirilebilmektedir.



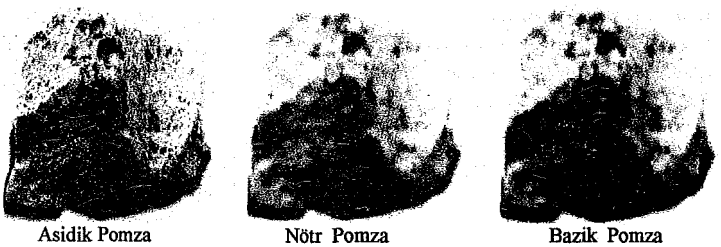
Şekil 1. Genleşmiş kil agregaların üretim proses şeması.



Şekil 2. Genleşmiş hafif kil agregaların genel görünümü.

POMZA TAŞI

Pomza, volkanik faaliyetler esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi aniden terk etmesi sonucu, oldukça gözenekli bir yapı içeren ve dünya endüstrisinde yeni olmamakla beraber, ülkemiz endüstrisine son yıllarda girmeye başlamış ve değeri yeni anlaşılan volkanik kökenli bir kayaçtır. Gözenekleri birbirleriyle bağlantısız olup, bu özelliğinden dolayı ısı ve ses iletkenliği oldukça düşüktür. İçerdiği gözenekler gözle görülebilecek boyutlardan, mikroskobik boyutlara kadar sayısız olup, her biri diğerinden camsı bir zarla yalıtılmıştır. Bu yüzden hafif, suda uzun süre yüzebilen, yalıtımı yüksek bir kayaçtır . Pomza, bazı karakteristik özellikleri ile perlit, obsidyen gibi benzer volkanik camsı kayaçlardan, rengi, gözenekliliği ve kristal suyunun olmaması ile pratik olarak ayrılabilmektedir. Sertliği Mohs içeriğine göre 5.5-6 civarında olup, bünyesinde kristal suyu bulunmamaktadır. Kimyasal olarak tesirsiz olup, genel olarak kimyasal bileşimi şu şekildedir: %60-75 SiO_2 , %13-17 Al_2O_3 , %1-3 Fe_2O_3, %1-2 CaO, %7-8 Na_2O-K_2O ve eser miktarda TiO_2 ve SO_3 bulunmaktadır. Asidik ve bazik volkanik faaliyetler neticesinde iki tür pomza oluşmaktadır. Bunlar, asidik pomza ve bazik pomzadır. Diğer bir deyişle, bazik pomzaya bazaltik pomza veya Scoria da denilmektedir. Bazaltik pomza koyu renkli, kahverengimsi, siyahımsı bir görünüme sahip olup, birim hacim ağırlığı 1.0-2.0 gr/cm^3 arasında değişmektedir. Yeryüzünde en yaygın olarak bulunan ve kullanılan türü, asidik pomza olup, beyaz, kirli beyaz ve açık grimsi renklerde görünmektedir. Asidik magmanın yoğunluğu bazik magmaya göre daha düşük olup, asidik karakterdeki pomzanın birim hacim ağırlığı, gözeneklilik yapısına ve iç yapı karakteristiğine göre 0.2-1.0 gr/cm^3 arasında değişim göstermektedir (Gündüz, 1998). Farklı karakteristik yapıya sahip pomza taşı oluşumlarının genel görünümü, Şekil 3`de verilmiştir.



Şekil 3. Pomza taşının karakteristik genel görünümleri.

Türkiye, pomza rezervleri bakımından oldukça önemli bir potansiyele sahiptir. MTA kaynaklarına göre, araştırılmış alanlarda yaklaşık 3 milyar metreküp pomza rezervi olduğu tahmin edilmektedir gösterilmiştir (Gündüz, 1998). Pomza rezervlerinin İç Anadolu bölgesinde yoğunlaşmış olmasına karşın, Akdeniz ve Doğu Anadolu bölgelerinde de önemli derecelerde pomza oluşumlarına rastlanmakta ve üretim faaliyetleri yapılmaktadır. Dünyada pomza rezervleri bakımından önemli bir yeri olan Türkiye, 10`a varan renk ve doku kalitesine sahip pomza çeşitleri ile oldukça yüksek bir pazar şansına sahiptir. Ülkemizde pomza madenciliği, açık ocak işletmeciliği şeklinde yürütülmektedir. Üretilen cevherin yaklaşık %80`i ülke içinde, genelde hafif yapı elemanı, briket ve izolasyon malzemesi olarak tüketilmekte, kalan %20`sinin büyük bir bölümü ise farklı endüstri alanlarında değerlendirilmek üzere ihraç edilmektedir. Hammadde üretim faaliyetlerinin çoğunluğu, Orta Anadolu bölgesinde, özellikle Kayseri ve Nevşehir bölgelerinde bulunmaktadır. Pomza

ocakları, açık ocak maden işletmeciliği şeklinde gerçekleştirilmekte olup, yatağın konumu ve morfolojisine bağımlı olarak, farklı üretim prosesleri tasarlanarak uygulanabilmektedir.

GENLEŞMİŞ KİL VE POMZA TAŞININ TEKNİK KAPASİTELERİ VE MUKAYESESİ

Hafif yapı elemanlarının üretiminde, birim ağırlıklarının düşük olması ve diğer agrega türlerine göre birçok teknik avantajları nedeniyle, genleşmiş kil agregalar ve pomza taşı, farklı tane boyutlarında hafif agrega olarak değerlendirilebilmektedir. Bu bakımdan, bu agrega türlerinin teknik kapasite değerlerinin detay olarak irdelenmiş olması ve teknik kapasitelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, SDÜ Endüstriyel Hammaddeler laboratuarında yapılan bir Ar-Ge çalışmasında, inşaat sektöründe hafif agrega olarak kullanılabilecek kayaçların teknik özellikleri, deneysel ve gözlemsel teknikler ile analiz edilmiştir. Burada, yapılan bu incelemede Türkiye'de bulunan pomza taşı oluşumlarının ve genleşmiş kil agregaların teknik özelliklerinin, hafif beton ve/veya hafif yapı elemanı üretiminde bir hammadde olarak değerlendirilebilmesi için belirlenmesi gereken teknik özelliklerin bir karşılaştırması verilmiştir. Bu analizlerde, genleşmiş kil agrega örnekleri Avusturya'dan getirilmiş olup, pomza örnekleri ise Orta Anadolu Bölgesinde bulunan Kayseri ve Nevşehir bölgelerindeki pomza açık maden ocaklarından getirilmiştir. SDÜ Endüstriyel Hammaddeler Laboratuarında yapılan incelemelerde, pomza örnekleri getirildikleri saha ve bölgelere göre SEM 1 ve SEM 2 isimlerinde kodlanarak analiz edilmiştir.

Pomza taşı ve genleşmiş kil örnekleri üzerinde yapılan kimyasal analizlerde, agrega türleri için ortalama kimyasal bileşenler ve değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Pomza taşı ve genleşmiş kil agregaların kimyasal özelliklerinin oluşumunda en etkin bileşen SiO_2 olup, agrega kompozisyonun asidik ve/veya bazik karakteristik gösterdiğini sembolize etmektedir. Burada, pomza agregaları ve genleşmiş kil agregalarının, yüksek oranda silis içermeleri sebebiyle, asidik karakterde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 1. Agrega örneklerinin kimyasal bileşimi.

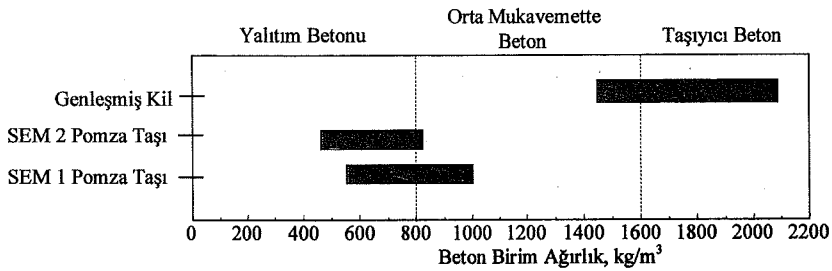
	Kimyasal Bileşen, (%)						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO
Genleşmiş Kil	57.6-66.8	19.4-18.9	9.6-3.9	3.4-0.9	5.6-4.6	0.6-0.6	2.6-1.7
Pomza Taşı SEM 1	74.1	13.45	1.40	1.17	3.70	4.10	0.35
Pomza Taşı SEM 2	68.5	14.9	3.10	2.90	4.10	2.75	0.95

Pomza taşı ve genleşmiş kil örneklerinin, yapı endüstrisi alanında endüstriyel bir hammadde olarak kullanılabilirliğinin etüdü için, hammaddenin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, kuru birim ağırlık, özgül ağırlık, su emme kapasitesi, donmaya karşı dayanım, kapilarite (kılcal su nüfuz katsayısı), ateşe dayanıklılık ve sıcaklı etkisi analizi, ısı iletkenlik analizi, akustik özellikler ve ses yutuculuk değerleri gibi özellikleri irdelenmiştir.

Özgül Ağırlık ve Kuru Birim Ağırlık Analizi

Özgül ağırlık, agrega tanelerinin işgal ettiği gerçek birim hacimdeki ağırlık değeri olarak tanımlanmaktadır (Eriç, 1994). Agregaların özgül birim ağırlık değerleri, TS 3526'da belirtilen esaslara göre deneysel olarak belirlenmiş olup, ortalama olarak değerleri şu şekildedir: Genleşmiş Kil Agrega: 2505 kg/m^3, Pomza taşı (SEM 1): 2327 kg/m^3, Pomza taşı (SEM 2): 2206 kg/m^3. Agreganın kuru birim ağırlığı ise, belirli bir hacmi dolduran agrega tanelerinin oluşturduğu ağırlık olarak tanımlanmaktadır. Farklı tane boyutlarındaki agrega

örneklerinin kuru birim ağırlık değerleri, TS 3529 ve DIN 4226'da belirtilen esaslara göre analiz edilmiş olup, parametrik bulgular Tablo 2'de verilmiştir. Malzemelerin kuru birim hacim ağırlıklarındaki değişiklikler, hafif blok elemanlarının özellikle mekanik ve termik özelliklerini etkilemektedir. Agrega kuru birim hacim ağırlıklarının yükselmesi durumunda, elde edilen beton veya yapı elemanın dayanımı artarken, hafif blok elemanlarının ısı geçirgenlik özelliği ise azalmaktadır. Bu iki özellik arasında en uygun değerin bulunması için kullanılan karışım ve agrega karakteristiği, idealize edilmiş agrega kullanım oranını belirlemektedir. Genleşmiş kil ve pomza agregalarla üretilen betonların, birim ağırlık ve mukavemet durumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Hafif agregalarla üretilen betonların özellikleri.

Su Emme Kapasite Analizi

Gözenekli agregaların su emme kapasiteleri, su emme hızları ve içinde bulundurduğu nem yüzdesi, birçok endüstri alanında kullanılabilirlik kriterlerini oluşturmaktadır. Ayrıca, agrega tanelerinin kompasitesi, tanelerin strüktür yapıdaki doluluk oranı, agreganın su emme kapasitesine etki eden diğer bir faktördür. Bu faktör, birim hacim ağırlık ve özgül ağırlık değerlerine bağımlı olarak tanımlanabilmektedir. Hafif betonun gözeneklerinde tutulan su, betonun genel olarak mekanik ve termik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği için, betonun hiç su emmemesi yada minimum ölçülerde su emmesi arzu edilir. Betonu oluşturan gözenekli agregaların su emme kapasitesi, gözenek oranlarına (bir anlamda dökme birim hacim ağırlıklarına) ve gözenek yapılarına bağlıdır. Agregaların su emme oranları dökme birim ağırlıklarının bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Organik kökenli agregaların (odun talaşı hariç) çok az su emmeleri onları dış sıva imaline de uygun kılmaktadır. Diğer taraftan, betonun su emmesi agrega/çimento oranına da bağlı olan bir parametredir. Agrega örneklerinin su emme kapasiteleri değerleri, ASTM C-127/42 ve C-128/57 standartlarında belirtilen esaslara göre analiz edilmiş olup, agrega taneleri için parametrik değerler Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 2. Agrega kuru birim hacim ağırlık değerleri.

Tane Boyutu	Genleşmiş Kil Agrega (kg/m^3)	Pomza Taşı SEM 1 (kg/m^3)	Pomza Taşı SEM 2 (kg/m^3)
0 - 3 mm	600 - 750	710	520
3 - 10 mm	400 - 500	540	380
10 - 20 mm	350 - 450	450	275

Tablo 3. Agrega hacimce su emme oranları.

Tane Boyutu	Genleşmiş Kil Agrega (%)	Pomza Taşı SEM 1 (%)	Pomza Taşı SEM 2 (%)
0 - 3 mm	11	28	32
3 - 10 mm	18	34	41
10 - 20 mm	24	39	48

Rötre

Betonlar döküldükten sonra sertleşmelerini tamamlayıncaya kadar mm/m düzeyinde boyutları küçülür. Bu olaya çekme yada rötre adı verilmektedir. Çekme hızı ve miktarı farklı olan

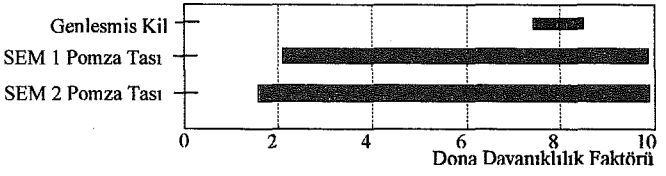
malzemelerin, yapıda birlikte kullanılması çatlamalar ve sıva dökülmelerine neden olabilmektedir. Betonlarda çekmenin büyüklüğü, agregaların mekanik dayanımları ve inceliği ile betondaki çimento dozajı ile ilgilidir. Pomza ve genleşmiş kil agregalar ile elde edilen betonların genel olarak görülen rötre değerleri, Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Hafif agregalı betonların rötre değerleri.

	Genleşmiş Kil Agrega	Pomza Taşı	
		SEM 1	SEM 2
Rötre (mm/m)	0.04 - 0.07	0.03	0.08

Dona Dayanıklılık

Dış ortam şartlarına maruz kalacak agrega kullanımlarında, örneğin beton uygulamalarında, agreganın boşlukları kısmen suya doygun durumda iken sık sık donma-çözülme olayı etkisine maruz kaldığında, agreganın bünyesinde kırılmalar ve kılcal çatlaklar meydana gelebilmektedir. Bu olgu, farklı kimyasal çözeltiler yardımı ile, agrega malzemesinin dayanıklılığı test edilebilmektedir (Özer, 1982). Genelde uygulanan çözelti, sodyum sülfat veya magnezyum sülfat çözeltisi olmaktadır. TS 3655 standardında öngörülen *havada donma* veya *kimyasal metotla donma analizi* prensipleri uygulandığında, agregada ağırlık kaybı, havada donmada %4'den fazla, kimyasal metodun uygulanması durumunda sodyum sülfat çözelti uygulamasında %18'den, magnezyum sülfat uygulamasında ise %27'den fazla ağırlık kaybı olmaması arzu edilmektedir. Genleşmiş kil agregalar için sodyum sülfat çözeltisi etkisindeki ağırlık kaybı %2.4 olarak belirlenmiştir. Pomza taşı örnekleri üzerinde donma kaybı analizlerinde ise, SEM 1 pomza örneklerinin sodyum sülfat çözeltisi etkisindeki ağırlık kaybı %0.98, SEM 2 pomza örneklerinin ise sodyum sülfat çözeltisi etkisindeki ağırlık kaybı %1.58 olarak tespit edilmiştir. Bu parametrik değerler, genleşmiş kil ve pomza agregalarının donma-çözülme olgusu sonucu herhangi bir bozunuma uğramadığını göstermektedir. Bu da agregaların atmosfer ortamlarına dayanım özelliğinin bir göstergesi olmaktadır. Diğer önemli olan bir husus ise, betonun içinde donan suyun meydana getirdiği iç basınç, betonda çatlaklar oluşmasına veya betonun tamamen dağılmasına sebep olabilmektedir. Ancak, burada önemli olan, betonların donma ve çözülmeye karşı dayanımlarını arttırmanın en etkili yöntemi, suyun beton içine girmesini önlemektir. Ancak bu her zaman mümkün olmamakla beraber, beton içinde donarak hacmi genişleyen suyun yerleşeceği boşluklar, gözenekler oluşturmak da etkili bir önlem olabilmektedir. Bu konu üzerine yapılan deneysel bulgular ışığında ve literatür taramalarında, beton türlerinin çoğunun farklı karakteristiklikler gösterdiği belirlenmiş olup, dona karşı dayanımı tanımlayabilmek için geliştirilen, teorik dayanım faktörü tanımlamaları ile beton türleri arasında bir kıyaslama yapabilmek mümkün olabilmektedir. Genleşmiş kil ve pomza agregalar ile elde edilen betonların, don sonrası durumlarını analiz edebilmek için, dona karşı dayanım faktörü tanımlaması yapılmıştır. Bu faktör, betonun dona maruz kalmadan önceki dayanım ve birim hacim ağırlık değeri ile don sonrası basınç dayanım ve birim hacim ağırlık değeri arasındaki değişime bağlı bir faktör olup, genleşmiş kil ve pomza beton için elde edilen değerleri, Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Hafif agregalarla üretilen betonların dona dayanıklılık faktörü.

Kapilarite (Kılcal Su Nüfuz Katsayısı)
Malzeme bünyesindeki kılcal su hattının ilerlemesi zaman bağlı olarak tespit edildiğinde, yapı malzemesinin özelliklerine bağlı olarak bu hareketin belli bir katsayıya göre gerçekleştiği görülmektedir. Doğal şartlar altında, genleşmiş kil ve pomza agrega örneklerinin kılcal su emme karakteristik değerleri belirlenmiş olup, analiz bulguları Tablo 5`de verilmiştir.

Tablo 5. Hafif agregaların kılcal su emme kapasite değerleri.

	Genleşmiş Kil Agrega	Pomza Taşı	
		SEM 1	SEM 2
Kapilarite (m/h 1/2 10^{-3})	18 - 21	19	23

Ateşe Dayanıklılık - Sıcaklık Etkisi Analizi
Değişik agrega boyutundaki örnekler üzerinde yapılan bir diğer inceleme ise, farklı sıcaklıklardaki davranış karakteristiği ve ateşe dayanıklılık analizleridir. Agrega örnekleri için ateşe dayanıklılık testleri, farklı sıcaklık değerlerinde yapılarak, elde edilen bulgular Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Hafif agregaların ateşe dayanıklılık analiz değerleri.

	Genleşmiş Kil Agrega	Pomza Taşı	
		SEM 1	SEM 2
Yapısal Bozulma (°C)	825	940	835
Ergime Noktası (°C)	1600	1240	1205

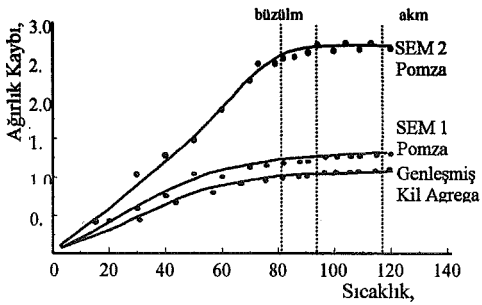
Bu analizlerde, agrega örneklerinin normal oda sıcaklığından itibaren akma noktasına kadar, sıcaklık değişimlerindeki karakteristik özellikleri, birim sıcaklık farklılaşmaları için incelenmiştir. Burada, belirli sıcaklık değişimlerinde agrega boyutunda bozulma ölçüsü ve kütle kaybı ilişkisi parametrik olarak irdelenmiştir. Analizlerde, her bir sıcaklık artma adımında agrega örneklerinin kütle kaybı, çok hassas olarak ölçülmüş ve sıcaklığa bağımlı bir kütle kaybı değişim katsayısı tanımlaması araştırılmıştır. Bu parametrenin sıcaklık artma değeri ile ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Genleşmiş kil ve pomza agrega örneklerine ait sıcaklığa bağımlı değişim karakteristiklikleri Şekil 6`da verilmiştir.

Isı İletim Analizi
Yapı sektöründe hammadde olarak değerlendirilen hafif agregalar, birim ağırlıklarının düşük olması sebebiyle, ısı yalıtım amaçlı termik özellikleri, ısısal konforu sağlayacak kompozisyona sahip malzemeler olarak da değerlendirilmektedir. Bu bakımdan, ısısal konfor hesaplaması yapılması gerektiği durumlarda, yapı elemanı eldesinde hammadde olarak kullanılan agrega türüne ait ısı özelliklerden ısı geçirgenlik katsayı değeri, (λ, kcal/mh°C), ısı direnç değeri, (R, $m^2h°C/kcal$) ve özgül ısı değeri (c, kcal/kg °C) gibi parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir. Özgül ısı kapasite değeri, herhangi bir kayacın ısı iletkenlik değerinin belirlenmesi, ortam koşullarında ısınma ve soğuma olgusunun tanımlanması bakımından irdelenen bir parametredir. Agreganın özgül ısı kapasitesi, belirli bir sıcaklık ortamında, birim kütlesinin sıcaklığını bir derece arttırmak için gerekli olan ısı miktarıdır. Özgül ısı kapasite, genelde "c" parametresi ile sembolize edilmekte olup, birimi ise kcal/kg°C `dir. Agrega türlerinin özgül ısı kapasite değerleri, TS 4048 standardında öngörülen prensip çerçevesinde laboratuar ortamında geliştirilen bir ölçüm düzeneği ile parametrik değerleri ölçülmüştür (Tablo 7).

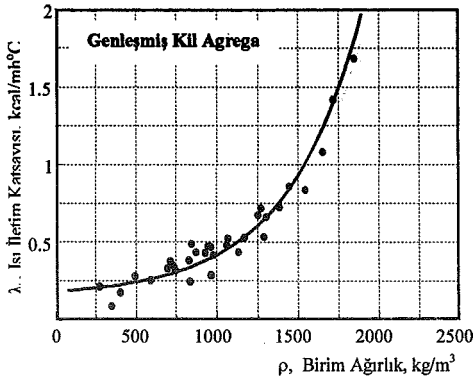
Tablo 7. Hafif agregaların özgül ısı kapasite değerleri.

	Genleşmiş Kil Agrega	Pomza Taşı SEM 1	Pomza Taşı SEM 2
Özgül Isı Kapasitesi (kcal / kg °C)	0.227	0.238	0.247

Cisimlerin ısı iletkenlik katsayısı, molekül ve gözenek yapısı ile gözeneklilik oranının bir fonksiyonu olarak tanımlanabilmektedir. Belli bir gözeneklilik oranına sahip cisimlerde, gözenek büyüklüğü etken bir faktör olup, gözenek yarıçapı ne kadar küçük ise ısı iletkenlik katsayısı da o kadar düşüktür. Bir cismin içinden ısı geçişi, moleküllerin ısı akımı yolu ile olmaktadır. Genleşmiş kil agregalarının ısı iletkenlik katsayısı değişimi üzerine yapılan analiz bulguları Şekil 7'de verilmiştir.

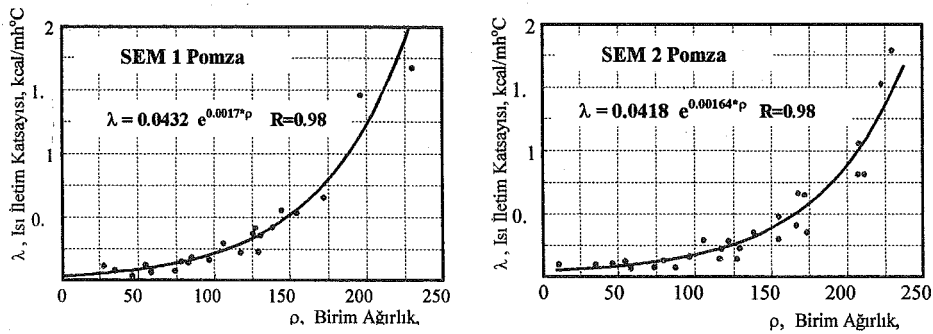


Şekil 6. Hafif agregaların sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi.



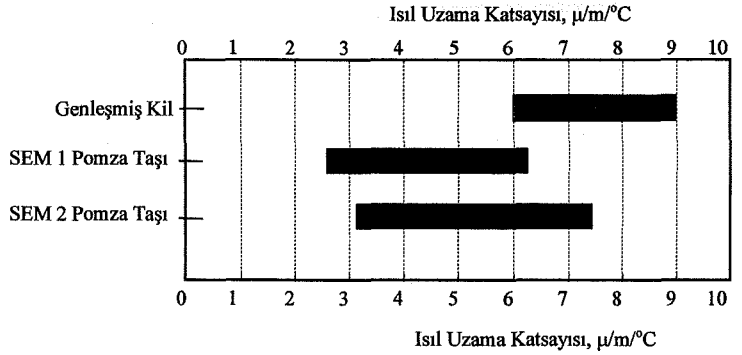
Şekil 7. Genleşmiş kil agregaların ısı iletim katsayısı.

Deneysel bulgular göstermiştir ki, pomza tanelerinin granülometrik olarak boyutları büyüdükçe, birim ağırlık değerleri de düşmektedir. SEM 1 ve SEM 2 pomza taşı örneklerinin, serbest granüle halde gevşek birim ağırlıkları ile gözeneklilik oranına bağımlı ısı iletim katsayısı (λ) arasında istatistiksel ilişkiler araştırılmış ve tane boyut dağılımı ve yoğunluğuna bağımlı ısı iletim katsayı değerleri belirlenmiştir. Pomza oluşumlarının birim ağırlık değerlerine bağımlı, ısı iletim katsayı değerleri belirlenerek, malzemenin oluşum ve iç yapı özellikleri itibariyle ısı iletim karakteristiği analiz edilmiştir. Kuru bazda (bünyesinde rutubet bulunmaksızın) birim ağırlığa bağımlı ısı iletim karakteristiği, Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Pomza agregaların ısı iletim katsayı değişimi.

Bilindiği gibi ısınan cimimler uzar ve çekme (rötre) de olduğu gibi değişik ısıl uzama katsayısına sahip malzemelerin, yapıda birlikte kullanılması çatlakların oluşmasına neden olabilmektedirler. Betonun donatıya yapışması ve sıva tutmasında da ısıl uzama katsayısı önemli bir rol oynamaktadır. Hafif agrega ile elde edilmiş betonların ısıl uzama katsayıları, yapılan araştırmalarla belirlenmiş olup, karakteristik değerler Şekil 9'da verilmiştir.



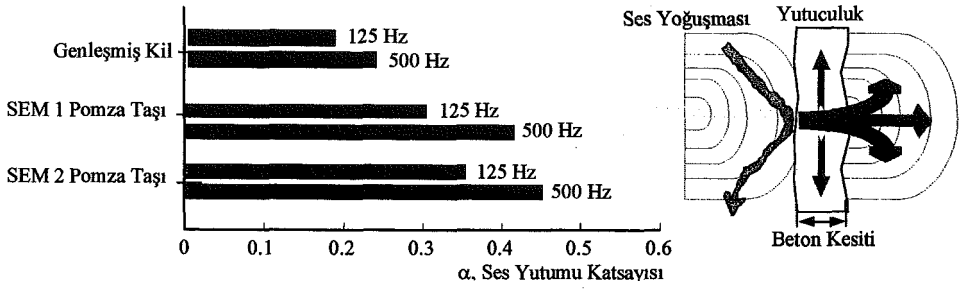
Şekil 9. Hafif agregalarla üretilen betonların ısıl uzama katsayılarındaki değişim.

Genel bir değerlendirme olarak, hafif agregalar ile elde edilmiş betonlarda, ısıl uzama katsayısı yaklaşık 3-9 μ/m/°C arasında belirlenmiş olup, sıva tutma ve donatıya yapışma açısından önemli bir problem teşkil etmemektedir. Bu olgu, özellikle pomza agregalı betonlar için parametrik değer olarak 3-7 μ/m/°C arasında belirlenmiştir. Bu da, pomza agregalı yapı elemanlarının ısı değişimlerinden hemen hemen yok denecek kadar az etkilendiğinin bir göstergesi olmaktadır. Benzer şekilde, genleşmiş kil agregalı betonlar için ise bu değerin 6-9 μ/m/°C arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Akustik Özellikler ve Ses Yutumu Analizi

Havada yayılan seslerin (trafik, uçak gürültüsü v.b.) yalıtımı ve darbe kaynaklı, duvara çakılan bir çivinin sesi gibi seslerin yalıtımı, birbirinden farklı teknik malzemeler ile yapılabilmektedir. Özellikle kapalı yerlerde ses yayılması (konferans salonları, müzikholler gibi) açısından önemli olmaktadır. Havada titreşim ile yayılan ses yoğunluğunun duvarın bir yüzeyinden ötekine geçerken azalması (gürültü azaltım katsayısı) duvarın birim m^2 ağırlığı ile birlikte artmaktadır. Bununla birlikte, çeşitli laboratuarlarda yapılan ölçümler hafif ve çok hafif betonlarda gürültü azaltım katsayısı, kütle yasasının öngördüğü değerlerden 3-6 dB daha yüksek olduğunu göstermiştir. Darbe kaynaklı seslerin yalıtımından ise en önemli etken sesin malzeme içinden geçerken meydana getirdiği hızdır. Hafif ve çok hafif betonlarda sesin yayılma hızı normal betonlardakine göre %30-%50 daha düşük olmakta ve bu sebeple daha iyi yalıtım sağlamaktadır.

Malzeme yüzeyine çarpan ses enerjisinin bir kısmı yapı elemanının malzeme cinsine ve yüzey yapısına bağlı olarak yutularak (gerisi) yansıtılır. Yutulan ses enerjisinin yüzeye gelen ses enerjisine oranı, ses yutma katsayısı olarak ifade edilmektedir (Gündüz, 1998). İyi bir ses yutumu, pürüzlü ve gözenekli yüzeyli malzemeler ile elde edilir. Hafif ve çok hafif agregalar ve bu agregalar ile elde edilen betonlar, gözenekli bir yapı oluşturdukları için ses yutma özellikleri de yüksek olmaktadır. Genleşmiş kil ve pomza agregalı betonların ses yutma (α) katsayısı değişimi, Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Hafif agregalarla üretilen betonların, frekansa bağımlı ses yutma katsayı değerleri.

SONUÇLAR

Genleşmiş kil agregalar ve Orta Anadolu bölgesi, Kayseri ve Nevşehir yöresinde bulunan pomza oluşumlarının, yapı sektöründe hafif agrega olarak kullanımında, genelde bilinmesi gerekli spesifik değerleri, bu araştırmada detay olarak analiz edilmiş olup, bulgular özetle sunulmuştur. Bu inceleme bulgularına göre, genleşmiş kil ve pomza agregalarının yalnızca, inşaat yapı endüstrisinde hafif beton, hafif yapı elemanı üretiminde birer hammadde ve ısı-ses yalıtım malzemesi olarak kullanımı değil, diğer bir çok endüstri dalında da farklı amaçlarla uygulama alanı bulabileceği belirlenmiştir. Ayrıca, agregaların kullanım yerlerine uygunluğunun incelenmesi amacıyla yapılacak bir analizde, ne gibi parametrelerin öncelikli olarak değerlendirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

KAYNAKLAR

Anonim, 2000. A Technical Report on The Lightweight Expanded Clay Aggregates (LECA), ESCSI, USA, s 125.

Eriç, M., 1994. Yapı Fiziği ve Malzemesi, Literatür Yayıncılık, İstanbul, Antalya, s257.

Gündüz, L.(editör), 1998. Pomza Teknolojisi, Cilt I, Isparta, s 288.

Özer, M., 1982. Yapılarda Isı-Su Yalıtımları 2, İstanbul, Özer Yayınları:4, s230.

Şener, F. 1999. Yalıtımlı Hafif Yapı Hammaddeleri, Enerji Tasarrufunda Jeotermal Enerjinin Yalıtımlı Hafif Yapı Malzemelerinin Önemi Sempozyumu, MTA, 12-13 Nisan, Ankara, s31-47.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

K.K.T.C. TOPRAKLARININ KİL MİNERALOJİ VE TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİ

The Clay Mineralogy and Technological Properties of The Turkish Republic of Northern Cyprus Soils

E. Akça[1], F.S. Üstündağ[1], U. Dinç[2], N. Sakarya[3], S. Şenol[2], H.A. Kızılarslanoğlu[1], B. Sakarya[4], ve S. Kapur[1].

[1] Çukurova Üniversitesi, Arkeometri Ana Bilim Dalı, Adana
e-posta: erakca@mail.cu.edu.tr
[2] Çukurova Üniversitesi, Toprak Bölümü, Adana
[3]Çukurova Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Adana
[4]Çukurova Üniversitesi, Osmaniye Meslek Yüksekokulu, Seramik Bölümü, Osmaniye

ÖZET

Kuzey Kıbrıs'ta bugüne değin jeolojik formasyonların tümünün ayrıntılı çalışmalar yapılmış olmasına karşın kil mineraloji ve teknolojileri konusunda çok kısıtlı çalışmalar vardır. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti'nde yer alan çeşitli formasyonla üzerinde oluşan ve yaygın olan toprakların kil mineralojisi yapılmıştır. Ülke topraklarında yaygın kil mineralinin smektit olduğu saptanmıştır. Smektiti çoğunlukla paligorskit ve kaolinit kil mineralleri izlemiştir. Ülkede daha önce kurulmuş olan tuğla fabrikalarının Mesarya ovasındaki kil çökellerini kullanması verimli tarım topraklarıyla çevrenin bozunmasına yol açmaktadır. KKTC'de yapılan detaylı toprak etüd haritalama çalışmaları sırasında alternatif kil yatakları saptanarak bunların toprak teknolojisi amacıyla kullanılabilecek olanlarda seramik-tuğla üretim uygunluk deneyleri yapılmıştır. KKTC'de tuğla-kiremit yapımında kullanılacak hammaddenin, eğim, tekstür ve benzeri nedenlerle tarım yapılması olası olmayan alanlardan alınması ve bunların çevre dostu ölçütlere uyularak kullanılması önerilmektedir. Bu nedenle Kuzey Kıbrıs'ta var olan tarım alanlarının kısıtlı olmaları nedeniyle, olası hammadde seçiminde bu ölçüt özellikle göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca, tuğla fabrikalarının kullandığı killerle de teknolojik deneyler yapılarak, bunların üretim özellikleri saptanmıştır. Araştırma sonunda çevreye en az zararı veren ve en uygun üretim özelliklerine sahip hammadde saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kuzey Kıbrıs, Teknoloji, Tuğla, Hammadde, Çevre.

ABSTRACT

The clay mineralogy and their usage in technology of Northern Cyprus are not well documented. For supplying information on the subject, the clay mineralogy of widely distributed geological formations and soils was determined. Smectite is the dominant clay mineral of the Island, followed by palygorskite and kaolinite. Brick factories in N. Cyprus consumed clay deposits of the Maseria region, which are the potential fertile soils. Moreover, strip mining caused severe land degradation.

Potential clay deposits, which could be used for technological purposes, were determined during the Detailed Soil Survey Project in 2000, and analyzed for their suitability for brick production. The selection of raw materials sites, which are not suitable for agricultural

purposes due to limitations of texture, slope and etc, should be compatible with environmental friendly criteria. Also, presently used raw materials in the brick factories, were also analyzed for their suitability in brick production. Most suitable raw material for production and giving minimum damage to environment was determined in this study.

Keywords: Northern Cyprus, Technology, Brick, Raw Material, Environment

GİRİŞ

Bir çok araştırmacı yenilemeyen doğal kaynakların yanlış kullanımlarının çevre ve insan üzerinde olumsuz etkilere yol açtığını ve ileri evrelerde arazi bozunumunun büyük göçlere, afetlere ve sonuçta insan yaşamının kötüye gitmesine hatta bugün dünyanın bir çok yerinde özellikle Afrika ve Güney Doğu Asya'da yaşandığı gibi açlık sonucu toplu ölümlere yol açtığını belirtmişlerdir (Malthus, 1878; Matson et al. 1997; Newson, 1998; Cangir et al. 2000; Akça, 2000). Kıbrıs adası iklimsel ve jeolojik sınırlayıcı etmenler ve özellikle kısıtlı su kaynaklarına sahip olması nedeniyle doğal kaynaklarını en uygun biçimde kullanmak zorundadır. Bu doğal kaynaklar arasında toprak en önemli yeri almaktadır. Ada'nın kuzeyinde yer alan toprakların smektitçe varsıl olmaları bunların çok kolay tuzlanabileceği ortaya koymaktadır. Teorik olarak KKTC'de tuğla-kiremit endüstrisi için uygun kil yatakları bulunmamaktadır ancak toprakların kilce varsıl olmaları bunların tarımdışı alanlarda özellikle toprak teknolojisi alanında binlerce yıldır kullanımlarına yol açmıştır (Dikaios, 1961).

Genel olarak teknolojik kullanım yönünden üretime uygun topraklar, aynı zamanda tarımsal üretim için de çok önemlidir (KKTC Toprak Etüd Raporu, 2000). Bu tarım topraklarından tuğla-kiremit yapımı sonucunda "Katanga Sendromu" olarak adlandırılan verimli toprakların hammadde olarak kullanımları ortaya çıkmakta ve arazilerin geri dönülmez kayıplarına yol açılmaktadır (German Advisory Council on Global Change, 1995).

Tuğla-kiremit yapımında kullanılacak hammaddenin; tarım yapılması, eğim, tekstür ve benzeri nedenlerle olası olmayan alanlardan alınması ve bunların çevre dostu ölçütlerde kullanılması önerilmektedir (Kapur ve ark.1996). Bu nedenle KKTC'de bulunan tarım alanlarının kısıtlı olması nedeni ile olası hammadde seçiminde bu ölçüt özellikle göz önünde bulunmuştur. KKTC'de bugüne değin jeolojik formasyonların tümünün ayrıntılı mineralojileri yapılmış ancak teknolojik çalışmaları yeteri kadar yapılmamıştır (Bear, 1960; Pantazis 1967). Ancak KKTC ile jeolojik yaş ve oluşuklar yönünden aynı kökene sahip olan Adana havzasında (Schmidt, 1961), Yeşilsoy ve Güzel (1978), çeşitli bölgelerden aldıkları alüviyal materyal üzerinde gelişen toprak örneklerinde (Mesarya ovası benzeri topraklar) en yaygın kil mineralinin smektit olduğunu daha sonra illit, kaolinit ve kuvars mineralinin izlediğini ve bazı profillerde iz oranda haloysit, vermikulit, klorit ve feldispat olduğunu saptamışlardır. Yine benzer özelliklere sahip formasyonlarda Yücesoy (1998) tarafından yapılan kil mineralojisi plastiklik, likit limit ve fiziksel teknolojik analizlerde örneklerin sırasıyla toprak endüstrisinde, seramik, tuğla-kiremit üretiminde kullanılabileceği ortaya konmuştur. KKTC'de endüstriyel toprak hammaddeleri olarak kil ve bentonit olanaklarının varolduğu çeşitli araştırmalarda ortaya konmuştur (Bear, 1963).

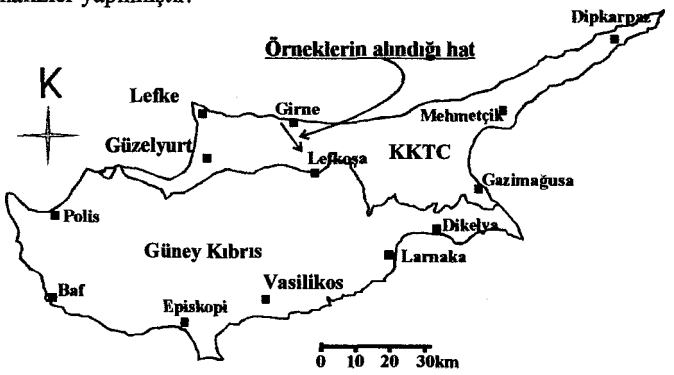
MATERYAL VE METOD

Materyal

Toprak teknolojisi çalışmalarında kullanılacak hammadde yataklarının seçiminde alanların tarıma elverişli olmaması, materyal alımı sonrası kolaylıkla doğal rekreasyon alanlarına dönüştürülebilme özelliği taşımasına dikkat edilmiştir. Bu nedenle tarıma elverişli olmayan, tuğla kiremit yapımına uygun olabileceği düşünülen D1 örneği Geç Eosen yaşlı Girne sıradağlarının kuzey ve güney doğrultuları boyunca çökelen türbiditik ve hemipelajik Değirmenlik grubu (Oligosen – Geç Miyosen) çökellerinden, M2, M3 ve M4 örnekleri ise Batıda Güzelyurt, doğuda Gazimağusa körfezine kadar uzanan Trodos ve Girne dağları arasında yer alan ve çoğunlukla Neojen yaşlı Kuvaterner çökellerden oluşan Mesarya ovasından alınmıştır (Yetiş et al. 1995; Constantinou, 1999) (Şekil 1).

Metod

Neojen flişler ile Maserya'dan farklı 20 yerden alınan örneklerde yapılan plastik ve likit limit analizleri sonucunda tuğla yapımına uygun olabileceği düşünülen 4 örnekten tabletler hazırlanmıştır. Daha sonra bu dört örnek üzerinde ayrıntılı fiziksel, kimyasal, teknolojik ve mineralojik analizler yapılmıştır.



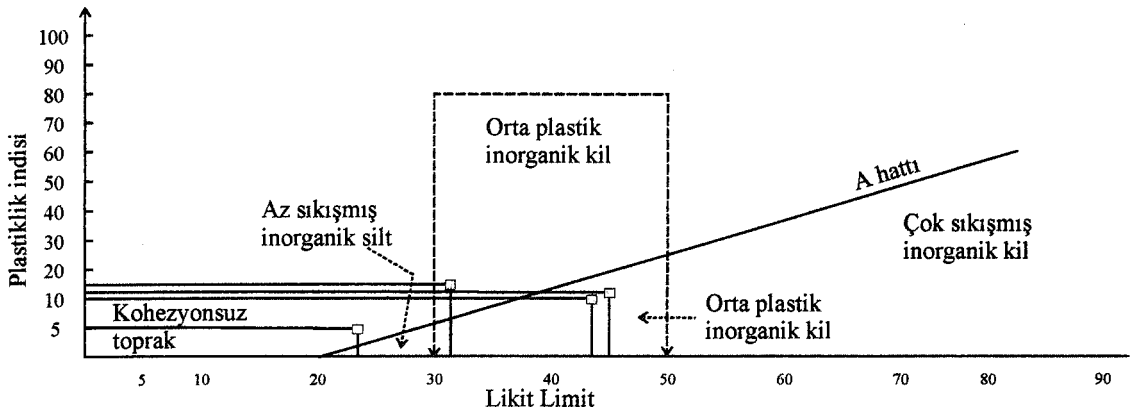
Şekil 1. Çalışma alanı ve örneklerin alındığı hat

Teknolojik Analizler

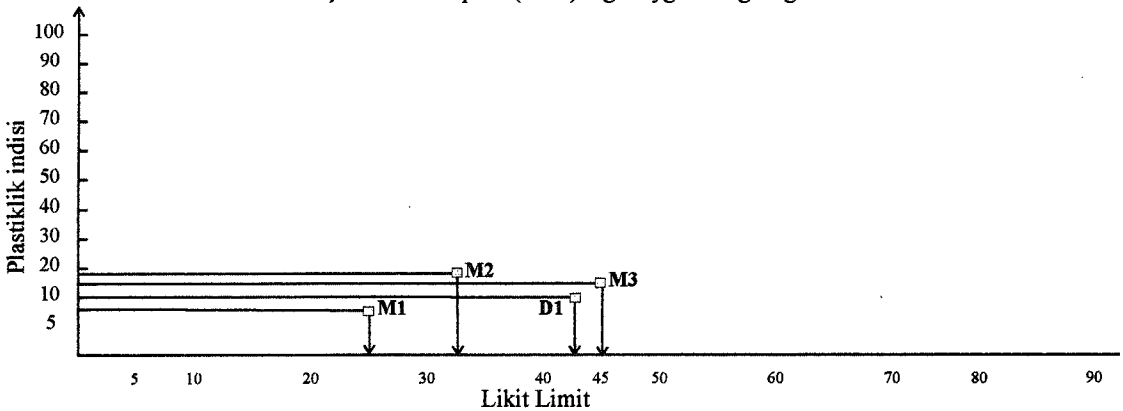
KKTC'deki çeşitli kaynaklardan alınan hammadde örneklerinde ölçülen Atterberg limitleri olan plastiklik limitleri ve likit limit değerleri (Atterberg, 1912; Skempton, 1951; Sayın, 1983) sonucunda (Şekil 2 ve 3) dört materyalin tuğla endüstrisinde kullanılacağı saptanarak 10x1x1cm boyutlarında tabletler hazırlanmış ve tuğla pişirim sıcaklığı olan 900°C'de pişirilmiştir. Teknolojik analizler bu tabletler üzerinde yapılmıştır. Tuğla ve kiremit endüstrisinde üretilen materyalin kalitesini ortaya koyan en önemli unsurlara arasında olan toplu küçülme, su emme ve basınca dayanım deneyleri yapılmıştır (Sakarya, 1989).

Fiziksel ve Kimyasal Analizler

Tekstür analizleri Bouyoucus (1951)'e göre, total tuz ve pH U.S. Salinity Laboratory Staff (1954)'e göre; tuğla ve kiremit üretiminde üründe bozukluklara yol açan karbonat içeriği (Arcasoy, 1983; Sakarya, 1989) ile % organik madde Schlichting ve Blume (1966)'ye göre yapılmıştır.



Şekil 2. Skempton (1951) tuğla uygunluk grafiği



Şekil 3. Örneklerin likit ve plastik limitlerinin Skempton tuğla uygunluk grafiğindeki yerleri

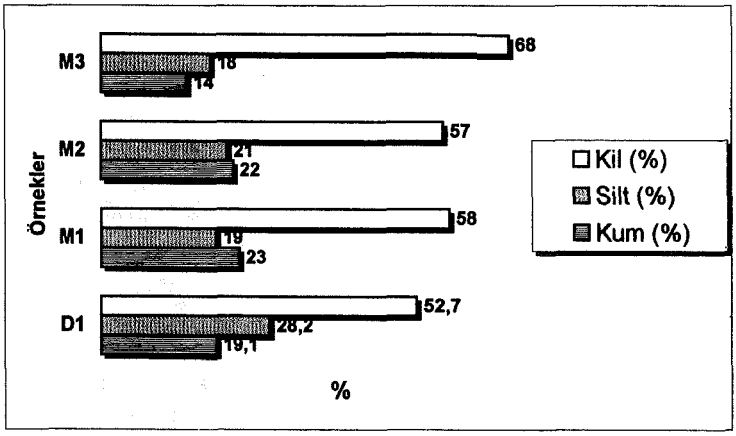
Mineralojik Analizler

Tuğla ve kiremit üretiminde en önemli olgu hammaddenin kil mineral içeriğidir (Arcasoy, 1983; Ünver ve ark. 1987; Sakarya, 1989). Örneklerin kil mineralojisi Jackson, (1979)'a göre hazırlanan cam slaytlar üzerinde Mg^{+2} ile doyurulmuş örneklerin 3-13 (2θ) arasındaki açılarından hesaplanmıştır. Değerlendirmeler X-ışını kırınım grafiklerinde mineral doruk alanlarının ölçülmesiyle yarı kantitatif olarak yapılmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI

Fiziksel ve Kimyasal Analizler

Örneklerin tümünün tekstürü kil olarak saptanmıştır (Şekil 4). Örneklerin pH değerleri 8.45 ile 8.09 arasında değişim gösterirken tuz içeriklerinin az tuzlu ile tuzsuz arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 1). Örneklerin düşük düzeyde organik madde içermektedir. Ancak örneklerin kireç içerikleri tuğla endüstrisinin kabul edebileceği sınırların biraz üzerinde olduğu saptanmıştır (Çizelge 1). Bunun nedeni de büyük olasılıkla örneklerin karbonatça zengin denizel kökenli (Yetiş et al. 1995; Constantantinou, G. 1999) jeolojik materyaller üzerinde gelişmesindendir.



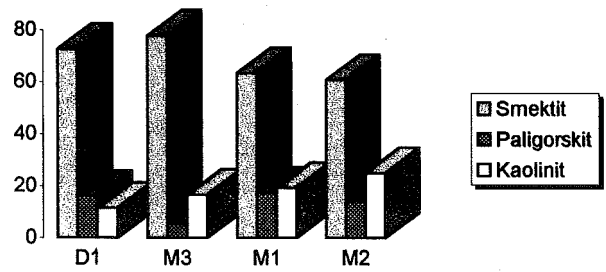
Şekil 4. Örneklerin % kum, silt ve kil içerikleri

1. Tuğla yapımı için seçilmiş örneklerin kimi fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Örnek	pH	Tuz (mmhos/cm)	Organik madde (%)	Kireç (%)
M1	8.06	0.190 (tuzsuz)	1.16	16.2
M2	8.05	2.050 (az tuzlu)	1.21	18.0
M3	8.43	0.750 (tuzsuz)	1.19	17.0
D1	8.23	2.100 (az tuzlu)	1.22	25.1

Mineralojik Analizler

Mg^{+2} ile doyurulan örneklerin 3-13 (2θ) arasındaki kil doruk alanlarının ölçümü sonucunda her örnekte başlıca kil mineralinin smektit olduğunu bunu düşük düzeyde kaolinitin ve paligorskit izlediği saptanmıştır (Şekil 4). Örneklerin yüksek düzeyde karbonat ve pH'a sahip olması (Çizelge 1) sığ deniz/göl ve alkali koşullarda oluşan paligorskitin (Weaver and Pollard, 1973; Kapur et al. 1987; Singer et al. 1995; Kapur et al. 1990) varlığını açıklamaktadır. Kaolinitin düşük düzeyde olması büyük olasılıkla kurak iklime sahip Kıbrıs'ta smektiti kaolinite ayrıştıracak (Hillier, 1995) ayrışma düzeyinin yoğun olmaması ile ana materyalde kaolinit oluşturabilecek hidrotermal ayrışmaya uğramış volkanik kayaçların (Çambel et al. 1996; Hurst et al. 1997) azlığına/yokluğuna bağlanabilir.

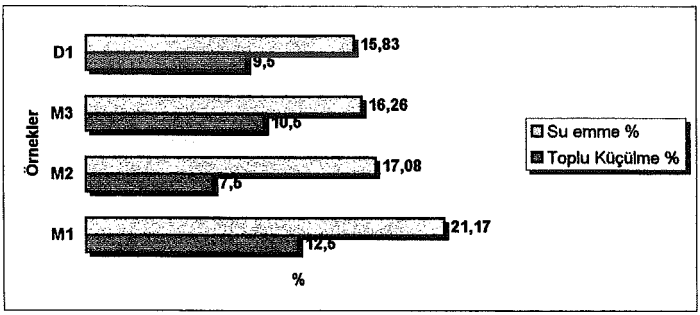


Şekil 4. Örneklerin yarı-kantitatif kil içerikleri

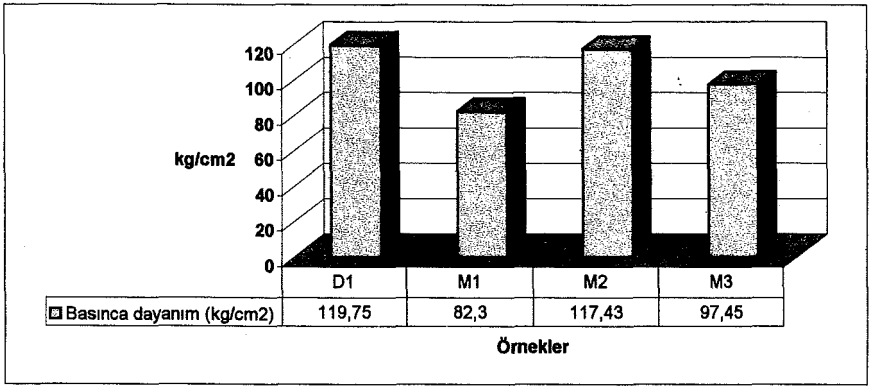
Teknolojik Analizler

900°C'de pişirilmiş örneklerin toplu küçülme değerleri örneklerin kil içeriklerinin smektitik olması (Şekil 4) nedeniyle normal değerlerin az da olsa üzerinde olmuştur (Şekil 5). Örneklerdeki su emme düzeylerinin yüksek olması (Şekil 5) büyük olasılıkla vitrifikasyon düzeyini arttıran illit kil mineralinin (Kapur et al. 1998; Kelling et al. 2000) örneklerde olmaması (Şekil 4), örneklerin karbonatça zengin olmaları (Çizelge 1) ve fırın sıcaklığının bu örnekler için düşük olmasına bağlanabilir.

Örneklerde yapılan basınca dayanım deneyleri örneklerin tümünün tuğla-kiremit endüstrisinde istenen en düşük değer olan 75kg/cm^2'nin (Sakarya, 1989) üzerinde olduğu saptanmıştır (Şekil 6). En yüksek değer ise D1 örneğinde 119,75 kg/cm2 olarak saptanmıştır.



Şekil 5a. Pişirilmiş örneklerdeki toplu küçülme ve su emme düzeyleri



Şekil 5b. Pişirilmiş örneklerin basınca dayanım değerleri

SONUÇ

Yenilemeyen doğal kaynakları kısıtlı olan KKTC'nin doğal kaynaklarını doğal çevreyi ve dolaysıyla insan yaşamını bozmayacak biçimde kullanması gerekmektedir. Nitelikli tarım arazisi özelliğinde olan Mesarya topraklarının tuğla yapımında kullanımı ileride toprakların kaybı, çevrenin bozulmasına yol açacak yanlış arazi kullanımına bir örnek olmaktadır. Bu yanlış kullanımın önlenmesi nedeniyle tarımdışı arazi özelliğinde olan, hammadde alımının çevreye en az zarar vereceği düşünülen jeolojik formasyonlardan günümüzde kullanılan ve tarımsal potansiyeli düşük olası alternatif alanlardan Şenol ve Tekeş (1995) ve Sakarya ve ark. (2001)'nın yaklaşımları kullanılarak örneklemeler yapılmıştır. Böylece teknolojik özellikleri irdelenecek materyaller bu yaklaşımlara en uygun olan ve Kuzey Kıbrıs'ın kuzey bölgelerinde yaygın olarak eğimli arazileri oluşturan, kiltaşı – silttaşı ve kumtaşı ardalanmalı Değirmenlik formasyonunun yayılım gösterdiği Adanın farklı alanlarından seçilmişlerdir. Bu seçimler, Değirmenlik formasyonunun biyoçeşitliliğe ve orman alanları olarak planlanacak yerler gözetilerek yapılmıştır. Söz konusu formasyonun, özellikle Haspolatın kuzeyindeki bölümü günümüzde tuğla fabrikalarınca kullanılmaktadır.

Orman ve biyoçeşitlilik kullanım alanlarının dışında olan orta eğimli (%4-8), D1 olarak adlandırılan Değirmenlik formasyonu örneğinin yüksek kireç-karbonat içeriği dışında, silttaşının yaygın silt boyutlu parçacık içeriği, tuğla yapımında istenen bir özelliktir. D1 örneğinin %50 düzeyinde olan kil içeriği ve Skempton tuğla uygunluk grafiğine göre plastiklik indisi ve likit limitlerinin M3 hammaddesine benzer biçimde tuğla yapımı için uygun olduğu saptanmıştır. Ayrıca Mesarya ovasında yer alan ve Erel tuğla fabrikasında hammadde olarak kullanılan M2 hammaddesinin de tuğla yapımına uygun olduğu buna karşın M1 hammaddesinin ise tek başına tuğla yapımında kullanımının uygun olmadığı belirlenmiştir.

Ancak, günümüzde başarıyla kullanılan M3 materyalinden hazırlanan deney tabletinin D1 örneğine benzer su emme ve toplu küçülmesiyle üretim için uygun olduğu saptanmıştır.

Teknolojik özellikleri yönünden D1 örneği en düşük su emme düzeyine sahiptir. Buna karşın toplu küçülmesinin kimi örneklere göre yüksek olması bir olumsuzluk olarak görülebilir. Bu olumsuz özellik çağdaş üretim teknolojileri kullanılarak giderilebilir.

KAYNAKLAR

Akça, E., Kapur, S., Serin, M., Çevik, B. and Eswaran, H. 2000. Karapınar: A Case Study of Rehabilitaion of a Wind Eroded Area in Turkey. 13-17 June, 2000 Desertification Meeting, Konya. pp. 202-210.

Arcasoy, A. 1983. Seramik Teknolojisi. Marmara Üni. Güzel Sanatlar Fak. Seramik Anasanat Dalı Ayyınları No. 2. İstanbul, 8-22S.

Atterberg, A. 1912. Int. Mitt. Bodenkund. 148-149 pp.

Bear, L. M. 1960. The geology and mineral resources of the Akaki-Lythrodhonda Area. Memoir No. 3. Geol. Surv. Dept. Mem., 3. 122pp.

Bear, L. M. 1963. Mineral distribution map of Cyprus. Ann. Rep. Geological Surv. Cyprus. 9-10.

Bouyoucus, G. J. 1951. A recalibration of the Hydrometer Method for making mechanical analysis of soils. Argon. J. 43, 434-438 S.

Constantantinou, G. 1999. Geological Map of Cyprus (1/250.000). Min. of Agriculture, Natural Resources and Environment.

Cangir, C., Kapur, S., Boyraz, D., Akça, E., and Eswaran, H. 2000. Land Resource Consumption in Turkey. Journal of Soil and Water Conservation. 3rd Quarter. 253-259.

Çambel, H., Kapur, S., Karaman, C., Akça, E., Kelling, G., Şenol, M., Yeğingil, Z. and Yaman, S. 1996. Source Determination of the Late Hittite Basalt at Karatepe-Arslantaş and Domuztepe. The Proceedings of the 29th Int. Symp. on Archaeometry. Ankara. 9-14 May 1994. (A. M. Özer, Ş. Demirci and G.D. Summers eds). TUBİTAK. 575-584.

Dikaios, P. 1961. A guide to the Cyprus museum. Cypriot Ministry of Education Pub. Nicosia.

German Advisory Council on Global Change. 1995. World in Transition: The Threat to Soils. Annual Report. 1994. Bonn: Economica Verlag, 252 pages.

Hillier, S. 1995. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays, in Velde, B., ed., Origin and mineralogy of clays: New York, Springer-Verlag, p. 162-219.

Hurst, V.J. and Pickering, S.M., 1997, Origin and classification of coastal plain kaolins, southeastern USA, and the role of groundwater and microbial action. Clays and Clay Minerals, 45, 274-285.

Kapur, S., Fitzpatrick, E.A. Cangir, C. 1987. Pedogenic Palygorskite In Arid and Semiarid Soils of Turkey.International Working Group for the Submicroscopy of Undisturbed Soil Materials (IWGSUSM) International Society of Soil Science.14-18 Sebtember 1987. Aberdeen,U.K. P:14.

Kapur, S., Çavuşgil, V. S., Şenol, M., Gürel, N. and Fitzpatrick, E. A. 1990. Geomorphology and Pedogenic Evolution of Quaternary Calcretes in the northern Adana Basin of southern Turkey. Zeitschrift für Geomorphologie, No.34, S. 49-59

Kapur, S., Akça, E., Karaman, C. and Sakarya, N., 1996. Tarım Dışı Toprakların Alternatif Kullanım Olanakları. Tarım Çevre İlişkileri Sempozyumu 13-15 Mayıs, Mersin. 670-678.

Kapur, S.,, Sakarya, N., Fitzpatrick, E.A., Pagliai, M., Kelling, G., Akça, E., Karaman, C. And Sakarya, B. 1998. Mineralogy and Micromorphology of İznik Ceramics. Anatolian Studies. J. of the British Inst. of Archaeology at Ankara. V.48. 181-189.

Kelling, G., Kapur, S., Sakarya, N., Akça, E., Karaman, C., Sakarya, B. and Robinson, P. 2000. Basaltic Tephra: Potential new resource for Ceramic Industry. British Ceramic Transactions. V.99. N.3, 129-136.

KKTC 2000. Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti Topraklarının Detaylı Toprak Etüd ve Haritalaması. KKTC Tarım Bakanlığı, Lefkoşa. 425 S.

Malthus, T. 1878. An essya of the principle of population; or, a view of its past and present effects on Human Happiness. Reeves & Turner. London. 210 P.

Matson, P.A., Parton, W.J., Power, A.G. and Swişft. M. 1997. Agricultural Intensification and Ecossytem Properties. Science 277: 504-509.

MTA, 1998. Kıbrıs'ın Jeolojisi. MTA Raporları. Ankara.

Newson, L.A. 1998. A historical-ecological perspective on epidemic disease: Advences in Historical Ecology (ed. W. Balee). Columbia Univ. Press, New York. 42-63 pp.

Pantazis, T. M. 1967. The geology and Mineral Resources of the Pahrmaka-Kalavalos Area. Mem. Geol. Surv. Dept. Cyprus, No. 8.

Sakarya, N., 1989. Seramik Hammadde Teknolojisi. Osmaniye Meslek Yüksek Okulu Ders Kitabı No. 3.

Sayın, M. 1983. Toprak Mineralojisi. Ç.Ü.Z.F. Ders Notu yay. 97. 105 S.

Schmidt, G.C. 1961. Stratigraphic Nomenclature for the Adana Region Petroleum District VII. Petroleum Admin. Bull. Ankara, 47-63 P.

Singer, A., Kirsten, W and Böhmann. C. 1995. Fibrous clay minerals in the soils of Namaqualand, South Africa: Characteristics and formation. Geoderma .66:43-70

Schlichting, E. und Blume, E., 1966. Bodenkundliches Practicum. Verlag Paul Parey, Hamburg.

Skempton, A.W. 1951. The Bearing Capacity of Clays. Proc. Building Research Congress, vol. 1, pp. 180-189.

Şenol, S. ve Tekeş, Y. 1995. Arazi Değerlendirme ve Arazi Kullanım Planlaması Amacıyla Geliştirilmiş Bir Bilgisayar Modeli. İlhan Akalan Toprak ve Çevre Sempozyumu. Cilt I. Yay. No. 7-1995. A.Ü.Z.F. Yay. S. A-204-210.

Ünver, İ., Kapur, S., Çanga, M R. ve Çavuşgil, V.S. 1987. Bazı Yörelerdeki Tuğla-Kiremit Endüstrisi Şimdiki ve Olası Hammaddelerin Teknolojik Özellik – Kil Minerali İlişkileri. III. Ulusal Kil Sempozyumu, 21-27 Eylül, 1987. 203-216 S.

Weaver, C.E. and Pollard, L.D. 1973. The chemistry of clay minerals, Developments in Sedimentology, Elsevier Sci. Publ. Co., p.119-126.

Yeşilsoy, M. Ş. ve Güzel, N. 1978. Adana ve İçel İli Sınırları İçinde Yaygın Bazı Önemli Toprak Serilerinin Fiziksel Özellikleri ve Kil Mineralojisi. Ç. Ü. Z. F. Yayın No. 114, Adana, 44S.

Yetiş, C., Kelling, G. and Baroz, H. 1995. A revised stratigraphic framework for later Cenozoic sequences in the NE Mediterranean Region. Geol. Rundscahu. 794-812.

Yücesoy, H. 1998. Kuzey Adana Havzasındaki Tarım Dışı Arazilerin Toprak Endüstrisi Yönünden Kullanımı. Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 66 S.

MADEN KANUNUNU KİL- KAOLEN GURUBUNDA ve SEKTÖRDE YARATTIĞI SORUNLAR

A.İhsan ŞAHİN

Kalemaden End. Ham. San ve Tic. A.Ş.
Maden Hakları, Jeolojik Etüd ve Proje Geliştirme Müdürü Balıkesir (Maden Mühendisi)
e-posta: aliihsansahin@kalemaden.com.tr

ÖZET

Bu çalışma Madencilik Sektörüne hizmet veren Maden Kanununun yetersizliği , Sektörün teknolojik ilerlemesine karşılık mevcut yasanın yetersiz kalması ve kullanım alanı çok geniş olan Kil ve Kaolen gurubunun % sınırlarıyla yasada Kabulü böylelikle mevcut rezervlerin yasadan dolayı çok küçük bir bölümünün değerlendirilmemesine mevcut YASA sebeb olmaktadır. Hukuksal konuların değerlendirilmesinde yeterli yetişmiş kadroların olmaması ve Üniversitelerin ve meslek odalarının bu konu üzerine dikkatlerinin çekilmesi için bu sempozyum çalışması hazırlanmıştır.

ABSTRACT

The aim of this study is to find out the results of insufficiency of present mining Laws.
These are; Insufficiency of mining laws that is serving mining industry, the present laws against the improvement of the sector. Although having wide usage area of clay and kaolin graps, the current laws restricted the percentage of using areas.
This symposium study prepared for to point out view of universities and job associations and the lack of qualified person and the eliminating of juridical subjects.

MEVCUT YASANIN YARATTIĞI SORUNLAR

Maden kanununun 2. Maddesi şöyle diyor;
"Birleşiminde en az %30 Al_2O_3 ihtiva eden killer, Kaolen, Şiforton, Bentonit (illit, loglinit, montmorillonit, notronit, saponit, hektorit, baydilit) diye devam ediyor"

Kanunda belirtilen bu % oranın yüksekliği herkes tarafından bilinmektedir. Türk Seramik Sektörü için çok önemli bir oran olan ve çok ciddi problemler yaratan bu oran ve hiçbir yetkilinin düzeltme müdahalesinde bulunmaması gelecek için bir sorun olarak kuluçkada yatmaktadır. Ruhsat sahiplerinin önüne gelen engeller geçilememekte bu konu ile ilgili yapılan mücadelelerde çok cılız kalmaktadır.

Maden Dairesine yukarda belirttiğimiz yasada herhangi bir oran belirtilmeyen bentonit, montmorillonit, illit v.b. adı altında madencilerin projeleri verilmektedir. Bu projelerden bazılarında aşağıda bahsedilen sebeblerden dolayı problemli duruma düşmektedir. Örneğin; Danıştay 8. Dairesinin bir saha ile ilgili olarak %75'in üzerinde montmorillonit içeren kayaçların bentonit olarak adlandırılması buna karşılık Maden Dairesine MTA'dan gelen % de montmorillonit oranı verilememesi verilen sonuçlarda da ± %20 hata olabileceğinin bildirilmesi şu anki kanuna göre bu konuda olayı sancılatmıştır. Türkiye Killeri üzerinde yapılan teknik çalışmaların tamamına yakınında Al_2O_3 oranı %30'un altında olması ve %30

Al_2O_3 üzerindeki killeri Türkiye'nin ithal etmesi Türkiye'deki bürokrasinin ne kadar büyük bir tıkaç görevinde olduğunu göstermektedir. Kaolen gurubuna gelince Türkiye kaolenlerinin (Kullanılabilir Kaolenlerin) %10-15 arası %30 Al_2O_3 sınırının üzerine çıkabilir. Geri kalan rezervler kanuna göre Ruhsat alınamayacak gurubun içersindedir. Bu durumda Teknik eleman olarak ve sanayici olarak kurulan fabrikaları,her an çok ciddi sorunlar bekleyebilir. Avrupa ve Dünyada Madencilik ve Yerbilimleri üzerine yüksek öğrenim adedi en fazla olan ülkelerden birisi Türkiye'dir. Fakat bu teknik sorunlara çözüm arayan ve bu sorunları masaya yatıran özel ve resmi eleman bulundurmayan bir ülke olarakta ülkemiz madencilik sektörü görülebilir. Maden kanunumuzda şu ana fikrin yerleşmesinde yarar olacağı kanısındayım.

" Bir yer altı kaynağının toplum hizmetine sunulması için yapılacak her türlü hareket bir maden işletmeciliğidir."

Bu ana fikirden hareket edilerek her türlü üretim kuralı,yönetmeliği ve kanunu oluşturulabilinir. Yukarda bahsedilen %'lerin yüksekliği bu hammaddeleri kullanacak firmalara ve madencilere çok ciddi sorunlar yaşatmakta , ayrıca Türkiye'nin sahip olduğu yer altı kaynaklarının yalnız KAYMAK kısımları üretime girebileceği geri kalan büyük AYSBERG'in su altında kalacağını göstermektedir.

Bu sorunların bazı bölümleri için cılız komisyon çalışmalarının olduğunu biliyorum. Fakat komisyonların bünyesinde sorunları yaşayanların bulunmaması ve bu sorunlarıda resmi dairelerdeki kadroların bilmemesi bir müddet sonra çalışmaların bir noktada tıkanmasıyla bu komisyonların aldıkları neticelerin ileri atılımını durdurmakta veya çıkan kararın çok cılız olmasına sebeb olmaktadır. Hatta bu karardan yararlanacak olan Madencilik Sektörünün haberi dahi olmamaktadır. Türkiye'deki öğrenim veren Üniversitelerin Maden Hukuku üzerinde öğrenimlerinin çok zayıf olması bu konunun bir ana bilim dalı halinde görülmemesi ve çok az bir öğretim görevlisinin arkasında olması bu kanunların aksaklıklarının düzeltilmemesi ve fabrika üretimi gibi Madencilik ve yer bilimleri sektörüne Mezun Mühendis verilmesi fakat bu konuları bilmeyen kadroların çoğalması sektörde bilgi yetersizliğine sebep olmakta. Buda sanayide ve Madencilik üretim sektöründe çok ciddi yaralar açmaktadır.

Kil ve Kaoleni kullanan sanayi sürekli olarak kendisini yenilemesine rağmen 10-15 sene öncesi kullanılmayan kil ve kaolenlerin kullanılır hale getirtilmesi ve her gün yeni hammaddelerin ekonomiklik sınırı içinde kullanılır hale gelmesi fakat buna karşılık %30 Al_2O_3'le sınırlandırılan bir Maden Kanununu 2. maddesi ülke bazında bir çelişki meydana getirmektedir. Maden Kanununda diğer acı bir olayda Feldspat ve Silis kumunda da aynı % sınırlarının olması bu maddenin diğer yetersizliklerini de ortaya koymaktadır. Böylelikle Avrupa ve dünya piyasalarına sunulup Türk Ekonomisine katkısı olacak Madencilik sektörünü kanunlarımızla güçsüz bırakıyoruz.

Maden Kanununda Kil ve Kaolen dışında da Kalsit-Mermer, Kuvars,Sileks,Kalsedon, Dolamit-Mermer ve Mermer blok ve cila problemlerinin de olduğu bilinmektedir. Dikkat edilecek olursa bu sorunlar İşletme, Arama veya sanayinin çıkardığı sorunlar olmayıp bize yön veren Maden Kanunun üretimi engellemesi veyahut değerlendirilecek olan Yer altı kaynaklarının %5-10 'unun değerlendirilmesine sebep olmakta çok büyük bir yer altı kaynakları devre dışı bırakılmakta kısaca milli servet yukarda bahsedildiği gibi kullanılabilir olmasına rağmen Aysberg'in su altı kütlesi gibi suyun altında kalmaktadır.

Üniversitelerin mezun ettiği mühendis kadrolarının, Mühendis odalarının ve sanayinin karşılaştığı bu sorunların çözülebilmesi için Madencilik Sektörünü REFORM'a sokulması gerekmektedir. Bu konudaki en önemli kütle Mühendisler odası ve Üniversitelerdedir. Nasıl testler yapılıp yeni sahalar devreye sokuluyorsa ve 10 sene önce Sanayinin hayır dediği hammaddeler bugün kullanılıyorsa sanayiye hizmet veren YASALARIN da kullanılır hale getirilmesi gerekiyor. Yönetmeliklerin yasalara yol vermesi değil, yasaların yönetmeliklere yol vermesi gerekmektedir.

Sektörümüzde Maden Kanunun açıklarından faydalanılarak Taş ocakları nizamnamesi çalıştırılmakta olup 100 yıl önceki şartlara göre kurulan bu nizamnamenin Maden Kanunu bünyesinde birleştirilmesinde oldukça önemli bir reform olarak görmeliyiz,

SONUÇ ve ÖNERİLER

1- Türkiye madenleri yerinde durduğu müddetçe Türkiye'ye fayda sağlayamaz.
2- Bütün yer altı kaynaklarının ekonomiye ve sanayiye kazandırılması gerekir.
3- Toplum hizmetine sunulacak bütün yer altı kaynakları bir Maden işletmesidir.
4- Hammaddeler %'leri ile değerlendirilmemelidir. Sanayi ve sektör mühendislerine hata yaptırtılmamalıdır.
5- Üniversiteler Madencilik Sektörünün geleceği için Maden Hukuku üzerinde Ana bilim dalı kurmalı ve bu konuyu uygun elemanlarında Türkiye Ekonomisinde yer almasını sağlamalı
6- Türkiye'nin ülke bazında Maden Bakanlığını kurması, madencilik sektöründe çok büyük reformların geleceğinin işaretidir.
7- Maden Kanununun yıllardan gelen yetersizliği Madenciliğimizi ülkemiz sınırları içinde kalmasına sebep olmuştur.
8- Madencilik Sektörünü , Maden ve Jeoloji Mühendislerini TERİM KARGAŞASINA sokmadan sanayide faydalı olmaları sağlanmalıdır.
9- Hiçbir şey yapılamıyorsa bile Maden Kanununun 2. Maddesi gibi atıl maddelerin reform'a tutulması böylelikle sektöre sermaye girişini hızlandırmak gerekmektedir.
10- Taş ocaklarının devrede olmasıyla Madenciliği bilmeyen bir çok bürokratın Madenciliği Sosyal fayda olarak görmemesi ancak Ticari fayda olarak görmesine sebeb olmaktadır.

KAYNAKLAR

1. MADENCİLİK DERGİSİ Aralık-1984
2. MADENCİLİK DERGİSİ Eylül-1988
3. MADENCİLİK DERGİSİ Eylül-1990
4. MADENCİLİK DERGİSİ Haziran-1993
5. TMMOB MADEN MÜH. ODASI Mart-1994
6. TMMOB MADEN MÜH. ODASI 1994-1996
7. MADENCİLİK BÜLTENİ ŞUBAT-MART 1995
8. MADENCLİİK BÜLTENİ TEM. – AĞUSTOS 1995
9. MADEN KANUNU – REFİK AYATA 1997
10. MADEN KANUNU – DR. MUSTAFA TOPALOĞLU ŞUBAT-1999
11. YURT MAD. GEL. ÖAKFI 26-27-28 MART 2001

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KAOLİNİT-İLLİT-KUVARS SERAMİK BÜNYELERDE ÖLÇÜLEN YOĞUNLUK, ELASTİK MODÜL VE HESAPLANAN GÖZENEKLİLİK PARAMETRELERİ ARASINDAKİ İLİŞKİLER

The Relationship Between Measured Elastic Modulus And Density and Calculated Porosity Parameters of Kaolinite-İllite- Quartz Bodies

Aydın ARAS

MTA MAT Dairesi, Ankara
e-posta; aras@mta.gov.tr

ÖZET

Kaolinitik (HB), illitik (KW) killerden ve feldispatlardan preslenen ve pişirilen seramik bünyelerden piknometre (accupyc 1330), ve elestik modülü ölçer (grindosonic Mk-5) ile yoğunluk ve elastik modüller ölçülmüş ve ölçülen görünür yoğunluk, gerçek yoğunluk ve iskelet yoğunluklardan görünür, kapalı ve toplam gözeneklilik değerleri hesaplanmıştır. Bünyeler yaş olarak yukarıda belirtilen killerden ve feldispatlardan (% 20) belirli oranlarla karıştırılarak (HB4, HB3KW, HB2+KW2, KW3HB, KW4) hazırlanmış ve karışımlardan preslenen bünyeler, 950°C ve 1250°C dereceler arasıdaki sıcaklıklarda pişirilmiştir. Preslenen bünyelerden ölçülen görünür yoğunluklar ve elastik modüller karışımların nem içerikleri ve artan basınçlarla artmıştır. Pişirilen bünyelerde ise, görünür yoğunluklar artan sıcaklıklarla artmış, iskelet ve gerçek yoğunluklar ise 1000°C üstünde bütün bünyelerde azalmıştır. İllitik kilin bünyelerde artması ile yoğunluklar azalmış. Feldispatların bünyelere ilavesi genel olarak görünür yoğunlukları artırmış, iskelet ve gerçek yoğunluklar azalmıştır. Ancak bu genel eğilimlerin dışında saf kaolinitik kilden oluşmuş bünyede feldispatların karıştırılması görünür yoğunlukları artırmamış azaltmıştır. Sonuç olarak bu parametreler arasındaki ilişkilerde presleme basıncı, kaolinit, illit ve feldispat oranları ve pişme sıcaklığının etkilerini nicel genellemelerle açıklamak ve optimum koşulları saptamak zordur, çünkü; bu etkenlerin yanında preslenen bünyedeki başlangıç gözenekliği ve yüksek sıcaklık fazları, bunların boyutu ve dağılımları da etkili olmaktadır.

Anahtar kelimeler: Elastik modülü, feldispat, gözeneklilik, kaolinit, illit ve yoğunluk

ABSTRACT

The elastic modulus and densities are measured from the ceramic bodies which are pressed from kaolinitic (HB), illitic clay (KW) and feldspar. The apparent, true and sealed porosities are calculated from these measured values. The bodies are pressed from the powder mixtures with the fixed ratios (HB4, HB3KW, HB2+KW2, KW3HB, KW4) of the above mentioned clays and feldspar, and fired between the 950° C and 1250 °C. The apparent densities and E modulus of the green bodies increase with high water content and pressing pressure. In the fired bodies, apparent densities increase with rising temperature, but the skeletal and real densities decreased above 1000°C. As the amount of illitic clay is raised, the densities are decreased. As the amount of feldspar is raised; the apparent densities are increased and

skeletal and real densitis are decreased. Apart from these general trends, adding feldspar to pure kaoloinitic bodies reduces the apparent densities. As a result, it is very difficult to explain the effect of pressing pressure, mixing ratio, heating parameters on measured and calculated parameters with quantitative formulas and also to determine the optimum conditions, because of the other factors; such as starting porosity and high temperature phases and its size and distribution.

Key words: Elastic modulus, feldspar, porosity, kaolinite,illite and density

GİRİŞ

Seramik üretim süreçlerinde etkenlerin olumlu ve olumsuz yanları çoğu zaman birlikte çalışır, bu etkenlerden olan hammadde oranları, ve pişme rejimi açısından optimumlarları belirlerken, diğer yandan pişmiş bünyeye ait bütün fiziksel özellikleri belirlenen standart sınırlar içinde tutmak gerekmektedir. Bu özellikler; kuru dayanım, boyut stabilitesinin korunmasında önemli olan, kuru ve pişme çekmeleri ile su emme, pişme dayanımı ve renktir. Bu özellikler ile etkenler arasındaki ilşkiyi saptama ve açıklanmasında yöntemler, aynı hammaddelerin aynı oranlarla kullanıldığı yani sabit reçetelerle üretimin olduğu endüstrideki girdi kabulünde ve son üründeki kalite kontroldeki ile değişik hammaddelerin denendiği AR-GE çalışmalarında farklılıklar göstermektedir. Bu çalışmada, yeni alternatif seramik hammaddelerinin denendiği bünyelerde, özellikle çok değişik yoğunlukta bünyelerin karşılaştırılması için, yoğunluk ve elastik modülü ölçme ve değerlendirilmesi "piknometre" (Accupyc 1330) ve E modülü ölçer (grindosonik Mk5) " kullanılarak yapılmıştır. Konuyla ilgili terminolojide anlam birliğini sağlamak amacı ile kullanılan terimlerin ve ingilizce karşılıkları parantez içinde verilmiştir.

YÖNTEM VE MALZEME

Bünyeler yaş olarak yukarıda belirtilen kaolinitik (HB), illitik (KW) killerden hazırlanmış karışımlara belirli oranlarla (HB4, HB3KW, HB2+KW2, KW3HB, KW4) ve ağırlıkça % 20 feldispat katılarak hazırlanmış ve preslenmiş, 950°C ve 1250°C dereceler arasıdaki sıcaklıklarda pişirilmiştir. Hem pişmiş hem pişmemiş bünyelerden ölçümler yapılmıştır. Bilindiği gibi su emme ve dayanım gözenekli seramik bünyelerde üretim standartları içinde yer alan en önemli iki fiziksel parametredir. Bu çalışmada bu iki parametreyle doğrudan ilişkili kapalı ve açık gözeneklilikle ile belirlenen üç çeşit yoğunluk ölçülmüş ve bu değerlerden hesaplanan gözeneklilik değerleri ve ölçülen E modülü ile pişme koşulları ve hammadde ilişkileri araştırılmıştır. Çok farklı görünür yoğunlukta ve gözenek yapıları olan bünyeleri karşılaştırmak için su emme değerlerinin kullanılması yanlış olmaktadır. Çünkü su emme değeri birim ağırlıktaki açık gözenekliliğe karşılık gelmektedir bu nedenle karşılaştırılacak bünyelerde görünür yoğunlukların çok farklı olmaması gerekir, görünür yoğunlukları farklı bünyelerin su emmeleri aynı olsada gözenek yapıları ve dağılımları farklı olabilir. Diğer yandan bünyede gözeneklilikle ile elastik modülü ve her türlü dayanım arasındaki ilişkiyi nicel olarak formüle etmek, bilindiği gibi gözenek boyutu ve boyut dağılımı sıcaklık artışı ile devamlı değiştiği için çok zordur. Bu ilişkiyi açıklamak için kullanılan formül $\varepsilon = \varepsilon (1-k_2 p^{2/3})$ dır, bu formülde bünye, gözenek ve matriks den oluşan iki fazlı bir bünye olarak kabul edilmiş olup p gözeneklilikteki elastik modulü ε, ε_0 ise 0 gözeneklilikteki elastik moduludür, k ise gözenek biçimine göre değişmektedir Ibanez vd (1992). Yukarıda

açıklanan nedenlerle, feldispatların katkıları ile hazırlanan kaolinit,illit ve kuvars bünyelerde görünür yoğunluklar arasındaki farklar büyüktür. Su emmeler yerine görünür yoğunluklar üzerinden karşılaştırmanın, gözeneklilik yapısını ortaya koyması bakımından daha doğru olmaktadır. Bu çalışmada illitik, kaolinitik Westerwald killeri kullanılımıştır. Bu killerden oluşan bünyelere K feldispat ve Ca-Na feldispatlar katılarak preslenen bünyeler 1150°C 1200°C ve 1250°C derecelerde pişirilmişlerdir. Düzgün dikdörtgen şekilli pişmiş seramik bünyeler elastikliği, biçimi ve yoğunluk değerlerine göre özgül mekanik resonans değerine sahiptir, ve bu özellikler ile ilgili parametreler bilinirse oluşturulan ses dalgalarının ilerleme hızları (r) ile E Modülü hesaplanmaktadır. E Modülü hesaplanma sürecinde yine "r" ile birlikte Possion's oranı ve görünür yoğunluk da belirlenmektedir. Numuneler 60°C kurutulmuş ve bir desikatörde muhafaza edilmiş, dikdörtgen şeklinde preslenmiştir. Grindosonic cihazında E Modülü ölçümlerinde hesaplanan E modülü, possion oranı ve dalga hızından, bir bilgisayar programı, görünür yoğunlukları (bulk yoğunluk) (bulk density =apparent density) hesaplamaktadır Michael vd (1996).

$$E\ mod. = m/br^2(1/h)^3 * C_1 + (1/h) * C_2$$

m=Ağırlık, l=Uzunluk, b=Genişlik, h=Kalınlık, r=grindosonic okuma, C_1 and C_2 =sabit

Pişmiş bünyelerden kırılan parçalardan direk olarak iskelet yoğunluklar (skeletal density) ve bu parçaların titreşimli değirmende yarım saat süreyle titanyum karbid hücre ve bilyelerle öğütüldükten sonra gerçek yoğunluklar(real density) ölçülmüştür. Bu ölçüm değerlerinden aşağıdaki formüllerden; görünür gözeneklilik (apparent porosity), toplam gözeneklilik (true porosity) ve kapalı gözeneklilik (sealed or closed porosity) değerleri hesaplanmıştır.

$$Görünür - gözeneklilik(\%) = 100 * \frac{1 - Gör.yoğ.}{İske.yoğ} = \text{Açık gözeneklilik hacmının toplam hacme oranı}$$

$$Toplam - gözeneklilik.(\%) = 100 \frac{1 - Gör.Yoğ.}{Gerçek.Yoğ} = \text{Toplam gözenek hacmının toplam hacme oranı}$$

$$Kapalı - gözeneklilik(\%) = 100.Gör.Yoğ \frac{1 - Gör.Yoğ}{1 - Gerçek.Yoğ} = \text{Kapalı göz hacminin toplam hacme oranı}$$

Görünür gözeneklilik birim hacımdaki açık gözeneklilik iken, su emme birim ağırlıktaki açık gözeneklilik olduğu için su emmeleri aynı bünyelerin görünür gözeneklilikleri farklı olabilmektedir. Bu nedenlerle farklı yoğunluklara sahip bünyeleri kıyaslamada yukarda hesaplanan gözeneklilik değerleri, su emme değerleri yerine daha uygun bir veridir. Gözeneklilik değerlerinin belirlenmesinde cıva porozimetresi ile zayıf por duvarlarının tahrip edilme olasılığı vardır diğer yandan pişmemiş bünyelerden cıva porozimetre ile ölçüm çok zordur.

Tablo. 1 Doğal nem ve % 5 nem ile preslenen bünylerden ölçülen görünür yoğunluk ve E modülü değerleri

Bünye Kodu	Nem oranı (%)	Pres. Bas. (ton)/cm^2	Görünür yoğ. gr/cm^3	E.mod(Gpa)
HB	Atm.nem	1	1.58	1.52
HB3	Atm nem	1	1.65	1.48
HK	Atm .nem	1	1.80	1.32
KW3	Atm nem	1	1.83	1.31
KW	Atm;nem	1	1.90	1.20
HB	%5	1	1.72	2.76
HB3	%5	1	1.79	2.77
HK	%5	1	1.88	2.85
KW3	%5	1	1.89	2.92
KW	%5	1	1.95	2.95

Tablo. 2 Değişik presleme basınçları ve nem içerikleri ile preslenmiş ve pişirilmiş HB-KW

Bünye Kod.	Nem içer. (%)	Pres bas (ton) (ton)/cm^2	Görünür yoğ gr/cm^3(pişmiş)	E.mod(Gpa) (Pişmiş)
HB	%10	1	2.66	97.3
HB	%10	1.5	2.64	102
HB	%5	1	2.59	91.4
HB3	Doğal nem	1	2.34	50.7
HB3	Doğal nem	1.5	2.40	56.5
HB3	%5	1	2.36	48.7
HK	Doğal nem	1	2.27	39.1
HK	Doğal nem	1.5	2.27	42.9
HK	%5	1	2.20	34.0
KW3	Doğal nem	1	2.18	28.1
KW3	%5	1	2.15	29.2
KW3	%10	1	2.21	28.0
KW	Doğal nem	1	2.24	34.28
KW	%5	1	2.24	35.2
KW	%10	1.5	2.26	35.0

	Bünye Kodu	Biçimlendirme	Katkılar	Max Sıcak.	Sıcak. Hızı	Süre	L	C	H	Pişme Çek.	Gör. Yoğ.	Gerçek Yoğ	İske. Yoğ.	Gör. Göz.	Toplam. G	Kapalı. Göz	Özgül Yüzey	E. Modülü
		P ,HM ,E	K ,C ,Ch	C°	c°/min	h		Renk Par.		linear %	g / cm³	g / cm³	g / cm³	%	%	%	m²/gr	kN/mm²
HB05	HB(4)	P	-	1150	2	2	80,62	20,13	86,60	14,60	2,55	2,83	2,71	5,90	9,89	3,99	-	75,30
HB305	HB(3)+KW (1)	"	-	1150	"	"	80,68	20,88	86,20	11,30	2,39	2,71	2,62	8,78	11,81	3,03	-	71,30
HK05	HB(2)+KW(2)	"	-	1150	"	"	81,78	17,59	84,20	7,60	2,32	2,66	2,59	10,42	12,78	2,36	-	46,60
KW305	HB(1)+KW(3)	"	-	1150	"	"	81,08	17,48	83,20	5,20	2,29	2,62	2,56	10,55	12,60	2,05	-	43,30
KW05	KW(4)	"	-	1150	"	"	80,46	14,85	78,70	3,10	2,19	2,62	2,58	15,12	16,41	1,30	-	25,50
HB15	HB(4)	P	-	1200	2	2	75,73	23,06	89,90	15,40	2,60	2,82	2,68	2,99	7,80	4,82	-	82,60
HB315	HB(3)+KW (1)	"	-	1200	"	"	74,06	20,11	87,90	11,90	2,41	2,68	2,59	6,95	10,07	3,12	-	75,50
HK15	HB(2)+KW(2)	"	-	1200	"	"	78,68	17,06	85,10	8,00	2,36	2,64	2,57	8,17	10,61	2,43	-	49,40
KW315	HB(1)+KW(3)	"	-	1200	"	"	78,44	16,17	82,70	6,20	2,30	2,62	2,55	9,80	12,21	2,41	-	49,90
KW15	KW(4)	"	-	1200	"	"	77,66	14,80	76,00	4,70	2,26	2,60	2,55	11,37	13,08	1,70	-	37,50
HB20	HB(4)	P	-	1250	2	2	70,47	19,54	90,30	15,90	2,62	2,80	2,64	0,76	6,43	5,67	-	90,40
HB320	HB(3)+KW (1)	"	-	1250	"	"	69,99	18,52	87,60	12,10	2,45	2,65	2,54	3,54	7,55	4,00	-	84,20
HK20	HB(2)+KW(2)	"	-	1250	"	"	73,14	11,52	87,20	9,30	2,38	2,62	2,53	5,93	9,16	3,23	-	63,00
KW320	HB(1)+KW(3)	"	-	1250	"	"	74,44	10,63	84,20	6,70	2,35	2,62	2,51	6,37	10,31	3,93	-	57,00
KW20	KW(4)	"	-	1250	"	"	77,66	10,41	78,30	6,00	2,30	2,59	2,54	9,45	11,20	1,75	-	52,30
HBK15	HB(4)	P	K	1150	2	2	76,40	19,67	86,70	11,70	2,41	2,68	2,58	6,59	10,07	3,49	-	78,00
HB3K15	HB(3)+KW (1)	"	"	1150	"	"	76,04	18,79	85,60	9,90	2,39	2,67	2,56	6,64	10,49	3,85	-	72,10
HKK15	HB(2)+KW(2)	"	"	1150	"	"	80,11	17,84	87,30	6,10	2,28	2,58	2,54	10,24	11,63	1,39	-	63,21
KW3K15	HB(1)+KW(3)	"	"	1150	"	"	78,64	16,08	80,40	5,70	2,24	2,57	2,53	11,46	12,84	1,38	-	50,90
KWK15	KW(4)	"	"	1150	"	"	80,13	13,19	77,40	3,20	2,14	2,58	2,52	15,08	17,05	1,97	-	25,70
HBK20	HB(4)	P	K	1200	2	2	71,39	18,13	87,80	12,60	2,45	2,66	2,55	3,92	7,89	3,97	-	83,10
HB3K20	HB(3)+KW (1)	"	"	1200	"	"	72,20	16,47	87,80	9,90	2,40	2,61	2,53	5,14	8,05	2,91	-	77,30
HKK20	HB(2)+KW(2)	"	"	1200	"	"	76,42	16,97	83,60	7,10	2,36	2,57	2,51	5,98	8,17	2,20	-	54,70
KW3K20	HB(1)+KW(3)	"	"	1200	"	"	75,57	12,33	82,10	6,50	2,30	2,56	2,49	7,63	10,16	2,53	-	60,60
KWK20	KW(4)	"	"	1200	"	"	74,62	13,85	76,10	5,40	2,22	2,56	2,48	10,48	13,28	2,80	-	39,90
HBK25	HB(4)	P	K	1250	2	2	66,06	14,27	89,00	12,60	2,49	2,62	2,53	1,58	4,96	3,38	-	82,80
HB3K25	HB(3)+KW (1)	"	"	1250	"	"	71,62	11,80	87,40	9,90	2,40	2,55	2,48	3,23	5,88	2,66	-	81,40
HKK25	HB(2)+KW(2)	"	"	1250	"	"	72,01	10,71	85,10	7,80	2,36	2,54	2,46	4,07	7,09	3,02	-	63,70
KW3K25	HB(1)+KW(3)	"	"	1250	"	"	74,44	10,19	83,90	6,20	2,34	2,52	2,44	4,10	7,14	3,04	-	42,00
KWK25	KW(4)	"	"	1250	"	"	72,19	10,87	78,20	6,00	2,27	2,52	2,43	6,58	9,92	3,34	-	44,60
HBC15	HB(4)	P	C	1150	2	2	78,90	20,88	85,10	9,50	2,36	2,75	2,61	9,58	14,18	4,60	-	58,20
HB3C15	HB(3)+KW (1)	"	"	1150	"	"	76,31	20,59	84,10	9,00	2,32	2,69	2,59	10,42	13,75	3,33	-	63,00
HKC15	HB(2)+KW(2)	"	"	1150	"	"	77,76	17,69	87,70	5,60	2,30	2,66	2,57	10,51	13,53	3,03	-	48,55
KW3C15	HB(1)+KW(3)	"	"	1150	"	"	76,40	15,66	79,70	4,90	2,29	2,64	2,57	10,89	13,26	2,36	-	49,20
KWC15	KW(4)	"	"	1150	"	"	77,15	14,34	75,40	3,60	2,37	2,68	2,55	7,06	11,57	4,51	-	33,60
HBC20	HB(4)	P	C	1200	2	2	75,27	19,11	86,50	10,20	2,42	2,73	2,59	6,56	11,36	4,79	-	61,10
HB3C20	HB(3)+KW (1)	"	"	1200	"	"	71,65	15,15	86,30	9,00	2,35	2,67	2,55	7,84	11,99	4,14	-	74,30
HKC20	HB(2)+KW(2)	"	"	1200	"	"	71,54	14,24	83,70	6,50	2,33	2,63	2,52	7,54	11,41	3,87	-	60,40
KW3C20	HB(1)+KW(3)	"	"	1200	"	"	71,41	12,33	82,50	5,70	2,32	2,60	2,51	7,57	10,77	3,20	-	59,30
KWC20	KW(4)	"	"	1200	"	"	71,46	13,05	74,80	5,00	2,37	2,65	2,52	5,95	10,57	4,61	-	41,60
HBC25	HB(4)	P	C	1250	2	2	69,72	18,13	86,30	10,20	2,44	2,70	2,56	4,69	10,00	5,31	-	67,50
HB3C25	HB(3)+KW (1)	"	"	1250	"	"	72,40	10,44	86,00	9,10	2,37	2,59	2,45	3,27	8,49	5,23	-	80,20
HKC25	HB(2)+KW(2)	"	"	1250	"	"	72,96	9,91	85,50	6,80	2,34	2,57	2,39	2,09	8,95	6,86	-	68,80
KW3C25	HB(1)+KW(3)	"	"	1250	"	"	75,69	10,17	84,80	5,70	2,34	2,55	2,39	2,09	8,24	6,14	-	62,00
KW25	KW(4)	"	"	1250	"	"	72,20	10,91	77,50	5,00	2,39	2,63	2,43	1,65	9,13	7,48	-	49,20

P1 = Moscheim P 161 kili K= K.felds C= Ca Na Felds E= Extrud edilmiş Shp pro = Biçimlendirme şekli Sk tm = süre

HB = Beilstein HB kili

KW = Kreuz white kili Ch = Chamotte P= Presienmiş HM=Elle biçimlendirilmiş Add =Katkı

Tablo 3 Ölçülmüş ve hesaplanmış yoğunluk, gözeneklilik,pişme çekmesi, özgül yüzey ve E modülü değerlerleri

SONUÇLAR

Tablo. 3 de ölçülen ve hesaplanan değerlerde kaolinit-illit ve feldispat oranları ve max pişme sıcaklıkları ile görülen değişiklikler şu şekildedir:

1. Nem oranlarının ve basıncın görünür yoğunluklar ve E modüllerine etkisi kuru bünyelerde yapılan ölçümlerde doğru oranlarda artışlar olarak gözlenmiştir (Tablo 1). Kuru bünyelerde bu artışlar illit zengin bünyelerden kaolinit zengin bünyelere doğru azalmaktadır. Nem oranları pişmiş kaolinit zengin bünyelerde özellikle saf kaolinit bünyelerde E modüllerini ve yoğunlukları düşürmüştür bu da ince tane boyunda olan kaolinitin topaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Tablo 2).
2. Genellikle sıcaklık artışıyla bütün bünyelerde görünür yoğunluklar ve elastik modüller artarken, 1000°C den sonraki artışlarda gerçek ve iskelet yoğunluklar azalmıştır. Bu ölçümler açık gözenekliliğin azaldığını kapalı gözenekliliğin ise arttığını göstermektedir.
3. Feldispatsız bünyelerde illit miktarı arttıkça görünür, gerçek ve iskelet yoğunluklar ve elastik modüller azalmaktadır. Ancak maximum görünür gözeneklilik illit zengin bünyede, maximum kapalı gözeneklilik ise kaolinit zengin bünyede gözlenmektedir.
4. a)-K feldispat katkılı bünyelerde sıcaklık artışı ile görünür, toplam ve kapalı yoğunluklar düşmüştür. Kapalı gözeneklilik saf bünyelere göre kaolinit zengin bünyelerde daha fazla, görünür gözeneklilik de illit zengin bünyelerde daha fazla düşmüştür.
5. b)- Ca-Na feldispat katkılı bünyelerde ise görünür, iskelet ve gerçek yoğunluklar kaolinit zengin bünyelerde azalır iken, illit zengin bünyelerde artıtmıştır. Görünür ve toplam gözeneklilik kaolinit zengin bünyelerde, kapalı gözeneklilik ise illit zengin bünyelerde artarken ve toplam gözeneklilik ise düşmüştür.

Bu gözlemler doğrultusunda iliit- kaolinit oranı, felldispat katkısı ve sıcaklık artışı pişmiş bünyelerde toplam gözenek hacmı ve gözenek boyutları ve dağılımı ve cinsi (açık veya kapalı) ve kısaca gözenek yapısını etkilemekte ve değiştirmektedir. Toplam gözenek hacmı eşit de olsa gözenek yapıları farklı olan bünyelerden farklı elestik modülleri ölçülmektedir. Feldispat katkılı bünyelerle saf bünyeleri karşılaştırıldığında her iki tür feldispat katkısının iliit ve kaoloinit zengin bünyelerde etkilerininde farklı olduğu görülmektedir. 1200°C de K..feldispat katkısı ile kaolinit ve illit zengin zengin bünyelerde elastik modülller artarken, bu sıcaklığın üstünde düşmüştür.

1200 C da kaoloinit zengin bünyelerde Ca-Na feldispat elastik modülleri azaltmış illit zengin bünyelerde artırmıştır, bu sıcaklığın üstünde ise her iki tip bünyede de düşmüştür. Dayanımları etkileyen sadece gözenek yapıları ve toplam hacmi değil, bünyedeki cam ve kristal fazların dağılımı ve miktarlarıda etkilemektedir bu açıdan kaolinit-illit-kuvars bünyelerde müllit, kristobalit ve cam fazın miktarları ve dağılımı elastik modülleri etkilemektedir. B u nedenle gözenekliliği de ısıl işlemle oluşan bir yüksek sıcaklık fazı gibi kabul edip, diğerleri ile birlikte değerlendirmek gerekmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Michael,J.Viens, Jeffrey J.Johnson., 1996 "Determination of Elastic Moduli of fiber resin composites using an impulse exciation tecnique" NASA technical momerandum

Ibanez,A., Pena, P., Sandoval, F., Pena, J.M.G., 1992 "Modification of the inert component in wall tile bodies" Am. Ceram.Soc Bull.,

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ANGOP KOMPOZİSYONLARINDA YÜKSEK DEMİRLİ KİLLERİN KULLANILABİLİRLİĞİ

Use of High Iron Oxide Containing Clays In Engobe Compositions

M. Çavaç[1] , F. Kara [2]

[1]TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi İki Eylül Kampüsü, 26470, Eskişehir
e-posta: mcavac@anadolu.edu.tr
[2]Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26470, Eskişehir
e-posta: fkara@mmf.mm.anadolu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, $CaO-MgO-SiO_2$ üçlü sisteminde hızlı pişirim ortamında diopsit kristallerini oluşturabilecek ve angop kompozisyonlarında kullanılmak üzere bir frit geliştirilmiştir. Bu frite değişen oranlarda yüksek Fe_2O_3 içeriği (%15) olan bentonitik bir kilin ilave edilmesi ile fritin renk değerlerini nasıl değiştirdiği belirlenmiştir. Diopsit fritinin toplam reçetede %0,70 Fe_2O_3 değerine kadar beyazlık ve sarılık değerini önemli oranda koruduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise demir iyonlarının (Fe^{+2}) diopsit içinde magnezyum iyonları (Mg^{+2}) yerine geçmesi ve renk vermeyen Fe^{+2} formunda bulunmasıdır. Bu özelliğiyle, diopsit esaslı fritler duvar karosu angop kompozisyonlarında, yüksek opasite verebilmesinin yanında, daha ucuz yüksek demirli hammaddelerin kullanımına da imkan tanımaktadır.

Anahtar kelimeler: Angop; diopsit; frit; opaklık

ABSTRACT

In this study, a frit, which can be crystallized to diopside in fast firing conditions, is developed in $CaO-MgO-SiO_2$ system. High iron oxide content (% 15) bentonitic clay is added to this frit at different concentrations and associated colour changes are determined. It was observed that up to 0,72 % Fe_2O_3 in the formulation can be tolerated without degrading the colour of the frit. This is attributed to replacement of Mg^{+2} by Fe^{2+} in diopside lattice in that Fe^{+2} does not cause any colouring effect in contrast to Fe^{3+}. Apart from providing higher opacity in engobe compositions, using diopside based frits offers the possibilities of utilising cheaper higher iron oxide containing raw materials.

GİRİŞ

Angop, seramik karo bünye ile sır arasına uygulanan ara bir tabakadır. Bünye rengini ve dokusunu örtmek angop uygulamasının temel nedeni olmakla birlikte leke, benek, iğne deliği gibi sır hatalarını azaltmak için kullanılır. Angop , seramik bünyeye sıkı bağlarla bağlanacak şekilde formüle edilmeli ve sır ile bünyenin fiziksel özelliklerine uyumlu olmalıdır. Angop, seramik bünyeye spreyleme veya kampana yöntemi ile kurutmadan sonra, sırlamadan önce uygulanır (Grosjean,1995).

Opaklık, ışının partiküller (kristaller) veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difuzyonu, yansıması ve kırılmasının bir sonucudur. Opaklığın derecesi, bünyede oluşan fazın kırınım indisine, kristallerin konsantrasyonuna, boyutuna ve tabakanın kalınlığına bağlı olarak değişmektedir.

Günümüzde, angop örtücülüğü, kırınım indisi yüksek olan zirkon (1,92-1,96) ile sağlanmaktadır. Zirkon, yurt dışı kaynaklı pahalı bir hammadde ve angop maliyetini arttıran ana unsurdur. Angopta zirkon ile sağlanan opaklığın korunabilmesi için kompozisyona giren kil, feldispat ve diğer hammaddelerin de pişme renklerinin beyaz olması istenir. Bu nedenle özellikle demir oksit gibi renk verici oksitleri içeren kil ve diğer hammaddeler angop kompozisyonlarında kullanılamamaktadırlar

Cam seramik, genellikle düşük lineer ısısal genleşme katsayılı, yüksek kimyasal ve ısısal şok dirençli, çok çeşitli kullanım alanına sahip, neredeyse tamamen kristallendirilmiş mikro kristalin bir malzemedir. Son çalışmalarda, bazı cam seramik kompozisyonlarının seramik karo sırı olarak uygulanabileceği bulunmuştur. CaO-MgO-SiO_2 üçlü sisteminde kompozisyonlara sahip olan camların kristallendirilmesi ile fosterit, protoenstatit ve akermanit gibi kristalin fazlardan cam seramik elde edilebilmiştir (Baldi vd., 1995).

Bu çalışmada, yüksek kırınım indisine sahip diopsit kristallerini oluşturabilen frit kompozisyonları dizayn edilerek, bu fritlerden yüksek opaklıkta angop kompozisyonları geliştirilmeye çalışılmıştır. Diopsit fazının demir çözünürlüğünden ve çözünen demirin renk vermeyen Fe^{+2} formunda olmasından dolayı bu angop kompozisyonlarında demir içeriği yüksek killerin kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

YÖNTEM

Frit Geliştirme Çalışmaları

Diopsit kristallerini duvar karosu pişirim rejiminde oluşturabilecek frit kompozisyon denemeleri, laboratuar tipi elektrikli bir fırında, 1400°C'de ve alümina esaslı bir krozede ergitilip, su içine dökülerek yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen ve hızlı pişirim ortamında kolaylıkla kristallenebilen A6 kodlu frit endüstriyel şartlarda ergitilmiş ve duvar karosu angop deneme çalışmalarında kullanılmıştır.

Frit-Kil Etkileşimleri

Diopsit kristalleri içinde kilden gelen demir çözünürlüğünün miktarını saptayabilmek için Tablo 1'de analizi verilen ve yüksek oranda demir oksit içeren bentonitik (BT) kil kullanılmıştır. Bu kilden belirli oranlarda, A6 fritine ve endüstride kullanılan zirkon içerikli opak frite katılarak renk değişimleri incelenmiştir.

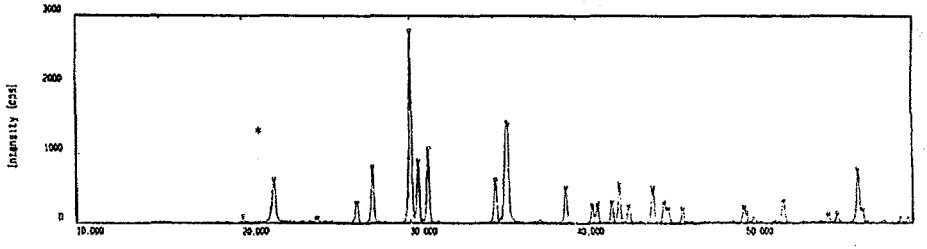
Bu amaçla, istenen miktarda kil içeren frit karışımları laboratuar tipi değirmenlerde öğütülerek, duvar karosu bünyesi yüzeyine uygulanıp, endüstriyel hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir. Sinterlenen ürünlerde faz analizi x-ışıları difraktometre ve renk değerleri (L a b) kolorimetre ile ölçülmüştür.

Tablo 1. BT kilinin kimyasal analizi (%)ağırlıkça

Na_2O	1,32
MgO	4,88
Al_2O_3	17,04
SiO_2	54,05
K_2O	1,35
CaO	3,66
TiO_2	2,38
Fe_2O_3	15,25

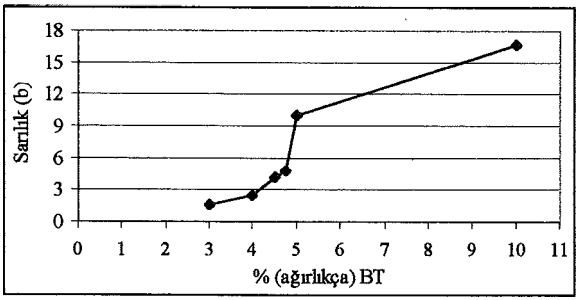
BULGULAR VE TARTIŞMA

A6 kodlu fritin, duvar karosu pişirimi rejiminde kristallendirilmesi ile elde edilen fazlar Şekil 1'de görülmektedir. Burada ana faz olarak diopsit, bunun yanında kristobalit fazının da bulunduğu görülmektedir. A6 fritine değişen oranlarda BT ilavesinin, hazırlanan karışımların renk değerleri üzerindeki etkileri Tablo 2'de verilmektedir.



Şekil 1. A6 fritinin duvar karosu pişirim rejiminde kristallendirilmesi sonucu oluşan fazların analizi, * kristobalit, işaretlenmemiş pikler ise diopsit fazının pikleridir.

Bu tablodan görüldüğü üzere %4,75'e kadar BT ilavesi A6 fritinin rengini önemli oranda değiştirmemektedir. Sadece b (sarılık) değerinde küçük artışlar olmaktadır. Ancak BT ilavesi %5'i aştığında beyazlık değerindeki düşüşün devam ettiği ancak sarılık değerinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir (Şekil 2).



Şeki2. A6 fritine BT ilave edilmesi ile sarılığın değişimi

Tablo 2. A6 ve BT kili karışımlarının pişme renk değerleri

Frit-BT karışımları	Renk değerleri		
	L	a	B
A6	94,79	-0,24	1,41
%3 BT-97 A6	91,86	-0,23	1,58
%4 BT-96 A6	91,85	-0,45	2,40
%4,5 BT-95,5 A6	88,24	-0,15	4,25
%4,75 BT-95,25 A6	88,24	-0,29	4,75
%5 BT-97 A6	89,72	-1,58	10,04
%10 BT-97 A6	85,87	-1,07	16,67

+L; beyazlık, -L; siyahlık, +a; kırmızılık, -a;yeşillik, +b;sarılık, -b;mavilik şiddetini simgeler

Tablo 3'de A6 ve endüstriyel angop reçetelerinde kullanılan opak frite %3 BT ilavesinin renk değerlerine etkisi kıyaslamaktadır. Her iki frit içinde; %3 BT ilavesi ile beyazlık değeri benzer şekilde azalırken, sarılık değeri 'b' nin A6 fritinde değişmez iken, opak fritte yaklaşık 2,2 puan arttığı görülmektedir. Fritlerdeki sarılık değeri artışının nedeni BT içinde bulunan Fe_2O_3'den kaynaklanmaktadır. A6 fritinde %4,75 BT değerine kadar sarılık ve beyazlık değerlerinde önemli bir değişimin olamaması diopsit içinde demir iyonlarının çözünmesine bağlanabilir.

Nitekim, diopsit fazı demiri bünyesine alarak kristal faz yapısı monoklinik olan ve diopsit ile aynı d değerine sahip augit [$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$] fazını oluşturmaktadır. Bu fazda Fe^{+2} iyonu (iyon yarıçapı; 0,078nm) Mg^{+2} (iyon yarıçapı; 0,072nm) iyonun yerine geçmektedir. Fe^{+2} iyonları Fe^{+3} iyonlarının aksine bulundukları bünyeye renk vermemektedirler. Opak fritte kristal faz olarak bulunan zirkon normal koşullarda diopsite benzer etki göstermemektedir.

Tablo 3. A6, opak frit ve bu fritlere %3 BT ilave edilerek hazırlanan karışımların renk değerleri

Fritler ve BT karışımları	Renk değerleri		
	L	a	b
A6	94,79	-0,24	1,41
Opak frit	92,98	-0,85	-1,20
%3BT-97 A6	91,86	-0,23	1,58
%3BT-97 Opak frit	90.11	-1,36	0,95

Sarılık eğerinin ani artışına karşılık gelen BT miktarından, A6 fritinde bulunan diopsit kristalleri tarafından Fe^{+2} olarak bağlanan Fe_2O_3 miktarı hesaplanabilir. BT kilinin %15 Fe_2O_3 içerdiği düşünüldüğünde Fe_2O_3 çözünürlüğünün %0,70'e karşılık geldiği görülmektedir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere; angop reçetesinde diopsit kristallerini oluşturan bir frit kullanıldığında, hem yüksek opaklık elde edilmekte hem de demir içeriği yüksek hammaddelerin kullanılabilme potansiyeli doğmaktadır. Bu çalışmada killer için verilen bu örnekleme, diğer hammaddeler (feldispat, kuvars vb.)içinde geçerlidir. Burada tek koşul, frit ile bu hammaddelerin reaksiyona girmesidir.

SONUÇLAR

CaO-MgO-SiO_2 üçlü sisteminde diopsit oluşturacak şekilde hazırlanan fritler angop bünyesinde kullanılmıştır. Diopsit fazı, hammaddelerden gelen demir oksiti bünyesine alarak Fe^{+2} formunda tutabilmekte ve demir oksitten kaynaklanan sarılanmayı maskelemektedir. Bu sonuçlar; daha ucuz ve yaygın olan yüksek demir oksit içerikli hammaddelerin, angop kompozisyonlarında kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Grosjean P., 1995. Engobes for glazed floor tiles, Tile&Brick Int., Volume 11, No.1, 30

Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfendini, T., Pellacani, C., Siligardi, C., 1995. Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application, Journal Of Material Science, 30, 3251-3255

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 12-22 Eylül 2001, Konya

ÇAYCA YÖRESİ (KÜTAHYA) TÜFLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE SERAMİK ENDÜSTRİSİNDE KULLANIM OLANAKLARI

Characterization of Çayca's Tuffs and Its Utilization In The Ceramic Industry

İ. Işık[1], V. Uz[2], Z. Alver[3]

[1,2] Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fak., Seramik Müh. Bölümü, Kütahya
[3] Kütahya Seramik A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarı, Kütahya

ÖZET

Bu araştırmada; yaklaşık 10 milyon m³ rezerve sahip olduğu bildirilen Çayca Köyü (Kütahya) civarındaki simektitik (?) tüflerin karakterizasyonu belirlenmiş, bu tüflerden; ham olarak kesilerek ve öğütülüp boyutlandırılarak ağırlıkça % 25 oranında Şile kili katılarak yer karosu masseleri yapılmış, bu karo masselerinin fiziko-mekaniksel deneyleri yapılarak, bu tüfün seramik endüstrisinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle Çayca Tüfü'nün kimyasal analizi, X- Işını Kırınımı (XRD) ile mineralojik analizleri ve DTA ile faz analizleri yapılmıştır.

Ham tüf kesilerek, öğütülüp %15 ve % 7 elek bakiyeli (+125μm elekte) tüften ayrı ayrı ve % 15 elek bakiyeli (+125μm elekte) tüfe ağırlıkça % 25 Şile kili katılarak presleme yöntemi ile şekillendirilmiş karo örnekleri hazırlanmıştır. Bu seramik malzemelerin karakterizasyonu için kuru kırılma mukavemeti, kuru küçülme, pişme mukavemeti, pişme küçülmesi ve su emme gibi fiziko-mekaniksel testler yapılmıştır.

Ham tüften % 0 elek bakiyeli (+125μm elekten) olarak hazırlanan pasta bazları Kütahya Seramiğin ürettiği yer ve duvar karolarına sır altı ve sır üstü tekniği ile uygulanmıştır. Sonuç olarak masse ve dekoratif baskı malzemesinde Çayca Tüfü'nün ergitici olarak kullanılabilirliği TS-EN/105 ve TS-EN/154 standartlarına göre uygundur.

10 milyon m³'lük tahmini bir rezerve sahip ve Kütahya'daki seramik kaplama malzemesi üreticilerine nisbeten yakın bulunan Çayca Tüfü'nün karo üretimi dekorlama maliyetine olumlu yönde etki yapacağı söylenebilir. Bunun için yapılan ön ekonomik analizde pasta bazı olarak kullanımının ithal pasta bazına göre Kütahya Seramiğe 652 kat daha ucuza geleceği hesaplanmıştır.

ABSTRACT

In this study, the characterization of smectitic tuff in the vicinity of Cayca Village, which has been known approximately a reserve of millions cubic meters, were determined. The floor body materials were prepared from raw tuff by cutting, grinding and grading, and by adding Sile clay of 25 %. The use of these tuff in ceramic industry was investigated through physical and mechanical analysis. For this purpose, firstly, Cayca tuff was characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS) chemically, by X-ray diffraction technique (XRD) mineralogically, and by differential thermal analysis (DTA) for phase equilibrium.

Tile specimens prepared from bulk tuff by cutting and grinding the tuffs twice passing 125μm sieve with 15 % and 7 % remainder separately and by adding Sile clay of 25 % by weight to the ground tuffs with 15 % remainder were shaped by pressure. Their physico-mechanical

properties such as the dry modulus of rupture, the drying shrinkage, the fired modulus of rupture, the firing shrinkage and the water absorption were tested.
The paste base prepared as sieve (125μm) residue 0% from raw implemented to the floor and wall tile produced by Kutahya ceramic with the techniques of under glaze and over glaze. Consequently, it is suitable to use Cayca tuff as a melting agent in the biscuit and decorative pressing material according to TS-EN standards
It might be claimed that Cayca tuff which is relatively close to ceramic coating material producers in Kutahya and has 10 millions m^3 approximate reserve effect positively to the cost of decoration of the tile production. It is calculated that its usage as a paste base reduce the cost 652 times comparing to the using of the imported paste base in the preliminary economic analysis which is realized to prove this.

GİRİŞ

Günümüzde seramik sanayiinde kullanılan hammaddelerin ve dekoratif malzemelerin tüketimi seramik malzemelerin maliyetinde ve satışında önemli yer tutmaktadır. Kullanılan hammaddeler ürün kalitesini ve ekonomisini doğrudan etkilerler. Hammadde özelliklerindeki olumsuz değişim nihai ürün özelliklerini de olumsuz yönde değiştirir.

Karo massesi hazırlanmasında, kil grubu mineralleri, kuvars, feldspat, dolomit, mermer gibi başlıca hammaddeler kullanılmaktadır. Kuvars yapısındaki silis bünyede iskelet görevi görür. Silis geleneksel seramiklerin plastik olmayan refrakter kısmıdır. Gerçekte silis hem kuruma hem de pişme safhalarında seramik bünyeyi şekil bozuklukları ve hatalara sebep olacak küçülmelerden korur. Kaolen ve diğer kil grubu mineralleri yapıya plastik özelliği kazandırır. Plastiklik bir kilin belirli bir miktarda su ilave edilerek yoğrulmasından sonra belirli bir basınç uygulanmasıyla kırılmaksızın kalıcı bir şekil kazanabilmesi ve basınç kalktığında kazandığı şeklini muhafaza edebilmesidir. Kil-su karışımındaki su kurumayla uzaklaştırıldığı zaman kilin plastikliği kaybolur. Fakat şekillenen seramik eşya şeklini muhafaza eder. Dolayısıyla bağlayıcı görevi yaparak seramik eşyalara mekanik güç verirler. Killer alümina (Al_2O_3) ve silis (SiO_2)' in ucuz bir kaynağını oluştururlar. Bileşiminde bol miktarda alkali metaller bulunduran feldspat, yaş bünyenin pişirildiğinde camsı bir faz oluşturan kısmı (flux) dır. Oluşan bu camsı faz katı parçacıkları çimentolamak için bağlayıcı olarak görev yapar. Ana hammaddelere ek olarak karbonat içerikli dolomit ve mermer ile alümina, alümina silikatlar ve organik ilaveler kullanılmaktadır (Işık,1995).

Sır yapımında ise yukarıdaki hammaddelere ilave olarak sırın opak, mat yada transparan olması için başlıca Al_2O_3, Zr_2O_3, ZnO, H_3BO_3 gibi oksitler kullanılmaktadır. Bu oksitlerin katılım oranları bünyenin genleşme katsayısı, pişirme sıcaklığı, pişirme süresi gibi etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan hammadde bileşimlerinden karo bünye rasyonel bileşimi genellikle %40-55 kil, %30-45 kuvars, %5-10 feldspat,%3-8 dolomit veya mermer oranlarında; sır bileşimi ise %25-30 SiO_2, %5-7 Al_2O_3, %20-25 feldspat, %5-15 mermer veya dolomit ve %20-30 oranlarda ZnO, Zr_2O_3, H_3BO_3, KNO_3, $BaCO_3$, boraks arasında değişmektedir (Tanışan ve Mete,1988; Arcasoy,1983).

Tüf, volkanların püskürttüğü çeşitli tane iriliğindeki parçaların yeryüzüne düşerek taşlaşmasından oluşan bazen tabakalaşma gösteren, bazı durumlarda da tabakalaşma göstermeyen kayaçlardır. Muhtevasına göre tüfler çok çeşitli şekillerde isimlendirilirler. Volkan püskürmesinde büyük lav parçalarının kraterden fırladıktan sonra havada eksenleri

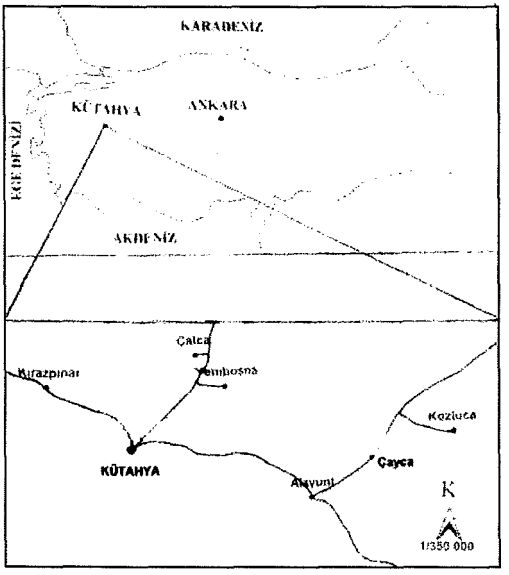
etrafında dönerek katılaşmasından meydana gelen kayaçlara volkan bombası, fırlatılan fındık büyüklüğünde olanlarına lapilli ve ufak lav parçalarının havada katılaşmasından oluşan kayaçlara da volkan külleri denir. Tüfler kimyasal bileşim olarak genellikle %70 SiO_2, %13 Al_2O_3, %1-3 Fe_2O_3, CaO, MgO ve K_2O içerir. Volkan bombaları ve lapillilerin gelişi güzel çimentolaşmasından oluşan kayaçlara aglomera, küllerin birikmesi ile meydana gelen kayaçlarada volkanik tüf denir (Uz,1986).

Tüfün seramik bünyede kullanımı ile ilgili olarak Baykal (1987) çalışmasında Batı Anadolu tüflerini incelemiştir. Yapılan bu çalışmada jeokimyasal analizler, sedimentoloji, mineraloji, X-ışın difraktometre, diferansiyel termal analiz çalışmaları ve fiziksel testler sonucunda bu tür kayaçların düşük tenörlü seramik hammaddesi olarak değerlendirilebileceği üzerinde durulmuştur. Baykal (1987)' ın çalışmasında üç grup tüf incelenmiştir. Birinci grup tüfler genellikle beyaz renkli, az silisleşmiş, feldspatları kısmen killeşmiş, ince taneli homojen görünümlüdür. İkinci grup tüfler, aşırı silisli, üçüncü grup tüfler ise çok miktarda kaya kırıntısı içerdiğinden incelenmemiştir. Tüflerin kimyasal bileşiminde SiO_2, Al_2O_3, alkali ve H_2O değerlerinin toplamının %96'nın üzerinde olduğu ve Al_2O_3 yüzdesinin %12.55-14.09 arasında değiştiği saptanmıştır. Söz konusu kayaçların bünyesinde bulunan feldspat, kuvars ve kil minerallerinin % oranları seramik reçeteleri ile uyumlu değildir. Bu durumda bu hammaddelerden Seger Formülü yardımı ile suda açılan yumuşak kil ve diğer kaolen, kuvars, sodyumlu ve potasyumlu feldspat ilavesi yapılarak hazır reçeteye eşdeğer bir çamur hazırlamanın mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

Tüflerin seramik sektöründe kullanımı üzerine çalışmalar daha çok beton ve çimento malzemesi üzerine yapılmıştır. Puzolonik malzemeler arasında yer alan volkanik tüflerin portland çimentoları ile yapılan betonlarda, puzolan (bağlayıcı) olarak görev yapabileceği Dokuz Eylül Üniversitesi (1991) raporunda bildirilmektedir. Volkanik tüflerin sıva malzemesi olarak kullanılması Sarıfakioğlu ve Türkbileği 1990; Şentürk vd 1995 tarafından yapılmıştır.

Bu yöre tüflerinde, demir oksit miktarı tüflerin genel kimyasal bileşimlerine göre daha düşüktür. Kütahya ve Emet yöresi tüflerinin alkali malzeme olarak kullanılabilirliği Tanışan (1993) tarafından araştırılmış, bu tüflerin yer karosunda feldspatın ergime sıcaklığını düşürdüğü ve bünyede camsı faz oluşumunu hızlandırdığı gözlenmiştir. Ayrıca poroziteleri azalttığı ve ergimelerin 1000°C civarında olması sebebi ile black core'u oluşturmadığı saptanmıştır. Granit kumları ve pegmatit kullanılarak yapılan masselerde tüf ilavesi ile çok iyi netice alınmış, ürün porozitesinin düştüğü ve eğilme mukavemetinin arttığı gözlenmiştir.

Bu araştırmada kullanılan Çayca Tüfü'nün (Şekil 1) Tablo 5' de görülen kimyasal analiz sonuçları, karo masse bünyelerinin sahip olması gereken rasyonel kimyasal bileşimleriyle benzerlik göstermektedir. Bu da tüfün karo üretiminde masse olarak kullanılabilmesinin mümkün olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca bu tüfün beyaz rengi, nispeten kolay öğütülebilirliği ve düşük sıcaklıkta sinterlenmesi gibi fiziksel özellikleri, bu amaçla kullanılmasında olumlu etkileri olacağını göstermektedir. Bugüne kadar Kütahya yöresinde yaygın olarak bulunan bu tüflerin karo masse yapımında kullanılması ile ilgili çalışma ayrıntılı olarak yapılmamıştır. Çayca Tüfü, Kütahya Seramik Ar-Ge 'de laboratuvar bazında ve 1993 yılında potasyum feldspat yerine %5 oranında masse içerisinde kullanılmıştır. 1187°C'de 47 dakika roller fırında pişirilen numunelerin mukavemetlerinde %1.07 artış, su emmelerinde %1 azalma, boyutlarında %1 küçülme gözlenmiştir. Ayrıca tüflü bünyelerin hiç birinde black-core'a rastlanmamıştır (A.H.Gücüm, Kütahya Porselen Hammadde şefi, kişisel görüşme, Nisan1997).



Şekil 1. Çayca yöresi tüfü yer bulduru haritası.

Kütahya yöresi tüflerine ait MTA raporlarındaki (1971) sonuçlarda bu tüflerin düşük kaliteli çini imalinde, zirai mücadele ilaçlarında ve orjinal halde ağartıcı olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu tüflerin tahmini rezervinin 10 milyon m^3 olduğu ve fiziko-mekaniksel özelliklerinden dolayı malzeme olarak kullanılmaması gerektiği raporlarda belirtilmiştir. Açık işletme metodu ile bloklar halinde çıkartılmakta olan bu tüfün çıkartıldıktan sonra nemini kaybederek mukavemeti artmaktadır. Üretimde kazma, çivi, manivela gibi aletler kullanılmaktadır. Çayca tüfleri Kütahya içinde ve yakın çevresinde yapı malzemesi olarak uzun yıllardan beri, bahçe ve su duvarı, bina ve minare yapımında kullanılmaktadır. Kayseri-Sarıoğlan ve Nevşehir taş ocakları işletmecileri ile Bayburt yöresi işletmecileri, çelik bıçak ve disk testere ile seri üretim yapmaya çalışmışlar, ancak çabuk ve aşırı körelmeden dolayı sonuç alınamamıştır (F. Aslan,Çayca Köyü Muhtarı, kişisel görüşme, Mayıs 1997). Kuvars, dolomit, kaolen, feldspat gibi birçok hammadde de seramik bünyede olduğu kadar astar ve sır yapımında da kullanılmaktadır. Astar, masseye göre düzgün bir yüzey oluşturmaktadır. Sır ise ürünün fiziksel ve kimyasal etkilere dayanımını artırır. Ayrıca pazar payını etkileyen dekorun daha estetik görünmesini sağlar. Dekorlama işleminde, kurutulmuş sırlar, ergitici malzeme (pasta bazı) olarak görev yaparlar. Tüfün kimyasal analizi sonuçlarında (Tablo 5) silis oranının yüksekliği, buna rağmen gözlenen düşük ergimeden dolayı camsı faz oluşması, dekor malzemelerinde ergitici olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür.

Yer ve duvar karosu üreten fabrikaların ülkemizde her geçen gün artması, hammadde ihtiyacını da beraberinde artırmaktadır. Seramik sektörünün hızla geliştiği Kütahya ve çevresinin, çok yakınında bulunan ve 10 milyon m^3 rezervi olduğu tahmin edilen Çayca Tüfü'nün yöre seramik sektörünün artan hammadde ihtiyacını karşılamada bir potansiyel

oluşturacağı düşünülmüştür. Bu araştırmanın amacı; Çayca Tüfü' nün karakterizasyonunu yapmak ve karo üretiminde masse ve/veya pasta bazı olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır.

YÖNTEM

Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Tüf: Deneylerde kullanılan tüf Kütahya-Alayunt-Çayca yöresinden temin edilmiştir (Şekil 1). Bölge de jeolojik olarak temelde Paleozoik yaşlı metamorfik birim ve üstte Miyosen yaşlı volkanik birimlerle kaplıdır. Tüflerin ana bileşenleri X ışınları difraktogramına göre kuvars, feldspat ve smektit' tir (Şekil 2). Ocakta üretim açık işletme metodu ile yapılmaktadır. Toprak örtüsü ortalama 30-50cm olup, üretimde kazma, dinamit ve kompresör kullanılmaktadır. Çıkarılan hammaddeler ocaklar civarında hiçbir işleme tabi tutulmadan sevk edilir. Tablo 5'de tüfün ve deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları verilmiş, Tablo 6'da tüfün ve Şile Kili' nin rasyonel analizi, fiziko-mekaniksel özellikleri ve kübik genleşme katsayısı, Şekil 3'de Çayca Tüfü'ne ait DTA grafiği verilmiştir.

Kil: İstanbul Şile yöresinden temin edilen kaolenitik kilin diğer killerden farkı, bünyesinde organik maddeleri fazla bulundurmasıdır. 1200°C' de koyu krem, 1400°C'de kızıl kahve pişme rengine sahiptir.

Deneyde Kullanılan Yöntemler

Çayca Tüf' ünden karo bünye üretim çalışmaları dört aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak tüf kesilerek karo bünyesi elde edilmiştir. İkinci olarak hazırlanan bünye, öğütülüp granül hale getirilen tüfün +125μm %15 ve %7 olmak üzere iki farklı tane boyutunda hazırlanması ve preslenmesiyle elde edilmiştir. Üçüncü bünyede öğütülmüş tüf %25 Şile Kil'i katkılı olarak preslenmiştir. Üretilen bünyelere engob ve sır denemeleri yapılarak 1100 ve 1200°C'de pişirilmiştir. Engob ve sır üretiminde kullanılan diğer hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 5' de verilmiştir. Dördüncü yöntem de ise Çayca Tüf'ü dekoratif baskı malzemesi olarak kullanılmıştır.

I. Yöntem: Ham olarak elde edilen tüflerden büyük bloklar ayrılmış ve 10x10x0.7cm^3 boyutlarında kesilmeye çalışılmıştır. Kesme aşamasında bilhassa köşelerde kopmalar ve bünyenin çatlaması gibi kesme zorlukları ortaya çıkmıştır. Nisbeten çatlaksız olarak elde edilen numuneler ayrılarak 970 ve 1065°C'lerde roller fırınlarda hızlı pişirim yapılmıştır. Bünyenin sır ile uyumunu gözlemek için bisküvi pişirimi yapılan numuneler sırlanmış ve 1065°C' de tekrar pişirilmiştir. Bünyeye uygulanan sır reçeteleri Tablo 1 ve Tablo 2' de verilmiştir.

II. Yöntem: Birinci yöntemde gözlenen Çayca Tüf' ünün kesilme olumsuzluklarından dolayı, bu yöntem' de tüf 125 μm elekten %15 ve %7 elek üstünde kalacak şekilde öğütülmüş, masseye %5 CMC (Carboksy Metyl Cellulose) katılmış ve %5 su oranı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan masse 100-400 kg/cm^2 basınç kullanılarak iki kademede preslenmiştir. Preslenen numunelerin kuru çekme, kuru mukavemet deney sonuçları Tablo 8'de verilmiştir. Genleşme katsayısı 171.678x10^{-7} olan masseler, genleşme katsayısı 210.085x10^{-7} olan beyaz parlak sır ile sırlanmıştır. Masse ve sır arasına hazırlanan 137.477x10^{-7} genleşme katsayılı engob, massenin renginden gelen olumsuzlukları kapatmak, düşük genleşme katsayısı ile nisbeten yüksek genleşme katsayılı bünyenin olumsuzluklarını örterek, sır ve masse uyumunu sağlayıp çatlamayı önlemek amacı ile kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan örnekler, 1120°C ve

1200°C'lerde pişirilmiş ve pişme çekmesi, su emme ve eğilme dayanımı testleri uygulanmıştır.

III. Yöntem: İkinci yöntem' deki elde edilen sonuçlara göre malzemenin kuru mukavemetini ve plastikliğini attırmak, pişme küçülmesini düşürmek, sırın yüzeyden ayrılmasını önlemek (kavlama) amacı ile bünyeye %25 Şile kil' i ilavesi yapılmıştır. II. yöntem deki gibi hazırlanıp pişirilen örneklere aynı fiziko-mekaniksel testler uygulanmıştır (Tablo 8). II. ve III. Yöntem de kullanılmak için hazırlanan engob ve sır reçete bileşimleri Tablo 3' de verilmektedir.

Tablo 1. 1065°C' de hazırlanan sır reçetelerinin ağırlıkça yüzde oranları.

Sır No	1	2	3	4	5	6
Opak Frit	89.3	72.7	30.6	47.2	90.0	90.0
Transparant Firit	-	18.2	28.6	-	-	-
Kaolen	9.0	7.3	-	6.6	5.0	5.0
Al_2O_3	1.7	1.8	2.0	3.8	-	-
Kil	-	-	10.2	14.2	-	-
K- Feldspat	-	-	16.4	14.2	-	-
Kalsit	-	-	5.1	-	-	-
ZnO	-	-	2.0	4.6	-	-
ZrO_3	-	-	5.1	9.4	5.0	-
Kuvars	-	-	-	-	-	5.0

Tablo 2. 1200°C' de hazırlanan sır reçetelerinin ağırlıkça yüzde oranları.

Sır No	7	8	9	10	11	12	13
Transparant Frit	87.7	89.3	96.2	94.3	91.7	90.9	93.5
Sır	1.8	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8
Kaolen	-	-	-	1.9	1.8	-	-
Al_2O_3	-	-	1.9	-	-	-	-
$BaCO_3$	-	-	-	-	-	4.5	4.7
K- Feldspat	4.4	-	-	1.9	-	-	-
ZrO_3	6.1	8.9	-	-	4.7	2.8	-

Tablo 3. Bünyelerde kullanılan engobun ve sırın hazırlanan reçetelerinin ağırlıkça yüzde oranları.

Engob Bileşimi	Engob 1	Engob 2	Sır 1	Sır 2	Sır 3
Kuvars	30.40	29.80	35.72	6.82	45.52
Kaolen	21.00	10.00	5.00	-	-
Kil	10.00	21.00	-	6.00	6.00
K-Feldspat	2.71	-	7.79	-	1.64
Albit	-	25.20	-	39.10	-
Al_2O_3	1.34	5.00	3.90	8.00	8.82
Mermer	3.14	0.80	9.03	18.94	16.90
Dolomit	2.71	-	7.79	-	1.64
Boraks	-	3.20	-	3.76	-
H_3BO_3	2.05	2.00	5.88	2.35	1.24
KNO_3	1.68	0.40	4.85	0.47	1.02
ZnO	3.70	0.20	10.64	1.74	3.24
$ZrO_2.SiO_2$	21.27	-	9.40	10.00	13.98
ZrO_2	-	2.40	-	2.82	-

IV. Yöntem:
Masse üretiminde tüfün tane boyutunun küçülmesi ile ergimesi arasında ters bir orantı gözlenmiştir. Böylece oluşan düzgün yüzey oluşturma ve bağlanma özellikleri tüfün dekoratif baskı malzemesi olarak kullanılabileceğini düşündürmüştür.

Bu yöntem de, tüf dekoratif amaçlı baskı malzemesi pasta bazı veya pasta olarak kullanılmıştır. 125μm elekte bakiye kalmayacak şekilde jet değirmende sulu olarak öğütülen tüf, etüvde 110°C' de 24 saat kurutulduktan sonra farklı özelliklerde desen veren dekoratif baskı malzemelerinde sır altı ve sır üstü pasta bazı olarak kullanılmıştır. Öğütülen tüfe, Kütahya Seramik'te kullanılan boya ve medyum ilavesi ile dekoratif baskı malzemesi hazırlanmıştır. Bu malzeme Kütahya Seramik fabrikasında Mayıs 1997 yılında üretilen engoblanmış ve sırlanmış yer ve duvar karolarına uygulanmıştır. Dekoratif baskı malzemelerinin uygulandığı sırların reçete bileşimleri de Tablo 3.'de, gelişebilecekleri uygun sıcaklıklara göre hazırlanan tüf katkılı dekoratif baskı malzemelerinin reçeteleri Tablo 4.'de verilmiştir. Dekorlanan ve 1120 ve 1200°C' lerde pişirilen numunelere aşınma, buhar basınç dayanımı, asit-baz dayanımı ve ısıl şok dayanımı testleri uygulanmıştır.

Tablo 4. 1120 ve 1200°C' sıcaklığa göre Çayca Tüfü'nden hazırlanan pasta bazı reçetelerinin miktarları.

Sıcaklık (°C)	Deney No	Tüf (gr)	Boya (gr)	Medyum (gr)
1200°C	1	100	2.5	65
	2	100	5.0	65
	3	100	2.0	65
1120°C	4	100	-	80
	5	100	5.0	80
	6	100	2.0	80

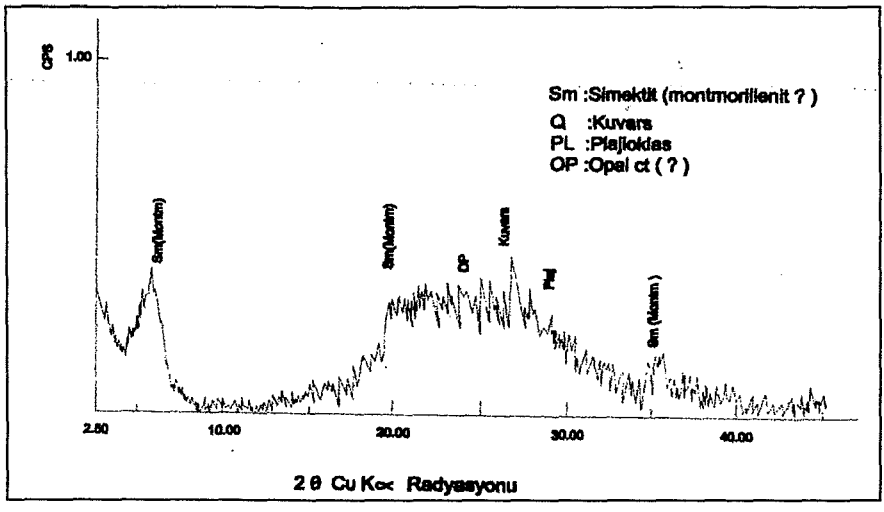
BULGULAR

Tablo 5' de Çayca Tüfü'nün kimyasal analiz ve mineralojik bileşimi ile deneylerde kullanılan Şile Kili' nin ve diğer hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları görülmektedir. Mineralojik olarak başlıca opal CT (?), simektit, kuvars ve plajioklaslardan (Şekil 2) oluşan Çayca Tüfü kimyasal bileşim olarak Şile Kili'nden daha yüksek SiO_2 ve alkali, buna karşılık daha düşük Al_2O_3 içermektedir.

Tablo 5. Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları* ile Çayca Tüfü' nün mineralojik bileşimi**

Hammadde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	TiO_2	A.Z.	ZnO	ZrO_2
Çayca Tüfü	71.87	13.45	1.07	1.44	1.35	1.35	2.47	0.12	6.78	-	-
Şile Kili	51.86	28.90	2.63	0.62	0.30	0.66	2.22	1.33	11.35	-	-
Na Feldspat	69.40	5.78	0.06	2.40	0.09	5.54	1.15	0.04	0.14	1.09	0.81
K Feldspat	74.55	14.30	0.31	0.89	3.43	0.14	5.56	0.12	0.38	-	-
Kalsit	0.13	Eser	0.02	55.72	0.15	0.45	0.06	Eser	43.53	-	-
Dolomit	2.00	Eser	0.05	29.68	0.05	22.20	0.04	Eser	45.95	-	-
Kuvars	95.18	2.47	0.21	0.14	0.05	0.06	0.19	0.25	1.42	-	-
Zirkon Oksit	34.27	0.29	0.14	0.18	0.03	0.04	0.03	0.21	0.70	-	64.03
Çinko Oksit	-	-	0.02	-	-	-	-	-	0.22	99.4	-
Alüminyum Oksit	-	98.23	0.03	-	0.37	-	-	-	-	1.20	-
Çayca Tüfünün Mineralojik Bileşimi **				Opal CT? >Smektit (montmorillonit?) >Kuvars>Plajioklas							

*Kütahya Porselen A.Ş. Ar-Ge laboratuvarında, Perkin Elmer 1100B model cihazda Atomik Absorpsiyon Spektroskopi yöntemi ile yapılmıştır. ** MTA Teknoloji Laboratuvarında Rigaku D/Max III TC model XRD cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Çayca Tüfü'nün X ışınları Difraktogramı.

Tablo 6. Çayca Tüfü ve Şile kilinin rasyonel analizi, fiziko-mekaniksel özellikleri.

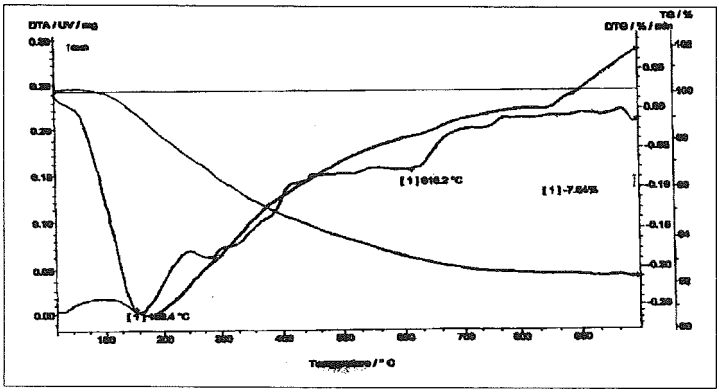
	Çayca Tüfü	Şile Kili
	%	%
Kil grubu	16.3	66.9
Kuvars	47.3	11.1
Feldspat	36.4	22.0
Fiziko-mekaniksel özellikleri		
Kuru Çekme (%)	0.05	7.00
Toplam Çekme (%)	0.5	15.74
Su Emme (%)	43.47	1.96
Kuru Mukavemet (kg/cm^2)	-	39.45
Pişme Rengi (1200°C)	Koyu Krem	Krem
Kübik Genleşme Katsayısı ($3x\alpha$)	$171.678x10^{-7}$	$45.901x10^{-7}$

Tüfün Masse Olarak Kullanımı

Ham iken kesilerek şekillendirilen ve karo bünye olarak kullanımı amaçlanan karo tüf örneklerinde kesilme sırasında çatlaklar ve köşelerde kırılmalar oluşmuştur. Nisbeten çatlaksız bölgelerden alınan ve sırlanıp pişirilen bünyelerde değişik sır denemeleri yapılmış ancak sırlarda kavlama ve çatlaklar oluşmuştur. Sırlanarak pişirilen tüf bünyenin 970 ve 1065°C' deki fiziko-mekaniksel deney sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. 970 ve 1065°C' de pişirilen numunelerin küçülmeleri malzeme şeklini bozacak derecede farklı olmaktadır. Örneğin kenarlardan birinde pişme küçülmesi değeri %14 iken diğer kenarda bu oran %4 olmaktadır.

Tablo 7. Kesilmiş tüf bünyenin 970-1065°C sıcaklıklarda fiziko-mekaniksel özellikleri.

Sıcaklık	970°C	1065°C
Pişme Küçülmesi (%)	4-14	8-12
Su emme (%)	30-33	23-25
Eğilme Dayanımı (kg/cm^2)	10-30	15-35



Şekil 3. Çayca Tüfü' nün DTA Grafiği.

Tüfün homojen dağılımlı bir bünye oluşturmasını sağlamak için tüf öğütülmüş ve preslenerek şekillendirilmiştir. İki farklı tane boyut aralığında öğütme yapılmıştır. +125μm elekte, %7 ve %15 elek bakiyesine sahip tüf ile hazırlanan bünyelerin ve % 25 Şile Kil'i ilavesine sahip tüf ile hazırlanıp engoblanan ve sırlanan bünyelerin fiziko-mekaniksel özellikleri Tablo 8'de verilmiştir. Preslenen, engob ve sırlaması yapılarak 1120 ve 1200°C'lerde pişirilen malzemelerde %15 elek bakiyeli tüf bünyelerin kuru mukavemeti 1.6 kg/cm^2, kuru çekmesi %0.14' tür. Pişen malzemelerden %15 elek bakiyeli tüf bünyenin pişme mukavemeti 31.9 kg/cm^2, pişme küçülmesi %11.05 değeri ile %7 elek bakiyeli tüf bünyeye oranla daha küçüktür.

Tablo 8. %15 ve %7 bakiyeli Çayca Tüfü' nden üretilmiş masselerin ve %25 kil katkılı tüf bünyenin fiziko-mekaniksel özellikleri.

Tüf elek bakiyesi (%)		%15 bakiyeli tüf		%7 bakiyeli tüf		%25 kil katkılı	
Kuru Küçülme (%)		0.14		0.05		0.40	
Kuru Mukavemet (kg/cm^2)		1.60		2.27		2.60	
Sıcaklık (°C)		1120	1200	1120	1200	1120	1200
Su emme (%)		5.92	0.55	1.56	Bünyede erime olduğundan testler yapılmadı.	10.08	2.91
Pişme Küçülmesi (%)		8.65	11.05	18.51		7.02	7.72
Eğilme Dayanımı (kg/cm^2)	Bisküvi	31.90	26.30	21.50		24.50	22.85
	Sırlı	16.15	15.10	Sır tutmadı		19.65	26.40

Malzemenin mukavemetini arttırmak, şekillendirilmesini kolaylaştırmak, toplam boyut küçülmesini azaltmak amacıyla 125μm elekte %15 elek bakiyeli tüfe %25 kil ilavesi yapılmıştır. Böylece massenin genleşme katsayısı sır genleşme katsayısına yaklaştırılmış, sır bileşimi değiştirilmeden bünye özellikleri değiştirilerek sır gelişiminin sağlanması

amaçlanmıştır. Bünyeye kil ilavesi ile aynı zamanda preslemede yapışma, ufalanma gibi sorunlar giderilmiştir. Bünyeye kil katkısı ile istenilen mukavemet artışı sağlanamamıştır. Ancak 1200°C' de pişen malzemenin sırlı mukavemetindeki düşme önlenmiştir. Fakat bu değer karo bünye için oldukça düşüktür. Kil katkısı ile pişme küçülmesi değerleri azalmıştır. Su emme oranı ise 1120°C' de 10.08 iken 1200°C' de pişen malzemede ise 2.91 gibi düşük bir değerdedir.

Tüfün Dekoratif Baskı Malzemesi Olarak Kullanımı

Erime sıcaklığının düşük oluşu, eridiğinde parlak ve sinter özellik göstermesi tüfün sır üstü ve sır altı baskı malzemesi olarak kullanımının mümkün olabileceğini düşündürmüştür. Tümü -125μm olacak şekilde öğütülen tüf, renklendirilerek değişik reçetelerde pasta bazı olarak kullanılmıştır. Tüf katkılı dekor baskı malzemesi Tablo 3'de verilen üç değişik sır üzerine uygulanmıştır. Bu malzemeler sır üstü olarak mat ve saten sırlarda 1200°C' de, sır içi olarak transparan sırda 1120°C'de pişirilmiştir. Ayrıca reaktif (çökme efekti veren) pasta bazı olarak da 860°C'de eriyen frit ile %50 oranında karıştırılarak kullanılmıştır.

Dekoratif baskı malzemesi olarak kullanılan tüf ile hazırlanan karolarda ölçülen en yüksek aşınma değeri 0.06gr olarak elde edilmiştir. Yer karolarında 1800devir/dakika' da 175 gr çelik bilyanın yapmış olduğu aşınma TS/EN 102' ye göre $1m^2$' den fark edilmemesi gerekmektedir. Tüf bazlı malzeme ile dekorlanan karolarda aşınma görülmediğinden dolayı aşınma sınıfı 4 olarak belirlenmiştir. Sadece parlak ve transparan sırların kullanıldığı karolarda yüzey aşınma değeri, 3. veya daha alt sınıf olabilir. Bu tür karoların çok kalabalık alanlara döşenmemesi gerektiği üretici firmalar tarafından ürünler üzerinde çeşitli sembollerle (örneğin yer karosu için postal sembolü yüzey aşınma dayanımı yüksek, çıplak ayak ise yüzey aşınma dayanımı düşük anlamına gelir) beyan edilir.

1120 ve 1200°C'lerde pişirilen numuneler üzerinde yapılan asit-baz dayanım testlerinde yüzeyde herhangi bir renk tonu farkına rastlanmamıştır. Dekoratif baskı malzemesi olarak kullanılan tüf bünyenin asit, baz ve deterjanlara karşı dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Yapılan ısıl şok dayanımı ve buhar basıncı dayanımı testleri sonunda malzemelerde herhangi bir çatlama, kopma gibi hasar görülmemiştir.

Tane boyutu –125 μm olacak şekilde hazırlanmış malzemenin öğütme süresi uzatılarak tane boyutu -63μm' a düşürüldüğünde %10 daha az medyum ilavesi ile akışkanlık artmış ve aplikasyon kolaylaşmıştır. Yine öğütme süresinin artması ile pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir.

Dekoratif Baskı Malzemesi Olarak Tüf Kullanımının Ekonomik Analizi

Çayca yöresi tüfünün hammadde olarak elde edilişi, öğütülerek dekoratif baskı malzemesi olarak hazırlanmasında (1997 yılı birim fiyatları ile) birim fiyatı 1500 TL/kg olmaktadır. İşletmede kullanılan ithal pasta bazının (ergitici) ise birim fiyatı 979.000 TL/kg'a mal olmaktadır. Malzemenin fiyatlarını karşılaştırırsak tüf, 652 kat daha ucuzdur. Kütahya Seramik İşletmesinde ayda sekiz ton pasta bazı kullanıldığı dikkate alınırsa, tüfün pasta bazı olarak kullanımı işletme için aylık 7.820.000.000 TL kar sağlayacaktır.

SONUÇLAR

1. Kimyasal analiz ve fiziko-mekaniksel testlerde kullanılan tüfün ağırlıkça opal CT (?), smektit (montmorillonit?), kuvars ve plajioklas içerdiği X ışınları difraktogramı ile saptanmıştır. Atomik absorbsiyon ile yapılan kimyasal analiz sonuçları bunu doğrulamaktadır. Çayca Tüfü' nün kimyasal analizinde görüldüğü gibi bileşiminde %71.87 silis, %1.07 Fe_2O_3 bulunmaktadır. Ayrıca bileşiminde $CaO+Na_2O+K_2O$ %5 oranındadır. Bunun tüfün ergitici özelliğini olumlu etkilemesi beklenir. Bu özelliklerden yola çıkılarak tüfün tek başına bünye oluşturabileceği düşünülmüştür. DTA grafiğinde görüldüğü gibi tüf, 159.4°C' de bünye suyunu kaybetmiş, 616.2°C' de kristal suyunu bırakmış ve bünyede faz dönüşümleri oluşmaya başlamıştır. Tüf 1000°C'de ise erimeye başlamıştır.

2. Tüf, ham halde karo ebatlarında mermer gibi kesilerek hazırlanmaya çalışıldığında bünyede daha önce bulunmayan kılcal çatlaklar oluşmuş, düzgün yüzeyli ve kenarlı bünye elde edilememiştir. Ebat olarak çok küçük boyutlarda kesilebilirken ve 10 cm' nin üzerine çıkılamazken, kalınlık olarak da 1.5-2.0 cm' nin altına inilememiştir. Bünyede kesme sırasında kılcal çatlaklar oluştuğundan ham, bisküvi yada sırlı pişirimlerde de aşağıda belirtildiği gibi standartlara göre mukavemet kazanmamıştır. TS/EN-100' e göre yer karosunda eğilme dayanımı minimum 270 kg/cm^2, duvar karosunda ise 120 kg/cm^2 olması gerekmektedir. 970°C sıcaklıkta pişirilen tüf bünyelerin mukavemet değerleri ortalama 20 kg/cm^2, 1065°C sıcaklıkta ise 25 kg/cm^2 olarak ölçülmüştür. Tüf bünye denemelerindeki mukavemet değerleri TS/EN-100 standartlarına göre çok düşüktür. Bu durumun kılcal çatlaklardan kaynaklandığı sanılmaktadır.

3. %15 ve % 7 elek bakiyeli olarak iki farklı tane boyutunda öğütülen ve kuru presleme yöntemi ile şekillendirilen malzemede kuru mukavemet 1.6 kg/cm^2' den 2.27 kg/cm^2' ye yükselmiştir. Kuru mukavemet değerlerinde gözlenen değişimin, tane boyutundaki küçülmeden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. %15 elek bakiyeli numunede %0.14 kuru küçülme gözlenirken %7 elek bakiyeli numunede %0.05 kuru küçülme gözlenmiştir. Kil katkılı tüf bünyede kuru küçülme % 0.4, kuru mukavemet 2.6 olarak ölçülmüştür. Tüflü malzemelerin 1120 ve 1200°C' de pişirilmesi sonucunda 1120°C' de tane boyutu küçük olan numunelerde artan sıcaklıkla beraber pişme küçülmelerinde artış olduğu gözlenmiştir. 1200°C' de ise tane boyutu küçük olan malzemeler sıcaklığın artması ile süngerimsi sinter yapı kazanmıştır. %15 elek bakiyesine sahip malzemenin 1120 ve 1200°C' de sırsız olarak pişirilmesinde eğilme dayanımları 31.9 ve 26.3 kg/cm^2 olarak ölçülmüş, sırlı mamülde ise her iki sıcaklıkta 15.1-16.5 kg/cm^2 mukavemet gözlenmiştir. Kil katkılı numunede ise 1120°C'de 19.65kg/cm^2 mukavemet ölçülürken, 1200°C' de 26.4 kg/cm^2' ye yükselmiştir. İşletme şartlarında mamülün sırlanıp pişirildiğinde mukavemetinin arttığı halde tüf bünyede sırlı numunelerdeki mukavemet düşüklüğü bünyedeki kılcal çatlaklardan ve yüzeye uygulanan sırın bünyeyi çatlatmasından kaynaklanmaktadır. %15 elek bakiyesine sahip massenin yüzeydeki sır uyumu, %7 elek bakiyesine sahip masseye göre daha olumludur. Fakat üretim şartları göz önünde bulundurulursa seramik masse olarak kullanıma uygun değildir.

4. %15 elek bakiyeli tüflü bünyede 1120 ve 1200°C' de %8.65 ve 11.05 pişme küçülmesi gözlenirken, %7 elek bakiyeli tüflü bünyede 1120°C' deki pişme küçülmesi %18.51' e ulaşmıştır. Ancak malzeme 1200°C sıcaklıkta süngerimsi sinter bir yapı alarak

yayıldığından malzemenin boyutları ölçülememiştir. Bu durumun tane boyutu küçük olan malzemelerde, tane boyutu küçüldükçe ısıl reaksiyonun nisbeten hızlanması gerekeceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. %15 elek bakiyeli tüflü bünye 1120°C' de %5.92, %7 elek bakiyeli tüflü bünye %1.56, %25 Şile Kil'i katkılı tüf bünye %10.08 su emme gösterirken; 1200°C sıcaklıkta ise su emme değerleri %15 elek bakiyeli tüflü bünyede %0.55'e, %25 Şile Kil'i katkılı tüf bünyede %2.91'e düşmüştür. %7 elek bakiyeli tüflü bünye 1200°C' de süngerimsi sinter bir hal aldığından su emme deneyine tabi tutulmamıştır. Sonuç olarak, elek bakiyelerinin su emme değerleri ile doğru orantılı, buna karşın sıcaklık artışı ile ters orantılı olduğu söylenebilir.

6. %25 Şile Kil'i katkılı numunelerde pişme küçülmesinde %100 tüf baskılı numunelere göre %56 daha az küçülme gösterirken, sırlı numunelerde 1120 ve 1200°C sıcaklıklarda yüzeyde çatlaklıklar meydana gelmiştir.

7. Tüfün pasta bazı olarak kullanımında duvar karosunda 1120°C' de opak ve mat sır üzerinde, yeterli ısı alamadığından ve gelişemediğinden dolayı istenilen görünüm sağlanamamıştır. Tüf sır yüzeyinde sır ile tam kaynaşmamış, elle de hissedilebilen pürüzlü bir yapı oluşturmuştur. Aynı malzeme yine duvar karosunda transparan sır altında sır altı tekniği olarak çalışılmış, istenilen gelişmeyi göstermiştir.

8. 1200°C' de yer karosunda dekoratif baskı malzemesi olarak kullanılan tüf saten, mat sırlar üzerinde standartlara uygun gelişim göstermiştir. Burada pasta bazı olarak kullanılan tüf işletmedeki bir ürüne alternatif olarak çalışıldığında kullanılan boya ve medyum oranında farklılık göstermemiştir. Kütahya Seramikte ve diğer bazı karo üreten seramik sektöründe ithal edilerek yüzeyde parlak ve ışıltılı görüntü sağladığı için reaktif olarak kullanılan baza alternatif olarak kullanıldığında daha canlı görüntü sağlanmıştır.

9. Yer karosunda, tüf pasta bazı çalışmalarında dekoratif baskı yapılan ürünlere uygulanan basınç (TS/EN-105) ve aşınma (TS/EN-154) testlerinde numunelerin 5 bar basınçta 1 saat süreyle dayanım gösterdiği gibi, 1500-1800 devir/dakika aşınma mukavemeti göstererek standartlara göre 4. Sınıf karo sertlik sınıfında yer almaktadır. Duvar karosunda sır altı pasta bazı ile dekorlanan numunelerin 5 bar basınç altında 1 saat süreyle yapılan otoklav testlerinde çatlama görülmemiştir.

Sonuç olarak masse ve dekoratif baskı malzemesinde Çayca Tüfü'ünün ergitici olarak kullanılabilirliği TS-EN standartlarına göre uygundur. Dolayısıyla büyük rezerve sahip ve nisbeten yakın bölgede bulunan Çayca Tüfü' nün karo üretimi maliyetine olumlu yönde etki yapacağı söylenebilir.

ÖNERİLER

1. Seramik fabrikalarının her geçen gün artması ve ülkemizde sınırlı olan potasyum feldspat rezervinin de ihtiyacı karşılayamaz duruma gelmesi bekleneceğinden, çok yakınımızda

olan Kütahya-Alayunt-Çayca ve yöresi tüf rezerv hesapları ile ayrıntılı ve sistematik mineralojik-jeolojik-jeokimyasal çalışmaları yapılmalıdır.

2. Çayca yöresi tüfünün, karo üretiminde masse içerisinde alkali kaynağı olarak kullanılabilirliği için ağırlıkça %5, %10, %15 gibi artan yüzde oranlarında karo massesine katılarak seramik bünyesine etkileri araştırılmalıdır.
3. Çayca yöresi tüfünün yüksek silis içeriğinden (~%70-75) dolayı karo üretiminde masse içerisinde silis kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmalıdır.
4. Ayrıca zenginleştirme metodu ile tüfün bu amaç için daha da uygun hale getirilebilirliği araştırılmalıdır.
5. Tüfün dekorasyon malzemesi olarak kullanımı için spray-drier ile hazırlanarak karo yüzeyine uygulanmasında enerji tasarrufu ve homojenite bakımından daha ekonomik olacağı söylenebilir. Bunun detaylı olarak araştırılması yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

Arcasoy, A., 1983. "Seramik teknolojisi" Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları No:1, s.: 116-277.

Baykal, A., 1987. Seramik Sanayii Açısından Batı Anadolu Tüflerinin Önemi", Türk Seramik Derneği Seramik Teknik Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, s.:7-19, İstanbul

Dokuz Eylül Üniversitesi, 1991. "Puzolanik Maddeler" Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Araştırma Raporu, s.:154-164.

Işık, İ., 1995. "Seramik ve Cam Hammaddeleri" ders notları (yayınlanmamış): D.P.Ü. Seramik Mühendisliği Bölümü, s.: 5, Kütahya.

MTA, 1971. "Kütahya İli Yapı Malzemesi ve Mahalli Şartlar", Araştırma ve Geliştirme Dairesi Mahalli Şartlar Fen Heyeti Müdürlüğü, s.:1-7.

Sarıfakıoğlu, E. Ve Türkbileği, H., 1990. "Molla Hüseyin damı Fındıcak köyü (Manisa-Gördes) civarındaki zeolitik tüflerin etüdü ve kullanılabilirliğinin araştırılması", 4. Uluslararası Seramik Teknik Kongre ve Sergisi, s.:337-347, İstanbul.

Şentürk, A., Gündüz, L., Sarışık, A., 1995. "Hafif İnşaat ve İzolasyon Hammaddesi Olarak Pomza Taşının Değerlendirilmesi," I. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, s.:331-338.

Tanışan, H. H., 1993. "Yer ve Duvar Karosu Üretiminde Yeni Alkali Kaynakları," Türk Seramik Derneği Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, No:7, s.:35-41, İstanbul.

Tanışan, H.H. ve Mete, Z., 1988. "Seramik Teknolojisi ve Uygulaması," Söğüt Seramik, Birlik Matbaası, 232 s.

Uz, B., 1986. "Petrografi," İTÜ Maden Fakültesi Mineraloji Petrografi Anabilim Dalı (Petrografi Ders Notları), s.:196-200.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

SEYİTÖMER (KÜTAHYA) KÖMÜR HAVZASI KİLLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE DUVAR KAROSU ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİ

Characterization of Clay Deposits of Seyitömer (Kütahya) Coal Basin and Their Utilization As A Wall Tile Material

R. Ceylantekin, G. Yanık, İ. Işık

Dumlupınar Üniversitesi, Müh. Fak., Seramik Mühendisliği Bölümü, 43100, KÜTAHYA
e-posta: rceylan@dumlupinar.edu.tr, gyanik@dumlupinar.edu.tr, iskender@dumlupinar.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada; Seyitömer Linyit İşletmesi (SLİ) imtiyaz sahası Türkmentepe Mevkii, Dragline ve S-22 panolarının 6 ayrı seviyesinden alınan kil örneklerinin karekterizasyonu incelenmiş ve Çanakkale Seramik Fabrikalarında üretilen standart duvar karosu masse reçetesinin kil bileşeni yerine %5, %10 ve %15 oranlarında ayrı ayrı ilave edilerek 6 ayrı grup halinde 18 adet karo massesi örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan duvar karosu örneklerinin fiziko-mekaniksel testleri yapılarak, elde edilen sonuçlar standart duvar karosu sonuçları ile karşılaştırılıp kil örneklerinin standart reçeteye etkileri incelenmiştir.

Araziden alınan kil örneklerinin karekterizasyonunu belirlemek için; mineralojik, kimyasal, DTA, tane boyu analizleri ve pişme deneyleri yapılmıştır. Tane boyu sonuçlarına göre örnekler içindeki kil ($\leq 4\mu m$) boyutlu malzeme oranının %19.85-47 arasında değiştiği belirlenmiştir. Philips PW 3710 marka X ışınları kırınım cihazında yapılan mineralojik analiz sonuçlarına göre belirlenen başlıca kil mineralleri; illit, kaolinit ve montmorillonit'tir. Yaş yöntemle yapılan kimyasal analiz sonuçları mineralojik bileşimle uyumluluk göstermektedir.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, en yüksek SiO_2 ve Na_2O 1 numaralı örnekte, Al_2O_3, TiO_2 ve K_2O 5 numaralı örnekte, Fe_2O_3 ve CaO 4 numaralı örnekte, MgO 2 numaralı örnekte SO_4 değerleri ise 6 numaralı örnekte, en düşük SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ve K_2O 2 numaralı örnekte, CaO, MgO ve Na_2O 3 numaralı örnekte Fe_2O_3 6 numaralı örnekte ve SO_4 değerleri ise 4 numaralı örnekte tespit edilmiştir. Kızdırma kaybının ise en yüksek değeri 2 numaralı örnekte ve en düşük değeri 3 numaralı örnekte tespit edilmiştir.

Kil örnekleri mikserde açılıp yukarıda belirtilen oranlarda fabrikada kullanılan kil karışımı yerine katıldıktan sonra Membert marka etüvde 105°C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Daha sonra 1 mm altına öğütülen malzeme % 6 nem içerecek şekilde su püskürtülerek nemlendirilmiştir. Nem homojenliğinin sağlanması için naylon torbalarda 12 saat süre ile bekletildikten sonra, Dorst marka hidrolik presle 90 bar'da preslenerek 15x15x0.5 cm^3 ebatlarında şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karoların ham mukavemet değerleri ölçülmüş, daha sonra kurutulmak üzere etüvde 105°C'de 1 saat bekletilmişlerdir. Kurutulan bu karoların kuru küçülme ve kuru mukavemet değerleri ölçülmüştür. Şekillendirilen ve nemi alınan duvar karosu örnekleri 1130^0C'de sırsız olarak pişirilmişlerdir. Pişirilen örneklerin, pişme mukavemeti, pişme küçülmesi ve su emme deneyleri yapılmıştır.
Sonuç olarak; % 5 kil ilaveli masse, standart masseye göre bünyenin ortalama olarak ham mukavemetini % 28.6, kuru mukavemetini % 59.5, pişme mukavemetini % 1.2, pişme

küçülmesini % 1.6, su emme değerini % 3.86 oranında iyileştirdiği, kuru küçülmesini ise 3 numaralı örnek haricinde değiştirmediği saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Seyitömer kili, SLİ, duvar karosu

ABSTRACT
The objectives of this study were to identify minerals within the deposits and to investigate the raw material properties to determine if the material would be suitable for consideration as a wall tile material instead of the clay material of the standardized biscuit recipe of Çanakkale Seramik Fabrikaları.

On the basis of XRD data; illite, kaolinite and montmorillonite are determined as clay minerals within the samples recovered. Dolomite, magnesite, quartz, albite, crystoballite, calcite, mikrocline, clinochlore and gedrite are present within the samples as non-clay minerals.

Particle-size analyses show that clay-size particles (≤4μm) vary between 19.85% and 47% within the two samples which are tested. The mineral composition of each sample detected by XRD are corresponded to the chemical analyses of the samples.

These experiments have determined that, compared with the standardized biscuit recipes of Çanakkale Seramik Fabrikaları, the experimental wall tile specimens made with the 5% addition of Seyitömer Clay to the standardized biscuit recipes of Çanakkale Seramik Fabrikaları have improved the green strength by 28.6%, dry strength by 1.6%, water absorption by 3.86% averagely. On the other hand, the dry shrinkage has not varied with the exception of sample number 3.

Key Words: Seyitömer clay, SLI, wall tile

GİRİŞ

Çalışmanın amacı; Kütahya'nın kuzeybatısında yer alan Seyitömer Linyit İşletmesi (SLİ) imtiyaz sahası Türkmentepe Mevkii, Dragline ve S-22 panolarının (Şekil 1) 6 ayrı lokasyonundan alınan kil örneklerinin karakterizasyonunu belirlemek ve Çanakkale Seramik Fabrikalarında üretilen standart duvar karosu masse reçetesinin kil bileşeni yerine belirli oranlarda ilave ederek standart bünyeye olan etkilerini incelemektir. Böylece sadece tuğla üretiminde kullanılan bu killerin karo üretiminde artan kil gereksinimine potansiyel olup olamayacağının belirlenmesine çalışılmıştır.

Çalışma Sahasının Genel Özellikleri

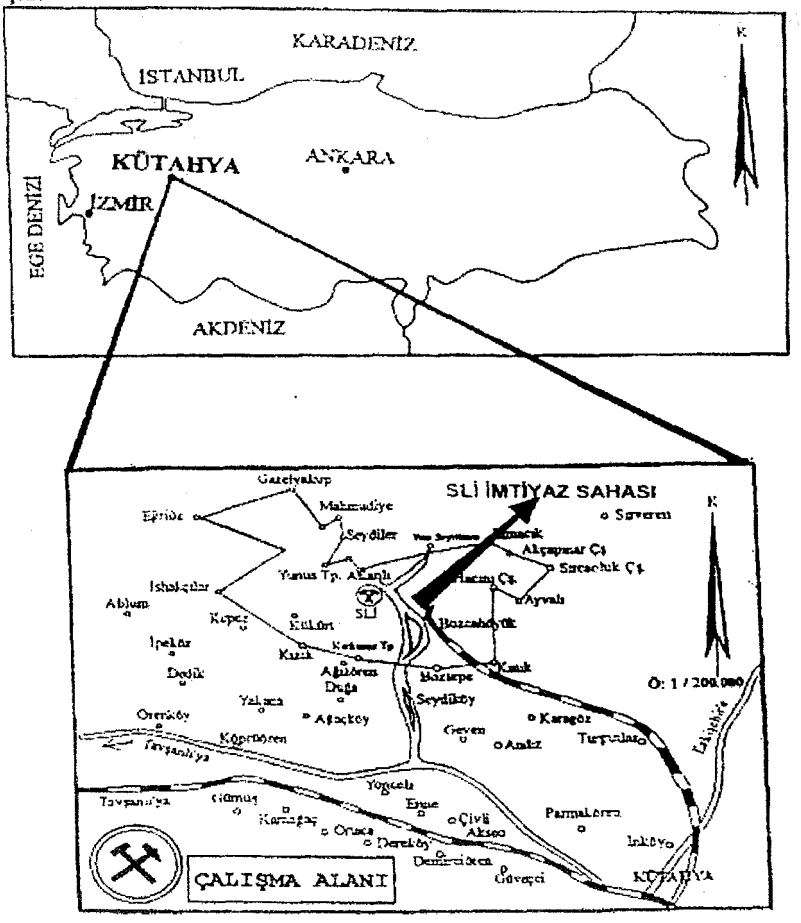
Çalışma sahasının yeri: Kütahya ili 1/25.000 ölçekli topografik haritasının İ23-c1 ve İ23-c4 paftalarında yer alan çalışma alanı 35 km^2 alanı kapsamaktadır. Seyitömer Linyit Havzası, Kütahya il merkezinin 20 km kuzeybatısında olup, Kınık, Boztepe, Kızık, İshakçılar, Eğrioz, Mahmudiye, Aslanlı, Elmacık, Ayvalı köylerinin sınırladığı alanlar içinde yer almaktadır. Seyitömer Linyit Havzası, Kütahya-Tavşanlı karayolunun 17. km'sine 11 km uzunluğunda

asfalt, Bozüyük ilçesine ise 40 km'lik stabilize yol ile bağlıdır. Müessese ayrıca 27 km'lik demiryolu ile Eskişehir-Balıkesir demiryolu hattına bağlıdır (Şekil 1).

Çalışma Sahasının Jeolojisi

Temel Kayaları

Çalışma alanının temelini Kretase yaşlı serpantinler oluşturmaktadır (Akkuş, 1962 ve Okay, 1981). Serpantinler; kayalık ve engebeli bir topografya görüntüsüne sahip olup gri-yeşil, koyu yeşilimsi, kahverengimsi renklerdedir. Yer yer ayrışma ve çatlak zonları boyunca beyazımsı renkli silis dolgu ağlarıyla örülmüşlerdir. Okay (1981) serpantinlerin; olivin, ortopiroksen, spinel ve az oranda da klinopiroksenlerden oluştuğunu belirtmiştir. Yanık (1997) ise DTA bulgularına göre serpantinlerin lizardit mineralinden oluştuğunu saptamıştır.



Şekil 1. Yer bulduru haritası (Yanık,1997).

Seyitömer Formasyonu
Akarsu ve göl tortularından meydana gelen Seyitömer Formasyonu Özcan (1986) tarafından Miyosen yaşında olduğu ve beş ayrı üyeden oluştuğu bildirilmiştir. Alttan üste doğru bu üyeler: Kumtaşı-Çakıltaşı Üyesi, Çamurtaşı-Kil taşı Üyesi, Laminalı Şeyl Üyesi, Silisli Kireçtaşı Üyesi, Killi Kireçtaşı Üyesidir. Özcan (1986) tarafından yapılan bu üye isimlendirmeleri karışıklığa neden olunmaması için bu çalışmada aynen kullanılmıştır.

Alüvyon, Yamaç Molozu ve Suni Oluşuklar
Çalışma alanında bulunan vadi içlerinde taşkınlarla ve akarsularla gelerek çökelen alüvyonlar en genç (Kuvaterner) formasyon olarak yer almaktadır. Ayrıca Kuvaterner yaşlı yamaç molozları da şev diplerinde ve yamaç eteklerinde birikim göstermektedir.

YÖNTEM

Araziden laboratuara getirilen örnekler çekiç yardımıyla 1-2 cm boyutuna indirilmiştir. 1-2 cm boyutuna indirilen örnekler daha sonra 105°C 'deki etüvde 12 saat bekletilerek nemi alınmıştır. Etüvden çıkarılan numuneler daha sonra laboratuar tipi çekiçli kırıcıdan geçirilerek 1 mm boyutuna indirilmiştir. 1 mm boyutuna indirilen örnekler bilyalı değirmenlerde yaklaşık 25 – 30 dakika kadar öğütülmüşlerdir. Öğütülen numuneler 63 μm' lik elekten geçirilmiş, geçmeyen elek üstünde kalan örnekler için tekrar öğütme işlemi yapılmıştır. 63 μm' lik elekten geçen örneklerin; mineralojik, kimyasal ve tane boyu analizine hazır hale getirilmesi işlemleri yapılmıştır. Daha sonra örnek tabletler hazırlanmıştır.

Tablet Örneklerinin Hazırlanması
Araziden alınan örneklerin rutubetleri Dini Argeo-ED 61 rutubet cihazıyla tespit edilmiştir. Daha sonra rutubet miktarlarına göre uygun oranda su ilavesiyle mikserde açılmışlardır. Elde edilen çamur 150 μm 'lik elekten geçirilmiş ve bir miktar çamur alınarak 105 °C'lik etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan malzeme öğütülmüş ve 500 μm' lik elekten geçirilmiştir.

Elde edilen toz numuneye % 4-5 oranında nem verilmiştir. Nem homojenliğinin sağlanması amacıyla nemlendirilen toz numuneler naylon torbalara konularak 6 saat bekletilmiştir. Hazırlanan örnekler laboratuar tipi Nanetti marka el presinde 32 bar basınçla şekillendirilmiştir. Şekillendirilen kil tabletleri 105°C 'lik etüvde kurutulmuştur. Kurutulan tabletler 1100°C ve 1300°C'de ayrı ayrı pişirilerek bunların pişme rengi ve pişme küçülmeleri tespit edilmiştir.

Karo Örneklerinin Hazırlanması
Masse reçetesinde yer alan sert hammaddeler bilyalı değirmenlerde öğütülmüş, fabrika kili ile SLİ killeri blangerde ayrı ayrı açılmışlardır. İlgili fabrikadan izin alınmadığı için burada bu kilin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirtilmemiştir. Daha sonra SLİ killeri masse reçetesine ağırlıkça % 5, % 10 ve % 15 oranlarında fabrika kili yerine katılmıştır. Hazırlanan bu masse örnekleri ile standart karo masse örneği Membert marka etüvde 100°C 'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan çamurlar öğütülerek 1 mm' lik elekten geçirilmiş ve % 6 nem içerecek tarzda su püskürtülerek nemlendirilmiştir. Nemlendirilen karışımlar naylon torbalara konularak 12 saat nem homojenliğinin sağlanması amacıyla bekletilmiştir.

Hazırlanan örnekler laboratuar tipi Dorst marka hidrolik preste 90 barlık basınç ile şekillendirilmiştir. Şekillendirilen karolardan birer tanelerinin ham mukavemet değerleri

ölçülmüştür. Diğer karo örnekleri kurutulmak üzere etüvde 105°C de 1 saat bekletilmiştir. Kurutulan karolardan birer tanelerinin kuru küçülme ve kuru mukavemet değerleri ölçülmüştür. Diğer karo tabletleri nemlerini tamamen atabilmeleri için etüvde 105°C de 4 saat bekletildikten sonra çıkarılmış ve bir kısmı sırsız olarak Kale Seramik Çanakkale-Kalebodur Seramik Sanayii A.Ş. duvar karosu fırınında 1130°C 'de pişirilmiştir. Pişirilen sırlanmamış örnekler pişme küçülmesi, pişme mukavemeti ve su emme gibi mekaniksel deneylere tabi tutulmuştur.

BULGULAR

Mineralojik Analiz Bulguları

Çanakkale Seramik Fabrikaları Ar-Ge laboratuarında XRD Philips marka PW 3710 cihazıyla yapılan mineralojik analiz ile örneklerde başlıca montmorillonit, albit, kristobalit, kalsit, kuvars, dolomit, magnezit, kaolinit, illit, klinoklorit, mikroklin ve gedrit mineralleri saptanmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Göreceli çokluk sırasına göre örneklerin mineralojik analizi.

Örnek No	Mineralojik Analiz	Örnek No	Mineralojik Analiz
1	Montmorillonit Albit Kristobalit Kalsit Kuvars	4	Dolomit İllit Kaolinit Gedrit
2	Dolomit Manyezit Kuvars	5	Kuvars Klinoklorit İllit Kaolinit Albit Mikroklin
3	Kristobalit Kaolinit İllit Kuvars Montmorillonit	6	Dolomit İllit Kaolinit Gedrit

Kimyasal Analiz Bulguları

Kimyasal analizler Yaş Kimyasal Analiz Metodu ile yapılmış olup, analiz sonuçları Tablo 2'de dir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre 1'den 6'ya kadar olan örneklerin oksit değerleri % olarak SiO_2 : 14.63-76.40, Al_2O_3 : 4.33-18.06, TiO_2: 0.15-1.02, Fe_2O_3: 1.62-4.16, CaO: 1.00-20.06, MgO: 1.82-22.32, Na_2O: 0.30-0.94, K_2O: 0.56-2.07, SO_4: 0.03-0.40 ve kızdırma kaybı: 5.50-41.8 arasında olduğu tespit edilmiştir.

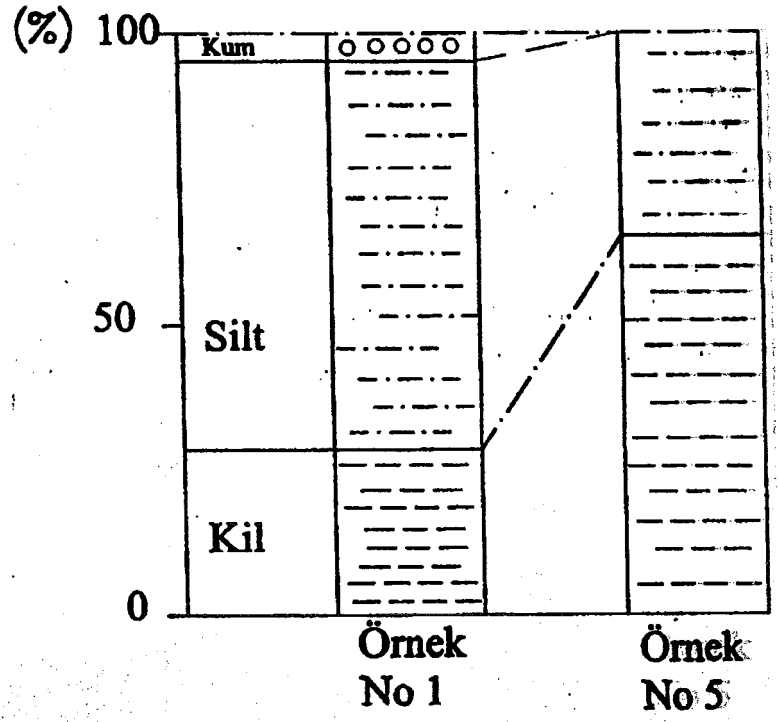
Tablo 2. Örneklerin kimyasal analiz sonuçları[1].

Örnek No	Oksitler ve Kızdırma Kaybı (%)									
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_4	KK
1	60.57	14.45	0.28	2.82	5.06	2.79	0.94	0.66	0.20	11,10
2	14. 63	4. 33	0. 15	1. 77	14. 91	22. 32	0. 40	0. 56	0. 40	41. 08
3	76.40	9.62	0.42	2.91	1.00	1.82	0.30	1.09	0.10	5.50
4	23.94	5.74	0.30	4.16	17.79	16.28	0.40	1.27	0.03	30.05
5	50.61	18.06	1.02	4.00	1.40	4.41	0.72	2.07	0.24	9.88
6	20.67	5.66	0.22	1.62	20.06	16.31	0.45	1.67	0.30	33.34

[1] Çanakkale Seramik Fabrikaları Ar-Ge Laboratuarlarında yapılmıştır.

Tane Boyu Analiz Bulguları

Çanakkale Seramik Fabrikaları Ar-Ge laboratuarında Malvern Master-Sizer cihazında 1 nolu örneğe yapılan tane boyu analiz sonuçlarına göre; kil boyutlu tane: % 28.51 (4 μm altı), silt boyutlu tane: % 65.16 (4μm–63 μm), kum boyutlu tane: % 6.33 (63 μm üstü), 5 nolu örneğe yapılan tane boyu analizi sonucuna göre; kil boyutlu tane % 65.17 (4 μm altı), silt boyutlu tane: % 34.83 (4μm–63 μm) bulunmuş olup 2, 3, 4 ve 6 nolu örnekler hazırlanan solüsyon içinde açılmadıklarından dolayı analiz sonuçları bulunamamıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Örneklerin tane boyu analiz sonuçlarını gösteren grafik.

Karoların Fiziksel Özellikleri

Karoların fiziksel özellikleri, hazırlanan deney grupları; her örnekten, duvar karosu masse reçetesine % 5, % 10 ve % 15 oranlarında ilave edilerek 6 deney grubu oluşturulmuştur. Bu grupların yapılan fiziksel testler sonucunda elde edilen değerler Tablo 3, 4, 5, 6, 7 ve 8'de, Çanakkale Seramik Fabrikaları standart karo massesi deney sonuçları ise Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 3. Deney grubu 1 için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

KİL MİKTARI	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
%5	4. 80	0. 07	11. 48	1. 45	126. 77	23. 13
%10	4. 53	0. 07	9. 46	1. 58	131. 41	23. 93
%15	3. 71	0. 20	7. 20	1. 65	138. 35	25. 05

Tablo 4. Deney grubu 2 için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

KİL MİKTARI	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
%5	3. 49	0. 07	6. 76	1. 38	115. 48	25. 39
%10	3. 21	0. 13	7. 03	1. 51	105. 96	27. 67
%15	2. 96	0. 20	7. 16	1. 58	90. 55	31. 01

Tablo 5. Deney grubu 3 için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

KİL MİKTARI	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
%5	3. 42	0. 20	7. 49	1. 52	118. 4	23. 74
%10	2. 77	0. 53	7. 05	1. 98	112. 2	24. 69
%15	1. 85	0. 66	6. 96	2. 18	109. 1	26. 24

Tablo 6. Deney grubu 4 için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

KİL MİKTARI	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
%5	3. 56	0. 07	8. 20	1. 39	104. 0	23. 94
%10	3. 40	0. 20	7. 83	1. 52	103. 2	26. 02
%15	3. 24	0. 40	6. 69	1. 78	102. 4	27. 95

Tablo 7. Deney grubu 5 için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

KİL MİKTARI	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
%5	4. 14	0. 07	5. 57	1. 41	153. 52	18. 53
%10	4. 41	0. 13	5. 89	1. 35	158. 24	19. 10
%15	4. 65	0. 13	6. 12	1. 64	146. 68	19. 99

Tablo 8. Deney grubu 6 için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

KİL MİKTARI	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
%5	4. 98	0. 07	11. 59	1. 41	130. 14	22. 53
%10	4. 52	0. 07	8. 10	1. 58	117. 57	24. 94
%15	4. 13	0. 07	6. 36	1. 66	110. 44	26. 55

Tablo 9. Standart numune için fiziko mekaniksel deney sonuçları.

FİZİKSEL TESTLER		SONUÇLAR
Ham Mukavemet	(kg/cm^2)	3. 16
Kuru Küçülme	(%)	0. 07
Kuru Mukavemet	(kg/cm^2)	5. 34
Pişme Küçülmesi	(%)	1. 45
Pişme Mukavemeti	(kg/cm^2)	123. 20
Su Emme	(%)	23. 80

Pişme Deneyleri

Kil tabletlerinin pişirme öncesi renkleri ile 1100°C ve 1300°C 'de pişirilmesi sonucu elde edilen pişme küçülmeleri ve pişme renkleri Tablo.10' da verilmiştir.

Tablo 10. Hazırlanan örneklerin pişme renkleri ve pişme küçülmeleri.

Örnek	Pişme Öncesi	1100°C Pişirim		1300°C Pişirim	
No	Renk	Renk	Küçülme (%)	Renk	Küçülme (%)
1	Sütlü Kahve	Yavru Ağzı	6	Haki	24
2	Açık Krem	Açık Krem	4	Krem	22
3	Krem	A.Kiremit	8. 8	Koyu Kahve	*
4	Beyaz	Krem	4. 6	Kahve	21. 8
5	Gri	Kahve	9.5	Koyu Kahve	25.0
6	Kirli Beyaz	A. Krem	1.3	Sütlü kahve	Ergimiştir

SONUÇLAR

1. XRD verilerine göre (Tablo 1) örneklerde saptanan başlıca kil mineralleri montmorillonit, illit ve kaolinit'tir. Diğer mineraller ise dolomit, kristobalit, klinoklorit, manyezit, kuvars, albit, mikroklin ve getrit'tir. Örneklerin beşinde kil minerali saptanmıştır. 2 numaralı örnekte ise kil minerali saptanmamıştır. Üç örnekte kaolinit ve illit birlikte bulunmaktadır. Montmorillonit ise 1 numaralı örnekte tek olarak, 3 numaralı örnekte kaolinit ve illit'le birlikte bulunmaktadır.

2. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, en yüksek SiO_2 ve Na_2O 1 numaralı örnekte, Al_2O_3, TiO_2 ve K_2O 5 numaralı örnekte, Fe_2O_3 ve CaO 4 numaralı örnekte, MgO 2 numaralı örnekte SO_4 değerleri ise 6 numaralı örnekte, en düşük SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ve K_2O 2 numaralı örnekte, CaO, MgO ve Na_2O 3 numaralı örnekte Fe_2O_3 6 numaralı örnekte ve SO_4 değerleri ise 4 numaralı örnekte tespit edilmiştir. Kızdırma kaybının ise en yüksek değeri 2 numaralı örnekte ve en düşük değeri 3 numaralı örnekte tespit edilmiştir. (Tablo 2). Örneklerin XRD sonuçları (Tablo 1) ile kimyasal analiz sonuçları (Tablo 2) uyumluluk göstermektedir.

3. İki örnek hazırlanan solusyon içinde açıldıkları için bunların tane boyu analizleri yapılmıştır. Tane boyu analiz sonuçlarına göre (Şekil 2) örnek no 1'de kil, silt ve kum tane boyutları, örnek no 5'de ise kil ve silt tane boyutları tespit edilmiştir. 2, 3, 4 ve 6 nolu örnekler hazırlanan solusyon içinde açılmadıklarından dolayı tane boyu analizleri yapılamamıştır.

4. Bulgular değerlendirildiğinde kil ilavelerine göre standart bünyeye en olumlu katkıyı her grup için % 5 kil ilavesi sağlamıştır (Tablo 11). Bu nedenle %10 ve %15 kil ilavesinin kritikleri burada yapılmamıştır.

Tablo 11. % 5 Kil ilaveli 6 grup masse örneklerinin fiziko-mekaniksel test sonuçları.

Grup	Ham mukavemet (kg/cm^2)	Kuru küçülme (%)	Kuru mukavemet (kg/cm^2)	Pişme küçülmesi (%)	Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	Su emme (%)
1	4. 80	0. 07	11. 48	1. 45	126. 77	23. 13
2	3. 49	0. 07	6. 76	1. 38	115. 48	25. 39
3	3. 42	0. 20	7. 49	1. 52	118. 4	23. 74
4	3. 56	0. 07	8. 20	1. 39	104. 0	23. 94
5	4. 14	0. 07	5. 57	1. 41	153. 52	18. 53
6	4. 98	0. 07	11. 59	1. 41	130. 14	22. 53
Standart Örnek	3.16	0. 07	5.34	1. 45	123. 20	23. 80

Tabloda görüldüğü gibi % 5 kil ilaveli masse standart masseye göre ortalama olarak bünyenin ham mukavemetini % 28.6, kuru mukavemetini % 59.5, pişme mukavemetini % 1.2, pişme küçülmesini % 1.6, su emme değerini % 3.86 oranında iyileştirdiği, kuru küçülmeyi ise 3 numaralı örnek haricinde değiştirmediği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Akkuş, M.F., 1962. "Kütahya Gediz Arasındaki Sahanın Jeolojisi", MTA Derg., no: 58, s.: 20-30.

Okay, A., 1981. "Kuzey Batı Anadolu'daki Ofiyolitlerin Jeolojisi ve Mavişist Metamorfizması (Tavşanlı-Kütahya)", TJK Bül., 24,s.85-95.

Özcan, N., 1986. "Seyitömer (Kütahya) Linyitlerinin Palinolojik Özellikleri", D.E.Ü. Fen.Bil.Ens. Yük. Lis. Tezi, 70s., (yayınlanmamış), İzmir.

Yanık, G., 1997. "Seyitömer (Kütahya) Kömür Havzası Killerinin Jeolojisi, Mineralojisi Ve Seramik Endüstrisindeki Kullanım Olanakları", Yüksek Lisans Tezi, DPÜ Fen Bilimleri Enst.,45s., (yayınlanmamış) Kütahya.

KIRKA BORAKS İŞLETMESİ DSM ATIK KİLİNİN ÇİNİ HAMURU YAPIMINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Investigation For Usability of Kırka Boraks Plant DSM Tailing In Cni Body Making

İ. Bentli[1], M. Çakı[2]

[1]Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya
e-posta: ibentli@dumlupinar.edu.tr
[2]Sedef Çini, Kütahya

ÖZET

Çini, çift pişirim yöntemiyle üretilen seramik bir malzemedir ve başlıca hammaddeleri kil, kaolin, kalsit veya dolomittir. Bu çalışmada, Eti Holding Kırka Boraks İşletmesi bor türevleri tesisi DSM elek üstü atık kilinin çini hamuru üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaca yönelik olarak, Sedef Çini Fabrikası hamur üretim tesisinde kullanılan Bilecik ve Uşak kaolini yerine daha ekonomik olan %60 oranında Sındırgı kaolini, Mihalıççık ve Türkmen kili yerine %2-20 oranında Kırka'dan getirilen DSM elek üstü atık kili ve %20 Saka dolomiti ile 10 farklı reçete hazırlanmıştır. Bu reçetelere plastisite, kuru ve pişme küçülmesi, su emme, kuru ve pişme mukavemeti, dekorlanabilme ve beyazlık gibi fiziksel testler uygulanmıştır.

Deneyler sonucunda; %60 Sındırgı kaoleni, %20 Saka Dolomiti, %5 Türkmen kili, %5 Mihalıççık kili, %10 DSM elek üstü atık kilinin fiziksel özellikler ve maliyet yönünden temel çamur reçetesine göre üstünlükleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor atıkları; Çini; Çini hamuru; kaolin; seramik

ABSTRACT

Cini are ceramics which is prepared by double firing and their main raw materials are kaolin, clay, calcite or dolomite. In this study usability of DSM on-sieve tailing clay of Eti Holding Kırka Borax Company boron derivatives plant as a raw material in cini production is investigated. For this purpose, several components of the body produced in Sedef Cini Factory are substituted by new materials. 60% Sındırgı kaolin which is cheaper is used for Bilecik and Uşak kaolin. Mihalıççık and Türkmen clay is substituted with 2% to 20% DSM on sieve tailing clay of Kırka. Besides 20% Saka dolomite is added. This recipes are applied physical tests such as plasticity, dried and fired shrinkage ratio, water absorption, dried and fired strength, decor applicability, whiteness.

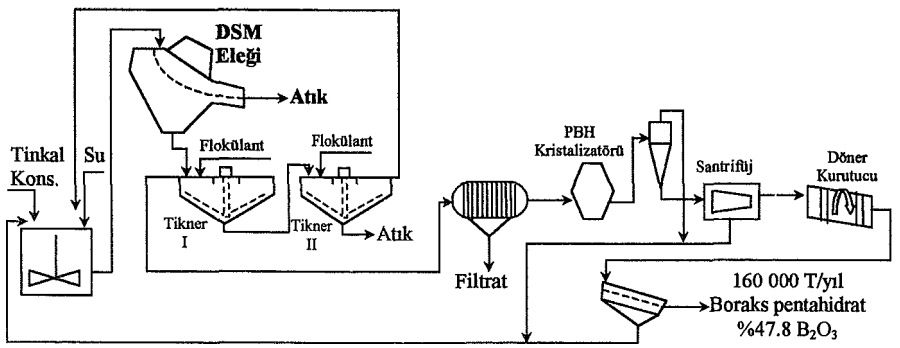
As a result of experimental studies, it is determined that composition of 60% Sındırgı kaolin, 20% Saka dolomite, 5% Türkmen clay, 5% Mihalıççık clay and 10% DSM on-sieve tailing clay are superior than basic cini recipe from point of physical properties and cost price.

Key Words: Boron tailings; cini; cini body; kaolin; ceramic tile; ceramics

GİRİŞ

Çok geniş kullanım alanına sahip olan killer, üretimi ve talebi sürekli artan endüstriyel hammaddelerin başında yer almaktadır (Sarıkaya, 1987). Hızlı üretim ve tüketim artışının getirdiği sorunlar bu sektörde yeni araştırmaları, bulunan sahaların incelenmesini ve irdelenmesini gerektirmektedir (Malayoğlu ve Akar, 1995). Eti Holding Kırka Boraks İşletmesi konsantratör ve bor türevleri tesislerinde, tinkal konsantresi ve boraks pentahidrat üretimi yapılırken önemli miktarda kil atık barajlarında depolanmaktadır. Atıkların ekonomik olarak değerlendirilmesi, çevre kirliliğinin önlenmesi ve depolama problemleri nedeniyle büyük önem arz etmektedir (Poslu ve Aslan,1995).

Eti Holding Kırka Boraks İşletmesinde; açık ocak işletmeciliği ile yılda 1.5 milyon ton %26-27 B_2O_3 tenörlü ham tinkal cevheri, konsantratör tesisinde yıkama ve dağıtma yöntemi ile zenginleştirilerek 800 bin ton %32-34 B_2O_3 tenörlü tinkal konsantresi üretilmektedir. Ayrıca bor türevleri tesisinde 160 bin ton boraks pentahidrat, 17 bin ton boraks dekahidrat ve 60 bin ton susuz borik asit üretilmektedir. Bor konsantresinin bir kısmı ise Bandırma borik asit tesislerine gönderilmektedir (Eti Bor A.Ş., 1998). Bu işletmede her yıl 400 000 ton civarında atık kil depolanmaktadır. Bu kilin yaklaşık 250 000 tonu konsantratör tesisinden, 150 000 tonu bor türevleri tesisinden çıkmaktadır. Konsantratör tesisinde kilin bir kısmı merdanelerle ezilerek pestil halinde atılmakta, kalan kısmı ise yıkama sonunda su ile beraber atık barajına verilmektedir. Bor türevleri tesisinde ise atık killerin 50 000 tonu 1 mm'lik DSM eleği (yay elek) üstünden ve 100 000 tonu üç adet çözeltme tankı altından atılmaktadır. Şekil 1'de gösterildiği gibi DSM elek üstü atık, çözündürme tankından sonra DSM eleğine beslenen ve çözünmeyen kısımlardan oluşmaktadır (Sönmez ve Yorulmaz, 1995).



Şekil 1. Eti Holding Kırka bor türevleri işletmesi akım şeması (Sönmez, 1995)

Baysal (1973) Kırka Bor İşletmeleri kurulmadan önce "Sarıkaya (Kırka) Borat Yataklarının Oluşumu" başlıklı çalışmasında borat yataklarının taban, tavan ve arakatlarında Mg-montmorillonit'in (hektorit) killi kayaçları oluşturduğu ve Mg-hidrotasyonu ile erken diajenetik dolomitleşme meydana geldiğini bildirmektedir. Daha sonra yapılan minerolojik çalışmalarda ise konsantratör tesisinde konsantre B_2O_3 üretimi esnasında açığa çıkan ve konsantratör kil pestili atığı ve şlam atığı olarak isimlendirilen atıklarda boraks, dolomit ve montmorillonit mineralleri, bor türevleri tesisinde boraks pentahidrat üretimi esnasında DSM elek üstü atığında boraks, dolomit, montmorillonit ve kuvars mineralleri bulunduğu bildirilmektedir (Kavas ve Emrullahoğlu, 1999; Sönmez ve Aytekin, 1992).

Bu çalışmada, Kırka boraks işletmesinde depolama problemleri ve çevre kirliliği meydana getiren atık killerin kullanılması ile çini hamur üretiminin daha ekonomik hale getirilmesi araştırılmıştır. Bu amaca yönelik olarak üretilen çinilere plastisite, kuru ve pişme küçülmesi, su emme, mukavemet, dekorlanabilme ve beyazlık gibi fiziksel testler uygulanmıştır.

ETİ HOLDİNG KIRKA BOR İŞLETMELERİ ATIKLARI ÜZERİNDE DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Eti Holding Kırka Boraks İşletmesinde oluşan atıkların büyük boyutlara ulaşması ve çevre kirliliği meydana getirmesi nedenleriyle son yıllarda bu atıkların değerlendirilmesi bir çok araştırmacıya konu olmuştur. Bu araştırmaların bazılarına aşağıda değinilmektedir.

Kavas ve Emrullahoğlu (1999) Seydişehir kırmızı çamuru ile Kırka bor atık killerini değişik oranlarda karıştırarak yüksek mukavemetli ve düşük su emme özelliğine sahip kaliteli tuğla imal etmişlerdir. Bu karışımın endüstriyel hammadde olarak, seramik ve inşaat sektöründe kullanılabileceği belirtilmektedir.

Genç vd (1998) konsantratör atıklarının, termal genleşme katsayılarının yüksek olmasından dolayı fayans sırında direkt olarak kullanılamayacağını, fakat genleşme katsayısını düşürecek şekilde reçete düzenlenmesi ile atıkların fayans ürünlerinde sır olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Yaman (1997) Kırka tesis atıklarının, yapmış olduğu fiziksel testler sonucunda yer karosunda ve fayansta kullanılabileceğini göstermiştir.

Sönmez vd (1993) bor türevleri atık killerin seramik sanayinde frit ve sır, pestil killerin ise hamur hazırlamada, Sönmez ve Yorulmaz (1995), Ediz ve Özdağ (1995) ise atık killerin diğer killerle karıştırılarak tuğla yapımında kullanılabileceğini tespit etmişlerdir.

Yeşilkaya vd (1989) konsantratör atıklarındaki kilin salkımlaştırılarak sudan ayrılması ve seramik sanayinde kullanılabilirliği üzerinde durmuştur. Konsantratör atığının seramik endüstrisinde sır üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Mordoğan vd (1995) boraks kristalleri içindeki dolomitli killerde, cevher içindeki ara yeşil killerde ve üleksit zonu üst killerde yüksek tenörde lityum (Li) varlığını tespit etmişlerdir. Kavurma ve su ile çözeltme yöntemleri ile bu killerdeki lityumun değerlendirilebileceğini deneysel olarak göstermişlerdir.

Yamık vd (1995) Kırka boraks konsantratör atıklarındaki boraksların soda liçi ile kazanılma imkanlarını araştırmışlardır. Çalışma sonucunda tesisin çalışma koşullarına uygun bir akım şeması önerilmiştir.

Badruk vd (1997) üretim sırasında meydana gelen artığın çevre kirliliği oluşturmaması için kompaklaştırılabilirliğini araştırmışlardır. Bu şekilde katı artığın preslenerek bir göletten yüzlerce defa daha az bir yer kaplayacak şekilde depolanabileceği ve çevreye çok daha az zarar verebileceği bildirilmektedir.

Sabah ve Yeşilkaya (2000) tarafından konsantratör atıklarının çökelme davranışları incelenmiş, çökelmenin etkinliği ve ekonomiklik açıdan en uygun flokülant tipi ve dozajı belirlenmiştir.

MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Kütahya çinicilerinin kullandığı çini hamuru içerisindeki Bilecik ve Uşak kaolinleri yerine daha ekonomik olan Sındırgı kaolini, Mihalıççık ve Türkmen kili yerine Eti Bor Holding Kırka Boraks İşletmesi bor türevleri DSM elek üstü atık killeri ve Kütahya Saka köyü bölgesine ait Saka dolomitinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmektedir. Kimyasal analizler yaş yöntemle TÜGSAŞ laboratuvarlarına yaptırılmıştır.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan hammaddelerin kuru baz üzerinden kimyasal analiz değerleri.

	Bileşim (%)									
Hammadde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	B_2O_3	A.Z.
Sındırgı Kaolini	67,29	19,35	1,20	1,05	1,86	3,20	0,57	0,63	---	4,85
Bilecik Kaolini	71,70	15,05	1,20	0,90	3,00	0,84	0,68	2,73	---	3,90
Uşak Kaolini	63,28	20,11	2,68	0,54	2,95	0,84	1,75	4,20	---	3,65
Saka Dolomiti	11,00	10,00	---	---	30,72	21,66	----	---	---	26,62
Türkmen Kili	68,29	12,25	1,00	0,15	3,58	5,20	0,23	0,54	---	8,76
Mihalıççık Kili	55,18	21,66	2,03	0,86	2,23	6,62	2,03	0,82	---	8,57
DSM Elek Üstü Atık Kili	18,93	0,66	0,17	---	14,67	8,22	6,89	0,21	6,78	30,94

Yapılan ön incelemeler sonunda, DSM elek üstü atıklarının plastik özelliği taşıyan kil olması ve pişme renginin beyaza yakınlığı bu atıkların çini hamurunda kullanılabileceğini göstermiştir. Kütahya çiniciliğinde halen kullanılan reçete oranları baz alınarak Sındırgı kaolini-Saka dolomiti-DSM elek üstü killeri ilavesiyle 10 farklı reçete hazırlanmıştır. Bu reçetelerde Bilecik ve Uşak kaolinleri yerine %60 Sındırgı kaolini, Türkmen ve Mihalıççık killeri yerine %2'den %20'ye kadar değiştirilen DSM elek üstü atık kili ve %20 Saka dolomiti kullanılmıştır. Oluşturulan reçetenin bileşimi Tablo 2'de verilmektedir. Deney sonuçları Temel Çamur (TÇ) adı altında verilen reçeteye göre yorumlanmıştır.

Tablo 2. DSM atık kilinin değişken olduğu çini hamurların reçete bileşimleri.

	Miktar (%)										
Hammadde	**TÇ**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Sındırgı Kaolini	20	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Bilecik Kaolini	30	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Uşak Kaolini	10	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Saka Dolomiti	22	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Türkmen Kili	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	---
Mihalıççık Kili	8	9	8	7	6	5	4	3	2	1	---
DSM Elek Üstü Atık Kili	---	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

Sındırgı kaolini, reçetelere ilave edilmeden önce 8 saat süreyle yaş olarak öğütülmüştür. Daha sonra 10 μm'lik elekten geçirilmiş ve reçeteye öğütülmüş olarak ilave edilmiştir. Saka dolomiti ve DSM elek üstü atık kili ise suda kolayca dağıldığından reçetelere ham cevher olarak katılmıştır. Tablo 2'de verilen reçeteler, 1.5 kg kuru ağırlıkta 60 dev/dk dönüş hızında dönen porselen değirmende 3 saat süreyle yaş olarak öğütülmüş ve 150 μm'lik (100 mesh) elekten geçirilmiştir. Daha donra %20 su içeriğine kadar alçı kalıplarda kurutulmuş ve böylece plastik çamur numuneleri elde edilmiştir.

Numunelerin, kuru ve pişme küçülme testleri 11.1x5.5x1.3 cm ve 21x2.5x2.2 cm ebatlı kalıplarda, pişme işlemleri halen sektörde kullanılmakta olan 1100 °C'ye kadar çıkabilen 1 m^3 hacimli kamara tipi elektrikli fırınlarda, kuru ve pişme mukavemetleri ise Nceteh marka mukavemet cihazında yapılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

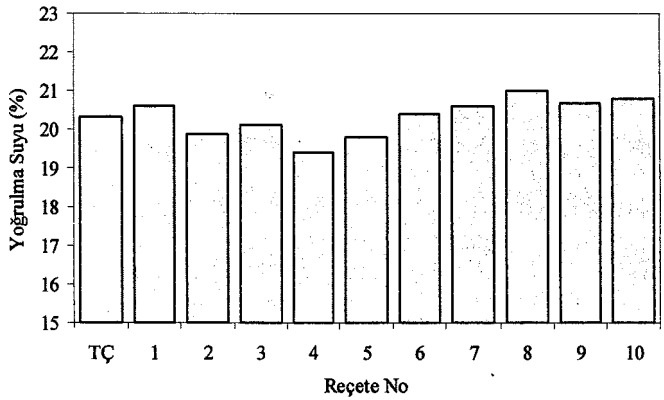
Sındırgı kaolini, Kırka boraks DSM elek üstü kili ve dolomit katkılı 10 farklı reçete ile temel çamur çini hamuruna uygulanan testlerin sonuçları aşağıda verilmektedir. Her bir reçete için beş ölçüm yapılmış ve bunların ortalaması test sonucu olarak alınmıştır.

Yoğrulma Suyu (plastisite) Deneyi

Killerin plastik kıvamda şekillendirilebilecek hale gelmeleri için gerekli su miktarına yoğrulma suyu, bunun % olarak ifade edilmesine de yoğrulma suyu yüzdesi denir. Deneyler sırasında öğütülmüş ve elekten geçirilmiş %40 su içerikli çamurdan bir miktarı alçı kalıp üzerine dökülmüş ve çamur plastik kıvama gelinceye kadar bekletilmiştir. Çamurun yoğrulma kıvamına geldiği, alçı kalıp üzerinden kolayca kaldırılabilmesinden ve ele yapışmamasından anlaşılmaktadır. Yoğrulma kıvamına gelen plastik çamurdan bir miktar numune alınıp etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve ağırlık kaybından yoğrulma suyu yüzdesi hesaplanmıştır. Test edilen reçetelerin yoğrulma suyu yüzdeleri Tablo 3'de verilmekte, değişimleri ise Şekil 2'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Reçetelerin yoğrulma suyu deney sonuçları.

	Reçete No										
Deney Adı	**TÇ**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Yoğrulma Suyu (%)	20,3	20,6	19,9	20,1	19,4	19,8	20,4	20,6	21,0	20,7	20,8



Şekil 2. Çini hamur reçetelerin yoğrulma suyu değişimi.

Tablo 3 ve Şekil 2'den görüldüğü gibi reçetelerin yoğrulma suyu sonuçları arasında belirgin bir farklılık yoktur. Hazırlanan çamurların plastik özelliğinin yüksek olması nedeniyle elle kolaylıkla şekillendirilebilmiştir.

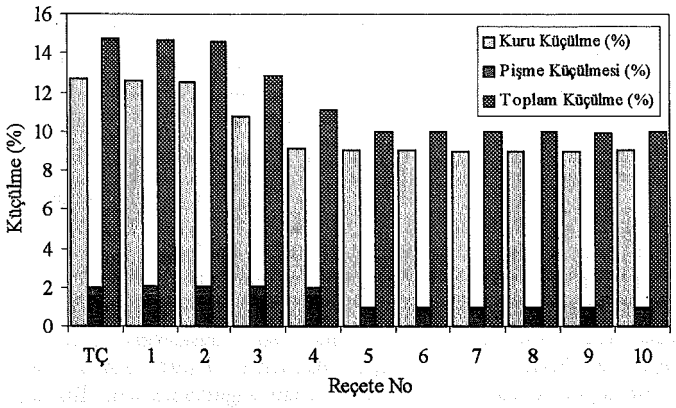
Kuru ve Pişme Küçülmesi Deneyi

Kuruma küçülmesi testi için 11.1x5.5x1.3 cm alçı kalıplara dökülen reçete karışımları önce doğal ortamda, daha sonra etüvde değişmeyen uzunluğa gelinceye kadar kurutulmuştur. Aynı numuneler pişme küçülmesi için 1000 °C'de pişirilmiş ve boyları kumpasla ölçülmüştür. Toplam küçülme değerleri, kuru ve pişme küçülmesi değerlerinin toplanmasıyla elde

edilmiştir. Reçetelerin kuru, pişme ve toplam küçülme değerleri Tablo 4'de verilmekte, değişimleri ise Şekil 3'de gösterilmektedir.

Tablo 4. Reçetelerin kuru, pişme ve toplam küçülme deney sonuçları.

	Reçete No										
Deney Adı	**TÇ**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Kuru Küçülme (%)	12,70	12,62	12,52	10,80	9,13	9,01	9,01	8,97	8,98	8,95	9,01
Pişme Küçülmesi (%)	2,01	2,07	2,05	2,02	1,97	0,99	0,99	0,98	0,99	0,97	0,98
Toplam Küçülme (%)	14,71	14,69	14,57	12,82	11,1	10,0	10,0	9,95	9,97	9,92	9,99



Şekil 3. Çini hamur reçetelerinin kuru, pişme ve toplam küçülme değişimleri.

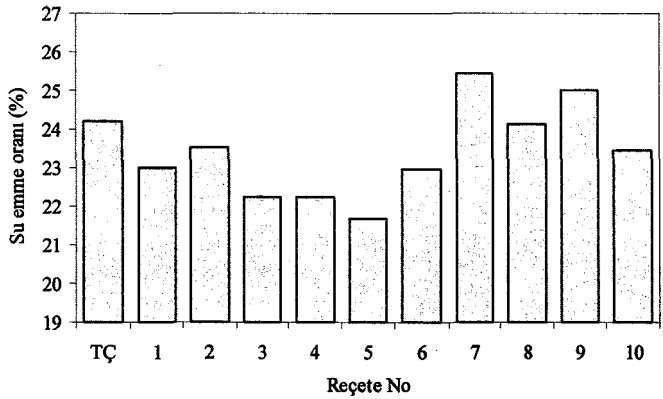
Tablo 4 ve Şekil 3'den görüldüğü gibi DSM elek üstü atık kilinin artması, Türkmen ve Mihalıççık killerinin azalması ile reçetelerin kuru, pişme ve toplam küçülmelerinde düşmeler görülmektedir. Temel reçetede %14.71 olan toplam küçülme değeri, DSM elek üstü atık kilinin ilavesiyle birlikte %9.92'ye kadar azalmaktadır. Kuru, pişme ve toplam küçülmelerdeki azalmalar çini hamur üretiminde istenen bir durumdur. Dolayısıyla atık kilin çini hamuruna ilavesi avantaj sağlamaktadır.

Su Emme Oranı Deneyi

Su emme değerlerinin tespiti için reçeteler 1000 °C'de pişirilmiş ve 24 saat su içinde bekletilmiştir. Su emme miktarı, numunelerin açık gözeneklerine alabildikleri su miktarı olarak ifade edilmektedir. Bu değer çamurun özlülüğüne ve sinterleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir. Su emme oranının düşük olması çini yüzeyinin kolaylıkla dekorlanabileceğini göstermektedir. Reçetelerin su emme yüzdeleri Tablo 5'de verilmekte ve değişimleri ise Şekil 4'de gösterilmektedir.

Tablo 5. Reçetelerin su emme oranı deney sonuçları.

	Reçete No										
Test Adı	**1**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Su emme oranı (%)	24,20	23,01	23,53	22,23	22,23	21,67	22,95	25,43	24,14	25,00	23,44



Şekil 4. Çini hamur reçetelerin su emme oranı değişimleri.

Tablo 5 ve Şekil 4'den görüldüğü gibi temel reçetede %24.2 olan su emme oranı, Türkmen ve Mihalıççık killerinin hamur bileşiminde azalmasına ve DSM elek üstü kilinin reçeteye %10 miktarına kadar %21.67 oranına düşmekte ve %10 miktarın üzerinde ise tekrar artmaktadır. %10 miktarına kadar DSM atık kilinin su emme oranını düşürmesi, erime sıcaklığını düşüren B_2O_3 ve Na_2O ile oluşan cam fazın açık gözenekleri kapatmasından kaynaklanmaktadır. Oluşan cam faz suyun iç yüzeylere nüfuz etmesini engellemektedir. Bu nedenle DSM elek üstü atık kilinin %10 miktarına kadarı limit bir su emme değeri olarak düşünülebilir.

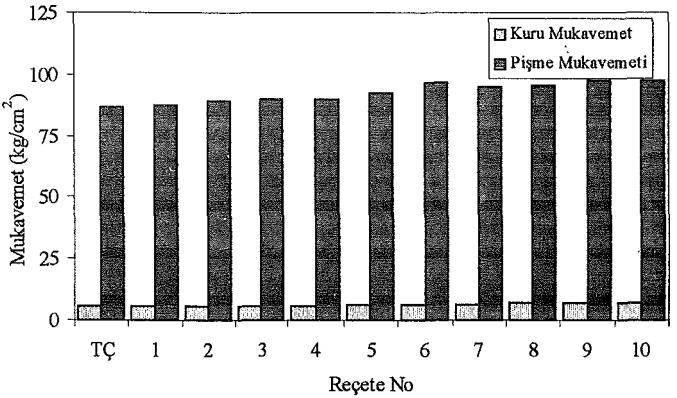
Mukavemet Deneyleri

Kuru mukavemet deneyleri için, plastik çamurlar 21x2.5x2.2 cm boyutlarındaki alçı kalıplarda şekillendirilmiş ve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Aynı numuneler pişirilerek, pişme mukavemet deneylerinde de kullanılmıştır. Kuru ve pişme mukavemet değerleri Tablo 6'da, değişimleri ise Şekil 5'de gösterilmektedir.

Tablo 6 ve Şekil 5'den görüldüğü gibi Kırka boraks DSM elek üstü atık kili artışına bağlı olarak kuru mukavemet değeri 5.60'dan 6.95 kg/cm^2'ye, pişme mukavemeti değeri de 87.50'den 97.50 kg/cm^2'ye yükselmektedir. Bu sonuçlar DSM elek üstü atık kilinin içerdiği B_2O_3 ve Na_2O nedeniyle sinterleşmeyi arttırdığı ve daha sağlam bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

Tablo 6. Reçetelerin kuru ve pişme mukavemet deney sonuçları.

	Reçete										
Deney	**TÇ**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Kuru mukavemet (kg/cm^2)	5,4	5,6	5,8	5,8	5,9	6,0	6,2	6,5	6,9	6,65	6,95
Pişme mukavemeti (kg/cm^2)	86,7	87,6	89,5	89,9	90,1	92,4	96,5	94,6	95,3	97,3	97,5



Şekil 5. Çini hamur reçetelerinin kuru ve pişme küçülmesi değişimleri.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada %60 Sındırgı kaolini, %2'den %20'ye kadar değiştirilen DSM elek üstü atık kili ve %20 Saka dolomiti kullanılarak elde edilen çini bünye reçetelerin fiziksel özelikleri araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar belirlenmiştir;

- Hazırlanan tüm reçetelerde, yoğrulma suyu, toplam küçülme, su emme (%10 DSM elek üstü atık kili ilavesine kadar), mukavemet, dekorlanabilme ve beyazlık yönünden temel çamur reçetesine göre üstünlükler vardır. Ancak Türkmen ve Mihalıççık killerinin çamura sağladığı özellikler göz önünde bulundurularak 5 nolu reçete olan %60 Sındırgı kaolini, %20 dolomit, %5 Türkmen kili, %5 Mihalıççık kili ve %10 DSM elek üstü atık kili en uygun reçete olarak seçilebilir.
- Reçetelerin beyazlık oranı, DSM elek üstü atık kilinin %0.17 Fe_2O_3 gibi düşük bir değer içermesi ve yüksek Fe_2O_3 içerikli Bilecik, Uşak kaolini ve Mihalıççık kilinin bünyeden çıkarılmasına bağlı olarak artmıştır.
- Çini reçetelerin yoğrulma suyu değerleri %19.4 ile %21 arasında değişmektedir ve elle kolaylıkla şekillendirilebilmiştir.
- Toplam küçülme değerleri temel çamurda %14.71 iken, 9 nolu reçetede bu değer %9.92'ye kadar düşmüştür. Bu durum çini hamur üretimi için önemli bir avantajdır.
- Seramik bünyelerde sır altı dekorlama yapılabilmesi, bünyenin su emme değerine ve boya tutma kabiliyetine bağlıdır. Hazırlanan reçetelerde en az su emme değeri %21.67 ile 5 nolu reçetede elde edilmiştir.
- 5 nolu reçetenin sırla ikinci pişiriminde deformasyon ve çatlama gözlenmemiştir.
- Temel çamur maliyeti 2001 yılı nisan ayı itibariyle 50 $/t iken, Sındırgı kaolini, Saka dolomit, Türkmen kili, Mihalıççık kili ve DSM elek üstü atık kili ile üretilen çamurun maliyeti 25 $/t olmaktadır. Bu değerler maliyetin yarı yarıya düşürülmesi anlamına gelmektedir.
- Bu sonuçlar, mevcut temel çini hamurlarında kullanılan Bilecik ve Uşak kaolinlerine yerine daha ucuz olan Sındırgı kaolininin, Türkmen kili ve Mihalıççık kili yerine ise Kırka bor işletmesi DSM elek üstü atık killerinin kullanılabileceği göstermektedir.

- Sındırgı kaolininin zenginleştirildikten sonra çini hamurda kullanılabilirliğinin araştırılmasında fayda vardır.
- Çini bünyenin ve sır ile uyumunun daha iyi görebilmesi için elektron mikroskobunun görüntülenmesi ve termal genleşme katsayılarının tespiti gereklidir.

KAYNAKLAR

Arcasoy, A., 1983. Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayın No: 2, İstanbul, 278 s.

Badruk, M., Yamık, A., Akçıl, A., 1997. "Tinkal cevherinden elde edilen konsantre ve artığın kompaklaştırılması ve konsantrenin çözeltilmesi", Türkiye 15.Madencilik Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası, Eds Güyagüler, Ersayın&Bilgen, Ankara, 395-398.

Baysal, O., 1973. "Sarıkaya (Kırka) Borat Yataklarının Oluşumu", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 3.Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası, Ankara, 255-277.

Ediz, N., Özdağ, H., 1995. "Kırka boraks işletmesi atık killerinin tuğla yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması", Madencilik, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Cilt: 34, Sayı: 4, Ankara, 27-34.

Eti Bor A.Ş., 1998. Brifing Raporu.

Genç, S., Sevinç, V., Özşeker, A., Çakı, M., 1998. "Kırka boraks işletmesi konsantratör atığının sır hammaddesi olarak değerlendirilmesi", 4.Seramik Kongresi, Türk Seramik Derneği Yayınları No: 20, Eds Turan, Kara&Pütün, Eskişehir, 118-124.

Kavas, K., Emrullahoğlu, Ö.F., 1999. "Seydişehir kırmızı çamuru ve Kırka bor atıklarının endüstriyel hammadde olarak kullanımı", 1.Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, İzmir, 216-225.

Malayoğlu, U., Akar, A., 1995. "Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 125-133.

Mordoğan, H., Helvacı, C., Malayoğlu, U., 1995. "Bor yatakları killeri ve güncel göllerdeki lityum varlığı ve değerlendirme olanakları", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 185-196.

Poslu, K., Arslan, İ.H., 1995. "Dünya bor mineralleri ve bileşikleri üretiminde Türkiye'nin yeri", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 33-42.

Sabah, E., Yeşilkaya, L., 2000. "Farklı tipte polimerlerle Kırka boraks işletmesi tinkal konsantratörü atıklarının çökelme davranışlarının incelenmesi", Cevher Hazırlama Dergisi, Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği Yayını, Sayı: 3, İzmir, 1-12.

Sarıkaya, Y., 1987. "Killerin önemi ve özellikleri", 3.Kil Sempozyumu, ODTÜ Jeoloji Müh. Bölümü, Eds Türkmenoğlu&Akıman, Ankara, 13-32.

Sönmez, E., Aytekin, Y., 1992. "Kırka tinkal cevherinden doğrudan çözeltme ve üç kademeli flokülasyon yoluyla B_2O_3 kazanılması", 4th International Mineral Processing Symposium, Ed Özbayoğlu, V:2, Antalya, 751-764.

Sönmez, E., Özdağ, H., Özler, A., Sümer, G., 1993. "Kırka boraks işletmesi atık killerinin seramik endüstrisinde kullanılabilirliğinin araştırılması", Türkiye 13.Madencilik Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, İstanbul, 561-566.

Sönmez, E., Yorulmaz, S., 1995. "Kırka boraks işletmesi atık killerinin tuğla yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 163-168.

Yaman, C., 1997. "Bor minerali atıklarının seramik endüstrisinde kullanılabilirliği", 8.Ulusal Kil Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Ed Işık, Kütahya, 345-352.

Yamık, A., Dinçer, N., Kibici, Y., 1999. "Söndürülmüş kirecin çini bünye fiziksel özelliklerine ve Kütahya sırıyla uyumuna etkisinin araştırılması", 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse, Arslan&Tanrıvedi, İzmir, 163-169.

Yamık, A., Tosun, İ.Y., Güneş, N., Topal, E., 1995. "Kırka boraks atıklarının soda liçi", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 43-48.

Yeşilkaya, L., Poslu, K., Özdağ, H., 1989. "Kırka boraks işletmesi tinkal konsantratörü atıklarındaki kilin flokülasyon ile ayrıştırılması ve kullanılabilirliğinin araştırılması", Anadolu Üni. Müh.-Mim. Fak. Dergisi, Cilt: 5, Sayı: 2, Eskişehir, 45-58.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ÇİNİ BÜNYEDE KURŞUNLU SIR YERİNE BORLU SIR KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

The Investigation of Boron Frit Instead of Lead Frit In Tiles

A. Yamık, M. Çınar, R. Yaman
Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya

ÖZET

Bu Çalışmada Kütahya çinilerinde yaygın olarak kullanılan kurşunlu sır yerine alternatif olarak borlu sır kullanımı araştırılmıştır. Sır çalışmasında kullanılan hammaddeler seger formülasyonuna göre hesaplanmış ve reçeteler sır yapımına uygun hale getirilmiştir. Seger Formülasyonu $0.35Na_2O$, $0.1K_2O$, 0.1MgO, 0.3CaO, 0.15ZnO, $0.18Al_2O_3$ ve $2.5SiO_2$ olarak kullanılmıştır. Bu Seger Formülasyonuna farklı miktarlarda kolemanit (0, 1.5, 2, 2.5, 3 mol B_2O_3) ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. Bu şekilde kolemanit miktarının sır kalitesine olan etkisi araştırılmıştır. Hesap edilen Seger Formülasyonuna 0, 1.5, 2, 2.5, 3 mol B_2O_3 ilavesiyle oluşturulan sırlar 925 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C'de pişirilmiş ve sır kaliteleri belirlenmiştir. Masselere, üç farklı renkte (kırmızı, mavi, yeşil) sıraltı desenler yapılarak sırlarla olan etkileri görülmüştür.

Kolemanit ($2CaO\ 3B_2O_3\ H_2O$) B_2O_3 kaynağı olarak kullanıldığı için, çini sırına ilave CaO getirmiştir. Ancak, araştırmada CaO ilavesi Seger Formülasyonundan ayrı tutulmuştur. Buna göre borsuz sır dışındaki reçetelerde CaO miktarı artmıştır. Ancak, geleneksel çini sırlarına bakıldığında hemen hemen hepsinde yüksek oranda CaO olduğu görülmektedir. Böylece yüksek sıcaklıklarda ergiyecek sır hammaddeleri daha düşük sıcaklıklarda ergimektedir. Sonuç olarak, yapılan çalışmada tüm sıcaklıklarda 1,5-2 mol B_2O_3 ilavelerinde ideale yakın sonuçlar alındığı saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Çini, sır, masse, seger formülasyonu

ABSTRACT

In this study, the use of boron glazes in Kütahya tiles instead of lead glazes that's used genarelly. Raw materals that's used to make glazes are calculated according to seger formulations which is $0.35Na_2O$, $0.1K_2O$, 0.1MgO, 0.3CaO, 0.15ZnO, $0.18Al_2O_3$ and $2.5SiO_2$. Recipes are prepared by adding various amounts of colemanite to the seger formulation above. By this, the effect of colemanite content to glaze quality is investigated. Glazes that had been formed by adding 0, 1.5, 2, 2.5, 3 moles of B_2O_3 was heated to the temparatures 925 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C and the quality of glazes were determined. Three different colours were applied under glaze and interactions with the glazes were investigated.

As colemanite ($2CaO\ 3B_2O_3\ H_2O$) B_2O_3 resource , CaO was brought to frit formulas. However, CaO addition was kept except from formulas. As we look general ware frit, CaO level was found much more in our recipie. So the frit raw materials that melts at high temperatures will melt at lower temperatures. As aresult, in this study 1.5-2 mole B_2O_3 additions show ideal results.

Keywords: Tile, glaze masse, seger formulation

Sönmez, E., Yorulmaz, S., 1995. "Kırka boraks işletmesi atık killerinin tuğla yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 163-168.

Yaman, C., 1997. "Bor minerali atıklarının seramik endüstrisinde kullanılabilirliği", 8.Ulusal Kil Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Ed Işık, Kütahya, 345-352.

Yamık, A., Dinçer, N., Kibici, Y., 1999. "Söndürülmüş kirecin çini bünye fiziksel özelliklerine ve Kütahya sırıyla uyumuna etkisinin araştırılması", 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse, Arslan&Tanrıvedi, İzmir, 163-169.

Yamık, A., Tosun, İ.Y., Güneş, N., Topal, E., 1995. "Kırka boraks atıklarının soda liçi", Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse&Kızıl, İzmir, 43-48.

Yeşilkaya, L., Poslu, K., Özdağ, H., 1989. "Kırka boraks işletmesi tinkal konsantratörü atıklarındaki kilin flokülasyon ile ayrıştırılması ve kullanılabilirliğinin araştırılması", Anadolu Üni. Müh.-Mim. Fak. Dergisi, Cilt: 5, Sayı: 2, Eskişehir, 45-58.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ÇİNİ BÜNYEDE KURŞUNLU SIR YERİNE BORLU SIR KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

The Investigation of Boron Frit Instead of Lead Frit In Tiles

A. Yamık, M. Çınar, R. Yaman
Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya

ÖZET

Bu Çalışmada Kütahya çinilerinde yaygın olarak kullanılan kurşunlu sır yerine alternatif olarak borlu sır kullanımı araştırılmıştır. Sır çalışmasında kullanılan hammaddeler seger formülasyonuna göre hesaplanmış ve reçeteler sır yapımına uygun hale getirilmiştir. Seger Formülasyonu $0.35Na_2O$, $0.1K_2O$, 0.1MgO, 0.3CaO, 0.15ZnO, $0.18Al_2O_3$ ve $2.5SiO_2$ olarak kullanılmıştır. Bu Seger Formülasyonuna farklı miktarlarda kolemanit (0, 1.5, 2, 2.5, 3 mol B_2O_3) ilave edilerek reçeteler hazırlanmıştır. Bu şekilde kolemanit miktarının sır kalitesine olan etkisi araştırılmıştır. Hesap edilen Seger Formülasyonuna 0, 1.5, 2, 2.5, 3 mol B_2O_3 ilavesiyle oluşturulan sırlar 925 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C'de pişirilmiş ve sır kaliteleri belirlenmiştir. Masselere, üç farklı renkte (kırmızı, mavi, yeşil) sıraltı desenler yapılarak sırlarla olan etkileri görülmüştür.

Kolemanit ($2CaO\ 3B_2O_3\ H_2O$) B_2O_3 kaynağı olarak kullanıldığı için, çini sırına ilave CaO getirmiştir. Ancak, araştırmada CaO ilavesi Seger Formülasyonundan ayrı tutulmuştur. Buna göre borsuz sır dışındaki reçetelerde CaO miktarı artmıştır. Ancak, geleneksel çini sırlarına bakıldığında hemen hemen hepsinde yüksek oranda CaO olduğu görülmektedir. Böylece yüksek sıcaklıklarda ergiyecek sır hammaddeleri daha düşük sıcaklıklarda ergimektedir. Sonuç olarak, yapılan çalışmada tüm sıcaklıklarda 1,5-2 mol B_2O_3 ilavelerinde ideale yakın sonuçlar alındığı saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Çini, sır, masse, seger formülasyonu

ABSTRACT

In this study, the use of boron glazes in Kütahya tiles instead of lead glazes that's used genarelly. Raw materals that's used to make glazes are calculated according to seger formulations which is $0.35Na_2O$, $0.1K_2O$, 0.1MgO, 0.3CaO, 0.15ZnO, $0.18Al_2O_3$ and $2.5SiO_2$. Recipes are prepared by adding various amounts of colemanite to the seger formulation above. By this, the effect of colemanite content to glaze quality is investigated. Glazes that had been formed by adding 0, 1.5, 2, 2.5, 3 moles of B_2O_3 was heated to the temparatures 925 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C and the quality of glazes were determined. Three different colours were applied under glaze and interactions with the glazes were investigated.

As colemanite ($2CaO\ 3B_2O_3\ H_2O$) B_2O_3 resource , CaO was brought to frit formulas. However, CaO addition was kept except from formulas. As we look general ware frit, CaO level was found much more in our recipie. So the frit raw materials that melts at high temperatures will melt at lower temperatures. As aresult, in this study 1.5-2 mole B_2O_3 additions show ideal results.

Keywords: Tile, glaze masse, seger formulation

1. GİRİŞ

Çini sektöründe; kil, kuvars, feldispat, dolomit, çinko oksit, bor ve çeşitli türevleri kullanılmaktadır(Yamık vd., 1998).

Jeolojik olarak kil, kimyasal bileşimi sulu aleminyum silikat olarak veya bazende sulu magnezyum silikat olan, tane boyu küçük ve plastik özelliğe sahip doğal bir malzeme olarak tanımlana bilir (Rex, 1971). Kilin mühendislik tanımı ise biraz farklı olup; mühendislikte kil ana kimyasal bileşimi yine sulu aleminyum silikat ile bazı yabancı maddelerden oluşan, plastik ve kohezif özelliğe sahip kuruduğu zaman büzülen, ıslandığı zaman şişen ve sıkıştırıldığı zaman suyunu dışarı atabilen, kolloidal tane boyutundaki ince dokulu toprak malzeme olarak tanımlanabilir (Kasapoğlu,1989). Ticari amaçlar için kullanılan kilin değerlendirilmesinde kimyasal bileşiminden çok fiziksel özellikleri önemli yer tutmaktadır. Killerde aranan şartlar onların kullanım yerlerine göre değişmekte olup çok değişik yapı ve bileşiminden kaynaklanan özellikleri onların çok geniş kullanım alanlarına sahip olmasının nedenidir (Malaloğul ve Akar, 1995).

Kuvars bünyedeki silis, hem yaş ve hem de pişmiş durumda bünyenin mekanik dayanımına katkıda bulunan bir iskelettir. Kuvarsın seramik bünyeye etkileri; saydamlık, aşınmaya ve ısıl şoka dayanıklılık gibi özellikler gösterir, massenin bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır, pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar, kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranın çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür, eridiği ortamlarda genleşme katsayısını düşürücü etki eder. Tam olarak erimemesi durumunda, aksine genleşme katsayısını yükseltir. Erimemiş kuvarsın genleşme katsayısı, erimiş kuvarsa göre 150 kat daha büyüktür. Seramik yapılar da iskelet görevini yapar ve deformasyonunu önler, pişme sıcaklığını artırır, sır yapımında ve seramiklerde dolgu malzemesi görevini yapar (Yamık vd., 1998).

Dolomit, ihtiva ettiği organik madde miktarı arttıkça koyulaşmakla birlikte, genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri,siyah ve kahve renklidir. Düşük ergimeli ürün verirler. Bu nedenle bünyelerde glazürlerle ergitici olarak görev yaparlar. Genelde kil, flint ve feldspat ile reaksiyona girerek cam bir faz oluşturur, mukavemeti artırır. Poroziteyi düşürür. Masseye katılan kuvarsın zararlarını azaltmak için de kullanılır (Çelik ve Karakaya, 1998).

Endüstride çok yaygın ve çeşitli kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin, önemi ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Ticari anlamda borlar genelde içerdikleri B_2O_3 içeriğine göre tanımlanmakta ve satılmaktadır. Bor, tabiatta serbest halde bulunmayıp her zaman oksijene bağlı olarak bulunmaktadır. Borun en önemli kullanım alanı cam sanayidir. Cam fiberleri özellikle binaların ısıya karşı yalıtılmasında kullanılmaktadır. Borun diğer bir önemli kullanım alanı da borosilikat camları üretimidir. Borun ilavesiyle, camın ısıl genleşme katsayısı düşer ve cam ısıya dayanıklı duruma gelir. Bor, işlem sırasında ergimeyi ve camlaştırmayı kolaylaştırdığı gibi katılaşmış camda rengi duraylaştırır, parlaklığı yansımayı ve çizilmeye karşı dayanımı artırır.

Bor, seramik malzemelerin sırlanmasında kullanıldığında, özellikle silisin kolay ergimesini ve seramik yüzeyinde çabuk yayılmasını sağlar. Sır için kullanılan karışımda silis miktarı azaltılır, bor miktarı artırılırsa; sır daha sert, daha dayanıklı ve daha parlak bir görünüm alır.
Kolemanit minerali monoklinal yapıda olup ve bir çok yatakta parlak kristaller halinde bulunur. Beyaz-grii ve yeşilimsi-gri gibi tipik renkleri vardır. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı

2,52'dir. Kolemanit, başlıca sodyumsuz fiberglas endüstrisi tarafından tercih edilen kalsiyum içerikli bir borattır. Suda düşük bir çözünürlüğe sahip olup, asitte çok kolay çözünmektedir. Kolemanit bazı ham sırlarda , özellikle kurşunlu sırlarda kullanılmaktadır. Borik oksit iyi bir ergitici olup, kolayca ergiyen frit vermekte ve düşük sıcaklıklarda olgunlaşmaktadır. Sırdaki kurşunun yerine kısmen veya tamamen kullanılarak, kurşunun zehirli özelliğini elimine eder. Borik oksit, ısı genleşme katsayısını düşürür, böylece termik şoka mukavemeti artırır. Ayrıca kırılma mukavemeti ile elastisiteyi artırır, sonuçta çatlamayı azaltır. Bu işlem sırın sertliğini artırır ve bünye üzerinde oldukça kuvvetli etki yapar, bünye ile sır arasında daha iç reaksiyon yaratarak çatlamayı azaltır. Bu sırların buhara, suya, tabiata, ve alkali kimyevi maddelere mukavemeti geliştirir. Parlak sırlara parlaklık verir ve mat sırlara da oldukça faydalıdır (Sümer, 1990)

Çinko oksit amfoteriktir, çevresine göre ya bazik olarak veya asidik olarak davranır. Büyük miktarda çinko ilavesi oldukça güzel kristali sır oluşumu sağlar. Çinkonun sıra ilavesi genleşme katsayısını, buna bağlı olarak çatlamayı azaltır ve kırılma mukavemetini artırır (Sümer, 1990).

Seramik bünyenin üzerini tamamen kaplayan, soğuduğunda kimyasal ve fiziksel olarak bağlanan camsı tabakaya sır denir. Sır bünyenin poroz yüzeyini tamamen kaplayarak su ve diğer sıvıların geçemeyeceği bir yüzey oluşturur. Sırın çini fırınlarında tam erimesi ve kabul edilebilir hatalı sonuç vermesi tane boyut dağılımı ile doğrudan orantılıdır (Kartal, 1998).

Öğütme prosesi, katı hammaddelerin boyutunun küçültülmesi ile başlayıp, püskürtmeli kurutucularda granüle hale getirilmesine kadar olan aşamaları içerir. Öğütme prosesinde amaç, sadece kaba parçaların boyut küçültülmesi değil, kullanılacak üretim şekline uygun tane boyutunun da elde edilmesidir (Çiner, 1998).

Bu çalışmanın amacı kurşunlu sırrın yerine ülkemizde büyük rezervlere sahip olan borun kullanımını yaygınlaştırmak ve borun sırda da kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bu kapsamda bor minerali olarak kolemanit ($2CaO.3\ B_2O_3.5H_2O$) kullanılmıştır.

MALZEME ve YÖNTEM

Masse yapımında kullanılan çini çamurunun bileşiminde %10 Bilecik Kaoleni, %20 Sındırgı Kaoleni, %10 Uşak Kaoleni, %12 Mihallıçık Kili, %8 Türkmen Kili, %20 Dolomit bulunmaktadır. Çini masse, bileşimleri verilen hammaddelerin granül halinde preslenmesiyle elde edilmiştir.

Sır çalışmasında kullanılan hammaddeler seger formülasyonuna göre hesaplanmış ve reçeteler sır yapımına uygun hale getirilmiştir. Sır yapımında kullanılan hammadelerin kimyasal analizleri tablo 1 de görüldüğü gibidir. Çalışma ham sır olduğundan dolayı suda çözünmeyecek hammaddeler kullanılmıştır

Kimyasal bileşimi verilen hammaddeler aşağıda verilen seger formülasyonuna göre hesaplanıp reçeteler sır yapımına uygun hale getirilmiştir.

Deneylerde kullanılan sırın seger formülü:

0,35 Na_2O
0,10 K_2O
0,10 MgO 0,18 Al_2O_3 2,5 SiO_2 gibidir.
0,30 CaO
0,15 ZnO

Tablo 1. Sır yapımında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Hammaddeler	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2	A.Z.
K-Feldispat	7,85	3,12	0,74	0,28	-	14,68	-	72,71	0,55
Na-feldispat	0,35	10,92	0,71	0,11	-	17,88	-	69,31	0,43
Dolomit	0,01	0,25	29,23	23,10	-	0,41	-	0,54	46,38
Kalsine Soda	-	56,00	-	-	-	-	-	-	44,00
Çinko Oksit	0,12	0,13	0,84	0,60	95,75	-	-	0,73	0,84
Kuvars	0,15	0,31	0,28	0,10	-	0,81	-	97,98	0,19
Mermer	-	-	56,00	-	-	-	-	-	44,00
Kaolen	0,12	0,10	0,06	0,02	-	39,50	-	46,51	13,95
Kolemanit	0,61	0,45	24,57	1,11	-	1,95	41,56	5,85	23,11

Çalışmanın amacına uygun olarak yukarıda verilen seger formülü baz alınmış ve bu reçeteye kolemanit ilavesi yapılarak 5 farklı reçete oluşturulmuştur. Bu amaçla standart reçeteye 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mol B_2O_3 ilave edilerek kolemanit miktarı değişiminin sıra olan etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan reçetelerin deneysel planlanması tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Hazırlanan reçetelerin deneysel planlanması

	Seger Formülasyonu							
Reçete No	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
RN0	0,35	0,10	0,30	0,10	0,15	0,18	2,50	-
RN1	0,35	0,10	0,30	0,10	0,15	0,18	2,50	1,5
RN2	0,35	0,10	0,30	0,10	0,15	0,18	2,50	2,0
RN3	0,35	0,10	0,30	0,10	0,15	0,18	2,50	2,50
RN4	0,35	0,10	0,30	0,10	0,15	0,18	2,50	3,00

Borlu sır üretimine uygun olarak yapılan deneylerde sır bünyesinde PbS yerine kolemanit kullanılmıştır($2CaO.3\ B_2O_3.5H_2O$). Bu hammadde B_2O_3 kaynağı olarak kullanıldığından sır bileşimine ilave CaO getirmiştir. Fakat seger formülasyonundaki CaO ilavesi ana receteden ayrı tutulmuştur. Buna göre borsuz sır dışındaki reçetelerde CaO miktarı artmıştır. Geleneksel çini sırları incelendiğinde hemen hemen hepsinde yüksek oranda CaO değerinin olduğu görülür. Bu özellikteki sır daha düşük sıcaklıklarda daha kolay ergimektedir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışma da kurşunlu sır, borsuz sır ve değişik miktarlardaki borlu sır ile yapılan deneyler sonucu elde edilen sırlar üzerinde incelemeler yapılmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Tablo 3'de görüldüğü gibi 925 °C'de borsuz sır ergimemiştir. Ancak, artan B_2O_3 oranı ergime olayını arttırmış ve düşük sıcaklıkta kısmi olgunlaşmayı sağlamıştır. 1.5 mol B_2O_3 ilaveli numunelerde renkler istenilenden açık, sır opak ve örtücüdür. Buna karşın 2 mol B_2O_3 ilaveli sırda gerek renk oluşumu, gerekse sırın yayılması ve transparanlık durumu diğerlerine göre daha iyidir.

Tablo 3. 925 °C'de pişen numunelerin fırın çıkış gözlemleri.

	Borsuz Sır	1.5 mol B_2O_3	2 mol B_2O_3	2.5mol B_2O_3	3 mol B_2O_3
Sırın Ergime Durumu	Ergime olmamıştır.	Ergime tamamlanmamıştır	Ergime güzel, transparant oluşuma yakın.	Kısmen ergime var, az opak	Ergime çok az, opak.
Sırda Gözlenen Değişim	Sır olgunlaşmamış	Toplanma mevcut, örtücü	İğne delikleri mevcut.	Çok az toplanma	Daha fazla toplanma.
Kırmızı Renk	---	Açık	İstenen renk	Açık	Az açık
Yeşil Renk	---	Olgunlaşmamış	Olgunlaşmamış	Olgunlaşmamış	Olgunlaşmamış
Mavi Renk	---	Çok açık	Açık	Açık	Açık

Yeşil desenli numunelerde, kullanılan boyadan ve boyama metodundan kaynaklanan sır atması ve kavlaması görülmektedir. Sırın, kullanılan sıraltı boyası ile reaksiyonu çok önemli olup, bu durumun olumsuzlukları çalışmadaki hemen hemen tüm yeşil numunelerde görülmüştür. Yeşil numuneler dışında tüm numunelerde kullanılan sıraltı boyaları masseye yapışmış ve sırla reaksiyona girmemiştir. Böylece boyadan kaynaklanan bir kavlama görülmemiş, sadece sırın toplanması görülmüştür.

Tablo 4'den görüldüğü gibi 950 °C'de pişen sırlarda en iyi sonuç 1.5 mol B_2O_3 ilavesinde, en iyi renk oluşumu 3 mol B_2O_3 ilavesinde elde edilmiştir. Borsuz numuneler bu sıcaklıkta da ergimemiş 1.5, 2 mol B_2O_3 katkısı ergimeyi kısmen gerçekleştirmiş, 2.5 ve 3 mol B_2O_3 ergimeyi kısmen ortadan kaldırmıştır.

Tablo 4. 950 °C'de pişen numunelerin fırın çıkış gözlemleri.

	Borsuz Sır	1.5 mol B_2O_3	2 mol B_2O_3	2.5mol B_2O_3	3 mol B_2O_3
Sırın Ergime Durumu	Ergime olmamıştır.	Ergime kısmi	Ergime az.	Ergime çok az, sır mat	Ergime çok az, sır mat
Sırda Gözlenen Değişim	Sır olgunlaşmıştır	Sır kısmen örtücü	Sır kısmen örtücü	Kavlama çok fazla	Toplanma var, kavlama mevcut
Kırmızı Renk	---	Açık	Çok açık	Çok açık	Kısmen güzel
Yeşil Renk	---	Olgunlaşmamış	Olgunlaşmamış	Olgunlaşmamış	Olgunlaşmamış
Mavi Renk	---	Çok açık	Çok açık	Çok açık	Çok açık

Tablo 5'den görüldüğü gibi 1000 °C'de borsuz numuneler yine ergimemiş, buna karşın B_2O_3 ilavesi arttıkça ergimenin ve renklerin olgunlaşmasının iyileştiği görülmüştür. 3 mol B_2O_3 ilaveli numunelerde sırda opaklık başlamış, yeşil desenli numunede diğer yeşil desenli numunelerin aksine kavlamanın gerçekleşmediği, boyanın sırla reaksiyonu neticesinde renk değişiminin olduğu görülmüştür.

Tablo 5. 1000 °C'de pişen numunelerin fırın çıkış gözlemleri.

	Borsuz Sır	1.5 mol B_2O_3	2 mol B_2O_3	2.5mol B_2O_3	3 mol B_2O_3
Sırın Ergime Durumu	Ergime olmamıştır.	Çok güzel	Çok güzel	Kısmen ergime kötü	Kısmen ergime kötü
Sırda Gözlenen Değişim	Sır olgunlaşmamış	İdeal sonuç	Kısmen ideal sonuç	Kısmen ideal sonuç	Kısmi opaklık ve örtücü
Kırmızı Renk	---	Koyu	Koyu	Az koyu	Açık
Yeşil Renk	---	Açık	Açık	Koyu	Renk değişmesi
Mavi Renk	---	Çok açık	Çok açık	İdeal	Çok açık

Tablo 6'da görüldüğü gibi 1050 °C'de pişen numunelerde borsuz sır ideal sonuçlara yakın derecede ergimiştir. Artan B_2O_3 miktarı, numunelerde matlaşmaya ve büyük oranda örtücülüğe sebep olmuştur. Diğer dikkat çeken bir durum ise yeşil desenli numunelerin bu sıcaklıkta kavlanmamış, kısmen olgunlaşmış olmasıdır.

Tablo 6. 1050 °C'de pişen numunelerin fırın çıkış gözlemleri.

	Borsuz Sır	1.5 mol B_2O_3	2 mol B_2O_3	2.5mol B_2O_3	3 mol B_2O_3
Sırın Ergime Durumu	İdeal ergime olmuştur.	Mavi dışında ideal	Kısmi ergime	Ergime tamamlanmamış	Ergime tamamlanmamış
Sırda Gözlenen Değişim	İdeal sonuç	Opaklık, örtücülük var	Kısmi opaklık, örtücülük var	Örtücülük çok fazla	Örtücülük çok fazla
Kırmızı Renk	Açık	Çok açık	İdeal	Az koyu	Az koyu
Yeşil Renk	Açık	Çok açık	Çok açık	Açık	Açık
Mavi Renk	Açık	Çok açık	Çok açık	Açık	Açık

SONUÇLAR

- Bor katkısı arttıkça ergimenin kolaylaştığı, sıcaklığın etkisinde bazı numunelerin toplanma yaptıkları ve belli bir bor oranından sonra matlaşmanın oluştuğu görülmektedir.
- Kullanılan sıraltı boyasının, sıra etkisi yeşil numunelerde açıkça görülebilmektedir.
- Tüm sıcaklıklarda 1.5 – 2 mol B_2O_3 ilavelerinde ideale yakın sonuçlar alınmıştır.
- Bu çalışmaya dayanarak borsuz ve 1000-1050 °C'de borlu mat sırların yer ve duvar karolarında kullanılmaları araştırılabilir.
- B_2O_3 kaynağı olarak kolemanit yerine diğer bor türevlerinin kullanımı araştırılabilir.
- Türkiye'deki bor rezervleri göz önünde tutularak bor kayaklarının seramik sektöründe farklı amaçlarla kullanımının araştırılmasında yarar vardır.

KAYNAKLAR

Çelik, M., Karakaya, N., 1998. Sistematik Mineraloji, 432s, Konya

Çiner, N. A., 1980. Seramiklerde üretim yöntemleri, Seramik, Ankara

Karagüzel, C., Yamık, A., Bentli, İ., 2000. Benefication of Feldspar from Simav Dağardı by Flotation, VIII. Uluslar Arası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya

Kartal, A., 1998. Sırlama ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaası, Ankara

Kasapoğlu, K. E., 1989. Killerin jeo-mühendislik özellikleri, IV. Ulusal Kil Sempozyumu, s. 3-29, Sivas

Malayaoğlu, U., Akar, A., 1995. Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin incelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 125-133, İzmir

Rex, W., 1971. The Chemistry and Physic's of Clays, Wiley- Interscience, Newyork

Sümer, G., 1990. Endüstriyel Seramikler, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Cilt 1, Eskişehir

Yamık, A., Karagüzel C., Öksüzoğlu, N., Yüksel, P., 1998. "Çini bünyede kil, uşak kaoleni ve kuvars miktarlarının bünye fiziksel özelliklerine ve sırla uyumuna etkisinin araştırılması" II. Uluslararası Kütahya Çini Sempozyumu, Kütahya

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

ATIK KURU PİLLERDEKİ MnO_2'İN BİSKÜVİ VE SIR RENKLENDİRİCİSİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

Uses For MnO_2 From Discharged Batteries As The Coloring Agent In Glaze And Biscuits

K. Köseoğlu[1], S. Delice[2]

[1] Ege Üniversitesi, Ege MYO Bornova/ İzmir
[2] Celal Bayar Üniversitesi, MYO Turgutlu/ Manisa

ÖZET

Bu çalışmada piyasada atık kuru pillerde bulunan MnO_2'in bisküvide ve sırda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, kuru pilin içindeki MnO_2 çıkarılmış, havanda dövülerek öğütülmüş ve su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi ile, $ZnCl_2$ ve NH_4Cl uzaklaştırmıştır. Elde edilen MnO_2 kil ve su ile karıştırılarak yoğrulmuş ve plastik çamur elde edilmiştir. Bu çamurdan alınan küçük parçalar şekillendirilerek 900°C de pişirilmiştir. Elde edilen bisküvide renk değişimleri gözlenmiştir. Pişmiş bir kilin rengi, kırmızı veya kahverengi iken MnO_2 katkısıyla gri ve grinin değişik tonlarında renkler elde edilmiştir. Bu gri renkli bisküviler estetik açıdan kullanım alanlarını artırmaktadır. Yer karosu üretiminde örtücü amaçla kullanılan opak sıra kuru pillerden elde edilen MnO_2 değişik oranlarda ilave edilmiştir. Bu sır bisküvi üzerine fırça ile sürülerek 900 °C de pişirilmiş ve renk değişimleri gözlenmiştir. Deneylerle, çok açık sarıdan koyu parlak sarıya doğru yavaş yavaş artan bir renk elde edilmiştir. MnO_2 miktarı artırılmasıyla açık mordan koyu mora kadar renkli sırlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik, mangan dioksit, gri bisküvi, mor sır, opak sır, atık pil, killer.

ABSTRACT

Uses for MnO_2 from discharged batteries as the coloring agent in the glaze and biscuits has been investigated in this study. For this purpose MnO_2 in the dead battery was removed, then it was pounded in a bowl and was rinsed with water. By this washing process, $ZnCl_2$ and NH_4Cl was removed. MnO_2 that was obtained, was mixed with clay and water and then it was kneaded and plastic mud was obtained. The small pieces that were taken from this mud were shaped and were fired at 900 °C. Color changes were observed in the biscuits. Normally the color of a fired-clay is red or brown. However, grey and greyish colors were obtained with the addition of MnO_2. These grey-color biscuits increase the application areas with regard to aesthetic perspective. MnO_2, which was obtained from the opaque serial batteries which were used for covering purposes in the production of floor tiles, was added in varying ratios. The biscuits were glazed with a brush. Then they were fired at 900 °C and color changes were observed. A color spectrum, which was varying from very light yellow to dark, shiny yellow, was obtained as a result of these experiments. As for the glaze, a color spectrum which was ranging from light purple was obtained by increasing the amount of MnO_2.

GİRİŞ

Seramik çamurlarında mangan bileşikleri oksitleyici pişirimde kahverengi, redükleyici pişirimde siyah ve koyu kahverengi renkler oluştururlar. Mangan oranının artmasıyla renk açılarak gri ve mor renkleri elde edilir (Arcasoy, 1983).

Redüksiyonlu pişirim seramikte çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile sırda ve çamurda renk değişikliği sağlanır. Redüksiyonlu pişirim için oksijen iyonlarının azalması veya indirgeyici maddenin varlığı gereklidir. Bu madde reaksiyon sırasında oksijenle birleşir ve okside olur. Seramikte redüksiyon, yanma havasının az olduğu ortamda pişirilmenin yapılması ve yüksek değerli oksitlerin düşük değere indirgenmesidir. Bunun için çeşitli değerlik basamaklarına sahip oksitlerin bulunması gereklidir. Bu oksitler Fe_2O_3 ve MnO_2 tür. Bunlar FeO ve MnO şeklinde indirgenirler. Fe_2O_3 ün kırmızı oluşuna karşın FeO siyah gri renktedir. Demir oranının az veya çok oluşuna göre redüksiyonla oluşan renk de değişir (Köseoğlu, 1994).

Seramikte MnO_2 renklendirici olarak sır ve boyalarda kullanılmaktadır. Sırın bileşimine göre kahverengi, mor ve siyah renkleri mangan bileşikleriyle elde edilmektedir. Borlu sırlarda % 2-5 katkı ile kahverengi mor, alkali sırlarda saf mor renklerinin tonları elde edilir (Arcasoy, 1983).

Bir kuru pil, katot çinko levha ve anot grafit çubuk ile MnO_2, $ZnCl_2$, NH_4Cl gibi asidik veya daha üstün pillerde MnO_2, NaOH ve KOH gibi bazik maddelerden oluşan elektrolitlerden meydana gelmiştir (Baykut, 1986).

MALZEME VE YÖNTEM

Malzeme

Bir kutuya atılan kuru piller toplanmış laboratuvara getirilmiştir. Kuru piller, aletlerle kesilmiş içindeki elektrolit çıkarılmış ve havanda dövülerek öğütülmüştür. Elektrolit destile su ile yıkanmış ve su içinde bekletilmiştir. Yıkama işlemi ile, $ZnCl_2$ ve NH_4Cl uzaklaştırmıştır. Elde edilen MnO_2, etüvde 105 °C de kurutulmuştur. Böylece temiz MnO_2 elde edilmiştir. Bu MnO_2 kil ve su ile karıştırılarak yoğrulmuş ve plastik çamur elde edilmiştir.

Şile kili, sedimanter kil tipidir. Sedimanter killerin tümü plastik özellik gösterir. Şile killeri çoğu zaman gri, bazen demirle boyanma ve siderit taneleri içermesi nedeniyle açık krem, krem ve kirli renklerdedir. Kömür tabakalarına yakın olan killerin ise plastisiteleri daha fazla ve renkleri yeşil tonlardadır. Sedimanter killer, doğal halde kuvars, feldspat, siderit, zeolit gibi kil olmayan minerallerden, metamorfik kaya kırıntılarından ve organik maddeler ile kaolinit, mika, klorit, smektit ve karışık tabakalı gibi kil minerallerinden oluşmaktadır. Şile havzasındaki sedimanter killerin ham durumdaki kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir (Yeniyol, 1983).

İstanbul killeri piyasada genellikle SER-HAZ, B-ERMAD ve S-DAŞDAN adı altında satılmaktadır. Bunlardan SER-HAZ ve S-DAŞDAN killerinin kimyasal içerikleri Tablo 2'de verilmiştir (Yeniyol, 1983).

Tablo 1. Şile Killerinin Kimyasal Bileşimi

Bileşen	Sedimanter killer,%
SiO_2	44,18 — 59,27
Al_2O_3	30,14 — 42,48
Fe_2O_3	2,09 — 5,05

Tablo 2. SER-HAZ ve S-DAŞDAN Killerinin Kimyasal İçerikleri

Bileşen	SER-HAZ, %	S-DAŞDAN, %
SiO_2	63,20	58,92
Al_2O_3	21,96	25,09
Fe_2O_3	2,51	2,57
TiO_2	1,20	1,20
CaO	0,08	0,13
MgO	0,51	0,52
Na_2O	0,55	0,37
K_2O	2,13	2,39
KK	7,86	8,81

Opak sır, yer karosu üretiminde örtücü amaçlı yüzey elde etmek için kullanılan sır olup bileşimi Tablo 3'de verilmiştir. (Köseoğlu, 1994)

Tablo 3. Yer Karosu Opak Sır Bileşimi

Madde	%
Kuvars	30
Na- Feldspat	21
Borikasit + Kolemanit	17
Kaolin	7
Dolomit	6
Mermer	5
Zirkon oksit	10
Çinkooksit	4

Yöntem

Şile kiline belirli oranlarda kuru pillerden elde edilen MnO_2 konularak kil su ile yoğrulmuştur. Bu plastik çamurdan alınan küçük parçalar şekillendirilerek 900°C de redüksiyon ortamda pişirilmiştir. Elde edilen bisküvide renk değişimleri gözlenmiştir.

Yer karosu üretiminde örtücü amaçla kullanılan opak sıra kuru pillerden elde edilen MnO_2 değişik oranlarda ilave edilmiştir. Bu sır, pişmiş duvar karosu üzerine fırça ile sürülerek 900 °C de pişirilmiş ve renk değişimleri gözlenmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bisküviye Katılan MnO_2 Miktarının Etkisi

Şile kilinden yapılan bisküvinin rengi kırmızıya yakındır. Kilin miktarı sabit kalacak şekilde 0,2 gramdan başlayarak artan oranlarda MnO_2 katkısının renk değişimine olan etkisi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo.4. Bisküviye katılan MnO_2 miktarının etkisi

Deney no	Kil, g	MnO_2, g	Renk
1	1,0	0,2	Koyu kahverengi
2	1,0	0,4	"
3	1,0	0,5	"
4	1,0	0,6	Açık kahverengi
5	1,0	0,8	"
6	1,0	1,0	Gri

Çamurda MnO_2 miktarı arttıkça koyu kahverengiden açık kahverengiye doğru renk değişimi gözlenmiştir. Mangan miktarının artmasıyla renk griye dönüşmüştür.

Bisküvideki Kil ve MnO_2 Miktarının Etkisi

Bisküvideki kil miktarı 0,8 gramdan başlayarak azalan oranlarda katılmıştır. Bir önceki deneyde kullanılan MnO_2 miktarları burada da kullanılmıştır.

Tablo.5. Bisküvideki kil ve MnO_2 miktarının etkisi

Deney no	Kil, g	MnO_2, g	Renk
1	0,8	0,2	Koyu kahve
2	0,6	0,4	
3	0,5	0,5	
4	0,4	0,6	Açık kahve

Kil miktarı azalıp MnO_2 arttıkça rengin koyu kahverengiden açık kahverengiye doğru değiştiği gözlenmiştir.

Bisküviye Katılan MnO_2 Miktarının Etkisi

Çamurdaki şile kil miktarı sabit tutulmuş,MnO_2 miktarı önceki deneylerin ara değerleri kadar artırılmıştır.

Tablo.6. Bisküviye Katılan MnO_2 Miktarının Etkisi

Deney no	Kil, g	MnO_2, g	Renk
1	1,0	0,15	Koyu kahve
2	1,0	0,25	
3	1,0	0,35	
4	1,0	0,45	
5	1,0	0,55	
6	1,0	065	Açık kahve
7	1,0	0,75	
8	1,0	0,85	Gri
9	1,0	0,95	Gri

Çamurda MnO_2 miktarının artmasıyla koyu kahveden griye doğru değişen bir renk görülmüştür.

Opak Sıra Katılan MnO_2 Miktarının Etkisi

Yer karosu üretiminde örtücü amaçla kullanılan opak sıra kuru pillerden elde edilen MnO_2 değişik oranlarda ilave edilmiştir. Bu sır bisküvi üzerine fırça ile sürülerek 900 °C de pişirilmiş ve renk değişimleri gözlenmiştir.

Tablo.7. Opak sıra katılan MnO_2 miktarının etkisi

Deney no	Opak sır	MnO_2 , g	Renk
1	1,0	0,05	Açık sarı
2	1,0	0,10	
3	1,0	0,15	
4	1,0	0,20	
5	1,0	0,25	
6	1,0	0,30	Koyu sarı
7	1,0	0,35	
8	1,0	0,40	Açık mor
9	1,0	0,45	
10	1,0	0,50	
11	1,0	0,55	
12	1,0	0,60	
13	1,0	0,65	
14	1,0	0,70	
15	1,0	0,75	Koyu mor
16	1,0	0,80	
17	1,0	0,85	
18	1,0	0,90	
19	1,0	0,95	Koyu mor

Deneylerle, çok açık sarıdan koyu parlak sarıya doğru yavaş yavaş artan bir renk elde edilmiştir. MnO_2 miktarı artırılmasıyla açık mor siyahtan koyu mor siyaha kadar renkli sırlar elde edilmiştir.

Tablo.8. Opak sıra katılan MnO_2 ara değerdeki miktarın etkisi

Deney no	Opak sır	MnO_2 , g	Renk
1	1,0	0,075	Açık sarı
2	1,0	0,125	
3	1,0	0,175	
4	1,0	0,225	
5	1,0	0,275	
6	1,0	0,325	Koyu sarı
7	1,0	0,375	
8	1,0	0,425	Açık mor
9	1,0	0,525	
10	1,0	0,625	Mor
11	1,0	0,675	
12	1,0	0,725	Koyu mor
13	1,0	0,825	"
14	1,0	0,875	"
15	1,0	0,975	Koyu mor

SONUÇLAR

Pişmiş bir kilin rengi, kırmızı veya kahverengi iken MnO_2 katkısıyla gri ve grinin değişik tonlarında renkler elde edilmiştir. Estetik açıdan daha değerli olan bu gri renkli bisküvilerin kullanım alanları daha fazladır.

Sırlarda, genelde açık mor ve koyu mor renkleri elde etmek oldukça zordur. MnO_2 etkisiyle bu renklerin elde edildiği sırlarla yapılan malzemeler iç mimaride kullanılabilir. Ayrıca atık pillerin değerlendirilmesi ile yürütülen bu çalışma ülke ekonomisi ve çevre temizliği açısından çok önem taşımaktadır.

Pil, tüketildikten sonra çevre kirliliği üreten kimyasal yapıya sahip bir malzemedir. Bu çalışmada, pilde bulunan MnO_2'nin çamur ve sır renklendiricisi olarak kullanımı ile atık piller yeni bir kimyasal yapıya kavuşarak yararlı bir hale dönüşmüştür.

KAYNAKLAR

Arcasoy, A., 1983, Seramik Teknolojisi, Marmara üniversitesi, İstanbul.

Baykut, F.,1986, Modern ve Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

İsman, F., Seramik Teknolojisi, İstanbul Devlet Tatbiki Güzel Sanatlar Fakültesi, İstanbul.

Kartal, A., 1998, Sır ve Sırlama Tekniği, Ankara.

Köseoğlu, K., 1994, Seramik Hammadde II Dersnotları, (yayınlanmamış), Ege Üniversitesi, Ege MYO, Bornova, İzmir.

Yeniyol, M., 1983, Trakya ve Kuzey Batı Anadolu Kil Yataklarının Mineralojisi ve Endüstriyel Değerlendirilmeleri, TÜBİTAK, Proje no: TBAG- 498, 103 s.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

DÜŞÜK SICAKLIKTA KORDİERİT ÜRETİMİ

Obtainin of Cordierite at Low Temperature

S. Kurama, E. Özel ve N. Ay

Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, 26470 Eskişehir
e-posta: skurama@anadolu.edu.tr, eozel@anadolu.edu.tr, nay@anadolu.edu.tr

ÖZET

Kaolen ve magnezyum bileşiklerinin 1000°C altındaki reaksiyonu sonucunda kordierit seramikleri eldesi araştırılmıştır. Magnezyum hidroksit, çok ince tanecikler halinde $MgCl_2$ çözeltisinden çöktürülmüş ve bu karışımın değişik kimyasal bileşimli üç farklı kaolenle (K_I, K_S ve K_K) karıştırılması sonucunda farklı sıcaklıklarda (900-1200°C) kordierit oluşturulmaya çalışılmıştır. Yoğun kordierit elde etmek için kaolen ve $Mg(OH)_2$ karışımı ağırlıkça farklı yüzdelerdeki bor oksit (B_2O_3) (magnezyum borat formunda $2MgO.B_2O_3$) ile karıştırılmıştır. Sinterlemeden sonra karışımdaki B_2O_3 yüzdesinin artması ile K_I numunesi için teorik yoğunluğa yaklaşılmıştır.

Anahtar kelimeler-Kordierit, sinterleme, magnezyum hidroksit, bor oksit

ABSTRACT

Reaction of magnesium compounds and kaolinite were investigated to obtain cordierite ceramics at temperatures <1000°C. Magnesium hydroxide was precipitated from $MgCl_2$ solution in the form of ultrafine particles and heating this mixture with three different kaolinite which have different chemical composition (K_I, K_S ve K_K) resulted in the formation of cordierite at different temperatures (900-1200°C). To obtain dense cordierite the mixture of kaolinite and $Mg(OH)_2$ was mixed with the different mass percentage of boron oxide (B_2O_3) (in the form of magnesium borate $2MgO.B_2O_3$). After the sintering, it was observed that, by increasing the amount of B_2O_3 in the mixture, the density reached almost theoric density for K_I sample.

Keyword-Cordierite, sintering, magnesium hydroxide, boroxide

GİRİŞ

1350°C'de üretilen kordierit seramikleri $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ bileşiminde olup, ısıl genleşme katsayısı düşüktür ve yüksek ısıl şok direncine sahiptirler. Bu nedenle otomobillerin eksoz sistemlerindeki bal peteği şeklindeki taşıyıcı kataliz sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Udagawa, vd., 1919). Ayrıca, kordierit, elektronik seramiklerde altlık malzemesi olarak kullanımlarda da bir potansiyel malzeme olarak görülmektedir (Knickerbocker, vd., 1993). Son yıllarda, yoğun kordierit seramikleri (Suzuki, vd., 1987, Okuyama, vd., 1992 ve Kikuchi, vd., 1993) ve yüksek mukavemetli kordierit/müllit seramikleri, silisyum (Si) ve alüminyum (Al) alkali oksitleri kullanılarak sol-gel yöntemi ile üretilmektedir (Suzuki, vd. 1988). Yoğun kordierit seramikleri düşük sıcaklıklarda alkali oksitlerden üretilebilmelerine rağmen, başlangıç

malzemesinin çok pahalı olması ve üretim aşamalarının çok karmaşık olması nedeni ile dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, Nakahara vd., (1995) kaolin ile düşük sıcaklıkta kordierit seramikleri üretimi çalışmaları yapmışlardır. Ancak sadece kordieritten oluşan yoğun bir seramik elde edememişlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalarla magnezyum bileşikleri ve kaolen içeren karışım 1300°C'de pişirilerek yoğun bir kordierit seramik elde edilmiştir (Sumi, vd., 1998a). Ancak öğütme süresinin çok uzun olması da bu çalışmada bir dezavantaj olarak görülmüştür. Katsumi ve arkadaşları (Sumi, vd., 1998b) tarafından yapılan çalışmalarda ise, öğütme süresini düşürmek amacı ile sulu magnezyum klorür çözeltisinden çok ince magnezyum hidroksit partikülleri çökeltilerek 1350°C de yoğun α-kordierit seramikleri üretmiştir.

Bu çalışmanın amacı tane boyut dağılımları 0.848-1.511 μm arasında değişen üç ayrı kaolen kullanılarak düşük sıcaklıkta (~1000°C) kordierit üretimi ve B_2O_3'in kordierit bünyelerin yoğunluğuna etkisini ortaya koymaktır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Hammadde Hazırlama

Kullanılan üç ayrı tip kaolen sırasıyla K_I, K_S ve K_K olarak adlandırılmış olup, tane boyut dağılım sonuçları Şekil 1'de ve kimyasal analizleri Tablo 1'de görülmektedir. Her üç kaolen için sırasıyla ortalama tane boyutu 1.511 μm, 1.333 μm ve 0.848 μm olarak tespit edilmiştir. Kaolenlerdeki molce SiO_2/Al_2O_3 oranları sırası ile 2.06, 2.64 ve 2.53 olup genel bir kaolen kompozisyonuna göre SiO_2'ca (kaolendeki oran 2) daha zengindir. Alkali metal oksit miktarları da oldukça düşüktür.

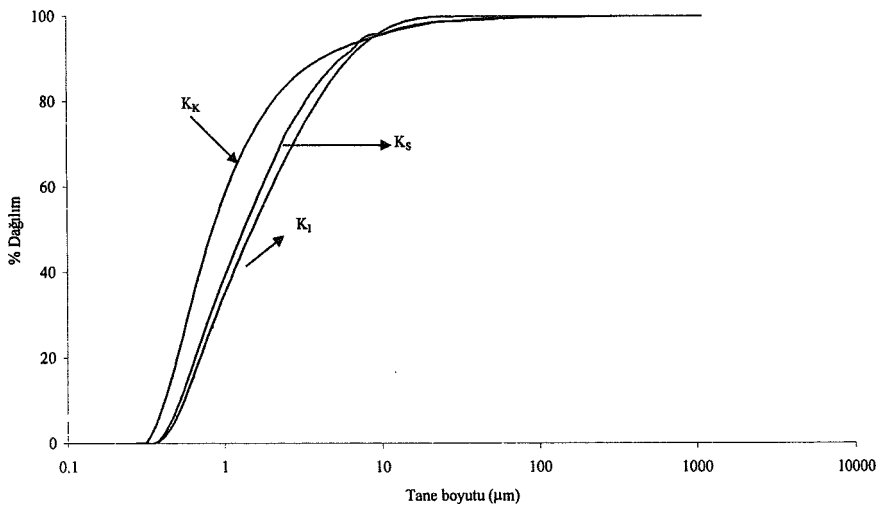
Kordierit seramik üretiminde MgO kaynağı olarak $MgCO_3$ yerine ince taneli $Mg(OH)_2$ kullanılmıştır. $MgCO_3$'tan kalsinasyon yöntemi ile elde edilen MgO tane boyutunun büyük olması reaksiyonun gerçekleşmesini zorlaştıracağından öğütme süresinin oldukça uzun tutulması gerekmektedir. Bu nedenle, $MgCl_2$'den daha ince taneli $Mg(OH)_2$, elde edilmiştir. Bu işlemde, 200 ml $MgCl_2$ çözeltisi (0.25 mol/lt) 50 ml amonyak çözeltisi (NH_3) ile (14.8 mol/lt) karıştırıldıktan sonra oluşan $Mg(OH)_2$ çökeleği santrifüj ile ayrılmıştır. Literatürdeki araştırmalar TEM çalışmaları ile (Sumi, vd., 1998b) bu $Mg(OH)_2$'in 0.1 μm genişliğinde ve 20 nm kalınlığında hekzagonal yapılı tanelerden oluştuğunu göstermektedir. Hazırlanan $Mg(OH)_2$ üç ayrı kaolen (K_I, K_S ve K_K) ile $MgO:Al_2O_3:2SiO_2$ mol oranında, topaklaşmayı önlemek amacı ile etil alkol ortamında el agat havanında sırası ile karıştırılarak kurutulmuştur. Hazırlanan karışımlarda sıcaklığa bağlı olarak faz değişimlerini ortaya koymak amacı ile her üç numune içinde DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan karışımlar el presi ile 10 mm çapında tabletler halinde şekillendirildikten sonra soğuk izostatik preste 250 MPa'da tekrar preslenerek yaş bünyenin yoğunlaşması sağlanmıştır. DTA sonuçlarından yola çıkılarak numuneler 900°C-1200°C arasındaki sıcaklıklarda 5°C/dk hızla 1000°C'ye, 2.5°C/dk hızla sinterleme sıcaklığına çıkılarak 4 saat sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelerin faz analizleri x-ışınları analizi ile tespit edilmiştir.

Hazırlanan üç ayrı karışımda H_2BO_3'ten elde edilen B_2O_3'in kordierit bünyelerde yoğunlaştırma etkisini incelemek amacı ile yapılan çalışmada, borik asit çözeltisi (H_2BO_3) hazırlanan $Mg(OH)_2$ tozu $2MgO:B_2O_3$ oranında karıştırılmışlardır. Hazırlanan toz 700°C'de 3

Tablo 1- Kaolenlerin Kimyasal Bileşimleri

Kimyasal Bileşim	K_I	K_S	K_K
SiO_2	49.29	54.48	52.38
Al_2O_3	40.60	35.04	35.25
Fe_2O_3	0.61	0.48	2.20
CaO	0.22	0.28	0.29
MgO	0.59	0.15	0.17
P_2O_5	0.12	0.27	0.09
K_2O	2.63	0.03	0.12
Na_2O	0.08	0.05	0.04

saat sinterlendikten sonra elde edilen $2MgO.B_2O_3$ tozu 4 saat süre ile alümina bilyalı değirmenlerde öğütülmüştür. $MgO:Al_2O_3:2SiO_2$ mol oranında hazırlanan $Mg(OH)_2$ ve kaolen karışımına $2MgO.B_2O_3$ tozu değişen oranlarda B_2O_3 kaynağı olarak ilave edilerek (ağırlıkça %0.5, %1 ve %2) ultrasonik dağıtıcıda dağıtıldıktan sonra agat havanda karıştırılarak kurutulmuştur. Bu toz karışımından hazırlanan tabletler de kordierit üretim aşamaları ile aynı şekilde hazırlanıp sinterlendikten sonra Arşimet prensibi ile yoğunluk analizleri yapılmıştır.



Şekil 1: Hammaddelerin Tane Boyut Dağılımları

Analizler

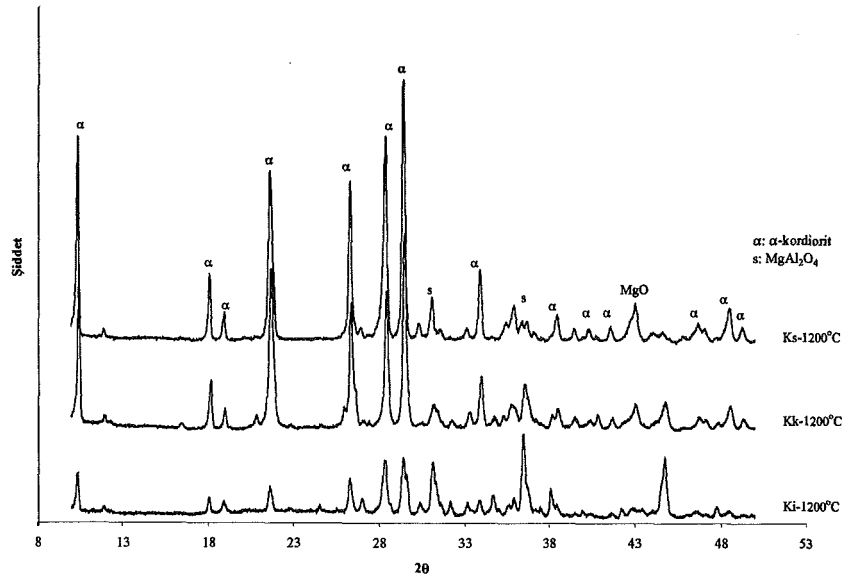
Kaolenlerin ve MgB_2O_3'un tane boyut dağılım analizleri Malvern 2000 Mastersizer Laser difraksiyon tane boyut analiz cihazıyla belirlenmiştir. Kristalin faz tayinleri Rigaku X-ışınları cihazı ile ortaya konulmuş olup, hazırlanan numunelerde sıcaklığa bağlı olarak faz dönüşümleri Linseis Thermowaage L81 model DTA ile 10°C/dk ısıtma hızı ile tespit edilmiştir. Sinterlenen numunelerin yoğunluk hesaplamalarında Arşimet metodundan yararlanılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

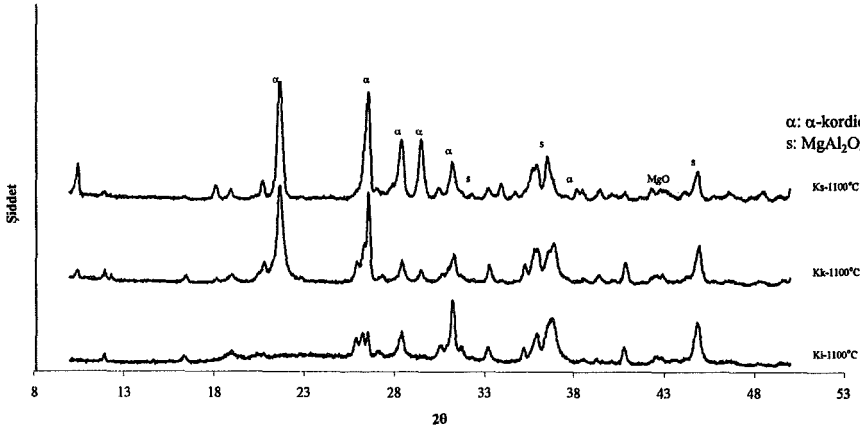
Faz Çalışması

Üç farklı kaolenle hazırlanan numuneler 900°C-1200°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Her bir numunenin XRD sonuçları Şekil 2'de görülmektedir. XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi her üç numunede de 900°C de ilk α-kordierit pikinin oluştuğu gözlenirken en yüksek pik şiddetinin K_S numunesinde olduğu tespit edilmiştir. 1000°C, 1100°C ve 1200°C analiz sonuçlarında ise artan sıcaklıkla α-kordierit pik şiddeti her üç numune içinde artarken en iyi sonucun yine K_S numunesinde elde edildiği gözlenmiştir. Tablo 1'deki kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde molce SiO_2/Al_2O_3 oranı en yüksek (2.64) kaolen tipinin K_S olduğu görülür. Kordieritin, MgO ve Al_2O_3 bileşenlerine göre daha fazla SiO_2 içerdiği düşünüldüğünde neden K_S numunesinde diğer numunelere göre daha yüksek oranda α-kordierit elde edildiği daha kolay anlaşılabilmektedir.

1200°C deki sinterleme sonucunda K_S numunesinde literatürdeki sonuçlara uygun olarak yapıda α-kordierit, spinel ve MgO üç bileşeni tespit edilmiştir. X-ışınları analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde α-Kordierit, μ-kordierit, spinel ve MgO için sırasıyla 13-293, 14-249, 21-1152 ve 45-949 nolu JCPDS kartları kullanılmıştır (Kobayashi, vd., 2000). Yapıdaki MgO piki 900-1000°C arasında belirgin bir değişim göstermektedir. μ-kordierit ve MgO'in aynı anda yapıda oluşması bozunmuş MgO ve metakaolen arasındaki reaksiyonun yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır. Numunelerdeki X-ışınları analizleri yapıdaki MgO bileşeninin pik şiddetinin (2θ=43°), K_I numunesi için artan sıcaklık ile belirgin bir değişim göstermezken, K_K numunesinde sıcaklık artışıyla pik şiddetinin arttığı, K_S numunesinde ise 1000°C de bu pikin hemen hemen kaybolurken 1100°C de tekrar oluşup 1200°C de en yüksek şiddetine ulaştığı gözlenmiştir. K_S numunesinde 1000°C de MgO pikinin kaybolması, bu sıcaklıkta MgO'in metakaolen ile reaksiyonu sonucunda amorf malzemenin oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan 1000°C altında kaolen ve MgO arasındaki reaksiyon Sumi vd. (1998b) tarafında çalışılmış olup reaksiyon mekanizması ortaya konulmaya çalışılmıştır. Ortaya koydukları teoriye göre; MgO oluşum sıcaklığı kaolen bozunma sıcaklığından yüksek olup H_2O'un hemen hemen hepsi sistem dışına çıkar ve reaksiyon sırasında H^+ iyonlarının MgO'e etkisi ters yönde oluşan difüzyondan dolayı meydana gelen kütle kaybı nedeni ile çok az olur. Sonuç olarak amorf fazın oluşumunun Mg^{+2} ve O^{-2} iyonlarının bozunan kaolen yapısına aynı anda difüzyonu ile oluştuğu düşünülmektedir.

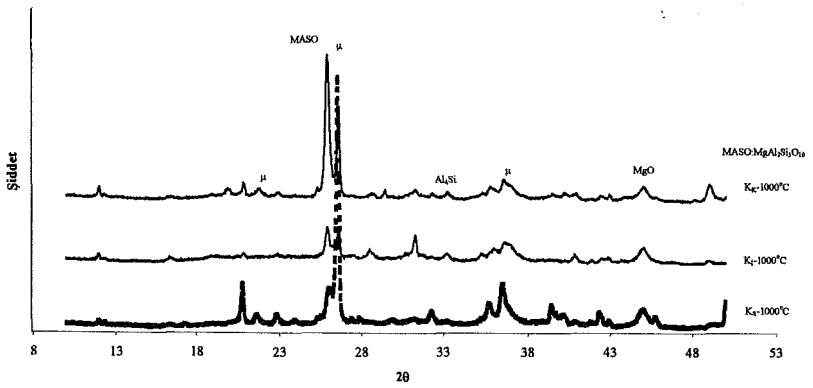


(a)

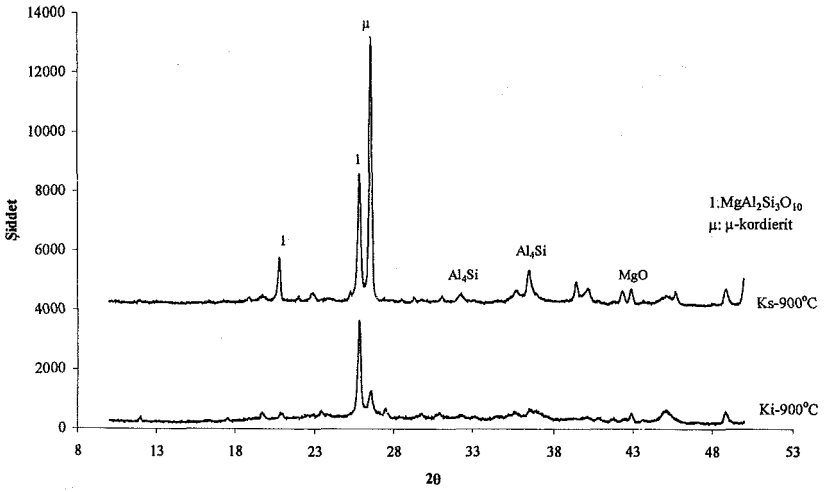


(b)

Şekil 2.a. Sinterlenmiş numunelerin X-ışınları analizleri: (a) 1200°C/4 saat, (b) 1100°C/4 saat sinterlenmiş



(c)

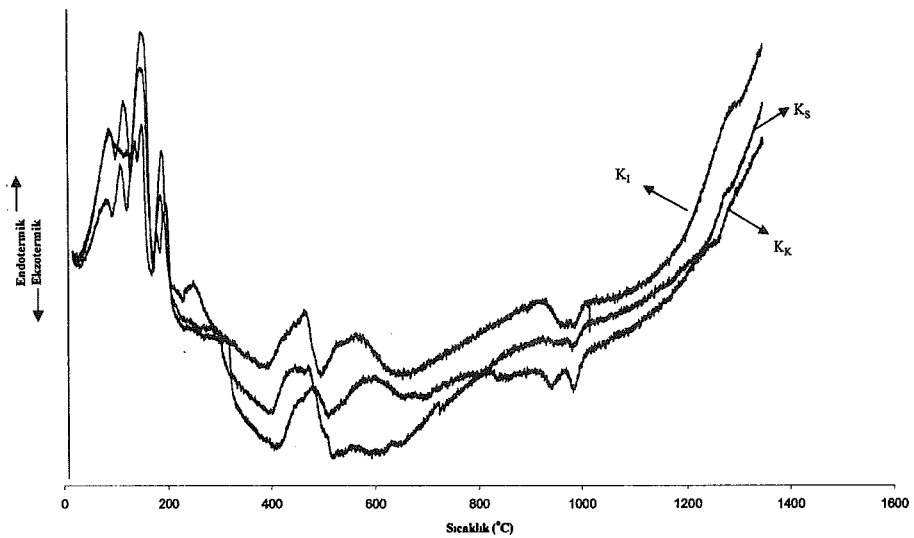


(d)

Şekil 2.b. Sinterlenmiş numunelerin X-ışınları analizleri: (c) 1000°C/4 saat, (d) 900°C/4 saat sinterlenmiş

DTA Analizi

Tüm numunelerin DTA analiz sonuçları Şekil 3'de görülmektedir. 250-350°C arasındaki endotermik pikler magnezyum hidroksitin dehidratasyonunu, 450-500°C bölgesinde oluşan pik ise kaolenin dehidratasyonunu göstermektedir. 940°C'deki ekzotermik pik K_K numunesi için μ-kordierit oluşumunun diğer K_I ve K_S numunelerine göre daha belirgin olduğunu gösterir. 1000°C'deki ekzotermik pik ile de oluşan μ-kordieritin α-kordierite dönüşümü gözlenmekte olup tüm bu dönüşüm K_K numunesi için çok daha nettir. Diğer iki numunedeki (K_I ve K_S) dönüşüm pik şiddetinin düşük olmasının nedeni yeterince MgO'in kaolen ile reaksiyona girmemiş olmasından kaynaklandığı sonucu çıkarılmaktadır.



Şekil 3: Hazırlanan karışımların DTA Analizleri

Yoğunluk Çalışmaları

900-1200°C arası çalışmalarda yapılan yoğunluk analizleri sonucunda yapıda yüksek oranda α-kordierit olmasına rağmen yoğunluğun çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle kordierit karışımına ağırlıkça değişen oranlarda (%0.5-%1-%2) B_2O_3 ilavesi ile malzeme daha önceki sinterleme rejimi ile 1200°C'de sinterlenmiş ve yoğunluk tayinleri yapılmıştır. Tablo 2'de verilen yoğunluk sonuçlarından da anlaşıldığı gibi genel olarak B_2O_3 oranındaki artış ile yoğunlukta artmaktadır. En yüksek yoğunluk K_I numunesinde %1 B_2O_3 katkısı ile gözlenmiştir. Bu da yapıdaki alkali oksit oranının diğer numunelerden daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak sadece B_2O_3 katkısı ile %100 yoğunluğa ulaşılamamıştır. Sonuçlar B_2O_3 yüzdesi >1 olduğunda yoğunlukta düşme gözlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda çeşitli katkılar ile de yoğunluğun arttırılması planlanmaktadır.

Tablo 2: 1200°C'de Sinterlenmiş numunelerin B_2O_3 oranına bağlı olarak yığınsal yoğunlukları

Numune	*Numunelerin Yoğunluğu (g/cm³)*			
	B_2O_3 miktarı(ağırlıkça %)			
	%0	*%0.5*	*%1*	*%2*
K_I	2.433	2.397	2.435	2.413
K_S	1.319	1.453	1.478	1.355
K_K	1.624	1.752	1.778	1.707

KAYNAKLAR

S. Udagawa ve H. Ikawa, 1979. Low thermal expension ceramics, Seramikkusu, 14 [11] 967-76..

S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar ve L. W. Herron, 1993. Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging, Am. Ceram. Soc. Bull., 72 [1] 90-95.

H. Suzuki, K. Ota ve H. Saito, 1987. Preparation of cordierite ceramics from metal alkoxides (partı), Yogyo Kyokaishi, 95[2] 163-69.

M. Okuyama, T. Fukui ve C. Sakurai, 1992. Effects of complex precursors on alkoxide-derived cordiorite powder, J. Am. Ceram. Soc., 75 [1] 153-60.

N. Kikuchi, T. Sei, T. Tsuchiya, S. Hayashi ve K. Hayamizu, 1993. Preparation of cordierite ceramics by the sol-gel process and their properties, J. Ceram. Soc. Jpn., 101 [7] 824-29.

H. Suzuki ve H. Saito, 1988. Preparation of precursor powders of cordierite-mullite composites from metal alkoxides and ıts sintering, Seramikkusu Ronbunshi, 96 [6] 659-65.

M. Nakahara, Y. Kondo ve K. Hamano, 1995. Effect of talc grain size on microstructure of cordierite ceramics, J. Ceram. Soc. Jpn., 103 [10] 1051-56.

K. Sumi, Y. Kobayashi ve E. Kato, 1998a. Synthesis and sintering of cordierite from kaolinite and basic magnesium carbonate, J. Ceram. Soc. Jpn., 106 [1] 89-93.

K. Sumi, Y. Kobayashi ve E. Kato, 1998b. Synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 81 [4] 1029-32.

Y. Kobayashi, S. Katsuhiro, ve E. Kato, Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, 2000. Ceramic ınternational, [26], 739-743.

İSTANBUL BÖLGESİ DÖKÜM KİLİNİN ÖZELLİKLERİ VE SERAMİK DÖKÜM ÇAMURUNDA KULLANILMA İMKANLARININ ARAŞTIRILMA

A Research On The Properties and Usage of The İstanbul Area Casting Clay In The Ceramic Casting Body

Güner SÜMER

Anadolu Üniversitesi, Seramik Bölümü, Eskişehir

ÖZET

Bu araştırmada, İstanbul Bölgesi Döküm Kilinin Özellikleri ve Seramik Döküm Çamurunda kullanılma imkanları incelendi. İstanbul Bölgesi Döküm Kilinin kimyasal analizinde; ateş kaybı %5.25, titan oksit %1.22, magnezyum oksit %0.46, sodyum oksit %0.9, silisyum dioksit %72.50, demir üç oksit %1.49, kalsiyum oksit %0.83 ve potasyum oksit %1.79 olarak tespit edildi.

ABSTRACT

In this research, the properties of the İstanbul Area Casting Clay and The Usage of The Clay Ceramic Casting Body were investigated. The chemical analysis of the İstanbul area casting clay was found as: The firing loss 5.25%, aluminium oxside 15.35%, titan oxside 1.22%, magnesium oxside 0.46%, sodium oxside 0.94%, silicon oxside 72.50%, iron-3 oxside 1.49, calcium oxside 90.83 and potassium oxside 1.79%.

GİRİŞ

Bu çalışmada , İstanbul yöresinde bulunan döküm kili üzerinde çalışıldı. Bu döküm kilinin, sıhhi tesisat seramik döküm çamurunda kullanılma imkanları araştırıldı.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Mineralojik İnceleme

İstanbul yöresi kili üzerinde Rasyonel analiz ile mineralojik incelemesi yapıldı. Analiz neticesi aşağıdaki Tablo 1 de gösterilmiştir.

Tablo 1. Rasyonel analiz neticesi

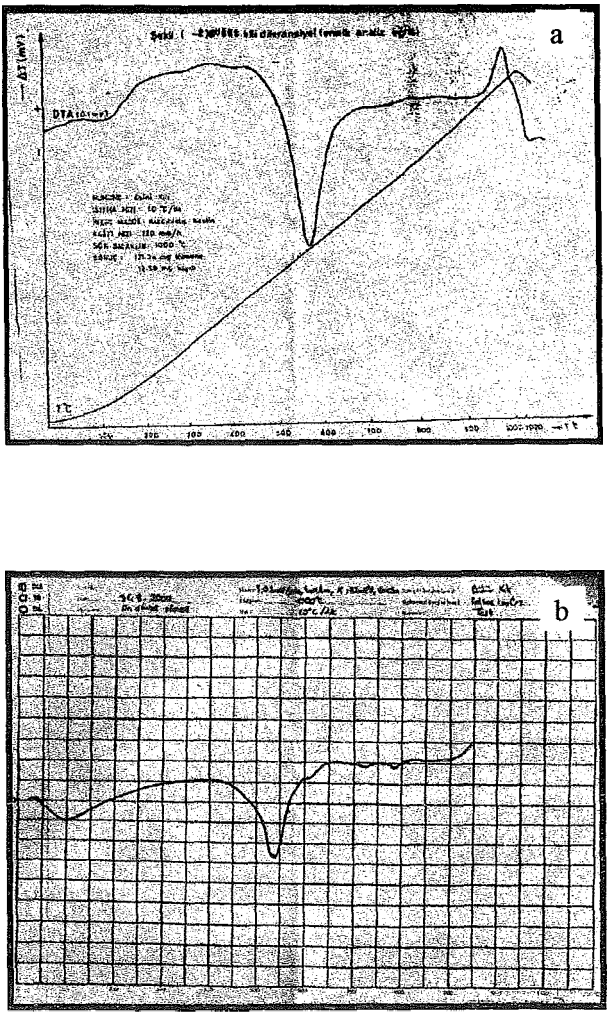
	İstanbul Kili (%)	Söğüt Kili (%)
Kaolinit miktarı	30.04	56.60
Kuvars miktarı	46.20	23.99
Potasyum feldispat miktarı	10.58	14.42
Sodyum feldispat miktarı	7.95	4.99

Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

İstanbul ve Söğüt döküm kilinin termal özelliklerinin belirlenmesi için numune üzerinde Diferansiyel termik Analiz (DTA) incelemesi yapıldı. Ek de sunulan Şekil 1 de okunan değerler Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. DTA İnceleme sonuçları

Numune No	Endotermik reaksiyonlar (°C)	Ekzotermik Reaksiyonlar (°C)
İstanbul döküm kili	40, 400, 650	100, 540
Söğüt döküm kili	540	980



Şekil 1. (a.) Söğüt döküm kilinin DTA grafiği, (b) İstanbul döküm kilinin DTA grafiği

Kimyasal Analiz

Söğüt kili ile İstanbul yöresi döküm kili üzerinde kimyasal analiz yapılmış olup niticeler Tablo 3 de gösterilmiştir.

Tablo 3 Kimyasal analiz neticesi

Element Oksit (%)	İstanbul Kili (%)	Söğüt Kili (%)
Ateş kaybı	5.25	8.57
Aluminyum oksit	15.35	25.92
Titan oksit	1.22	1.41
Magnezyum oksit	0.46	0.73
Sodyum oksit	0.94	0.59
Silikon dioksit	72.50	56.95
Demir oksit	1.49	2.20
Kalsiyum oksit	0.83	0.46
Potasyum oksit	1.79	2.44

Tane İriliği Dağılımı

Söğüt ve İstanbul kilinden hazırlanan numuneler üzerinde pH, yoğrulma suyu, akışkanlık, kuruma, küçülme, kısım dayanım, pişme dayanımı ve pişme durumu testleri yapıldı. Neticeler aşağıdaki Tablo 5 ve Tablo 6 da belirtilmiştir.

Tablo 4. Yaş elek analizi

Elek Aralığı	Söğüt Kili (%)	İstanbul Kili (%)
+14 meş (1.19mm)	0.80	2.46
-14 meş+35 meş (0.42mm)	0.99	0.75
-35 meş+65meş (0.21mm)	1.42	1.05
-65 meş+100 meş (0.149mm)	0.82	2.10
-100 meş+150 meş (0.105mm)	1.23	2.10
150 meş+200 meş (0.047mm)	1.80	4.17
-200 meş+270 meş (0.053 mm)	1.33	1.24
-270 meş	91.66	86.39

Tablo 5. Seramik testleri

Seramik Testi	Söğüt Kili	İstanbul Kili
PH	8	6.6
Plastik (yoğrulma) Suyu	28.3	32.3
Akışkanlık Özelliği	Akışkan	Akışkan
Kuruma Küçülmesi	%6.4	%5.2
Kuruma Kırılma Dayanımı	21 kg/cm^2	18 kg/cm^2
Pişme Kırılma Dayanımı	39 kg/cm^2	35 kg/cm^2

Tablo 6. Pişme Özellikleri

Pişme Özellikleri	1000 °C		1100 °C		1200 °C		1300 °C	
	Söğüt	İstanbul	Söğüt	İstanbul	Söğüt	İstanbul	Söğüt	İstanbul
Küçülme (%)	6.5	7.0	8.5	8.0	12.5	11.5	13.8	12.7
Su Emme (%)	17.8	21.6	11.7	18.4	5.3	10.08	4.0	4.1
Pişme Rengi	Açık Kiremid	Açık Kiremid	Bej Kiramid	Çok Açık Kiremid	Kirli Sarı	Açık Sarı	Gri	Açık Gri

ENDÜSTRİYEL UYGULAMA ÇALIŞMALARI

Seramik sıhhi tesisat döküm çamurunda denenmek üzere, KALE MADENCİLİK Şirketi İstanbul Şefliğinden 50 kg. numune döküm kili temin edildi. Numune İstanbul döküm kili, sıhhi tesisat döküm çamurunda %1-26 oranında denendi. Seramik test sonuçlarında; 15, 20 ve 26 nolu bünyeler iyi netice verdi. Bunlar içinde en iyi neticeyi Reçete-26 verdi. Bu seramik döküm çamuru deneme reçeteleri aşağıdaki Tablo 7'de gösterilmiştir.

Tablo 7. Sıhhi tesisat seramik döküm çamuru bünye reçeteleri.

Hammadde	Reçete No:15 (%)	Reçete No:20 (%)	Reçete No:26 (%)
İstanbul Döküm Kili	16	20	26
Dolgu Kaolini	24	24	24
Feldispat	33	33	33
Söğüt Kili	14	10	4
Plastik Kaolin	13	13	13
	100	100	100

(15), (20) ve (26) nolu sıhhi tesisat seramik döküm çamurları üzerinde yapılan seramik test neticeleri aşağıdaki Tablo 8'de özetlenmiştir.

Tablo 8. Sıhhi tesisat döküm çamuru bünyaleri üzerindeki seramik test neticeleri

TEST	DENEME		
	15 Nolu	20 Nolu	26 Nolu
Meş 100 elek Bakiyesi (%)	3.0	2.5	2.0
Bir Litre Ağırlığı (Gm)	1620	1670	1700
Bir Litre İçin Viskosite (Saniye)	45	43	41
100 m^3 için Viskosite (Saniye)	19	18	17
Tixotropi Katsayısı	1.5	1.4	1.3
60 dakika sonra et kalınlığı (mm)	6	6	6
Kuru Çekme (%)	3.8	4.0	4.2
Toplam Çekme (%)	14	14.5	15
Su Emme (%)	1	1	1
Deformasyon (mm)	8	7	7
Kuru Mekanik Mukavemet (Kg/Cm^2)	22	26	30

SONUÇLAR

Bu araştırmada; İstanbul Yöresi Döküm Kilinin özellikleri incelendi. Numune üzerinde; Rasyonel Analiz, Diferansiyel Termal Analiz ve Kimyasal Analiz Tesleri uygulandı. Neticeler Söğüt Kili değerleri ile karşılaştırıdı.

Bu özelliklerin belirlenmesinden sonra, İstanbul Yöresi Döküm Kili, Sıhhi Tesisat Döküm Çamurunda %1-3-26 arasında denendi. (15), (20) ve (26) nolu Reçeteler iyi netice verdi . En iyi neticeyi (26) nolu Reçete verdi.

KAYNAKLAR

Bozdoğan, İ, 1982, İki Söğüt Bölgesi Kilinin seramik Sanayii Açısından İncelenmesi, MTAi Ankara.
Grimshaw, W. And Searle A., 1992, The Chemistry and Physcis of Clays, Interscience Publishers ınc., New York.
Singer, F., and Singer, S., 1979, Industrial Ceramics, Chapman and Hall, London.
Sümer. G., 1990, Seramik Sanayii El Kitabı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

TRAKYA'DA ARGİLASYONA UĞRAYAN TİPİK TOPRAK PROFİLLERİNDEKİ KİL İLÜVİYASYONUNUN VE KİL ZARLARININ BİTKİ GELİŞMESİ ÜZERİNDEKİ İŞLEVLERİ

The Effect of Clay Coatings on Plant Nutrition in The Alfisols of Thrace

C. Cangir[1], S. Kapur[2], D. Boyraz[1], E. Akça[2]

[1] Trakya Üniversitesi, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Tekirdağ
e-posta: cangir@tu.tzf.edu.tr., d.boyraz@tu.tzf.edu.tr.
[2] Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Adana
e-posta: kapur@mail.cu.edu.tr., erakca@mail.cu.edu.tr.

ÖZET

Trakya'da, yöresinde en yaşlı jeolojik oluşumlar olan granit, diyorit, metagranit, granodiyorit, siyenit ve trakit gibi kayaçlar üzerinde Istranca (Yıldız) dağlarında oluşan toprakların, yüksek sıcaklık ve günümüzden daha fazla yağışlı jeolojik dönemlerde çamur akıntılarıyla; miosen denizel çökelleri üzerinde biriktirdikleri kireçsiz Pliosen çökeller üzerinde Alfisol Ordosu'na giren topraklar oluşmuştur. Bu araştırmada, bu topraklardan Typic Haploxeralf ve İnceptic Haploxeralf Alt Grubuna giren 4 adet toprak profilinin horizon özellikleri; kil mineralleri ve toprak mühendisliği özellikleri incelenmiştir. Araştırma topraklarında kil ilüviyasyonu, tekstür B (Bt) horizonlarında, yüzey horizonu (epipedon)'na göre %10.7-26.1 miktarları arasında artan oranlarda kil birikimi saptanmıştır. Profillerdeki kil zarlarının oluştuğu B horizonlarında, elüviyal horizonlara göre kil birikimleri artış oranları, 1.37-2.94 kat daha fazladır. Tüm profillerde toprak reaksiyonları (pH), asit; organik madde ve total azot oranları, düşük; faydalı potasyum ve fosfor oranları, yetersiz düzeyde belirlenmiştir. Ancak kök derinliği çevresinde oluşan tekstür B (argillic B; Bt) horizonunda, elüviyal horizon veya horizonlarından asidik koşullar altında yıkanarak, taşınan kil minerallerinin birikmesiyle ped yüzeylerinin yanal ve üst taraflarında ve/veya porların çeperlerinde, kil zarları (kil kütanları) oluşmaktadır. Bu kil zarları toprak matriksinin toprak çözeltisine bakan, değinme bölümlerini veya bitki köklerinin değinme yüzeylerini oluşturmaktadır. Toprak matriksi daha düşük oranda kil fraksiyonu içermektedir. Dolaylı olarakta, daha düşük katyon değişim kapasitesine ve su tutma kapasitesine sahip olmaktadır. Normalde bu durum toprak matriksinin daha az düzeyde bitki besin elementlerini tutması anlamına gelmektedir. Ancak bu topraklarda oluşan kil zarları, bitkilerin daha fazla düzeyde besin elementlerinin alımını sağlamaktadır. Bu durum, Alfisol Ordosu topraklarda özellikle kil minerallerinin dağınık dağılım gösterdiği hafif tekstür sınıfındaki topraklara veya kil minerallerinin yıkanıp, solum derinliğinden uzaklaştığı diğer topraklara göre önemli derecede avantaj sağlamaktadır. . Bu konum benzer jeomorfik birimler, ana materyal ve iklim koşullarında oluşmuş Mollisol ve İnceptisol gibi diğer Ordolara giren topraklar için geçerli olabilenlere göre de düşük smektit tipi kil minerallerini içeren Alfisollerin benzersiz bir avantajıdır. Vertisol ve Entisol toprakları gibi killeri yüksek oranda içeren topraklarla da karşılaştırıldığında, yüzeyler üzerinde yıkanmayla killerin düzenlemesinin avantajıda oldukça fazladır.

Anahtar kelimeler: Trakya toprakları, Alfisol Ordosu, Luvisol topraklar, kil zarları, bitki besin maddeleri alımı ilişkileri, toprak mühendisliği özelliği.

ABSTRACT
Alfisols developed from mudflow transported during the Pleistocene formed from earlier formations of the Istranca (Yıldız) Mountains on parent rocks of the Miocene. The study involves the determination of the horizon characteristics as well as the engineering and clay mineral properties of four Typic and Inceptic Haploxeralfs. Clay illuviation in the Bt horizons of the soils was determined by the increase of clay size fractions varying from 10.7 to 26.1%. The ratio of increase of clay size fractions of the illuvial horizons to the eluvial horizons ranges from 1.37 to 2.94. Soil reaction in all profiles was acidic with low amounts of organic matter, total N and available P. Accumulation of clay, especially of the root zone, are the contact surfaces with enhanced cation exchange (CEC) and water retention capacities (WRC) of the illuvial horizons. On the contrary, the absence of the illuviated clay in the matrix is documented by the low amounts of CEC and WRC. This is a unique advantage of Alfisols with low smectite contents, which might also be valid for of other orders as Mollisols and Inceptisols developed on similar geomorphic units, parent materials and climate. This raises, a long discussed controversial question, on the advantage of orientation of clay size particles by leaching on surfaces in comparison to soils with high amounts of clay as Vertisol and Entisol (alluvials).

GİRİŞ

Dünya için stratejik bitki buğdaydır. Özellikle bu durum Dünya nüfusu arttıkça daha da önem kazanmaktadır. İnsan gıdasının üretim ortamı, ülkelerinin tarım topraklarıdır. Tarım topraklarının oluşumu genellikle jeolojik devir tablosundaki Yakın Dönem gibi Halosenden daha yaşlıdır; ancak bu zaman dilimi çoğu kez, solum derinliğinde "B" horizonlarının bile tam olarak gelişemediği, normal toprak profillerinin oluşmasına da sürecin yetmediği Genç Toprakları ortaya çıkarırlar. Bu nedenle de ideal bir tarım toprağı profili ortamı olan 75-150 cm arasındaki derinlik içinde, her bir dekar için ortalama mevcut olan 750-1500 ton toprak yapay olarak oluşturulamaz. Bu nedenle de Ülkeler doğal tabiat varlıklarından toprağı çok iyi tanımalı; her karış toprağın mahsuldar ve sürdürülebilir kullanım koşullarını bilinçli olarak irdeleyebilmelidir.

Trakya'da kuru iken sert; griden kahverengiye kadar değişen, yüksek kroma ve valü'ye sahip renklerde; az düzeyde, organik maddeye sahip ochric epipedonlu; yüzey altında tabakalı silikat killerinin taşınarak biriktiği ve kil ilüviyasyonu sonucunda da kil zarları (kil kütanları)'nın oluştuğu, farklı asit koşullarını sağlayacak düzeyde baz doygunluğuna sahip; Toprak Taksonomisi sınıflama sistemine göre de Alfisol Ordosu'nda yer alan; çoğu zaman buğday- ayçiçeği ekim nöbeti yapılan topraklar yer almaktadır. Bu toprakların tipik özelliği kil ilüviyasyonu sonucunda oluşmuş "argillic B" horizonlarına sahip olmasıdır. Anlamlı düzeyde ilüviye olan kilin birikme derinliği pulluk katmanının hemen altı olabileceği gibi; ortalama 80 cm derinliğe kadar da olabilmektedir. Bir argillic horizonun kurulabilmesi için, bu horizonun –kumlu veya iskeletli –kumlu tekstürde değilse- en az 7.5 cm kalınlığında veya üzerinde yer alan tüm horizonların kalınlığı toplamının en az onda biri kalınlığında olması ön koşulu aranmaktadır. Ayrıca yukarıdaki koşulun dışında, a) eğer yıkanma horizonunun herhangi bir bölümü %15'den daha az kil içeriyorsa; argillic horizon, elüviyal (yıkanma) horizonundan en az %3 veya daha fazla kil içermekte, b) eğer yıkanma horizonu %15'den fazla ve %40'dan az toplam kil içeriyorsa; argillic horizondaki elüviyal horizonundaki kile oranı 1.2 veya daha fazla katı olmalı, c) eğer yıkanma horizonu %40'dan daha fazla kil

içeriyorsa; argillic horizon bundan en az %8 ve daha fazla kil içermeli, koşullarıda aranmalıdır.
Bu araştırmanın amacı Alfisol Ordosu topraklarına özgü silikat killerinin yer değiştirmesi ve kil kütanlarının oluşması olayının, bitkilerin beslenmesi açısından da önemini belirlemektedir.

YÖNTEM

Araştırma topraklarında mekanik analiz (Tekstür), hidrometre yöntemine ve hidrolik iletkenlik, bozulmuş toprak örneklerinde Soil Survey Staff (1963)'a göre yapılmıştır. Tekstür sınıflarının isimlendirilmelerinde tekstür üçgeninden faydalanılmıştır (Soil Survey Division Staff,1993). Volüm ağırlık ve özgül ağırlık, parafin ve piknometre yöntemleri uygulanarak saptanmıştır (Schlichting and Blume, 1966; Black, 1965). Belli bir miktar toprak pH'sı 8.2'ye ayarlı 1.0 N sodyum asetat ile doyurulup, etil alkol ile yıkandıktan sonra 1.0 N amonyum asetat ile ekstrakte edilerek flame fotometresi ile sodyum miktarı saptanıp, elde edilen sonuca göre katyon değişim kapasitesi, cmol/kg toprak cinsinden belirlenmiştir (Black, 1965). Değişebilir katyonlardan Na^+ ve K^+, pH'sı 7.0 olan 1.0 N amonyum asetat kullanılarak ekstrakte geçen katyonlardan flame fotometresiyle saptanmıştır. Faydalı potasyum, değişebilir potasyum miktarından hesap yoluyla belirlenmiştir (Black, 1965). Değişebilir Ca^{++}+Mg^{++} aynı süzükte, versanat çözeltisiyle titrasyonla Black (1965)'e göre bulunmuştur. Toprak reaksiyonu su ve 0.1 N KCl çözeltisi ile 1/2.5 oranında ayrı ayrı sulandırılmış toprak süspansiyonlarında cam elektrodlu pH metre ile Jackson (1958)'a göre saptanmıştır. Organik madde, Jackson tarafından modifiye edilmiş Walkley-Black yöntemiyle bulunmuştur (Jackson, 1958). Total azot, mikro Kjheldahl yöntemi uygulanarak tayin edilmiştir (Black, 1965). Faydalı fosfor, vanada- molibdo-fosforik asit yöntemi uygulanarak Black (1965)'e göre belirlenmiştir. AASHO T 89-60 yöntemiyle likit limit ve ASSHO T 90-56 yöntemiyle plastik limit ve AASHO T 99-57 yöntemiyle de optimum nem (nem- maksimum yoğunluk ilişkisi) özellikleri belirlenmiştir (Karayolları Genel Müdürlüğü, 1967). Plastiklik indeksi: Likit limitten plastik limitin çıkarılmasıyla bulunmuştur. Elde edilen likit limit ve plastiklik indisi değerlerinden Casagranda plastiklik kartı kullanılarak, Casagranda sınıflandırılması yapılmıştır (Munsuz, 1985). Kil mineralleri analizi için, toprak örneklerinden 50'şer g alınarak 1 lt'lik ölçü silindirlerine konulmuş %10'luk 10 ml kalgon çözeltisi ile bir gece bekletilerek ertesi gün karıştırılıp, 8 saat sonra ilk 10 cm derinlikten 2μm'dan küçük parçacıklar J-sifonu yardımıyla elde edilmiştir. Bu işleme yeterli miktarda kil fraksiyonu elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Elde edilen kil fraksiyonları Jackson (1965)'de belirtilen esaslara göre ayrı ayrı Mg^{++} + Gliserol ve K^+ ile doyurularak laboratuvar sıcaklığında kurutulmuşlardır. K^+ ile doyurulan örnekler analizden sonra 550 °C'de ısıtılarak yeniden analiz edilmişlerdir. Analiz Philips X-ışınımı difraktometresinde yapılmıştır. X-ışını difraktometresi 40Kw ve 35 mA'e ayarlanmış ve nikel filtre kullanılarak 1.54 °A dalga boylu Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Cihazın gonyometresi 1°/dakika hıza ayarlanmış ve 0.1° aralıklı slit kullanılmıştır. Tüm örneklerde 2-14 (2θ) dereceleri arasında kırınımlar çekilmiştir.

BULGULAR

Makalede kullanılan toprak materyalleri: Sultanköy Beldesi (İpsala- Edirne)'nde buğday-ayçiçeği ekim nöbeti yapılan; kumlu kil tın tekstür sınıfında, kireçsiz Pliosen çökeller üzerinde oluşmuş; kumlu kil tın üzeri tınlı kum, smektitik, süperaktif, asit, thermic, Typic Haploxeralf (profil 1; Eski Sınıflama: Kireçsiz Kahverengi Büyük Toprak Grubu;

FAO/UNESCO; Haplic Luvisol- LVf) ve yine kumlu kil tın tekstür sınıfında, kireçsiz Pliosen çökeller üzerinde oluşmuş; kumlu kil tın, smektitik, süperaktif, asit, thermic, Typic Haploxeralf (profil 2; Eski Sınıflama: Kireçsiz Kahverengi Büyük Toprak Grubu; FAO/UNESCO: Ferric Luvisol-LVf) Toprak Familyasında sınıflandırılan topraklar (Cangir ve Boyraz, 2000 a) ile Karamehmet Köyü (Çorlu- Tekirdağ)'nde buğday ayçiçeği ekim nöbeti yapılan; kumlu kil tın tekstür sınıfında, kireçsiz Pliosen çökeller üzerinde oluşmuş; kumlu kil tın, smektitik, süperaktif, asit, mesic, İnceptic Haploxeralf (Profil 3; Eski Sınıflama: Kireçsiz Kahverengi Büyük Toprak Grubu; FAO/UNESCO: Chromic Luvisol- LVk) ve yine kumlu kil tın tekstür sınıfında, kireçsiz Pliosen çökeller üzerinde oluşmuş; kumlu kil tın üzeri kumlu tın, smektitik, süperaktif, asit, mesic, Typic Haploxeralf (Profil 4; Eski Sınıflama: Kireçsiz Kahverengi Büyük Toprak Grubu; FAO/UNESCO: Haplic Luvisol- LVh) Toprak Familyasında sınıflandırılan topraklar (Cangir ve Boyraz, 2000 b)'dır.

Araştırma toprak profillerine ait önemli fiziksel analiz sonuçları Tablo 1'de; kimyasal analiz sonuçları Tablo 2'de; toprak mühendisliği analiz sonuçları Tablo 3'de ve kil fraksiyonlarındaki kil minerallerinin göreceli oranları ve kristallik durumları Tablo 4'de topluca sunulmuştur.

TARTIŞMA ve SONUÇ

1 nolu profilde kil ilüviyasyonu (argilasyonu- yıkanması) Bt1 ve Bt2 horizonlarında, üstünde yer alan Ap2 ve Ad horizonlarına göre sırasıyla %19.6 ve %17.9 oranlarında artış göstererek oluşmuştur. Bu profildeki tekstür B(Bt) horizonlarında, elüviyal horizona göre kil birikimlerindeki artış oranları 29-52 cm'ler arasında 2.94 ve 52-70 cm'ler arasında da 1.77 kat daha fazladır. Yüzey horizon (epipedon)'larında kumlu kil ve tınlı kum olan tekstür sınıfları, yüzey altı horizonlarında kumlu kil tın tekstür sınıfına dönüşmektedir. "Bt" horizonlarında artış gösteren kil oranlarıyla birlikte, katyon değişim kapasitesinde de artış mevcuttur. Bu artış oranı iki mislinden fazladır ve smektit kil minerallerinin ve kil fraksiyonunun fazlalığı ilede doğru orantılı olarak belirlenmiştir.

Total porozitenin toprak hacmi içinde yaklaşık %50'ler dolayında olması istenir. Ancak bu profilde yüzey horizonlarında total por oranları %35-38 arasında iken; argillic horizonlarda ve ana materyalde total porozite oranlarında düşme (%29-33) belirlenmiştir. Bu değerlere orantılı olarakta argillic horizonlar (Bt1; Bt2)'da hidrolik geçirgenlik oldukça yavaş iken; diğer tüm horizonlarda, orta derecede geçirgenlik sınıfları saptanmıştır (Tablo 1; 2).

Bu toprağın organik madde ve azot oranları, az düzeydedir. Humus oranının yeterli düzeye çıkarılması amacıyla, toprak iyi derecede fermente edilmiş ahır gübresi, işletme gübresi, kompost ve/veya yeşil gübreleme ile desteklenmelidir. Toprak reaksiyonları, toprak-su süspansiyonunda orta derecede ve kuvvetli derecede asittir. 0.1N KCl süspansiyonunda ise çok kuvvetli ve son derece kuvvetli asittir (Tablo 2). KCl tuz çözeltisindeki toprak reaksiyonunun yaklaşık 1.8 birim düşmesi, bu toprağın tamponluk gücününde düşük olmasının nedenidir. Dolayısıyla toprağın aktif asitliği yüksek düzeydedir. Bu nedenle oluşum süreçleri içinde asitleşen bu toprakların iyi bir kireçleme proğramına gereksinimleri vardır. En yüksek faydalı potasyum oranları argillic horizonlarda saptanırken; diğer horizonlarda düşük ve orta düzeydedir. Faydalı fosfor oranları tüm profilde yetersiz düzeyde belirlenmiştir (Tablo 2). Özellikle bitkilerce alınabilir potasyumun argillic horizonda daha yüksek oranda yer alması, bu horizonda yer alan kil zarlarının varlığı nedeniyledir.

2 nolu profilde kil ilüviyasyonu Bt1 ve Bt2 horizonlarında, üstünde yer alan Ap3 ve Ad horizonlarına göre ortalama %17.4 oranında artış göstererek ortaya çıkmıştır. Bu profildeki tekstür B horizonlarında elüviyal horizona göre, kil birikimlerindeki artış oranı yaklaşık 2.22

Tablo 1. Araştırma Profillerine Ait Bazı Önemli Fiziksel Analiz Sonuçları

Profil No	Horizon	Derinlik (cm)	Mekanik Analiz (%) Kil	Silt	Kum	Tekstür Sınıfı*	Volüm Ağırlığı (g/cm^3)	Özgül Ağırlığı (g/cm^3)	Total Por (%)	Hidrolik İletkenlik (cm/sa)
1	Ap1	0-10	12.2	7.4	80.4	SL	1.69	2.62	35.50	4.74
	Ap2	10-21	10.1	7.4	82.5	LS	1.67	2.64	36.74	2.50
	Ad	21-29	10.1	7.4	82.5	LS	1.61	2.60	38.08	3.45
	Bt1	29-52	29.7	6.0	64.3	SCL	1..82	2.66	31.58	2.10
	Bt2	52-70	28.0	8.1	63.9	SCL	1.80	2.65	32.08	1.58
	CB	70-85	22.9	5.9	71.2	SCL	1.87	2.65	29.43	2.36
	C	85-127	20.6	8.4	71.0	SCL	1.77	2.66	33.46	2.40
2	Ap1	0-10	16.3	12.3	71.4	SL	1.61	2.71	40.59	2.85
	Ap2	10-22	16.3	14.4	69.3	SL	1.63	2.61	37.55	2.69
	Ap3	22-30	14.2	16.4	69.4	SL	1.77	2.59	31.66	2.57
	Ad	30-41	14.3	14.2	71.5	SL	1.80	2.65	32.08	1.84
	Bt1	41-61	31.7	10.6	57.7	SCL	1.73	2.68	35.45	1.75
	Bt2	61-79	31.6	8.5	59.9	SCL	1.81	2.68	32.46	2.72
	CB	79-94	22.2	12.6	65.2	SCL	1.82	2.64	31.06	1.49
	C	94-123	20.8	10.5	68.7	SCL	1.80	2.59	30.50	2.22
3	Ap	0-18	28.8	8.2	63.0	SCL	1.82	2.64	31.06	2.40
	Bw1	18-43	32.1	11.4	56.5	SCL	1.85	2.60	28.85	4.40
	Bw2	43-53	29.3	11.4	59.3	SCL	1.91	2.62	27.10	3.60
	Bt	53-70	39.5	11.3	49.2	SC	1.96	2.60	24.62	7.50
	C	70-101	31.1	8.4	60.5	SCL	1.85	2.58	28.29	4.43
4	Ap	0-12	12.8	12.2	75.0	SL	1.71	2.63	34.98	0.2
	Btd	12-28	34.4	8.4	57.2	SCL	1.88	2.62	28.24	0.4
	Bt1	28-37	38.9	6.4	54.7	SC	1.82	2.65	31.32	6.3
	Bt2	37-81	32.2	8.3	59.5	SCL	1.83	2.61	29.89	4.8
	C	81-110	28.1	6.3	65.6	SCL	1.97	2.66	25.94	10.0

SL: Kumlu tın; LS: Tınlı kum; SCL: Kumlu kil tın; SC: Kumlu kil; CL: Kil tın.

kat daha fazladır. Yüzey horizonlarındaki tekstür sınıfları kumlu tın iken; yüzey altı horizonlarında kumlu kil tın'dır. Solumda oldukça yavaş geçirgenlik pulluk altı tabanı (Ad-sıkışma horizonu) ile Bt1 horizonlarındadır (Tablo 1). Pulluk altı katmanının oluşumu özellikle uygun tav koşulları dışında, günümüzde yüksek tonajlı traktörlerle tarım alet ve ekipmanları ile daha fazla sayıda toprak işleme uygulamaları ile oluşan kompaksiyon katının suyu, havayı, kökleri ve sıcaklığı düzenli ve yeterli boyutta iletememe koşullarıyla ortaya çıkmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için toprak 60 cm'n'n daha alt derinliğinden, riper ile toprağın en kuru olduğu dönemde, yaklaşık 100-120 cm sıra arasıyla dikine yırtılarak sürülmesiyle sağlanır. Bu profilde üst horizonlara göre katyon değişim kapasitesi, yaklaşık iki katı oranda artış gösteren kil oranlarıyla uyumlu bir şekilde, yüksek düzeyde saptanmıştır. Toprak reaksiyonları özellikle 0.1 N KCl süspansiyonunda kuvvetli asit ile son derece kuvvetli asit arasında değişmektedir. Bu topraklarında kireçlemeye gereksinimleri vardır. Organik madde ve azot oranları yetersiz düzeydedir. Faydalı potasyum argillic horizonlarda orta; diğer horizonlarda düşük düzeydedir. Solumda faydalı fosfor oranları orta ve düşük düzeydedir (Tablo 2). Bu toprakların da humusca zenginleştirilmesine ve kültür bitkilerinin gereksinimlerine göre uygun gübreleme proğramlarına gereksinimi vardır.

3 nolu profilde Bt horizonundaki kil illüviyasyonu, üstünde yer alan Ap horizonuna göre %10.7 oranında artış göstermiştir. Bt horizonundaki kil birikimi elüviyal horizondan 1.37 kat fazladır. Solum derinliğinde total porozitede azalma belirlenmiştir. Hidrolik geçirgenlikleri, orta ve oldukça hızlı düzeydedir (Tablo 1). Bu toprağın organik madde ve azot oranları yetersizdir. Toprak reaksiyonları solum derinliğinde, 0.1N KCl süspansiyonunda son derece kuvvetli asittir. Ana materyale derinlik içinde de toprak reaksiyonu toprak-su süspansiyonunda zayıf asit ile çok kuvvetli asit arasında değişmektedir. Bu toprağında aktif asitliği yüksek düzeyde belirlenmiştir. Faydalı potasyum oranları, orta ve düşük düzeydedir. Faydalı fosfor oranları da düşüktür. Bu topraklara iyi bir gübreleme ve kireçleme proğramı uygulanmalıdır (Tablo 2).

Tablo 2. Araştırma Profillerine Ait Bazı Önemli Kimsayal Analiz Sonuçları

Profil No	Horizon	KDK cmol/kg	1) $Ca^{++}+Mg^{++}$	Na^{+}	K^{+}	H^{+}	pH H_2O	1/2.5 0.1N KCl	Organik Madde (%)	Azot (%)	Faydalı K (ppm)	P_2O_5 (ppm)
1	Ap1	8.69	6.41	0.20	0.28	1.64	5.78	4.50	1.35	0.047	109	17.4
	Ap2	7.96	5.72	0.16	0.24	1.80	5.39	4.18	1.22	0.041	94	13.7
	Ad	8.13	5.97	0.22	0.34	1.47	5.59	4.30	1.09	0.038	133	13.4
	Bt1	20.11	17.71	0.49	0.45	1.22	6.19	4.40	0.85	0.035	176	10.4
	Bt2	18.93	17.22	0.47	0.30	0.90	6.18	4.43	0.72	0.030	117	13.2
	CB	18.57	16.43	0.49	0.26	0.94	6.40	4.67	0.57	0.027	101	8.7
	C	15.82	14.28	0.54	0.14	0.60	6.78	5.72	0.41	0.015	55	7.9
2	Ap1	11.44	9.45	0.31	0.25	1.35	5.64	4.36	1.42	0.059	98	23.8
	Ap2	13.78	11.43	0.32	0.26	1.26	5.33	4.18	1.41	0.059	101	20.9
	Ap3	11.23	9.41	0.25	0.26	1.28	5.67	4.19	0.48	0.054	101	19.7
	Ad	12.55	10.72	0.23	0.21	0.92	5.99	4.39	0.44	0.022	82	16.0
	Bt1	21.94	20.17	0.38	0.30	0.90	6.25	4.88	0.08	0.020	117	19.2
	Bt2	23.71	21.38	0.43	0.29	1.62	6.57	5.09	0.07	0.010	113	18.5
	CB	14.76	13.10	0.52	0.23	0.60	6.91	5.23	0.06	İz	90	21.8
	C	11.97	10.51	0.67	0.15	0.52	6.94	5.27	İz	İz	59	27.6
3	Ap	18.83	15.64	0.18	0.26	2.02	4.81	3.90	1.04	0.064	101	13.7
	Bw1	22.57	18.15	0.25	0.38	3.23	5.40	3.86	0.86	0.044	148	16.9
	Bw2	18.98	16.54	0.25	0.21	1.94	5.64	4.06	0.42	0.020	82	13.5
	Bt	29.92	27.29	0.50	0.26	1.78	5.83	4.13	0.40	0.029	101	11.5
	C	22.84	20.84	0.76	0.19	1.00	6.06	4.21	0.32	0.018	74	10.2
4	Ap	9.16	5.44	0.22	0.11	3.23	5.51	3.88	0.77	0.036	43	19.3
	Btd	23.32	18.13	0.25	0.16	4.78	5.26	3.74	0.61	0.034	62	14.4
	Bt1	20.64	16.04	0.41	0.27	3.85	4.91	3.64	0.48	0.027	105	10.4
	Bt2	21.17	17.29	0.50	0.22	3.02	5.00	3.77	0.43	0.022	86	16.0
	C	17.85	13.80	0.90	0.14	2.48	6.29	5.37	0.14	0.014	55	16.6

1) Değişebilir Katyonlar (cmol/kg)

4 nolu profilde kil illüviyasyonu Btd, Bt1 ve Bt2 horizonlarında, yüzey horizonu (epipedon)na göre %19.4- 26.1 arasında artan oranlarda kil birikimiyle görülrmektedir. Bu profildeki tekstür B horizonlarında elüviyal horizona göre kil birikimlerindeki artış oranları, 2.51-3.03 kat daha fazladır. Solum derinliği içinde öncelikle üstte sıkışma katmanına dahil olmak üzere hidrolik geçirgenlikleri oldukça yavaş ve orta'dır (Tablo 1). 1 nolu profilde açıklanan dip patlatma işlemi bu topraklarda da 30 cm derinliğin altında, dipkazan aleti ile yapılmalıdır.

Solumda yüzey horizonunun katyon değişim kapasitesi, argillic horizonlar ile oranlandığında yarı yarıya düşük değerde belirlenmiştir. Bu profilinde toprak reaksiyonları 0.1 N KCl

süspansiyonunda son derece kuvvetli asittir. Toprak-su süspansiyonundaki toprak reaksiyonları zayıf asit ile kuvvetli asit arasında belirlenmiştir. Bu toprağında aktif asitliği yüksek düzeyde saptanmıştır. Belirlenen organik madde, azot, faydalı potasyum ve faydalı fosfor oranlarının hepsi düşük ve yetersiz düzeydedir (Tablo 2). Bu toprağa da kültür bitkilerinin gereksinimleriyle orantılı olarak uygun gübreleme proğramlarıyla birlikte kireçleme uygulanmalıdır.

1 ve 4 nolu profillerde argillic horizonların plastik indis değerleri ve dolaylı olarakta kil aktiviteleri daha yüksek belirlenmiştir. Aynı zamanda kil fraksiyonunun artış gösterdiği oranda da ASSHO sınıfı A-6 ve A-7 sınıfındadır ve Casagranda plastiklik kartına göre birleştirilmiş toprak grubu, orta derecede plastik inorganik kildir. Araştırma profillerinin toprak mühendisliği analiz sonuçlarına göre uygun tav koşulunun oluşturulması; sürüm ile ideal granülasyonun sağlanması ve pulluk altı katmanı şeklinde kompakt, geçirimsiz horizonun oluşmasının önlenmesi için 1 nolu profil %13±2.5; 2 nolu profil %8.5±1.5; 3 nolu profil %15.5±1.0 ve 4 nolu profil %12.0±1.5; nem koşullarında sürülmeli, hasat edilmeli veya arazi trafiğine izin verilmelidir (Tablo 3). Aksi koşullarda 1 ve 4 nolu toprak profillerinde belirlendiği gibi pulluk altı katmanı veya trafik katmanı olarak isimlendirilen sert, kompakt, geçirimsiz, yüksek hacim ağırlığa sahip horizonun oluşumu kaçınılmazdır. Bu nedenle kil minerallerinin dolaylı olarak toprağın, tarım alet ve ekipmanlarının oluşturduğu basınca karşı tepkisi veya davranışı, toprak mühendisliği özellikleri bakımından önem kazanmaktadır

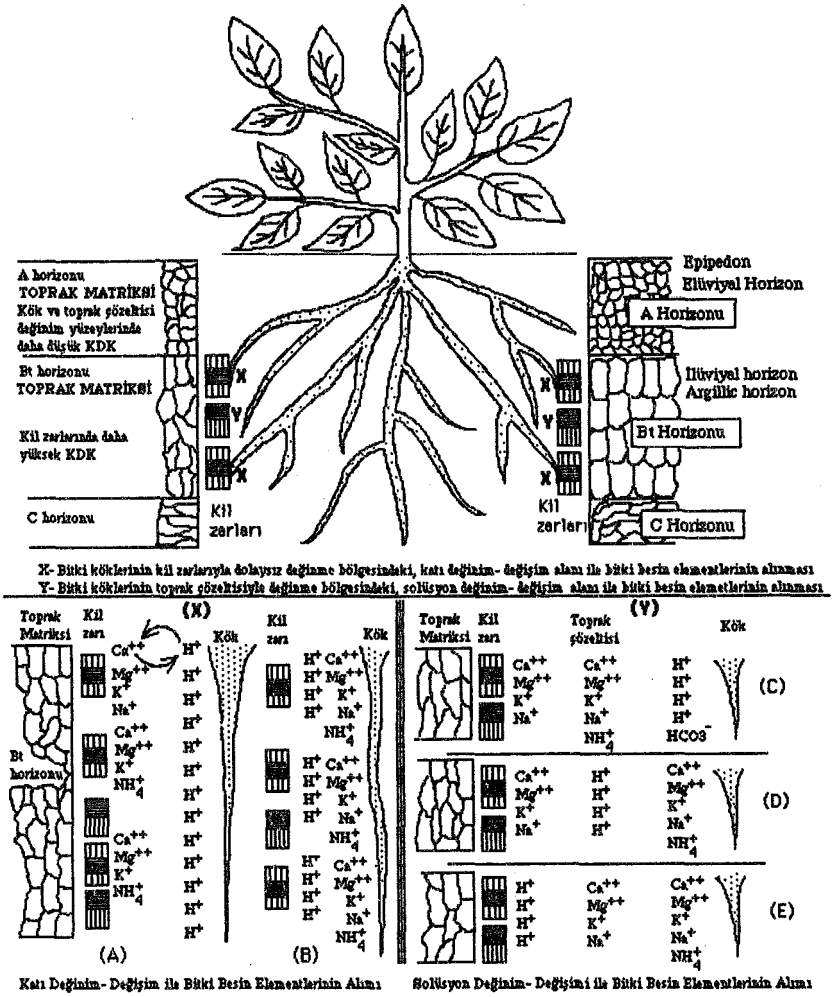
Tablo 3. Araştırma Profillerine Ait Toprak Mühendisliği Analiz Sonuçları

Profil No	Horizon	Likit Limit (%)	Plastik Limit (%)	Plastiklik İndisi	Kil aktivitesi	Optimum nem (%)	Sınıflama		Casagranda plastik kartına göre açıklama (Tav koşulundaki nem, %)
							AASHO (Grup indeksi)	USC 1)	
1	Ap1-Ap2	17.53	10.07	7.46	0.61	8.66	A-2-4(0)	SM2)	Kohezyonsuz toprak (13.0±2.5)
	Bt1	50.33	17.93	32.40	1.09	16.54	A-7-6(4)	CH3)	Orta derecede plastik inorganik kil
2	Ap	24.41	9.86	14.55	0.89	10.55	A-6(2)	SC4)	Kohezyonsuz toprak (8.5±1.5)
	Ad	22.88	10.42	12.46	0.88	11.72	A-2-6(0)	SC	Kohezyonsuz toprak
3	Ap	30.14	14.95	15.19	0.53	13.21	A-6(2)	SC	Orta derecede plastik inorganik kil (15.5±1.0)
	Bw1	36.61	15.20	21.41	0.67	14.33	A-6(5)	SC	Orta derecede plastik inorganik kil
4	Ap	15.37	9.86	5.51	0.43	8.83	A-2-4(0)	SM	Kohezyonsuz toprak (12.0±1.5)
	Btd	35.23	14.05	21.18	0.62	13.80	A-6(4)	SC	Orta derecede plastik inorganik kil

1)USC- Birleştirilmiş toprak grubu. 2) SM- Siltli kumlar, kum ve silt karışımı. 3) CH-Yüksek plastikli inorganik killer. 4) SC-Killi kumlar, kum ve kil karışımı.

Araştırma profillerinin yüzey horizonlarında, altında yer alan –3 nolu profil hariç- "Bt" horizonlarına ve ana materyallerine göre, asidik ayrışma ve yıkanma koşullarıyla göreceli olarak daha düşük oranlarda smektit kil minerali saptanmıştır. Kaolinit kil minerali tüm horizonlarda tek düze olarak, çok düşük oranlardadır. 3 nolu profilin ana materyali hariç, tüm profillerin horizonlarında belirlenen kil minerallerinin kristallik düzeyleri zayıftır (Tablo 4).

Araştırmada Alfisol Ordosunda sınıflandırılan toprakların 12 cm ile 81 cm'leri arasında elüviyal horizon veya horizonlardan asidik koşullar altında yıkanarak, taşınan kil minerallerinin birikmesiyle argillic horizon veya horizonlarında ped yüzeylerinin yanal ve üst taraflarında ve/veya porların çeperlerinde, kil zarları (kil kütanları) oluşmaktadır. Bu kil zarları, toprak matriksinin toprak çözeltisine bakan, değinme bölümlerini veya bitki köklerinin değinme yüzeylerini oluşturmaktadır.



X- Bitki köklerinin kil zarlarıyla dolaysız değinme bölgesindeki, katı değinim- değişim alanı ile bitki besin elementlerinin alınması
Y- Bitki köklerinin toprak çözeltisiyle değinme bölgesindeki, solüsyon değinim- değişim alanı ile bitki besin elementlerinin alınması

Şekil 1. Bir Alfisol Ordosu Toprağında Bir Argillic Horizonu (Bt)'nda Kil Kütanları Yardımıyla Katı Değinim-Değişim ve Solüsyon Değinim- Değişimi ile Bitkilerin Bitki Besin Elementlerinden Daha Fazla Düzeyde Faydalanması Koşullarının Mekanizması.

Tablo 4. Araştırma Toprak Profillerinin Epipedon Argillic Horizonları ve Ana Materyaldeki Kil Fraksiyonlarındaki Kil Minerallerinin Göreceli Oranları ve Kristallik Durumları

Profil No	Horizon	Derinlik (cm)	Özellik	Smektit		Kaolinit	
				Bolluk*	Kristallik**	Bolluk*	Kristallik**
1	Ap1	0-10	Yüzey horizonu	+	x	+	x
	Bt1	29-52	Argillic horizon	++	x	+	x
	C	85-127	Ana materyal	+++	x	+	x
2	Ap3	22-30	Yüzey horizonu	+	x	+	x
	Bt1	41-61	Argillic horizon	+	x	+	x
	C	94-123	Ana materyal	++	x	+	x
3	Ap	0-18	Yüzey horizonu	+	x	+	x
	Bt	53-70	Argillic horizon	++	x	+	x
	C	70-101	Ana materyal	+++	xx	+	x
4	Ap	0-12	Yüzey horizonu	+	x	+	x
	Bt1	28-37	Argillic horizon	++	x	+	x
	C	81-110	Ana materyal	+++	x	+	x

*+ Düşük; ++ Orta bol; +++ Başat
** x Zayıf; xx Orta; xxx İyi

Toprak matriksi daha düşük oranda kil fraksiyonunu içermekte ve daha düşük oranda kil fraksiyonunu içermekte ve dolaylı olarakta daha düşük katyon değişim kapasitesine ve su tutma kapasitesine sahiptir. Normalde bu durum toprak matriksinin daha az düzeyde bitki besin elementlerini tutması anlamına gelmektedir. Ancak bu topraklarda oluşan kil zarları şekil 1 A ve B'de görüldüğü gibi bitki kökleri ile yakın dokunum konumunda; kil zarları üzerinde absorbe olmuş besin elementlerini katı değinim- değişim ile bitki besin elementlerinin alımı kuramına göre köklerin salgıladıkları hidrojenle yer değiştirerek bitkilerin daha fazla düzeyde besin elementlerinin alımını sağlamaktadır. Aynı durum bitki besin elementlerinin solüsyon değinim-değişimi ile bitki köklerinin toprak çözeltisindeki besin elementlerinden daha fazla düzeyde yararlanma koşullarıyla; kil zarlarının yüzeylerinde, toprak matriksine göre daha fazla oranda absorbe olan besin elementlerinin yer değiştirerek oluşturduğu verimli bir ortamın koşulları şekil 1C, D ve E'de görülmektedir. Bu durum, Alfisol Ordosu topraklarda özellikle kil minerallerinin dağınık dağılım gösterdiği hafif tekstür sınıfındaki topraklara veya kil minerallerinin yıkanıp, solum derinliğinden uzaklaştığı diğer topraklara göre önemli derecede avantaj sağlamaktadır. Bu konum benzer jeomorfik birimler, ana materyal ve iklim koşullarında oluşmuş Mollisol ve İnceptisol gibi diğer Ordolara giren topraklar için geçerli olabilenlere göre de düşük smektit tipi kil minerallerini içeren Alfisollerin benzersiz bir avantajıdır. Vertisol ve Entisol toprakları gibi killeri yüksek oranda içeren topraklarla da karşılaştırıldığında, yüzeyler üzerinde yıkanmayla killerin düzenlemesinin avantajıda oldukça fazladır.

KAYNAKLAR

Black, J. M., 1965. Methods of Soil Analysis. Part I and II.ASA Publications, No:9, Madison-Wisconsin USA.

Cangir, C. ve D. Boyraz, 2000 a. Sultanköy Beldesi (İpsala- Edirne) Arazilerinin Ayrıntılı Toprak ve Haritalaması, Arazi Kullanım Planlaması. T. Ü. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü. Tekirdağ. S:186.

Cangir, C. ve D. Boyraz, 2000 b. Karamehmet Köyü (Çorlu- Tekirdağ) Arazilerinin Ayrıntılı Toprak ve Haritalaması, Arazi Kullanım Planlaması. T. Ü. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü. Tekirdağ. S:190.

Jackson, M.L.,1958. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N. J., USA.

Jackson, M.L.,1973. Soil Chemical Analysis. Advanced Course. Department of Soil Science, University of Wisconsin, USA. Pub. By the author.

Karayolları Genel Müdürlüğü, 1967. Toprak Mühendisliği bilgileri ve Deneyleri. Bayındırlık Bakanlığı Karayolları Genel Müdürlüğü Yayın No: 146. Karayolları Matbaası, Ankara.

Munsuz, N., 1985. Toprak Mekaniği ve Teknolojisi. A. Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 922. Ders Kitabı: 260. Ankara.

Schlichting, E. and H.P. Blume, 1966. Bodenkundliches Practikum. Verlag Paul Parey, Hamburg and Berlin.

Soil Survey Staff, 1963. Soil Survey Laboratory Methods and Procedures For Collecting Soil Smples. Soil Survey Investigation Report No:1. USDA, Washington. USA.

Soil Survey Staff, 1993. Soil Survey Manual by Soil Survey Division Staff. United States Department of Agriculture Handbook No: 18. USDA. Washington.USA.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

YUMURTA TAVUĞU YEMLERİNE KATILAN BENTONİTİN (EXCELLFS/6) VERİM PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİSİ*

The Effect Of Bentonite (Excell Fs/6) On Egg Performance Of Laying Hens

Fatma İNAL, Nurettin GÜLŞEN, Behiç COŞKUN ve Cavit ARSLAN

S.Ü. Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları ABD, 42031, KONYA
e-posta: fainal@selcuk.edu.tr, ngulsen@selcuk.edu.tr, bcoskun@selcuk.edu.tr, carslan@selcuk.edu.tr

ÖZET

Excell FS/6 adlı bir bentonitin yumurta tavuklarında yumurta verimi, yumurta ağırlığı, yumurta özgül ağırlığı, yem tüketimi ve yemden yararlanma üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapıldı. Çalışmada 32 haftalık yaşta toplam 320 adet Babcock B-380 kahverengi yumurtacı tavuk kullanıldı. Tavuklar % 0, 1.5, 2.5 ve 3.5 düzeylerinde bentonit içeren yemlerle ad libitum beslendi.

Üç ay süren araştırma boyunca gruplar arasında yumurta verimi bakımından belirgin bir farklılık oluşmadı. Çatlak, kırık ve anormal büyüklükteki yumurtalardan oluşan hasarlı yumurta oranının % 1.5 ve 2.5 oranında Excell FS/6 kullanılan gruplarda yaklaşık yarı yarıya azaldığı ($P<0.05$) gözlendi. % 3.5 düzeyinde kullanılan bentonitin ise hasarlı yumurta oranı üzerine olumlu bir etkisi bulunmadı.

Yumurta ağırlıkları gruplarda sırasıyla 61.42, 61.15, 61.21 ve 60.41 g olarak bulundu, gerek yumurta ağırlığı ve gerekse özgül ağırlıklar bentonit ilavesinden etkilenmedi. Bir kg yumurta için tüketilen yem miktarı kontrol grubunda 2.47 kg, % 1.5 ve % 2.5 bentonit yedirilen gruplarda 2.45 ve 2.43 kg olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, yumurta performansı

ABSTRACT

The experiment was conducted to evaluate the effects of bentonite (Excell FS/6) on egg production, egg weight, egg spesific gravity, feed consumption and feed efficiency of laying hens. 320 Babcock B-380 Brown laying hens at 32 week of age fed diets containing 0 (control), 1.5, 2.5 and 3.5 % bentonite ad libitum.

Egg yield was not affected by feeding diets containing bentonite for three months. Damaged egg rates were decreased ($P<0.05$) by feeding 1.5 and 2.5 Excell FS/6. The level of 3.5 % did not affect damaged egg rate.

Egg weights were 61.42, 61.15, 61.21 and 60.41 g of experimental groups, respectively. Both of egg weight and egg spesific gravity were not influenced by bentonite. While feed efficiency (kg feed/kg egg) was 2.47 in control, 2.45 and 2.43 in the groups feeding 1.5 and 2.5 % bentonite.

Key Words: Bentonite, egg performance

* Bu çalışma Bensan A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

Fatma İNAL, Nurettin GÜLŞEN, Behiç COŞKUN ve Cavit ARSLAN

GİRİŞ

Smektit grubu kil minerallerinden birini veya birden fazlasını yüksek oranda içeren killere bentonit adı verilmektedir. Bentonit % 75-80 oranından yüksek düzeyde montmorillonit içeren (Çelik, 1993; Demirel, 1995; Temur 1994) yumuşak kolloidal özellikte bir alüminyum hidroksisilikattır (Demirel, 1995). Bentonitin özgül ağırlığı yaklaşık 2.5-2.8 g/cm^3'tür (Demirel 1995, Temur, 1994). Genellikle beyaz, sarı, pembe veya yeşil renkte bulunmaktadırlar. Büyük bölümü montmorillonitten oluşan kaliteli bir bentonit su ile yaklaşık 6-7 kat şişebilmekte, ayrıca 200 °C'ye kadar ısıtıldığında şişme özelliğinde de artış görülmektedir (Çelik, 1993).

Bentonit yatakları yönünden en zengin 2. ülke olan Türkiye, Dünya bentonit yataklarının yaklaşık % 20'sine sahiptir. Türkiye'de üretilen bentonitin % 70-80'i iç piyasada kullanılmakta geri kalan bölümü ise ihraç edilmektedir (Temur, 1994). Bentonitlerin çok sayıda kullanım alanı mevcuttur. Bentonitler sondaj işlemlerinde, seramik sanayiinde, demir cevheri peletlerinin hazırlanmasında, absorban madde olarak, hayvan yemlerinde, filtrasyon temizleme işlemlerinde, su yalıtımında, renk ağartmada, inşaat sektöründe, tarım ilaçlarının hazırlanmasında, kedi kumu gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirel, 1995; Kırıkoğlu, 1990; Temur, 1994). Ayrıca son dönemlerde büyük tehlikeler doğuran radyoaktif atıkların depolanmasında da büyük önem taşımaktadırlar (Çelik, 1993).

1960'lı yıllarda hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda montmorillonitin besin maddelerinin sindirim kanalından geçişini yavaşlatarak enerjinin kullanım etkinliğini arttırdığı tespit edilmiştir (Anonim, 1995).

Kanatlı rasyonlarında kullanılan sodyum alüminosilikatların fosfor kullanımını önemli derecede etkilediği (Monstaghian ve ark., 1991), yumurta spesifik gravitesini ise artırdığı belirtilmiştir (Monstaghian ve ark, 1991; Roland, 1990; Roland, 1991). Bu maddelerdeki iyon değiştirme kapasitesinin ve pH'nın yüksek olmasının spesifik gravite üzerine olumlu etkide bulunduğu bildirilmiştir (Roland ve ark., 1990). Fosfor kullanımı üzerine olan olumsuz etkinin ise sindirim sisteminde bu maddelerdeki alüminyum ve yemdeki fosforun kompleks oluşturmasından kaynaklanabileceği ileri sürülmüştür (Monstaghian ve ark., 1991; Roland, 1990; Roland, 1991).

Yağ sanayiinde ağartma işleminde kullanılmış olan ve % 42.14 ham yağ ihtiva eden bentonitin 35 haftalık yumurtacı tavukların rasyonlarına 16 hafta süreyle % 0, 2.5, 5, 7.5, 10 düzeylerinde katılması sonucunda yumurta verimi, yem tüketimi, 1 kg yumurta için tüketilen yem miktarı, yumurta ağırlığı, yumurta komponentlerinin verimi ve albumin kalitesinin bir göstergesi olan Haugh ünitesinin bentonit düzeylerinden etkilenmediği bildirilmiştir. Aynı çalışmada rasyonda % 10 düzeyinde yağlı bentonit bulunan grupta canlı ağırlığın arttığı ($P<0.05$), % 5, 7.5, 10 düzeyinde bentonit kullanılan gruplarda ise istatistiksel olarak önemli olmasa da yumurta kabuğu kalınlığının azaldığı bildirilmiştir (Al-Zubaidy, 1992).

Ticari bir bentonit kaynağının rasyona % 0, 2.0, 2.5, 3 oranlarında katılmasıyla en yüksek yumurta veriminin % 2.5 bentonit düzeyinde alındığı ve birim yumurta için yem tüketiminin % 13 daha az gerçekleştiği açıklanmıştır. Rasyonda % 2.5 oranında bentonitin araştırıldığı

aynı araştırmanın 2. denemesinde ise kontrol ve deneme grubunda yumurta randımanının sırasıyla % 72.4, % 79.5, 10 adet yumurta için tüketilen yem miktarının 1.61, 1.63 kg, ortalama yumurta ağırlığının 54.2 ve 50.5 g, yumurta kabuğu ağırlığının 5.58 ve 5.35 g bulunduğu bildirilmiştir (Vasil'ev ve Mirzaliev, 1990).

Alüminosilikatların mikotoksikozisin önlenmesi üzerine de olumlu etkileri bulunmaktadır. Yemlerinde AFB_1 ve AF bulunan tavuklarda Na ve Ca alüminosilikat kullanımıyla toksisitenin hafiflediği bildirilmiştir (Kubena, 1990). Voss ve ark. (1993) tarafından yapılan bir çalışmanın sonuçlarına göre bentonitin toksik bir madde olmadığı ve aflatoksikozise karşı etkili bulunduğu, yemlere farklı amaçlarla % 2.5 düzeyine kadar bentonit katılabileceği bildirilmiştir.

Bentonitler broyler beslemesinde de kullanılmaktadırlar. Kolza yağının rafinasyonunda kullanılmış olan bentonitin % 7.5 düzeyine kadar broyler rasyonuna katılmasıyla yem tüketimi, büyüme oranı, ve yemden yararlanmanın olumsuz yönde etkilenmediği ifade edilmiştir (Blair ve ark., 1987).

Tarım ve Köyişleri Bakanlığının 26 Mayıs 1996 tarih ve 22647 sayılı resmi gazetedeki tebliği, bentonit (montmorillonit)'in bütün hayvan türlerinin karma yemlerinde en fazla 20 000 mg/kg (% 2) düzeyinde kullanılabileceğini bildirmektedir (Anon., 1996).

Bentonitin diğer önemli bir özelliği de iyi bir pelet bağlayıcı olmasıdır ve bu amaçla yem fabrikalarında kanatlı rasyonlarında % 1-2 oranında kullanılmaktadır (Al-Zubaidy, 1992).
Bu çalışma yüzey alanı artırılarak adsorban gücü maksimum düzeye çıkarılmış Excell FS/6 adlı bir bentonitin, yumurta tavuklarında verim performansı üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

YÖNTEM

Araştırma Selçuk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvancılık Araştırma ve Uygulama Ünitelerinde yaklaşık 3 ay sürdürüldü. Toplam 320 adet 32 haftalık yaşta Babcock B-380 Kahverengi ticari yumurtacı tavuk kullanıldı. Tavuklar her birinde 80 hayvan bulunan 4 gruba ayrıldı ve her grup kendi içinde 10'ar tavuktan oluşan 8 alt gruba ayrıldı, bu alt grupların kafesteki yerleri kura ile belirlendi.

Birinci grup olan kontrol grubuna özel bir yem fabrikasından temin edilen ve bileşimi tablo 1'de görülen Kafes 1 yumurta tavuğu yemi yedirildi. İkinci gruptaki hayvanlara kontrol yeminin % 1.5'u, 3. gruptaki hayvanlara kontrol yeminin % 2.5'u, 4. gruptaki hayvanlara ise kontrol yeminin % 3.5'u yerine Excell FS/6* (SiO_2,%62-63; Al_2O_3,%17-18; Fe_2O_3,%3-4; TiO_2,%0.6-0.7; MgO, %2-3; CaO, %2-3; Na_2O, %2.5-3.5; K_2O, %0.8-1.5**) içeren yemler verildi.

* Bensan Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş., Tuğlacıbaşı mah. Poyraz sk. Sadıkoğlu İş Merkezi, Kadıköy, İstanbul
** TÜBİTAK-MAM, Kimya Bölümü

Araştırma boyunca yumurta verimleri her gün aynı saatlerde kaydedildi; kırık, çatlak, anormal büyüklükteki yumurtalar hasarlı yumurta sınıfında değerlendirildi. Ayda bir olmak üzere her alt gruptan rasgele 5'er yumurta alınarak iki gün üst üste 0.01 g'a hassas elektronik terazi ile tartılarak yumurta ağırlıkları ve yumurta özgül ağırlıkları (Hempe ve ark.,1988) belirlendi. Bütün gruplarda ad libitum besleme uygulandı ve yemler 14 günlük periyotlarla tartılarak yem tüketimleri tespit edildi. Bir kg yumurta üretimi için tüketilen yem olarak ifade edilen yemden yararlanma derecesi gruplarda her bir dönemde tüketilen toplam yem miktarının o döneme ait toplam yumurta ağırlığına bölünmesiyle tespit edildi.

Araştırmada kullanılan karma yemin kuru madde, ham kül, ham yağ, ham protein analizleri AOAC'de (1984) bildirilen metotlar göre, ham selüloz analizi ise Crampton ve Maynard'ın bildirdiği metoda uygun olarak yapıldı (Akkılıç ve Sürmen, 1979). Araştırmada elde edilen veriler SPSS istatistik paket programında One Way Anova testine göre değerlendirildi (SPSS, 1992).

Tablo 1. Kontrol yeminin bileşimi

Yem maddesi	**%**
Mısır	59.5
Soya küspesi	9.6
Ayçiçeği küspesi	13.5
Balık unu	0.8
Et-kemik unu	2.5
Tam yağlı soya	4.7
Kireç taşı	8.4
Dikalsiyum fosfat	0.4
Tuz	0.26
Vitamin[2]-mineral[1] karması	0.25
Kemizym	0.05
Metiyonin	0.04
Analiz sonuçları	
Kuru madde	92,17
Ham kül	11.28
Ham protein	16.67
Ham yağ	3.26
Ham selüloz	5.49

(1): Mineral Karması: Her kg'ında; Mn:80 000 mg, Fe:35000 mg, Zn:50 000 mg, Cu;5 000 mg, I:2000 mg, Co:400 mg, Se:150 mg ihtiva eder.

(2): Vitamin Karması: Her 2.5 kg'ında; Vit A:12 000 000 IU, Vit D_3:2 000 000 IU, Vit E:30 000 mg, Vit K_3:3 000 mg, Vit B_1:3000 mg, Vit B_2:6 000 mg, Vit B_6:5 000 mg, Vit B_{12}:15 mg, Niasin:25 000 mg, Biotin:40 mg, Karotenoid:8 000 mg, Folik Asit:1 000 mg, Kolin Klorid:300 000 mg, Vit C:50 000 mg ihtiva eder.

BULGULAR

Deneme gruplarına ait sağlam ve hasarlı yumurta verimleri tablo 2'de, yumurta ağırlıkları ile özgül ağırlıkları tablo 3'de verilmiştir. Tablo 4'de gruplardaki yem tüketimleri ve yemden yararlanma (1 kg yumurta için tüketilen yem miktarları) değerleri görülmektedir. Tablo 5'da da araştırmada elde edilen verilerin ortalamaları bulunmaktadır.

Tablo 2. Farklı dönemlerde elde edilen sağlam ve hasarlı yumurta verimleri, %

Dönemler	Kontrol	Bentonit		
		%1.5	%2.5	%3.5
Yumurta verimi, %				
0-30 gün	92,13	92,33	91,88	91,46
30-60 gün	88,61	88,51	89,92	88,75
60-94 gün	76,43	74,89	74,71	75,42
Hasarlı yumurta, %				
0-30 gün	0,37	0,18	0,41	0,55
30-60 gün	1,50a	0,66b	0,38b	1,14ab
60-94 gün	1,19	0,64	0,96	1,25

a,b: Aynı satırda değişik harf taşıyan değerler arası farklılık önemlidir (P<0.05)

Tablo 3. Gruplarda yumurta ağırlıkları

Dönemler	Kontrol	Bentonit		
		%1.5	%2.5	%3.5
Yumurta ağırlığı, g				
0-30 gün	62,61	62,21	61,70	61,59
30-60 gün	61,34	60,61	61,21	60,12
60-94 gün	60,30	60,63	60,71	59,54
Yumurta özgül ağırlığı				
0-30 gün	1,089	1,089	1,090	1,089
30-60 gün	1,088	1,087	1,087	1,090
60-94 gün	1,090	1,088	1,090	1,090

Tablo 4. Dönemlere göre yem tüketimi ve yemden yararlanma oranları

Dönemler	Kontrol	Bentonit		
		%1.5	%2.5	%3.5
Günlük yem tüketimleri, g				
0-30 gün	137,09	133,98	130,19	139,95
30-60 gün	132,75	125,95	126,55	136,35
60-94 gün	118,08	118,65	120,81	119,68
Bir kg yumurta üretimi için tüketilen yem miktarı ,kg				
0-30 gün	2,37	2,33	2,30	2,49
30-60 gün	2,45	2,35	2,30	2,56
60-94 gün	2,58	2,66	2,69	2,71

Tablo 5. Araştırmada elde edilen toplu performans sonuçları

		Bentonit		
Performans özelliği	**Kontrol**	**%1.5**	**%2.5**	**%3.5**
Yumurta verimi,%	85,72	85,25	85,50	85,21
Hasarlı yumurta,%	1,02a	0,49b	0,58ab	0,98ab
Yumurta ağırlığı,g	61,42	61,15	61,21	60,41
Yumurta özgül ağırlığı	1,089	1,088	1,089	1,090
Yem tüketimi,g/gün	129,31	126,19	125,85	131,99
Yemden yararlanma, kg yem/kg yum.	2,47	2,45	2,43	2,59
Mortalite,%	2.50	3.75	1.25	2.50
Canlı ağırlık değişimi,g	+8.61	+8.89	+14.58	+25.62
Satılabilir yumurta sayısı/ton yem	6550.15	6716.86	6747.72	6381.54
Satılabilir yumurta sayısı farkı,adet	0	+166.71	+197.57	-168.61
Satılabilir yumurta sayısı farkı,%	100	102.55	103.02	97.43

a,b: Aynı satırda değişik harf taşıyan değerler arası farklılık önemlidir (P<0.05)

TARTIŞMA VE SONUÇ

Yumurta tavuklarının yemlerine % 1.5, 2.5 ve 3.5 oranlarında katılan bentonit araştırma boyunca yumurta verimini etkilememiştir (Tablo 2). Kontrol yemi ve bentonit içeren yemlerle beslenen deneme gruplarında ortalama yumurta verimleri sırasıyla % 85.72, 85.25, 85.50 ve 85.21 (P>0.05) olarak gerçekleşmiştir. Yapılan bir çalışmada (Al-Zubaidy, 1992) rafinasyon işleminde kullanılan bentonitin yumurta verimini etkilemediği bildirilirken; Vasil'ev ve Mirzaliev (1990) tarafından yürütülen ve iki ayrı bentonit kaynağının denendiği bir araştırmada ise yumurta veriminin arttığı, bu artışın % 2.5 seviyesinde bentonit kullanılan grupta daha belirgin olduğu açıklanmıştır.

Tablo 2'de gruplardaki hasarlı yumurta oranları verilmiştir. Araştırmanın 30-60. günleri arasında % 1.5 ve 2.5 düzeylerinde bentonit kullanılan gruplarda hasarlı yumurta oranları kontrol grubuna kıyasla önemli derecede azalmıştır (P<0.05). Araştırma geneli dikkate alınacak olursa bu farklılaşmanın sadece % 1.5 bentonit yedirilen grupta belirgin olarak ortaya çıktığı görülmektedir (P<0.05). Bentonit bulunan gruplarda kontrol grubuna göre hasarlı yumurta oranının azalmasının, bentonitin mineral madde içeriğine ya da yumurta kabuğu oluşumunu teşvik etmesine bağlı olabileceği tahmin edilmektedir. Nitekim sodyum aluminosilikatın Ca'a affinitesinin ve iyon değiştirme kabiliyetinin yüksek olduğu, Na, Al ve silika içerdiği, aluminyumun sindirim sisteminde fosfor ile bir kompleks oluşturarak fosforun kullanımını azalttığı, silikanın kemik mineralizasyonunu, dolayısıyla yumurta kabuğu mineralizasyonunu artırdığı ileri sürülmektedir (Roland, 1990,1991). Araştırma genelinde gerçekleşen hasarlı yumurta oranları deneme gruplarında bentonit miktarına paralel olarak artmış (Tablo 5); en düşük hasarlı yumurta oranı % 0.49 ile % 1.5 bentonit bulunan grupta, en yüksek % 0.98 ile % 3.5 bentonit bulunan grupta tespit edilmiş, ancak kontrol grubuna göre (% 1.02) her üç bentonit bulunan grupta da daha düşük bulunmuştur. İki farklı bentonit kaynağının denediği bir çalışmada (Vasil'ev ve Mirzaliev, 1990) % 2.5 düzeyinde kullanılan bir bentonitin yumurta kabuğu ağırlığını % 12-13 oranında artırdığı bildirilirken, diğer

bentonit çeşidinin ise 0.23 g azalttığı şeklinde zıt sonuçlar bildirilmiştir. Yağ rafinasyonunda kullanılmış bentonitin rasyonda % 2.5 düzeyine kadar yumurta kabuk kalınlığını etkilemediği, % 2.5-10 seviyeleri arasında bentonitin her % 2.5'luk artışı ile birlikte yumurta kabuğunun 0.02-0.03 mm inceldiği ($P<0.05$) tespit edilmiştir (Al-Zubaidy, 1992).

Yumurta ağırlıkları ve özgül ağırlıkları bütün dönemlerde (Tablo 3) ve araştırma genelinde (Tablo 5) gruplar arasında farklı bulunmamış ($P>0.05$), kontrol, % 1.5 ve % 2.5 bentonit bulunan gruplarda araştırma genelinde 61 g civarında yumurta ağırlığı elde edilirken % 3.5 bentonit bulunan grupta yumurta ağırlığının kontrol grubundakinden 1.01 g daha düşük olduğu belirlenmiştir. Kullanılmış bentonitin yumurta ağırlığını etkilemediği (Al-Zubaidy, 1992), Kelesskil adı verilen bir bentonitin ise yumurta ağırlığını 3.7 g azalttığı (Vasil'ev ve Mirzaliev, 1990) ifade edilmektedir. Yumurta özgül ağırlığında sodyumalüminosilikat kullanımı ile oluşan artışlar ise (Monstaghion ve ark.,1991; Roland, 1990; 1991) bu çalışmada gerçekleşmemiştir.

Tablo 4'de yem tüketimlerinin gruplar arasında farklı olmadığı görülmektedir. Araştırmanın ilk 60 gününde ve genelinde yem tüketiminin kontrol grubu ile % 3.5 bentonit bulunan grupta yüksek olduğu görülmektedir. % 2.5 düzeyine kadar bentonit seviyesinin yem tüketimini istatistiksel olarak önemli derecede olmasa da azalttığı (Tablo 5) söylenebilir. Blair ve ark. (1987) ile Al-Zubaidy (1992) yağ rafinasyonunda kullanılmış bentonitin yem tüketimi üzerine olumsuz etki oluşturmadığını bildirmişlerdir.

Yemden yararlanma ilk 60 gün boyunca ve araştırma genelinde rasyonda % 2.5'a kadar bentonit kullanımı ile artış göstermiş ($P>0.05$), % 3.5 bentonit kullanımında ise azalmıştır, ancak bu farklılaşmalar istatistiki olarak önemli bulunmamıştır (Tablo 5). Bir çalışmada da bentonitin bir kg yumurta üretimi için tüketilen yem miktarını etkilemediği ortaya konmuştur (Al-Zubaidy, 1992). Yantar-1 adı verilen bir bentonitin rasyonda % 2.5'a kadar kullanılmasıyla birim yumurta verimi için %13 daha az yem tüketildiği, Kelesskil adlı bir bentonitin ise 10 adet yumurta üretimi için tüketilen yem miktarını 20 g artırdığı bildirilmektedir (Vasil'ev ve Mirzaliev, 1990).

Sonuç Olarak; Yumurta tavuklarının yemlerinde Excell FS/6 kullanımı yumurta verimi, yumurta ağırlığı ve yumurta özgül ağırlığı üzerine olumlu ya da olumsuz bir etki oluşturmamıştır. % 1.5 ve 2.5 Excell FS/6 hasarlı yumurta oranını (çatlak, kırık, anormal büyüklük) sırasıyla yaklaşık % 52 ve % 43 oranlarında azaltmıştır. Başka bir ifadeyle bu çalışmada % 1.5 ve 2.5 bentonit kullanımı ile her ton yemle yaklaşık 167 ve 198 adet daha fazla satılabilir yumurta elde edilmiştir. Excell FS/6, % 1.5 ve 2.5 oranlarında kullanıldığında günlük yem tüketimini yaklaşık 3-4 g azaltmıştır.

Bu çalışmanın sonuçlarına göre Excell FS/6'nın yumurta tavuğu yemlerine % 3.5'a kadar herhangi bir olumsuz etki göstermeksizin katılabileceği, ancak % 1.5 ve % 2.5 oranlarının verim performansı açısından daha uygun olduğu söylenebilir.

Yumurta tavuklarında zeolit kullanımı ile ilgili fazla sayıda çalışma olmasına rağmen bentonit kullanımı ile ilgili çalışmaların sayısı kısıtlıdır, dolayısıyla bentonitlerle ilgili daha ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç vardır.

KAYNAKLAR

Akkılıç M, Sürmen S., 1979. Yem Maddeleri ve Hayvan Besleme Laboratuvar Kitabı. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.

Al-Zubaidy, S.S., 1992. Evaluation of Spent Bleaching and Filtering Clay-A Bentonite Product from Palm Oil Refining as A Potential Feed İngredient in Layer Diets. Anim. Feed Sci. and Tech., 40, 13-19.

Anonym 1995. Animal Nutrition-All Grist to the Mill. International Minerals, December.

Anonim 1996. Resmi Gazete. Tebliğler:Yemlik Preparat ve Mineral Yemlerin Satış ve Tescil İşlemlerinde Uyulması Gereken Hususlar Hakkında Tebliğ. 26 Mayıs, 22644, 20.

AOAC 1984. Official Methods of Analysis. Association of Official Agricultural Chemists, 15th ed., Washington D.C.

Blair. R., Gagnon J., Salmon, R.E., Pickard, M.D., 1987. Evaluation of Spent Bleaching Clay as A Feed Supplement in Broiler Diets. Nutr. Abst. and Rew., Series B, 57, 9, 568.

Çelik, M., 1993. Smektit Grubu. Özel Mineroloji, Bizim Büro Basımevi, Konya.

Demirel, H., Karapınar, N., Akça, K., 1995. Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-31, 21-22 Nisan, İzmir, Türkiye.

Hempe, J.M., Lauxen, R.C., Savage, J.E., 1988. Rapid determination of egg weight and Spesific gravity of eggs. Poultry Sci., 67, 902-907.

Kırıkoğlu, S., 1990. Bentonit. Endüstriyel Hammaddeler, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.

Kubena, L.F., Harvey, R.B., Huff, W.E. and Corrier, D.E., 1990. Efficacy of hydrated sodium calcium aluminosilicate to reduce the toxicity of aflatoxin and T-2 toxin. Poultry Sci.,69, 1078-1086.

Monstaghian, J., Parsons, C.M., Leeper, R.W., Harrison, P.C., Koelkebeck, K.W., 1991. Effect of Sodium Aluminosilicate on Phosphorus Utilization by Chicks and Laying Hens. Poultry Sci., 70, 955-962.

Roland, D.A., 1990. The relationship of dietary phosphorus and sodium aluminosilicate to the performance of commercial leghorns. Poultry Sci., 69, 105-112.

Roland, D.A., Rabon, H.W., Frost, T.J., 1990. Response of Commercial Leghorns to Sodium Aluminosilicate When Fed Different Levels and Sources of Available phosphorus. Poultry Sci., 69, 2157-2164.

Roland, D.A., 1991. Influence of Sodium Aluminosilikate, Hydroxy-Sodalite, Carnegieite, Aluminum Sulfate, and Aluminum Phosphate on Performance of Commercial Leghorns. Poultry Sci., 70, 805-811.

SPSS for Windows 1992. 5.0.1 SPSS İnc.

Temur, S., 1994. Bentonit Yatakları. Endüstriyel Hammaddeler, S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fak., Konya.

Vasil'ev, K., Mirzaliev, Y., 1990. A mineral supplement (in the diets for hens). Nutr. Abst. and Rew., Series B, 60, 8, 639.

Voss, K.A., Dorner, J.W. and Cole, R.J., 1993. Amelioration of Aflatoxicosis in Rats by Volclay NF_BC, Microfine Bentonite. Journal of Food Protection, 56,7, 595-598.

BİR BENTONİTİN EXCELL FS/7) SÜT İNEKLERİNDE SÜT VERİM PERFORMANSI, BAZI SÜT ve RUMEN PARAMETRELERİ ile SİNDİRİLEBİLİRLİK ÜZERİNE ETKİSİ*

Effects of Bentonite (Excell Fs/7) On Milk Yield, Some Milk and Rumen Parameters, and Digestibility In Dairy Cattle

Nurettin GÜLŞEN, Fatma İNAL, Cavit ASLAN ve H.Derya UMUCALILAR

[1]S.Ü. Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları ABD, 42031, KONYA
e-posta: ngulsen@selcuk.edu.tr, fainal@selcuk.edu.tr, carslan@selcuk.edu.tr, hderya@selcuk.edu.tr

ÖZET

Çalışma 12 adet İtalyan siyah alaca süt ineği kullanılarak kontrol ve konsantre yemine % 4 düzeyinde bentonit (Excell FS/7) ilave edilen iki grupta sürdürüldü. Bentonitin süt verimi, rumen fermentasyonu ve besin maddelerinin sindirilebilirliği üzerine etkileri incelendi.

Araştırma boyunca kontrol grubu ile bentonit verilen grupta günlük süt verimi (23.67 ve 23.92 l), sütte kuru madde, yağ (% 3.13 ve 3.05), protein ve laktoz düzeyleri bakımından herhangi bir farklılık gözlenmedi. Bentonitin istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte kuru madde tüketimini % 2.64 oranında azalttığı, 1 litre sütün yem maliyetini % 3.57 oranında düşürdüğü belirlendi.

Rumen sıvısında TUYA ve pH değerleri bentonit ilavesinden etkilenmezken, amonyak N'u düzeyi (254.31 ve 115.92 mg/l) önemli derecede düşük bulundu ($P<0.01$). İndikatör metoduna göre tespit edilen ham protein sindirilme derecesi (% 61.33 ve 54.17) bentonit verilen grupta daha düşük olarak tespit edildi ($P<0.01$). Kuru madde ve ham selüloz sindirilebilirliği bentonit ilavesinden etkilenmedi.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, rumen parametreleri, sindirilebilirlik, süt ineği, süt verim performansı

ABSTRACT

Twelve Holstein cows were divided into two groups and fed unsupplemented (Control) or included bentonite (Excell FS/7) supplement to evaluate its effect on milk production, rumen fermentation, and nutrient digestibility. Dry matter intake (2.64 %) and feed cost of each kg milk (3.57 %) was lower in bentonite fed cows, but differences were not significant. No significant differences were observed in daily milk production (23.67 vs 23.92 l), milk solids, milk fat (3.13 vs 3.05 %), protein and lactose percentages of control or bentonite groups. Ruminal pH and total fatty acid concentration were unaffected by treatment, while ammonia-nitrogen (115.92 vs 254.31 mg/l) was significantly decreased ($P < 0.01$) by bentonite. Digestibility of crude protein was decreased by bentonite (54.17 vs 61.33 %) ($P < 0.01$). Dry matter and crude fibre digestibilities were not affected by bentonite supplementation

Key Words: Bentonite, rumen parameters, digestibility, dairy cow, milk yield performance

*Bu çalışma Bensan A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

GİRİŞ

Silikat mineralleri aralarında çeşitli katyonların girebileceği üç boyutlu oksijen atomu dizileri biçiminde yapılardır. Jeolojide Na, K ve Ca aluminosilikat bileşimli mineral grubuna feldispat denilmektedir. Feldispatlar farklı ortamlarda ayrışarak farklı ürünler vermektedir. Ayrışma ortamı pH'sının 8-9, Al_2O_3/SiO_2 oranının 1/3 veya daha az olması montmorillonit oluşumuna yol açmaktadır (Temur, 1994). Bentonit, kolloid, doğal bir sulu sodyum kalsiyum aliminyum silikat bileşiğidir (Demirel ve ark., 1995; Temur, 1994; Çelik, 1993) Genellikle volkanik küllerin bozulmasıyla oluşur ve çoğunluğu montmorillonitten ibarettir. Ham bentonit yumuşak, kolay kırılabilen, yağlımsı görüntüye sahip bir kayaçtır. Çoğunlukla beyaz, sarı, bej, pembe veya yeşilimsi renktedir. Partikülleri çok incedir, su tutma kapasitesi yüksektir, on mislinden fazla su ile karıştırıldığında oldukça visköz bir jel süspansiyon elde edilir. Dünya bentonit yataklarının yaklaşık % 20'si Türkiye'de bulunmaktadır. Yılda yaklaşık 300 bin ton üretilen bentonitin % 70-80'i iç piyasada kullanılmakta, geri kalan bölüm ise ihraç edilmektedir (Temur, 1994).

Bentonitler sondaj işlemlerinde, seramik sanayiinde, demir cevheri peletlerinin hazırlanmasında, absorban madde olarak, hayvan yemlerinde, pelet bağlayıcı olarak, filtrasyon işlemlerinde, boya ve vernik üretiminde, renk ağartmada, inşaat sektöründe, su yalıtımında, tarım ilaçlarında, kedi altlığı olarak vb birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Demirel ve ark., 1995; Temur, 1994; Kırıkoğlu, 1990; Al-Zubaidy, 1992). Ayrıca son dönemlerde büyük tehlikeler doğuran radyoaktif atıkların depolanmasında büyük önem taşımaktadırlar (Çelik, 1993). Çernobil patlaması neticesi radyasyonlu yonca yedirilen tavşanların rasyonlarına % 6 sodyum bentonit ilavesinden 35 gün sonra ette Cs137 ve Cs134 miktarlarının düştüğü belirlenmiştir (Piva ve ark., 1991).

Ruminantların beslenmesinde bentonit kullanımı ile ilgili çalışma sayısı fazla değildir. Tashenov ve ark. (1989) bentonitin protein metabolizmasını düzenlediğini ve mineral madde kaynağı olduğunu bildirirken; rasyonda % 3 ve 6 oranlarında bentonit bulunmasının ineklerde süt verimini etkilemezken, timpani olaylarının azaltılmasında etkili olduğu belirlenmiştir (Carruthers, 1986). Kurudaki ineklerle yürütülen bir çalışmada (Baldi ve ark., 1996) bentonitin rumen sıvısı amonyak N'u ve toplam uçucu yağ asiti düzeyini azalttığı gözlenmiştir.

Koyunlarda yapılan çalışmalarda yemlere bentonit katılmasının rumen protozoonlarının rumenden akış hızını artırarak yapağı verimini artırdığı (Ivan ve ark., 1992b), rumenden barsaklara geçen toplam amino asit ve NH_3 formunda olmayan N akışını artırdığı belirlenmiştir (Ivan ve ark., 1996). Radnai (1992) bentonitin domuzlarda yemden yararlanmayı % 6.44 iyileştirdiğini, canlı ağırlığın maliyetini düşürdüğünü ve barınaktaki NH_3 konsantrasyonunu belirgin bir şekilde azalttığını bildirmektedir.

Bentonitin mikotoksinleri bağlayarak hayvanlar üzerindeki olumsuz etkilerini yatıştırabildiği gözlenmiştir. Bir çalışmada AFB_1 içeren yeme % 1 düzeyinde Na-bentonit katılarak beslenen domuzlarda bentonitin yem tüketimi, canlı ağırlık kazancı, serum enzim aktiviteleri, kan parametreleri, organ ağırlıkları ve mineral maddelerin metabolizmalarında görülen bozuklukları kısmen düzelttiği belirlenmiştir (Schell ve ark., 1993a). Benzeri bir çalışmada (Schell ve ark., 1993b) yeme % 0.25, 0.50, 1.00 ve 2.00 düzeylerinde Ca-bentonit katılması ile de aflatoksinden kaynaklanan olumsuz etkilerin ortadan kalktığı ve en iyi etkinin % 0.5 bentonit kullanımında görüldüğü belirlenmiştir. İneklerde yemdeki aflatoksinlerin süte

geçişinin azaltılması amacıyla 5 μg AFB_3/kg yeme % 1 düzeyinde bentonit katılarak 14 gün süren besleme periyodunda yemdeki aflatoksinin bentonit tarafından önemli ölçüde bağlandığı ve aflatoksinin süte geçişinin % 20 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Veldman ve ark., 1992).

Bentonitler diğer adsorbanlarda olduğu gibi bazı minerallerin emilimini olumsuz etkilemektedir. Nitekim Schell ve ark., (1993a) yemdeki Na ve Mg gibi bazı minerallerin emilimlerinin aksadığını bildirmektedir.

Bu çalışma Excell FS/7 adlı bir bentonitin süt ineklerinde yem tüketimi, süt verimi, sütün bileşimi, bazı rumen sıvısı parametreleri ve besin maddelerinin sindirilebilirliği üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

YÖNTEM

Araştırma Selçuk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvancılık Araştırma ve Uygulama Ünitelerinde bulunan 12 adet, 1. ve 2. laktasyonda İtalya kökenli siyah alaca süt ineği kullanılarak, 2 deneme halinde yürütüldü. Birinci denemede inekler laktasyon sayıları ve süt verim ortalamaları eşit olacak şekilde her birinde 6 hayvan bulunan iki gruba ayrıldı. Birinci grup kontrol grubu olarak tutuldu, diğer grubun konsantre yemine % 4 oranında Excell FS/7* adlı bentonit katıldı ve iki gruba da enerji ve protein içerikleri eşit konsantre yemler hazırlandı (Tablo 1). Kaba yem olarak saman ve yaş şeker pancarı posası kullanıldı. Her inek canlı ağırlığına, süt verimine göre belirlenen ihtiyaçlarını karşılayacak düzeyde, mümkün olduğu kadar kaba/konsantre yem oranı sabit rasyonlarla ferdi olarak günde iki öğün halinde beslendi. Su otomatik suluklar vasıtasıyla sağlandı.

Birinci deneme 14 günü alıştırma, 7 günü numune toplama süresi olmak üzere toplam 21 gün sürdürüldü. Alıştırma dönemi boyunca yemler her gün aynı saatlerde verildi, günde iki kez yapılan sağımda her hayvana ait süt verim kayıtları alındı. Bunu takip eden numune toplama döneminde her gün sabah yemlemesinden önce yemliklerde artan yemler toplanarak tartıldı, kaydedildi ve kurutularak saklandı. 7 gün süreyle öğle sağımından elde edilen sütün % 0.5 kadarı alınarak analiz için biriktirildi. Biriktirilen örneklerde süt yağı, kuru madde ve protein analizleri yapıldı.

Numune toplama döneminin son iki gününde her hayvandan sonda ile rumen içeriği örnekleri alındı. Bu örneklerde pH ölçümleri hemen yapıldı, yaklaşık 20 ml örnek birkaç damla % 96'lık H_2SO_4 ile karıştırıldıktan sonra Kjeldahl metodu ile amonyak azotu düzeyleri belirlendi. Bir miktar örnekte ise Markham Steam Distilasyon yöntemiyle toplam uçucu yağ asitleri miktarları tespit edildi (Markham, 1942).

Her bir denemenin son gününde bütün hayvanlardan rektumdan dışkı örnekleri alındı, belirli miktarları 70°C'de kurutularak kuru madde, ham protein, ham selüloz düzeyleri tespit edildi (Akkılıç ve Sürmen, 1979). Gerek hayvanlara yedirilen kaba ve konsantre yemlerde, gerekse dışkı örneklerinde asitte erimeyen kül miktarları belirlenerek indikatör metoduna göre besin maddelerinin sindirilebilirliği hesaplandı. Yemlerde ayrıca ham besin madde analizleri yapıldı (Akkılıç ve Sürmen, 1979). Deneme boyunca gerçekleşen canlı ağırlık değişimleri hayvanlar deneme başında ve sonunda tartılarak belirlendi. Araştırmada elde edilen verilerin değerlendirilmesinde "Eşler arası farkın t testi" yöntemi kullanıldı (İnal, 1996).

Tablo1. Araştırmada kullanılan konsantre yemlerin bileşimi

Yem maddeleri	Kontrol %	Deneme %
Arpa	58	75
PTK	24	17
Kepek	15	-
Üre	-	1
Tuz	0.5	0.5
Kireç taşı	2	2
Vit+min. Karışımı	0.5	0.5
Excell FS/7*	-	4

*SiO_2,%62-63; Al_2O_3,%17-18; Fe_2O_3,%3-4; TiO_2,%0.6-0.7; MgO,%2-3; CaO,%2-3; Na_2O,%2.5-3.5; K_2O,%0.8-1.5 (TÜBİTAK-MAM, Kimya Bölümü)

BULGULAR

Gruplarda gerçekleşen kuru madde tüketimleri, canlı ağırlık değişimleri, süt verimleri, yem ve süt maliyetleri Tablo 2'de; her bir denemenin son haftasında alınan süt ve rumen sıvısı örneklerinde yapılan analizlerin sonuçları Tablo 3'de; araştırmada kullanılan saman, şeker pancarı posası ve konsantre yemlerle, dışkı örneklerine ait ham besin madde analiz sonuçları Tablo 4'de, bazı besin maddelerinin sindirilebilirliği ile ilgili veriler ise Tablo 5.'de görülmektedir.

Tablo 2. Gruplarda canlı ağırlıklar, yem tüketimi ve süt verimi maliyetleri

Veri	Kontrol	Excell FS/7	Önem
Başlangıç canlı ağırlığı,kg	625.92	632.92	
Bitiş canlı ağırlığı,kg	624.83	622.42	
Canlı ağırlık değişimi,kg	-1.08	-10.50	-
Kuru madde tüketimi,kg	18.85	18.42 (-% 2.28)	-
Günlük süt verimi,l	23.67	23.92 (+% 1.06)	-
Kg kuru madde/l süt	0.796	0.770 (-% 3.27)	
Rasyon maliyeti,$	2.65	2.58 (-% 2.64)	-
Süt maliyeti,$/l	0.112	0.108 (-% 3.57)	

Tablo 3. Süt ve rumen sıvısı analiz sonuçları

Süt	Kontrol	Excell FS/7	Önem
Süt yağı,%	3.13	3.05	-
Süt kuru maddesi,%	11.78	11.59	-
Süt proteini,%	3.45	3.39	-
Kül	0.71	0.71	-
Laktoz	4.49	4.44	
Rumen sıvısı			
Amonyak N'u,mg/l	254.31	115.92	*
Toplam uçucu yağ asidi,mmol/l	158.81	147.80	-
PH	6.37	6.40	-

*: P<0.01

Tablo 4. Yem ve dışkı analiz sonuçları*,%

			Yem		Dışkı	
Besin maddesi	**Saman**	**ŞPP**	**Kontrol**	**Excell FS/7**	**Kontrol**	**Excell FS/7**
Kuru madde	93.33	11.22	90.86	91.16	15.31	14.58
Ham kül	5.82	3.80	5.65	7.49	10.58b	15.45a
Asitte erimeyen kül	2.98	0.64	0.54	3.06	3.04b	6.85a
Ham protein	3.72	10.10	18.51	18.69	14.92	15.44
Ham selüloz	38.79	27.14	10.76	9.56	30.79	28.66
Ham yağ	2.03	1.01	4.35	3.47	-	-

a,b: Aynı satırda farklı harf taşıyan değerler arası farklılıklar önemlidir (P<0.01).
* : Değerler kuru madde esasına göre verilmiştir.

Tablo 5. Sindirilebilir besin madde miktarları,%

Veri	**Kontrol**	**Excell FS/7**	**Önem**
Sindirilebilir kuru madde	64.20±1.71	61.87±1.00	-
Sindirilebilir ham protein	61.33±2.60	54.17±1.89	*
Sindirilebilir ham selüloz	42.61±2.78	40.93±1.69	-

*: P<0.01

TARTIŞMA VE SONUÇ

Kontrol grubu ile konsantre yemlerine % 4 oranında bentonit katılan deneme grubunun süt verimleri arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir ve süt verimi ortalamaları 23.67 ve 23.92 kg olarak gerçekleşmiştir. Süt ineklerinde yürütülen diğer bazı çalışmalarda da (Carruthers, 1986; Hamilton ve ark., 1988) bu çalışmadakine benzer şekilde, bentonitin süt verimi üzerine herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Rajčevič (1991) ise hayvan başına günlük 300 g Ca bentonit verilen ineklerde süt veriminin arttığını bildirmektedir.

Konsantre yeme % 4 oranında ilave edilen Excell FS/7 istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte kuru madde tüketimini ve 1 litre süt üretimi için tüketilen kuru madde miktarını azaltmıştır Bunun sonucunda günlük rasyon maliyetini % 2.64, bir litre sütün yem maliyetini ise % 3.57 oranında düşürmüştür (Tablo 2). Besi rasyonlarına katılan Na bentonitin yem tüketimi ve büyüme oranını arttırdığı ya da etkilemediği tespit edilmiş, birim rasyon fiyatından daha ucuz olduğu sürece bentonit kullanımının karlı olacağı bildirilmiştir (May ve Barker 1989). Kalsiyum bentonitin yemden yararlanmayı % 5.3 düzeyinde arttırdığı (Rajčevič ve Salobir, 1990), ya da ham veya aktifleştirilmiş bentonitin yemden yararlanma üzerinde etkili olmadığı (Richter ve Flachowsky, 1989) şeklinde farklı sonuçlar da bulunmaktadır.

Excell FS/7 verilen grupta kontrol grubuna kıyasla 9.42 kg daha düşük canlı ağırlık ortalaması elde edilmiştir, fakat istatistiki açıdan önemli değildir (P>0.05) (Tablo 2). Bu düşüş; deneme grubunda kontrol grubuna kıyasla daha az kuru madde (0.43 kg) tüketilmesinin, buna karşılık daha fazla süt (0.25 l) üretilmesinin bir sonucu olabilir. Hamilton ve ark. (1988) da bentonitin süt ineklerinde canlı ağırlık değişimini etkilemediğini gözlemişlerdir.

Bu çalışmada Excell FS/7 adlı bentonit sütte kuru madde, yağ, protein ve laktoz içeriklerini rakamsal olarak düşürmesine rağmen istatistiksel olarak etkilememiştir (Tablo 3). Bentonitin süt yağı ve süt protein konsantrasyonu üzerine etkili olmadığı şeklindeki bildirişler (Carruthers, 1986; Rajčevič, 1991) de bunu desteklemektedir.

Rumen sıvısı amonyak N'u düzeyleri kontrol ve deneme grubunda sırasıyla 254.31 ve 115.92 mg/l ($P<0.01$); toplam uçucu yağ asitleri miktarları 158.81 ve 147.80 mmol/l; pH değerleri 6.37 ve 6.40 olarak bulunmuştur (Tablo 3). Rasyona zeolit ve bentonit gibi adsorban maddelerin katılmasıyla rumende oluşan amonyağın bu adsorbanlar tarafından tutulduğu (Anonym, 1995; Çolpan ve ark.,1985; Stephenson ve ark., 1992) ve rumen sıvısında amonyak N'u seviyesinin, toplam uçucu yağ asiti düzeyinin azaldığı bildirilmektedir (Baldi ve ark., 1996);. Bununla birlikte bentonitin rumen parametreleri üzerine herhangi bir etki oluşturmadığı (Richter ve Flachowsky, 1989), rumen pH'sını belirgin olarak düşürdüğü (Ivan ve ark., 1992a) şeklinde gözlemler de bulunmaktadır.

Süt ineklerinin konsantre yemlerinin % 4'ünü oluşturan Excell FS/7 rasyonun kuru madde ve selüloz sindirimini etkilememiş, fakat protein sindirimini önemli derecede ($P<0.01$) düşürmüştür (Tablo 5). Bu durum bentonitin protein metabolizmasını düzenlediğini bildiren Tashenov ve ark. (1989) ile bentonitin rumenden barsaklara geçen toplam amino asit ve NH_3 formunda olmayan N akışını artırdığını belirleyen Ivan ve ark. (1996)'nın sonuçlarıyla çelişmektedir. Ham ve aktifleştirilmiş Na bentonit besi sığırlarında selüloz ve azotsuz öz madde sindirilebilirliğini arttırdığını tespit eden Richter ve ark. (1990)'nın sonuçları ile de zıtlık göstermektedir.

Sonuç Olarak;

1. Süt ineklerinin konsantre yemlerine % 4 oranında katılan Excell FS/7'nin süt verimi, sütün bileşimi, yem tüketimi üzerine olan etkileri istatistiksel açıdan önemli değildir. Bu etkiler ekonomik olarak irdelendiğinde; bu ürün bir litre süt üretimi için tüketilen kuru madde miktarını % 3.27, bir ineğin bir günde yediği yemin maliyetini % 2.64, bir litre sütün yem maliyetini ise % 3.57 oranında düşürmüştür. Dolayısıyla rasyonda bentonit kullanımı daha kârlı olmuştur.

2. Excell FS/7, pH, toplam uçucu yağ asitleri gibi parametreleri değiştirmeksizin, rumen sıvısındaki amonyak azotu konsantrasyonunu belirgin bir şekilde azaltmıştır. Bu durum üreli rasyonların kullanımında avantaj oluşturabilir.

3. Rumen sıvısındaki amonyak azotu miktarını düşürürken, dışkıdaki ham protein düzeyini arttırmış ve neticede ham proteinin sindirilebilirliğini düşürmüştür. Bu durum da bentonitin rumende oluşan amonyağın bir kısmını tuttuğunu, sindirim kanalının ileri bölümlerinde bırakmadığını ve dışkı ile atıldığını akla getirmektedir.

KAYNAKLAR

Akkılıç, M., Sürmen, S., 1979. Yem Maddeleri ve Hayvan Besleme Laboratuvar Kitabı. Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara.

Al-Zubaidy, S.S., 1992. Evaluation of Spent Bleaching and Filtering Clay-A Bentonite Product from Palm Oil Refining as A Potential Feed İngredient in Layer Diets. Anim. Feed Sci. and Tech., 40, 13-19.

Anonym 1995. Animal Nutrition-All Grist to the Mill. International Minerals, December.

Baldi, A., Cheli, F., Savoini, G., 1996. Influence of bentonite added to the ration on rumen pH, volatile fatty acids and nitrogen ammonia in dairy cows. CAB Abstract 1-10/1996.

Carruthers, V.R., 1986. Effect of bentonite on incidence of bloat, milk production, and mineral status in dairy cows. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 56,4,266.

Çelik, M., 1993. Smektit Grubu. Özel Mineroloji, Bizim Büro Basımevi, Konya.

Çolpan, İ., Yalçın, S., Çetin, O., Gündoğdu, N., 1985. Farklı düzeylerde zeolit içeren rasyonların merinos kuzularında besi performansı, karkas özellikleri ile bazı kan ve rumen sıvısı metabolitleri üzerine etkisi. TÜBİTAK, VHAG-616.

Demirel, H., Karapınar, N., Akça, K., 1995 Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-31, 21-22 Nisan, İzmir, Türkiye.

Hamilton, B.A., Carmichael, A.W., Mempton, T.J., 1988. Effect on milk production of adding bentonite and reactive limestone to maize grain supplements for grazing cows. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 58,9,520.

İnal, Ş., 1996. Biyometri Ders Notları, S.Ü. Veteriner Fakültesi, Konya.

Ivan, M., Dayrell, M.S., Hidiroglou, M., 1992a. Effects of bentonite and monensin on selected elements in the stomach and liver of fauna-free and faunated sheep. J. Dairy Sci., 75, 201-208.

Ivan, M., Dayrell, M.S., Mahadevan, S., Hidiroglou, M., 1992b. Effects of bentonite on wool growth and nitrogen metabolism in fauna-free and faunated sheep. J. Anim. Sci., 70, 3194-3202

Ivan, M., Mahadevan, S., Dayrell, M.S., Djajanegara, A., Sukmawati, A., 1996. Effects of supplemental bentonite or chemical treatment on the ruminal degradability of soybean meal. CAB Abstract 1-10/1996.

Kırıkoğlu, S., 1990. Bentonit. Endüstriyel Hammaddeler, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.

Markham, R., 1942. A steam distillation apparatus suitable for micro kjeldahl analysis. Biochemistry Journal, 36, 790.

May, P.J., Barker, D.J., 1989. Sodium bentonite in high grain diets for young cattle. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 59,1,32.

Piva, G., Fusconi, G., Sogni, R., 1991. Effect of bentonite on radioactive contamination of rabbit meat following chernobyl fallout. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 1992, 62,3,223.

Radnai, I., 1992. Observations on the use of Bionit-S, a growth promoting feed supplement, in the swine management. Veterinary Bulletin, 62,8, 874 (Abstract).

Rajčevič, M., 1991. The influence of Ca bentonite on mineral status, milk fat content and hardness of milk fat. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 61,2,118.

Rajčevič, M., Salobir, K., 1990. The effect of addition of Ca bentonite in young cattle fattening. World Review of Animal Production, 25,3, 35-38.

Richter, G.H., Flachowsky, E., 1989. Effect of bentonite additives on rumen fermentation, metabolic parameters and finishing performance in bulls. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 59,3,156.

Richter, G.H., Flachowsky, E., Ochrmenko, W.I., Kraetsch, D., 1990. Effect of bentonites on fattening performance, apparent digestibility and metabolic parameters in bulls. Tierernährung und Fütterung, 16, 55-63.

Schell, T.C., Lindemann, M.D., Kornegay, E.T., Blodgett, D.J., 1993a. Effects of feeding aflatoxin-contaminated diets with and without clay to weanling and growing pigs on performance, liver function, and mineral metabolism. J. Anim. Sci., 71, 1209-1218.

Schell, T.C., Lindemann, M.D., Kornegay, E.T., Blodgett, D.J. and Doerr, J.A., 1993b. Effectiveness of different types of clay for reducing the detrimental effects of aflatoxin-contaminated diets on performance and serum profiles of weanling pigs. J. Anim. Sci., 71,1226-1231.

Stephenson, R.G.A., Huff, J.L., Kreps, G., Howett, C.J., 1992. Effect of molasses.sodium bentonite and zeolite on urea toxicity. Australian Journal of Agricultural Research, 43,2, 301-314.

Tashenov, K.T., Ababkov, M.M., Dzhubanova, K.R., Tlegenov, D.K., Amandzhulova, CH.A., 1989. Effects of natural compounds on digestion in ruminant animals. Nutrition Abstracts and Reviews (Series B), 59,12,716.

Temur, S., 1994 Bentonit Yatakları. Endüstriyel Hammaddeler, S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fak., Konya.

Veldman, A., Meijs, J.A.C., Borggreve, G.J. and Van der Tol, H., 1992. Effects of sorbentia on carry-over of aflatoxin from cow feed to milk. Milcwissenschaft, 47, 12, 777.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

İSTANBUL-ŞİLE BÖLGESİ KAOLENLERİ ÜZERİNDEKİ MANYETİK AYIRMA ÇALIŞMALARI

Magnetic Separation Studies on Kaolins from Istanbul-Şile Region

Şafak G. ÖZKAN, Bedri İPEKOĞLU

İstanbul Üniversitesi Müh. Fak., Maden Müh. Böl., 34850, Avcılar, İstanbul
e-posta: sgozkan@istanbul.edu.tr, bedri@istanbul.edu.tr

ÖZET

Seramik endüstrisinin ana hammaddesini oluşturan kaolen, ülkemizde İstanbul-Şile bölgesinde büyük rezerve sahip olup, çeşitli madencilik kuruluşları tarafından bol miktarda üretilmekte ve belli fiziksel ve kimyasal özellikler sağlandıktan sonra seramik fabrikalarına sevkedilmektedir. Bu çalışmada, İstanbul-Şile bölgesinden sağlanan ham kaolen cevher numunesi üzerinde manyetik ayırma denemeleri gerçekleştirilerek, ham cevherde bulunan demirli bileşenlerin seramik endüstrisinin gereksinim duyduğu sınırlara indirilmesi hedeflenmiştir. Sonuç olarak yaş ve kuru olarak tasarlanan yüksek alan şiddetli manyetik ayırma yoluyla demirli empüritelerin kaolen bünyesinden arındırılmasının mümkün olduğu ve zenginleştirme verimi açısından yaş işlemin az kuru işleme göre daha avantajlı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kaolen; kil mineralleri ; manyetik ayırma; İstanbul-Şile bölgesi killeri.

ABSTRACT

Kaolin is a main constituent raw material for ceramic industry and Istanbul-Şile region has got large kaolin reserves in Turkiye. Kaolin ore is produced in large quantities by several mining companies in the region and after providing certain physical and chemical properties, it is sent to ceramic factories. In this study, magnetic separation tests were carried out on raw kaolin ore samples obtained from Istanbul-Sile region and the main target was to minimise the iron content of the material to accepted levels required for ceramic industry. As a result of high intensity magnetic separation tests designed either wet or dry, it was found to be possible to clean the iron impurity from kaolin ore. It was also determined that the wet process might yield more promising and advantageous results in terms of concentration recovery than the dry process.

GİRİŞ

Kil; alkali ve toprak alkali elementleri ve demir içeren sulu magnezyum ve/veya alüminyum silikattir. Killer plastiklik özelliğine sahip, kuruduğunda büzülebilen, ıslandığında şişebilen ve sıkıştırıldığında suyunu dışarı atabilen çok ince taneli, ince dokulu ve topraksı malzeme olarak da bilinirler.

Killer feldspatça zengin magmatik ve plutonik kayaçların kimyasal ve fiziksel değişimleri sonucu oluşan sulu alüminyum, magnezyum, demir, kalsiyum ve potasyum gibi elementlerin

silikatları olup, kili oluşturan ana bileşen alüminyumdur ve bu tip killerin en başında kaolen gelir. Kil mineralleri mineralojik açıdan başta kaolinit, smektit, illit, klorit, attapulgit ve sepiyolit olmak üzere çeşitli gruplarda sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmalar jeolojik, mühendislik, pedolojik ve kristal yapısı özellikleri, kimyasal içerikleri, kullanım alanları ve birçok bilim adamının görüşlerine göre çeşitli alt gruplar halinde de yapılabilir.

Kaolinitler, feldspatların bozuşması sonucu oluşan sulu alüminyum silikatlardır ve kimyasal formülleri Al_4 $[Si_4O_{10}](OH)_8$ şeklinde gösterilir. Saf halde beyaz renklidirler ve mat görünürler. Sertlikleri Mohs ölçeğine göre 2-2,5 ve özgül ağırlıkları yaklaşık 2-2,5 gr/cm^3'tür. Kaolinit esas olarak feldspat grubu minerallerin ayrışması sonucu oluşmaktadır. Ortoklaz ($KAlSi_3O_8$) kimyasal olarak % 64,50 SiO_2, % 18,50 Al_2O_3 ve % 17,00 K_2O içerir. Yeraltı ve yerüstü sularının veya asidik termal çözeltilerin etkisiyle ortoklaz, içerdiği potasyumun tamamını ve silisyumun bir kısmını kaybederek, bunların yerine bir miktar su alarak, bileşimi % 39,50 Al_2O_3, % 46,50 SiO_2 ve % 14,00 H_2O olan kaolinite dönüşür. Bu olaya kaolenleşme denir ve kaolenin oluşması için ortamın pH değeri 4-5 ve Al_2O_3/ SiO_2 oranı yaklaşık ½ olmalıdır.

Kaolinit yataklarında yan kayaç içerisinde olarak genelde mika, kuvars, kristobalit, feldspat, alunit, smektit ve değişik yapılı demir ve titan minerallerine rastlanır.

Seramik endüstrisinin gereksinim duyduğu kaolenin taşıması gereken bazı fiziksel ve kimyasal özellikler kullanım yerine bağlı olarak Tablo 1'de verilmiştir (Güven, 1998).

Tablo 1. Seramik Endüstrisinin İstediği Kaolende Aranan Özellikler

Sektör	Kullanım Yeri	Aranan Özellikler
Refrakter	Şamot	en az % 45 Al_2O_3, en çok % 1,5 Fe_2O_3
	Bağlama	en az % 30-35 Al_2O_3, en çok % 1,5 Fe_2O_3
Porselen	Elektroporselen	en çok % 1 Fe_2O_3
	Mutfak Eşyası	en çok % 1 Fe_2O_3 ve plastiklik
Vitrifiye	Vitrifiye	en az % 24-27 Al_2O_3, en çok % 2 Fe_2O_3, döküm özelliği aranır
Karo	Yer Karosu	en az % 24-27 Al_2O_3, en çok % 3 Fe_2O_3, su emme özelliğinin az olması, organik madde ve karbon içermemelidir.
Fayans	Fayans	en az %24-27 Al_2O_3, en çok % 1 Fe_2O_3, pişme rengi beyaz olmalı, organik madde ve karbon içermemelidir.
Engop ve Emaye	Engop ve Emaye	en az %24-27 Al_2O_3, en çok % 1 Fe_2O_3, pişme rengi beyaz olmalı, organik madde ve karbon içermemelidir.

Killerin ve kaolenlerin seramik endüstrisi dışındaki en önemli kullanım alanları petrol, toprak, inşaat, tuğla, kiremit, porselen diş ve gıda sektörleri olup, ayrıca kedi altlığı, atık depolanması, atık su arıtımı, zemin absorbantı, dolgu, plastik, tekstil, boya, cam, kozmetik, tıp, eczacılık, deterjan ve yapıştırıcı üretiminde de çeşitli killerden faydalanılır.

Kil madenciliği genellikle sığ derinliklerden açık işletme yöntemleriyle yapılmakta ve kil yatağının içerdiği empüriteler tane boyutuna göre sınıflandırma, hidrosiklonla zenginleştirme,

flotasyon ve manyetik ayırma yöntemleri ile bünyeden uzaklaştırılabilmektedir, (Yapa, 1993; Acar, 1995; Malayoğlu ve Akar; 1995, Yıldırım vd, 1995; Güler, 1999; Kurşun ve İpekoğlu, 1999).

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Numunenin Tanımlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan kaolen numunesi İstanbul-Şile bölgesi, Üvezli-Şeftalitepe ocağından temsili olarak oluk yöntemi ile alınmış ve yaklaşık 80 kg halinde İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Laboratuvarları'na getirilmiştir. Tüvenan cevherin boyutu ortalama 200 mm'dir.

Kaolen numunesi yüksek oranda (yaklaşık % 25) nem içerdiğinden bir hafta boyunca oda sıcaklığında yere yayılarak kurutması sağlanmış ve ardından çeneli ve merdaneli kırıcılar ile tamamının – 2 mm tane boyutuna inmesi temin edilmiştir. Kuruyan ve kırılan numuneden temsili numune alma yöntemleriyle mineralojik, kimyasal, tane boyut dağılımı analizleri ve zenginleştirme deneyleri için çeşitli sayıda ve birbirlerine eşdeğer özelliklerde temsili numuneler hazırlanmıştır.

Numunenin mikroskobik analizi sonucunda yaklaşık % 70 oranında kaolinit, % 6-7 oranında serbest kuvars ve % 15-16 oranında illit ve az miktarda kömür ve şist içerdiği saptanmıştır. Numunenin atomik adsorbsiyon cihazı kullanılarak kuru bazda yapılan kimyasal analizi sonucu Tablo 2'deki değerler elde edilmiştir.

Tablo 2. Kaolen Numunesinin Komple Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşen	% Miktar
SiO_2	61,85
Al_2O_3	23,72
Fe_2O_3	1,98
TiO_2	1,28
CaO	0,07
MgO	0,53
Na_2O	0,26
K_2O	3,03
Kızdırma Kaybı	7,77

Kaolen numunesinin tane boyut dağılımını saptamak amacıyla numune, 20 lt'lik su dolu bir kovada mekanik bir karıştırıcı yardımıyla (500 dev/dak) bir saat boyunca karıştırılarak kilin açılması sağlanmış ve bir kaç paralel elek analizi yapılmıştır.

Elek analizi sonucunda temsili kaolen numunesinin ağırlıkça çok büyük bir kısmı – 38 mikron tane boyutunda boyutundadır. Gerçekleştirilen mikroskobik tetkikler göstermiştir ki, + 38 mikron tane boyutunda yer alan malzemenin büyük bir kısmı kömür, kuvars, şist ve az miktarda kilden oluşmaktadır. – 38 mikron'da ise bol miktarda kaolen bulunmaktadır. – 38 mikron tane boyutundan temsili bir numune alınarak komple kimyasal analize tabi tutulmuş ve eleme işlemine beslenen kaolenin kimyasal analiz sonuçlarından da faydalanılarak + 38

mikron'da yığışan az miktardaki malzemenin kimyasal içeriği hesap yoluyla bulunabilmiştir. Tablo 3'te 38 mikron tane boyutu baz alınarak yapılan elek-metal bilançosu görülmektedir.

Tablo 3'ten görüleceği üzere; kil mineralleri için uygulanan tane boyutuna dayalı ayırma yöntemleriyle kaolen numunesi bünyesindeki safsızlıkların tam anlamıyla uzaklaştırılamayacağı anlaşılmaktadır. Malzeme 38 mikronda elenerek sadece silis ve kömür açısından bakıldığında arındırılmış olacaktır. Ancak, seramik endüstrisinin gereksinim duyduğu alt sınırlarda demir ve diğer empüriteler açısından bakıldığında, bir zenginleştirme işlemine tabi tutulması gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo 3. 38 mikron Tane Boyutu Temel Olarak Alınan Elek-Metal Bilançosu

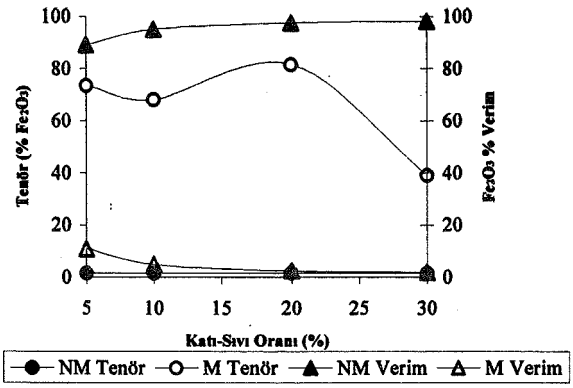
Bileşenler (%)	+ 38 mikron*	- 38 mikron	Besleme
Ağırlık (%)	2,33	97,67	100,00
SiO_2 Tenör	87,84	61,23	61,85
SiO_2 Dağılım	3,31	96,69	100,00
Al_2O_3 Tenör	11,14	24,02	23,72
Al_2O_3 Dağılım	1,09	98,91	100,00
Fe_2O_3 Tenör	7,43	1,85	1,98
Fe_2O_3 Dağılım	8,74	91,26	100,00
TiO_2 Tenör	3,38	1,23	1,28
TiO_2 Dağılım	6,15	93,85	100,00
CaO Tenör	1,75	0,03	0,07
CaO Dağılım	58,25	41,75	100,00
MgO Tenör	1,79	0,50	0,53
MgO Dağılım	7,86	92,14	100,00
Na_2O Tenör	1,10	0,24	0,26
Na_2O Dağılım	9,85	90,15	100,00
K_2O Tenör	6,80	2,94	3,03
K_2O Dağılım	5,23	94,77	100,00
Kızdırma Kaybı	6,09	7,81	7,77
Kızdırma Kaybı Dağılım	1,83	98,17	100,00
* Hesap yoluyla			

Zenginleştirme Deneyleri

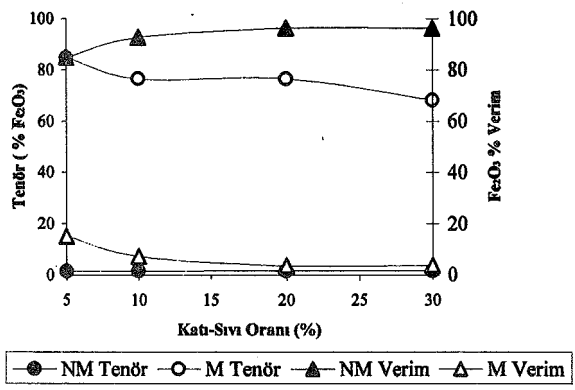
Kaolen bünyesindeki demirli bileşenlerin etkin bir şekilde uzaklaştırılarak seramik endüstrisinin gereksinim duyduğu kalitede bir kaolen konsantresi elde etmek amacıyla bu çalışmada manyetik ayırma yönteminin uygulanması uygun bulunmuştur. Kil bünyesindeki demirli bileşenler ancak yüksek manyetik alan şiddetine maruz kaldıklarında ortamdan uzaklaştırılabildiklerinden, denemelerde Boxmag Rapid firmasının imal ettiği LWHL tipi tel matriksli yaş ve LOG tipi döner diskli ve bantlı kuru separatörler ayrı ayrı kullanılarak, optimal parametreler saptanıp, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırma Deneyleri. Yaş manyetik ayırma deneylerinde – 38 mikron tane boyutundaki malzemeden temsili olarak alınan numuneler kullanılmış ve parametre olarak katı-sıvı oranı ve manyetik alan şiddeti seçilmiştir. Katı-sıvı oranları % 5, % 10, % 20 ve % 30 olarak kullanılmış ve numune cihaza beslenmeden önce yaklaşık 1500 dev/dak hızla dönen bir mekanik karıştırıcı belli bir süre karıştırılarak, beslenen pülpün homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Pülp besleme hızı her deneme için 0,8 lt/dak olarak sabit

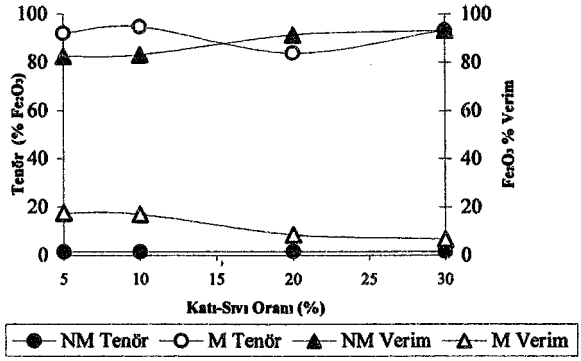
tutulmuştur. Seçilen manyetik alan şiddetleri 13000, 16300 ve 19200 gauss'tur. Deneyler sonucunda elde edilen ürünler manyetik ve non-manyetik olarak tasnif edilerek, metalurjik denge tabloları oluşturulduktan sonra, sonuçlar grafik haline getirilmiştir. (Şekil1 a, b ve c)



Şekil 1a. Farklı Manyetik Alan Şiddetlerinde Katı-Sıvı Oranına Bağlı Olarak Fe_2O_3 % Tenör ve Verimindeki Değişimler (Yaş Manyetik Ayırma 13000 Gauss) (NM: Manyetik Olmayan Ürün, M: Manyetik Olan Ürün)

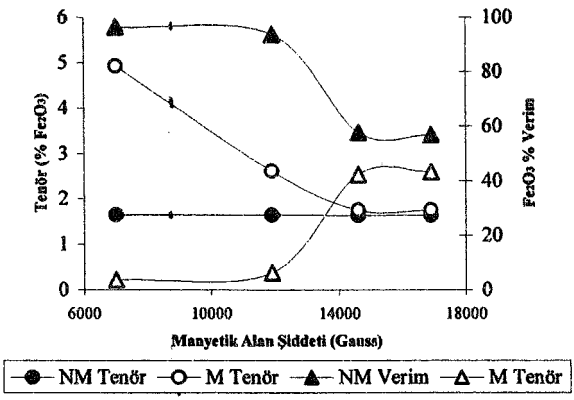


Şekil 1b. Farklı Manyetik Alan Şiddetlerinde Katı-Sıvı Oranına Bağlı Olarak Fe_2O_3 % Tenör ve Verimindeki Değişimler (Yaş Manyetik Ayırma 16300 Gauss) (NM: Manyetik Olmayan Ürün, M: Manyetik Olan Ürün)



Şekil 1c. Farklı Manyetik Alan Şiddetlerinde Katı-Sıvı Oranına Bağlı Olarak Fe_2O_3 % Tenör ve Verimindeki Değişimler (Yaş Manyetik Ayırma 19200 Gauss) (NM: Manyetik Olmayan Ürün, M: Manyetik Olan Ürün)

Yüksek Alan Şiddetli Kuru Manyetik Ayırma Deneyleri. Kuru manyetik ayırma deneylerinde -38 mikron tane boyutundaki malzemeden temsili olarak alınan numuneler kullanılmış ve parametre olarak yanlızca dört farklı manyetik alan şiddeti (7000-11900-14600-16900 Gauss) alınmıştır. Deneyler boyunca deney süresi 60 dakika ve manyetik diskin banttan uzaklığı 2 mm olarak sabit tutulmuştur. Sonuç olarak manyetik alan şiddetine bağlı olarak verim ve tenör değerleri grafik haline getirilmiştir. (Şekil 2)



Şekil 2. Farklı Manyetik Alan Şiddetlerine Bağlı Olarak Fe_2O_3 % Tenör ve Verimindeki Değişimler (Kuru Manyetik Ayırma) (NM: Manyetik Olmayan Ürün, M: Manyetik Olan Ürün).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında kullanılan kaolen numunesinin bünyesinde bulunan kömür, silis, demir ve titanlı empüritelerden temizlenmesi durumunda seramik ve döküm endüstrisi tarafından kabul edilebilir fiziksel ve kimyasal özelliklerde olduğu saptanmıştır. Yapılan elek analizleri sonucunda numunenin ağırlıkça % 98'e yakın kısmının – 38 mikron tane boyutunda yığıştığı ve komple mineralojik ve kimyasal analizler sonucunda ise + 38 mikron tane boyutundaki malzemenin büyük bir kısmının kömür ve serbest silisten oluştuğu gözlenmiştir. Ancak demirli bileşenlerin oranlarında tane boyutuna bağlı olarak önemli bir azalma saptanamamıştır. İri taneli kömür ve silisin kaolen numunesinden uzaklaştırılması amacıyla numune önce 38 mikronluk elekten elenmiş ve ardından yüksek alan şiddetli manyetik ayırma yoluyla demirli empüritelerin bünyeden uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

Yaş olarak uygulanan yüksek alan şiddetli manyetik ayırma deneylerinde pülp besleme hızı sabit tutularak dört farklı katı-sıvı oranında (% 5-10-20 ve 30) ve üç farklı manyetik alan şiddetinde (13000, 16300 ve 19200 Gauss) seri deneyler gerçekleştirimiş ve en iyi koşullar olan % 30 katı-sıvı oranında ve 19200 Gauss'luk manyetik alan şiddetinde demir oranının % 1,30'a indirilebileceği saptanmıştır. Kuru olarak uygulanan yüksek alan şiddetli manyetik ayırma deneylerinde manyetik ayırıcı diskin banttan uzaklığı 2 mm ve deney süresi 60 dakika olmak üzere koşullar sabit tutulmuş ve değişken olarak dört farklı manyetik alan şiddeti (7000-11900-14600-16900 Gauss) uygulanmıştır. Uygulanan bütün manyetik alan şiddetlerinde kaolen konsantresindeki demir oranının % 1,60'ta kalmasına rağmen, artıktaki demir oranının yükseldiği 7000 Gauss'luk manyetik alan şiddeti en iyi sonuç veren koşul olmuştur.

Genel bir sonuç olarak; yaş olarak uygulanan yüksek alan şiddetli manyetik ayırmanın kuru manyetik ayırmaya oranla daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda numune içerisindeki demir oranı % 1,68'den % 1,34'e kadar düşürülmüş, ancak seramik endüstrisinin gereksinim duyduğu % 1'lik demir oranına ulaşılabilmesi için yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırmanın kaolen numunesi üzerinde bir kaç kademe halinde uygulanması gerektiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

Acar, Ü., 1995. "Balıkesir-Düvertepe Kaolenlerinin Kağıt Endüstrisinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul

Güler, G., 1999. "İstanbul Şile bölgesi kaolinitik killerin saniter sektöründe döküm amaçlı kullanımına yönelik fiziksel yöntem (Hidrosiklon Sistemi) ile zenginleştirilmesi", 9. Ulusal Kil Sempozyumu, İstanbul, 161-166.

Güven, C., 1998. "İstanbul-Şile Yöresi Killerinin Seramik Endüstrisine Uygun Hale Getirilmesi Olanaklarının Araştırılması", Bitirme Ödevi, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul

Kurşun, İ. ve İpekoğlu, B., 1999. 'Kaolen atıklarının flokülasyon ile susuzlandırılması", 9. Ulusal Kil Sempozyumu, Sayfa 167-172, İstanbul

Malayoğlu, U. ve Akar, A., 1995. "Killerin sınıflandırılması ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin incelenmesi", 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir

Yapa, N., 1993. "Alunitli Kaolenlerin Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul

Yıldırım, İ., Kaytaz, Y. ve Önal G., 1995. "Seramik killerinin zenginleştirilmesinde siklon parametrelerinin araştırılması", 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

KİLDEN MAMUL YAPI ELEMANLARININ AKUSTİK KONFOR PARAMETRELERİNİN İRDELENMESİ

An Evaluatin For Acoustic Comfort Parameters Of The Clay Stuctural Elements

İ. Uğur ve L. Gündüz

Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta
e-posta: ugur@mmf.sdu.edu.tr

ÖZET

Kilden elde edilen yapı elemanlarının yapı sektöründe yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ancak, bu elemanların teknik özellikleri, yapının projelendirme aşamasında bilinmesi gereken özelliklerin başında gelmektedir. Özellikle, yapı elemanlarının akustik konfor parametre değerleri, oluşturulan duvar kesitlerinin ses yalıtımının irdelenmesi için gerekli olan değerlerdir. Bu bildiride, kilden mamul tuğla ve blok elemanlarının ses yalıtım ölçütleri üzerine yapılmış bir araştırmanın bulguları sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler : Kil, yapı elemanı, yalıtım, akustik konfor.

ABSTRACT

The structural elements made from clay are widely used in building construction industry. However, the technical properties of these elements have a primary importance to be well defined in the design stage of a construction. Especially, the values of the acoustic comfort parameters are the required factors in order to evaluate the sound insulation characteristics of the wall sections. In this paper, the research findings carried out to analyse the sound insulation criterion of clay bricks and blocks are presented.

Key Words : Clay, structural element, insulation, acoustic comfort.

GİRİŞ

Dünyadaki birçok ülkede oluğu gibi ülkemizde de, kilden elde edilmiş birçok yapı elemanları inşaat sektöründe değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Ancak, bu elemanların elde ediliş ve kullanılış şekli, ülkeler bazında büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Her ülke, kil ve ürünlerinin inşaat sektöründe yapı ve kaplama amaçlı kullanımı üzerine birçok araştırma faaliyetlerinde bulunmuşlar ve genel kullanım kriterlerinin belirlenmesine yönelik yaklaşımlar geliştirmişlerdir. Ülkemizde de, yapı sektöründe kil ve türevi ürünlerin kullanımı her geçen gün artmakta ve yeni ürün çeşitleri geliştirilmektedir. Bu ürünlerde, kullanım yerleri ve amacına bağımlı olarak, mühendislik özelliklerinin detay olarak belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca, bu ürünlerin şekil, boyut ve görünüm özellikleri bakımından farklılıklar göstermesinden dolayı, kullanıcılar arasında bir arz-talep dengesizliği oluşmaktadır. Bu tür genel problemlere çözüm bulmak, ancak yapılacak detay mühendislik incelemeleri ve tanımlamaları ile sağlanabilecektir. Günümüzde, yapı sektöründe karşılaşılan en önemli

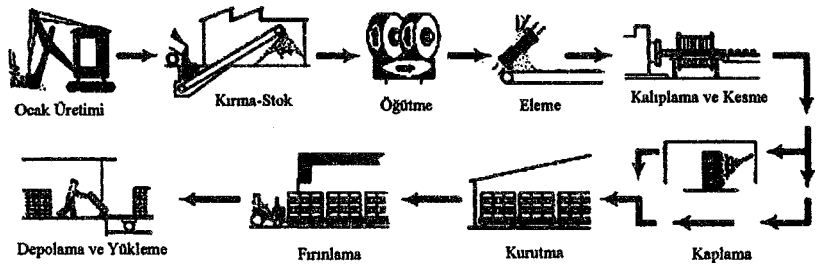
problemlerin başında, yapı kesitini oluşturan elemanların ısı,ses ve su yalıtımı özelliklerinin yetersiz oluşu gelmektedir. Bu bakımdan, her bir yapı elemanının sahip olduğu bu tür özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu bildiride, kilden mamul tuğla ve blok elemanlarının yalıtım karakteristiklerinin belirlenmesi üzerine yapılmış bir araştırmanın bulguları özet olarak sunulmuştur.

YAPI ELEMANI ÜRETİMİNDE KULLANILAN KİL TÜRLERİ

Kil, yeryüzünde bulunan en yaygın mineral malzemelerden birisidir. Yapı elemanları üretiminde kullanılacak kilin, bazı karakteristik özelliklere sahip olması gerekmektedir. Modern üretim ihtiyaçlarını karşılayabilmek için, killerin su ile karıştırıldıklarında, kolay şekillenebilme ve kalıplanabilme özelliğini sağlayacak plastisiteye sahip olmaları gerekmektedir. Bununla birlikte, oluşum sonrasında şekillerini koruyabilmeleri için nemli ve hava ile kurutulmuş durumda iken, belirli bir çekme dayanımına sahip olmalıdırlar. Ayrıca, yüksek sıcaklığa tabi tutulduklarında, kil tanecikleri ergiyerek, kaynaşma özelliği göstermelidir. Günümüzde yapı endüstrisinde kullanılabilen kil türleri, hammadde olarak yeryüzünde 3 temel formda bulunmaktadır (Subasic, 1993). Bunların tümü, benzer kimyasal özelliklere sahip olmasına rağmen, farklı fiziksel karakteristikler gösterebilmektedir. Bu kil türleri; yüzey killeri, şeyller ve ateş killeridir. Yüzey killeri, yaşlı çökellerin üst kısmını oluşturan sedimanter oluşumlar olup, yerkabuğunun üst yüzeylerinde bulunurlar. Şeyller, killerin yüksek basınca maruz kalarak sertleşmesiyle oluşan arduvaz türü kayaçlardır. Ateş killeri ise, diğer kil türlerine göre genellikle daha derin seviyelerden çıkarılan, refrakter özelliğe sahip killerdir. Ateş killeri, genel olarak, şeyl ve yüzey killerine göre daha düşük seviyelerde safsızlık içermekle birlikte, daha düzenli bir fiziksel ve kimyasal yapıya sahiptir. Killer, bileşim itibarıyla oldukça kompleks özelliğe sahip malzemelerdir. Yüzey killeri ve ateş killeri, kimyasal ve fiziksel kompozisyon bakımından şeyllerden belirli düzeyde bir farklılık göstermektedir. Bu üç malzeme türü de, kimyasal bileşim olarak silis, alüminyum ve değişen oranlarda metal oksitle diğer safsızlıkları içermektedir (Subasic, 1993). Teknik açıdan, metal oksitler, safsızlık içeriği olarak nitelendirilmekle birlikte, akışkan gibi davranarak daha düşük sıcaklıklarda ergimenin oluşumuna neden olurlar. Özellikle, demir, magnezyum ve kalsiyum içeren metal oksitler, fırınlanmış nihai ürünün renginin değişmesine neden olmaktadırlar.

Yukarıda özet olarak tanımlanan kil türleri, endüstriyel birer hammadde olarak değerlendirilerek, inşaat endüstrisinde yapı ve kaplama amaçlı yapı elemanları üretiminde kullanılmaktadırlar. Esas olarak tuğla ve blok elemanlar, öğütülmüş kilin su ile karıştırılarak elde edilen karışıma istenilen şeklin verilebilmesi için kalıplanması ve ardından kurutma ve fırınlama işlemine tabii tutulması ile elde edilir (Anonim, 1989). Blokların üretim prosedürü temelde 6 aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 1).

Kil yapı elemanlarının üretiminde, pek çok değişken parametre mevcuttur. Üretimle ilgili temel parametre, kullanılacak olan hammadde, yüzey kili, ateş kili, şeyl veya bu üç farklı türün kombinasyonu durumunda olmasıdır. Birimler, kalıplama ve kuru presleme sureti ile oluşturularak, 980°C ve 1150°C arasındaki sıcaklıklarda fırınlanmaktadırlar (Plummer, 1977). Kil yapı elemanları, sahip oldukları estetik görünüm ve uzun süreli dayanım performansları nedeni ile yapı elemanı olarak sıklıkla tercih edilmektedirler.

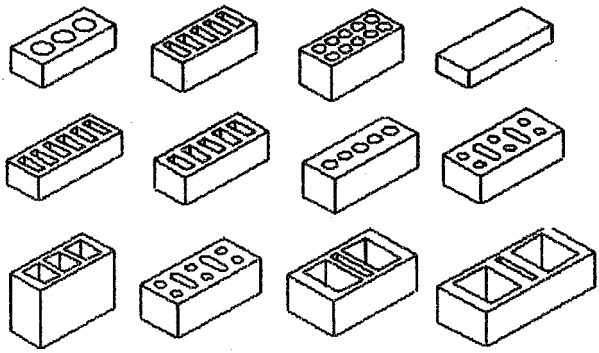


Şekil 1. Kil yapı elemanlarının üretim prosesi akış şeması.

KİL YAPI ELEMANLARI

Kil yapı elemanları, oldukça değişken boyutlara sahip olup, birçok şekilde adlandırılmaktadır. Günümüzde üretim, imalat ve özgün tasarım ihtiyaçlarının tam olarak karşılanabilmesi için yeni boyutlara sahip blok modelleri geliştirilmiştir. Bunun nedeni, yeni boyutlar ve gelişen ekonomiyle birlikte daha büyük yapı elemanlarının kullanılması gerekliliğidir. Boşluk içeriği, blokların iç tasarımlarının değişimini sağlamakla birlikte, standart veya modüler boyuta göre daha büyük boyutta olan boşluk içerikleri, yük taşıma kapasiteleri üzerinde doğrudan etkili olan parametrelerdir.

Kilin, malzeme içerisinde esnek bir ortam oluşturmasından dolayı, değişik boyutlarda yapı elemanları geliştirilmiştir. Şekil 2'de modüler ve modüler olmayan boyutlar gösterilmiştir. Yapı elemanları, genişlik, yükseklik ve uzunluk olmak üzere 3 boyutları ile tanımlanmaktadırlar. Yükseklik ve uzunluk değerleri, yüzey boyutları olarak da bilinmektedir. Kil yapı elemanları, kullanım amaçlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır: Yapı tuğlası, kaplama tuğlası, boşluklu tuğla , kaldırım tuğlası, seramik sırlı tuğla, ince tuğla, ve lağım tuğlası (Anonim, 1989).



Şekil 2. Kil tuğla ve blok şekilleri.

Yapı tuğlaları, genellikle dolgu elemanı olarak kullanılmaktadır. Kaplama tuğlası, görünüme önem verilen duvar elemanlarında kullanılmaktadır. Boşluklu tuğlalar, kaplama tuğlası ile yakın benzerlik göstermesinin yanında, daha büyük bir iç boşluk alanına sahiptir. Boşluklu

tuğlaların büyük çoğunluğu, kaplama tuğlasının kullanıldığı tüm alanlarda kullanılmaktadır. Yapıda kullanılan kil yapı elemanları, tuğla ve kil levhaları için gerekli olan standartlar ASTM C - 216 (kaplama elemanı), ASTM C - 62 (yapı elemanı), ASTM C-652 (boşluklu yapı elemanı) ve ASTM C-212 (kaplama plakası) dır.

Tuğla ve levhalar, duraylı ve görsel özelliğinin yanı sıra pek çok yapısal uygulama için kullanılabilmektedir. Bunun nedeni, bu tür yapısal elemanların sahip oldukları, boyut çeşitliliği ve yüksek basınç dayanımlarıdır. Duvarın yapısal performansı üzerinde etkili olan tuğla ve levhaya ait malzeme özellikleri, basınç dayanımı ve harç ile tuğla birimleri arasındaki bağın kuvvetini belirleyen, su absorpsiyon yüzdesi ile yüzey doku özellikleridir. Basınç dayanım karakteristiği, yapısal uygulamalar için önemli malzeme özelliklerinden birisidir. Genellikle, yapısal birimlerin göstereceği basınç dayanım artış oranı, bu birimlerle elde edilen duvarın toplam basınç mukavemeti ve elastisite modülü üzerine aynı oranda yansımaktadır. Elemanların doku ve absorpsiyon özellikleri, bu elemanlar kullanılarak tesis edilen duvarın birimleri arasındaki bağ kuvvetini doğrudan etkilemektedirler. Genellikle harcın bağlayıcılık kuvveti, pürüzlü yüzeylerin birbirine bağlanmasında pürüzsüz yüzeylere göre daha üst seviyededir. Kumlu yüzeylerin sahip olduğu bağ kuvveti, yüzey üzerinde bulunan kum miktarına, kumun birime yapışma oranına ve birimlerin döşenmesi esnasında oluşan absorpsiyon hızına bağlıdır (Huntington, 1988). Tüm pratik uygulamalarda, birimin döşenmesi esnasında su emme hızının 1.55 kg/dk/m^2 olması durumunda harç ile birim arasında oluşan bağ kuvveti, ideal büyüklüğe sahip olmaktadır. Bir diğer özellik ise, buhar basıncı geçiş karakteristiğidir. Duvarın farklı kısımları boyunca, içeriden dışarıya doğru oluşan buhar basıncı farkları, her bir kısmın sahip olduğu buhar direnci ile ilişkilidir. Diğer bir deyişle, oda içerisindeki hava ortamı ile duvar içerisinde belirlenmiş herhangi bir nokta arasında, içeriden dışarıya doğru oluşan toplam basınç düşüş oranı , bu iki nokta arasında oluşan toplam buhar direnci oranıyla aynı şekilde değerlendirilmektedir.

YAPI ELEMANLARININ SESE KARŞI DAVRANIŞ KARAKTERİSTİĞİ

Ses kaynağından çıkan seslerin, insan sağlığı ve konforu açısından kabul edilebilecek sınırlara indirgenmesi, etki süresinin azaltılması, akustik niteliği değiştirilerek yok edilmesi veya kabul edilebilecek bir ses ile maskelenmesi gibi pasif ve aktif yöntemlerle sakıncalı etkilerinin yok edilmesi, gürültü kontrolü ile sağlanabilmektedir. Bu nedenle yapı elemanları ve malzeme karakteristiği açısından sese karşı davranışlarının iyi bilinmesi gerekir (Huntington, 1988).

Bir yapı elemanının ses yalıtımı, desibel (dB) ölçeğindeki azalım faktörüyle tanımlanmaktadır. Desibel, insan kulağının algılayabileceği yaklaşık olarak en küçük enerji değişim miktarıdır ve ses şiddeti seviyesinin ölçümlenmesinde kullanılır. Mutlak gürültü seviyelerinin ölçümlenmesinde kullanılan referans ses şiddeti, insan kulağının algılayabileceği en zayıf ses şiddetine karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, 3 dB ve daha az farklılıklar, insan kulağının algılama sınırının dışında olduğu için fazla önem taşımamaktadır. Yapı elemanının ses yalıtım derecesi ve standart ses basıncı seviyeleri farkı, tamamıyla frekansa bağlı olarak değişken değerlerdir. Yapı akustiğinde ilgilenilmesi gereken 100 Hz ile 3150 Hz arası frekans alanı, özellikle toplu ikamet edilen bölgelerde yaygın olarak rastlanan rahatsız edici gürültüler de en büyük öneme sahip frekans alanıdır. 100 Hz 'in altında kalan frekans dilimi genellikle ihmal edilebilir. Çünkü bu dilim dahilinde, kulak duyarlılığı önemli derecede azaldığı gibi, alçak frekanslarda ses yalıtım derecesinin tespiti için uygulanan ölçüm yöntemlerinin kesinlik ve doğruluk derecesi önemli derecede azalmaktadır. Genel olarak,

uygun ses yalıtımının ve buna bağlı olarak akustik ortam şartlarının sağlanması için gerekli olan yöntem ve uygulamalar dizini, temelde yapı elemanının fiziksel özellikleri ve sesin akustik özellikleri ile doğrudan ilişkili olan bir parametredir (Everest, 1994).

Yapı elemanları, ortalama bir gürültü şiddetine maruz kaldığında, yalıtım performanslarının tanımlanabilmesi için bir sınıflandırma niteliği taşıyan bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde yapılan araştırmalarda, 9 farklı frekans değerinde ölçümlenen ses geçiş kaybı değerlerinin nümerik ortalaması alınmak suretiyle bir sınıflama ortaya konulmuştur. "Ortalama Geçiş Kaybı Sınıflaması" olarak tanımlanan bu sınıflama, geçiş kaybı-frekans karakteristiğinin büyük ölçüde farklılık gösterdiği yapı malzemelerinin karşılaştırılmasında daha düşük bir kesinlik derecesine sahiptir. Son yıllarda önerilen daha yeni bir sınıflama yöntemi olan "Ses Geçiş Sınıflaması" (STC), 11 farklı frekans değerinde ölçümlenen ses geçiş kaybı değerlerinden herhangi birisinin, belirlenen geçiş kaybı-frekans eğrisinin altında kalmaması gerektiği ilkesine dayanmaktadır (Everest, 1994). 100 Hz ile 3150 Hz arasındaki frekans değişiminde oluşturulan bu eğrinin genel formu, daha yaygın şekilde karşılaşılan gürültü çeşitlerini kapsamakta ve hava doğuşlu sesler ve darbe sesleri için değerlendirilmektedir. Bu değerlendirme prosedürü TS 2381 standardında tanımlanmıştır. Ayrıca, Alman DIN standardı, Avusturya ÖNORM, İngiliz BS standart, Amerikan STC eğrileri, Japon ve Belçika standartlarında da düşük farklılıklar ile benzer değerlendirme eğrileri önerilmektedir.

Yukarıdaki bölümde elde ediliş prosedürü ve genel tanımlamaları verilen kil yapı elemanları, yapı endüstrisinde yapı ve dolgu elemanı olarak farklı şekil ve kesit kalınlıklarında kullanılmaktadır. Yapı elemanı olarak uygulanan kil tuğla ve/veya blokları, yapı kesitinin akustik özelliği incelendiğinde, akustik konfor üzerinde sağlayacağı olumlu etki, detay bir inceleme konusu olmaktadır. Bu amaçla, SDÜ Endüstriyel Hammaddeler Laboratuarında yapılan bir Ar-Ge çalışmasında, kil tuğla ve/veya blok elemanlarının ses yalıtım karakteristiği, deneysel ve gözlemsel teknikler ile incelenmiştir. Yapılan analiz çalışmalarında, kil yapı elemanının *ses yalıtım değerine etki eden faktörlerin* irdelemesi yapılmıştır.

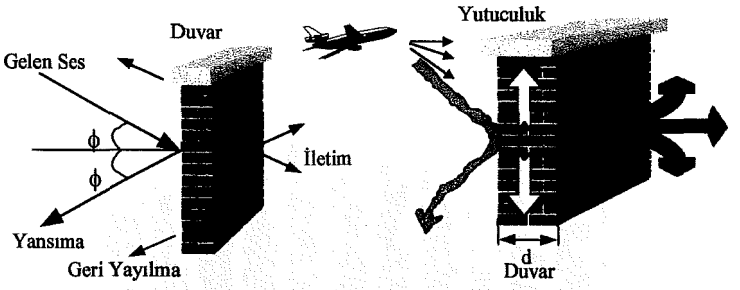
Kil yapı elemanlarının ses geçiş kaybı ve ses ilişki özelliklerinin incelenmesi amacıyla, farklı geometri ve kesit kalınlıklarına sahip kil tuğla ve blok elemanları, alternatif duvar modelleri tasarlanarak, ses geçiş karakteristiklikleri incelenmiştir. Araştırmada kullanılan duvar modelleri ve duvar kesitini oluşturan elemanlar aşağıda tanımlanmıştır:

- Model 1: 9 cm tuğla yalın duvar / 19 cm tuğla yalın duvar.
- Model 2: 9 cm tuğla yalın duvar / 9 cm tuğla + 2 cm sıva.
- Model 3: 10 cm tuğla + 10 cm blok duvar / 10 cm tuğla + 20 cm blok duvar.
- Model 4: 20 cm blok yalın duvar / 30 cm blok yalın duvar.
- Model 5: 10 cm blok yalın duvar / 10 cm blok + 5 cm hava + 10 cm blok duvar.
- Model 6: 10 cm blok yalın duvar / 0.5 cm sıva + 10 cm blok + 0.5 cm sıva.

Farklı kesit bileşenlerindeki analiz modellerinde, kil yapı elemanlarının ses geçiş karakteristiği özelliklerinin belirlenmesi amacıyla irdelemeler yapılmıştır:

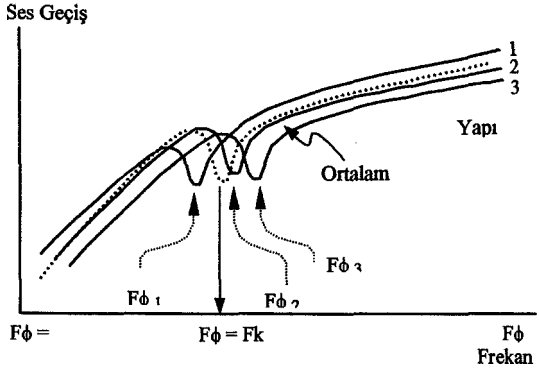
- Farklı dış ortam gürültü şiddetlerinde, kesit kalınlıklarına bağımlı olarak ses yutuculuk değerlerinin desibel (dB) ölçeğinde belirlenmesi,
- Kil yapı elemanlarının, farklı ses frekanslarındaki ses yutum değerleri,
- Dış ortam gürültü değerlerinde, tuğla ve blokların akustik konfora olan etkisinin analizi.

Bir ortamda yayılan ses, karşısına herhangi bir madde çıktığı zaman bu maddeye çarpar. Çarpan ses enerjisinin bir kısmı maddeyi geçerken bir kısmı madde tarafından yutulur ve geri kalanı da cisimden geriye yansır. Bu genel tanımlama çerçevesinde, bir duvar kesitinde duvara gelen ses enerjisinin, kesitten geçme, kesit içersinde yutulma ve kesit yüzeyinden yansıma oranları, kesitin yapısal karakteristiğine, boyutuna, geometrik şekline ve yüzeyinin durumuna bağımlıdır (Şekil 3).



Şekil 3. Duvar kesitinden ses enerjisinin geçişi.

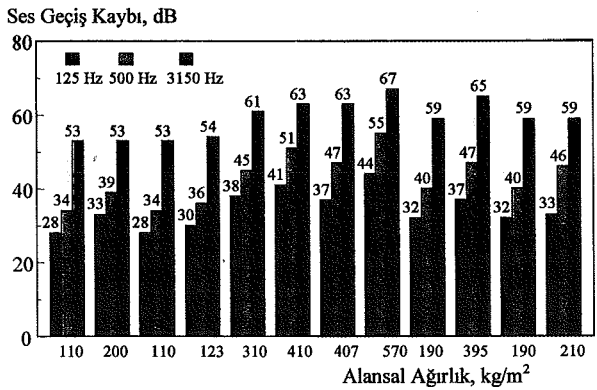
Ses yalıtımı açısından, tuğla ve blok elemanların ses geçiş kaybı karakteristiği, değişen ses enerjisi frekans değerleri için detay olarak analiz edilmelidir. Bu analiz uygulaması için, kil tuğla ve blok elemanlarının farklı ses enerjisi frekans değerlerinde (100 Hz - 3150 Hz) ses geçiş özellikleri ölçülmektedir. Ölçüm bulgularından, elemanın hangi frekans değerinde ne büyüklükte bir ses yutumu sağladığı irdelenir. Yapı kesitinin kalınlık değerine bağımlı olarak, bir grafik üzerinde frekans değişimlerine karşılık, her bir frekans değerindeki ses geçiş kaybı değerleri (R) çizilir (Everest, 1994). Elde edilen grafiksel ilişki, elemanın ses yalıtım karakteristiğinin değerlendirmesinde kullanılır. Bu amaçla çizilmiş bir grafiğin genel görünümü Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Bir yapı kesitinin frekansa bağımlı ses yutuculuk karakteristiği (sembolik görünüm).

Yukarıda modelleri verilen, kil tuğla ve bloklardan oluşturulan yapı kesitleri için yapılan teorik analizlerde, yapı kesitini oluşturan her bir elemanın alansal ağırlığının, yapı kesitinde oluşan ses geçiş kaybı değerine doğrudan etki ettiği gözlenmiştir. Bu incelemede, standartların öngördüğü 100 Hz ile 3150 Hz arasındaki frekans değişimlerinde, herbir model

için elde edilen ses geçiş kaybı değerleri belirlenmiş olup, kesitin alansal ağırlık değişimleri, ses yutuculuk değerleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu ilişki, kil yapı elemanları için model analizler olarak Şekil 5`de görüldüğü şekilde elde edilmiştir. Yapı kesitindeki alansal ağırlık değeri arttıkça, aynı ses frekans değerinde, kesitin ses geçiş kaybı değerinin de arttığı gözlenmiştir. Bu gözlemin grafiksel bir örneği, 500 Hz`lik ses frekans değerindeki ses yutuculuk karakteristiği model analizler için Şekil 6`da verilmiştir.



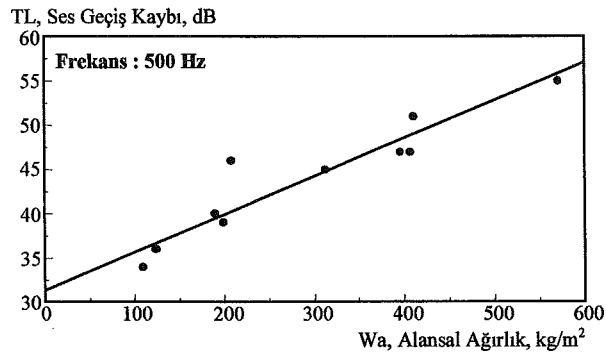
Şekil 5. Yapı kesiti alansal ağırlık değişimi – ses geçiş kaybı ilişkisi.

Şekil 6 irdelendiğinde, yapı kesitinin alansal ağırlık değeri ile ses yutuculuk karakteristiği arasında doğrusal bir ilişkinin varlığı gözlenmektedir. Ayrıca, model kesitinde bulunan kil tuğla ve/veya blok elemanlarının farklı şekil ve boyutlarda kullanımında, bu ilişkinin nasıl bir değişim göstereceği analiz edilmelidir. Bu amaçla yapılan araştırma bulgusundan elde edilen yaklaşımın ampirik ifadesi Eşitlik 1`de verilmiştir:

$$R = 7.97 * e^{0.00042 f} * Wa^{\frac{0.282}{e^{0.00021 f}}} \quad [1]$$

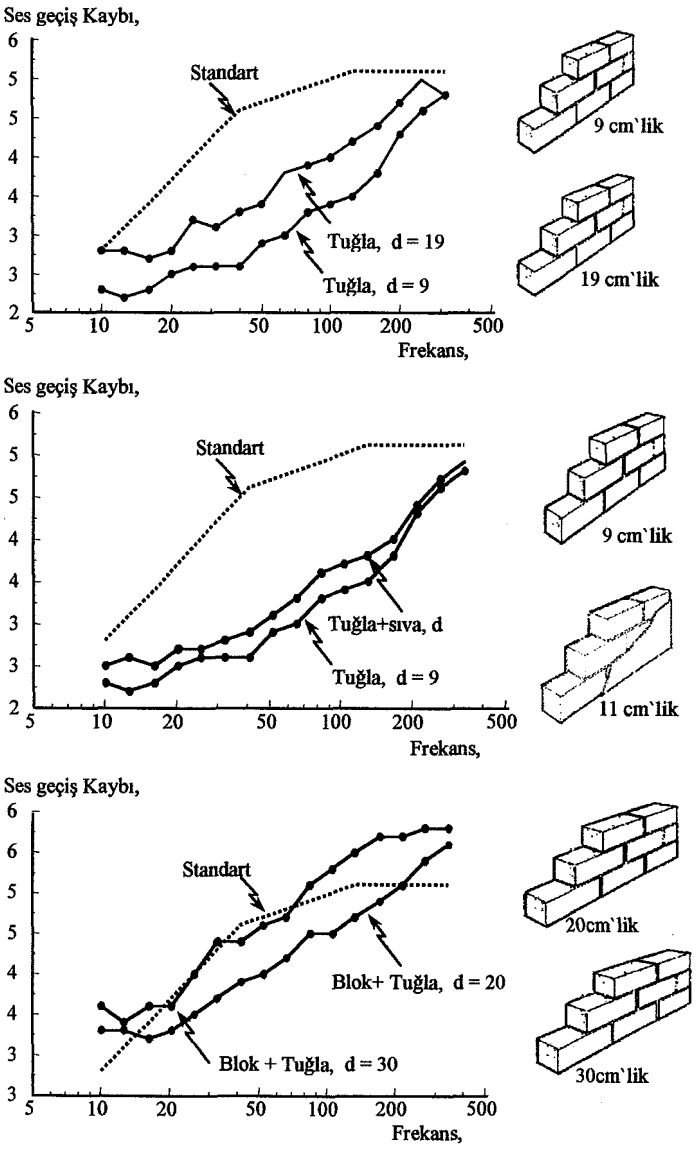
Burada;

R : Elemanın ses geçiş kaybı, dB,
f : Frekans, Hz,
Wa : Elemanın alansal ağırlığı, kg/m^2.

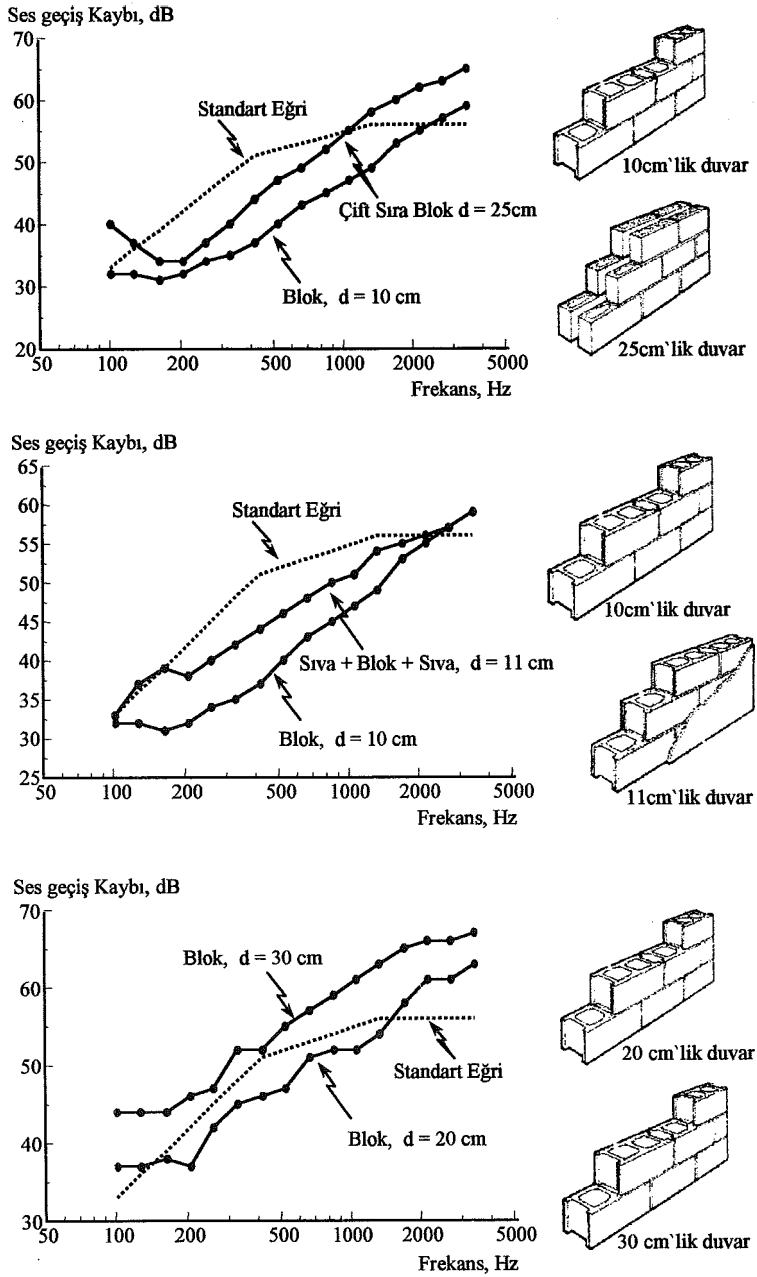


Şekil 6. 500 Hz ses frekans değerinde model analizler için ses yutuculuk karakteristiği.

Araştırmada gerçekleştirilen diğer bir analizde ise, kil tuğla ve blok elemanlarının akustik konfor ve ses geçiş özelliklerinin irdelenmesi amacıyla, model kesitlerin farklı frekans değişimlerindeki ses geçiş karakteristiği ölçülerek, grafiksel olarak ilişkileri her bir model için tanımlanmıştır. Bu analizde, hava doğuşlu seslerin elemanlardan geçiş karakteristiği, TS 2381 standardında öngörülen değerler açısından mukayese edilmiş olup, yapı kesit modellerinin ses yalıtımına uygunluk kriterleri irdelenmiştir. Analiz bulguları mukayeseli olarak Şekil 7- Şekil 8`de verilmiştir.



Şekil 7. Kil yapı elemanlarının ses geçiş karakteristiği (Model 1 – Model 3).



Şekil 8. Kil yapı elemanlarının ses geçiş karakteristiği (Model 4 – Model 6).

Şekil 7 ve Şekil 8 irdelendiğinde, 6 ayrı formdaki duvar kesitlerinde yapı elemanı olarak kilden elde edilmiş tuğla ve blokların farklı ses frekanslarındaki ses geçiş kaybı karakteristik değişimleri grafiksel olarak analiz edilmiştir. Bu analizlerde, ses şiddetinin artan frekans değerlerinde tüm modellemelerde ortak olarak görülen bulgu, se sgeçiş kaybı (ses yutumu değerlerinin) logaritmik bir eğilimle arttığı gözlenmiştir. Ancak bu modellerden hangi tip ve kesitte duvar yapı bileşenlerinin en uygun ses yalıtım değeri sağladığının belirlenmesi için TS 2381 standardında öngörülen hava doğuşlu sesler için, frekansa bağımlı ses geçiş kaybı standart eğrisi ile mukayese edilir. Bu analizin her bir model için yapılabilmesi amacıyla, söz konusu standart eğri Şekil 7-Şekil 8`deki grafiklerde çiziliştir. Ses yalıtım analizi için duvar kesitinde elde edilen ses kaybı karakteristik eğrilerinin bu standart eğriye yakın değerlerde olması arzu edilir. Ancak duvarı oluşturan yapı elemanlarının şekil, boyut ve geometrileri değiştiğinde bu karakteristik yaklaşımın da değişim gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu bakımdan, bu çalışmada ele alınan kil tuğla ve blok elemanlarının ses yalıtım ölçütleri irdelendiğinde, boşluklu blok elemanlarından elde edilen duvar kesitlerinin ses yutum karakteristiği, standart eğri baz alındığında en uygun sonuçları vermektedir. Diğer bir değişle, boşluklu blok elemanlarının ses yutuculuk değerleri, tuğla elemanlarının ses yutuculuk değerlerinden daha iyi bir düzeyde olduğu açıkça görülmektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, kil içerikli yapı elemanlarının üretim şekli özet olarak açıklanmıştır. Kil türleri hakkında bilgi verilmiş, kil yapı elemanı olarak tuğla ve blokların şekil, boyut ve geometrileri tanımlanmıştır. Tuğla ve blok yapı elemanları ile farklı kombinasyonlarda duvar kesit modelleri oluşturularak, ses yalıtım karakteristikleri üzerine yapılmış bir araştırmanın analiz bulguları verilmiştir. Kil yapı elemanlarının, duvar kesit modeline göre hava doğuşlu ses geçiş kaybı değerleri belirlenerek, standart eğriler kullanılarak, akustik konfora uygunluğu açısından değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

Anonim, 1989. Technical Notes on Brick Construction 9B, "Manufacturing, Classification and Selection of Brick - Selection - Part III of III", January.

Everest, F., 1994. The Master Handbook of Acoustics, Tab. Books Imprint of Mc. Graw Hill.

Huntington , W.C., 1988. Building Construction, John Wiley & Sons. Inc. USA.

Plummer, H.C., 1977. Brick and Tile Engineering, Brick Institute of America, Reston, VA, 466 pp.

Subasic, C.A., Borchelt, J.G., 1993. "Clay and Shale Brick Material Properties - A Statistical Report,"submitted for inclusion, Proceedings 6th North American Masonry Conference, The Masonry Society, Boulder, CO, June, 12 pp.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

THE BURIAL OF THE ROMAN CITY OF TARSUS, TURKEY: NATURAL OR HUMAN-INDUCED?

E. Akça[1], F. Akça[1], H.A. Kızılarslanoğlu[1], H. Eswaran[2], E.A. FiztPatrick[3], H. Adıbelli[4], L. Zoroğlu[4], S. Kapur[1]

[1]University of Çukurova, Departments of Soil Science and Archaeometry, Adana
erakca@mail.cu.edu.tr
[2]USDA, Natural Resources Conservation Service, Washington, USA
Hari.Eswaran@usda.gov
[3]University of Aberdeen, Department of Plant and Soil Science, Aberdeen, Scotland
soi211@abdn.ac.uk
[4]University of Selcuk, Department of Archaeology, Konya, Turkey
lzoroglu@selcuk.edu.tr

ABSTRACT

Tarsus is one of the important sites of the beginning of culture in the Eastern Mediterranean environment during the Late Neolithic and following periods and a rare settlement that served as the capital city of Cilicia. Archaeologists suspect that except for short periods, it was probably settled continuously since its establishment. Located close to the coast, it provided a tryst for Mark Antony and Cleopatra. The ancient city is buried under about 350 cm of sediment with the columns, sewage and water systems, and paved roads still intact. The original sediment has been much thicker as the modern city of Tarsus has been built on it.

An excavation located in the hearth of the modern city which is called Republicsquare revealed weakly stratified sediment suggesting that the ancient city was abandoned for some period. However, the sediment is littered with pottery shards, bone fragments, and other artifacts indicating anthropic influence. There are no obvious strata suggesting periodic fluvial sedimentation. The sediment is from the Kydnos (Tarsus) River. A section of the wall was described and sampled for detailed analyses including mineralogical and micromorphological evaluation.

The fluviatile (2,000 year old) deposits are calcareous and have a high available phosphorous content. They have been probably modified by continuous human activity (cultivation?) and at this location there is no evidence to suggest that the site was part of the growing city after it was abandoned. The micromorphological study reveals that biological activity is high and that there is no evidence of soil forming processes. Segregation of carbonates is minimal and there is no translocation of clay. Other studies of deposits of similar age show evidence of soil formation and its absence here indicates continuous disturbance as by cultivation.

The preliminary conclusion is that sediments of the river, which were continuously reworked by cultivation, buried the city. Establishment of the modern city of Tarsus at this specific site probably did not happen until a few hundred years ago. It is possible that the hub of the city moved locations in the area and returned to this site recently.

Keywords: Tarsus, degradation, erosion, mineralogy, micromorphology

INTRODUCTION

The past is a key to the future (Olson, 1981). Archaeological strata contain artifacts that record events and processes during millennia of human occupations of different soils. In many areas, contemporary use of soils is not greatly different from ancient use of soils. In other places, technology has changed a great deal, but always the soils in landscapes have a dominant influence upon land use patterns. Often, the archaeological record proves that ancient people abused their soils, and their civilizations were disrupted by the ecological and environmental consequences. In places, ancient populations were larger than modern populations. Archaeological considerations give reason for modern man to ponder if he is using resources wisely and to seek explanations for the ancient population declines and shifts so that he might avoid a similar fate. Generally, the most important factors in a nation's continuing prosperity are not its conquests in war but the nature of its husbandry of soils through centuries of use and occupation (Olson, 1981; Redman, 1999).

One of the most powerful tools nature employs for reshaping landscapes is water transport (alluvial, as in the Tarsus case) and wind-borne (aeolian erosion). The susceptibility of landscape to erosion depends on a variety of factors (Redman, 1999). Human intervention does not create erosion on its own, but contributes to landscape susceptibility. Topography, nature of potential sediment and the vegetative cover are the major factors. Holding the other factors constant, the amount of erosion is inversely proportional to the degree of vegetative cover (Goldsmith et al. 1990).

Anatolia is the scene of a long and very important history of human occupation especially the coasts of Mediterranean once was one of the most densely populated part of the world (Thirgood, 1981; Kapur et al. 1999). And Tarsus was among the most populated cities of the region. This dense population caused the increasing demand for food and timber. For meeting this demand the natural vegetation of the sloping lands of Taurus Mountains was removed or suppressed, accelerating land degradation and the sediment load of Tarsus River (Kydnos). However, this high sediment load is not valid for the Tarsus River also the main geological event of the whole Mediterranean Basin. Vita-Finzi (1969) reported a sedimentological information across the Mediterranean. He informed that the recent history of river transportation and sedimentation would be classified into two major phases of alluviations, the Older and Younger Fills. While the Older Fill is dated back to 50.000-10.000 BP (Late Pleistocene), the Younger Fill is dated back to app. A.D. 400 (between late Roman and early Modern Times). Each of these episodes silted up rivers, basins and coastal plains. The Older Fill is attribute to climatic variations of dry and wet or pluvial periods (van Andel et al. 1986; Kapur et al. 1988), however, the Young Fills are most probably due to human impact since the climatological data of the last 1500 years BP not revealed significant climaxes (van Zeist et al. 1975). Bal described the evolution of Mediterranean deltas and coastlines of Anatolia in detail in his Ph.D stressing that main shoreline changes happened in the last 3000 BP (Bal, 2000). Thus, burying of the Roman site in Tarsus is by rather thick sediment is most probably a well evidence for river transportation rich in sediment. The sediment's origin is described by analyzing mineralogical, micromorphological, physical and chemical properties for determination whether it was deposited by single event or repeated events.

MATERIAL AND METHODS

Material

Tarsus, located in S. Turkey, is one of the unique sites of the beginning of culture in the Mediterranean environment during the Neolithic and a rare settlement site that once served as the capital city of the Roman Empire (AD 60) with a population greater than that of today. Archaeologists suspect that except for short periods, it was probably settled continuously since its establishment. Located close to the coast, it provided a tryst for Mark Antony and Cleopatra (Figure 1).

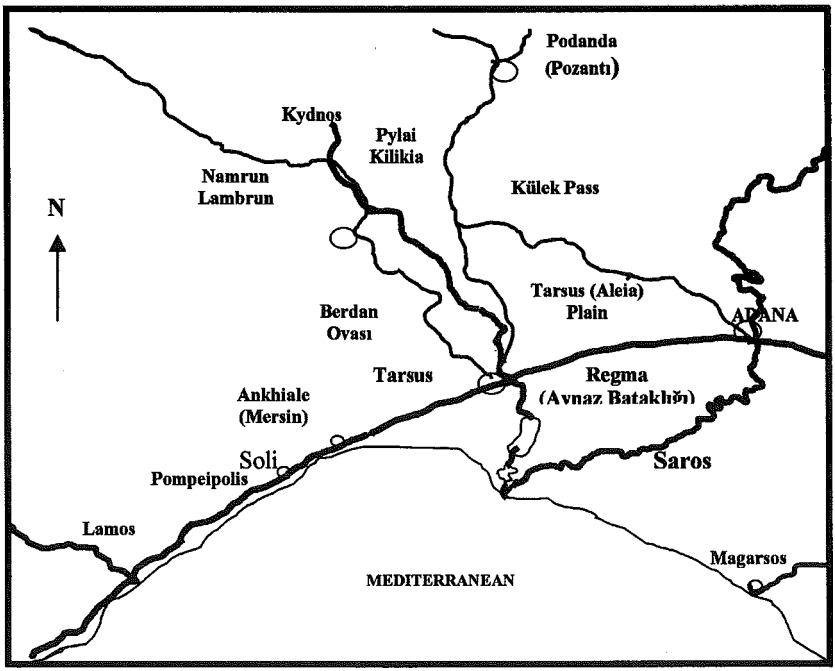


Figure 1. The study area

The Roman site, know as Cumhuriyet Alanı, was accidentally found while soil was excavated for a new building construction. Then an archeological team leaded by Levent Zoroğlu started archaeological excavations in 1993. The most significant structure of the site is 68m long road made from polygonal shaped basaltic blocks (Figure 2). A pool and fresk found over the road is dated back to 200-300 AD (Zoroğlu et al. 1997).

Samples were collected from 350 cm of sediment transported by Kydnos (Tarsus) River. Sediment contains columns, sewage and water systems, and paved roads still in tact, which buried the site. The sediment was weakly stratified suggesting that the ancient city was abandoned for some period. However, the sediment is littered with pottery shards, bone fragments, and other artifacts indicating anthropic influence. Even, there are no obvious strata suggesting periodic fluvial sedimentation, the sediment is divided into 11 levels according to slight changes in color, texture, structure and archaeological properties (Figure 2). 3 layers of

the bottom and the 3 layers of the upper were not sampled since the bottom layers are rich in archeological remnants and the upper was modern asphalt road deposit. Moreover, layer 7 is divided into two parts by 7D represents more dense part.

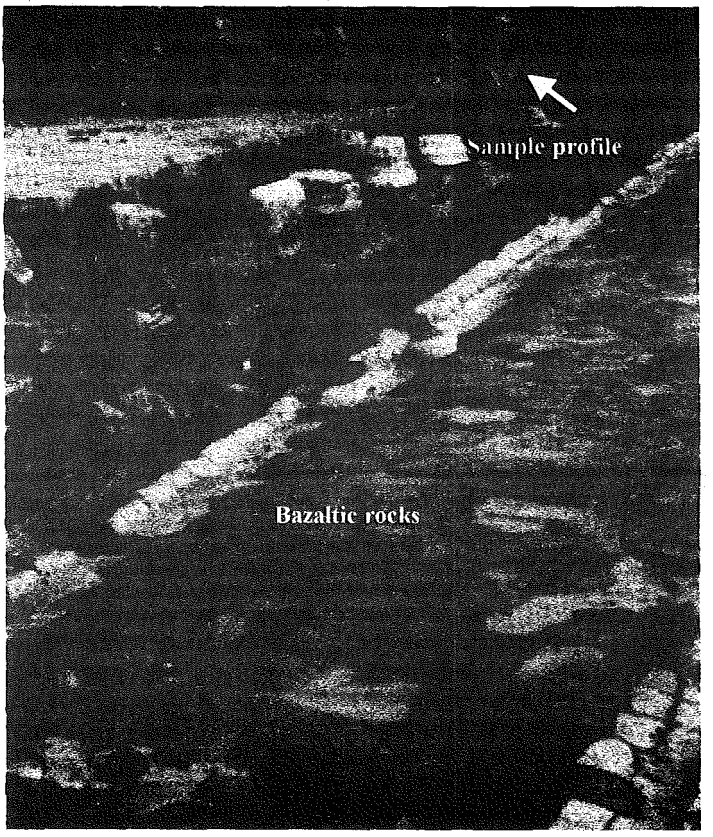


Figure 2. The Roman Road (Zoroğlu et al. 1997)

Method

Detailed chemical, physical, mineralogical and micromorphological analyses were done in order to describe the origin of the sediment. Chemical analyses comprise salinity, pH (US Salinity Staff, 1954), phosphorous (Olsen et al. 1954), $CaCO_3$ and organic matter (Schlichting and Blume, 1966). Physical analyses comprise texture (Bouyocous, 1962) and thermoluminescence (TL) (Aitken, 1985; 1990). Mineralogical analyses of clay and sand size were done according to Jackson (1979). The semi-quantitive measurements were done by calculating the peak area from XRD graphs (Moore and Reynolds, 1989). Thin sections of selected layers were prepared and interpreted according to FitzPatrick (1993).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Chemical and Physical Properties

The layers of the sediment are rich in carbonates (Table 1), which is most probably due to Tarsus River's catchment basin is dominated by carbonatic rocks (Tanar, 1985). The texture is classified as medium textured soils according to Soil Survey Divison (1993) by varying from loam to silt loam (Figure 3). Thus, no salinity was determined in all layers (Table 1) as of high infiltration capacity of the layers. Organic matter and phosphorous (P_2O_5) content of the samples were relatively higher than the soils of the region (1.5-2.0%, Toprak-Su, 1974), which revealed probable human affect (Rise and Rise, 1984) (Table 1).

Table 1. Chemical and Physical Properties of the layers

Sample	pH	Organic Matter (%)	$CaCO_3$ (%)	Salinity (mmhos/cm)	Total P (kg/da)
T8	8.0	5	19.6	0.064	14
T7	7.79	3.58	20.1	0.043	13
T7D	8.07	3.9	18.7	0.053	17
T6	7.8	3.47	17.3	0.060	11
T5	7.69	3.8	16.3	0.040	12
T4	7.64	3.5	17.4	0.040	18

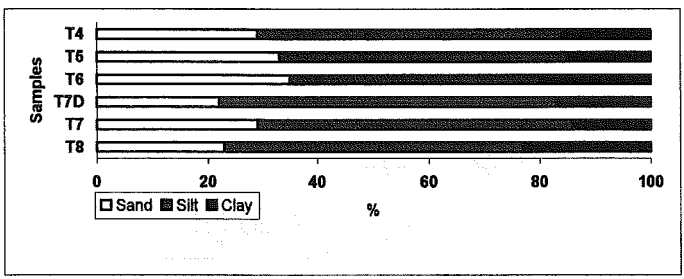


Figure 3. Texture of the layers

Most clay constituents are thermoluminescent, i.e. they store electrons in deep traps when alpha, beta and gamma radiation passes through them. A heating of the clay releases the electrons from the traps, and the excess energy is delivered in form of light. The act of firing of pottery reduces the previous geological TL of the constituent minerals to zero: subsequently the TL signal grows with age, the rate of growth being dependent on radioactive content of the pottery and of burial soil (Aitken, 1985). Öğelman-Göksu and Kapur (1982), and Çambel et al (1996) reported that the intensity of feldspars and quartz peaks in TL analyses revealed the weathering differences of the pottery and soils. TL studies done in this study was to determine the weathering rate of quartz to see if there were significant weathering difference quartz minerals of the layers. TL analyses of the quartz minerals of the layers revealed that the deposition age of the layers of T4, T5 and T6 is slightly different than T7, TD and T8, which showed that there were two deposition periods of the sediment. Also, the high intensities of layers T6 and T8 might be due to their relatively long exposure to sunlight before deposition. Similar determinations of this approach are also reported by Zöller and Wagner (1990).

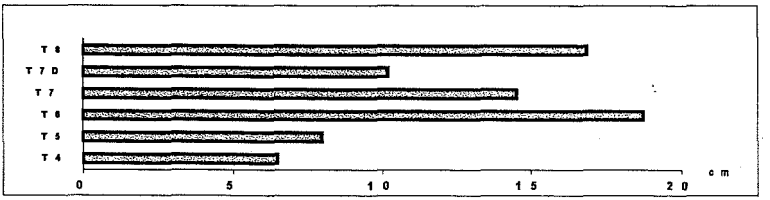


Figure 4. The TL intensities of quartz at 300°C

Clay mineralogy

There is no significant difference between the clay mineralogy of the layers (Figure 5). Smectite and amorphous clays were evaluated as S+AM in some samples since the peaks could not be individually differentiated for smectite and amorphous clays (Figure 5). Moreover, the intensities of peaks revealed that, except T8's smectite, all layers smectite crystallinity are not well which might be due to rapid transportation of Tarsus River and covering of this not fully weathered material with other material. The well crystallinity of T8 might be due to the addition well-crystallised aeolian material originated from Sahara (Yaalon and Ganor, 1973; Kubilay et al. 1997; Kapur et al. 1998).

High carbonate content and pH is in accordance with the presence of palygorskite in the sediment. Trace amounts of illite may be originated from metamorphic rocks (Yalçın and Görür, 1984) in the catchment basin of the Tarsus River.

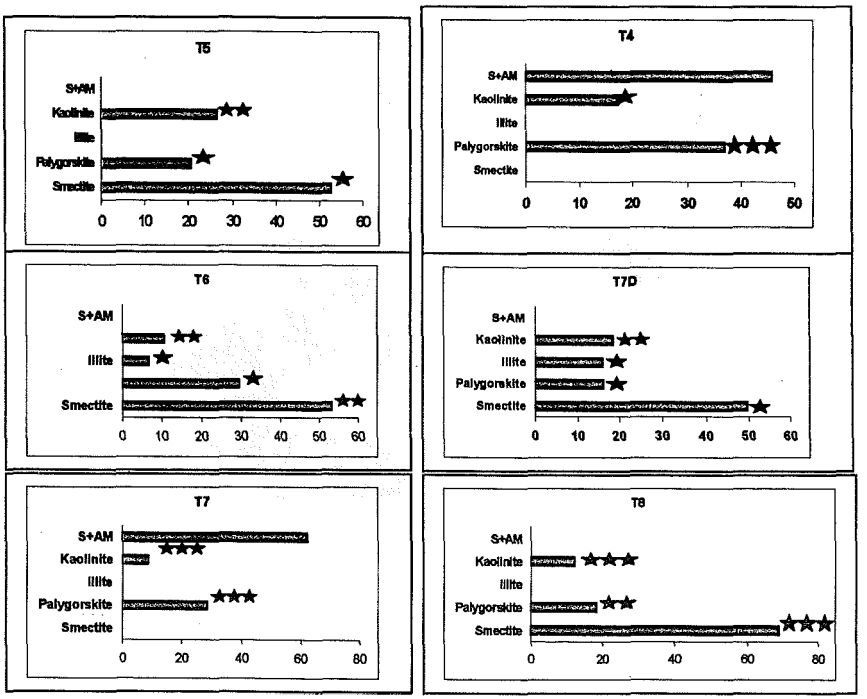


Figure 5. The clay mineralogy of the layers (Akça, 2000)
(★★★: well crystallization, ★★: moderate crystallization, ★: poor crystallization)

Powder Mineralogy

XRD graphs of the ground samples (primary minerals) of the layers revealed that the origin of the samples is similar (Figure 6). Sediment layers are rich in quartz and calcite. However, the amount of feldspar is relatively lower since feldspars are not resistant to transportation (Pettijohn, 1957). Also, the rocks of catchment area of Tarsus River are dominated by limestone and dolomite, which are known that they are not rich in feldspar (Pettijohn, 1957; Murray, 1975). Augite and rutile, accessory minerals, were also determined in powder diffractions (Figure 6).

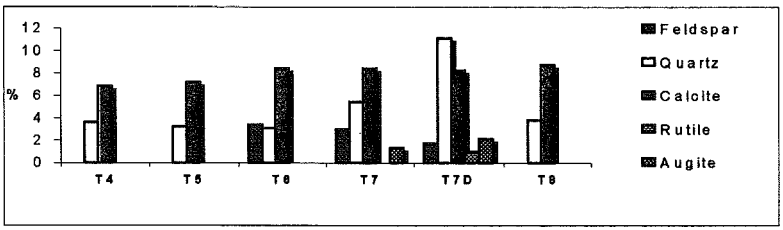


Figure 6. Primary minerals of the layers

Micromorphology

T4, T7 and T8 were sampled for micromorphological studies. Thin section studies revealed that layers are rich in humified organic matter (Figure 7, 8). Biological activity is seen in all sampled layers (Figure 9, 10). Also, clay coatings were determined in T7 due illuviation processes (FitzPatrick, 1993; Kapur et al. 1997) after deposition (Figure 11). However, coatings were not abundant, which reveals illuviation process was not dense (Figure 11). Also, no soil structural unit development was obtained in T8, which shows that layers were not opposed to long and dense pedogenic processes.

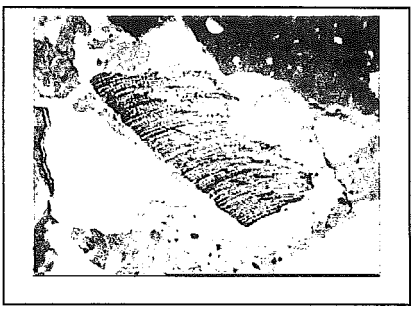


Figure 7. Organic matter in T4

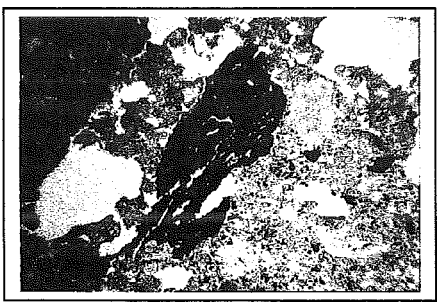


Figure 8. Organic matter in T8

Figure 9. Biological activity and clay coatings in T7

Figure 10. Organic matter in T7

Figure 11. Clay coatings in T7

Figure 12. Matrix of T8

RESULT

The growing number of people is a factor in creating imbalance between humans and the environment. Human population had a tendency to grow, but they would reach a limit that depended on the productive technology available. The agriculture of the Roman and Byzantine period mostly depended on one crop and animal husbandry, which could sustain 0-14 people/km^2 according to Boserup (1965). However, the exponential increase of population at that period required new agricultural and pastureland for meeting population demand. The closest site for this purpose was the sloping Taurus Mountains, which is very fragile for overuses. Deforestation, overgrazing and settlement started the movement of shallow soil even by low amount rainfalls causing an increase in the water supply of the Tarsus River due to the accelerated runoff and water fluxes after precipitations. Flooding became the major problem of Tarsus town in spite of the numerous attempts undertaken by Justinien (AD 527-565) in changing the course of the Tarsus River. Unfortunately, the technological level of that period was insufficient to decrease the deposition of Tarsus River sediments.

Micromorphological results revealed that deposition of sediments were not a repeated event; at least in the studied part since the distribution of illuviated clay coatings are not dominant in the profile. Also, the sediment is littered with pottery shards, bone fragments, and

other artifacts indicating anthropic influence with two probable catastrophic sediment depositions burying the ancient city.

Still the forests of the Taurus Mountains are cleared for agricultural land, grazing and settlement with similar mistakes of the past being repeated. In order to avoid such disasters, care should be taken urgently for sustainable natural resource management by public and policy makers since there are no substantial areas left that people can move.

REFERENCES

Aitken, M.J. 1985. Thermoluminescence Dating, Academic Press, Oxford.

Aitken, M.J. 1990. Science-based Dating in Archaeology. Longman, London and New York.

Bal, Y. 2000. Changes of the shorelines of Turkey and their effect on the environment and the engineering. Unpublished Ph.D. Thesis. Univ. of Çukurova, Inst. Of Natural and Applied Sciences. Adana. 191 P.

Boserap, E. 1965. The conditions of agricultural growth. Aldine Publishing Company. Chicago.

Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Agron J. 54: 464-465

Fitzpatrick, E.A. 1993. Soil Microscopy and Micromorphology. John Wiley and Sons, Chichester, 304P.

Goldsmith, E., Bunyard, P., Hildyard, N. and McCully, P. 1990. Imperiled Planet: Restoring our endangered ecosystems. MIT Press, Cambridge.

Jackson, M. L. 1979. Soil Chemical Analysis -- Advanced Course. 2nd Edition, Published by the Author, Madison, Wis. 53705. p 247.

Kapur, S., Karaman, C., Akça, E., Aydın, M., Dinç, U., FitzPatrick, E. A., Pagliai, M., Mermut, A. R., and Kalmar, D. 1997. Similarities and Differences of the -Spheroidal Microstructure in Vertisols from Turkey and Israel. In (A. R. Mermut, editor) Proceedings of 2nd International Meeting on Red Mediterranean Soils, CATENA, Special Issue.

Kapur, S., Saydam, C., Akça, E., Çavuşgil, V.S., Karaman, C., Atalay, İ., and Özsoy, T. 1998. Carbonate Pools in Soils of The Mediterranean: A Case Study From Anatolia. In: Global Climate Change and Pedogenic Carbonates (Eds. R. Lal, J.M. Kimble, B.A. Stewart). Lewis Publishers. pp. 187-212.

Kapur, S., Eswaran, H., Akça, E., Dinç, Kaya, Z., Ulusoy, R., Bal, Y., Tuluhan, Y., Çelik, İ. and Özcan, H. 1999. Agroecological Management of Degrading Coastal Dunes in Southern Anatolia. In: MEDCOAST '99 – EMECS Joint Conferemce, Land-Ocean Interactions: Managing Coastal Ecosystems. 9-13 Nov. 1999. Antalya, Turkey (ed. Erdal Özhan). pp. 347-360.

Kubilay, N., Saydam, A.C., Yemenicioğlu, S., Kellıng, G., Kapur, S., Karaman, C. and Akça, E., 1997. Seasonal Chemical and Mineralogical Variability of Atmospheric Particles in The Coastal Region of the Northeast Mediterranean. CATENA, Vol. 28. N. 3-4. 313-328.

Moore, D.M. and Reynolds, R.C. Jr. 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.

Murray, D. A. 1975. Limestones and dolomites of Nova Scotia; Nova Scotia Department of Mines, Bulletin 2, Part 2.

Olsen, S.N., Cole, C.V., Watanabe, F.S. and Dean, L.A. 1954. Estimation of Available Phosphorous in Soils by Extraction with Sodiumbicarbonate. USDA. Circ. 939.

Olson, G. W. 1981. Soils and the environment: A guide to soil surveys and their applications. Chapman and Hall, New York, N.Y. 200 pp.

Öğelman-Göksu, Y. and Kapur, S. 1982. Thermoluminescence reveals weathering stages in basaltic rocks. Nature 236: 231-232.

Redman, C.L. 1999. Human impact on ancient environments. The University of Arizona Press. 239 P.

Rice, D.S. and Rice, P.M. 1984. Lessons from the Maya. Latin American Research Review 19(3): 7-34.

Pettijohn, F.J. 1957. Sedimentary Rocks. Harper Bros., New York.

Schlıchtıng, E., and Blume, E. 1966. Bodenkundliches Practicum. Verlag Paul Parey, Hamburg.

Soil Survey Division Staff. 1993. Soil survey manual. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.

Tanar, Ü., 1985. Neogene Formations of the Körlü (Tarsus-Mersin) and the Mollusk Fauna. MSc. Thesis. Ankara Univ. Dept. of Geology. Ankara. 123 P (in Turkish).

Thirgood, J.V. Man and the Mediterranean forest: A history of Resource Depletion. Academic Press. London.

TOPRAK-SU. 1974. East Mediterranean Basin Soils. Bassn No. 17. Report No. 68. 72 P. (in Turkish)

US.Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and improvement of Saline and Alkaline soils. US Government Printing Office. No. 60. Washington DC.

van Andel, T.H., Eberhard, Z. and Demitrack, A. 1986. Five thousand years of land use and abuse in the Southern Argolid, Greece. Hesperai 55: 103-128.

van Zeist, W., Woldering, H. and Stapert, D. 1975. Last Quaternary vegetation and climate of Southwestern Turkey. Paleohistoria 17: 53-143.

Vita-Finzi, C. 1969. The Mediterranean valleys: Geological changes in historical times. Cambridge University Press. Cambridge.

Yaalon, D.H. and Ganor, E., 1973. The influence of dust on soils during the Quaternary. Soil Science, 116: 146-155.

YALÇIN, N.M. Ve GÖRÜR, N. 1984. Sedimentological Evolution of the Adana Basin. Int. Symp. on the Geology of the Taurus Belt. 165-172 p. Ankara.

Zoroğlu, L., Doğan, M., Adıbelli, H., 1997. Excavation Report of Tarsus Cumhuriyet Alanı, 1997. XIX Excavation Reserach Meeting, II. 26-30 May 1997 Ankara. 493-506.

Zöller, L. and Wagner, G.A., 1990. Thermoluminescence dating of loess - recent developments- Quatern. Internat. 7/8, 119-128.

10. Ulusal Kil Sempozyumu, 19-22 Eylül 2001, Konya

DOĞAL ZEOLİTLERDE AMONYAK (NH_3) ADSORPSİYONU

Adem Yavuz ÇELİK[1] , Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI[2]

A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 26470, Eskişehir e-posta: ayavuzcelik@hotmail.com.
A.Ü Fen Fak. Fizik Bölümü, 26470, Eskişehir e-posta: eyorukog@anadolu.edu.tr.

ÖZET

Amonyak (NH_3) genellikle evlerde yağlı maddeleri temizlemede, plastik ve lifli maddelerin üretiminde, gübre üretiminde ve soğutucu sistemlerde kullanılır. Bunların yanısıra, koku kirliliği de oluştur. İnsan sağlığını, yaşamını ve hayvanların verimini etkileyen bu tehlikeli gazın Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolitlerle adsorpsiyonu bu çalışmanın özünü oluşturmaktadır.

Bu çalışmada Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolitin (klinoptilolit) ısıtmalı yığın yöntemi ile 0.1N, 0.5N, 1N'lik Na^+, Li^+, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları hazırlanmıştır. Doğal zeolitin ve iyonik formlarının oda sıcaklığında (~20 °C) 1N'lik amonyak çözeltisinin buharı adsorbe ettirilerek adsorpsiyon grafikleri çizilmiştir. Doğal zeolit ve iyonik formlarının IR spektrumları çekilerek amonyak (NH_3) adsorpsiyonu incelenmiştir.

Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) ve iyonik formları üzerinde yapılan amonyak (NH_3) adsorpsiyon deneyleri sonucunda, 1N Ca^{+2} modifiye zeolitinin amonyak (NH_3) gazını diğer modifiye zeolitlere göre daha iyi adsorpladığı görülmüştür.
Anahtar Kelimeler- Amonyak, Adsorpsiyon, Doğal Zeolit, Klinoptilolit, Modifiye Zeolit

ABSTRACT

Ammonia (NH_3) is often used in the production of the plastic and fibrous matters, in the freezing systems and the production of the fertilizer, in the cleaning of the oily matters at houses. However, it also produces irritating odor. The adsorption, by natural zeolites belonging to Manisa Gördes region, of this dangeraous gas which effects the animals gives the basis of this study.

In this study, the natural zeolites (clinoptilolite) belonging to Manisa Gördes region is prepared its ionic forms Na^+, Li^+, Ca^{+2} and Mg^{+2} with 0.1N, 0.5N, 1N by the heated pile method. The adsorption grafic of natural zeolite and its ionic forms at room temprature (~20 °C) are plotted out by making adsorption with the vapor of 1N ammonia (NH_3) solution. The ammonia (NH_3) adsorption of natural zeolite and ionic forms was axamined by getting their IR spectra.

In conclusion of the ammonia (NH_3) adsorption experiments made over natural zeolite (clinoptilolite) and its ionic forms belonging to Manisa Gördes region, it is seen that the 1N Ca^{+2} modified zeolite is better adsorbed one of the ammonia (NH_3) gas than the other modified zeolites.
Keywords- Ammonia, Adsorption, Clinoptilolite, Modified Zeolite, Natural Zeolite

GİRİŞ

İnsanoğlu yaşamı boyunca sürekli doğayı kirletmiş ve hala kirletmeye devam etmektedir. Teknolojinin gelişmesi ile doğa kirliliği artmaktadır. Dünyadaki insan nüfusunun hızlı artışı, insanların ihtiyaçlarını da artırmaktadır. İhtiyaçlar artıkça insanlar doğaya daha fazla atık bırakmaktadır. Bırakılan atıkların bazıları doğa tarafından yok edilmesi uzun yıllar alır. Bazıları ise doğada kalıcı izler bırakarak canlı yaşamını etkiler.

Fabrika bacalarından, motorlu taşıtların egzozlarından çıkan zehirli gazlar ve konutlardaki ısıtma ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılan kömürün atık ürünleri atmosfere verilmesi ile hava kirliliği sorunu ortaya çıkarmıştır. Hava kirliliği ve gürültü kirliliği insanlığın birlikte yaşayıp fark edilebilen kirliliklerdir. Koku kirliliği gibi çok fazla farkında olmadan birlikte yaşadığımız kirliliklerde vardır. Koku kirliliğin başında H_2S ve NH_3 gibi gazlar vardır. Koku kirliliğine sebep olan amonyak (NH_3) sadece koku acısından yaşamımızı etkilemiyor; aynı zamanda amonyak (NH_3) sağlık açısından da yaşamımızı tehdit etmektedir. Bu sebepten dolayı doğa kirliliğine sebep olan amonyak (NH_3) gibi maddelerin tutulması ve kullanımını kontrol altına almak amacıyla son yıllarda önemli çalışmalar yapmakta olup bu çalışmaların çoğunda doğal zeolitler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada insan sağlığını ve yaşamını tehdit eden amonyak (NH_3) gazının adsorplanması amaçlanmıştır. Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolitin ve iyonik formlardan hangisinin amonyağı daha iyi adsorpladığı saptanmaya çalışılmıştır.

Amonyağın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Genellikle doğal kaynaklardan gelir. Suda kolay çözündüğü için yağmur sularında amonyum sülfat olarak bulunur. Azot içeren organik bileşenlerin parçalanma ürünü olup, üre ve ürik asitten enzimlerin emilimi ile ortaya çıkar. Kimyasal bileşimi NH_3'tür. Bu gaz havadan hafiftir. Yoğunluğu 0.529 gr/cm^3'dür. Bir litre soğuk su, bir atmosfer basınçta 1000 litre amonyak eritir, işte bu eriğe amonyak denir. Atmosferde soğuk su ile elde edilen amonyak eriği ısıtılır veya uzun zaman havayla temasta bırakılırsa bütün amonyağını kaybeder ve geride sadece su kalır. Amonyak gazı basınçla kolaylıkla sıvı hale geçer. Bu sıvı çabuk uçurularak soğukluk elde edilebilir (Özdemir 1981).

Lağımdan çıkan gazlar arasında en fazla amonyak bulunur; bu da klor ile ayrışarak kokunun büyük bir kısmını yok eder. Amonyak gazı ve amonyak eriği asitle birleşerek bir takım tuzlar oluşturur. Amonyak hiçbir zaman serbest halde bulunmamıştır, fakat civa ile yaptığı malgama elde edilmiştir. Amonyak (NH_3) 20-40 mg/m^3 konsantrasyonunda kokusundan tanınır, üst solunum yollarını tahriş eder. Maksimum değeri 50 ppm = 35 mg NH_3/m^3. Havadaki konsantrasyonu tayin için NH_3 asit içerisinde absorblanır ve ardından kolorametrik olarak tayin edilir (Özdemir 1981).

Sıvı Amonyağın Bazı Kullanım Alanları

Amonyak genellikle yağlı maddelerin eritilmesinde, sodanın yapılmasında, bakırın üstündeki oksit tabakanın eritilmesinde ve bakırı temizlemekte kullanılır. Sıvı amonyak soğuk elde etmekte ve özellikle buz fabrikalarında kullanılır. Tıp alanında amonyak, böcek sokma ve ısırmalarda

yarayı kotarize etmek için kullanılır. Amonyak ciltle temasta ciddi bazik yanmalara, tenefüs sonucu solunum yollarında tahriş akut iltihaplanma, öksürük, akciğerde ödem, kronik bronş nezlesi, salyalaşma ve idrar kesilmesine yol açar. Üst solunum yollarında alkali etki gösterir solunum reflekslerine (öksürme ve nefes kesilmesi gibi) neden olur. Gözün kornea tabakasını göz küresi ile göz kapağının birleşim kısmını etkiler(Varcan 1992).

Tablo 1. Amonyağın Sağlık İçin Tehlikeli Olan Durumları (TSE1988).

Amonyak buharı konsantrasyonu (ppm V/V)	Genel Tesir	Tesir Etme Süresi
25	İnsanların çoğunluğu tarafından hissedilen koku.	En fazla 8 çalışma saati
100	Vasat işçi için kötü tesiri yoktur.	Uzun süreler için tedbirsiz kalmaya izin verilmez.
400	Hemen burun ve boğaz yanması ve kaşınması.	Etkisi en fazla bir saat sürer.
700	Hemen göz yanması ve kaşınması.	Etkisi en fazla bir saat sürer.
1700	Sürekli öksürük ciddi göz,burun ve boğaz yanması.	30 dakikadan sonra öldürücü olabilir.
2000-5000	Sürekli öksürük ciddi göz,burun ve boğaz yanması.	15 dakikadan sonra öldürücü olabilir.
5000-10000	Solunum spazmı, çabuk nefes kesilmesi.	Birkaç dakika içinde öldürücüdür.

Doğal Zeolitler

Zeolitler; alkali ve toprak alkali katyon içeren sulu aluminyum silikat olarak tanımlanır ve doğada geniş yataklar halinde bulunur. Zeolitlerin genel formülü "$M_{x/n}\ Al_2O_3\ xSiO_2\ yH_2O$" şeklindedir. M: Na^+ ve K^+ gibi n değerlikli bir katyonu gösterir. Si O_2/ Al_2O_3 oranı (x/y) zeolit türüne göre 1 ile 5 oranında değişir. Doğal zeolitlerin iyon değiştirme ve gaz adsorpsiyonu en yaygın kullanım alanlarıdır (Yörükoğulları 1997).

YÖNTEM

Bu çalışmada, Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) üzerinde yapılan deneysel çalışmalar yedi aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, toz halindeki doğal zeolite hiçbir işlem yapılmadan 0.1N, 0.3N ve 0.5N'lik NH_3 çözeltisinin buharı beş gün boyunca oda sıcaklığında (~20 °C) adsorbe ettirilmiştir. İkinci aşamada, gravimetrik ölçümler beş gün boyunca kaydedilerek adsorpsiyon miktarı(gr)-zaman(gün) grafiği çizilmiştir. Üçüncü aşamada, adsorpsiyonu artırmak amacıyla toz halindeki zeolit numunelerin ısıtmalı yığın yöntemi ile 0.1N, 0.5N, 1N'lik Na^+, Li^+, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları hazırlanmıştır. Dördüncü aşamada, ısıtmalı yığın yöntemi ile iyonik formları hazırlanan zeolit numunelerine, oda sıcaklığında (~20 °C) 1 N'lik NH_3 çözeltisinin buharı on gün boyunca adsorbe ettirilmiştir. Beşinci aşamada, oda sıcaklığında (~20 °C) 1 N'lik NH_3 çözeltisinin buharını adsorbe ettirilen modifiye zeolitlerin ağırlık artışı gravimetrik olarak on gün boyunca ölçülerek kaydedilmiştir. Altıcı aşamada, 1 N'lik NH_3 çözeltisiyle adsorbe ettirilen modifiye zeolitlerin adsorpsiyon miktarı-zaman grafikleri

çizilmiş ayrıca IR spektrumları da çekilmiştir. Yedinci aşamada ise, NH_3 adsorbe ettirilen doğal zeolit ve iyonik formlarının adsorpsiyon miktarı-zaman grafikleri ile IR spektrumları yorumlanmıştır.

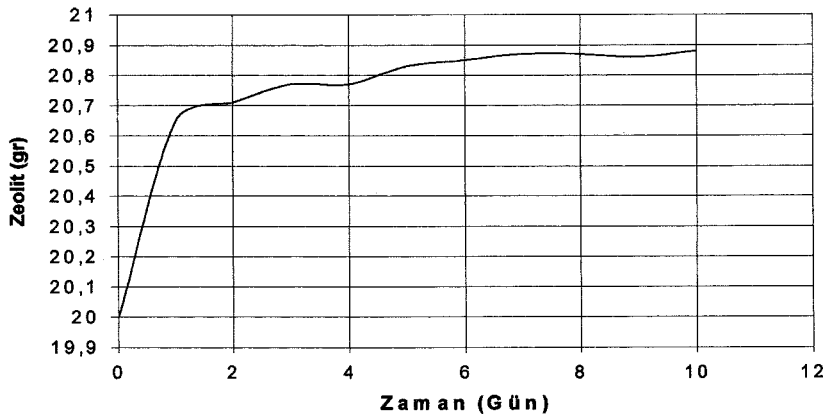
BULGULAR

Isıtmalı yığın yönteminde; NaCl, LiCl, $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ tuzlarının 0.1N, 0.5N ve 1N'likte modifiye edilen 12 zeolit ve 1 tane de doğal zeolit numune olmak üzere toplam 13 numunenin her birinden 10'ar gram alarak hazırlanan özel düzenekler içine yeteri kadar silikajel ve 1N'lik 100 ml Amonyak (NH_3) çözeltisiyle birlikte yerleştirilmiştir. Daha sonra bir gün (24 saat) arayla 10 gün boyunca ölçümler alınmıştır. Hazırlanan düzeneklerde koşulların aynı olmasına ve ölçümlerin tam 24. saatin sonunda alınmasına özen gösterilmiştir. Alınan ölçümler Tablo 2'de verilmiştir.

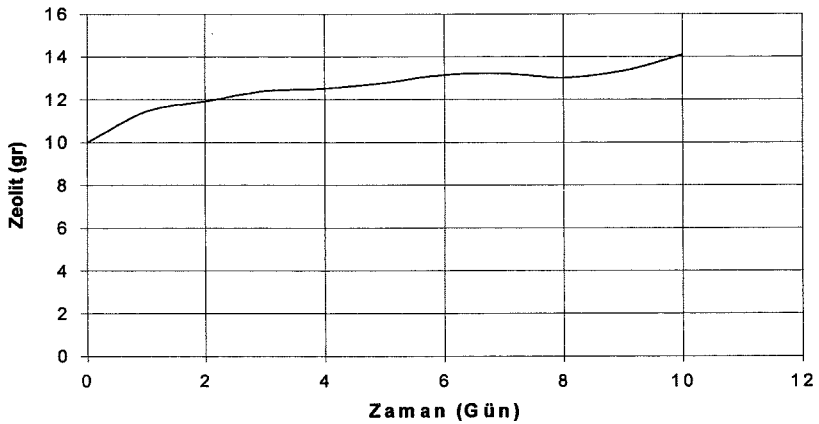
Tablo 2. Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Oda Sıcaklığında (~20 °C) 1N'lik Amonyak (NH_3) Adsorpsiyonu (M.Z: Modifiye Zeolitler)

M . Z	Zeolit (gr)	1.Gün (gr)	2.Gün (gr)	3.Gün (gr)	4.Gün (gr)	5.Gün (gr)	6.Gün (gr)	7.Gün (gr)	8.Gün (gr)	9.Gün (gr)	10Gün (gr)
1N Mg^{+2}	10	10.41	10.58	10.65	10.81	10.87	11.01	10.95	10.87	11.03	11.30
0.5N Mg^{+2}	10	10.49	10.60	10.54	10.70	10.70	10.86	10.78	10.67	10.76	11.06
0.1N Mg^{+2}	10	10.51	10.61	10.58	10.72	10.79	10.88	10.85	10.77	10.85	11.15
1N Ca^{+2}	10	11.45	11.92	12.40	12.51	12.78	13.14	13.21	13.01	13.34	14.08
0.5N Ca^{+2}	10	10.35	10.48	10.45	10.59	10.58	10.70	10.66	10.75	10.70	11.04
0.1N Ca^{+2}	10	10.46	10.55	10.58	10.59	10.70	10.80	10.80	10.66	10.83	11.15
1N Na^{+1}	10	10.79	11.30	11.79	11.72	11.94	12.63	12.75	12.50	12.86	13.77
0.5N Na^{+1}	10	10.43	10.54	10.63	10.77	10.82	10.92	10.96	10.96	11.03	11.31
0.1N Na^{+1}	10	10.21	10.43	10.32	10.53	10.59	10.79	10.51	10.33	10.83	11.10
1N Li^{+1}	10	10.79	11.15	11.10	11.33	11.25	11.43	11.70	11.88	12.28	12.49
0.5N Li^{+1}	10	10.76	10.89	11.11	11.13	11.23	11.40	11.51	11.61	11.97	12.27
0.1N Li^{+1}	10	10.50	10.60	10.66	10.58	10.66	10.83	10.77	10.70	11.01	11.34
Doğal Zeolit	10	10.57	10.65	10.79	10.74	10.73	10.93	11.00	10.98	10.85	11.23

Ortamda bulunan zeolit numunelerin katı yüzeyleri ile adsorplanan amonyak (NH_3) molekülleri arasında zayıf etkileşmeler sonucu fiziksel adsorpsiyon, amonyak (NH_3) gazı ile zeolit arasında kuvvetli etkileşmeler sonucunda kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Tablo 2'den de anlaşılacağı gibi Manisa Gördes zeolitinin çeşitli iyon değiştirilmiş formlarına 1N'lik amonyak (NH_3) adsorpsiyonunda; 1N'lik Ca^{+2}, Na^{+}, Li^{+} ve Mg^{+2} iyonlarıyla iyonları değiştirilmiş zeolit numuneler 0.1N ve 0.5N'lik Ca^{+2}, Na^{+}, Li^{+} ve Mg^{+2} iyonlarıyla iyonları değiştirilmiş zeolit numunelere göre daha fazla amonyak (NH_3) adsorplamıştır. İyon değiştirilmiş formları hazırlanırken normalite değeri düştükçe numunelerin amonyak (NH_3) adsorpsiyonu azalmaktadır. 1N'lik Ca^{+2} iyonlarıyla hazırlanan modifiye zeolit numune 1N'lik Na^{+}, Li^{+} ve Mg^{+2} iyonlarıyla hazırlanan numunelere göre daha fazla amonyak (NH_3) adsorplamıştır (1N Ca^{+2} > 1N Na^{+} > 1N Li^{+} > 1N Mg^{+2}).

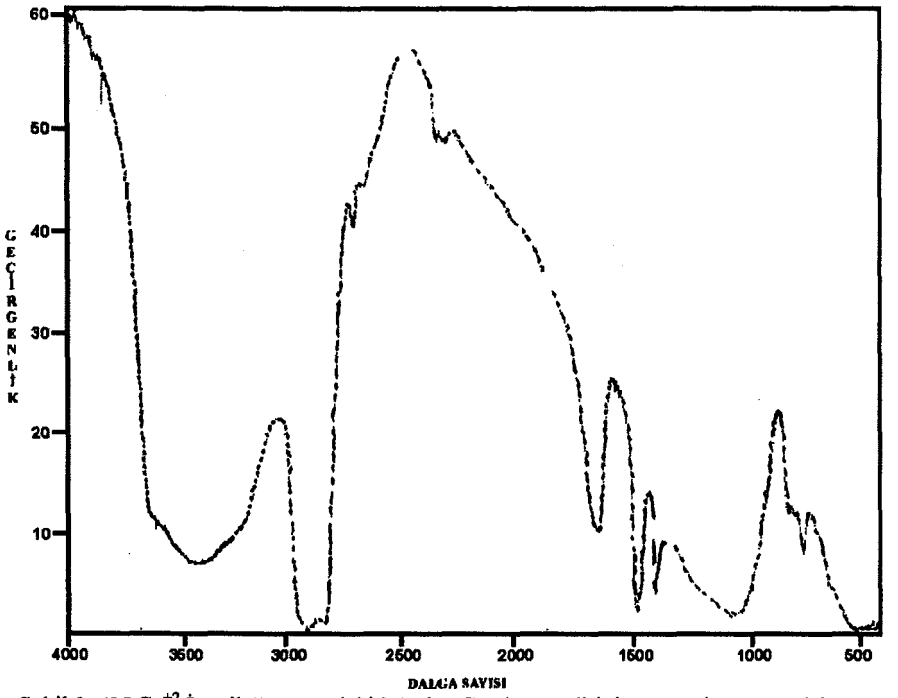


Şekil 1. Oda Sıcaklığında (~20 °C) 0.5N'lik Amonyak Buharındaki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği



Şekil 2. 1N Ca^{+2} İyonik Formundaki Manisa Gördes Zeolitinin 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği

Şekil 1'de Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolit numuneye hiçbir işlem yapılmadan hazırlanan özel düzenekte 10 gün boyunca amonyak buharı adsorbe ettirilmiştir. Şekil 2'de ise Manisa Gördes klinoptilolitinin 1N Ca^{+2} İyonik Formu hazırlanarak aynı düzenekte 10 gün boyunca amonyak buharı adsorbe ettirilerek adsorpsiyon zaman grafiği çizilmiştir. Bu grafiklerden 1N Ca^{+2} modifiye zeolitinin amonyak buharını daha iyi adsorpladığı görülmektedir.



Şekil 3. 1N Ca^{+2} İyonik Formundaki Manisa Gördes Zeolitinin IR spektrum Eğrisi

Şekil 3'de amonyak (NH_3) adsorbe ettirilen numunelerin IR spektrumları verilmiştir. Bu spektrum NaCl disk kullanılarak yapılmıştır. Spektrumda 2970 cm^{-1}, 1475 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} de görülen pikler nujolun kuvvetli pikleri, 720 cm^{-1} de görülen pik ise nujolun zayıf pikleridir. Yapıda görülen su (H_2O) moleküllerinin pikleri 3400 cm^{-1}'de görülmektedir. Spektrumda 3600 cm^{-1} ve 3800 cm^{-1}'de görülen pikler zeolit numunelerin adsorbe ettiği amonyak (NH_3) molekülleridir. Böylece zeolit numunelerin amonyağı adsorpladığı spektrumlardan görülmektedir.

TARTIŞMA

Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) ve iyonik formları üzerinde yapılan NH_3 buharı adsorpsiyonu, zeolit ve iyonik formlarında ilk 24 saat içinde tamamlamıştır. İlk 24 saatte zeolit numunenin yüzeyi ile NH_3 gazının molekülleri arasında büyük oranda zayıf etkileşme sonucu fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiştir. Doğal zeolitin ve iyonları değiştirilmiş

formlarının gözenek boyutları incelendiğinde 1N Na^+ iyonik formu en küçük gözenek çapına (20.31 Å), 0.1N Li^+ iyonik formu ise en büyük gözenek çapına (39.07 Å) sahiptir(Yörükoğulları 1999). Na^+, Li^+, Ca^{+2} ve Mg^{+2} modifiye zeolitlerinin iyonik formları karşılaştırıldığında, aynı iyonik formlar arasında normalite arttıkça gözenek çapları azalmaktadır. Normalite ile gözenek çapları arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Doğal zeolitin literatürde gözenek çapı ise 32.79 Å'dür.

SONUÇ

Deneyler sonucunda, Gördes-Manisa zeolitinin çeşitli iyon değiştirilmiş formlarına 1N'lik NH_3 buharı adsorpsiyonunda; 1N'lik Ca^{+2}, Na^+, Li^+ ve Mg^{+2} iyonları, 0.1N ve 0.5N'lik Ca^{+2}, Na^+, Li^+ ve Mg^{+2} iyonlarına göre daha fazla NH_3 buharı adsorplamıştır. Çözeltinin normalite değeri düştükçe zeolit numunelerinin NH_3 adsorpsiyonu azalmaktadır. 1N'lik Ca^{+2} iyonlarıyla hazırlanan modifiye zeolit numune 1N'lik Na^+, Li^+ ve Mg^{+2} iyonik formları ile hazırlanan numunelere göre daha fazla NH_3 adsorplamıştır. Sonuç olarak modifiye zeolitin NH_3 adsorpsiyon sırası şu sırada (1N Ca^{+2} > 1N Na^+ > 1N Li^+ > 1N Mg^{+2}) oluşmaktadır.

KAYNAKLAR

Gottardı, G., Gallı,E., 1985, Natural Zeolites, Springer Verlag, Berlin,

Hayhurst, D.T., Lee].C., 1988,High Perresure Adsorption of Gases in Zeolites, Journal of Cooloid and Interface Science, v.122, 2, April 1988

Özdemir, H.İ., 1981, İlaveli Genel Anorganik ve Teknik Kimya, İstanbul Teknik Üniversitesi Kitapları, 1046 s.,

Şenvar, C., 1981, Temel Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 5 243-247.

TSE, 1988, Sıvı Amonyak-Karayolunda Taşınma Kuralları, TS 5797

Varcan, N, 1992, Çevre Sağlığı, Açıköğretim Fakültesi Yayınları, No 359.

Yörükoğulları, E., 1997, Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 58.,

Yörükoğulları, E., 1999, Doğal Gazın Doğal Zeolite Depolanması, Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi, Eskişehir,

YAZAR İNDEKSİ

ACAR, M.H. 403
ADIBELLİ, H. 580
AFŞİN, B. 84
AK, M. 104
AKÇA, E. 457, 537, 580
AKÇA, F. 580
AKSU, G. 228
AKYÜZ, S. 46, 50
AKYÜZ, T. 46, 50
ALEMDAR, A 207
ALEMDAROĞLU, T. 11, 27, 32, 39, 65, 71
ALVER, Z. 480
APAYDIN, Ö. 176
ARAS, A. 469
ARMAĞAN, N. 112
ARSLAN, B. 547, 555
ATICI, O. 201
AY, N. 524
AYTEKİN, M. 394

BALCI, S. 78
BALKÖSE, D. 94
BAYKAL, A. 305
BENTLİ, İ. 502
BERKER, F.B.E. 60
BİÇER, A. 144
BİLGE, Y. 1, 39
BOYRAZ, D. 537
BOZDOĞAN, İ. 11, 32, 71
BOZKAYA, Ö. 314
BUYURA, E. 18
BUZKAN, İ. 243

CANGİR, C. 537
CEYLANTEKİN, R. 493
COŞKUN, B. 547
ÇAĞLAR, B. 84
ÇAĞLAR, Ö. 94
ÇAKI, M. 501
ÇALIMLI, A. 186
ÇALIŞKAN, N. 334
ÇAVAÇ, M. 475
ÇELİK, A.Y. 590
ÇELİK, M.S. 121, 129, 135, 167
ÇELİK, O.N. 430
ÇENGELOĞLU, Y. 55
ÇETİN, G. 112
ÇETİŞLİ, H. 104
ÇINAR, M. 512
ÇİMEN, Ö. 356
ÇİNKU, K. 1
ÇOBAN, F. 282
ÇOKÇA, E. 371
ÇOLAK, M. 228
ÇORA, Ö. 371

DELİCE, S. 518
DEMİR, E. 334
DEMİR, İ. 436
DEMİRÖZ, A. 403
DİKMEN, S. 159
DİNÇ, U. 457

ECE, Ö.I. 207
ERSOY, B. 167
ESENLİ, F. 221
ESWARAN, H. 580

GONCAOĞLU, B.İ. 176
GÜLŞEN, N. 547, 555
GÜMÜŞ, A. 305
GÜNDÜZ, L. 446, 570
GÜNEY, Y. 151
GÜNGÖR, N. 201, 207

HÜSEYİN, A. 436

IŞIK, İ. 480, 493
İKİZLER, S.B. 394
İNAL, F. 547, 555
İPEKOĞLU, B. 563
İŞÇİ, Ş. 201

KAPUR, S. 457, 537, 580
KAR A, M. 129, 135
KARA, F. 475
KARA, H.B. 384
KARAGÖZ, G. 347
KARAKAYA, M.Ç. 213, 252, 327
KARAKAYA, N. 213, 252, 327
KARAMAN, S. 334
KARAOĞLAN, S. 186
KARAOĞLU, N. 305
KAVAK, A. 363

KAYA, Z. 384
KESKİN, S.N. 356
KIR, E. 55
KIZILARSLANOĞLU, H.A. 457, 580
KOÇYİĞİT, H. 144
KOYUNCU, H. 151
KÖKTÜRK, U. 94
KÖKTÜRK, U. 18
KÖSEOĞLU, K. 518
KURUMA, S. 524
KUŞÇU, M. 269
KÜÇÜKÇELEBİ, H. 112
KÜPELİ, Ş. 213

MARAŞLI, Z. 403
MART, U. 121
MURATHAN, A. 144

NOYAN, H. 27, 60, 334

ORHAN, M. 436
ÖNAL, M. 11, 27, 32, 39, 65, 71, 334
ÖZBAYOĞLU, F. 410
ÖZDAMAR, Ş. 221
ÖZDEMİR, O. 167
ÖZEL, E. 524
ÖZER, A.T. 384
ÖZKAN, Ş.G. 563
ÖZTEKİN, N. 60

PATRICK, E.A.F. 580
PEHLEVAN, M. 243
PEKER, S. 18
PULAT, O 243

SABAH, E. 121
SAKARYA, B. 457
SAKARYA, N. 457
SARIKAYA, H. 259
SARIKAYA, Y. 11, 27, 32, 39, 65, 71, 334
SAYIN, Ş.A. 235
SÜMER, G. 532
ŞAHİN, A. 430
ŞAHİN, A.İ. 466
ŞAKİR, Ş. 420
ŞENOL, S. 457

TABAK, A. 84
TAN, Ö. 347
TAŞER, M. 112
TEMEL, A. 213, 327
TOMUL, F. 78
TOR, A. 55
TUNCAN, A. 151
TÜRKMENOĞLU, A.G. 259

UĞUR, İ. 570
UMUCALILAR, H.D. 555
UZ, B. 221
UZ, V. 480
UZER, A.U. 403
UZUNDURUKAN, S. 356
ÜLKÜ, S. 94
ÜNAL, G.Y. 379
ÜNAL, U. 94
ÜNLÜ, C.H. 201
ÜSTÜNDAĞ, F.S. 457

YALÇIN, H. 252, 314
YALÇIN, T. 201, 207
YAMAN, R. 512
YAMIK, A. 512
YANIK, G. 493
YILDIZ, A. 269
YILDIZ, B. 18
YILDIZ, M. 420
YILDIZ, N. 186
YILDIZ, Ş. 176
YILMAZ, H. 18
YILMAZ, İ. 436
YILMAZER, İ. 259, 341
YÖRÜKOĞULLARI, E. 159, 590
YÜZER, H. 121, 129, 135

ZOROĞLU, L. 580