

MALATYA İLİ KİLLERİNİN
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
VE ANALİTİK AMAÇLI UYGULAMALARI

Yunus Önal

İnönü Üniversitesi
Fen ve Sosyal Bilimler Enstitüleri

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav
Yönergesi'nin

Kimya Anabilim Dalı için öngördüğü
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak
hazırlanmıştır

MALATYA
Şubat, 1988

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim dalında
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Suphi Kormalı

Üye Doç. Dr. A. Erain Karapözler

Üye Yrd. Doç. Dr. Rahmi Taşbaşı

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım.

..../2/1988



A.Nihat Bozcuk, Prof.Dr.
Enstitü Müdürü

"Eşim Ayla Önal`a"



TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Sayın Prof. Dr. Şeref GUÇER yönetiminde yapılmıştır. Bana bu imkanı sağlayan ve çalışmamın her aşamasında ilgi, eleştiri ve desteklerinden dolayı kendilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin yazılma aşamasında eksiklerimi tamamlayarak bana her türlü olanaklarını esirgemeyen, teşviklerinden yararlandığım hocam Yrd.Doç.Dr. Mustafa DEMİR e teşekkür ederim.

Örneklerin temininde yardımlarını esirgemeyen MTA 6. Bölge Müdürlüğü elemanlarından Jco. Yük. Müh. Mehmet AYDOĞAN ve Abdullah ARAS a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım ve Araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca Fizik bölümünde bulunan X-Işınlara Diffraktometresini kullanmada yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Z.Zekeriya AYDIN a, Doç.Dr. Bülent ULUĞ a, Yrd.Doç.Dr. Nezihe ÇALIŞKAN a ve Yrd.Doç.Dr. İlhan AKSOY a teşekkürü borç bilirim

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar	ix
ŞEKİLLER	x
EKLER	xi
I. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Kil Tanımları	1
1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	2
1.3. Killerin Mineralojik Yapısı	4
1.3.1. Kaolinit	4
1.3.2. Montmorillonit	5
1.3.3. İllit	7
1.4. Killerin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	8
1.4.1. Kil Minerallerinin Aktifleştirilmesi	9
1.4.2. Kil Minerallerinin İyon Değiştirebilme - Özelliği	10
1.4.3. Kil - İnorganik Katyon Etkileşimleri	14
1.4.4. Katyon Değişimi ve Kil - Su Sistemi	15
1.5. Killerin Önemli Kullanım Alanları	17
1.6. Smektit - Organik Kompleksleri	23
1.7. Ziraatta Killerin Kullanımı ve Önemi	24
II. KİL MİNERALLERİNİN TANINMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER	25
2.1. Örnek Hazırlama İşlemleri	25
2.2. Element Analiz Yöntemleri	28
2.2.1. Klasik Metotlarla Kimyasal Analiz	28

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar	ix
ŞEKİLLER	x
EKLER	xi
I. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Kil Tanımları	1
1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	2
1.3. Killerin Mineralojik Yapısı	4
1.3.1. Kaolinit	4
1.3.2. Montmorillonit	5
1.3.3. İllit	7
1.4. Killerin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri	8
1.4.1. Kil Minerallerinin Aktifleştirilmesi	9
1.4.2. Kil Minerallerinin İyon Değiştirebilme - Özelliği	10
1.4.3. Kil - İnorganik Katyon Etkileşimleri	14
1.4.4. Katyon Değişimi ve Kil - Su Sistemi	15
1.5. Killerin Önemli Kullanım Alanları	17
1.6. Smektit - Organik Kompleksleri	23
1.7. Ziraatta Killerin Kullanımı ve Önemi	24
II. KİL MİNERALLERİNİN TANINMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER	25
2.1. Örnek Hazırlama İşlemleri	25
2.2. Element Analiz Yöntemleri	28
2.2.1. Klasik Metodlarla Kimyasal Analiz	28

2.2.2. Aletli Analiz Teknikleri	31
2.2.2.1. Alev Fotometresi	31
2.2.2.2. UV/Vıs Spektrofotometresi	32
2.2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ...	32
2.2.2.4. Atomik Emisyon Spektrofotometresi	34
2.2.2.5. X-Işınları Floresansı	34
2.2.2.6. Elektron Uyarma Analizi	35
2.2.2.7. Elektron Probe Analizi	35
2.2.2.8. Polarografi	36
2.2.2.9. Kromatografik Analiz	36
2.3. Mineralojik Analiz Yöntemleri	37
2.3.1. Mikroskopik Ayırma ve Analizi	37
2.3.2. Elektron Mikroskopisi	37
2.3.3. Diferansiyal Termik Analiz	38
2.3.4. X-Işınları Difraktometresi	39
2.3.5. İnfrared Spektroskopisi	42
2.4. Fiziksel Analiz Yöntemleri	43
III. DENEYSEL KISIM	45
3.1. Kimyasal Analiz	45
3.1.1. Kimyasal Reaktifler ve Stok Çözeltiler	45
3.1.2. Standart Çözeltiler	45
3.1.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile İlgili Parametreler	46
3.1.4. Alev Fotometresi ile İlgili Parametreler ..	46
3.1.5. Örnek Hazırlanması	46
3.1.6. Analiz İşlemleri	47
3.2. Mineralojik Analiz	49

3.2.1. XRD	49
3.2.2. IR ile İlgili Çalışmalar	50
3.3. Killerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Saptan- ması	50
3.3.1. Aktifleştirme İşlemi	51
3.3.2. Katyon Değişirme Kapasitesi	52
IV. DENEY SONUÇLARI VE YORUMU	53
4.1. Kimyasal Analiz	53
4.2. XRD Sonuçları	55
4.3. IR Sonuçları	61
4.4. Fizikokimyasal Özelliklere Yönelik Sonuçlar .	64
4.4.1. H ₂ SO ₄ ile Kil Aktivasyonu Sonuçları	64
4.5. Pb Tutulması ve Değişirme Basamağı Olarak Kullanılmasının Araştırılması	70
V. SONUÇ	77
ÖZET	82
SUMMARY	84
BİBLİYOGRAFYA	86
EKLER	99

TABLOLAR

Tablo

1.4.1.1. Kil Minerallerinin Kullanıldığı Endüstri Dallarını ve Kullanım Amacı	11
1.4.2.1. Bazı Önemli Kil Minerallerinin Katyon ve Anyon Değişirme Kapasiteleri	14
2.2.2.2.1. Kilde Bulunan Bazı Elementlerin Spektrofotometrik Analizi İçin Uygun Kompleksleştirici ve Dalga Boyu	32
2.2.2.3.1. AAS ile Tayin Edilebilen Elementler ve Kullanılan Alev Türleri	33
4.1.1. İncelenen Kil Örneklerinin Elementel Analizi	55
4.4.1.1. Aktivasyon Süzütüsündeki Fe Mg Değişimi.	64
4.4.1.2. Aktifleştirilmiş Örneklerin pH Değerleri.	66
4.4.1.3. 2 ve 3 nolu Örneklerin Aktifleştirildikten Sonraki KDK Değerleri	68
4.5.1. Pb Adsorpsiyonunda Süzütüye Geçen Na, K, Mg ve Ca Miktarları	70
4.5.2. Pb Adsorpsiyonunda Karışım Başlangıç ve Son pH Değerleri	73
4.5.3. İncelenen Kil Örneklerinin pH ve KDK Değerleri	75
4.2.1. İncelenen Kil Örneklerinin Muhtemel Mineralojik Bileşimi	77

ŞEKİLLER

Şekil

1.2.1. Tekli Oktahedron ve Tetrahedron Unitelerin Dizilişi	3
1.2.2. Temel üç Tip Kil Minerallerinin Katman Yapısı	4
1.3.1.1. Kaolinit Mineralinin (TO) Birim Katman Yapısı	5
1.3.2.1. Montmorillonit Mineralinin (TOT) Birim Katman Yapısı	6
1.3.3.1. İllit Mineralinin Birim Katman Yapısı ...	8
1.4.4.1. Kil - Su Etkileşiminin Şematik Olarak Gösterilişi	18
2.3.4.1. Difraksiyon Demetlerinin Teorisi	40
4.2.1. İncelenen Örneklerin XRD İzleri	57
4.2.2. İncelenen Örneklerin XRD İzleri	58
4.2.3. Aktifleştirilmiş Örneklerin XRD İzleri (2 nolu örnek için)	59
4.2.4. Aktifleştirilmiş Örneklerin XRD İzleri (3 nolu örnek için)	60
4.3.1. Aktifleştirilmiş 3 nolu Örneğin IR Spektrum- ları	62
4.3.2. Aktifleştirilmiş 2 nolu Örneğin IR Spektrum- ları	62
4.3.3. İncelenen Kil Örneklerinin IR Spektrumları.	63
4.4.1.1. Aktivasyon Süzüntüsüneeki Fe, Mg Miktar- larının Asit/Kil Oranı ile Değişimi	65

4.4.1.2. Aktifleştirilmiş Örneklerin pH Değerle-	
rinin Asit/Kil Oranı ile Değişimi	67
4.4.1.3. Aktifleştirilmiş Örneklerin KDK Değerleri-	
nin Asit/Kil Oranı ile Değişimi	69
4.5.1. Adsorpsiyon Süzütüsündeki Mg, Ca, Na ve K	
Derişimlerinin Pb Derişimi ile Değişimi ...	71
4.5.2. Adsorpsiyon Deneyinde Karışım Başlangıç	
ve Son pH Değerlerinin Pb Derişimi ile	
Değişimi	74

EKLER

Ek.1. Killerin İdeal Formülleri ve Sınıflandırılma	
sı	89
Ek.2. Bazı Killerin Önemli Özellikleri	90
Ek.3. IR Ölçümleri İçin Dalga Boyundan (μm),	
Dalga Sayısının (cm^{-1}) Geçiş Cetveli	96
Ek.4. Kil Mineralleri ve Karışımlarının Karakteris-	
tik IR Bandları	97

I. GENEL BİLGİLER

1.1. Kil Tanımları

Genel olarak silikat mineralleri doğada bulunan tüm minerallerin üçte birini, yer kabuğunun ise % 90 ını oluşturur. Killer ise bu dağılımın en ekonomik endüstriyel kesrini oluştururlar.

Killer için bugün bile kesin bir tanım verilmiş değildir. Tam yaygın olarak bir çok meslek grubu tarafından ancak farklı anlamlarda kullanılabilmektedir. Mineralcji kitaplarının sözlük kısımlarında verilen anlamlara baktığımızda ise üç ayrı tanımı yanyana görebiliriz. (Roberts, W.L., v.d., 1974)

- (a) çapı 1/256 mm den daha küçük olan mineral kesri,
- (b) kil boyutunda olan sediment parçacıklarının tümü,
- (c) fillosilikat gruplarını içeren mineraller.

Bu tanımlardan üçüncüsü fizikçiler ve kimyacılar tarafından benimsenip kullanılmaktadır.

Amerikan Seramik Derneğinin verdiği tanımda ise kil "çok ince taneli bir kayaç türü olup çok kolayca kırılabilen veya toz edilebilen, ıslatılınca plastikleşebilen ve kurutulduğunda sertleşebilen ve taş benzeri bir yapıya dönüşebilen maddeler" olarak verilmektedir.

Jeologların kullandığı tanım ise " kil mineralleri, feldispatlı volkanik kayaçların jeolojik zaman içinde kimyasal ve mekanik bozunmaları ile oluşan alüminyum silikatlarıdır" şeklindedir.

1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil minerallerinin sınıflandırılması çeşitli kriterlere göre yapılır. Kimyasal bileşimlerine, tabakaların kristal yapısına, katmanların eşleşmelerine ve katman yüklerine göre çeşitli sınıflandırmalar vardır. (Çalışkan, N., 1986) En çok kullanılan iki sınıflandırma aşağıdaki şekildedir.

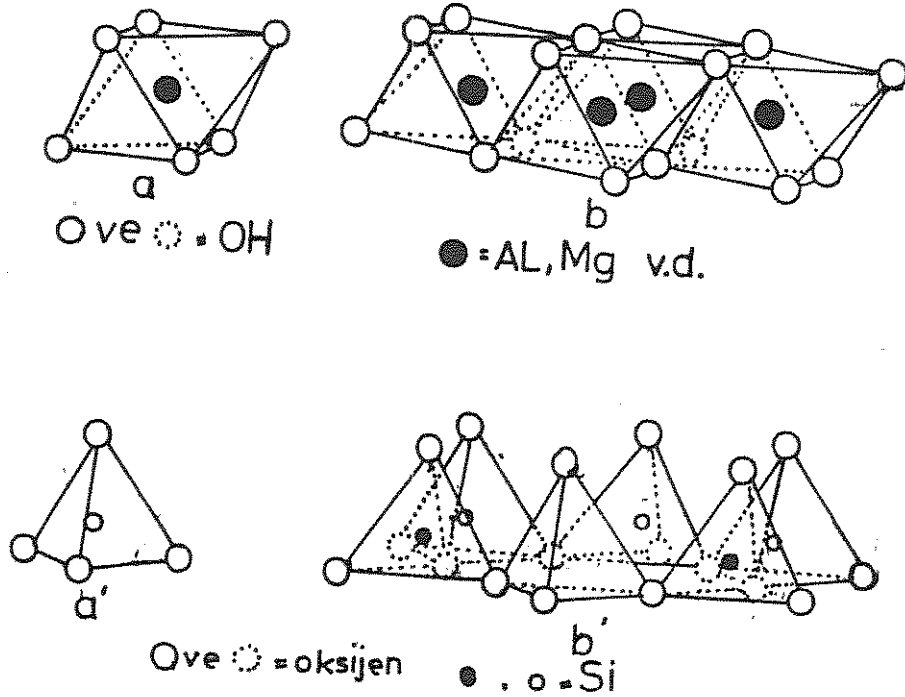
(a) Katman düzenlenimlerine göre: Kil mineralleri birbirinden farklı iki temel yapı taşından oluşmuştur. Birinci yapı taşının şekli oktahedron (düzgün sekizyüzlü) olup, merkezde Al, Fe veya Mg atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır. İkinci yapı taşının geometrik şekli tetrahedron (düzgün dörtyüzlü) olup, merkezde Si atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır. Şekil.1.2.1. de bir tetrahedron (T) ve oktahedron (O) yapı taşı, Şekil.1.2.2. de ise temel üç tip kil mineralinin şematik diyagramı gösterilmiştir.

Kil mineralini oluşturan tetrahedron ve oktahedron tabakalar iki şekilde sıralanabilirler:

1. Bir tetrahedron, bir oktahedron tabaka ile eşleşirse (TO) "1:1" katman yapılı,

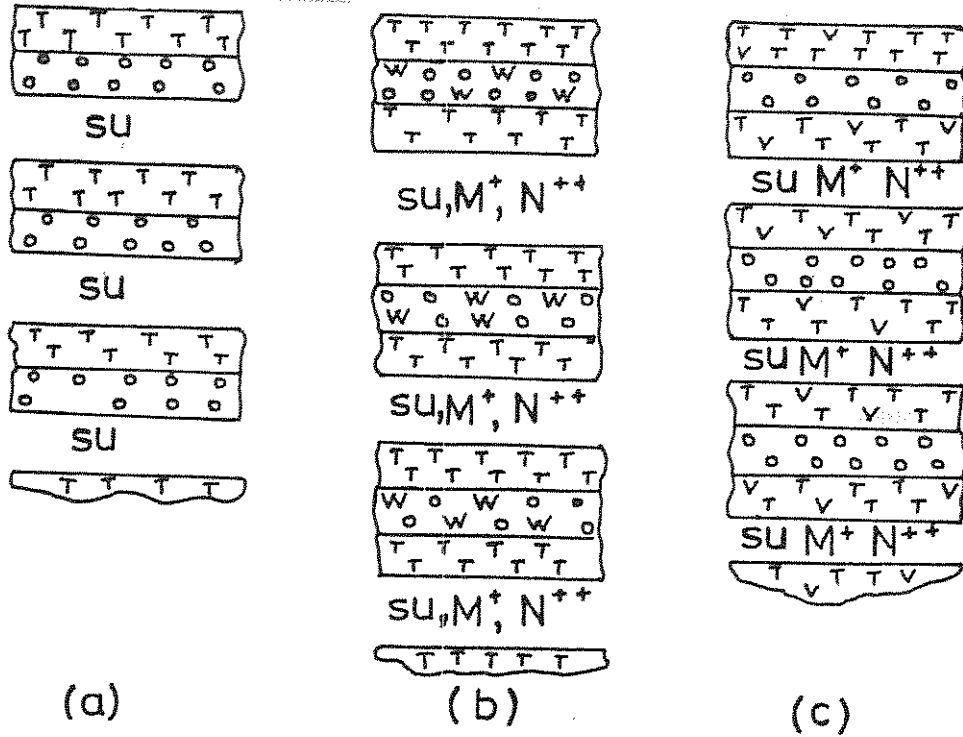
2. İki tetrahedron arasına bir oktahedron tabaka girerse (TOT) "2:1" katman yapılı kil minerali oluşur.

1:1 tipine kaolinit, 2:1 tipine ise smektit örnek olarak verilebilir. Ek.1. de killerin ideal kimyasal formülleri ve sınıflandırması verilmiştir.



şekil.1.2.1.(a) tekli bir oktahedron ünite, (b) oktahedron ünitelerin dizilişi. (a') tekli bir tetrahedron ünite, (b') tetrahedron ünitelerin dizilişi. (Grim, R.E., 1968)

(b) Birim hücre başına düşen elektriksel yüke göre: Kil minerallerinin yükü hesaplanabilir. Birim hücre başına düşen eksi yük elektron cinsinden, 1:1 tipi katmanlar için 28. 2:1 tipi katmanlar için ise 44 birim yüküdür. Birim hücre başına düşen artı yük ise, her bir tetrahedronun merkezinde Si^{4+} iyonunun bulunması halinde 1:1 tipi katmanlar için 16, 2:1 tipi katmanlar için 32 birim yüküdür. Artı ve eksi yükler arasındaki fark, oktahedronların merkezlerine yerleşen Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} v.b. katyonlarla karşılanır. Elektrikçe nötr olmayan katmanlı yapılar çoğunlukta olmakla beraber talk ve profillitte olduğu gibi nötr yapılarada rastlanmaktadır.



Şekil.1.2.2. Temel üç tip kil mineralinin katman yapısı. (a) Kaolinit, (b) Montmorillonit, (c) İllit, T: Tetrahedron silika tabakaları, O: Oktahedron alümina tabakaları, v: Tetrahedron yerlerdeki izomorf süstitüsyon, w: Oktahedron yerlerdeki izomorf süstitüsyon, M^+ , N^{2+} :bağlanmış katyonlar.

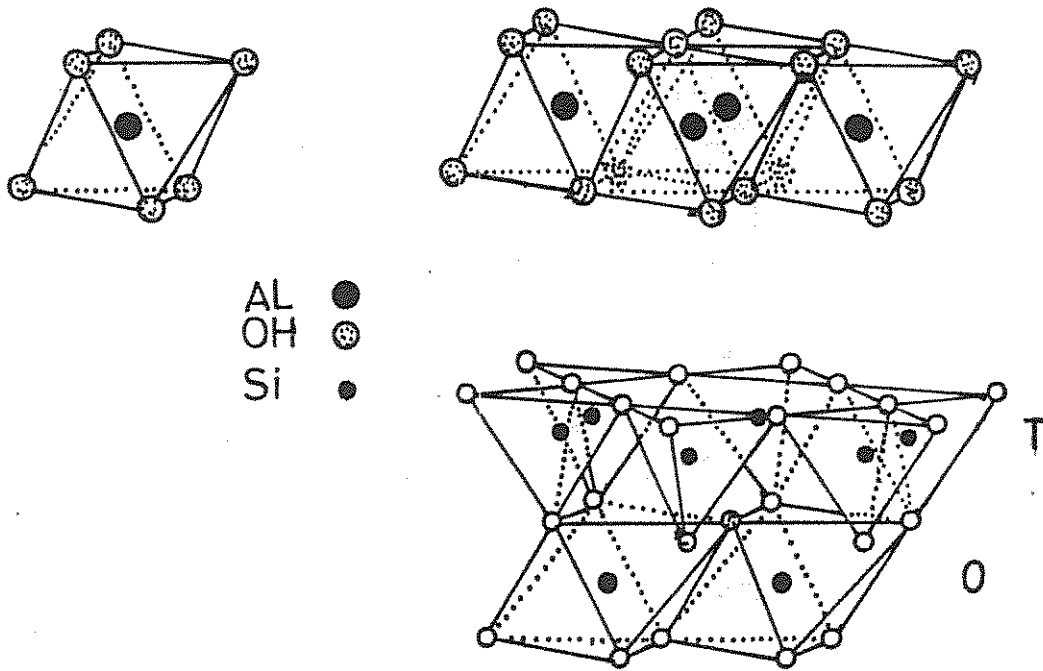
1.3. Killerin Mineralojik Yapısı

Tabii halde, farklı özellikteki pek çok kil minerali genellikle birbirleriyle karışmış halde bulunurlar. Burada, endüstride en çok kullanılan üç temel kil minerali üzerinde durulacaktır. Bunlar Montmorillonit, Kaolinit ve illit mineralleridir. Bunlardan montmorillonit ve illit karışık halde bulunurlarsa Bentonit adını alır. Ek.2. de bazı killerin önemli özellikleri verilmiştir.

1.3.1.Kaolinit

Bir silika tetrahedron tabakası ile bir alümina oktahed-

ron tabakasının üst üste gelmesi ile "Kaolinit" mineralinin birim katmanı oluşur. Şekil.1.3.1.1. de gösterildiği gibi tetrahedronların tepeleri ile oktahedronların bir yüzeyindeki iyonlar yeni bir katman oluştururlar. Bu katmanların kalınlığı, yaklaşık olarak silika ve alümina tabakalarının kalınlıkları toplamına eşittir. Kaolinit katmanları arasında büyük ölçüde su giremediğinden şişme gözlenemez. (Grim, R.E., 1968)

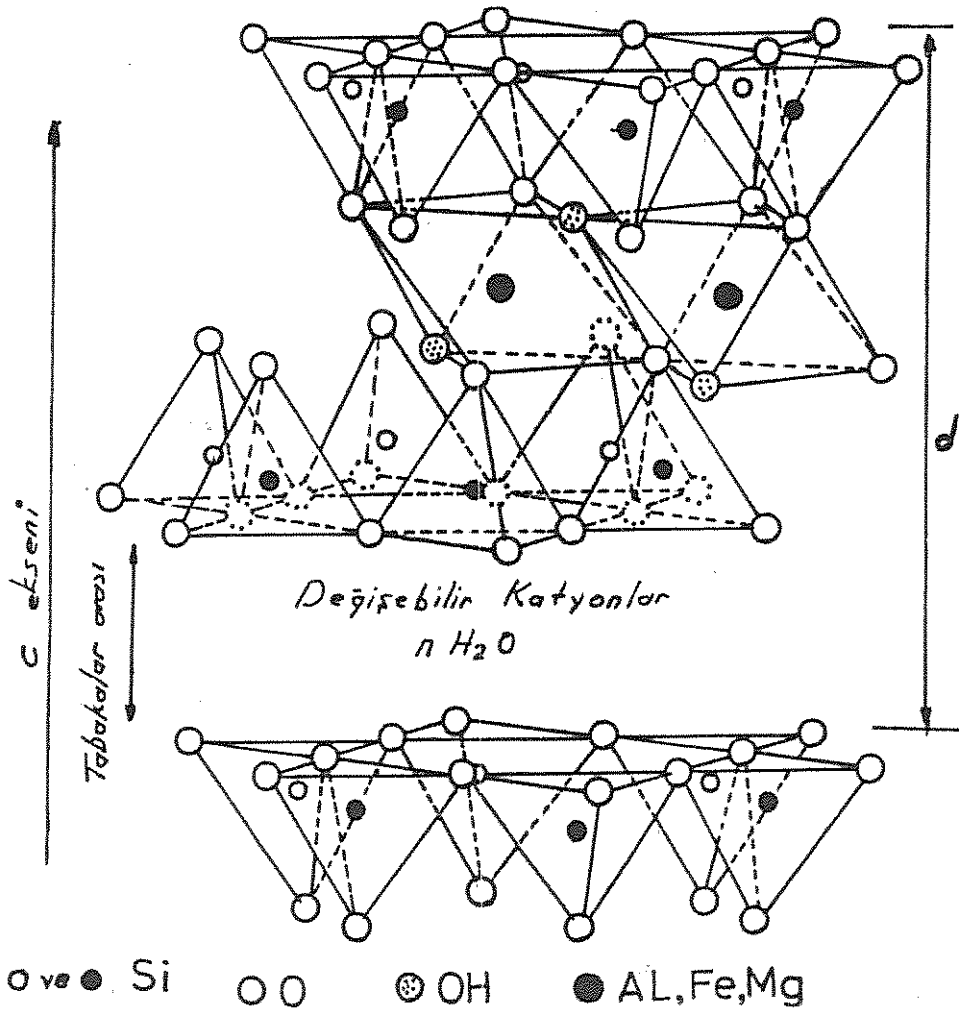


Şekil.1.3.1.1. Kaolinit mineralinin (TO) birim katman yapısı. (Savaşın, Y., Yılmaz, H., 1981)

1.3.2. Montmorillonit

Bir alümina oktahedron tabakasının, iki silika tetrahedron tabakası arasında girmesiyle (TOT) montmorillonit mineralinin birim katmanı oluşur. Tetrahedron ve oktahedron

tabakalarının oluşturduğu katmanlarda hidroksil iyonları ortak olarak kullanılır. Bu nedenle, yüksek bir iyon değiştirme ve adsorplama yeteneğine sahiptir. Bu özelliğinden dolayı montmorillonit türü kil mineralleri endüstriyel alanda fazla kullanılan kil minerali türüdür. Her bir montmorillonit katmanı birbirlerine katmanlar arasındaki su ile zayıfca bağlanmıştır. (TOT - TOT) şekil.1.3.2.1. de görülen montmorillonit mineralinin c eksenini yönündeki birim katman uzunluğu şişme nedeni ile 9.6 - 21.4 Å arasında değişir.



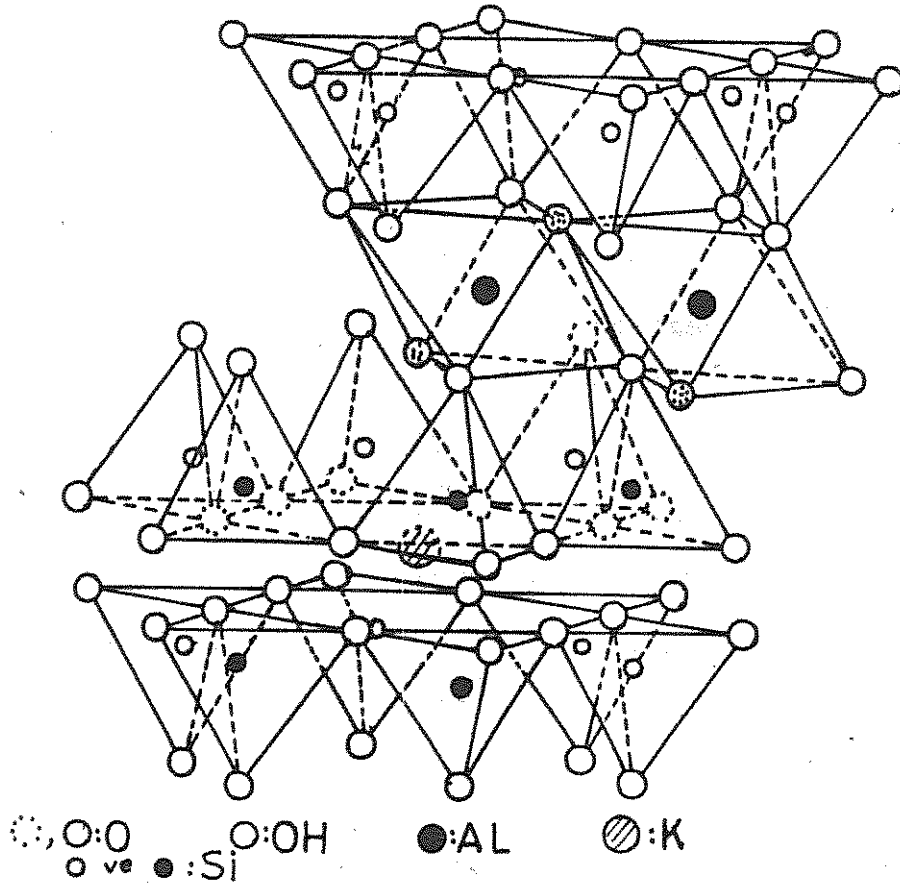
Şekil.1.3.2.1. Montmorillonit mineralinin birim (TOT) katman yapısı. (Grim, R.E., 1968)

Oktahedron tabaka içinde Al^{3+} ve Si^{4+} iyonları yerine Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^+ gibi iyonların geçmesiyle, tabakaların birbirleriyle bağlanma niteliği değişir. Böylece daha az yada hiç genleşmeyen killer oluşur. Örneğin nontronit, Al^{3+} yerine Fe^{2+} , saponit ise Al^{3+} ün Mg^{2+} ($2Al^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$) ile ve az miktardaki Al^{3+} ün Si^{4+} ile yer değiştirmesi sonucu oluşmuştur. Tabaka merkezlerindeki Al^{3+} ve Si^{4+} ün daha düşük yükseltgenme basamağında bulunan iyonlarla yer değiştirmesi, yük denkliliğinin bozulmasına yol açar. Bu denklik tabakalar arasına giren Na^+ , K^+ , Ca^{2+} iyonlarıyla yeniden kurulur. (Grim, R.E., 1968)

1.3.3. İllit

Silika tetrahedron tabakasındaki bazı Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} iyonlarınının geçmesiyle, montmorillonit mineraline çok benzeyen hidratize mika veya illit minerali oluşur. Montmorillonit mineralinden en önemli farkı Si^{4+} iyonlarınının % 15 inin yerini Al^{3+} iyonlarınının almasıdır. Muskovit içindeki bu oran % 25 dir. Bozulan yük dengliği K^+ iyonları tarafından karşılanır. İllit katmanları arasındaki bu K^+ iyonları kilin şişmesini önlemektedir. Şekil. 1.3.3.1. de illit mineralinin birim katman yapısı gösterilmiştir. (Grim, R.E., 1968)

İllit minerali kimyasal bileşim açısından Kaolinite, kafes yapısına göre ise montmorillonite benzemektedir. Katyon değiştirebilmesi ise montmorillonit inkinden daha azdır. (Savaşçın, Y., Yılmaz, H., 1981)



şekil.1.3.3.1. İllit mineralinin birim katman yapısı.
(Grim, R.E., 1968)

1.4. Killerin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

Kil mineralleri bazı fizikokimyasal özelliklerinden dolayı gerek endüstride gerekse özel amaçlı kullanım alanlarında (tıp ve ilaç sanayii) önemli bir yere sahiptir.

Kil minerallerinin önemli fizikokimyasal özellikleri arasında, aktifleştirilme özelliği, katyon ve anyon değişirebilmesi ve su ile etkileşimi sayılabilir. Bu özellikler aşağıda incelenecektir.

1.4.1. Kil Minerallerinin Aktifleştirilmesi

Doğal olarak gözenekli bir yapıya sahip olan killere asit baz ve tuz gibi kimyasal maddelerle işlenerek yada ısı ile işleme tabii tutularak daha da gözenekli hale getirilebilirler. Bu işleme aktifleştirme denir. Aktifleştirme için en fazla HCl ve H₂SO₄ kullanılmaktadır. HCl ile yapılan aktivasyona yaş aktifleştirme, H₂SO₄ ile yapılan aktivasyona ise kuru aktifleştirme denilmektedir. Aktivasyonun detayları deneysel kısımda geniş şekilde ele alınacaktır. Asit aktivasyonu sırasında kilin katmanları arasında bulunan K⁺, Na⁺, Ca²⁺ gibi katyonlar ile kristal örgüde bulunan Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺ ve Mg²⁺ katyonları H⁺ ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaşır. Uzaklaşan katyonların yerleri mikro gözenek (r < 2 nm) olarak ortaya çıkmaktadır. Asit aktivasyonu ilerledikçe mikro gözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezo gözenekler (2 nm < r < 50 nm) oluşmaktadır. Böylece aktivasyondaki asit miktarına bağlı olarak kilin özgül yüzey alanı (A, m²/gr.), özgül gözenek hacmi (V_g, m³/gr.) ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri yanında katyon değiştirme kapasitesi de değişmektedir. Bu değişimler doğrudan kilin türüne bağlıdır. (Ducharenko, F., v.d., 1975, Sarıkaya, Y., v.d., 1984)

Killerle inorganik asit ve bazların muamele edilmesinin 3 amacı vardır. Bunlar,

1. Kalsit gibi safsızlıkları çözündürmek: Bu reaksiyonda, monovalent hidrojen iyonları ile divalent kalsiyum iyonları yer değiştirmektedir.

2. Tetrahedron tabakadaki Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} gibi iyonların bir kısmını çözündürmek.

3. Oktahearon tabakalardan Mg^{2+} iyonlarını çözündürerek uzaklaştırmak.

Asitle aktifleştirilmiş killer temelde temizleme maddesi olarak endüstriyel alanda geniş bir kullanım alanı bulmuştur.

Endüstrinin hemen hemen tüm dallarında killer ya ham madde olarak yada çeşitli şekillerde işlenerek kullanılmaktadır. Kilin, endüstrinin çeşitli dallarında kullanılması amacını, maddenin içinde bulunan eser metallerin ve organik kirliliklerin giderilmesi, renk açılması veya kokunun giderilmesi olabilir. Böylece malzeme daha kaliteli bir sanayi ürünü olma niteliğini kazanır.

(Clarke, G.M., 1985) Tablo.1.4.1.1. de killerin en fazla kullanıldığı endüstri dalları ve kullanım amacı verilmiştir.

1.4.2. Kil Minerallerinin İyon Değiştirebilme Özelliği

Kil minerallerindeki iyon değişimi olayı daha çok yüzeyde yani katı - sıvı ara yüzeyinde gelişen bir iyon alış-verişidir. Bu olayların en önemlisi katmanlardaki yük boşluklarını doyurma işlemi olan adsorpsiyondur. Bir iyonun sıvı faz yolu ile ortamdan uzaklaşması anlamına gelen adsorpsiyon şu olayların sonucudur; (Degens, 1968)

1. Kenarlardaki kırıklar ve tamamlanmamış kafes bağları veya yüzeylerdeki yük eksiklikleri.

2. OH^- radikallerinin dissosiasyonu sonucu oluşan

Tablo.1.4.1.1.Kil minerallerinin kullanıldığı endüstri dalları ve kullanım amacı. (Grim, R.E., 1968)

Kil Minerali	Endüstri Dalı	Kullanım Amacı
Bentonit, Kaolinit	Seramik	Hammadde
Ca-Smektit, Kaolinit	Petrol	Katalizör, Adsorban
Organik kaplı smektit	Zamk	Katkı maddesi
Na-Smektit	Nükleer	Adsorban
Bentonit	Şarap, Şıra	Adsorban
Bentonit	Çimento	Katkı maddesi
Bentonit	Tekstil	Adsorban
Na-Smektit	Sabun	Adsorban
Na-Smektit	Kozmetik	Adsorban
Kaolinit, Bentonit	Kağıt	Katkı maddesi
Bentonit	Yağ	Adsorban
Na-Smektit	İlaç	Katkı ve koruyucu madde
Na-Smektit	Şeker	Adsorban
Organik kaplı smektit	Boya	Adsorban, katkı mad.
Bentonit	Deri	Adsorban
Bentonit	Mineral	Peletleme
Bentonit	Refrakter	Hammadde

ve değişebilirlik özelliği gösteren H^+ iyonlarının varlığı.

3. İzomorf süstitüsyon sonucu yüzeyde elektron yük eksikliği.

4. Ortam koşullarının değişimi sonucu değişebilir konumlara yerleşmiş atom ve iyonlara ulaşılabilmesi. Bu ortam koşullarından iyon değişebilirliğini etkileyici en önemli olaylar ise, (Degens, 1968)

1. Ortamdaki hareketli sıvı fazla değişebilir iyonların varlığı,
2. Ortamın pH koşulları,
3. Ortamın genel kimyası,
4. Isı ve basınç koşulları

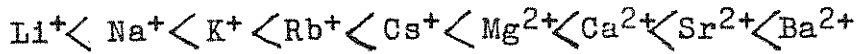
dır.

Değişebilirliği etkileyen diğer bir önemli olay ise kil mineralinin tanecik boyut dağılımıdır. Kil minerali ne kadar küçük ise köşelerdeki Si - Al bağlarındaki açık yerler o kadar artar ve iyon değişimini hızlandırır. Kafes hataları da aynı yönde etkilerini sürdürecektir. Öğütülerek boyut küçültme ve kafesi bozmanın önemi böylece anlam kazanır. Montmorillonit gibi karmaşık bileşimli ve izomorf süstitüsyonun yaygın olduğu kiler, kaolinit gibi basit ve düzenli yapı gösterenlerden çok daha fazla iyon değiştirebilmektedir.

İki tabakalı (TO) killer asimetrik kafes birimleri ile anyon değişimine daha yatkındırlar. Oysa üç tabakalılar (TOT), tabakalar arası katyon konumu nedeni ile daha çok katyon değiştirebilirler.

Amonyum, alkali ve toprak alkali elementler katyon değişiminde başta gelen katyonlardır. Elektriksel pozitif değeri yüksek olan katyonlar ile küçük yarıçaplı katyonlar daha güçlü adsorbe edilirler. Doğada ve laboratuvar deneylerinde çoğu kez bunun tersi de görölmektedir.

Şöyle ki; K^+ , Rb^+ ve Cs^+ gibi katyonlar düşük pH ortamında montmorillonit ve illit gibi killere tarafından sıvı fazdan alınırken, Na^+ ve Li^+ gibi küçük katyonlar sıvı çözeltilerde kalmaktadır. (Degens, 1968) Alkali ve toprak alkalilerin seyreltik çözeltilerinde iyon değiştirebilme ilgisi için sıra, (Jeny, 1932, 1936)



şeklindeadır. Bir sedimontoloğ bu nedenle K iyonunun kararlardaki killere bağlı kalacağını, sıvı fazda artan Na^+ iyonunun ise denizlere taşınarak bolluk verdiği görüşündedirler.

Değişebilir anyonların en önemlileri arasında F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} sayılabilir. Bunlar,

1. Yüzeydeki OH^- iyonunun yerini alabilirler,
2. Kırık kenarlarda veya köşelerde O^{2-} ve OH^- konumlarına,

yerleşebilirler.

İyon değişimi olayına organik bileşikler de katılabilmektedir. Kil minerallerinin iyon değiştirebilme yeteneği, değişebilir iyon katyon olağunda Katyon Değiştirme Kapasitesi olarak (KDK), değişebilir iyon anyon olağunda Anyon Değiştirme Kapasitesi (ADK) olarak tanımlanır.

Katyon ve Anyon değiştirme kapasitesinin birimi,

meq değişebilir anyon veya katyon/ 100 gr. kil ile ifade edilir. Tablo.1.4.2.1. de bazı önemli kil minerallerinin katyon ve anyon değiştirme kapasiteleri verilmiştir.

Tablo.1.4.2.1. Bazı önemli kil minerallerinin katyon ve anyon değiştirme kapasiteleri. (Grim, R.E., 1968)

Grup	Mineral	KDK	ADK
		(meq/100 gr. kil)	
Kaolinit Grubu	Kaolinit	2 - 10	7 - 20
İllit Grubu	Muskovit	105	-
	İllit	13 - 42	-
Lifli Killer	Attapulgit	18 - 22	-
Smektit	Nontronit	57 - 64	-
	Saponit	69 - 81	-
	Montmorillonit	80 - 150	20 - 30
	lonit		
Mika Türevleri	Biotit	3	-
	Vermikulit	100 - 150	-
	Klorit	3 - 40	-
	Halloysit	5 - 50	80

1.4.3. Kil - İnorganik Katyon Etkileşimleri

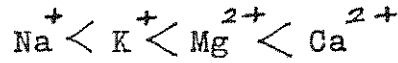
İnorganik katyonların kil minerallerine bağlanma kuvvetleri ile ilgili olarak yapılan çalışmalar, katyonun iyonik büyüklüğüne, yüküne, kutuplanabilme ve katyon hidrasyonunun etkisine bağlı olarak yürümektedir. Farklı

uygulamalar farklı killerin yüzeyleri ile inorganik katyonların etkileşimindeki sıralamaları aynı veya çok benzer olarak vermektedir. Bir montmorillonit yüzeyinin etkileşimi için sıralama, (inorganik katyonlarla)

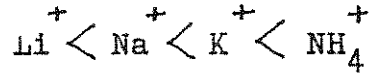


şeklindedir.

Montmorillonit ve kaolinitte mineral yüzeyleri ile iyonların birleşmesinde montmorillonit için sıra,



ve kaolinit için sıra,



şeklinde artmaktadır. Bu yönelmeler kil mineralleri içine inorganik katyonların iyon değişimi tercihi için de düşünülmüştür. Negatif bir yüzeyde bir katyonun değişme eğilimi ile ilgili olarak üç genelleme yapılabilir. Değişebilirliğin artması;

1. Kutuplanmanın ve hidrat yarıçapın artması ile,
2. Zıt iyon yükünün artması ile,
3. Katyon hidratasyonunun artması ile

olmaktadır. (Matijević, E., v.d., 1973)

1.4.4. Katyon Değişimi ve Kil - Su Sistemi

Kil mineralleri genel olarak yapısal bozukluklar gösterirler. Bu bozukluklardan ileri gelen katman yükleri daha çok katmanların yüzeylerinde etkilidir. Bu artık yüzey yükleri, kil minerallerine değişik özellikler kazandırır. Katmanlar arası bağlanmalar, bu yüklerle

katmanların arasına giren katyon veya polar moleküllerin etkileşmesi ile sağlanır.

Kil katmanları arasındaki bağların zayıf olması nedeni ile bazı killerin şişmesi, katmanlar arasına kolayca su ve polar moleküller alabilmesinden ileri gelir. Bu yüzden şişebilen killerin c eksen boyutu değişkendir.

Kil minerallerindeki şişme, katman yüküne de bağlıdır. Eğer katman yükü sıfırsa, talk ve profillitte olduğu gibi şişme olmaz. Yarım birim hücre başına düşen artı yüke göre şişme,

1. 0.55 birim yükün altında ise su ile şişme azdır.

2. 0.55 - 0.65 birim yük arasında ise su ile şişmesi fazladır.

3. 0.65 birim yükün üzerinde ise şişme yoktur.

0.55 - 0.65 katman yüklü kil mineralleri, katmanları arasına zayıf bağlanarak alkali iyonları kolayca alabilirler. Katman yükü 0.65 in üzerinde olanlar kuvvetli bağlanarak K^+ iyonu aldıklarından su ile şişme güçleşir.

(Cornelius, S., ve Hurlbut, Jr., 1973)

Smektit grubu kil minerallerinin (montmorillonit, nontronit, saponit) yarım birim hücre başına katman yükü 0.25 - 0.65 arasında olduğundan şişmeye ve katyon değişimine en uygun kil mineralleridir. Katmanlar arasına giren sıvının özelliği şişme miktarın da önemli rol oynarlar. Büyük dipol momentli sıvılarla şişme fazla olmaz. Bir mineralin şişmesi katmanlar arasındaki değişebilir katyonların türüne de bağlıdır.

Örneğin Ca^{2+} katyonlu smektit minerallerinin şişmesi Na^+ katyonlulara göre daha azdır. Kil minerallerinin katman yükü negatif olduğundan, değişebilir iyonlar katyon olmak zorundadırlar. Katmanlar arasına giren katyonlar elektros tatik kuvvetlerin etkisi altındadırlar. Katyonların adsorplanabilirliği yarıçaplarına da bağlıdır. Aynı değer likli iki katyondan daha büyük yarıçaplı olanı daha kolayca adsorplanır. Ayrıca büyük yarıçaplı katyonların hidrasyon enerjileri küçük olduğundan, adsorplanmalarıda o ölçüde kolay olur. Buna göre tek değerlikli katyonların adsorplanabilirlik sırası,



iki değerlikli katyonların ki ise,

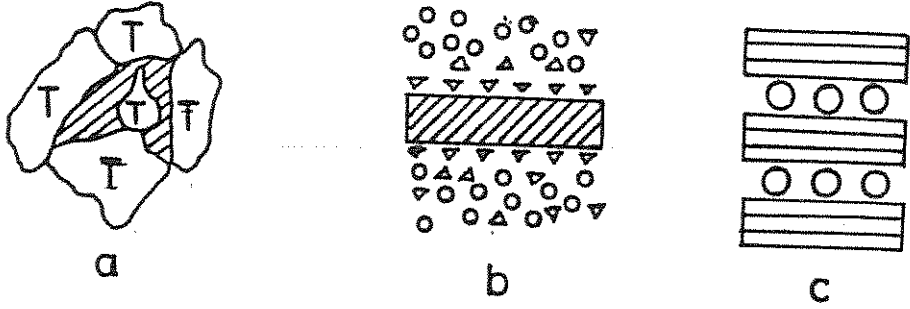







şeklindedir. (Voyutsky, S., 1978)

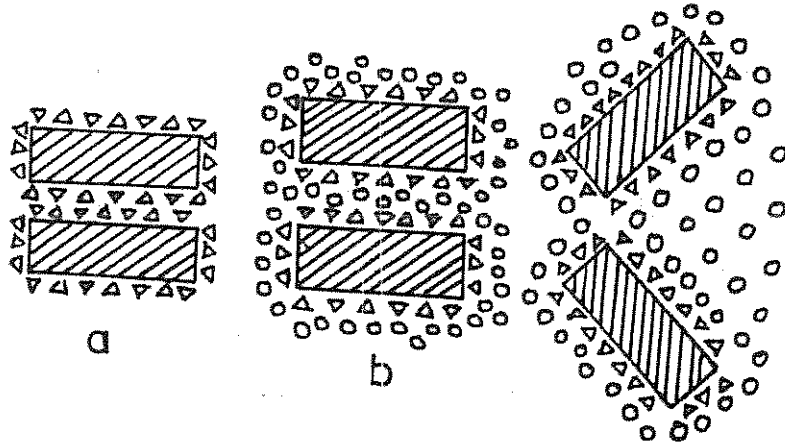
Şekil.1.4.4.1. de kil su etkileşimi gösterilmiştir.

1.5. Killerin Önemli Kullanım Alanları

Kil mineralleri geçmişte ve günümüzde hemen hemen tüm endüstri dallarında gerek hammadde, gerekse katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kullanımı endüstri dallarının önemine göre ham ve aktif kil şeklinde olmaktadır. Örneğin, çimento sanayinde, seramik sanayinde ve kağıt endüstrisinde ham kil temel hammadde olarak makro bir kullanıma sahipken, yağ endüstrisinde, tıpta, kozmetikte ve petrol endüstrisinde aktifleştirilmiş killer mikro bir kullanıma sahiptir. Aşağıda kil minerallerinin en fazla kullanılanları



 = Kil tanecikleri arası gözenek suyu
 = Kil minerali
 = Yönlü yerleşmiş sıvı olmayan su
 = Sıvı su Normal H₂O molekülü
 = Tabakalar arası su (Montmorillonitin silikat tabakaları arası)



a: Yönlü yerleşmiş su ile birbirine bağlanmış kil tanecikleri
 b: Plastik durumda kil tanecikleri
 c: Süspansiyon durumda kil tanecikleri

şekil.1.4.4.1. Kil su etkileşiminin şematik olarak gösterilişi. (Savaşın, Y., ve Yılmaz, H., 1981)

ğı endüstri dalları kısaca özetlenmiştir. (Grim, R.E., ve Güven, N., 1978, Odam, I.E., 1984)

Çimento Sanayinde: Çimento bulamacına, betona ve portland çimentosuna bentonitlerin % 1 - 2 oranında katılması ile geçirimsizlik artırılırken, çakılan ortamdan ayrılmasında azaltılmaktadır.

Kağıt Endüstrisinde: Kağıt endüstrisinde kabartma ve kaplama kağıtlarının bileşiminde daha çok kaolinit türü kil mineralleri kullanılmaktadır. Bentonitlerin viskozite özelliğinden dolayı ticari kağıt üretimindeki vasıfları iyi değildir. Bununla beraber Grim, (1962) kağıt endüstrisinde bentonitlerin kullanılabileceğini belirtmiştir. Özellikle gazete kağıdı imalinde kağıt hamuruna % 1 oranında bentonitlerin ilavesiyle, ortamda bulunan reçineli maddelerin, parafinlerin, katranın ve zift partiküllerinin aglomerasyonu sağlanmaktadır. Kağıt hamurunda bentonitlerin küçük miktarlarda ki kullanımı pigmentlerin tutulmasını artırmakta ve kağıt içinde pigmentlerin tutulmasını artırmakta ve kağıt içinde pigmentin baştan başa yayılmasını sağlamaktadır.

Pestisidlerde: Çeşitli killer, pestisid hazırlanmasında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Killer, pestisidlerin toksisitesinin korunmasında, bitkiler tarafından alınmasının engellenmesinde ve toksikantın uniform olarak dağılmasını sağlamada önemlidir.

Petrol Endüstrisinde: Bentonitler; petrol sondaajlarında delgi akışkanlığını sağlama ve arıtma işlemi sırasında

renk giderme gibi çok çeşitli kullanımlara sahiptir. Kil minerallerinin petroldeki organik maddelerin dönüşümünde katalizör olarak etkidiği Grim 1947, Johns ve Shimoyama 1972 tarafından belirtilmiştir.

Katalizör Olarak Kullanımı: Bentonitler petrol arıtma operasyonunun kraking prosesi sırasında normal basınç ve 425 - 500 C sıcaklıkta, 6 - 20 sn lik temas süresi altında bir seri karmaşık reaksiyonlar olmakta ve ilk olarak % 5 oranında Metan ve Propan, % 10 oranında Bütan ve % 45 oranında gaz yağı oluşurken, % 40 oranındaki kısım değişmeden kalmaktadır.

Burada katalizör olarak iki tip kil kullanılmaktadır. Her ikisinde Al ve Si bileşikleri olup, birincisi alüminyum ve silisyumun bileşiklerinden sentezlenirken ikincisi belirli tip killerden hazırlanmaktadır. Katalizör olarak kullanılan killer, kaolinit, halloysit ve bentonitlerden hazırlanmaktadır. Kullanım için saf smektitler tercih edilirken, genel olarak 500 - 600 C da kalsine edildikten sonra HCL veya H_2SO_4 ile işlenerek aktive edilmiş killer kullanılmaktadır.

Radyoaktif Artıkların Saklanması: Atomik enerjinin geliştirilmesiyle radyoaktif atıkların saklanması hayati bir önem taşımaktadır. Özellikle sezyum ve stronsiyumun izotopları, uzun yarı ömürleri nedeniyle (Cs: Sr:) önemlidir. Killerin bu alanda kullanımı, izotopları adsorplama özelliğinden dolayıdır. Bu alanda bentonitler gibi yüksek KDK ne sahip killer kullanılmaktadır.

Şarap, Bira ve Şıracılıkta: Saywell (1935) bazı bentonitlerin demir içeren şarapların renklerinin açılmasında etkin bir madde olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Silva (1948) bentoniti, şeker kamışı özsuunun renginin giderilmesinde ve arıtılmasında kireç ile bir arada kullanmıştır. Esmé ve Desibere (1951) bentonitlerin; şarapların, likörlerin, şıranın, biranın ve sirkelin renklerinin açılmasında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Renk Giderme Prosesinde Kullanımı: Kil mineralleri hayvansal ve bitkisel yağlarda (domuz yağı, palmye yağı, soya yağı, çığit yağı, hidrokarbonlar gibi) bulunan çeşitli mineral renk maddelerinin giderilmesinde yaygın bir kullanıma sahiptir. Killer yağların renk giderilmesinde olduğu gibi yine yağların nötralize ve dehidrate edilmesi ile kokunun giderilmesinde de yaygın bir kullanıma sahiptir. Proses içinde küçük miktarlarda (% 0.5 ve 2) kullanıldığından, yağ için zararlı değildir ve iyi bir santrifüjleme ile geri kazanılmaktadır.

Bunlardan başka bentonitler petrol rafinasyonunda sülfür ve diğer zararlı elementlerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Ayrıca rafinasyonda istenmeyen asfaltit gibi maddelerin aglomerasyonla ortamdan uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Yapıştırıcılarda: Bentonitler yüksek dispersiyon ve süspansiyon özellikleri nedeniyle lateks ve asfaltit türü yapıştırıcılarda kullanılmaktadır. Amerika da bentonit

ihativa eden kazein ve sodyum silikat içeren yapıştırıcılar patentli olarak üretilmektedir. Buna benzer şekilde organik madde ile kaplanmış smektitler, killerin çeşitli organik sıvılardaki jel özelliğinden dolayı bazı tip yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.

Yiyeceklerde Kullanımı: Bentonitler peletlenmiş hayvan yiyeceklerinde küçük miktarlarda (% 1 - 5) bağlama maddesi olarak kullanılmaktadır. Holden (1948) yiyeceklerde, toplam tahıl içeriğinin ağırlıkça % 0.25 - 1.25 i kadar bentonit ilavesi ile bayatlamamanın geciktirilebileceğini öne sürmüştür.

Gres Yağlarında Kullanımı: Bentonitlerden hazırlanmış organik madde ile kaplı smektitler, sabunların yerine, motor yağı greslerinin jel özelliğini dengelemek için kullanılmaktadır. Hauser (1950) ve Jordan (1950) organik madde ile kaplanmış smektitler ile hazırlanmış greslerin üstün özelliklere sahip olduklarını vurgulamışlardır.

Tıpta, Eczacılıkta ve Kozmetikte Kullanımı: Bu alanda bentonitlerin kullanımı patent olarak işlendiğinden konu tam olarak bilinmemektedir. Cucivreanu (1972) bazı antibiyotiklerin bentonit pastası içinde stabilizesinin arttığını belirtmişlerdir. Novelli (1972) bentonitin tıptaki kullanımını kokain, morfin, nikotin ve strikinin gibi uyuşturucuların toksisitelerinin antidol etkisini içine aldığı ve radyolojik uygulamalarda toksik etkiyi azaltmak için BaSO süspansiyonuna katıldığını belirt-

miştir. Ayrıca bentonitler vitamin hazırlanmasında de-riştirme ve saflaştırma maddesi olarakta kullanılmaktadı-
dır.

Mürekkeplerde Kullanımı: Organik madde ile kaplanmış smektitler bazı mürekkeplerde yazma işlemi sırasında donukluk, nüfuz etme ve kıvam kontrolünde kullanıldığını Curada, Praeg (1956), Voet, Yelmgren (1956) belirtmişlerdir.

Boyalarda Kullanımı: Killler yağ, lateks, su ve organik kimyasalların bir veya bir kaçında küçük miktarlar aa boya aracı olarak kullanılmaktadır. Boya bileşiminde killerin farklı tipleri kullanılmakla beraber boyaya iyi özellikler kazandırmaktadır. Bazı tip boyalarda ise ana bileşendir. Bentonitler su veya yağ kökenli boyaaların her ikisinde de kullanıma sahiptir. Su kökenli boyalarda bentonitler süspansiyon ve koyulaştırma maddesi olarak sanayi ürünlerinde kullanılırken, yağ kökenli boyalarda kıvamlaştırma maddesi olarak kullanılırlar.

1.6. Smektit Organik Kompleksleri

Smektit - organik kompleksleri uzun zamandan beri bilinmekte ve iyon - değiştiriciler olarak isimlendirilmektedir. Bir veya daha çok moleküler tabakaların sıklığı içinde organik moleküllerle smektit taneciklerinin tamamen kaplanabilmesi organik katyonun doğasına ve boyutuna bağlıdır. Oluşan kompleksler organik kaplı tanecikler gibi hidrofobik ve oleofiliktir, Bunlar çeşitli organik bileşikler ile polimerize edilmişlerdir.

Uzun zamandan beri bilinmekte olan smektit - organik kompleksleri polar organik moleküller ile smektitlerin reaksiyonları ile elde edilmektedir. Reaksiyonun asitliği adsorplanmış su ve organik molekülün polaritesi ile artmaktadır. Polar moliküller smektit katmanlarına hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Bu durumda yüksek polar moleküller smektitlerin yüzeyleri üzerinde adsorplanmaktadır.

1.7. Ziraatta Killerin Kullanımı ve Önemi

Bitkilende arzu edilen bir büyüme için gerekli bulunan toprağın belirli niteliklere sahip olması gerekmektedir. Killi bir toprak ziraata uygun, bitkilerin en verimli şekilde büyümesini sağlayacak vasıflara sahiptir. Bu vasıflar şu şekilde sıralanabilir,

- uzun süren yağışlardan sonra çabuk kurumamalı, yani optimum su tutma kapasitesine sahip olmalı.
- Belirli bir işlenme özelliğini sahiptir. Yumuşaktır, kolay sürülebilir ve rahat çalışılır.
- Bitki köklerinin kuru ve sert toprağa nüfuzu zor değildir.
- Gübreler için zengin bir tutma kapasitesine sahiptir. Gübredeki bitkiler için gerekli tüm bileşenleri tutarak yağmurla yıkanmasını önler.
- Sahip olduğu kapasite ile organik materyali tutarak onu oksiasyon ve çürüme yolu ile bitkiler için yararlı hale getirir.
- Bitki büyümesi için birinci derecede gerekli olan

K, Ca v.d. gibi elementleri tutar.

Bentonitler yukarıda sayduğumuz özelliklerinden başka daha sayısız özelliklerinden dolayı ziraatta önemli bir kullanıma sahiptir. Bentonitler daha önce de bahsedildiği gibi küçük miktarlar da su tutma ve adsorplama özelliği gösterirler. Özellikle Sodyum-bentonitler küçük miktarlar da su adsorplayarak şişme özelliğinden dolayı, toprağa yapışık ve plastiklik kazandırmaktadır. Kalsiyum - bentonitlerin su tutma kapasiteleri az olduğundan şişme özelliği göstermezler. Ancak bu, bitkiler için zararlı bir etken değildir.

Bentonitler kurduğunda yüzey alanları küçülmekte ve sertleşmektedir. Bu özellik Sodyum - bentonitlerde görülmektedir. ve zirai kullanım için önemli değildir. Bentonitlerin işlenmesi, Sodyum - bentonitler için yetirimsiz olurken Kalsiyum - bentonitler için yeterli olmaktadır.

Bitki nütrientlerini tutabilecek yüksek bir kation değiştirme kapasitesine sahip killen ziraat alanlarında tercih edilmektedir. Bentonitler bitkiler için gerekli organik materyalide tuttuklarından bu tür killerdendir.

Kalsiyum - bentonitler bitkilerin büyümesinde birinci derecede önemli olan kalsiyum kaynağı niteliğindedir. Bununla beraber çeşitli bitkilerin büyümesi (domates için Cu, ıspanak için Mn) için çeşitli eser elementlerinde gerekli olduğu ve bunları kil minerallerinin büyük ölçüde sağladığı bilinmektedir. (Grim, R.E., 1968)

II. KİL MİNERALLERİNİN TANINMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

2.1. Örnek hazırlama işlemleri

Çözünürleştirme Teknikleri: Mineral örneklerindeki toplam element miktarının tayini için örneğin genellikle tam olarak çözeltiye alınması gerekir. Tam olarak çözeltiye alma, ancak çözünürleştirme ile mümkündür. Çözünürleştirme yöntemleri başlıca 2 grupta incelenebilir.

(a) Asitlerle çözünürleştirme

(b) Eritişle çözünürleştirme

Mineral örneğinin çözünürleştirilmesinde hangi yöntemin uygulanacağı, büyük ölçüde uygulanacak analitik teknige bağlıdır.

(a) Asitlerle çözünürleştirme: Asitlerde çözünürleştirme,

1. Yükseltgen asitlerle çözünürleştirme

(HNO_3 , HClO_4 , der. H_2SO_4)

2. Yükseltgen olmayan asitlerle çözünürleştirme.

(HCl , HF , H_3PO_4 , HBr , sey. H_2SO_4 , sey. HClO_4)

olmak üzere 2 grupta incelenebilir. Mineral örneklerinin tam olarak çözünürleştirilmesinde asitlerin tek tek kullanımı genellikle iyi sonuç vermez. Bu nedenle 2 veya daha fazla asit karışımları kullanılır. Ancak, tam analiz yerine mineraldeki yalnız bir veya bir kaç elementin analizi gerekiyorsa, elementin ve mineralin niteliğine göre, tek bir yükseltgen asit ve hatta yükseltgen olmayan asitler bile yeterli olabilir. Burada özellikle kil ve benzeri minerallerin tam çözünürleştirilmesine yönelik

olarak, en çok kullanılan bir kaç asit karışımı üzerinde durulacaktır.

1. HF/HClO_4 çözünürleştirilmesi: HF silikatlarla uçucu SiF_4 bileşiğini oluşturur. Eğer kuvvetli asitli ortamda ısıtılırsa organik maddeler HClO_4 ile parçalanır. Yüksek oranda organik madde içeren minerallerin önce $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ karışımı ile muamele edilerek organik maddelerin çoğunluğunun uzaklaştırılması gerekir. Alüminyumca zengin örneklerin bu yöntemle çözünürleştirilmesinde, AlF_3 çökme olasılığı nedeniyle, tavsiye edilmez. İşlem platin veya teflon krezelerde yapılır.

2. $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ çözünürleştirilmesi : Bu karışım organik maddelerin çözünürleştirilmesinde oldukça etkin ise de bazı mineralleri parçalayamaz. Silikatlar, alüminyum ve potasyum artık olarak kalır. Mineraldeki fosfat tayininde eskiden beri kullanılmaktadır. Bu karışımda en zor çözünen apatit minerali dahi % 95 oranında çözünürleşir.

3. $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ (Kral suyu) çözünürleştirilmesi : Bu yöntemle mineral ve toprak örneklerinin büyük bir kısmı çözünürleştirilebilir. Yöntemde dikkat edilmesi gereken en önemli husus, örneğin yeterince öğütülmüş olması ve buharlaştırma işleminin en az 3 - 4 kez kuruluğa kadar sürdürülmesidir.

(b) Eritişle Çözünürleştirme : Eritişle çözünürleştirmelerde, asitlerde olduğu gibi 2 grupta incelenir.

1. Asidik eritiş : Akıtıcı olarak bazik karakterli bisülfat veya pirosülfat gibi bir bileşik kullanılır.

2. Bazik eritiş : Akıtıcı olarak bazik karakterli NaOH, KOH, Na₂O₂, Na₂CO₃, H₂BO₃ gibi bir bileşik kullanılır ve asidik karakterli maddelerin çözünürleştirilmesinde etkindir.

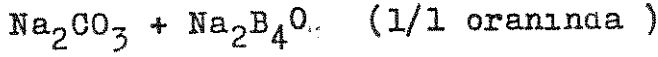
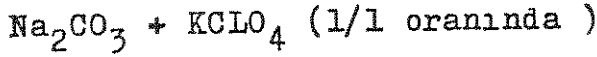
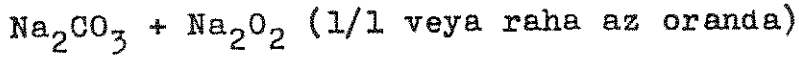
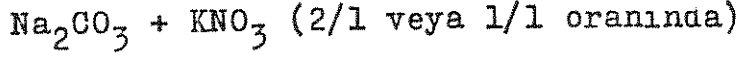
Kil örneklerinin çözünürleştirilmesinde yukarıda sayılan akıtıcı maddeler tek olarak kullanılabileceği gibi ikili veya üçlü karışımları halinde de kullanılabilir. Eğer örnekte silis tayini yapılacaksa en etkili eritiş türlerinden biri Na₂CO₃ eritişidir. Ancak Na ve K tayini yapılacaksa lityum metaborat eritişi en uygundur. Eritişler içinde alkali peroksitlerle yapılanlar en etkili olanıdır.

Eritişlerin bir başka yararı da eritiş sonunda oluşan pastanın renklenmesi ve bununda örnekteki madde hakkında bilgi vermesidir. Eritiş sonunda, elementler genellikle en yüksek değerliklerine çıkar ve bunlarda renklidir.

1. Karbonat eritişi : Kil, eğer susuz Na₂CO₃ ile eritiş yapılırsa, yapısında bulunan mineral maddeler, asitte çözünen tuzlarına dönüşürler. Çözünürleştirmenin başarılı olması için Na₂CO₃ miktarının örneğin en az 8 - 10 katı olması gerekir. Aşırı miktarda demir ve mangan içeren örneklerin eritişi özel bir dikkati gerektirir. Çünkü bunlar platin ile alaşım yapabilirler. Bu nedale % 20 den fazla demir veya % 1 den fazla mangan içeren minerallerin analizinde, önce kral suyu ile muamele ve daha sonra eritiş yapılması önerilir.

Karbonat eritişinde çözünürleştirici olarak

yalnız Na_2CO_3 veya K_2CO_3 kullanılabileceği gibi bunların karışımları halinde veya bunlara çeşitli katkımaddelerinin katılmasıyla da kullanılabilir. Bunların bir kaçını şu şekilde özetleyebiliriz.



2. Alkali baz (NaOH) eritışı : Sodyum veya potasyum hidroksitleri, etkin bir çözünürleştirici olup, çoğu metalin çözeltiye alınmasını sağlar. Silis ve alüminyumlu örneklerin çözünürleştirilmesinde pratik avantajları vardır. Eritiş sıcaklığı Na_2CO_3 ünkinden daha düşüktür. Platin veya nikel kroze kullanılabilir.

3. Persülfat eritışı : Persülfat, asidik bir çözünürleştiricidir. Özellikle oksitlere karşı etkilidir. Silikatlar için Na_2CO_3 kadar etkili değildir. En önemli avantajı eritış sıcaklığı düşük olduğundan, tepkimenin bor-silikat camından yapılmış tüplerde de gerçekleştirilebilmesidir.

2.2. Element Analiz Yöntemleri

Kil örnekleri içinde bulunan elementlerin miktarının bilinmesi gerek örneğin mineralojik analizi gerekse seramikçiler açısından önemlidir. Bu nedenle analiz için uygun bir alet seçimi sonuçların doğruluğu açısından önem kazanmaktadır. Bu alanda en fazla kullanılanları kısaca inceleyelim. (Grimshaw, R.W., 1980)

2.2.1. Klasik Metodlarla Kimyasal Analiz

Kil minerali uygun bir şekilde çözünürleştirildikten sonra herhangi bir klasik metodla analiz edilir. Ancak özellikle mineral analizlerinde ortamda birden fazla element olacağından iyi bir ayırma sağlanamamaktadır. Özellikle Fe ve Al içeren örneklerde bu elementlerin tayininde ortam pH sınırın çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Aşağıda özellikle kilde bulunan elementlerin klasik metodlarla kimyasal analiz yöntemleri ve kullanılan ayırıcılar verilmiştir.

Alüminyum (Al): 8-hydroxyquinoline ile gravimetrik, CyDTA ile titrimetrik, 8-hydroxyquinoline ve pyrocatechol violet ile fotometrik metodlarla tayin edilebilir.

Silisyum (Si): HF/H₂SO₄ ve HClO₄/HNO₃ çözünürleştirilmesi ile ve Na₂CO₃ /K₂CO₃ eritimi ile gravimetrik olarak, Amonyum molibdat + tartarik asit + l-amino 2-naftol-4-sulfonik asit karışımı ile spektrofotometrik, Amonyum molibdat + okzalik asit + l-amino 2-naftol-4-sulfonik asit karışımı ile fotometrik metotla tayin edilebilir.

Demir (Fe) : l-10 fenanthroline ile spektrofotometrik, kalay klorür ve seryum sülfat ile titrimetrik olarak.

Magnezyum (Mg): EDTA ile titrimetrik, 8-hydrox quinoline ile gravimetrik metotlarla tayin edilebilir.

Kalsiyum (Ca) : EDTA ve cyclo-tris-7-(1-aso,8-naphthalene-3:6-disulfonic asit) ile fotometrik, EDTA ile titrimetrik, amonyum okzalat ve $KMnO_4$ ile gravimetrik metotlarla tayin edilebilir.

Titan (Ti) : H_2O_2 ile spektrofotometrik, Diantipyrylmethane ile spektrofotometrik olarak tayin edilebilir.

2.2.2. Aletli Analiz Teknikleri

Aletli analiz tekniklerinde de analiz edilecek örnek kullanılacak aletin gerektirdiği şekilde hazırlanmalıdır. Aşağıda bu teknikler kısaca özellikle kilde bulunan element analizleri açısından incelenecektir.

2.2.2.1. Alev Fotometresi

Na, K, Ca, Li gibi elementlerin klorür tuzlarının bunzenli beki alevini renklendirdikleri çok eskiden beri bilinmektedir. Bunların alev renkleri rengin şiddeti ortamdaki konsantrasyonları ile orantılıdır. Bu teknikte yakıt olarak tayini yapılacak elementin uyarılma sıcaklığına bağlı olarak, hava gazı, propan, butan, hidrojen ve asetilen yakıtlarından biri kullanılır. Bu yöntemle tayin edilebilen elementler; Na, Li, K, Ca, Cs, Cr, In, Sr, Ba, Cu, Pb dur.

2.2.2.2. UV/Vis Spektrofotometresi

Bu metodla bir çok element uygun bir kompleksleştirici ile belli bir pH da kompleksleştirildikten sonra uygun dalga boyunda ölçüm alınarak analizi yapılır.

Tablo.2.2.2.2.1. de kilde bulunan elementlerin UV/Vis spektrofotometresi ile analizinde kullanılan kompleksleştirici ve dalga boyu aralığı verilmiştir.

Tablo.2.2.2.2.1. Kilde bulunan bazı elementlerin spektrofotometrik analizi için uygun kompleksleştirici ve dalga boyu.

(Jeffery, P.G., Hutchison, D., 1980)

Element	Kompleksleştirici	Dalga Boyu (nm)
Si	Amonyum molibdat	650
Al	8-hydroxquinoline	450
Fe	1-10 phenanthroline	555 - 640
Ti	Hidrojen peroksit	400 - 410

2.2.2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

AAS nin çalışma prensibi; Işın kaynağı (oyuk katod lambası) katod maddesine uygun olarak, genellikle tek dalga boyuna ışın yayar. Öte yandan atomlaştırıcı ünitesinde analizlenecek elementin atomları oluşturulur.

Deney koşullarında temel haldeki atomlar çoğunluktadır.

Oyuk katod lambasının gelen rezonans ışınlar, temel haldeki ışınları uyarırlar ve böylece şiddetleri azalır. Monokromatör, söğürulan ışını ayırır ve aedektöre verir.

Buraya ışın güçlendirilir ve elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal analog, dijital veya çizim olarak verilir. Rezonans ışının şiddeti alevde örnek bulunduğu ve bulunmadığı duruma ölçülür. Her iki ölçümlerin oranı soğurumun dolayısıyla ölçülen elementin bir ölçüsüdür.

Bu metotta elementler atomlaşma sıcaklıklarının farklı oluşu nedeniyle farklı alev karışımları kullanılarak tayin edilir. Bu metod kil ve diğer seramik materyallerinin analizinde iyi bir potansiyele sahiptir. Tablo.2.2.2.3.1. de AAS ile tayin edilebilen elementler ve kullanılan alev türleri verilmiştir.

Tablo.2.2.2.3.1. AAS ile tayin edilebilen elementler ve kullanılan alev türleri. (Grimshaw, R.W., 1980)

Alev	Elementler
Hava / H ₂	As, Se, Sn
Hava / Propan	Ag, Cs, K, Li, Na, Rb
Hava / Asetilen	Ag, Au, Ba, Bi, Ca, Cd Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, In, In, Ir, K, Li, Mg, Mn Na, Ni, Pb, Pt, Rb, Ru Rh, Sb, Sr, Tl, Zn
N ₂ O ₅ / Asetilen	Al, B, Be, Si

2.2.2.4. Atomik Emisyon Spektrofotometresi (AES)

Bu metodla kimyasal elementler, dış orbital elektronlarının enerji değişimine dayalı optik bölgedeki spektral çizgileri ile tayin edilir.

Örnek iyice homojenize edildikten sonra çözmeye gerek kalmadan katı fazda analiz edilir. (Özellikle katı örnekler için) 100 mg örnek çoğu kez analiz için yeterlidir. Uyarma kaynakları olarak elektrikli, kimyasal ve termik uyarma kaynakları kullanılır. Işık şiddetleri fotoğrafik veya fotoelektrik olarak ölçülür.

Filiz, oksit ve mineralojik örnekler toz haline getirildikten sonra grafit veya metal tozu ile karıştırılarak iletken hale getirildikten sonra elektrikli kaynaklarla veya arkla analiz edilir. Bu metodla AAS de tayin edilebilen elementlerin tümü analiz edilebilir. Kil de bulunan tüm elementler analiz edilmektedir.

2.2.2.5. X-Işınları Fluoresansı

Bu teknikte mineral örneği geniş bir dalga boyu aralığında x-ışınları ile bombardıman edilir. Elektron bombardımanı ile elde edilen x-ışınlarındaki karakteristik çizgilerin analitik amaçlı kullanılması cisgilerin altında oluşan sürekli bir spektrum nedeniyle çekiciliğini kaybetmektedir. Bunun yanında örneklerin x-ışınları ile aydınlatılması sonucunda oluşan x-ışınlarında sadece örnekteki elementlere özgü çizgiler gözlenirki bu analiz yöntemi "x-ışını floresans spektrometresi" olarak tanımlanır.

Killer ve benzeri materyaller boraks eritışı ile

cam haline getirildikten sonra bu teknik ile iyi bir şekilde analizlenmektedir. Bu teknik periyodik tablonun ortasında bulunan elementlerin analizinde kullanılan bir tekniktir. (Grimshaw, R.W., 1980)

2.2.2.6. Elektron Uyarma Analizi

Bu analiz tekniği x-ışınları flouresans tekniği ile benzer olmakla beraber bombardıman kaynağı olarak elektron deketi kullanılmaktadır. Bu teknikte x-ışınları, örnek içine daha çok girmekle beraber, aynı şartlar altında elementlerin elektron orbitalleri karakteristik x-ışını dalga rasyasyonu yayımlarlar. Bu teknik küçük atom numaralı elementlerin tayininde avantajlı olmaktadır. Killer ve diğer alümina silikatlar bu teknikle analizlenmektedir. Analiz için örneğin uniform cam haline getirilmesi gerekmektedir.

X-ışınları flouresans ve elektron uyarma tekniğinin her ikisinde benzer örnekler için uygun tekniklerdir. Geniş bir element aralığında bir arada hızlı bir analiz yapılmaktadır. Çoklu analizde süre çok kısadır.

2.2.2.7. Elektron Probe Analizi

Elementler, karakteristik dalga boyundaki radyasyonda yayımlanan elektron demetlerini absorbe etme eğilimi gösterirler. Elektron probe analizi aşırı derecede pahalı olmasına karşılık sadece elementel analiz içinde değerlidir. Fakat kristal içindeki farklı elementlerin pozisyonlarının tayininde de kullanılmaktadır.

Bu teknik curuf veya katı-katı faz reaksiyonu çalışmaları-
larında pahalı bir tekniktir. I.A. White ve arkadaşları
bu teknik ile potasyum iyonlarının uzaklaşmasına bağlı
olarak mika pullarının doğal bozunmasını çalışmışlardır.
(Grimshaw, R.W., 1980)

2.2.2.8. Polarografi

Polarografi tekniğinin temeli ilk olarak J. Heyrousky
tarafından geliştirilmiştir. (Heyrousky, J., 1960)
Temel olarak özel bir element veya elementin uygun bir
elektrolit içinde bulunduğu çözeltiye sürekli elektrik-
sel potansiyelin artırılması işlemi uygulanır.

Eğer koşullar doğru olarak seçilmişse bir ele-
mentin yükseltgenme basamağına bağlı olarak karakteris-
tik bir potansiyelde $1 e^-$ olarak indirgenir ve miktar
iletkenlikteki değişmeye bağlı olarak belirlenir.

Bu metod geniş uygulamalara sahip olmakla bera-
ber çözeltiye kompleks iyon şeklinde olan ve valans yükü
bulunan geçiş grubu elementlerinin analizi için uygundur.
Bu teknik geleneksel kimyasal analiz yöntemleri ile bir
arada yardımcı teknik olarak kullanılmaktadır.

(Grimshaw, R.W., 1980)

2.2.2.9. Kromatografik Analiz

Kromatografik analiz farklı bileşiklerin uygun bir adsor-
ban üzerinde tutulması esasına dayanır. Bileşenler
uygun bir ortamda çözündürülmüştür veya süspansiyon halde-
dir. Kromatografik analizde analiz edilecek bileşenler
farklı oranlarda ortam içinde hareket etmektedirler.

Bu metouda uygun bir reçine ile doyurulmuş kağıt yüzeyinden aşağı doğru hareket eden çözeltiyi kapsamına almaktadır. Belirli bir zaman periyodu sonunda çözeltideki bileşenler kağıt üzerinde farklı mesafelerde ayrılmaktadır, (Grimshaw, R.W., 1980)

2.3. Mineralojik Analiz Yöntemleri

Kil minerallerinin mineralojik analizinin saptanması için günümüzde çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler, Mineralojik ayırma ve analiz, Elektron mikroskobisi, Diferansiyal termik analiz (DTA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve Infra-red spektroskopisi (IR) dir.

2.3.1. Mikroskopik Ayırma ve Analiz

Bu metod mineralojinin en eski devirlerinde analiz ve sınıflandırmada kullanılan temel metodların ilkidir. Metodun temeli örneğin gözle veya mikroskop altında büyütülerek incelenmesi esasına dayanır. Kil mineralojisi içinde kil partiküllerinin karşı karşıya gelmesi analizde en büyük engeldir. Ancak benzer şartlar altında bu yöntemle birçok kil mineralinin optik özellikleri ölçülmektedir. (Grimshaw, R.W., 1980)

2.3.2. Elektron Mikroskobisi

Elektron mikroskobu optik lens sistemleri kullanılarak yüksek bir büyültme aracıdır. Bu yöntemde radbasyon kaynağı ışık olmayıp kısa dalga boyuna sahip elektron demetidir. Elektron mikroskobu geniş tane büyüklüğü aralığında ham kil içindeki her bir mineralin tanınmasında

kullanılmaktadır. Çok büyük partiküller yıkama ile uzaklaştırılarak 2 m den daha küçük tanecikler analiz edilir. Kil mineral kesitleri su içinde küçük zerreciklerin dispersiyon edilmesiyle hazırlanır. Suyun buharlaştırılmasıyla örnek elektron mikroskobu analizi için hazırdır.

Bu yöntemle kaolinit hegzagonal yerlerindeki sıklık oranı ile (1:12) karakterize edilirken, montmorillonit karakteristik lifli tabiatıyla tanınmaktadır.

(Grimshaw, R.W., 1980)

2.3.3. Diferansiyal Termik Analiz (DTA)

Bu yöntemle analiz: Mineralin ısıtılması veya soğutulmasıyla madde içerisindeki ısı alışverişi sırasında yürüyen dönüşümleri saptayarak yapılır. Bu yöntem aynı fırında, aynı geometride yanyana bulunan örnek ve referans maddeleri arasındaki sıcaklık farkı ile ortamın mutlak sıcaklığının, belli bir hız ile ısımaya yada soğuma sırasında zamana bağlı olarak ölçülmesine dayanır.

Termik dönüşüm sırasında alınan veya verilen ısının büyüklüğüne bağlı olarak, örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı ortadan kalkar. Referans olarak kullanılan madde ısı alışverişi ile kimyasal reaksiyon, dehidrasyon (H_2O giderme), dehidroksilasyon (OH^- giderme), CO_2 çıkışı veya faz dönüşümü vermemelidir.

Termal analiz sırasında kil minerallerinde olası olayları şu şekilde sıralanabilir. (Grimshaw, R.W., 1980)

1. Dehidrasyon: Higroskopik ve tabakalar arası suyun, 100 - 300 °C arasında uzaklaşmasına ait, DTA eğrisindeki minimum pik, endotermik olayı belirtir.
2. Dehidroksilasyon: Yapı birimlerinde bulunan OH gruplarının 300 - 900 °C arasında uzaklaşmasından görülen, değişik genişlikteki minimum pik, endotermik uğer bir olayı gösterir.
3. Faz Dönüşümü: 900 °C ın üzerinde yeniden kristallenme veya birleşme ile olmaktadır. DTA eğrisinde, ekzotermik bir olayı belirten maksimum pikle görülür.

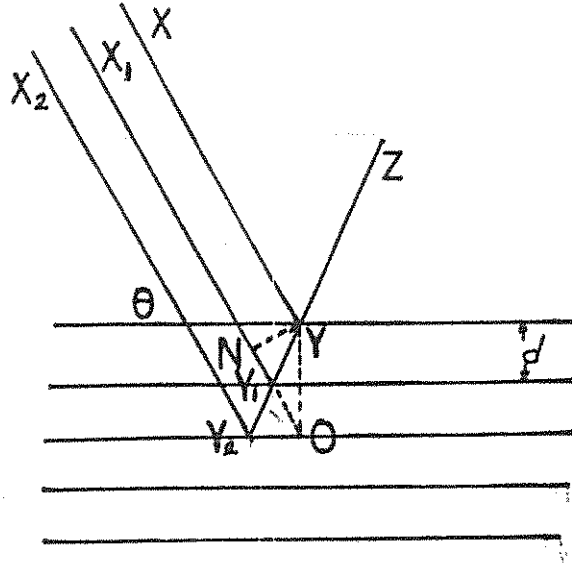
2.3.4. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

X-ışınları difraksiyonu tekniği ile bir kil içerisindeki minerallerin tümü miktarlarıyla birlikte kolaylıkla saptanabilir.

Bu yöntemde belli dalga boyundaki bir x-ışınları ueketi özel olarak hazırlanmış kil örneği üzerine düşürüldüğünde ışınların kristal düzlemi ile yaptıkları θ açısıyla yansırılar. Bu yansıma,

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

şeklinde verilen Bragg kanununa uyar. Burada, n:sabit, λ :X-ışını dalga boyu, θ :Bragg açısı, d:katmanlar arası mesafedir. Yukarıda verilen uenklemde 001 düzlemleri arası d uzaklığı ölçülür. bulunan d değeri ise kil mineralinin katman kalınlığını verir. Olay teorik olarak şu şekilde gerçekleşmektedir.



Şekil.2.3.4.1. Difraksiyon demetlerinin teorisi.

(Grimshaw, R.W., 1980)

Şekil de $X, X_1, X_2, X_3 \dots$ örnek üzerine gönderilen x -ışınları demetleridir. $Y, Y_1, Y_2, Y_3 \dots$ ise bu ışınların tabakalardan yansıyarak YZ boyunca güçlenmiş halidir. Her birinin yol uzunluğu farklı olup $XYZ, X_1Y_1Z, X_2Y_2Z, \dots$ olarak gösterilmiştir. Şekil den,

$$Y_1O = Y_1Y$$

ve

$$OYN = \theta$$

dır. XYZ ve X_1Y_1Z ışınları arasındaki yol farkı NO dur.

Çünkü

$$XY = X_1N$$

$$Y_1Y = Y_1O$$

buradan

$$\sin \theta = \frac{NO}{YO} = \frac{NO}{2a}$$

ve

$$NO = 2a \sin \theta$$

dır.

Benzer şekilde $X_2 Y_2 Z$ ve $X_1 Y_1 Z$ arasındaki yol farkıda hesaplanabilir. NO mesafesi saçılan radyasyonun dalga boyu ile tamamen eşittir.

Kristalden yansıyan ışınlar fotoğraf filmi üzerine veya Geiger - Müller sayacına verildiğinde karakteristik olan noktaların veya çizgilerin bir serisi alınır. Buradan da kristal kafesi içindeki atomların düzlem pozisyonları bulunur. Bu çizgiler her bir mineral için karakteristikdir.

Kil minerallerinin diğer düzlemler arası uzaklığı birbirine çok yakın olduğundan, bu sonuçlar yararlı olmamaktadır. Ancak 001 düzlemleri arasındaki uzaklık oldukça ayırdedicidir ve killerin tanınmasında kolayca kullanılır.

Kaolinit, 7.15, 4.5 - 3.56, 2.56 - 2.34 Å arasındaki difraksiyon izleri ile karakterize edilebilir. Hidratize halloysit 10.1 Å daki izinden ayırdedilebilmektedir. Hidratize olmayan halloysit ise kaolinitten pek farklı değildir. Ancak 7.4, 4.4 ve 3.62 Å daki üç zayıf pik ve 3.2 - 2.6 Å arasında yayılan bir seri küçük pikten tanınabilir. Montmorillonit 12 - 15 Å arasında yaygın ve şiddetli bir pikle karakterize edilir. Katmanlar arası suyun sayısına ve katyonların türüne göre pikin yeri değişebilmektedir. Montmorillonitin iki önemli

piki ise 4.5°Å civarındadır. illit mineralinin karakteristik piki 10°Å da görülür.

Pratikte seramik çalışmaları içinde x-ışınlarının kullanımı şu şekilde özetlenebilir. (Grimshaw, R.W., 1980)

1. Araştırılacak seramik materyali başlıca kristalli veya genellikle amorf yapıda ise de, bir mikroskop altında açıkça görülebilecek daha küçük partiküllerin bileşimidir.
2. Her bir kristal madde içerisindeki kafes yapılar belirlenebilir.
3. Bir seramik gövde içindeki çoğunluk kristalli mineraller özdeştir.
4. Uygun şartlar altında bir madde içerisindeki bir veya daha çok mineralin oranı tahmin edilebilir.
5. Bir örnek içindeki kristalli taneciklerin tane büyüklüğü ölçülebilir.

2.3.5. Infra-red Spektrometresi (IR)

Infra-red spektroskopisinde de ışın kaynağı olarak radyasyon kullanılır. Fakat kullanılan radyasyon visible ışığa göre çok daha uzun dalga boyuna sahiptir.

Infra-red de tarif edilmiş spektrumun dalga boyu aralığı $0.75 - 300$ mikron aralığındadır. $2 - 25$ mikron bölgesi ise kristaller ve minerallerle yapılan çalışmalarla önemli bölgedir. $(1 \text{ mikron} = 10^{-4} \text{ cm})$ $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ frekans alanı içinde çoğunlukla ifade edilir.

Kristal içindeki moleküler gruplar karakteristik uönmelere sahiptir. Silika tetraheuronlarındaki

silikon katyonu dört oksijen anyonunun ortasında yer almaktadır. Dönmeler pozitif yüklü silisyumun yer de-ğiştirmesi ile negatif yüklü oksijenlere nisbeten silisyum atomunda olmaktadır. (Grimshaw. R.W., 1980)

Minerallerde bulunan çeşitli gruplar karakteristik absorpsiyon bandlarına sahiptir. -O-H grubu 3500 cm de güçlü bir absorpsiyona sahiptir. Bu yöntemin killerde kullanımı, mineral içeriğinin saptanmasından çok, yüzeyin kimyasal yapısının aydınlatılmasına yöneliktir. Ek.4 de kil minerallerinin IR spektrum bandları ve Ek.3. de dalga boyunun (μm) dalga sayısına (cm^{-1}) geçiş cetveli verilmiştir.

2.4. Fiziksel Analiz Yöntemleri

Fiziksel analiz metodları seramik materyalleri içindeki minerallerin analizinde kullanılmaktadır. Fakat genel uygulamalarda yöntemin ana hatları çizilmemiştir. Ek.2. de bazı kil minerallerinin önemli fiziksel özellikleri verilmiştir. Aşağıda fiziksel analiz yöntemleri kısaca anlatılmıştır.

Spesifik Yoğunluk: Saf minerallerin spesifik yoğunluğ her bir örnek için sabittir ve sınıflandırmada temel kriter olarak alınmaktadır. Benzer kimyasal bileşimdeki farklı mineraller spesifik yoğunluklarının ölçülmesi ile farklıdırılabilir. Örneğ in, silikat mineralleri, quartz, cristabolit ve tridymite 2.65, 2.32 ve 2.28 değerlerine sahiptir. Yine benzer şekilde alümina-silikatlar, kyanite andalusite ve sillimanite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si O}_2$ bileşiminde olup

spesifik yoğunlukları, 3.59, 3.18 ve 3.08 değerindedir. Sertlik: Bir mineralin sertliği, kristal yapısının temel özelliği olup sınıflandırmada kriter olarak kullanılmaktadır. Bir mineralin sertliği, saf bir standart minerale karşı ölçülmektedir.

Renk: Bir çok seramik materyalleri saf olduğu zaman genellikle beyaz renktedir. İçerisindeki kirliliklere bağlı olarak renk beyazın türevleri şeklinde oluşmaktadır. Örneğin Fe bileşikleri bulunduğu anda renk; sarı, kırmızı, kahverengi, siyah ve kahverengimsi sarı olmaktadır, kobalt ve bakır bileşikleri, mavi ve yeşil renge sahiptir.

III. DENEYSEL KISIM

3.1. Kimyasal Analiz

3.1.1. Kimyasal Reaktifler ve Stok Çözeltiler

Alev fotometresi için kullanılan stok çözeltiler:

1000 ppm K : 1.9068 gr KCL (Merck 4935) alınarak balonjojede 1 lt ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Na : 2.5419 gr NaCL (Merck 6400) alınaram balonjojede 1 lt ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Ca : 2.5023 gr CaCO₃ (Merck 2069) alınarak balonjojede 1 lt ye tamamlanmıştır.

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi için kullanılan stok çözeltiler :

1000 ppm Fe : Titrisol Merck 9972 orjinal stok çözeltiden hazırlanmıştır.

1000 ppm Mg : 1.000 gr Mg şerit (Riedel 13103) alınarak az miktarda sey HCL de çözündürüldükten sonra hacım balonjojede 1 lt ye tamamlanmıştır.

1000 ppm Pb : 1.3422 gr PbCL₂ (Riedel 11516) alınarak çözündürüldükten sonra hacım balonjojede 1 lt ye tamamlanmıştır.

3.1.2. Standart Çözeltiler

Stok çözeltilerden önce 100 ppm lik ve bundan da 10 ppm lik 100 er ml ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. Burada her bir element için aşağıda verilen uerişimlerle standart çözeltiler hazırlanmıştır.

K : 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 ppm lik ,
 Na : 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 ppm lik ,
 Ca : 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 ppm lik ,
 Fe : 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm lik ,
 Mg : 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 ve 2.0 ppm lik
 Pb : 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm lik standart çözeltiler .

3.1.3. AAS ile İlgili Parametreler

Atomik absorpsiyon ölçümleri sırasında kullanılan parametreler aşağıda gösterilmiştir. Çalışma asetilen/hava alevinde yapılmış olup, dakikada 2.3 litre asetilen ve 8.6 litre hava şartlarında çalışılmıştır. Tayinler Perkin Elmer Model 400 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Element	Lamba	Dalga Boyu (nm)	Slit (nm)	Akım (mA)
Pb	S/C Juniper	213.6	7	10
Fe	Varian	248.3	7	25
Mg	S/C Juniper	285.2	7	7.5

3.1.4. Alev Fotometresi ile İlgili Parametreler

Na, K ve Ca tayinlerinde Dr. Lange M6a Model alev fotometresi kullanılmış ve analizler 0.6 bar basınçta yapılmıştır.

3.1.5. Örnek Hazırlanması

Çalışılan tüm örnekler önce etüvde 105 °C da kurutuluktan sonra, ayrı ayrı havanda öğütulükten sonra % 80 i 200 Mesh elek altına geçecek şekilde öğütülmüştür.

Oğütülen örnekler tozuan etkilenmeyecek şekilde cam şişeler içinde etiketlenerek muhafaza edilmişlerdir.

3.1.6. Analiz İşlemleri

Element analizi için kil örnekleri, iki ayrı çözünürleştirme işlemine tabii tutulmuştur.

HCL Çözünürleştirilmesi: 1 gr örnek önce seramik krozelerde der HCL (Merck 3/4) in 50 ml si ile karıştırılıp 72 saat oda sıcaklığında tutulmuştur. Daha sonra örnek 4 kez der HCL in 50 ml si ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Örnek 1 saat etüvde 105 °C da tutulduktan sonra 50 ml 6 N HCL ile çözelti fazına alınmıştır. Whatman No: No:41 filtre kağıdından süzülen örnek sıcak saf su ile yıkandıktan sonra kalıntı fırında 900 °C da sabit tartıma getirilmiştir. Sonuç % SiO₂ olarak verilmiştir.

HF / HClO₄ Çözünürleştirilmesi: 0.5 gr toz örnek (200 mesh) 50 ml lik teflon krozede önce 2 ml der. HClO₄ (Merck 519) ve 10 ml der. HF (Riedel 01039) ilavesi ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Aynı işlem bu defa 1 ml der. HClO₄ ve 10 ml der HF ile tekrarlanmıştır. Son olarak 1 ml der. HClO₄ ilavesi ile örnek kuruluğa buharlaştırılmıştır. Kalıntı 25 ml der HCL ile çözelti fazına alınıp element analizi için saklanmıştır.

Çözünürleştirme işleminden sonra çözeltideki Na, K ve Ca alev fotometresi ile , Mg ve Fe atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Al ve Si gravimetrik olarak tayin edilmişlerdir.

İncelenen kil örneklerinin mineral içerikleri kimyasal analiz, XRD, IR, katyon değiştirme kapasitesi sonuçları ile açıklanmaya çalışılmıştır. Çalışılan örneklerden iki tanesi (2 ve 3 nolu örnekler) H₂SO₄ ile kuru aktivasyona tabii tutularak aktivasyona uygunluğu araştırılmıştır. Örnek olarak kalsit içeren ve içermeyen numuneler seçilmiştir. Bu amaçla aktifleşen örneklerin x-ışınları difraktoğramları, IR spektrumları alınmıştır. Buna ilaveten aktivasyon süzüntüsündeki demir ve magnezyum derişimleri tayin edilmiştir. pH ölçümleride alınarak örneklerin asit/kil oranı ile ilişkileri incelenerek aktivasyona uygunluğu tartışılmıştır.

Bir başka örnek ile kilin Pb adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneme için ham ve aktif kil kullanılmıştır. (2 nolu örnek) Aktif kil asit/kil oranı 0.3 seçilerek HCL ile yaş yönteme göre yapılmıştır. (aktifleştirme oranı literatürlerde verilen değer esas alınarak seçilmiştir.)(Biçer, C., 1982)

Adsorpsiyon çalışması için, kil miktarı sabit tutularak (2 gr kil) 2,4,6,8 ve 10 ppm lik standart Pb çözeltilerininin 50 şer ml si ile muamele edilmiştir. Karışım 1 saat çalkalandıktan sonra Whatman No: 41 filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntüde değişebilir katyonlardan Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ve Mg²⁺ derişimleri tayin edilmiştir. Katı örnekler ise kurutulduktan sonra öğütölmüş ve tamamı 200 mesh elekten geçecek şekilde elenmiştir. Toz örneklerin x-ışınları difraktoğramları ve IR spektrumları alınmıştır.

Analiz sonucu bulunan Ca, K, Na ve Mg derişimleri ham ve aktif kil için Pb derişimi ile değişimi incelenmiştir. Deney sırasında her bir çözeltilinin çalkalamadan önce ve sonraki pH değerleride okunarak pH nın Pb derişimi ile değişimi incelenmiştir.

3.2. Mineralojik Analiz

Örneklerin mineralojik analizi yapılan çalışmalar aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

3.2.1. X-Işınlari Difraksiyonu

Örneklerin kırınım verileri "Rigaku Geigerflex D/MaxB" bilgisayar kontrollü tam otomatik x-ışınları difraktometresi ile elde edilmiştir. Difraktometre, bilgisayar aracılığı ile "D-Max/B System" ana ve alt programları ile yönetilir. Bu sistemde maade analizi "D-Max/B System" ana programı ile otomatik olarak yapılmaktadır.

Toz difraktometrede bir maddenin kırınım deseninin elde edilmesi, örneğin döndürülme açısına bağlı olarak saçılan x-ışınlarının iki aşamada odaklanarak bir dedektörle toplanması esasına dayanır. Örnekten saçılan x-ışınlarının dedektöre ulaşabilmesi için örnek - gonyometre - monokromatör - dedektör belli bir geometride düzenlenir. Monokromatöre tesbit edilen dedektör ve örnek aynı eksen etrafında 2:1 oranında dönerler.

Çalışılan kil örneklerinin ulgun x-ışınları verileri difraktometrenin sürekli taraması ile,

--Cu tüp gerilimi 35 kV, akım 15 mA

--22.4 cm yarıçapta bükülmüş grafit monokromatör.
(Cu K_{α} = 1.5405 Å)

--Slit aralıkları= D.S.(), R.S. ()

--Dedektör tarama hızı 2°/ dakika

koşulları ile elde edilmiştir.

Örneklerin genel kırınım verileri 2θ (2° - 65°) bölgesinde (001) yansımaları 2θ (2° - 15°) bölgesinde kaydedilmiştir.

3.2.2. I.R. ile ilgili Çalışmalar

İncelenen tüm killerin yapısal değişikliklerinin saptanması amacıyla IR spektrumları alınmıştır. Dalga sayısı 785, 1640 cm^{-1} olan bölgelerdeki Si - O, O - H, H - OH titreşimlerine ait pikler değerlendirmeye esas alınmıştır.

IR spektrumu KBr ile disk hazırlama tekniğine göre alınmıştır. 10 mg kil örneği 490 mg KBr ile ağıt havanda ezilerek karıştırılmıştır. Buradan alınan belli miktardaki örnek kalıpta disk haline getirilmiştir. Ölçümler Unicam SP 1025 Model Infra - red Spektroskopisi ile alınmıştır.

3.3. Killerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Saptanması

Bu çalışmada bu amaçla yapılan deneyler 2 grup altında toplanmıştır. Bunlar;

1. Aktifleştirme işlemi
 - a- H_2SO_4 ile aktifleştirme,
 - b-HCL ile aktifleştirme,
2. Katyon değiştirme kapasitesi

3.3.1. Aktifleştirme İşlemi

Bu amaçla deneysel çalışmalarda en fazla kullanılan 2 yöntem temel alınarak aktivasyon yapılmıştır. Aşağıda işlemlerin yapılışı anlatılmaktadır.

a-H₂SO₄ Aktivasyonu ; Asit / Kil oranı 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 0.6 olacak şekilde 2 farklı kil örneği der. H₂SO₄ ile (Merck 713) kuru aktivasyona tabii tutulmuştur.

İşlem için 10 gr kil örneği alınarak uygun miktarlarda der H₂SO₄ ilave edildikten sonra distile su ile süspansiyon haline getirilmiştir. Süspansiyon haline getirilen örnekler 150 °C da etüvde 4 saat tutulduktan sonra henüz sıcak iken distile su ile karıştırılarak süzölmüştür.

Süzme işlemi yıkama suyu pH sı 3 - 3.2 oluncaya kadar ve süzöntü BaCl₂ ile SO₄²⁻ tepkimesi vermeyinceye kadar sürdürölmüştür. Yıkanan örnekler 90 °C da bir gece beklendikten sonra tamamı 200 mesh elekten geçecek şekilde öğütölüp elenmiştir. Elenen örnekler XRD, IR alınıp her birinin katyon değıştirme kapasiteleri tayin edilmiş- Numuneler tozdan etkilenmeyecek şekilde ileride yapılacak çalışmalara için saklanmıştır.

Süzöntüde demir ve magnezyum derişimleri AAS ile tayin edilmiştir.

b-HCL Aktivasyonu: İşlem için literatürlerde verilen en uygun asit/kil kütleesel oranı 0.3 olacak şekilde kil örneğı HCL ile yağ yönteme göre aktiflenmiştir. İşlem için 100 gr kil alınıp üzerine 400 ml 2 N HCL ilave edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 12 saat tutulduktan

sonra henüz sıcak iken süzölmüştür. Süzme işlemi AgNO_3 testi ile Cl^- kalmayıncaya kadar sürdürölmüştür. Numune kurutulup ögütöldükten sonra tamamı 200 mesh elekten geçecek şekilde elenmiştir.

3.3.2. Katyon Değıştirme Kapasitesi (KDK)

Tüm örneklerin katyon değıştirme kapasitesi tayinleri Na doyurma metodu ile yapılmıştır. İşlem için 2 gr kil örneğı 50 ml lik tüpte önce 16 ml 1 N NaAc ile doyurulmuştur Bunun için karışım 5 dk çalkalanadıktan sonra santrifüjlenerek sıvı faz atılmıştır. İşlem 3 defa tekrarlandıktan sonra katı faz aynı işlem gereğince % 99 luk izopropil alkol ile 3 defa yıkanmıştır.

Yıkama işleminden sonra bu defa örnekler 1 N NH_4Ac nin 16 ml si ile 5 dk çalkalanadıktan sonra santrifüjlenerek sıvı faz biriktirilmişdir. İşlem 3 defa tekrarlandıktan sonra santrifügatta alev fotometresi ile Na tayini yapılmıştır. Sonuçlar meq Na / 100 gr kil şeklinde hesaplanmıştır. (Black, C.A., 1968)

Çözeltilerin Hazırlanması;

Sodyum Asetat 1.0 N : 136 gram $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck 314) distile suda çözölerek son hacim 1 lt ye tamamlanmıştır.

Çözelti pH sı bir kaç damla CH_3COOH (Merck 56) veya NH_4OH (Merck 5422) ile 8.2 ye ayarlanmıştır.

Amonyum Asetat 1.0 N : 114 ml (% 99.5) CH_3COOH distile su ile 1 lt ye seyreltilmiştir. Üzerine 138 ml der. NH_4OH ilave edilerek toplam hacim 1980 ml ye tamamlanmıştır.

Çözelti pH sı CH_3COOH veya NH_4OH ile 7.0 a ayarlanmıştır.

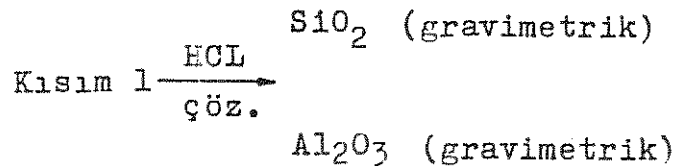
Tüm örneklerin pH ölçümleri kil / su oranı 1 : 5 olacak şekilde alınarak yapılmıştır. İşlem için karışım ara sıra karıştırılmak suretiyle yarım saat bekletilmiş ve daha sonra ölçümler alınmıştır. (Black, C. A., 1968)
Ölçümler Nel Model 821 pH metre ile alınmıştır.

IV. DENEY SONUÇLARI VE YORUMU

4.1. Kimyasal Analiz

1. İncelenen kil örneklerinin elementel analizlerine yönelik yapılan çözünürleştirme işlemleri sırasında der.HCL in yapıdaki Na, K ve Ca un tamamını çözdüğü, ancak Al, Fe ve Mg kısmen çözdüğü saptanmıştır. İşlem der.HCL le bir gün yerine 72 saat bekletme ile yapıldığında özellikle kalsitce zengin örneklerin tamamen çözüldüğü saptanmıştır. HCL ile yapılan çözünürleştirme işleminde 72 saat bekletme ve dört kez kuruluğa kadar buharlaştırma işlemi sonucu yapının tamamen olmasada kısmen bozulduğu gözlenmiştir. HCL çözünürlestirmesi sonucu kalıntı 900°C da sabit tartıma getirilmiş ve sonuçta krozedeki kalıntı teflon krozeeye alınarak HF/HClO₄ çözünürlestirmesindeki gibi çözüldürülmüştür. Çözeltide yapılan Fe ve Mg derişimleri önceki sonuca eklenerek sonuçlar bu şekilde verilmiştir. Tartım farkından ise SiO₂ gerçek değeri bulunmuştur.

2. Kil örneklerinin tü ünün çözünürlestirilmesi ve silisyumun SiF₄ şeklinde uzaklaştırılması yolu benimsenerek aşağıdaki şemaya göre :



		Fe ₂ O ₃ (a)
Kısım 2	<u>HF/HClO₄</u>	TiO ₂ (s)
		MnO (a)
		P ₂ O ₅ (s)
		Na ₂ O (f)
		K ₂ O
(a) AAS		CaO
(s) Spektrofotometrik		MgO (a)
(f) Alev fotometresi		

elementel analizler gerçekleştirilmiştir. Tayin edilen Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K ve H₂O olmak üzere (105 °C ın altında ve üstünde)kil analizleri için önerilen ana bileşenler olmaktadır. Mn, P analizleri ise daha çok çimento hammaddeleri analizlerinde istenmektedir.

3. Kil örneklerinin elementel analizlerine yönelik sonuçlar Tablo 4.1.1. de verilmiştir.

Tablo.4.1.1. İncelenen kil örneklerinin elementel analizi.

Ornek No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K
1	63.87	5.76	8.85	5.43	0.60	0.71	1.22	13.56
2	57.62	14.41	6.04	4.70	0.36	0.15	1.15	15.57
3	32.35	7.52	4.00	5.07	20.4	0.65	0.62	29.36
4	51.07	12.14	7.33	10.93	1.23	0.22	0.76	16.32
5	33.88	6.36	5.63	7.36	18.0	0.13	1.06	27.56
6	73.48	6.99	4.58	2.63	0.05	0.04	2.03	10.20
7	70.05	7.69	6.61	4.38	0.06	0.07	0.64	10.50
8	46.77	37.59	0.68	0.02	0	1.23	0.03	13.67

(Tablo.4.1.1. in devamı)

Örnek No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K. ^x
9	44.31	56.50	0.27	0.03	0	1.11	0.35	17.43
10	45.95	57.79	0.96	0.04	0	0.57	0.03	14.66

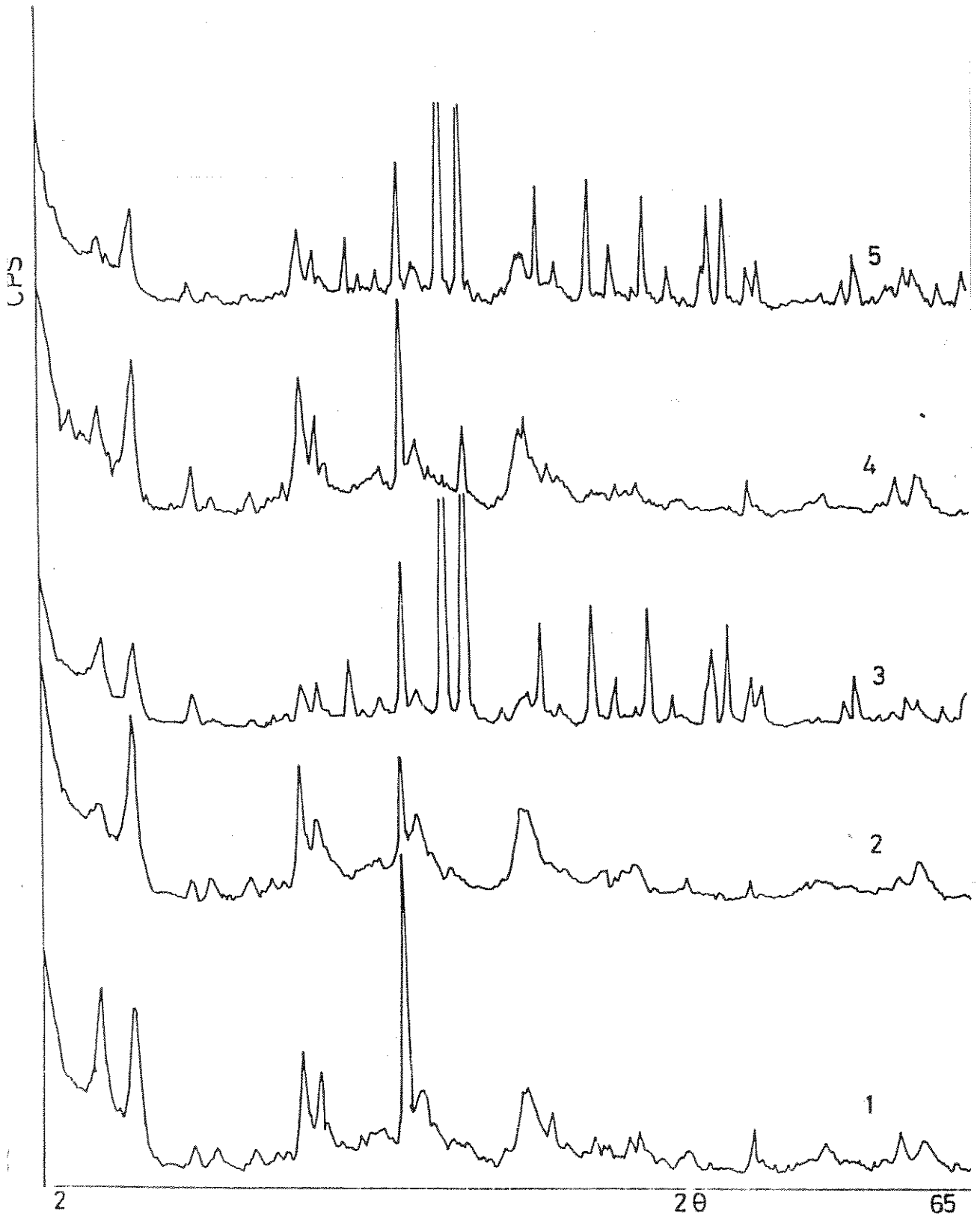
x:K.K.,Kızdırma kaybı

4.2. XRD Sonuçları

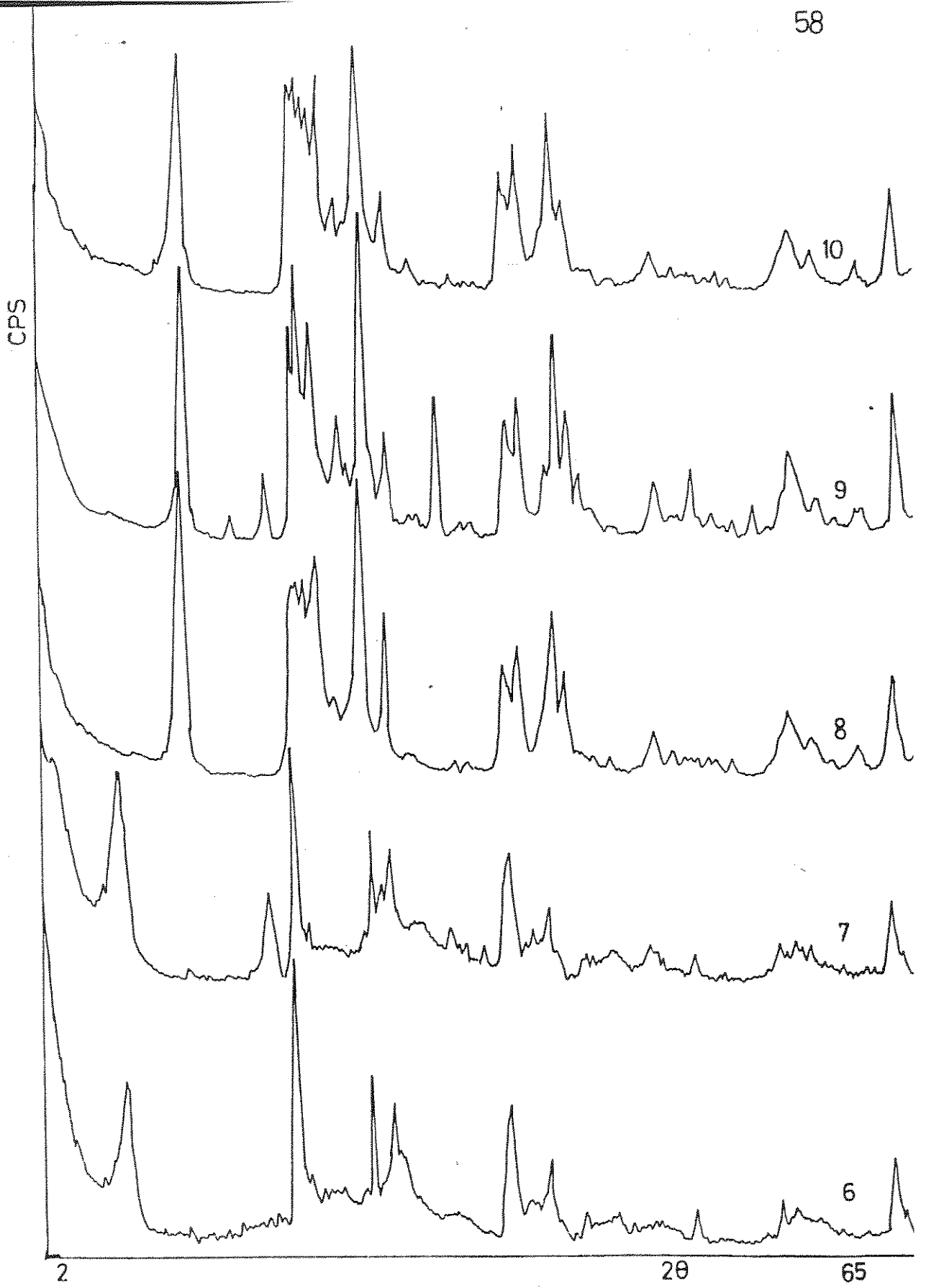
Örneklerin XRD izlerinden yapılan değerlendirmelerde , 1, 2, 4, 6 ve 7 nolu örneklerin genelde montmorillonit , illit karışımı kil minerallerini içerdiği saptanmıştır. Bunlardan; 1, 4, 6 ve 7 nolu örneklerde montmorillonitin ana mineral olduğu, bunun yanında illit ve kalsit bulunabileceği, 2 nolu örnekte ise illitin ana mineral olduğu ikincil mineral olarak montmorillonit bulunabileceği söylenebilir. 3 ve 5 nolu örnekler ise büyük oranda kalsit içermesi yanında az miktarda montmorillonit ve illit içerdiği saptanmıştır. 8,9 ve 10 nolu örneklerden 10 nolu örnek saf kaolinit minerali içerirken , 8 ve 9 nolu örneklerde ana mineral kaolinit olmakla beraber az miktarlarda smektit içerdiği saptanmıştır.

Örneklerin KDK değerleri XRD sonuçlarını doğrulamaktadır. Çalışılan örneklerin XRD izleri Şekil.4.2.1. ve Şekil.4.2.2. de topluca verilmiştir.

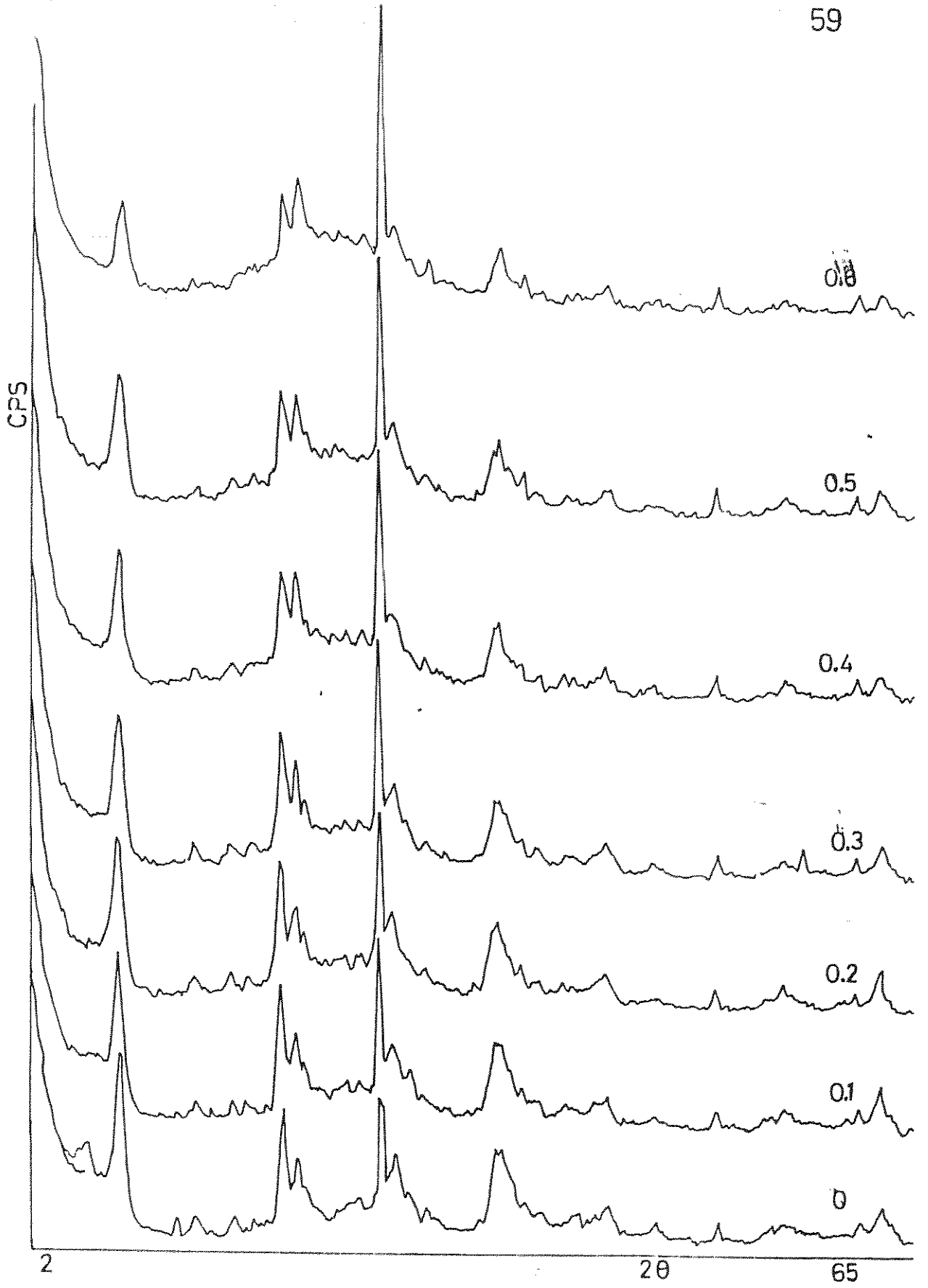
Aktivasyona tabii tutulan örneklerin XRD izlerini incelediğimizde, Şekil.4.2.3. den görüldüğü gibi (2nolu örnek için) asit/kil oranı arttıkça illit piklerinin arttığı görülmektedir. Buna karşılık smektit piklerinde



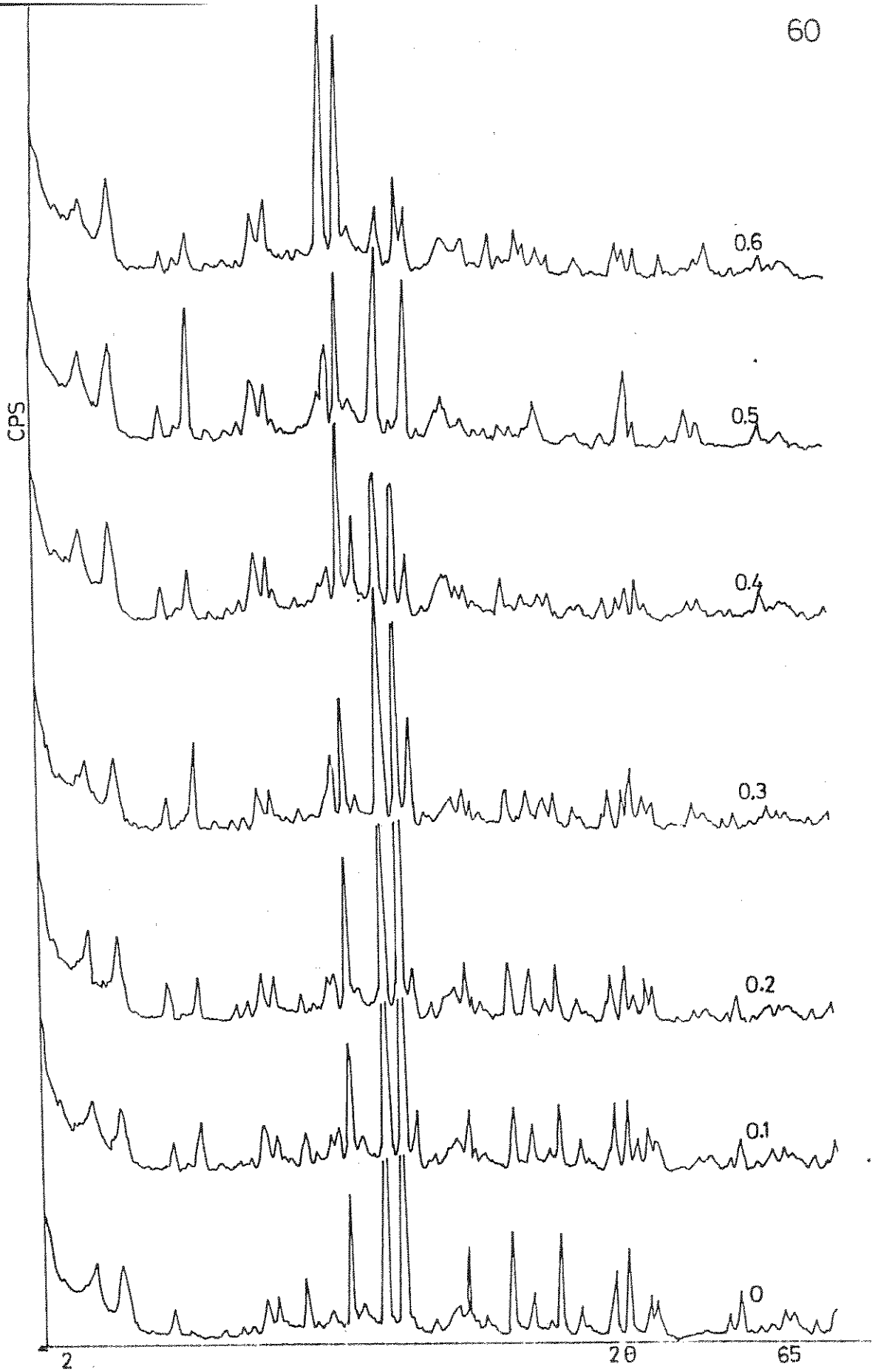
Şekil.4.2.1. İncelenen örneklerin XRD izleri



Şekil.4.2.2. İncelenen örneklerin XRD izleri.



Şekil.4.2.3. Aktifleştirilmiş örneklerin XRD izleri.
(2 nolu örnek için)



Şekil.4.2.4. Aktifleştirilmiş örneklerin XRD izleri.

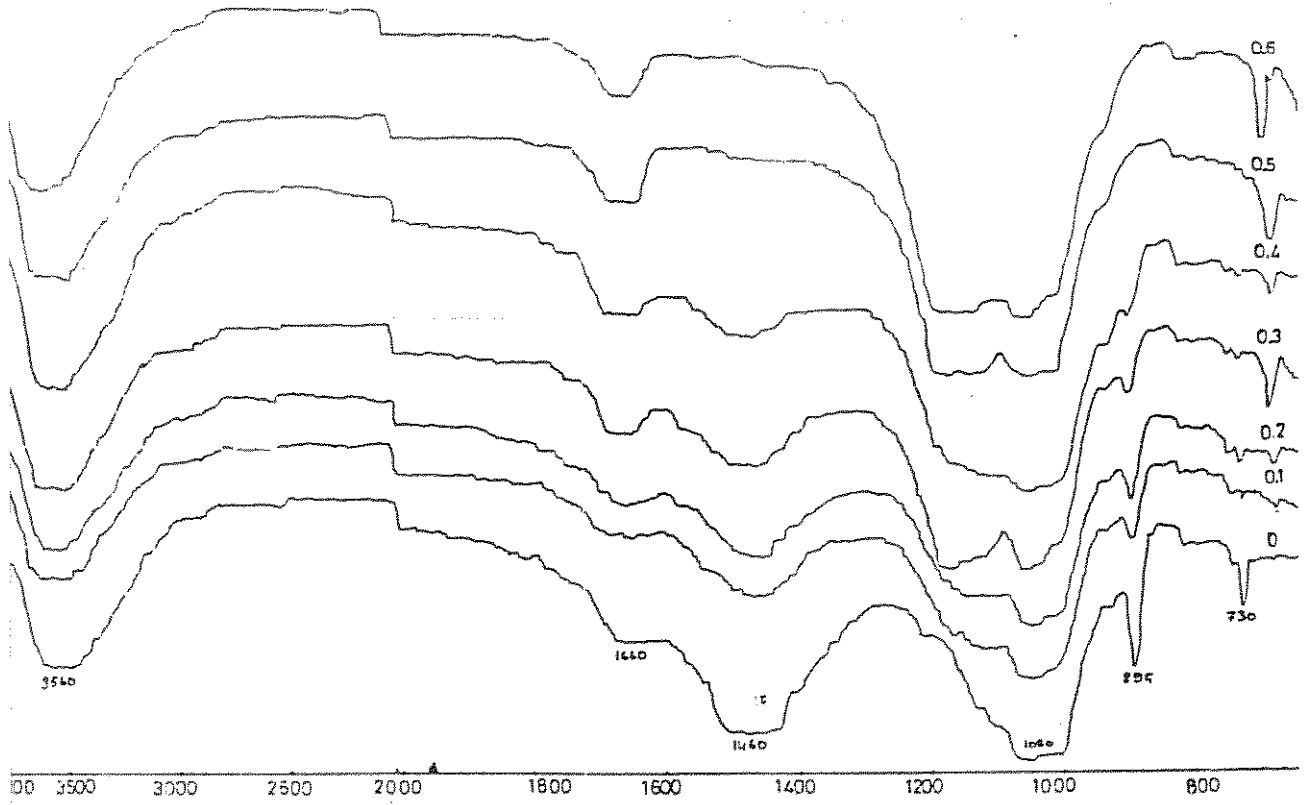
(3 nolu örnek için)

(pik şiddetinde) azalma görülmektedir. (10.517 \AA) Benzer şekilde Şekil.4.2.4. incelendiğinde (3 nolu örnek için) asit/kil oranı arttıkça kalsit piklerinin asit derişimine bağlı olarak azalmaya başladığı, oran 0.6 olduğunda tamamen kaybolduğu görülmektedir. (3.035 \AA) Yine aynı şekilden kalsitin uzaklaşmasına bağlı olarak illit mineralinin 3.373 \AA daki pikinin arttığı görülmektedir.

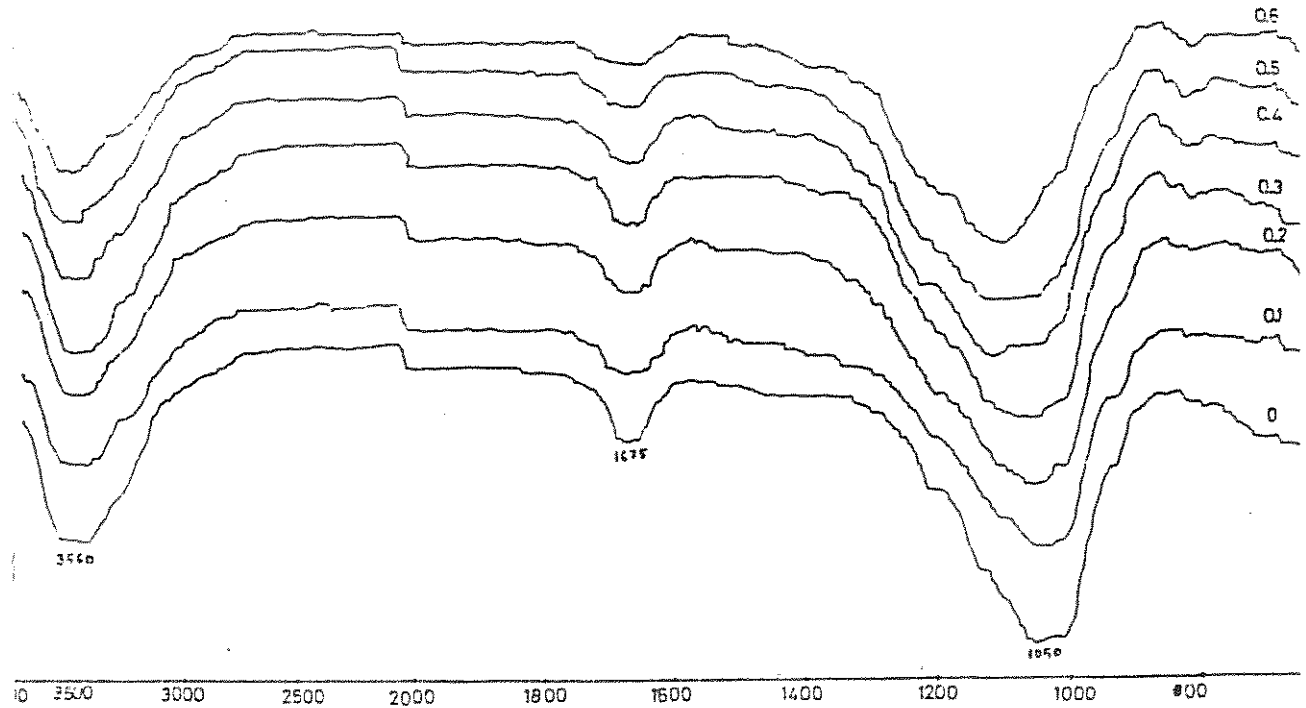
4.3. IR Sonuçları

IR ile yapılan ęalıřmalara ilişkin alınan spektrumlardan 3 nolu örnek için (Şekil.4.3.1.) asit muamelesi sonunda değişmeler aşağıdaki şekilde yorumlanabilir. X-ışınları ile alınan muhtemel minerallere göre karşılaştırdığımızda, -- Ek.4.de verilen spektrumlarla karşılaştırıldığında kalsit minerali için verilen 1422 cm^{-1} piki 3 nolu örneğimizde görülmektedir. Asit ilavesi ile 1460 cm^{-1} civarındaki pik tamamen kaybolurken 1050 cm^{-1} civarındaki Si - O gerilimine ait pik şiddetinde artış görülmektedir.

-- İllit - montmorillonit karışımı için verilen 3631 , 1630 ve 1027 bantları asit ilavesinden sonra görülmektedir. 2 nolu örnek için Şekil.4.3.2. incelendiğinde montmorillonit - illit karışımı için verilen 3631 , 1630 ve 1027 bantları örneğimizde görülmekte, ancak asit/kil oranı arttıkça montmorillonit için verilen 1630 cm^{-1} pikinin kaybolmaya başladığı görülmektedir. Buda asit derişimi arttıkça montmorillonit in yapısının bozulduğunu açıklar.

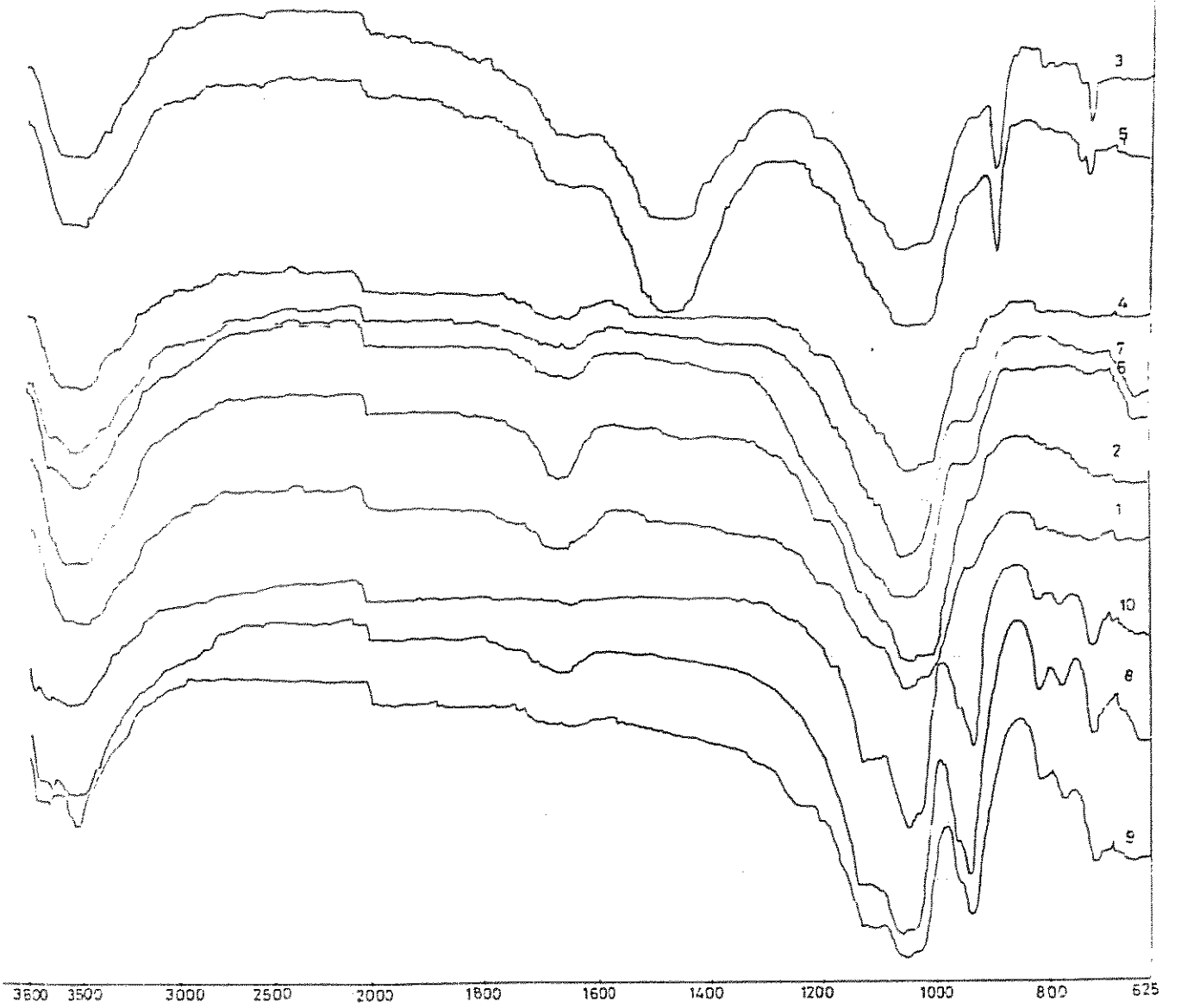


Şekil.4.3.1. Aktifleştirilmiş 3 nolu örneğin IR spektrumları



Şekil.4.3.2. Aktifleştirilmiş 2 nolu örneğin IR spektrumları

İncelenen örneklerin IR spektrumları şekil.4.3.3. de topluca verilmiştir. Ek.4 de verilen kil minerallerinin IR spektrumları ile incelenen örneklerin muhtemel mineralojik bileşimi uyuşum içindedir.



Şekil.4.3.3. İncelenen kil örneklerinin IR spektrumları.

4.4. Fizikokimyasal Özelliklere Yönelik Çalışmalar

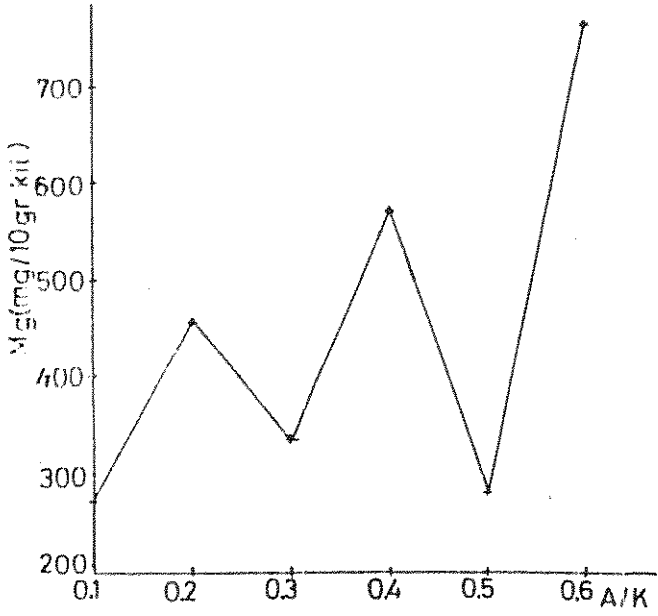
4.4.1. H_2SO_4 ile Kil Aktivasyonu

Asit/Kil oranına göre 0.1 - 0.6 arasında değiştiğinde süzüntüye geçen Fe ve Mg miktarları Tablo.4.4.1.1. de verilmiştir.

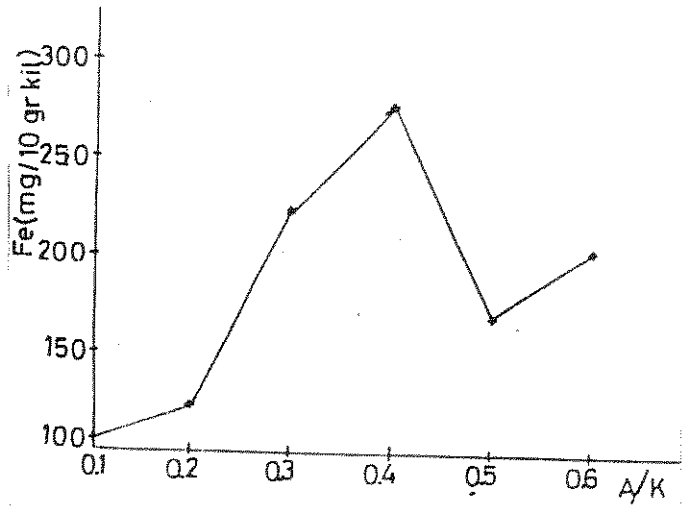
Tablo.4.4.1.1. Aktivasyon süzüntüsündeki Fe ve Mg derişimleri.

Asit/Kil	Örnek No		Örnek No	
	2	3	2	3
	mg Fe / 10 gr kil		mg Mg / 10 gr kil	
0.1	105	0	273	95
0.2	122	0	461	175
0.3	223	0	339	187
0.4	276	0	576	340
0.5	170	0	289	607
0.6	205	36	774	566

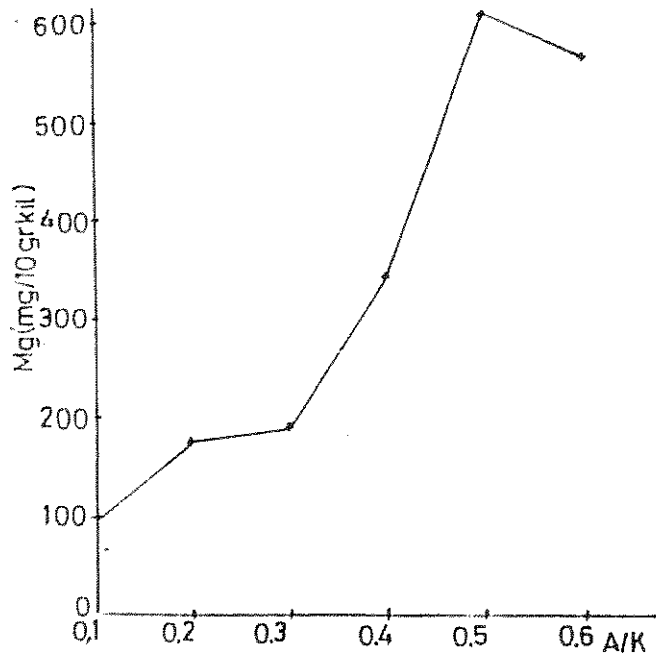
Bu değerlerin asit/kil oranı ile değişimini gösteren grafikler topluca şekil.4.4.1.1. de verilmiştir. 2 nolu örnek için şekilden (a) ve (b) grafikleri incelendiğinde asit/kil oranı arttıkça süzüntüye geçen Mg derişimi artmakta, Fe derişimi ise oran 0.4 olduğunda maksimum göstermekte daha sonra azalmaktadır. Burada Fe in kil mineralinin kristal örgüsü için yer aldığı, ancak Mg un kristal örgü için yer almadığı söylenebilir. Yani Fe in bir kısmı geçişebilir katyon konumunda iken Mg un tamamına yakını geçişebilir katyon konumundadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil.4.4.1.1. Aktivasyon süzuntüsündeki Fe ve Mg miktarlarının asit/kil oranı ile değişimi.

(a) ve (b) 2 nolu örnek , (c) 3 nolu örnek için.

Şekil.4.2.3. incelendiğinde 10.517 A daki montmorillonit pikinin asit oranı arttıkça şiddetinin azalmakta olduğu, 3.375 A daki illit pikinin arttığı görülmektedir. Bu da yukarıda bahsedilen yorumları destekler niteliktedir.

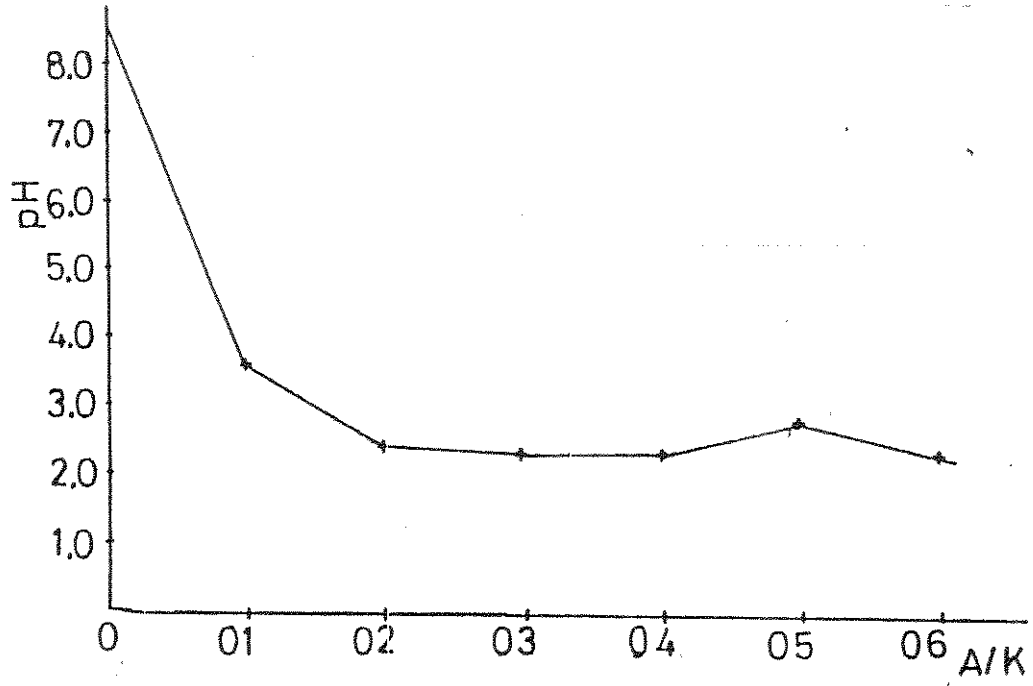
3 nolu örnek için Şekil.4.4.1.1. de (c) grafiği incelendiğinde ilave edilen asidin ancak kilaeki kalsit mineralini çözmeye yettiği, oran 0.6 olduğunda kil yapısını etkilemeye başladığı söylenebilir. Şekil.4.2.4. ve Şekil.4.3.1. bu sonucu doğrular niteliktedir.

Aktifleştirilmiş örneklerin pH değerleri Tablo.4.4.1.2. de 2 ve 3 nolu örnekler için topluca verilmiştir. Bu değerlerin asit/kil oranı ile değişimini gösteren grafikler ise Şekil.4.4.1.2. de verilmiştir.

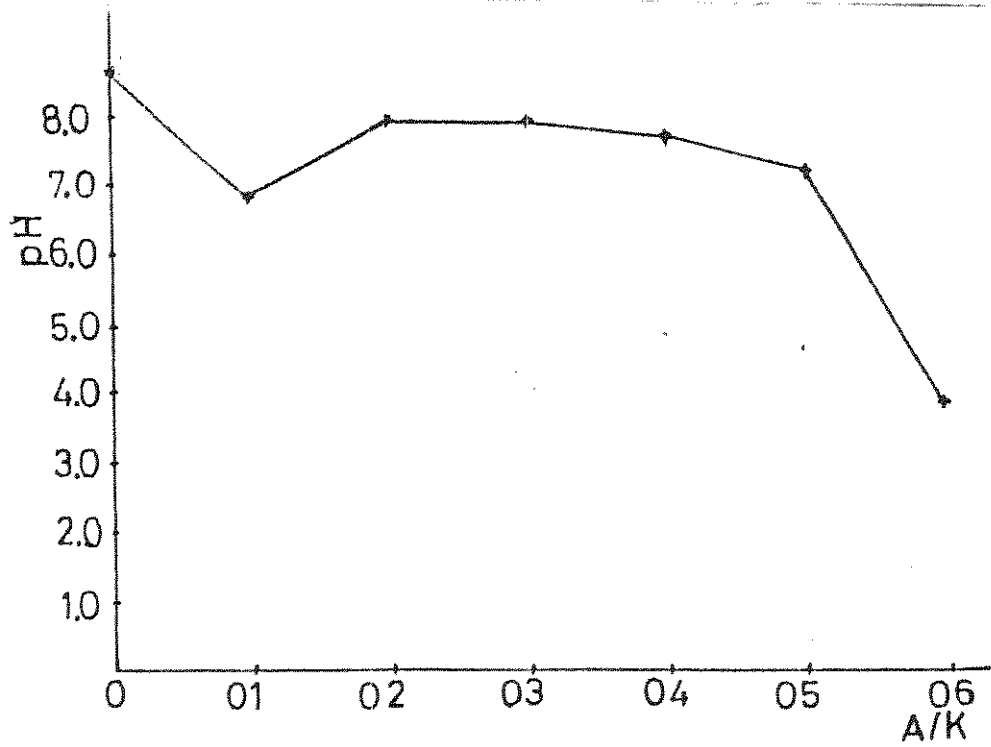
Tablo.4.4.1.2. Aktifleştirilmiş Örneklerin pH değerleri.

(2 ve 3 nolu örnekler)

Asit/Kil Oranı	Örnek No	
	2	3
0.1	3.53	6.86
0.2	2.42	7.92
0.3	2.37	7.96
0.4	2.33	7.75
0.5	2.38	7.21
0.6	2.28	5.91



(a)



(b)

Şekil.4.4.1.2. Aktifleştirilmiş örneklerin pH değerlerinin asit/kil oranı ile değişimi.

(a) 2 nolu, (b) 3 nolu örnek için.

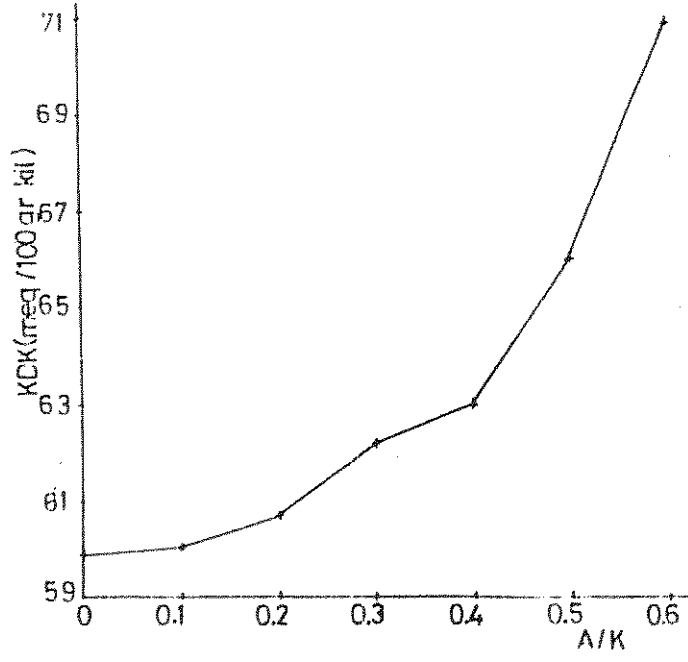
şekil.4.4.1.2. incelendiğinde asit/kil oranı arttıkça kil pH sı artmaktadır. (2 nolu örnek için b grafiği)

Bu da yapıdan değişebilir katyonların ayrılmasına bağlı olarak oluşan boşluklara hidrojen nin bağlandığını göstermektedir. 3 nolu örnek için aynı şekilde (a) grafiği incelendiğinde ortama ilave edilen asidin daha önce bahsedildiği gibi kalsiti çözebildiği anlaşılmaktadır.

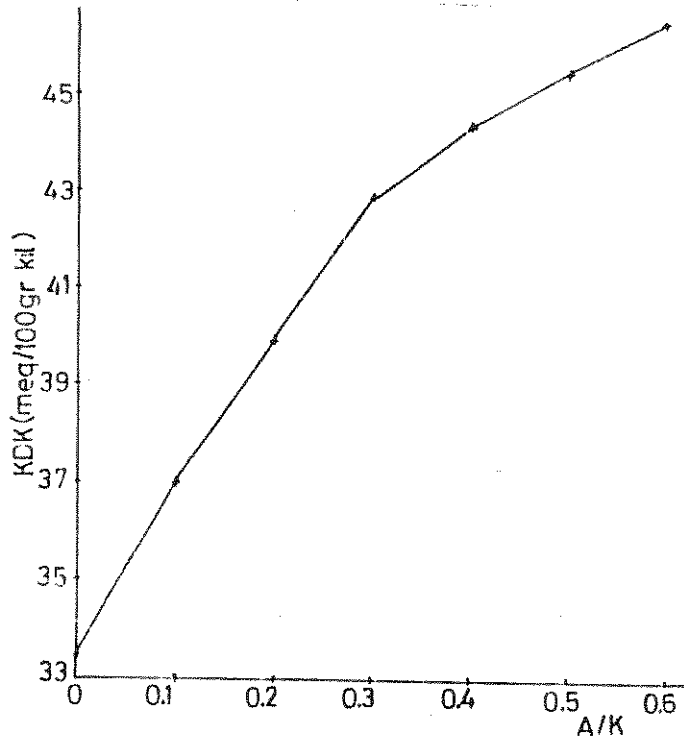
Aktifleştirilmiş örneklerin katyon değiştirme kapasiteleri Tablo.4.4.1.3. de 2 ve 3 nolu örnekler için topluca verilmiştir. Yine bu değerlerin asit/kil oranı ile değişimini gösteren grafikler şekil.4.4.1.3. de verilmiştir.

Tablo.4.4.1.3. 2 ve 3 nolu örneklerin aktifleştirildikten sonraki katyon değiştirme kapasiteleri.

Asit/Kil Oranı	KDK (meq/100 gr kil)	
	2	3
0.1	60	37
0.2	61	39
0.3	62	43
0.4	63	45
0.5	66	46
0.6	71	47



(a)



(b)

Şekil.4.4.1.3. Aktifleştirilmiş örneklerin KDK değerlerinin asit/kil oranı ile değişimi.

(a) 2 nolu, (b) 3 nolu örnek için

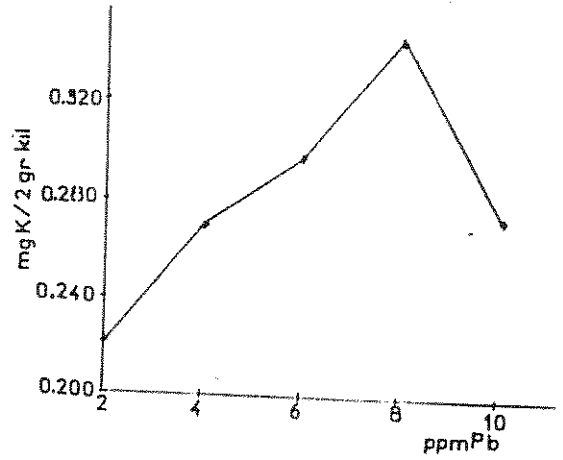
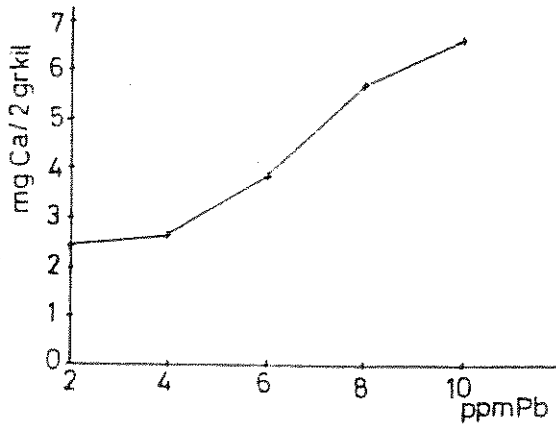
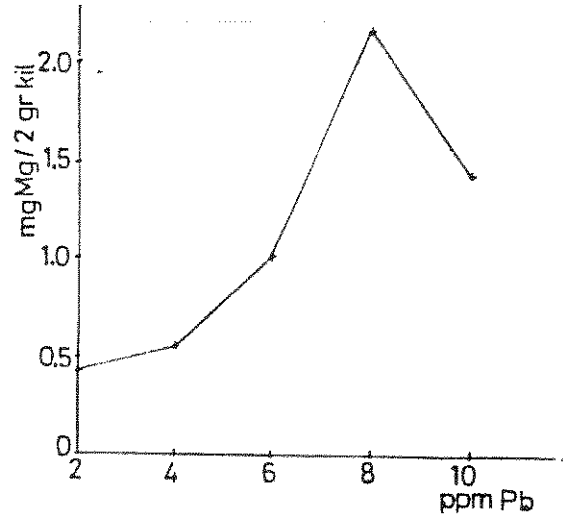
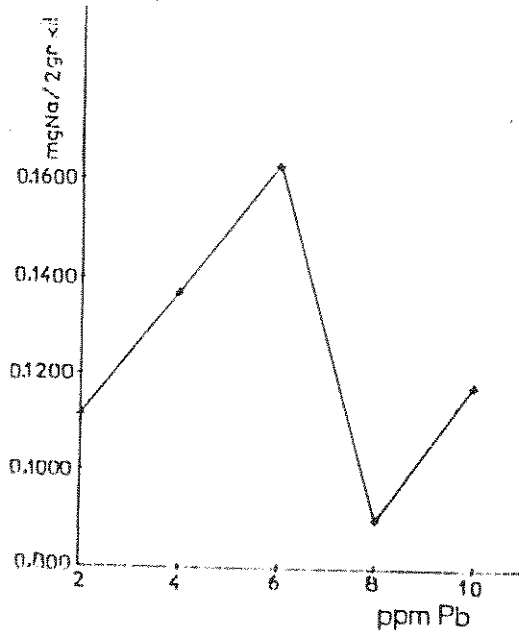
4.5. Pb Tutulması ve Deriştirme Basamağı Olarak Kullanılmasının Araştırılması

Ham ve aktif kil örneklerinde tutulan Pb standart çözeltilerine karşı çözeltiliye geçen Na, K, Mg ve Ca değerleri Tablo.4.5.1. de ve bu değerlerin Pb derişimi değişimi Şekil.4.5.1. de topluca verilmiştir.

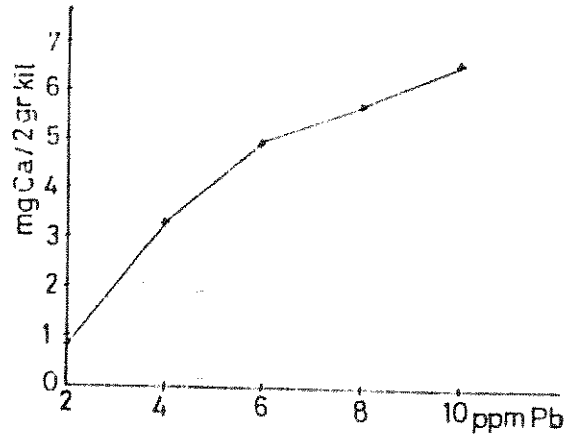
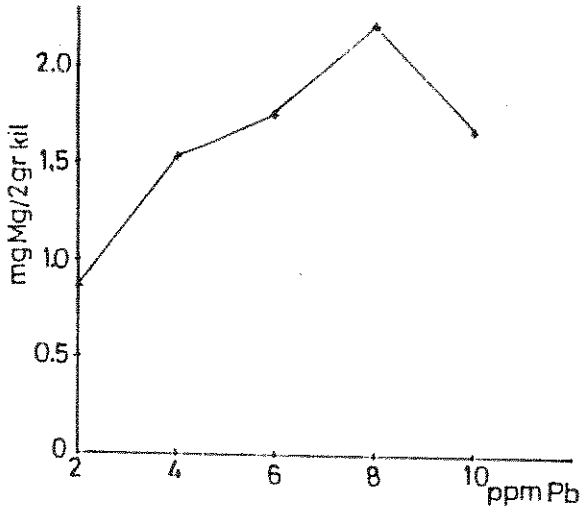
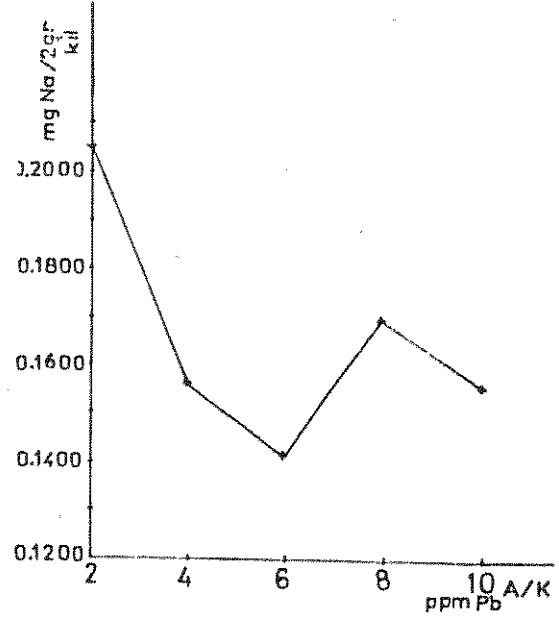
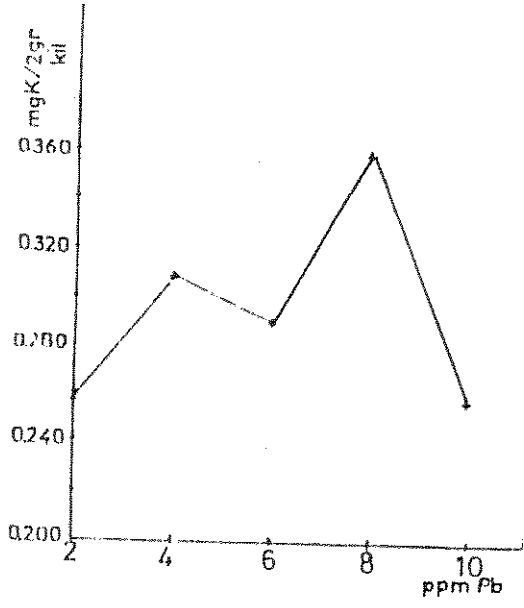
Tablo.4.5.1. Pb adsorpsiyonunda süzüntüye geçen Na, K, Mg ve Ca miktarları. (mg değişebilir katyon/10 gr kil)

Örnek	ppm Pb	Na	K	Mg	Ca
Aktif Kil	2	0.1125	0.233	0.41	2.40
	4	0.1373	0.270	0.55	2.63
	6	0.1638	0.298	1.05	3.86
	8	0.0900	0.347	2.19	5.70
	10	0.1185	0.274	1.43	6.60
Ham Kil	2	0.2150	0.257	0.85	0.85
	4	0.1560	0.308	1.53	3.30
	6	0.1416	0.285	1.75	4.99
	8	0.1800	0.360	2.23	5.70
	10	0.1560	0.258	1.68	6.60

Şekil.4.5.1. de aktif kil için sonuçları incelediğimizde çözeltiliye geçen Mg K miktarları 8 ppm Pb derişimine kadar artmakta daha sonra azalmaktadır. Ca sürükli artış gösterirken, Na 6ppm Pb derişimine kadar artmakta daha sonra azalmaktadır. Ham kil için aynı sonuçlara baktığımızda



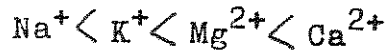
Şekil.4.5.1. Adsorpsiyon süzüntüsündeki Mg, Ca, Na ve K derişimlerinin Pb derişimi ile ağışimi. (Aktif kil için)



şekil.4.5.1. in devamı. (Ham kil için)

diğerlerinden farklı olarak Ca derişiminin ham kildeki kalsitten dolayı sürekli bir artış gösterdiği, Na, K ve Mg derişimlerinin ise 8 ppm Pb derişimine kadar artmakta olduğu daha sonra azaldığı görülmektedir.

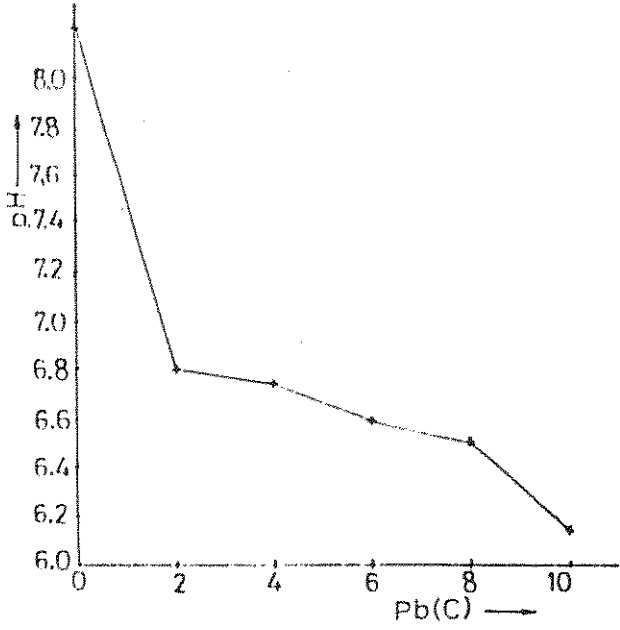
Tablo.4.5.1. 1 incelediğimizde ham ve aktif örnekler için çözelti fazına geçen değişebilir katyonların sırası,



şeklinde dir. Bu sonuç montmorillonit ve illit mineralleri için literatürlerde verilen sonuçlarla uyum içindedir. (Matıgeviç, E., v.d., 1973)

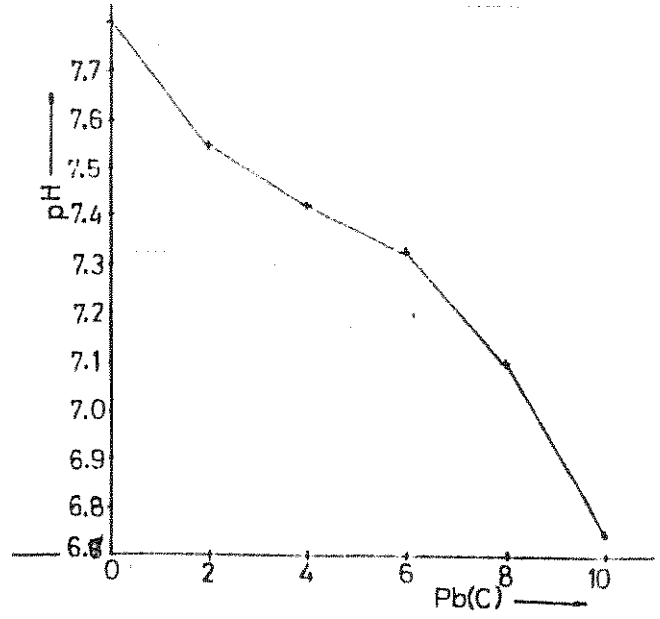
Ham ve aktif killer için başlangıç ve süzüntü pH değerleri Tablo.4.5.2. de, bu değerlerin Pb derişimi ile ilişkisini gösteren grafikler şekil.4.5.2. de verilmiştir. Tablo.4.5.2. Pb adsorpsiyonunda karışım başlangıç ve son pH değerleri.

Örnek	ppm Pb	Başlangıç pH	Son pH
Aktif Kil	2	6.80	7.55
	4	6.75	7.42
	6	6.60	7.33
	8	6.54	7.10
	10	6.15	6.75
Ham Kil	2	7.35	7.67
	4	7.20	7.53
	6	6.98	7.32
	8	6.81	7.21
	10	6.68	7.34

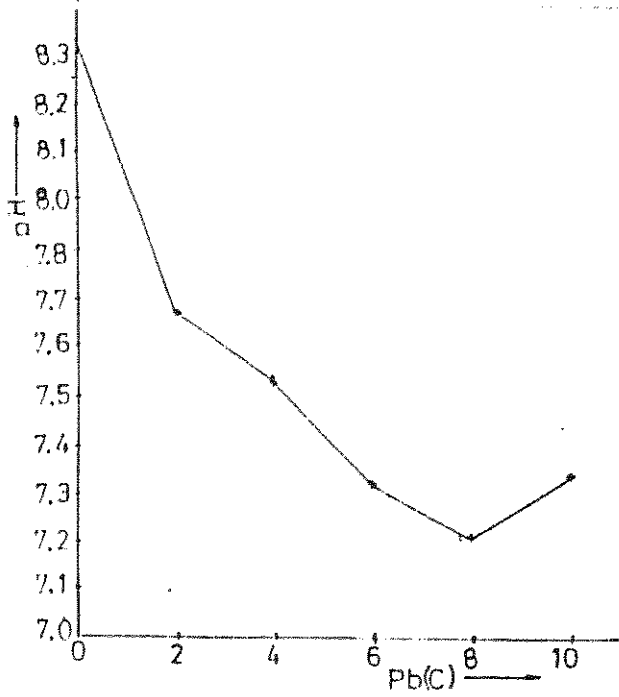


Başlangıç

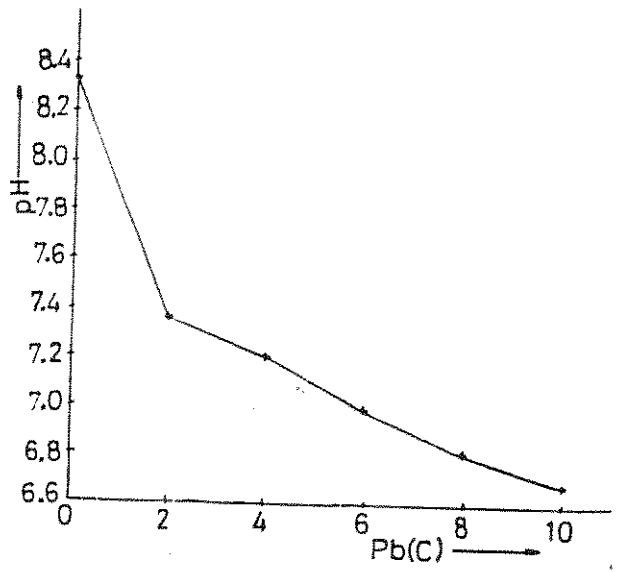
(a)



Son



(b)



Şekil.4.5.2. Adsorpsiyon ueneyinde karışımın başlangıç ve son pH değerlerinin Pb derişimi ile aegişimi. (a)Aktif kil, (b)Ham kil için

Şekil.4.5.2. den başlangıç pH değerlerinin ortama ilave edilen Pb derişimi arttıkça arttığı görülmektedir. Son pH değerleri içinde aynı sonuç söylenebilir. Başlangıç pH ve son pH değerlerini karşılaştırdığımızda, değişebilir katyonların çözeltiye geçmesiyle çözelti bazik karakter kazanmaktadır.

Çalışılan tüm örneklerin pH ve katyon değiştirme kapasitesi değerleri Tablo.4.5.3. de topluca verilmiştir.

Tablo.4.5.3. İncelenen kil örneklerinin pH ve katyon değiştirme kapasitesi değerleri.

Örnek No	pH	KDK (meq/100gr kil)
1	8.22	44
2	8.57	59
3	8.70	34
4	8.33	93
5	7.56	36
6	5.28	44
7	8.74	70
8	7.65	25
9	7.67	15
10	7.60	10

Tablo.4.5.3. de verilen KDK değerleri, örneklerin XRD izlerinden yapılan mineral analizlerini doğrular niteliktedir. Örnekler organik madde içermemesine karşılık bazılarındaki kalsit olması KDK değerlerinin düşük çıkmasına neden

olmaktadır. Kalsit içeren örneklerin katyon deęiřtirme kapasitesi uegerlerinin dūřuk olduęu bilinmektedir.

(Black, C.A., 1968)

V. SONUÇ

1. Malatya ili killilerinin minarolojik aydınlatılmasına yönelik yapılan çalışmalarda alınan 10 örnek için Kimyasal, IR ve XRD çalışmaları ile fizikokimyasal özelliklerden yararlanılarak yapılan muhtemel mineraller Tablo.4.2.1. de özetlenmiştir.

Tablo.4.2.1. İncelenen kil örneklerinin muhtemel mineralojik bileşimi.

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	I	$(I/I_m)100$	Mineraller
Örnek No:1				
5.8	15.224	47	21	Montmorillonit
8.4	10.517	95	43	Montmorillonit
19.6	4.525	87	40	Mont - illit
20.8	4.266	69	31	Montmorillonit
26.4	3.373	217	100	illit
34.4	2.604	54	24	Montmorillonit
36.4	2.466	31	14	illit
Örnek No:2				
8.4	10.517	106	100	Montmorillonit
19.6	4.525	105	99	Mont - illit
20.8	4.266	64	60	Montmorillonit
26.4	3.373	102	96	illit
27.6	3.229	68	64	Montmorillonit
28.8	3.097	26	24	illit
34.4	2.604	65	61	Montmorillonit
36.6	2.453	24	22	illit

(Tablo.4.2.1. in uevami)

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	I	$(I/I_m)100$	Mineraller
Örnek No:3				
19.8	4.484	36	11	Montmorillonit
23.0	3.863	34	10	Kalsit
26.6	3.348	84	26	Montmorillonit
29.4	3.035	312	100	Kalsit
30.8	2.900	230	73	Montmorillonit
36.0	2.492	51	16	Kalsit
39.4	2.284	63	20	Kalsit
43.2	2.092	58	18	Kalsit
Örnek No:4				
8.4	10.517	103	66	Montmorillonit
8.7	10.155	24	15	İllit
19.7	4.502	106	67	Montmorillonit
20.8	4.266	66	42	Montmorillonit
24.4	3.644	23	14	İllit
25.0	3.558	26	16	Vermikulit
26.5	3.360	156	100	İllit
27.6	3.229	54	34	Montmorillonit
30.7	2.909	58	37	İllit
35.0	2.561	71	45	İllit
36.5	2.459	36	23	İllit
37.2	2.414	26	16	Montmorillonit

(Tablo.4.2.1. in devamı)

2 θ (°)	d(Å)	I	(I/I _m)100	Mineraller
Örnek No:5				
8.4	10.517	51	10	Montmorillonit
19.7	4.502	58	11	Montmorillonit
26.5	3.360	85	17	İllit
29.3	3.035	484	100	Kalsit
30.7	2.909	234	48	İllit
48.4	1.879	76	15	Montmorillonit
Örnek No:6				
19.7	4.502	238	100	Montmorillonit
25.1	3.544	118	49	Montmorillonit
26.5	3.360	97	40	İllit
27.0	3.299	65	27	Montmorillonit
34.5	2.597	74	31	İllit
37.6	2.390	60	25	İllit
53.8	1.702	35	14	Montmorillonit
61.7	1.502	72	30	Montmorillonit
Örnek No:7				
19.7	4.502	194	100	Montmorillonit
25.2	3.530	97	50	İllit
26.5	3.360	93	47	İllit
27.0	3.240	32	16	Montmorillonit
34.5	2.597	63	32	Montmorillonit

Tablo.4.2.1. in devamı

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	I	$(I/I_m)100$	Mineraller
Örnek No:8				
12.0	7.368	242	100	Kaolinit
19.6	4.525	130	53	Montmorillonit
19.8	4.48	178	73	Montmorillonit
20.6	4.307	156	64	Kaolinit
21.4	4.148	183	75	Kaolinit
24.6	3.615	223	92	Kaolinit
38.2	2.353	138	57	Kaolinit
54.8	1.673	53	21	Kaolinit
Örnek No:9				
12.2	7.248	252	93	Kaolinit-Smektit
19.8	4.480	157	63	Montmorillonit
21.2	4.178	192	77	Kaolinit
24.8	3.586	248	100	Kaolinit
54.8	2.575	83	33	Kaolinit
55.8	2.506	102	41	Kaolinit
38.4	2.342	159	64	Kaolinit
Örnek No:10				
12.2	7.248	170	84	Kaolinit-Smektit
19.8	4.48	180	89	Montmorillonit
24.6	3.615	201	100	Kaolinit
35.8	2.506	110	54	Kaolinit

2. Analitik açıdan kurşun (Pb) için yapılan çalışmalar-
da sadece standart çözeltilerle başlatılan çalışmalarını-
mız için yüzey alanı çalışmalarının gerektiği ve termo-
dinamik sabitlerinin saptanması için saf veya tek bir
mineraller ile çalışmamız gerektiği ortaya çıkmaktadır.

3. İncelenen örneklerden 1, 2, 4, 5.6 ve 7 nolu örnekle-
ler gerekli jeolojik ve kimyasal çalışmalar yapıldık
sonra endüstriyel amaçlı uygulamaları araştırılabilir.
Örneklerden özellikle 6 ve 7 nolu örneklerin yağ endüst-
rüsü için kullanılabilirliği gerekli rezerv çalışmaları
yapıldıktan sonra incelenebilir.

4. İncelenen örneklerden 8, 9 ve 10 nolu örnekler seramik
endüstrisi için hammadde olabilecek saflıktadır.

Örneklerin alındığı bölge halen seramik sanayii tarafın-
dan yeni işletilmeye açılmıştır. Yine bu örneklerin
kağıt endüstrisinde kullanımı araştırılabilir.

ÖZET

Bu çalışma da, Malatya ilinin değişik yörelerinden MTA 6. Bölge Müdürlüğü'nce temin edilen kil örneklerinin X-ışınları difraksiyonu (XRD), Infra-red spektroskopisi (IR) ve kimyasal analiz sonuçları ile mineral içerikleri saptanmıştır. Mineral içeriği saptanan iki örnek (2 ve 3 nolu örnekler) H_2SO_4 ile kuru aktivasyona tabii tutularak aktivasyona uygun olup olmadıkları araştırılmıştır. Her iki örnek de montmorillonit ve illit karışımı kil minerallerini ihtiva etmekle beraber, 3 nolu örneğin bir miktar kalsit mineralide içerdiği tesbit edilmiştir. Aktivasyonda aktifleştirme parametresi olarak süzüntüye geçen Fe ve Mg derişimleri alınmıştır. Sonuçlar XRD, IR, katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ve pH değerleri ile yorumlanmıştır.

Bulunan sonuçlardan 2 nolu örneğin aktivasyona uygun olabileceği, 3 nolu örneğin ise içerdiği kalsit minerali nedeni ile aktivasyona uygun olmadığı, ancak içerdiği kalsit çözündürüldükten sonra uygun olabileceği sonucuna varılmıştır.

Yapılan analizler sonucu tüm örneklerin ana mineral olarak montmorillonit ve illit minerallerini ihtiva ettiği bunun yanında ikincil mineral olarak kalsit, vermiculit, nontronit'i içerdiği saptanmıştır. Hekimhan ilçesinden temin edilen 3 örneğin ise (8, 9 ve 10 nolu örnekler) saf kaolinit minerali ihtiva ettiği saptanmıştır.

Ayrıca kil örneklerinden biri HCL ile aktifleştirilerek (Asit/Kil oranı 0.3 olan yağ aktivasyonla) ham ve aktif kilin kurşun (Pb) adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu analizlerde ham ve aktif kilin 2 şer gramlık 5 seti, sırası ile 2, 4, 6, 8 ve 10 ppm lik Pb çözeltilerininin 50 ml. si ile karıştırılmıştır. Karışımların pH ölçümleri alındıktan sonra 1 saat çalkalayıcıda tutulmuş ve Whatman No:41 filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntünün pH ölçümleri yanında değişebilir katyonlardan Na, K, Ca ve Mg analizleri yapılmıştır. Buradan da değişebilir katyonlar için değişebilirlik sırası bulunmuştur. Bulunan bu değerlerin Pb derişimi ile değişimi ayrı ayrı incelenmiştir. Süzöntüde Pb analizi yapılmış ancak tesbit edilememiştir. Buradan süzöntü fazındaki tüm Pb nin kil minerali tarafından adsorplandığı sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

In this work, mineral content of samples received from different area of Malatya province has been investigated by the help of XRD, IR and chemical analysis. Two of the samples of which mineral content has been defined, (Samples number 2 and 3) treated with H_2SO_4 for the investigation of clay content and found that one of them (sample No:7) contains montmorillonit and illit and the other (sample No:3) contains calsit additonaly.

During activation procees, Fe and Mg content of filtrate accepted as activation parameters. The results are interpreted with the results of XRD, IR, cation exchange capacity and the pH values.

From the results, it is calculated that, sample 2 is available for activation process, but sample 3 is not because of calsit content. But on the other hand it would be also possible to activate the clay no:3 after eliminating the calcit contents.

After analysis of all samples, it is found that all the samples contains montmorillonit and illit and main clays and calsit, vermiculite and nontronite as secondary clays. On the other hand, 3 of the samples of which was received from Hekimhan region, contains pure kaolinite mineral.

In addition to these, by one of the clay samples treated with HCL (acid/clay ratio is 0.3) there after Pb adsorption by clays before and after HCL activation is compared. These measurement have been done as following each of 2 gr of HCL activated clay is mixed with 50 ml of 2, 4, 6, 8 and 10 ppm lead solutions respectively . After measuring the pH of it, ^{it}shaked for 1 hour and filtered through filter paper (whatman 41). The pH value of filtrate and same of the exchangeable cations (Na, K, Ca, Mg) have been measured and ^{the} order of exchangeability of these cations have been found. The effect of lead concentration on this exchangeability is also interpreted. It is concludes that all the lead is adsorbed by clay minerals.

BİBLİYOGRAFYA

a) Makaleler

Aksoy, İ., "Bentonitlerde Değişebilir Katyonların Katman Yapısına Etkilerinin X-Işınları Kırınım Yöntemi ile İncelenmesi" Doktora Tezi, İ.Ü.F.E.F., Fizik Bölümü, Malatya 1986

Biçer, C., "Killerin Asit Aktivasyonu ile Adsorpsiyon Yeteneklerinin Değişimi" Doktora Tezi, S.Ü.F.F., Kimya Bölümü, Konya 1982

Clarke, G.M., "Endüstriyel Mineraller" Special Clays, 1985, 25 - 31

Çalışkan, N., "Enez Kili ve Asitle Etkileşiminin Kristal Yapı Bakımından X-Işınları Kırınım Yöntemi ile İncelenmesi" Doktora Tezi, İ.Ü.F.E.F., Fizik Bölümü, Malatya, 1986

Ducharenko, F.D., Tarasevich, Y., Belik, F.A., "Influence of acid activation on the structure and adsorptive properties of clay minerals" Kolloidyn Zhurnal, 35, 467-475, 1975

Matigevic, E., S.Lee Swartzen-Allen., "Surface and colloid chemistry of clays" 390, 1973

Odom, I.E., "Smectite clays minerals: Properties and uses" Phil.Trans.R.Soc.London., A311, 391-409, 1984

Roger, G.B., "Marine Minerals" Min.Soc.of America, 6/5, 123-150, 1979

Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Alkış, S., "Killerde özgül yüzey alanının belirlenmesi" I.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Çukurova Univ., Adana, 1984

Stubican, V., Rustum, R., "Infrared spectra of layer structure silicates" J. Amer. Ceramic Soc., 44, 625-627
1961

Tessler, A., Campbell, P.G.C., "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals" Analytical Chemistry, 7, 844-851, 1979

b) Kitaplar

Black, C.A., Methods of Soil Analysis:(Ed.) Part.2. 1968

Cornelius, S., Hurlbut, Jr., Mineraloji: 2. Cilt (Çeviri,
İnan, K., Tanyolu, E.) 1973

Erkan, Y., Kayaç Oluşturan Minerallerin Mikroskopta
İncelemeleri:Hacettepe Üniv. Yayınları, A26, 1978

Grim, R.E., Applied Clay Mineralogy:McGraw-Hill,New York
1962

Grim, R.E., Clay Mineralogy: McGraw-Hill, New York, 1968

Grim, R.E., Güven, N., Bentonites, Geology, Mineralogy,:
Properties and Uses:Elsevier New York, 1978

Grimshaw, R.W., The Chemistry and Physics of Clays and
Applied Ceramic Materials: John Wiley - Sons, New York 1980

Heyrousky, J., Polarographischen Praktikum: Lang and
Springer, Berlin, 1960

Jeffery, P.G., Hutchison, D., Chemical Methods of Rock
Analysis: Pergamon Press, London, 1980

Robert, W.L., Weber, J., Rapp, Jr, G.R., Encyclopedica of
Minerals: Van Norsrand Reinhold Company, 1974

Savaşçın, Y., Yılmaz, H., Kil Mineralleri: Dokuz Eylül
Üniv. Yayınları, İzmir, 1981

Siddiqui, H., Bleaching Earths: Pergamon Press, London 1968

Van Olphen, H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry:
Inter Science Publ., New York, 1963

Voyutsky, S., Colloid Chemistry: Mir Publisher, Moscow,
1978

Ek.1. Killerin ideal formülleri ve sınıflandırılması.
(Roger, G.B., 1979)

Structural Groups	Ideal Formula ¹
<u>1:1 layers</u>	
Kaolinite group: trioctahedral	
Kaolinite (dickite and nacrite)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Halloysite (hydrated)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Serpentine group: trioctahedral²	
<u>2:1 layers</u>	
Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Mica group: dioctahedral	
Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Glauconite	$K(Fe^{3+}_{1.33}Mg_{0.67})(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
Celadonite	$K(MgFe^{3+})Si_4O_{10}(OH)_2$
Mica group: trioctahedral	
Biotite (phlogopite)	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Illite ³ (mostly dioctahedral but can include trioctahedral forms)	$K_{\leq 1}Al_{< 2}(Fe^{3+}Mg^{2+})_{> 0}Si_{4-x}Al_xO_{10}(OH)_2$
Saectite: dioctahedral	
Montmorillonite	$Na_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$
Beidellite	$Na_{0.33}Al_{2.22}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
Nontronite	$Na_{0.33}Fe_2^{3+}(Si_{3.67}Si_{0.33})O_{10}(OH)_2$
Saectite: trioctahedral	
Saponite	$Na_{0.33}Mg_3(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$
Stevensite	$Na_{0.33}Mg_{2.83}Si_4O_{10}(OH)_2$
Vermiculite:	
trioctahedral	$(Mg, Ca)_{x/2}Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
dioctahedral	$(Al)_{x/3}Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
Falygorskite	$(OH_2)_4Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Sepiolite	$(OH_2)_4Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_2 \cdot 4H_2O$

OPTICAL PROPERTIES

X-RAY ANALYSIS

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
(Grimshaw and Roberts Apparatus)

Clay and Re- lated Minerals	Composition	Crystal System	Specific Gravity	Hardness	Refractive Index	Birefringence	Interference Figure	Crystal Habit	Colour	Three principal lines						Exothermic Peaks (maxima)		Endothermic Peaks (minima)	
										d	l	d	l	d	l	Temp. °C.	Magnitude	Temp. °C.	Magnitude
1. kaolinite	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₃	Triclinic	2.61	2	1.56	0.006	B-neg.	Plates	None	7.15	10+	3.566	10+	2.331	10	105 383	small large	985	v. large
2. halloysite (normal)	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₃	Hexagonal?	2.62	—	1.52	0.030	B-neg.	Small needles	None	7.2	8	3.566	8	4.422	10+	115 350	medium large	985	large
3. livesite	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₃	Monoclinic	2.63	—	1.54	0.020	B-neg.	Small plates	Yellow?	7.15	10	3.566	10	4.455	8	110 200? 553	medium small large	925-945	medium
4. dickite	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₃	Monoclinic	2.62	2.5	1.56	0.006	B-neg.	Plates	None	7.14	10	3.576	10+	2.318	8	105 380 695	v. small small large	980	large
5. nacrite	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₃	Orthorhombic	2.54	2.5	1.56	0.006	B-neg.?	Plates	None	7.08	10	3.58	9	2.418	10	105 690	v. small large	980	large
6. anasazite	Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ ·2H ₂ O	—	2.60	—	—	—	—	—	—	7.1	10	3.57	10	2.35	10	105 380	v. small large	980	large
7. allophane	Al ₂ O ₃ ·1.5SiO ₂ ·nH ₂ O	—	—	—	1.49	—	Isotropic	—	—	—	—	—	—	—	—	200 520	medium small	985	medium
8. montmorillonite	(Al, Mg) ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.5	2	1.51	0.021	B-neg.	Small flakes	None	14.7	10	4.42	5	1.49	4	140 700 875	medium medium small	920	small
9. beidellite?	Al ₂ (Al, Si) ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.5	2	1.51	0.020	B-neg.	Small flakes	Cream	14.2	10	4.45	4	1.49	4	150 540	medium small	915	small
10. nontronite	(Al, Fe, Mg) ₂ (Al, Si) ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.6	2	1.56	0.023	B-neg.	Small laths	Brown	14.0	10	4.48	3	1.51	2	140 490	medium medium	900	small
11. hectorite	(Mg, Li, Al) ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.4	2	1.49	0.022	B-neg.	Small flakes	None	14.3	10	4.44	3	1.51	5	145 840	medium medium	—	—
12. saponite	Mg ₂ (Al, Si) ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.5	2	1.50	0.015	B-neg.	Small flakes	None	14.0	10	4.51	5	1.52	5	150 870	medium medium	—	—
13. talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Monoclinic	2.75	1	1.58	0.040	B-neg.	Plates	None	9.30	8	3.10	10	1.53	8	910	medium (broad)	—	—
14. pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Monoclinic	2.80	1.5	1.57	0.050	B-neg.	Plates	None	9.14	8	3.05	10	1.50	8	750	medium (broad)	—	—
15. vermiculite	(Mg, Fe)(Al, Si) ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.4	1.5	1.56	0.030	B-neg.	Plates	Brown	14.1	10	3.54	6	1.53	6	120-200 820	medium small	860	small
16. glauconite	KMg(Fe, Al) ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂	Monoclinic	2.4	2	1.60	0.030	B-neg.	Small laminae	(Red) Green	9.92	10	4.15	9	3.34	9	110 563 893	small medium small	920	medium
17. sepiolite	H ₂ Mg ₂ Si ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Orthorhombic	2	2	1.53	0.010	U-neg.	Small fibrous	None	12.15	10	4.60	10	2.61	8	140 810	medium medium	300-600 880	medium (broad) medium
18. palygorskite (atapulgite)	Mg ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂ ·nH ₂ O	Orthorhombic	—	—	1.51	0.020	—	Small fibrous	—	10.5	10	4.49	8	3.23	10	110 260 410 535	small medium medium small	940	medium

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
(Griffiths and Roberts Apparatus)

X-RAY ANALYSIS

OPTICAL PROPERTIES

	Composition	Crystal System	Specific Gravity	Hardness	Refractive Index	Birefringence	Interference Figure	Crystal Habit	Colour	Three principal lines						Endothermic Peaks (maxima)		Exothermic Peaks (maxima)				
										d	l	d	l	d	l	d	l	Temp. °C.	Magnitude	Temp. °C.	Magnitude	
Micas																						
19. muscovite	$KAl_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	2.9	2.5	1.59	0.036	B-neg.	Plates	None	9.98	10	3.33	9	2.57	10	600-900	small (broad)	—	—	19	—	
20. paragonite	$NaAl_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	2.9	2.5	1.60	0.030	B-neg.	Plates	None	9.97	6	4.41	10	3.10	10	—	—	—	—	20	—	
21. lepidolite	$K(Li, Al)(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	3.0	3	1.56	0.020	B-neg.	Plates	None	9.84	5	4.42	10	3.60	10	750	medium	—	—	21	—	
22. biotite	$K(Mg, Fe)(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	3.1	2.5	1.63	0.050	B-neg.	Plates	Brown	10.1	10	3.36	9	2.65	7	350 700-900	medium small (broad)	—	—	22	—	
23. margarite	$CaAl_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	3.0	4	1.65	0.010	B-neg.	Tabular	None	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23	—	
24. hydrous mica	Variable	Monoclinic	2.75	—	1.57	0.021	B-neg.	Plates	None	10.0	10	4.45	8	3.32	9	105 350 625-660	v. small small medium	940	medium	24	—	
Feldspars																						
25. orthoclase	$KAlSi_3O_8$	Monoclinic	2.55	6	1.52	0.006	B-neg.	Prismatic	None	3.20	10	1.81	9	4.02	8	850	small (broad)	—	—	25	—	
26. microcline	$KAlSi_3O_8$	Triclinic	2.55	6	1.53	0.007	B-neg.	Equant	None	3.21	10	1.80	8	2.16	6	—	—	—	—	26	—	
27. celadon	$BaAl_2Si_2O_8$	Monoclinic	3.4	6	1.59	0.010	B-pos.	Prismatic	None	2.60	10	2.09	8	1.79	7	—	—	—	—	27	—	
28. albite	$NaAlSi_3O_8$	Triclinic	2.61	6	1.53	0.010	B-pos.	Tabular	None	3.20	10	1.80	6	4.00	5	820	medium	—	—	28	—	
29. andesine	$(Na, Ca)Al_2Si_2O_8$	Triclinic	2.67	6	1.55	0.007	B-pos.	Tabular	None	3.19	10	1.88	6	4.00	5	—	—	—	—	29	—	
30. anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	Triclinic	2.76	6	1.58	0.013	B-neg.	Tabular	None	3.17	10	2.51	6	4.02	4	780	medium	—	—	30	—	
Feldspathoids																						
31. leucite	$KAlSi_3O_8$	Orthorhombic	2.47	6	1.51	0.001?	iso-tropic?	Equant	None	3.27	10	5.30	9	3.42	8	640	v. small	—	—	31	—	
32. nephelite	$NaAlSi_3O_8$	Hexagonal	2.61	6	1.54	0.004	U-neg	Prismatic	None	3.01	10	3.82	9	3.17	8	—	—	—	—	32	—	
33. carnegieite	$NaAlSi_3O_8$	Triclinic	2.51	6	1.51	0.005	B-neg.	Needle	None	4.29	10	2.61	9	1.50	6	690	v. small	—	—	33	—	
34. eucryptite	$LiAlSi_3O_8$	Hexagonal	2.67	—	1.55	0.002	U-neg.	Prismatic	None	3.97	10	2.55	10	6.92	8	440	v. small	—	—	34	—	
Chlorites																						
35. antigorite	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Orthorhombic	2.57	3.5	1.57	0.008	B-neg.	Fibrous	Green	7.14	9	3.59	10	2.52	7	105	v. small	840	large	35	—	
36. amzeite	$(Mg, Al)(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	2.8	2.5	1.58	0.015	B-pos.	Lamellar	Pale green	7.0	10	3.50	10	2.47	9	105 580	v. small medium	780	small	36	—	
37. daphneite	$(Fe, Al)(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinic	3.0	2	1.65	0.001	B-neg.	Lamellar	Green	6.9	8	3.51	10	4.69	5	105 460-600	v. small medium (broad)	780	small	37	—	

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
(Grimm and Roberts Apparatus)

X-RAY ANALYSIS

OPTICAL PROPERTIES

	Composition	Crystal System	Specific Gravity	Hardness	Refractive Index	Birefringence	Interference Figures	Crystal Habit	Colour	Three principal lines						Endothermic Peaks (maxima)		Exothermic Peaks (maxima)	
										d	I	d	I	d	I	d	I	Temp. °C.	Magnitude
18. ferro-antigorite	Fe ₃ Si ₂ O ₇ (OH) ₂	Monoclinic	3.2	2	1.66	0.007	B-neg.	Lamellae	Dark green	7.12	10	1.50	10	2.63	4	110	small	760	medium
19. pennantite	(Mg, Fe, Al) ₂ (Al, Si) ₂ O ₇ (OH) ₂	Monoclinic	2.70	2	1.57	0.002	B-pos.?	Lamellae	Green	14.3	6	7.17	10	4.78	10	105	small	340	medium
20. chrysotile (serpentine)	Mg ₃ Si ₂ O ₇ (OH) ₂	Orthorhombic	2.55	2.5	1.55	0.013	B-pos.	Fibrous	Green	7.07	4	3.59	10	2.45	6	105	γ, small	350	medium
Gilvines																			
21. forsterite	Mg ₂ SiO ₄	Orthorhombic	3.22	6.5	1.67	0.035	B-pos.	Equant	None	1.74	10	3.89	5	2.49	5	—	—	—	—
22. fayalite	Fe ₂ SiO ₄	Orthorhombic	4.32	6.5	1.98	0.031	B-neg.	Equant	Green, red	1.76	4	3.71	4	2.85	10	—	—	—	—
23. chrysotile	(Mg, Fe) ₃ Si ₂ O ₇	Orthorhombic	3.3	6.5	1.68	0.035	B-pos.	Prismatic	Green	1.75	10	2.46	10	2.52	10	—	—	—	—
24. monticellite	CaMgSiO ₄	Orthorhombic	3.2	5	1.64	0.017	B-pos.?	Prismatic	None	1.81	9	1.59	10	2.65	7	—	—	—	—
Pyroxenes																			
25. enstatite	MgSiO ₃	Orthorhombic	3.18	5.5	1.65	0.004	B-pos.	Prismatic	None	3.16	10	2.86	7	1.48	6	—	—	—	—
26. diopside	(Ca, Mg)SiO ₃	Monoclinic	3.19	5.5	1.65	0.004	B-pos.	Prismatic	None	3.16	10	2.87	9	1.52	8	—	—	—	—
27. augite	(Ca, Mg, Fe)SiO ₃	Monoclinic	3.28	5	1.66	0.032	B-pos.	Prismatic	None	3.0	10	2.51	8	1.62	6	—	—	—	—
28. apodumene	(Li, Al)SiO ₃	Monoclinic	3.15	5.5	1.68	0.027	L-pos.	Prismatic	None	2.90	10	2.75	9	4.35	7	—	—	—	—
29. wollastonite	Fe, Ca)SiO ₃	Triclinic	2.72	4.5	1.61	0.020	B-neg.	Needles	Pale green	2.98	10	3.30	8	1.75	7	—	—	—	—
Amphiboles																			
30. tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	Monoclinic	3.1	5.5	1.62	0.026	B-neg.	Fibrous	None	3.30	10	1.56	10	4.61	8	—	—	—	—
31. hornblende	Ca ₂ Na(Mg, Fe, Al) ₅ (Al, Si) ₇ O ₂₂ (OH) ₂	Monoclinic	3.3	5.5	1.68	0.019	B-neg.	Fibrous	Green brown	8.80	10	1.44	10	2.70	8	—	—	—	—
Micas																			
32. akermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Tetragonal	3.18	5	1.63	0.007	U-pos.	Prismatic	None	2.85	10	1.76	8	1.38	7	—	—	—	—
33. gehlenite	Ca ₂ Al ₂ (SiAl) ₂ O ₇	Tetragonal	3.08	5.5	1.67	0.010	U-neg.	Prismatic	None	2.82	10	1.75	7	1.39	6	—	—	—	—

Ek.2. nin devaml

		OPTICAL PROPERTIES										X-RAY ANALYSIS						DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (Grunnan and Roberts Apparatus)	
Alumino-silicates	Composition	Crystal system	Specific gravity	Hardness	Refractive index	Birefringence	Interference figure	Crystal habit	Colour	Three principal lines						Endothermic Peaks (maxima)		Exothermic Peaks (maxima)	
										d	l	d	l	d	l	d	l	Temp. °C.	Magnitude
55. sillimanite	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	Orthorhombic	3.08	7.5	1.66	0.022	B-pos.	Fibrous	None	3.39	10	2.30	9	1.52	7	—	—	55	—
56. andalusite	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	Orthorhombic	3.18	7.5	1.63	0.010	B-neg.	Prismatic	None	4.58	10	1.48	10	2.17	8	—	—	56	—
57. kyanite	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	Triclinic	3.59	7.5	1.71	0.011	B-neg.	Tabular	None	1.95	10	1.38	10	3.20	10	—	—	57	—
58. mullite	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Orthorhombic	3.03	7.5	1.65	0.012	B-pos.	Needles	None	3.42	10	2.21	8	1.53	8	—	—	58	—
Misc. Silicates																			
59. zircon	ZrSiO ₄	Tetragonal	4.7	7.5	1.93	0.083	U-pos.	Prismatic	None	3.29	10	2.52	9	1.71	7	—	—	59	—
60. phenacite	Be ₂ SiO ₅	Rhombohedral	3.0	7.5	1.65	0.016	U-pos.	Prismatic	None	3.11	10	2.52	8	1.26	8	—	—	60	—
61. topas	(Al,F)SiO ₃	Orthorhombic	3.55	8	1.63	0.010	B-pos.	Prismatic	None	2.96	10	1.40	10	1.38	9	—	—	61	—
62. beryl	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Hexagonal	2.71	7.5	1.57	0.006	U-neg.	Prismatic	None	8.10	10	3.33	8	2.92	8	—	—	62	—
63. cordierite	Al ₃ Mg ₂ (Si ₂ Al)O ₁₂	Orthorhombic	2.6	7	1.54	0.008	B-neg.	Prismatic	None	8.29	7	3.33	8	3.0	10	—	—	63	—
64. muscovine	Complex silicate of B-Al + other cations	Hexagonal	3.0	7	1.63	0.029	U-neg.	Prismatic	Blue	2.59	10	6.50	8	3.48	8	—	—	64	—
65. staurolite (epitaxial)	CaTiO ₃ .SiO ₂	Monoclinic	3.5	5	1.99	0.110	B-pos.	Plates	Brown, green	3.20	10	2.59	10	2.98	9	—	—	65	—
66. mesowite	Ca ₂ Mg(SiO ₃) ₂	Monoclinic	3.15	6	1.71	0.010	B-pos.	Prismatic	None	1.90	10	2.68	6	1.53	6	—	—	66	—
Quartzes																			
67. quartz (α)	SiO ₂	Hexagonal	2.65	7	1.55	0.009	U-pos.	Prismatic	None	3.35	10	1.814	8	4.21	7	573	v. small	67	—
68. cristobalite (β)	SiO ₂	Tetragonal	2.32	7	1.48	0.003	U-neg.?	Octahedral mosaic	None	4.05	10	2.48	9	2.85	5	220-280	v. small	68	—
69. tridymite (α)	SiO ₂	Orthorhombic	2.28	7	1.47	0.004	B-neg.	Laths twinned	None	4.30	10	4.10	8	3.80	7	117, 163	v. small v. small	69	—
70. opal	SiO ₂ .nH ₂ O	Amorphous	2.1	6	1.45	—	Isotropic	Pebbles	Milky	—	—	—	—	—	—	220	small	70	—
71. chalcedony	SiO ₂	Hexagonal?	2.6	6	1.53	0.007	?	Fibrous	None	—	—	—	—	—	—	1250	small	71	—
72. ansaite	TiO ₂	Tetragonal	3.9	6	2.55	0.073	U-neg.	Prismatic	Brown	3.51	10	1.89	9	1.70	7	—	—	72	—
73. rutile	TiO ₂	Tetragonal	4.2	6	2.89	0.275	U-pos.?	Fibrous	Red	3.24	10	1.36	8	1.69	10	—	—	73	—
74. brookite	TiO ₂	Orthorhombic	4.0	6	2.64	0.108	B-pos.	Prismatic	Brown	3.47	10	1.88	8	2.90	10	—	—	74	—
75. ilmenite	FeTiO ₃	Hexagonal	4.7	7	—	—	—	Lamel-lar	Opaque black	2.75	10	2.54	8	3.73	7	650	small	75	—

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
(Crimshaw and Roberts Apparatus)

X-RAY ANALYSIS

OPTICAL PROPERTIES

	Composition	Crystal system	Specific gravity	Hardness	Refractive index	Birefringence	Interference figure	Crystal habit	Colour	Three principal lines						Endothermic Peaks (maxima)		Exothermic Peaks (maxima)			
										d	I	d	I	d	I	d	I	Temp. °C.	Magnitude	Temp. °C.	Magnitude
75. corundum	Al ₂ O ₃	Hexagonal	4.03	9	1.77	0.008	U-neg.	Angular	None	2.08	10	1.60	10	2.55	9	—	—	76	—		
77. taenite	Fe ₃ O ₄	Hexagonal	5.2	5	3.0	0.21	U-neg.	Platy	Brown	2.69	10	2.51	8	1.69	8	—	—	77	—		
78. periclase	MgO	Cubic	3.65	6	1.74	—	Isotropic	Equant	None	2.10	10	1.49	7	1.21	2	—	—	78	—		
79. baddeleyite	ZrO ₂	Monoclinic	5.7	6.5	2.20	0.070	B-neg.	Tabular	None	3.19	10	2.85	8	1.81	4	—	—	79	—		
80. cassiterite	SnO ₂	Tetragonal	6.9	6	2.0	0.097	U-pos.	Prismatic	Brown	3.52	10	2.62	10	1.75	10	—	—	80	—		
81. perovskite	CaTiO ₃	Cubic	4.0	5.5	2.34	—	Isotropic	Cubes	Yellow Green	2.70	10	1.91	8	1.56	7	—	—	81	—		
82. chrysoberyl	BeAl ₂ O ₃	Orthorhombic	3.64	8.5	1.75	0.004	B-pos.	Tabular	None Green	2.08	10	1.61	10	3.24	8	—	—	82	—		
Spinel																					
83. spinel	MgAl ₂ O ₄	Cubic	3.6	8	1.72	—	Isotropic	Equant	None	2.41	10	1.42	10	4.62	8	—	—	83	—		
84. chromite	FeCr ₂ O ₄	Cubic	4.5	5.5	2.12	—	Isotropic	Equant	Orange	2.51	10	1.46	8	3.10	4	—	—	84	—		
85. magnetite	Fe ₃ O ₄	Cubic	5.2	6	2.42	—	Isotropic	Equant	Opaque black	2.53	10	1.48	7	2.96	6	325 620	small small	—	—	85	—
Hydroxides																					
86. diaspore	Al(OH) ₃	Orthorhombic	3.4	7	1.75	0.048	B-pos.	Prismatic	None	3.98	10	2.31	8	1.63	8	550	large	—	—	86	—
87. gibbsite	Al(OH) ₃	Monoclinic	2.35	3	1.59	0.020	B-pos.	Tabular	None	4.83	10	4.34	6	3.30	3	240 305 520	small v. large medium	—	—	87	—
88. sepiolite	Fe(OH) ₂	Orthorhombic	4.28	5	2.40	0.140	B-pos.	Prismatic	Brown	4.15	10	2.43	7	2.67	6	335	large	—	—	88	—
89. brucite	Mg(OH) ₂	Hexagonal	2.4	2.5	1.58	0.019	U-pos.	Tabular	None	4.75	8	2.36	10	1.79	4	435	large	—	—	89	—
Sulphates																					
90. sphalerite	CuSO ₄	Orthorhombic	2.9	3	1.61	0.044	B-pos.	Prismatic	None	1.85	10	3.49	10	2.79	7	1020	medium	—	—	90	—
91. celestine	SrSO ₄	Orthorhombic	4.0	3.5	1.63	0.009	B-pos.	Tabular	None	2.04	10	3.12	10	2.97	10	1025	medium	—	—	91	—
92. barite	BaSO ₄	Orthorhombic	4.5	3	1.65	0.012	B-pos.	Tabular	None	2.11	10	3.42	8	3.09	8	1045	medium	—	—	92	—
93. anglesite	PbSO ₄	Orthorhombic	6.3	3	1.89	0.017	B-pos.	Tabular	None	3.37	10	4.24	9	3.0	7	900	medium	—	—	93	—
94. mirabilite (glauber salt)	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Monoclinic	1.46	1.5	1.44	0.001	B-neg.	Fibrous	None	3.10	10	2.77	10	4.62	8	145 380	v. large medium	—	—	94	—
95. epsomite	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Orthorhombic	1.68	2'	1.46	0.028	B-neg	Prismatic	None	4.40	10	2.92	6	4.04	3	200 320 920	large medium medium	—	—	95	—

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
(Grunbaum and Roberts Apparatus)

X-RAY ANALYSIS

OPTICAL PROPERTIES

	Component	OPTICAL PROPERTIES					X-RAY ANALYSIS						Endothermic Peaks (maxima)		Exothermic Peaks (maxima)				
		Crystal System	Specific Gravity	Birefringence	Interference figure	Crystal habit	Colour	d	I	d	I	d	I	Temp. °C.	Magnitude	Temp. °C.	Magnitude		
96. gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Monoclinic	2.32	2	1.53	0.009	B-pos.	Tabular	None	4.29	10	3.06	7	2.87	7	225 large 350 medium 960 small	—	—	
97. plaster of Paris	2CaSO ₄ ·H ₂ O	Monoclinic	2.5	2	1.55	0.020	B-pos.	Tabular	None	6.05	10	3.01	9	2.80	9	220 large 1020 medium	—	—	
98. alunite	KAl ₃ (OH)(SO ₄) ₃	Rhombohedral	2.60	4	1.57	0.020	U-pos.	Cubic	None	2.98	10	1.89	6	4.93	5	570 large 795 large	680	medium	
Carbonates																			
99. magnesite	MgCO ₃	Rhombohedral	2.96	3.5	1.70	0.191	U-neg.	Equant	None	2.74	10	1.697	9	2.099	8	760 v. large	—	—	
100. siderite	FeCO ₃	Rhombohedral	3.85	3.5	1.87	0.242	U-neg.	Equant	Grey, brown	2.78	10	1.728	8	2.127	6	545 medium	620	large	
101. calcite	CaCO ₃	Rhombohedral	2.71	3	1.65	0.170	U-neg.	Equant	None	3.03	10	1.917	9	1.868	8	880 v. large	—	—	
102. dolomite	(CaMg)CO ₃	Rhombohedral	2.86	3.5	1.68	0.176	U-neg.	Equant	None	2.88	10	1.801	7	2.189	6	770 large 870 large	—	—	
103. aragonite	CaCO ₃	Orthorhombic	2.94	3.5	1.68	0.155	B-neg.	Prismatic	None	3.40	10	1.98	10	2.70	8	820 v. large	—	—	
104. witherite	BaCO ₃	Orthorhombic	4.3	3.5	1.68	0.148	B-neg.	Prismatic	None	3.58	10	1.91	9	2.56	9	840 large 983 small	—	—	
Sulphides																			
105. pyrite	FeS ₂	Cubic	5.02	6.5	—	—	—	Cubic	Opaque yellow	1.63	10	2.42	10	2.70	8	—	—	440	large
106. chalcopyrite	(Cu,Fe)S ₂	Tetragonal	4.2	3.5	—	—	—	Prismatic	Opaque yellow	1.86	9	1.59	2	3.03	10	—	—	440 large 520 medium	
107. marcasite	FeS ₂	Orthorhombic	4.89	6	—	—	—	Tabular	Opaque yellow	1.76	8	3.44	4	2.72	10	—	—	430	large
108. galena	PbS	Cubic	7.5	2.5	—	—	—	Cubic	Opaque grey	1.79	9	2.07	8	2.93	10	—	—	385	large
109. sphalerite	ZnS	Cubic	4.0	3.5	2.36	0.022	—	Cubic	Yellow	1.63	3	3.12	10	1.91	6	—	—	480	medium
Miscellaneous																			
110. diamond	C	Cubic	3.3	10	2.42	—	Iso-tropic	Cubic	Yellow	2.06	10	1.06	8	1.07	6	—	—	—	—
111. graphite	C	Hexagonal	2.25	1	—	—	—	Lamellar	Opaque black	3.37	10	2.03	6	1.16	5	—	—	820	v. large
112. borax	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Monoclinic	1.70	2	1.47	0.025	B-neg.	Prismatic	None	2.57	10	2.81	9	4.83	7	150 v. large 410 v. large	—	—	
113. apatite	Ca ₅ (F,Cl)P ₃ O ₁₄	Hexagonal	3.2	5	1.64	0.004	U-neg.	Prismatic	Green, brown	2.82	10	2.71	8	2.78	5	—	—	—	—
114. fluorapatite	CaF ₂	Cubic	3.3	4	1.43	—	Iso-tropic	Cubic	None	3.15	10	1.93	10	1.65	4	—	—	—	—
115. halite	NaCl	Cubic	2.2	2	1.54	—	Iso-tropic	Cubic	None	2.82	10	1.99	6	1.63	2	801 v. large	—	—	

Ek.3. IR ölçümleri için dalga boyundan (μm), dalga sayısına geçiş (cm^{-1}) cetveli.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.0	10000	9201	9804	9709	9615	9524	9434	9348	9259	9174	5.5	1818	1815	1812	1808	1805	1802	1799	1795	1792	1789
1.1	9091	8909	8929	8850	8772	8696	8621	8547	8475	8403	5.6	1788	1783	1779	1776	1773	1770	1767	1764	1761	1757
1.2	8333	8264	8197	8130	8065	8000	7937	7874	7813	7752	5.7	1754	1751	1748	1745	1742	1739	1736	1733	1730	1727
1.3	7692	7634	7578	7519	7463	7407	7353	7299	7248	7194	5.8	1724	1721	1718	1715	1712	1709	1706	1704	1701	1698
1.4	7143	7092	7042	6993	6944	6897	6849	6803	6757	6711	5.9	1693	1692	1689	1686	1684	1681	1678	1675	1672	1669
1.5	6667	6623	6579	6536	6494	6452	6410	6369	6329	6289	6.0	1667	1664	1661	1658	1656	1653	1650	1647	1645	1642
1.6	6250	6211	6173	6135	6098	6061	6024	5988	5952	5917	6.1	1639	1637	1634	1631	1629	1626	1623	1621	1618	1616
1.7	5882	5848	5814	5780	5747	5714	5682	5650	5618	5587	6.2	1613	1610	1608	1605	1603	1600	1597	1595	1592	1590
1.8	5556	5525	5495	5464	5435	5405	5376	5348	5319	5291	6.3	1587	1585	1582	1580	1577	1575	1572	1570	1567	1565
1.9	5263	5238	5208	5181	5155	5128	5102	5076	5051	5025	6.4	1563	1560	1558	1555	1553	1550	1548	1546	1543	1541
2.0	5000	4975	4950	4926	4902	4878	4854	4831	4808	4785	6.5	1538	1536	1534	1531	1529	1527	1524	1522	1520	1517
2.1	4762	4739	4717	4695	4673	4651	4630	4608	4587	4566	6.6	1515	1513	1511	1508	1506	1504	1502	1499	1497	1495
2.2	4545	4525	4505	4484	4464	4444	4425	4405	4386	4367	6.7	1493	1490	1488	1486	1484	1481	1479	1477	1475	1473
2.3	4348	4329	4310	4292	4274	4255	4237	4219	4202	4184	6.8	1471	1468	1466	1464	1462	1460	1458	1456	1453	1451
2.4	4167	4149	4132	4115	4098	4082	4065	4049	4032	4016	6.9	1449	1447	1445	1443	1441	1439	1437	1435	1433	1431
2.5	4000	3984	3968	3953	3937	3922	3908	3891	3876	3861	7.0	1429	1427	1425	1422	1420	1418	1416	1414	1412	1410
2.6	3846	3831	3817	3802	3788	3774	3759	3745	3731	3717	7.1	1408	1406	1404	1403	1401	1399	1397	1395	1393	1391
2.7	3704	3690	3678	3663	3650	3638	3623	3610	3597	3584	7.2	1389	1387	1385	1383	1381	1379	1377	1376	1374	1372
2.8	3571	3559	3548	3534	3521	3509	3497	3484	3472	3460	7.3	1370	1368	1366	1364	1362	1361	1359	1357	1355	1353
2.9	3448	3438	3425	3413	3401	3390	3378	3367	3356	3344	7.4	1351	1350	1348	1346	1344	1342	1340	1339	1337	1335
3.0	3333	3322	3311	3300	3289	3279	3268	3257	3247	3236	7.5	1333	1332	1330	1328	1326	1325	1323	1321	1319	1318
3.1	3226	3215	3205	3195	3185	3175	3165	3155	3145	3135	7.6	1316	1314	1312	1311	1309	1307	1305	1304	1302	1300
3.2	3125	3115	3108	3096	3086	3077	3067	3058	3049	3040	7.7	1299	1297	1295	1294	1292	1290	1289	1287	1285	1284
3.3	3030	3021	3012	3003	2994	2985	2976	2967	2959	2950	7.8	1282	1280	1279	1277	1276	1274	1272	1271	1269	1267
3.4	2941	2933	2924	2915	2907	2899	2890	2882	2874	2865	7.9	1266	1264	1263	1261	1259	1258	1256	1255	1253	1252
3.5	2857	2849	2841	2833	2825	2817	2809	2801	2793	2786	8.0	1250	1248	1247	1245	1244	1242	1241	1239	1238	1236
3.6	2778	2770	2762	2755	2747	2740	2732	2725	2717	2710	8.1	1235	1233	1232	1230	1229	1227	1225	1224	1222	1221
3.7	2703	2695	2688	2681	2674	2667	2660	2653	2646	2639	8.2	1220	1218	1217	1215	1214	1212	1211	1209	1208	1206
3.8	2632	2625	2618	2611	2604	2597	2591	2584	2577	2571	8.3	1205	1203	1202	1200	1199	1198	1196	1195	1193	1192
3.9	2564	2558	2551	2545	2538	2532	2525	2519	2513	2506	8.4	1190	1189	1188	1186	1185	1183	1182	1181	1179	1178
4.0	2500	2494	2488	2481	2475	2469	2463	2457	2451	2445	8.5	1176	1175	1174	1172	1171	1170	1168	1167	1166	1164
4.1	2439	2433	2427	2421	2415	2410	2404	2398	2392	2387	8.6	1163	1161	1160	1159	1157	1156	1155	1153	1152	1151
4.2	2381	2375	2370	2364	2358	2353	2347	2342	2336	2331	8.7	1149	1148	1147	1145	1144	1143	1142	1140	1139	1138
4.3	2326	2320	2315	2309	2304	2299	2294	2288	2283	2278	8.8	1136	1135	1134	1133	1131	1130	1129	1127	1126	1125
4.4	2273	2268	2262	2257	2252	2247	2242	2237	2232	2227	8.9	1124	1122	1121	1120	1119	1117	1116	1115	1114	1112
4.5	2222	2217	2212	2208	2203	2198	2193	2188	2183	2179	9.0	1111	1110	1109	1107	1106	1105	1104	1103	1101	1100
4.6	2174	2169	2165	2160	2155	2151	2146	2141	2137	2132	9.1	1099	1098	1098	1095	1094	1093	1092	1091	1089	1088
4.7	2128	2123	2119	2114	2110	2105	2101	2096	2092	2088	9.2	1087	1086	1085	1083	1082	1081	1080	1079	1078	1076
4.8	2083	2079	2075	2070	2066	2062	2058	2053	2049	2045	9.3	1075	1074	1073	1072	1071	1070	1068	1067	1066	1065
4.9	2041	2037	2033	2028	2024	2020	2016	2012	2008	2004	9.4	1064	1063	1062	1060	1059	1058	1057	1056	1055	1054
5.0	2000	1996	1992	1988	1984	1980	1976	1972	1969	1965	9.5	1053	1052	1050	1049	1048	1047	1046	1045	1044	1043
5.1	1961	1957	1953	1949	1946	1942	1938	1934	1931	1927	9.6	1042	1041	1040	1038	1037	1036	1035	1034	1033	1032
5.2	1923	1919	1916	1912	1908	1905	1901	1898	1894	1890	9.7	1031	1030	1029	1028	1027	1026	1025	1024	1022	1021
5.3	1887	1883	1880	1876	1873	1869	1866	1862	1859	1855	9.8	1020	1019	1018	1017	1016	1015	1014	1013	1012	1011
5.4	1852	1848	1845	1842	1838	1835	1832	1828	1825	1821	9.9	1010	1009	1008	1007	1006	1005	1004	1003	1002	1001

Ek.4. ün devamlı

ORGANIC MATTER		GRAFT PEAT		BLACK PEAT		BROWN COAL		LIGNITE		HAIRD COAL		ANTHRACITE		COKE		LIGNITE		FUVIC ACID		FUVIC ACID		FUVIC ACID		FUVIC ACID		FUVIC ACID		FUVIC ACID		HYDROTHIONE		HYDROTHIONE		DOPPELITE PEAT		FUVIC ACID		FUVIC ACID		FUVIC ACID		AMBER				
3170	3185	3190	3195	3200	3205	3210	3215	3220	3225	3230	3235	3240	3245	3250	3255	3260	3265	3270	3275	3280	3285	3290	3295	3300	3305	3310	3315	3320	3325	3330	3335	3340	3345	3350	3355	3360	3365	3370	3375	3380	3385	3390	3395			
120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

SECURITES		NATROLITE		SCOLECITE		MESOCITE		THOMSONITE		PELLERONITE		STIBITE		PHELIPPSITE		CHARASITE		MONDREITE		LALMONITE		CALON and ANION EXCHANGES		AMBERLITE	
3144	3145	3146	3147	3148	3149	3150	3151	3152	3153	3154	3155	3156	3157	3158	3159	3160	3161	3162	3163	3164	3165	3166	3167	3168	
120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	

Ek. 4. ün devamı.

NO	AD	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
AMORPHOUS ADHESIVES											
3455	SUCC ACID	1217	1094	1088	854	800	743				417 468
3456	DIATOMS	1224	1090		800						458
3457	SPICALS	1227	1094	834	786						487 430
3458	GEYSERITE	1235	1095	837	784						487
3459	HYALITE	1640	1237	1100	782						488
3460	OBSDIAN	1630	1200	1070	1058	788					489 445
3461	WINDOW GLASS		1042	928	772						493 478 462
3462	IMOGOLITE	6230		978	690	578	500	415			
3463	ALLOPHANE	1100	940	1078	940	820	451				
3464	ALLOPHANE AL	1100	1028	850							487
3465	HEMPGERTITE	1105	1030	906	848						483 448
MISCELLANY											
3466	VIVIANITE	1048	976	803	606	536	440	465			
3467	OLIVINE	946	937	845	619	607	563	507	488		
3468	FORSTERITE	984	883	817	803	523	504	488			
3469	MALITE	1015	1120	905	815	585	508	457	438		
3470	SULFAMANTE	1085	1075	960	828	819	747	687	634		484 450
3471	CHLORITID	1092	900	853	742	688	647	588	544		445
3472	OTTEULITE	1020	990	832	752						530 472 457
3473	STEPHOMELANE	1178	1025	871	691	650	595	474	443		

NO	AD	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
AMPHIBOLES											
3474	AMPHIBOLE	1097	1060	975	890	848	758	686	640		506 478 464 448
3475	ACTINOLITE	1097	971	905	828	813	751	688	643		509 483
3476	TREMOLITE	1107	1072	952	870	863	758	684	643		517 509 476 445
3477	ACTOLITE	1062	960	910	817	810	870	828			507 486 448
3478	WYPPHITINE	1078	947	883	848	843	683	642			532 497 464 453
3479	TSUNGITE	1090	946	858	743	641					569 537 488 452
TRIALO AMPHIBOLES											
3480	ANTHOPHILITE	1138	1023	811	738						540 488 485
3481	TRICALITE		874	738	603	520	434	458			
3482	TRIOXIDE	1328	1185	943	873	758					539 481 480 450 438
3483	TRIMITE	967	870	850	732	735					585 487 485 438
3484	TRIOXIDE	1185	1048		646						541 520 480 432
FIBROUS											
3485	ASBESTE	1150	1098	1035	796	744	650	594	518		487 478
3486	CHOCOLATE	1151	1098	1038	788						485 418
3487	ANDRINE	1150	1097	1042	780	742	631	588	542		470 418
3488	AMMADONITE	1148	1098	1091	778	746	620	584	540		468 422
3489	ACTINOLITE	1148	1094	1030	751	728	628	583	544		481 478
3490	ACTINOLITE	1143	1070	1022	757	727	625	578	543		480 473
3491	SANDONE	1152	1078		778	640	588	548			473
3492	WICKOLITE	1140	1092	1037	770	778	648	608	567		468 428
3493	CHOCOLATE	1128	1047	1005	770						489 437
3494	ACTINOLITE	1130	1048	1008	773	723	645	588	543		488 437

1390	1400	1410	1420	1430	1440	1450	1460	1470	1480	1490	1500	1510	1520	1530	1540	1550	1560	1570	1580	1590	1600
CHLORITE MINERALS																					
3565	3420	TALC-CHLORITE		1008	952	821	756	660	551	460	439	450									
3635	3455	PENNINGITE		1035	958	815	652	521	484	460	440										
3518	3478	GLIMOCHLORE		1045	956	823	756	661	552	494	458	442									
3568	3428	RHOCHLORITE (prochlorite)		1087	955	823	756	660	552	518	482	440									
3548	3415	DOLYCHNITE (epidolchrite)		992-930	804-735	752	665	519	540	463	451	425									
3560	3400	DELESSITE (melanohite)		1165	988	939	815	746	642	534	462	450									
3545	3415	C-AWOSITE		988	870	670	536	453	424												
3526	3410	THEURGITE		980	750	664	543	454	423												
3680	3460	PENNINGITE		1060	951	820	655	495	444												
3615	3573			1000	951	867	624	524	496	460	450										
3665	3600	3460	KAMMERERITE (chrom-chlorite)		1056	980	938	815	650	524	496	440	460	450							
3555	3525	3350	COCKEITE (Li-chlorite)		1123	1002	842	750	575	522	480										
3640	3530			1070																	
3665	3515	3362	SUDOITE (Al-chlorite)		1195	1058	925	830	682	560	520	489									
3530																					
3610	3410	SUDOITE (Al-chlorite)		1013	883	830	692	644	524	467	450										
								W. Germany													
3580	3440	HYDRATED CHLORITE		1170	1000	660	524	461	451												

1610	1620	1630	1640	1650	1660	1670	1680	1690	1700	1710	1720	1730	1740	1750	1760	1770	1780	1790	1800	1810	1820
MISCELLANEOUS MINERALS																					
3435	3438	3490	MONTMORILLONITE		1078	913	823	678	578	474	428										
3437	3438	3428	BEAUVAISITE		1025	915	828	678	578	478	410										
3418	3420	MONTMORILLONITE (Na-montmorillonite)		1063	923	842	678	578	468	421											
3493	3440	TALC-SAPONITE		1078	871	688	437														
3484	3431	3438	MONTMORILLONITE		1027	910	825	685	537	471											
3487	3440	3412	PARAGONITE		1083	985	817	810	68	546	481	427	410								
3415	3475	3405	TALC-SAPONITE		1042	970	668	528	483	449											
3510	3470	CHLORITE		1082	986	854	671	638	458	442											
3570	3420	SAPONITE		1084	1000	937	673	657	480	443											
3420	3408	3228	BENTONITE		941	937	811	618	518	460	452										
3440	3448	3380	MONTMORILLONITE		1041	942	822	747	608	518	510	477									
3412	3426	3350	MONTMORILLONITE		1117	948	873	828	704	608	528	470	457								
PSEUDO LAYER SILICATES (MORPHITES)																					
3410	3450	3428	ATTAPULGITE		1080	937	812	648	588	513	423	447									
3485	3460	3445	SERPENTINE		1200	1024	882	784	690	648	543	478	442								
3488	3474	3418	MERRISCHALUM		1198	1071	990	883	783	688	646	536	471	444							
MICA MINERALS																					
3490	3490	3490	GOETHITE (LIMONITE)		1115	900	840	716	672	424	411	421									
3490	3490	3490	MAGNETITE		1170	1028	921	735	696	618	588	466	423								
3490	3490	3490	HEMATITE		1180	1078	910	838	635	600	511	471	443								
3490	3490	3490	MAGNETITE		1180	1028	921	735	696	618	588	466	423								

NONO GENO