

**7202**

T. C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ILGIN - HARAMİ (KONYA) KÖMÜR YATAĞI  
KİLLERİNİN KRİSTAL FİZİĞİ YÖNÜNDEN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

**Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ**  
Fizik Mühendisi

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nizamettin AĞMAĞAN  
Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL  
Yrd. Doç. Dr. Rıza OĞUL

KONYA — 1990

### SUNUŞ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Prof. Dr. Nizamettin Armağan yönetiminde yapılmıştır.

Çalışmayı öneren ve yürütülmesinde her türlü yardım ve destegini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Nizamettin Armağan'a sükrulanlarımı sunarım.

Çalışmada incelenen kil örneklerinin alınmasında ve jeolojik konularda içtenlikle yardımcı olan Doç. Dr. Ahmet Ayhan'a, örneklerin hazırlanıp analizlerinin yapılmasında yardımda bulunan Arş. Grv. Abidin Temel ile Hacettepe Üniversitesi Müh-Mim. Fakültesi Jeoloji Bölümünün diğer mensuplarına, bilgisayar programının yapılmasında yardımcı olan Arş. Grv. Mehmet Taşer'e ve çalışmanın gerçekleşmesinde emeği geçen herkese teşekkür etmeyi bir borç biliyorum.

## **iÇ İNDEKİLER**

### **- ÖZET**

**1- Giriş.....1**

**2- KIL MINERALLERİNİN KRİSTAL YAPILARI VE SINIFLANDIRILMASI..4**

2.1. Temel Kavramlar.....4

2.2. Sınıflandırma.....8

2.3. Kaolinit Yapısı.....8

2.4. Montmorillonit Yapısı.....10

2.5. Arakatmanlı (Karışık Katmanlı) Yapılar.....12

**3- KATMAN YAPILI KRİSTALLERDEN KİRİNİM.....16**

3.1. Yapı incelemelerinde X-ışınları Kırınınının Önemi.....16

3.2. Katman Yapılı Kristallerin Yapı incelemesi.....16

3.3. Kırınınının Genel Özellikleri.....17

3.3.1. Üç Boyutta Kristal Örgü.....18

3.3.2. İki Boyutlu Örgü ve Bir Katmandan Kırınım.....19

3.4. Paralel Katmanlardan Kırınım.....23

3.5. X-ışınlarının Toz Örneğinden Saçılması.....29

3.5.1. İstiflerin Kalınlık Dağılımı.....33

3.6. OOL Yansımaları.....34

**4- KAOLİNT-MONTMORILLONİT KARİŞIK KATMANLI YAPI İÇİN**

**KİRİNİM ŞİDDETİ.....36**

4.1. Kaolinit-Montmorillonit Karışık Katmanlı Yapılar.....36

**5- DENYESEL ÇALIŞMA.....39**

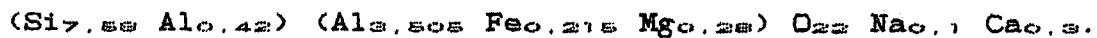
5.1. Çalışma Alanı ve Coğrafyası.....39

5.2. Çalışma Alanının Jeolojik Durumu.....	39
5.3. Örneklerin Alınması.....	41
5.4. Örneklerin Hazırlanması.....	42
5.4.1. Kıl Kısmının Ayırımı.....	42
5.4.2. Kimyasal işlemler.....	42
5.5. Kimyasal Analiz Yöntemi.....	44
5.6. X-Işınları Kırınımı (X-RD) Yöntemi.....	46
<b>6- SONUÇLAR, TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....</b>	<b>49</b>
6.1. Kimyasal Analiz Sonuçları.....	49
6.2. X-Işınları Kırınım Sonuçları.....	51
6.3. Piklerin Yerdeğiştirme Özellikleri.....	55
6.4. Tartışma ve öneriler.....	56
<b>EK 1 .....</b>	<b>59</b>
<b>EK 2 .....</b>	<b>61</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>66</b>

## ABSTRACT

In this study, the crystal structure of the clays of Ilgin-Harami (Konya) was investigated by using X-ray powder diffraction method and chemical analysis.

The structure of the clay was found to be mixed-layer kaolinite-montmorillonite. The formula of the unit cell of the clay was determined as:



The experimental X-ray powder pattern was compared with that derived from the theoretical model. It was found that interlayer exchangeable cations Na, Ca were located between layers with the positions 7.41 Å (Na), 9.46 Å (Na) and 12.18 Å (Ca). The proportions of the layers forming the structure were found to be 64 % kaolinite and 36 % montmorillonite. The effect of kaolinite and montmorillonite on the pattern was also investigated.

## ÖZET

Bu çalışmada İlgin-Harami/Konya kılının kristal yapısı kimyasal analiz ve X-ışınları toz kırınım yöntemleri ile incelenmiştir.

Bu kılın X-ışınları toz kırınım tekniği ile yapılan madde analizi sonucu kaolinit-montmorillonit karışık katmanlı yapısında olduğu bulunmuştur. Kimyasal analizi ile belirlenen kil birim hücre formülü:



X-ışınları kırınım yöntemleri ile kılın deneysel ve kuramsal  $\langle 00l \rangle$  yansımalarının karşılaştırılmaları sonucu, katmanlararası değişebilir Na, Ca katyonlarının katman yapısını etkilemeden katmanlar arasındaki  $7,41 \text{ \AA}$  (Na),  $9,46 \text{ \AA}$  (Na),  $12,18 \text{ \AA}$  (Ca) konumlarına yerlestikleri bulunmuş olup, sistemi oluşturan katman oranları ise % 64 kaolinit, % 36 montmorillonit olarak elde edilmiştir.

Ayrıca kaolinit ve montmorillonit oranları değiştirilerek, bunun piklerin yerdegistirmesine etkisi incelenmiştir.

## 1.

## GİRİŞ

Tanım olarak killer, ince taneli ( $0,2-2 \mu$ ) katılar olup birçok özelliği bundan kaynaklanır. Sulu alüminyum-silikat olan killerden katman yapılı olanlar filosilikatlar grubuna dahildirler. Katman silikatlar, atom veya iyonlardan oluşan paralel düzlem takımlarının katman oluşturacak biçimde birbirlerine sıkıca bağlanmalarından dolayı bu adı alırlar. Kristallerinin dış görünümlerinin ince levhalar şeklinde olması, bu atomsal düzenlenisinin bir belirtisidir.

Kıl mineralleri toprağın çok önemli bir kısmını oluşturmalar. Yeryüzünde killer saf veya karışım halinde bulunabilirler. Katman yapılı killer birbirine benzer olup tetrahedral ve oktaedral katyonların tür ve miktarına göre adlandırılır. Genellikle katmanlarındaki kristalografik düzenlenim kusurlu olduğundan, bu kusurlardan doğan yük fazlalıkları katmanların yüzeylerinde etkili olur. Yüzey etkileşme alanlarının büyük olması, katmanlararası katyonların yerdeğiştirmesini ve bazı sıvılarda şısmesini kolaylaştırır. Bu özellikleri nedeni ile killer seramik endüstrisinden başka inşaat, ağartma, arıtma, çimento yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Kıl mineralleri doğadaki dengenin korunmasında önemli rol oynamaktadır. Bitkilerin gelişimlerinde sorunlu olan bitki besin elementlerinden C, H, O, su ve havadan, diğerleri ise topraktan alınır. Topraktan alınan besin elementlerinden Ca, Mg, K vb genellikle kil minerallerinin katmanları arasında bulunurlar. Bitkiler zayıf bağlı bu katyonları kolaylıkla alab-

lirler. Killerin adsorbladığı su, katmanlar arasına tabakalı bir yapıda yerlesir. Bu nedenle suyun kilden ayrılması güçleştiginden toprağın nemliliği uzun süre korunabilir.

Tetrahedral ve oktaedral tabakalardaki katyonların türü ve miktarı, kil minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir. Tetrahedral tabakadaki silisyumun bir kısmı genellikle Al veya daha düşük değerlikli katyonlarla; oktaedral tabakadaki alüminyumun tamamı veya bir kısmı Mg, Fe vb katyonlarla yerdeğiştirebilir. Tetrahedral ve oktaedral tabakalardaki bu katyon değişimleri ile kimyasal bileşimi ve fizikokimyasal özellikleri tamamen farklı kil türleri ortaya çıkar.

Katyon değişimleri ile birbirlerine dönüştürebilen kil mineralleri doğada genellikle karışım halinde bulunurlar. Farklı türde iki veya daha fazla kil türünün belli düzende yığılmasına ile arakatmanlı (karışık katmanlı) yapılar oluşmaktadır. Bu çalışmada incelenen kil, kaolinit-(Ca) montmorillonit karışık katmanlı yapıdadır.

Killerin doğal yataklarda genellikle karışık halde bulunması, yapısal incelemelerde kristal örgünün yük yoğunluğunun tanımlanmasında bazı güçlükler ortaya çıkarır. Bu güçlükler, karışık katman düzeninin herbir bileşenin kendi içerisinde tanımladığı dolaylı modelleme yöntemi ile ortadan kaldırılabilir. Kil minerallerinin X-ışını kırınım desenlerine uyan ve kilde olabilecek bozuklukları içeren kuramsal şiddet hesabına dayanan bu modelleme yöntemi, killerin ortalama kristal yapısı

içinde bulunan bozuklukların türünün, miktarının ve dağılımının belirlenmesi açısından büyük kolaylık sağlar.

Bu çalışmada İlgin-Harami (Konya) Kömür Yatağından alınan örneklerden seçilen kılın X-ışınları kırınım yöntemi ile kao-linit-montmorillonit karışık katmanlı yapıda olduğu bulunmuştur.

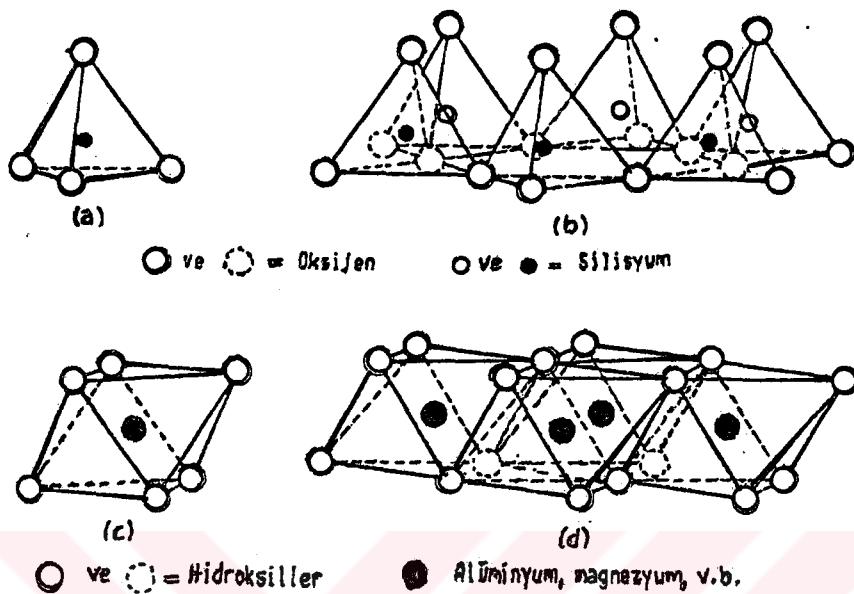
## 2. KİL MINERALLERİN KRİSTAL YAPILARI VE SINİFLANDIRILMASI

### 2.1. Temel Kavramlar

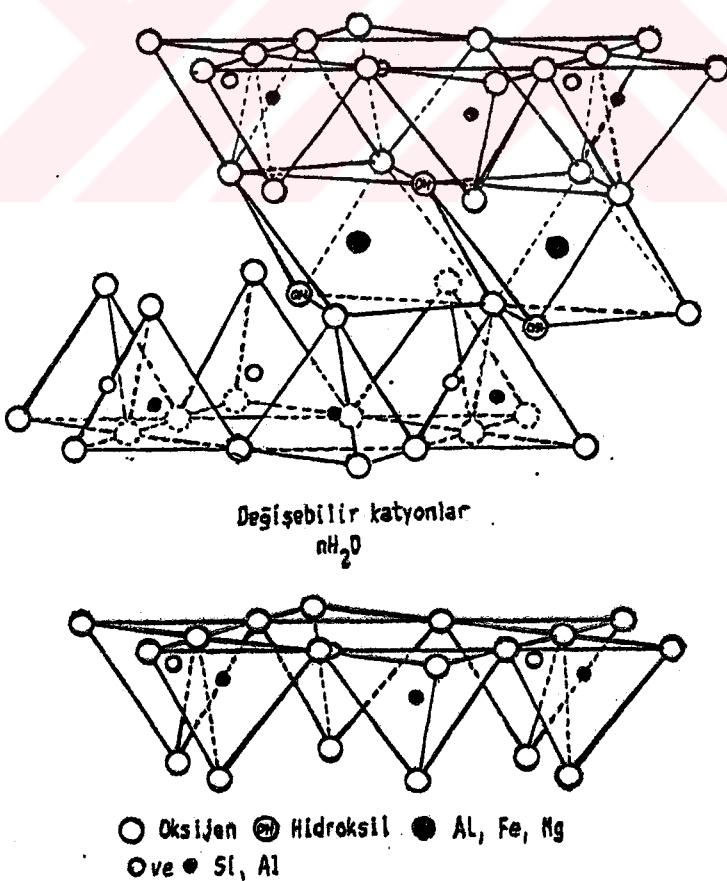
Kıl mineralleri filosilikat ailesine ait olup  $T_2O_8$  ( $T=Si$ ,  $Al, Fe^{+3}$  vb) bileşiminde, iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içerirler [1]. Tetrahedronlar (Şek. 1a) paylaşılmayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç kösesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şek. 1b) oluştururlar. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde oktaedronların (Şek. 1c) oluşturduğu oktaedral tabakalara (Şek. 1d) ve katyonlara bağlıdır (Şek. 2).

Filosilikat yapılarının temel özelliği, tetrahedronların taban oksijenlerinin hezagonal bir örgü oluşturmasıdır (Şek. 3a). Tetrahedronun dördüncü kösesindeki tepe oksijeni tetrahedral tabakaya dik doğrultuda yöneltmiş olup oktaedronların kenarlarının bir elemanını meydana getirirler (Şek. 3b). Tetrahedral ve oktaedral tabakalar arasındaki ortak düzlem, tetrahedrallerin oktaedrallerle paylaşılan tepe oksijenleri ile altılı tetrahedraller halkasının merkezine rastgelen (izdüşümde) oktaedrallerin paylaşılmayan OH gruplarından oluşur. Oktaedral tabakalarda  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  katyonları genel olarak koordinasyona girmekle beraber  $Li$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$  da rastlanır.

İki türlü oktaedral tabaka bulunmakta olup oktaedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktaedral ve dictahedral adı verilir.



Şekil 1. (a) Tetrahedron, (b) Tetrahedral tabaka, (c) Oktahedron, (d) Oktahedra] tabaka.



Şekil 2. Tetrahedral ve oktaedral tabakalardan oluşan 2:1 katmanlı (smektit).

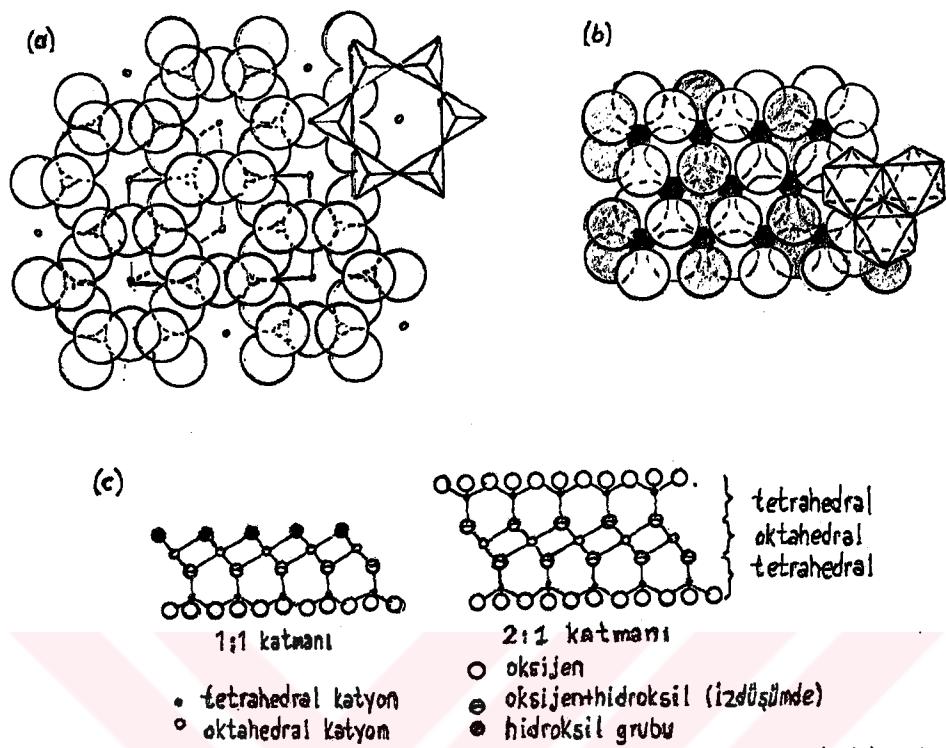
Bir oktaedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanmasıyla oluşan 1:1 katmanının oktaedral tabakasının açıkta kalan yüzeyini OH grupları oluşturur. Oktaedral tabakanın iki tarafına tetrahedral tabakaların bağlanması ile oluşan 2:1 katmanın her iki yüzünde tetrahedral taban oksijenlerinin heptagonal örgüsü bulunmaktadır (Şek. 3c).

1:1 veya 2:1 katmanlarının elektrik yükü bakımından nötr olmadığı yapılar vardır. Böyle yapılarda yük dengesi katmanlar arasına, mika grubundaki gibi katyonların; vermicülit ve smektitlerdeki gibi su bağlı katyonların veya kloritteki gibi hidroksillerle oktaedral olarak koordinasyonlu katyonların girmesi ile sağlanır. Bu katman ile katmanlar arasına giren katyonlar, birlikte mika birim yapısında olduğu gibi bir yapı birimini oluşturur.

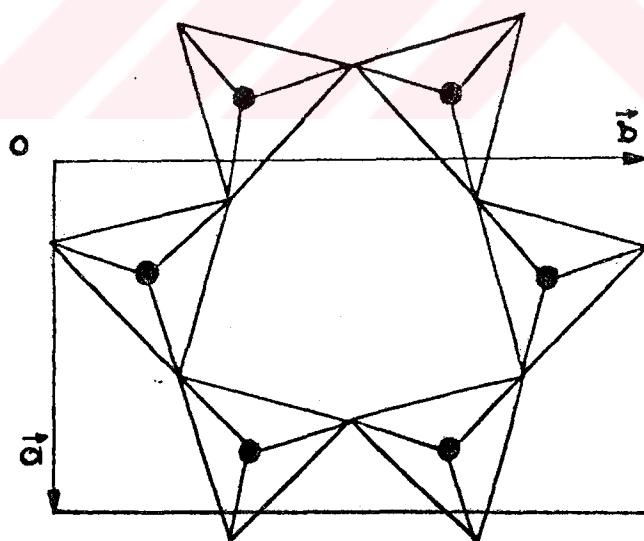
Düzlem, tabaka, katman ve yapı birimi, katmanlı yapılarda gittikçe artan kalınlıklı kısımları belirleyen anlamda kullanılmaktadır.

İdeal yapılarda tetrahedronlar tetrahedral tabakalarda heptagonal biçimde, düzgün oktahedronlar da oktaedral tabakalarda düzenli bir yapı oluştururlar. Tetrahedral tabakaların ortak düzlemleri üzerinden oktaedral tabakalara bağlanması için, tabakaların aynı tabaka düzlem boyutlarında olması gereklidir. Bu da yapı değişikliğine dolayısıyla tetrahedral ve oktaedral tabakaların ideal geometrilerinden sapmalarına yol açar (Şek. 4).

Yapısı tam olarak açıklığa kavuşmamış olan katmanlararası bağlar, kovalent ve iyonik yapıdaki katmanıcı bağlara göre ol-



**Sekil 3.** (a) Tetrahedral tabakaların ideal hezagonal örgüsü, (b) 2:1 katmanlı oktaedral tabaka,(c) 1:1 ve 2:1 katmanları (Bailey 1980b).



**Sekil 4.** Tetrahedral tabakadaki hezagonallığın bozulması.

dukc̄a zayıftır. Katmanlararası bağlanma, net katman yükleri nedeniyle katmanlararası giren katyon ve polar moleküllerden ileri gelen Van der Waals türü zayıf kuvvetlere dayanmaktadır. Bu yüzden kil mineralleri kolayca parçalanabilirler [2].

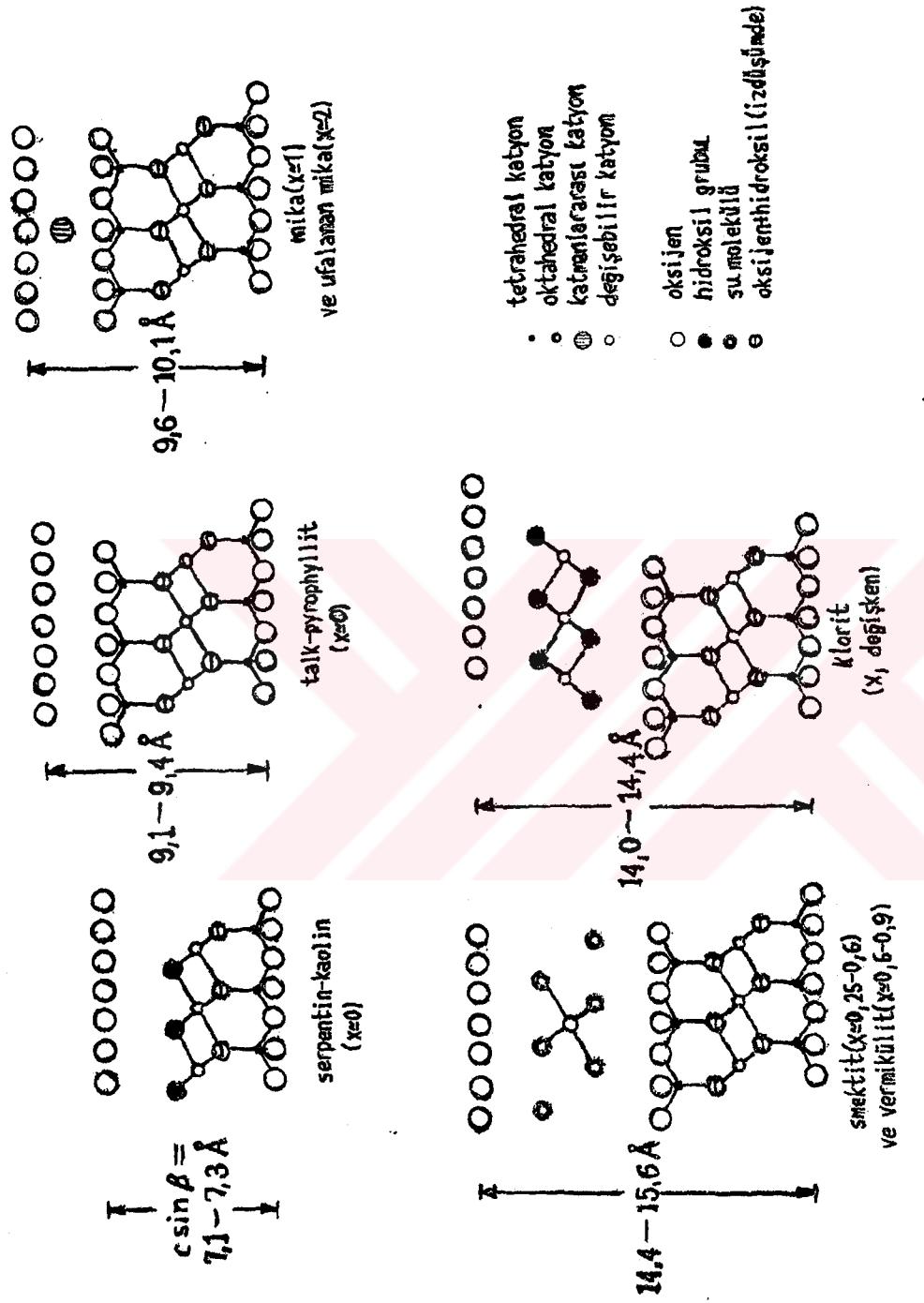
Bir kil mineralinde c ekseni boyunca öteleme degis̄ebildiginden, bu eksen boyunca periyodiklik yoktur. Periyodiklik gösteren a ve b örgü vektörleri birbirlerine  $b=\sqrt{3}a$  şeklinde bağlıdır [3].

## 2.2. Sınıflandırma

Filosilikatlar, katman türüne (2:1 veya 1:1), katman yüküne ve katmanlar arasına giren birimlere göre [4] sınıflandırılabilirler (Çizelge 1). Altsınıflandırma, oktaedral tabakaların dicktahedral ve tricktahedral olmasına, yapı birimlerinin istiflenis şekline ve kimyasal bileşimine göre yapılabılır (Şek. 5).

## 2.3. Kaolinit Yapısı

Serpentin-kaolin grubu minerallerin dicktahedral alt grubuna ait olan kaolinit mineralleri, 1:1 dicktahedral nötr katmanlardan oluşurlar. Kaolin minerallerinin ardışık katmanlar-daki boş ve dolu oktaedral konumlarının düzenlenmesine göre farklılık gösteren üç polityipi (kaolinit, dickit ve nacrit) bulunmaktadır. Ayrıca katmanlar arasında bir miktar su bulunan 7 Å ve 10 Å katman kalınlıklı sulu formları da (hallosit) vardır (Çizelge 2).



Şekil 5. Kılmineral gruplarının yapıları (Bailey 1980b).

Çizelge 1. Kil Mineralleri ve ilgili Filosilikatların Sınıflandırılması

Katman Türü	Grup	Yük
1:1	serpentin-kaolin	0
2:1	talk-pyrophyllit	0
	smektit	0,2-0,6
	vermikülit	0,6-0,9
	mika	1,0
	ufalanan mika	2,0
	klorit	değişken
2:1 (lif yapılı)	sepiolit-paligorskit	değişken

#### 2.4. Montmorillonit Yapısı

Smektit grubu minerallerin dicktahedral altgrubuna ait olan montmorillonit mineralleri, nötr olmayan 2:1 katmanlarından oluşur (Çizelge 3).  $\text{O}_\text{6}(\text{OH})_2$  formül birimi başına 0,2-0,6 katman yükü olan smektitler katmanlar arasına su veya diğer maddeleri alarak şısebilirler (Şek. 2). Katmanlararası katyonlar çözeltiler yardımıyla kolayca yer değiştirebilirler.

Trictahedral ve dicktahedral smektitlerin bileşimleri çok değişik olabilir. Katman yükleri, tetrahedronlar ile oktahedronlardaki katyon değişimlerinden kaynaklanır. Dicktahedral ideal montmorillonitte yalnız oktaedral, beidellit ve nontronitte ise yalnız tetrahedral katyon değişimini vardır. Birçok dicktahedral smektitte, hem oktaedral hem de tetrahedral katyon değişimini birlikte vardır.

Smektitlerin suda şısmeleri katmanlararası katyonu su bağlanmasıından (hidrataşyon) ileri gelir. Şışme miktarı, esas olarak bağlı nem ile katmanlararası katyonun türüne bağlı ol-

Çizelge 2. Bazı Serpentin-Kaolin Grubu Minerallerin Yapı Formülleri

	Katyonlar	Anyonlar	
	Oktahedral		Tetrahedral
		<u>trioktaedral altgrup</u>	
chrysotil	Mg <sub>6</sub>	Si <sub>2</sub>	Os(OH) <sub>4</sub>
lizardit	(Mg <sub>2-x</sub> Al <sub>0,x</sub> )	(Si <sub>1-x</sub> Al <sub>0,x</sub> )	Os(OH) <sub>4</sub>
berthierin	[(Fe <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Mg) <sub>3-x</sub> (Fe <sup>+3</sup> , Al) <sub>x</sub> ]	(Si <sub>2-x</sub> Al <sub>x</sub> )	Os(OH) <sub>4</sub>
amesit	[(Mg, Fe <sup>+2</sup> ) <sub>2</sub> Al <sub>1,x</sub> ]	(Si, Al <sub>x</sub> )	Os(OH) <sub>4</sub>
cronstedtit	(R <sub>3-x</sub> <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> )	(Si <sub>2-x</sub> , Fe <sub>x</sub> <sup>+3</sup> )	Os(OH) <sub>4</sub>
antigorit	Mg <sub>6</sub>	Si <sub>2</sub>	Os(OH) <sub>4</sub>
greenalit	Fe <sub>3</sub> <sup>+2</sup>	Si <sub>2</sub>	Os(OH) <sub>4</sub>
kaolinit		<u>dicktahedral altgrup</u>	
dickit	Al <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	Os(OH) <sub>4</sub>
nacrit			
hallosit-7 Å	Al <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	Os(OH) <sub>4</sub> 1/2H <sub>2</sub> O
hallosit-10 Å	Al <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub>	Os(OH) <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O

Çizelge 3. Bazı Smektit Grubu Minerallerin ideal Yapı Formülü

	Katyonlar	Anyonlar	
	<u>katmanlararası</u>	<u>oktaedral</u>	<u>tetrahedral</u>
		<u>trioktaedral altgrup</u>	
saponit	X <sub>0,6</sub> <sup>+1</sup>	Mg <sub>6</sub>	(Si <sub>2,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )
hectorit	X <sub>0,3</sub> <sup>+1</sup>	(Mg <sub>2,7</sub> Li <sub>0,3</sub> )	Si <sub>4</sub>
		<u>dicktahedral altgrup</u>	
montmorillonit	X <sub>0,38</sub> <sup>+1</sup>	(Al <sub>1,68</sub> Mgo <sub>0,38</sub> )	Si <sub>4</sub>
beidellite	X <sub>0,4</sub> <sup>+1</sup>	Al <sub>2</sub>	(Si <sub>2,6</sub> Al <sub>0,4</sub> )
nontronit	X <sub>0,4</sub> <sup>+1</sup>	Fe <sub>3</sub> <sup>+2</sup>	[Si <sub>2,6</sub> (Al, Fe <sup>+3</sup> ) <sub>0,4</sub> ] Os(OH) <sub>4</sub>

maktadır. Katmanlararası katyon Na ise, bir, iki veya üç tabakalı su molekülleri ile su bağlanması oluşur ve bağıl nemin aşırı derecede artması halinde 2:1 katmanları birbirlerinden ayrılarak dağılırlar. Katmanlararası katyon Ca ise, katmanlararasına en çok üç-su tabakası girebilmektedir. Bu durumda katmanlararası uzaklık 9 Å olup bundan daha fazla sisme olamamaktadır. İki-su tabakalı hidrotasyon oldukça geniş bağıl nem bölgesinde (0,3-0,98) kararlıdır [5]. Tek-su tabakalı hidrotasyona düşük bağıl nemde rastlanır.

## 2.5. Arakatmanlı (Karışık Katmanlı) Yapılar

Farklı türde yapı birimlerinin katman düzlemine dik doğrultuda istiflendiği filosilikatların anlatımında arakatmanlaşma terimi kullanılır.

Arakatmanlaşma iki şekilde ortaya çıkar. Birincisi, bazı kil minerallerinin (özellikle smektit, vermekülit ve hallosit) katmanları arasına inorganik (su ve katyon) veya organik (katyon ve alkol gibi) maddeler girebilir. Bu süreç bütün katmanlar arasında özdes şekilde olmayacağından, aynı kristalcikte farklı katmanlararası uzaklık oluşur. İkincisi, 2:1 ve 1:1 katmanlarının birbirlerine bağlanması katmanıcı bağlanmaya göre çok zayıf olduğundan ve farklı türdeki katmanların yüzey düzlemleriyle, kloritin hidroksit tabakası geometrik olarak benzer olduklarından, farklı iç düzenlenmiş katmanlar ara yüzeyler üzerinden bağlanarak birlikte istiflenebilirler.

Arakatmanlaşma, istiflenme sırasında belirli bir düzen göstermeyecek şekilde tamamen rastgele olabildiği gibi, peri-

yödik bir biçimde tam düzenli veya düzensizlige eğilim gösteren tarzda kısmi bir düzende olabilir.

Düzenli sıralanmalar, yalnız iki bileşenli sistemlerde bulunmaktadır (Çizelge 4). Bunların yapı birimlerinin istiflenme sırası ABABAB... şeklinde olup (A ve B bileşen sembollerini olmak üzere), katmanlara dik tekrarlama uzaklığı, bileşenlerinin uzaklıklarının toplamına eşittir [6].

Arakatmanlaşmada Çizelge 4 dekinden daha az düzenli olanlara sıkça rastlanmaktadır. Bunlara örnek olarak iki bileşenli sistemler: illit-smektit, glauconit-smektit, mika-vermikülit, kaolinit-smektit ve mika-klorit; üç bileşenli sistemler: illit-klorit-smektit ve illit-smektit-vermikülit [6].

Çizelge 4. Düzenli Arakatmanlaşmış Mineraller

Mineral	Katman bileşenleri
<u>1:1 düzenli</u>	
aliettit	talk-saponit
corrensit	tricktahedral klorit-tricktahedral smektit tricktahedral klorit-tricktahedral vermikülit
hydrobiotit	biotit-tricktahedral vermikülit
kulkeit	tricktahedral klorit-talk
rectorit	dicktahedral mika-dicktahedral smektit
tosudit	klorit-smektit (dictahedral)
<u>2:1 düzenli</u>	
tarasovit	mika-rectorit (3:1 mika-smektit)

Düzenli ve rastgele türdeki arakatmanlaşma dışında, bileşenlerin birbirlerinden tamamen ayrı halde bulundukları mekanik karışım denilen üçüncü tür bir arakatmanlaşma da vardır. Bu tür kristalcikler birkaç katmanı içerecek kadar küçültüler [8].

Bu üç arakatmanlaşma türünü açıklamak için bileşenleri A ve B olan iki bileşenli arakatmanlaşmayı gözönüne alalım.  $P_A$  A nin,  $P_B$  de B nin bulunma olasılığı olsun. Bundan başka  $P_{AB}$ , bir A katmanından sonra bir B katmanın gelme olasılığı;  $P_{AA}$ ,  $P_{BB}$  ve  $P_{BA}$  da benzer şekilde gelme olasılıkları olsun. Bu durumda:

$$P_A + P_B = 1$$

$$P_{AA} + P_{AB} = 1$$

$$P_{BB} + P_{BA} = 1$$

$$P_A P_{AA} + P_B P_{BB} = P_A$$

$$P_A P_{AB} + P_B P_{BA} = P_B.$$

İki bileşenli bir sistemi tanımlamak için  $P_{AA}$ ,  $P_{BB}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$  nicelikleinden biri ile  $P_A$ (veya  $P_B$ ) nin bilinmesi yeterlidir.

Düzenli arakatmanlaşma (ABABAB...)  $P_{AA}=0$  ve  $P_A = P_B = 0,5$ , rastgele arakatmanlaşma  $P_{AA} = P_A$  ve mekanik karışım ise  $P_{AA} = 1$  durumuna karşılık gelir. Bu üç arakatmanlaşma türü arasında kalan arakatmanlaşmalarında  $P_{AA}$  değeri, 0 ile 1 arasında değişir.

Özetlenirse:

*Düzenli arakatmanlaşma*

$$P_{AA} = 0,$$

*Düzenliye eğilimli kısmi rastgele arakatmanlaşma*

$$0 < P_{AA} < 0,5,$$

*Rastgele arakatmanlaşma*

$$P_{AA} = 0,5,$$

*Bölgelere ayrılmaya eğilimli kısmi rastgele arakatmanlaşma*  $0,5 < P_{AA} < 1$ ,

*Kristalciklerin mekanik karışımı*

$$P_{AA} = 1.$$

Bu bağıntılar, iki tür katman eşit sayıda değilse,  $P_{AA}=P_A$  olduğu saf rastgele sıralanma dışında daha da karmaşıklaşır.

Bu çalışmada incelenen kilörneğinde  $P_A \neq P_B$  (veya  $P_{AB} > 0$ ) olduğu belirlendiginden kaolinit-montmorillonit kısmi düzenli arakatmanlaşma türünde olduğu bulunmuştur. Bu numune için arakatmanlaşma türünün kesin tespiti ilerde başka bir çalışmaya gerektirecektir.

### **S. KATMAN YAPILI KRİSTALLERDEN KİRİNİM**

#### **3.1. Yapı İncelemelerinde X-ışınları Kırınınının Önemi**

Maddelerin kristal yapılarının incelemesinde, x-ışını kırınınımı yöntemi önemli bir yer tutar. X-ışını kırınınımında, maddenin kırınım deseni Fourier uzayındadır. Bu nedenle maddenin gerçek uzayı temsil eden fonksiyonların Fourier dönüşümleri o maddenin ters uzayındadır. Böylece bu iki uzaydaki bilgilerden biri biliniyorsa diğer Fourier dönüşümü ile bulunabilir. Fourier dönüşümlerinin gerçek uzaydan ters uzaya geçisi analiz, ters uzaydan gerçek uzaya geçisi de sentez olarak adlanır.

Deneysel çalışmalarında kırınım genliğinin karesi ile oranlı olan kırınım şiddeti kaydedilir. Kırınım deseni üzerindeki kuramsal çalışmalarla,  $i(s)$  şiddetinin  $s$  ters uzay vektörüne göre değişimleri incelenir. Kırınım desen şiddetlerinin incelenmesinden maddenin kristal yapı kusurları bulunabilir.

#### **3.2. Katman Yapılı Kristallerin Yapı İncelemesi**

Katman yapılı kristallerin kendine özgü fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için bu kristallerin ortalama kristal yapılarıyla birlikte yapı kusurlarının doğası ve dağılımının da göz önüne alınması gereklidir. Duzensizlik parametrelerinin belirlenmesinde iki temel yöntem kullanılır. Bu yöntemler, ters uzayda sürekli bir fonksiyon olarak ele alınan şiddet dağılımının analizine dayanır.

Birinci yöntem, atomlararası uzaklıkların olasılık dağılımı  $P(r)$  nin bulunmasına dayanır.  $P(r)$ , genelleştirilmiş Patterson dağılımı olup,  $i(s)$  şiddet dağılımının Fourier dönüşümü ile elde edilir. Bu yöntem, atomların küçük mesafelerdeki düzensizlik parametrelerinin incelenmesine uygun olup [9], yalnızca küçük aralıklı atomlardan oluşan basit yapılara kolayca uygulanabilir.

İkinci yöntem, katı içinde daha büyük mesafeli düzensizlik parametrelerinin belirlenmesi için, atom dağılım modellerinin seçilmesi ve bu modellere karşılık gelen şiddetlerin hesabından oluşan dolaylı bir yöntemdir. Bu yöntemde pertürbasyon fonksiyonları kullanılarak, şiddetlerin kuramsal dağılımı deneysel dağılımla karşılaştırılır. Yapıdaki düzen bir ya da iki boyutta (filosilikatlardaki gibi) olduğunda, gözlenen kırınımın bu yöntemle yorumu daha kolay yapılır.

### 3.3. Kırınımın Genel Özellikleri

Maddesel ortamda  $x$ -isini kırınımı, ortamin yük yoğunluğu dağılımının bir sonucu olarak oluşur. Sonlu boyutta homojen bir maddenin yük yoğunluğu dağılımının ortalaması, sonsuz homojen bir maddenin yük yoğunluğu dağılımının ortalaması olarak alındığında fazla bir hata yapılmış olmaz. Maddenin sonlu boyutunu belirleyen şekil fonksiyonu  $c(x,y,z)$  olmak üzere, yük yoğunluğu dağılım fonksiyonu:

$$g(x,y,z) = g_w(x,y,z) \cdot c(x,y,z) \quad (3.1)$$

Burada  $g_{\infty}(x, y, z)$ , sonsuz boyutta yük yoğunluğu dağılım fonksiyonu olup,  $c(x, y, z)$ :

$$c(x, y, z) \Rightarrow \begin{cases} =1 & \text{(madde içinde)} \\ =0 & \text{(madde dışında)} \end{cases} .$$

### 3.3.1. Üç Boyutta Kristal Örgü

Kristaller, atom veya moleküllerden oluşan asimetrik birimlerin üç boyutta periyodik düzenlenmesi ile oluşurlar. Bu düzenlenmede  $a$ ,  $b$ ,  $c$  taban vektörleri ile belirtilen birim hücrenin tekrarlanması sonucu  $p$ ,  $q$ ,  $r$  tamsayılar olmak üzere

$$\mathbf{r}_{pqr} = p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c} \quad (3.2)$$

konum vektörü ile tanımlanan noktalardan meydana gelen bir kristal örgü oluşur. Bu örgüdeki atomların dağılımı:

$$z(r) = \sum_p \sum_q \sum_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{pqr}). \quad (3.3)$$

$g(x, y, z)$  birim hücre yük dağılım fonksiyonu olmak üzere, sonsuz boyutlu ve homojen bir kristal örgü için yük yoğunluğu dağılımı:

$$g_{\infty}(x, y, z) = g(x, y, z) * z(r). \quad (3.4)$$

(\*), Faltung veya konvolüsyonu göstermek üzere sonlu bir kristal için:

$$\begin{aligned} g_c(x, y, z) &= g(x, y, z) * [z(r) \cdot c(x, y, z)] \\ &= g(x, y, z) * [\sum_p \sum_q \sum_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{pqr}) \cdot c(x, y, z)]. \quad (3.5) \end{aligned}$$

### 3.3.2. İki Boyutlu Örgü ve Bir Katmandan Kırınım

$p, q$  tamsayılar olmak üzere  $r = pa + qb$  konum vektörü ile tanımlanan iki boyutlu kristal örgünün  $a, b$  taban vektörlerinin belirlediği birim hücresinin yük yoğunluğu  $g(x, y, z)$  ise, bu örgünün yük yoğunluğu dağılımı:

$$g_c(x, y, z) = g(x, y, z) * \left[ \sum_p \sum_q \delta(r - pa - qb) \cdot c(x, y, z) \right]. \quad (3.6)$$

Katmanlı bir yapının verdiği kırınım her katmandan saçılıan dalgaların girişimi ile ifade edilebilir. Bu girişim katmanların türü, yapısı ve istiflenme biçimlerine bağlıdır. Bir katmandan saçılan genlik, katmanın yük dağılımının Fourier dönüşümü ile verilir [10]:

$$\theta(s) = F(s)/\Omega \left[ \sum_h \sum_k \delta(s_0 - ha^* - kb^*) * D(s_1, s_2, \omega) \right]. \quad (3.7)$$

$F(s)$ :  $g(x, y, z)$  birim hücre yük yoğunluğunun Fourier dönüşümü olan yapı faktöründür.

$s$ : Bileşenleri  $s_1, s_2, s_3$  olan ters uzay saçılma vektörüdür.

$1/\Omega \sum_h \sum_k \delta(s_0 - ha^* - kb^*)$ : İki boyutlu kristal örgüyü belirten Dirac fonksiyonunun,  $a^*$ ,  $b^*$  temel vektörleri ile belirlenen iki boyutlu ters örgüdeki Fourier dönüşümüdür.  $h, k$  Miller indisleri ve  $s_0$ , ters örgü noktalarını belirleyen vektördür.

$\Omega = |ab|$ : Kristal örgü birim hücresinin alanıdır.

$D(s_1, s_2, \omega)$ : Katman şekil fonksiyonunun Fourier dönüşümü olup, şekil fonksiyonunun ters örgü düzleminde tanımlı olduğu bölgenin boyutlarına bağlıdır.

Bir katmandan saçılan genlik, kristalin hk yansımاسına karşılık gelen ters örgü noktalarda örgü düzlemine dik sütunlar içinde önemli olup, bu sütunlar dışında ihmal edilebilir (Şek. 6). Her sütun  $(a^*, b^*)$  üzerine kurulan ters örgüyü hk indisli bir noktada keser. Genlik, sütun içindeki  $hk_0$  noktasında en büyük değerini alır [10]. En büyük şiddetli saçılma, saçılma vektörünün  $s$  ters uzay konum vektörü ile çakışması durumunda olacağından,  $s$  vektörünün ucu hk sütunu içinde kalır. Böylece hk sütununun  $(a^*, b^*)$  düzlemi ile arakesitini  $s$  a göre belirleyen vektörler  $u, v$ ; başlangıç noktasına göre belirleyen vektörler  $H_1, H_2$ ; sütun doğrultusundaki birim vektor  $n$  olmak üzere (Şek. 7):

$$\begin{aligned} H_1 &= ha^* + u, \\ H_2 &= kb^* + v, \\ s &= H_1 + H_2 + Zn. \end{aligned} \quad (3.8)$$

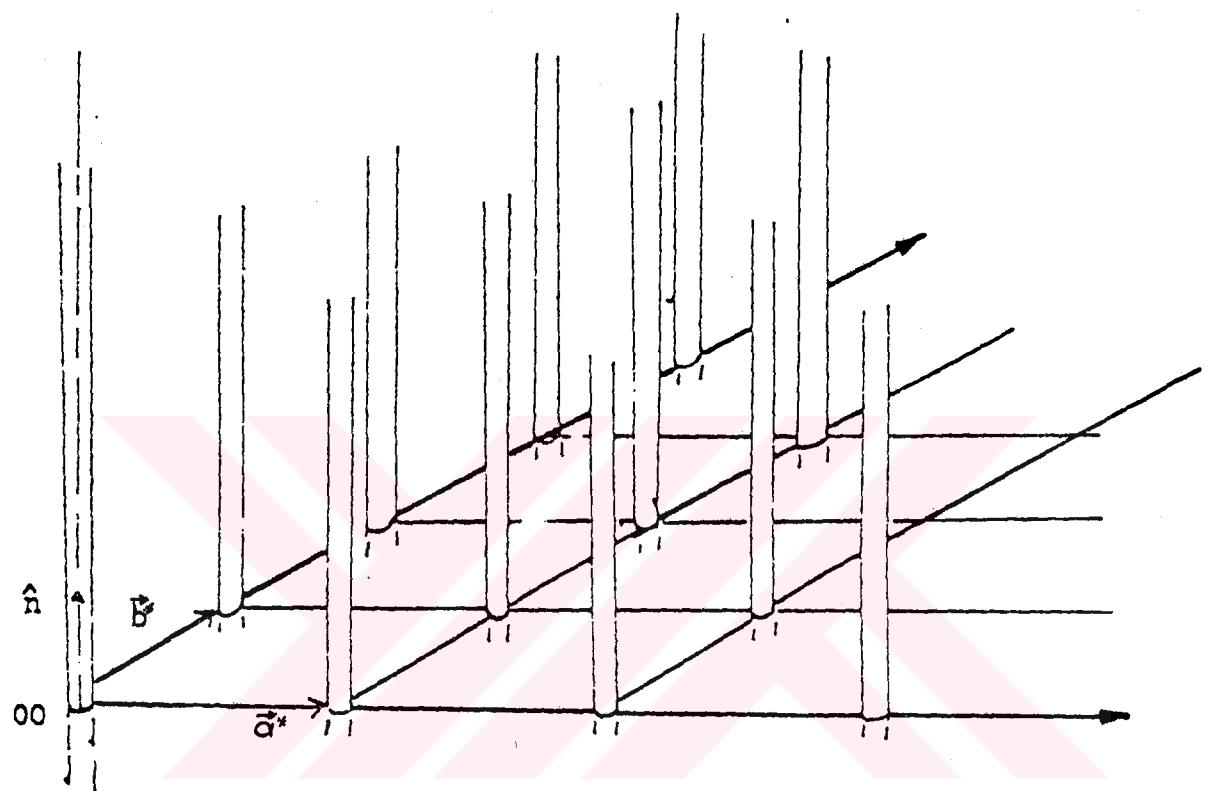
$u$  ve  $v$  vektörleri  $(a^*, b^*)$  düzleminde olduğundan  $D(s_1, s_2)$ ,  $D(u, v)$  şeklinde yazılırsa, bir sütundan saçılan genlik:

$$\varnothing_{hk}(s) = F(s) D(u, v) / \Omega \quad (3.9)$$

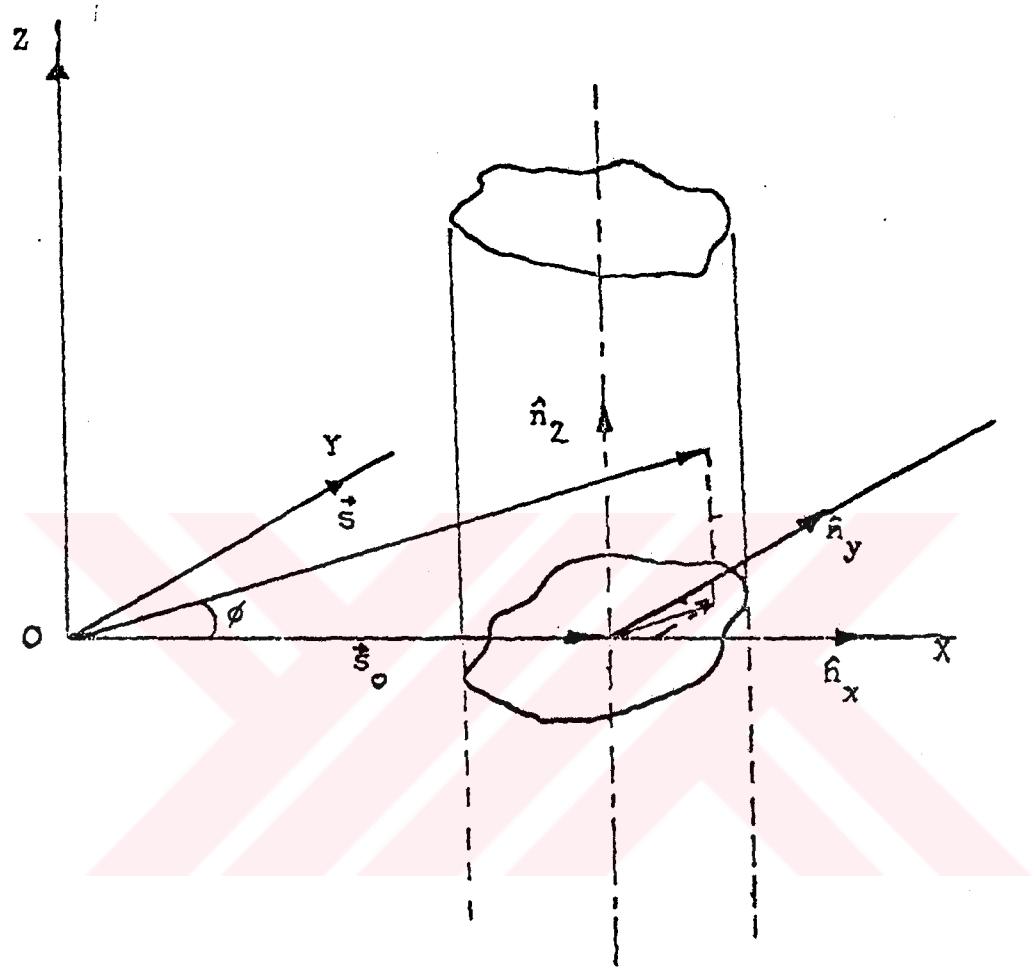
$$F(s) = \sum_n f_n(s) K_n \exp[2\pi i(hX_n + kY_n + lZ_n)]. \quad (3.10)$$

$F(s)$  yapı faktöründeki toplam, birim hücre atomları üzerinden alınır.  $(X_n, Y_n, Z_n)$  atomlarının kesirsel koordinatları ve  $f_n$  atom saçma faktörleridir. hk sütununun enine kesiti boyunca  $F(s)$  çok az değişigidinden  $F(s) \approx F_{hk}(Z)$  alınabilir. Böylece:

$$\varnothing_{hk}(s) = F_{hk}(Z) D(u, v) / \Omega \quad (3.11)$$



Şekil 6. İki boyutta periyodik katmanın genlik sütunları.



Şekil 7. h<sub>k</sub> sütununun gösterimi.

$\theta_{hk}(s)$  saçılma genliği, Z boyunca değişen  $F_{hk}(Z)$  ile boyuna,  $D(u, v)$  şekil fonksiyonu ile de enine değişir. Bu durumda hk sütunundan saçılan şiddetin, birim hücrenin saçtığı şiddet cinsinden ifadesi:

$$i_{hk}(s) = \theta_{hk}(s) \theta_{hk}^*(s) \Omega / \sigma. \quad (3.12)$$

$\Omega$  ve  $\sigma$  kristal ve ters örgünün birim hücre alanlarıdır. Buna göre:

$$i_{hk}(s) = 1/\Omega\sigma F_{hk}(Z) F_{hk}^*(Z) D(u, v) D^*(u, v). \quad (3.13)$$

### 3.4. Paralel Katmanlardan Kırınım

Rastgele türde sıralanmış paralel M katmanlı bir istifte (Şek. 8), m ve m' katmanlarının konumları herhangi bir orijine göre  $r_m$  ve  $r_{m'}$  ise bu istiften saçılan toplam genlik:

$$A(s) = \sum_{m=1}^M \theta_m(s) \exp(-2\pi i s \cdot r_m). \quad (3.14)$$

Birim hücrenin saçma şiddeti cinsinden bir katmandan saçılan şiddet:

$$i(s) = A(s) A^*(s) \Omega/M\sigma$$

$$= \Omega/M\sigma \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^M \theta_m(s) \theta_{m'}^*(s) \exp[-2\pi i s \cdot (r_m - r_{m'})]. \quad (3.15)$$

$m=m'$  olduğu durumlar ayrı bir toplam halinde yazılırsa:

$$M\sigma/\Omega i(s) = \sum_{m=1}^M \theta_m(s) \theta_m^*(s)$$

$$+ \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^M \theta(s) \theta^*(s) \exp[-2\pi i s \cdot (r_m - r_{m'})]. \quad (3.16)$$

$m \neq m'$  olan ikinci kısım:

$$\theta_m(s) \theta_{m'}^*(s) \exp[-2\pi i s \cdot (r_m - r_{m'})] + \theta_{m'}(s) \theta_m^*(s) \exp[-2\pi i s \cdot (r_{m'} - r_m)].$$

Fiziksel anlam taşıyan gerçek kısım olduğundan:

$$2\operatorname{Re}\{\theta_m(s) \theta_{m'}^*(s) \exp[-2\pi i s \cdot (r_m - r_{m'})]\}.$$

$n$ inci komşuluklu  $m$  ve  $m'$  katmanlarının konumu  $r_n = r_m - r_{m'}$  bağıl konumu ile ifade edildiğinde:

$$2\operatorname{Re}\{\theta_m(s) \theta_{m+n}^*(s) \exp(-2\pi i s \cdot r_n)\}.$$

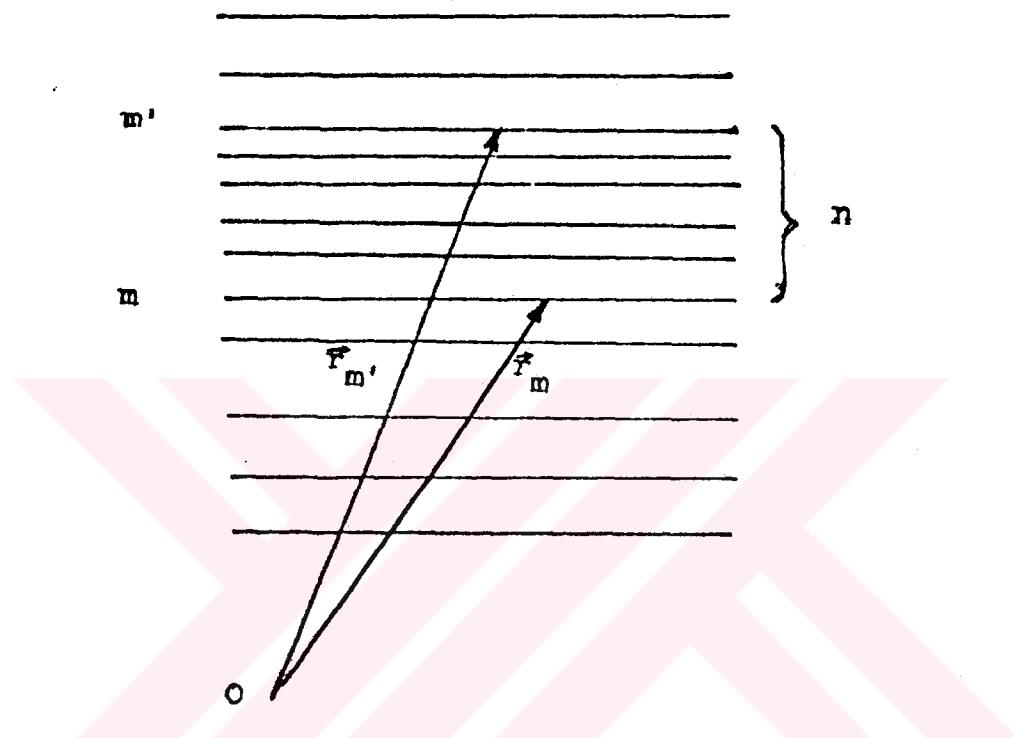
Böylece birim istif için şiddet:

$$\begin{aligned} M\sigma/\Omega i(s) &= \sum_{m=1}^M (\theta_m(s))^2 \\ &+ 2\operatorname{Re}\left\{\sum_{n=1}^{M-1} \sum_{m=1}^{M-n} \theta_m(s) \theta_{m+n}^*(s) \exp(-2\pi i s \cdot r_n)\right\}. \quad (3.17) \end{aligned}$$

$M$  katmanlı istifte  $M-1$  çeşit komşuluk ve  $M-n$  tane  $n$  komşuluğundan vardır. Bir istifteki katmanların dizilimi genellikle düzensizdir. İstifteki katmanların düzenden sapmaları farklı biçimlerde olabilir:

- Farklı türdeki katmanların (arakatmanlı) istiflenmesi,
- Katmanların, katman düzlemine paralel dönmesi,
- Katmanların, katman düzlemine paralel öteleşenmesi.

Belli bir  $n$ inci komşuluk için katmanlar arasındaki olası öteleme vektörleri  $r_{n,1}, r_{n,2}, \dots, r_{n,j}$  ve bu konumlarda bulunma



**Şekil 8.  $n$  katmanlı istif.**

olasılıkları  $P_{n_1}, P_{n_2}, \dots, P_{n_j}$  ile gösterilirse, bu tür M katmanlı bir istiften saçılma şiddeti, katmanların bütün olası dizilimlerinin oluşturduğu saçılma şiddetlerinin ortalaması alınarak bulunabilir:

$$\frac{M\sigma}{\Omega} i(s) = M \overline{|\theta(s)|^2} + 2\operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{M-1} \sum_{m=1}^{M-n} \overline{\theta_m(s) \theta_{m+n}^*(s)} \exp[-2\pi is \cdot r_{n_j}] \right\}. \quad (3.18)$$

Burada:

$$\overline{|\theta(s)|^2} = 1/M \sum_{m=1}^M (\theta_m(s))^2.$$

Belli bir n için, j dizilimleri üzerinden ortalama alındığında  $r_{n_j}$  deki j indisi kaldırılabilir. M katmanlı istifte n in bir değeri için M-n çeşit dizilik olduğundan, şiddet ifadesindeki ikinci toplam yerine M-n çarpanı alınabilir:

$$i(s) = \frac{\Omega}{\sigma} \overline{|\theta(s)|^2} + 2\operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{M-1} (M-n/M) \overline{\theta_n(s) \theta_{n+1}^*(s)} \exp(-2\pi is \cdot r_n) \right\}. \quad (3.19)$$

Denk. (3.19) un ikinci kısmı, belli bir n komşuluğu için şiddete olan katkıya karşılık gelir. Bütün komşuluk etkileşmelerinin katkısı ise, n üzerinden alınan toplamla bulunur.

Kristaldeki g farklı türde katmanın etkileşmesi gözönüne alındığında, katmanların saçma genlikleri  $\theta_1(s), \dots, \theta_k(s)$ ,

...,  $\theta_i(s)$  ve  $i$  türünde bir katmanın  $n$ inci komşusunun  $j$  türünde bir katman olduğu varsayılsın. Katmanların ötelemelerinden herhangi biri  $(r_{ij}^k)$  ile gösterilebilir. Buradaki  $k$  indis,  $M$  katmanda  $n$ inci komşulukta olan katman sayısını gösterir.  $(P_{ij}^k)$  ise  $(r_{ij}^k)$  öteleme vektörünün bulunma olasılığıdır. Yalnız birinci komşuluk etkileşmeleri gözönüne alındığında, Denk. (3.19) daki ortalama değerler matris yöntemiyle kolayca hesaplanabilir. Bu hesaplama, sonsuz [11] ve sınırlı [12] sayıda aynı türde katmanlar için yapılmıştır. Bu çalışmada matris yöntemi farklı türdeki katmanlara uygulanmıştır. Birim istiften saçılan şiddet ifadesi (Denk. 3.19) matris gösterimi ile yazılırsa;

birinci kısım:

$$|\theta(s)|^2 = \sum_{i=1}^M P_{ii} \theta_i \theta_i^* = \text{İz}(\{\theta\} [W]). \quad (3.20)$$

ikinci kısım ( $i \neq j$ ):

$$\begin{aligned} \overline{\theta_i(s) \theta_j^*(s)} \exp(-2\pi i s \cdot r_{ij}^n) &= \sum_{i=1}^M P_{ii} \theta_i(s) \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^{M-n} (P_{ij}^k) \theta_j^*(s) \\ &\quad \exp[-2\pi i s \cdot (r_{ij}^k)] \\ &= \sum_{i=1}^M P_{ii} \theta_i(s) \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^{M-n} (Q^n)_{kj} \theta_j^*(s) \\ &= \sum_{i=1}^M P_{ii} \sum_{j=1}^M \theta_i \theta_j^* (Q^n)_{ij} \\ &= \text{İz}(\{\theta\} [W] [Q^n]). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Bu bağıntılarda:

$[W]$  :  $W_{ij}$  elemanları farklı tür katmanların  $P_{ij}$  bolluğu olan bir  $(gxg)$  kare matrisidir.

$[\emptyset]$  :  $\emptyset_{ij}$  elemanları  $\emptyset_{ij} = \emptyset_i \emptyset_j^*$  genlikler çarpımı olan  $(gxg)$  kare matrisidir. Genlikler, F yapı faktörü ile katmanların şekil fonksiyonuna bağlı olduğundan katmanların türünü belirler.

$[Q]^n$  :  $(Q^n)_{ij}$  elemanları katmanlar arasındaki faz foksiyonu olan  $(gxg)$  kare matrisidir.  $(Q^n)_{ij}$  elemanları,

$$(Q^n)_{ij} = \sum_{k=1}^{M-n} (P_{ij}^k) \exp[-2\pi i s. (r_{ij}^k)]$$

olan  $[Q]^n$  matrisi

$$[Q]^n = [\emptyset] [P]$$

büçümünde ifade edilebilir.

$[\emptyset]$  :  $(gxg)$  kare faz matrisidir.

$[P]$  :  $P_{ij}$  elemanları i katmanından sonra bir j katmanınının gelme olasılığı olan  $(gxg)$  kare matrisidir.

Böylece matris yöntemi ile şiddet ifadesi:

$$i(s) = \Omega/\sigma (iz([\emptyset][W]) + 2Re \sum_{n=1}^{M-1} (M-n/M) iz([\emptyset][W][Q]^n]). \quad (3.22)$$

$[W]$  matrisi ile  $[\emptyset]$  matrisinin kösegen elemanları reel olduğundan:

$$iz([\emptyset][W]) = iz(Re([\emptyset][W])).$$

Buradan:

$$\begin{aligned} i(s) &= \Omega/\sigma izRe([\emptyset][W] + 2[\emptyset][W] \sum_{n=1}^{M-1} (M-n/M)[Q]^n) \\ &= \Omega/\sigma izRe([\emptyset][W] ([I] + 2 \sum_{n=1}^{M-1} (M-n/M)[Q]^n)). \quad (3.23) \end{aligned}$$

Burada  $[I]$ , ( $g \times g$ ) kare birim matristir.

$$S = \sum_{n=1}^{M-1} (M-n) [Q]^n \quad (3.24a)$$

toplamında,  $M$  katmanlı istifteki  $(M-1)$  komşuluk sayısı kadar terim vardır. Bu bir geometrik seri olup, her terimden birim matris bir eklenip bir çıkarılırsa:

$$S = \sum_{n=1}^{M-1} [S]_{M-n} - (M-1) [I]. \quad (3.24b)$$

Böylece [13]:

$$[S]_{M-n} = ([I] - [Q]^{M-n+1}) ([I] - [Q])^{-1}$$

$$S = \sum_{n=1}^{M-1} ([I] - [Q]^{M-n+1}) ([I] - [Q])^{-1} - (M-1) [I] \quad (3.25)$$

$$S = M [Q] ([I] - [Q])^{-1} + ([Q]^{M+1} - [Q]) ([I] - [Q])^{-2}. \quad (3.26)$$

Bu değer şiddet ifadesinde yerine konulursa:

$$\begin{aligned} i(s) &= \Omega/\sigma \operatorname{İzRe}\{[\emptyset] [W] ([I] + 2 [Q] ([I] - [Q])^{-1} \\ &\quad + 2/M ([Q]^{M+1} - [Q]) ([I] - [Q])^{-2})). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Burada,

$$[R] = [I] + 2 [Q] ([I] - [Q])^{-1} + 2/M ([Q]^{M+1} - [Q]) ([I] - [Q])^{-2} \quad (3.28)$$

alınırsa:

$$i(s) = \Omega/\sigma \operatorname{İzRe}\{[\emptyset] [W] [R]\}. \quad (3.29)$$

Denk. (3.29),  $g$  farklı türde katmandan oluşan  $M$  katmanlı bir istif için, birim istiften saçılan ortalama şiddeti verir.

### 3.5. X-Işınlarının Toz Örneğinden Saçılması

Kıl mineralleri gibi incelenebilecek büyüklükte tek kristalleri elde edilemeyen maddelerin yapılarının aydınlatılması toz kristallerin incelenmesi ile mümkündür. İdeal bir tozda

parçacıklar izotropik dağılımlı olduklarından, ters örgü merkezi etrafında düzgün olarak dağılan hk sütunlarının şiddete her doğrultudaki katkıları aynı oranda olacaktır. Ancak filosilikatlar katman yapıları olduklarından, parçacıklar katman düzlemine paralel olacak biçimde kısmi yönelme eğilimindedirler.

Toz örneğin şiddet profilleri hk sütunlarının Ewald küresi ile kesişmelerinden elde edilir. Bu profiller, ters örgünün orijin etrafında döndürülmesi veya  $s$  saçılma vektörünün tanımladığı kürenin hk sütunlarında farklı  $z$  değerlerinde kesilmesi ile ortaya çıkar (Şek. 9).

Şiddet dağılımında her hk sütununa bir hk kırınım bandı karşılık gelir. Bir hk kırınım bandında,  $s$  saçılma vektörü  $hk\bar{0}$  ters örgü noktasının  $\omega$  konum vektörü ile çakışığında şiddet maksimum değerini alır.  $\omega$  ile  $s$  arasındaki açı  $\alpha$  ve parçacıkların bu doğrultudaki yönelme olasılığı  $N(\alpha)$  olmak üzere, herhangi bir  $s$  doğrultusundaki  $I_{hk}(s)$  şiddeti,  $s$  yarıçaplı integrasyon küresi ile hk sütununun  $A$  arakesit yüzeyi üzerinden  $i(s)$  nin integrali alınarak bulunur (Şek. 10):

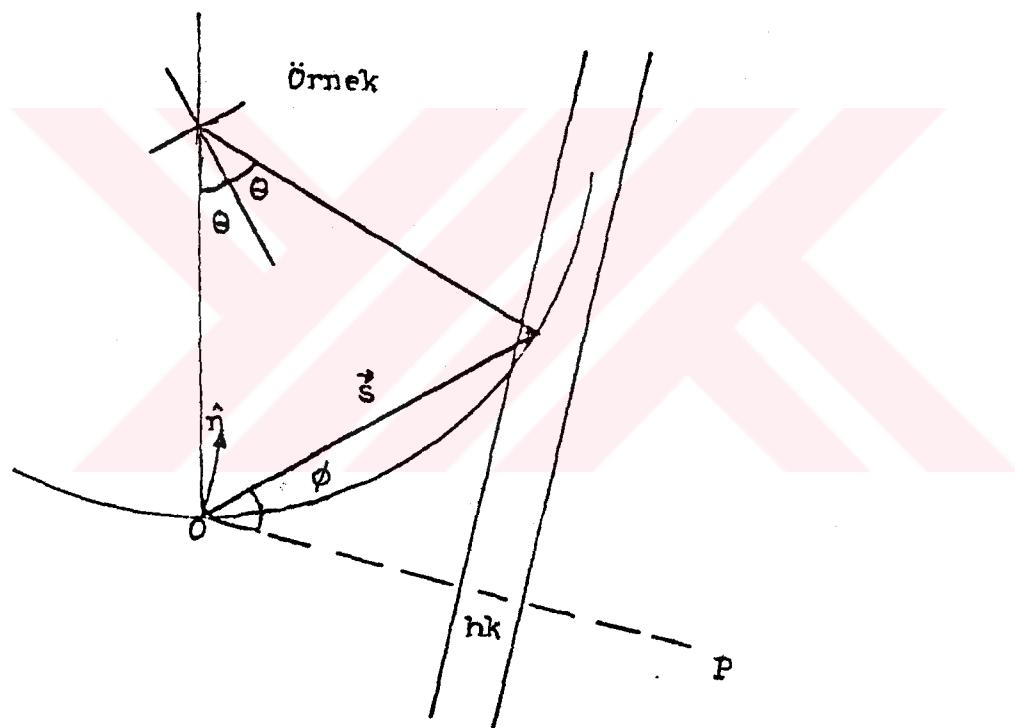
$$I_{hk}(s) = \int i(s) N(\alpha) dA / s^2. \quad (3.30)$$

ideal yani izotropik bir tozda  $N(\alpha)$ ,  $\alpha$  dan bağımsız olduğundan:

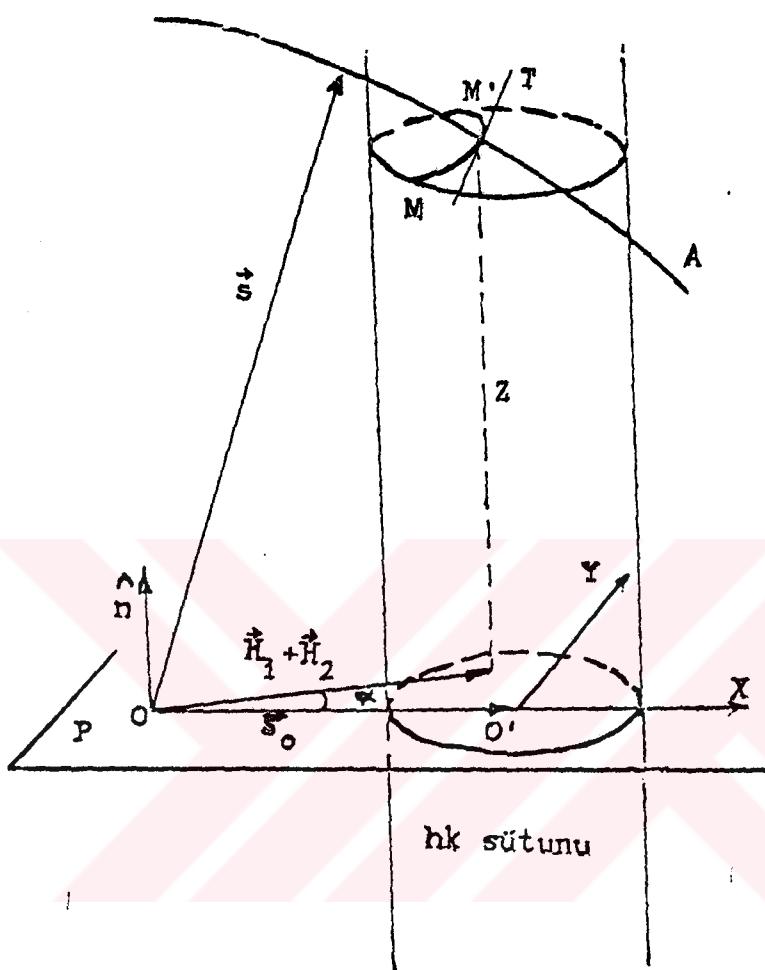
$$I_{hk}(s) = \int i(s) dA / 4\pi s^2 \quad (3.31)$$

Denk. (3.29) daki  $i(s)$  değeri yerine konulursa:

$$\begin{aligned} I_{hk}(s) &= \int izRe \{ [\theta] [W] [R] \} \Omega dA / 4\pi s^2 \\ &= \int izRe \{ [F] [W] [R] \} D(u, v) D^*(u, v) dA / 4\pi \Omega s^2. \quad (3.32) \end{aligned}$$



Şekil 9.  $hk\bar{l}$  sütununun Ewald küresi tarafından kesilmesi.



Şekil 10. hk sütununun s yarıçaplı integrasyon küresti ile kesit yüzeyinin gösterimi.

Buradaki integral, hukm sütunlarının dik olan p yatay düzleminde X,  $s_0$  a paralel olmak üzere X, Y yeni koordinat eksenlerinin seçilmesi ile hesaplanabilir. MM' yayı A küresel yüzeyi ile yatay düzlemin arakesitinin sütun içinde kalan kısmıdır. A integrasyon yüzeyi MM' yayının paralel kaydırılması ile taranmış olur. MM' yayı yerine tegeti alınabileceğinden A yüzeyi yerine, Y doğrultusunda jeneratörü olan  $s$  yarıçaplı silindirin A' yüzeyi alınabilir [14].  $s$  saçılma vektörü ile p yatay düzlemini arasındaki açı  $\theta$  ve

$$T(X) = \int D(X, Y) D^*(X, Y) dY \quad (3.33)$$

olmak üzere Denk. (3.32):

$$I_{R,k}(s) = \int i z Re\{ [F] [W] [R] \} T(X) ds. \quad (3.34)$$

Bazı katman şekilleri için hesaplanabilen T(X) fonksiyonu [15], J<sub>n</sub> çift ninci mertebeden Bessel fonksiyonları olmak üzere daire için:

$$T(X) = R^3 / (\pi R X) 2 \{ 1 - J_0(4\pi R X) + 2 \sum_n (1/(n-1)(n+1)) J_n(4\pi R X) \}. \quad (3.35)$$

Filosilikatlardaki atomların heptagonal düzlenimi R yarıçaplı yaklaşık bir daire şeklinde alınabilir. Bu yüzden daireler saçıcı koherent bölgeler olarak ele alınabilir. Aynı  $s$  değerli farklı hukm indisli düzlemler aynı  $\theta$  değerinde yansımıma vereceklerinden, bu yansımalar üstüste binerek bir kırınım bandı oluştururlar.

### 3.5.1. İstiflenmelerin Kalınlık Dağılımı

Siddet hesaplarına istiflerin kalınlık dağılımı etkisinin de katılması gereklidir. Toz parçacıklarında, istiflerdeki katman

sayısı aynı olabileceği gibi farklı da olabilir.  $\alpha(M)$  kalınlık dağılımı fonksiyonu olmak üzere şudur:

$$I_{Rk}(s) = (1/4\pi s \Omega \sigma) \sum_M \alpha(M) \int IzRe\{[F][W][R]\} T(X) d\phi. \quad (3.36)$$

### 3.6. 00l Yansımaları

00l yansımaları için  $s = Zn$  olmak üzere şudur:

$$I_{00l}(s) = (1/4\pi Z \Omega \sigma) \sum_M \alpha(M) \int IzRe\{[F][W][R]\} T(X) d\phi. \quad (3.37)$$

Denk. (3.37) deki integral, 00l sütunu ile Z yarıçaplı integrasyon küresinin arakesit yüzeyi üzerinden hesaplanır (Şek. 11).

$T(X)$  ifadesindeki  $D(X, Y) D^*(X, Y)$  çarpımının Fourier dönüşümü  $P(x_0, y_0)$  olmak üzere:

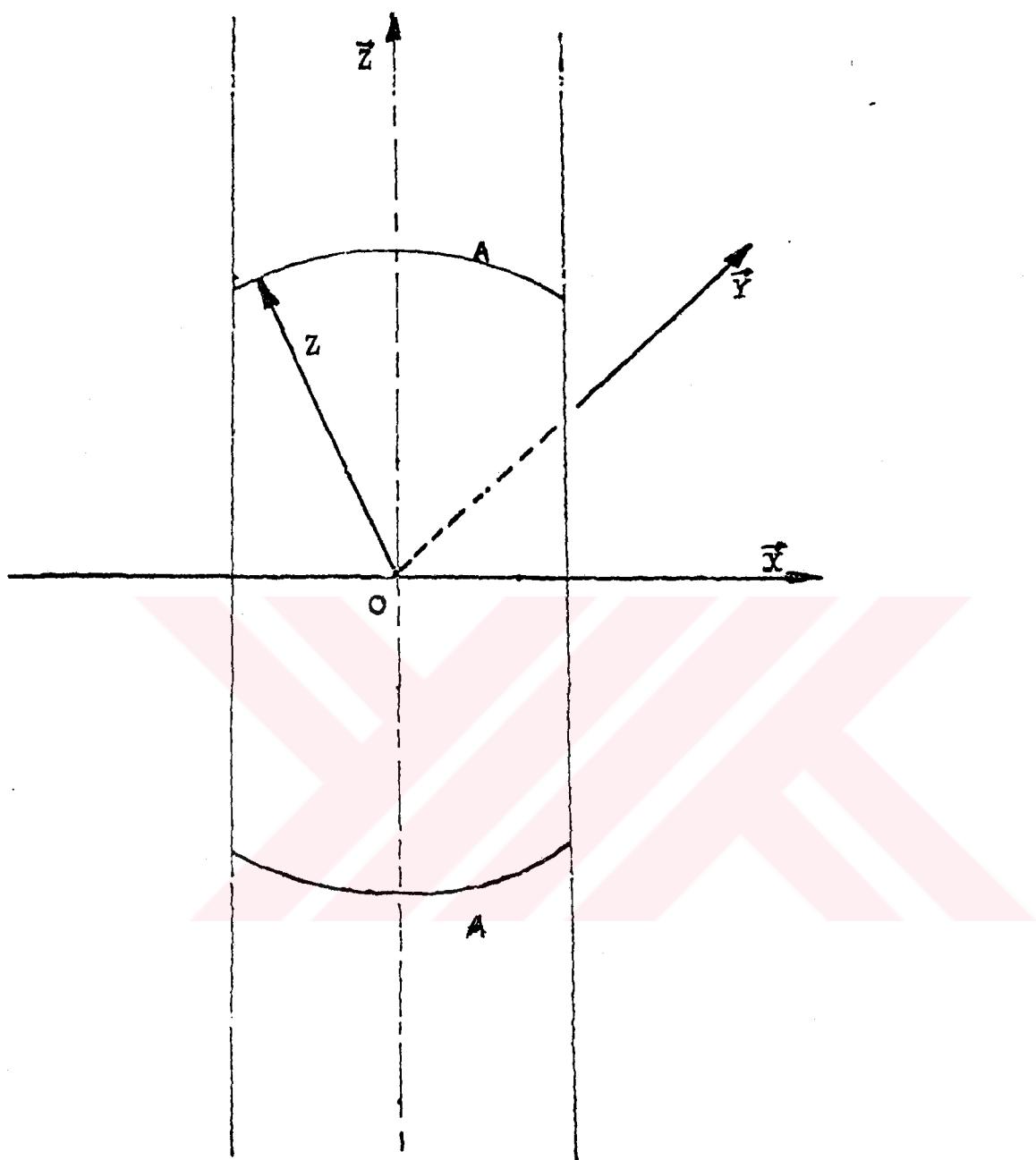
$$T(X) = \iint P(x_0, y_0) \exp[-2\pi i(Xx_0 + Yy_0)] dx_0 dy_0. \quad (3.38)$$

Fourier dönüşümlerinin konvolusyon özelliklerinden yararlanıldığında  $P(x_0, y_0)$  in, şekil fonksiyonunun  $(x_0, y_0)$  öteleme ile kendisinin arakesit ortak yüzeyi olduğu görülür [15]. 00l sütununun ötelemesinin sıfıra gitmesi durumunda  $P(x_0, y_0)$ , şekil fonksiyonuna eşit olur:

$$P(0, 0) = \int T(X) dX = \sigma. \quad (3.39)$$

Bu durumda Denk. (3.37):

$$I_{00l}(Z) = (1/4\pi Z^2 \Omega) \int z Re\{[F][W][R]\} \sum_M \alpha(M). \quad (3.40)$$



Şekil 11. Z yarıçaplı integrasyon küresi ile  $OO$  sütununun arakesiti.

**4. KAOLİNT-MONTMORİLLONİT  
KARIŞIK KATMANLI YAPI İÇİN  
KİRİNİM ŞİDDETİ**

Yapıların aydınlatılmasında deneysel yansımalaara uyum sağlayan modeller yardımcı olmaktadır. Karışık katmanlı yapıların incelenmesinde sağladığı kolaylıklar nedeni ile 00l yansımaları kullanılmaktadır [16, 17, 18].

Matris yönteminin karışık katmanlı yapıların aydınlatılmasında 00l yansımalarına [19], katmanıcı kusurların incelenmesinde hk bandlarına [20, 13, 21, 22, 23, 24] uygulanması başarılı sonuçlar vermiştir.

#### **4.1. Kaolinit-Montmorillonit Karışık Katmanlı Yapılar**

İzotropik bir tozdan 00l yansımıası için şiddet ifadesi (Denk. 3.40):

$$I_{00}(Z) = (1/4\pi\Omega Z^2) \sum_m \alpha(M) \text{izRe}\{ [F] [W] [R] \}.$$

Kaolinit ve montmorillonit istiflerindeki katman sayılarının  $\bar{M}$  ortalamaları Debye-Scherrer formülü [10] ile hesaplanmıştır.

Kaolinit(k)-montmorillonit(m) karışık katmanlı yapı için şiddet ifadesindeki (Denk. 3.40) matrisler yazılırsa:

**Yapı faktörü matrisi:**

$$[F] = \begin{bmatrix} F_{00}(Z)_m & F_{00}^{*}(Z)_m & F_{00}(Z)_k & F_{00}^{*}(Z)_m \\ F_{00}(Z)_m & F_{00}^{*}(Z)_k & F_{00}(Z)_k & F_{00}^{*}(Z)_k \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

$$F_{\infty m}(Z) = \sum_{n=1} K_{n_m} f_{n_m}(Z) \exp(2\pi i Z \cdot z_{n_m}) \quad (4.2)$$

$$F_{\infty k}(Z) = \sum_{n=1} K_{n_k} f_{n_k}(Z) \exp(2\pi i Z \cdot z_{n_k}). \quad (4.3)$$

Katmanların bolluk matrisi:

$$[W] = \begin{bmatrix} P_m & 0 \\ 0 & (1-P_m) \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

Faz matrisi:

Birinci komşuluk etkileşmelerinin gözönüne alınmasının yeterli olusu ve istiflerdeki katman sayısının büyük olması nedeni ile Denk. (3.28), [13]:

$$[R] = [I] + 2[Q] ([I]-[Q])^{-1}. \quad (4.5)$$

$\phi_m = 2\pi Z(d_{001})_m$  ve  $\phi_k = 2\pi Z(d_{001})_k$  olmak üzere:

$$[\theta] = \begin{bmatrix} \exp(-i\phi_m) & 0 \\ 0 & \exp(-i\phi_k) \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} [P] &= \begin{bmatrix} P_{mm} & P_{mk} \\ P_{km} & P_{kk} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} P_m & (1-P_m) \\ P_m & (1-P_m) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$[Q] = [\theta][P]^{-1} = \begin{bmatrix} P_m \exp(-i\phi_m) & (1-P_m) \exp(-i\phi_k) \\ P_m \exp(-i\phi_m) & (1-P_m) \exp(-i\phi_k) \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Buradan,

$$\det([I]-[Q]) = 1-P_m \exp(-i\phi_m) - (1-P_m) \exp(-i\phi_k) = B$$

kullanılarak:

$$[R] = [I] + 2[Q]/B$$

$$= (1/B) \begin{bmatrix} 1+2P_m \exp(-i\phi_m) & 2(1-P_m) \exp(-i\phi_k) \\ 2P_m \exp(-i\phi_m) & 1+2(1-P_m) \exp(-i\phi_k) \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Böylece:

$$izRe\{[F][W][R]\} =$$

$$\begin{aligned} & (1/B) \{ [ \sum_n \sum_{n'} K_{n,m} K_{n',m} f_{n,m} f_{n',m} \cos 2\pi Z(z_{n,m} - z_{n',m}) ] \\ & \quad P_m [ 1 - (1-P_m) \cos \phi_k + P_m \cos \phi_m ] \\ & + [ \sum_n \sum_{n'} K_{n,k} K_{n',k} f_{n,k} f_{n',k} \cos 2\pi Z(z_{n,k} - z_{n',k}) ] \\ & \quad (1-P_m) [ 1 + (1-P_m) \cos \phi_k - P_m \cos \phi_m ] \\ & + \sum_m \sum_{n',k} K_{n',k} f_{n',m} f_{n',k} [ \cos 2\pi Z(z_{n',m} - z_{n',k} - d) + \cos 2\pi Z(z_{n',m} - z_{n',k} + d) ] \\ & \quad 2P_m (1-P_m) \}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Kaolinit ve montmorillonit istiflerindeki ortalama katman sayısı: 9 olarak bulunmuştur. Ayrıca  $b=9 \text{ \AA}$  ve  $b=\sqrt{3}a$  olduğundan 00 sütununa dik yönde birim hücre alanı  $\Omega=47,36 \text{ \AA}^2$  bulunur.

Böylece şiddet:

$$I_{00}(Z) = 1,68 \times 10^{-3} \times 9 \times izRe\{[F][W][R]\}/Z^2. \quad (4.11)$$

İki farklı türde katmandan oluşan sistemin 00ℓ yansımaya şiddeti ifadesi (Denk. 4.11), kaolinit-montmorillonit karışık katmanlı örneğin katmanlararası katyonlarının z konumlarının ve yapıyı oluşturan katman oranlarının bulunmasında kullanılabilir.

## 5.

## DENBEYSSEL ÇALIŞMA

## 5.1. Çalışma Alanı Ve Coğrafyası

Konya ili sınırları içinde bulunan çalışma alanı, güneyde Ilgın, batıda Akşehir, doğuda Sarayönü ve kuzeyde Yunak ilçeleri ile sınırlı olup, Konya'ya 113 km, Ilgın'a ise 23 km uzaklıktadır (Şek. 12).

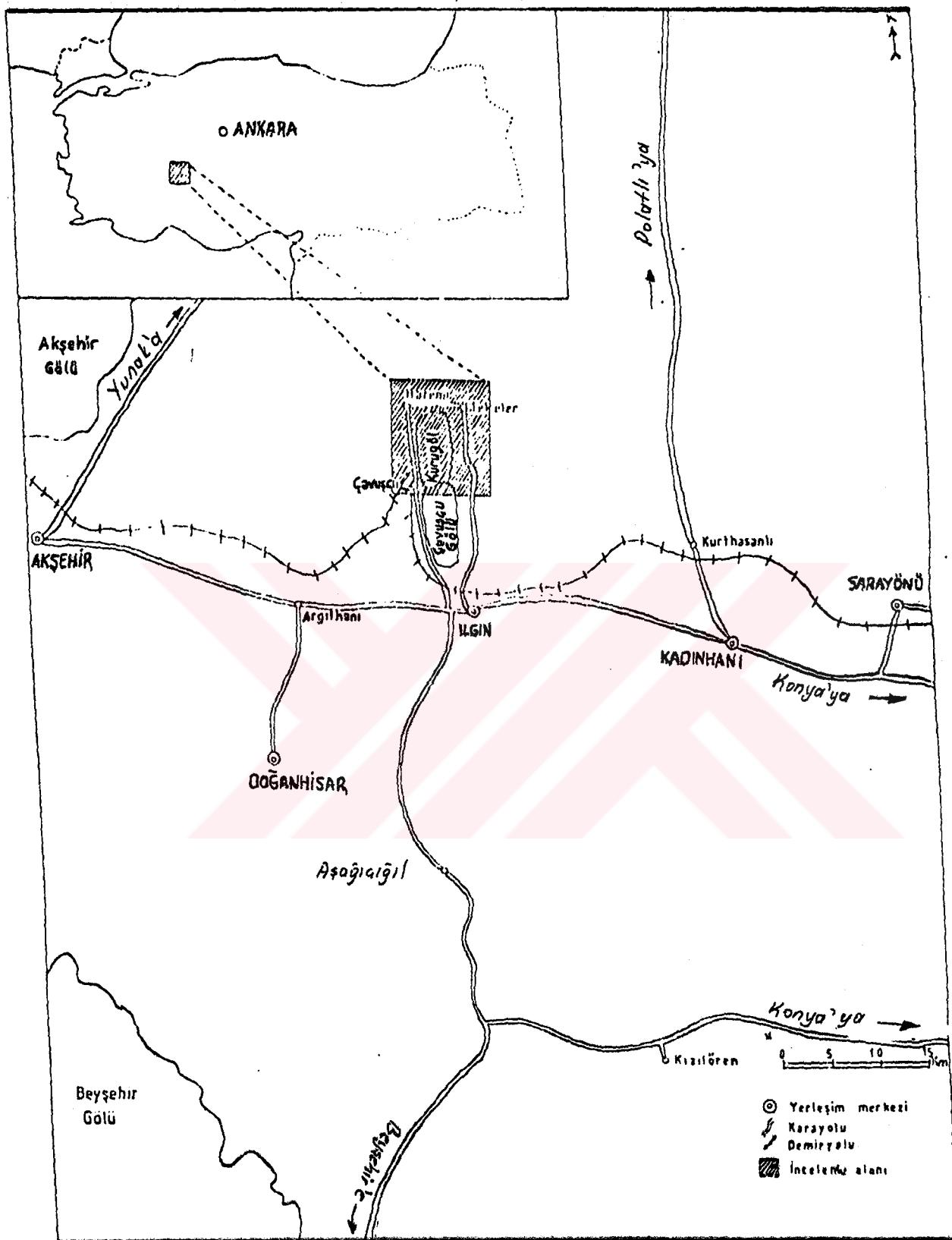
Ilgın'dan çalışma bölgесine, Çavuşcugöl'ün her iki yakasında mevcut olan kısmen asfalt, kısmen stabilize yoldan ulaşılır. Haramiköy ile yakın çevresindeki köyler arasında ulaşım, yaz-kış kullanılabılır stabilize yollarla sağlanmaktadır.

Çalışma alanı fazla engebeli değildir. Kurugöl alanı dışındaki yükseltiler 1124 ile 1496 metreler arasında değişir. Bölgede akarsu mevcut olmayıp, Çavuşcugöl'ün suyunu boşaltan, sulama amaçlı kanallar görülür.

Bölge bitki örtüsü bakımından oldukça fakir olup, doğal bitki topluluklarına rastlanmaz. Köyler ve yakın çevrelerinde yetiştirilen kavaklık ve meyvelikler başlıca bitki örtüsünü oluşturur. Bölgedeki iklim, tipik karasal iklimin özelliklerini taşır. Kışlar yağışlı, özellikle karlı ve soğuk, yazlar ise sıcak ve kuraktır [25].

## 5.2. Çalışma Alanının Jeolojik Durumu

Çalışma alanında Paleozoik yaşı sistler temeli oluşturmaktadır. Uzerine Jura-Kretase yaşı gri renkli kireçtaşlarının geldiği düşünülmektedir. Kömürleşme havzaları Neojen yaşı olup, bu havzaları dolduran formasyonlar (birimler) alt ve üst



Şekil 12. Çalışılan bölgenin konumunu gösteren harita.

Pliosen olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Alt Pliosen formasıyonları üç kısımdan oluşmuştur. Altta çakıl taşları, ortada linyitli seri(marn, kil, linyitli kil, killi linyit) ve üstte kumlu, killi gölgesel kireçtaşları bulunmaktadır.

Çalışma alanında bulunan kil türlerinin oluşumu yönünden incelenmesi, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Bölümü ile ortaklaşa yapılan proje çalışmasında ele alınacaktır.

/

### 5.3. Örneklerin Alınması

Harami kömür yatağının henüz bir bölümü açılmıştır. Kömür üretimi amacıyla açılan bu kısım dekapaj (örtü tabaka) niteliğindedir. Kömür yatağının yalnızca çok küçük bir kısmı tamamen işletildiginden, kömür yatağının tabanında bulunan killerin tamamından örnek alınamamıştır. Buna karşılık yatağın birkaç kilometre uzunluktaki kuzey sınırı boyunca, 200-500 metre aralıklarla kömürün hemen üst sınırlarından itibaren üste doğru belirli kesitler boyunca örnekler alınmıştır. Buralardan örnek alınmasının amacı, doğrudan doğruya kömür çökeliminden sonra havzada çökeilen birimlerdeki kil türlerini ve oranlarını saptanmasıdır. Ayrıca kömürlü seviyeler içinde çok ince, killi ve marnlı bölgelerden de örnekler alınarak, kömür çökelimi sırasında oluşan kil türleri incelenmiştir.

Alınan örnekler numaralandırılarak torbalara konulmuş ve öğütülmelerini kolaylaştırmak için güneşte kurutulmuştur.

Bu çalışmada, otuz farklı yerden alınan kil örneklerinden dördünün kimyasal analizleri ile alınan bütün örneklerin x-

isini analizleri Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Jeoloji Bölümü Kil Laboratuvarlarında yapılmıştır.

#### **5.4. Örneklerin Hazırlanması**

##### **5.4.1. Kil kısmının ayırımı**

Kil minerallerinin değişik yöntemlerle incelenmesi için, öncelikle, kayacı oluşturan diğer minerallerden ayrılmaları, başka bir deyisle zenginleştirilmeleri gereklidir. Bu ayırmayı, ana hatları ile karbonat, sülfat gibi mineral fazları ve organik maddeleri kimyasal olarak çözmek; kararlı süspansiyon elde etmek için yıkama işlemini uygulamak ve kil kısmının kazanılması için sifonlama yapmaktan ibarettir [26].

Örneklerin kil bölümünü ayırmak amacıyla bunlar öğütüle-rek kayacı oluşturan mineraller serbest hale getirilir. Ancak kuvars, feldispat gibi süspansiyonda kalmaya yatkın minerallerin tanelerinin öğütülmeyeyle kil taneleri boyutuna kadar küçültülmesi sonucunda kile karışmasına engel olmak için öğütülmeyen uygun sürede (10-15 sn) yapılması gereklidir.

##### **5.4.2 Kimyasal İşlemler**

Karbonatları çözmek için genellikle değişik derişiklikte hidroklorik asit kullanılır. Bu yöntemde karbonatlar, hacimce % 10 luk HCl ile çözülür. Mekanik olarak karıştırılan örneğe asit, karbondioksit çıkışını kesilinceye kadar azar azar katılır. Bundan sonra gereksiz asit ilâvesi, ortamın pH ini düşürerek kil minerallerinin yıpranmasına ve yıkama süresinin de uzamasına neden olur. Bundan dolayı kil mineralleri bu ortamda bırakılmadan hemen yıkama işlemine geçilmelidir.

Jips ve annidrit gibi sülfat mineralleri içeren örneklerde çözme işlemi, NaCl Çözeltisi (100 gr/lit) kullanılarak yapılır.

Nadir olarak kayaçlarda bulunan ve kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen organik maddelerin de çözülmesi gereklidir. Çözme işlemi toprak örneklerinde oksijenli su ( $H_2O_2$ ) veya sodyum perklorat; hidrokarburce zengin kayaçlarda ise kloroform ( $CHCl_3$ ) ile yapılır.

Gerek organik, gerekse mineral fazların çözülmESİ sırasında çözeltiye geçen katyonlar, kil tanelerinin süspansiyonda asılı kalmasını sağlayan negatif yüklerini azaltarak, bunların biraraya gelip çökelmelerine neden olur. Bu nedenle, örnek, ortamındaki katyonları uzaklaştırmak amacıyla bol miktarda saf su ile yıkılır.

Yöntemin son aşaması, elde edilen kararlı süspansiyondan kil tane boyutundaki taneleri içeren kısmın ayrılmasıdır. Bundan dolayı süspansiyon yaklaşık 4 saat dinlenmeye bırakıldıktan sonra, süspansiyonun üstten 4 cm lik kesimi, bir su trömpu ve ayırma hunisinden oluşan basit bir sifonlama düzeneği ile alınır. Yalnızca kil tane boyutundaki tanelerden oluşan bu kolloidal çözelti, 3600 devir/dak hızla 30-40 dakika santrifüjlenerek kil çökelegi veya çamuru elde edilir. Bazen bu çökelek, kil minerallerinin yanısıra, tanelerin negatif yüklü ve küçük olmalarından dolayı süspansiyonda kalabilen feldispat ve kuvarsı da içerebilir.

### 5.5. Kimyasal Analiz Yöntemi

Yukarıda belirtilen işlemlerle elde edilen kıl kısmını, 24 saat etüvlenerek nemi uçurulur. Desikatore alınıp soğutulduktan sonra tartım işlemine geçilir. Tartımın hassasiyeti onbinde birdir.

Toplam kayaç analizi için iki yöntem uygulanır:

(1) Si ve Al için eritme yöntemi,

(2) Mg, Ca, Na, P, K, Mn, Ti ve diğer bütün iz elementleri için buharlaştırma yöntemi.

Si, Al, Ti ve P kolorimetrik (renk tayini) spektrometrede, diğer elementler ise atomik absorbsiyon spektrometresinden bulunur.

Eritme yöntemi: 5'er mililitrelilik derişik NaOH çözeltisi nikel krozelere konularak, bu çözelti kuruyuncaya kadar buharlaştırılır. Daha sonra krozelere 0,05 gr etüvlenmiş örnek konulur. Her biri, çok yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan bir bek içerisinde 5 dakika süre ile eriyik haline getirilir. Her kroze kapağı ile birlikte, içinde 100 ml su bulunan propilen behere yatırılarak, kum banyosunda ısıtılır. Isıtma işlemi kroze içindeki tüm örnek eriyinceye kadar sürdürülür. Daha sonra kroze ve kapak, beher içinden durulanarak pens ile çıkartılır. Üzerine 10 ml % 1 lik HCl konularak, biraz daha ısıtılır ve 1000 ml hacme saf su ile tamamlanarak polietilen şişeye alınır.

Buharlastırma yöntemi: 0,2 gr örneğe 10 ml derişik  $\text{HNO}_3$ , 5 ml derişik HF eklenir. Örnek tamamen çözülene kadar kum banyosunda ısıtılır ve çöken Si' u ayırmak için sırayla 10 ml  $\text{HNO}_3$  ve 5

ml HF katılır. Ardından 2 ml  $\text{HClO}_4$  eklenecek gaz çıkışını bitene kadar ısıtıldıktan sonra % 1 lik HCl ilave edilerek çökelek çözülür. Daha sonra örnek, 200 ml lik balonlara alınarak, % 1 lik HCl ile hacme tamamlanır ve polietilen siseye alınır.

*Silikonun bulunması (kolorimetrik):* Eritme yöntemi ile hazırlanan 1000 ml lik çözeltiden 10 ml alınarak, 2 ml amonyum molibdat çözeltisi konur. 10 dakika bekletildikten sonra 4 ml tartarik asit ve ardından 1 ml indirgeyici çözelti eklenecek 100 ml ye tamamlanır. Daha sonra örnek 1 saat bekletilerek, spektrometredeki hücreye konur ve 475 nm dalgaboyunda (renk mavi) absorbans olarak okunur. Okunan sonuç spektrometredeki diğer hücrelere konulan standart maddelerin absorbans değerlerinin ortalaması ile karşılaştırılarak  $\text{SiO}_2$  yüzdesi elde edilir.

*Alüminyumun bulunması (kolorimetrik):* Si daki ile aynı yöntem, fakat farklı reaktif maddeler kullanılarak 650 nm dalgaboyunda (renk kavun içi) absorbans olarak okunur.

*Diger elementlerin bulunması (atomik absorbsiyon spektrometresi):* Buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan çözeltiden, değişik elementler için değişik seyreltmeler yapılarak yüzdeler bulunur.

*Kızdırma kaybı tayini:* Bu tayin örneklerdeki kristal suyunun yüzdesini bulmak için yapılır. Bu amaçla, önceden 1000°C de tarişen porselen krozelere 1 gr örnek alınarak, 1000°C deki fırına konulur. 8 saat bekletildikten sonra desikatöre alınarak soğutulur. Ardından tekrar tariş işlemi yapılır ve yüzde olarak kızdırma kaybı bulunur.

### 5.6. X-Işınları Kırınımı (X-RD) Yöntemi

00 $\ell$  yansıtma diyagramlarını iyi biçimde elde etmek için, bir miktar kıl çamuru oluklu (0,1-0,15 mm derinlikteki) lâmlar üzerine konulmak suretiyle hazırlamalar (sample) yapılır [26]. Bir başka lâmla çamur, yüzeyi düzgün olacak biçimde oluga doldurulur ve laboratuvar sıcaklığında kurumaya bırakılır. Yönülenmeye en çok etki eden çamur nemliliğinin, düzeltme lâminin çamur üzerinden birkaç kez geçirilmesine izin verecek düzeyde olması gereklidir. Bazen lâm üzerindeki örnek, kuruma sonucunda kristallik derecesi, amorf malzeme içermesi gibi nedenlerle çatlayıp dökülebilir. Bu gibi durumlarda ve çok az kıl içeren örneklerde çamur, saf su ilâvesi ile süspansiyon hale getirilir. Süspansiyon pipetle düz bir lâm üzerine konularak kurumaya bırakılır.

Her örnekten özdeş iki hazırlama yapılır. Bunların birinden, önce normal (N)-difraktogramı kaydedilir ( $2\theta = 2-30^\circ$ ). Aynı hazırlama, içinde etilen glikol (G) bulunan vakum altındaki desikatörde en az 12 saat süre ile bekletilir ve daha sonra X-RD de difraktogramı kaydedilir (G-difraktogramı), ( $2\theta = 2-18^\circ$ ). İkinci hazırlama,  $490^\circ\text{C}$  de 4 saat fırınlandıktan sonra difraktogramı kaydedilir (F-difraktogramı) ( $2\theta = 2-18^\circ$ ).

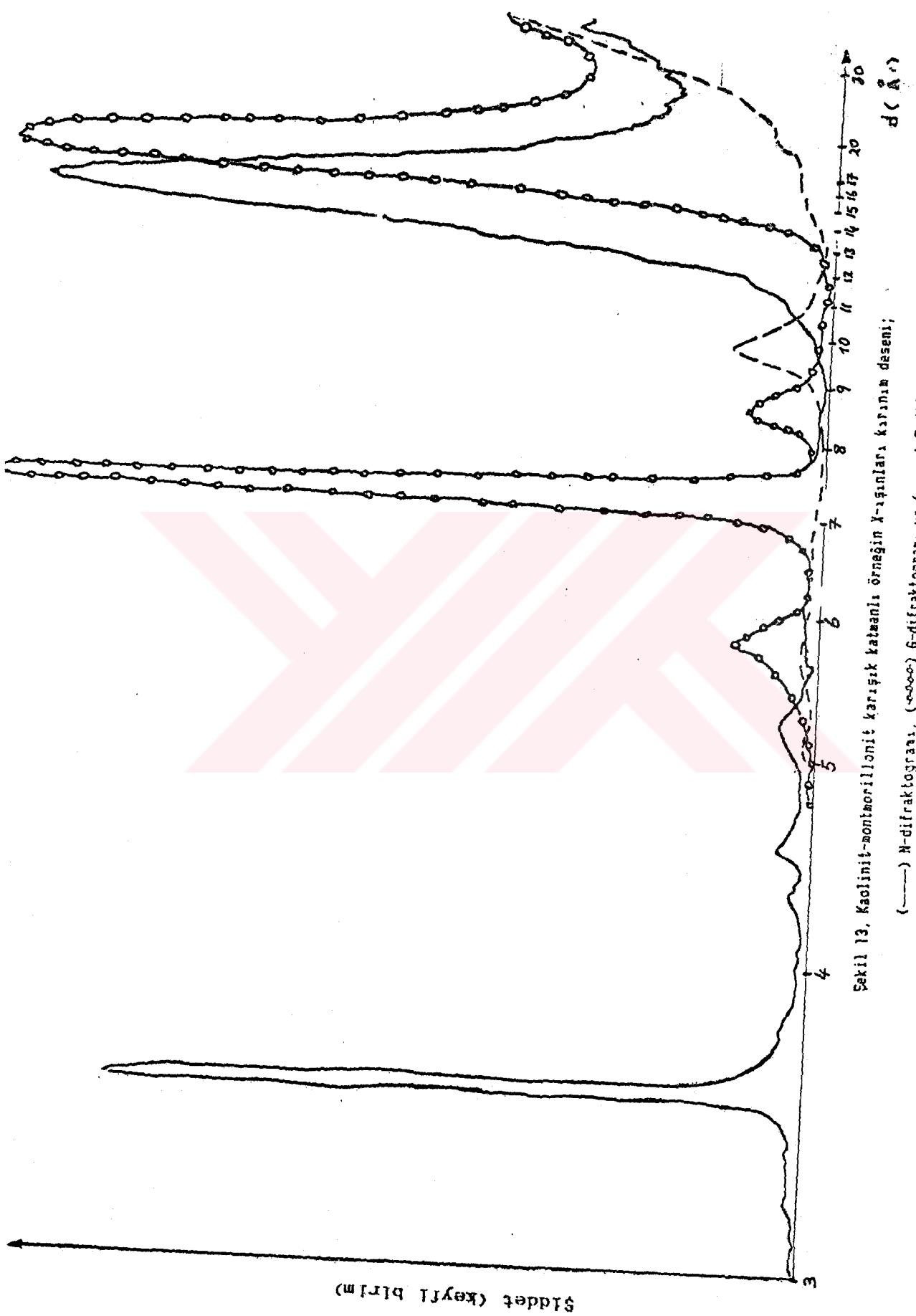
G-kayıdı, smektit ve arakatmanlaştığı kıl türlerinin ayırt edilmesi amacı ile yapılır. Bazı araştırmacılar, bu polar polialkollün (etilen glikol) düşük birim katman yüklü ( $\approx 0,6$ ) vermicülitleri de sisirebileceğini öne sürerek gliserol kullanmaktadır. Ancak sisirme işleminde, buhar basıncı çok düşük olan gliserolle örneklerin doğrudan temas etmesi gerekmek-

tedir. Bu ise, yönlenmeyi büyük ölçüde etkileyerek kayıtların kalitesini düşürmektedir.

F-kayıdının amacı ise, kaoliniti kloritten ayırmaktır. Bu ayırmı, 7 Å civarındaki yansımada N-kayıdına göre gözlenebilecek şiddet azalmasına dayanmaktadır. Kaolinitin F-kayıdında, bu bölgede çökme nedeniyle pik gözlenmeyecektir. F-kayıdında, fırınlamanın kloritte neden olduğu yönlenme bozukluğunun etkisi ile çok sık rastlanan genel şiddet azalmasının yanısıra, bazı yıpranmış kloritlerde de bu sıcaklıkta ( $490^{\circ}\text{C}$ ) yıkılmalar da gözlenebilir. Bu da kaolinit klorit ayrimında yanlışlara neden olabilir. Bundan dolayı, bu iki mineralin gerçek ayırımı hidrazin hidroksit veya dimetil sülfoksit ile kaolinitleri sısirerek yapılır. Ancak düzensiz yapılı kaolinitlerin hidrazin hidroksitle şıAMEDİKLERİ ve hidrazin hidroksitin çok hızlı buharlaşlığı gözönünde tutulmalıdır.

Yukarıda açıklanan yöntemlerle elde edilen hazırlamaların x-ışınları kırınım difraktogramları (Şek. 13) toz difraktometresi (PHILIPS PW 4631/00) kullanılarak kaydedilmiştir. Kaliteli kayıt yapabilmek amacı ile aşağıdaki deney koşulları sağlanmıştır:

- Cu tüp gerilimi 40 kV, akımı 18 mA,
- Grafit monokromatör ( $\text{CuK}_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ),
- Nikel filtre,
- Gonyometre hızı:  $2^{\circ}/\text{dakika}$ ,
- Kağıt hızı: 2 cm/dakika.



Sekil 13. Kaolinit-montmorillonit karışık katmanlı örneğin X-fiyaları, karışımlı desen; (—) N-difraktogramı, (- - -) G-difraktogramı ve (----) F-difraktogramı.

## 6. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

### 6.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Kimyasal analiz sonuçları (Çizelge 5), atomların kimyasal formüldeki mol oranlarının kaba bir ölçüsüdür. Normal koşullarda killerde bulunan ve ancak aşırı ısıtma ile kilden ayılabilen su miktarı yüzde olarak kızdırma kaybı (K.K) şeklinde belirtilmiştir. Bu yüzden örneğin kimyasal analizlerindeki madde miktarları kızdırma kaybı gözönüne alınarak hesaplanmıştır (Çizelge 5).

**Çizelge 5. Örneğin Kimyasal Bileşimi Ve Atom Yüzdeleri**

%	I	II	%	III
SiO <sub>2</sub>	51,14	57,93	Si	27,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,48	33,39	Al	17,6
TiO <sub>2</sub>	0,91	1,03	Ti	0,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39	1,57	Fe	1,1
MnO	0,09	0,101	Mn	0,07
MgO	0,96	1,08	Mg	0,63
CaO	1,48	1,676	Ca	1,2
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,339	Na	0,25
K <sub>2</sub> O	0,08	0,09	K	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,203	P	0,08
K.K	13,28	—	O	51,12
<b>Toplam</b>	<b>99,29</b>	<b>97,5</b>	<b>Toplam %</b>	<b>99,79</b>

- I : Örneğin kimyasal bileşimi
- II : Örneğin kızdırma kaybı gözönüne alınarak hesaplanan bileşimi
- III : II den hesaplanan atom yüzdeleri

Atomların kütle yüzdeslerinden bulunan mol sayıları ile ( $n = \text{kütle yüzdesi}/\text{atom kütlesi}$ ) belirlenen, örneğin kimyasal formülü:

$\text{Si}_{0,86} \text{Al}_{0,65} \text{Fe}_{0,02} \text{Ti}_{0,01} \text{Mg}_{0,026} \text{Mn}_{0,0012} \text{Ca}_{0,03} \text{Na}_{0,01} \text{K}_{0,0018} \text{P}_{0,0025} \text{O}_{3,28}$ ,  
K, P ve Mn miktarları çok az olduğundan ihmali edilebilir. 11 normalizasyon koşulu [27] kullanılırsa:

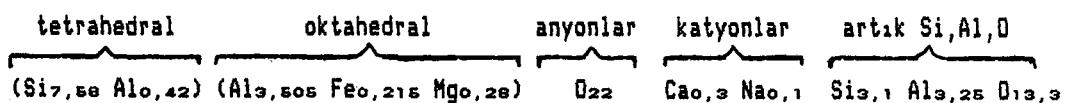


$\text{TiO}_2$  bilesiği genellikle bütün kil minerallerinde, çapları 0,05 ile 0,1  $\mu$  arasında değişen küresel parçacıklar biçimindeki safsızlıklar halinde bulunmakta olup, tam olarak elimine edilememektedir [28]. Bu nedenle  $\text{TiO}_2$  bilesiği hesaba katılmamayırlı. Bu çalışmada bu bilesığın atılmadığı hesaplamalar da yapılmış olup, bunun sonuçları önemli ölçüde değiştirmemiş saptanmıştır.

Oktahedral tabakada bulunan  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarından  $\text{Mg}^{+2}$  iyonu bu tabakaya -0,28 lik bir negatif yük kazandırır. Katmanlar arasına giren  $\text{Na}^{+}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının toplam +0,7 lik yükünün +0,28 lik kısmını oktaedral tabakanın -0,28 lik yükünü, geriye kalan +0,42 lik kısmını ise  $\text{Al}^{+3}$  iyonunun tetrahedral tabakada oluşturduğu -0,42 lik yükü karşılar.

Birim hücre içindeki oktaedral tabakada 4 atom, tetrahedral tabakada ise 8 atom bulunur. Oktahedral tabakadaki Al miktarı, Fe ve Mg miktarlarının 4 ten çıkarılması sonucu 3,505 olarak elde edilir. Geriye kalan Al miktarının 0,42 lik kısmını yükle nötrluğun sağlanabilmesi için tetrahedral tabaka içinde

yer alır. Bu 0,42 lik Al miktarının 8 den çıkarılması ile tetrahedral tabakadaki Si miktarı 7,58 olarak bulunur. Böylece:



O, Si ve Al fazlalıklarının serbest halde  $SiO_4$  ve  $Al_2O_3$  şeklinde bulundukları varsayılırsa:



Burada yük dağılımı gözönüne alındığında oksijen atomlarının dağılımının  $O_{x,y}(OH)_4$  şeklinde olduğu sonucuna varılır.

## 6.2. X-Işınları Kırınım Sonuçları

Kimyasal analiz yöntemi ile mineral bileşenlerinin kesin tespitleri yapılamadığından, X-işınları toz kırınım tekniği kullanılmıştır.

Kil minerallerinin fırınlama ve etilen glikol, hidrazin hidroksit gibi maddelerle işlemenin geçirilmeleri sonucunda gösterdiği özelliklerinden (Çizelge 6) yararlanarak, incelenen örneğin X-işını deseninden (Şek.13) yapıyı oluşturan mineral bileşenleri saptanabilir. Deneysel desenden görüldüğü üzere, N-difraktogramında en belirgin pikler yaklaşık 3,6, 7,35 ve 15,4 Å de bulunmaktadır. Bu piklerden 7,35 Å olanı kaolinitin, 15,4 Å olanı emektitin birinci mertebeden yansımاسına ve 3,6 Å da

olanı ise kaolinitin ikinci mertebeden veya smektitin dördüncü mertebeden yansımmasına karşılık gelir. Mineral bileşenlerinin daha kesin tespiti için G-difraktogramı ile F-difraktogramına bakılmalıdır. G-difraktogramında 7,35 Å lük pikin yeri değişmemiş, ancak 15,4 Å lük pik yaklaşık 17 Å a kaymıştır. Bu ise kaolinitin sismezken, smektitin sistigini göstermektedir. Kaolinit klorit ayrimının yapılabilmesi için F-difraktogramına bakıldığında 7,35 Å lük pikin kaybolduğu gözlemeviden, bu pikin kaolinit piki olduğu açıklıdır (Çizelge 6).

Kimyasal analiz sonuçlarından elde edilen birim hücre formülündeki atom miktarları gözönüne alındığında smektitin dicktahedral formda olduğu bulunur (Kesim 6.1). Bu dicktahedral form ise montmorillonite karşılık gelmektedir (Çizelge 3). Montmorillonitin birinci mertebe pikinin 15,4 Å de olması ve

Çizelge 6. Önemli Kil Minerallerinin Normal (N), Fırınlanmış (F), Etilen Glikol (G) ve Hidrazin Hidroksit (H) İşlemlerinden Geçmiş Hazırlamalardaki  $\text{d}_{001}$  uzaklıklarları (Å) [26]

Mineraller	N	G	F	H
Kaolinit	7	7	Yıkılma	10,5
illit	10	10	10	10
Klorit	14	14	14	14
Vermikülit	14	14	10	—
Smektit	15	17	10	Değişik
Na-Smektit	12	17	10	Değişik
Sepiolit	12,3	12,3	10	—
Atapulkit	10,5	10,5	10	—
Smektit-Klorit	14	16	12	Değişik

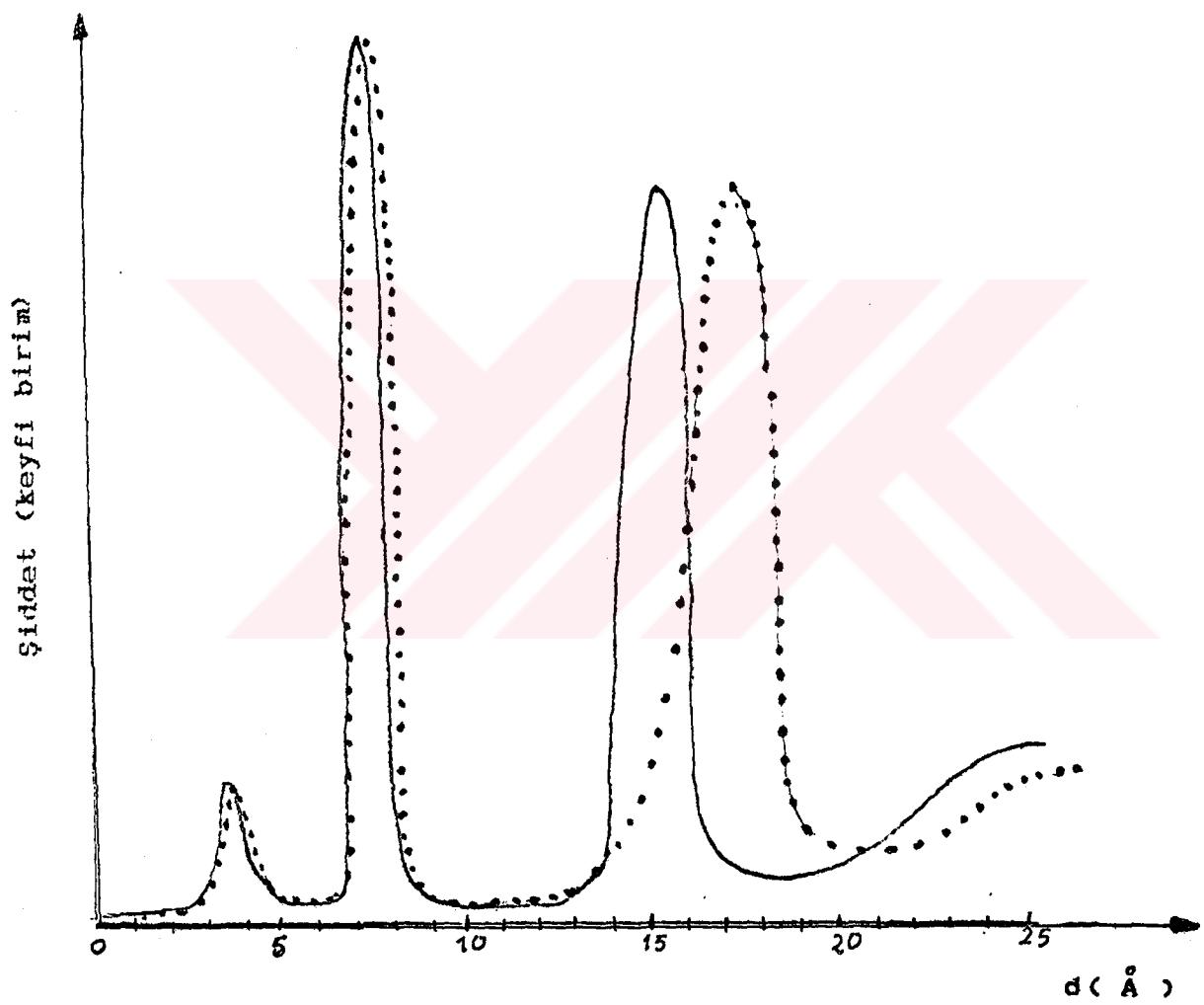
katmanlar arasına giren Ca miktarının Na miktarından büyük olması, bu montmorillonitin Ca-montmorillonit türünde olduğunu gösterir.

$n\lambda=2ds\sin\theta$  Bragg yasası kullanıldığında kaolinit ve montmorillonitin birinci mertebeden yansımalarının bu mineral bileşenlerinin katman kalınlıklarına ( $1/d_{001} = 2\sin\theta/\lambda$ ) karşılık geldiği açıklar. Böylece kaolinitin katman kalınlığı ( $d_{001})_k = 7,35 \text{ \AA}$ , montmorillonitinki ise ( $d_{001})_m = 15,4 \text{ \AA}$  olarak bulunur.

Kaolinit ve montmorillonit katmanlarındaki atom konumları bilinmektedir (Çizelge 7), [19]. Katmanlar arasındaki atomların konumları ile yapıyı oluşturan katman oranları, Denk. (4.11)

Çizelge 7. Kaolinit ve montmorillonit birim hücrelerindeki atomların miktarı ve z konumları.

KAOLiNiT			MONTMORiLLONiT		
D <sub>k</sub>	K <sub>n<sub>k</sub></sub>	z ( Å )	D <sub>m</sub>	K <sub>n<sub>m</sub></sub>	z ( Å )
0	6	0,00	0	6	0,00
0	6	2,21	0	6	2,21
0	6	4,33	0	6	4,33
0	0	6,54	0	6	6,54
Si	4	0,57	Si	3,79	0,57
Si	0	5,97	Si	3,79	5,97
Al	0	0,57	Al	0,21	0,57
Al	0	5,97	Al	0,21	5,97
Al	4	3,27	Al	3,505	3,27
Fe	0	3,27	Fe	0,215	3,27
Mg	0	3,27	Mg	0,28	3,27
Na	0	7,41	Na	0,05	7,41
Na	0	9,46	Na	0,05	9,46
Ca	0	12,18	Ca	0,3	12,18



Sekil 14. Kaolinit-montmorillonit karışık katmanlı örneğin 00l yansımaları;

(—) deneysel, (.....) hesaplanan.

in Basic dilinde yazılmış bilgisayar (Amstrad PCW 8256, 102K) programı (Ek 1) ile hesaplanması sonucu bulunmuştur. Bu programda Z ye karşı  $I_{co}(Z)$  hesaplanmış olup, başka bir programla (Ek 2) hesaplanan atom saçma faktörleri [29] ile atomların katman içindeki konumları ve miktarları data şeklinde girilmiştir.

Deneysel eğri ile Denk. (4.11) den hesaplanan eğri arasında en iyi uyum sağlatılarak, katmanlararası katyonların konumları  $7,41 \text{ \AA}$  (Na),  $9,46 \text{ \AA}$  (Na),  $12,18 \text{ \AA}$  (Ca) ve katman oranları ise  $P_m=0,36$ ,  $P_a=0,64$  olarak bulunmuştur.

Deneysel eğride  $7,35 \text{ \AA}$  de gözlenen kaolinit piki, en iyi uyumun sağlandığı  $P_m=0,36$  değeri için hesaplandığında  $7,54 \text{ \AA}$  da,  $15,4 \text{ \AA}$  de gözlenen montmorillonit piki ise  $17,8 \text{ \AA}$  de elde edilmiştir (Şek. 14). Montmorillonit pikinin  $15,4 \text{ \AA}$  de bulunması ancak  $P_m=0,92$  değerinde gerçekleşmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, başka araştırmacıların [27,30] buldukları ile uyum içindedir.

### 6.3. Piklerin Yerdegistirme Özellikleri

Kuramsal formülde,  $P_m$  oranları 0,2 adımla 0,1 ile 0,9 arasında değiştirilerek piklerin yerdegistirme özellikleri incelenmiştir (Şek. 15). Bu incelemede montmorillonit oranı arttıkça, deneysel desendeki montmorillonit pikine konumca yaklaşılırken, kaolinit piki daha büyük değerde ( $7,69 \text{ \AA}$ ) ortaya çıkmaktadır. Deneysel desende kaolinit pikinin şiddetçe montmorillonitinkinden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Oysa, hesapta montmorillonit oranı artırıldığında, montmorillonitin

siddetinin kaolinitinkinden çok daha büyük olduğu bulunduğu bulunmuştur. Farklı  $P_m$  değerleri ile yapılan hesaplamada kaolinit pikinin  $7,41-7,69 \text{ \AA}$ , montmorillonit pikinin ise  $15,4-21 \text{ \AA}$  arasında değiştiği bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçların başka araştırmacıların [30,31,32] düzensiz arakatmanlaşma için elde ettikleri bulgular ile uyum içinde bulunması, bu çalışmada ele alınan örneğin kaolinit-montmorillonit düzensiz karışık katmanlı yapıda olduğunu ortaya koymustur.

#### 6.4. Tartışma Ve Öneriler

Deneysel ve hesaplanan desenler arasında tam uyumun sağlanamaması aşağıdaki nedenlere bağlanabilir:

- Kaolinit ve montmorillonitin katman içi kusurlarının olmadığı varsayılmıştır.
- R modülasyon matrisinin (Denk. 3.28) üçüncü terimi etkisinin çok olmadığı [Bölüm 4, Denk. (4.5)] gözüne alınarak, matris açılım hesabında kolaylık sağlama bakımından ihmali edilmiştir.
- Kullanılan teknığın elimine etmede yetersiz kaldığı kuvars, feldispat gibi birtakım safsızlıklar hesaba katılmamıştır.
- X-işinları kırınım verilerini önemli ölçüde etkileyen Lorentz, kutuplanma düzeltmeleri ile daha az etkili olan sönüm (extinction), soğurma, termal titresimler ve dağılma (dispersiyon) düzeltmeleri yapılmamıştır.
- hk bandları alt istiflerdeki saçılımayı verirken, 00l yansımaları tüm sistemdeki saçılımayı verir. Bu yüzden 00l yan-

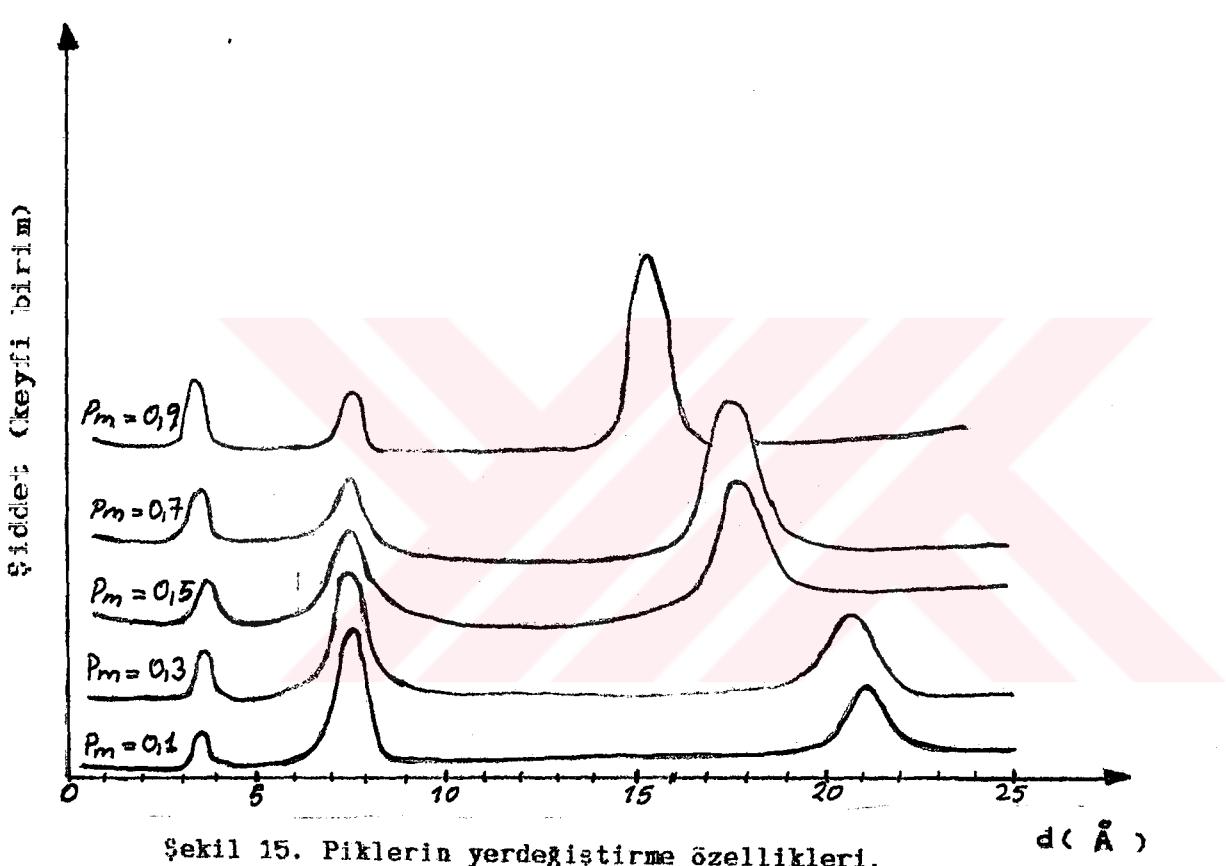
sımlarından elde edilen katman kalınlıkları gerçek değerinden bir miktar büyük olmaktadır [33].

Deneysel ve kuramsal sonuçların karşılaştırılmasında OOl yansımalarının kullanıldığı geniş bir çalışma alanı vardır:

- Bu çalışmada karışık katmanlı yapıya uygulanan model (Bölüm 4), tek tür bir katman kusurunun incelenmesinde kullanılacak şekilde değiştirilebilir.

- Kaolinit-montmorillonit karışık katmanlı yapısındaki OOl yansımaları için ayrıntıları veren bu model, amaca uygun olarak diğer hk bandlarına da genişletilerek uygulanabilir [22,23]. Katman yapılı toz örneklerde genellikle tercihli yönelim bulunduğuundan, OOl yansımalarında  $1/4\pi$  izotropik değeri-ne yaklaşan  $N(\alpha)$  yönelim fonksiyonu ile şekil fonksiyonunu (Kesim 3.5) içeren  $T(X)$  fonksiyonu hk bandları için hesaba katılmalıdır.

Bu model ikiden fazla türdeki katmanlı yapılara da uygunlanabilir.



Şekil 15. Piklerin yerdeğiştirme özellikleri.

## EK 1

```

10 cls$=CHR$(27)+"E"+CHR$(27)+"H"
20 DIM f1(8,97),fi(15,97),fj(15,97),mi(15),mj(15),zi(15),zj(15),Ioo(97)
30 INPUT "Pm degerini Giriniz";Pm
40 INPUT "Baslangic Noktasi Bas";Bas
50 FOR i=12 TO 14
60 INPUT zi(i)
70 j=i
80 zj(j)=zi(i)
90 NEXT i
100 FOR ii=1 TO 7
110 FOR s1=1 TO 96 .
120 READ f1(ii,s1)
130 NEXT s1;NEXT ii
140 FOR i=1 TO 4
150 FOR s1=1 TO 96
160 fi(i,s1)=f1(1,s1)
170 j=i;fj(j,s1)=f1(1,s1)
180 NEXT s1;NEXT i
190 FOR i=5 TO 6
200 FOR s1=1 TO 96
210 fi(i,s1)=f1(2,s1)
220 j=i;fj(j,s1)=f1(2,s1)
230 NEXT s1;NEXT i
240 FOR i=7 TO 9
250 FOR s1=1 TO 96
260 fi(i,s1)=f1(3,s1)
270 j=i;fj(j,s1)=f1(3,s1)
280 NEXT s1;NEXT i
290 FOR i=10 TO 10
300 FOR s1=1 TO 96
310 fi(i,s1)=f1(4,s1)
320 j=i;fj(j,s1)=f1(4,s1)
330 NEXT s1;NEXT i
340 FOR i=11 TO 11
350 FOR s1=1 TO 96
360 fi(i,s1)=f1(5,s1)
370 j=i;fj(j,s1)=f1(5,s1)
380 NEXT s1;NEXT i
390 FOR i=12 TO 13
400 FOR s1=1 TO 96
410 fi(i,s1)=f1(6,s1)
420 j=i;fj(j,s1)=f1(6,s1)
430 NEXT s1;NEXT i
440 FOR i=14 TO 14
450 FOR s1=1 TO 96
460 fi(i,s1)=f1(7,s1)
470 j=i;fj(j,s1)=f1(7,s1)
480 NEXT s1;NEXT i
490 FOR i=1 TO 11
500 READ mi(i),zi(i)
510 NEXT i
520 mi(12)=0,05;mi(13)=0,05;mi(14)=0,3
530 FOR j=1 TO 11
540 READ mj(j),zj(j)
550 NEXT j

```

```

560 mj(12)=0;mj(13)=0;mj(14)=0
570 dm=15,35;dk=7,3;om=46,765
580 s1=0
590 LPRINT CHR$(15), TAB(31); "Pm=";Pm
600 LPRINT CHR$(15), TAB(31); zi(12),zi(13),zi(14)
610 FOR s=0,05 TO 0,2875 STEP 0,0025
620 s1=s1+1
630 IF s<bas GOTO 950
640 s2=s*$
650 PAD=1/(4*3,14159*dm*s2)
660 PAY=1/((1-pm)*COS(2*3,14159*s*dm)-(1-pm)*COS(2*3,14159*s*dk)))
670 car=pad*pay
680 Fs=0
690 FOR i=1 TO 14
700 FOR j1=1 TO 14
710 arg1=2*3,14159*s*(zi(i)-zi(j1))
720 fs=fs+mi(i)*fi(i,s1)*mi(j1)*fi(j1,s1)*COS(arg1)
730 NEXT j1;NEXT i
740 fak1=pm*(1+pm)*COS(2*3,14159*s*dm)-(1-pm)*COS(2*3,14159*s*dk))
750 fak2=fs*fak1
760 fk=0
770 FOR j=1 TO 14
780 FOR j2=1 TO 14
790 arg2=2*3,14159*s*(zj(j)-zj(j2))
800 fk=fk+mj(j)*fj(j,s1)*mj(j2)*fj(j2,s1)*COS(arg2)
810 NEXT j2;NEXT j
820 fak3=(1-pm)*(1-pm)*COS(2*3,14159*s*dm)+(1-pm)*COS(2*3,14159*s*dk))
830 fak4=fk*fak3
840 fsk=0
850 FOR i=1 TO 14
860 FOR j=1 TO 14
870 arg12=2*3,14159*s*(zi(i)-zj(j)-ds)
880 arg21=2*3,14159*s*(zi(i)-zj(j)+dk)
890 arg22=COS(arg12)+COS(arg21)
900 fsk=fsk+mi(i)*fi(i,s1)*mj(j)*fj(j,s1)*(arg22)
910 NEXT j;NEXT i
920 fak5=fsk*2*pm*(1-pm)
930 Ioo(s)=car*(fak2+fak4+fak5)*9
940 LPRINT TAB(30), CHR$(15) "s=";ROUND(s,4),"d=";ROUND(1/s,3),"Ioo(s)=";ROUND(Ioo(s),3)
950 NEXT s
960 END

```

## EK 2

```

10 ds=0.00125
20 N=54
30 clss$=CHR$(27)+"E"+CHR$(27)+"H"
40 PRINT clss$
50 DIM Z(20), s(1000), f(1000), p(10, 100)
60 INPUT Z
70 FOR i=1 TO 54
80 READ s(i), f(i)
90 NEXT i
100 LPRINT CHR$(15), " | s | f(s) | "
110 LPRINT CHR$(15), " |-----|-----|"
120 FOR k=1 TO N
130 IF s(k)=0 AND f(k)=Z THEN 160 ELSE 140
140 NEXT k
150 REM * BU ATOMUN INTERPOLE EDILEN DEGERLERİ *
160 t=k
170 FOR l=k TO T+5
180 FOR s=s(l) TO s(l+1)-ds STEP ds
190 f(s)=f(l)+(f(l+1)-f(l))*(s-s(l))/(s(l+1)-s(l))
200 s=ROUND(s, 5)
210 IF s<0.02 GOTO 230
220 LPRINT CHR$(15), s, f(s)
230 NEXT s
240 NEXT l
250 RUN
260 END
270 DATA 0,8,0.05,7.796,0.1,7.25,0.15,6.482,0.2,5.634,0.25,4.814
280 DATA 0,11,0.05,10.56,0.1,9.76,0.15,9.02,0.2,8.34,0.25,7.62
290 DATA 0,12,0.05,11.52,0.1,10.5,0.15,9.53,0.2,8.75,0.25,8.09
300 DATA 0,13,0.05,12.44,0.1,11.23,0.15,10.06,0.2,9.16,0.25,8.47
310 DATA 0,14,0.05,13.45,0.1,12.6,0.15,10.79,0.2,9.67,0.25,8.85
320 DATA 0,19,0.05,17.65,0.1,16.73,0.15,15.3,0.2,13.73,0.25,12.27
330 DATA 0,20,0.05,19.09,0.1,17.33,0.15,15.73,0.2,14.32,0.25,12.98
340 DATA 0,22,0.05,21.17,0.1,19.41,0.15,17.65,0.2,16.07,0.25,14.58
350 DATA 0,26,0.05,25.3,0.1,23.68,0.15,21.85,0.2,20.09,0.25,18.4

```

## KAYNAKLAR

- [1] Bailey, S. W. (1980a) Am. Miner. 65, 1-7.
- [2] Levy, F. (1976) Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures (page: 185-267). Reidel, Dordrecht.
- [3] Zvyagin, B. B. (1967) Electron-diffraction analysis of clay mineral structures. (Chapter 1). Plenum Press, New York.
- [4] Bailey, S. W. (1980b) Structures of layer silicates. In Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification (ed. G. W. Brindley and G. Brown), ch. 1. London: Mineralogical Society.
- [5] Ormerod, E. C. and Newman, A. C. D. (1983) Clays and Clay Miner. 18, 289-299.
- [6] Bailey, S. W. (1982) Clay Miner. 17, 243-248.
- [7] Reynolds, R. C. (1980) Interstratified clay minerals. In Crystal structures of clay minerals and their identification (ed. G. W. Brindley & G. Brown), ch. 4. London: Mineralogical Society.
- [8] Mac Ewan, D. M. C., Ruiz-Amil, A. and Brown, G. (1961) Interstratified clay minerals In: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals (Ed. by G. Brown). p. 393. Mineralogical Society. London
- [9] Zernicke, F. and Prins, J. (1927) Z. Physik 41, 184.
- [10] Guinier, A. (1963) X-ray diffraction. W. H. Freeman and Company, San Francisco and London.

- [11] Hendricks, S. and Teller, E. (1942) X-ray interference in partially ordered layer lattices. *The Journal of Chemical Physics* 10, 147-166.
- [12] Kakinoki, J. and Komura, Y. (1965) Diffraction by a one-dimensionally disordered crystal.I. the intensity equation. *Acta Cryst.* 19, 137-147.
- [13] Plançon, A. and Tchoubar, C. (1976) *J. Appl. Crystallogr.* 9, 279-285.
- [14] Warren, B. E. (1941) X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys. Rev.* 59, 693-698.
- [15] Brindley, G. W. and Mérинг, J. (1951) Diffractions des rayons X par les structures en couches désordonnées.I. *Acta Cryst.* 4, 441-446.
- [16] Reynolds, R. C. and Hower, J. (1970) The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays and Clay Miner.* 18, 25-36.
- [17] Ben Brahim, J., Armağan, N., Besson, G. and Tchoubar, C. (1986) Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites stabilité relative des couches d'eau insérées. *Clay Miner.* 21, 1-14.
- [18] Plançon, A. (1981) Diffraction by layer structures containing different kinds of layers and stacking faults. *J. Appl. Crystallogr.* 14, 300-304.
- [19] Sakharov, B. A. and Drite, V. A. (1973) Mixed-layer kaolinite-montmorillonite. A comparision of observed and calculated diffraction patterns. *Clays and Clay Miner.* 21, 15-17.

- [20] Besson, G. (1980) Structures des smectites dioctaédriques paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. PhD.
- [21] Ben Brahim, J., Armağan, N., Besson, G. and Tchoubar, C. (1983) X-ray diffraction studies on the arrangement of water molecules in a smectite. I. Homogeneous two-water layer Na-Beidellite. *J. Appl. Cryst.* 16, 264-269.
- [22] Plançon, A., Besson, G., Pons, C. H. and Tchoubar, C. (1980) Calcul du profil des bandes de diffraction produites par des empilements de feuillets de nature différente. *J. Appl. Crystallogr.* 13, 148-153.
- [23] Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon. *Clays and Clay Miner.* 25, 430-435.
- [24] Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and Clay Miner.* 25, 436-450.
- [25] Çağlar, A. T. (1989) Selçuk Univ. Yüksek Lisans Çalışması.
- [26] Gündoğdu, M. N. ve Yılmaz, O. (1985) Kil mineralojisi yöntemleri.
- [27] Cradwick, P. D. and Wilson, M. J. (1972) Calculated X-ray diffraction profiles for interstratified kaolinite-montmorillonite. *Clays Miner.* 9, 395-405.
- [28] Weiver, C. E. (1975) The nature of  $TiO_2$  in kaolinite. *Clays and Clay Miner.* 24, 215-218.

- [29] Taşer, M. (1990) X-ışını toz kırınım çalışmalarında güvenilirlik faktörünün kullanılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- [30] Schultz, L., Shepard, A., Blackmon, P. and Starkey, H. (1970) Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico. Clays and Clay Miner. 19, 137-150.
- [31] Shimoyama, A. Johns, W. D. and Sudo, T. (1969) Proc. Int. Clay Cong. Tokyo, 1, 225.
- [32] Wiewiora, A. (1971) A Mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland. Clays and Clay Miner. 19, 415-416.
- [33] Maire, J. and Mérинг, J. (1970) Chemistry and physics of carbon, édité par P. L. Walker, 6, 125-189. New York: Marcel Dekker.

### ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Karaman'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Karaman'da tamamladıktan sonra 1982 yılında Selçuk Üniversitesi Müh-Mim. Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdim. Aynı fakülteden 1986 yılında mezun olduktan sonra, aynı yıl S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. 1987 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladım. Halen bu enstitüde öğrenimim devam etmektedir.