

75396

**AVCIKORU-DOMALI-SOFULAR YÖRESİ (ŞİLE-İSTANBUL)
KÖMÜRALTI KİLLERİNİN MİNERALojİK İNCELEMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Jeoloji Mühendisi Şenel ÖZDAMAR

75396

Tezin Enstitüye Verildiği tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Şubat 1998

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Fazlı ÇOBAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Bektaş UZ

: Doç.Dr. Mustafa ERDOĞAN

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Bu çalışma İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Petroloji-Maden Yatakları Programında Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Killer bir çok alanda kullanılan değerli bir endüstriyel hammadDEDİR. Bu çalışmada Şile'nin batısında Avcıkoru-Domalı-Sofular köyleri arasındaki kömüraltı killerin mineralojik özellikleri incelenmiş ve bu killerin oluşumu araştırılmıştır.

Tezimin danışmanlığını üstlenerek gerek saha, gerekse laboratuvar çalışmalarım süresince beni yönlendiren, bilgi ve yorumlarıyla katkılarını gördüğüm sayın hocam Doç.Dr. Fazlı ÇOBAN'a teşekkürü borç bilirim.

Kayaç örneklerinin optik mikroskop incelemesi sırasında yardımlarını gördüğüm Mineraloji-Petrografi Anabilim Dalı Başkanı hocam sayın Prof.Dr. Bektaş UZ'a, Genel Jeoloji Anabilim Dalı Başkanı sayın Prof.Dr. Fazlı Yılmaz OKTAY ve sayın Doç.Dr.R.Hayri EREN'e, mineralojik incelemelerde bilgilerine başvurduğum hocam sayın Y.Doç.Dr. Fahri ESENLİ'ye ve sayın Arş.Grv. Müh.Orhan YAVUZ'a , çizimlerimde yardımlarını esirgemeyen sayın Arş.Grv. Nurgül ÇELİK'e ve Arş.Grv. Murat BUDAKOĞLU'na ve tezimin ve İngilizce özetin yazımında sık sık bilgilerine başvurduğum sayın Arş.Grv. Ahmet ÇELENLİ'ye, ayrıca saha çalışmalarında yardımcı olan M.T.A. Trakya Bölge Müdürlüğü elemanlarından sayın Jeo.Yük.Müh. Ali İSKENDEROĞLU'na teşekkür ederim.

Ocak 1998

Şenel ÖZDAMAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	i
ŞEKİL LİSTESİ	ii
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. AVCIKORU-DOMALI-SOFULAR YÖRESİNİN JEOLJİSİ	1
1.1. Coğrafik Durum, İklim ve Bitki Örtüsü	1
1.2. Bölgesel Jeoloji	4
1.3. İnceleme Alanının Jeolojisi	6
1.3.1 Mesozoyik	8
1.3.1.1. Triyas	8
1.3.1.2. Üst Kretase	9
1.3.2. Senozoyik	16
1.3.2.1. Neojen	16
1.3.2.2. Kuvaterner	25
1.4. Yapısal Jeoloji	26
1.5. Volkanizma	26
 BÖLÜM 2. KİL ve KİL MİNERALLERİ	 27
2.1. Kilin Tanımı ve Sınıflaması	27
2.1.1. Bulundukları Yere ve Yataklarına Göre Sınıflama	29
2.1.2. Ateşe Dayanıklılıklarına Göre Killerin Sınıflaması	29
2.1.3. Adi Kil Çeşitleri	30

	<u>Sayfa No</u>
2.1.4. Killerin Endüstriyel Sınıflaması	30
2.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı ve Sınıflaması	31
2.2.1. Grim (1953) Sınıflaması	34
2.2.2. Deer ve diğ. (1962) Sınıflaması	35
2.2.3. Zussman (1971) Sınıflaması	35
2.2.4. Brindley ve Brown (1980) Sınıflaması	36
2.2.5. Bailey (1980a) Sınıflaması	37
2.3. Kil Minerallerinin Tayin Yöntemleri	45
2.4. Killerin Oluşumu	68
BÖLÜM 3. İNCELEME ALANINDAKİ KÖMÜRALTI KİLLERİNİN MİNERALojİK İNCELENMESİ	75
3.1. Amaç ve Çalışma Yöntemleri	75
3.1.1. X-Işınları Difraksiyonu İncelemesi	80
3.1.2. Termal Analizler	104
3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemesi	111
3.1.4. Kimyasal Analizler	114
3.2. Sonuçlar	117
KAYNAKLAR	118
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. İnceleme alanının yer bulduru haritası	2
Şekil 1.2. Şile bölgesinin genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti	7
Şekil 1.3. Heciz deresinde Triyas'ın tabanını oluşturan konglomeralardan görünüm.	8
Şekil 1.4. Kurban derede Üst Kretasenin tabanını oluşturan konglomeralar görülmektedir.	10
Şekil 1.5. Kalın tabakalanmalı konglomeraların Kurban derenin batı yamacındaki mostrasının görünümü.	11
Şekil 1.6. Tabaka doğrultu ve eğimi K 30 ⁰ B, 15 ⁰ GB olan kalın tabakalı konglomeraların Kurban tepe güneyindeki mostrasından bir görünüm.	11
Şekil 1.7. Andezitlerin Ağıl deredeki mostraları görülmektedir.	13
Şekil 1.8. Kirazlıyatak tepe civarında andezitlerdeki küresel ayrışmanın görünümü.	13
Şekil 1.9. Volkanit arakatkılı flişin karbonatlı kumtaşı seviyelerinin Talibindağı depedeki mostrasından bir görünüm.	14
Şekil 1.10. Fliş serisinin Avcıkoru köyü yöresindeki mostraları V: Volkanik malzeme Kmt : Kumtaşı	16
Şekil 1.11. Şile bölgesi Neojen çökellerinin genelleştirilmiş dikme kesiti	17
Şekil 1.12. Şile bölgesi kömürlü bir istif için genelleştirilmiş dikme kesiti	18
Şekil 1.13. Kuvars kumtaşı arabandının Kurbantepe kuzeyindeki Görünümü	19
Şekil 1.14. Neojen'in Kirazlar tepede açılmış olan bir ocaktan görünümü	19

Şekil 1.15. Kumlu seviyeler içinde gözlenen çapraz tabakalanmaların görünümü	20
Şekil 1.16. Bölgedeki kumların Alacalı köyü güneyinde, Gökmehtmeşe tepedeki görünümü	21
Şekil 1.17. Kumlu, killi seviyeler içindeki faylanmaların bölgede açılan bir ocakdaki görünümü	21
Şekil 1.18. Bej, gri ve sarı kil	23
Şekil 1.19. Kömür bandı altındaki gri kil	24
Şekil 1.20. Kum ve linyit seviyeleri arasındaki siyah killerin görünümü	24
Şekil 2.1. Tetraedra yapısı	31
Şekil 2.2. Silika tabakası (T)	31
Şekil 2.3. Oktaedra yapısı	32
Şekil 2.4. Alümina tabaka (O) yapısı	32
Şekil 2.5. Dioktaedral yapılı kaolinit minerali	33
Şekil 2.6. Trioktaedral yapılı serpantin minerali	33
Şekil 2.7. 1:1 (TO) Tabaka Yapısı	38
Şekil 2.8. 1:1 Tabaka yapılı kaolinit minerali	38
Şekil 2.9. 2:1 Tabaka yapısı	39
Şekil 2.10. 2:1:1 Tabaka yapısı	40
Şekil 2.11. Lifsel tabaka yapısı (Sepiyolit)	43
Şekil 2.12. Düzenli ve düzensiz kaolinit mineralinin XRD paterni	46
Şekil 2.13. Killerdeki tipik (001), (002), (003) ve (hkl) bandları	47

Şekil 2.14. Yönlü kil örneği preparatından çekilmiş X-ışını difraktogramı	47
Şekil 2.15. Bazı kil minerallerinin DTA verileri.	51
Şekil 2.16. Kil minerallerinde artan sıcaklıkta meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ile su kayıpları	52
Şekil 2.17. Kil minerallerindeki sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi	54
Şekil 2.18. Kaolinit mineraline ait IR spektrumu	56
Şekil 2.19. Kil mineralleri için infrared bantları	56
Şekil 2.20 .Psödohegzagonal idiomorfik kristaller	58
Şekil 2.21. Psödohegzagonal hipidiyomorfik kristaller	58
Şekil 2.22. İdiyomorfik uçlu lata şekilli kristaller	59
Şekil 2.23. Düzensiz uçlu lata şekilli kristaller	59
Şekil 2.24 .İdiyomorfik uçlu levha şekilli kristaller	59
Şekil 2.25 .Düzensiz uçlu levha şekilli kristaller	60
Şekil 2.26. Lifli kristal şekilleri	60
Şekil 2.27. Levhalar halindeki kaolinit mineralinin SEM görüntüsü	61
Şekil 2.28. Montmorillonit mineralinin SEM görüntüsü	61
Şekil 2.29. Sepiyolit mineralinin SEM görüntüsü	62
Şekil 2.30. Kaolinit mineralinin TEM görüntüsü	63
Şekil 2.31. Montmorillonit mineralinin TEM görüntüsü	63
Şekil 2.32. Sepiyolit mineralinin TEM görüntüsü	64
Şekil 2.33. Kil oluşum döngüsü	68
Şekil 2.34. Smektitlerin diyajenetik dönüşümleri	70
Şekil 2.35. Yağış miktarı ile oluşan kil minerali yapısı çeşitleri	73

Şekil 2.36. Kayaçların çatlak ve kırıklarında görülen ayrışma olayı	74
Şekil 3.1. 3 nolu ocağın dikme kesiti	76
Şekil 3.2. 4 nolu ocağın dikme kesiti	77
Şekil 3.3. 5 nolu ocağın dikme kesiti	78
Şekil 3.4. 1 nolu ocğın dikme kesiti	79
Şekil 3.5. Kil ayırım yönteminin iş akış şeması	83
Şekil 3.6. E1örneğinin normal XRD kaydı	86
Şekil 3.7. MAT1 örneğinin normal XRD kaydı	87
Şekil 3.8. MAT2 örneğinin normal XRD kaydı	88
Şekil 3.9. MA1 örneğinin normal XRD kaydı	89
Şekil 3.10. MA2 örneğinin normal XRD kaydı	90
Şekil 3.11. F2 örneğinin normal XRD kaydı	91
Şekil 3.12. F3 örneğinin normal XRD kaydı	92
Şekil 3.13. F4 örneğinin normal XRD kaydı	93
Şekil 3.14. E1 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı	96
Şekil 3.15. MAT 2 örneğinin ısıtılmış ve etilen glikollü XRD kaydı	97
Şekil 3.16. MAT 1 örneğinin ısıtılmış ve etilen glikollü XRD kaydı	98
Şekil 3.17. MA 2 örneğinin ısıtılmış ve etilen glikollü XRD kaydı	99
Şekil 3.18. MA 1 örneğinin ısıtılmış ve etilen glikollü XRD kaydı	100
Şekil 3.19. F2 örneğinin ısıtılmış ve etilen glikollü XRD kaydı	101
Şekil 3.20. F3 örneğinin ısıtılmış etilen glikollü XRD kaydı	102
Şekil 3.21. F4 örneğinin ısıtılmış ve etilen glikollü XRD kaydı	103

Şekil 3.22. MAT1 örneğinin DTA ve TG eğrileri	106
Şekil 3.23. MAT2 örneğinin DTA ve TG eğrileri	107
Şekil 3.24. MA1 örneğinin DTA ve TG eğrileri	108
Şekil 3.25. MA2 örneğinin DTA ve TG eğrileri	109
Şekil 3.26. F4 örneğinin DTA ve TG eğrileri	110
Şekil 3.27. MA1 örneğinin SEM görüntüsü	112
Şekil 3.28. F2 örneğinin SEM görüntüsü	113
Şekil 3.29. MA2 örneğinin SEM görüntüsü	113
Şekil 3.30. MAT1 örneğinin SEM görüntüsü	114

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. 1:1 (TO) tabaka yapılı kil mineralleri	39
Tablo 2.2. 2:1 (TOT) tabaka yapılı kil mineralleri	40
Tablo 2.3. 2:1:1 Tabaka yapılı mineraller	41
Tablo 2.4. Bazı doğal oluşumlu tabaka arası mineraller	42
Tablo 2.5. Lifsel yapılı kil mineralleri	43
Tablo 2.6. Kaolinit mineralinin önemli yansımaları	48
Tablo 2.7. Bazı kil minerallerinin d_{001} mesafeleri	48
Tablo 2.8 de Bazı kil minerallerinin DTA verileri	53
Tablo 2.9. Bazı kil mineralleri için TG değerleri	55
Tablo 2.10. Bazı kil minerallerinin tipik IR absorpsiyon değerleri	58
Tablo 2.11. Bazı kaolinitlerin kimyasal analiz sonuçları	66
Tablo 2.12. Değişik bölgelere ait montmorillonit minerallerinin kimyasal analiz sonuçları	66
Tablo 2.13. Bazı bölgelerden seçilmiş dioktaedral kloritlerin kimyasal analizleri	67
Tablo 2.14. Bazı bölgelerden seçilmiş karışık tabakalı klorit-montmorillonitin kimyasal analizi	67
Tablo 2.15. Değişik bölge sepiyolitleri için kimyasal analiz sonuçları	68
Tablo 2.16. Hidrotermal alterasyon ile oluşan kil mineralleri	73
Tablo 3.1. Kaolinit grubu kil minerallerinin XRD verileri	84
Tablo 3.2. İncelenen kömüraltı killerin mineralojik bileşimi	85

Tablo 3.3. Kaolinit,dikit,nakrit ve halloysit minerallerinin (001)

Bazal yansımasına göre ayırtlanması 94

Tablo 3.4. Kömüraltı killeri DTA eğrileri 105

Tablo 3.5. Tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları 115

Tablo 3.6. Eser element analiz sonuçları 115



ÖZET

Bu çalışmada, Şile ilçesinin batısında Avcıkoru-Domalı-Sofular köyleri arasında yer alan, yaklaşık 70 km² lik bir bölgenin jeolojisi incelenmiş ve kömüraltı killerin mineralojik incelemeleri yapılmıştır.

İnceleme alanında jeolojik olarak en yaşlı birim Triyas' ait konglomera, kumtaşı ve kireçtaşından oluşmaktadır. Triyas üzerine uyumsuz olarak gelen Üst Kretase yaşlı birimler, konglomera, volkanitler ve volkanit arakatkılı flişlerdir. İnceleme bölgesinde geniş yayılım gösteren Neojen yaşlı gölsel çökeller, kum, kil ve çakıldan meydana gelir ve ekonomik öneme sahip kömür oluşumlarını kapsar. Tüm birimleri uyumsuz olarak örten alüvyon ve kumullar Kuvaterner yaşlıdır.

Kömüraltı killerin ayrıntılı mineralojik incelemesi, değişik kesimlerden derlenen örnekler üzerinde X-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termik analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG), optik mikroskobu ve kimyasal analiz incelemeleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

XRD, DTA ve TG incelemeleri kömüraltı killerindeki kil mineralleri ve diğer kil boyutundaki minerallerin tayini ve kömüraltı killerin esas bileşeni olan kil minerallerinin termal karakteristiklerinin saptanması için, SEM incelemeleri, saptanan kil minerallerinin morfolojisi ve diğer minerallerle ilgisini belirleyebilmek için yapılmıştır. Kimyasal analizler ile de kömüraltı killerin kimyasal bileşimi ortaya konmuş ve eser element içerikleri araştırılmıştır.

İnceleme konusu kömüraltı killeri jeolojik olarak Neojen yaşlı çökellerin içinde ana kömür seviyelerinin altında bulunmaktadır. Bu killeri iki yolla oluşmaktadır. Birincisi kalıntı kaolinler, ikincisi ise sedimanter killerdir. Kalıntı kaolinler, Üst Kretase sıcak ve yağışlı iklim koşullarında volkanik kayaların yüzeysel alterasyonu ile oluşmuşlardır. Genelde, benzer alterasyon koşullarından etkilenmekle birlikte, özellikle ana kayacın petrografik karakterine bağlı olarak, farklı bileşimde kaolinler oluşmuştur. Sedimanter killeri başlıca detritik malzemenin taşınması ve göl ortamında çökmesiyle oluşmuşlardır. Üzerindeki kömür seviyeleri ve altında killi kumların varlığını dikkate alarak kömüraltı killerin göl ve bataklık ortamında oluşmuş sedimanter killeri olduğu söylenebilir.

Esas olarak kaolinit, montmorillonit ve illit minerallerinden oluşan bu killeri, farklı bölgelerde farklı kimyasal özelliklere sahiptir. Ayrıca mika ve kuvars impüriteleri de içerirler. Yapılan tüm kayaç analizlerinde SiO₂ oranı % 50-70 arasında, Al₂O₃ oranı ise % 16-33 arasında değişmektedir. Al₂O₃ oranı 4 nolu örnekte en düşük çıkarken (% 16.09), 8 nolu örnekte bu değer % 33.16 olarak tespit edilmiştir. Fe₂O₃ miktarı % 0.21 den % 3.81 e kadar değişiklikler gösterir. Toplam alkali miktarı en düşük olarak 8 nolu örnekte % 0.40, en yüksek olarak da 6 nolu örnekte % 2.71 olarak tespit edilmiştir.

THE MINERALOGICAL INVESTIGATION OF THE UNDERCLAYS AROUND AVCIKORU-DOMALI-SOFULAR (ŞİLE-İSTANBUL) REGION

SUMMARY

The study area is located among Avcıkoru-Domalı-Sofular villages in Şile and covers about 70 square kilometer.

The Triassic sandstones make up the basement rocks and they are disconformably overlain by Upper Cretaceous that include pebbel stone, volcanic rocks and flysch series. All these units have been covered by Neogen that contains sandstone, clay, pebble stone and coal bands and Quaternary alluvium.

In this study, mineralogical properties, the formation and the distribution of the clay minerals located in the western Şile have been investigated.

Mineralogical and chemical characteristics of the clays which were occurred among Avcıkoru-Domalı-Sofular villages (Şile-İstanbul) were examined by using X-ray powder diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM), chemical analyses.

Kaolinite were determined as a major clay mineral of underclays as a result of the XRD studies. Beside kaolinite, montmorillonite, quartz and rarely feldspar, mica and chlorite are observed as accessory minerals (Figure 1). Mineralogical paragenesis of the mentioned underclays were given as follows :

Sample No	Mineralogical Paragenesis
1 (E1)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+Chlorite
2 (MAT1)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+Mica
3 (MAT2)	Kaolinite+Quartz+Montmorillonite
4 (MA1)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+Feldspar+Mica
5 (MA2)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+Feldspar
6 (F2)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+ Illite (?) +Feldspar
7 (F3)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+Feldspar+ Mica
8 (F4)	Kaolinite+Montmorillonite+Quartz+Feldspar+ Mica

Kaolinite mineral which was determined in clay fraction has been found typically at the peaks of 7.13 Å^0 and 3.54 Å^0 (E1), 7.168 Å^0 and 3.55 Å^0 (MAT1) respectively.

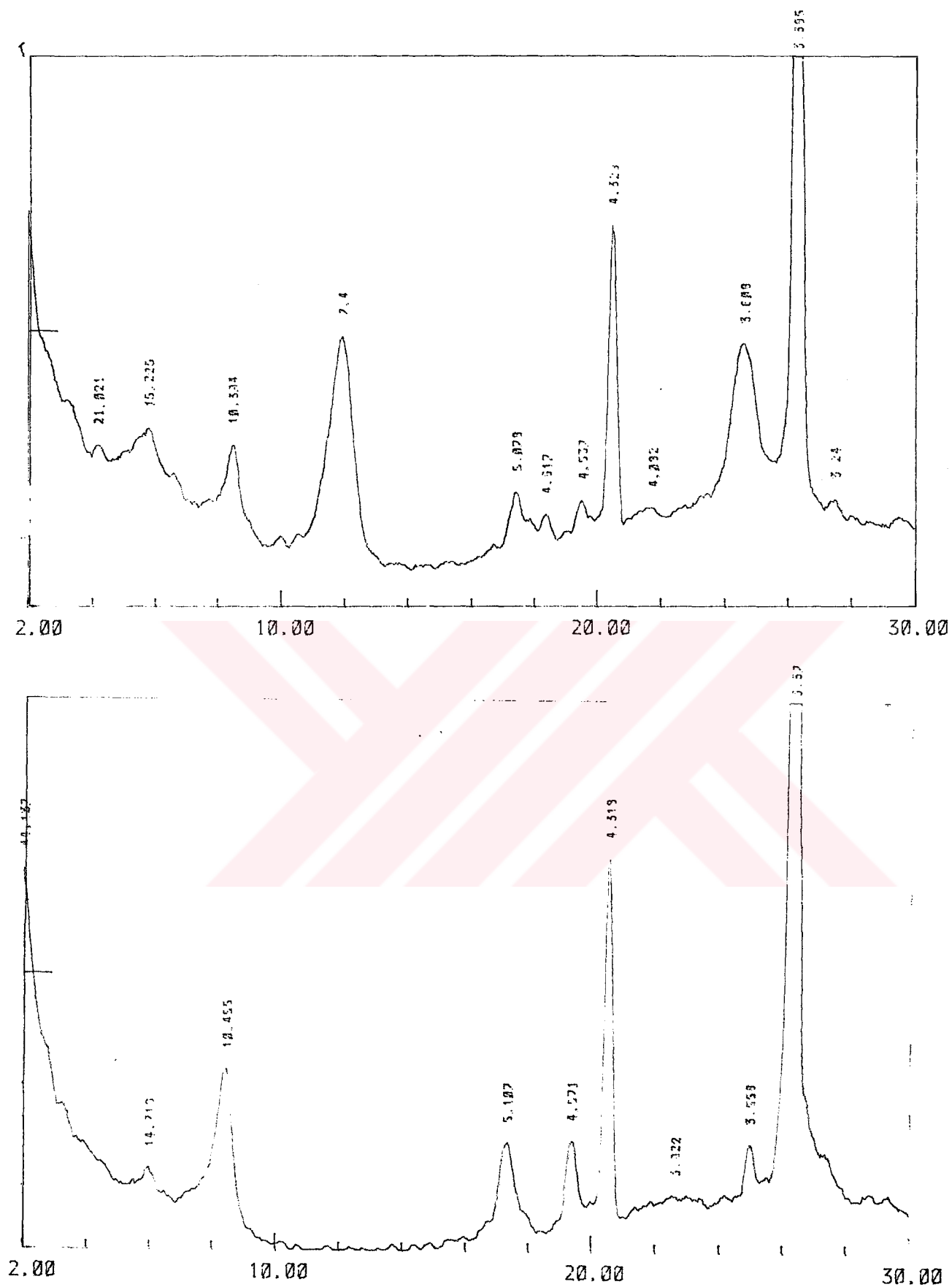


Figure 1. XRD pattern of the sample E1 using ethylen glycol (above) and heated (below)

DTA data of the samples systematically taken from the region (MAT1, MAT2, MA1, MA2 and F4) are given below.

<u>Sample No</u>	<u>Endothermic Reactions ($^{\circ}\text{C}$)</u>		<u>Eksothermic Reactions ($^{\circ}\text{C}$)</u>
	<u>Dehydration</u>	<u>Dehydroxilation</u>	
MAT1	140	590	1100
MAT2	130	590	1120
MA1	150	590	1120
MA2	140	580	1100
F4	140	580	1100

As it is seen in the table, first endothermic reaction peaks are seen at 130°C , 140°C and 150°C degrees. These endothermic peaks prove that the mineral lost the absorbed water at these temperatures. On the other hand, the peaks which were observed at 580°C and 590°C specify that crystalline water escape from the cell. This fact indicate that kaolinite structure convert to metakaolinite structure.

Eksothermic peaks at 1100°C and 1120°C in DTA studies specify the transition of kaolinite mineral to spinel (amorph) phase.

Typical morphological images of kaolinite under scanning electron microscopy (SEM) are as follows :

1. Idiomorph psödohexagonal
2. Psödohexagonal hipidiomorph
3. Booked shaped (Figure 2).

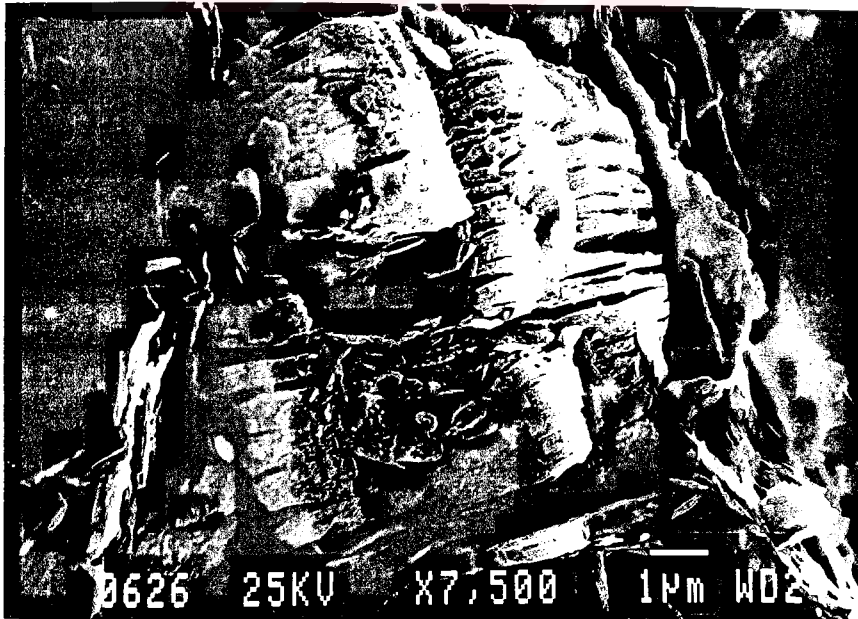


Figure 2. Booked shaped kaolinite mineral under SEM (F2 sample)

In order to clarify the chemical contents of the underclays, whole rock analyses of the eight samples were performed. The chemical data of the samples are given below;

	E1	MAT1	MAT2	MA1	MA2	F2	F3	F4
SiO ₂	61,78	61,06	58,26	70,56	51,11	55,91	62,63	50,69
Al ₂ O ₃	21,24	21,43	23,78	16,09	29,25	24,4	21,68	33,16
Fe ₂ O ₃	2,38	1,99	2,63	1,79	2,39	3,81	1,9	0,21
FeO	1,27	1,23	1,12	1,08	0,91	1,14	1,1	0,56
CaO	0,16	0,1	0,19	1,13	0,11	0,15	0,16	0,24
MgO	0,6	0,6	0,062	0,45	0,89	0,68	0,47	0,06
Na ₂ O	0,01	0,04	0	0,08	0,09	0	0	0,01
K ₂ O	2,41	2,12	2,4	1,86	2,28	2,56	2	0,15
Cr ₂ O ₃	0,013	0,013	0,013	0,008	0,015	0,012	0,01	0,018
BaO	0,06	0,05	0,66	0,04	0,04	0,06	0,05	0,69
SO ₃	0,18	0,45	0,16	0,26	0,23	0,17	0,25	0,93
KK	9,89	10,4	10,77	7,67	12,68	11,11	9,76	13,28

As it is seen from the table, silica contents of the mentioned clays exhibit a decrease from the north to the east with the value of 51.76 % to 70.56 % . Average aluminium oxide value is about 24.99 % except for the sample MA1 with the minimum value of 16.09 %. On the other hand, iron contents are remarkably high as it is noticed in the sample F2.

In addition, the low sodium value possibly indicate that the alkali feldspar minerals may be decomposed wholly. Similarly, low calcium content refer to the lesser amount of calcium-minerals. On the other hand, according to the results of the chemical analyses, loss on ignition values vary from 7.67 percent to 13.78 percent. This value is very high compared with the average values and closely related to the the high content of aluminium and organic material. Sulphide (SO₃) content changes from 0.16 percent to 0.93 percent. This proves the existence of the organic material in the environment.

The results of whole rock analyses show that underclays consist of mainly kaolinite and the other clay minerals especially montmorillonite and rarely quartz. At the same time, the enrichment of the iron and organic material content are noticeable.

The trace element analyses of the underclays indicate that some trace elements such as barium, chromium, rubidium, zinc and cesium are remarkably high as it is shown in the table below.

	Rb	Zn	Ce	Ba	Cr
E1	87	55	37	410	55
F2	79	72	100	620	83
F3	120	90	99	690	110
F4	110	137	100	630	83
MAT1	100	53	46	380	240
MA1	83	57	42	1000	190

The underclays are observed as consisting of kaolinite, montmorillonite, and non-clay minerals such as quartz, feldspar and mica. Kaolinite minerals of the mentioned underclays are observed in disordered type in the mineralogic studies.

The field surveys, mineralogic and chemical data reveal that the underclays exhibit sedimentary origin and occurrence.



BÖLÜM 1. AVCIKORU-DOMALI-SOFULAR YÖRESİNİN JEOLJİSİ

1.1. Coğrafi Durum, İklim ve Bitki Örtüsü

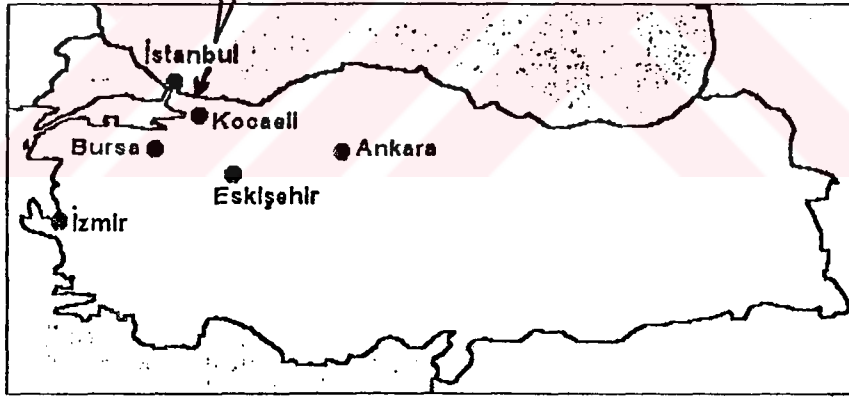
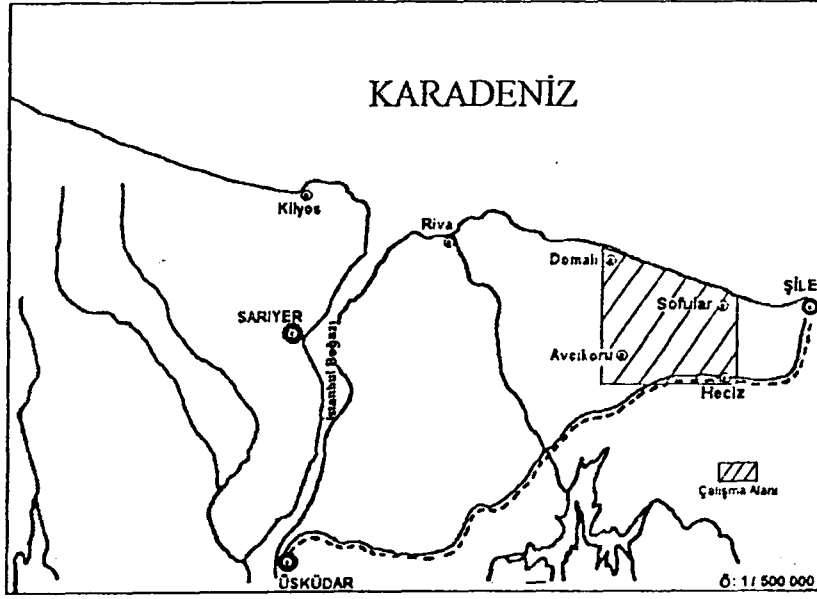
Çalışma alanı İstanbul ilinin Anadolu yakasındadır (Şekil 1.1). Şile ilçesinin coğrafi sınırları içerisinde yer almakta olup, yaklaşık 70 km² lik bir alan kaplamaktadır.

1:25.000 ölçekli İstanbul F22-c1 ve İstanbul F22-c3 topoğrafi paftaları içinde yer alan bölgede topoğrafya fazla engebeli olmayıp tepelerin yükseltileri genellikle 200 m yi aşmaz. Çalışma alanı içinde bulunan bazı önemli yükseltiler ; Karatepe (176 m), Ortakıran Tepe (160 m), Kirazlar-tepe (160 m) ve Gökmehtmeşe Tepe (148m) leridir. Bu yükseltiler yumuşak topoğrafyalı morfolojiyi oluştururlar.

Bölgedeki dereler Karadeniz'e dökülürler. Çalışma alanının güneyindeki Üvezli (Heciz) deresi de Şile yakınlarında Karadeniz'e dökülürken Şile suyu adını alır. Yağışlı zamanlarda bu derelerin sellenmeleri fazladır.

Çalışma alanı içerisinde önemli yerleşim merkezleri kuzeyde Domalı, Doğancılı Alacalı ve Sofular köyleri ile güneyde Avcıkoru köyü ve Yeşilvadi (Heciz) nahiyesidir.

Sahilden Şile'yi Beykoz-İstanbul'a bağlayan yol asfalt olup, Ahmetli, Kızılca, Sofular, Alacalı, Doğancılı, Domalı, Kurna ve Karakiraz köylerinden geçmektedir. Çalışma alanı güneyinden ise Şile-Üsküdar anayolu geçmekte olup, Heciz nahiyesi Avcıkoru köylerini Üsküdar'a bağlar. Bu ana yollardan başka köyleri birbirine bağlayan bir çok orman yolları bulunur. Bölgeden İstanbul'a ulaşım genelde Şile-Üsküdar yolu ile sağlanmakta olup yaklaşık 70 km dir.



Şekil 1.1. İnceleme alanının yer bulduru haritası.

Bölgede Karadeniz ikliminin etkisi belirgindir. Çalışma alanında özellikle kil ocaklarının bulunduğu alanlar sık ormanlarla kaplı olup, çoğunlukla meşe, gürgen, kestane, çam v.b ağaçlar ile sık fundalıklar yer almaktadır.

Yörede ormancılık ve balıkçılık ile uğraşan nüfus tarım ve hayvancılıkla uğraşanlara göre daha fazladır.



1.2. Bölgesel Jeoloji

İnceleme alanının içinde bulunduğu Şile bölgesinde Paleozoyik, Mesozoyik ve Senozoyik yaşlı birimler mostra vermektedir. Paleozoyik; Silüriyen ve Devoniyen, Mesozoyik; Triyas ve Üst Kretase, Senozoyik ise Neojen ve Kuvaterner yaşlı birimlerle temsil edilmektedir (Şekil 1.2).

Paleozoyik yaşlı birimler inceleme alanı içinde mostra vermezler. Şile bölgesi genelinde Silüriyen; Sırapınar köyü ile Hüseyinli köyü arasında ve Esenceli köyünün kuzeydoğusunda şist ve grovaklarla, Çamlıtepe ve Kestanelik Tepe de kuvarsitlerle temsil edilir (Baykal ve Kaya, 1965).

Yumrulu kireçtaşları ve bunun üzerine gelen killi şist ve grovaklar Devoniyen yaşlı birimleri temsil ederler ve başlıca Üvezliköyü civarında Cindere sırtları ve Asar Tepe' de gözlenir (Yeniyol, 1983).

Konglomeralar açık ve koyu kırmızı renkli kumtaşları ile kireçtaşları Triyas'ın litolojisini oluşturur (Yeniyol, 1983). Triyas yaşlı bu birimler çalışma alanının güneyinde Avcıkoru köyü ile Heciz nahiyesi arasında Heciz Deresi boyunca mostra verir.

Üst Kretase'nin litolojisini; tabanda konglomeralar, alt seviyelerde adayayı volkanizmasının ürünleri olan spilit, bazalt, diyabaz, andezit ve bunların piroklastikleri ile üst seviyelerde volkanik malzeme içeren kumtaşı, çakıllı kumtaşı, silttaşı, kiltası ve marnlardan oluşan flişler oluşturur (Ercan, 1979). Üst Kretase yaşlı birimler tipik olarak Domalı ile Sofular köyleri arasında Karadeniz'e dökülen Sadıklı dere, Alacalı deresi ve Sofular deresi yatakları ile güneyde Avcıkoru köyü ile Karatepe ile Kurban tepe arasında mostra verirler.

Üst Kretase' nin üzerine diskordansla gelen Neojen esas olarak, kum, silt ve kil ile kömür ara seviyelerinden oluşan sedimanter istif ile temsil edilir (Yeniyol, 1983). Bölgede geniş yayılıma sahip olup ekonomik kömür, kum, kil yatakları içerir.

Kuvaterner ise, kil, kum ve çakıllardan oluşan alüvyonlar ve sahil kumulları ile temsil edilir ve bu birim inceleme alanının kuzeyinde Karadeniz sahili boyunca ve inceleme alanının güneyinde Avcıkoru köyü ile Heciz nahiyesi arasında Heciz deresi yatağında mostra verir.



1.3. İnceleme Alanının Jeolojisi

İnceleme alanında, Mesozoyik ve Senozoyik yaşlı birimler yer almaktadır. Bölgedeki Mesozoyik; Triyas ve Üst Kretase ile Senozoyik ise Neojen ve Kuvaterner ile temsil edilmiştir.

Triyas litolojisi konglomera, kumtaşı ve kireçtaşları ile temsil edilmiştir. Konglomeralar çalışma alanının güneyinde Kurban tepe güneyinde, Heciz deresinin güney yamacı boyunca mostra vermektedir. Konglomeraları oluşturan başlıca çakıllar Devoniyen kalkerleri, şist ve grovaklar ile kuvarsitlerden oluşmaktadır. Konglomeralar ile dereceli geçişli olan kumtaşları çalışma alanının güneyinde Yeşilvadi nahiyesinde ve güneyinde mostra vermektedir. Kireçtaşları ise çalışma alanı dışında Üvezli köyünde mostra vermektedir.

Üst Kretase litolojisi, konglomera, volkanitler, volkanit arakatkılı flişler ile temsil edilir. Konglomeralar Kurbandere ve Hecizderesi boyunca, volkanitler çalışma alanının kuzeyinde Karadeniz'e dökülen Sadıklıdere, Karıkdere ve ve Ağılderede mostra vermektedir. Volkanik arakatkılı flişler ise en iyi Avcıkoru köyü ve çevresi ile Yeşilvadi kuzeyindeki Talibindağı tepede izlenmektedir.

Neojen, kömür kapsayan kum, kil, silt seviyelerinden oluşmakta ve çalışma alanının büyük bir kısmını kaplamaktadır.

Kuvaterner alüvyonlar ile ve sahil kumullarıyla temsil edilmektedir. İnceleme alanının kuzeyinde Karadeniz sahili boyunca, güneyde ise Yeşilvadi nahiyesi ile Avcıkoru köyü arasında Şile-Üsküdar karayolu üzerinde mostra vermektedir.

Çalışma alanındaki litolojik birimler aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



1.3.1. Mesozyotik

1.3.1.1. Triyas : İnceleme alanının güneyinde Yeşilvadi nahiyesi ve Heciz deresi boyunca gözlenen konglomeralar, Yeşilvadi nahiyesi ve güneyinde mostra veren koyu-açık kırmızı renkli kumtaşı ve çalışma alanı dışında Üvezli köyünde mostra veren kireçtaşları Triyas yaşlıdır. İnceleme alanının içinde alt stratigrafik ilişkisi gözlenemeyen bu birimlerin üzerine inceleme alanının güneyinde Heciz deresinde  st Kretase yaşlı birimler diskordan olarak yer almaktadır. Triyaş yaşlı bu birimlerin şile bölgesinde toplam kalınlığı yaklaşık 1250 m kadardır (MTA, 1987). İnceleme bölgesinde Triyas'a ait birimlerin toplam kalınlığı ise 250 metre kadardır (Kurhan, 1967).

Konglomera : Triyas'ın tabanını oluşturan konglomeralar inceleme bölgesinde tipik olarak Yeşilvadi nahiyesinde ve Heciz deresinde mostra vermektedir (şekil 1.3).



şekil 1.3. Heciz deresinde Triyas'ın tabanını oluşturan konglomeralardan bir görünüm.

Konglomeralar taze yüzeyinde açık kırmızımsı-kahverenkli, çürüme yüzeyinde ise sarımsı kahverengi-kırmızı renklidir. Kalın tabakalanma gösteren ve karbonat, yer yer de silis çimentolu konglomeraları oluşturan çakıllar daha çok Devoniyen

kalkerleri, grimsi şist ve grovak, kırmızı ve gri renkli arkoz, şisti grovak ve kuvarsitlerden oluşmaktadır.

Daha yaşlı birimlere ait olan çakıllar az köşeli, yuvarlaklaşmış olup, alttan üste doğru derecelenme göstermektedir. Çakılların boyutu ortalama 0.3-30 cm arasında değişmektedir.

Birim, alttaki Devoniyen yaşlı çökeller üzerine uyumsuz olarak gelmektedir. Yaklaşık 100 m kalınlıkta olan konglomeralar dereceli olarak kumtaşlarına geçerler.

Kumtaşı : Kırmızı şarabi-koyu gri renklere kadar değişiklik gösteren, demiroksit, karbonat yer yer silis çimentolu olan Triyas yaşlı kumtaşları çalışma alanının güneyinde Yeşilvadi nahiyesinde ve çevresinde mostra vermektedir. Koyu gri renkli kumtaşlarında ikincil kuvars damarlarına rastlanmaktadır. Bazen ara seviyelerde bol mika yer alır. İnce şisti yapı gösterirler. Bazen içerdikleri şist parçalarından dolayı alacalı renkte görülebilmektedirler.

Belirsiz tabakalanma gösteren ve fosile rastlanmayan birimin yaşı Triyas olarak belirlenmiştir (Yeniyol, 1984). Çalışma alanı içinde Heciz deresinde konglomeraların üzerine uyumlu olarak gelen birimin üzerinde, çalışma alanı dışında Şeftali tepe (Avcıkoru güneyi) doğusunda, uyumlu kireçtaşları yer almaktadır. Birimin kalınlığı yaklaşık 150 m kadardır (Yeniyol, 1984).

1.3.1.2. Üst Kretase : İnceleme alanında oldukça geniş yer kaplayan Üst Kretase yaşlı birimler konglomera, volkanitler ve volkanit katkılı flişler ile temsil edilmiştir. Kurban derede konglomera, Avcıkoru köyü ve Talibindağı tepede fliş, Sadıklı dere, Sofular deresi ve Alacalı deresinde volkanitler şeklinde tipik mostralar vermektedir.

Birim inceleme alanının güneyinde Heciz deresi boyunca Triyas birimleri üzerine uyumsuz olarak gelmektedir. Üst Kretase yaşlı birimler, üstte Neojen çökelleri ile uyumsuz olarak örtülmüştür. Birimin toplam kalınlığı 250 m kadardır. Aşağıda Üst Kretase yaşlı birimler ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Konglomera : Konglomeralar inceleme alanının güneyinde, Yeşilvadi nahiyesi ile Avcıkoru köyü arasında Heciz deresi kuzeyi boyunca ve Kurban tepe ile Karatepe arasında Kurban dereye mostra vermektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Kurban dereye Üst Kretasen tabanını oluşturan konglomeralar görülmektedir.

Karatepenin doğu yamacında Kurban dereye mostra veren konglomeraların çakıllarını çoğunlukla yuvarlaklaşmış mor renkli arkoz, gri renkli kuvarsit, koyu gri-siyah renkli kumtaşı ve gri renkli kireçtaşları oluşturmaktadır. Çakılların çok değişik malzemelerden oluşması nedeniyle bu çakıltaşları polijeniktirler. Konglomeralar kalın tabakalanma göstermektedirler (Şekil 1.5).

Tabakaların kalınlığı 30 cm ile 60 cm arasında değişmekte olup çatlaklar arasında kalsit damarları görülmektedir. Tabaka doğrultu ve eğimleri Kurban tepe güneyinde K 30 B, 15 GB olarak ölçülmüştür (Şekil 1.6).

Tabanda bulunan konglomera düzeylerinde makro boyutta Hippurite kavkaları içeren birimin yaşı Üst Kretase olarak belirlenmiştir (Kurhan, 1967). Birimin alt stratigrafik ilişkisi Heciz deresi boyunca gözlenmektedir. Burada konglomeralar normal fay ile Triyas yaşı birimler üzerinde yer almaktadır.



Şekil 1.5. Kalın tabakalanmalı konglomeraların Kurban derenin batı yamacındaki mostrasının görünümü.



Şekil 1.6. Tabaka doğrultu ve eğimi K 30⁰ B, 15⁰ GB olan kalın tabakalı konglomeraların Kurban tepe güneyindeki mostrasından bir görünüm.

Karatepede uyumlu olarak konglomeralardan fliş seviyesine geçilmektedir. Birimin kalınlığı yaklaşık 100 metredir.

Konglomeraların mikroskop incelemelerinde çakılların kuvars, kuvarsit, kalsit ve feldspatlardan oluştukları gözlenmektedir. Yabancı maddeler (organik maddeler) arası kalsit çimentoyla doldurulmuştur. Dokusal olarak ortokonglomera, olgunluk derecesine göre polimiktik olan konglomeraların çakılları kaba elemanlardan oluşmuş ve çeşitlilik arz ederler. Orta-iyi yuvarlaklık gösteren çakıllarda yönelme yoktur. Çakıl litolojisi açısından bu konglomeralar polijenik konglomeralar sınıfına dahil edilebilir.

Volkanitler : İnceleme alanının kuzeyinde Karadeniz kıyısı boyunca Sadıklı deresi, Ağıl dere ve Sofular deresinde mostra veren andezitler ile bunların piroklastiklerinden oluşan birim Üst Kretase yaşlıdır.

Volkanitler bu yörelerde Neojen çökeller ile örtülüdür. Avcıkoru ve çevresinde, Ağılderede çatlaklar sunan volkanitler (Şekil 1.7) inceleme alanı dışında batıda Kirazlıyatak tepe yöresindeki mostralalarında küresel ayrışma yapıları göstermektedir (Şekil 1.8).

Alacalı köyünün doğusundaki mostralalarında ayrışma yüzeylerinde gri, krem, beyaz renkli, kırık yüzeyinde ise koyu renkli feldspatlar içeren ve sert olan volkanik kayalar yer yer silisifiye olmuş özelliktedir. İnceleme alanında alt stratigrafik ilişkisi gözlenemeyen volkanitler üzerine inceleme alanının kuzeyinde Sadıklı, Sofular, Karık ve Ağıl derelerinde uyumsuz olarak Neojen istif ve Kuvaterner alüvyonları gelmektedir.

Fliş : Çalışma alanının güneyinde Avcıkoru köyü ve çevresi ile Talibindağı tepede mostra veren volkanit arakatlı flişler Üst Kretase yaşlıdır (Şekil 1.9).



Şekil 1.7. Andezitlerin Ağıl deredeki mostraları görülmektedir.



Şekil 1.8. Kirazlıyatak tepe civarında andezitlerdeki küresel ayrışmanın görünümü.



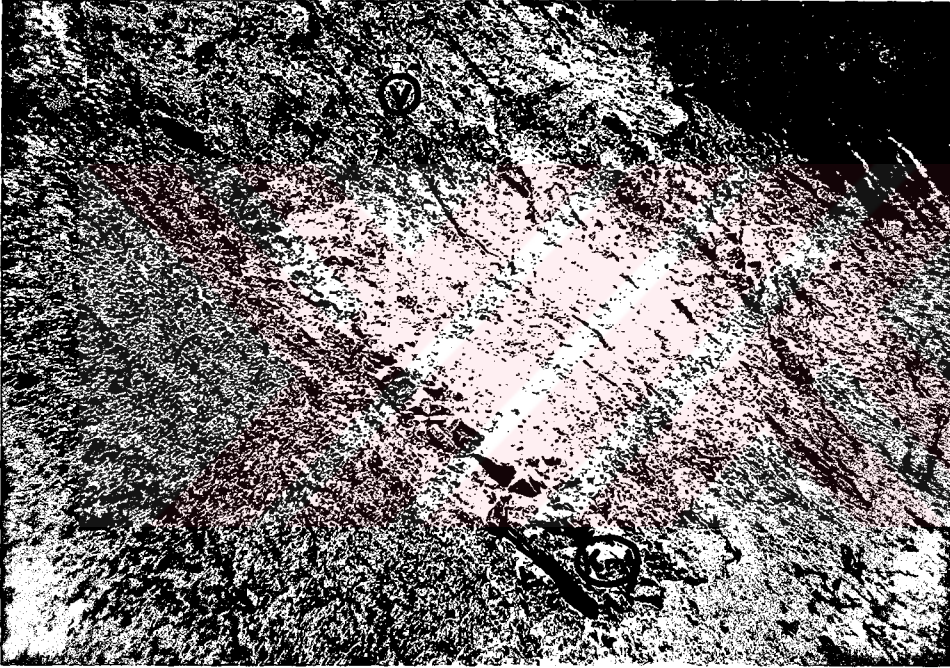
Şekil 1.9. Volkanit arakatlı flişin karbonatlı kumtaşı seviyelerinin Talibindağı tepedeki mostrasından bir görünüm.

Flişler içerisinde Avcıkoru köyü ve civarında volkanik malzeme olarak lav ve tüfler, Talibindağı tepe yöresindeki mostralarında kumtaşı, marn ve silttaşı belirgindir. Avcıkoru ve civarındaki volkanit katkı malzemesi olan lapilli tüflerde Doğu-Batı doğrultulu 90 derece eğimli çatlaklar gözlenmiştir. Talibindağı tepe civarındaki mostralarda kumtaşları yeşil, gri-kahverenklerdedir. İnce-orta tabakalı olan bu birim Triyas yaşlı kumtaşlarına göre daha gevşek ve gri renktedir.

Avcıkoru güneyindeki flişlerin tabaka doğrultu ve eğimleri değişken olmakla birlikte genellikle K 50° B, 25° GB dır (Şekil 1.10).

Tabaka kalınlıkları 10-90 cm arasında değişmektedir. Talibindağı tepedeki karbonatlı kumtaşlarının tabaka doğrultuları KB-GD istikametinde olupegimleri değişken olmakla birlikte genellikle 15-30 derece GB dır. Fliş serisi inceleme alanının güneyinde Avcıkoru köyü ve çevresinde ve Kurban dere batı yamacında konglomeralar üzerine uyumlu olarak gelmektedir. Birim Talibindağı tepenin kuzeyinde ve Avcıkoru köyünün kuzeyinde Neojen sedimanter istifi tarafından uyumsuz olarak örtölmektedir. Birimin görönr stratigrafik kalınlığı 100 m kadardır.

Fliş serisindeki kumtaşlarının mikroskopik incelemelerinde iri tanelerin çevresinde ufak tanelerden oluşan matriks ve ara maddelerden oluşan çimento görülmektedir. Matriks yüzdesi 15 den çok olduğundan vake grubu kumtaşlarına dahildirler. Kuvarslar köşeli ve yarı yuvarlaktır. Kuvarsların yanısıra feldspat ve kayaç parçaları, ayrıca glokoniler izlenmektedir. Feldspatlar kayaç parçalarından fazla olduklarından bu kumtaşları feldspatlı vake grubuna dahildir. Dokusal olarak kaba kum-kil boyutunda geniş dağılım gösterirler. Feldspatlar Na' lu plajiyoklas (albit, oligoklas) ve Na' lu andezin türündedir.



Şekil 1.10. Fliş serisinin Avcıkoru köyü yöresindeki mostraları
V: Volkanik malzeme Kmt : Kumtaşı

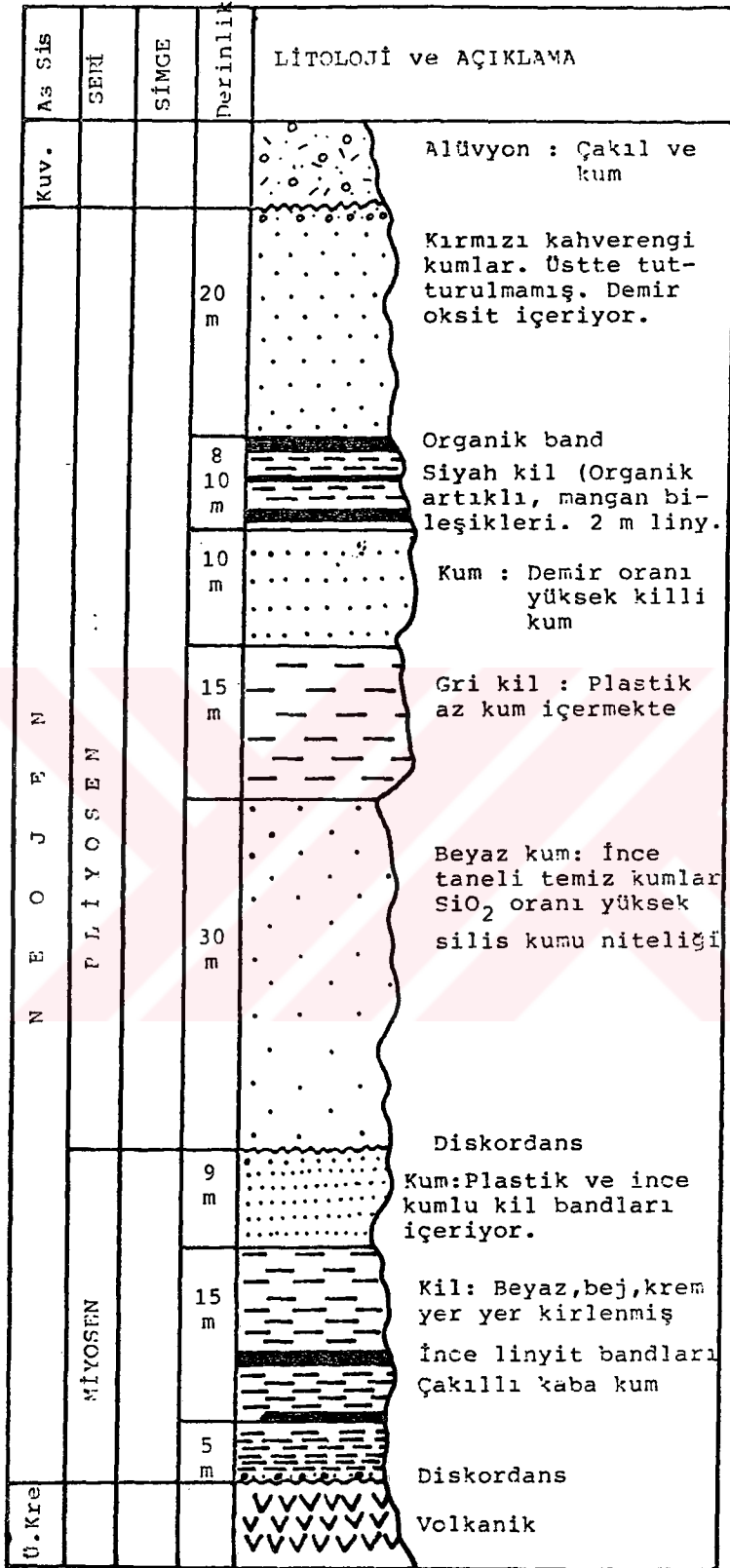
1.3.2. Senozoyik

1.3.2.1. Neojen : Ekonomik öneme sahip Neojen yaşlı sedimanter birimler çalışma alanının büyük bir kısmını kaplamaktadır.

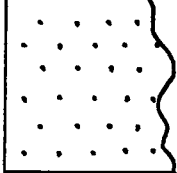
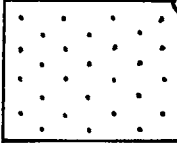
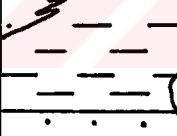
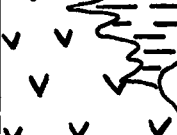
Taban kayaçlarının morfolojisinin fazlaca engebeli olması nedeniyle kalınlığı sıkça değişen birimde yapılan çalışmalarda fosile rastlanmamıştır. Birim en kalın seviyeye (210 m) Gökmehmetmeşe tepe de ulaşmaktadır. Altındaki Üst Kretase yaşlı birimleri uyumsuz olarak örten Neojen birimleri, Kurban tepe kuzeyinde kum ile kil seviyesi arasında kuvars kumtaşı arabandı içermektedir (Şekil 1.13)

Aşağıda alttan üste doğru çoğunlukla killi kum, kömür, kil ve kum seviyeleri şeklinde istiflenen birimler ayrıntılı olarak ele alınacaktır (Şekil 1.11-1.12).

Kum : Çalışma alanında Domalı-Avcıkoru arasındaki bölgede açılan ve işletilen birçok ocakta killi kumların altında yer almaktadır (Şekil 1.14). Fakat inceleme alanının kuzeyinde Sofular köyü ile Şile-İstanbul karayolu arasındaki alanda ve çalışma alanı dışında Ahmetli köyünde bu kumlar doğrudan doğruya Mesozoyik temel üzerine uyumsuz olarak gelmektedir.



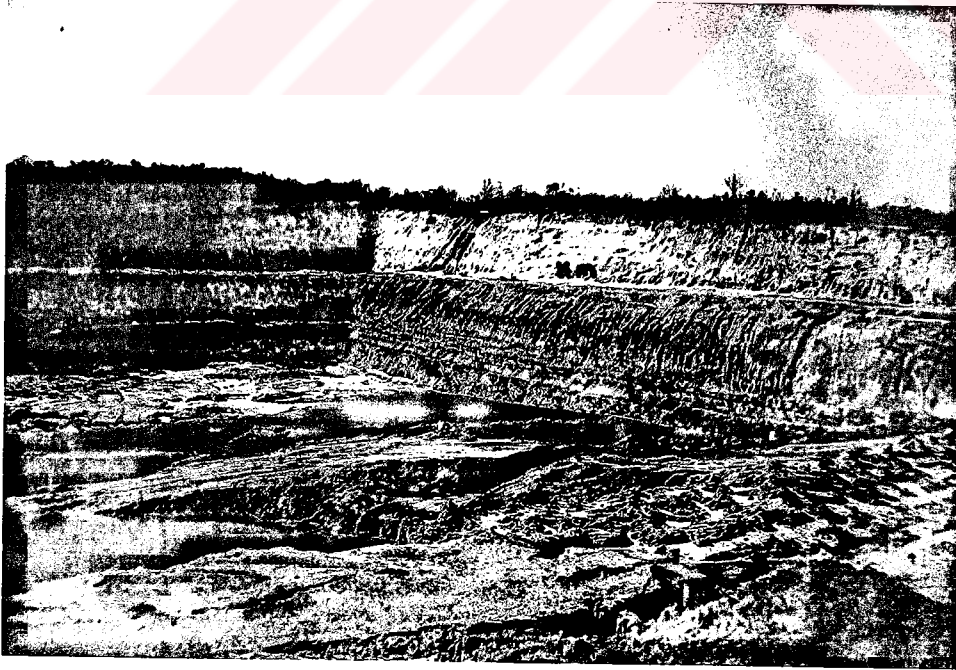
Şekil 1.11. Şile bölgesi Neojen çökeltilerinin genelleştirilmiş dikme kesiti (ölçeksiz)

LİTOLOJİ	AÇIKLAMA
	Kırmızı kum (Demirli)
	Beyaz kum (İnce taneli kil arakatkılı döküm kumu Bej kil (seramik)
	Gri kil (plastik)
	K Ö M Ü R
	Gri kil (kömür altı)
	Bej kil
	Kaba kum
	Refrakter kil
	Andezit

Şekil 1.12. Şile bölgesi kömürlü bir istif için genelleştirilmiş dikme kesiti (ölçeksiz)



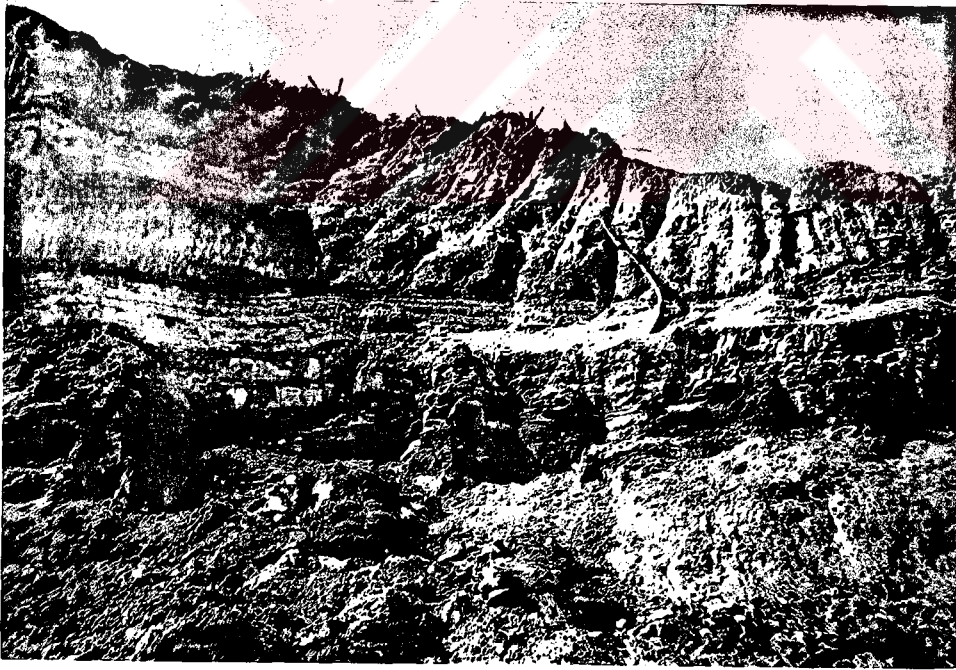
Şekil 1.13. Kuvars kumtaşı arabandının Kurbantepe doğusundaki görünümü



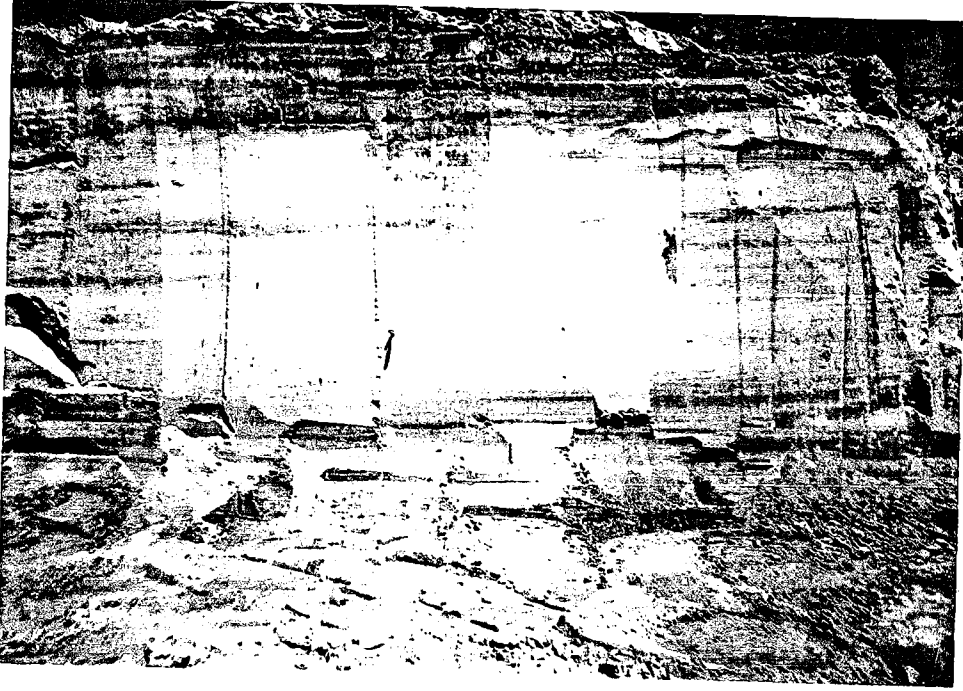
Şekil 1.14. Neojen'in Kirazlar tepedeki açılmış bir ocaktan görünümü (Km: Kum, K: Kil)

Taban ve tavan seviyeleri genellikle konglomeratik olan kumlar çoğunlukla çapraz tabakalanmalı (Şekil 1.15), normal taneli demir oksitin hakim olduğu kısımlarda kahve, sarı renkli ve alacalı renktedirler (Şekil 1.16). Ayrıca yer yer ince, bazen kaba taneli, aralarında konglomeratik seviyelerinde bulunduğu beyaz renkli kuvars kumu mercekleri gözlenir. Bu tür kumların killi kısımları da beyaz veya çok açık renklidir. Kumlar içinde yer yer küçük boyutlu faylanmalara rastlanmaktadır (Şekil 1.17).

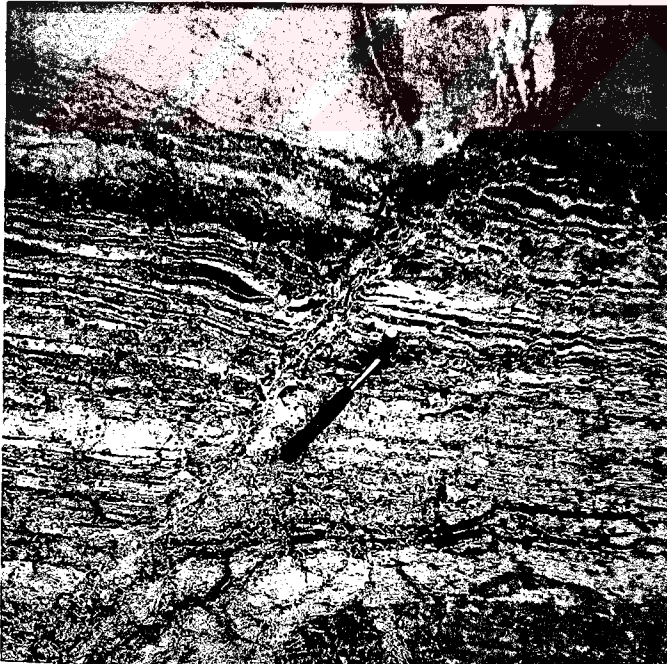
Çalışma alanında bir çok renklerde görölen bu kumlar aşağıda ayrı ayrı anlatılmaktadır.



Şekil 1.15. Kumlu seviyeler içinde gözlenen çapraz tabakalanmaların görünümü



Şekil 1.16. Bölgedeki kumların Alacalı köyü güneyinde, Gökmehmetmeşe tepedeki görünümü



Şekil 1.17. Kumlu, killi seviyeler içindeki faylanmaların bölgede açılan bir ocaktaki görünümü

Kırmızı-kahverengi kumlar : Bileşimlerindeki demiroksit nedeniyle renkleri kırmızı ve kırmızının tonlarında boyanmış ince-orta taneli kumlarda derecelenme ve boyılanma görülmemekle birlikte yer yer çapraz tabakalanmalar izlenmektedir. Bu da çalkantılı ortamı işaret etmekte, gevşek, tutturulmamış olan kumların üst kesimleri kirli yeşil renkte kil sızıntılarıyla kirlenmiştir.

Bu seviye içinde demirli konkresyonlar ve demir oksit çimentolu ince taneli kumtaşı bandları bulunmaktadır. Bunlar ilk 15 m ye kadar genellikle tutturulmamış ve az killidir. Kırmızı kumlar alttaki beyaz kumlarla uyumludur. Birimin kalınlığı değişken olmakla beraber genellikle 2 m civarındadır.

Beyaz kum : Kömür olmayan seviyelerde ince taneli nispeten temiz olan bu kumlar siyah killerin altında yer alırlar. Ekonomik öneme sahip bu killer döküm ve cam kumu olarak kullanılmaktadır. Killi kumlar gri ve beyaz renklerde olup kalınlıkları genellikle 25 m civarındadır.

Kömüraltı kili : Neojen formasyonlarının egemen birimleri olan kil oluşukları, Neojen öncesi penetlenmiş arazinin tabanı düze yakın ve birbirinden hafif sırtlarla ayrılmış yerel çanaklarda oluşan tatlı su göllerinde çökelmişlerdir. Bileşimleri açısından “kaolinitik kil” niteliğinde olan bu killer, ekonomik değer taşırlar. Killer genelde yatay konumlu olmakla birlikte bazı yerlerde 10 derece eğimli oldukları da gözlenmiştir. Bu killerin oluşumunu sonuçlandıran ana proses detritik malzemenin taşınması ve göl ortamında çökmesidir. Neojen sedimantasyonunun başlangıç evresi ile eş zamanda etkin olmaya başlayan mekanik erozyonla havzaya kil boyutunda klastik malzeme ve kil mineralleri taşınmıştır. Bu türde malzemeye başlıca daha önce volkanitler üzerinde oluşan kalıntı kil yatakları kaynaklık etmiştir. Ayrıca erozyona daha dayanıklı olan Silüriyen ve Devoniyen arazilerinden de önemli ölçüde malzeme getirimi olmuştur. İnceleme alanında daha önce çalışan araştırmacılar Neojen çökellerinin Miyosen’de oluşmaya başlayıp, Üst Pliyosen sonlarına değin oluşumların devam ettiğini saptamışlardır. Bölgedeki killerin rengi alt kısımlardaki organik malzemenin etkisiyle daha koyu, genellikle yeşil-kahverengi görünümündedir. Kil tabakaları arasında kömür seviyeleri mevcut olup, bu killer

kömürün üstünde ve altında olmalarına göre kömüraltı ve kömürüstü killeri olarak adlandırılmaktadır.

Kömür seviyelerinin üzerindeki killeri genellikle kumludur. Refrakter özellikteki killeri kömüraltı killeri ve çalışma konumuzun özünü de bu killerin mineralojik incelemeleri oluşturmaktadır.

Çalışma alanında çok geniş yer kaplayan bu killeri alttan üste doğru değişik (sarı, beyaz, bej, kahverengi, yeşil ve gri) renklerde olabilirler (Şekil 1.18).

Plastik gri kil : Linyit kömürü istiflenmesinin mevcut olduğu yerlerde linyitin hemen altında taban kayacı pozisyonunda olup en az 150-200 cm kalınlıktadır (Şekil 1.19).

Siyah kil : Kumların hemen altındaki siyah killeri organik artıklar ve muhtemelen mangan bileşikleri içeriyor olabilirler. Kalınlıkları Avcıkoru civarında maksimuma ulaşır (210 cm). Diğer yerlerde birkaç 10 cm yi geçerler ve linyitlerle yanal geçiş gösterebilirler (Şekil 1.20).



Şekil 1.18. Bej, gri ve sarı kil



Şekil 1.19. Kömür bandı altındaki gri kil



Şekil 1.20. Kum ve linyit seviyeleri arasındaki siyah killerin görünümü.

Yeşil plastik kil : Killi kumlardan sonra derinlere doğru gözlenen plastik yeşil killer en fazla 6 metrelik kalınlığa sahiptirler. Şamot killeriyle yanal geçiş göstermeleri ya da şamot killlerinin bu seviye içinde kamalanmış olmaları da muhtemeldir.

Kömür : Mattan parlak siyaha kadar değişik renklerdeki kömür seviyeleri karbonlaşma oranının az olduğu yerlerde kahverengi ve odunumsu görünümündedirler. Kalorifik değerleri 1500-4300 KCal/kg arasında değişmektedir. İşletilen ocaklarda kalınlıklarının 2 m ye ulaşabildiği gözlenmiştir.

1.3.2.2. Kuvaterner

Alüvyon : Karadeniz'e dökülen derelerin mansabında daha geniş olarak bulunurlar. Özellikle Domalı-Doğancalı-Alacalı ve Sofular köyleri arasında sahil düzlüklerinde ve dere yataklarında izlenirler. Heciz (Yeşilvadi) deresindeki alüvyon kalınlığı yaklaşık 6 m ye ulaşır.

Alüvyonlar çakıl, kum ve kilden oluşmuştur. Egemen litoloji kil ve kum olup, kuvarsit, volkanik kayaç çakılları da içerirler.

Karadeniz kıyısında sahil şeridi boyunca Eoliyen sahil kumullarına da rastlanır. Alacalı-Domalı köyleri arasındaki sahil şeridinde bunlar daha belirgin olup alüvyonlarla karışık olarak bulunabilirler. Köken bakımından gri-bej renkli kalkerler, kuvars ve volkanik kayaçlardan oluşan bu kumullar gayet ince tanelidirler. Bazı kısımlarda içerdikleri biyotit pulları ve magnetit taneleri sebebiyle siyah renkli bir durum alırlar. Kumulların oluşumunda kuzeyden esen rüzgarlar rol oynamakta, taban kayaçlarında kumların meydana getirdiği çizikler ve rüzgarların meydana getirdiği ufacık kıvrımlar (sando-ripples) rüzgarların istikameti hakkında bilgi verirler.

1.4 Yapısal Jeoloji

Çalışma alanında Triyas ve Üst Kretase yaşlı birimlerin kendilerinden daha yaşlı ve daha genç birimlerle açısız uyumsuzlukları bulunmaktadır. Neojen birimlerinin yaşlı birimler üzerinde bir örtü şeklinde bulunması nedeniyle faylanmaların belirlenmesi güçleşmektedir. Çalışma alanında gözlenen en büyük fay, doğu batı doğrultulu saha içinde iki kilometresi izlenebilen normal bir faydır. Bu fayla Triyas yaşlı kumtaşları ile Üst Kretase yaşlı flišler ve konglomeralar Heciz Deresi'nde bir araya gelmiştir. Eski faylanmaların zaman zaman harekete geçmesi ile arazi güneyden kuzeye doğru bir peneplen görünümü kazanmıştır. Üst Kretase yaşlı birimlerin doğrultuları KB-GD olup eğim yönleri GB dır. Üst Kretase flišleri içinde birçok çatlak, kırık ve kıvrımlanmalar izlenmektedir. Neojen birimleri, genelde yatay konumlu olmasına rağmen işletilen bazı ocaklarda 10 dereceye yaklaşan eğimler de gösterebilmektedirler. Ayrıca Neojen yaşlı bu birim içinde yer yer faylanmalara da rastlanmaktadır.

1.5 Volkanizma

İnceleme alanında Neojen birimlerinin altında yer alan volkanik kayalar kuzeyde Karadeniz sahili boyunca dere yataklarında daha geniş mostra verirler. Bunlar andezit-bazalt grubu ve bu grubun lav ve tüflerinden (Avcıkoru Köyü ve güneyi, Talibindağı Tepe) oluşmuştur. Genellikle sert olup altere kısımlarda (Ağıldere) gevşek olarak bulunurlar.

Volkanik kayaların petrografik analizlerinden ojitli andezit labradorlu ve hornblendli andezit, bazalt, spilit ve litik tuf gibi kayalar türlerinden oldukları anlaşılmıştır (Yeniyol, 1983). Bu volkanik kayalar bölgedeki kalıntı kil ve sedimenter kil yataklarının oluştuğu ana kayalar durumundadırlar. Volkanik kayalar genellikle kalkalkalen nitelikte, kabuksal kökenli olup ada yayı volkanitleri grubu içinde yer alırlar (Yeniyol, 1983).

BÖLÜM 2. KİL ve KİL MİNERALLERİ

2.1. Kilin Tanımı ve Sınıflaması

Kil kavramı ; sedimentolojik olarak ana kayacın aşınması ve ayrışması sonucu ya yerinde ya da çökelme havzalarında birikerek oluşan, 2 mikrondan daha küçük tane boyutuna sahip sulu alüminyum silikat bileşimli kil mineralleri karışımını ifade eder. Bazı killer bir cins kil mineralinden, bazıları da birkaç cins kil mineralinin karışımından meydana gelmektedir.

Killer üzerine ilk bilimsel araştırmalar 1800 lü yılların ortalarında kimyasal analizler şeklinde başlamıştır. Ancak kimyasal analiz sonuçlarının, kilin fiziksel özellikleri hakkında büyük bir anlam taşımadığı anlaşılmıştır. Bir çok kil malzemesinin kimyasal analizleri, aynı kimyasal bileşimdeki iki kilin, değişik fiziksel karakterde olabileceğini veya aynı fiziksel özellikteki iki kilin değişik kimyasal bileşimlerde bulunabileceğini göstermiştir.

Killerin minerallerden oluştuğu fikri ilk kez Le Chatelier (1914) tarafından ortaya atılmıştır. Ancak bu görüş, kanıtlayacak tekniklerin olmaması sebebiyle uzun süre benimsenmemiştir. Ross ve Kerr (1931), kil partiküllerini XRD (X Ray Diffraction) yöntemiyle incelemiştir. Rinne (1924) killerin ilk XRD analizlerini yayınlamış ve killeri oluşturan malzemenin kristal yapıya sahip olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmalar daha sonra Ross ve Kerr (1931) tarafından yapılan XRD analizleriyle desteklenmiştir.

Pauling (1930), tabaka silikatların atomik yapısı üzerine araştırmalar yapmış ve birkaç kil minerali yapısı ile ilgili bilgiler elde etmiştir.

Correns (1938) değişik kil minerallerinin kimyasal optik, XRD özellikleri üzerine önemli sonuçlar yayınlamıştır. Ardenne ve diğ. (1940) kil minerallerinin incelenmesi

için elektron mikroskopunu kullanarak kil partiküllerinin morfolojisi hakkında bilgiler vermişlerdir.

Kelley ve diğ. (1941) tarafından yapılan araştırmalarda killerdeki kolloid karmaşığı üzerinde durulmuş ; iç kısmının kristal yapıda, dış kısmının amorf ve heterojen bir tabakadan oluştuğı sonucuna karşı çıkmış ve XRD incelemelerinde killerin çoğunun kristal yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Hang ve Brindley (1970), killerin katyon değıştirme (CEC), iyon değışimi gibi özelliklerinin nem, enerji alışverişı, partikül ve boyut dağılımı gibi faktörlerle nasıl değıştiğini incelemişlerdir.

Diamond (1971) ve Thompson ve diğ. (1985), killerin su alarak şişmesini plastik özelliklerini ve sinterleşmelerini, bileşen ve mineral içeriklerine bağılı olarak incelemişlerdir.

Ogwada ve Sparks (1986), yaptıkları çalışmada killerin katyon değıştirme kapasitelerini incelemişlerdir.

Bu çalışmalar ışığı altında killer çok farklı ve oldukça karmaşık şekillerde sınıflandırılmaktadır (Lazarenko, 1959 ; Stoch, 1971). Bu sınıflandırmalar a) killerin jeolojik oluşumlarına, b) fiziksel özelliklerine ve c) kullanım alanlarına göre yapılmaktadır.

Aşağıda sadece bulundukları yere ve yataklarına göre, ateşe dayanıklılıklarına göre, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içeriğine göre ve endüstriyel sınıflamaları verilmiştir.

2.1.1. Bulundukları Yere ve Yataklarına Göre Sınıflama

Primer Killer : Yer değiştirmemiş, yani oluşumunu ana kayacın bulunduğu yerde tamamlamış ve orada kalmış olan killerdir. Bu killer, felsik kayacın (granit, riyolit v.s) içindeki (çoğunlukla) feldspatların, muskovitlerin ve diğeri alüminyumca zengin silikatların yüzeysel ve düşük sıcaklıktaki hidrotermal alterasyonları sonucu oluşan ilksel kalıntı çökelleridir.

Sekonder Killer : Bu killer; yağmur suları ile çözünüp, ilk oluştukları yerden sel ve akarsularla sürüklenip başka bir yerde biriken killerdir. Bu sürüklenme esnasında sekonder killer ilk saf ve temiz durumlarını kaybederek özelliklerini değiştirirler. Araya kil minerallerinden başka bünyesinde kuvars, feldspat, mika gibi plastik özellik göstermeyen elemanlar da girer. Bu maddelerin hepsine birden genel anlamda “empürite” denir. Sürüklenme yolu boyunca, iri kuvars ve ana kayaç kalıntıları yollarda çökeliş kalır, en ince taneli kil en uzak mesafeye gider ve depolanır. Bu sınıfa giren killerin tane incelikleri primer bir kil cinsi olan ham kaoline göre çok daha ince yapıdadır. Katedilen uzun yol sebebiyle kil minerali parçacıkları sağı sola çarparak bir kez daha incelişirler. Tane inceliğı ve uzun zaman ıslak şekilde şişmesi sebebiyle yapışkan ve bağlayıcı bir özellik kazanır. Bu nedenle sekonder killer, primer killere göre çok fazla plastik bir yapıdadır. Diğeri taraftan sürüklenme bu cins killerde kirlenmeye yol açar. Başta Fe, Mn ve Ca bileşikleri olmak üzere humuslu maddeler, kum v.s. mineral tanecikleri gibi yabancı maddeler sel suları ile sürüklenip kil mineralleri ile karışık olarak depolanır. Böylece değışik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çok çeşitli kil yatakları meydana gelir.

2.1.2. Ateş Dayanıklılıklarına Göre Killerin Sınıflaması

Killer yüksek ısıda kızdırılmaları sırasında gösterdikleri özelliğı göre iki ana gruba ayrılırlar.

Ateş Dayanıklı Killer : Yüksek ısıda katı durumlarını korurlar, ancak 1580 °C üstünde yumuşayıp erirler. Özellikle bünyesinde diasporit, böhmite ve gibsite gibi mineraller içeren killerde ısıya dayanıklılık 1820 °C ye kadar varabilir. Ancak 1954

yılında uluslararası bir toplantıda ateşe dayanıklılık sınırı 1550°C olarak tesbit edilmiştir. Metalik olmayan, 1580°C de hiçbir deformasyon göstermeyen, ateşe dayanıklı olarak kullanılır malzemeler “Refrakter” olarak bilinir. Bu malzemelerde ergime noktaları 1435°C nin üzerinde olan killere ise “Refrakter Kil” olarak nitelendirilir.

Eriyen Killer : 1550°C nin altında yumuşar ve erirler. Bu killer eritken maddeler ismini verebileceğimiz oksitler, feldspatlar, mineral kalıntıları, ince dağılmış kuvars ve CaCO_3 yönünden zengindirler. Gerek hammadde ve gerekse mamül seramik eşya olsun 1790°C üstünde erime haline, çok yüksek ısıya dayanıklılık denir.

2.1.3. Adi Kil Çeşitleri

Adi kil kelimesi genel bir anlam taşır. En temiz bir kaolinden en çok kirlenmiş bir adi tuğla kiline kadar bütün kil cinslerini içine alır. Adi killeri dört grupta toplamak mümkündür :

- İçinde hiç Fe_2O_3 bulunmayan ve yüksek Al_2O_3 ihtiva eden killer. Bu gruba bütün iyi cins killer girer.
- Az Fe_2O_3 , yüksek Al_2O_3 içeren killer.
- Al_2O_3 düşük, Fe_2O_3 oldukça yüksek killer
- Al_2O_3 düşük, Fe_2O_3 pek çok, ayrıca içinde CaCO_3 bulunan killer.

2.1.4. Killerin Endüstriyel Sınıflaması

<u>Jeolojik Adlama</u>	<u>Endüstriyel Adlama</u>	<u>Ticari Adlama</u>
Kil	-----	-----
Kiltaşı	-----	-----
Kumlu kil	Beyaz pişen kil	Seramik kili
Plastik kil	Bağlayıcı kil	Bağlayıcı kil
Kaolin	Kaolin	Seramik kaolini
Halloysit	-----	Halloysit, refrakter kil
Ateş-Refrakter kil	Refrakter kil	Refrakter kil
Ateş kili	Şamot kili	Şamot kili
Boksitli kil	Şamot kili	Şamot kili
Şiferton	Şamot kili	-----
Bentonit	Sondaj kili	Bentonit

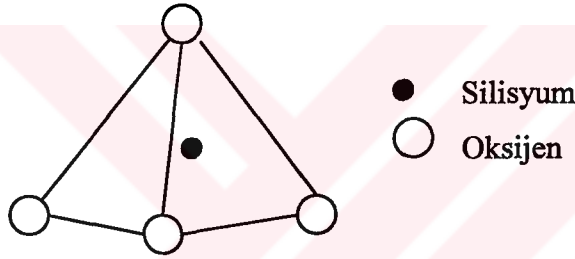
2.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı ve Sınıflaması

Kil minerallerinin yapısını aydınlatıcı çalışmalar Pauling (1930) tarafından yapılan incelemelere dayanır. XRD, kimyasal analiz teknikleri, optik metodlar ve termal analizler birleştirilerek kil minerallerinin yapısı aydınlatılmıştır (Brindley ve Brown, 1980).

Tüm kil mineralleri farklı iki yapıtaşından oluşmaktadır. Bunlar ;

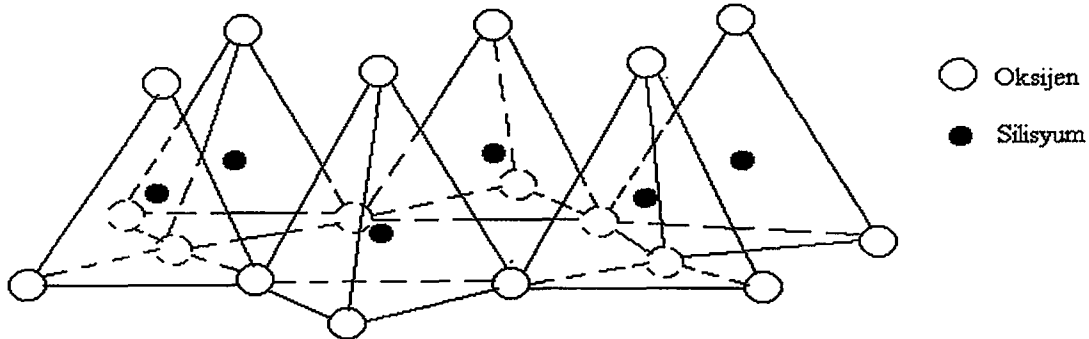
- 1- Tetraedra 2- Oktaedra' dır.

Tetraedra Şekil 2.1 de de görüldüğü gibi merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen iyonları veya OH⁻ (hidroksil) iyonları bulunan düzgün dörtyüzlü şeklindedir.



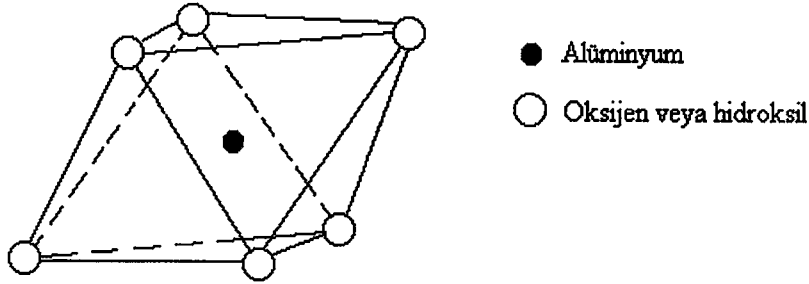
Şekil 2.1. Tetraedra yapısı

“Düzgün dörtyüzlü” de dediğimiz bu tetraedraların tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere, köşelerinde altılı halkalar verecek şekilde birleşmesiyle Şekil 2.2 de gösterilen tetraedra tabakası (T) diğer adıyla silika tabakası oluşur (Grim ,1962).



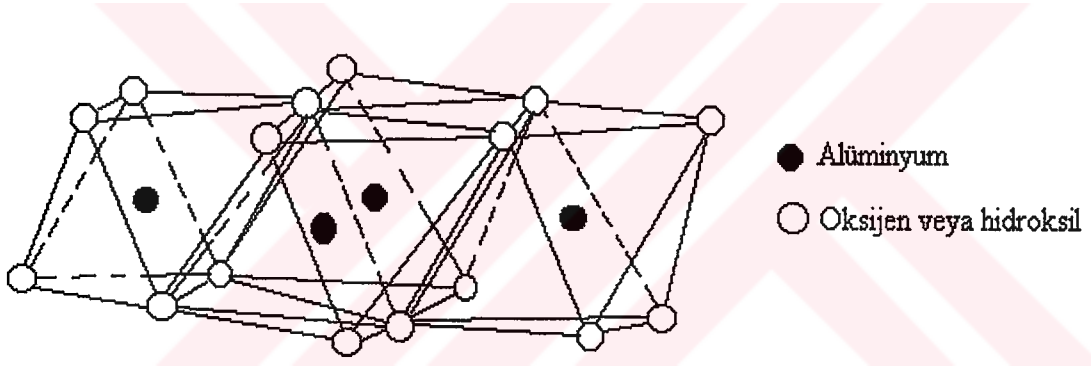
Şekil 2.2. Silika tabakası (T)

Merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidrojen iyonları bulunan ikinci yapıtaşı oktaedra yapısıdır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Oktaedra yapısı

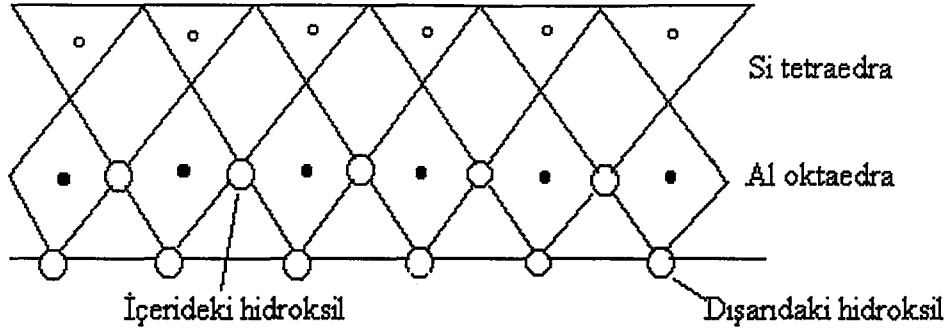
Oktaedraların birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde birleşmesiyle “Oktaedra tabakası (O)” diğer adıyla “alümina tabakası” oluşur (Şekil 2.4) (Grim, 1968).



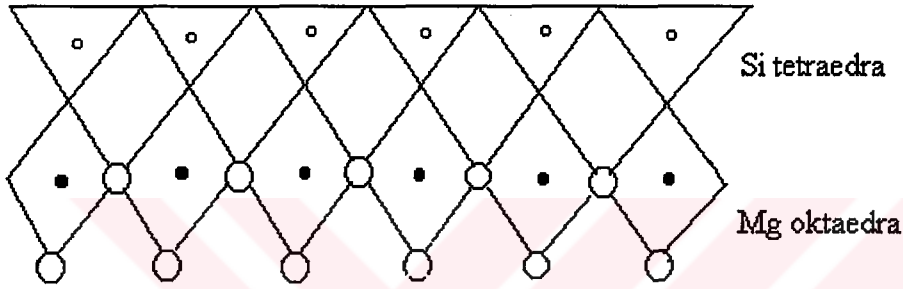
Şekil 2.4. Alümina tabaka (O) yapısı

Alümina tabakasındaki oktaedraların merkezinde bulunan Al^{3+} iyonları hiçbir koşulda Si^{4+} iyonları ile yer değiştirmedeği halde, silis tetraedralarında bazen Si^{4+} iyonlarının yerini Al^{3+} (en çok % 15) almaktadır. Alüminyum oktaedralarında Al^{3+} un yerini Mg^{2+} , Fe^{3+} veya Ti^{4+} alabilmektedir.

Oktaedra tabakası köşeleri 2/3 oranında katyonlarla dolduruluyorsa buna “dioktaedral” yapı (Şekil 2.5) adı verilir. Dioktaedral yapıya “gipsit tabakası” da denir. Katyonlar köşeleri 3/3 oranında doldurursa “trioktaedral” (Şekil 2.6) yapı oluşur. Buna “Brusit tabakası” da denir.



Şekil 2.5. Dioktaedral yapılı kaolinit minerali (Velde, 1992)



Şekil 2.6. Trioktaedral yapılı serpantin minerali (Velde, 1992)

Birim kristal hücre ; bir silis tetraedra (T) ile bir alüminyum oktaedra (O) tabakasından, iki silis tetraedra tabakası (TO) arasında bir alüminyum oktaedra tabakasından (TOT) veya karışık düzenlenmiş tetraedra ve oktaedra tabakasından (mixed layer) meydana gelebilir. Tabakaların düzeni triklinik veya monoklinik kristal temel şekillerinden birini oluşturabilir (Brindley ve Brown, 1980).

Bu tabaka dizilişleri gözönüne alınarak tabakalı silikat grubundan olan kil minerallerinin bir çok ve karmaşık şekillerde sınıflandırılmaları yapılmıştır (Lazarenko, 1959 ; Stock, 1971). Kil mineralleri genel silikat bileşiklerine, mineral gruplarına, katmanlardaki tabaka oranlarına ve kristal şekillerine göre farklı şekillerde sınıflandırılır. Bu çalışmada kil minerallerinin kristal yapılarına göre yapılan sınıflandırmaları verilecektir.

2.2.1. Grim (1953) Sınıflaması

I . Amorf (Allofan grubu) kil mineralleri

II. Kristal yapılı kil mineralleri

A- İki tabakalı kil mineralleri

A1- Eş boyutlu kil mineralleri

Kaolin grubu : Kaolinit, dikit, nakrit

A2- Uzanmış kil mineralleri

Halloysit grubu mineralleri

B- Üç tabakalı kil mineralleri

B1 – Genişleyen kristal yapılı kil mineralleri

B1.1- Eş boyutlu montmorillonit grubu kil mineralleri

Montmorillonit grubu kil mineralleri: Montmorillonit, savkonit, vermikülit

B 1.2- Bir yönde uzamış montmorillonit grubu kil mineralleri

B2- Genişlemeyen kristal yapılı kil mineralleri

İllit grubu kil mineralleri

C- Düzenli, karışık tabakalı kil mineralleri

Klorit grubu kil mineralleri

D- Zincir yapılı kil mineralleri

Attapuljit, sepiyolit, paligorskit

2.2.2. Deer ve diğ. (1962) Sınıflaması

Tabaka	Oktaedra tabakasının yerleşimi	Grup	Cinsi	Kimyasal Formül
İki Tabakalı Mineraller (1:1)	Dioktaedrik Trioktaedrik	Kaolinit Halloysit (Septeklorit) 7 A ⁰ -Klorit (Normal klorit)	Kaolinit Dikit Nakrit Halloysit Metahalloysit Bertiyerin	$Al_3(OH)_8[Si_4O_{10}]$ $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}](H_2O)_4$ $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Mg)_6(OH)_8[(Al, Si)_4O_{10}]$
Üç Tabakalı Mineraller (2:1)	Dioktaedrik	Montmorillonit (Smektit) İllit (Hidromika)	Montmorillonit Baydellit Nontronit İllit	$\{(Al_2xMgx)(OH)_2[Si_4O_{10}]\}^xNax.nH_2O$ $\{(Al_2(OH)_2(Al, Si)_4O_{10})\}^xNax.nH_2O$ $\{(Fe_2-xMgx)(OH)_2[Si_4O_{10}]\}^xNax.nH_2O$ $(K, H_{30})Al_2(H_2O)_2[AlSi_3O_{10}]$
Dört Tabakalı Mineraller (2:2)	Trioktaedrik	Vermikülit 14 A ⁰ klorit (Normal klorit)	Vermikülit Klorit	$(Mg, Fe)_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]Mg(H_2O)_4$ $(Al, Mg, Fe)_3(OH)_2[Al, Si]_4O_{10}Mg_3(OH)_6$

2.2.3. Zussman (1971) Sınıflaması

	Kaolinit Grubu	İllit Grubu	Smektit Grubu	Vermikülit Grubu
Yapı tipi	1:1 Tetraedral veya oktaedral bileşenler	2:1 (Trimorfik)	2:1 (Trimorfik)	2:1 (Trimorfik)
Oktaedral Bileşen	di-oktaedral	Çoğunlukla di-oktaedral	di-oktaedral tri-oktaedral	Çoğunlukla tri-oktaedral
Başlıca ara tabaka katyonlar		K	Ca, Na	Mg
Bazal Yüzeyleri	7.1 A ⁰ (10 A ⁰ Halloysit)	10 A ⁰	Değişken ~ 15 A ⁰	Değişken ~ 14,4 A ⁰
Kimyasal Formül	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	$K_{1-1.5}Al_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$	$M_{0.66}^{+}(Y^{3+}, Y^{2+})_{4-6}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4nH_2O$	$M^{2+}_{0.66}(Y^{2+}, Y^{3+})_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_48H_2O$

2.2.4. Brindley ve Brown (1980) Sınıflaması

Tabaka Tipi	Tabaka Arası Materyal	Grup	Alt Grup	Mineraller
1 : 1	Yok ya da sadece H ₂ O Yok	Serpantin-Kaolin	Serpantin Kaolin	Krizotil, Lizardit, Bertiyerit Kaolinit, Dikit, Nakrit, Halloysit
		Talk-Profillit	Talk Profillit	Talk, Vilemsit, Profillit
	Sulu değişebilir kasyonlar Sulu değişebilir kasyonlar	Smektit	Saponit	Saponit, Hektorit, Savkonit, Stevensit
		Vermikülit	Montmorillonit Trioktaedral	Montmorillonit, Baydellit, Nontronit Trioktaedral Vermikülit
2 : 1	Susuz kasyonlar	Mika	Vermikülit Dioktaedral Vermikülit	Dioktaedral Vermikülit
			Trioktaedral Mika	Flogopit, Biyotit, Lepidolit, Annit
			Dioktaedral Mika	Muskovit, Illit, Glokonit, Paragonit
	Susuz kasyonlar	Mika	Seladonit Trioktaedral Mika	Seladonit Klintonit
			Dioktaedral Mika	Margarit
	Hidroksit	Klorit	Trioktaedral Klorit Dioktaedral Klorit	Klinoklor, Şamozit, Nimit, Pennantit Donbassit
2 : 1:1	Değişken	Yok	Klorit Yok	Hidrobiyotit, Rektorit, Korensit Aliedit, Tosudit, Kulkeyit

2.2.5. Bailey (1980a) Sınıflaması

Tabaka Tipi	Alt Grup	Mineraller
1 : 1	Serpantin Kaolin	Krizotil, Lizardit, Amesit, Bertiyerit, Kronstedit, Kaolinit, Dikit, Nakrit, Halloysit
2 : 1	Talk Pirofillit Saponit Montmorillonit Trioktaedral Vermikülit Dioktaedral Vermikülit	Talk, Vilemsit Pirofillit, Ferripirofillit Saponit, Hektorit, Savkonit, Stevensit Montmorillonit, Baydellit, Nontronit, Volkanskoyit Trioktaedral Vermikülit Dioktaedral Vermikülit
	Trioktaedral Mika Dioktaedral Mika Trioktaedral Mika Dioktaedral Mika	Flogopit, Biyotit, Lepidolit, Zinvaldit, Annit Muskovit, Illit, Glokonit, Tobelit, Paragonit Klintolit, Bityit, Anandit, Kinashitalit Margarit
2 : 1 : 1	Trioktaedral Klorit Dioktaedral Klorit Di-Trioktaedral Klorit	Klinoklor, Şamozit, Nimit, Pennandit Donbassit Kookit, Sudoyit

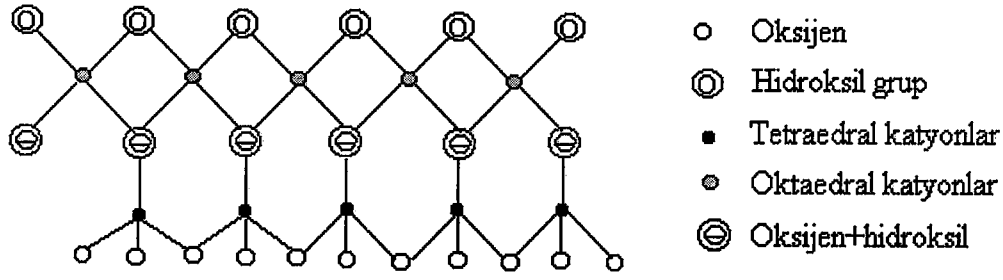
Yapılan bu sınıflamalara göre kabul edilen tabaka yapıları, aşağıda incelenecektir.

Bu tabaka yapıları :

1. 1:1 (TO) Tabaka yapısı
2. 2:1 (TOT) Tabaka yapısı
3. 2:1:1 (TOT-O) Tabaka yapısı
4. Karışık tabaka yapısı
5. Lifsel tabaka yapısı
6. Amorf yapılar

1:1 (TO) Tabaka Yapısı

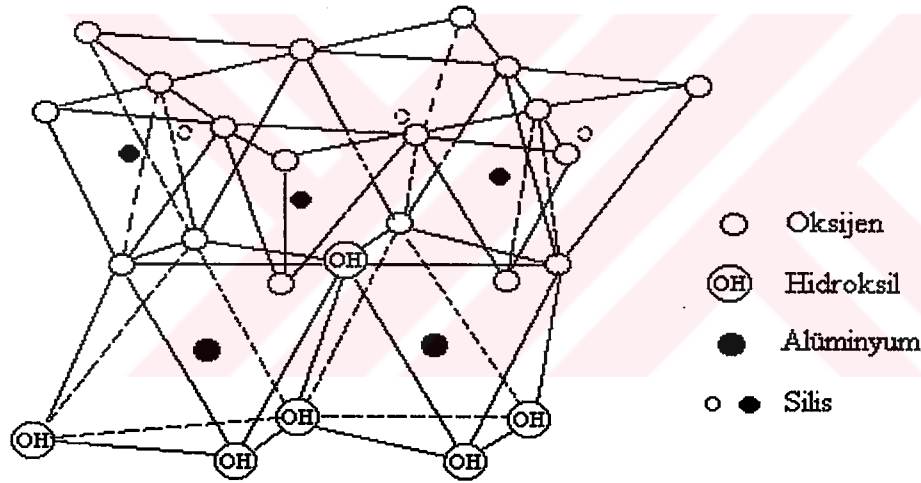
Bir silika tetraedra (T) ve bir alümina oktaedr (O) lerinden ibaret olan bu tabaka yapısındaki kil mineralleri, silika tabakasındaki tetraedrallerin tepeleri ve alümina tabakasındaki oktaedrallerin bir yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla oluşur (Gruner, 1932) (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. 1:1 (TO) Tabaka Yapısı

1:1 tabaka yapısına sahip kaolinit mineraline ait kristal yapısı Şekil 2.8' de örnek olarak verilmiştir.

Bir dörtyüzlü ve bir sekizyüzlüden oluşan kaolinit mineralinde dörtyüzlülerin ikisi dolu, birisi ise boştur (Dioktaedral).



Şekil 2.8. 1:1 Tabaka yapılı kaolinit minerali (Grim, 1958).

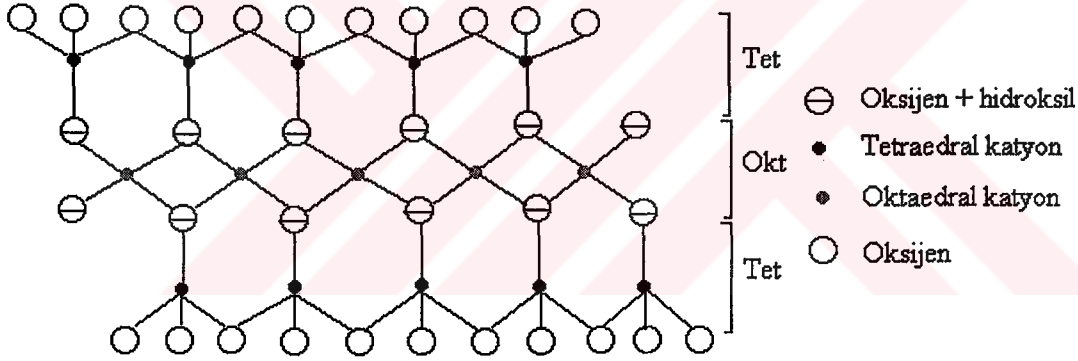
1:1 tabaka yapılı kil mineralleri kaolin-serpantin grubu kil mineralleridir ve bunların bazı özellikleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.1. 1:1 (TO) tabaka yapılı kil mineralleri

	Kaolin-Serpantin Grubu Kil Mineralleri	
	Kaolin Grubu Mineraller	Serpantin Grubu Mineraller
Genel Formül	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$
Kristal Şekli	Monoklinal, Triklinal	Monoklinal, Psödoortorombik
Yoğunluk (gr/cm ³)	2,61-2,68	2,55-2,60
Sertlik (Mohs)	2-2,5	2,5-3,5
Dilinim	(001) Mükemmel	Krizotil'de a ya paralel lifsel, Antigorit ve lizardit'te (001) mükemmel
Renk	Beyaz, çoğunlukla sarı Veya kahverengi	Açık-koyu yeşil, grimsi siyah Kahverengi, beyaz
Mineraller	Kaolinit, Dikit, Nakrit Halloysit	Krizotil, Antigorit, Lizardit Amesit, Bartiyerit

2:1 (TOT) Tabaka Yapısı

Önemli bir tabaka yapısı tipi de iki tetraedra (T) arasında bir oktaedra (O) nın yer almasıyla oluşan 2:1 (TOT) tabaka yapısıdır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. 2:1 Tabaka yapısı (Brindley ve Brown, 1980).

Tetraedra levhasındaki oksijen ve hidroksiller grubu, oktaedra levhasındaki oksijen ve hidroksil grupları ile oktaedral kanyonlar vasıtasıyla bağlanır.

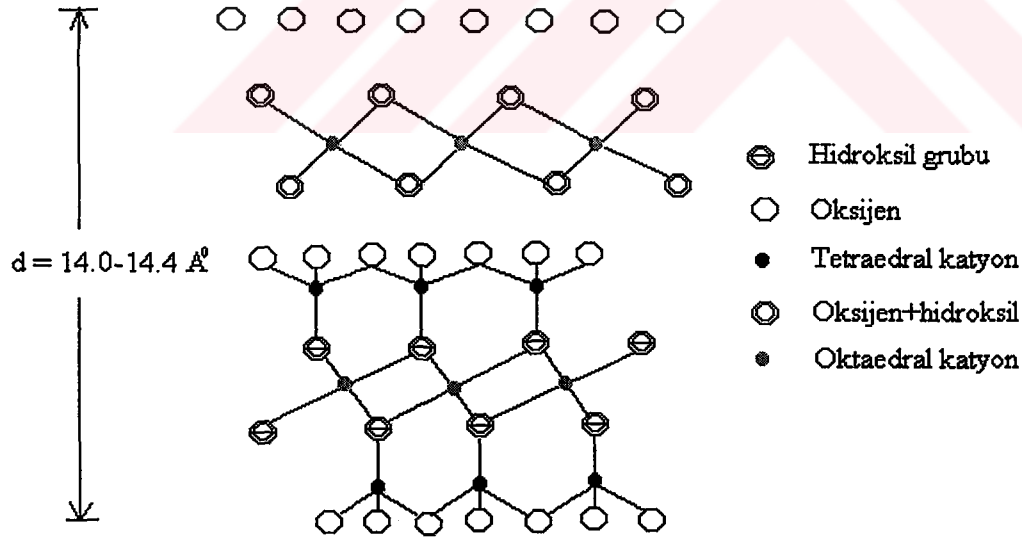
Bütün tabaka 4 oksijen ve hidroksil anyon düzlemi ile 3 kanyon düzleminde ibarettir. 2:1 tabaka yapısı hem dioktaedral hem de trioktaedral olabilir. Aşağıdaki Tablo 2.2 de bu yapı tipindeki kil minerallerini ve özelliklerini vereceğiz (Brindley ve Brown, 1980).

Tablo 2.2. 2:1 (TOT) tabaka yapılı kil mineralleri

	Smektit grubu	Mika grubu	Vermikülit grubu	Talk-Pirofillit
Genel formül	$0,33 M^+(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2nH_2O$		$Mg_3Si_2O_{10}(OH)_4$	T: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)$ P: $Al_2Si_4O_{10}(OH)$
Kristal şekli	Monoklinal	Monoklinal	Monoklinal	Monoklinal
Yoğunluk (gr/cm ³)	2 - 3	2,6 - 2,9	2,5	2,7 - 2,8
Sertlik (Mohs)	1 - 2	1 - 2	1,5	1 - 2
Dilinim	(001) Mükemmel	(001) İy	(001) Mükemmel	(001) Mükemmel
Renk	Beyaz,sarı veya yeşil	Beyaz,pembemsi, ince kesit renksiz	Sarı,yeşil,kahverengi	Beyaz,elma yeşili gri,koyu yeşil
Mineraller	Saponit min: Saponit,Hektorit, Savkonit, Stevensit,Medmontit,Pimelit Montmorillonit min: Montmorillonit, Baydellit, Nontronit	Muskovit,Paragonit, Illit,Fenjit,Seladonit Glokonit,Klintonit, Anandit,Margarit, Flogopid,Biyotit, Lepidolit,Annit	Trioktaedral vermikülit Dioktaedral vermikülit	Talk,Villemsit, Pirofillit

2:1:1 (TOT-O) Tabaka Yapısı

2:2 şeklinde de gösterilen bu tabaka yapısı TOT şeklindeki birim katmana bir oktaedra (O) eklenmesiyle oluşur. Şekil 2.10 da 2:2 tabaka yapılı kil minerallerinin kristal yapısı görülmektedir. Bu mineralde $d=14.0 - 14.4 \text{ Å}^0$ arasında değişmektedir.



Şekil 2.10. 2:1:1 Tabaka yapısı (Klorit minerali)

2:2 tabaka yapısında klorit grubu mineralleri yer almakta olup bu minerallerin bazı özellikleri aşağıda Tablo 2.3 de görülmektedir.

Tablo 2.3. 2:1:1 Tabaka yapılı mineraller

	Klorit grubu mineraller
Genel formül	$(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{OH})_4$
Kristal şekli	Monoklinal (+ veya -)
Yoğunluk (gr/cm^3)	2.6 – 3.3
Sertlik (Mohs)	2 – 3
Dilinim	(001) Mükemmel
Mineraller	Yeşil,sarıbeyaz,kırmızı,pembe,kahverengi Klinoklor,Pennin,Kemererit,Şamozit,Turinjit, Nimit,Pentantit Donbassit

Karışık Tabaka Yapısı

Karışık tabakalı fillosilikatlar iki ya da daha fazla temel ünite tabakalarının birleşmesiyle oluşurlar. Tabakalar düzenli ya da düzensiz ara katmanlar şeklinde olabilir.

Düzenli tabakalanmış kil mineralleri açık bir peryoda sahiptirler ve bazan özel mineraller verirler (Rektorit, Tasudit, Korenzit). Düzensiz tabakalı yapılar ayrı bir grubu teşkil ederler ve iki ya da daha çok tabaka tiplerinin oranıdır. Düzensiz karışık tabakalı kil mineralleri tam olmayan bir X-ışını yansıma serisi üretirler. Karışık tabakalı kil mineralleri birleştirici tabakaların basit fiziksel karışımları değildir.

Karışık tabakalı kil minerallerinde, tabaka yapılı ünitelerin her bir tabakası farklı kil mineralinden meydana gelir. Bu tip ünitelerde birkaç silis tetraedra ve alümina oktaedra tabakası bulunabilir. Bu sebeple bu ünitelerin kalınlıkları diğer killerden büyüktür.

Düzenli karma tabakalı yapıların tabakalarının istiflenmesi tesadüfi ve tekrarlanmaları tekdüze değildir. Bunlar genellikle illit, montmorillonit, klorit ve vermikülit'in karma tabakalarıdır. Böylece meydana gelen kil mineralleri belki illit'in ve kaolinit'in karışımı olarak tayin edilebilir. Kararsız özellikte olan

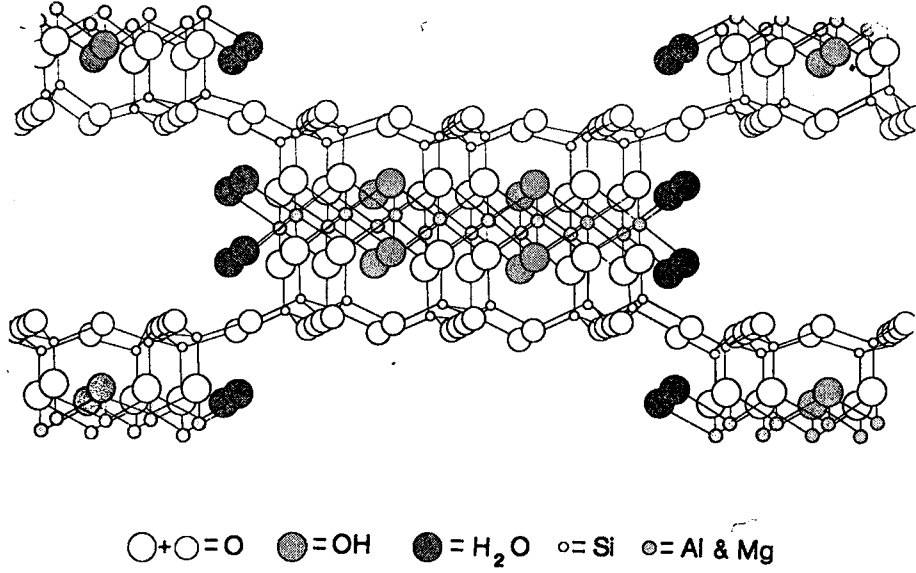
tabakaların sonradan tesadüfen karışımından meydana gelen bu minerallere özel bir isim verilemez ve tabakaların karışımı olarak isimlendirilirler. Aşağıda bazı karışık tabaka yapılı mineraller verilmiştir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. Bazı doğal oluşumlu tabaka arası mineraller (Brindley ve Brown, 1980).

Tabaka Tipi	Adı
A- Düzenli veya düzenli tekrarlanmaya yakın: İki bileşenli	
Muskovit-Montmorillonit	Rektorit
İllit-Smektit	
Glokonit-Smektit	
Dioktaedral klorit-smektit	Tosudit
Trioktaedral klorit-dioktaedral smektit	Korensit
Klorit-Vermikülit	Korensit
Klorit-Smektit	Korensit
Mika-Vermikülit	Hidrobiyotit
Serpantin-Klorit	
Talk-Saponit	Aliyetit
Kaolinit-Smektit	
B- Uzun süreli düzenli: İki bileşenli	
İllit-Smektit	
Glokonit-Smektit	
C- Gelişigüzel tabakalararası : İki bileşenli	
İllit-Smektit	
Glokonit-Smektit	
Mika-Vermikülit	
Mika-Dioktaedral klorit	
Smektit-Klorit	
Klorit-Vermikülit	
Kaolinit-Smektit	
Mika-Klorit	
D- Üç bileşenli sistemler	
İllit-Klorit-Smektit	
İllit-Smektit-Vermikülit	

Lifsel Tabaka Yapısı

Lifli yapı gösteren kil mineralleri ortadaki alüminyum veya magnezyum oktedraları ile kenarlardaki silis tetraedralarının koordinasyonundan meydana gelir. Bu minerallerin yapı elemanları c eksenine paralel olarak çift sıra halinde dizilerek uzun zincirler meydana getirir. Silis; tetraedra zincirinde tetraedraların tepe noktaları ardışıklı olarak zıt yönleri gösterecek şekilde dizilmiştir. Tetraedraların tepe noktaları, oktaedraların bulunduğu yeri işaret eder. Oktaedralar diğer kil minerallerindeki gibidir, yalnız bir yönde devamlıdır. Tetraedraların tepe oksijenleri, oktaedraların orta köşelerindeki hidroksillerin yerini alır.



Şekil 2.11. Lifsel tabaka yapısı (Sepiyolit)

Tablo 2.5 de de görüldüğü gibi lifsel tabaka yapılı mineraller bileşimindeki ve yapılarındaki bazı küçük farklardan dolayı iki tipe ayrılmışlardır. Birinci tip Paligorskit, Attapuljit, ikinci tip ise Sepiyolit'tir.

Tablo 2.5. Lifsel yapılı kil mineralleri

	Sepiyolit-Attapuljit Grubu Kil Mineralleri
Genel formül	Attapuljit : $(\text{Mg,Al})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ Sepiyolit : $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Kristal şekli	Ortorombik veya monoklinal
Yoğunluk (gr/cm^3)	2.2
Sertlik (Mohs)	2-2.5
Dilinim	Yok
Renk	Beyaz,gri,pembemsi beyaz,sarımsı
Mineraller	Sepiyolit,Attapuljit,Lavulinit

Kristal yapıdaki bu kil minerallerinin yanında, kristal yapı göstermeyen, amorf yapıda olan kil mineralleri de vardır. Weaver ve Pollard (1973), Allofan ve İmegolit'i yaygın olarak birlikte oluştukları ve oluşum bakımından ilişkili olduklarından tek bir grup gibi kabul etmiştir. Allofan amorf ve yakın Si-Al kompleksidir. Brindley ve Brown (1980) Allofan'ı amorf şekilli yumuşak bir Si-Al- H_2O çökelimi olarak kabul etmiştir. Allofan 30 ila 50 Å boyutlarında içi boş

kürelerden ibarettir. Çoğu allofanlarda $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1-2 dir. Alüminyum hem dördüncü hem de altıncı kat koordinasyonu içinde oluşur. Dördüncü kat koordinasyonundaki Al miktarı yüksektir (Ross ve Kerr, 1931).

Kimyasal bileşimleri $x\text{Al}_2\text{O}_3y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olup, saf olduğu zaman saydam ve renksiz, yabancı madde karıştığı zaman mavi, yeşil, sarı ve kahverenkli dirler. İmegolit diğer bir amorf yapılı kil mineralidir ve yaygın olarak allofan ile birlikte düşünülen çubuksal Si-Al mineralidir. İmegolit tek bir tüp şekli içinde bükülmüş gipsit mineralinden ibarettir. Uzun ve esnek tüpler bir lif şeklinde bazen de paralel olarak birleşirler. Fakat tüplerin dizilmesi eksiktir ve $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1 dir.



2.3. Kil Minerallerinin Tayin Yöntemleri

Kil minerallerinin tayininde bir çok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları aşağıda tanıtılmıştır.

1. X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi
2. Termal analiz yöntemleri
 - a- Diferansiyel termik analiz (DTA) yöntemi
 - b- Termogravimetrik (TG) yöntem
3. İnfrared (IR) spektrometre yöntemi
4. Optik metodlar
 - a) Optik mikroskopi yöntemi
 - b) Elektron mikroskopisi yöntemleri
 - Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemi
 - Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemi
5. Kimyasal analiz yöntemi

X-Işınları Kırınımı (XRD) Yöntemi

Kil minerallerinin kalitatif ve kantitatif tayininin yapıldığı bu metodun esası, çok kısa dalga boyuna sahip ($0.01-1 \text{ \AA}$) elektromanyetik radyasyonlardan meydana gelen X-ışınlarının, mineralin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasına dayanır.

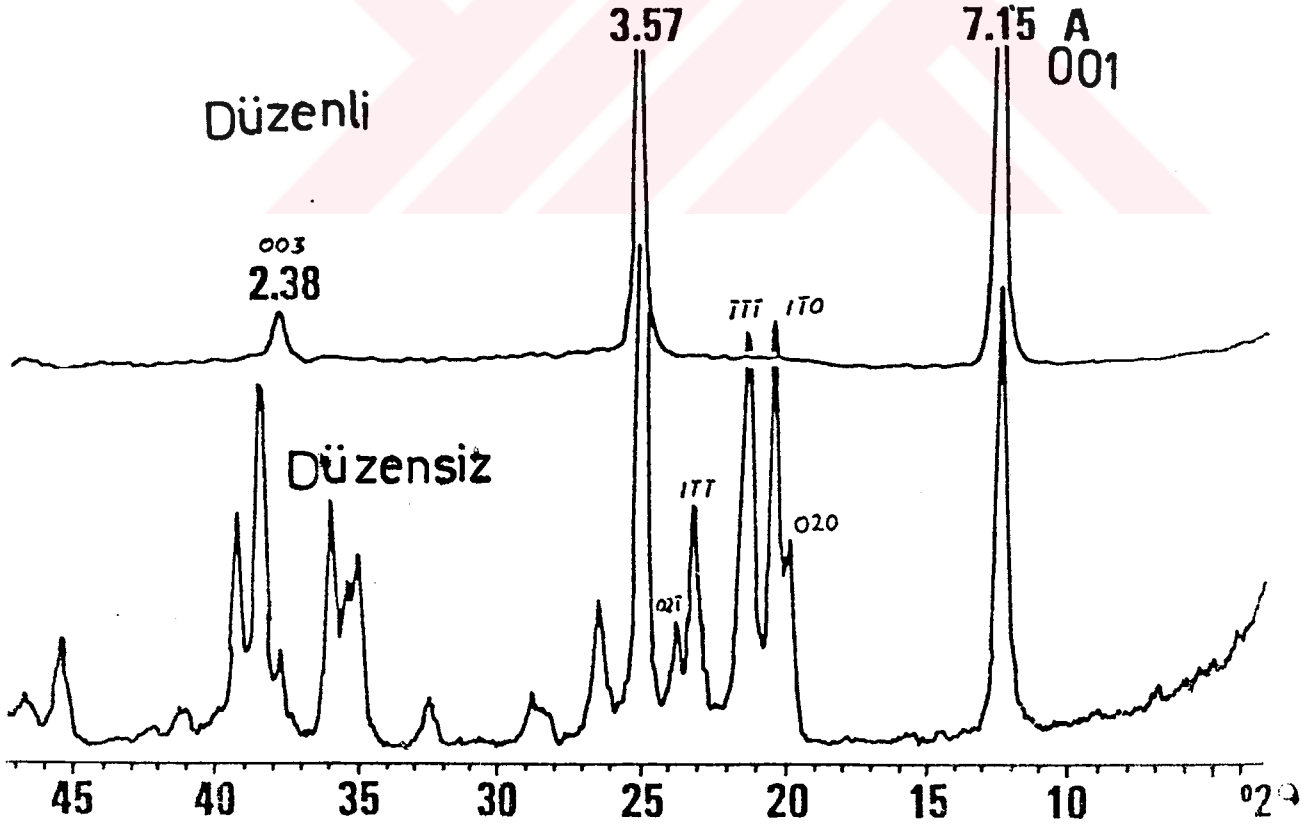
X-ışını kırınım yönteminin temel kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

1. Örnek içerisindeki katı ya da katıların tayini
2. Karışım halindeki katıların nicel tayini
3. Kristallerin birim hücre parametrelerinin bulunması
4. Katı çözelti dizilerinde kimyasal bileşim ölçümü
5. Yüksek sıcaklık ısı dönüşümlerinin gözlenmesi
6. Katılarda düzen-düzensizlik dönüşümlerinin incelenmesi
7. Kristal yapı analizi

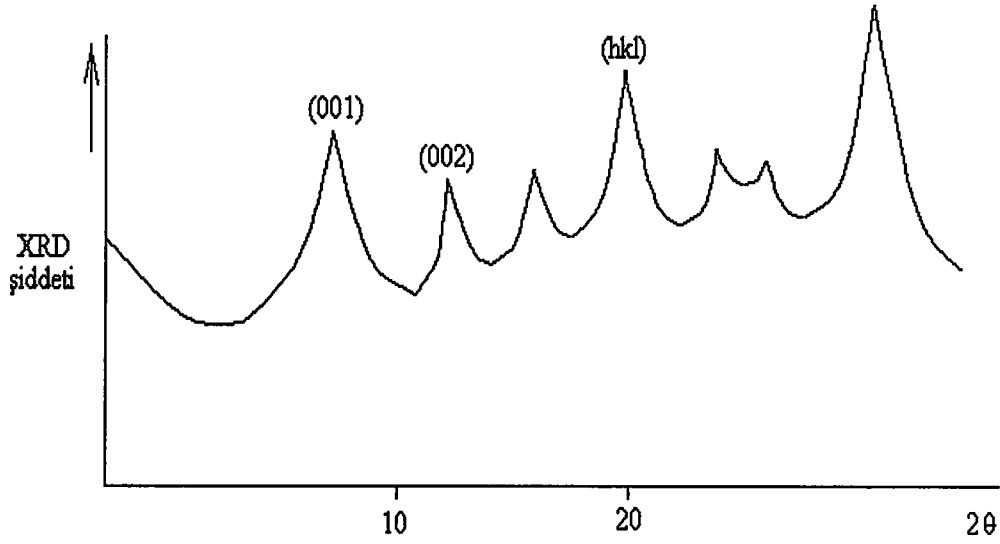
X-ışınları kırınım yöntemi ile kil minerallerinin kalitatif ve kantitatif tayini en yaygın kullanılan uygulama alanı oluşturur. Herhangi bir killi maddedeki kil mineralini tespit etmek için daha önce saf kil numunelerinin X-ışınları verileri tespit edilmiş standart A.S.T.M kartları kullanılır. Elde edilen bilgilerle standart kartlardaki bilgiler karşılaştırılarak kil mineralleri tespit edilir.

Aşağıda kaolinit mineraline ait çekilmiş örnek XRD paterni görülmektedir (Şekil 2.12).

Kil minerallerinin XRD incelemelerinde d_{001} ve d_{060} mesafeleri önemlidir. Bilinen kil minerallerinin kütle adsorbsiyon katsayıları önemli farklılıklar göstermediğinden bunların tane düzenleri oldukça önemlidir. Sepiyolit ve poligarskit dışında kil mineralleri yapısal olarak birbirlerine oldukça benzerler. Bu nedenle, çoğu benzer X-ışını kırınımı özellikleri gösterirler. Ancak birim hücre büyüklükleri ve kimyasal özellikleri mineralden minerale değişir. Yönlü preparatların difraksiyon izleri killerin bazal (001) aralıklarına aittir (Şekil 2.13) ve (001) olarak adlandırılır.



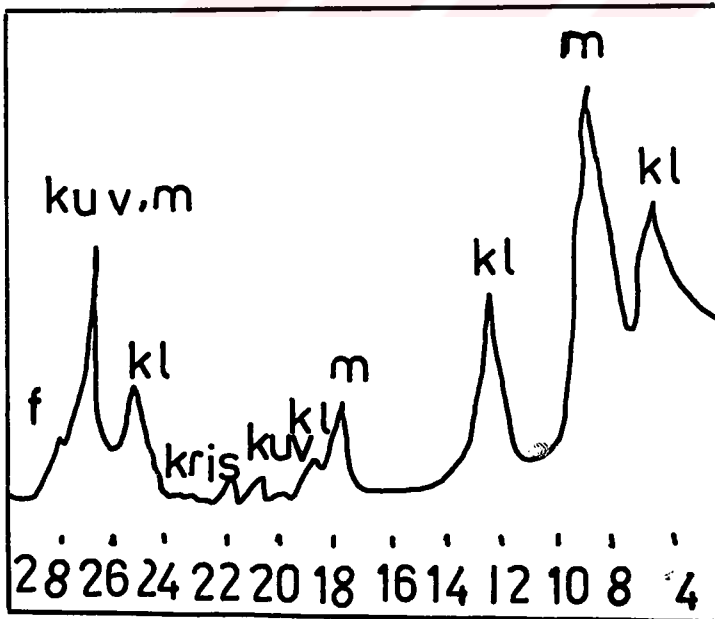
Şekil 2.12. . Düzenli ve düzensiz kaolinit mineralinin XRD paterni



Şekil 2.13. Killerdeki tipik (001), (002), (003) ve (hkl) bandları

Ancak yönlü olmayan preparatlar (hkl) aralıklarını verirler. Bazal aralıklar c eksenine dik peryodisiteyi verirler. Bu boyut nemlilik, su kaybetme, glikol muamelesi, tabaka arası katyonlar, asit muamelesi ile değişebilir. (hkl) aralıkları triklinik sınıf dışında bütün kil minerallerindeki birim hücrelerin a ve b yönleridir.

Aşağıda yönlü kil örneği preparatından çekilmiş X-ışını kırınımı paterni görülmektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Yönlü kil örneği preparatından çekilmiş X-ışını difraktogramı.
Kl: Klorit, M: Mika, Kuv: Kuvars, Kris : Kristobalit, F: Feldspat.

Aşağıda Tablo 2.6'da kaolinit mineralinin d ($\text{\AA}$) , I (şiddet) ve (hkl) değerleri verilmiştir.

Kil minerallerinin XRD ile analizinde sadece normal çekimler yeterli olmayabilir. Bazı minerallerin ayırımında normal çekimlerin yanında ısıtılmış, etilen glikollü ve hidrazin hidroksin ile muamele etmek gerekmektedir (Tablo 2.7).

Tablo 2.6. Kaolinit mineralinin önemli yansımaları (Brindley ve Brown, 1980).

d ($\text{\AA}$)	I	(hkl)
7.160	10	001
4.460	4	020
4.360	5	110
4.180	5	111
3.573	10 +	002
3.372	4	111
2.379	6	003
2.288	8	131
1.989	6	203

Tablo 2.7. Bazı kil minerallerinin d_{001} mesafeleri

Mineraller	N	G	F	H
Kaolinit	7	7	Yıkılma	10.5
İllit	10	10	10	10
Klorit	14	14	14	14
Vermikülit	14	14	10	---
Smektit	15	17	10	Değişik
Smektit-Na	12	17	10	Değişik
Sepiyolit	12.3	12.3	10	---
Atapuljit	10.5	10.5	10	---
Smektit-Klorit	14	16	10	Değişik

N : Normal G : Glikollü F : Isıtılmış H : Hidrazin hidroksit

Kil minerallerinin tayininde d_{060} aralığının tespiti de çok önemlidir. (060) yansıma trioktaedral ve dioktaedral yapı ayırımında kullanılır. Örneğin mikalarda trioktaedrik formlar için (060) yansıması $1.525 \text{ \AA}$ ile $1.535 \text{ \AA}$ arasında yer alır ve (002) piki çok zayıf veya yok gibidir. Dioktaedrik formlar ise $1.50 \text{ \AA}$ ile $1.52 \text{ \AA}$ arasında yer alır

ve (002) piki oldukça şiddetlidir. Fakat bu kurallara uymayan durumlar da vardır. (060) aralığı diğer kil mineralleri için de uygulanabilir. Kaolinitler için (060) yansıması 1.485 Å^0 ve kloritler için 1.53 Å^0 ile 1.56 Å^0 arasında yer alır.

X-ışını kırınımının kil minerallerindeki etkinliğini denetleyen faktörlerden bir diğer önemlisi de kristal kafes düzlemlerinden en yüksek şiddetin elde edilmesini sağlayan uygun malzeme kalınlığıdır. Diğer önemli faktör de X-ışını için istenen tane büyüklüğüdür. 2 mikrondan daha küçük tane boyu kil fraksiyonunun X-ışını difraksiyonu tane boyu daha büyük olana göre daha şiddetlidir.

Farklı tabaka yapılı kil minerallerinin XRD paternleri de farklıdır.

1:1 minerallerinin bazal yansımaları 7 Å^0 civarındadır.

2:1 minerallerinin bazal yansımaları ise $9.2-9.4 \text{ Å}^0$ (001) arasında değişmektedir.

2:1:1 yapılı kil mineralleri için bazal yansıma 14 Å^0 dur.

Lifsel yapılı kil minerallerinde bazal yansımalar değişken olmakla birlikte $10.5-12.2 \text{ Å}^0$ arasında değişmektedir. Karışık tabakalı kil minerallerinin XRD paternleri 14 Å^0 (001), 7 Å^0 (002), 4.7 Å^0 (003) ve 3.5 Å^0 (004) şeklindedir.

Genel olarak X-ışını kırınımı yöntemi ile kaolinit grubu minerallerinin tayini kolaydır. Ancak bu grubun özel üyelerini belirlemek güç olabilir. Bu grubun belirgin bazal yansımaları 7.16 Å^0 (001) ve 3.57 Å^0 (002) olup bunların tayini için yeterlidir. Kaolinit mineralleri klorit mineralleri ile 14 Å^0 piki yok ise karıştırılabilir. Kloritin üçüncü sıra yansıması 4.7 Å^0 olup, bunun kaolinitten ayrılması için yeterlidir. Demirce zengin kloritlerin birinci ve üçüncü sıra yansımalarının zayıflaması nedeni ile kaolinitten ayrılması oldukça güçtür. Ancak her iki mineralin c ekseni yönündeki küçük farkı bu ayırma yardımcısıdır. Kloritin (004) piki 3.5 Å^0 dur. Buna karşılık kaolinitin (002) piki ise 3.57 Å^0 dur. X-ışını kırınımı çekiminde $\frac{1}{2} 2\theta$ ayarı bu ayırımın gerçekleşmesini sağlar.

İyi kristallenmiş kaolinitten kötü kristallenmiş kaolinite olan değişim asıl yansımaların yaygınlaşması ve diğerlerinin zayıflaması ve zayıf olanların da bütünü

ile kaybolması ile ortaya çıkar. Bazal yansıma $7.14 \text{ \AA}^0$ dan $7.20 \text{ \AA}^0$ a kadar artış gösterir. $4.46 \text{ \AA}^0$ daki (020) pikinin $3.57 \text{ \AA}^0$ daki (002) pikine olan değişimi düşük derecedeki kristalleşmeye olan eğilimi gösterir. Bu alanda ise (111) $4.37 \text{ \AA}^0$ ve (111) $4.13 \text{ \AA}^0$ lardaki piklerin iyi biçimde belirmesi iyi kristalleşmeyi gösterir.

İllit mineralleri $10 \text{ \AA}^0$ daki ilk sıra yansımalar (001) ile tanınabilir. XRD ile mika polimorflarının ayırımı zordur. Brindley ve Brown (1980) mika polimorflarının ayırımında $4.4 \text{ \AA}^0$ ve $2.6 \text{ \AA}^0$ arasında kalan yansımaların kullanılabileceğini göstermiştir. Bu alan yalnızca (02 ℓ) ve (11 ℓ) yansımalarını kapsar. Yalnız $3.3 \text{ \AA}^0$ bazal yansıma bunun dışındadır. (060) yansıması trioktaedrik ve dioktaedrik mikaların ayırımında kullanılır. Trioktaedrik formlar için (00) yansıması $1.525 \text{ \AA}^0$ ile $1.535 \text{ \AA}^0$ arasında yer alır ve (002) piki çok zayıf veya yok gibidir. Dioktaedrik formlar ise $1.50 \text{ \AA}^0$ ile $1.52 \text{ \AA}^0$ arasında yer alır ve (002) piki oldukça şiddetlidir.

Klorit minerallerinin tayini çok güç olup, kimyasal ve optik veriler olmaksızın kesin tayin yapmak çok zordur. Kloritlerin tane boyunun küçük oluşu ve daha az düzenlilik göstermesi yansımaların kaybolmasına neden olur. Kloritlerin smektit, vermikülit ve kaolinit ile karıştırılmaması için oldukça dikkatli davranmak gerekir. $14 \text{ \AA}^0$ aralığının smektit ve vermikülitlerinki ile karıştırılma olasılığına dikkat etmek gerekir. Ancak kloritlerin $14 \text{ \AA}^0$ piki montmorillonit ve vermikülitlerinkinden daha keskin ve şiddetlidir. Vermikülitin $7 \text{ \AA}^0$ piki çok zayıftır. Ayrıca vermikülitler kloritler gibi $2.45 \text{ \AA}^0$ da orta şiddette bir pik oluşturmazlar. Diğer önemli bir ayırım da örneğin K^+ katyonu ile doyurulması ile sağlanır. Bu durumda vermikülitin $14 \text{ \AA}^0$ piki $10 \text{ \AA}^0$ 'a kayar, fakat kloritte hiçbir değişme görülmez.

Termik Analiz Yöntemleri

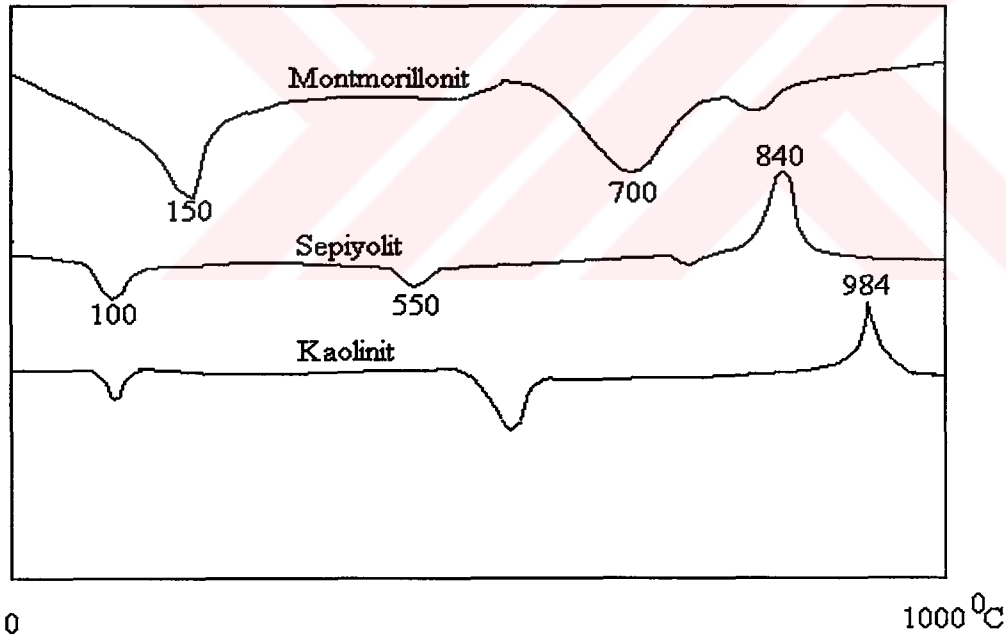
Bu metodlar ile minerallerin sıcaklık ile ilişkili özellikleri saptanabilmektedir. Kil mineralleri ısındığı zaman çeşitli reaksiyon verirler. Bu teknikler ile minerallerin kalitatif ve kantitatif ayırımları yapılmaktadır.

Diferansiyel Termik Analiz (DTA) Yöntemi : Diferansiyel termal analiz yöntemi minerallerin ısı karşısındaki davranışını incelemek için kullanılır. Yöntem bir

maddenin düzgün ısıtılması veya soğutulması sırasında, yapıda kimyasal ve fiziksel değişimler sonucu meydana gelen ısı alışverişini, reaksiyon sıcaklığını ve reaksiyon türünü verir. Bir reaksiyon ısı verirse ekzotermik (+), ısı alıyorsa endotermik (-) reaksiyon olarak adlandırılmaktadır.

Organik maddelerin yanması, yani kristal fazların oluşumu veya amorf maddelerin kristallenmesi ekzotermik bir reaksiyondur. Kil minerallerindeki su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve kristal bağlı suyun kayıpları), kristal yapının bozulması, karbondioksit ve sülfür trioksit kayıpları endotermik reaksiyonları vardır. Elde edilen veriler saf numunelerin DTA verileri ile karşılaştırılarak hangi mineral olduğunu ve o mineralin ısı karşısındaki değişimleri incelenir.

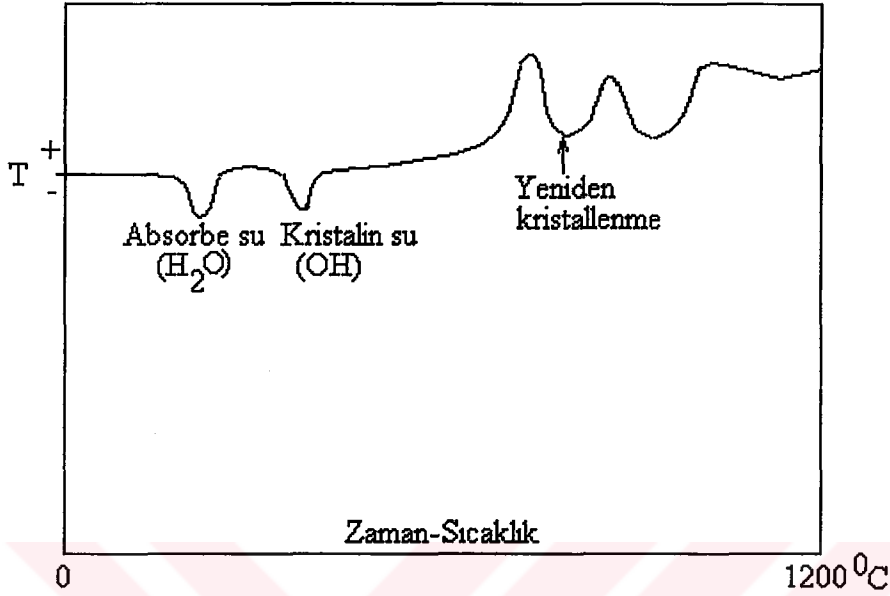
Aşağıda da görüldüğü gibi (Şekil 2.15) DTA yöntemi kil minerallerinin ayırımında da kullanılır. Kil minerallerinde DTA yöntemi ile elde edilen endotermik reaksiyonlar, ekzotermik reaksiyonlar ve su kayıpları aşağıda verilmiştir (Şekil 216).



Şekil 2.15. Bazı kil minerallerinin DTA verileri.

1:1 tabaka yapılı kil minerallerinin aksine 2:1, 2:1:1, lifsel ve karışık tabakalı kil minerallerinde DTA, kantitatif analizlerde çok hassas bir şekilde kullanılamaz.

Aşağıda lifsel tabaka yapılı kaolinit grubu mineralleri, 2:1 tabaka yapılı montmorillonit ve mika grubu minerallerinin Diferansiyel Termik Analiz ile ilişkili ayrıntılı açıklamaları verilmiştir.



Şekil 2.16. Kil minerallerinde artan sıcaklıkta meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ile su kayıpları (Olphen, 1963).

Kaolinit mineralleri altı köşeli plakalar şeklindedir ve ortalama tane çapı 0.1 – 100 μm arasında değişmektedir. Bu sebeple tanelerin yüzey alanı çok büyük olduğundan önemli miktarda su absorblar. Bu fiziksel bağlı su (H_2O) kilin uzaması sırasında 100-200 $^{\circ}\text{C}$ arasında yapıdan uzaklaşır. Su uzaklaşırken ortamdan enerji çekeceğinden endotermik pik verir. Genellikle 500-600 $^{\circ}\text{C}$ arasında gözlenen endotermik pik kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştığını gösterir. Brindley ve Nakahira suyun atılması ile kristal yapının sadece bir eksen boyunca bozulduğunu ve yeni bir kristal yapının meydana gelmesine uygun olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle yapıya metakaolinit denir. Halloysit mineralindeki su kaybı yaklaşık 450 $^{\circ}\text{C}$ de, kaolinitte hemen hemen 700 $^{\circ}\text{C}$ de büyük endotermik pik verir, ancak dikit piki keskin, nakrit ise daha geniş bir pik verir. Endotermik reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması mineralin iyi kristalize olması durumu ile orantılıdır. Farklı tane iriliklerinin varlığı ve dağılımı da endotermik eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları üzerinde etkili olur. Geniş eğrilerde kaba, dar eğrilerde ise ince tanelerin yoğunluk kazandığı saptanır. 950-980 $^{\circ}\text{C}$ de metakaolinitte düzlemlerin birbirine yaklaşması ve

kristal spinel fazın oluşumu ile büzülmede hızlı artış görülür. Böylece ani olarak görülen endotermik reaksiyon kaolinit ile birlikte halloysit'te de dar, ince ve uzun olarak pikin oluşmasına neden olur.

Mika içeren kil minerallerinin DTA eğrileri çok farklılıklar göstermekte olup, değerlendirilmeleri güçtür. İllitik kil minerallerinde görülen 120 °C deki endotermik reaksiyona serisitte rastlanmaz. 500-600 °C arasında kaolinite oranla daha yayvan bir pik görülür.

Monmorillonitlerde de farklı DTA eğrileri görülür. Genel olarak bu kil minerallerinde 100-250 °C arasında büyük bir endotermik pik görülür. Bu tipik H₂O çıkışını yansıtır. Bunun arkasından 600-700 °C arasında diğer bir endotermik pik izlenir. Kristalin ve bünye suyunun çıkışını ifade eden bu reaksiyondan sonra da 800-900 °C arasında kristal yapının yıkıldığını ifade eden üçüncü bir endotermik pik ortaya çıkar. 900 °C nin üzerinde oldukça yayvan bir ekzotermik eğri oluşur. Bu ekzotermik pik yeni mineral faz oluşumunu ifade eder.

Her kil mineralinde bulunabilen serbest kuvarsın DTA yöntemi ile de saptanması mümkündür. Çok küçük bir endoterm reaksiyon olan kuvarsın 575 °C deki alfa beta değişkenleri, kil minerallerinin o derecedeki kristal sularının verilmesi ile ortaya çıkan endotermikler ile örtülür. Bundan, kullanılan killerin çeşitli kil mineralleri yanında kil olmayan mineraller de içerdiğini gösterir.

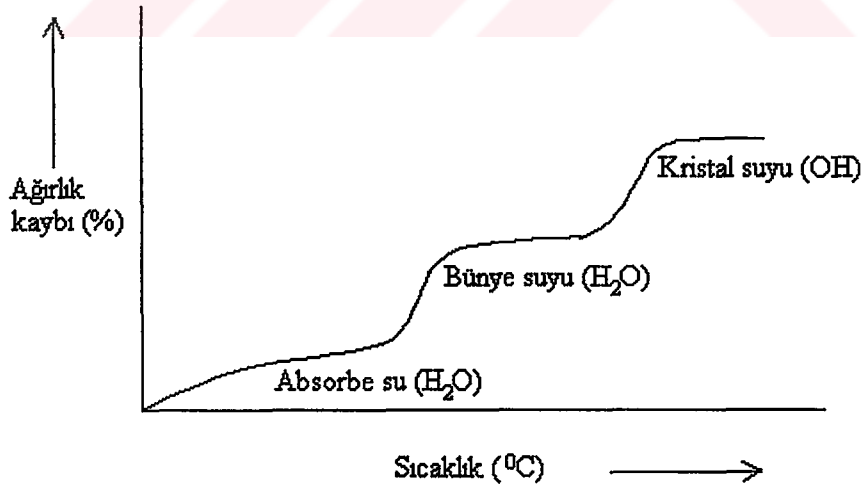
Tablo 2.8 de Bazı kil minerallerinin DTA verileri (Kloss, 1974).

Mineral Adı	Endotermik Reaksiyonlar (°C)		Ekzotermik Reaksiyonlar (°C)
	H ₂ O kaybı	OH kaybı	
Kaolinit (iyi kristalli)	100-200	630	1015
Kaolinit (kötü kristalli)	150	625	1005
Montmorillonit (Wyoming)	185,235	755	980
Montmorillonit (Texas)	185,240	720	1055,1040,1135
Montmorillonit (Arizona)	200,400	685	1020,1065,1160
Hektorit (Kaliforniya)	165	795	
Attapuljit (Florida)	170,230-300	550	905

Termogravimetri (TG) Yöntemi

DTA yöntemi yanında kil minerallerinin değişen sıcaklık karşısındaki davranışını inceleyebilmek için TG yöntemi de kullanılır. Termogravimetrik (TG) analiz olarak adlandırılan yöntem absorbe suyun tamamen gideceği ve kristal şebekedeki suyun kaybolmağa başlayacağı sıcaklık sınırlarını tayin etmek, kil örneklerini uygun şekilde artan sıcaklıklarda sabit ağırlığa kadar tartmak suretiyle mümkündür. Sıcaklık dilimleri kritik bölge için 25-50 °C arasında olabilir.

Önemli kil mineralleri için kristal şebeke suyu 150 °C veya 350 °C ve 1000 °C de kaybolur ve bu duruma göre, kristal şebeke suyunun toplam miktarına göre 2:1:1:1 ve 2:2 mineralleri olarak ayırdedilebilir. Montmorillonit, vermikülit ve mikalar 2:1 tabaka yapılı kil mineralleri olup su miktarı % 4.2-5.1 arasında değişir. 1:1 ve 2:2 tabaka yapısındaki minerallerde ise % 13.4-16.2 arasında değişmektedir. Açıkça görüldüğü gibi, sadece kristal şebeke suyu gözönüne alınarak, 150, 350 ve 1000 °C de yapılan ısıtmalarda, bir kil örneğindeki 2:1 ve 1:1 veya 2:2 tabaka yapılı kil minerallerinin nispi miktarını tayin etmek mümkündür. Şekil 2.17’de kil minerallerindeki artan sıcaklıkla ilişkili ağırlık kaybı göstermektedir ki sıcaklığın artmasıyla ağırlık kayıpları da doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 2.17. Kil minerallerindeki sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi.

TG yöntemi ile belirlenen ağırlık kayıpları bazı kil mineralleri için şöyledir : İyi kristalli kaolinit için ağırlık kaybı % 13.11 iken kötü kristalli kaolinit için bu değer

% 13.14 dır. Bu değerler kaolinitin kristalin su kayıplarından ileri gelen değerlerdir. Adsorbe edilmiş su kayıpları ise % 0.26 (iyi kristalli kaolinit) ve % 0.74 (kötü kristalli kaolinit) dır. Aşağıda bazı kil mineralleri için TG değerleri verilmiştir (Tablo 2.9).

Tablo 2.9. Bazı kil mineralleri için TG değerleri (Kloss, 1974)

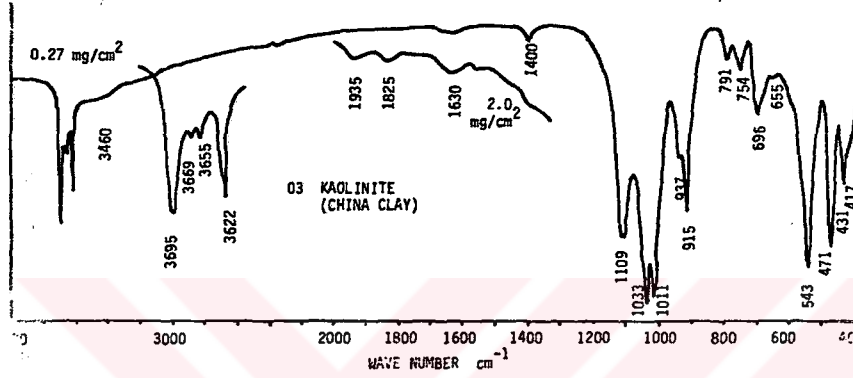
	Örnek Ağırlığı (mg)	Adsorbe su (%)	Kristalin su (%)
Kaolinit (iyi kristalli)	424,6	0,26	13,11
Kaolinit (kötü kristalli)	363,2	0,74	13,14
Montmorillonit (Wyoming)	414,8	4,99	5,53
Montmorillonit (Texas)	358,9	12,45	3,88
Hektorit	469,3	3,34	20,28
Attapuljit	239,2	12,96	5,52

İyi kristalli kaolinitin endotermik reaksiyon veren ilk H₂O kaybı 100-200 °C arasında gerçekleşir. Kötü kristalli kaolinitte ise bu değer 150 °C dir. OH kayıpları iyi kristalli kaolinit için 630 °C iken, kötü kristalli kaolinit için 625 °C dir. İyi kristalli kaolinitin ekzotermik pik değeri 1005 °C dir. İyi kristalli kaolinit ile kötü kristalli kaolinitin absorbe su yüzdesi ve kristalin su yüzdesi de farklıdır. Kötü kristalli kaolinitteki ağırlık kayıpları daha fazladır. Kötü kristalli kaolinitin ilk endotermik piki fazla belirgin değildir.

İnfrared (IR) Spektroskopisi Yöntemi

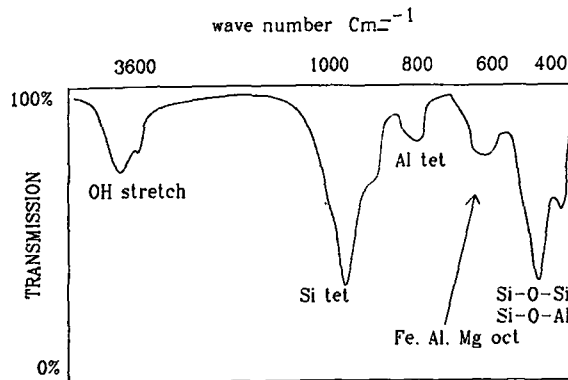
IR metodunun esası genellikle (4000-400 cm⁻¹) dalga boyu aralığındaki kızılötesi ışınların madde tarafından absorblanması, organik ve inorganik bileşiklerin tanımlanması ve moleküler yapının tayinine dayanır. Her maddenin özğün bir infrared spektrumu bulunur. Absorblanan ışınların enerjileri söz konusu maddelerde moleküllerin titreşim enerjileri kadardır (Gündüz, 1993). Spektral titreşimler genellikle iki grupturlar. Birinci grup, bağ açısını değiştirmeyen esneme titreşimleridir (stretching vibration) ve simetrik ve asimetrik olmak üzere iki tiptir. Diğer grup ise bağ açısını değiştiren eğilme titreşimleridir.

Tipik bir IR grafiği Şekil 2.18'de gösterilmiştir. Kaolinit mineraline ait olan bu IR grafiğinde yatay eksen dalga boyunu, dikey eksen ise % geçirgenlik olarak verilmektedir. IR, şayet X-ışını tekniği ve diğer benzer teknikler kullanılarak desteklenirse, mineralojik çalışmalarda en yararlı yöntemlerden biridir. Bu metod ile organik bileşikler ve mineralleri belirli absorpsiyon bandlarından teşhis edilebileceği gibi, kil minerallerinin di veya trioktaedral bileşimde olup olmadığı, izomorfik yerleşiminin durumu, minerallerin hidrasyon durumu açıklığa kavuşturulabilir ve kantitatif analiz yapılabilir.



Şekil 2.18. Kaolinit mineraline ait IR spektrumu

Kil mineralleri için absorpsiyon bandları (O-H), (Si-O), (Al-O), (Si-O-Si) ve (Si-O-Al) dir. Aşağıda kil mineralleri için karakteristik IR bandları verilmiştir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Kil mineralleri için infrared bandları (Velde, 1992).

Burada gerilme titreşimini veren absorbsiyon bandı 3600 cm^{-1} dir. Si-O titreşimi ve Si-O-Al titreşimini veren absorbsiyon bandının dalga boyu ise 500 cm^{-1} dir.

Kil minerallerindeki uygulamalarında, iyi pik veren 1:1 tabaka yapılı minerallerin (kaolinit) kantitatif tayinininde iyi sonuçlar verir. İllit, vermikülit ve montmorillonit gibi 2:1 tabaka yapılı kil minerallerini birbirinden ayırd etmek çok zordur. Çünkü ($1110\text{-}830\text{ cm}^{-1}$) bölgesinde birbirini kapatırlar.

Bazı kil mineralleri için IR absorbsiyon değerleri Tablo 2.10'da verilmiştir

Tablo 2.10. Bazı kil minerallerinin tipik IR absorbsiyon değerleri (Olphen, 1963).

Montmorillonit		Kaolinit	
3628 cm^{-1} 3425-3440 cm^{-1} 1635 cm^{-1}	OH gerilmesi Hidrasyon, OH gerilmesi Hidrasyon, HOH deformasyonu	3692-3700 cm^{-1} 3668 cm^{-1} 3655 cm^{-1}	OH
1112 cm^{-1} 1086 cm^{-1} 1037 cm^{-1}	SiO gerilmesi	3618-3625 cm^{-1} 3460 cm^{-1} 1638 cm^{-1}	Hidrasyon, OH gerilmesi Hidrasyon, HOH deformasyonu
918 cm^{-1} 890 cm^{-1} 845-855 cm^{-1}	OH deformasyonu	1110 cm^{-1} 1030 cm^{-1} 1009 cm^{-1}	SiO gerilmesi
520-530 cm^{-1} 468 cm^{-1} 438 cm^{-1}	SiO deformasyonu	937 cm^{-1} 913 cm^{-1}	OH deformasyonu

Optik Metodlar

Optik metodlar, optik mikroskopi ve elektron mikroskopisi şeklinde uygulanırlar.

Elektron mikroskopisi ;

- a- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- b- Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) uygulamalarından ibarettir.

Optik mikroskopi ve elektron mikroskopisi, partiküllerin şekil ve boyutlarının belirlenmesinde kullanılır. Optik mikroskop ile sadece kil agregatları, renk ve kırılma indeksleri tayin edilebilir.

Elektron mikroskop optik mikroskobuna benzemesine rağmen, çok daha üstün özelliklere ve büyütme gücüne sahiptir. Bu yöntem yardımıyla kil mineralleri 200.000 defadan fazla büyütülebilmektedir. Biçimleri, kristal şekilleri ve büyüklükleri araştırılmakta ve morfolojik karakterlerinden kil minerallerinin cinsleri saptanmaktadır.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Yöntemi

Taramalı elektron mikroskobu ile kil minerallerinin morfoloji, boyut, şekil ve birbirleriyle olan ilişkileri incelenir. Diğer tekniklerden farklı olarak SEM, kil partiküllerinin gözle incelenebilmesine imkan verir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) incelemelerinde kil minerallerinin şekilleri genel olarak şu şekilde görülmektedir (Henning ve Störr, 1986) :

1. Psödohegzagonal idiomorfik kristaller : Bu temel şekiller dioktaedral kaolinit grubu minerallerinde (1:1) görülür. Ayrıca 2:1 tabaka yapılı di ve trioktaedral mika grubu minerallerde görülür (Şekil 2.20).



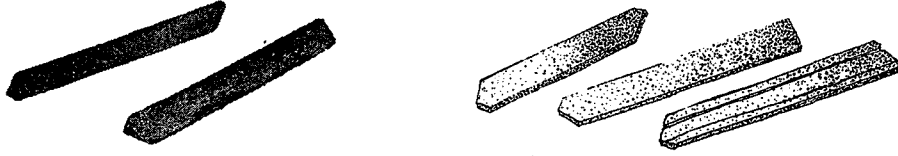
Şekil 2.20 . Psödohegzagonal idiomorfik kristaller

2. Psödohegzagonal hipidiyomorfik kristaller : Bu kristal şekilleri de tabaka yapılı dioktaedral kaolinitlerde ve zil yapılı grubu minerallerde görülür (Şekil 2.21).



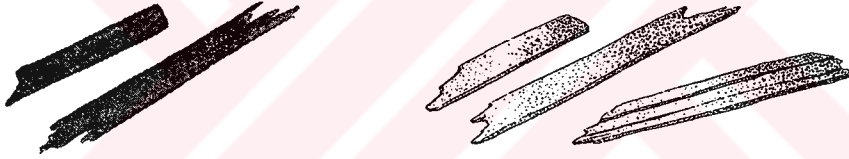
Şekil 2.21. Psödohegzagonal hipidiyomorfik kristaller

3. İdiyomorfik uçlu lata şekilli kristaller : Farklı uzunluk / kalınlık oranlarına sahip uzamış çizgiler şeklindeki bu kristal şekilleri 1:1 tabaka yapılı (serpantin grubu), 2:1 tabaka yapılı (montmorillonit-saponit grubu, mika grubu) kil mineralleri ile karışık tabakalı minerallerde özellikle düzenli ya da düzensiz montmorillonit-muskovit karışık tabaka minerallerinde görülür (Şekil 2.22).



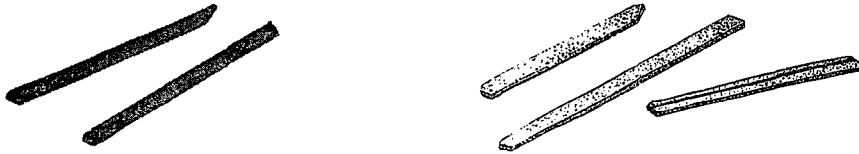
Şekil 2.22. İdiyomorfik uçlu lata şekilli kristaller

4. Düzensiz uçlu lata şekilli kristaller : Bu kristallerin idiyomorfik uçlu olanlardan farkı kristal uçlarının şekillerinin bozulmasıyla anlaşılır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Düzensiz uçlu lata şekilli kristaller

5. İdiyomorfik uçlu levha şekilli kristaller : Kristal uçları öz şekillerini korumuştur. Bu kristal şeklinin görüldüğü kil mineralleri 2:1 yapılı kil mineralleridir (Şekil 2.24).



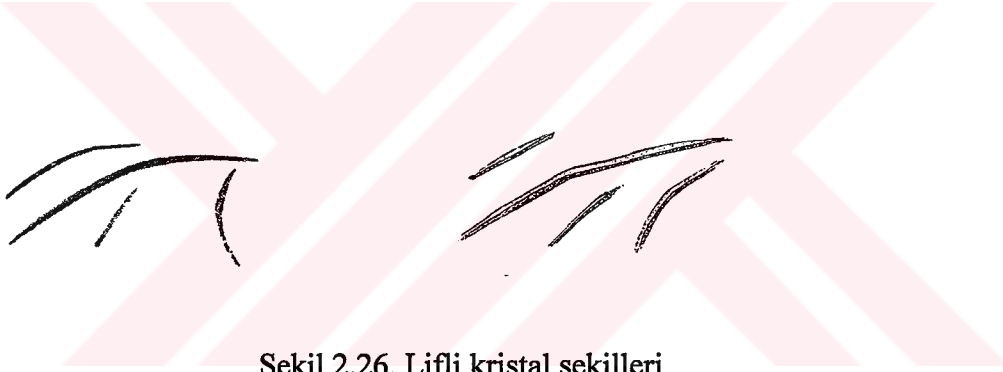
Şekil 2.24 . İdiyomorfik uçlu levha şekilli kristaller

6. Düzensiz uçlu levha şekilli kristaller : İnce uzun çubuklar şeklinde morfoloji gösteren bu kristallerin uçları aşınmış gibidir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 . Düzensiz uçlu levha şekilli kristaller

7. Lifli kristaller : Bu şekilde görülen kristallere sahip mineraller tipik olarak poligarskit-sepiyolit mineralleridir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Lifli kristal şekilleri

Bu minerallerde görülen kristal formları ;

- a- Boru şekilli
- b- Çubuk şekilli
- c- Düz ksenomorfik şekilli
- d- Ayrışmış çatlaklı düz ksenomorfik kristaller
- e- Bükülmüş düzlemsel kristaller
- f- Bulanık kristaller şeklindedir.

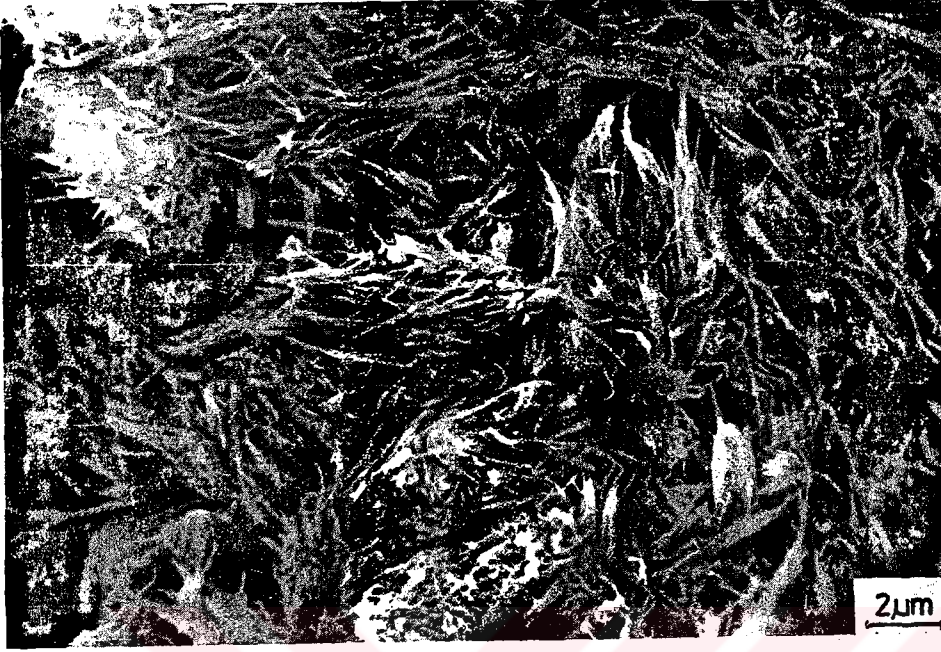
Aşağıda levhalar halinde görülen kaolinit mineralinin (Şekil 2.27), idiomorfik uçlu lata şekilli montmorillonit mineralinin (Şekil 2.28) ve lifsel kristaller halinde görülen sepiyolitinin (Şekil 2.29) SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.27. Levhalar halindeki kaolinit mineralinin SEM görüntüsü (Henning ve Störr, 1986).



Şekil 2.28. Montmorillonit mineralinin SEM görüntüsü (Henning ve Störr, 1986).

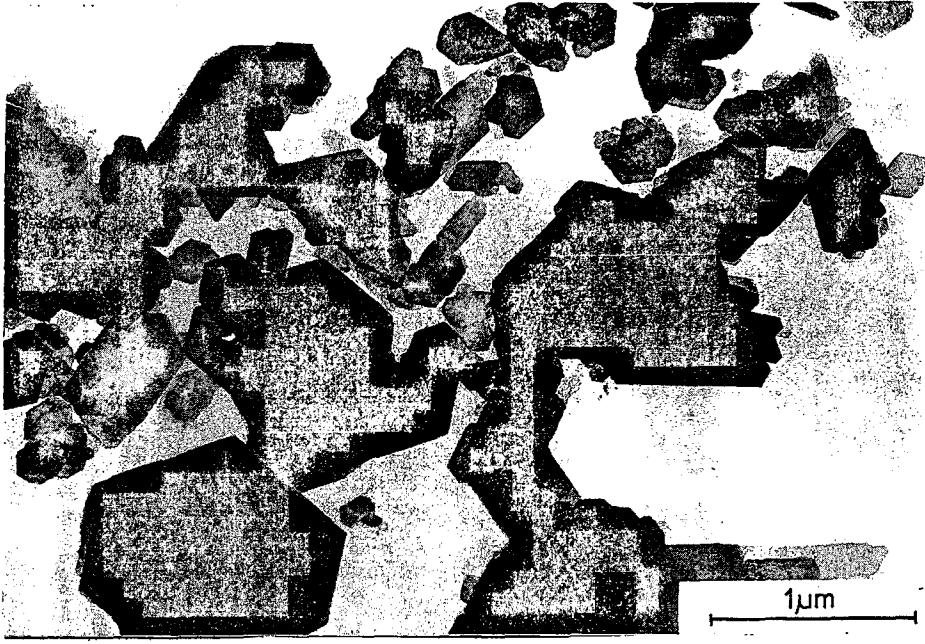


Şekil 2.29. Sepiyolit mineralinin SEM görüntüsü (Henning ve Störr, 1986).

Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) Yöntemi

Bu yöntemde kristal şekillerine iki boyutlu düzlemde bakılmaktadır. Ana amaç, kil minerallerinin şekillerini belirlemek ve bu kristallerin boyutlarını belirlemektir. Kil minerallerinde görülen şekiller çoğunlukla hegzagonal simetrikler. Bazı kristaller ise iğne şekillidirler. TEM’ de 1:1 tabaka yapılı kaolinit mineralinin boyutu berrak tanelerde 0.5 μm den azdır. Dikit’te bu boyut 20-30 μm arasında değişmektedir. Halloysit minerali için bu değer 0.1 μm den azdır.

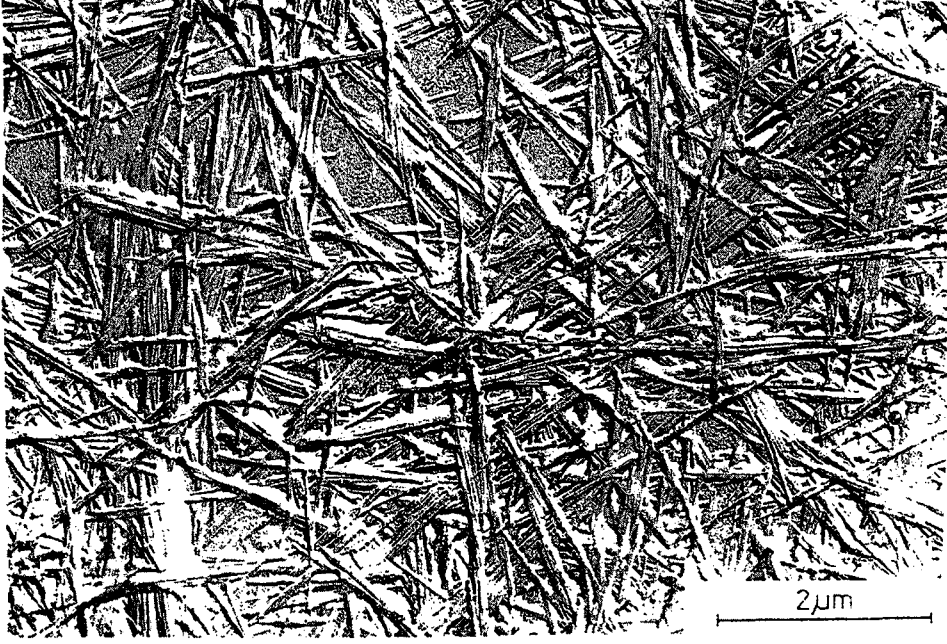
Aşağıda kaolinit, montmorillonit ve sepiyolit için TEM görüntüleri verilmiştir (Şekil 2.30-32).



Şekil 2.30. Kaolinit mineralinin TEM görüntüsü



Şekil 2.31. Montmorillonit mineralinin TEM görüntüsü



Şekil 2.32. Sepiyolit mineralinin TEM görüntüsü

Kimyasal Analiz Yöntemi

Minerallerin kimyasal bileşimini % oksitler cinsinden tayin etmek için yapılan kimyasal analizler, saf minerallerin diğer metodlarla tayini yapıldıktan sonra kimyasal analiz ile bileşiminin bulunması esasına dayanır. Aşağıda 1:1, 2:1, 2:1:1, karışık tabakalı ve lifli tabaka yapılı önemli kil minerallerinin kimyasal analizleri verilmiştir. 1:1 yapılı kaolinit mineralinin ideal bileşimi $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$; % 46.54 SiO_2 , % 39.5 Al_2O_3 , % 13.96 H_2O dur. Kaolinit örneklerinde daima Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO ve CaO bulunur. Bunlara genellikle K_2O ve Na_2O da eklenir. Çoğu örneklerde ya SiO_2 ya da Al_2O_3 fazlalığı gözlenir. Bu minerallere ilaveten kuvars, anatis, rutil, pirit, limonit, feldspat, mika ve değişik demir ve titanyum oksitler gibi mineral impüriteleri bulunurlar. SiO_2 / Al_2O_3 oranı değişken olup yaklaşık 2 civarındadır.

Aşağıda Tablo 2.11’de değişik bölgelerden seçilmiş kaolinitler için kimyasal analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 2.11. Bazı kaolinitlerin kimyasal analiz sonuçları (Weaver ve Pollard, 1973).

Eleman	1	2	3	4	5
SiO ₂	44.15	42.42	43.60	41.57	45.81
Al ₂ O ₃	38.99	38.74	37.91	38.87	33.90
H ₂ O ⁺	12.96	13.68	13.62	13.53	12.62
Fe ₂ O ₃	1.06	0.69	0.25	0.60	3.57
TiO ₂	0.62	0.88	1.96	1.26	1.36
MgO	0.14	0.46	0.05	0.63	0.02
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	1.93	1.86	1.95	1.82	2.30
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	1.89	1.84	1.94	1.80	2.15

1. Cornwell, İngiltere 2. Mesa Alta, A.B.D. 3. Bath, S.C., A.B.D.
 4. Bangka, Endonezya 5. Gabon, Belçika

2:1 tabaka yapılı montmorillonit mineralinde SiO₂ miktarı, 1:1 tabakla yapılı kaolinit mineraline göre daha fazla ancak Al₂O₃ miktarı ise daha azdır (Tablo 2.12).

Tablo 2.12. Değişik bölgelere ait montmorillonit minerallerinin kimyasal analiz sonuçları (Weaver ve Pollard, 1973).

Eleman	1	2	3	4
SiO ₂	53.98	51.14	50.53	51.7
Al ₂ O ₃	15.97	19.76	19.31	20.2
Fe ₂ O ₃	0.95	0.85	7.25	0.77
FeO	0.19	-----	-----	-----
MgO	4.47	3.22	2.60	3.4
CaO	2.30	1.62	0.72	2.5
Na ₂ O	0.13	0.04	0.41	0.09
K ₂ O	0.12	0.11	0.34	0.84
TiO ₂	0.08	-----	0.75	-----
H ₂ O ⁺	9.12	7.99	7.90	7.4
H ₂ O ⁻	13.06	14.81	10.66	13.0

2:1:1 tabaka yapılı klorit minerallerinde genel kimyasal formül;

(MgAl)_{2.8}(Fe)_{3.5}(Si_{2.65}Al_{1.35})O₁₀(OH)₈ şeklinde verilmektedir.

Pensilvanya (ABD) bölgesinde seçilmiş bir kloritin % bileşenleri,

% 28 SiO₂ % 15 Al₂O₃ % 23.9 FeO + Fe₂O₃ % 5.3 MgO % 2.6 CaO ve
 % 1.2 K₂O şeklindedir (Weaver ve Pollard, 1973).

Aşağıda Tablo 2.13 de bazı bölgelerden seçilmiş dioktaedral kloritlerin kimyasal analizleri verilmiştir (Weaver ve Pollard, 1973).

Tablo 2.13. Bazı bölgelerden seçilmiş dioktaedral kloritlerin kimyasal analizleri (Weaver ve Pollard, 1973).

Eleman	1	2	3
SiO ₂	39.85	38.0	36.7
Al ₂ O ₃	33.52	47.4	49.5
Fe ₂ O ₃	4.56	-----	-----
FeO	-----	-----	-----
MgO	4.58	0.8	0.0
CaO	0.15	-----	-----
Na ₂ O	-----	-----	-----
K ₂ O	1.61	-----	-----
TiO ₂	1.03	-----	-----
H ₂ O ⁺	13.18	13.8	13.8

Karışık tabaka yapılı kil minerallerinin trioktaedral olanlarında Mg daha fazladır (%60-90), dioktaedral yapılı olanlarında ise en fazla bulunan, oktaedral katyon olarak Al' dur.

Tablo 2.14. Bazı bölgelerden seçilmiş karışık tabakalı klorit-montmorillonitin kimyasal analizi (Weaver ve Pollard, 1973).

Eleman	1	2	3
SiO ₂	41.2	43.1	37.2
Al ₂ O ₃	12.1	16.6	15.5
Fe ₂ O ₃	1.74	6.32	6.7
FeO	0.39	-----	-----
MgO	22.6	17.65	18.9
CaO	1.4	0.94	1.0
Na ₂ O	0.07	0.52	0.2
K ₂ O	0.22	2.72	1.4
TiO ₂	0.04	0.73	0.4
H ₂ O ⁺	6.8	-----	-----
H ₂ O ⁻	15.4	7.4	18.4

Lifli tabaka yapılı sepiyolit-attapuljit minerallerinin kimyasal formülleri ;

$Mg_5Si_8O_{10}(OH)_2(H_2O)_4 \cdot 4 H_2O$ şeklindedir (Bradley, 1940).

Alüminyum, kenarları % 28-59 oranında doldurur. Al + Fe³⁺ oranı % 31-62 dir.

Kimyasal analizlerinde oktaedral kenarlarında çoğunlukla Al ve Mg bulunur. Bunlar

kötü kristalli olanlarında % 65 olarak görülürken, iyi kristalli muskovitte en az % 85 oranındadır.

Tablo 2.15. Değişik bölge sepiyolitleri için kimyasal analiz sonuçları (Weaver ve Pollard, 1973).

Eleman	1	2	3
SiO ₂	52.50	52.43	50.80
Al ₂ O ₃	0.60	7.05	0.66
TiO ₂	-----	-----	0.02
Fe ₂ O ₃	2.90	2.24	1.85
FeO	0.70	2.40	1.51
Mn ₂ O ₃	-----	-----	-----
MnO	-----	-----	-----
CaO	0.47	-----	-----
MgO	21.31	15.08	16.01
NiO	-----	-----	-----
CuO	-----	-----	-----
Na ₂ O	-----	-----	8.16
NH ₃	-----	0.58	-----
H ₂ O ⁻	12.06	10.48	13.68
H ₂ O ⁺	9.21	9.45	6.82

2.4. Killerin Oluşumu

Killerin oluşumu temelde feldspatca zengin kayaların su alması (hidroliz) olayıdır. Kil minerallerinin oluşumu şu yollarla olmaktadır :

1. Diyajenez
2. Hidrotermal alterasyon
3. Ayrışma
4. Çökme

Yukarıda sözü edilen farklı ortam ilişkilerinin temelinde kil minerallerinin oluşumunu sağlayan şartlar ;

- a- Su-kayaç etkileşimi ; düşük sıcaklıkta ayrışma (weathering) ve yüksek sıcaklıkta hidrotermal alterasyon
- b- Sedimanter havzalarda sulu eriyiklerden elementlerin çökmesi ve diyajenez şeklindedir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Kil oluşum döngüsü

Diyajenez

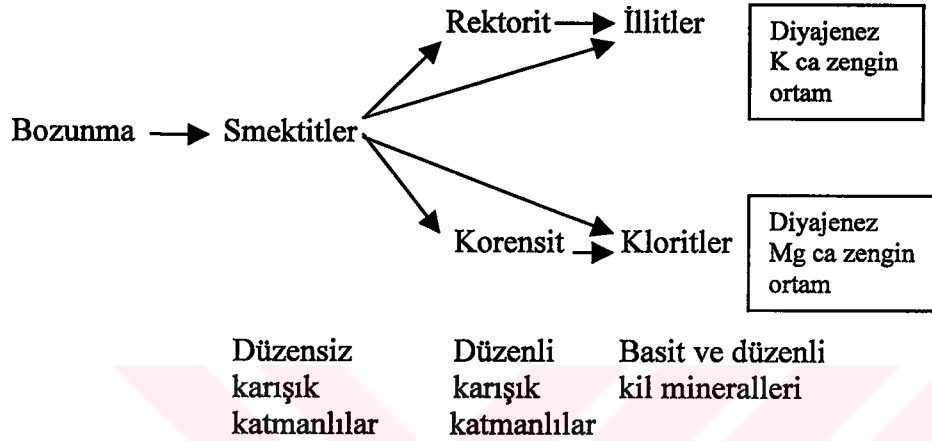
Sedimanter kayaçların önemli bir bileşeni olan kil mineralleri sedimantasyon evresinde ileri diyajenez evresine kadar önemli mineralojik dönüşümlere uğrarlar. Kil minerallerinin her bir grubunda farklı farklı olan mineralojik dönüşümlerin tümü diyajenetik mineral dönüşümleri olarak tanımlanmaktadır. Diyajenez, bir sedimanın depolanmasından metamorfizmasına kadar uğrayabileceği tüm dönüşümlerdir. Bu dönüşümleri ortaya çıkaran etkenlerin başlıcaları yerçekimi ivmesinden kaynaklanan sıvı ve katı basınçları, sıcaklık ve zamandır.

Kil minerallerinin diyajenetik gelişimindeki safhalar çok az anlaşılmıştır. Bu nedenle safhalara kesin sınırlar koymak mümkün değildir. Diyajenez ile ilgili safhalar aşağıda verilmektedir.

1. Erken diyajenez (sığ gömülme safhası) : Bu safhada bütün kil mineralleri karardır, bazılarında (çeşitli karışık katmanlılar) Mg, K ve Na absorpsiyonu ; bazıları (smektitler) ise yeniden oluşur (neoformasyon).
2. Orta diyajenez (derin gömülme safhası) : Bu safhada sediman sıkışır, gözenek suyunun en azından % 50 sini kaybetmiştir. Gözeneklilik yüksektir ve sirkülasyon hala önemli rol oynamaktadır. Tüm kil mineralleri hala karardır, fakat dokusal sirkülasyon nedeniyle bir çok türde yer değiştirme oluşur. Kaolinitin dikitleşmesi ve smektitin illitleşmesi gözlenmektedir.
3. Geç diyajenez : Bu safhada sıcaklık 100 °C den yüksektir, basınç artar ve gözeneklilik çok zayıflar. Smektitler ve düzensiz karışık katmanlı kil mineralleri kaybolur. Asidik ortamda kaolinit, dikit halinde yeniden kristallenir. Bu değişiklikler tersinir değildir.
4. Ankizon (Ankimetamorfizma zonu) : Bu metamorfizmaya geçiş zonudur. 200-350 °C arasındaki sıcaklıklarda sınırlanır. Tabaka silikatları olarak hemen hemen sadece illit ve klorit vardır. Diğer taraftan genellikle allewardit ile ilişkili olan profillit kadar dikit de gözlenir. İllitin kristallografik parametreleri metamorfik epizon veya yeşil şist fasiyesinin alt sınırlarını tanımlar.

Aşağıda bazı kil minerallerinin diyajenetik dönüşümleri anlatılmaktadır.

Smektitler oldukça sulu minerallerdir. Sıcaklığın ve gömülme sırasında toplam basıncın artmasıyla tabakalar arasındaki su atılır. Diyajenezle sağlanan yoğun intersitisiyal çözeltilerin katyonları tabakalar arasındaki su moleküllerinin yerini alır. Bu tersinir olmayan bir reaksiyondur. Oluşan mineraller ($14 A^0$) klorit veya ($10 A^0$) illit ve genellikle karışık katmanlı yapılardır. Gömülmenin bir işareti olarak smektitlerin eksikliği normaldir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Smektitlerin diyajenetik dönüşümleri (Velde, 1992).

Karışık katmanlılar, geç diyajenez sırasındaki agredasyon (Mg, K, Na absorpsiyonu) ve bozunma sırasındaki degradasyon yoluyla oluşan geçiş mineralleridir. Agredasyon, dokusal çözeltilerin çıkan belirli katyonların yapıya alınmaları ve kristal örgünün yeniden düzenlenmesi olayıdır. Başlıca iki yol vardır : Potasyum ve sodyum yok, illit ortaya çıkar, daha sonra mikalar, allewardit, hektorit türü düzenli karışık katmanlılarından geçiş mümkündür. Magnezyum yok, klorit oluşur, korensit türü düzenli karışık katmanlılardan geçiş mümkündür. Bu düzenli karışık katmanlılar ankimetamorfizma zonunda kararlı kalırlar.

Kaolinit grubu mineralleri, yer kabuğunun yüzeysel zonlarıyla ilişkilidir ve bu zonlarda oluşmuşlardır. Diyajenez süresince jeokimyasal ortamlarda çok çabuk etkilenirler ve asidik koşullarda duraylı, alkali koşullarda duraysızdırlar. Bununla birlikte gömülme nedeniyle sıcaklığın artması ile kısa sürede bozunurlar. Metamorfizmaya geçiş zonunda kaolinit bulunmaz, yalnızca dikit ve nakrit asit ortamlarda gözlenmiştir.

Mikali kil mineralleri ya da illit diyajenetik ortamlarda çok heterojen bir grup oluşturur. Kloritler, diyajenezde en az bilinen kil mineralleridir. Kırıntılı tanecikler erken diyajenez sırasında karışık katmanlı korensit kademesinden geçerek klorite dönüşebilirler. Kloritin masif büyümesi geç diyajenez ve ankizonda gözlenir.

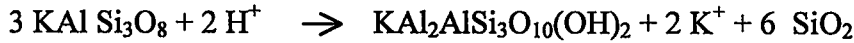
Hidrotermal Alterasyon

Hidrotemal alterasyon, yerkabuğunun görelî sığ kesimlerindeki kayaçların içlerinde dolaşan ısı yüklü akışkanların etkisi sonucu, kayaçlarda oluşan kimyasal ve mineralojik faz değişimleri olarak tanımlanır.

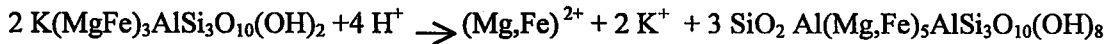
Isı (T), basınç (P) ve altere eden akışkanın bileşimine bağılı olarak yeni mineral oluşumları ortaya çıkar.

Alterasyondaki kimyasal süreçlerde; hidratasyon (suya alma) ya da dehidratasyon (suya kaybetme), katyon ve anyon ornatımı gibi durumlar bazı farklı tepkimelerin varlığını gösterir. Önemli alterasyon alanlarında çoğunlukla silikatların hidrolizle çözünmeleri en önemli süreç olarak belirtilir (Hemley ve Jones,1964).

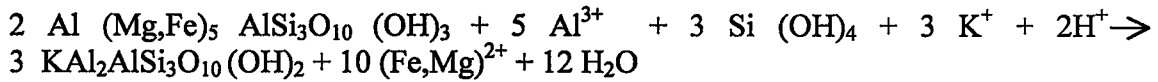
Ortoklasın sulu bir çözeltide serisitleşmesi hidrolizin bir örneğidir :



Biotitin kloritleşmesi ise diğeri bir örnek olarak verilebilir :



Kloritin serisitleşmesi de H^+ gerektirmektedir :



Hidrotermal alterasyon oluşturan ve geliştiren ve geliştiren faktörlerin en önemlisi ana kayacın tabiatı ile cevher oluşturan çözeltinin veya hidrotermal akışkanın tabiatıdır. Bununla birlikte diğeri önemli hususlar, ana kayacın tane boyu, fiziksel

durum ve permeabilite ile hidrotermal çözelti için önemli olan basınç, sıcaklık, kimya, pH ve Eh dır.

Bazı alterasyon mineralleri her alterasyon ortamında bulunabilirken, bazıları sınırlı koşulların belirlenmesinde kullanılırlar. Aşağıda Tablo 2.16'da bazı alterasyon mineralleri verilmiştir.

Tablo 2.16. Hidrotermal alterasyon ile oluşan kil mineralleri

Allofan	İllit	Muskovit
Baydellit	Kaolinit	Nakrit
Dikit	Klorit	Nontronit
Halloysit	Montmorillonit	Saponit
	Serisit	

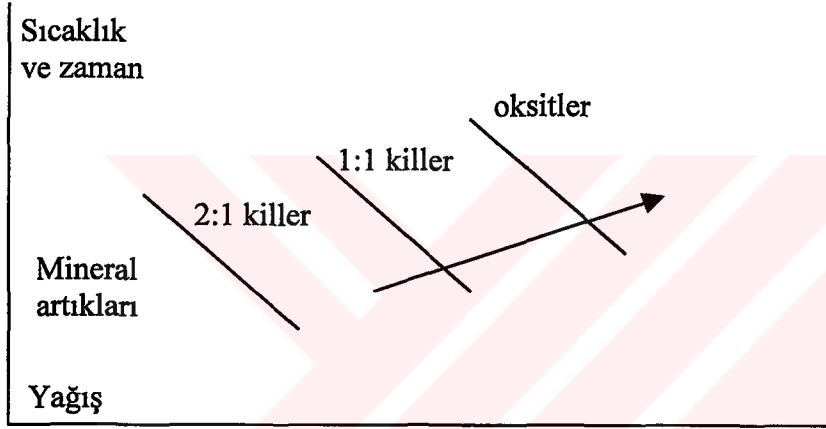
Meyer ve Hemley (1967), alterasyon türlerini azalan hidrojen ornatımının şiddetine göre sıralamışlar ve mineral birliklerine dayanan 5 gruba ayırmışlardır :

- a- İleri killi topluluklar : Belirgin olarak dikit, kaolinit, profillit, serisit, kuvars, çoğunda alunit, pirit, turmalin bulunur.
- b- Serisitli altersayon : Serisit, kuvars ve pirit belirleyicidir. En yaygın alterasyon tipidir.
- c- Ara killi alterasyon : Kaolinit ve montmorillonit grubu mineraller egemendir. Amorf killer yerel olarak önemlidir.
- d- Profillitik alterasyon : Epidot, albit, klorit, karbonat, çoğunlukla serisit, pirit ve demir oksitleri.
- e- Potasyum silikat toplulukları : Potasyum feldspat ve mikalar asıl minerallerdir. Pirit yaygındır. Klorit çok azdır, anhidrit yaygındır.

Ayrışma

Killerin oluşumu için önemli mekanizmalardan birisi olan ayrışma olayı ya hava ya da su ile meydana gelir yani kısaca hidroliz yoluyla gerçekleşir. Ayrışma sırasında oluşan kil kayaç içindeki minerallerin fonksiyonudur.

Ayrışma mekanizmasında kil oluşumunda yağış miktarının önemi büyüktür. Killer yağış seviyesinin arttığı yerlerde daha çok oluşur ve smektitten (2:1), kaolinite (1:1) kadar mineraller oluşur ve sonunda daha yüksek yağış seviyelerinde oluşan demir ve alüminyum hidroksitlerine geçerler (Şekil 2.35).

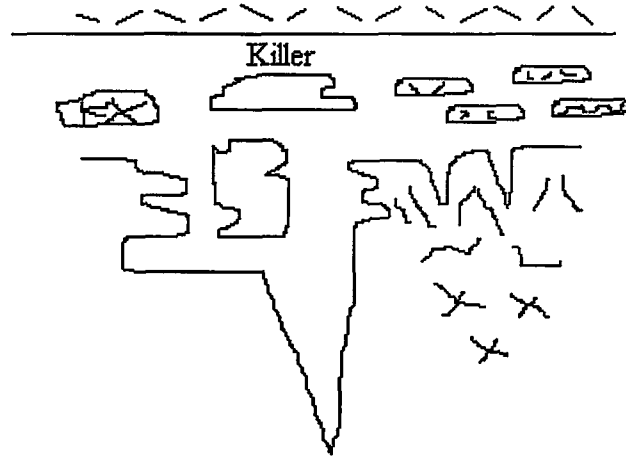


Şekil 2.35. Yağış miktarı ile oluşan kil minerali yapısı çeşitleri (Velde, 1992).

Bozuşma (weathering) sırasındaki üç temel reaksiyon ve oluştukları yerler aşağıda verilmiştir.

1. reaksiyon : Çatlaklarda, tane kontaklarında oluşur ve monofazı oluşturur.
2. reaksiyon : tane içinde çok ince fissürlerde akışkan sirkülasyonu ile oluşur ve multifaz oluşturulur.
3. reaksiyon akışkanlar tarafından sistemin doyurulması ile oluşur.

Aşağıda Şekil 2.36'de kayaç ayrışması sistemi görülmektedir.



Şekil 2.36. Kayaçların çatlak ve kırıklarında görülen ayrışma olayı (Velde, 1992).

BÖLÜM 3. İNCELEME ALANINDAKİ KÖMÜRALTI KİLLERİNİN MİNERALOGİK İNCELEMESİ

3.1. Amaç ve Çalışma Yöntemleri

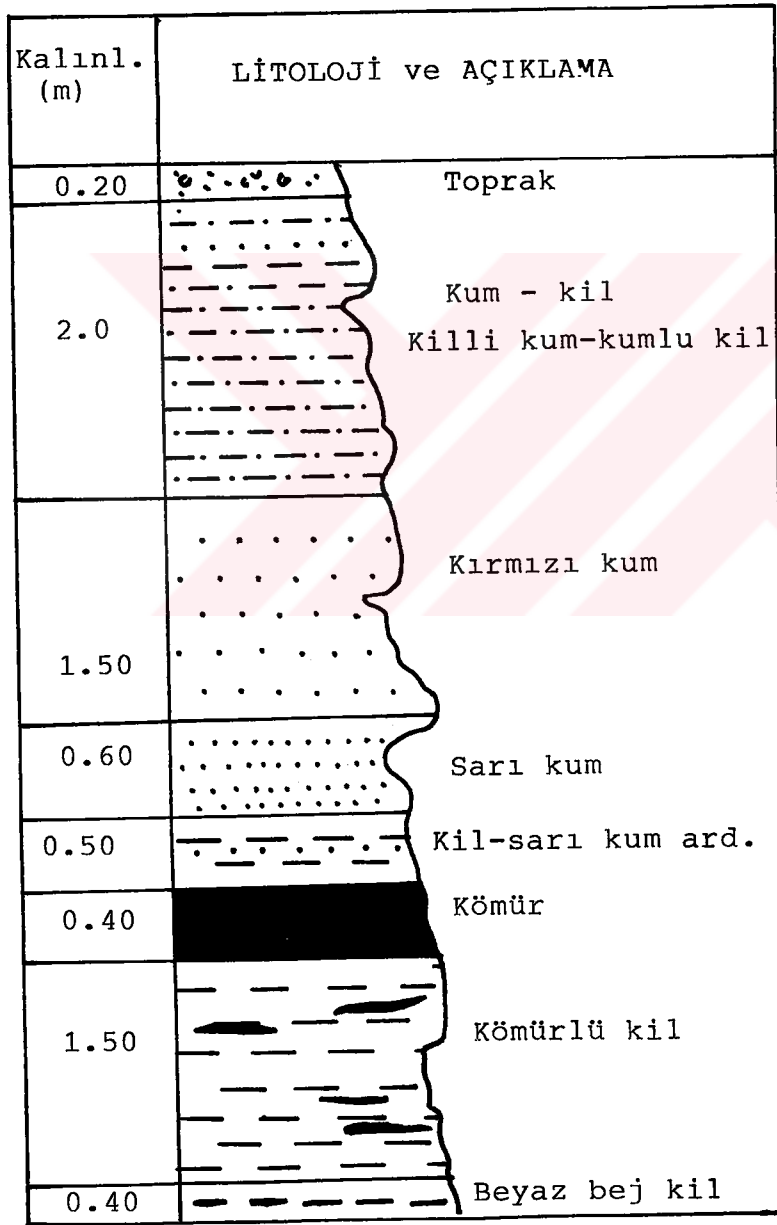
İnceleme alanındaki kömüraltı killerin mineralojik incelemesi amacıyla ;

1. X-ışınları kırınımı (XRD)
2. Termal analizler
 - Diferansiyel termal analiz (DTA)
 - Termogravimetrik analiz (TG)
3. Optik metodlar
 - Elektron mikroskobu
 - Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
4. Kimyasal analiz yöntemleri
 - Tüm kayaç
 - Eser element kullanılmıştır.

İnceleme alanından sistematik olarak alınan örneklerden 8 adedi X-ışınları difraksiyonu (XRD), 5 adedi diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TG), 5 adedi taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri ile incelenmiştir. Ayrıca 8 adet kil örneğin tüm kayaç kimyasal analizi, 6 adet kil örneğinin ise eser element analizi yapılmıştır. Analizler için derlenen örnekler, inceleme alanı içindeki, kömüraltı kil içeren yedi adet kil-kömür ocağının dördünden stratigrafik kesitler boyunca seçilmiştir. Bu ocaklardan 4 adedinin ayrıntılı stratigrafik kesitleri ve derlenen örnek numaraları Şekil 3.1-3.4 de verilmiştir.

XRD, IR, DTA ve TG incelemeleri kömüraltı killerindeki kil minerallerinin tayini ve termal özelliklerinin saptanması amacıyla yapılırken, SEM incelemeleri ile kömüraltı

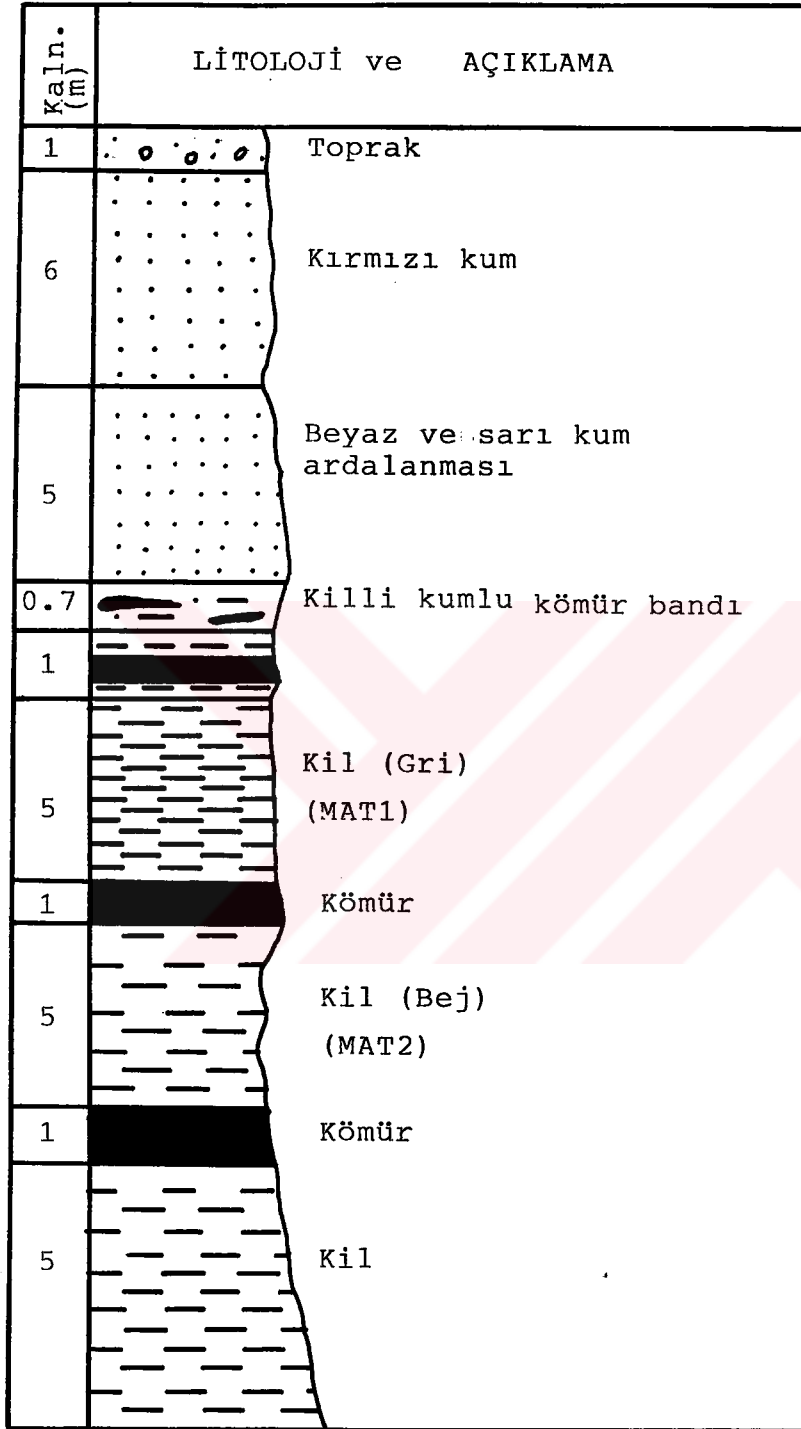
killerinin morfolojisi ve diğer mineraller ile olan ilişkisi belirlenmiştir. Kimyasal analizler; kömüraltı killerinin kimyasal bileşimini ortaya koymak için tüm kayaç kimyasal analizi şeklinde yapılmıştır. Nötron aktivasyon yöntemiyle de killerin eser element içerikleri araştırılmıştır.



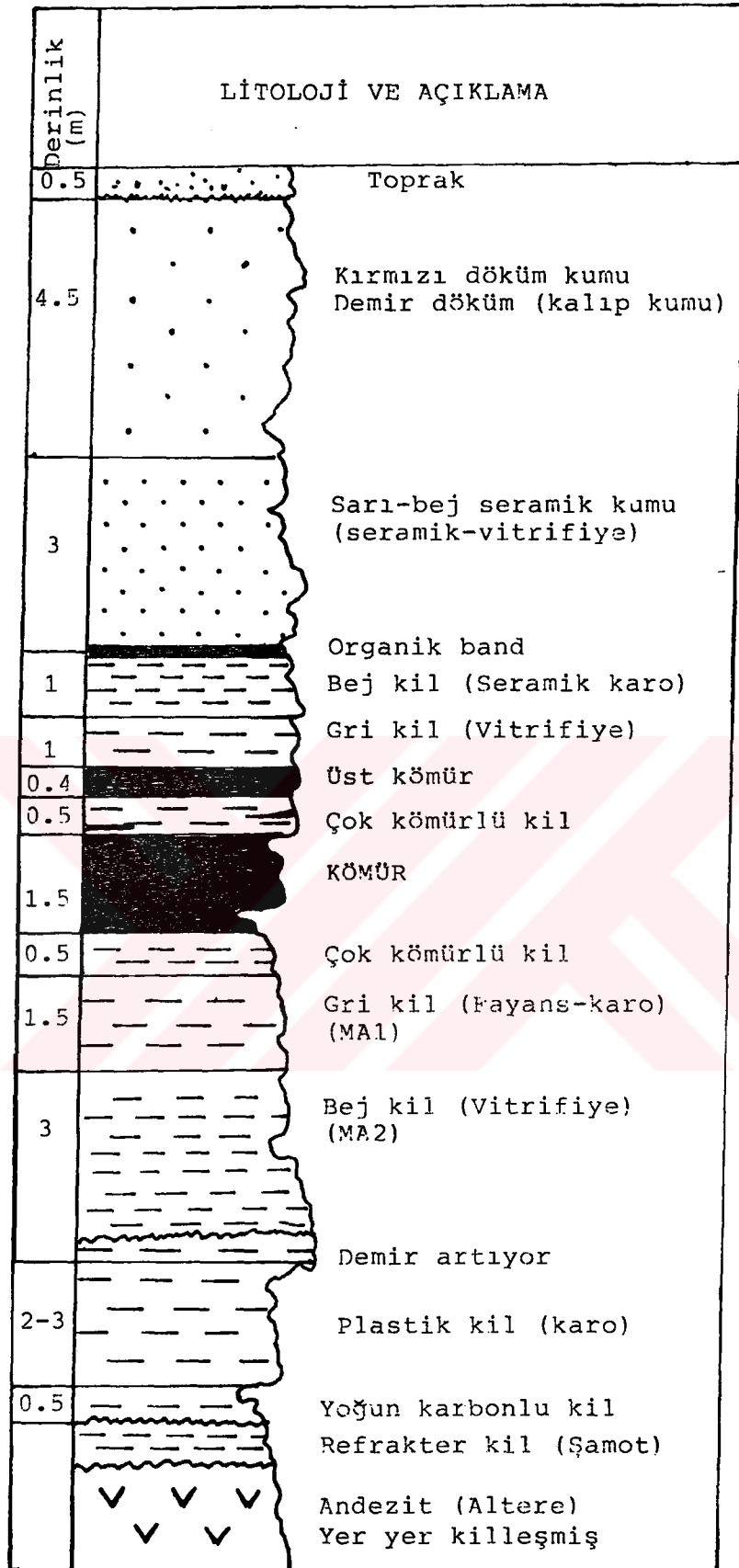
Şekil 3.1. 3 nolu ocağın dikme kesiti (Ö: 1/50)

Kalınlık (m)	LİTOLOJİ ve AÇIKLAMA
0.5	Toprak
2	Kırmızı kum
0.5	Beyaz kum (Tabakalı)
1	Sarı kum
0.3	Organik band Kumlu kil
0.4	Kömür
1	Gri kil (F4)
0.4	Yeşil kil (F4Y)
0.75	Kahverengi kil (F4K)
0.5	

Şekil 3.2. 4 nolu ocağın dikme kesiti (Ö: 1/50)



Şekil 3.3. 5 nolu ocağın dikme kesiti (Ölçeksiz)



Şekil 3.4.1 no'lu ocağın dikme kesiti (ölçeksiz)

3.1.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Çalışması

İnceleme alanındaki kömüraltı killерinin değişik kesimlerinden derlenen 8 adet örnek X-ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemi ile incelenmiştir. İncelemeler MTA Genel Müdürlüğü Mineraloji-Petrografi Dairesi (Ankara) laboratuvarlarında yapılmıştır. XRD çekimleri için kil fraksiyon ayırımı Şekil 3.5' de verilen şema çerçevesinde yapılmıştır.

Kil Fraksiyon Ayırımı : Kil minerallerinin yabancı malzemelerden ayırımı için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada tercih edilen yöntem kimyasal çözme (=karbonat, sülfat gibi mineral fazlarıyla organik madde), yıkama (=kararlı süspansiyon elde edilmesi) ve sifonlama (=kil fraksiyonun kazanılması) işlemlerinden oluşmaktadır.

Kil fraksiyonu araştırılacak olan örnekler, kayaç oluşturan mineralleri serbestleştirmek amacıyla öğütülür. Ancak, süspansiyonda kalmaya yatkın diğer minerallerin (örneğin kuvars, feldspat gibi) tane boylarının küçülmesine engel olmak için öğütme süresi, kayaçtan kayaca değişmekle birlikte, mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır (1 mm tane boyuna indirmek yeterlidir). Bundan da istenilen miktarda tartım yapılarak çalışılır. Gerçekte kil çalışması için belli bir miktar vermek güçtür. Bu, örnek içindeki yabancı malzeme oranına bağlıdır. Ancak arıtma sonunda elimizde kalan miktar yaklaşık 10 gr kadar olmalıdır.

Yöntemin ilk aşamasını oluşturan kimyasal işlemler, kayaçlarda genellikle bulunan ve kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen mineral fazlarını (karbonat ve sülfat gibi) çözmek amacıyla uygulanır. Karbonatları çözmek için bazı yazarlar asetik asit önerirlerse de genellikle kullanılan 12 N' den 1 N' e kadar hidroklorik asittir. Söz konusu yöntemde karbonatlar, hacimce % 10 luk HCl ile çözülür. Mekanik yolla karıştırılan örneğe asit ilavesi azar azar yapılır ve CO₂ çıkışının bitimine değin sürdürülür. Bundan sonra gereksiz asit ilavesi, ortamın pH'ını

düşürerek kil minerallerinin yıpranmasına neden olur. Aynı zamanda yıkama süresini de uzatıp zaman kaybına yol açar. Kil minerallerinin bu ortamda uzun süre kalması için hemen yıkama işlemine geçilmelidir.

Sülfat mineralleri içeren örneklerde çözme işlemi, NaCl çözeltisi (100 gr/lt) ilave edilerek yapılır. Aynı zamanda smektitlerin Na-smektit haline dönüşmesine de neden olan bu işlemin örnekteki sülfat minerallerinin miktarına bağlı olarak tekrarlanması gerekebilir. Bazen de bu şekilde hazırlanmış ve smektit'ce zengin kararlı süspansiyonların , Na'un kuvvetli dağıtıcı (dispersan) özelliğinden dolayı yüksek devirde santrifüjleme sonucunda da çökmedikleri gözlenebilir. Böyle durumlarda süspansiyon $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ gibi tuzlar ilave edilerek yapraklar arası boşluklarındaki Na^+ , Mg^{++} ve Ca^{++} değiştirilir ve yıkama ile yeniden kararlı süspansiyon elde edilir.

Bu mineral fazlarının dışında taban kayalarda bulunan ve kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen organik maddenin de çözülmesi gereklidir. Bu işlem toprak örneklerinde oksijenli su (H_2O_2) veya sodyum perklorat, hidrokarbürce zengin kayalarda ise kloroform ($CHCl_3$) ile gerçekleştirilir.

Gerek organik, gerekse mineral fazların çözülmesi sırasında çözeltiye geçen katyonlar, kil partiküllerinin süspansiyonda asılı kalmasını sağlayan negatif işaretli yüklerini azaltarak bunların bir araya gelip çökmelerine (=flokülasyon) yol açarlar. Bu nedenle örneği ortamdaki katyonları uzaklaştırabilmek için bir santrifüjleme ve dekantasyondan saf su ile yıkama işlemi uygulanır. Bu işlem 2500 devir/dak hızla santrifüjlendiğinde çökmeyen kararlı bir süspansiyon elde edilene kadar sürdürülür.

Yöntemin son aşamasında, elde edilen kararlı süspansiyondan kil tane boyundaki partikülleri içeren fraksiyonun kazanılmasıdır. Bunun için süspansiyon 3 saat 40 dakika dinlenmeye ter edilir. Bu sedimentasyon süresi sonunda süspansiyonun üstten 4 cm lik kesimi bir su trompu ve ayırma hunisinden oluşan basit bir sifonlama düzeneği ile alınır. Stokes yasasına göre , yalnızca kil tane boyundaki partitüllerden ($< 2 \mu m$) oluşan bir kolloidal çözelti, 3600 devir/dakika hızla 30-40 dakika santrifüjlenerek kil çökeleği veya çamur elde edilir. Bazen bu çökelek, kil minerallerinin yanısıra tane boylarının küçük ve eksi yüzeyleri yüklü olmalarından

dolayı süspansiyonda kalabilen feldspat ve kuvars da kapsayabilir. Şekil 3.5 de elde edilen kil fraksiyonundan hazırlanmış olan yönlenmiş örnekler üzerinde

- a- Normal
- b- Etilen glikol ile muamele
- c- 550 °C de ısıtılarak difraksiyon kayıtları yapılmıştır.

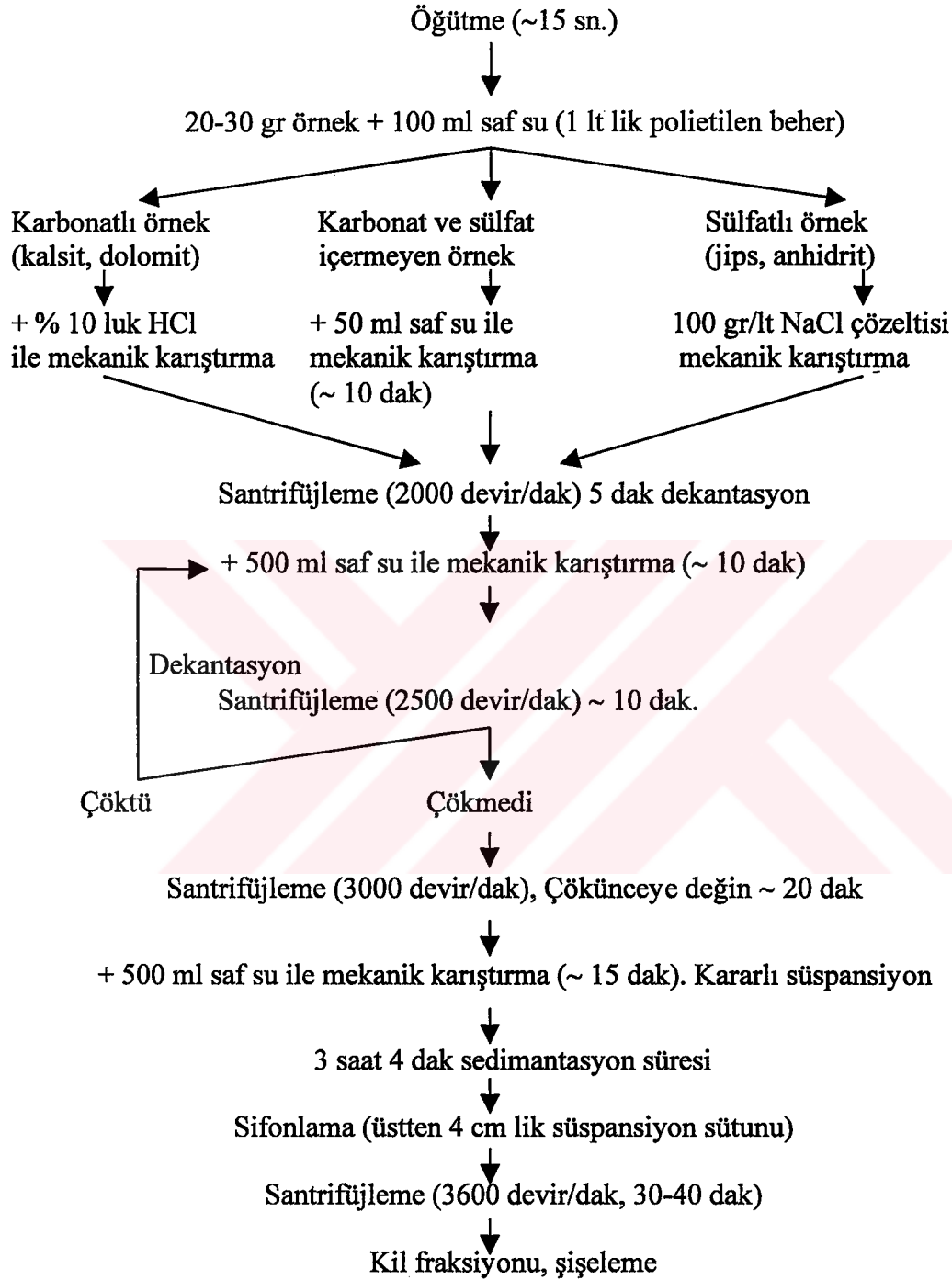
Tüm XRD kayıtları Ni filtreli, CuK_α radyasyonu kullanılarak 40 Kv, 30 mA de, kağıt hızı: 1 cm/dak, gonyometre hızı: 2 derece/dak koşullarında yapılmıştır.

X-ışınları toz difraksiyonu ile yapılan incelemelerde kömüraltı killerin esas kil boyutu bileşeni kaolinit olarak tespit edilmiştir. Bu tespiti yapabilmek için kaolinit grubu kil minerallerinin XRD verilerinden yararlanılmıştır (Tablo 3.1). Kaolinit yanında montmorilonit, kuvars ve bazı örneklerde de az oranda feldspat, mika ve klorit bileşime giren diğer mineraller olarak gözlenmiştir. Aşağıda Tablo 3.2 de örneklerin mineral bileşimleri verilmiştir.

Kil fraksiyonunda belirlenen kaolinit minerali tipik olarak E1 örneğinde 7.13 Å^0 , 3.54 Å^0 (Şekil 3.6), MAT1 örneğinde 7.168 Å^0 ve 3.55 Å^0 değerlerindeki pikler (Şekil 3.7) ile tanımlanmıştır. Kaolinit belirleyen ve tipik olan bu ana pikler sırasıyla MAT2 örneğinde 7.166 Å^0 ve 3.57 Å^0 (Şekil 3.8), MA1 örneğinde 7.196 Å^0 ve 3.542 Å^0 (Şekil 3.9), MA2 örneğinde 7.196 Å^0 ve 3.533 Å^0 (Şekil 3.10), F2 örneğinde 7.196 Å^0 ve 3.556 Å^0 (Şekil 3.11), F3 örneğinde 7.155 Å^0 ve 3.573 Å^0 (Şekil 3.12) ve F4 örneğinde de 7.141 Å^0 ve 3.531 Å^0 değerlerindeki pikler (Şekil 3.13) ile belirlenmiştir.

Örneklerdeki kaolinit minerallerini karakterize eden ve (001) yüzeyi yansımasına ait olan $7.13\text{-}7.196 \text{ Å}^0$ arasındaki pik değerleriyle, (002) yüzeyine ait olan 3.531 Å^0 ile 3.57 Å^0 arasında değişen pik değerlerinin etilen glikol ile doyurulmuş ve ısıtılmış ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) durumdaki değişimlerini incelemek amacıyla yönlenmiş örnekler üzerinde kil fraksiyon ayırımı bölümünde anlatıldığı biçimde etilen glikollü (G) ve ısıtılmış (fırınlanmış-F) XRD kayıtları alınmış ve buradan elde edilen (001) yansımasına ait esas pik değişimleri incelenerek kaolinit mineralinin dikit, nakrit, halloysit

minerallerinden ayırdı sağlanmıştır. Ayrıca bu değişimlerin kaolinitin düzenli-düzensiz kristal yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.5. Kil ayırım yönteminin iş akış şeması (Gündoğdu ve Yılmaz, 1984)

Tablo 3.1. Kaolinit grubu kil minerallerinin XRD verileri (Brindley ve Brown, 1980; JCPDS, 1974).

Kaolinit						Kaolinit					
d A°	I/I ₁	hkl	d A°	I/I ₁	hkl	d A°	I/I ₁	hkl	d A°	I/I ₁	hkl
7,170	100	001	2,338	40	131	7,450	50	001	1,98	12	203
4,478	35	020	2,305	5	113	4,460	75	020	1,94	6	221
4,336	60	110	2,293	35	131	4,310	85	110	1,89	6	133
4,186	45	111	2,253	20	132	4,160	65	111	1,87	8	042
4,139	35	111	2,237	5	040	4,110	40	111	1,84	6	133
3,847	40	021	2,218	10	221	3,930	50	021	1,78	4	004
3,745	25	021	2,197	20	132	3,720	20	021	1,69	8	222
3,579	80	002	2,186	20	201	3,560	50	002	1,68	200	241
3,420	5	111	2,176	5	220	3,370	12	111	1,66	250	
3,376	35	111	2,151	10	041	3,148	4	112	1,62	160	
3,155	20	112	2,133	20	023	2,736	4	022	1,58	40	
3,107	20	112	2,116	10	041	2,553	85	201	1,53	80	
3,754	20	022	2,093	10	222	2,521	50	131	1,48	100	
2,566	35	130	2,080	5	023	2,484	85	131			
2,553	25	130	2,064	20	222	2,379	25	003			
2,535	35	131	1,997	35	203	2,332	95	202			
2,519	10	112	1,987	35	132	2,284	65	131			
2,495	45	131	1,974	20	221	2,243	20	032			
2,385	25	003	1,952	20	221	2,183	12	132			
2,347	40	202	1,939	35	132	2,116	6	211			

Devam

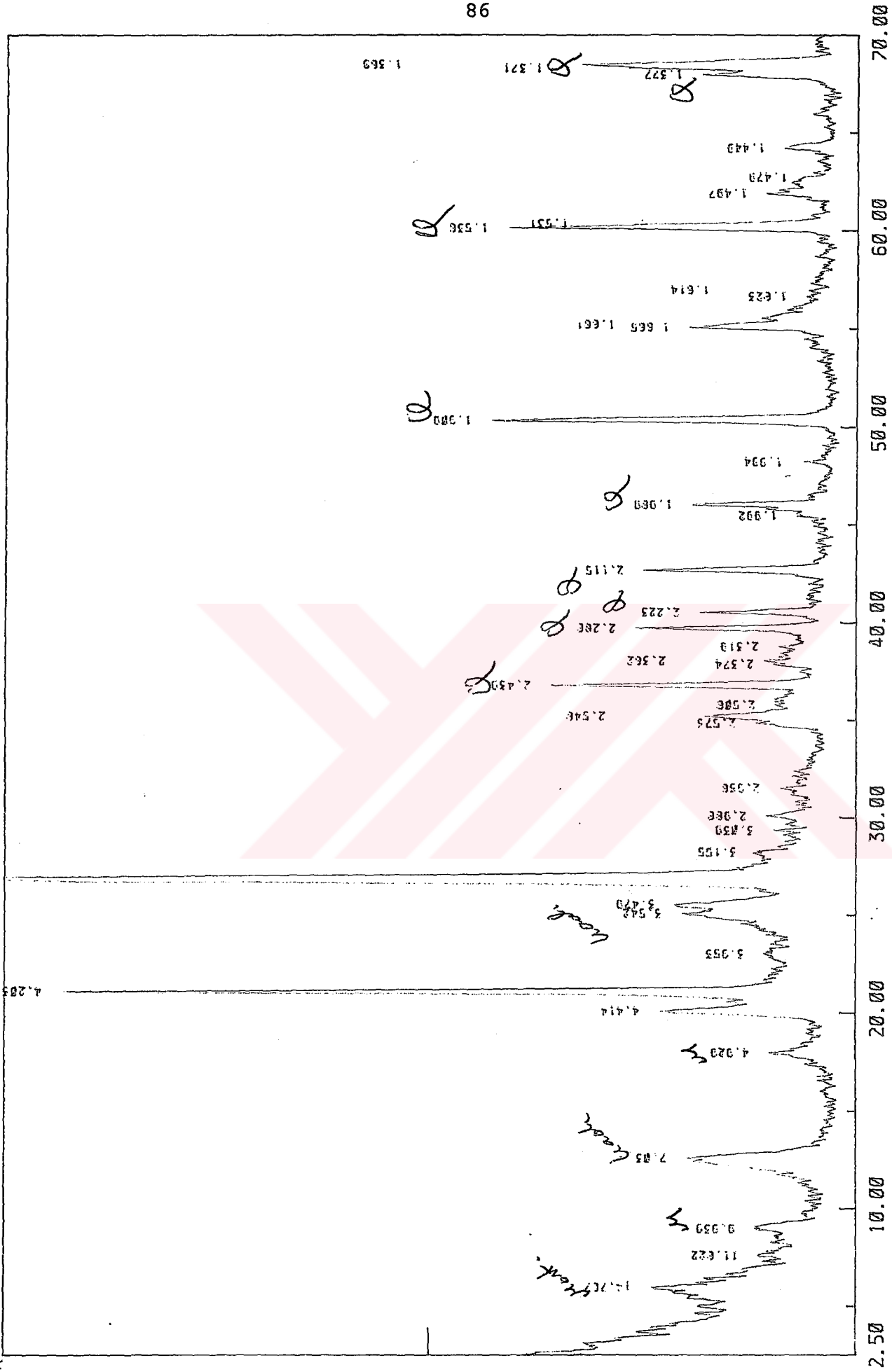
Kaolinit						Dikit					
d A°	I/I ₁	hkl	d A°	I/I ₁	hkl	d A°	I/I ₁	hkl	d A°	I/I ₁	hkl
7,18	100	001	1,310	10B	204	7,150	100+	002	2,326	90	133
4,48	80B	02-	1,287	30	261	4,460	40	020	2,212	20	133
3,58	100+ -	002				4,438	40	110	2,106	10	026
2,565	80	201	1,265	10	334	4,366	40	111	2,025	5	043
2,532	80	131			332	4,267	30	021	1,975	50	135
2,386	80	003	1,249	5	262,40	4,124	70	111	1,932	10	223
					O						
2,341	90B	202	1,236	30B	403	3,961	20	112	1,898	20	044
2,206	10B	132	1,194	10	006	3,799	20	022	1,859	30	135
1,989	40B	203				3,580	100+	004	1,805	10	224
1,789	40	004				3,430	30	113	1,785	10	117
1,666	50B	204				3,262	20	023	1,762	5	045
1,541	10B	134				3,099	20	113	1,72	10	118
1,488	100	060				2,938	20	114	1,686	10	241
		332				2,796	20	024	1,652	50	137
1,458	30B	330				2,562	20	131	1,613	10	153
1,432	20	005				2,556	20	200	1,586	10	212
											+
		333,062				2,528	5	115	1,555	40	137
1,375	10B	331				2,510	50	131	1,508	5	047
1,339	10	135				2,411	5	025	1,489	50	060
						2,386	10	006			

Devam

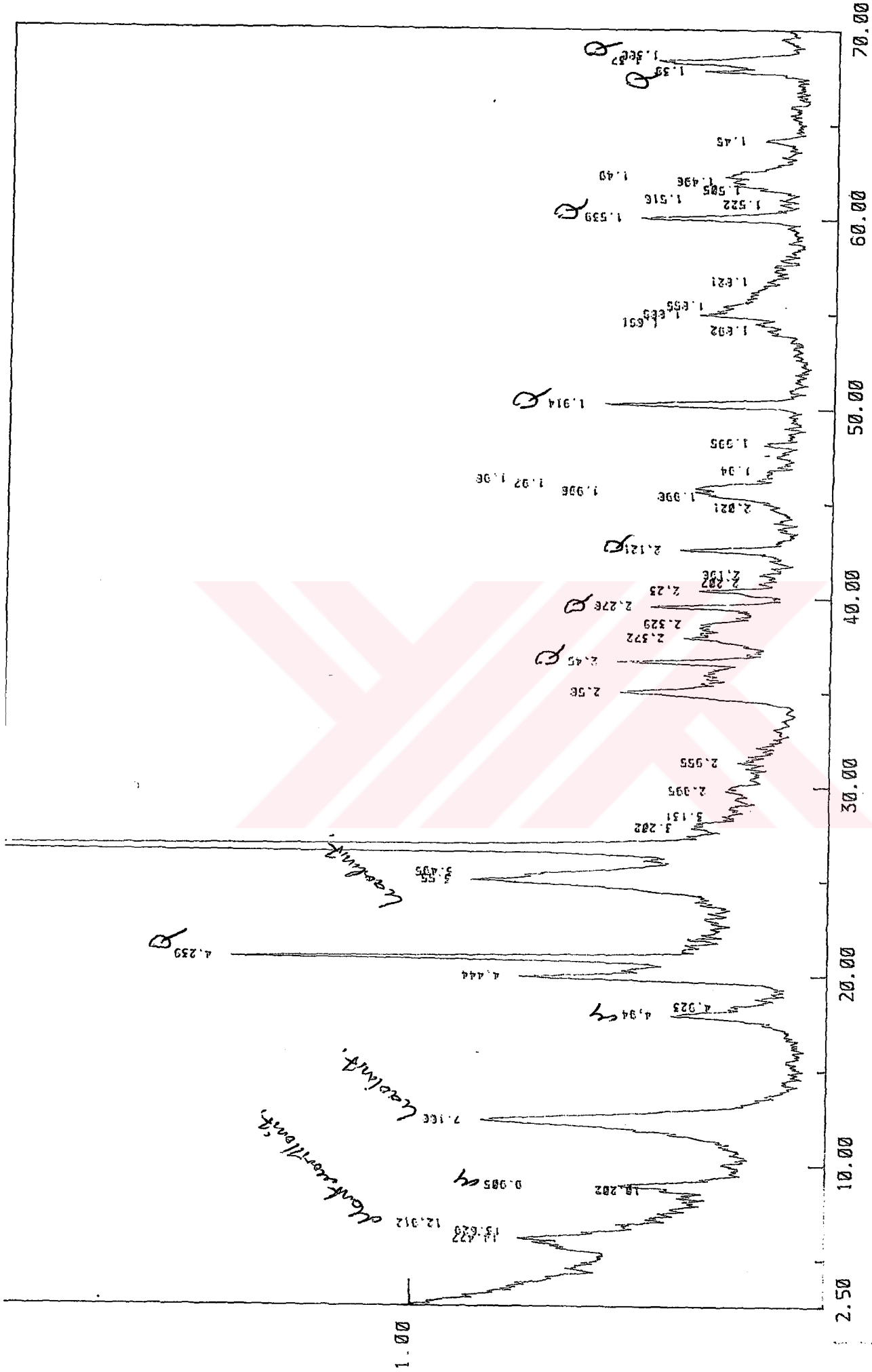
Nakrit						Halloysit (sulu)			Halloysit (susuz)		
d A°	I / I ₁	hkl	d A°	I / I ₁	hkl	d A°	I / I ₁	hkl	d A°	I / I ₁	hkl
7,180	100	002	2,287	6B	315	10,1	90	001	7,4-	90	001
4,440	30	111	2,273			4,42	100	11-	7,5		
4,360	80	202,110	2,247	6	311	3,34	90	003	4,42	100	11-
4,130	70	112	2,213	2	222	2,56	80	20-	3,63	90	002
3,940	20	111	2,179	2	220	2,36	60		2,56	80	20-
3,630	6	113	2,111	6	316				2,36	60	003
3,590	80	004	2,092	6	024	2,23	20	04-	2,23	20	04-
3,480	20	204				2,06	10				
3,410	20	112				1,678	80	24-	2,06	10	24-
3,120	8	114				1,481	90	88-	1,678	80	15-
3,060	20	202,110				1,282	70	40-			
2,929	10	113							1,481	90	33-
2,675	2	115				1,232	70	42-	1,283	70	40-
2,571	10	020				1,105	40	08-	1,232	70	42-
						1,021	20	51-, 28-			17-
2,533	206	021				0,963	20	53-	1,105	40	08-
2,518									1,021	20	51-
2,432	60	022									
2,404	40	310									
2,321	16	116									

Tablo 3.2. İncelenen kömüraltı killerin mineralojik bileşimi

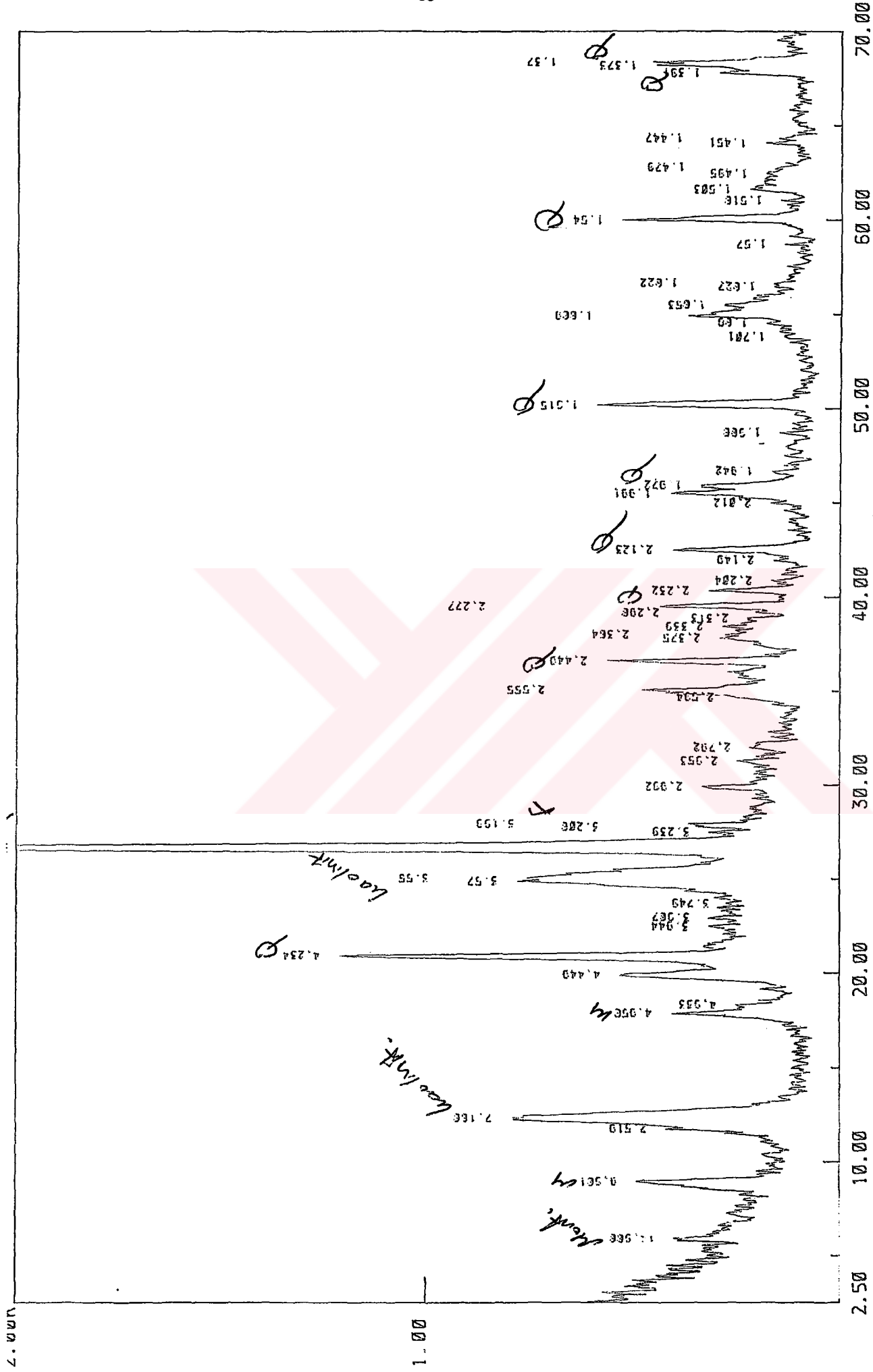
Örnek No	Mineralojik Bileşim
(E1)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+Klorit
(MAT1)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+Mika
(MAT2)	Kaolinit+Kuvars+Montmorillonit
(MA1)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+Feldspat+Mika
(MA2)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+Feldspat
(F2)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+İllit (?) +Feldspat
(F3)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+Feldspat+Mika
(F4)	Kaolinit+Montmorillonit+Kuvars+Feldspat+Mika



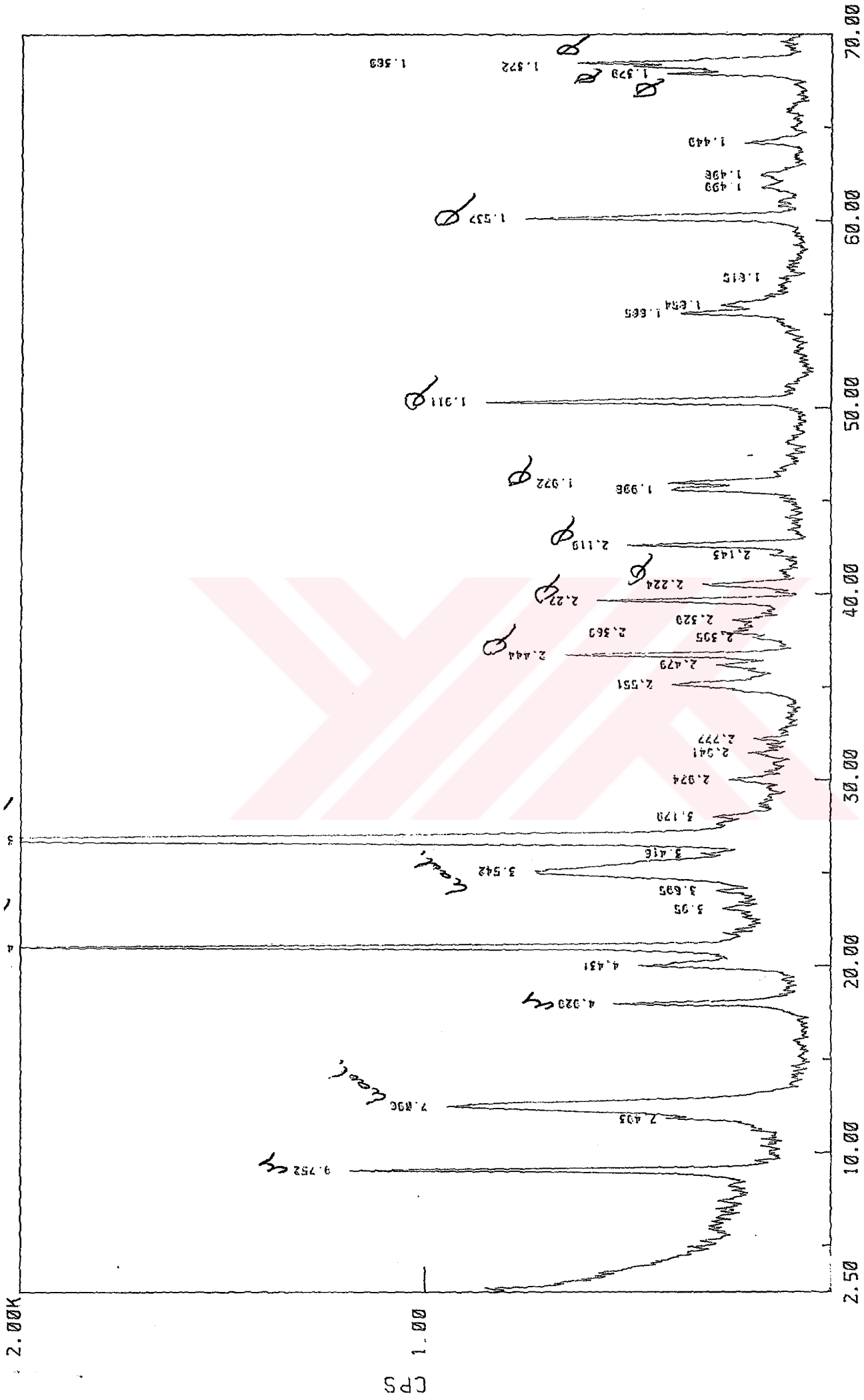
Şekil 3.6. E1 örneğinin normal XRD kaydı



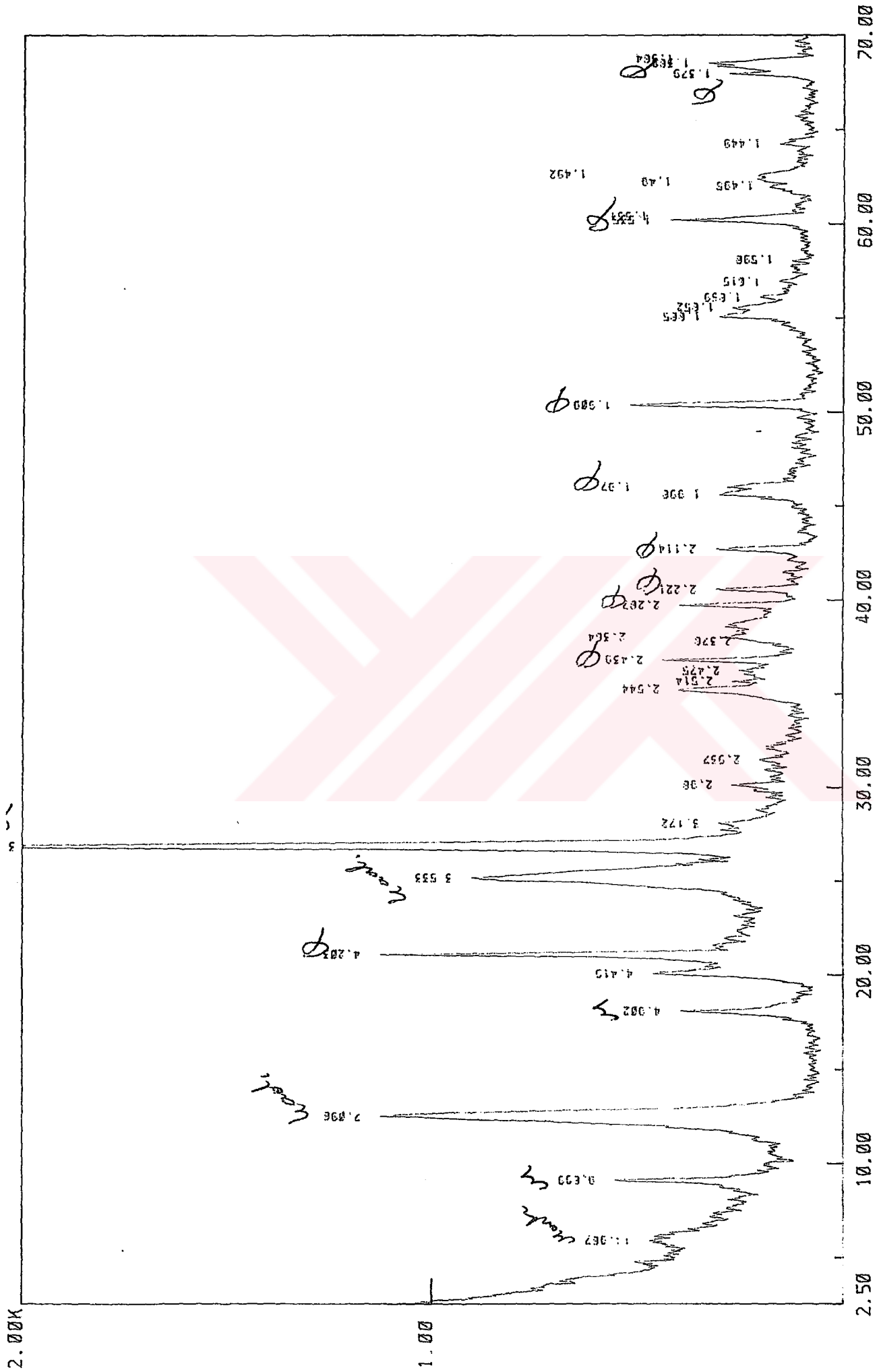
Şekil 3.7. MAT1 örneğinin normal XRD kaydı



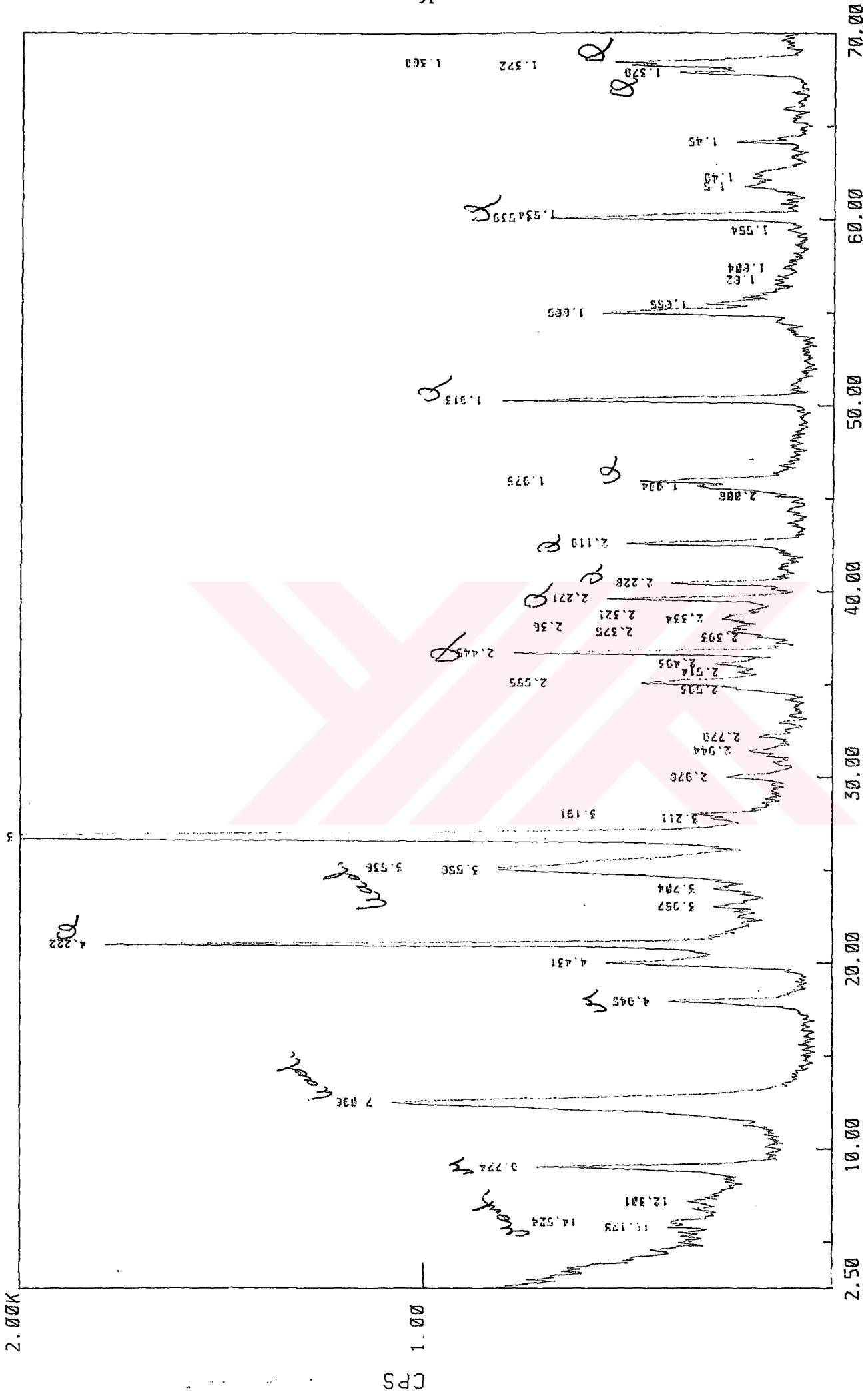
Şekil 3.8. MAT2 örneğinin normal XRD kaydı



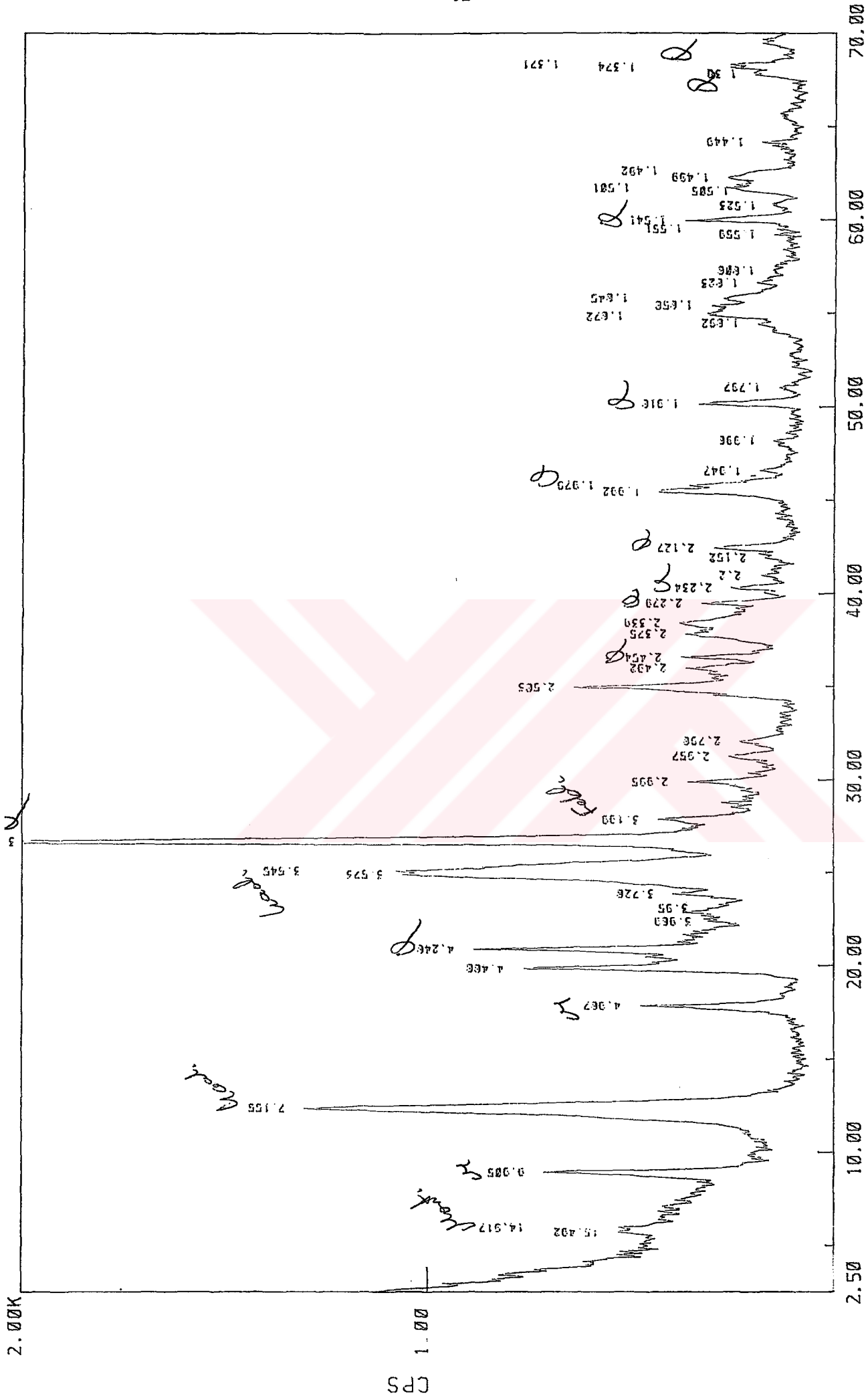
Şekil 3.9. MA1 örneğinin normal XRD kaydı



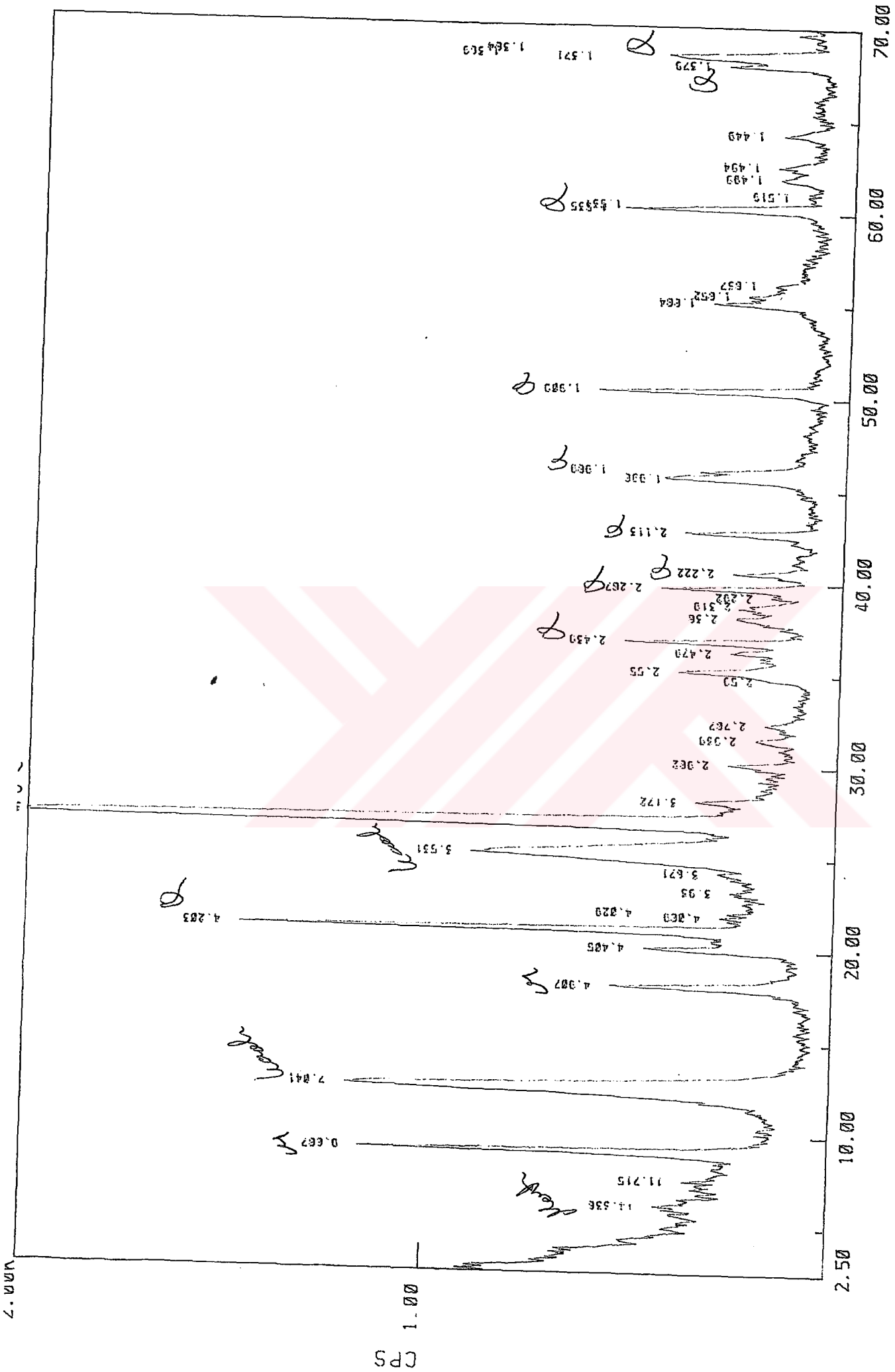
Şekil 3.10. MA2 örneğinin normal XRD kaydı



Şekil 3.11. F2 örneğinin normal XRD kaydı



Şekil 3.12. F3 örneğinin normal XRD kaydı



Şekil 3.13. F4 örneğinin normal XRD kaydı

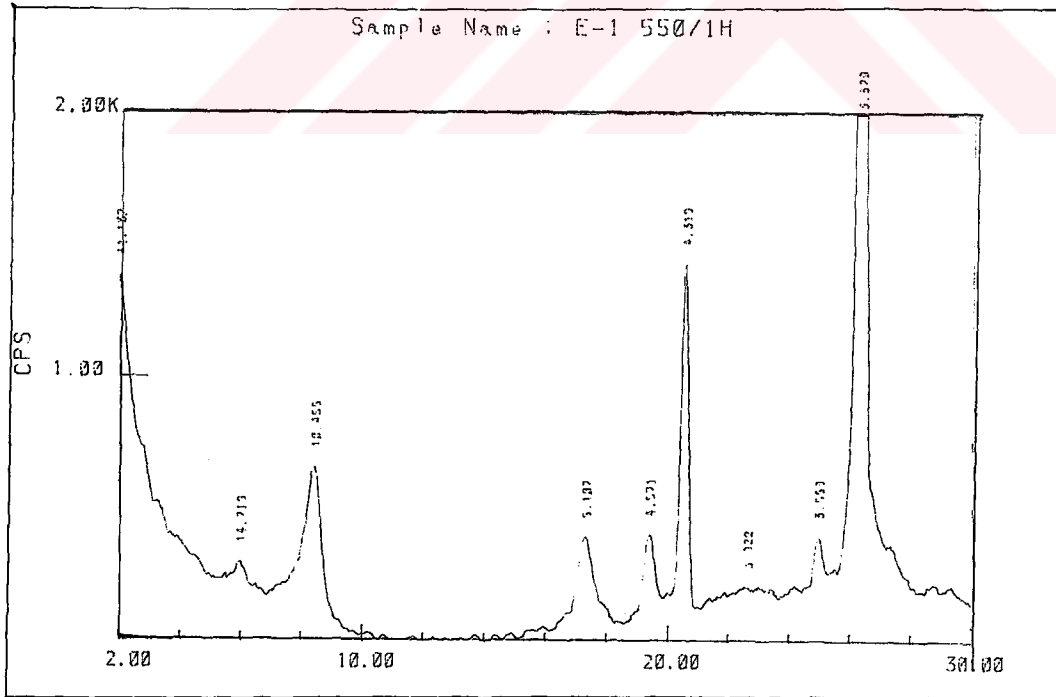
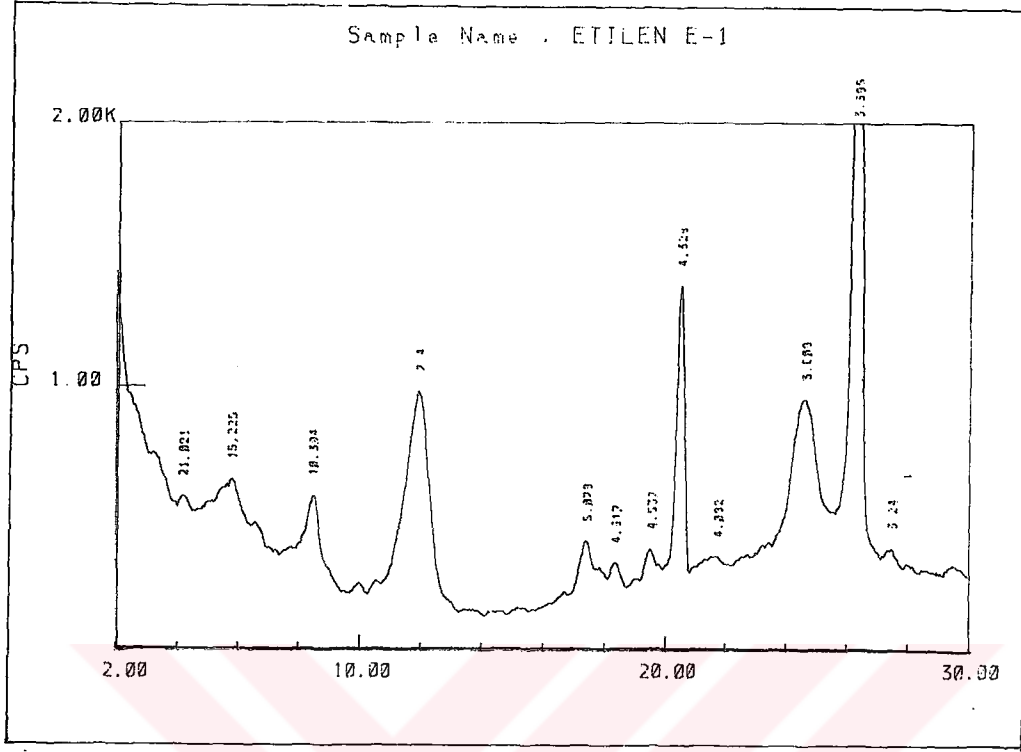
Kaolinit mineralinin düzenli-düzensiz kristal yapısının tespiti ve dikit, halloysit, nakrit minerallerinden ayırdını dağlayan veriler aşağıdaki Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3. Kaolinit, dikit, nakrit ve halloysit minerallerinin (001) bazal yansımasına göre ayırtlanması (Brindley ve Brown, 1980).

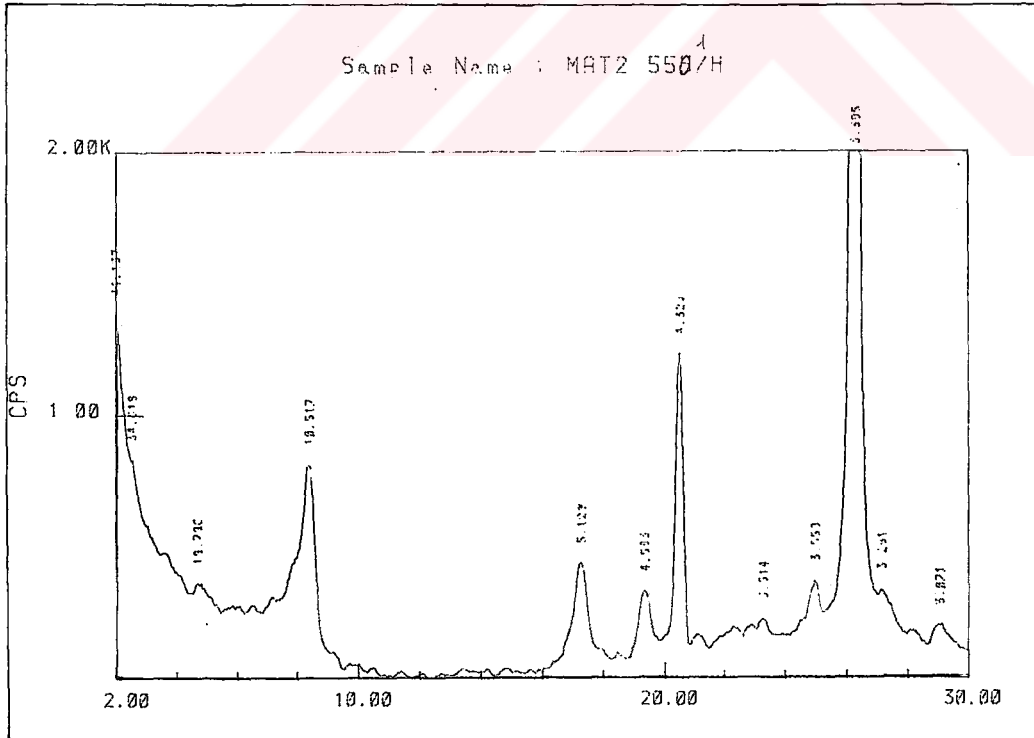
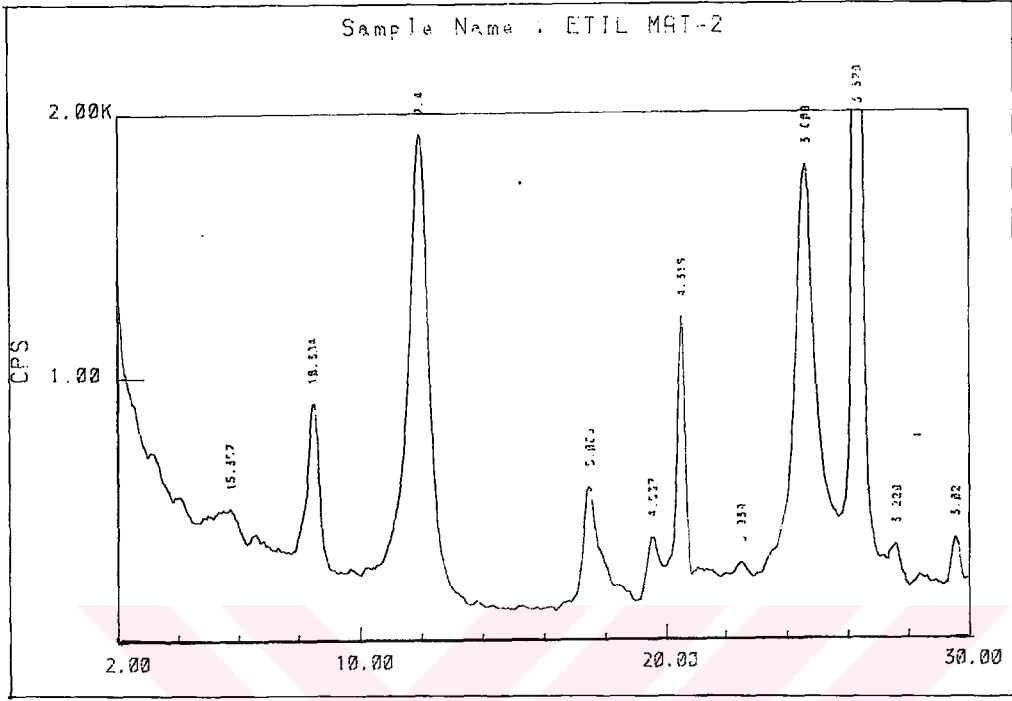
	Normal Çekim	Etilen glikollü çekim	Isıtılmış çekim (500-600 °C)
Kaolinit	d (001) = 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	Pik yok
Dikit	d (001) = 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	Pik yok
Nakrit	d (001) = 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	Pik yok
Halloysit 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	Pik yok
Halloysit 10 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	Pik yok
Düzensiz kristal yapılı kaolinit	d (001) = 7 Å ⁰	d (001) = 7 Å ⁰	Pik yok

Etilen glikol ile doyurulmuş ve ısıtılmış ($550^{\circ}\text{C}/1$ saat) XRD çekimlerinde incelenen örneklerde sırasıyla $E1 = 7.4^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.14), $MAT1 = 7.369^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.15), $MAT2 = 7.4^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.16), $MA1 = 7.4^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.17), $MA2 = 7.369^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.18), $F2 = 7.369^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.19), $F3 = 7.369^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.20), $F4 = 7.369^{\circ}$, pik yok (Şekil 3.21) pik değerleri elde edilmiştir. Tablo 3.3. de de görüldüğü gibi bu incelemeler sonucunda, inceleme konusu 8 adet kömüraltı kil örneğinin “düzensiz kaolinit” oldukları tespit edilmiştir. Kil boyutu normal XRD kayıtlarında izlenen kaolinite ait (001) yansımasının (7.13° - 7.196°) aralığındaki pikler (Şekil 3.6-3.13) ve (002) yansımasının (3.531° - 3.57°) aralığındaki pikler (Şekil 3.6-3.13), genellikle asimetric oluşları ve ilgili pikleri $0.4^{\circ} 2\theta$ genişliğinde olmaları, kaolinit mineralinin düzensiz kaolinit (disorder kaolinite) olduğunu kanıtlayan verilerdir.

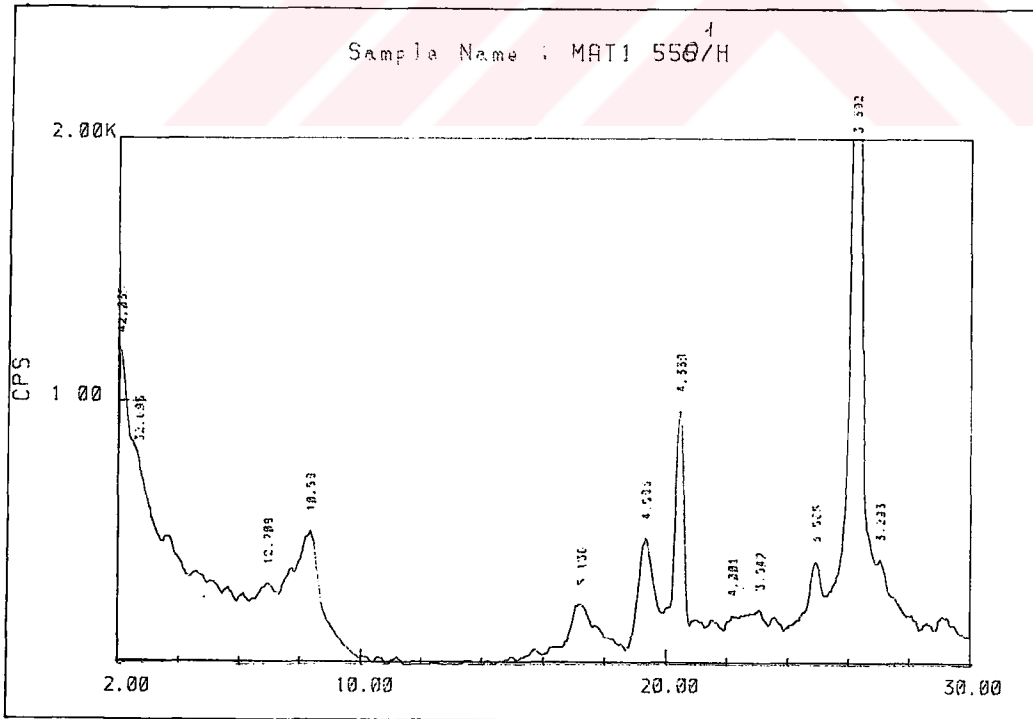
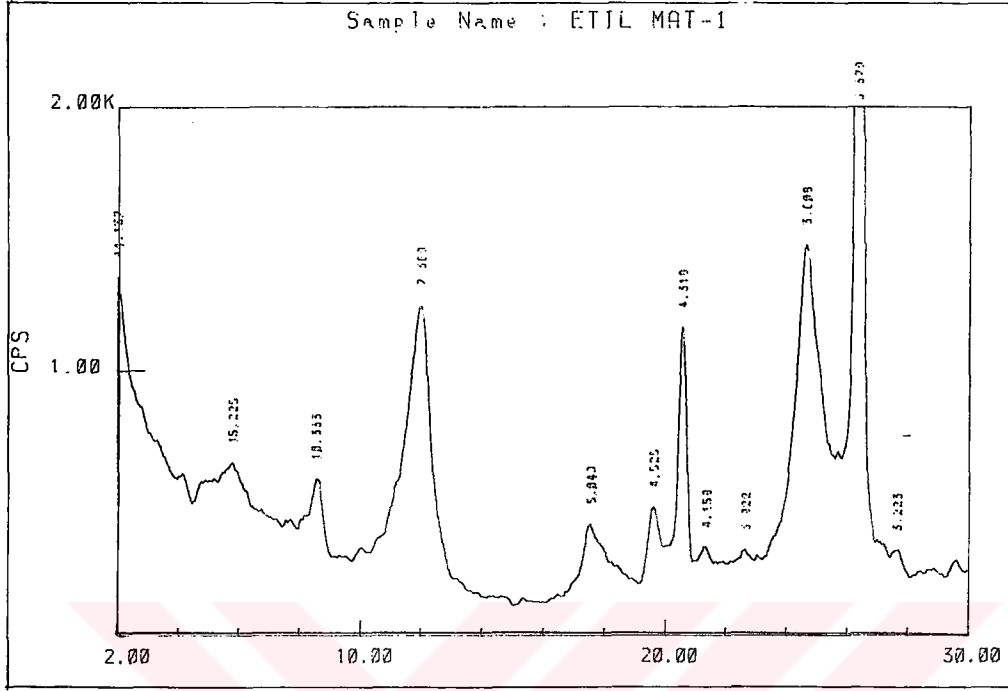




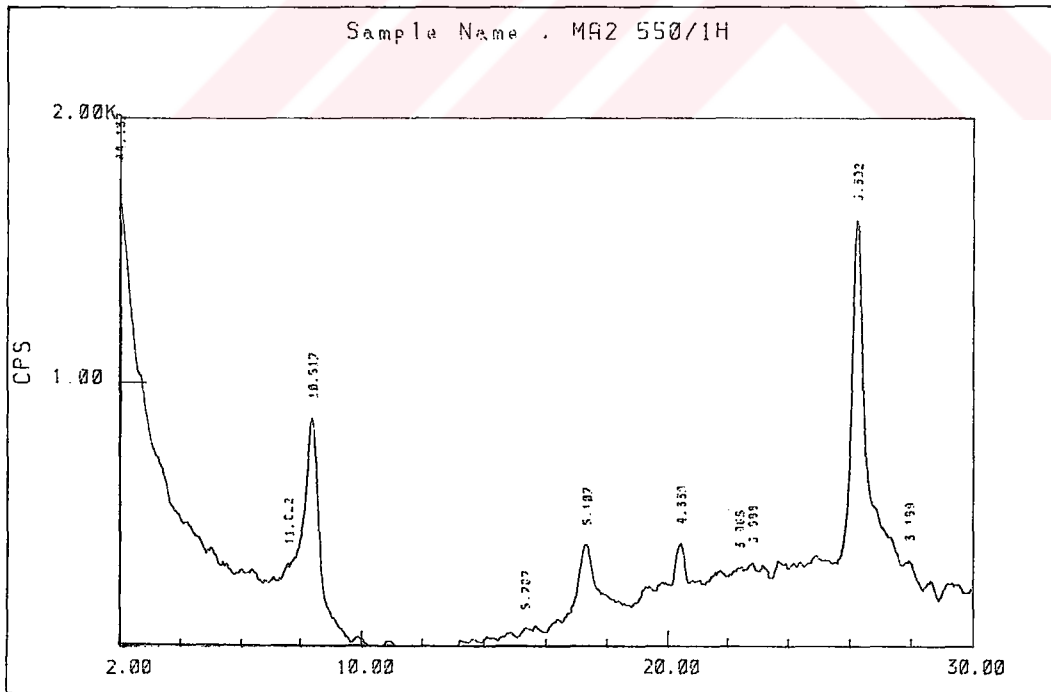
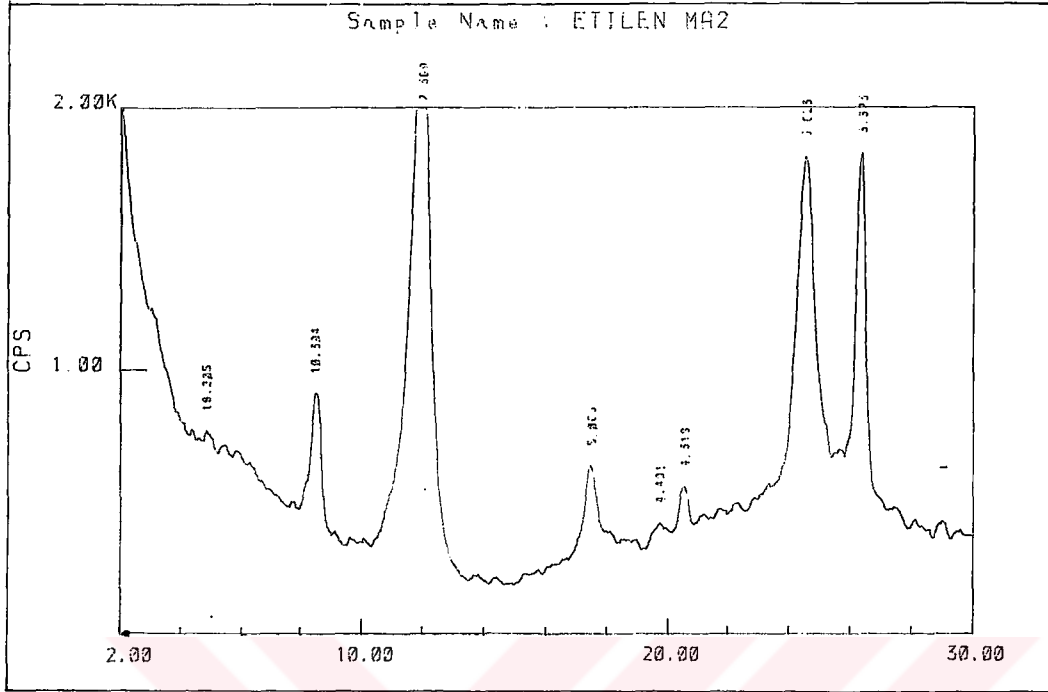
Şekil 3.14. E1 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



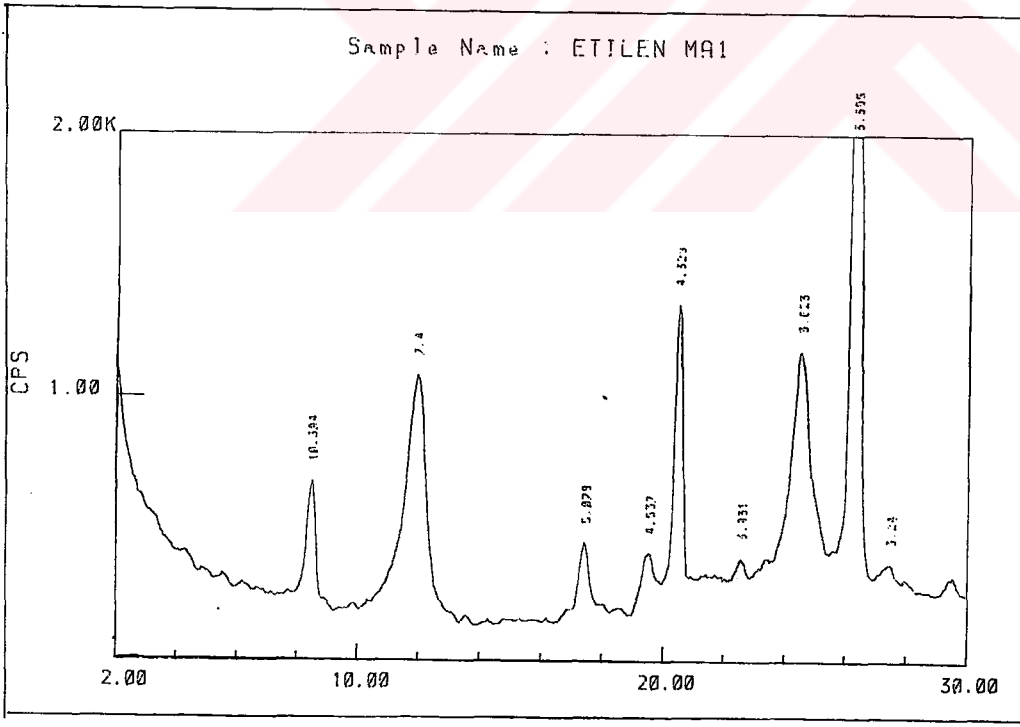
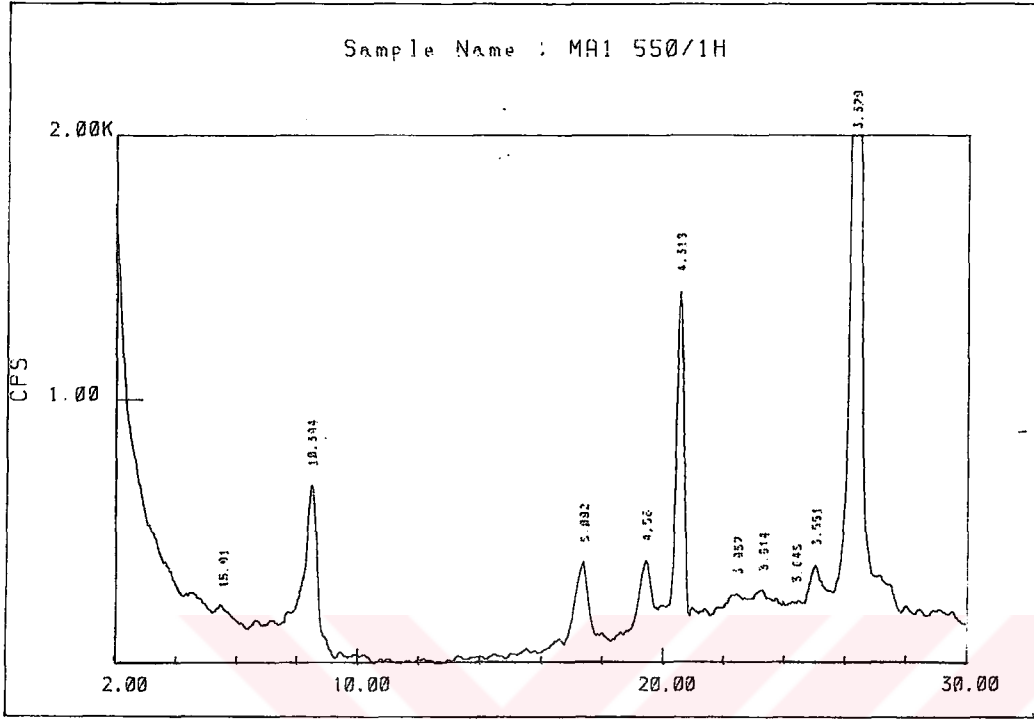
Şekil 3.15. MAT1 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



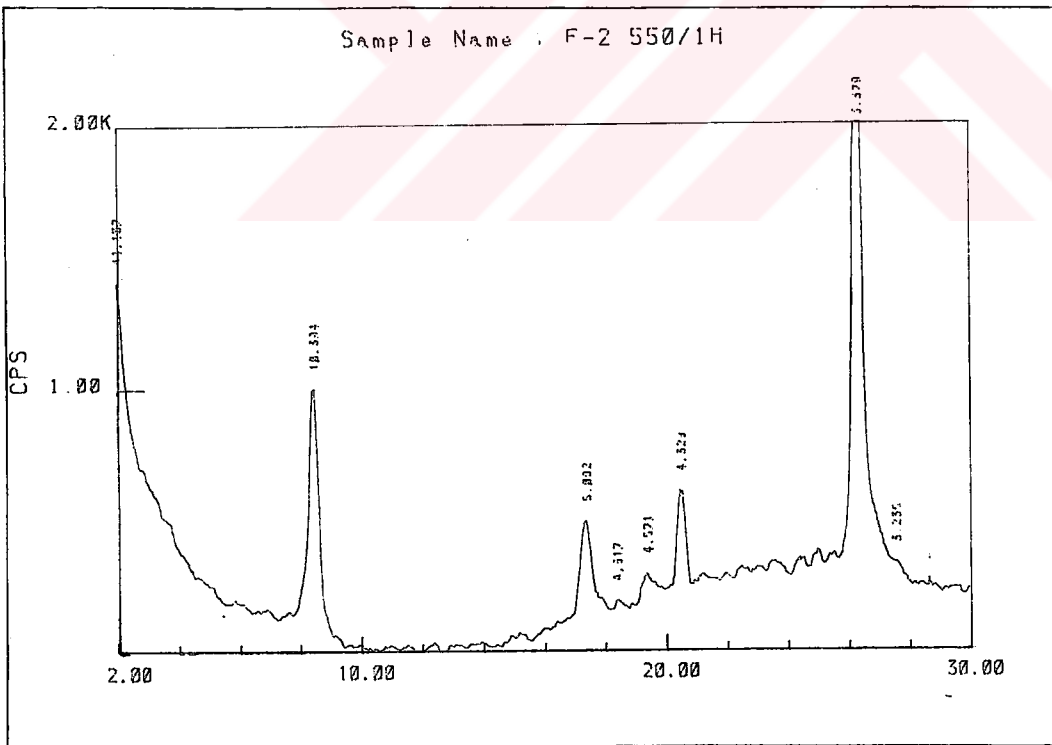
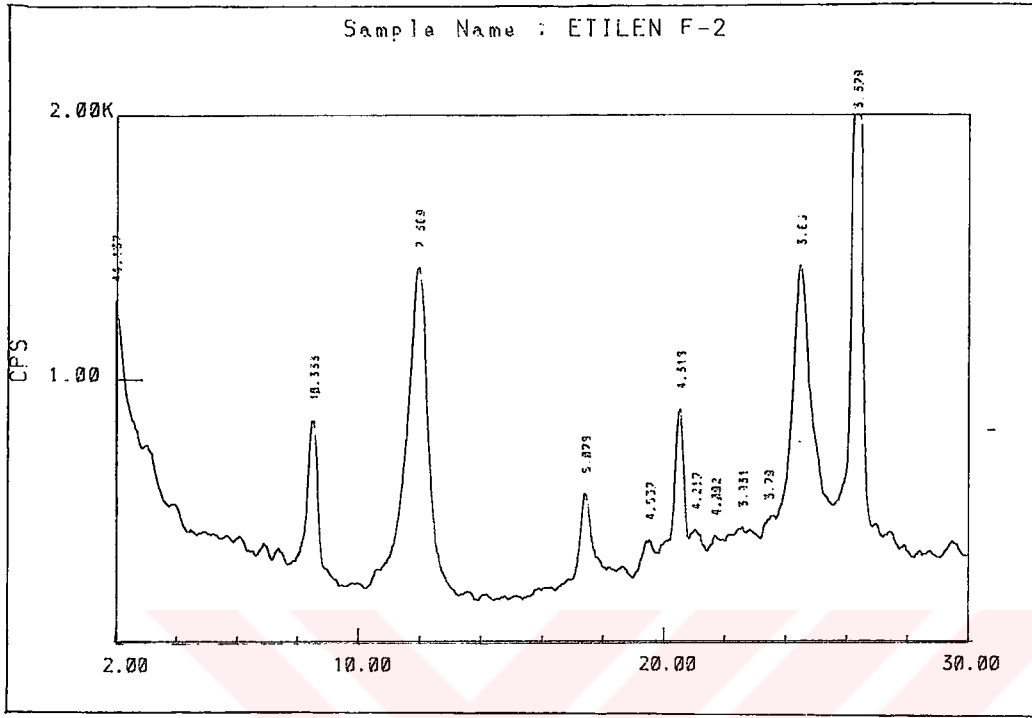
Şekil 3.16. MAT2 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



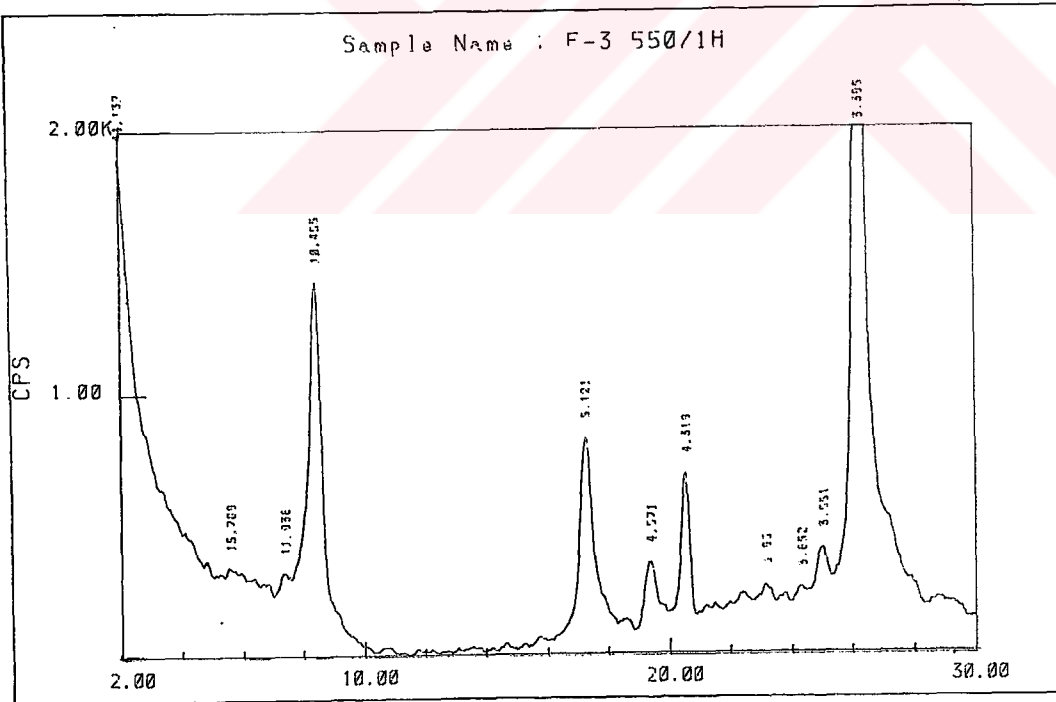
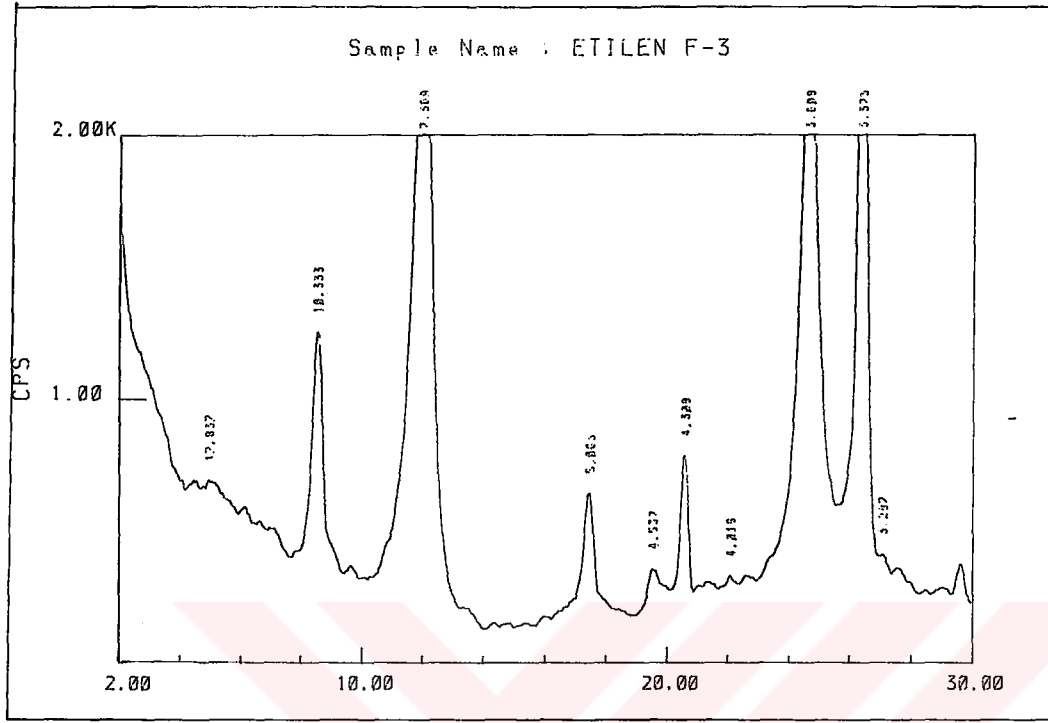
Şekil 3.17. MA1 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



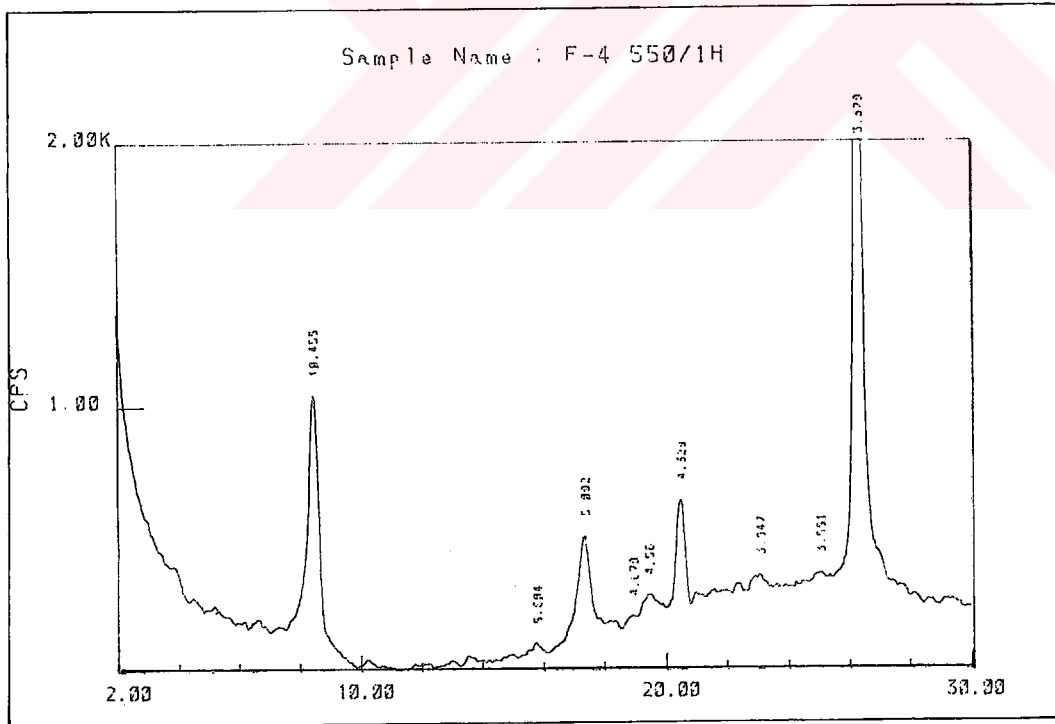
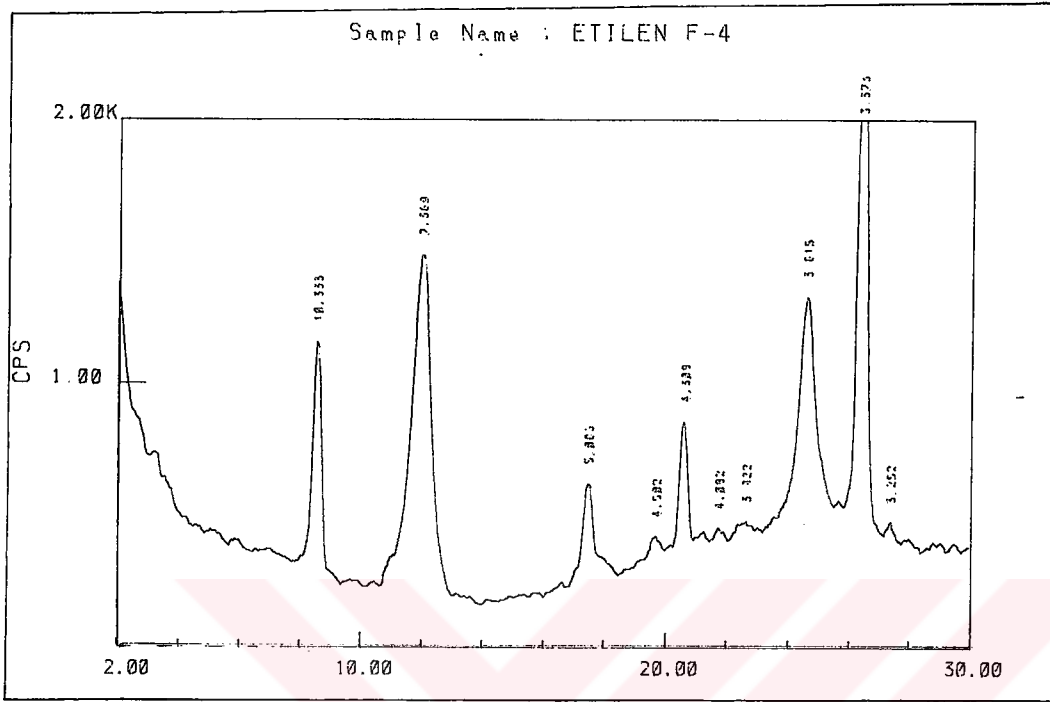
Şekil 3.18. MA2 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



Şekil 3.19. F2 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



Şekil 3.20. F3 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı



Şekil 3.21. F4 örneğinin etilen glikollü ve ısıtılmış XRD kaydı

3.1.2. Termal Analizler

İnceleme alanından toplanan 5 adet (MA1, MA2, MAT1, MAT2, F4) örneğin DTA ve TG analizleri Şişecam A.Ş. Topkapı Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yapılmıştır. DTA ve TG kayıtları kuru örnekler üzerinde, ısıtma hızı 10 °C/dak, yazıcı hızı 4 mm/sn şartlarında NETZCH STA Model 429 cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Tüm çekimlerde 250 mg örnek kullanılmıştır.

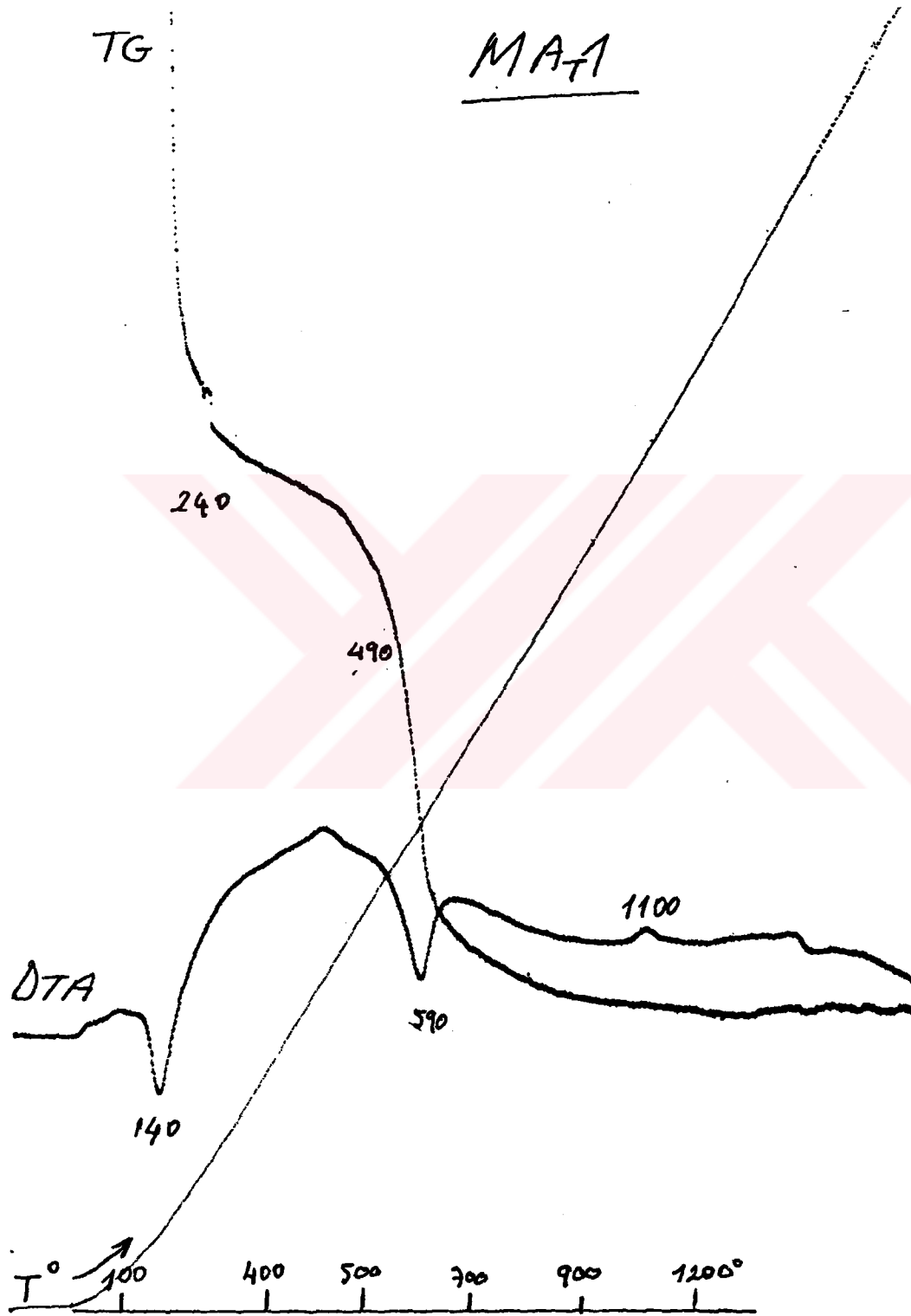
Kaolinit mineralleri 6 köşeli plakalar şeklindedir ve ortalama tane çapı 0.1-100 µ arasında değişmektedir. Bu sebeple tanelerin yüzey alanı çok büyük olduğundan önemli miktarda su absorblar. Bu fiziksel bağlı rutubet suyu kilin ısınması sırasında 100-200 °C arasında yapıdan uzaklaşır. Su uzaklaşırken ortamdan enerji çekeceğinden endotermik pik görülür. Kaolinitler teorik olarak yaklaşık % 14 kristal bağlı su içermektedir. Genellikle 500-600 °C arasında endotermik pik kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştığını gösterir. Kaolinitlerdeki su kaybı hemen hemen 700 °C büyük endotermik pik verir. Ancak dikit piki keskin, nakrit ise daha geniş pik verir. Endotermik reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması mineralin iyi kristalize olma durumu ile orantılıdır. Farklı tane iriliklerinin varlığı ve dağılımı da endoterm eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları üzerinde etkili olur. Geniş eğrilerde kaba, dar eğrilerde ise ince tanelerin yoğunluk kazandığı saptanır. 950-980 °C de metakaolinitte düzlemlerin birbirine yaklaşması ve kristal spinel fazının oluşumu ile büzülmede hızlı artış görülür. Böylece ani olarak görülen endotermik reaksiyon kaolinitte dar, ince ve uzun olarak pikin oluşmasına neden olur.

Montmorillonitler de farklı DTA eğrileri vererek değerlendirilmelerini güçleştirirler. Bir kilin montmorillonit oranını kantitatif olarak belirlemek bu yüzden güçleşir. Genel olarak bu kil minerallerinde 100-200 °C arasında büyük bir endotermik eğrisi görülür. Bunun arkasından 600-700 °C arasında diğer bir endotermik reaksiyon gelir. Kristal ve bünye suyunun verildiği bu reaksiyondan sonra da, 800-900 °C arasında üçüncü bir endoterm ortaya çıkar. 900 °C üzerinde oldukça yayvan bir ekzoterm eğrisi oluşur.

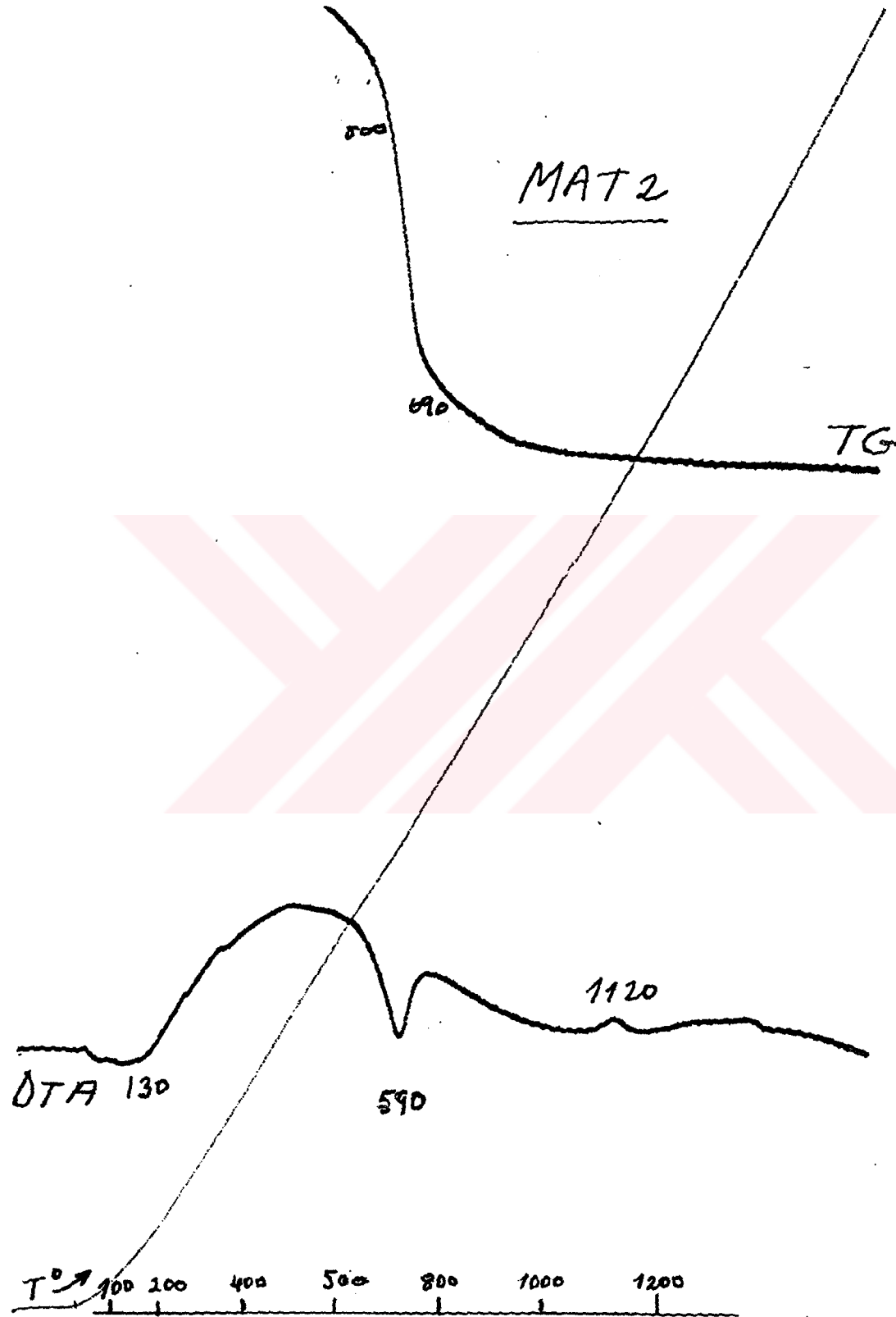
Kömüraltı killlerinden ölçülü stratigrafik kesitler dahilinde derlenen toplam 5 adet örneğe (MAT1, MAT2, MA1, MA2 VE F4) ait DTA sonuçları Tablo 3.4 de, örneklere ait DTA ve TG eğrileri de Şekil 3.22-3.26 da verilmiştir.

Tablo 3.4. Kömüraltı killeri DTA eğrileri ($^{\circ}\text{C}$).

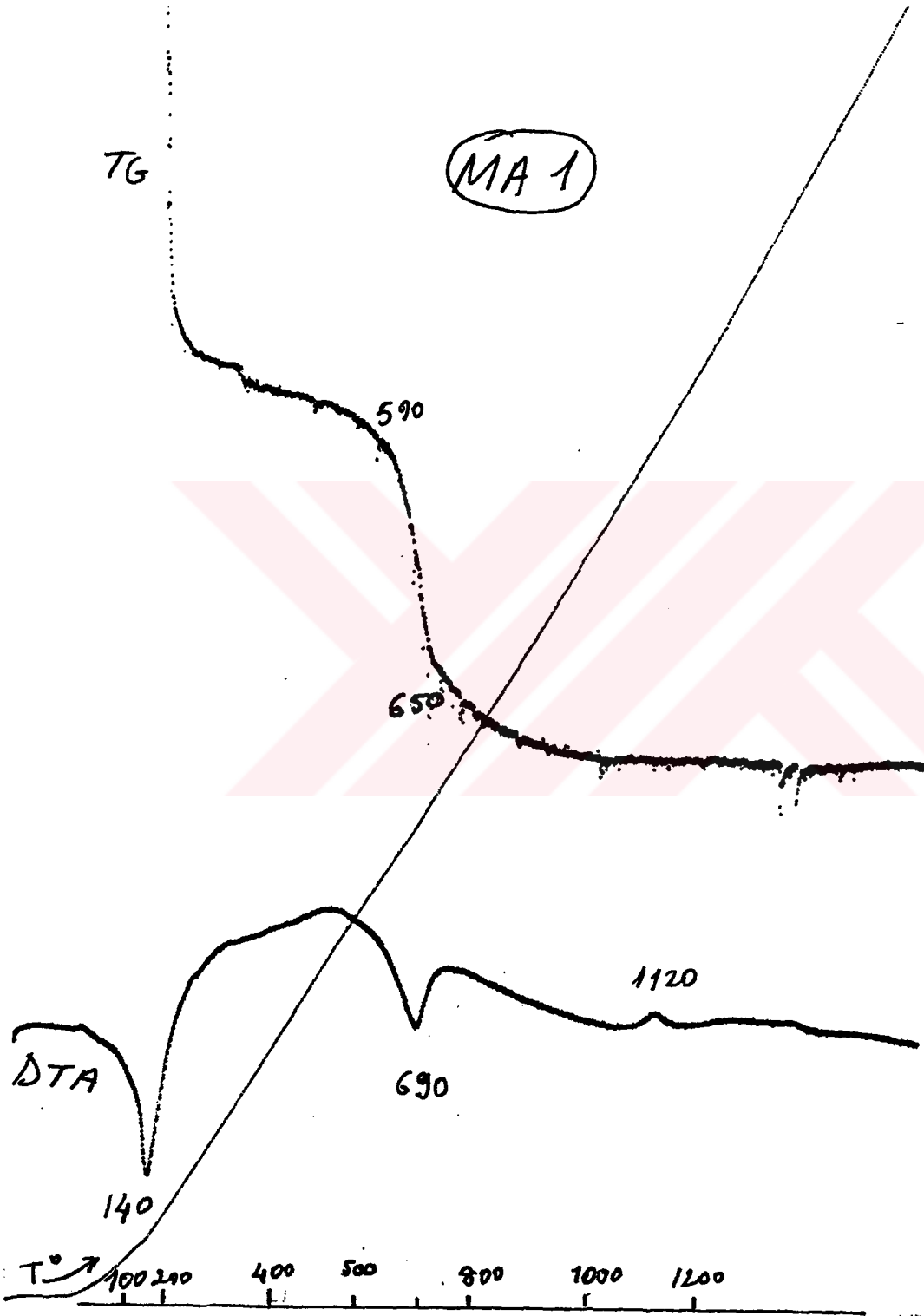
<u>Örnek No</u>	<u>Endotermik Reaksiyonlar ($^{\circ}\text{C}$).</u>		<u>Ekzotermik Reaksiyonlar ($^{\circ}\text{C}$).</u>
	<u>Dehidrasyon</u>	<u>Dehidroksilasyon</u>	
MAT1	140	590	1100
MAT2	130	590	1120
MA1	150	590	1120
MA2	140	580	1100
F4	140	580	1100



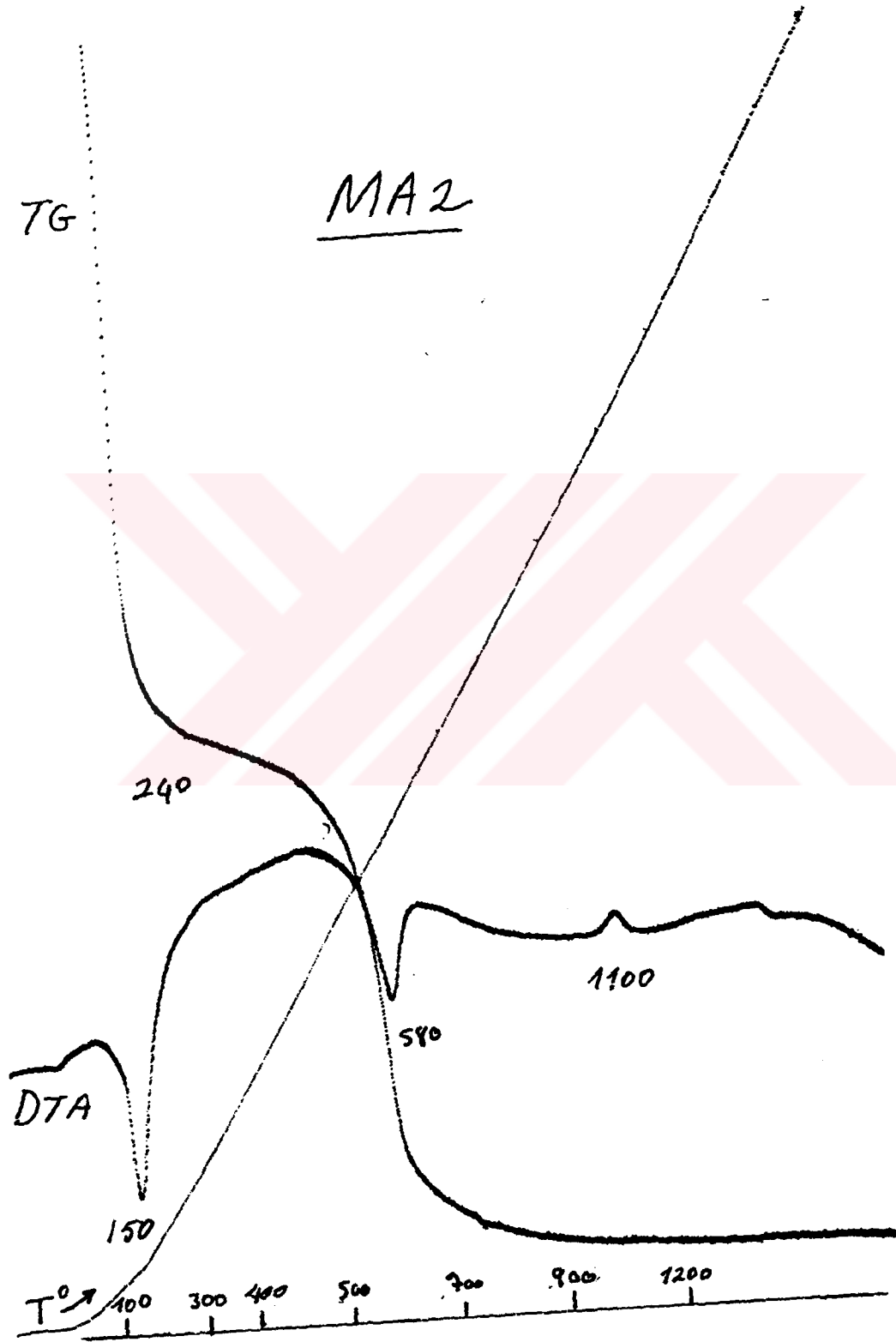
Şekil 3.22. MAT1 örneğinin DTA ve TG eğrileri



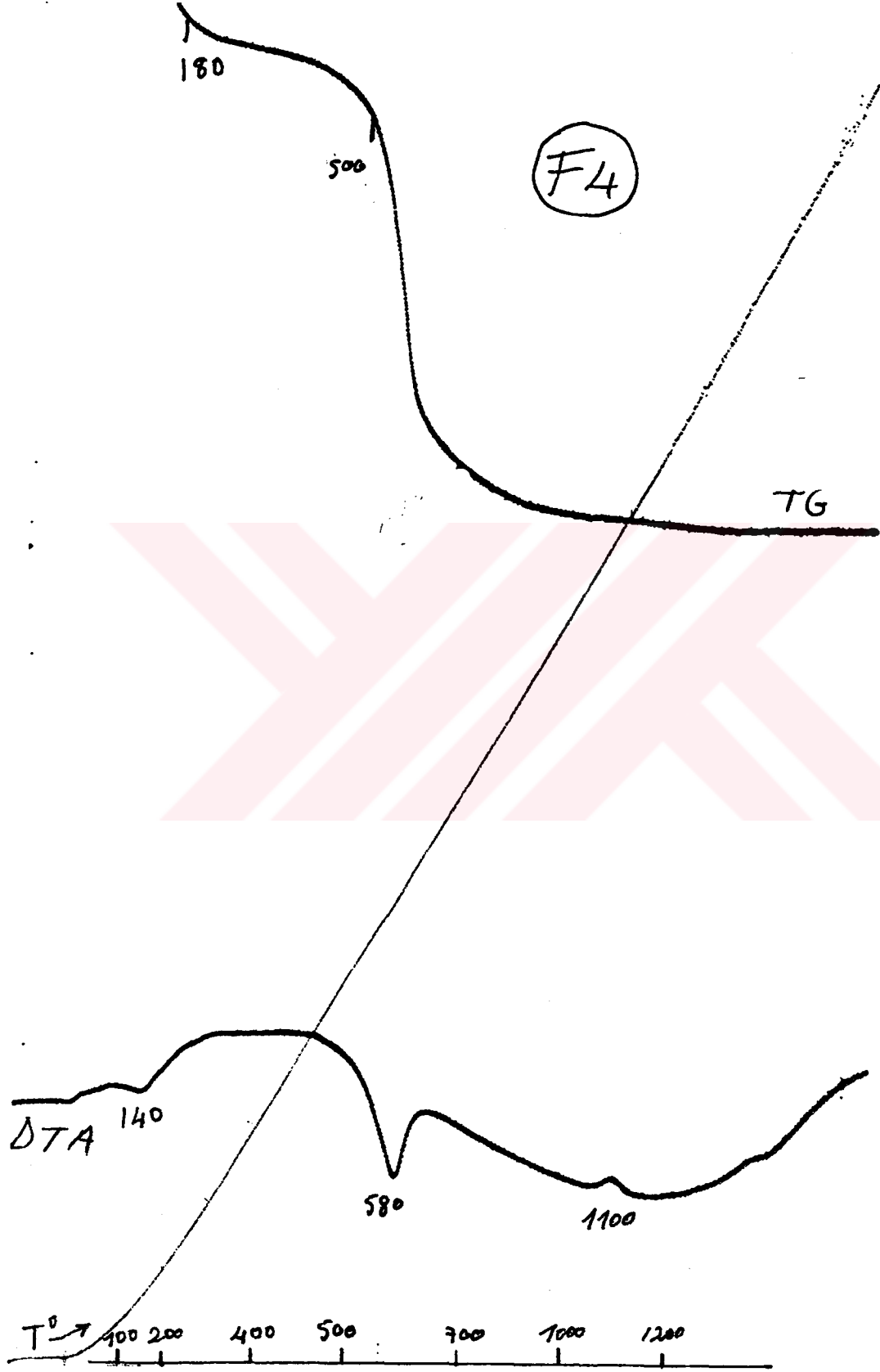
Şekil 3.23. MAT2 örneğinin DTA ve TG eğrileri



Şekil 3.24. MA1 örneğinin DTA ve TG eğrileri



Şekil 3.25. MA2 örneğinin DTA ve TG eğrileri



Şekil 3.26. F4 örneğinin DTA ve TG eğrileri

Tablo 3.4 den ve Şekil 3.22-3.26 dan da görüldüğü gibi örneklerde ilk endotermik reaksiyon pikleri 130, 140, 150 °C lerde gözlenmektedir. Bu endotermik pikler mineralin absorbe suyunu kaybettiğini (dehidrasyon) ifade etmektedir. 580 °C ve 590 °C lerde gözlenen ikinci kuvvetli endotermik pikler ilgili kaolinit örneklerindeki kristal bağlı sularının kaybedildiğini ifade etmektedir (Kloss, 1974). Bu olay aynı zamanda kaolinitik yapının metakaolinite dönüştüğünü gösterir. Kaolinitik killerde 580 °C den daha düşük değerlerdeki endotermik pikler düzensiz kaolinit için tipik pikler olarak verilmektedir (Mac Kenzie, 1957, Kloss, 1974). İncelenen örneklerde MAT2 ve F4 örneklerindeki ikinci endotermik pikten önce küçük (pik olarak değerlendirilebilecek) saptamalar bulunması ve ayrıca ikinci endotermik piklerin başlangıç-bitiş sıcaklıklarının geniş aralıklı olması incelenen kömüraltı killerin ana mineralini oluşturan kaolinit mineralinin düzensiz kaolinit olabileceğini belirtmektedir. DTA incelemesi yapılan 5 örnekte 1100 °C ile 1120 °C lerde görülen ekzotermik pikler ise kaolinit mineralinin spinel faza (amorf hale) geçişini belirtmektedir. Ayrıca incelenen örneklerden MA1 (Şekil 3.24) ve MAT2 (Şekil 3.23) nolu örneklerde 200-400 °C arasında gözlenen çok küçük endotermik pikler bu örneklerdeki organik malzemenin yanması ile ilişkili oluşan piklerdir. DTA eğrileri ile birlikte elde edilen Termogravimetri (TG) incelemelerinde incelenen örnekler için ağırlık kaybı hesabı yapılmamıştır. TG eğrileri sadece ilgili örnekler için ağırlık kayıplarının hangi sıcaklıklarda meydana geldiğini belirtmek amacıyla yapılmıştır. Buna göre ilgili örneklerin ağırlık kayıplarının olduğu sıcaklıklar MA1 = 590 ve 650 °C , MA2 = 240 °C , MAT1 = 240 °C ve 490 °C, MAT2 = 500 °C ve 690 °C, F4 = 500 °C ve 600 °C olarak saptanmıştır.

3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

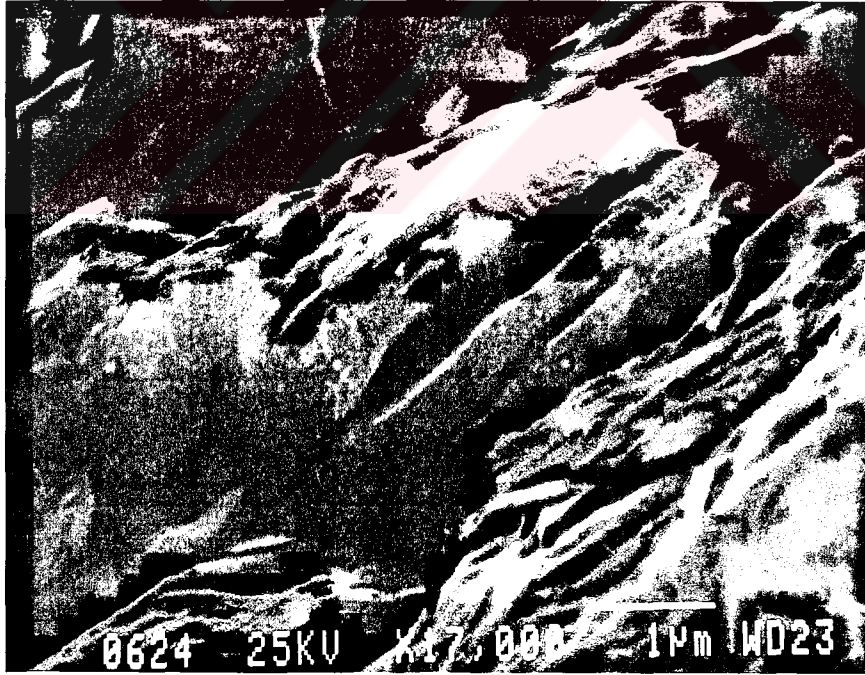
Kömüraltı killerinin esas bileşeni olan kaolinit mineralinin morfolojik yapısının ortaya konabilmesi, kaolinitin diğer minerallerle ilişkisini belirleyebilmek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemesi yapılmıştır. SEM incelemeleri örneklerin yüzeyi altın kaplanarak İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinde gerçekleştirilmiştir.

incelemeleri örneklerin yüzeyi altın kaplanarak İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinde gerçekleştirilmiştir.

Kaolinit mineralinin SEM altındaki tipik morfolojik görüntüleri,

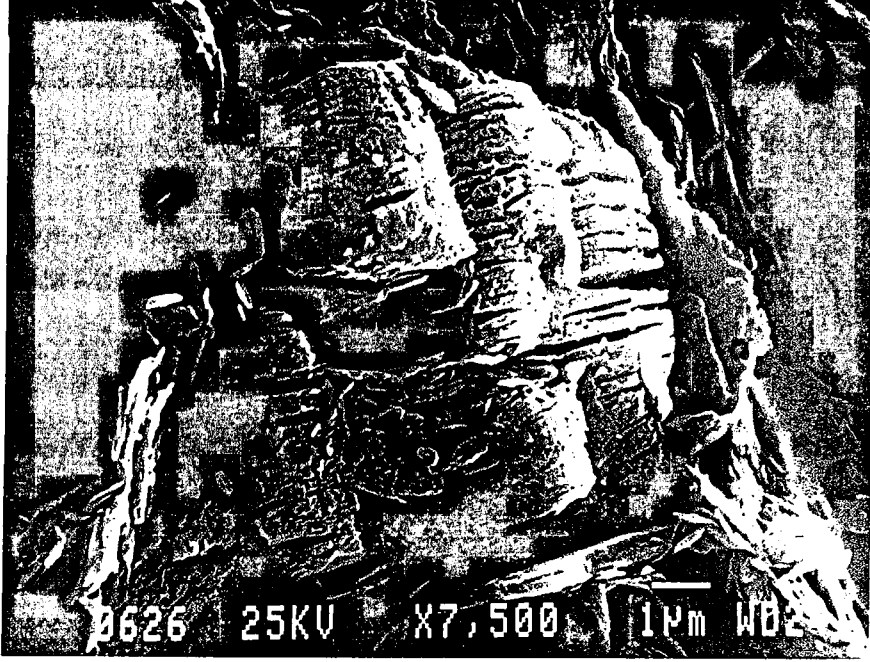
1. İdiyomorf, psödohekzagonal levhalar halinde,
2. Psödohekzagonal hipidiyomorfik kristaller halinde
3. Kitap sayfaları halinde üst üste yığılmış levhalar şeklinde verilmektedir (Henning ve Störr, 1986)

İnceleme alanından derlenen 5 adet kömüraltı kili (MA1, MA2, F3, F2, MAT1) örneğinin yapılan SEM incelemesinde tipik kaolinit morfolojisine ait görüntüler elde edilmiştir. Şekil 3.27 görüldüğü gibi MA1 örneğinde idiyomorf psödohekzagonal levhalar halinde kaolinit minerali izlenmektedir.



Şekil 3.27. MA1 örneğinin SEM görüntüsü

Benzer biçimde F2 örneğinde de (Şekil 3.28) üst üste yığılmış (kitap sayfaları şeklinde) kaolinitler toplu olarak görülmektedir.



Şekil 3.28. F2 örneğinin SEM görüntüsü

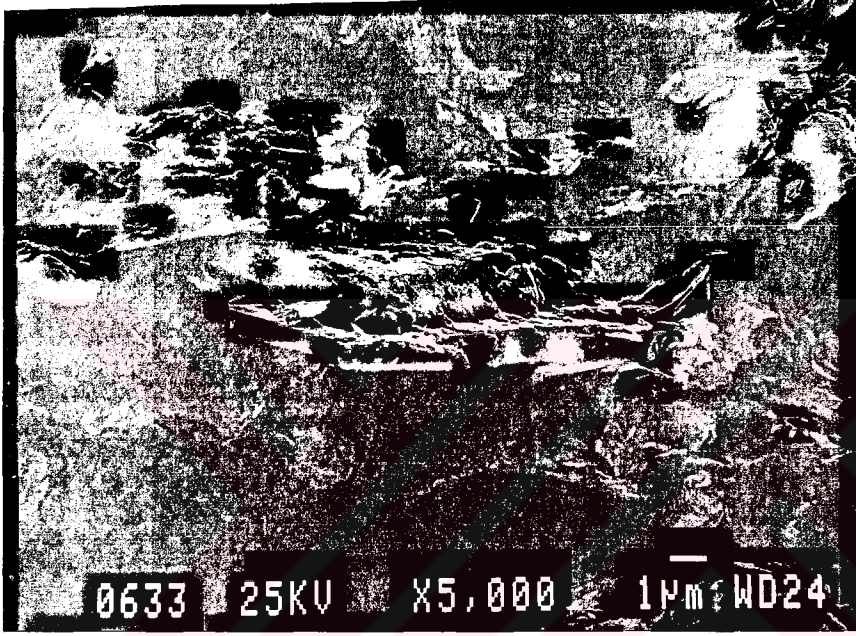
MA1 ve F2 örneklerinde tipik olarak gözlenen kaolinit mineralinin dışında MA2 örneğinden yapılan SEM incelemesinde ise (Şekil 3.29)



Şekil 3.29. MA2 örneğinin SEM görüntüsü

psödohekzagonal hipidiyomorfik kaolinit mineralleri ayrık levhalar halinde izlenmektedir. Bu tür morfoloji özellikle düzensiz kaolinitler için tipik olarak

psödohekzagonal hipidiyomorfik kaolinit mineralleri ayrık levhalar halinde izlenmektedir. Bu tür morfoloji özellikle düzensiz kaolinitler için tipik olarak verilmektedir (Henning ve Störr, 1986). Diğer taraftan hemen tüm örneklerde izlenen montmorillonit-kaolinit birlikteliği özellikle MAT1 örneğinde (Şekil 3.30) tipik olarak izlenmektedir.



Şekil 3.30. MAT1 örneğinde montmorillonit-kaolinit birlikteliğinin SEM görüntüsü

SEM incelemelerine göre; inceleme alanındaki kömüraltı killерinin, XRD çalışmaları sonucunda saptanan kaolinit mineralinin tipik idiyomorfik, hipidiyomorfik kristaller halinde oluştuğu, birlikte bulunan montmorillonitin ise kenarları düzgün olmayan dalgalı şekilli yapraksal morfolojiye sahip olduğu saptanmıştır.

3.1.4. Kimyasal Analizler

İnceleme konusu kömüraltı killерinin kimyasal bileşimlerini ortaya koyabilmek amacıyla seçilmiş 8 adet örneğin (E1-MAT1-MAT2-MA1-MA2-F2-F3-F4) tüm kayaç kimyasal analiz incelemesi yapılmıştır. Ayrıca kömüraltı killерinin bazı eser element içerikleri tespit edilmiştir. Tüm kayaç kimyasal analizleri Şişe Cam

analiz sonuçları Tablo 3.5., eser element analiz sonuçları da Tablo 3.6 da verilmektedir.

Tablo 3.5. Tüm kayaç kimyasal analiz sonuçları (% ağırlık)

	E1	MAT1	MAT2	MA1	MA2	F2	F3	F4
SiO ₂	61,78	61,06	58,26	70,56	51,11	55,91	62,63	50,69
Al ₂ O ₃	21,24	21,43	23,78	16,09	29,25	24,4	21,68	33,16
Fe ₂ O ₃	2,38	1,99	2,63	1,79	2,39	3,81	1,9	0,21
TiO ₂	1,27	1,23	1,12	1,08	0,91	1,14	1,1	0,56
CaO	0,16	0,10	0,19	0,13	0,11	0,15	0,16	0,24
MgO	0,60	0,60	0,062	0,45	0,89	0,68	0,47	0,016
Na ₂ O	0,01	0,04	0	0,08	0,09	0	0	0,01
K ₂ O	2,41	2,12	2,4	1,86	2,28	2,56	2	0,15
Cr ₂ O ₃	0,01	0,013	0,013	0,008	0,015	0,012	0,01	0,018
BaO	0,06	0,05	0,06	0,04	0,04	0,06	0,05	0,69
SO ₃	0,18	0,45	0,16	0,26	0,23	0,17	0,25	0,93
KK	9,89	10,40	10,77	7,67	12,68	11,11	9,76	13,28
Top	99,993	99,483	99,445	100,018	99,995	100,002	100,01	99,954
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,9	2,84	2,44	4,38	1,74	1,91	2,88	1,52

Tablo 3.6. Eser element analiz sonuçları (Sn, Sr %, Au, Ir ppb, diğ. ppm)

	Au	Ag	As	Ba	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Hg	Ir
E1	<2	<5	4	410	<1	<5	55	5	9	<1	<1
F2	<2	<5	6	620	<1	6	83	5	9	<1	<1
F3	<2	<5	11	690	<1	13	110	7	9	<1	<1
F4	<2	<5	4	630	<1	22	83	4	7	<1	<1
MAT1	12	<5	8	380	33	5	240	8	6	<1	<1
MA1	8,00	<5	8	1000	2	8	190	14	6	<1	<1

	Mo	Ni	Rb	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Th	U
E1	3	<20	87	1,7	11	<3	<0,1	<0,5	1	9,8	2,6
F2	5	<20	79	1,5	16	<3	<0,1	<0,5	2	22	4,9
F3	<1	<20	120	2	22	<3	<0,1	<0,5	<1	16	4,4
F4	<1	<20	110	1,9	28	<3	<0,1	<0,5	<1	14	5,3
MAT1	9	58	100	0,9	19	<3	<0,1	<0,5	1	20	6,7
MA1	3	<20	83	1,1	22	<3	<0,1	<0,5	<1	19	4,8

	W	Zn	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
E1	3	55	20	37	14	2,6	0,8	<0,5	3,2	0,51
F2	4	72	53	100	48	7,4	2,2	1,1	4,1	0,65
F3	4	90	55	99	37	7,2	2	1,3	4,8	0,77
F4	3	137	60	100	57	8,6	2,6	1,4	5,1	0,74
MAT1	3	53	25	46	22	3,6	1	0,9	2,7	0,42
MA1	<1	57	25	42	14	2,8	0,9	<0,5	2,3	0,38

Tablo 3.5 den de görüldüğü gibi incelenen kömürlü kil örneklerinde % SiO₂ oranı 51.11 ile 70.56 arasında değişmektedir. İnceleme alanında SiO₂ oranı bu değerler göz önüne alındığında, KB dan (1 nolu ocaktan) GB ya doğru bir azalma göstermektedir. % Al₂O₃ oranları, MA1 örneğindeki en düşük % 16.09 luk değer göz önüne alınmaz

ise ortalama % 24.99 değerindedir. Killerin kimyasal analiz sonuçlarına göre, saf kaolinitlerin bileşenlerini analizlerle tespit edilen yüzdeleri incelenerek örnekten elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak kil numunelerini tayin etmek mümkündür (Yılmaz, 1994). Saf kaolinit için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 1.3 civarındadır. Bu değerden küçük değerler alüminyum oksitler, büyük değerler ise diğer killeri ve serbest silis varlığını işaret eder (Yılmaz, 1994). Buna göre incelenen örnekler bu yönden değerlendirildiğinde F4 ve MA2 örneklerinde 1.3 değerine yaklaşmaktadır. Diğer örneklerde ise bu oran oldukça yüksektir. Bu yüksek değerler incelenen kömüraltı killерinin kaolinitten başka diğer kil minerallerinin serbest silis içerdikleri görülmektedir. Bu özellik XRD ve SEM incelemeleri ile paralellik göstermektedir.

Tüm kayaç kimyasal analiz sonuçlarında % Fe_2O_3 değerleri de oldukça yüksektir. Na_2O oranlarının düşük olması Na lu feldspatların tümüyle ayrılmış olabileceğini belirtir. Benzer biçimde CaO oranlarının da düşük olması Ca lu minerallerin ortamda çok az bulunabileceğini belirtmektedir. Diğer taraftan kimyasal analiz sonuçlarına göre ateş yaiatı incelenen örneklerde 7.67 ile 13.28 arasında değişmekte olup, oranlar çok yüksektir. Ateş yaiatının yüksek olması kilin Al_2O_3 ve organik madde miktarı ile ilgilidir. % 0.16 ile 0.93 arasında oranlarda olan sülfat miktarı organik madde varlığını kanıtlamaktadır. Tüm kayaç kimyasal analiz sonuçlarına göre inceleme konusu kömüraltı killeri kaolinit ile birlikte diğer kil mineralleri (genellikle montmorillonit) ve kuvars ile birlikte bulunmaktadır. Aynı zamanda organik madde ve demir yönünden zengin bir özellik sergiler. Kömüraltı killерinin bazı eser element içerikleri yönünden değerlendirildiğinde özellikle Ba, Cr, Rb, Zn, Ce gibi elementlerin yüksek değerde olduğu gözlenmektedir. Eser element analiz sonuçları kil boyutu analiz sonuçları olmadığı için killерin oluşum kökenine ilişkin bir değerlendirme yapılamamıştır.

SONUÇLAR

Önemi günümüze kadar pek kavranamamış kömüraltı killeri günümüzde ekonomik olarak değerlendirilebilmektedir. Bu sebeple bu çalışmanın başlıca amacı, Avcıkoru-Domalı-Sofular arasındaki bölgenin kil üretimi yapılan sahalardaki kömüraltı kil yataklarının mineralojik özelliklerini incelemek olmuştur. Bu çalışmayla elde edilen önemli bir sonuç söz konusu sahadaki killerin kökensel açıdan sedimanter killeri olduğunun belirlenmesidir. Sahadaki sedimanter kömüraltı killeri Neojen'in ilk zamanlarında çevre kayalardan özellikle Üst Kretase kayaları üzerindeki alterasyon profillerinden aşınan ve sedimantasyon havzasına taşınan malzemenin çökmesiyle oluşmuştur. Bu sedimanter killeri havzanın sığ ve kenar kesimleriyle havzanın daha derin kesimleri arasında kalınlık ve istiflenme biçiminde farklılık göstermiştir.

Renkleri sarımsı bejden koyu gri boz tonlara değişen kömüraltı killeri yer yer izlenen demir (hematit ve limonit), killere sarımsı, kıvımsız renkleri vermiştir. Kömür seviyelerine yakın kesimlerde ise organik madde artışının sebep olduğu esmer renk tonları kazanmışlardır. Söz konusu olan sedimanter kömüraltı killeri kil bileşeni ise başlıca düzensiz tip kaolinit, dioktaedral smektit (montmorillonit), illit ve klorit' dir. Kil olmayan bileşenler başlıca kuvars, bozuşmuş feldspat, volkanik kayaç parçaları, magmatik ve metamorfik kayaç parçaları ve demir mineralleridir.

İstanbul bölgesi kömüraltı killeri mineralojik incelemesi olarak ilk kez gerçekleştirilen bu çalışma, bu amaçla yapılacak olan çalışmalara katkıda bulunacak ve yakın zamanlara kadar ekonomik olarak pek fazla değerlendirilemeyen kömüraltı killeri ekonomik değerlendirilmesine yardımcı olacaktır. Ayrıca yapılabilecek kimyasal analizler ile (eser element analizleri) killeri kökeni konusunda daha ayrıntılı bilgiler elde edileceği şüphesizdir.

KAYNAKLAR

- ARDENNE, M. U., ENDELL, K., HOFMANN, U. (1940). Untersuchungen Feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universal-Elektronenmikroskop Ber. Dt. Keram. Gesellsch, Berlin, 21, 205-227.
- BAILEY, S.W., (1980a). Introduction ; Polytypism of 1:1 Layer Silicates, 1-27 (Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas) S.W.Bailey (editor) Reviews in Mineralogy V: 19, Mineralogical Soc. of America, Michigan.
- BAYKAL, F. ve KAYA, O. (1965). İstanbul Silüriyeni Hakkında. MTA Dergisi, 64, 1-8, Ankara.
- BRINDLEY, G.W. and BROWN, G., eds. (1980). Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, Mineralogical Society, London.
- CORRENS, C.W. (1938). Zur Frage der Neubildung von Glimmer in jungen Sedimenten. Geol. Rundsch. 29, 220-222.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. (1962). Rock-Forming Minerals. Vol.3. Sheet Silicates, John Wiley and Sons. New York.
- DIAMOND, S. (1971). Microstructure and pore structure of impact compacted clays. Clays & Clay Minerals, 19, 239-249.
- ERCAN, T. (1979). Batı Anadolu, Trakya ve Ege Adalarında Senozoyik Volkanizması, TMMOB Jeol. Müh. Odası Yayını, s.9.
- GRIM, R.E. (1953). Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, New York.
- GRIM, R.E. (1958). Clay Mineralogy, Mc Graw Hill. New York.
- GRIM, R.E. (1962). Applied Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, New York.
- GRIM, R.E. (1968). Clay Mineralogy, 2 nd. Ed., Mc Graw Hill, New York.
- GRUNER, J.W. (1932). The Crystal Structure of Kaolinite, Z. Krist., 38, 751-788.
- GÜNDOĞDU, M.N. ve YILMAZ, O. (1984). Kil Mineralojisi Yöntemleri. I. Ulusal Kil Semp. Bildiriler Kitabı, Adana, 319-329.
- GÜNDÜZ, T. (1993). Instrumental Analiz. A.Ü. Fen Fak., Ankara.

- HANG, P.T & BRINDLEY, G.W. (1970).** Methylenblue Adsorbition by Clay Minerals; Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (clay-organic studies XVIII), Clays & Clay Minerals, 18, 203-212.
- HEMLEY, J.J. and JONES, W.R. (1964).** Chemical Aspects of Hydrothermal Alteration With Emphasis on Hydrogene Metasomatism. Econ. Geol., 59, 538-569.
- HENNING, K.H. STÖRR, H. (1986).** Electron Micrographs (TEM, SEM) of Clays and Clay Minerals, Akademie-Verlag, Berlin.
- JCDPS (1974).** Selected Powder Diffraction Data For Minerals, Data Book, First Edition, USA.
- KELLEY, W.P., DARE, W.H. and PAGE, J.B. (1941).** The Colloidal Constituents of American Alkali Soils, Soil Sci. 51,101-124.
- KLOSS S.W., (1974).** Differential Thermal Analysis Application and Results In Mineralogy. pp.185, Springer-Verlag.
- KURHAN, M. (1967).** İstanbul İli Şile ve Beykoz İlçelerinin Sınırları İçerisindeki Kalan Sahalarda Mevcut Kaolin, Refrakter ve Plastik Kil Yataklarıyla İlgili Detay Etüd Raporu, M.T.A. Ens. Raporu, No.91/5 (Yayınlanmamış).
- LAZARENKO, M. (1959).** Nomenclature and Classification of The Clay Minerals, Clay Minerals Bulletin, 4, 67-68.
- LE CHATELIER, H. (1914).** La Silica et les Silicates, Paris, Hermann.
- MACKENZIE, R.C. (1957).** Differential Thermal Investigation of Clays, Mineralogical Society, London.
- MEYER, C. and HEMLEY, J.J. (1967).** Wall Rock Alteration In Hydrothermal Ore Deposits, Ed. Barnes, 166-235.
- M.T.A., (1987).** 1/500.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası (İstanbul), Ankara.
- OGWADA, R.A. & SPARKS, D.L. (1986).** A Critical Evaluation On The Use of Kinetic For Determining Thermodynamics Ion Exchange In Soils. Soil Sci. Am.J., 50, 300-305.
- OLPHEN, VON H. (1963).** Clay Colloid Chemistry, Interscience Pub. New York.
- PAULING, L. (1930).** The structure of micas and related minerals. Proc.Acad. Sc., 16. 123-129.
- RINNE, F. (1924).** Röntgenographische Untersuchungen an einigen feinzerteilten Mineralien, Kunstprodukten und dichten Gesteinen Zeitschr. Krist. 60, 55-59.

- ROSS, C.S. and KERR, P.F. ((1931).** The Kaolinite Minerals. Pof. Pub. U.S. Geol. Surv., 165, 151-180.
- SARIKAYA, Y. (1987).** Killerin Önemi ve Özellikleri, II. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 13-32, Ankara.
- STACH, L., (1971).** On the classification and nomenclature of caly mineds, mineralogia, Polonica, 2,85-92.
- THOMSON, M.L., MC BRIDE, J.F. & HERTEN, R. (1985).** Effect of Drying Treatment On Porosity of Soil Materials. Soil Sci., Soc. Am. J., 19, 1360-1364.
- VELDE, B. (1992).** Introduction to Clay Minerals. Chapman & Hall Pub. Londra, 198 p.
- WEAVER, E.C., POLLARD, D.L. (1973).** The Chemistry of Clay Minerals, Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, Amsterdam.
- YENİYOL, M. (1983).** Batı Anadolu Kil Yataklarının Mineralojisi ve Endüstriyel Değerlendirilmesi, TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu, Proje No: TBAG-498, İ.Ü.
- YENİYOL, M. (1984).** İstanbul Killerinin Oluşumu, T.J.K. Bülteni, s. 5, İstanbul
- YILMAZ, S.G. (1994).** Kılıçlı Killerinin Jeokimyasal, Mineralojik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.Lisans Tezi (basılmamış) 245 s.
- ZUSSMAN, J. (1971).** Rock Froming Minerals, Sheet Silicates, vol.2. Longman, London.

ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Ordu’da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Ordu’da tamamladıktan sonra 1988-89 öğreti yılında İ.T.Ü Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1993 Şubat döneminde Jeoloji Mühendisi olarak mezun oldu. 1994-95 öğretim yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Petroloji-Maden Yatakları programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Evli ve İngilizce bilmektedir.

