

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTÜMLÜ ŞEYLLERDEN NANOKİLLERİN  
SAFLAŞTIRILMASI VE KAREKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
İlayda Begüm SOYER EMİROĞLU**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Feyza DİNÇER**

**Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Mayıs 2019  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTÜMLÜ ŞEYLLERDEN NANOKİLLERİN  
SAFLAŞTIRILMASI VE KAREKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
İlayda Begüm SOYER EMİROĞLU**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Feyza DİNÇER**

**Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Mayıs 2019  
NEVŞEHİR**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Feyza DİNÇER danışmanlığında İlayda Begüm SOYER EMİROĞLU tarafından hazırlanan "Bitümlü Şeylerden Nanokillerin Saflaştırılması ve Karakterizasyonu " başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

10/05/2019

### JÜRİ

Başkan

: Prof. Dr. Mehmet ŞENER



Üye

: Doç. Dr. Feyza DİNÇER



Üye

: Doç. Dr. Mutluhan AKIN



Üye

: Doç. Dr. İsmail DİNÇER



Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Furkan ŞENER



### ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 15.05.2019...tarih ve 2019.28.248 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Şahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(İmza)

İlayda Begüm SOYER EMİROĞLU

## TEŞEKKÜR

Çalışmanın baőlangıcından bitimine kadar, gerek konunun seğimi gerekse de tezin oluőturulmasında ve her evresinde katkıları nedeniyle Danıőman Hocam Prof. Dr. Mehmet ŞENER'e

Yüksek lisans baőlangıcından bitimine kadar, ders dönemlerinde ve tezimin oluőturulmasında emeği geğen Doç. Dr. Feyza DİNÇER'e

Yoğun çalışmaları arasında vaktini ayırıp yardımını esirgemeyen değerli hocamız Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Furkan ŞENER' e

Yoğun çalışmaları arasında vaktini ayırıp laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sedef İLK' e

Bugüne kadar bana inanan, maddi manevi yönden desteklerini eksik etmeyen AİLEME sonsuz teşekkür ederim.

# **BITÜMLÜ ŞEYLLERDEN NANOKİLLERİN SAFLAŞTIRILMASI VE KAREKTERİZASYONU**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**İlayda Begüm SOYER EMİROĞLU**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mayıs - 2019**

## **ÖZET**

İlaç sektöründe kullanılmakta olan ve ticari ürün olarak ithal edilen organokil ve/veya ticari montmorillonit olarak adlandırılan kil mineralinin bitümlü şeyllerden zenginleştirilerek kullanılabilirliğinin araştırılmasını amaçlayan bu çalışmada Niğde-Ulukışla ve Niğde Badak yöresinde bulunan bitümlü şeyl örnekleri kullanılmıştır. Bitümlü şeyllerden elde edilen numunelerin karakterizasyonlarının belirlenmesi için; XRD, Elektron Mikroskop (SEM) yöntemleri kullanılarak mineralojik çalışmalar, XRF, FTIR, EDX, TGA yöntemleri ile Jeokimyasal çalışmalar ve Master-Zeta Sizer yöntemi ile tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar sonucu zenginleştirilen montmorillonitlerin jeokimyasal yapısının polimerleşmeye uygun olduğu görülerek özellikle meme kanseri tedavisinde kullanılan ilaçlarda kullanılabilmesi saptanarak çalışmanın multidisipliner olarak devam etmesinin gerekliliği ortaya konulmuştur.

*Anahtar kelime; Niğde, Ulukışla, Bitümlü Şeyl, Montmorillonit, Kanser, Meme Kanseri, Tıbbi Jeoloji*

**Tez Danışmanı Doç. Dr. Feyza DİNÇER**

**Sayfa Adeti : 58**

# PURIFICATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCILES FROM BITUMINOUS SHALE

(M. Sc. Thesis)

İlayda Begüm SOYER EMİROĞLU

UNIVERSITY OF NEVSEHIR HACI BEKTAS VELI GRADUATE SCHOOL OF  
NATURAL AND APPLIED SCIENCES

Mayıs - 2019

## ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the usability of clay mineral, used in the pharmaceutical industry, imported as a commercial product and called as a clay montmorillonite, by enriching from the bituminous shales. In this study, bituminous shale samples found in Niğde-Ulukışla and Niğde Badak region were used. In order to determine the characterization of samples obtained from *bituminous shales*; Mineralogical studies using XRD, Electron Microscope (SEM) methods, Geochemical studies with XRF, FTIR, EDX, TGA methods and particle size measurements were performed by Master-Zeta Sizer method. It was determined that the geochemical structure of the montmorillonites enriched as a result of the research was suitable for polymerization and it could be used in the drugs used in the treatment of breast cancer.

*Anahtar kelime; Niğde, Ulukışla, Bituminous Shale, Montmorillonite, Cancer, Breast Cancer, Medical Geology*

**Tez Danışmanı Doç. Dr. Feyza DİNÇER**

**Sayfa Adeti : 58**



## İÇİNDEKİLER

KABUL ve ONAY SAYFASI .....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
RESİMLER LİSTESİ .....	xi
HARİTALAR LİSTESİ .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xv
BÖLÜM 1.....	1
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Amaç ve Kapsam .....	1
BÖLÜM 2.....	4
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Bölgesel Jeoloji .....	6
2.2. Çalışma Alanının Jeolojisi .....	9
2.2.1. Güney Formasyonu.....	10
2.2.2. Altay Formasyonu .....	11

2.2.3.	Ulukışla Formasyonu .....	12
2.2.4.	Beştepeler Formasyonu.....	12
2.2.5.	Kemerhisar Volkanitleri.....	13
BÖLÜM 3.....		14
3.MATERYAL VE METOD .....		14
3.1.	MATERYAL.....	14
3.1.1.	Bitümlü Şeyl.....	14
3.1.2.	Kil.....	16
3.1.2.1.	Kaolin.....	16
3.1.2.2.	İllit.....	17
3.1.2.3.	Montorillonit .....	17
3.1.3.	Nanokil.....	18
3.2.	METOD .....	19
3.2.1.	Örnekleme .....	19
3.2.2.	Petrollü Şeylden Petrol Çıkarımı .....	24
3.2.2.1.	Soxhlet Ekstraksiyonu .....	24
3.2.2.2.	Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu.....	24
3.2.3.	Kil Boyu Ayırma .....	27
3.2.4.	Saflaştırılan Kil Yapılarının Karakterizasyonu .....	29
3.2.4.1.	Boyut ve Yük Dağılımının Belirlenmesi .....	29
3.2.4.2.	Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi .....	30

3.2.4.3.	Fiziksel Değişim Yapısının Belirlenmesi .....	31
3.2.4.3.1.	XRD (X-Işını Difraktometresi) .....	31
3.2.4.3.2.	TGA (Termogravimetrik Analizi) .....	32
3.2.5.	Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi .....	33
3.2.6.	Mineral İçerik Yapısının Belirlenmesi .....	34
3.2.6.1.	XRF (X Işını Floresans Analizi).....	34
3.2.6.2.	EDX (Enerji yayımlı X-Işını Analizi) .....	35
3.3.	Literatür Taraması .....	35
3.4.	Arazi Çalışmaları.....	35
3.5.	Laboratuar Çalışmaları.....	36
3.5.1.	Boyut ve Yük Dağılımının Belirlenmesi .....	36
3.5.2.	Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi .....	36
3.5.3.	Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi .....	36
3.5.4.	Kristal Yapısının Belirlenmesi .....	37
3.5.5.	Mineral İçeriklerinin Belirlenmesi .....	37
BÖLÜM 4.....		38
4.BULGULAR.....		38
4.1.	XRD (X-Işını Difraktometresi) .....	38
4.2.	XRF (X Işını Floresans Analizi).....	42
4.3.	FTIR (Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi).....	44
4.4.	Yüzey morfolojisi (SEM) analizleri .....	47

4.5.	EDX (Enerji Yayılımlı X-ışını Analizi).....	50
4.6.	TGA (Termogravimetrik Analizi) .....	53
BÖLÜM 5.....		55
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....		55
KAYNAKLAR.....		56
ÖZGEÇMİŞ.....		59



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4. 1. XRF Analizi Sonuç Karşılaştırma Tablosu.....	44
--	----



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ulukışla bitümlü şeylerini içeren birimlerin stratigrafik kolon kesiti. (Yoldaş, 1973'dan geliştirilerek ).....	9
Şekil 4. 1. Badak ve Ulukışla Bitümlü şeyl örneklerine ait saflaştırılan killerin XRD spektrumları.....	39
Şekil 4. 2.Bozunma (Segonzac,1978).....	40
Şekil 4. 3. Bitümlü Şeyl Korelasyonu.....	41
Şekil 4. 4. Ulukışla bitümlü şeyllerden alınan numunelerin XRF analiz sonuçları.....	42
Şekil 4. 5. Badak bitümlü şeyllerden alınan numunelerin XRF analiz sonuçları.....	43
Şekil 4. 6. Ulukışla bitümlü şeyllerden alınan numunelerin FTIR analiz sonuçları.....	46

## RESİMLER LİSTESİ

Resim 3. 1. Çalışma alanına ait yüzey örnekleri .....	20
Resim 3. 2. Çalışma alanına ait yüzey örnekleri .....	20
Resim 3. 3. Çalışma alanına ait yüzey örnekleri .....	21
Resim 3. 4. MTA Badak kuyusu .....	22
Resim 3. 5. Badak kuyusunda elde edilen petrol.....	22
Resim 3. 6. Badak kuyusu bitümlü şeyl karot kutusu.....	23
Resim 3. 7. Badak kuyusu bitümlü şeyl karotları.....	23
Resim 3. 8. Soxhlet Ekstraksiyonu .....	25
Resim 3. 9. Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu .....	25
Resim 3. 10. Rotary evoparatör .....	26
Resim 3. 11. Çözücüden ayrılan petrolün alınması işlemi ve şeyl petrolü .....	26
Resim 3. 12. Şeyl petrolü alınmış artık kil.....	27
Resim 3. 13. Master Sizer (Boyut Dağılımı Analizi) .....	29
Resim 3. 14. FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy).....	30
Resim 3. 15. XRD (X-Işını Difraktometresi) .....	31
Resim 3. 16. TGA (Termogravimetrik Analizi) .....	32
Resim 3. 17. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	33
Resim 3. 18. XRF (X Işını Floresans Analizi) .....	34
Resim 3. 19. EDX (Enerji yayımlı X-Işını Analizi) .....	35

Resim 4. 1. Badak ve Ulukışla bitümlü şeyl örneklerinin SEM analiz tekniği ile elde edilen yüzey özellikleri. ....	48
Resim 4. 2. Badak ve Ulukışla bitümlü şeyl örneklerinden saflaştırılan killerin SEM analiz tekniği ile elde edilen yüzey özellikleri. ....	49
Resim 4. 3. Badak kil EDX 1 spektrumu .....	51
Resim 4. 4. Ulukışla kil EDX 2 spektrumu .....	52
Resim 4. 5. Badak Kil TGA grafiği .....	54
Resim 4. 6. Badak Kil TGA grafiği .....	54



## HARİTALAR LİSTESİ

Harita 1. 1. Çalışma Alanı Yer Bulduru Haritası .....	3
Harita 2. 2. Çalışma alanı jeoloji haritası (Sonel ve diğ., 1999).....	10



## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3. 1. Kil ayırma işlemleri akım şeması.....	28
---	----



## SİMGELER VE KISALTMALAR

**Al** Alüminyum

**Ca** Kalsiyum

**Fe** Demir

**H** Hidrojen

**K** Potasyum

**Mg** Magnezyum

**Na** Sodyum

**O** Oksijen

**Si** Silisyum

**MMT** Montmorillonit

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1.Amaç ve Kapsam

Bu araştırma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü ve Merkez Araştırma Laboratuvar'ının ortak çalışması ile Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışma alanı Orta Anadolu güneyinde Niğde il sınırları içerisinde yer almaktadır(Şekil 1). Türkiye Jeolojisi haritasına ait 1:100.000 ölçekli J.19 paftası içinde yer alan inceleme alanı, Niğde iline bağlı 1:25.000 ölçekli M32 c1 c2 c3 ve M33 d1 d2 paftaları içerisinde yer almaktadır.

Hasandağı, Melendiz Dağ ve Toroslar'ın çevrelediği inceleme alanı ve civarı, güneye ve batıya doğru genişleyip uzayan bir ova konumundadır. Büyük bir kısmı Emen Ovası olarak adlandırılan bölgede genellikle düz bir topoğrafya hakimdir.

Türkiye ortalamasının altında bir yağış rejimine sahip olan çalışma alanında, iklim şartlarına bağlı olarak gelişmiş akarsu bulunmamaktadır.

Çalışma alanında karasal iklim hüküm sürmektedir. Yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğuk ve yağışlı olup, yağışlar çoğunlukla kar şeklindedir. Uzun süre karla kaplı alanlar fazladır.

Çalışma alanında iklim koşullarının elverişsiz olması nedeniyle doğal bitki örtüsü hemen hemen hiç gelişmemiş olup yerleşim alanlarının çevresinde sebze ve meyve yetiştiriciliği yaygındır. Bölgede tarımsal faaliyetler yoğun olup en çok ekilen tahıl, buğdaydır.

İnceleme alanı, yüzölçümüne göre düşük nüfus yoğunluğuna sahip olmasına karşılık, Niğde, Bor ve Kemerhisar ve Ulukışla, bölgenin en yoğun yerleşim alanlarıdır.

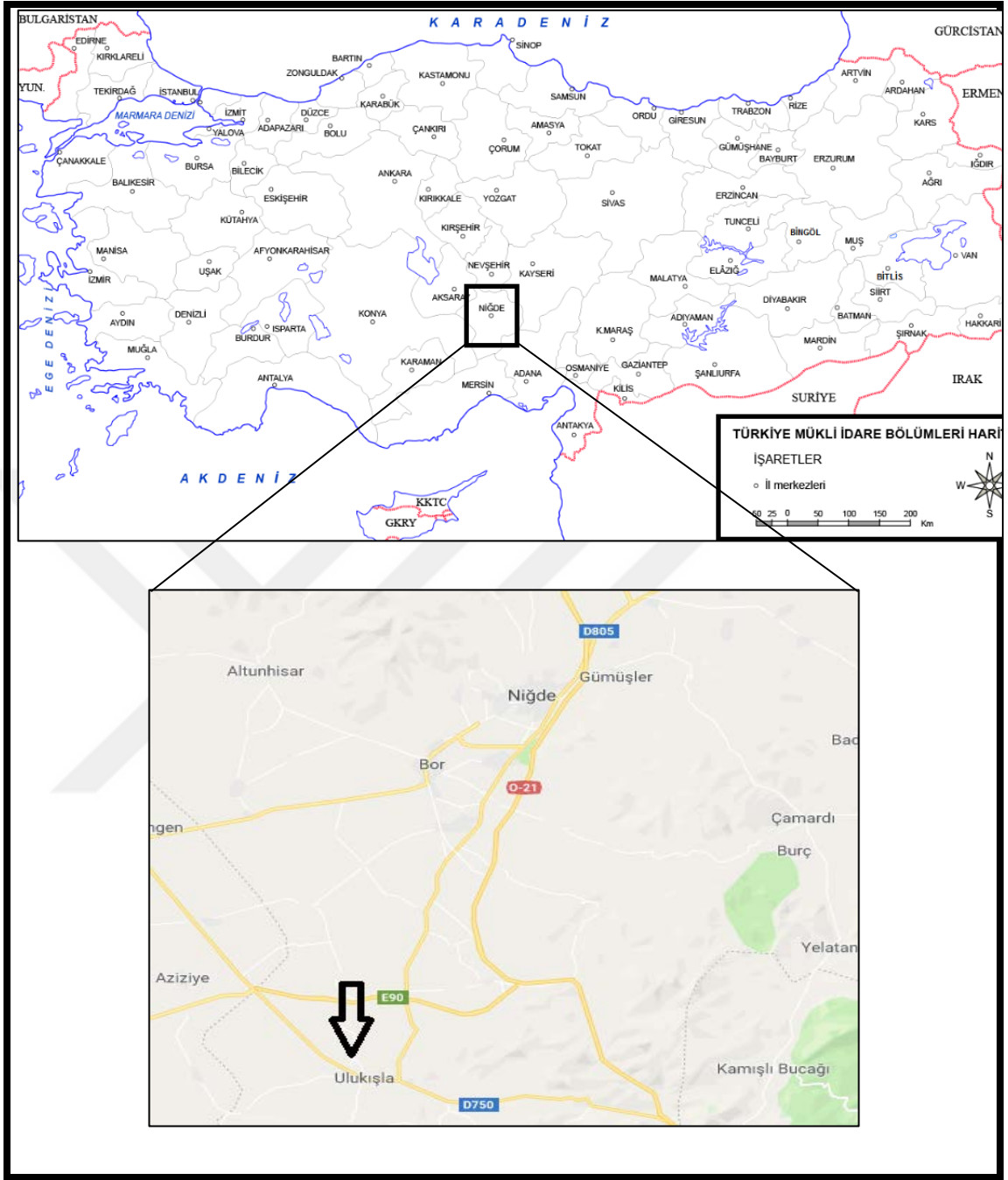
Bölgede ulaşım ağı genel anlamda oldukça iyi gelişmiştir. Bölgenin en önemli karayolu Kayseri-Niğde-Adana karayoludur. Asfalt olan bu yollar genelde her mevsim trafiğe

açıktır. İkinci önemli karayolu ise Niğde-Konya karayoludur. Bölgedeki yolların çoğu asfalt olup sadece yayla yolları stabilize edilmiştir.

Yaklaşık 750 km<sup>2</sup> lik bir alanda yapılan bu çalışmada, literatürde petrolü taşıyan (oil shale) olarak da bilinen Bitümlü taşların organik kısımdan sentetik petrolün çıkarılması sonucu artan kalan inorganik kısımdan; Montmorillonit (MMT) saflaştırılması, nano boyuta parçalanması ve nano killer olarak adlandırılan yüksek en-boy oranına sahip olan ve partikülün en az bir boyutu nanometre aralığında olan minerallerin belirlenerek kimyasal yapıları, kristal yapıları ve tane boyu dağılımları gibi karakterizasyonlarının ortaya konulması amaçlanmıştır.

Bu karakterizasyonların belirlenmesi ile özellikle ilaç sanayiinde ülkemizde ithal olarak kullanılan sentetik Montmorillonitlerin yerine doğal olarak ülkemizde oluşmuş mineraller kullanılabilir.

Organik kısımdan enerji açısından önemli sentetik petrolün elde edilmesi daha sonrada inorganik kısımdan MMT saflaştırılması, nano boyuta parçalanması, karakterizasyonu ve ticari MMT kili ile karşılaştırılması sağlanacaktır. Bu amaçla hazırlanan tez beş bölüme ayrılmıştır. İlk bölüm giriş bölümüdür. Bu kısımda çalışmanın amacından ve çalışma alanının tanınması amaçlanmıştır. İkinci bölümde önceki çalışmalar ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu bölümde genel jeoloji, bölgede yapılan önceki çalışmalar ve bölgenin stratigrafik kesiti bulunmaktadır. Üçüncü bölüm materyal ve metodu içermektedir. Dördüncü bölümde Merkez Araştırma laboratuvarında yapılan analizler verilerek, incelemeler ayrıntılı olarak sunulmuştur. Son bölüm olan sonuçlar ve öneriler kısmında ise yapılan analizlerin sonuçları yazılarak öneriler verilmiştir.



Harita 1.1. Çalışma Alanı Yer Bulduru Haritası

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çalışma sahasını kapsayan ve önceki yıllarda yapılan birçok jeolojik çalışma bulunmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, konu ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak bölgesel jeolojiyi ele almaktadır.

Tchihatcheff, Bolkardağlarının ilk jeolojik incelemesini yapmıştır. Bolkardağları stratigrafisinde metamorfik serilerde yer alan şistleri ve mermerleri ayırtlayarak metamorfik olmayan Tersiyer birimleri hakkında bilgiler vermiştir [1].

Niğde Masifini ilk kez jeolojik bir birim olarak Blumenthal 1941'de tanımlamıştır. Tektonik çöküntülerden meydana gelen iç havzaların, lagüner malzeme ile doldurulduğunu belirtmiştir. Üst bölgelerde ise, volkanik faaliyetin geniş bir yayılım gösterdiğini saptamıştır [2].

Paleozoyik yaşlı Niğde Masifini oluşturan metamorfik kayaları tüm kütle olarak ele almış ve bu kütleyi de "Niğde Kompleksi" olarak adlandırmıştır [3].

Yoldaş, Ulukışla bitümlü şeylerini üzerinde çalışmış, inceleme alanının 1/25000 ve 1/10000 ölçeğinde ayrıntılı jeoloji haritaları yaparak bölgenin ekonomik değerini incelemiştir. Ölçülen stratigrafi kesitleri yardımıyla birimlerin kalınlıkları, litoloji değişimleri ve yaşlarını bularak, formasyon isimlendirilmesi yapmıştır. İncelenen alandaki en yaşlı birimin Eosen yaşlı Güney Formasyonu olduğunu, bunun volkanik arakatlı kumtaşı-şeyl ardalanmasından oluştuğunu belirtmiştir. Üst Miyosen'in gösel fasiyeste olduğunu ve Eosen üzerine uyumsuz olarak geldiğini tespit etmiş. Altay, Ulukışla ve Beştepeler Formasyonları ile temsil etmiştir. Altay Formasyonu kumtaşı-şeyl ardalanması şeklinde olduğunu ve sık gösel fasiyesi yansıttığını tespit etmiştir. İncelenen alanın ekonomik değerini ortaya çıkarmak amacı ile 21 adet yarma açtırılarak dizgisel şekilde numune almıştır. Alman numunelerde yapılan kimyasal analizler sonucu bitümlü şistlerde 0-2790 Kcal/kg arasında değişen ısı ve yüzde 0-13,7 arasında değişen bitüm değerleri saptamıştır. Bitümlü şistlerin ortalama yoğunluklarının 1.97 gr/cm<sup>3</sup> olduğu bulunmuş. Yarmalan korelasyonu ile Ulukışla formasyonunun fasiyes değişimlerini saptamıştır [4].

Göncüoğlu Niğde Masifinin batısında yaptığı çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda gnays, amfibol, kuvarsit ve mermerlerden oluşan Aşıgediği, Gümüşler ve Kaleboynu formasyonlarını ayırtlamıştır. Sineksizyayla da bulunan metagabronun karmaşıkla birlikte kıvrımlanarak metamorfizmaya uğradığını, Üçkapılı granit-granitoitlerinin “Niğde Grubuna ait olan tüm kayaçları kestiğini saptayan araştırmacı metamorfizmanın ilk aşamada orta basınç-yüksek sıcaklık tipinde geliştiğini yer yer de kısmi ergimeye kadar ulaştığını belirtmiştir [5].

Ulukışla çevresinin stratigrafisi ve jeolojik evrimi incelenmiş ve Ulukışla ve yakın çevresini de içine alan Tuz gölü havzasının okyanusal bir havza olduğunu, Üst Kretase'de bu havza içinde gelişen bir dalma batma zonunda, dalan tablanın kısmi ergimesi sonucu Kretase sonlarından başlayarak Üst Eosen'e kadar yaklaşık doğu-batı doğrultulu bir adayayı geliştiğini belirtilmiştir. Bölgenin okyanusal niteliği Lütésiyen sonlarında sona ermiş ve Üst Eosen-Alt Miyosen zaman süreci içinde gelişen molas çukurlarında önce evaporitik sonra tatlı su ve karasal kıyıtlıların depolandığını yörede Üst Miyosen-Pliyosen döneminde akarsu ve göl koşullarında yeni bir tortul devre geliştiğini belirtilmiştir. Yörede okyanusal, molas ve genç karasal litoloji toplulukları birbirlerinden bölgesel açılı uyumsuzluklarla ayrıldığını belirtilmiştir [6].

Atabey ve Ayhan Niğde-Ulukışla-Çamardı Çiftehane Yöresinin Jeolojisini incelemişlerdir. İnceleme alanı güneybatısındaki karasal Geç Miyosen-Pliyosen yaşlı Çanaktepe formasyonunun Niğde Masifi' ne ait kayaçlar ile Kretase-Eosen yaşlı örtü birimlerini açılı uyumsuz olarak örttüklerini tespit etmişlerdir [7].

Doktora tez çalışmasında Çevikbaş 1991 yılında Havuzlu tüfitini ilk kez isimlendirmiştir. Arazide açık gri, kirli beyaz, kısmen de kırmızımsı, çoğunlukla yataya yakın ve kalın tabakalı olan tüfitin gösel kireçtaşları altında yer aldığını ve mezoskopik olarak plajiyoklas, biyotit kristalleri ile bol yabancı kayaç parçaları içerdiğini, ince kesitlerinde ise andezitik tüf bileşiminde olup tamamen camsı malzemedan oluşmuş hamur içinde dağınık olarak plajiyoklas ve biyotit fenokristalleri içerdiğini saptamıştır. Plajiyoklaslar da yer yer zonlu yapı gözlendiğini belirten Çevikbaş Havuzlu tüfitinin kalınlığını 5-30 m arasında değiştiğini saptamıştır [8].

Yüksek lisans tez çalışmasında Gökbez bölgesini inceleyen Demir, adını veridiği Gökbez formasyonunu orta sertlikte traverten olarak belirtmiştir [9].



Çamardı formasyonunda dokuz, Çanaktepe formasyonunda ise altı litofasiyes ayırtlamış olan Keskin ve Sönmez bu litofasiyeslere göre birimlerin çökelme ortamlarını ortaya koymuştur [10].

Ulukışla'da yapılan çalışmada Ulukışla havzası Miyosen göl tortullarından derlenen bitümlü şeyl örneklerini, organik jeokimyasal, organik petrografik, gaz kromatografik analizlere ve yakma deneylerine tabi tutarak ekonomik kullanılabilirlikleri yönünden değerlendirilmiştir [11].

Bitümlü şeyl tanımı, bileşimi, çökelme ortamları termik santrallerde bitümlü şeyl kullanımı ve enerji hammaddesi olarak bitümlü kayalar konusu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca; Beypazarı (Ankara), Himmetoğlu, Hatıldağ, Mengen (Bolu), Boyalı (Çankırı), Çan (Çanakkale), Seyitömer, Darıca, Duraklar (Kütahya), Demirci (Manisa), Ulukışla (Niğde) Akdoğan (Isparta) arazilerinde bitümlü şeyli organik jeokimyasal çalışmalar ve ekonomik kullanılabilirlik yönünden incelemeler yapmıştır. Ulukışla'da yapılan çalışmada Sonel, Sarı, Toprakla beraber çalışmış Ulukışla havzası Miyosen göl tortullarından derlenen bitümlü şeyl örneklerini, organik, jeokimyasal, organik petrografik, gaz kromatografik analizlere ve yakma deneylerini yaparak ekonomik kullanılabilirlikleri yönünden değerlendirilmişlerdir [12-15].

Özkan, Bor-Niğde yöresi Traverten Yataklarının Jeolojik Özelliklerini incelediği çalışmasında Bor- Niğde alanında Miyosen yaşlı Gökbez formasyonunun geniş alanlarda yüzeyletiğini, Gökbez formasyonunun karbonatlı seviyelerinin tabaka konumlarının uygun olmasından dolayı traverten çökelimlerinin meydana geldiğini belirtmiş ve gölsel karbonatlarla traverten çökelimlerinin stratigrafik konum ve morfolojik özelliklerle Kuvaterner yaşlı teras tipi travertenlerden ayrıldığını saptamıştır [16].

## **2.1.Bölgesel Jeoloji**

Niğde ilinin jeolojik yapısını oluşturan Niğde Metamorfik Grubu, Aladağ Grubu, Ereğli-Ulukışla Havzası, Ecemiş Koridoru, Melendiz ve Kuvaterner Grubu'dur. Çalışma alanı Ereğli-Ulukışla Havzası içinde Ulukışla Formasyonudur. Ulukışla Formasyonu olarak tanımlamışlardır [17]. Volkanitler sahada yaygın olarak aglomera, yastık lav, tuf, dayk ve akıntı breşi şeklinde görülür ve bunlarla yer yer ardalanan bol

volkanik kırıntılı, kumtaşı, çakıltaşı ve şeyl yer alır. Mineralojik ve kimyasal bileşimine göre formasyonu oluşturan volkanitler çoğunlukla alkali ve kısmen subalkalidir. Birimin alt dokanağı Halkapınar formasyonu üzerinde uyumlu ve geçişlidir. Ulukışla Formasyonu'nun çökel kayaçlarından derlenen fosillerle birime Alt-Orta Eosen yaşı verilmiştir [6].

Yoldaş 'a göre; Eosen sonundaki (yaklaşık 40-50 milyon yıl önce) Pireneik hareketleri etkisiyle kıvrımlanıp su yüzüne çıkan volkanik arakatlı Güney Formasyonu Üst Miyosen'e kadar süren bir aşınma devresi geçirmiştir. 25-30 milyon yılı bulan bu aşınma devresinin sonunda yüksekliğin batıda az, aşınmaya karşı dirençli, yoğun volkanik arakatlılar kapsayan doğuda ise fazla olduğu bir topografya oluşmuştur. Daha sonra batıdaki bu çukur alan Üst Miyosen gölünün istilası ile sular altında kalmış ve gölsel bir çökme havzası oluşmuştur. Başlangıçta sığ olan göl doğudan taşınan çoğunlukla Eosen yaşlı gereçlerle dolmaya başlamış ve sonuçta bol miktarda kırıntılı gereç kapsayan Altay Formasyonu çökelmiştir. Kırıntılı gerecin tabanda kaba, üstte ince daneli oluşu, göl sularında tedrici bir derinleşmenin oluştuğunu kanıtlar [4].

Ulukışla Formasyonu'nun çökeldiği dönemde iklim ve dolayısıyla göl suları sıcaktır. Göl kıyısında yaygın çam ormanları yer almaktadır. Sıcak göl suları Gastropoda, Ostracoda ve Algea için elverişli yaşama ortamları oluşturmuştur. Bu devirde canlıların fazla oluşu bol miktarda organik malzemenin göle taşınmasına neden olmuştur. Taşınan bu organik gereç, göl suları derinliğinin 150 m'yi aştığı yörelerdeki havasız ortamda anaerobik bakterilerin ayrıştırma işlemleri sonucu bitüm şekline dönüşmüştür. İnceleme alanının kuzey ve güney yöresinde ise Ulukışla Formasyonu'nun bitümsüz ve az bitümlü olup, Gastropodlu ve Algli kireçtaşlarından oluşması denizin bu yörelerde sığ olduğunu gösterir. Bu çökme devrinde gölün derinlik ve suyun niteliğine göre oluşmuş fasiyes değişikliklerini korelasyon diyagramları ile incelemek mümkündür.

İnceleme alanında bitümlü seviyelerden alınan numunelerde bol miktarda spor ve polene rastlanmıyorsa da pek çok bulunması gereken Ostracod'lar pek azdır ve kötü korunmuşlardır. Bunun nedeni, ortamın asidik olması ile açıklanabilir. Asidik ortamda Ostracoda'nın  $\text{CaCO}_3$  tan oluşan kavkuları bozulmuş veya yok olmuş, kitinden oluşan spor ve polenler ise korunabilmiştir.

Ulukışla Formasyonu'nun çökeliminden sonra göl yine sığlaşmıştır. Beştepeler

Formasyonu'nun konglomera, kumtaşı ve şeyl gibi sıg suda çökelmiş gereçten oluşması bunu kanıtlar.

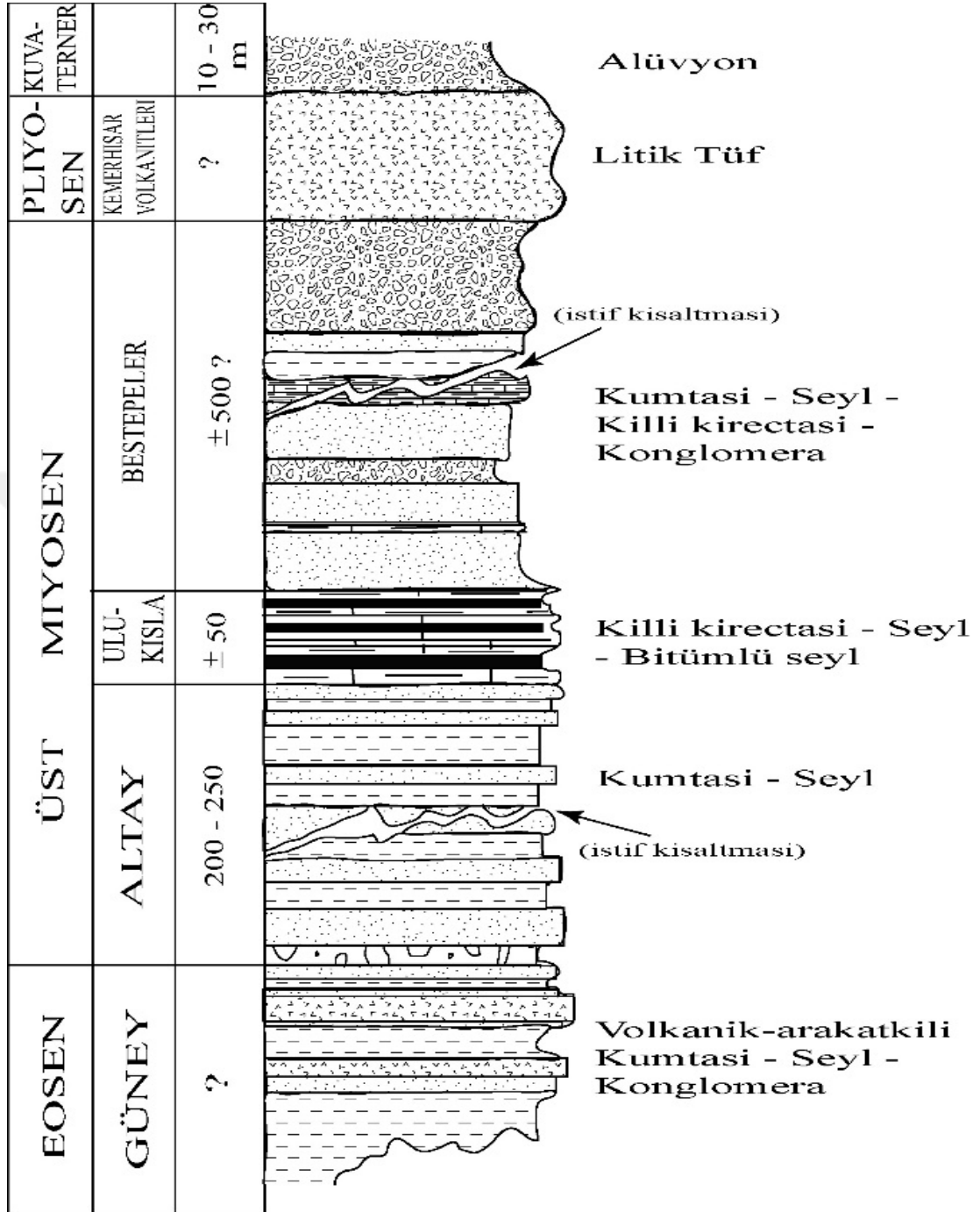
Pliyosen'de Hasan Dağı ve aynı sistemde bağlı volkanların faaliyete geçmesi bölgeye volkanik kayaların sokulmasına neden olmuştur. Zamanımızdan 5-7 milyon yıl önce meydana geldiği sanılan bu volkanik faaliyetler sonucu, inceleme alanının kuzeydoğusundaki Kemerhisar volkanitlerinin Üst Miyosen ve Eosen yaşlı kayaçları örttüğü gözlenmiştir.

Pliyosen'den zamanımıza kadar süren aşınma işlemleri bölgeye bugünkü morfolojik durumunu kazandırmıştır. Bölgede Eosen ve Üst Miyosen yaşlı sedimanter kayaçlar ile Pliyosen yaşlı volkanik kayaçlar saptanmıştır. Eosen yaşlı Güney Formasyonu, volkanik ara katkılılar kapsayan kumtaşı-şeyl ardalanması şeklindedir. Üst Miyosen yaşlı gölssel birimler tarafından uyumsuz olarak üzerlenir.

Altay Formasyonu Üst Miyosenin tabanını oluşturur. Kızıl ve yeşil renkli kumtaşı-şeyl ardalanması şeklindeki birimin kalınlığı 200-250 m olarak hesaplanmıştır. Ulukışla Formasyonu, Altay Formasyonu üzerine uyumlu olarak oturur. Killikireçtaşı-şeyl-bitümlü şeyl ardalanması şeklindeki birim ortalama 50 m kalınlıktadır. İnceleme alanının kuzey ve güneyinde kalınlığının sıfıra ulaşarak birimin kamalandığı gözlenmiştir. Yaşı Üst Miyosen olarak bulunmuştur. Beştepeler Formasyonu bölgedeki Üst Miyosen'in en üst birimi oluşturur. Gevşek çimentolu kumtaşı ve dağılgan konglomera seviyeleri kapsar. Üst Miyosen gölünün sıglaştığı son dönemde çökelmiştir [6].

Litik tüflerle temsil olunan Kemerhisar volkanitleri Pliyosen yaşlıdır. Eosen ve Üst Miyosen yaşlı birimleri örttüğü gözlenmiştir.

İnceleme alanında Eosen dışında sakin bir yapısal durum gözlenir. Eosen'de sık ve dar kıvrımlar saptanmıştır. Üst Miyosen ise KB'ya doğru bir eğim gösterir. Yine Üst Miyosen'de faylanmaya bağlı olarak oluşmuş bazı dar ve geniş kıvrımlarda görülür. İnceleme alanındaki en önemli kırık, Boztepe fayıdır [4].

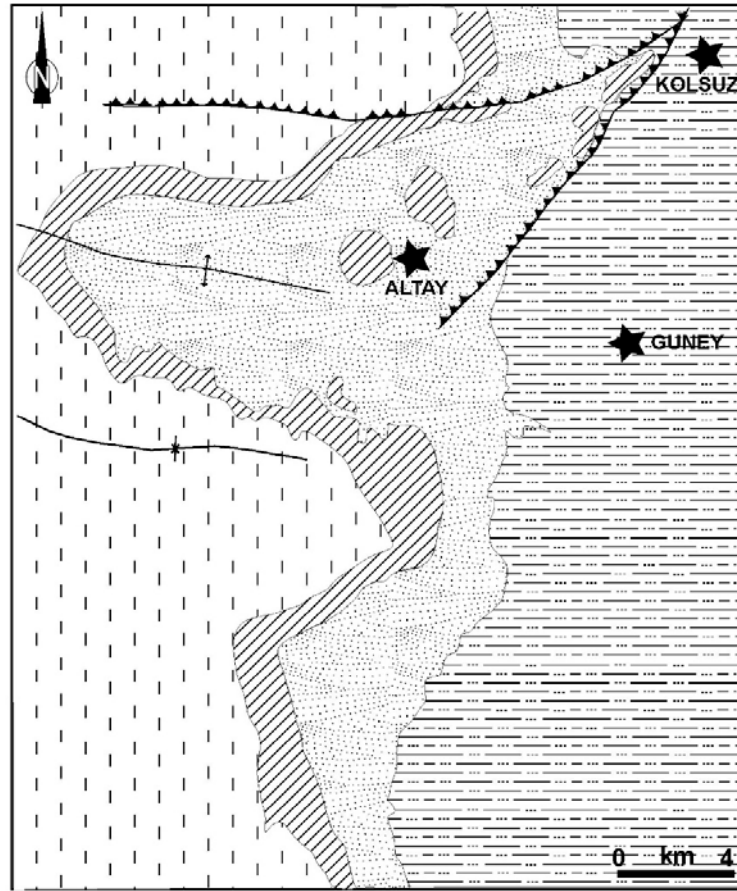


Şekil 2.1. Ulukışla bitümlü şeylerini içeren birimlerin stratigrafik kolon kesiti. (Yoldaş, 1973'dan geliştirilerek )

## 2.2. Çalışma Alanının Jeolojisi

Çalışma alanını [6] ; Ulukışla Grubu (Sansartepe formasyonu, Serenkaya formasyonu, Başmakçı kireçtaşı, Cehritepe siyeniti, Karatepe Kireçtaşı, Güney formasyonu, Tayhacı

andeziti Dikmendede tepe trakiti), Kilan grubu (Zeyvegediği Anhidritleri, Kurtulmuştepe formasyonu, Kızılöz formasyonu, Kızıltepe traverteni) Bohçadikmen Grubu (Kızılbayır formasyonu Katrandedetepe formasyonu, Beştepeler formasyonu) şeklinde gruplarken [4] ise Güney formasyonu, Altay formasyonu, Ulukışla formasyonu, Beştepeler formasyonu, Kemerhisar volkanitleri olarak sınıflandırmıştır[11]. (Harita.2. jeoloji haritası).



Harita 2. 2. Çalışma alanı jeoloji haritası (Sonel ve diğ.,1999).

### 2.2.1. Güney Formasyonu

Güney Köyü civarında gözlemlendiğinden birime “Güney Formasyonu” adı verilmiştir. Birimin yaşı [4]’a göre Eosen’dir.

Birimin genel litolojisi kumtaşı-marn kiltası ar dalanması Şeklinde olup arada ince ve seyrek olarak da konglomera ara katkıları kapsar. Formasyon, içinde tanımlanan birimler en iyi Göçmen ve Karakaya tepede gözlenir.

Kumtaşları; yeşilimsi-boz, ince taneli ve sıkı çimentolu olup çok düzgün tabakalanmalıdır. Marnlar ise yeşilimsi-boz, mavi renkli, çok ince taneli ve midye kabuğu Şeklinde kırılmalıdır. Seyrek görülen konglomeralar yuvarlaklaşmıştır, çimentolanma gevşektir.

### **2.2.2. Altay Formasyonu**

En yaygın mostraları Altay Köyü civarında görüldüğünden birime bu ad verilmiştir [4]. Formasyon, kumtaşı ve marn ar dalanması Őeklinindedir. İncelenen alanda güneyde Hacıbekirli köyü, kuzeyde Kolsuz köyü bulunmaktadır. Taşocağı Tepenin 1 km kadar güneybatısında Eosen üzerinde kalmış bir küçük mostra ile Katrandede Tepe civarında doğup kuzeye doğru akan derenin yatağını derince açtığı kesimlerinde küçük mostralar Şeklinde de görülür. Şahingüzmesi sırtının doğu yamaçları birimin en iyi gözlenebildiği yerlerdir.

Altay formasyonunun en üst seviyesini oluşturulan kumlu şeyller ile Ulukışla formasyonunun tabanını oluşturan beyaz renkli gösel killikireçtaşları bu sınırı çok açık olarak belirlemektedir. Kuzeydoğuda ise Kemerhisar volkanitleri tarafından örtülmektedir.

Altay formasyonu; Katrandede Tepede tabanda gevşek çimentolu bir konglomera ile başlar. Pembemsi renkli çimento içinde çoğunlukla siyah ve beyaz renkli kristalize kireçtaşı çakılları ile Eosen yaşlı kumtaşı ve volkanik çakılları görülmektedir. Tabakalanmasız ve dağılgan bir durum gösterir. 8-10 m bir kalınlıktaki bu seviye üzerine kumtaşları gelir. Altta seyrek şeyl seviyeleri kapsayan kumtaşları, üste doğru azalarak dereceli olarak şeyllere geçerler. Şeyllerin en üst seviyelerinde ise ince kumtaşı arakatkıları görülmektedir.

Kumtaşları; yeşil, yer yer kızıl renkli, gevşek çimentolu, iyi boylanmış, kötü tabakalanmalı ve fosilsizdir. Şeyller ise yeşil, kızıl renkli, çok ince taneli, midye kabuğu Şeklinde kırılmalı, tabakalanmasız ve fosilsizdir. Altay formasyonunun yaşı Üst

Miyosen olarak kabul edilmiştir [4].

### **2.2.3. Ulukışla Formasyonu**

Ulukışla formasyonu adını inceleme alanı dışındaki Ulukışla ilçesinden almıştır. İlçe ile olan ilgisi uzak ise de birimin taşıdığı ekonomik değeri nitelendirme ve tanınmasını kolaylaştırmak amacı ile bu adı verilmiştir [4].

En iyi gözlenebilen mostraları kuzeyde Kızıl Tepe ile Gücük Tepenin doğusunda kalan kesimlerde ve Boztepe mevkiinde, güneyde Çakmak Tepenin kuzeyi Beştepeler mevki ve Katrandede Tepe ile Karakaya Tepe arasında yer alan vadi içinde görülür.

Birim en iyi Kolsuz köyü civarında gözlenir. Birim kıltaşı-kumtaşı-şeyl ardalanması şeklindedir ve yer yer bitümlü şeyl seviyeleri içerir. Kumtaşları tabanda yeşil üstte morumsu-kızıl renkli, kaba taneli, iyi yuvarlaklaşmamış olup boylanma kötüdür. Yer yer çok iyi tabakalanmaya sahip oldukları gözlenmiştir. Kıltaşları yeşilimsi-boz, ince taneli ve sıkı çimentolu olup çok düzgün tabakalanmalıdır. Bitümlü şeyller ise yeşil, kızıl renkli, çok ince taneli, midye kabuğu şeklinde kırılmalı ince tabaka şeklinde istiflenmiştir.

Ulukışla formasyonunun güneybatı ve kuzeydoğusunda tamamen gösel kireçtaşı fasiyesinde gözlenen bitümlü şeyl içeren birimin bu yörelerde Gastropoda kavkıları ile Alg kalıntıları içermesi göl seviyesinde sığlaşmayı göstermektedir. Sığlaşma nedeniyle bitümün oluşumu için gerekli koşulların yitirilmesi bu yörelerde bitüm oluşumunun olmaması ile kanıtlanmaktadır. Çakmak Tepe ile Karakaya Tepe arasındaki kesimde göl derindir. Bu derin kesim bitüm oluşumu için gerekli koşullar varolduğu gibi buna paralel olarak yanal değişimler, merceklenmeler ve kamalanmalar görülmektedir [4].

### **2.2.4. Beştepeler Formasyonu**

Üst Miyosen yaşlı ve gösel fasiyesteki birimlerin en üstte yer alanına Beştepeler formasyonu adı verilmiştir. Bu birimin en iyi gözlenebildiği Beştepeler mevkiinden dolayı konulmuştur [4].

Kuzeyde Gücük tepe ve Kızıltepe arası da Beştepeler Formasyonunun en iyi gözlenebildiği yerlerden biridir.

Kumtaşları; tabanda yeşil üstte morumsu-kızıl renkli, kaba taneli, iyi yuvarlaklaşmamış olup boylanma kötüdür. Yer yer çok iyi tabakalandıkları gözlenmiştir. Marnlar ise yeşilimsi-boz, yer yer kırmızımsıdır. İnce taneli olup midye kabuğu şeklinde kırılırlar. Kötü tabakalanmalıdır. Killikireçtaşları; beyaz renkli olup marnlar içinde ince arakatkılar şeklindedir. Konglomeralar kızıla kaçan alaca renklidir. İyi yuvarlaklaşmış, çubuk şekilli tanelerden oluşmuşlardır. Gevşek çimentolu olduklarından kolayca dağılırlar. Gevşek çimentolu konglomera ve kumtaşlarının kolayca aşınması Beştepeler formasyonuna yayvan küçük tepelikler şeklinde bir topografik görünüm sağlamıştır.

#### **2.2.5. Kemerhisar Volkanitleri**

İnceleme alanının kuzeydoğu köşesinde 9 km<sup>2</sup> lik bir alanda görülen birimin yaygın mostraları Kemerhisar yakınında gözlendiğinden birime Kemerhisar volkanitleri adı verilmiştir. Birimin altta Güney, Ulukışla ve Beştepeler formasyonlarını örttüğü gözlenmiştir. İnceleme alanında görülebilen kalınlığı 50 m dir. Birim litik tüf olarak adlandırılmışlardır. Birimin yaşı stratigrafik durumuna göre Pliyosen olarak kabul edilmiştir. Topografyadaki görünüşü düz yüzeyli, fazla yüksekliği olmayan tepeler şeklindedir.



## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3. 1. 1. Bitümlü Şeyl

Bitümlü şeyllerin gerçek bir tanımı olmamakla beraber; ince taneli ve laminalı bir yapıya sahip sedimanter kayalar olarak adlandırılmıştır [18]. Kerojen içeren ince taneli, mumsu organik madde içeren yapıya sahip kayalardır.

Organik kayaların düzensiz bir şekilde içerdikleri organik maddeler; organik petrografi tarafından tümüyle kerojen olarak adlandırılır. Jeokimyasal açıdan ise kerojen ve bitüm olarak iyi ayrı şekilde adlandırılır. Organik çözücülerde çözünebilir organik maddelere 'bitüm', çözünemeyen maddelere ise 'kerojen' denilmektedir [19].

Kerojen karbon, hidrojen, azot, kükürt gibi bileşenlerinden oluşan organik bir maddedir. Ayrıca kerojen kloroform gibi petrol çözücüsünde çözünme özelliği göstermez.

Bitümlü şeyller birincil grup olan kömür grubuna dahildir. Bileşimi ;

1. İnorganik bileşenler ve/veya mineral kesim

2. Organik bileşenler ve/veya maseral kesim

İnorganik bileşenler; çevresel koşullara bağlı olarak değişik mineral grupları sunabilir. Bu koşullar; çökme ortam türü, iklim ve paleoortamsal koşullara bağlıdır. İnorganik bileşenler (mineraller) çökme koşulları hakkında önemli bilgiler sunar ve genellikle kuvars, kil, karbonat, sülfid, sülfat, zeolit ve evaporit minerallerinden oluşmaktadır.

Bitümlü şeyller kömürde olduğu gibi eksinit, vitrinit ve inetinit grubu maseraller içerir. Kömürden farklı olarak hidrojen bakımından zengin alg, plakton gibi mikroorganizma ve bitkiler de içermektedir [18].

Bitümlü şeyl oluşumu, göl ortamında yaşayan algler ve çeşitli etkenlerle ortama karadan taşınan spor-polenin inorganik materyal ile birlikte çökmesi sonucu gerçekleşir. Kalın bitümlü şeyl yataklarının oluşabilmesi için, genellikle sakin ve indirgen bir ortam ile

aynı ortamda bol organik madde bulunması şarttır. Organik maddenin oksidasyona uğramaması ve dolayısı ile korunabilmesi için organik çamur oluşturarak kısa sürede depolanması ve gömülmesi gerekir. Organik bileşenler (maseraller) ise çökelme ortamı yanında bitümlü şeylin kalitesine yönelik önemli bilgiler sunar.

Yukardaki koşulları sağlayabilecek çökelme ortamları; Büyük göl ortamları, sığ denizel ortamlar ve küçük göl ortamlarıdır.

### **3.1.2. Kil**

Killer tane boyutu 0,02 mm'den küçük ince taneli sedimanter yapılardır. Magmatik ve metamorfik kayalarda bozunma ürünü olarak bulunabilirler fakat genel itibari ile %40'tan fazla bir oranla sedimanter kayaları oluştururlar. Killer sediman-su ara yüzeyinin altında gölsel ortamlara taşınarak ve ya alterasyonla oluşurlar [20].

Kimyasal yapılarında Silisyum elementi bulunur ve ana yapısını da  $(SiO_4)^{-2}$  tetraederi ve jipsitik veya brustik karakterde olan oktaederden oluşur. Si tetrahederin köşelerinde yer alır ve oktahederle bir hegzogonal bir kafes oluşturur. Tetrahederin tepesi bir noktada aynı yönde yer alır ve bu birim tetrahedral yaprak olarak tanımlanır [21].

Killer yapısal olarak büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olduklarından sınıflandırılmaya gerek duyulmamıştır. Sınıflandırma silis tetrahedral yaprağının alüminyum oktahedral yaprağına oranıdır.

Genel hatlarıyla ayırlama yapılması gerekirse özellikleri şu şekildedir;

\*Mineralojik özelliklerine göre killer,

\*Yapılarına göre,

\*Kimyasal içeriklerine,

\*Fiziksel özelliklerine,

\*Üretim yerine ve ya yatağına göre

\*Kullanım alanlarına göredir.

Çalışma kapsamında belirlenen Killerin Mineralojik Özelliklerine Göre Sınıflaması aşağıda sunulmuştur;

### 3.1.2.1.Kaolin

Bu gruba ait mineraller çoğunlukla kil malzemeleri içinde sayılırlar. Kaolin grubunun bütün üyelerine ait spektrumlar önemli ölçüde benzerlik gösterir. Özellikle tane boyu ve şeklinden kaynaklanan bu toplu benzeyiş özellikleri , 1100-1150 cm<sup>-1</sup> absorpsiyon düzenindeki değişim ile 1200-250 cm<sup>-1</sup> aralığında izlenir.

Kaolinit üç saf polimorfu olan kaolinit, dikit ve nakrit birbirinden pozisyonlarındaki ve OH<sup>-</sup> gerilim bantlarına ait bağıl yoğunluklardaki farklılıklar ile kolayca ayırt edilebilirler.

\*Kaolinit ; Al<sub>4</sub>{(OH)<sub>8</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>} ,

Sertliği ; 2,0-2,5

Özgül ağırlığı; 2,61-2,68

Sistem ; Triklitik

Renk; Renksiz veya bazen soluk sarımsıdırlar.

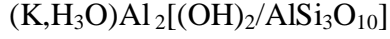
Sönme ; (010) yüzeyinde açısı; +/- 3 derecedir.

\*Dikit; Kalkopirit, pirit gibi sülfür mineralleri ile beraber kayaçların çatlak ve boşluklarında bulunur. Kaolinite kıyasla biraz daha büyük, en çok yaklaşık olarak 0,5 mm büyüklüğünde iyi gelişmiş kristallere sahip, kil mineralleri arasında optik işareti + olan tek mineraldir.

\*Nakrit; Mermer boşluklarında ikincil minerali,pegmatitlerde alkali feldispatların bozunma ürünüdür. Çoğu zaman 5 mm'den büyük kristaller halinde bulunur. Şişen yapıya sahiptir. Renksizdir. Kaolinit, alünit, diyaspor, jibsit, montmorillonit mineralleri ile beraber bulunur [22].

### 3.1.2.2. İllit

Bileşimleri değişkenlik gösterdiğinden spektrumları da değişkenlik gösterebilir. 825-750 cm<sup>-1</sup>



Sertliği; 2

Özgül ağırlığı; +,- 2,75

Sistemi; Monoklinik sistem

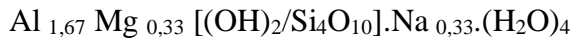
Renk; Renksiz

Granit, pegmatit ve gnayslarda muskovitin hidrotermal ve hidrik koşullarında değişimi sonucu oluşur. İllitler genel itibari ile gevşek kayalarda ve diyajenez geçirmiş killi kayaların temel bileşeni olarak bulunur [22].

### 3.1.2.3. Montorillonit

Kristal yapılarındaki tabakalar arasına su, organik madde alabilmeleri ve şişme özelliği göstermeleri, iyon alışverişi yapabilmeleri en önemli özellikleridir. Spektrumları değişkenlik gösterebilir, belirli bir aralık söylenemez.

Kristal yapıları benzerlik gösterdiği için montmorillonit grubu mineralleri adı altında nontronit, saponit, vermikülit mineralleri adı altında da toplanabilir.



Sertliği; 1-2

Özgül Ağırlığı; 2,0

Sistem; Monoklinik

Renk; İnce kesitte daima renksizdir.

\*Nontronit;  $Fe_2^{+3} [(OH)_2/Al_{0,33} Si_{3,67} O_{10}]. Na_{0,33} (H_2O)_4$  bileşimindedir.

İncekesitte yeşilimsi renk tonuna sahip sarı bir renk gösterir. Biyotitle benzer ışıkırma indisine sahiptir. Işıkkırma indisi büyüktür. Olivinin hidrotermal koşullar altında çatlaklardan itibaren oluşan yapılardır. Gnays ve granitler gibi koyu renkli kayaçların içinde bulunan minerallerin hidrotermal etkilerle bozunması sonucu da oluşabilir. Toprak oluşum zonlarında bulunabilir [22].

\*Vermikülit;  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2/\text{Al}_{>1}\text{Si}_{<3}\text{O}_{10}]\cdot\text{Mg}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$  bileşimindedir.

Rengi incekesitte kahverengimsi-yeşilimsi bir renk ve pleokroyizma gösterir. Kristalleri bazen cm büyüklüğüne ulaşabilir. Granit, siyenit gibi aist bileşimli sokulumların çevresinde bulunan bazik bileşimli kayaçların hidrotermal metasomatizması sonucu oluşur. Korund, apatit, klorit, talk ile beraber aynı ortamlarda bulunabilir. Sedimanter ortamlar da vermikülit illite dönüşür [20,22].

\*Saponit;  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3 [(\text{OH})_2/\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}]\cdot\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$  bileşimindedir.

Renksizdir. Fe bakımından zengin olanları yeşil bir renk gösterir. Kristallerin küçüklüğü dolayısıyla incekesitte saptanması zordur. Dolomitik kireçtaşlarının metasomatizması esnasında çatlaklarda saponit oluşabilir [20].

### 3.1.3. Nanokil

Nanoteknoloji, moleküler düzeyde kontrol ile madde ve malzemelerin düzenlenmesidir. Bu amaçla nanoteknoloji, nanoboyutta malzeme üretimi, özelliklerinin incelenmesi ve bu materyallerin fonksiyonel uygulamalarını sağlayan disiplinlerarası uygulamaları ifade eden bir bilim dalıdır. Bir nanometre içine ancak iki ya da üç atom yan yana dizilebilir yani nanoboyutlarda bir malzemeyi yaklaşık 100-1000 atomun bir araya gelerek oluşturduğu söylenebilir. Bildiğimiz birçok molekül de bu nanoyapı tanımına girmektedir. Ulusal Nanoteknoloji Birliği'ne (NNI) göre 'nanoteknoloji' çalışmaları yaklaşık 1-100 nm boyut aralığında madde ile kontrol edilebilir bir biçimde araştırma geliştirme faaliyetlerinde bulunmak için, nanoboyutlu yapısı sayesinde yeni özellikler kazanmış yapılar, cihazlar, sistemler meydana getirmek ve kullanmak ya da var olanların işleyişlerini anlamak için, maddenin nano boyuttaki özelliklerinden istifade etmek amacıyla üzerinde görüntüleme, ölçme, modelleme ve işleme yapılması için ve bütün bu özellik ve fonksiyonların kontrol edilebilir sistemler olarak nano boyuttan

makroskopik skalaya taşınması için uygulanmaktadır.

Nanokiller nanometre aralığında, en az tek boyutlu olan ve aynı zamanda boy-en oranları yüksek olan partiküllerdir. Bu partiküller de en önemli oran boy-en oranıdır. Araştırmalarda tercihen yassı yapılı, kalınlığı 1 nano metreden daha az killer kullanılmaktadır. Uzunluk-genişlik ve boy-en oranına göre iki farklı tercih aralığı kullanılır. Bunlardan uzunluk-genişlik açısından tercih edilen nanokiller mikron aralığındaki killerdir. Boy-en aralığında tercih edilen killer ise 300:1 ile 1500:1 aralığında bulunanlardır. Bunların tabaka yapıları sayesinde 1 gramı 700 metrekare alanı kaplayabilmektedir.

Nanokil çalışmalarında en çok kil mineralleri içerisinde montmorillonit tercih edilir. Diğer minerallerin bazıları sentetik yapıda olduklarından, maliyet konusunda yetersiz kalmaktadır. MMT ise doğaldır. Bundan dolayı MMT polimerde kullanım açısından en çok kabul gören kil mineralidir. MMT killeri tabakalı yapısı ve kalınlığının 1 nanometreyi geçmemesinden ötürü önem arz ederler. Boy-en oranı ortalama 1000:1 'dir.

### **3 .2. Metod**

#### **3. 2. 1. Örnekleme**

Çalışma amacına yönelik olarak Niğde – Ulukışla Beştepeler mevkiinden yüzey örnekleri alınmıştır (Resim.1.Çalışma alanına ait yüzey örnekleri)



Resim 3. 1. Çalışma alanına ait yüzey örnekleri



Resim 3. 1. Çalışma alanına ait yüzey örnekleri





Resim 2. 3, Çalışma alanına ait yüzey örnekleri

Resim 1, 2 ve 3 örneklerinde gözlenen bitümlü şeyllerden elde edilen kil mineralleri üzerinde çalışmalar yürütülmüştür.

Yüzey örneklerinin yanı sıra MTA tarafından Badakta açılan sondaj karot örnekleri de kullanılmıştır. (**Resim 3. 6.** Badak kuyusu bitümlü şeyl karot kutusu).





Resim 3. 3. MTA Badak kuyusu



Resim 3. 4. Badak kuyusunda elde edilen petrol



Resim 3. 5. Badak kuyusu bitümlü şeyl karot kutusu



Resim 3. 6. Badak kuyusu bitümlü şeyl karotları

Örnekleme dışında tüm çalışmalar Laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup, kullanılan yöntemler aşağıda sunulmuştur.

### **3. 2. 2. Petrollü şeylden petrol çıkarımı**

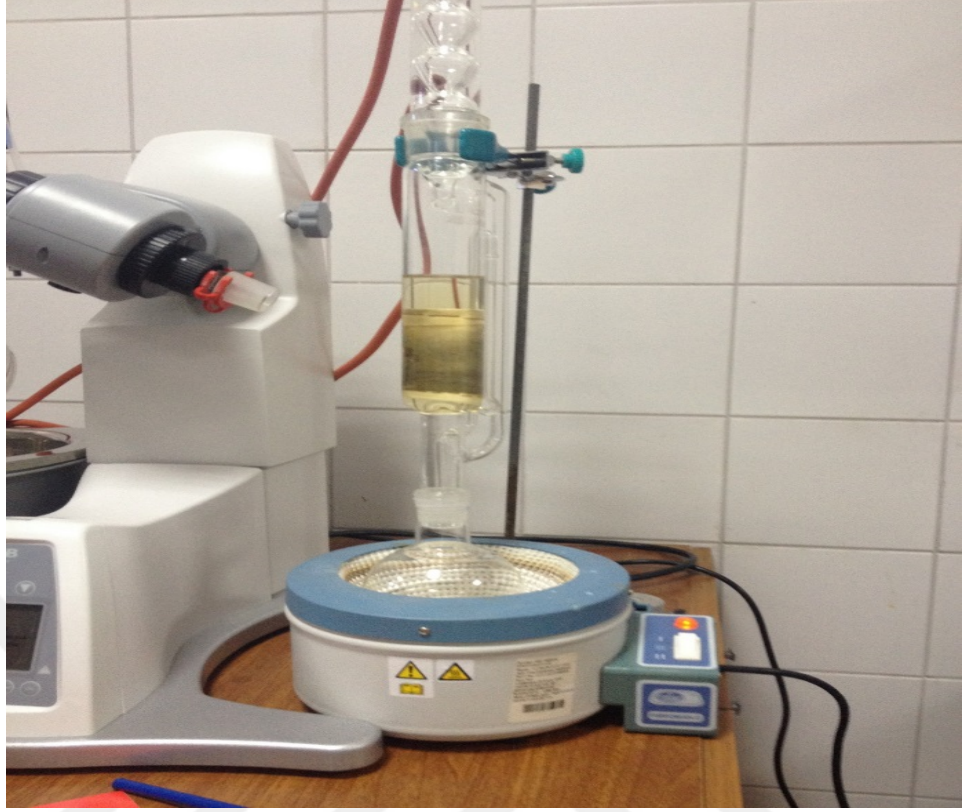
Bu çalışmada petrollü şeylerdeki killerin organik maddeden tamamen soyutlanabilmesi için klasik piroliz-retordlama yöntemi yerine Soxhlet Ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır.

#### **3.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu**

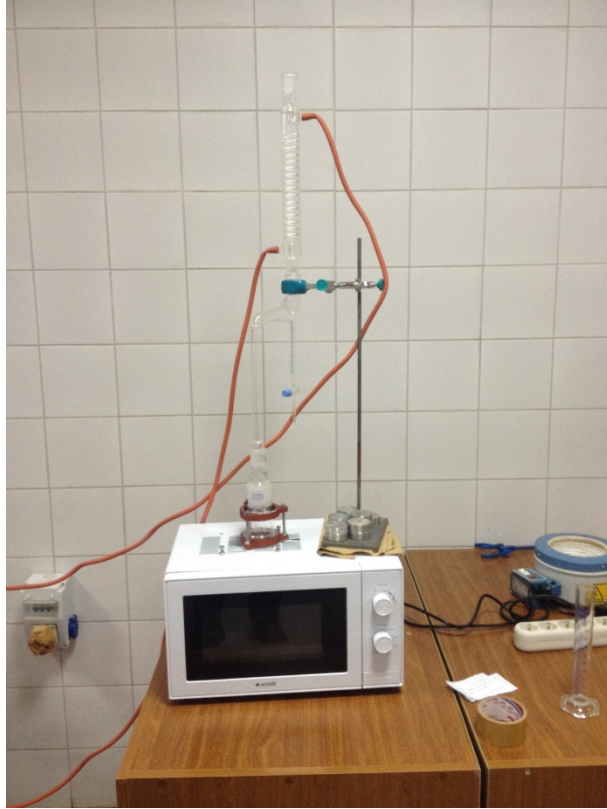
Bitümlü şeyl örneklerinin geleneksel bir yöntem olan Soxhlet yöntemi ile organik bileşen analizleri yapılmıştır (Resim.8. Soxhlet Ekstraksiyonu). Bu amaçla ısıtıcı olarak 250 mL ekstraktör ve 500 mL balon hacimli klasik Soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır. Çözücü olarak 1:1 oranında Tetrahidrofur (THF) ve Diklorometan (DCM) kullanılmıştır.

#### **3.2.2.2. Mikrodalga destekli soxhlet ekstraksiyonu**

Karşılaştırma amaçlı olarak bitümlü şeyl örneklerinin mikrodalga destekli Soxhlet yöntemi ile organik bileşen analizleri yapılmıştır (Resim. 9. Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu). Bu amaçla araştırma ekibi tarafından piyasadan satın alınan bir mikrodalga fırın, Soxhlet ekstraksiyon sistemi ile kombine edilmiştir. Isıtma işleminin mikrodalga sistemi ile gerçekleştirildiği bu sistemde ısıtma işlemi için optimum güç ayarlaması denemeleri yapılmıştır. Uygun güç olarak 200 watt skalasında analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak yine geleneksel sistemde kullanılmış olan 1:1 oranında Tetrahidrofur (THF) ve Diklorometan (DCM) kullanılmıştır.



Resim 3. 7. Soxhlet Ekstraksiyonu



Resim 3. 8. Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu





Resim 3. 9. Rotary evoparatör

Gerek soxhlet gerekse mikrodalga destekli soxhlet yöntemi ile çözeltiye alınan petrol rotay evoparatör yardımı ile çözücünden ayrıştırılmıştır (Resim 9, Resim 10).



Resim 3. 10. Çözücünden ayrılan petrolün alınması işlemi ve şeyl petrolü

Resim 11’de görüldüğü gibi petrolü alınmış bitümlü şeylden geri kalan kil mineralleri saflaştırma işlemine alınmıştır (Resim 12 ).

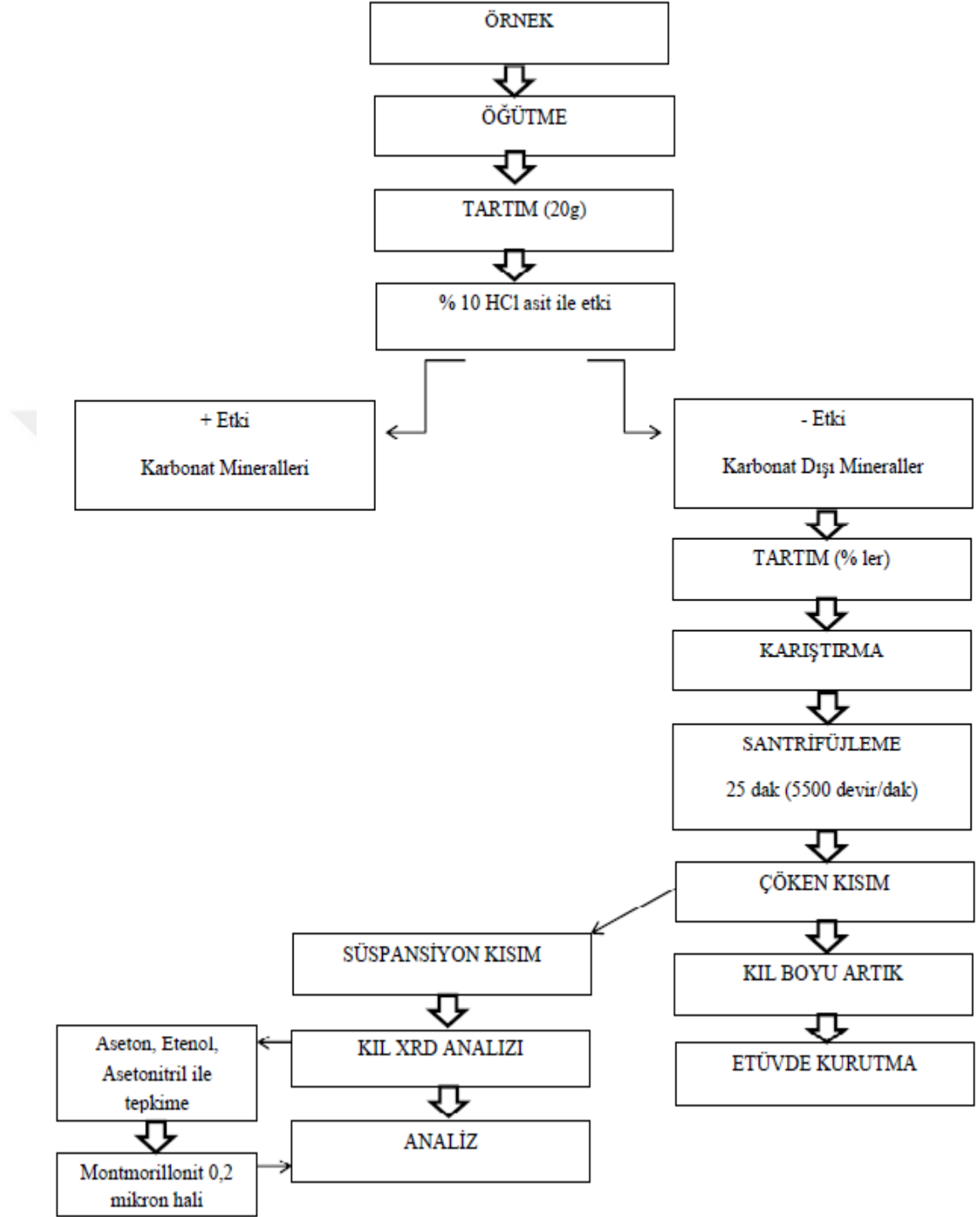


Resim 3. 11. Şeyl petrolü alınmış artık kil

### 3. 2. 3. Kil boyu ayırma

Tüm kaya XRD analizleri yapılan numuneler içinde Montmorillonit minerali olduğu tespit edilen numuneler ayrılmıştır. Ayrılan bu numuneler saflaştırılmak amacıyla aseton, asetonitril, etanol çözücülerle ultrasonik havuzda karıştırılarak santre edilmiştir. Santre edilen bu numuneler 0,2 mikron boyutuna getirilmiş ve elde edilen süspansiyonlar tekrar kil XRD yapılarak, killerin saflığı ölçülmüştür.

Yapılan XRD analizleri sonucunda en iyi sonuç aseton dan alınmış ve % 95’e yakın saflık elde edilmiştir.



Çizelge 3. 1. Kil ayırma işlemleri akım şeması

Önceki bölümde tüm organik maddelerden ayırtlanan örnekler üzerinde yukarıdaki tabloda verilen akım şeması doğrultusunda kil mineral ayırma işlemleri yapılmıştır.

### 3.2.4. Safılaştırılan kil yapılarının karakterizasyonu

#### 3.2.4.1. Boyut ve yük dağılımlarının belirlenmesi



Resim 3. 13. Master Sizer (Boyut Dağılımı Analizi)

Killerin boy-boy dağılımlarını belirlemek amacıyla Master Sizer (Malvern marka, 3000 model, İngiltere) cihazı kullanılmıştır. Master Sizer, bir çözelti içindeki parçacıkların boyut dağılımını ölçmekte kullanılan bir teknik olup Lazer Saçılımı prensibine göre çalışmaktadır. Lazer Saçılımı metodu, seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine; buna bağlı olarak da parçacığın büyüklüğüne, ortamın vizkositesine ve sıcaklığa bağlıdır.

Safılaştırılan killerin boyut dağılımı Master Sizer cihazı ile şu şekilde ölçüldü: Safılaştırılan kil kısımları, deiyonize su ile seyreltildi ve yaklaşık 2 gr örnek, 100 ml küvet içerisine konularak gerekli ölçümler gerçekleştirilmiştir.



### 3.2.4.2. Kimyasal özelliklerin belirlenmesi

#### FTIR Spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy)

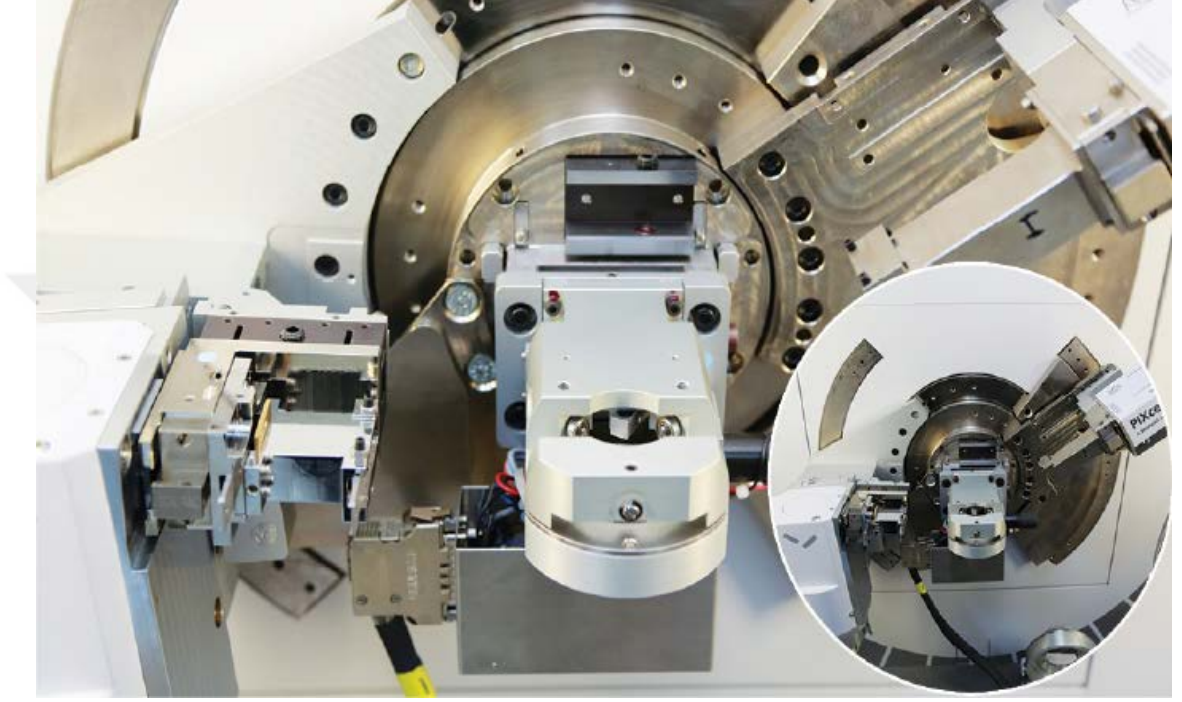


Resim 3. 14. FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy)

Bu çalışmada saflaştırılan kil yapılarının kimyasal bağlanma yapılarının analizleri Bruker marka, Vertex 70 model (Almanya) FTIR spektrofotometresi (Fourier transform infrared spectroscopy) ile gerçekleştirildi. Analizler  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında ve  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte yapıldı. Elde edilen kil numuneleri 24 saat boyunca Etuv cihazı (Marka, Model, ülke) ile  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kurutulan örneklerin FTIR spektrumları alınmıştır. Elde edilen FTIR spektrumları değerlendirilerek elde edilen kilerin kimyasal yapıları arasında fark olup olmadığı incelenmiştir.

### 3.2.4.3. Fiziksel değişim yapısının belirlenmesi

#### 3.2.4.3.1. XRD (X-Işını Difraktometresi)



Resim 3. 15. XRD (X-Işını Difraktometresi)

Organik kısımdan ayrılarak elde edilen inorganik kısımdaki killerin kristal ve fiziksel değişimleri XRD ile analiz edildi. Çalışma kapsamında Ulukışla ve Badak bitümlü şeyl kayaç toz numuneleri ve mikrodalga ekstraksiyon sonrası elde edilen inorganik kısımları arasındaki kristal ve fiziksel değişimleri incelendi. XRD analizi için Panalytical marka Emyrean model cihaz kullanıldı.

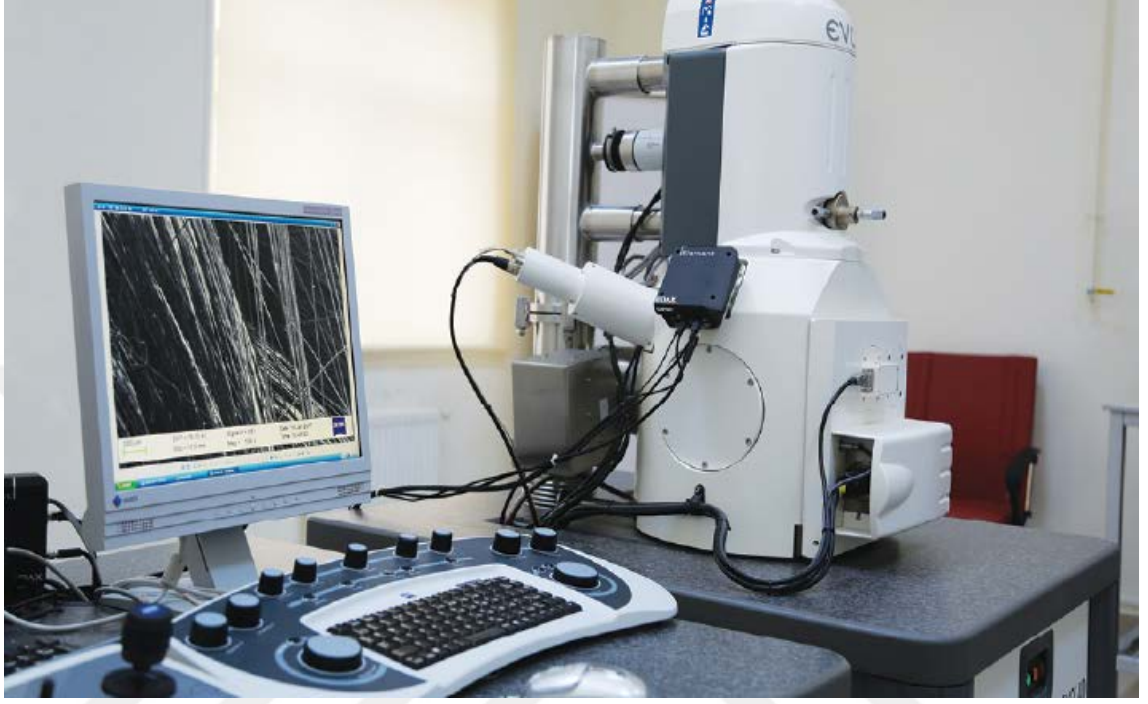
### 3.2.4.3.2. TGA (Termogravimetrik Analizi)



Resim 3. 16. TGA (Termogravimetrik Analizi)

Elde edilen killerin enerji değişimindeki farklılık TGA ile analiz edildi. Çalışma kapsamında Ulukışla ve Badak bitümlü şeyl kayalardan mikrodalga ekstraksiyon sonrası elde edilen inorganik kısımları kristalin yapısındaki faz değişimleri incelendi. Çalışma kapsamında Linseis marka TGA PT1000 model cihaz kullanıldı.

### 3.2.5. Yüzeş morfolojisinin belirlenmesi



Resim 3. 17. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Elde edilen killerin yüzeşel özellikleri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelendi. Çalışma kapsamında Ulukışla ve Badak bitümlü şeyl kayaç toz numuneleri ve mikrodalga ekstraksiyon sonrası elde edilen inorganik kısımları arasındaki yüzeşel özellikleri karşılaştırmalı olarak incelendi. Çalışma kapsamında Zeiss marka EVO 40 model cihaz kullanıldı.

### 3.2.6. Mineral içerik yapısının belirlenmesi

#### 3.2.6.1. XRF (X Işıını Floresans Analizi)



Resim 3. 18. XRF (X Işıını Floresans Analizi)

Elde edilen kilerin kantitatif olarak mineral içerik yapıları XRF cihazı (Pananalytical marka, Emperian model) ile belirlendi. Çalışma kapsamında Ulukışla ve Badak bitümlü şeyl kayaç toz numuneleri ve mikrodalga ekstraksiyon sonrası elde edilen inorganik kısımlarından tetraborat ile muamele edilerek eritiş cihazı ile cam tabletler hazırlandı ve XRF cihazı ile mineral içeriği karşılaştırılmalı olarak incelendi.



### 3.2.6.2. EDX (Enerji yayımlı X-Işını Analizi)



Resim 3. 19. EDX (Enerji yayımlı X-Işını Analizi)

Elde edilen killerin kalitatif olarak mineral içerik yapıları EDX cihazı (EDAX) ile belirlendi. Çalışma kapsamında Ulukışla ve Badak bitümlü şeyl kayaç toz numuneleri ve mikrodalga ekstraksiyon sonrası elde edilen inorganik kısımlarından SEM cihazına bağlı EDX cihazı ile mineral içeriği karşılaştırılmalı olarak incelendi.

### 3.3. Literatür Taraması

Bu araştırma için yapılan literatür taraması, inceleme alanında daha önce yapılan jeolojik çalışmaların derlenmesi ile başlamıştır. Ayrıca, daha önceki araştırmacıların hazırladığı 1/25000 ölçekli jeoloji haritası sağlanmıştır. Arazi çalışmalarında kullanılmak üzere jeolog çekici, pusula, şeritmetre, örnek alma torbaları vb. gerekli araçlar temin edildikten sonra arazi çalışmalarına geçilmiştir.

### 3.4. Arazi Çalışmaları

Daha önce yapılan konuyla ilgili çalışmalarda kullanılan jeoloji haritası bu çalışmalarda

kullanılmıştır [29]. Bu harita üzerinde gösterilen bitümlü şeyl yüzleklerinden alınan sistematik örnekler ve daha önceki yıllarda MTA tarafından Badak 'da yapılan sondaj karotları laboratuvar çalışmalarında kullanılmak için örneklendirilmiştir.

### **3.5. Laboratuvar Çalışmaları**

#### **3.5.1. Boyut ve yük dağılımının belirlenmesi**

Nanokillerin boy-boy dağılımlarını belirlemek amacıyla Master Sizer ve Zeta Sizer (Malvern, İngiltere) cihazları kullanılmıştır. Zeta Sizer, bir çözelti içindeki parçacıkların boyut dağılımını ve zeta potansiyellerini ölçmekte kullanılan bir teknik olup Dinamik Işık Saçılımı (DLS) prensibine göre çalışmaktadır. Master Sizer cihazında ise, mikron boyutundaki parçacıkların boyut dağılımları Lazer Işık Saçılımı (LLS) prensibine göre çalışmaktadır. Dinamik ve Lazer Işık Saçılımı metodu, seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine; buna bağlı olarak da parçacığın büyüklüğüne, ortamın vizkositesine ve sıcaklığa bağlıdır.

Nanokillerin boyut dağılımını Master ve Zeta Sizer cihazı ile şu şekilde ölçüldü: Numuneler deiyonize su ile seyreltildi ve Master Sizer cihazı için yaklaşık 100 mL ve Zeta Sizer cihazı için yaklaşık 2 mL hacimli örnek çözeltisi, sırasıyla beher ve polistren küvet içerisine konularak gerekli ölçümler gerçekleştirilmiştir.

#### **3.5.2. Kimyasal özelliklerin belirlenmesi**

Bu çalışmada bitümlü şeyller ve onlardan elde edilen killerin kimyasal bağlanma yapılarının analizleri Bruker, Vertex 70 marka FTIR spektrofotometresi (Fourier transform infrared spectroscopy) ile gerçekleştirildi. Analizler  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ve  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte yapıldı ve FTIR spektrumları alınmıştır.

#### **3.5.3. Yüzey morfolojisinin belirlenmesi**

Bitümlü şeyller ve onlardan elde edilen killerin yüzeysel özellikleri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelendi. Çalışma kapsamında bitümlü şeyller ve nanokillerin yüzeysel özellikleri karşılaştırmalı olarak incelendi. Çalışma kapsamında Zeiss marka EVO 40 model cihaz kullanıldı.

#### **3.5.4. Kristal yapısının belirlenmesi**

Bu çalışmada bitümlü şeyller ve onlardan elde edilen killerin fiziksel değişim XRD (X-Işını Difraktometresi) ile analiz edildi. Toz numuneden pellet formları hazırlanan örneklerin XRD analizi için Panalytical marka Empyrean model cihaz kullanıldı.

#### **3.5.5. Mineral içeriklerinin belirlenmesi**

Bitümlü şeyllerin mineral içerikleri X-ışını Floresan (X-ray Fluorescence (XRF)) cihazı ile analiz edildi. Analiz şu şekilde gerçekleştirildi: Bitümlü şeyl mineral içeriğinin araştırılmasında numunelerdeki niceliksel içeriği belirlemek için spektrometre programı için numunedeki herhangi bir element kümesinin konsantrasyonunu hesaplamaya izin veren temel parametrelerin metodu uygulandı. Deney sırasında, minerallerin kütle konsantrasyonu (% ve ppm) ile orantılı olan değeri X ışını ışınlamasının yoğunluğu ölçüldü. Sonuçlar, bilinen bir konsantrasyonun dâhili standartlarıyla kıyaslama ile cihaz yazılımı üzerinde sinyallerin karşılaştırılması ile nicel olarak elde edildi.

Elde edilen killerin enerji değişimindeki farklılık TGA ile analiz edildi. Çalışma kapsamında Ulukışla ve Badak bitümlü şeyl kayalardan mikrodalga ekstraksiyon sonrası elde edilen inorganik kısımları kristalin yapısındaki faz değişimleri incelendi.



## BÖLÜM 4

### BULGULAR

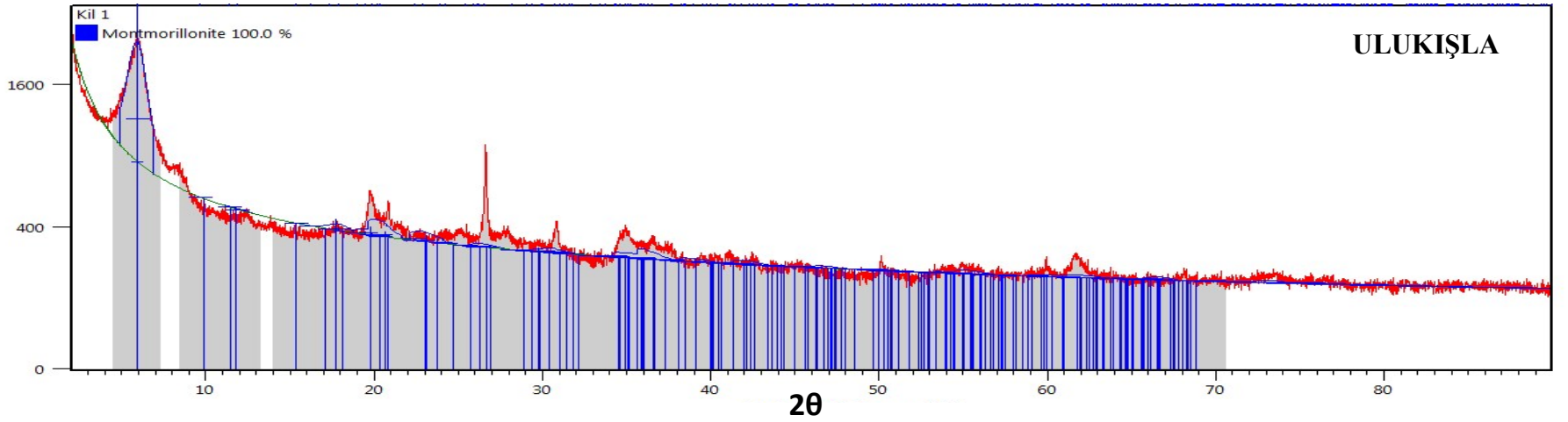
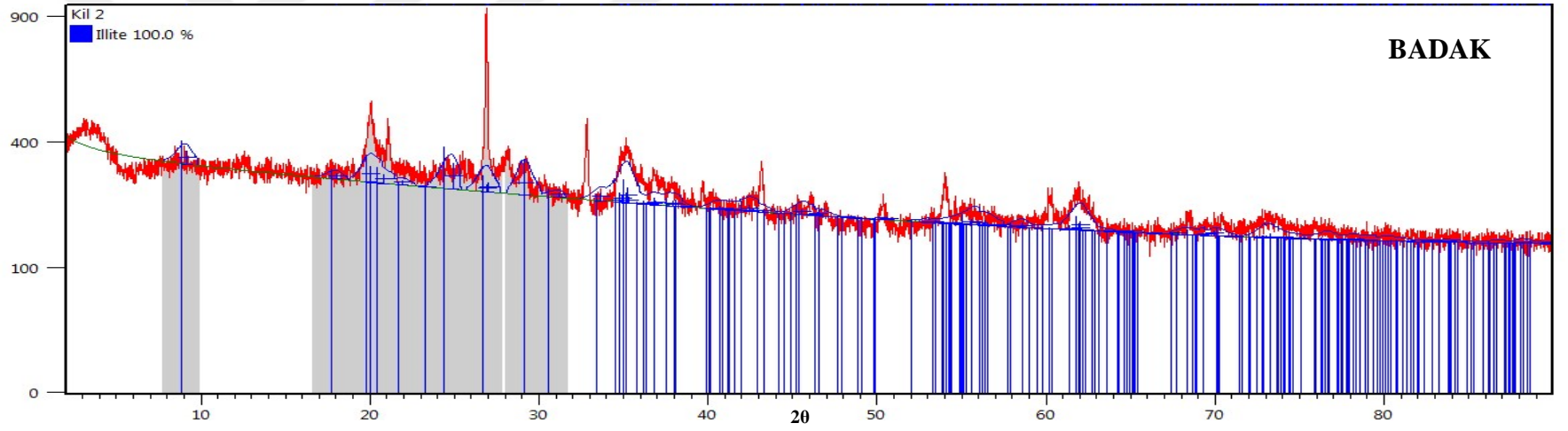
#### 4.1. XRD (X-Işını Difraktometresi)

Badak ve Ulukışla bitümlü şeyllerinden saflaştırılması ile elde edilen killerin XRD izleri Şekil 1’de verilmiştir. Kil mineralleri için literatürde verilen standart XRD spektrumu ile şekilde görülen  $2\theta$  değerleri kıyaslandığında Şekil 1’de verilen piklerin hangi minerale ait olduğu belirlenmiştir. Badak ve Ulukışla killerine ilişkin XRD spektrumu incelendiğinde Badak örneği için  $2\theta=9^\circ$  ve Ulukışla için  $2\theta=6^\circ$  de simektit piki görülmektedir.

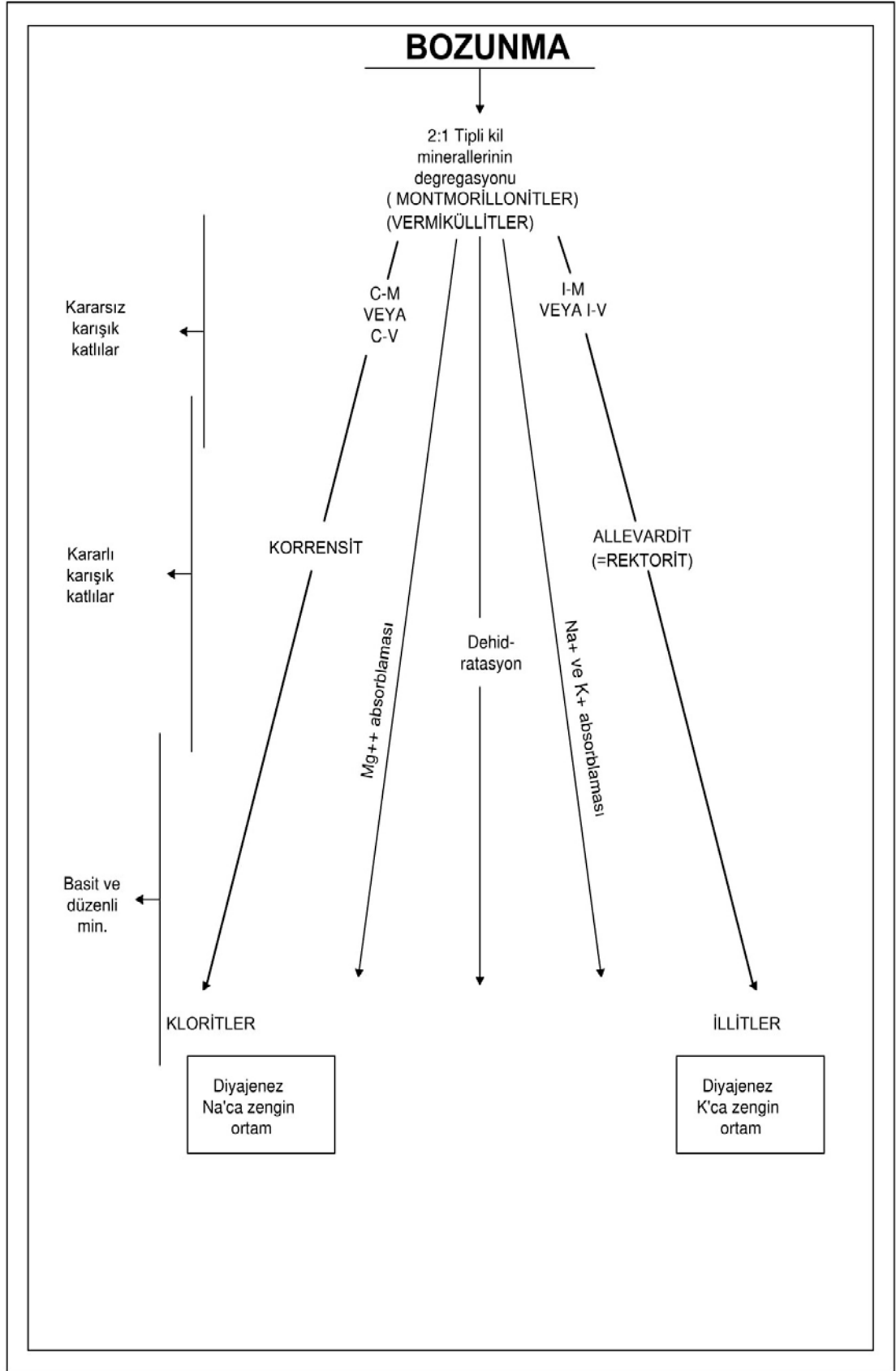
Badak bitümlü şeylinden saflaştırılan kil için  $2\theta=9, 20, 21$  ve  $27$  karakteristik pikler olarak gözlemlenirken, Ulukışla bitümlü şeylinden saflaştırılan kil için  $2\theta=6, 10, 11, 20, 27, 31$  karakteristik pikler olarak gözlemlenmiştir.

XRD analizinde Rietveld metoduyla piklerin karşılığına gelen minerallere göre yapılan kütüphane taramasına göre Badak’tan elde edilen kilin İllit mineralini içerirken Ulukışla’dan elde edilen kilin ise Montmorillonit kilini içerdiği gözlenmiştir.

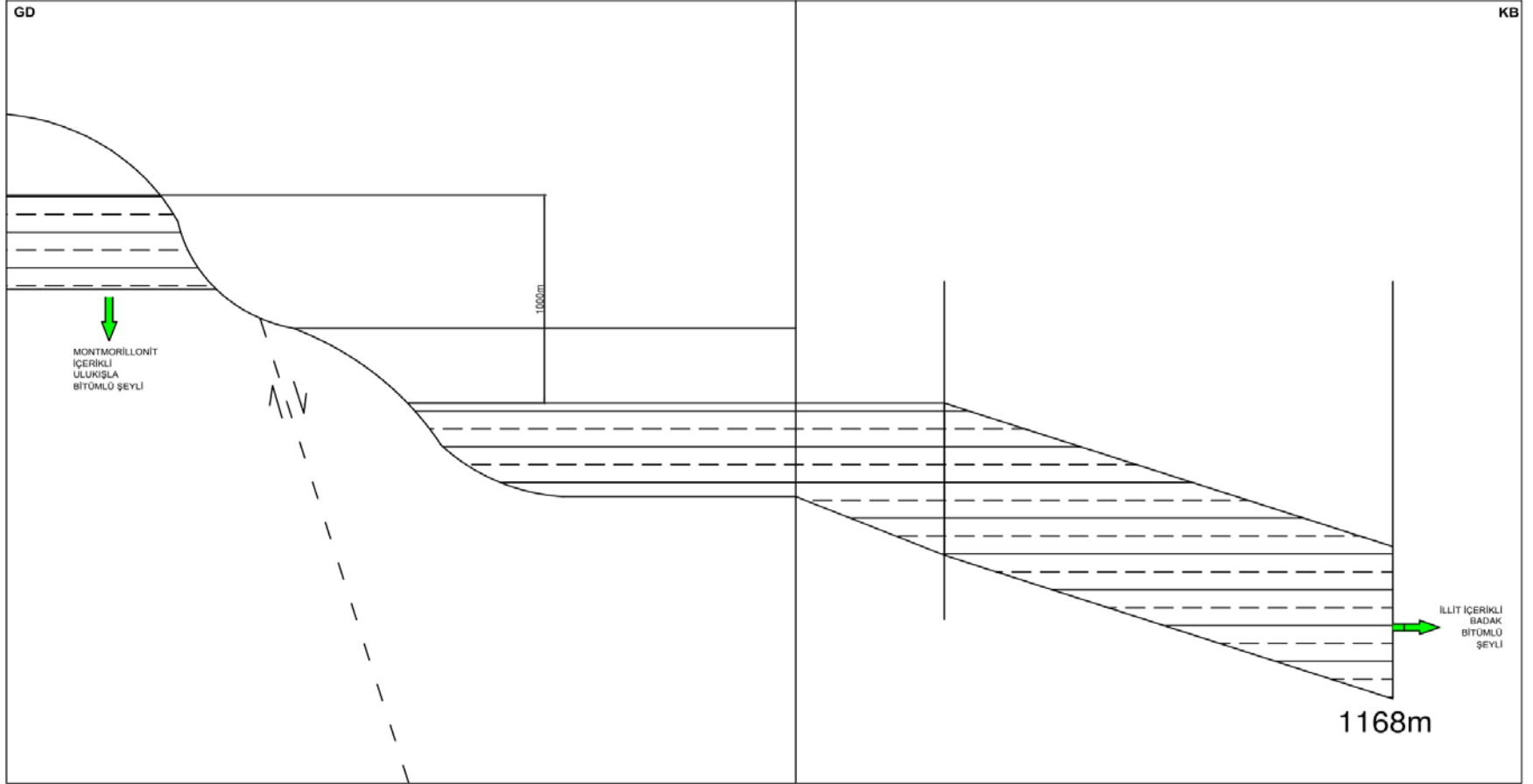
Segonzac tarafından geliştirilen, Şekil 2’ de görüleceği üzere kil minerallerinin gömülme diyajenez evrelerinden Potasyumca zengin ortamda Montmorillonitten İllite doğru bir diyajenez evriminin geliştiği saptanmıştır [23]. Bu durum jeolojik olarak Şekil 3’te görüldüğü üzere Ulukışla-Bor havzasının KB kesimlerinde büyük bir gömülmenin gerçekleştiği ve diyajenetik süreçlerle Montmorillonit - İllit mineral oluşumu saptanmıştır.



Şekil 4. 1. Badak ve Ulukışla Bitümlü şeyl örneklerine ait saflaştırılan killerin XRD spektrumları.



Şekil 4. 2.Bozunma [23]



Şekil 4. 3. Bitümlü Şeyl Korelasyonu

#### 4.2. XRF (X Işını Floresans Analizi)

Report name	Result ▼	Unit	Status	Report name	Result ▼	Unit	Status
SiO2	45.471	%		SiO2	44.571	%	
L.O.I.	! 24.959	%		L.O.I.	! 27.056	%	
Al2O3	12.512	%		Al2O3	12.421	%	
Fe2O3	6.190	%		Fe2O3	6.028	%	
MgO	5.073	%		MgO	4.848	%	
CaO	2.025	%		CaO	2.146	%	
K2O	1.545	%		K2O	1.451	%	
Na2O	0.987	%		TiO2	0.651	%	
TiO2	0.655	%		SO3	0.465	%	
SO3	0.400	%		Na2O	0.195	%	
P2O5	0.055	%		P2O5	0.052	%	
NiO	0.037	%		NiO	0.032	%	
Cr2O3	0.032	%		V2O5	0.028	%	
Mn3O4	0.027	%		Cr2O3	0.028	%	
V2O5	0.026	%		Mn3O4	0.028	%	
SrO	0.017	%		SrO	0.020	%	
ZnO	0.006	%		ZnO	0.004	%	
ZrO2	0.003	%		ZrO2	0.001	%	

Şekil 4. 4. Ulukışla bitümlü şeylerden alınan XRF analiz sonuçları

SiO2 %45,471-44,571, CaO %2,025-2,146, MgO %5,073-4,848, Fe2O3 %6,190-6,028, Na2O %0,987, Al2O3 %12,512-12,41, K2O %1,545-1,451 aralığında değişiklik göstermektedir (Şekil 3.).

Sample:	badak organik	Sample:	badak inorganik
Application:	WROXI	Application:	WROXI
Processing parameters:	WROXI	Processing parameters:	WROXI
Used calibration:	WROXI	Used calibration:	WROXI
Archive:	wroxi	Archive:	wroxi
Measured on:	4/20/2018 10:37:37 AM	Measured on:	4/20/2018 10:59:27 AM
Normalization factor:	1.226	Normalization factor:	0.9939
Sum of concentrations:	100.0000 %	Sum of concentrations:	100.0000 %

Report name	Result ▼	Unit	Status
L.O.I.	! 33.247	%	
MgO	24.871	%	
SiO2	13.536	%	
CaO	8.943	%	
SO3	8.021	%	
Na2O	7.425	%	
Al2O3	1.706	%	
Fe2O3	1.225	%	
SrO	0.414	%	
K2O	0.396	%	
TiO2	0.140	%	
P2O5	0.025	%	
Mn3O4	0.025	%	
BaO	0.018	%	
NiO	0.016	%	
Cr2O3	0.008	%	
V2O5	0.006	%	
ZnO	0.001	%	

Report name	Result ▼	Unit	Status
L.O.I.	! 27.084	%	
SiO2	24.569	%	
SO3	13.247	%	
MgO	10.309	%	
Na2O	9.746	%	
Al2O3	4.941	%	
CaO	4.766	%	
Fe2O3	3.367	%	
K2O	1.114	%	
SrO	0.427	%	
TiO2	0.288	%	
P2O5	0.044	%	
NiO	0.037	%	
Mn3O4	0.036	%	
Cr2O3	0.022	%	
V2O5	0.013	%	
BaO	0.006	%	
ZnO	0.003	%	

Şekil 4. 5. Badak bitümlü şeylerden alınan numunelerin XRF analiz sonuçları

SiO2 % 13,536-24,569, CaO %8,943-4,766, MgO %24,871-10,309, Fe2O3 1,225-3,367, Na2O 7,425-9,746, Al2O3 %1,706-4,941, K2O %0,396-1,114 aralığında değişiklik göstermektedir (Şekil 4. )

Tablo 4. 1. XRF Analizi Sonuç Karşılaştırma Tablosu

	Ulukışla %	Badak %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,471 - 44,571	13,536-24,569
<b>CaO</b>	2,025 - 2,146	4,766 – 8,943
<b>MgO</b>	5,073 - 4,848	10,309 - 24,871
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,190 - 6,028	1,225 – 3,367
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,987 - 0,195	7,425 – 9,746
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,512 - 12,421	1,706 – 4,941
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,545 - 1,451	0,396 – 1,114

Bu sonuçlara göre; Ulukışla Bitümlü şeyl örneklerindeki SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O oranlarında Badak Bitümlü şeyl örneklerine göre daha yüksek %'lik değer saptanmıştır. Bununla birlikte Badak Bitümlü şeyl örneklerindeki CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O oranlarında Ulukışla Bitümlü şeyllere göre yükselen %'ler saptanmıştır.

Bu sonuçlara göre; Badak Bitümlü şeyl örneklerinde CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O oranları Ulukışla örneklerine göre yüksek % değerler, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O oranlarında ise düşük %'ler saptanmıştır.

#### 4.3. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrokopisi)

Farkli bölgelerden (Ulukışla ve Badak) alınan bitümlü şeyl örneklerinden ayrıştırılan kil kısımlarının kimyasal yapı özellikleri FTIR analiz yöntemiyle karşılaştırılarak incelenmiş ve ortaya koyulmuştur. FTIR spektrumlarının (Şekil. 5. ) sonuçları her bir kil için literatürdeki spektrumlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiş ve killerin kimyasal yapıları çeşitli fonksiyonel gruplara uygun gelen karakteristik absorpsiyon bantlarının varlığı ile belirlenmiştir. Spektrumlar hem ulukışla bitümlü şeyl kiline hem de badak bitümlü şeyl kiline ait karakteristik pikleri içermektedir.

Badak bölgesinden alınan Bitümlü şeyl kayaçlarından ayrıştırılan kilin karakteristik absorpsiyon bantları: 3420-3210 cm<sup>-1</sup> (-OH grupları gerilmesi), 1490 cm<sup>-1</sup> (-OH bandı (hidratlanma)1050 cm<sup>-1</sup> (C-H eğilme bandı), 1018 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si gerilme bantları), 915 cm<sup>-1</sup> (Al-Al-OH bandı), 885 cm<sup>-1</sup> (Al-Fe-OH bandı), 680 cm<sup>-1</sup> (kristallenme), 530 ve 460 cm<sup>-1</sup> (O-Si-O bükülme bandı), 510 cm<sup>-1</sup> (Al-O bandı bandı).

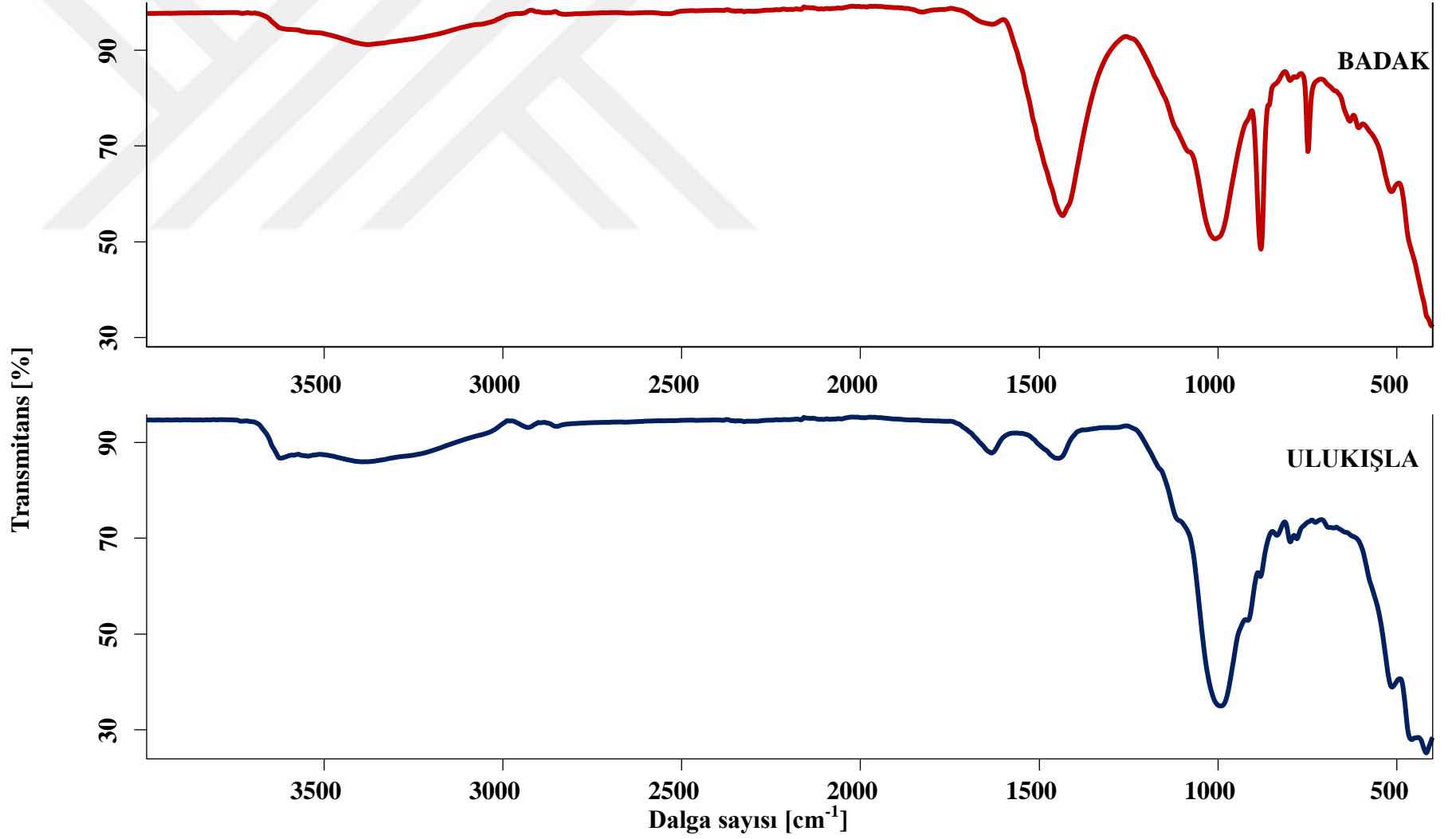
**Ulukışla bölgesinden alınan Bitümlü şeyl kayaçlarından ayrıştırılan kilin karakteristik absorpsiyon bantları: 3690 cm<sup>-1</sup> (H-bağlı -SiOH ve -OH grupları**

gerilmesi), 3440  $\text{cm}^{-1}$  (-OH grubu bantları (hidratlanma)), 2945  $\text{cm}^{-1}$  (CH gerilme bandı (alkil grup)), 2879  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  içerisinde C-H bandı), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=O bandı), 1457  $\text{cm}^{-1}$  (C-H eğilme bandı), 1056  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si gerilme bantları), 922  $\text{cm}^{-1}$  (-SiOH içerisindeki Si-O gerilmesi), 785  $\text{cm}^{-1}$  (C-H eğilme bandı), 510  $\text{cm}^{-1}$  (Al-O bandı bandı), 470  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O bandı).

Ulukışla ve Badak bölgesinden alınan bitümlü şeyl örneklerinden saflaştırılan killerin absorpsiyon bantları incelendiğinde Ulukışla bölgesi bitümlü şeyl kayacına ait olan kilin karakteristik absorpsiyon bantlarının literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında montmorillonit kilinin karakteristik absorpsiyon bantlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Patel ve diğerleri, 2006; Cai ve diğerleri, 2007; HOLTZER ve diğerleri, 2011; Mekewia ve diğerleri 2016). Badak bölgesindeki bitümlü şeyl kayacına ait kilin ise yüksek yoğunluklu olarak illit minerali karışık kil karakteristik absorpsiyon bandına sahip olduğu gözlemlenmiştir (Davarcıoğlu ve Kayalı, 2007; Pironon ve diğerleri, 2003).

FTIR analizleri sonucunda elde edilen bulgular XRD analizlerinde edilen bulguları desteklemektedir. Ulukışla bitümlü şeyl kili montmorillonit içerirken badak kili illit içermektedir.





Şekil 4. 6. Ulukışla bitümlü şeylerden alınan numunelerin FTIR analiz sonuçları

#### 4.4. Yüzey morfolojisi (SEM) analizleri

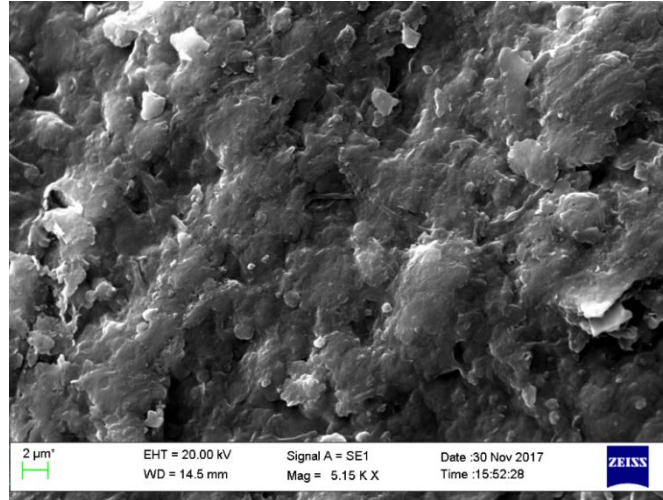
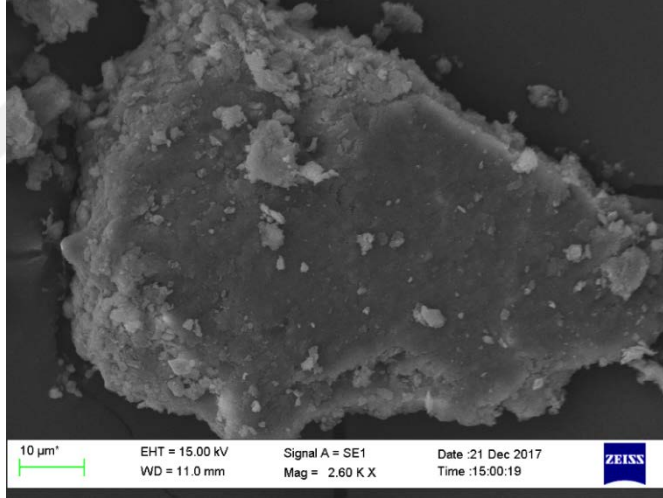
Farklı bölgelerden (Ulukışla ve Badak) alınan bitümlü şeyl örnekleri ve ayrıştırılan killerin yüzey morfoloji özellikleri SEM analiz yöntemiyle karşılaştırılarak incelenmiş ve görüntüleri aşağıdaki resim 20 ve 21’de gösterilmiştir.

Bitümlü şeyl örneklerinin yüzey özellikleri incelendiğinde hem Badak hem de Ulukışla bölgesine ait örneklerin oldukça kompakt formda ve puruzluluğu az dokuya sahip olduğu gözlemlenmiştir (Resim 20). Badak ve Ulukışla bitümlü şeyleri bölgesel olarak incelendiğinde Ulukışla bitümlü şeyl kayacının daha puruzlu ve katmanlı yapıya sahip olduğu gözlemlenirken, Badak bölgesindeki ise daha az katmanlı ve puruzlu olduğu gözlemlenmiştir. Bu da her iki bölgedeki kayacın içerisinde ihtiva ettiği kil çeşiti farkından kaynaklanabileceğini göstermektedir.

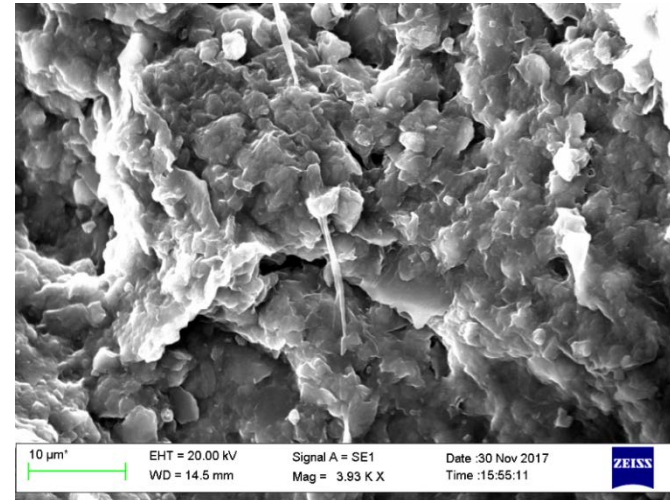
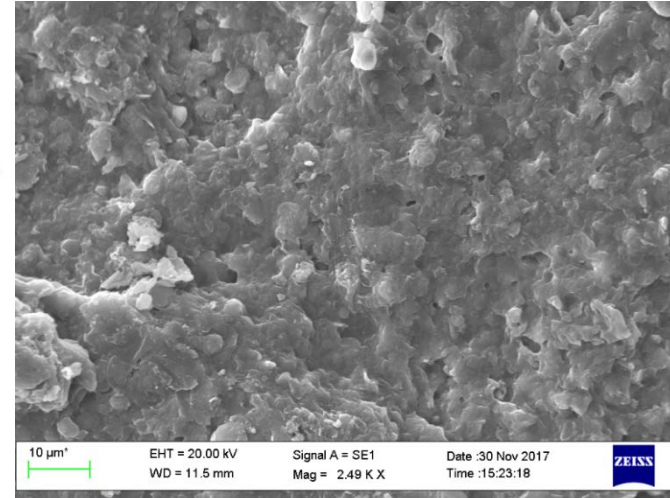
Bitümlü şeylerden saflaştırılan killerin yüzey özellikleri incelendiğinde her iki bölgeye ait kilinde tabakalı kil yapısında olduğu gözlemlenmiştir (Resim. 21.). Ulukışla bölgesine ait kilin Badak bölgesindeki göre daha tabakalı ve katmanlı yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Ulukışla bölgesine ait kilin badak bölgesindeki kilden daha ince katmanlı olduğu gözlemlenmiştir.

SEM analizlerinden elde edilen yüzey görüntüleri ile FTIR ve XRD sonuçlarını desteklemektedir. Ulukışla bölgesine ait bitümlü şeyl kayacı Montmorillonit içerdiğinden daha tabakalı ve ince katmanlı yapıya sahip özellik sergilerken, Badak bölgesindeki kil ise yapısında içerdiği yoğunluklu İllit mineralinden dolayı daha az tabakalı ve kompakt form sergilemektedir.

## BADAK

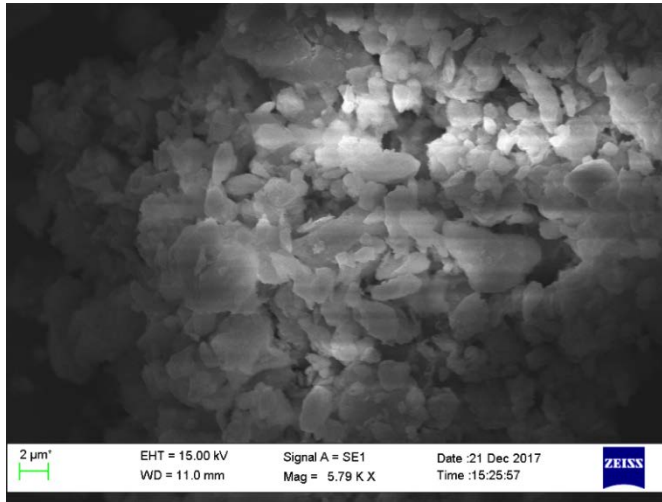
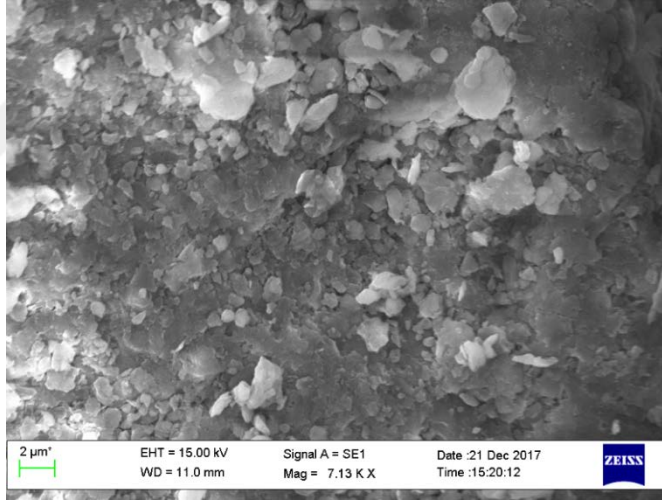


## ULUKIŞLA

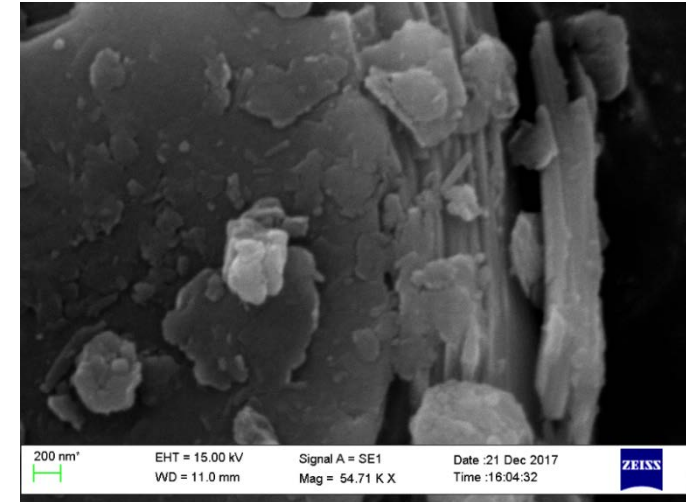
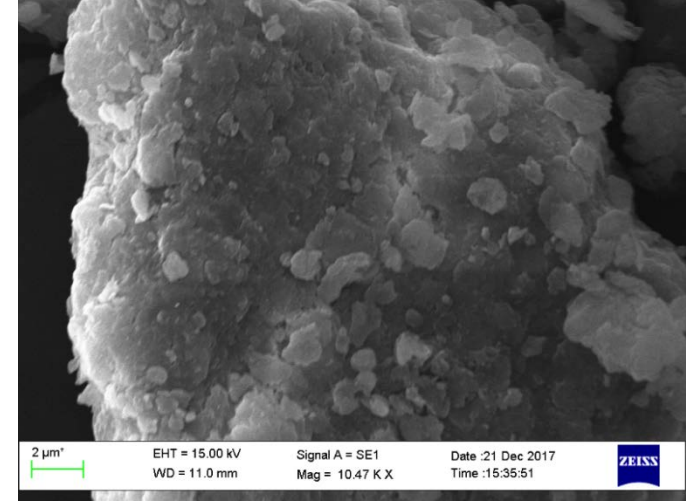


Resim 4. 1. Badak ve Ulukışla bitümlü şeyl örneklerinin SEM analiz tekniği ile elde edilen yüzey özellikleri.

## BADAK



## ULUKIŞLA



Resim 4. 2. Badak ve Ulukışla bitümlü şeyl örneklerinden saflaştırılan killerin SEM analiz tekniği ile elde edilen yüzey özellikleri.

#### 4.5. EDX (Enerji Yayımlı X-ışını Analizi)

Ulukışla ve Badak Bitümlü şeyl kayaç numunelerinden elde edilen killerin mineral içerik yapılarının belirlenmesi amacı ile EDX (EDAX) analizleri yapılmıştır (Resim.22., Resim. 23.)

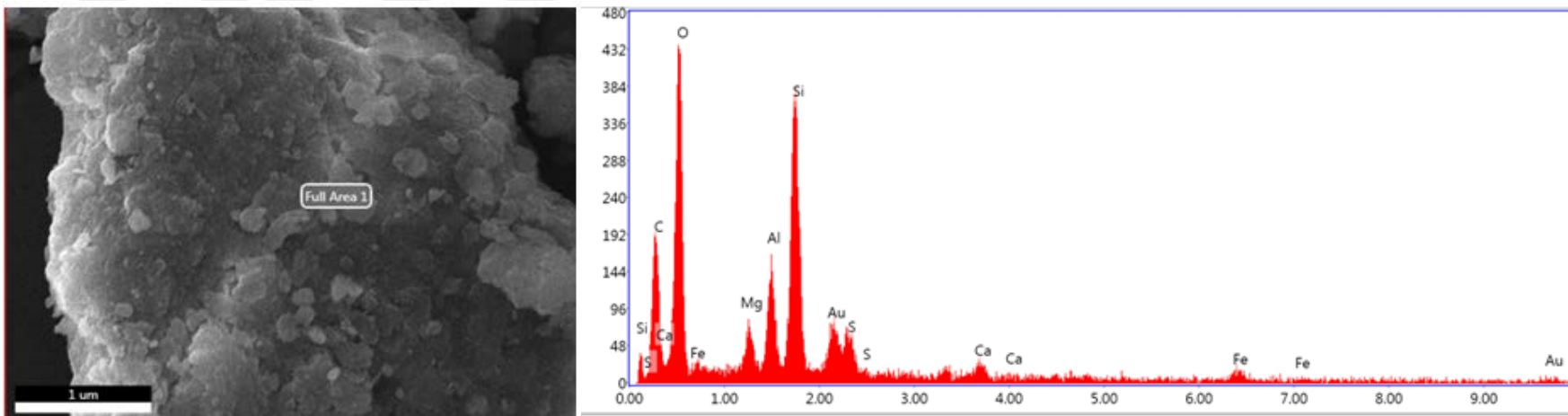
İnceleme sonuçlarına göre elementlerin;

##### **EDX 1 ve 2 ye göre;**

Ağırlık yüzdeleri; Si %29,52-15,50, Mg %2,38-1,69, Al %8,66-4,77, Fe %9,05-5,31, Ca%1,46-1,84 şeklindedir.

Atom yüzdeleri; Si%22,99-10,05, Mg %2,14-1,26, Al %7,02-3,22, Fe %3,55-1,73, Ca %0,80-0,83 şeklinde olup diğer örneklerle örtüştüğü gözlenmiştir.

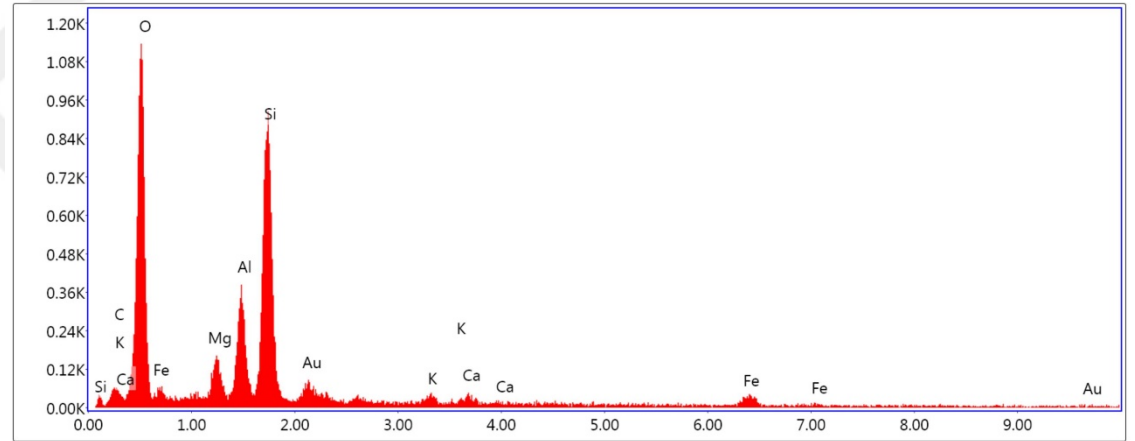
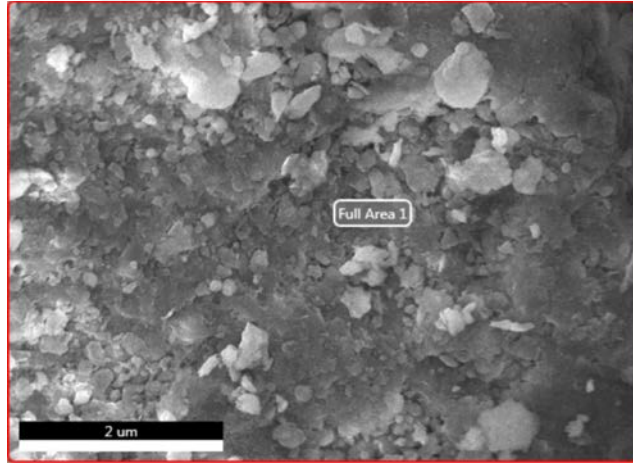
EDX analizi ile elde edilen sonuçlar XRF ve FTIR analizleri sonuçları ile doğrusal olarak gözlemlenmiştir. Ulukışla bitümlü şeylinden ele edilen killerde montmorillanit yapısından dolayı silikat oranı (%29.5) badak bölgesinden elde edilen İllit sınıfı kilin silikat yapısından (%15.5) daha fazladır.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	26.32	39.90	125.44	14.14	0.0635	1.1029	0.9475	0.2187	1.0000
O K	35.86	40.81	344.11	10.51	0.1143	1.0516	0.9693	0.3032	1.0000
MgK	1.69	1.26	34.17	19.32	0.0107	0.9663	1.0025	0.6552	1.0039
AlK	4.77	3.22	103.51	9.52	0.0341	0.9295	1.0094	0.7652	1.0058
SiK	15.50	10.05	346.81	5.82	0.1213	0.9490	1.0158	0.8224	1.0032
AuM	5.78	0.53	45.75	15.47	0.0447	0.5971	1.3829	1.1955	1.0833
S K	2.94	1.67	50.81	13.57	0.0229	0.9276	1.0275	0.8397	1.0020
CaK	1.84	0.83	19.13	32.51	0.0158	0.8908	1.0460	0.9606	1.0076
FeK	5.31	1.73	20.26	32.36	0.0431	0.7865	1.0571	1.0020	1.0302

Resim 4. 3. Badak kil EDX 1 spektrumu





Lsec: 10.0 0 Cnts 0.000 keV Det: Element-C2 Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	0.02	0.04	0.10	99.99	0.0000	1.1316	0.9395	0.1533	1.0000
O K	45.89	62.75	863.22	8.28	0.2236	1.0792	0.9618	0.4516	1.0000
MgK	2.38	2.14	61.35	17.96	0.0150	0.9918	0.9959	0.6290	1.0075
AlK	8.66	7.02	240.20	7.49	0.0616	0.9541	1.0030	0.7382	1.0104
SiK	29.52	22.99	822.77	5.11	0.2240	0.9740	1.0097	0.7770	1.0030
AuM	2.19	0.24	21.68	38.29	0.0165	0.6129	1.3752	1.0893	1.1278
AuM	2.19	0.24	21.68	38.29	0.0165	0.6129	1.3752	1.0893	1.1278
CaK	1.46	0.80	19.96	37.58	0.0129	0.9142	1.0411	0.9478	1.0150
FeK	9.05	3.55	46.04	21.70	0.0762	0.8070	1.0538	1.0003	1.0432

Resim 4. 4. Ulukışla kil EDX 2 spektrumu

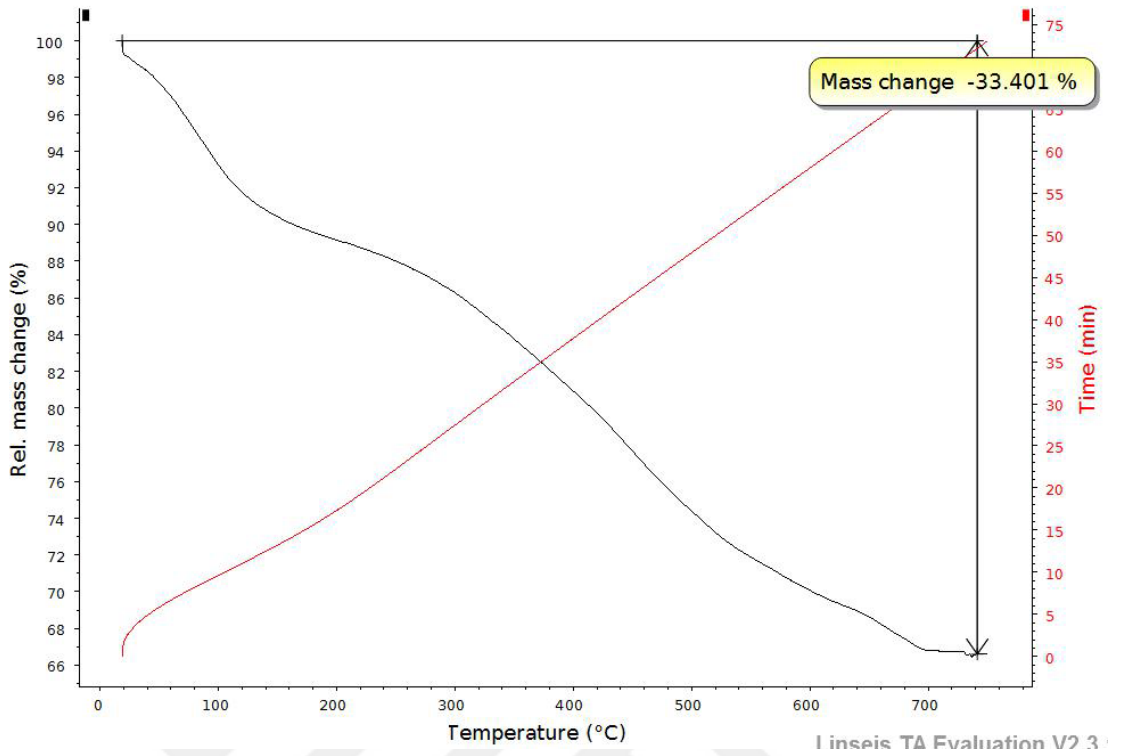
#### 4.6. TGA (Termogravimetrik Analizi)

Termogravimetrik analiz tekniği ile incelenmek istenen yapının kütlesinde artan sıcaklık ile meydana gelen kütlece değişimlerini kantitatif olarak veren bir tekniktir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemek mümkündür.

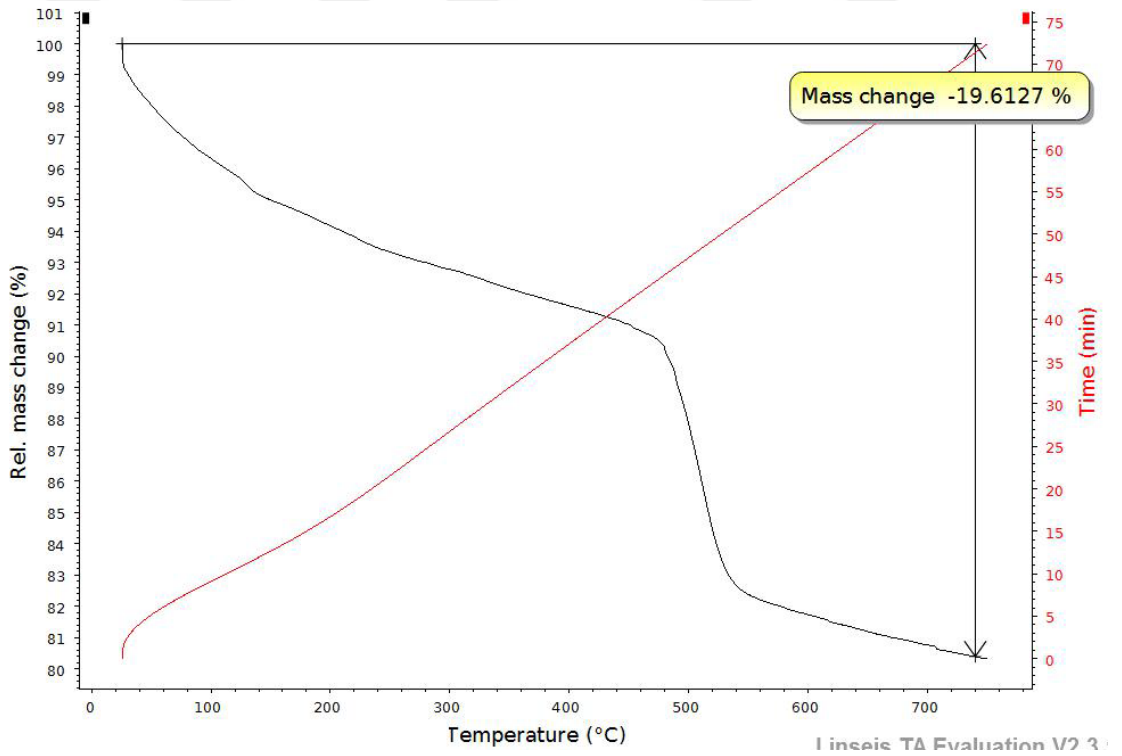
Badak ve Ulukışla bölgesinden elde edilen bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen killerin termogram grafikleri resim 24 ve 25'te gösterilmiştir. Ulukışla bitümlü şeyl örnekleri termogramı tek basamaklı bir profile sahipken, Badak bitümlü şeyl örnekleri iki basamaklı bir termogram profili sergilemiştir. Her iki numuneye de azot gazı ortamında 750 ° C' ye sıcaklık uygulanmıştır. Uygulanan koşullarda Ulukışla bölgesinden elde edilen kilin kütlece kaybı %33.401 iken, Badak bölgesi kilinin kütlece kaybı %19.6127 olduğu gözlemlenmiştir. Hem Ulukışla hem de Badak kilinde 200 °C' den itibaren kütlece kayıp başladığı gözlemlenmiştir.

Ulukışla bitümlü şeyl ve kil yapısının badak bölgesi kil yapısından daha fazla organik grup içerdiği XRF, EDX ve FTIR analizleri ile gözlemlendiğinden, TGA'da elde edilen grafiklerin diğer testlerle doğrusal sonuca sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ulukışla kili daha fazla karbon, oksijen kalsiyum oranına sahip olduğundan TGA grafiğinde daha fazla kütlece kayıp olduğu gözlemlenmiştir.





Resim 4. 5. Ulukışla Kil TGA grafiği



Resim 4. 6. Badak Kil TGA grafiği

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Multidisiplinler amacına yönelik olarak yapılan bu çalışmalarda özellikle meme kanseri tedavisinde kullanılan ilaçlarda ki nanoteknolojiye uygun kil minerali zenginleştirilerek , bu minerallerin karakterizasyonu yapılmıştır.
2. İdeal MMT ‘in bulunması için kil mineralinin ayrıtlanmasında yeni teknikler uygulanmıştır.
3. Kil minerallerinden ayrıtlanan MMT’in özellikleri;  
Bitümlü şeyl örneklerinin yüzey özellikleri incelendiğinde hem Badak hem de Ulukışla bölgesine ait örneklerin oldukça kompakt formda ve pürüzlülüğü az dokuya sahip olduğu gözlemlenmiştir .  
Ulukışla bitümlü şeyl örnekleri termogramı tek basamaklı bir profile sahipken, Badak bitümlü şeyl örnekleri iki basamaklı bir termogram profili sergilemiştir.  
Segonzac 1978, tarafından geliştirilen, şekil ‘bozunma’ da görüleceği üzere kil minerallerinin gömülme diyajenizi evrelerinden Potasyumca zengin ortamda Montmorillonitten İllite doğru bir diyajenez evriminin geliştiği saptanmıştır.
4. Yüzey örnekleri ile sondaj örneklerinin kil minerali çözümlemelerinde derinlik arttıkça illit mineralinin görülmesi, gömülme diyajenzinin bir göstergesi olup tüm analizlerde saptanmıştır.
5. Günümüzde ilaç sektöründe organokil olarak tanımlanan ve sentetik olarak elde edilip ithal edilmekte olan ticari MMT’in bitümlü şeyllerden daha ucuza elde edilebileceği ve üretilebileceği saptanmıştır.
6. İlaç sektöründe kullanılan ticari MMT ‘e nazaran daha küresel şekli ile ilaç sektöründe verimli olabileceği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Tchihatcheff, P., “Asie Mineure IV”, Geologie I, 490, 552s. Paris. 1867.
2. Blumenthal, M.N., “Niğde ve Adana Vilayetleri Dahilindeki Torosların Jeolojisine Umumi Bir Bakış”, *M.T.A. Yayınları*, Ankara Seri: B, No: 6, 8-16s. 1941
3. Blumenthal, M.N., “Toroslarda Yüksek Aladağ Silsilesinin Coğrafyası Stratigrafisi ve Tektoniği Hakkında Yeni Etüdüler”, *M.T.A. Yayınları*, Ankara, Seri D, No:6 1952.
4. Yoldaş, R., “Ulukışla (Niğde) Bitümlü Şist Alanının Jeolojisi ve Ekonomik Olanakları” MTA Dosya No: 5050 (Yayımlanmamış). 1973.
5. Göncüoğlu, M. C., “Niğde masifinin jeolojisi”. *Maden Tetkik ve Arama Derleme Raporu No: 7856, 7-80s. Ankara, 1977.*
6. Oktay, F.Y., “Ulukışla ve çevresinin statigrafisi ve jeolojik evrimi”: *Türkiye Jeoloji Kurumu Bült.*, 25, 15-23, 1982.
7. Atabey, E. ve Ayhan, A.,” Niğde-Ulukışla-Çamardı-Çiftahan yöresinin jeolojisi”i: *Maden Tetkik ve Arama Derleme Rap. No: 8064, 1986*
8. Çevikbaş, A., , “Ulukışla-Çamardı (Niğde) Tersiyer havzasının jeodinamik evrimi ve maden yatakları yönünden önemi”: *Doktora tezi I.Ü.Müh.Fak. Jeoloji Müh. Bölümü*, 235 s. (yayımlanmamış), İstanbul. 1991.
9. Demir, Ö., “Karamahmutlu-Karacaören (Bor) Yöresinin Jeolojisi ve Petrografisi”, *Yüksek lisans tezi Ç.Ü.Müh.Fak.Jeoloji Müh. Bölümü*, 51.s (yayımlanmamış) Adana 1991.
10. Keskin, Ş., “Ecemiş Fay Kuşağı Bloğunda ki Çamardı ve Çanaktepe Formasyonlarının Sedimantolojik Özellikleri”, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Niğde. 1998.
11. Sonel, N., Sarı, A., Toprak, Ö. ve Şengüler, İ.,”Ulukışla (Niğde) Bitümlü Şeyllerinin Jeokimyasal İncelemesi”. Selçuk Üniversitesi Müh. ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 4, Sayı. 2, 77-88, Konya, 1999.

12. Şener, M., “Himmetlioğlu (Bolu-Göynük) Neojen Baseninin Jeolojik-Mineralojik ve Jeokimyasal İncelemesi”, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, Ankara, 1992.
13. Şengüler, İ., ve Sonel, N., “Bitümlü Şeyllerin Toprak Güçlendirici Olarak Kullanılması”, *15.Türkiye Jeomorfoloji Bilimsel ve Teknik Kurultayı Bildiri Özleri Kitabı*, 36, Ankara. 1998
14. Şengüler, İ. ve Sonel, N., “Enerji Hammaddesi Olarak Bitümlü Kayaçlar; Seyitömer Bitümlü Marnlarının Katı Yakıt Olarak Kullanımı”. *BAKSEM' 99-1.Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 136-142, İzmir. 1999.
15. Şengüler, İ., “Türkiye Bitümlü Şeyllerinin Gap Bölgesinde Toprak Güçlendirici Olarak Kullanılması İmkanlarının Araştırılması ve Geliştirilmesi”. *MTA Rapor No: 10463* (yayımlanmamış). 2001.
16. Özkan, Y., “Bor-Niğde Yöresi Traverten Oluşumlarının Jeokimyasal Özellikleri”, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde, 2009.
17. Demirtaşlı, E., Bilgin, A. Z., Erenler, F., Işıklar, S., Sanlı D.Y., Selim, M., Turhan, N.,” Bolkar dağlarının Jeolojisi. Cumhuriyet’in 50. Yılı” *Yerbilimleri Kongresi, Tebliğler, MTA Yayını*, Sayfa: 608 Ankara. 1973
18. Şener, M., Himmetlioğlu (Bolu-Göynük) “Neojen Baseninin Jeolojik-Mineralojik ve Jeokimyasal İncelemesi”, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi*, Ankara, 1992.
19. Tissot, B. P. and Welte, D.H., “Petroleum Formation and Occurrence, Springer”, 699 p., Berlin, . Weaver, C.E. and Pollard L.D., *The Chemistry of Clay Minerals, Elsevier Scientific Publishing Company*, 213p., New York, 1973.
20. Çelik Karakaya, M. ,” *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*”, 599 s, Ankara, 2006.
21. Weaver, C.E. and Pollard L.D., “*The Chemistry of Clay Minerals*”, *Elsevier Scientific Publishing Company*, 213p., New York, 1973.

22. Erkan, Y., “Kayaç Oluşturan Minerallerin Mikroskopta İncelenmeleri”, *T.M.M.O.B. Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları-42*, 421 s, Ankara, 1978.
23. Segonzac, D. , “Clay Diagenesis”. *The Encyclopedia of Sedimen.*



## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Ankara'da doğdu. İlköğretimini Kayseri, orta ve lise öğrenimini Niğde'de tamamladı. 2014 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2015 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.

Telefon : +905301726010

E-posta : ilaydabgm@gmail.com

Adres : Aşıkayabaşı Mah. Atatürk Bulv. Gökyüzü Konutları Kapıcıoğlu Apt. Kat 6  
no 11 Merkez NİĞDE

