

## Montmorillonit Türü Kil Minerallerinde Nemin ve Sıcaklığın Dielektrik Durulma Süreçlerine Etkisi

Haziret DURMUŞ<sup>1</sup>, Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ<sup>1</sup>, Atilla GÜLEÇ<sup>1</sup>,  
Abdullah DERYAL<sup>1</sup>, Necati KARAKAYA<sup>2</sup>, Selçuk ZENGİN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniv., Fen-Edebiyat Fak., Fizik Bölümü, 42031,Konya

<sup>2</sup>Selçuk Üniv., Mühendislik ve Mimarlık Fak., Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 42031, Konya

**Özet:** Bu çalışmada, nemin ve sıcaklığın dielektrik özelliklere etkisini incelemek amacıyla, mineral bileşeni bakımından farklı oranda montmorillonit içeren üç kil numunesi kullanılmıştır. Numunelerin ağırlıkça nem tutma kapasiteleri zamanın fonksiyonu olarak ölçülmüş ve artan montmorillonit miktarıyla bu kapasitelerin arttığı gözlemlenmiştir. Farklı nem durumları için 100Hz-13MHz frekans aralığında numunelerin dielektrik geçirgenliği incelenmiş ve kayıp tanjant grafiklerindeki maksimum kayba karşılık gelen frekansın artan nem ile yüksek frekanslara kaydığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan aynı frekans bölgesinde ve 248K-323K sıcaklık aralığında numunelerin dielektrik davranışında etkili olan durulma süreçleri incelenmiş ve kayıp tanjant piklerinin artan sıcaklıkla yüksek frekanslara kaydığı belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve nem durumlarında, elde edilen deneysel dielektrik tepki değerlerine Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) bağıntısının fit edilmesi ile her numuneye ait parametre seti hesaplanmıştır. Bulunan bu parametrelerden numunelerin S1, S2 ve S3 aktivasyon enerjileri sırası ile 32,67 kJ/mol, 42,93 kJ/mol ve 41,13 kJ/mol olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Nem, Montmorillonit, Dielektrik geçirgenlik, MWS bağıntısı, Arrhenius eğrisi

## Effect on Dielectric Relaxation Processes of Humidity and Temperature at the Montmorillonite Clay Minerals

**Abstract:** In this study, three clay samples including montmorillonites in different ratios were used to investigate the effect of humidity and temperature to their dielectric properties. Firstly, humidity holding capacities of the samples was measured as a function of time and observed to rise with increasing montmorillonite proportions. For different humidity conditions, the real and imaginary dielectric permittivities in 100Hz-13MHz frequency region were measured and found that frequencies corresponding to maximum losses are shifted to high frequencies with increasing humidity. Furthermore, in the same frequency and temperature region (248K-323K), relaxation processes affecting dielectric responses of samples were examined and established that loss tangent peaks are shifted to high frequencies with increasing temperature. Under different humidity and temperature conditions, it has been calculated by fitting the experimental data to the MWS theoretical relation and the activation energies are found to be 32.67, 42.93 and 41.13 kJ/mol.

**Keywords:** Humidity, Montmorillonite, Dielectric permittivity, MWS relation, Arrhenius plot

### Giriş

Toprak ve kayalar içindeki killeri organik ve inorganik maddelerle sıkı bir etkileşim içerisinde. Bu etkileşimde bazı tür bileşikler oldukça kararlı topluluklar oluşturarak komşu kil parçacıkları arasında bir köprü meydana getirebilir. Bu kararlılıkta toprağın neminin çok büyük etkisi vardır. Nemin varlığında killerin davranışı oldukça karmaşık ve önemlidir. Bu nedenle kil-nem etkileşimlerini ortamdaki nemin miktarına bağlı olarak incelemek anlamlıdır. Yüksek nem içeren killerde, katmanlar arası bölgede değişebilir katyonları olan ( $\text{Na}^+$  ve  $\text{Li}^+$ ) montmorillonitler oldukça büyük düzlemlerarası uzaklıklara kadar şişebilirler [1]. Toprak içindeki suyun elektriksel özellikleri, topraktan çıkarıldıktan sonraki su ile aynı değildir. Bunun nedeni, toprak içindeki suyun viskozluğu ile iyon miktarının farklı olmasıdır. Toprak mineralleri suya maruz kaldığında, değişebilir iyonlar çözelti içerisine geçerek, parçacıklar etrafında iyonik bir halka oluşturur. Elektriksel iletme katkısı olan bu iyonlar, su topraktan atıldığında toprak parçacığına geri döner [2]. Dolayısıyla dielektrik kayıplar ve bu kayıpların oluşturduğu frekanslar molekül içi bağ türlerine ve şiddetlerine bağlıdır.

Killi yapılarda bulunan nem, soğurma suyu (higroskopik su), viskoz suyu (kılcal su) ve serbest su şeklinde bulunur [3]. Killerdeki dielektrik süreçleri izlemek için yapılması uygun görülen en temel işlem kil tarafından tutulan nemi belirlemektir. Bu nem aynı zamanda sıcaklıkla doğrudan ilişkili olduğu için sıcaklığın da bu sürece katkısı incelenmelidir.

Kompleks dielektrik geçirgenlik,  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$  ile verilir. Reel kısım sanal kısma Kramers-Kronig bağıntıları ile bağlıdır [4,5].  $Y^*(\omega)$  admitansı,

$$Y^*(\omega) = G(\omega) + jB(\omega) = \omega\epsilon'(\omega)C_0 + j\omega\epsilon''(\omega)C_0 \quad (1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $G(\omega)$  kondüktans,  $B(\omega)$  suseptans ve  $C_0$  numunenin geometrik kapasitansı olup,  $C_0 = \epsilon_0 A/d$  şeklindedir.

Dielektrik malzemelerde yönelimli kutuplanma ile arayüzeysel kutuplanma birlikte bulunur. Arayüzeysel kutuplanma özellikle killeri, polimerler ve kompozit polimerik malzemelerde, bu sistemleri heterojen hale getiren katkıların ve safsızlıkların bulunması nedeni ile her zaman vardır ve küçük frekanslar bölgesinde etkilidir.

Dielektrik bir süreç, yönelimli kutuplanmayı temsil eden Havriliak-Negami denkleminin [6-8], iletkenliği açısal frekansa bağlayan kuvvet yasasının eklenmesiyle en genel biçimde tanımlanabilir [9]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\gamma} - \frac{\sigma(j\omega)^{n-1}}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Bu ifade Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) bağıntısı olarak bilinir [10-12]. Burada,  $\omega = 2\pi f$  açısal frekans,  $\epsilon_s$  statik dielektrik geçirgenlik,  $\epsilon_\infty$  yüksek frekans dielektrik geçirgenliği,  $\tau$  durulma zamanı,  $\sigma$  iletkenlik  $\alpha$  Cole-Cole parametresi,  $\gamma$  Cole-Davidson parametresi,  $n$  iletkenliğin frekansa bağlılığını gösteren parametre ve  $\epsilon_0$  ise boşluğun dielektrik geçirgenlik katsayısıdır. Denklem.2 reel ( $\epsilon'$ ) ve sanal ( $\epsilon''$ ) bileşenlerine şu şekilde ayrılabilir:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty - (\epsilon_\infty - \epsilon_s) \cdot A^{-\gamma} \cdot \cos(\gamma\phi) - \frac{\sigma}{\epsilon_0} \omega^{(n-1)} \cdot \sin\left(n \frac{\pi}{2}\right) \quad (2a)$$



$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) \cdot A^{-\gamma} \cdot \sin(\gamma\phi) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \omega^{(n-1)} \cdot \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \quad (2b)$$

Burada,  $A = [1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}]^{1/2}$  ve

$\phi = \arctan[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2) / (1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2))]$  şeklinde tanımlanmıştır [13].

## Materyal ve Metot

### Numune Hazırlama

Ordu ilinde yatağından alınan üç farklı oranda montmorillonit içeren kayaç kil numunesi önce mekanik olarak öğütülmüş, sonra elek yardımıyla 0,063mm-0,125mm aralığında ince toz haline getirilmiştir. Toz halindeki numuneler bir pres yardımı ile 25 ton basınç altında preslenerek yaklaşık 1-1,6mm kalınlığında 13,4mm çapında dairesel diskler oluşturulmuştur. Numuneler önce kalın bir zımpara daha sonrada su zımparası ile uygun kalınlıklara ulaşıncaya dek inceltirilmiştir.

### XRD Spektrumları

Çalışmada incelenen üç numunenin x-ışını kırınımı spektrumları ve mineralojik analizleri Philips PW-1140 ve Siemens D-5000 difraktometre cihazları ile alınmıştır.

### Ağırlıkça Yüzde Nem Ölçümleri

Numunelerin ağırlıkça tuttıkları nem miktarını belirlemek amacı 105°C deki etüvde 1 saat bekletilerek içlerindeki nem uzaklaştırılmıştır. Bunun ardından numuneler vakumlu bir desikatöre alınarak 24 saat süre ile soğumaları sağlanmıştır. Bu süre sonunda desikatörden çıkarılan numuneler bağıl nemi %40-45 olan laboratuvar ortamında, her yarım saatte bir ölçüm alınmış ve bu ölçümler, nem tutma kapasitelerinin büyük oranda doyuma ulaştığı (ağırlıklarının yaklaşık sabit kaldığı) zamana kadar ağırlıkları beş buçuk dijitallik ( $\pm 0,0001g$ ) hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir.

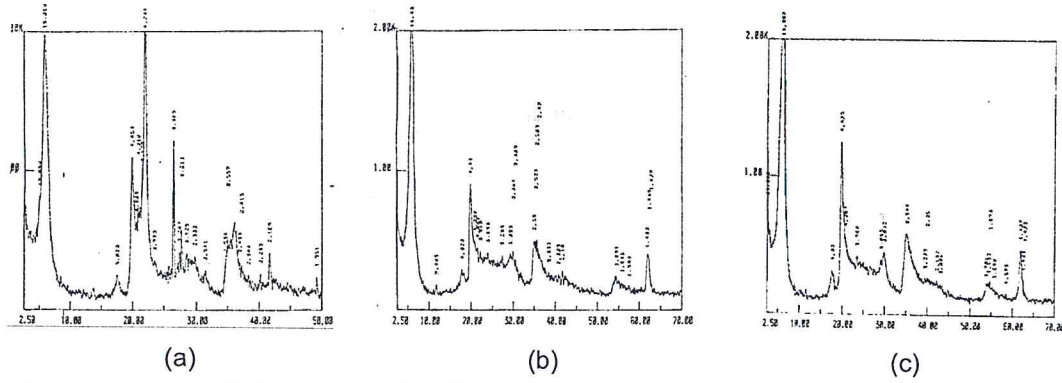
### Dielektrik Ölçümler

Disk halindeki numunelerin her iki yüzü iletken gümüş boya ile boyanarak paralel plakalı kondansatörler oluşturulmuştur. Bu yüzeylerden ince altın teller kullanılarak uygun kontaklar alınmış ve numuneler ölçüme hazır hale getirilmiştir.

Numunelerin dielektrik ölçümleri için 5Hz-13MHz frekans aralığına sahip HP 4192A LF Empedans Analizörü kullanılmıştır. Değişik nem ve sıcaklık durumları için her frekans adımında, frekans, kondüktans (G) ve suseptans (B) değerleri bilgisayara aktarılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerindeki dielektrik ölçümler  $10^{-3}$  torr basınç sağlayan bir vakum pompası ve sıvı azotlu cryostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune -20°C ye soğutulduktan sonra ilk ölçüm alınmış, bunun ardından sıcaklık 20°C adımlarla artırılarak diğer ölçümler alınmıştır. Bu prosedür her üç numuneye de uygulanmıştır.

### Sonuç ve Tartışma

Numunelerin XRD spektrumları sırası ile Şekil.1'de, mineralojik ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge.1 ve Çizelge.2'de verilmiştir [14]. S3 numunesi montmorillonit dışında başka bir mineral içermezken, S1 numunesi %20 oranında silis polimorflarını (silikalit, opal-CT, kuvars, kristobaliti vb.) ve S2 numunesi ise %5 oranında silis polimorfu olan kristobaliti içermektedir.



Şekil 1. Numunelerin  $\text{CuK}\alpha$  ışını ile  $2-70^\circ$  arasında çekilen  $2\theta$ -Şiddet spektrumları. a) S1, b) S2 ve c) S3

Tablo 1. Numunelerin mineralojik analiz sonuçları.

Örnek	Mineral Bileşenleri (% Ağırlıkça)
S1	Montmorillonit (%80)+ Silis Polimorfları (%20)
S2	Montmorillonit (%95)+ Kristobalit (%5)
S3	Montmorillonit (100)

Tablo 2. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

	<sup>1</sup> S1	<sup>1</sup> S2	<sup>1</sup> S3
$\text{SiO}_2$	63.25	51.25	51.34
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14.38	16.39	16.29
$\text{Fe}_2\text{O}_3^1$	0.96	2.85	2.84
MgO	2.12	4.93	4.51
CaO	1.28	2.36	2.59
$\text{Na}_2\text{O}$	0.88	0.37	0.15
$\text{K}_2\text{O}$	0.52	0.21	0.17
$\text{TiO}_2$	0.14	0.24	0.25
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.01	0.14	0.03
MnO	0.01	0.01	<0.01
<sup>2</sup> KK	16.4	21.0	21.3
Toplam	99.98	99.86	99.55

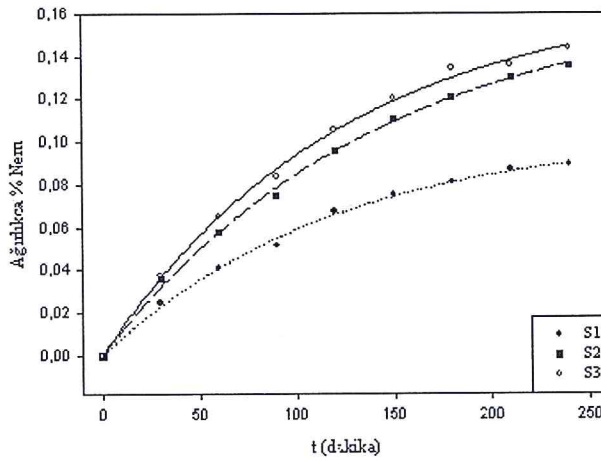
<sup>1</sup> : % Ağırlık  
<sup>2</sup>KK : Kızdırma kaybı

### Numunelerin Nem Ölçüm sonuçları

Üç farklı montmorillonit kil numunesinin ağırlıkça % nem tutma-zaman değişimleri Şekil.2 de gösterilmiştir. Bu şekilden her üç numunenin nem alma kapasitesinin zamanla üstel artarak maksimum nem tutma değerine asimptotik bir şekilde yaklaştığı görülmektedir. Numunelerin zamanla ağırlıkça nem tutma kapasitelerinin zamanla değişimi, iyi bilinen

$$\% \text{Nem} = A(1 - e^{-bt}) \quad (3)$$

ampirik ifadesi ile temsil edilebilir. A ve b katsayıları, yukarıdaki ifadenin deneysel değerlere fit edilmesi ile her üç numune için de hesaplanmıştır. Elde edilen bu katsayılar Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 2. S1, S2 ve S3 numunelerinin ağırlıkça %nem çekme- zaman değişimi.

Tablo 3. Numunelerin nem tutma parametreleri

Numune	$A \times 10^{-2}$ (Ağ. % Nem)	$b \times 10^{-3}$ (1/dakika)
S1	10.40	8.369
S2	16.74	7.062
S3	16.92	8.078

Çizelge.3'ten de görüleceği gibi, üç numuneden nem tutma kapasitesi en büyük olanı S3 ve en küçük olan ise S1 dir. Diğer taraftan en hızlı nem çeken numune S1 ve en yavaş nem çeken numune ise S2 numunesidir. Nem çekme kapasitelerinin iyi bir nem tutucusu olan montmorillonit oranları ile arttığı görülmektedir. Fakat ilişkinin lineer olduğu söylenemez, çünkü S1 ve S2 numunelerinin mineralojik bileşenleri farklıdır. Diğer taraftan, numunelerin artan Fe ve Ca miktarlarına bağlı olarak nem tutma kapasitelerinin arttığı da görülmektedir.

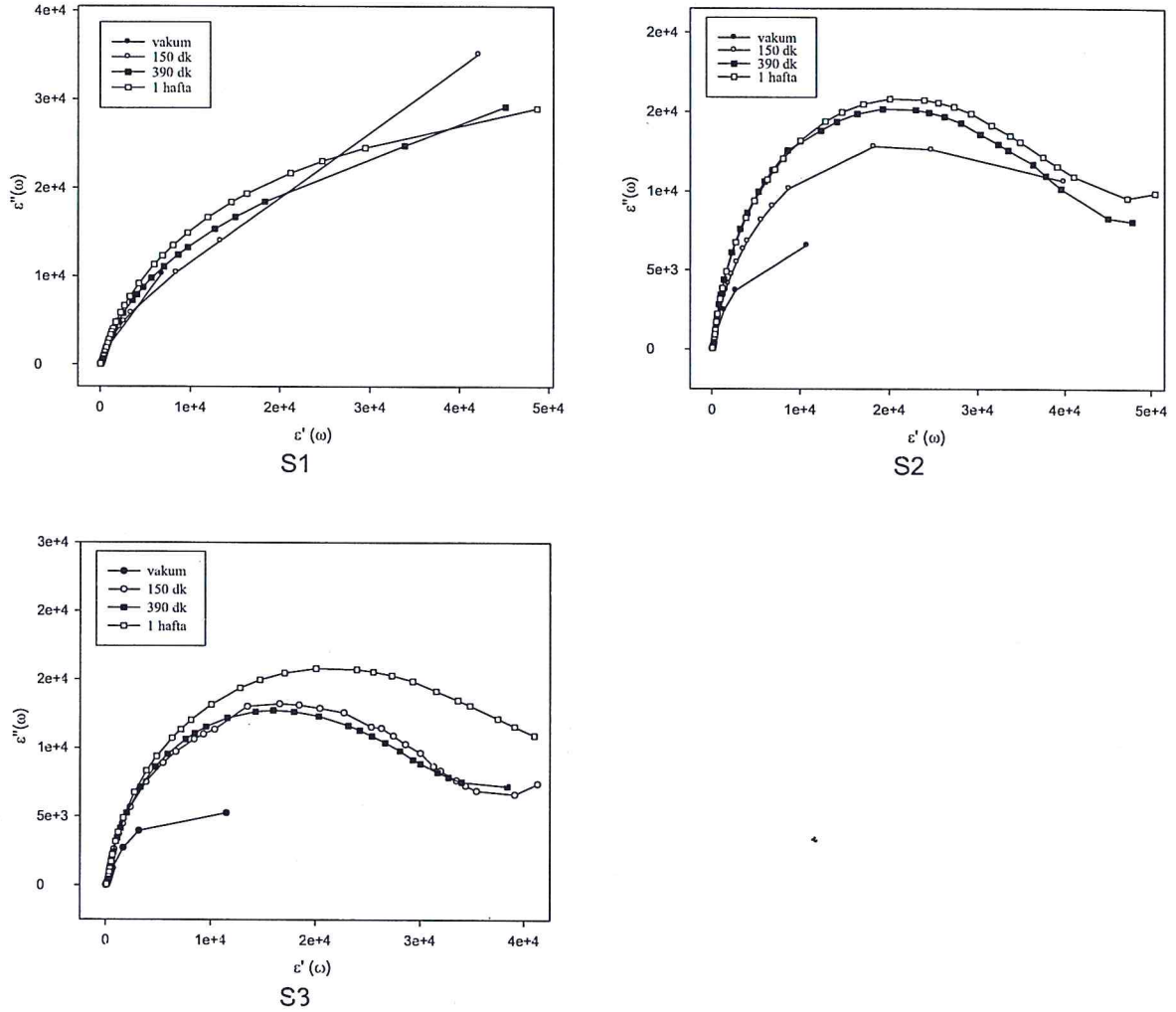
S1, S2 ve S3 numunelerinin nem çekme kapasiteleri arasındaki oranın ağırlıkça % CaO oranları arasında da olduğu görülebilir. Bu, diğer numuneler için de aynıdır. Buradan numunelerin nem çekme kapasitelerine CaO un yüksek oranda etkili olduğu söylenebilir.

Çizelge.3'ten numunelerin nem çekme hızlarına bakıldığında, en hızlı nem çeken numunenin montmorillonit oranı en yüksek olan S3, en yavaş nem çeken numunenin montmorillonit oranı en düşük olan S1 olduğu görülür.



### Numunelerin Dielektrik Ölçüm Sonuçları

Montmorillonit numunelerinin farklı nem durumlarında  $\varepsilon^*(\omega)$  kompleks dielektrik sabitinin  $\varepsilon'(\omega)$  reel ve  $\varepsilon''(\omega)$  sanal kısımlarının acısal frekansa göre değişimleri Şekil.3'te verilmiştir. Numunelerin kayıp tanjant grafikleri ise Şekil.4'te verilmiştir. Farklı nem durumlarında elde edilen deneysel dielektrik geçirgenlik değerlerine MWS teorik bağıntısının fit edilmesiyle tespit edilen  $\sigma$  iletkenlikleri ve  $\tau$  durulma zamanları Çizelge.4'te sunulmuştur.

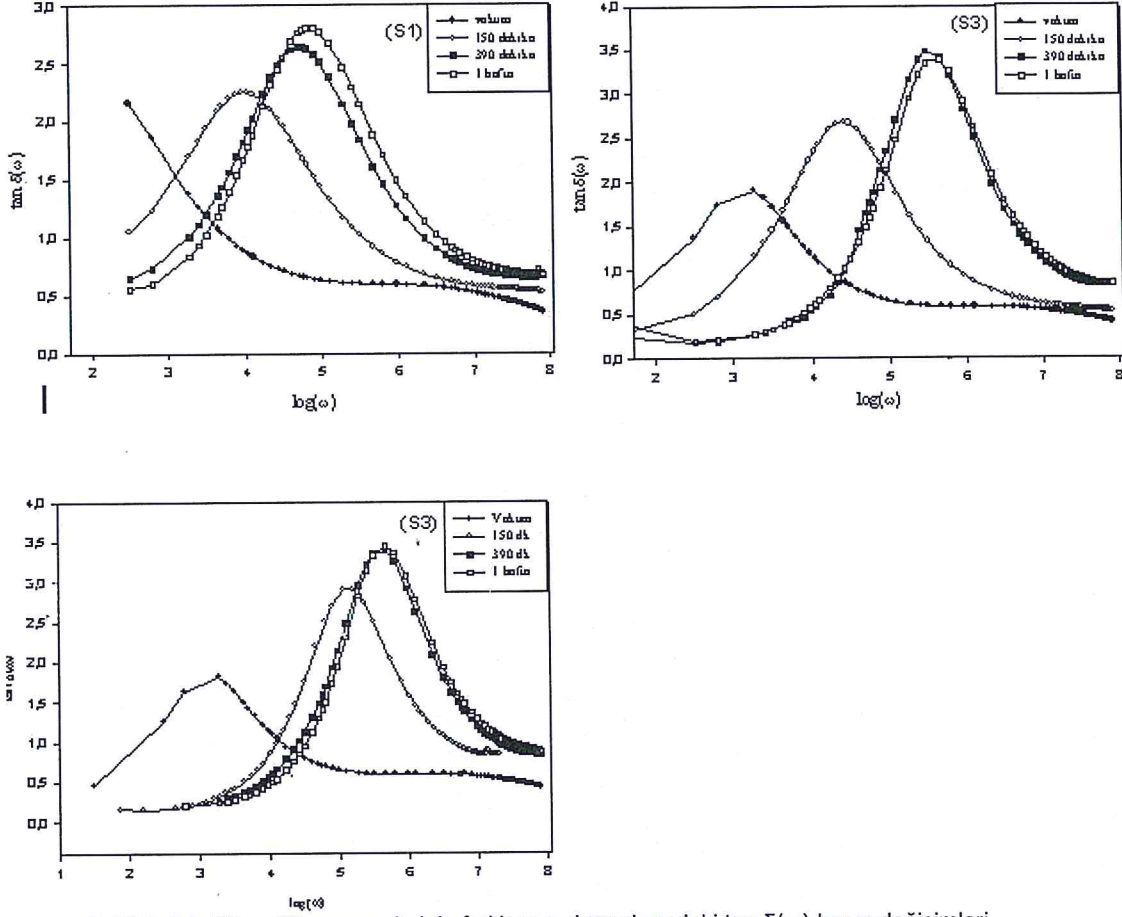


Şekil 3. S1, S2 ve S3 numunelerinin Cole-Cole eğrileri

Şekil.3'teki Cole-Cole eğrileri incelendiğinde, S2 ve S3 numunelerinde Cole-Cole yarım daireleri hemen hemen tamamlanmışken, S1 numunesinde tamamlanmamıştır. Bunun nedeni S1 numunesinin heterojenliği diğer iki numuneye göre daha fazla olduğundan, düşük frekanslardaki kayıplar ( $\varepsilon''$  'ler) daha büyüktür. Bu ise, yarım dairenin düşük frekanslar kısmının tamamlanmayıp, yalnızca bir çeyrek daire şeklinde olmasına neden olmuştur. S1 numunesinde tam yarım dairenin elde edilmesi, geçirgenlik modu yerine elektrik modülü formalizminin ( $M^* = 1/\varepsilon^*$ ) kullanılmasıyla mümkün olabilirdi.

Her üç vakumlu, yani nemsiz durumdaki eğrilerde, hem  $\varepsilon'$  hem de  $\varepsilon''$  değerleri, diğer nemli durumlardaki değerlere göre daha küçüktür. İletkenliğe esas katkı nemden ileri geldiğinden,

nemsiz durumda arayüzeysel kutuplanmanın etkisi küçük olacaktır. Bu da özellikle, düşük frekanslar bölgesinde etkili olan arayüzeysel kutuplanmanın, bu bölgede yapılan ölçüm değerlerinin çok küçük ve hatta ölçüm sınırlarının altında kalmasına neden olması demektir. Bu yüzden nemsiz durumdaki eğrilerde Cole-Cole yarım daireleri tamamlanamamıştır. Bu durum Çizelge.4'teki nemsiz durumdaki iletkenliklerinin daha küçük olmasını gerektirir.



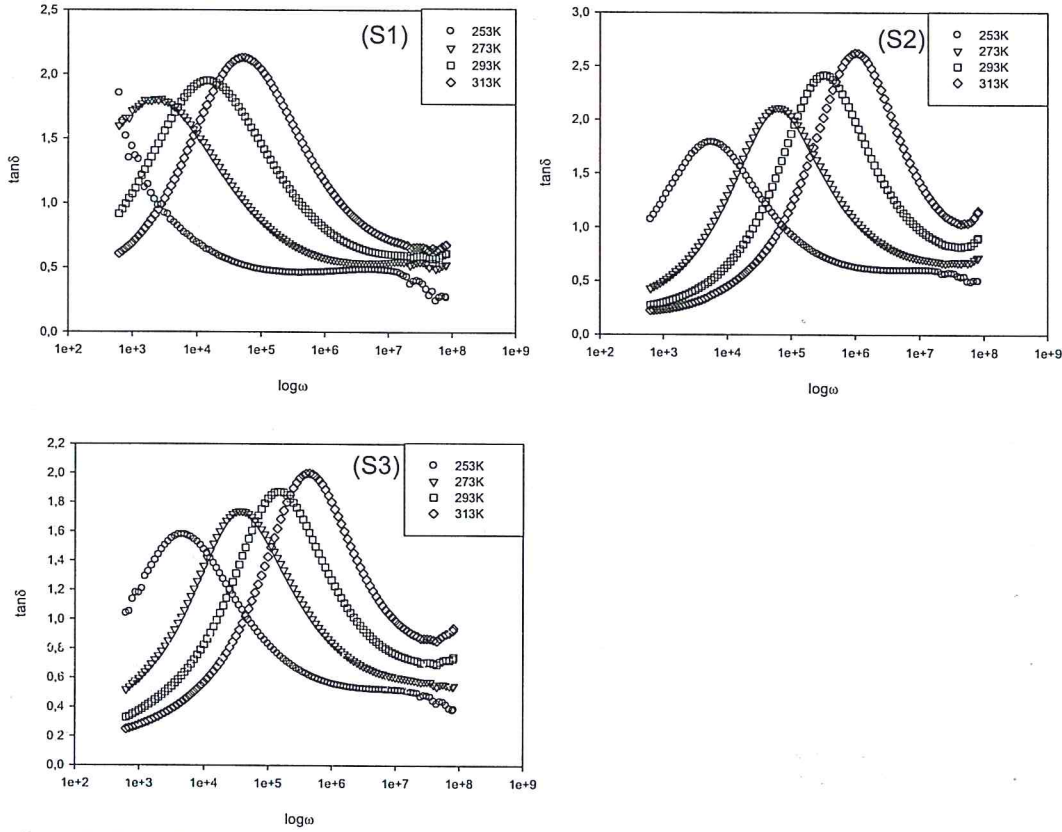
Şekil 4. S1, S2 ve S3 numunelerinin farklı nem durumlarındaki  $\tan \delta(\omega)$ - $\log \omega$  değişimleri

Tablo 4. S1, S2 ve S3 numunelerinin, farklı nem durumlarında dielektrik verilerinin MWS modeline fit edilmesi sonucu elde edilen  $\sigma$  iletkenlik ve  $\tau$  durulma zamanları.

Parametreler	Nemsiz			150 dk			390 dk			1.HAFTA		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
$\tau \times 10^{-3}$ (s)	30,0 0	5,70	5,70	1,00	0,33	0,13	0,26	0,027	0,019	0,200	0,02	0,02
$\sigma \times 10^{-8}$ (S/m)	2,40	4,70	6,85	7,60	9,36	10,60	16,00	69,84	83,94	21,30	71,8	70,0

İncelenen üç numunenin nemsiz durumlarında, daha önce belirtilen nedenlerden dolayı, belirgin bir kayıp tanjant piki gözlenemezken, artan nemle birlikte rezonans pikleri ortaya çıkmaktadır. Nem miktarlarının artması hem pik şiddetlerinin artmasına hem de pik maksimumlarının daha büyük frekanslara kaymasına neden olmuştur. Numuneler beş saat gibi bir sürede maksimum neme ulaşmışlardır. S1 numunesi bir haftalık nemli durumda 70kHz civarında bir kayıp tanjant pikine sahipken S2 ve S3 numuneleri için bu değer 700kHz civarlarındadır. Çizelge.4'te verilen sonuçlar doğrultusunda artan nemle durulma zamanları küçülmüş, iletkenlik değerleri ise büyümüştür.

Numunelere ait aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla dört farklı sıcaklık değerinde dielektrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen  $\tan \delta(\omega)$ - $\log \omega$  değişimleri Şekil.5'te verilmiştir.



Şekil 5. S1, S2 ve S3 numunelerinin farklı sıcaklık durumlarındaki  $\tan \delta(\omega)$ - $\log \omega$  değişimleri

Nem ölçümlerinde olduğu gibi, sıcaklık ölçümlerinde de elde edilen deneysel desene MWS teorik bağıntısı fit edilmiştir. Fit işlemi sonucunda numunelerin tespit edilen iletkenlik ve durulma zamanları değerleri Çizelge.5'te verilmiştir. Durulma zamanlarının artan sıcaklıkla azalması, sürecin Arrhenius tipi sürece uyduğunu göstermektedir [15]. Durulma zamanlarının mutlak sıcaklığın tersine göre çizilmesiyle elde edilen Arrhenius eğrileri Şekil.6'da verilmiştir. Bu grafikteki doğuların eğiminden üç numunenin aktivasyon enerjileri; S1, S2 ve S3 için sırasıyla 32,67 kJ/mol, 42,93 kJ/mol ve 41,13.kJ/mol şeklinde bulunmuştur.

İletkenlik değerleri, her üç numune için ce artan sıcaklıkla artmıştır. Bu artış en fazla S2 numunesinde görülmektedir. Bunun nedeni yapı içerisinde %5 oranında bulunan kristobalitten kaynaklanabilir. Kristobalitin oda sıcaklığında  $10^{-2}$  S/m olan iletkenliği, kil mineralinin iletkenliği (yaklaşık  $10^{-8}$  S/m mertebesinde) yanında oldukça büyüktür. Bu durum S2 numunesinin en büyük iletkenlik değerine sahip olmasına neden olabilir.

S1 numunesinin iletkenlik değerleri en küçüktür. Bu durum, yapı içerisinde bulunan %20'lik silis polimorflarının iletkenliği azalttığını göstermektedir. Silikat, opal-CT ve kuvarz gibi farklı silis polimorfları iletkenliği azaltıcı yönde etkilemiş olabilir.

S1 ve S2 numunelerinin yapı içeriğiyle aynı olan herhangi bir numunenin daha önce incelenmediği literatürden tespit edilmiştir. Bu yüzden bu numunelerle ilgili durulma zamanı,



iletkenlik ve aktivasyon enerjisi literatürle karşılaştırması yapılamamıştır. Bu karşılaştırma ancak %100 montmorillonit olan S3 numunesi için yapılabilir.

Kozaki ve arkadaşları [16], kuru yoğunluklu montmorillonitler için; 13,5 kJ/mol, 25,1 kJ/mol ve 22 kJ/mol'luk aktivasyon enerjisi değerlerini bulmuştur. Bu sonuçlar, kurutulmamış, doğal haldeki bizim numunelerimizin aktivasyon enerjilerine göre daha küçüktür. Calvet [17], yalnızca  $\epsilon''$  değerlerinin ( $\epsilon'$  yok) sıcaklığın fonksiyonu (frekansın değil) olarak ele aldığı indirekt bir yöntem olan kalorimetreyle, Ca-montmorillonitler için 29-39 kJ/mol arasında aktivasyon enerjileri bulmuştur. Yine Calvet, bu numuneler için  $10^{-5}$  s mertebesinde durulma zamanları bulmuştur. Bu değer bizim  $10^{-4}$  s'lik durulma zamanlarına yakındır.

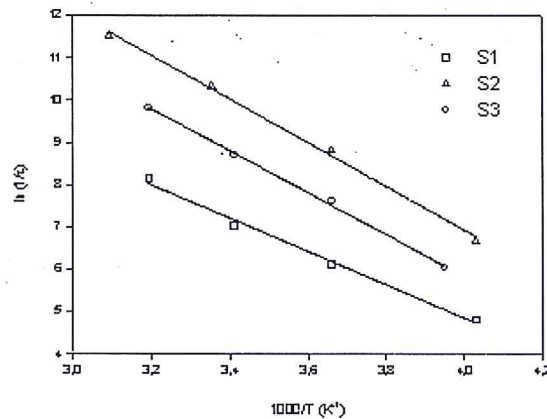
Ishida ve arkadaşları [18], arayüzeysel kutuplanmayı göz önüne almadan yalnızca yönelimli kutuplanmanın farklı formlarının toplamalarını kullandıkları üç yöntemle montmorillonit için  $10^{-7}$ ,  $10^{-9}$  ve  $10^{-12}$  s'lik durulma zamanlarını tespit etmişlerdir. Logsdon ve arkadaşları [19], farklı katyonlarla doyurulmuş smektitler için 18,5 kJ/mol, 15,3 kJ/mol ve 27,9 kJ/mol'lük aktivasyon enerjilerini bulmuşlardır. Bu araştırmacılar, elektriksel iletkenlikleri ölçtükleri yöntemde, iletkenliğin yalnızca reel kısımlarını alarak  $10^{-2}$  S/m mertebesinde iletkenlik değerleri elde etmişlerdir.

Dudley ve arkadaşları [20], yalnızca yönelimli kutuplanmayı göz önüne alarak, Na-montmorillonitler için 13 ile 20 kJ/mol arasında, Ca-montmorillonitler için 18 ile 28 kJ/mol arasında aktivasyon enerjileri bulmuşlardır. Bu araştırmacılar, Ca-montmorillonitler için  $2 \times 10^{-7}$  s ve  $7,5 \times 10^{-9}$  s'lik, Na-montmorillonit için ise  $3,9 \times 10^{-9}$  s ve  $4,7 \times 10^{-10}$  s'lik durulma zamanları tespit etmişlerdir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalarda, bu çalışmada kullanılan yöntemden ya tamamen ya da kısmen farklı olan yöntemler kullanılmıştır. Bu yüzden elde ettiğimiz sonuçların birebir karşılaştırılması hatalı olacaktır. Bu çalışmada kullanılan teorik bağıntı hem yönelimli hem de arayüzeysel kutuplanmayı en genel biçimde temsil etmektedir. Literatürde böyle bir çalışma yalnızca Bona ve arkadaşları [9] tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar doğal kayalardaki nemlilik ile dielektrik tepki arasındaki ilişkiyi inceledikleri çalışmalarında, iki farklı numune seti için  $10^{-5}$  s ve  $10^{-6}$  s'lik durulma zamanları tespit etmişlerdir.

Tablo 5. Numunelerin, farklı sıcaklık durumlarında ki dielektrik verilerinin, MWS modeline fit edilmesi sonucu elde edilen  $\sigma$  iletkenlikleri ve  $\tau$  durulma zamanları.

Parametreler	S1				S2				S3			
	Sıcaklık	248K	273K	298K	318K	248K	273K	298K	323K	253K	273K	293K
$\tau \times 10^{-4}$ (s)	81,423	22,086	8,892	2,864	12,528	1,486	0,329	0,0997	23,928	4,974	1,667	0,542
$\sigma \times 10^{-8}$ (S/m)	1,349	2,682	3,589	4,010	11,062	30,601	75,583	350,96	1,750	6,609	17,780	7,609



Şekil 6. Numunelerin Arrhenius eğrileri

## Kaynaklar

1. Bailey, S.W., Brindley, G.W., Brown, G., **Structures of Layer Silicates Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification**, Mineralogical Society, London, (1980)
2. Keller, G.V., and Frisknecht, F.C., **Electrical Methods in Geophysical Prospecting**, Pergamon Pres, New York, (1966)
3. Saarenketo, T., **Electrical Properties of Water in Clay and Silty Soils**, J. Of Applied Geophysics, Cilt:40, sayfa: 73-88, (1998)
4. Jonscher, A.K., **Physical Basis of Dielectric Loss**, Nature, vol: 253, sayfa: 717-719, (1975)
5. Jonscher, A.K., **The 'Universal' Dielectric Response**, Nature, cilt: 267, sayfa: 673-679, (1977)
6. Havriliak Jr., S., Havriliak, S.J., **Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials**, Carl Hanser, New York, (1997)
7. Havriliak, S., Negami, S., **A Complex Plane Analysis of  $\alpha$  Dispersions in Some Polymers**, J. Polymer Science, cilt: 14(B), sayfa: 99-117, (1966)
8. Havriliak, S., Negami, S., **A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers**, Polymer, cilt: 8, sayfa: 161-210, (1967)
9. Bona, N., Ortenzi, A. and Capaccioli, S., **Advances in Understanding The Relationship Between Rock Wettability And High-Frequency Dielectric Response**, Journal of Petroleum Science And Engineering, cilt: 960, sayı: 1-3, sayfa: 87-99, (2001)
10. Maxwell, J.C., **Electricity and Magnetism**, Clarendon, Oxford, (1892)
11. Wagner, K.W., **Erklärung der Dielektrischen Nachwirkungsvorgänge Auf Grund Maxwellscher Vorstellungen**, Arch. Elektrotech, cilt: 2, sayfa: 371, (1914)
12. Sillars, R.W., **The Properties of a Dielectric Semiconducting Particles of Various Shapes**, J. Inst. Elect. Eng., cilt: 80, sayfa: 378, (1947)
13. Tsangaris, G. M., Psarras, G. C. and Kouloumbi, N., **Electric Modulus and Interfacial Polarization in Composite Polymeric Systems**, Journal of Materials Science, cilt: 33, sayfa: 2027-2037, (1998)
14. Çelik, M., Karakaya, N., Temel, A., **Clay Minerals in Hydrothermally Altered Volcanic Rocks, Eastern Pontides**, Clays and Clay Minerals, cilt: 47, sayı: 6, sayfa: 708-717, (1999)
15. Kremer, F., **Dielectric Spectroscopy-Yesterday, Today and Tomorrow**, J. Non-Crystalline Solids, cilt: 305, sayı: 1-3, sayfa: 1-9, (2002)
16. Kozaki, T., Inada, K., Sato, S., Ohashi, H., **Diffusion Mechanism of Chlorite Ions in Sodium Montmorillonite**, J. Of Contaminant Hydrology, cilt: 47, sayfa:159-170, (2001)
17. Calvet, R., **Dielectric Properties of Montmorillonites Saturated by Bivalent Cations**, Clay and Clay Minerals, cilt: 23, sayfa: 257-265, (1975)
18. Ishida, T., Makino, T., **Dielectric-Relaxation Spectroscopy of Kaolinite, Montmorillonite, Allophane and Imogolite Under Moist Conditions**, Clays and Clay Minerals, cilt:48, sayfa: 75-84, (2000)
19. Logsdon, S.D., Laird, D.A., **Electrical Conductivity Spectra of Smectites as Influenced by Saturating Cation and Humidity**, Clays and Clay Minerals, cilt: 52, sayfa: 411-420, (2004)
20. Dudley, L.M., Bialkowski, S.E., Or, D., Junkermeier, C., **Low Frequency Impedance Behavior of Montmorillonite Suspensions: Polarisation Mechanisms in the Low Frequency Domain**, Soil Sci. Soc. Am. J., cilt: 67, sayfa: 518-526, (2003)