



Kil Minerallerinin Balneoterapi Yönünden Değerlendirilmesi ve Mineralli Su, Orta Anadolu Bölgesi

Burhan DAVARCIOĞLU

Aksaray Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, AKSARAY

*Sorumlu Yazar

burdavog@hotmail.com

Özet: Orta Anadolu bölgesinin değişik yörelerinden elde edilen killerin karakterizasyonu yapılmış ve balneoterapi çalışmaları açısından irdelenmiştir. Öncelikle, dünya standartları olarak kabul edilen killerden illit, illit-smektit karışık tabakalı, montmorillonit, Ca-montmorillonit, Na-montmorillonit, kaolinit, klorit (ripidolit), paligorskit, nontronit ve daha sonra standart killerle birlikte bulunabilecek diğer anhidrit, jips, illit+kuvars+feldispat, kuvars+feldispatın infrared spektrumları alınmıştır. Alınan bu spektrumlar, Orta Anadolu bölgesinin değişik yörelerinden elde edilen kil örnekleri için alınan FTIR (Fourier Dönüştümlü Infrared) ve XRD (X-ışınları Difraksiyonu) spektrumlarıyla karşılaştırılarak her bir kil örneğinin içerdiği mineraller tespit edilmiştir. Kil örneklerinin termal davranışlarını belirlemek için de DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) ölçümleri yapılmıştır. Bu kil örneklerinin illit, kaolinit, feldispat ve kuvars içerdikleri ve kil iskeletinin T-O-T (Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral) smektit, T-O (Tetrahedral-Oktahedral) ya da O-T (Oktahedral-Tetrahedral) yapıları oldukları saptanmıştır. Sağlık alanında en çok kullanılan kil mineralleri; kaolinit, illit, paligorskit, talk ve smektit grubu minerallerdir. Killeri, kaplıca tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Balneoterapi; doğal enerji kaynaklarından yeraltı termomineral suyun, gazın, mineralli su ile organik elemanları içeren olgunlaşmış kilin (termal çamur), kaynağın çıktığı yöreye özgü iklim koşulları ve meteorolojik unsurların biyolojik ortam etkinliği ile bütünleştiği organizma üzerinde tedavi etkinliği kanıtlanmış kür tarzında uygulanan kaplıca tedavi sistemidir. Uygulamalarda en yaygın olanı ise peloidoterapi olup, deniz ve tuzlu göl suyu veya mineralli suyla olgunlaşmış kilin (termal çamur banyo ve termal çamur paket) kullanıldığı tedavi şeklidir. Kaplıca ve çamur tedavisi gibi sağlık alanında kullanılan kil mineralleri yüksek yüzey alanı, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, moleküler elek ve insan sağlığına hiç zehirli olmama özelliklerini taşımaktadır. Bu çalışmada belirlenen, Orta Anadolu bölgesi killerinin içerdiği “kaolinit-illit-kuvars” termal özellikler (ısıtma ve soğuma kapasiteleri) açısından sağlık endüstrisinin hammaddeleridir. Özellikle kaolinit ve illit mineralleri madencilik kuruluşları tarafından bazı fiziksel ve kimyasal özellikler sağlandıktan sonra kaplıcalara gönderilmektedir. Ayrıca, düşük maliyetli ve çevreyle dost (doğal) bir malzeme olmaları nedeniyle kaplıcalarda kullanılan mevcut kimyasal maddelere alternatif olarak öncelikli değerlendirilmesi önerilmektedir.

Anahtar kelimeler: Kil, FTIR, kaolinit, smektit, balneoterapi, Orta Anadolu.

Evaluating the Spa and Balneotherapy of Clay Minerals and Mineral Water, Central Anatolian Region

Abstract: Characterization of selected clays in the Central Anatolian region were determined and studied with respect to spa and balneotherapy applications. In the spectral analyses, following the standard clay minerals-“The World Source Clay Minerals” were infrared analyzed starting such as illite, illite-smectite mixed layered, montmorillonite, Ca-montmorillonite, Na-montmorillonite, kaolinite, chlorite (ripidolite), palyorskite, nontronite were obtained. Then the spectra of anhydrite, gypsum, illite+quartz+feldspar, quartz+feldspar were recorded together with the standard clays. Finally, the minerals phases included in samples taken from selected clays in the Central Anatolian region study area were identified by comparing their FTIR (Fourier Transform Infrared) spectra with those of the standard clay minerals and XRD (X-ray Diffraction) analysis results. The DTA (Differential Thermal Analysis) and TGA (Thermogravimetric Analysis) measurements have been carried out for determinations the thermal behaviour of the clay samples. It was found that the clay samples include illite, kaolinite, feldspar and quartz, and clay structure is T-O-T (Tetrahedral-Octahedral-Tetrahedral) smectite, T-O (Tetrahedral-Octahedral) or O-T (Octahedral-Tetrahedral). Clay minerals that are commonly utilized in health field are include kaolinite, illite, palyorskite, talc and smectite group minerals. Clays are widely used in spa and balneotherapy. Balneotherapy is an approved in-situ spa cure utilizing thermal mud (mixture of thermomineral water, gas, and organic-rich mature mud) therapy. This treatment is due to combined effect of biologic environment along with climatic and meteorologic conditions that are unique and characteristic to the locality where the thermal water is emerged. The most common therapy is peloidotherapy in which mud saturated with saline lake or sea water or with mineral water is used. The clay minerals used in the medical treatments such as in balneotherapy and mud treatment have the properties of large surface area, high ion exchange capacity, molecular grid, and non-toxicity for human health. In this study, determined “kaolinite-illite-quartz” contained in the clay minerals of the Central Anatolian region are the raw materials of health industry on the basis of thermal properties (heating and cooling capacities). In particular, the mineral of kaolinite and illite are used in spa and balneotherapy after some chemical and physical properties were approved by mining companies. In addition to this, due to their being cost effective and environmentally friendly (natural) materials, they should be considered as highly competitive alternatives to the chemical materials that have long been used in this sector.

Key words: Clay, FTIR, kaolinite, smectite, balneotherapy, Central Anatolia.

GİRİŞ

Kil, doğal olarak oluşmuş, başlıca ince taneli (genellikle 0,002 mm'den daha küçük) minerallerden meydana gelen, yeterli miktarda su katılınca genellikle plastikleşen ve kuruma veya pişmeyle sertleşebilen bir malzemedir. Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerden olup saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika ve demir oksit bulunur. Kayalar; su, rüzgar ve sıcaklık etkisiyle parçalanarak kum ve toz boyutuna kadar ufalanır. Bu sırada fiziksel parçalanmanın yanında kimyasal ayrışma da oluşur ve ufalanma devam ederek [1], ayrışma ve birleşme olayları ile kil mineralleri meydana gelir. Kil mineralleri belirli sıcaklıklar, basınçlar, jeokimyasal ve fiziksel şartların değişimi sonucunda oluşur [2]. Genellikle kil mineralleri; ayrışma, sedimantasyon, gömülme, diyajenez ve hidrotermal alterasyon olmak üzere beş tip jeokimyasal işlemler ile oluşabilirse de, çoğu zaman tek mineralli yataklar oluşturmazlar. Bir kil örneğinde çoğunlukla birkaç çeşit kil cinsi vardır. Kil mineralleri doğada (I) kaolinit grubu, (II) smektit grubu, (III) illit grubu ve (IV) klorit grubu olarak bulunurlar.

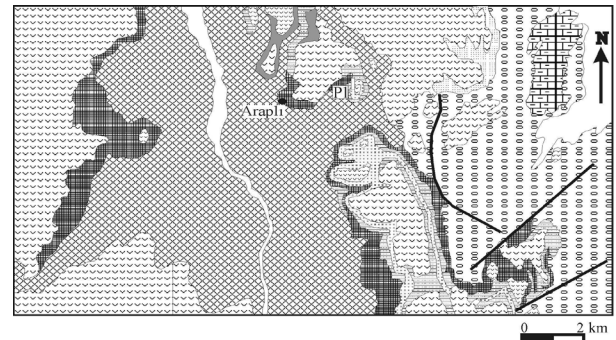
Kil sarımtırak, kırmızımtırak, yeşil, beyaz, kahverenginin çeşitli tonlarında ve esmer gibi renklerde bulunur. Killer metal oksitlerle karışık bir şekilde bulduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Ayrıca organik maddeler de ihtiva ederler. Kilin saf olması halinde rengi genelde beyaz olur ve kaolinit adını alır. Diğer taraftan; kilin rengi, içinde bulunan maddeler hakkında fikir vermektedir. Kilde limonit bulunması halinde rengi esmer, demir peroksit bulunması halinde rengi kırmızı, manganez dioksit bulunması halinde rengi siyah ve organik maddeler bulunması halinde menekşe rengindedir. Bununla beraber, kilin pişmeden önceki rengi piştikten sonra da aynı renkte kalacağını göstermez. Çünkü oksitlerin yüksek ısı derecelerinde renkleri değişmektedir [3]. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir.

Kil minerallerinin sahip oldukları kimyasal ve fiziksel özellikler, onların farklı amaçlarla farklı alanlarda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Bu kadar çok kullanım alanına sahip olan killerin ülkemiz için önemi tartışılmazdır. Kaolinit-smektit-sepiyolit olarak kil mineralleri ticari anlamda üç ana grupta değerlendirildiğinde; kaolinit hariç, dünyada sayılı rezervlere sahip olmamıza rağmen uluslararası ticaret döngüsünde rakamsal olarak bir varlık gösteremediğimiz ortadadır. Bunun asıl nedeni, kilden nitelikli ve istikrarlı ürünler elde etmek yerine onu hammadde şeklinde tüketmemizdir [4].

Dünyada çok sınırlı miktarda bulunan Ca-montmorillonit kili 1800'lü yıllardan beri birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. Yüzeye çekme (adsorb) ve emme (absorb) özellikleri ile vücudu toksik maddelerden arındırma özelliğinden dolayı bu kil, canlı çamur olarak adlandırılmıştır [5]. İnsanların killeri

tedavi amaçlı olarak kullanımı tarih öncesi dönemlere kadar uzanmakta olup; insan vücuduna uygulanması (jeoterapi ve peloterapi) çok eski tekniklerden ise de, son zamanlarda giderek önemi daha da artmıştır. Son zamanlarda, kristallografi ve mineralojideki gelişmeler doğal kil minerallerinin peloidoterapide, farmakoloji ve kozmetikte kullanılmalarına büyük imkan sağlamıştır [6]. Son yıllarda ülkemizde termal çamurlar ve peloterapi oldukça önem kazanmışsa da, bu yöndeki bilimsel çalışmalar oldukça yetersizdir. İlaç üretimi, dermatolojik, kaplıca ve çamur tedavisi gibi sağlık alanında kullanılan kil mineralleri yüksek yüzey alanı, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, moleküler elek ve insan sağlığına hiç zehirli olmama özelliklerini taşımaktadır [7]. Son yıllarda ülkemizde termal çamurlar ve peloterapi oldukça önem kazanmışsa da, bu yöndeki bilimsel çalışmalar oldukça yetersizdir.

Killerin kimyasal özelliklerinin tespit edilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda, en çok kullanılan yöntemlerden biri de FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared) spektroskopisidir. Son zamanlarda yapılan bir çalışma, "Orta Anadolu bölgesinin değişik yörelerinden elde edilen killerin karakterizasyonunun yapılması ve balneoterapi çalışmaları açısından irdelenmesi" dir [8]. Orta Anadolu bölgesi killerinden; (I) Kolsuz-Ulukışla-Niğde [9], (II) Niğde-Dikilitaş [10], (III) Araplı-Yeşilhisar-Kayseri [11, 12] ve (IV) Aksaray-Güzelyurt [13, 14] killeri spektroskopik yöntemlerle incelenmiş ve içerdikleri kil mineralleri belirlenmiştir. Kayseri'nin güneybatısında bulunan Araplı-Yeşilhisar çalışma alanından alınan kil örnekleri ilk kez bu çalışmada spektroskopik yöntemlerle balneoterapi yönünden irdelenmiştir. Bu makalede; Araplı-Yeşilhisar-Kayseri killerinin karakterizasyon sonuçları verilmektedir.



AÇIKLAMALAR	
	P1 = Lokalite

Şekil 1. Araplı-Yeşilhisar ve yakın çevresinin genelleştirilmiş jeoloji haritası [15].

MATERYAL VE METOD

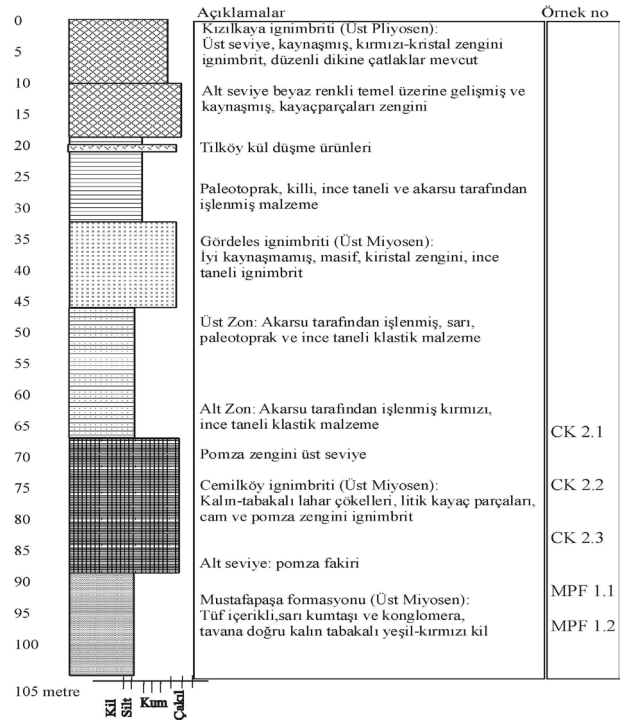
Seçilen çalışma alanından ve yakın çevresinden oluşturulan çeşitli profillerin birleştirilmiş hali Şekil 1’de verilmiştir. Profil tavanında genellikle 20-25 m arasında değişen kalınlıkta Kızılkaya ignimbritinin bulunduğu, bu ignimbritin alt seviyelerinin zayıf tutturulmuş andezit, bazit ve granit çakıl içerikli beyaz renkli olduğu ve orta ile üst seviyelerinin ise kuvvetli tutturulmuş ignimbritlerden oluştuğu ve kırmızı dış görünümüne sahip olduğu ve ayrıca Kızılkaya ignimbritinin altında yaklaşık 15 m kalınlıklı kırmızı renkli, kil, tuf ve paleotoprak seviyelerin bulunduğu belirlenmiştir [15]. Bu killerin jeolojik oluşumu üzerine elde edilen verilere göre; andezit, bazalt ve granit çakıllarının ignimbritlerin içerisine karasal ve gölsel çökel olarak yerleştikleri sanılmaktadır [16].

Çalışma sahasından alınan kil örneklerinin (110 °C’de kurutulan) kimyasal analizleri XRF (X-ışınları Floresans Spektrometresi) ve ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) tekniği ile Kanada ACME laboratuvarlarında yaptırılmış ve sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir. Yöre killерinin miktar bakımından SiO₂ ve Al₂O₃ zengini olduğu görülmektedir.

Çizelge 1. Araplı-Yeşilhisar-Kayseri yöresinin çeşitli konumlarından (MPF 1.2=alt seviye, CK 2.3=orta seviyeye, CK 2.1=üst seviye) alınan kil örneklerinin kimyasal analiz sonuçları (% olarak)

Element	MPF 1.2	CK 2.3	CK 2.1
SiO ₂	54.32	55.03	55.71
TiO ₂	0.57	0.67	0.70
Al ₂ O ₃	12.56	14.38	16.81
Fe ₂ O ₃	6.70	7.95	8.67
MnO	0.07	0.06	0.04
MgO	2.16	1.89	1.21
CaO	1.44	1.38	1.31
Na ₂ O	0.67	0.65	0.69
K ₂ O	1.08	1.22	1.55
Cr ₂ O ₃	0.105	0.009	0.007
P ₂ O ₅	0.03	0.042	0.05

Bu çalışmaya ait örnekler, Şekil 2’de Araplı-Yeşilhisar yöresine ait litostratigrafik dikme kesiti verilen yerden ve yine şekilde belirtilen konumlardan alındı. Üç değişik seviyeden alınan kil örneklerinden alt seviyeye ait olanları MPF 1.2, MPF 1.1, orta seviyeye ait olanları CK 2.3 ve üst seviyeye ait olanları CK 2.2, CK 2.1 olarak adlandırıldı. Örnekleri FTIR ölçümlerine hazırlamak için, ilk önce toz haline getirildi ve sırasıyla saf su, etilalkol ve eterle yıkandı. Kil örneklerindeki organik maddenin uzaklaştırılması için de örnekler H₂O₂ ile kaynatıldı ve etüvde 110 °C’de 24 saat süreyle kurutuldu. Kil mineralleri çok miktarda su (ancak daha az oranlarda alkali ve toprak alkali element) içerdiklerinden, sulara ait soğurma bandları kil mineralinin tanımında önemli olan spektral bölgeleri kapatırlar. Bu nedenle geniş su bandlarının,



Şekil 2. Araplı-Yeşilhisar yöresi ve çevresine ait genelleştirilmiş litostratigrafik dikme kesiti [8].

mümkün olduğu kadar örneklerdeki kil mineraline ait bandları perdelemesini azaltabilmek için; örnekler FTIR ölçümlerine hazırlanırken kil zenginleştirilmesi (santrifüj kullanılmadan) yoluna gidilmiştir. Ancak bu işlem kimyasal analizler için yapılmamış, bütün olarak kil içerikli kayaç kimyasal analiz için seçilmiştir.

Yıkanan ve kurutulan örnekler, KBr disk tekniği uygulanarak (~1 mg kil örneği ile ~200 mg KBr karıştırılarak) disk şeklindeki bir kalıpta peletlendi. Toz örnekler hidrolik pres yardımıyla 10 ton/cm² lik yük kuvveti altında şeffaf bir disk haline getirildi. Sonra, örnek disklerin infrared spektrumları, Ankara ODTÜ Fizik Bölümündeki ayırma gücü 4 cm⁻¹ olan Bruker Equinox 55 FTIR spektrofotometresi ile 5000-370 cm⁻¹ aralığında (% geçirgenliğin cm⁻¹ e karşılık) alındı. Örneklerin FTIR ölçümlerinden önce, spektrofotometre 0.05 nm kalınlığında polistiren ve silisyum oksit film ile kalibre edildi.

FTIR spektrumları alınan bu kil örneklerinin mineral analizleri için; ilk önce, dünya standartları olarak bilinen killerden illit (IMt-1; Silver Hill, Montana, USA), illit-smektit karışık tabakalı (ISMt-1; Mancos Shale, Ord.), montmorillonit (SCa-3; Otay, San Diego Country California, USA), Ca-montmorillonit (STx; Gonzales Country, Texas, USA), Na-montmorillonit (SWy-1; Crook Country, Wyoming, USA), kaolinit (KGa-1; Washington Country, Georgia, USA), klorit (ripidolit, CCa-1; Flagstaff Hill, El Dorato Country, California, USA), paligorskit (PFI; Gadsden Country, Florida, USA), nontronit (NAu-2; Uleynine, South Australia)’in (Çizelge 2) ve standart killerle birlikte bulunabilecek diğer anhidrit, jips, illit+kuvars+feldispat,

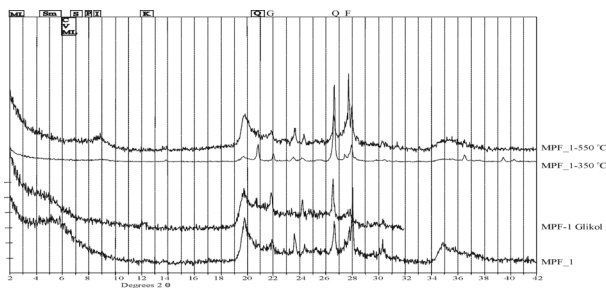
kuvars+feldispatın infrared spektrumları alınmıştır. Daha sonra, Orta Anadolu bölgesinin değişik yörelerinden elde edilen kil örnekleri için alınan FTIR ve XRD (X-ışınları Difraksiyonu) spektrumlarıyla karşılaştırılarak her bir kil örneğinin içerdiği mineraller tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Standart killerin (IMt-1=illit, ISmML=illit-smektit karışık tabakalı, KGa=kaolinit) temel titreşim frekansları (cm^{-1})

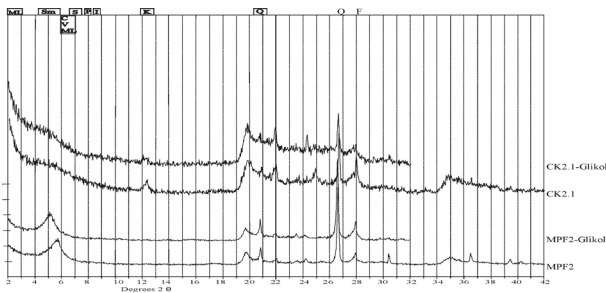
İşaretleme	KGa	IMt-1	ISmML
v(OH) gerilmesi	3698	-	-
v(OH) gerilmesi (omuz)	-	-	3685
Dahili-yüzey OH, (Al-O...H) gerilmesi	3679	-	-
Kafes içi OH gerilmesi	3655	-	-
Dahili-tabaka OH, (Al-O...H) gerilmesi	3623	-	-
v(OH) gerilmesi	-	3622	3622
v(H-O-H) gerilmesi	3433	-	-
v(Si-O) düzleme dik gerilme	1118	1090	1090
v(Si-O) düzlemsel gerilme	1027, 1009	1031	1031
Dahili-yüzey Al-OH deformasyonu	942	-	-
(Al-Al-OH) deformasyonu	-	916	916
Dahili-tabaka Al-OH deformasyonu	914	-	-
(Al-Mg-OH) deformasyonu	-	832	810
M-OH gerilmesi	791	-	-
(Al-O-Si) düzlem içi titreşimi	-	756	750
Si-O deformasyonu	754	-	-
OH deformasyonu	-	688, 622	622
(Si-O-Al) deformasyonu	546	-	-
(O-Si-O) bükülmesi	-	525, 468	525, 468
(Si-O-Fe) deformasyonu	470	-	-
(Si-O-Mg) deformasyonu	428	-	-

İllit [17], İllit-smektit karışık tabakalı [17], Kaolinit [18].

Örneklerin XRD kayıtları (Şekil 3, Şekil 4) Ankara MTA'da Siemens D-5000 Diffract AT V 3.1 (CuK α radyasyon $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ve 0.03 adımlı) difraktometre cihazı ile gerçekleştirildi. X-ışını analiz bulgularına göre de yörenin yaygın olarak kuvars, feldispat, smektit, kaolinit ve demir oksit minerallerinden oluştuğu belirlendi [8].



Şekil 3. Araplı-Yeşilhisar killere (MPF 1.1) ait XRD kayıtları.



Şekil 4. Araplı-Yeşilhisar killere (MPF 1.2 ve CK 2.1) ait XRD kayıtları.

Balneoterapi

Balneoterapi (kaplıca tedavi sistemi); doğal enerji kaynaklarından yeraltı termomineral suyun, gazın, mineralli su ile organik elemanları içeren olgunlaşmış kilin (termal çamur), kaynağın çıktığı yöreye özgü iklim koşulları ve meteorolojik unsurların biyolojik ortam etkinliği ile bütünleştiği organizma üzerinde tedavi etkinliği kanıtlanmış kür tarzında uygulanan kaplıca tedavi sistemidir. Günümüzde balneoterapi, kaplıca ve kür merkezlerinde vücut direncini arttırmak, tedavi, koruma ve iyileştirme amaçlarıyla kullanılmaktadır [19]. Kaplıca kürlerinde balneoterapiden sonra en yaygın kullanılan ve özgün balneolojik tedavi modalitelerinden biri olan peloidoterapi, peloidlerin paketlenerek tıbbi pratiğe sunulabilmeleri sayesinde kaplıca ortamları dışında da kullanılabilir. Bu tedavide, jeolojik ve biyolojik olaylar sonucu oluşan organik ve inorganik maddeler olan peloidlerin; çamur ve toprakların banyo, paket, sarma, maske ve tampon şeklinde uygulanmalarıyla yapılan bir balneoterapi yöntemi olarak kullanılmasıdır [20]. Başka bir deyişle peloidoterapi, doğal çamurlarla yapılan özel bir balneoterapi yöntemidir.

Peloid terimi, tedavi amacıyla kullanılan jeolojik etkisi (kil mineralleri) ve biyolojik etkisi (humus) olan ve doğal olarak deniz ve tuzlu göl suyu veya sıvı faz ile (sülfürlü, tuzlu, iyotlu, bromlu veya mineralli şifalı su) inorganik katı faz (kil mineralleri ve kuvars, kalsit, feldispat) ve üçüncü faz olarak organik (bakteriler, algler, diatomlar) karışımından meydana gelir. Peloid bileşimi genellikle yapay havzalarda yapılan olgunlaştırma işlemine, suyun kaynağının geldiği alana ve özelliğine önemli ölçüde bağlıdır. Birçok kaplıcada mineralli suların çıkış merkezlerinde zeminde kille karıştırılarak olgunlaştırma işlemi yapılmakta ve bu "terapi çamuru" olarak tanımlanmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki mineralli suların olgunlaştırma havuzlarında killerle karıştırılması sonucu, suyun bileşiminde bulunan aktif elementlerin kilin yapısına geçmesi sağlanır. Bu işlem süresince kil minerallerinin bazı özellikleri değişime uğrarlar. Örneğin; plastisiteleri, emme kapasiteleri ve soğuma indeksleri artarken tane boyutları azalır. Peloidlerin ısı tutma kapasiteleri yüksektir, sularından daha geç soğurlar ve sularında bulunmayan organik maddelere sahiptirler. Lokal olarak her bölgeye, her yerde uygulanabilirler. Organik madde miktarının fazla olması, su tutma kapasitesinin yüksek olması, ısı tutma kapasitesinin yüksek olması, mikrobiyolojik olarak temiz olması peloidlerde aranan özelliklerdir. Peloidlerin kimyasal özellikleri ve bundan etkilenen termal özellikleri oldukça önemlidir. Termofiziksel etkiler, peloidlerin fiziksel yani mekanik olarak hidrostatik basınç, kaldırma kuvveti ve viskozitelerinden, aynı zamanda kendilerine özgü termal özelliklerinden kaynaklanmaktadır [21]. Dolayısıyla peloidlerin klinik kullanımında, bugünkü bilgilerimizin ışığında termal ve fiziksel etkilerinin rolleri söz konusudur.

Kil minerallerinin yüzey alanı, dış yüzeylerinin alanlarıyla çözelti halindeki iyonların girebilecekleri iç

boşlukların yüzey alanlarının toplamıdır. Tanecik çapı veya boyutu küçüldükçe, kilin yüzey alanı mükemmel bir şekilde genişlemektedir. Killerin uzun süre sıcak su basıncına maruz kalması, kristalize olmalarına ve negatif elektrik yüklenmelerine sebep olur. Kristalleşen kil çok küçük parçalara ayrılır ve bu da kilin vücutta kolayca emilmesini sağlar. Negatif yükler sayesinde ise kil, pozitif yüklü toksik maddeleri cilt yüzeyine çeker ve daha sonra bunları emerek vücuttan uzaklaştırma görevini yerine getirir. Çamur banyolarında, tedavi alanının büyüklüğüne göre vücudun bir bölümü veya tüm vücut çamurla kaplanır. Uygulama sıcaklığı tedavinin şekline bağlıdır [22]. Yine tedavi edilecek bölgeye göre uygulama yakı şeklinde de olabilir. Akut patolojilerde çamurun ısı vücut ısısından daha düşük olmalıdır (soğuk çamur uygulaması). Bu durumda kilin su ile karışımı soğuk bir alan oluşturur ve patolojik bölgedeki ısıyı çok iyi bir şekilde ileterek ağrı ve şişmeyi engelleyen maddeler gibi etki yapar. Karışım sıvı birikmesi halinde soğuk uygulanmalıdır. Kronik eklem hastalıklarının tedavisinde ise karışım soğumaya bırakılmadan sıcak olarak uygulanmalıdır.

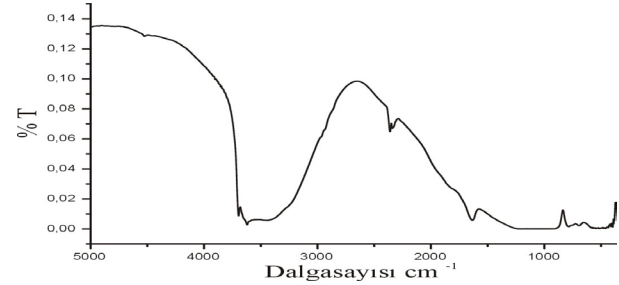
Çok çeşitli kil türlerinin tıbbi amaçlı kullanımı, birincil olarak kaplıcalarda kil banyolarında (çamur terapileri) harici uygulamalar şeklinde olabildiği gibi, dahili olarak ta çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Tıbbi amaçlı olarak kullanılan killer içinde en yaygın olarak kullanılan killer smektit grubu killerdir. Birçok kaplıcada, özellikleri iyice belirlenmeyen yapay olarak hazırlanmış killi malzeme karışımları kullanılmaktadır. Uygun malzemenin seçiminde mineral türü, nicel mineral içeriği, kimyası, pH, tane boyutu, özgül yüzey alanı, kation değişim kapasitesi (toplam ve Na, K, Ca, Mg gibi belirli kationlar için), kıvamlılık parametreleri (likit ve plastik indeks), reoloji (aktivite, yapışkanlık, viskozite, su tutma), termal özellikler (ısı kapasitesi, iletkenlik, soğutma kinetiği), organik madde ve mikro-organizma içeriği gibi özellikler önemli rol oynamaktadır. Mineralojik bileşim ve organik bileşenlerin özellikleri de, terapi çamurunun en son özelliklerini belirlemektedir. Bütün bu özellikler, kullanılan malzemedeki kilin türüne ve termal mineralli suyun bileşimine bağlı olarak kaplıcadan kaplıcaya değişiklik göstermektedir.

Peloidoterapide genellikle karışım sıcak (40-45 °C) ve 20-30 dakika süresince 1-2 cm kalınlığında uygulanır. Uygulamanın üstü, geçirmezlik sağlayan bir malzeme ile kaplanarak karışımın sıcaklığı korunmuş olur. Uygulama başladıktan 10 dakika sonra ısı iletim ve konveksiyon yoluyla vücudun iç kısmına ulaşır. Peloidlerin uygulanmasıyla tedavi olan bölgede sıcaklık duyusu gelişerek damar genişlemesi, terleme, kardiyak ve solunum hızında uyarılma meydana gelir [21]. Eğer tedavi daha büyük alana uygulanıyorsa söz konusu olan bu etkiler de daha fazla olur. Peloid banyolarının viskozitesi su banyolarına göre yüksek olduğundan, banyo sırasında harekete karşı direnç olur ve hastayı hareketsiz konumlara yönlendirir. Peloid banyolarında (I) hareketsiz konum, sakinleştirme (II) sıcaklıkla

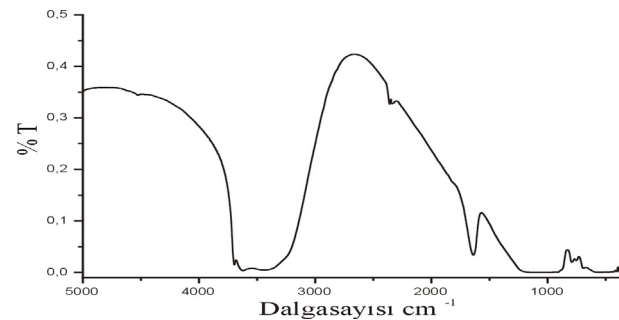
gevşeme, analjezik etki (III) kaldırma kuvveti nedeniyle yük (ağırlık) azaltıcı etkiler romatizmal hastalıkların tedavisinde değerlendirilmektedir [19]. Termal çamur, mikro yapısına bağlı olarak değişebilen ve viskoelastiklik özelliği olan bir sistemdir. Çamur olgunlaştıkça (maturasyon) viskoelastikliği artmaktadır. Olgunlaşma sonrası çamur yeşilimsidir, ham olana göre kremi bir renk alır ve kimyasal özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Termal çamuru oluşturan kum, silt ve kil gibi taneciklerin hangi mineral yapıları oldukları mineralojik bileşim ile belirlenir. Kaplıca ve çamur tedavisi gibi sağlık alanında kullanılan kil mineralleri yüksek yüzey alanı, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, moleküler elek ve insan sağlığına hiç zehirli olmama özelliklerini taşımaktadır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Araplı-Yeşilhisar kil profilinin alt seviyesine (MPF 1.2, MPF 1.1), orta seviyesine (CK 2.3) ve üst seviyesine (CK 2.2, CK 2.1) ait örneklerinin FTIR spektrumlarında (Şekil 5, Şekil 6) görülen titreşim bandlarının işaretlenmesi, dünya standartları olarak bilinen standart killerden illit, illit-smektit karışık tabakalı ve kaolinitin Çizelge 2’de verilen temel titreşim frekansları kullanılarak örneklerin spektrumlarındaki her bir titreşim bandının hangi kil mineral cinsine karşılık geldiği tespit edildi ve her bir seviyeye ait kil örneği için elde edilen sonuçlar Çizelge 3’de verildi.

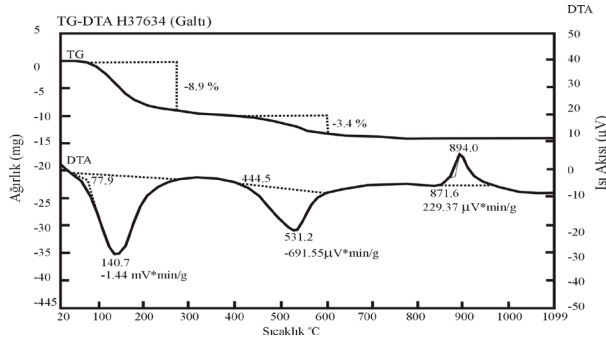


Şekil 5. Araplı-Yeşilhisar killerin alt seviyesine (MPF 1.2) ait kil örneğinin FTIR spektrumu.



Şekil 6. Araplı-Yeşilhisar killerin üst seviyesine (CK 2.1) ait kil örneğinin FTIR spektrumu.

Kil örneklerinin ısıl davranışlarını belirlemek için de DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) ölçümleri (Şekil 7) Ankara MTA’da Rigaku Thermal Analyzer Ver. 2.22EZ, SN#39421 cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 7. Araplı-Yeşilhisar killerin DTA-TGA ölçümleri.

Simektitçe zengin (MPF 1.2) örneğinin DTA-TGA da ısıya karşı davranışı iki ana endotermik pik 141°C (~%9 kayıp) ve 531°C (~%4 kayıp) ve ekzotermik piki (894°C) ile belirlenmiştir. İlk büyük endotermik pik genellikle absorbe veya tabakalar arası suyun kaybını, ikinci endotermik pik ise yapı suyunun kaybını ifade eder ve mineral en sonunda ekzotermik piki ile yapısal değişikliğe uğramaktadır. Bunun nedeni, örnek içerisindeki az miktardaki kuvarın varlığı da simektiti temsil eden ikinci endotermik pik ile çakışmasıdır. Kaolinit kil minerallerinin birim tabakaları kuvvetli iyonik bağ ile bağlıdır. Etkileşmelerde kil minerali kristal yapısını korumaktadır, ancak yapısındaki negatif yük fazlalığı ve yerdeğiştirebilir katyonlar ile etkileşim olabilmektedir. Moleküller, killi yapıdaki katyonlar üzerinden ya da yüzey etkileşimleri ile kil yapısına bağlanabilmektedir.

Çizelge 3'den de görüldüğü gibi, Araplı-Yeşilhisar killere ait bütün seviyelerin illit (T-O-T), kaolinit (T-O ya da O-T), feldispat ve kuvars içerdikleri görülmekte olup kil örneklerinin karışımındaki ana kil minerali kaolinit olarak belirlenmiştir. Bu kil mineral cinslerinin örnekler içinde bulunması, bu killerin silikat iskeletinin T-O (Tetrahedral-Oktahedral) ya da O-T (Oktahedral-Tetrahedral) yapıya sahip olduklarını gösterir. Örnek MPF 1.1 ve CK 2.1'in XRD kayıtlarında kuvars ve feldispat

miktarlarının azaldığı smektit ve kaolinit miktarlarının oldukça fazlaştığı, örnek MPF 1.2'de ise kuvars ve feldispat miktarlarının fazlaştığı smektit ve kaolinit miktarlarının oldukça azalmış olduğu görülmektedir. Örneklerin FTIR spektrumlarında 1600 cm⁻¹ de H-O-H bükülme titreşiminin görülmesinin nedeni killerin su tutma özelliği ve ortamdaki su buharıdır. Diğer taraftan, bu örneklerin FTIR spektrumlarında Al-OH, Si-O-Al ve O-Si-O grupları gözlemlendi.

Çalışmada belirlenen, Araplı-Yeşilhisar-Kayseri killerinin içerdiği "kaolinit-illit-kuvars" sağlık endüstrisinin hammaddeleridir. Özellikle kaolinit minerali madencilik kuruluşları tarafından bazı fiziksel ve kimyasal özellikler sağlandıktan sonra ilaç fabrikalarına gönderilmektedir. Ayrıca, düşük maliyetli ve çevreyle dost (doğal) bir malzeme olması nedeniyle sağlık alanında kullanıla gelen mevcut kimyasal maddelere alternatif olarak öncelikli değerlendirilmesi önerilmektedir. Bugün ülkemizde kaolinit kil mineralleri, yağlar ve toksinler gibi deriye yapışan maddeleri emme kapasiteleri çok yüksek olduğundan kozmetik sanayinde de bol miktarda etken madde olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden apse, akne ve ülser gibi durumlarda kullanılması tavsiye edilmektedir. Kaolinitin tedavide kullanım nedeni, yüksek alan yoğunluğu ve emme kapasitesidir. Yine kaolinit ve illit kil mineralleri su ile (jeoterapi), deniz ve tuzlu göl suyu ile (peloterapi) ya da parafin ile karıştırılarak kaplıcalarda yaygın olarak kullanılırlar.

Günümüzde belirli patolojilerin tedavilerinde çamurların kullanımının giderek yaygınlaştığı gözlenmektedir. Ancak kullanılacak çamurların sertifikalandırılması, standartların belirlenmesi gerekmektedir. Talebi karşılayabilmek için yeni rezervlerin araştırılması, formüllerin ya da reçetelerin elde edilmesi, spesifik tedaviler için standartlar gerekmektedir. Özellikleri yeterince araştırılmadan kullanılan çamurlar istenmeyen sonuçların oluşmasına

Çizelge 3. Araplı-Yeşilhisar-Kayseri yöresinin çeşitli konumlarından (MPF 1.2=alt seviye, CK 2.3=orta seviye, CK 2.1=üst seviye) alınan kil örneklerinin FTIR spektrumlarının analiz sonuçlarına göre tespit edilen kil mineral cinsleri.

Frekans (cm ⁻¹)	İşaretleme	MPF 1.2	CK 2.3	CK 2.1	KİL MİNERAL CİNSLERİ		
3679	Dahili-yüzey OH, (Al-O...H) gerilme	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
3655	Kafes içi OH gerilmesi	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
3623	Dahili-tabaka OH, (Al-O...H) gerilme	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
3623	v(OH) gerilmesi	İllit	İllit	İllit			
1120	v(Si-O) düzleme dik gerilme	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
1010	v(Si-O) düzlemsel gerilme	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
940	Dahili-yüzey Al-OH deformasyonu	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
910	Dahili-tabaka Al-OH deformasyonu	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
800	v(OH) gerilmesi	Feldispat	Feldispat	Feldispat			
798	v(OH) gerilmesi	Kuvars	Kuvars	Kuvars			
790	M-OH gerilmesi	Kaolinit	Kaolinit	Kaolinit			
788	v(OH) gerilmesi	Kuvars	Kuvars	Kuvars			
755	Si-O deformasyonu	Kaolinit	-	-			
750	Si-O deformasyonu	-	Kaolinit	Kaolinit			
697	v(OH) gerilmesi	Kuvars	Kuvars	Kuvars			
546	Si-O-Al deformasyonu	Kaolinit	-	Kaolinit			
470	Si-O-Fe deformasyonu	Kaolinit	-	Kaolinit			

da sebep olabilmektedir. Ülkemizdeki kil minerallerinin ve mineralli su kaynakların kullanım değerleri tespit edilerek, alanın değerini artırıcı akılcı ve sürdürülebilir kullanımların tespit edilmesi, bu kullanımlara bağlı olarak alana gelen ziyaretçi sayısında dolayısıyla sağladıkları gelirden artış sağlanmasına, alandaki doğal ve kültürel yapının önemine dikkat çekilerek korunmasına ve gelecek kuşaklara aktarılmasına yardımcı olacaktır.

Teşekkür

Yazar, bu çalışmanın bir kısmını YDABCAG-2005 (101 Y067) numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna, ODTÜ-Fizik Bölümünde FTIR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Prof. Dr. Çiğdem Erçelebi'ye ve Ankara-MTA'da örneklerin XRD ve DTA-TGA ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Dr. Mustafa Albayrak'a teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] Laszlo, P. 1987. Chemical reactions on clays. *Science*, 235 (4): 1473-1477. Adams JM. 1987.
- [2] Murray H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34 (1): 39-49.
- [3] Grim, R.E. 1988. The history of the development of clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 36 (2): 97-101.
- [4] Sabah, E., Çelik, M.S. 2006. Atık sularındaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması. *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 1 (1): 55-72.
- [5] Veniale, F., Bettero, A., Jobstraibizer, P.G., Setti, M. 2007. Thermal muds: perspectives of innovations. *Applied Clay Science*, 36 (2): 141-147.
- [6] Konta, J. 1995. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science*, 10 (3): 275-335.
- [7] Carretero, M.I. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science*, 21 (2): 155-163.
- [8] Kayalı, R., Gürel, A., Davarcioğlu, B., Çiftçi, E. 2005. Orta Anadolu Bölgesindeki Endüstriyel Hammaddelerinden Kil ve Diyatomitlerin Spektroskopik Yöntemlerle Nitelik ve Niceliklerinin Belirlenmesi. TÜBİTAK Proje No: YDABCAG-1001Y067, 137 s.
- [9] Davarcioğlu, B. 2009. Kolsuz Yöresi (Ulukışla-Niğde) Kil Mineralleri ve Balneoterapi. Orta Anadolu. SES'08 Bildiriler Kitabı (Ed.: Afşin, M., Hıms, M.A.), Aksaray Üniversitesi Yayınları. 2, 139-151.
- [10] Davarcioğlu, B., Gürel, A., Kayalı, R. 2005. Orta Anadolu bölgesi Niğde-Diktaş killerinin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi. 12. Ulusal Kil Sempozyumu (Ed: Yakupoğlu, T., Açlan, M., Köse, O.), 5-9 Eylül, Van, 63-72.
- [11] Davarcioğlu, B., Gürel, A., Kayalı, R. 2007. Orta Anadolu bölgesi Kolsuz yöresi (Ulukışla-Niğde) killerinin spektral karakterizasyonu. 13. Ulusal Kil Sempozyumu (Ed: Kuşçu, M., Cengiz, O., Şener, E.), 12-14 Eylül, Isparta, 1-15.
- [12] Davarcioğlu, B., Kayalı, R., Gürel, A. 2008. Araplı-Yeşilhisar-Kayseri (Orta Anadolu Bölgesi) killerinin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi. *Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 1 (3): 163-173.
- [13] Davarcioğlu, B., Çiftçi, E., Afşin, M. 2008. Orta Anadolu bölgesi, Aksaray-Güzelyurt killerinin karakterizasyonu ve kaplıca tedavisinde kullanımları. VII. Ulusal Kaplıca Tıbbi ve Balneoloji Kongresi (Ed: Karagülle, M.Z., Karagülle, M.), 10-13 Nisan, Afyonkarahisar, 21.
- [14] Davarcioğlu, B. 2008. Orta Anadolu bölgesi Aksaray-Güzelyurt kil mineralleri ve balneoterapi yönünden değerlendirilmesi. *Sondaj ve Uygulamalı Yerbilimleri Dergisi*, 4 (7), 34-40.
- [15] Pasquare G. 1968. Geology of the cenozoic volcanic area of Central Anatolia (Provinces of Kayseri and Nevsehir, Turkey). *Atti Accademia Nazionale dei Lincei*, 9 (1): 53-204.
- [16] Toprak V, Göncüoğlu M.C. 1993. Tectonic control on the development of the Neogene-Quaternary Central Anatolian volcanic province, Turkey. *Geological Journal*, 28 (2): 357-369.
- [17] Wilson M.J. 1987. A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie-Son Ltd., London. 1-308.
- [18] Olejnik, S., Aylmore, L.A.G., Posner, A.M., Quirk, J.P. 1968. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes. *Journal of Physical Chemistry*, 72 (1): 241-249.
- [19] Nasermoaddeli, A., Kagamimori, S. 2005. Balneotherapy in medicine: A review. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 10 (4), 171-179.
- [20] Özer (Umsan), N. 1994. Kaplıca Tedavisi: Romatizmal Hastalıklar (Ed: Tuna, N.), Hacettepe Taş Kitapçılık, Ankara, 229-242.
- [21] Erdoğan, N. 2008. Peloidoterapi etki mekanizmaları. VII. Ulusal Kaplıca Tıbbi ve Balneoloji Kongresi (Ed: Karagülle, M.Z., Karagülle, M.), 10-13 Nisan, Afyonkarahisar, 14-17.
- [22] Gomes, C., Silva, J. 2007. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, 36 (1): 4-21.