

İlgın-Harami Kömür Yatağı Kilinin Kristal Yapısı

Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ¹, Mehmet TAŞER¹,
Nizamettin ARMAĞAN²

Özet: Bu çalışmada, İlgın-Harami (Konya) kömür yatağı kilinin kristal yapısı, kimyasal analiz ve X-ışınları toz kırınımı yöntemleriyle incelenmiştir. Kilin birim hücre formülü kimyasal analiz ile belirlenmiştir. Kilin X-ışınları toz kırınımı tekniği ile yapılan madde analizi sonucu, kaolinit-montmorillonit karışık katmanlı yapıda olduğu bulunmuştur. Ayrıca, kilin arakatmanlaşma türü, kilin ortalama katman bileşenleri sayısı ve XRD piklerinin yer değiştirme özellikleri kullanılarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: X-ışını toz kırınımı, kimyasal analiz, kaolinit, montmorillonit, karışık-katmanlı kil mineralleri.

The Crystal Structure of İlgın-Harami Coal Mine's Clay

Abstract: In this study, the crystal structure of the clay of İlgın-Harami coal mine was investigated by using the X-ray powder diffraction method and chemical analysis. The formula of the unit cell of the clay was determined by using chemical analysis. The structure of the clay was found to be mixed-layer kaolinite-montmorillonite. In addition, the the interstratification type of the clay was determined by using the average number of layer components of the clay and the properties of migration of XRD peaks.

Keywords: X-ray powder diffraction, chemical analysis, kaolinite, montmorillonite, mixed-layer clay minerals.

Giriş

Kil mineralleri filossilikat ailesine ait olup, T_2O_5 ($T = Si, Al, Fe^{3+}$ vb.) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içerirler [1]. Tetrahedronlar (Şek.1a), paylaşılmayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç köşesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şek.1b) oluşturur. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde, oktahedronların (Şek.1c) oluşturduğu oktahedral tabakalara (Şek. 1d) ve katyonlara bağlıdır (Şek.2).

İki türlü oktahedral tabaka bulunmakta olup, oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktahedral ve dioktahedral adı verilir [1]. Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanmasıyla oluşan yapıya 1:1 katmanı, oktahedral tabakanın iki tarafına tetrahedral tabakaların bağlanmasıyla oluşan yapıya ise 2:1 katmanı adı verilir. Düzlem, tabaka, katman ve yapı birimi, katmanlı yapılarda gittikçe artan kalınlıklı kısımları belirleyen anlamda kullanılır.

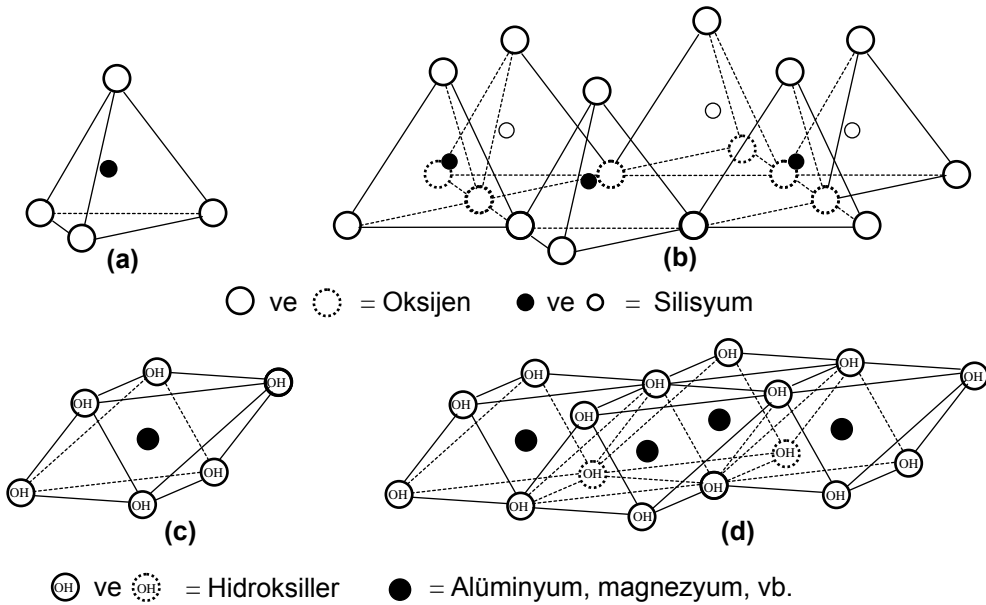
1:1 veya 2:1 katmanlarının elektrik yükü bakımından nötr olmadığı yapılar vardır. Böyle yapılarda yük dengesi, katmanlar arasına giren katyonlarla sağlanır. Yapısı tam olarak açıklığa kavuşmamış olan katmanlararası bağlar, kovalent ve iyonik yapıdaki katman içi bağlara göre oldukça zayıftır. Bu yüzden böyle yapılarda katmanlararası katyonlar, çözümler yardımıyla kolayca yer değiştirebilir.

¹ Selçuk Üniv. Fen-Ed. Fakültesi, Fizik Bölümü[42031]Kampüs/KONYA

² Ege Üniv. Fen Fakültesi, Fizik Bölümü[35100] Bornova/ İZMİR

Filosilikatlar, katman türüne (2:1 veya 1:1), katman yüküne ve katmanlar arasında giren birimlere göre sınıflandırılır [2]. Alt sınıflandırma ise, oktahedral tabakaların dioktahedral veya trioktahedral olmasına, yapı birimlerinin istifleniş şekline ve kimyasal bileşimine göre yapılır.

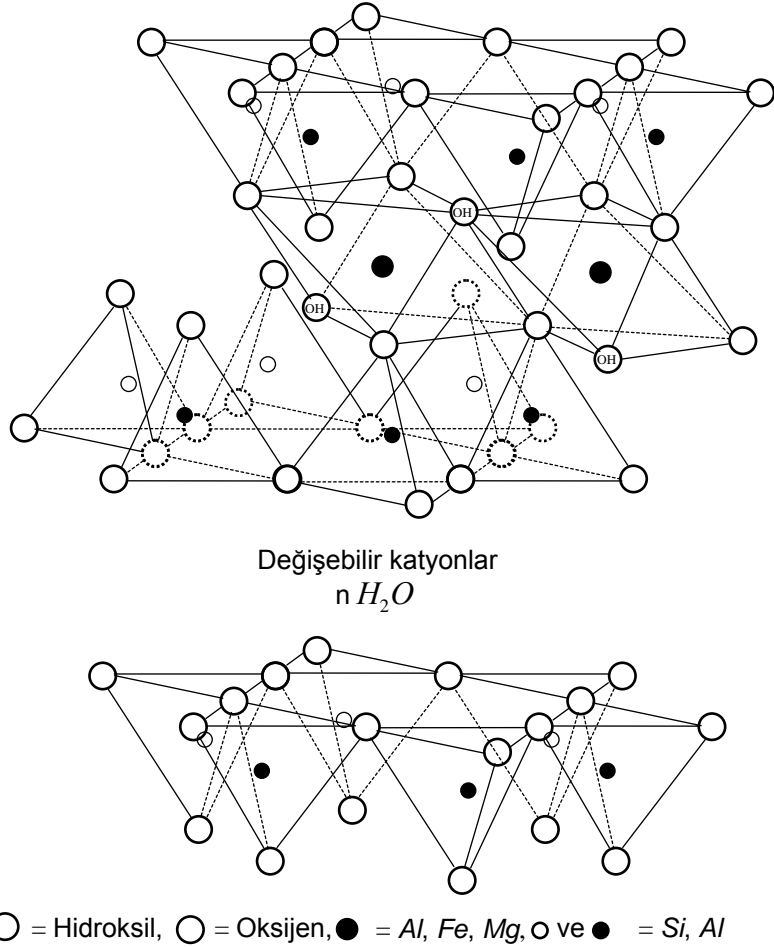
Kaolinit mineralleri, serpentin-kaolin grubu minerallerin dioktahedral altgrubuna ait olup, nötr 1:1 katmanlarından oluşur [2]. Yüksüz olmaları nedeniyle kaolinitin katmanları arasında katyonlar giremez. Montmorillonit mineralleri ise, smektit grubu minerallerin dioktahedral altgrubuna ait olup, nötr olmayan 2:1 katmanlı yapıya sahiptir. Birim hücreleri başına 0,2-0,8 katman yükü bulunan smektitler, katmanları arasında su veya diğer maddeleri alarak şişebilirler (Şek.2). Bu şişebilme, katmanlararası katyona su bağlanmasından kaynaklanır. Şişme miktarı esas olarak bağıl nem ile katmanlararası katyonun türüne bağlıdır [3].



Şekil 1. (a) Tetrahedron. (b) Tetrahedral tabaka
(c) Oktahedron. (d) Oktahedral tabaka

Farklı türde yapı birimlerinin katman düzlemine dik doğrultuda istiflendiği filisilikatların anlatımında arakatmanlaşma (karışık katmanlılık) terimi kullanılır [4]. Arakatmanlaşma iki şekilde ortaya çıkar. Birincisi, bazı kil minerallerinin (özellikle smektit, vermikülit gibi) katmanları arasında inorganik (su veya katyon) veya organik (katyon ve alkol gibi) maddeler girebilir. Bu süreç bütün katmanlar arasında özdeş şekilde olamayacağından, aynı kristalcikte farklı katmanlararası uzaklık oluşur. İkincisi, 2:1 ve 1:1 katmanlarının birbirine bağlanmaları, katman içi bağlanmaya göre çok zayıf olduğundan, farklı türdeki katmanların yüzey düzlemleriyle farklı iç düzenlenimli katmanlar, ara yüzeyler üzerinden bağlanarak birlikte istiflenebilir.

Arakatmanlaşma, istiflenme sırasında belirli bir düzen göstermeyecek şekilde tamamen rasgele olabildiği gibi, periyodik bir biçimde tam düzenli veya düzensizliğe eğilim gösterecek tarzda kısmi bir düzende olabilir. Düzenli sıralanmalar, yalnızca iki bileşenli olan ve iki tür katman sayısı eşit olan sistemlerde bulunmuştur [4].



Şekil 2. Tetrahedral ve Oktahedral tabakalardan oluşan 2:1 katmanı (smektit).

Düzenli ve rasgele türdeki arakatmanlaşma dışında, bileşenlerin birbirinden tamamen ayrı halde buldukları, mekanik karışım adı verilen üçüncü bir arakatmanlaşma türü de vardır. Bu tür kristalcikler, birkaç katmanı içerecek kadar küçüktür [5].

Materyal ve Metot

Bu çalışmada incelenen kil örneği, Ilgın-Harami kömür yatağının taban kısmından alınmıştır.

Kil Kısımının Elde Edilmesi

Kil minerallerinin değişik yöntemlerle incelenebilmesi için, öncelikle kayacı oluşturan diğer minerallerden ayrılmaları, başka bir deyişle zenginleştirilmeleri gerekir. Bu amaçla, kil içerisinde safsızlık şeklinde bulunan karbonat, sülfat, amorf demir ve organik maddeler, kimyasal olarak

çözülerek yapı içerisinde uzaklaştırılmış ve kil tane boyutunun (2μ ve altı) elde edilmesi için ise sifonlama tekniği kullanılmıştır [6].

Kimyasal Analiz Yöntemi

Kilin kimyasal içeriğinin belirlenmesi amacıyla, elde edilen kil kısmı 24 saat etüvlenerek nemi uçurulmuş ve soğutulduktan sonra on binde bir hassasiyetle tartım işlemi yapılmıştır. Kil içindeki Si ve Al elementlerinin saptanmasında eritme yöntemi, Mg, Ca, Na, P, K, Mn, Fe, Ti elementleri için ise buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır [6]. Bu yöntemlerle hazırlanan kil örneklerinde Si, Al ve P kolorimetrik (renk tayini) spektrometrede, diğer elementler ise atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmiştir. Elde edilen oksit yüzdeleri Çizelge 1 de verilmiştir. Burada TiO_2 , kil dışı bir madde olan ve killerden dışarı atılması mümkün olmayan anateseden ileri geldiği varsayılarak, MnO ve P_2O_5 ise, kıldışı safsızlıklar şeklinde kabul edilerek analiz sonuçlarından çıkarılmıştır [7].

Çizelge 1. Kil örneğinin kimyasal bileşimi.

Oksit (%)	I* (%)	II** (%)	Kaolinitteki Oksit Miktarı (%)	Montmorillonitt eki Oksit Miktarı (%)
SiO_2	51,14	60,29	16,9	43,39
Al_2O_3	29,48	34,75	14,35	20,4
TiO_2	0,91	----	----	----
Fe_2O_3	1,39	1,64	----	1,64
MnO	0,09	----	----	----
MgO	0,96	1,13	----	1,13
CaO	1,48	1,74	----	1,74
Na_2O	0,3	0,354	----	0,354
K_2O	0,08	0,093	----	0,093
P_2O_5	0,18	----	----	----
K.K	13,28	----	----	----
Toplam	99,29	99,997	----	----

I* : Örneğin kimyasal bileşimi.

II** : K.K (kızdırma kaybı) ile MnO, TiO_2 ve P_2O_5 çıkarıldıktan sonraki oksit yüzdeleri.

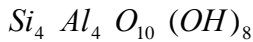
Kilin XRD Desenleri

Kil örneğinin X-ışını kırınımı (XRD) eğrileri, PHILIPS PW 4631/00 toz difraktometresinde kaydedilmiştir. Kaliteli kayıt yapmak amacıyla Cu tüp gerilimi 40 kV, akımı ise 18 mA de tutulmuş olup, grafit monokromatör ile nikel filtre kullanılmıştır.

Sonuçlar ve Tartışma

Kilin Birim Hücre Formülünün Hesabı

Kaolinit : Kaolinit yük bakımından nötr olduğundan, katmanları arasına katyon giremez. İdeal durumda kaolinitte birim hücre başına 4 Si ve 4 Al atomu bulunur ve birim hücre formülü [1]:



Kaolinit ideal kabul edilerek birim hücre başına 4 Si ve 4 Al atomuna karşılık gelen SiO₂ ve Al₂O₃ oksit yüzdeleri sırasıyla 16,9 ve 14,35 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 1).

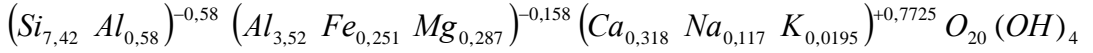
Montmorillonit : Kaolinit için elde edilen SiO₂ ve Al₂O₃ oksit yüzdeleri, toplam yapının (yani kaolinit+montmorillonit) yüzdelerinden çıkarıldıktan sonra montmorillonitin birim hücresindeki katyonların miktarı bulunmuştur [1]. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2 de verilmiştir. Montmorillonitin katmanları nötr olmadığından, tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki negatif yük fazlalığı, katmanları arasına giren katyonlarla dengelenir.

Çizelge 2. Kaolinit ve montmorillonitin birim hücresindeki atom miktarları

Katyon	Katyon Miktarı (Kaolinit)	Katyon Miktarı (Montmorillonit)
Si	4	7,42
Al	4	4,1
Fe	---	0,251
Mg	---	0,287
Ca	---	0,318
Na	---	0,117
K	---	0,0195

Montmorillonitin tetrahedral tabakalarında 8 Si atomu bulunur. Bu yüzden tetrahedral tabakalarda Si +4, Al +3 değerlikli olduğundan $(8 - 7,42) = 0,58$ birimlik Al atomu Si yerine geçer. Bu ise 0,58 birimlik negatif yük fazlalığı oluşturur. Oktahedral tabakada ise 4 Al atomu bulunur. $(4,1 - 0,58) = 3,52$ birimlik Al atomunun geriye kalan 0,48 birimlik kısmı yerine Fe ve Mg atomları geçer. Mg, +2 değerlikli olduğundan oktahedral tabakada 0,158 birimlik negatif yük fazlalığı oluşur. Böylece tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki toplam negatif yük fazlalığı 0,738 birim olur. Bu fazlalık, katmanlar arasına Ca, Na, ve K katyonlarının girmesi ile dengelenir. Bu katyonların

oluşturduğu pozitif yük, $(0,318 \times 2 + 0,117 + 0,0195) = 0,7725$ birimdir. Negatif yük fazlalığı ile katmanlararası katyonların pozitif yükleri toplamının birbirine oldukça yakın olması, kimyasal analizin iyi yapıldığını göstermektedir. Bu sonuçlardan montmorillonitin birim hücre formülü



şeklinde hesaplanmıştır [1]. Kilin katman yükünün 0,7 birim olması, bu kilin monmorillonit türünde olduğunun bir göstergesidir.

Kilin Türünün Belirlenmesi

Kimyasal analiz yöntemi ile mineral bileşenlerinin kesin tespitleri yapılamadığından, kesin tespit X-ışını toz kırınımı tekniğinden elde edilir. Bu amaçla kilin üç farklı X-ışını difraktogramı çekilmiştir [6].

Birinci çekimde kil hiçbir işleme tabii tutulmadan X-ışını deseni elde edilmiştir. Bu desene normal desen (N-difraktogramı) adı verilir. Bu desen, kilin gerçek kırınım desenidir.

İkinci çekimde, kil örneği, içinde etilen glikol bulunan vakum altındaki desikatörde 12 saat bekletildikten sonra difraktogramı kaydedilmiştir. Bu şekilde elde edilen X-ışını desenine G-difraktogramı adı verilir. Bu çekim, smektit ve arakatmanlaştığı kil türlerinin ayırt edilmesi amacı ile yapılır.

Üçüncü çekimde ise, difraktogram, kil örneği 490 °C de 4 saat fırınlandıktan sonra kaydedilmiştir. Bu desene F-difraktogramı adı verilir. Bu çekim, kaolinitin kloritten ayırmak için yapılır.

Kaydedilen bu üç desen Şekil 3 de verilmiştir. Normal desende üç belirgin pik görülmektedir. Bu piklerden 7,35 Å da olanı kaolinitin birinci mertebeden yansımaya, 15,4 Å da olanı montmorillonitin birinci mertebeden yansımaya ve 3,6 Å da olanı ise, kaolinitin ikinci mertebeden yansımaya veya smektitin dördüncü mertebeden yansımaya ya da her iki yansımının toplamına karşılık gelir.

G-difraktogramında 7,35 Å lük pikin yeri değişmemiş, ancak 15,4 Å lük pik yaklaşık olarak 17 Å a kaymıştır. Bu durum, kaolinitin şişmezken smektitin şiştiğini gösterir.

Kaolinitin kristal yapısı yaklaşık 450 °C de bozulduğundan, bu sıcaklıkta bu bölgedeki pik kaybolur. 2:1 katmanlı yapıya sahip kloritin ise ikinci mertebeden yansıma piki yine bu bölge civarında olduğundan [1], bu iki mineral türünün ayırt edilmesi F-difraktogramından sağlanır. F-difraktogramında 7,35 Å daki pik kaybolmuştur. Bu nedenle bu pik kaolinite karşılık gelir.

Kimyasal analiz sonuçlarından elde edilen birim hücre formülündeki atom miktarları göz önüne alındığında, smektitin dioktahedral formda olduğu bulunur. Bu form ise montmorillonite karşılık gelir. Montmorillonitin birinci mertebeye pikinin 15,4 Å da olması ve katmanları arasına giren Ca miktarının Na miktarından büyük olması, bu monmorillonitin Ca-montmorillonit türünde olduğunu gösterir [1].

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

Arakatmanlaşma Türünün Belirlenmesi

Kaolinit ve montmorillonitten oluşan yapının, arakatmanlı olup olmadığının anlaşılması, normal desendeki piklerin yer değiştirme özelliklerinden bulunur [8]. Bu amaçla, bu yapı için teorik bir model [9, 10] kullanılarak, teorik bağıntıdan elde edilen teorik desende, kaolinit ve montmorillonit katmanlarının yüzde oranları, 0,2 adımla 0,1 ile 0,9 arasında değiştirilerek piklerin yer değiştirme özellikleri incelenmiştir. Bu incelemede montmorillonit oranı arttıkça, deneysel desendeki

Şekil 3. Kaolinit-Montmorillonit karışık katmanlı kil örneğinin x-ışınları kırınım deseni.

montmorillonit pikine konumca yaklaştığı, kaolinit pikinin ise daha büyük değerde (7,69 Å) ortaya çıktığı bulunmuştur. Deneysel desende kaolinit piki şiddetçe montmorillonit pikinden daha büyüktür. Oysa, teorik (hesaplanan) desende montmorillonit oranı artırıldığında, montmorillonitin şiddetinin kaolinitinkinden çok daha büyük olduğu bulunmuştur. Deneysel desende kaolinit pikinin, montmorillonit pikinden şiddet bakımından daha büyük olması, kaolinit kristalciklerindeki ortalama katman sayısının daha büyük olduğunun bir göstergesidir.

Farklı montmorillonit oranı değerleri için yapılan hesaplamada kaolinit pikinin 7,35-7,69 Å, montmorillonit pikinin ise 15,4-21 Å arasında değiştiği bulunmuştur. Kaolinit ve montmorillonit bileşenleri, birbirinden tamamen ayrı halde buldukları mekanik karışım adı verilen arakatmanlı durumda olsalardı, bileşen oranlarının değiştirilmesiyle piklerin konumları değişmeyip yalnızca şiddetleri değişirdi. Elde edilen bu sonuçların, başka araştırmacıların düzensiz arakatmanlaşma için buldukları sonuçlar [8, 11, 12] ile uyum içinde olması, bu çalışmadaki kil örneğinin, kaolinit-montmorillonit düzensiz arakatmanlı yapıda olduğunu ortaya koymuştur.

Ayrıca, düzenli arakatmanlaşma yalnızca iki bileşenli ve bileşenlerinin ortalama katman sayıları eşit olan sistemlerde gözlendiğinden [4], bileşenlerinin katman sayılarının bulunması, arakatmanlaşma türünün tespitinde kullanılabilir. Bu amaçla birim hücre formülündeki katyon miktarları alınarak, kaolinit ve montmorillonit için ayrı ayrı teorik desenler oluşturulmuştur. Bu desenler deneysel desenlerle (piklerle) karşılaştırılarak kaolinitin ortalama katman sayısı $M_k=65$,

montmorillonitin ise $M_m=6$ olarak bulunmuştur. Bu değerler Debye-Scherrer yöntemiyle de (yani, doğrudan deneysel piklerden) hesaplanmış olup [13], $M_k=60$ ve $M_m=4$ olarak bulunmuştur. Dolayısıyla kaolinit ve montmorillonitin ortalama katman sayılarının eşit olmaması, arakatmanlaşma türünün düzensiz olduğunu gösterir.

Kaynaklar

- 1- Bailey, S.W., " Crystal structures of clay minerals and their X-rayidentification", Am. Miner. 65, 1-7, (1980a).
- 2- Bailey, S.W., "**Structures of Layer Silicates**", In: **Crystal Structures ofClay Minerals and Their X-Ray Identification** (eds.G.W.Brindley and G.Brown), ch.1,Minerralogical Society, London, (1980b).
- 3- Ormerod, E. C. and Newman, A. C. D., Clays and Clay Miner. 18, 289-299, (1983).
- 4- Bailey, S. W., Clay Miner. 17, 243-248, (1982).
- 5- Mac Ewan, D. M. C., Ruiz-Amil, A. And Brown, G., "**Interstratified Clay Minerals**". In: **The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals** (ed. G. Brown), p.393, Mineralogical Society, London, (1961).
- 6- Gündoğdu, M. N. ve Yılmaz, O., **Kil mineralojisi Yöntemleri**, Hacettepe Üniv. Yayını, (1985).
- 7- Wilson, M. J., "**Chemical Analysis**". In: **A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy** (ed. M.J. Wilson), Blackie, New York, (1987).
- 8- Schultz, L., Shepard, A., Blackman, P. And Starkey, H., "**Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Deninsula, Mexico**", Clays and Clay miner. 19, 137-150, (1970).
- 9- Plançon, A. And Tchoubar, C., "**Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction:II**", Clays and Clay Miner. 25, 430-435, (1977).
- 10- Plançon, A. And Tchoubar, C., "**Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement d'esordonnees-II**", J. Appl. Cryst. 9, 279-285, (1976).
- 11- Shimoyama, A., Johns, W. D. And Sudo, T., "**Interstratified structure with reichweite G-2 and its X-ray diffraction pattern**", Proc. Int. Clay Cong. 1, 225, Tokyo, (1969).
- 12- Wiewiora, A., "**A mixed-layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland**", Clays and Clay Miner. 19, 415-416, (1971).
- 13- Guinier, A., **X-Ray Diffraction**. W.H. Freeman and Company, San Fransisco, (1963).