

## BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTLİ TÜPLERİN NMR TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

### *The study of clinoptilolite - rich tuffs from Bigadiç by NMR Technique*

Işık KUMBASAR

İ.T.Ü. Maden Fakültesi Jeoloji Bölümü, Maslak - İSTANBUL

Saim ÖZKAR

O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA

ÖZ: Bigadiç yöresinde klinoptilolitli üst tuf formasyonu üstte ince taneli toz tüflerden, altta ise kaba taneli kül tüflerden oluşmaktadır. Bu iki farklı tüfdeki klinoptilolitler yüksek - rezolüsyonlu katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) tekniği ile incelenerek karakterleri belirlenmiştir.  $^{29}\text{Si}$  ve  $^{27}\text{Al}$  - MAS NMR spektrumları başka yörelerin doğal klinoptilolitlerinininkiler ile karşılaştırılmış ve hölandit için verilenlerden farklı oldukları görülmüştür.

ABSTRACT: The clinoptilolite - rich upper tuffs of Bigadiç area are in the form of coarse grained glassy as tuffs at the bottom and fine grained dust tuffs on the top. The framework structures of natural clinoptilolites taken from this both formation have been characterized by means of high - resolution solid - state nuclear magnetic resonance (NMR). The results of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  - MAS NMR studies of these samples have been compared with the data for various natural clinoptilolites. It is seen that they differ from the data of heulandite.

### GİRİŞ

Bigadiç yöresinde üst tuf olarak adlandırılan oluşumlarda zeolitleşmenin yaygın olduğu bilinmektedir. Buradaki Neojen yaşlı oluşumlar 1000 m kadar kalınlık gösterirler ve tabandaki Mesozoyik yaşlı ofiyolit karmaşığı üzerinde uyumsuz olarak yer alırlar. Ofiyolit karmaşığı metamorfitle, rekristalize kireçtaşlan ve serpantinlerden oluşur. Neojen yaşlı oluşumlar ise tabandan itibaren temel volkanitleri, kireçtaşlan, alt tüfler, alt borat formasyonu, üst tüfler ve üst borat formasyonu şeklinde bir dizilim gösterirler (Gündoğdu, 1982; Ercan ve diğ., 1984; Baysal ve diğ., 1986).

Üst tüfler 250 m kalınlıktadır. Riyolitik bileşimde olan bu tüfler üstte ince taneli camı toz tüflerinden, altta ise kaba taneli camı kül tüflerinden ibarettir. Her iki oluşumda büyük ölçüde zeolüleşme görülür. Zeolitleşme oranı ortalama % 80 klinoptilolittir. Bu değer yer yer % 100'lere ulaşır (Göktekin, 1989). Burada rastlanan klinoptilolit kalsiyumca zengin türdür'. Diğer mineraller K - feldspat (sanidin), plajoklas (oligoklas ve andezin) kuvars, biotit, killer (montmorilonit illit, seladonit) ve opal - CT'dir.

İnce ve kaim taneli üst tüflerdeki klinoptilolitlerin özelliklerine bakınca şu farklılıklar görülür. Çizelge I'de izlendiği gibi ince taneli tüflerdeki klinoptilolitlerde kaba tanelilerdekine göre alkali/toprak alkali oranı daha düşük buna karşın iyon değişim kapasitesi daha büyüktür. İçerdikleri alkali miktarına bağlı olarak kaba taneli tüflerdeki klinoptilolitlerin ısı duyarlılıkları daha yüksektir. Bunlar 700°C üzerinde kristal yapılarını koruyabilmektedirler. O

Bu iki klinoptilolit türünün yapısal farklılıklarını araştırmak amacı ile NMR tekniği ile çalışılmıştır. Son yayınlarda NMR tekniğinin zeolitlerin çerçeve yapısı hakkında bilgi toplamak üzere geniş ölçüde kullanıldığı görülmektedir.  $^{29}\text{Si}$  - NMR ile Si atomlarının yapı içindeki farklı Si (nAl) koordinasyonları ve Si - O - Si (Al) bağ açılan bulunabilmektedir. Diğer taraftan  $^{27}\text{Al}$  - MAS NMR tekniği ile Al - O koordinasyon durumları arasındaki farklar saptanabilmektedir.

### DENEYLER

Bigadiç ince ve kaba taneli üst tüflerinden alınan iki örnek XRD, XRF ve NMR ile incelenmiştir. İnce taneli tuf % 84, kaba taneli tuf % 98 klinoptilolit içermektedir.

Katı numunelerin  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektrumları Chemagnetics CMX - 300 cihazı kullanılarak alınmıştır. Cihazın çalışma frekansı  $^{27}\text{Al}$  için 78.3 ve  $^{29}\text{Si}$  için 59.7 MHz'dir. Yaklaşık 500 mg katı toz zeolit örnekleri zirkondan yapılmış iççapı 7 mm olan rotora sıkı olarak konulup 5 kHz hızla döndürülerek spektrumları alınmıştır.  $90^\circ$  puls genişliği 3.6 s'dir. Kimyasal kaymalar alüminyum nitrat ve tetrametilsilan referanslarına göre verilmiştir.

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

1. XRD tekniği ile ince taneli tüf örneğinde klinoptilolit yanında cam ve çok az opal - CT; kaba taneli tüf örneğinde ise klinoptilolit yanında cam ve çok az kuvars, feldspat ve opal - CT saptanmıştır.

2. XRF tekniği ile saptanan kimyasal bileşim Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelgede görüldüğü gibi alkali / toprak alkali oranı kaba taneli tüf örneğinde ince taneli tüf örneğine göre daha büyüktür. Bu bileşim klinoptilolite yüksek ısı duyarlılık kazandırmaktadır. İnce taneli tüflerdeki klinoptilolit iki değerli katyonlar bakımından daha zengindir ve bu nedenle iyon değişim kapasitesi yüksektir (Sirkecioğlu ve diğ. 1990).

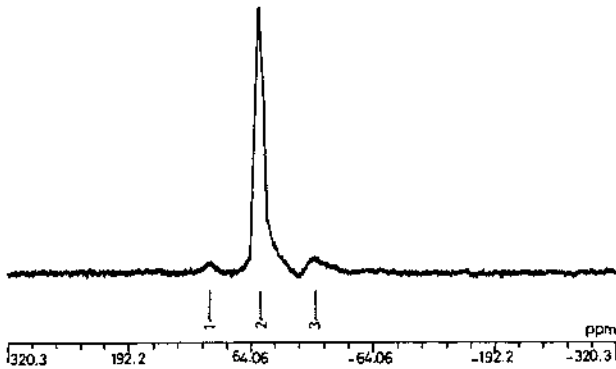
3.  $^{27}\text{Al}$  - MAS NMR spektrumu: İyonik çözeltilerde ve katı aluminosilikat bileşimlerinde Al - O koordinasyon durumu en iyi bu teknik ile belirlenir 50 - 70 ppm de görülen rezonans çizgisi zeolitik çerçevelerde bulunan tetraedral Al atomlarına tekabül

eder. Buna karşı 0 ppm'deki rezonans çizgisi,  $[\text{Al}(\text{H}^+\text{O})]^{+3}$ 'de olduğu gibi, oktaedral koordinasyon gösteren Al atomlarını karakterize eder (Thomas ve Klinowski, 1985).

Bigadiç klinoptilolitli üst tüllerine ait  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR spektrumları Şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Burada kaba taneli tüflerde: 107.660, 54.365 (büyük) ve -4.630 ppm'de; ince taneli tüflerde ise 106.59, 54.166 (büyük), -0.936 ve -25.00 ppm'de çizgiler bulunmaktadır. Bu değerlerden Al'un tetraedral koordinasyon gösterdiği, başka bir deyişle Allann mikroçevresinin Al (4 Si) olduğu, hepsinin çerçeve içinde tetraedral yerlerde buldukları anlaşılır. Şekil 3'de bazı doğal klinoptilolitlere ait  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektrumları görülmektedir.

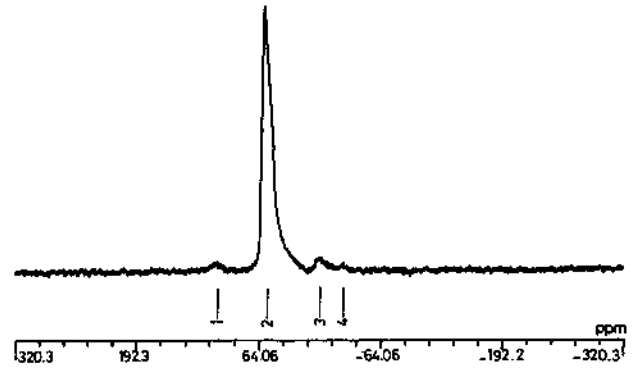
$^{29}\text{Si}$ -MAS NMR Spektrumları:

Aluminosilikat zeolitlerinin spektrumlarında farklı Si (nAl, n = 0 ~ 4)'den dolayı beş rezonans çizgisi vardır. İzotrop kimyasal kaymalar sadece tetraedral koordinasyon gösteren Al atomlarının sayısından değil ayrıca  $\text{SiO}_4$  tetraedrleri etrafındaki bağ açılardan da etkilenir. Şekil 4'de aluminosilikatlardaki çerçeveleri oluşturan Si(nAl) yapı blokları için  $^{29}\text{Si}$  kimyasal kayma sınırları görülmektedir. Zeolit - A, mordenit, faujasit, analsim gibi zeolitlerin  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektrumlarında Si (nAl) yapısal birimlere atıf yapılabilmektedir. Zeolit yapılarında yapı birimleri birincil birim  $\text{TO}_4$ , burada T = Si ve Al<sup>3+</sup>; ikincil birim (SBU) halkalar, çift halkalar, büyük çökyüzlüler oluştururlar. Klinoptilolitin ikincil yapı birimi Şekil 5 de görülmektedir. Bu birim



Şekil 1. Klinoptilolitli kaba taneli tüf örneğinin  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR spektrumu.

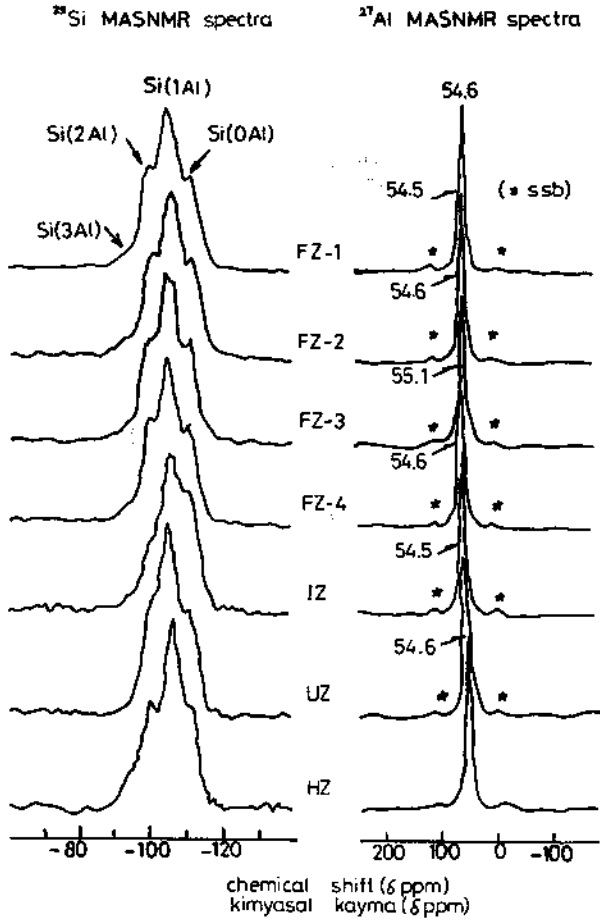
Fig. 1.  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR spectrum of clinoptilolite-rich coarse grained tuffs.



Şekil 2. Klinoptilolitli ince taneli tüf örneğinin  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR spektrumu.

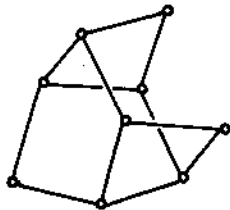
Fig. 2.  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR spectrum of clinoptilolite-rich fine grained tuffs.

## BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTLİ TÜFLERİ



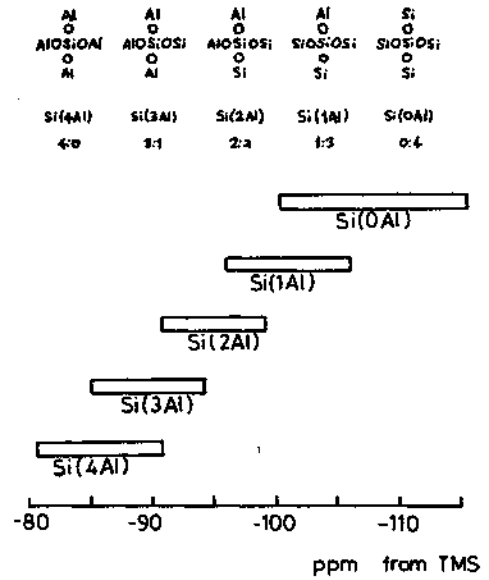
Şekil 3. Çeşitli yörelerden alınmış doğal klinoptilolitlere ait <sup>29</sup>Si ve <sup>27</sup>Al-MASNMR spektrumları (Nakata ve diğ., 1986). (FZ) Futatsui Japonya; (IZ) Itaya, Japonya; (UZ) A.B.D. (HZ) Macaristan örnekleridir.

Fig. 3. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al-MASNMR spectra of various natural clinoptilolites. They are from Futatsui, Japan (FZ); Itaya, Japan (IZ); U.S.A. (UZ), and Hungary (HZ). (from Nakata and at al., 1986).



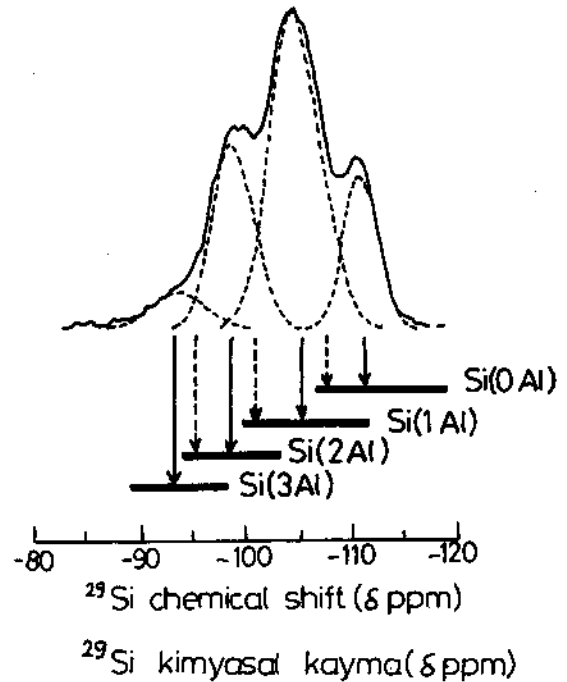
Şekil 5. Klinoptilolit yapısındaki karmaşık birim 4-4-1 ( $T_{10}O_{20}$ ).

Fig. 5. Secondary building unit of clinoptilolite, complex 4-4-1 ( $T_{10}O_{20}$  unit).



Şekil 4. Aluminosilikat çerçevelerinin yapı bloklarındaki Si (nAl) için <sup>29</sup>Si kimyasal kayma mertebeleri.

Fig. 4. Ranges of <sup>29</sup>Si chemical shift for Si (nAl) building blocks in framework aluminosilicates.



Şekil 6. Klinoptilolit için tipik <sup>29</sup>Si-MASNMR spektrumu ve yorumu (Nakata ve diğ., 1986).

Fig. 6. Typical <sup>29</sup>Si - MASNMR spectrum of clinoptilolite and its assignment. (Nakata and at al., 1986).

armaşık 4-4-1 ( $T_{10} 0_{20}$ ) şeklinde gösterilir. Klinoptilolit çerçeve yapısı ve aluminosilikatlar için yapısal farklılıklar ile  $^{29}\text{Si}$  kimyasal kaymalar arasındaki ilişkiler gözönünde bulundurularak Nakata ve diğ. (1986) tarafından klinoptilolit  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR sepekt-rumunun yorumu yapılmıştır. Bu yorum Şekil 6'da görülmektedir.

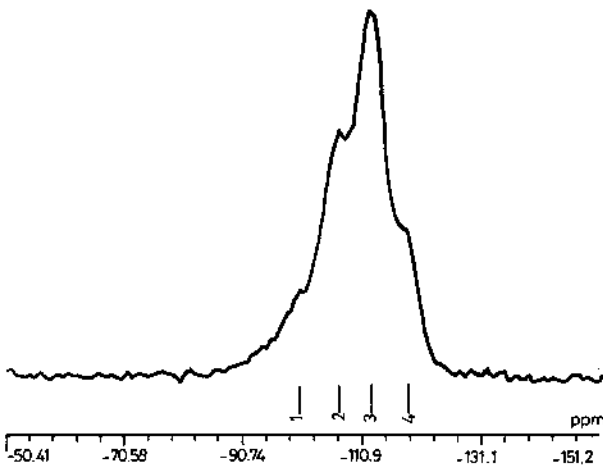
Bigadiç örneklerinin  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spektrum-ları Şekil 7 ve 8'de verilmiştir. Yukarıda değinilen bilgi-lerin ışığında bu spektrumların yorumları şöyledir: İnce taneli tuf örneğinde; - 92.930 çizgisi Si (3 Al), - 101.3499 çizgisi Si (2Al); »106.8226 çizgisi Si(1Al) ve -117.347 çizgisi Si (OAl)'ı gösterir.

Kaba taneli tuf örneğinde: -100.5074 çizgisi Si (3Al), -107.0325 çizgisi Si(1Al), -116.8198 çizgisi Si (OAl)'ı gösteril\*.

Yapının Si/al oranı  $^{29}\text{Si}$ -MAS NMR spektrumundan,

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}} = \frac{\sum_{n=0}^4 \text{Isi}(n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 \text{X} \text{ } ^{29}\text{Si}(n\text{Al})}$$

bağıntısı ile hesaplanabilir (Thomas ve Klinowski, 1985). Burada,  $^{29}\text{Si}(n\text{Al})$   $^{29}\text{Si}$  - MAS NMR spektrumun-da Si(nAl) birimlerinin pik alan şiddetidir. Bizim deney-lerimizde bu ölçüm yapılamadığı için Si/Al hesaplanama-mıştır.

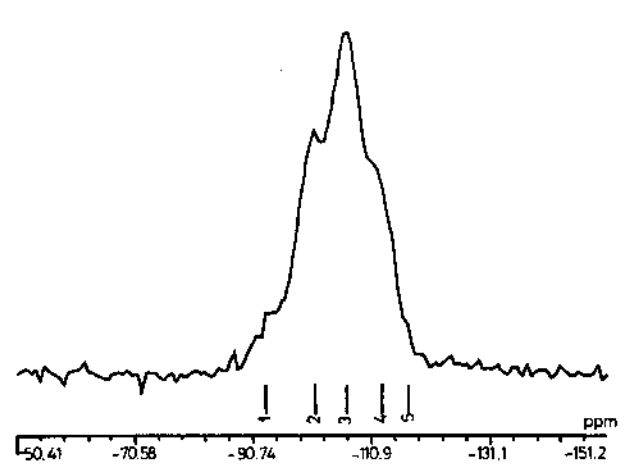


Şekil 7. Klinoptilolitli ince taneli tuf örneğinin  $^{29}\text{Si}$  MASNMR spektrumu.

Fig. 7.  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR spectrum of clinoptilolite - rich fine grained tuffs.

Bigadiç örneklerinin spektrumları diğer klinopti-lolitlerin spektrumları ile karşılaştırıldığında büyük farklılıklar görülmektedir. Özellikle Macaristan örneği ile ince taneli Bigadiç örneği aynı spektrumu vermektedirler. Kaba taneli örneğin spektrumunda Si(OAl) e tekabül eden çizgi Si(2Al) den daha küçüktür. Yapıda dört Si ile çevrelenen Si atomları diğerlerindeki kadar azdır.

Hölandit ve klinoptilolit çerçeve yapılı arasında-ki farkı görmek çok zordur, ayrıca klinoptilolit ile hölandit arasında bir bileşime sahip doğal zeolitlerin bulunduğu bilinmektedir. Hölandit ve klinoptiloliti bir-birinden ayırmak için x - ışınları kırınımı paternindeki  $d_{111} = 5.25$  ve  $d_{311} = 5.10$  Å yansıma önemlidir, pet-rov (1983) e göre silisyumca zengin klinoptilolitlerde 111 yansıması 311 yansımasından daha kuvvetli, buna karşın hölanditlerde bu iki yansıma aynı şiddettedirler. Bunun nedeninin ise potasyum ile kalsiyum arasındaki yer değiştirmelerden ileri gelebileceği öne sürülmektedir. Esenli (1992)  $d_{111} (= 5.11 \text{ Å}) / d_{311} (= 5.24 \text{ Å})$  oranının klinoptilolit - hölandit saptamasında bir ayırtma olabileceğini bu oranın hölandit de 1.14 den küçük, klinoptilolit de 1.14 den büyük olduğunu belirtmiştir. Bunun dışında Si/Al oranları, kimyasal bileşimleri ve ısıl duraylılıkları da önem taşır. Bileşimlerinin ısıl duraylılıkları üzerindeki etkisi bilin-mektedir.



Şekil 8. Klinoptilolitli kaba taneli tuf örneğinin  $^{29}\text{Si}$  MASNMR spektrumu,

Fig. 8.  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR spectrum of clinoptilolite - rich coarse grained tuffs.

## BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTLİ TÜPLERİ

Thomas ve Klinowski (1985) tarafından Si/Al = 3.5 olan hölanditin <sup>29</sup>Si NMR spektrumunda -95, -99 (büyük), -105.3, -108 ppm de rezonans çizgileri bulunduğu bildirilmiştir. Bigadiç örneklerinin <sup>29</sup>Si NMR spektrumları klinoptilolitinki gibidir. Hölandit - klinoptilolit aynmı için bu yöntemden de yararlanmak olasıdır.

Çizelge 1. incelenen örneklerin XRF ile analiz sonuçları

Table I. Results of XRF analysis of the samples studied.

	<b>Kaba Taneli</b>	<b>İnce Taneli</b>
	<b>% Atom</b>	<b>% Atom</b>
Si	73.756	74.187
Al	13.611	11.582
Mg	0.988	1.119
Ca	4.712	6.075
Fe	0.813	1.172
K	5.587	6.075
	100.000	100.000

### DEĞİNİLEN BELGELER

Baysal, O., N. Gündoğdu, A., Temel, F. Ömer, 1988, Bigadiç Zeolit Oluşumlarının Ekonomik Jeolojik İncelenmesi Projesi, H.Ü. Yuvam / 85 - 2 (Basılmamış).

Ercan ve diğ., 1984; Bigadiç çevresinin (Balıkesir) jeolojisi ve magmatik kayaların petrolojisi. T.J.K. Kurultayı Bülteni S. 5,75 - 85.

Esenli, F., 1992, Gördes çevresindeki Neojen Serilerinin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve jeokimyasal incelemesi. Doktora Tezi (Basılmamış).

Göktekin, A., 1989, Bigadiç Tülü Ovası Zeolitlerinin Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması, (Rapor, basılmamış) I.T.Ü. Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları UYGAR.

Gündoğdu, N., 1982, Neojen Yaşlı Bigadiç Sedimanter Baseninin Jeolojik Mineralojik ve Jeokimyasal İncelemesi. Doktora Tezi, H.Ü. Yayınlanmamış.

Nakata, S., Asaoka, S., Kondoh, I. and Tabakashi, H., 1986, Identification and Characterization of Natural Zeolites by Magnetic Resonance. Stud. Surf. Sci. Catal. 28 (New Dev. Zeolite Sci. Technol).

Petrov, Sr., 1983, X - ray Powder Diffraction Studies of Cation Exchanged Natural Zeolites. Mat. Ist. Nat. Symp. Diffr. Methods. 156.

Sirkecioğlu, A., Esenli, F., Kumbasar, I., Eren, R.H, Şenatalar, A.E., 1990 Mineralogical and Chemical Properties of Bigadiç Clinoptilolite: Variation of Ammonium ion Exchange Capacity With Zeolite Content. IESCA.

Thomas, J.M. and Klinowski, J., 1985, The Study of Aluminosilicate and Related Catalysts by NMR Spectroscopy. J. Catal. 33,199.

