



UÇUCU KÜL, SİLİS DUMANI VE TÜF İLE STABİLİZE EDİLMİŞ BENTONİTTE MEYDANA GELEN MOLEKÜLER DEĞİŞİMLERİN FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

Yasemin ASLAN TOPÇUOĞLU*, Zülfü GÜROCAK

Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye

Anahtar Kelimeler

Kil,
Stabilizasyon,
FT-IR.

Öz

Kolay uygulanabilir ve ekonomik bir yöntem olması nedeniyle günümüzde çok fazla tercih edilen stabilizasyon, killi zemine eklenen katkı malzemesi ve zemin arasında oluşan puzolanik reaksiyonların bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Oluşan puzolanik reaksiyonlar ise zeminde moleküler değişimlere neden olmaktadır. Bu değişimleri belirlemenin en yaygın yolu ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) yöntemidir. Bu çalışmada, katkı malzemesi olarak uçucu kül ve silis dumanı ile asidik ve bazik tüfler kullanılarak hazırlanan ve 28 günlük kür uygulanan örneklerde FT-IR çalışmaları yapılmış ve stabilizasyon sonrası meydana gelen moleküler değişimler incelenmiştir. Analizler sonucunda bazik tüfün kullanıldığı örnekte, (Ca, Mg) CO₃ gerilimiyle ilişkili olan 1431 cm⁻¹'de yeni bir pik oluşmuştur. Uçucu külün kullanıldığı örnekte CaO oranı etkisiyle gelişen puzolanik reaksiyonlar sonucunda oluşan C-S-H ve C-A-S-H bileşikleri ile ilişkili 1416 cm⁻¹ dalga sayısında oluşan yeni bir pik belirlenmiştir. Silis dumanı ve bazik tüfün birlikte kullanıldığı örnekte 1363 cm⁻¹ ve 1431 cm⁻¹ dalga sayılarında yeni pikler oluşmuştur ve bu pikler (Ca, Mg) CO₃ gerilimiyle ilişkilidir. Asidik tüf ve uçucu külün kullanıldığı örnekte ise C-S-H ve C-A-S-H bileşikleri formunda kalsit oluşumu ile ilişkili 1363 cm⁻¹ ve 1416 cm⁻¹ dalga sayılarında iki yeni pik meydana gelmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre puzolanik reaksiyonların en iyi geliştiği örnekler %10 bazik tüf ve %10 silis dumanı ile %10 asidik tüf ve %10 uçucu kül katkılı örneklerdir.

DETERMINATION OF MOLECULAR CHANGES OCCURRING IN BENTONITE STABILIZED WITH FLY ASH, SILICA FUME AND TUFF BY FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR) METHOD

Keywords

Clay,
Stabilization,
FT-IR.

Abstract

Stabilization, which is very preferred today because it is an easily applicable and economical method, occurs because of the pozzolanic reactions occurring between the additive materials added to the clayey soil and the soil. The pozzolanic reactions cause molecular changes in the soil. The most common way to detect these changes is the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) method. In this study, FT-IR studies were carried out on the samples prepared using fly ash and silica fume, acidic and basic tuffs as additives and cured for 28 days, and molecular changes after stabilization were investigated. From the analysis, a new peak was formed at 1431 cm⁻¹, which is related to the (Ca, Mg) CO₃ stretch in the sample using basic tuff. In the sample using fly ash, a new peak was determined at 1416 cm⁻¹ wave number associated with C-S-H and C-A-S-H compounds formed because of pozzolanic reactions with the effect of CaO ratio. In the example in which silica fume and basic tuff was used together, new peaks were formed at 1363 cm⁻¹ and 1431 cm⁻¹ wave numbers, and these peaks were associated with the (Ca, Mg) CO₃ stretching. In the example in which acidic tuff and fly ash was used, two new peaks with wave numbers of 1363 cm⁻¹ and 1416 cm⁻¹ were formed, associated with calcite formation in the form of C-S-H and C-A-S-H compounds. According to the results of study, the

* İlgili yazar / Corresponding author: yaslan@firat.edu.tr, +90-424-237-5959

examples in which pozzolanic reactions developed best are the 10% basic tuff + 10% silica fume added sample, and 10% acidic tuff + 10% fly ash added sample.

Alıntı / Cite

Aslan Topçuoğlu, Y., Gürocak, Z., (2023). Uçucu Kül, Silis Dumanı ve Tüf ile Stabilize Edilmiş Bentonitte Meydana Gelen Moleküler Değişimlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Yöntemi ile Belirlenmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 11(1), 94-112.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Y. Aslan Topçuoğlu, 0000-0002-3135-5926

Z. Gürocak, 0000-0002-1049-8346

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date 25.08.2022

Revizyon Tarihi / Revision Date 24.09.2022

Kabul Tarihi / Accepted Date 21.10.2022

Yayın Tarihi / Published Date 27.03.2023

DETERMINATION OF MOLECULAR CHANGES OCCURING IN BENTONITE STABILIZED WITH FLY ASH, SILICA FUME AND TUFF BY FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FT-IR) METHOD

Yasemin ASLAN TOPÇUOĞLU[†], Zülfü GÜROCAK

Firat University, Faculty of Engineering, Geological Engineering Department, Elazığ, Turkey

Highlights

- With the stabilization of clayey soils, pozzolanic reactions and molecular changes occur in the soil.
- Infrared spectroscopy is the most widely used method in the investigation of molecular changes occurring in the soil.
- With the infrared spectrum method, the peaks of different wave numbers are determined and the molecular changes occurring in the soil can be explained.
- The additives used in the study created peaks related to (Ca, Mg) CO₃ stretch in clay.

Purpose and Scope

In this study, it was aimed to determine the molecular changes caused by fly ash (FA), silica fume (SF), acidic tuff (AT) and basic tuff (BT) additives in the microstructure of pure bentonite clay (K) with FT-IR Spectroscopy analysis. For this purpose, economical and environmentally friendly additives that provide pozzolanic reaction are used. Fly ash, which is found as a large amount of waste product in thermal power plants and must be stored in order to eliminate its negative effects on the environment, silica fume, since it is very fine and has high pozzolanic activity in general due to its high silica content, acidic and basic tuffs were chosen as additive materials in this study. Because tuffs are natural, economical, environmentally friendly and abundant in nature.

Design/methodology/approach

In this study in which bentonite clay and fly ash, silica fume, acidic and basic tuffs as additives were used, the additive samples, which were prepared by adding additives at different rates to bentonite, were compressed at optimum water content, cured, and FT-IR Spectroscopy analyzes were performed on these samples. Wave Number - Transmittance (T) graphs obtained from FT-IR analyzes were evaluated by considering the results of the studies in the literature on this subject, and the molecular changes that occurred as a result of different additive types and ratios were tried to be explained.

Findings

According to the FT-IR analysis results, the use of only acidic tuff as an additive did not cause a change in the FT-IR spectrum due to the absence of CaO in the composition of the acidic tuff to initiate a pozzolanic reaction. In the sample using basic tuff, a new peak was formed at 1431 cm⁻¹, which is related to the (Ca, Mg) CO₃ stretch. In the example where fly ash was used, a new peak was determined at 1416 cm⁻¹ wave number associated with C-S-H and C-A-S-H compounds formed as a result of pozzolanic reactions with the effect of CaO ratio. In the case of using silica fume as additive material, no significant change was observed in the FT-IR spectrum because the silica fume pozzolanic components could not form C-S-H due to the absence of lime (or very little) in the environment. In the example where silica fume and basic tuff were used together, new peaks were formed at 1363 cm⁻¹ and 1431 cm⁻¹ wave numbers and these peaks were related to the (Ca, Mg) CO₃ stretch. In the example where acidic tuff and fly ash were used, two new peaks with wave numbers of 1363 cm⁻¹ and 1416 cm⁻¹ related to the formation of calcite in the form of C-S-H and C-A-S-H compounds occurred. The data obtained as a result

[†] Corresponding author: yaslan@firat.edu.tr, +90-424-237-5959

of this study show that the pozzolanic reactions are best developed in the 10% basic tuff + 10% silica fume added sample (7) and 10% acidic tuff + 10% fly ash added (8) samples.

Originality

The results obtained from this study are important in terms of better understanding the molecular changes that occur in the clay after the stabilization of the clays and will contribute to the studies on this subject.

1. Giriş (Introduction)

Zeminler, mühendislik çalışmalarının ayrılmaz bir parçasıdır ve birçok mühendislik çalışması sırasında gerek temel inşaatı, gerekse dolgu malzemesi olarak kullanılan zeminlerin mühendislik özelliklerinin bilinmesi, projenin güvenliği ve maliyeti açısından büyük önem taşımaktadır. Zeminlerin istenen mühendislik özelliklerine uygun olmadığı durumlarda ise farklı iyileştirme yöntemleri kullanılarak zeminler mühendislik uygulamalarına uygun hale getirilmektedir. Bu iyileştirme yöntemlerinden en kolay uygulanabilen ve ekonomik olanı ve bu nedenle de en yaygın olarak tercih edileni ise zemine katkı maddeleri eklenerek yapılan stabilizasyondur. AttohOkine (1995) stabilizasyonu; mühendislik ihtiyaçlarını karşılamak için killi zeminlerin geoteknik özelliklerinin değiştirilmesi işlemi olarak tanımlamaktadır. Bu yöntemde killi zemine eklenen çimento, uçucu kül, kireç, silis dumanı, tüf, şeyl, volkanik cam, diatomit veya volkanik kül gibi katkı maddeleri zemine ait elementlerle kimyasal reaksiyona girmekte ve meydana gelen puzolanik reaksiyon sonucunda zeminin geoteknik özellikleri iyileşmektedir (Aksoy vd., 2008; Al-Rawas vd., 2005; Asgari vd., 2015; Azadegan vd., 2012; Boardman vd., 2001; Cuisinier vd., 2011; Goodarzi vd., 2015; Harichane vd., 2011; Hossain ve Mol, 2011; Lin vd., 2013; Mahamedi ve Khemissa, 2013; Mallela vd., 2004; Ramadas vd., 2011; Voottipruex ve Jamsawang, 2014; Wang vd., 2013). Stabilizasyon ile meydana gelen puzolanik reaksiyon, zemin ile katkı maddeleri arasında gelişmekte ve zeminin mikro yapısında değişimlere neden olmaktadır. Zeminin mikro yapısında meydana gelen bu değişimlerin izlenmesinde infrared (titreşim) spektroskopisi (IR) yöntemi kullanılmaktadır ve bu yöntem ile zeminin moleküler bağ karakterizasyonu belirlenebilmektedir. Maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan fiziksel bir yöntem olan IR, hızlı, ekonomik ve yıkıcı olmadığı için katı yüzeyindeki gaz ve sıvı adsorbsiyonunun incelenmesinde oldukça fazla kullanılmaktadır (Karakaya, 2006; Gündüz, 1990). Moleküllerdeki kimyasal bağların tüm hareketleri (titreşim, eğilme, bükülme, sallanma) için gerekli olan enerji, infrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorblanmakta ve ölçülen absorblanslar pikler ile ifade edilmektedir. Infrared spektrumlar çoğunlukla dalga sayısı ile belirtilmekte ve elde edilen pikler yapılarına göre zayıf, orta, kuvvetli; şekillerine göre ise dar, orta ve geniş pikler olarak ayrılmaktadır. Infrared spektrumu çimento, katkılı çimento ve puzolanlarla ilgili yapılan çalışmalarda başlıca 4 geniş band bölgesinde değerlendirilmektedir. Bunlar Si-Al, S, C ve OH titreşim ve deformasyon bağlarındaki titreşim sayılarından oluşmaktadır ve titreşim sayıları aralarındaki farklar bölgesel olarak değerlendirilebilmektedir (Puertas vd., 2004). FT-IR yönteminde minerallerdeki moleküler bağ karakterizasyon özellikleri aşağıda kısaca açıklanan dört bölgede oluşan dalga sayıları yardımıyla belirlenebilmektedir.

1. Bölge: Puertas vd. (2004), FT-IR analizlerindeki birinci bölgenin 400-1100 cm^{-1} bölgesi olduğunu ve titreşim dalgalarının ise Si (Si-O ve Si-O-Si) ve Al (Al-O, Al-O-Al) bağlarına karşılık geldiğini belirtmektedirler. Araştırmacılara göre çimentonun bileşenlerinden kalsiyum silikatlar 930 ve 1000-1010 cm^{-1} dalga sayılarında, kalsiyum ve karbon titreşimleri ise 2920-2930 ve 2850-2855 cm^{-1} dalga sayıları aralığında, referans çimentoların titreşim bandları ise 1000-1010 cm^{-1} dalga sayısında daha yoğundur.

2. Bölge: Bu bölge S (kükürt) bölgesidir ve Gomes ve Ferreira (2005)'e göre bu bölgedeki pikler 1100-1300, 1620-1685 ve 3100-3600 cm^{-1} olmak üzere üç aralıkta oluşmaktadır. Araştırmacılar, bu bölgede S-O bağının görüldüğünü ve bu bağların ise çimento içeriğindeki alçı taşından kaynaklandığını ifade etmektedirler.

3. Bölge: Karakaya (2006) ve Varast vd. (2005) bu bölgede 700-1500 cm^{-1} titreşim dalgaları gösteren, çimentonun karbonasyonunun bir sonucu olarak ortaya çıkan C (C-O) titreşim bağlarının bulunduğunu belirtmektedirler.

4. Bölge: Su moleküllerini gösteren bölgedir ve bu bölgede 3400-3450 ile 1620-1650 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim ve deformasyon bağları (O-H) bulunmaktadır. Katkısız çimento harç örneklerinde daha düşük dalga sayılarında (3409-3414 cm^{-1}) görülmekte ve susuz bileşiklerin varlığını göstermektedir. Portland çimentosu harçlarında ise daha yüksek dalga sayılarında (3441-3446 cm^{-1}) oluşmakta ve daha az oranda susuz bileşikler göstermektedir. Hidrate edilmiş çimentolarda portlandit 3650 cm^{-1} , tobermorite ise 3630 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir (Varast vd., 2005; Puertas ve Fernandez-Jimenez, 2003).

Özellikle son yıllarda birçok araştırmacı killi zeminlerin stabilizasyonu sonrasında meydana gelen moleküler değişiklikleri incelemek amacıyla FT-IR analizlerini kullanmıştır. Amiralian (2013) kireç ve uçucu kül kullanarak

yaptığı stabilizasyon çalışmasında FT-IR analizleri yapmış ve 3689, 3619, 1113, 1024, 911 ve 788 cm^{-1} dalga sayısında pikler belirlemiştir. Araştırmacı bu piklerin O-H titreşimi, C-S-H'nin Si-O gerilme titreşimi ve Al-OH titreşimiyle ilişkili olduğunu ifade etmiştir. Çalışmada, Ca-O-H grubu titreşimi 3642 cm^{-1} , kalsit 1461 cm^{-1} ve Si-O bağı ise 1004 cm^{-1} dalga sayısında belirlenen pikler ile ilişkilendirilmiştir. Kireç veya uçucu kül katkıları ile oluşturulan kompozitin atomları arasındaki etkileşimin, saf kompozitin yapısında büyük bir değişiklik meydana getirmeyeceği ve kireç/uçucu kül katkılı karışımın kimyasal bağlarının pozisyonunda, katkısız bileşik ile karşılaştırıldığında, küçük bir gelişme elde edildiği çalışmacı tarafından belirlenmiştir.

Bandipally (2017) Na-Bentonit kilini kullandığı çalışmada, kilin FT-IR spektrumunda 3694 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 900-1100 cm^{-1} arasında, 795 cm^{-1} , 688 cm^{-1} dalga sayılarında pikler belirlemiştir. Çalışmada IR spektrumunda meydana gelen değişikliklerin, kireç katkısı ile oluşan puzolanik reaksiyon ve çimentolu ürünlerin hidrasyonu için moleküler ve absorbe edilmiş su tüketimi ile oluştuğu ifade edilmektedir. Araştırmacı, 1418 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin katkısız kilinin FT-IR spektrumunda bulunmadığını ve bu pikin kireçteki Ca-O bağlarının özelliği olan yeni bir pik olduğunu belirtmiştir. Çalışmada, bu pikin kireç katkısıyla oluştuğu ve artan kireç içeriği ile geçirgenlik değerinin azaldığı ifade edilmektedir.

Bilgiç ve Bilgiç (2019) çalışmalarında bentonitin FT-IR spektrumunda montmorillonit bakımından zengin smektit kilinin göstergesi olan Al(Mg)-O-H gerilmesinin 3620 cm^{-1} 'deki geniş pik ile ilişkili olduğunu belirlemiştir. Çalışmada su molekülü katyonlarında bulunan H-O-H gerilmesi (H_2O için) H-OH bağlarından kaynaklanan pikin 3410 cm^{-1} dalga sayısında, H-O-H bükülmesinin gerilme titreşiminden kaynaklanan pikin ise 1635 cm^{-1} dalga sayısında oluştuğu ifade edilmiştir. Araştırmacılar Tabak vd. (2007)'nin yapmış olduğu çalışmadaki verileri dikkate alarak 840, 980, 1030 ve 1277 cm^{-1} 'deki piklerin Si-O titreşimleriyle, 470 cm^{-1} 'deki pikin, Si-O-Si titreşimleriyle, 525 cm^{-1} 'deki pikin ise Si-O-Al titreşimleriyle ilgili olduğunu ifade etmektedirler.

Chen vd. (2022) tarafından yapılan ve katkı malzemesi olarak uçucu kül-cüruf bazlı jeopolimeri kullandıkları çalışmada, 991-1042 cm^{-1} 'de ve 460 cm^{-1} 'de pikler belirlenmiş ve bu bulguların Kristaly vd. (2021)'nin yaptığı çalışmaya göre sırasıyla Si-O-T bağı (T = Si veya Al) ve Si bakımından zengin bir jel oluşumuyla ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Araştırmacılar 700-800 cm^{-1} 'de belirledikleri titreşim pikinin ise Murmu vd. (2019)'un çalışmasında, spesifik mineral fazıyla (kuvars, ortoklaz ve albit dahil), 1460 cm^{-1} 'deki pikin CaCO_3 'ün O-C-O gerilme titreşimi ile, 1645 cm^{-1} ve 3450 cm^{-1} titreşimlerin ise sırasıyla H-O-H ve O-H'nin gerilme ve eğilme titreşimleriyle ilişkili olduğunu belirtmektedirler. Çalışmada jeopolimer zemin stabilizatörünün portland çimento endüstrisinin neden olduğu çevresel sorunları azaltacağına dikkat çekilmiştir.

Cheng vd. (2018) tarafından yapılan ve FT-IR analiz yönteminin kullanıldığı çalışmada, incelenen zeminin tipik absorpsiyon bandı 1100 cm^{-1} ile 950 cm^{-1} aralığında gözlenmiş ve stabilizatörler ile zemin arasındaki puzolanik reaksiyonun bir sonucu olarak kil mineralinde Si-O-M⁺'nin (M⁺ = Na⁺, K⁺ veya Ca²⁺) azaldığı belirlenmiştir. Çalışmacılar 1420 cm^{-1} 'de belirledikleri absorpsiyon pikini Hajimohammadi vd. (2011)'nin yaptığı çalışmaya göre değerlendirmişler ve bu pikin kireçteki Ca-O'nun gerilme titreşiminden kaynaklandığı ifade etmişlerdir. Araştırmada belirlenen bu pik, kür süresinin artmasıyla önemli ölçüde azalmış ve 28 günlük kürlemeden sonra kaybolmuştur. Bu durum, araştırmacılar tarafından zeminin karışık stabilizatörlerle reaksiyona girdiği, yeni minerallerin üretildiği ve bu süreçte meydana gelen kireç tüketiminden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Araştırmada kireç ve uçucu kül karışımlarının kullanılmasının, kürlenme süresiyle birlikte kil minerallerinde kademeli bir azalmaya neden olduğunu, ayrıca C-A-H ve bazı amorf mineraller gibi çeşitli yeni minerallerin ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Dorum vd. (2010) yüksek fırın cürufu, uçucu kül ve trasin portland çimentosunun fiziksel ve mekaniksel özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Portland çimentosunun FT-IR analizi sonucunda Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağlarının 447 ve 516 cm^{-1} dalga sayılarında titreşim pikleri verdiğini belirleyen araştırmacılar, kükürt-oksijen bağlarının (S-O) 656, 1143 ve 1612 cm^{-1} dalga sayılarında, CO_3^{2-} bağlarının ise 1418 cm^{-1} dalga sayısında görüldüğünü ifade etmişlerdir. Ayrıca yapısındaki su iyonları ve moleküllerine ait titreşim piklerinin 3399 ve 3615 cm^{-1} dalga sayılarında bulunduğunu belirlemişler ve bu bulguları Gomes ve Ferreira (2005), Gomes vd. (2005), Govin vd. (2006)'nın yaptığı çalışmalara göre değerlendirmişlerdir.

Eisazadeh vd. (2012) kireç ile stabilize ettikleri montmorillonitik ve lateritik killerde Katı Hal Nükleer Manyetik Rezonans (SS-NMR) ve FT-IR Spektroskopisi çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmada FT-IR spektrumunda 3632 cm^{-1} ve 3446 cm^{-1} 'de iki absorpsiyon piki belirlenmiştir. Çalışmada belirlenen bu pikler Madejova ve Komadel (2001) tarafından yapılan çalışmaya ait sonuçlara göre yorumlanarak, bu piklerin montmorilloniti karakterize eden yapısal hidroksil grupları ve OH gerilme titreşimleriyle ilgili olduğu belirtilmiştir. Çalışmada 1640 cm^{-1} 'deki pikin, suyun OH grubunun gerilme titreşimleriyle ilgili olduğu, 913 cm^{-1} ve 885 cm^{-1} 'deki piklerin AlAlOH ve AlFeOH'ye ait olduğu, 466 cm^{-1} 'deki pikin ise Si-O-Si deformasyon titreşimini gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, 524 cm^{-1} 'deki pikin Al-O-Si gruplarının deformasyon moduna, 620 cm^{-1} 'deki pikin ise Al-O ve Si-O düzlem dışı titreşimlerine karşılık geldiğini ifade eden araştırmacılar, belirledikleri 778 ve 791 cm^{-1} piklerini ise Marel ve

Beutelspacher (1976) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre yorumlayarak, bu piklerin kuvars piklerine karşılık geldiğini ifade etmişlerdir. Çalışmada kireç katkılı karışımlarda 1420 cm^{-1} 'de gözlenen yeni pikin ise kireçteki Ca-O bağlarının özelliği olduğu ve %0 kireç içeriği için pik yokken artan kireç içeriği ile ortaya çıktığı belirlenmiştir. Araştırmacılar kütleme süresi ile azalan bir yoğunluk gösteren bu absorpsiyon bandının Gunasekaran ve Anbalagan (2007) ve Nacamoto (1970) tarafından yapılan araştırma sonuçlarına göre değerlendirildiğinde kirecin Ca\OH titreşim bandıyla ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir.

Etim vd. (2021) yaptıkları çalışmada katkılı kilin FT-IR spektrumunda 749.2 cm^{-1} , 882.1 cm^{-1} , 909.8 , 995.2 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 1420.1 cm^{-1} , 1408.9 cm^{-1} , 3693 cm^{-1} , 3623 cm^{-1} , 3693 cm^{-1} dalga sayılarında pikler belirlemiştir. Çalışmada, 1420.1 cm^{-1} ve 1408.9 cm^{-1} dalga sayılarında katkısız kilde olmayan yeni piklerin ortaya çıktığını ve bu piklerin kireç ve çimento katkılı örneklerde, kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve kalsiyum alüminat silikat hidrat (C-A-S-H) bileşikleri formunda kalsit oluşumu ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir.

Kechouane ve Nechnech (2015)'in kireç katkısının kilin şişme basıncı üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmada, FT-IR spektrumuna göre montmorilloniti karakterize eden oktahedral tabakanın O-H gruplarının gerilme titreşimlerinin 3620 cm^{-1} dalga sayısında, montmorillonit içindeki adsorbe edilmiş su moleküllerinin titreşimlerinin ise 3430 cm^{-1} dalga sayısında olduğu belirlenmiştir. Çalışmacılar 1630 cm^{-1} 'deki pikin suyun OH grubunun gerilme titreşimlerine, 1468 cm^{-1} 'deki pikin CH_2 gruplarının deformasyon titreşimine, 1040 cm^{-1} 'deki pikin ise Si-O bağının gerilme titreşimlerine karşılık geldiğini belirtmektedir.

Koçak (2010) uçucu kül ve silis dumanı katkılarının çimento hamuru ve harçların üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmada, portland çimentosunun FT-IR analizlerinde 418 , 462 , 523 , 601 , 661 , 926 , 1151 , 1621 , 1475 , 3404 , 3560 , 3643 cm^{-1} dalga sayısında titreşim pikleri verdiğini belirlemiştir. Çalışmada 1475 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin CO_3^{2-} gerilmesi ile ilişkili olduğu, çimento harçlarının hidrasyonu sırasında, uçucu kül ve silis dumanı katkısı nedeniyle CH oluşumunun azaldığı, bu nedenle erken yaşlarda portland çimentosuna kıyasla daha düşük bir basınç dayanımının ortaya çıktığı belirtilmiştir. İlerleyen hidrasyon günlerinde ise puzolanik özelliğe sahip olan uçucu kül ve silis dumanının zamanla CH'yi bağlayarak yeni (puzolanik) C-S-H jel oluşturduğu ve bu jel oluşumunun dayanım değerlerini portland çimentosunun dayanım değerlerine ulaşmasını sağlayacağı belirtilmiştir.

Kupwade-Patil vd. (2018) stabilizasyonda Portland çimentosunun yerine silis dumanı ve volkanik kül kullandıkları çalışmada Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), X Işını Kırınımı (XRD), FT-IR ve X-ışını mikrotomografisi tekniklerini kullanarak mikro ve gözenek yapısındaki değişimleri incelemişlerdir. Araştırmacılar 1072 cm^{-1} , $969-970\text{ cm}^{-1}$, 740 cm^{-1} , $450-500\text{ cm}^{-1}$ ve 473 cm^{-1} dalga sayılarında pikler ile birlikte volkanik küldeki yüksek alümina içeriğinden dolayı ($\text{Al}_2\text{O}_3 = \%13$) C-A-S-H jelinin oluştuğunu belirlemiştir. Jel oluşumunun volkanik külde bulunan fazla alüminanın silis dumanından gelen amorf silika ile reaksiyona girmesi sonucu gerçekleştiğini ifade eden araştırmacılar, stabilizasyonda portland çimentosu yerine katkı malzemesi olarak silis dumanı ile birlikte volkanik külün kullanılmasının verimli, uygun maliyetli ve çevre dostu bir çözüm sağlayacağını belirtmişlerdir.

Miraki vd. (2022) killi zemin stabilizasyonunda volkanik kül ve cüruf kullanmışlar ve mikro yapıyı belirlemek için FT-IR analizleri yapmışlardır. Çalışmada $1643-1660\text{ cm}^{-1}$ ve $3435-3445\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında gözlenen absorpsiyon bantlarını Lemouagna vd. (2017b) ve Kaze vd. (2018) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre değerlendiren araştırmacılar, bu dalga boylarındaki absorpsiyon bantlarının kristal su ile ilgili olduğunu ve $3435-3445\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki absorpsiyon bantlarının ise fiziksel suya karşılık geldiğini belirtmişlerdir. Çalışmada belirlenen 1438 cm^{-1} ile 1452 cm^{-1} arasındaki dalga sayısında görünen absorpsiyon bantlarının ise Clayden vd. (1999) ve Criado vd. (2007)'nin yapmış oldukları çalışma sonuçları esas alındığında, genellikle jeopolimerik malzemelerin karbonatlaşması nedeniyle oluşan O-C-O'nin asimetrik gerilme bağlarını temsil ettiğini ifade etmişlerdir.

Özcan (2010) doğal bentonitin FT-IR spektrumunda Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin gerilme titreşim bandını 3435 ve 3626 cm^{-1} dalga sayısında, adsorplanan su moleküllerinin yayvan bandını ise 3435 cm^{-1} dalga sayısında belirlemiştir. Çalışmada suyun hidroksilinin deformasyon bandı 1640 cm^{-1} dalga sayısında ve Si-O-Si gruplarının Si-O gerilme titreşimleri ise 1040 cm^{-1} dalga sayısında gözlenmiştir. Araştırmacı Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin varlığını gösteren piklerin 522 cm^{-1} ve 468 cm^{-1} dalga sayılarında oluştuğunu belirtmiştir.

Saeed vd. (2015) kaolin kilinde yaptıkları FT-IR analizlerinde 3696 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} , 912 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 540 cm^{-1} ve 470 cm^{-1} dalga sayılarında pikler oluştuğunu belirlemişlerdir. Çalışmada kireç katkılı örneklerinin FT-IR spektrumlarında önemli bir değişiklik oluşmadığı ve

1422 cm^{-1} 'de küçük pikin ise kalsitin varlığını gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca, kireçten gelen kalsiyumdan dolayı 1425 cm^{-1} bandında absorpsiyon yoğunluğunun arttığı ifade edilmektedir.

Tabak vd. (2007)'nin Reşadiye bentonitinde yaptığı çalışmada, OH gerilmelerinin kilin FT-IR spektrumunda 3600-3400 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. 1430-1382 cm^{-1} ve 888 cm^{-1} 'deki pikler Bukka ve Miller (1999)'ın yaptığı çalışmaya göre değerlendirilmiş ve bu piklerin sırasıyla (Ca, Mg) CO_3 gerilmeleri ve OH-bağlı Fe^{3+} ve Al^{3+} 'nin bükülme moduyla ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada 465-1052 cm^{-1} 'deki piklerin Si-O-Si gerilmesi, 524 ve 530 cm^{-1} 'deki pikin Al-Si-O eğilme moduyla ve 798 cm^{-1} 'deki pikin ise silis ve kuvarın Si-O gerilmesi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Yıldız vd. (2010) pomza ve zeolit gibi yüksek silis içerikli minerallerin yüksek dayanımlı beton (YDB) içerisinde puzolan olarak kullanımının mineralojik, moleküler, elektrokinetik (zeta potansiyel) ve simültane termal açıdan uyumunu araştırdıkları çalışmada, pomza, zeolit ve CEM I 42,5 R çimentosunun kimyasal, mineralojik, moleküler, elektrokinetik ve termal uyumunun, üretilen YDB türlerinde de ortaya çıktığını belirlemişlerdir. Çimentonun FT-IR analizi ile belirlenen bazı dalga sayısındaki pikleri Gomez ve Ferreira (2005)'nin yaptığı çalışmaya göre değerlendiren araştırmacılar, Si-O ile birlikte bulunan Al-O bağlarının 462 ve 521 cm^{-1} 'de, CEM I 42,5 R çimentosunda alçıyı gösteren Kükürt-Oksijen bağlarının (S-O) 662, 1151 ve 1622 cm^{-1} 'de, CO_3^{2-} 'nin ise 1426 cm^{-1} 'de görüldüğünü belirlenmişlerdir. 924 cm^{-1} dalga sayısında da bir pik belirleyen araştırmacılar, bu piki Govin vd. (2006)'nin çalışmasına göre kafes yapılarındaki Si-O bağlarının simetrik titreşimleri şeklinde yorumlamışlardır.

Daha önce yapılan ve yukarıda kısaca verilen bu çalışmaların büyük çoğunluğu çimento üretiminde ve zeminlerin stabilizasyonunda meydana gelen reaksiyonların etkisiyle mikro yapıda meydana gelen değişimleri belirlemek için FT-IR analizlerinin kullanıldığı çalışmalardır. Bu konuda farklı katkı malzemeleri kullanarak yapılacak olan çalışmalar veri tabanının gelişmesine ve FT-IR analizlerinin yorumlanmasında katkıda bulunacaktır. Bu çalışmada FT-IR Spektroskopisi analizleri ile uçucu kül (UK), silis dumanı (SD), asidik tuf (AT) ve bazik tuf (BT) katkılarının katkısız bentonit kilinin (K) mikro yapısında meydana getirdiği moleküler değişikliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hem ekonomik ve çevreci hem de puzolanik reaksiyonun gelişmesi üzerinde olumlu etkileri olan katkı malzemeleri seçilmiştir. Özellikle termik santrallerde çok miktarda atık ürün olarak bulunan ve çevreye olan olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılması amacıyla depolanması gereken uçucu külün stabilizasyonda kullanımı ve bu amaçla değerlendirilmesi oldukça önem taşıdığı için, silis dumanı ise çok ince olması ve yüksek silis içeriğinden dolayı genel olarak yüksek puzolanik aktiviteye sahip olduğu için bu çalışmada tercih edilmiştir. Ayrıca doğal, ekonomik, çevre dostu olması ile birlikte doğada bol miktarda bulunması nedeniyle asidik ve bazik özellikteki tüfler de bu çalışmada katkı malzemesi olarak seçilmiştir.

2. Materyal ve Metot (Material and Method)

Bentonit kili ve katkı malzemesi olarak uçucu kül, silis dumanı, asidik tuf ve bazik tufün kullanıldığı bu çalışmada, bentonite farklı oranlarda katkı malzemeleri eklenerek oluşturulan katkılı örnekler optimum su içeriğinde sıkıştırılmış, kürlenmiş ve bu örneklerde FT-IR Spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.1. Bentonit Kili ve Katkı Malzemelerinin Özellikleri (Properties of Bentonite Clay and Additives)

Bu çalışmada, problemlerli bir kil türü olması ve yapılacak olan stabilizasyon sonrasında meydana gelecek değişimlerin daha belirgin olacağı düşünüldüğü için bentonit seçilmiştir. Montmorillonit ailesine bağlı bir kil minerali olan ve Tokat-Reşadiye (Türkiye) kil ocağında üretilen bentonit kili kullanılmıştır. Bentonit kili alüminyum ve magnezyum içeriği bakımından zengin volkanik kül, lav ve tüflerin kimyasal ayrışması ya da bozulması sonucunda meydana gelen (Akbulut, 1996; Önem, 2000) ve kimyasal olarak hidratlı alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşmaktadır. Dane boyutu 2 μm (0.002 mm) veya daha küçüktür ve su ile etkileşime girdiğinde hacimleri önemli oranda artmaktadır. Yüksek plastisiteye sahip olan bentonitin yoğunluğu yaklaşık 2.6 g/cm^3 'dir (Genç, 2009). Bu çalışmada kullanılan bentonitte gerçekleştirilen XRF analizlerine (Tablo 1) göre kil Na-bentonittir (Aslan Topçuoğlu, 2020).

Katkı malzemesi olarak iki farklı tuf kullanılmıştır. Bunlar Gümüşhane ili ve civarında yüzeyleme veren Kızılkaya formasyonundan ve Elazığ ili Ağın bölgesinde yüzleme veren Karabakır formasyonundan derlenen tüflerdir. Bu tüflerde yapılan XRF analizlerine ait sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'e göre Kızılkaya formasyonundan derlenen tüflerin SiO_2 miktarı %63'den fazladır ve tuf asidik karakterlidir. Karabakır Formasyonu'na ait tüflerin SiO_2 miktarı ise %45'den azdır ve bazik karakterlidir. Bu çalışmada kullanılan uçucu kül Afşin-Elbistan Termik santralinden temin edilmiştir ve ASTM C 618 (2012)'e göre C sınıfı uçucu küldür. Çalışmada kullanılan diğer bir katkı malzemesi ise silisyum veya demir silisyum alaşımlarının ergime yöntemi ile üretimi sırasında elde edilen, ana bileşeni 1 μm 'den küçük, küresel, amorf, camsı silis (SiO_2) partiküllerinden oluşan, yüksek düzeyde puzolanik aktiviteye sahip bir yan ürün olan silis dumanıdır (Koca, 1996). Silisyum metalinin veya alaşımlarının elde

edilmesi için yüksek saflıktaki kuvars elektrik fırınlarında yaklaşık 2000 °C sıcaklıkta kömürle indirgeme işlemine tabi tutulurken büyük bir miktarı SiO'dan oluşan gazlar oluşmakta ve bu gazın fırının nispeten soğuk kısmında havadaki oksijenle hızlı bir şekilde soğuması sonucunda ise camsı yapıdaki SiO₂ parçacıkları oluşmaktadır. Bu parçacıklar fiber filtrelerden geçirildikten sonra yoğunlaştırılmış silis dumanı parçacıkları elde edilmektedir (Yeğinobalı, 2003). Çalışmada kullanılan silis dumanı kimyasal malzeme satan firmalardan temin edilmiştir.

Tablo 1. Bentonit ve katkı malzemelerinin kimyasal özellikleri (Aslan Topçuoğlu, 2020) (Chemical properties of bentonite and additives (Aslan Topçuoğlu, 2020))

Ana Oksit (%)	Bentonit	Silis Dumanı	Uçucu Kül	Asidik Tüf	Bazik Tüf
SiO ₂	62.50	91.70	29.20	69.10	31.40
Al ₂ O ₃	17.60	0.67	11.30	20.70	7.15
Fe ₂ O ₃	3.63	1.18	6.18	0.47	3.49
MgO	2.00	1.13	2.84	0.19	2.11
CaO	2.86	0.35	34.20	0.76	28.70
Na ₂ O	2.58	0.48	2.01	0.39	0.60
K ₂ O	0.92	1.03	0.71	1.43	0.87
TiO ₂	0.32	<0.01	0.63	0.29	0.41
MnO	0.10	0.11	0.05	<0.01	0.03
P ₂ O ₅	0.14	0.15	0.42	0.06	0.09
SO ₃	0.076	0.18	9.78	0.90	0.036
Cr ₂ O ₃	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	0.02
Sr	0.073	0.006	0.05	0.024	0.033
Ateşte Kayıp	6.60	2.5	3.60	5.50	24.80

Bu çalışmada katkı malzemesi olarak kullanılan silis dumanı, uçucu kül ve tüfler, Aslan Topçuoğlu (2020) tarafından yapılan çalışmada da kullanılmış ve araştırmacı tarafından bu malzemelerin mineralojik özelliklerini belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Araştırmacı, XRD sonuçlarına göre silis dumanının hemen hemen kristobalitten (opal) yani amorf yapıdaki SiO₂'den, uçucu külün kristal yapılu kuvars, feldspat ve kilden, asidik tüflerin feldspat, kristal yapılu kuvars, kalsit, kil ve amorf yapıdaki SiO₂'den, bazik tüflerin feldspat, dolomit, kalsit, kil ve az miktarda amorf yapıdaki SiO₂'den oluştuğunu belirtmektedir. Bu veriler XRF analizlerine ait sonuçlar ile karşılaştırıldığında, silis dumanının içerdiği yaklaşık %91 oranındaki SiO₂'nin amorf olduğunu, diğer katkı malzemelerinde belirlenen SiO₂ oranlarının ise büyük çoğunlukla kristal yapıdaki SiO₂ olduğunu söylemek mümkündür. Bu nedenle silis dumanı katkısının kullanıldığı katkılı örneklerde CaO ile daha fazla etkileşim beklenebilir.

2.2. Örneklerin Hazırlanması ve Optimum Su İçeriklerinin Belirlenmesi (Preparation of Samples and Determination of Optimum Water Content)

İlk aşamada arazi çalışması ile derlenen asidik ve bazik karakterli tüf blokları öğütülmüş ve tüm katkı malzemeleri 200 nolu elekten elenerek 24 saat 105°C'de etüvde kurutulmuştur. İkinci aşamada ise bentonit kiline farklı oranlarda silis dumanı, uçucu kül, asidik tüf ve bazik tüf katkıları eklenmiş ve hazırlanan bu örneklerin optimum su içeriklerini (w_{opt}) belirlemek için ASTM D698-12e2 (2012) standardına göre standard proktor deneyleri yapılmıştır. Standard proktor deneyi, 30.5 cm yükseklikten serbest düşmeye bırakılan 2.5 kg'lık yük altında zeminin üç tabaka halinde kalıp (mold) içerisine sıkıştırılması ile gerçekleştirilen bir deneydir ve bu deney sonrasında katkısız bentonit ile katkılı örneklerin optimum su içerikleri belirlenmiştir. Bu çalışmada katkısız bentonite kuru ağırlıkça %10 AT, %10 BT, %10 SD, %10 AT+%10SD, %10 BT+%10 SD, %10 UK, %10 AT+%10 UK, %10 BT+%10 UK oranlarında eklenerek katkılı örnekler hazırlanmıştır. Aslan Topçuoğlu (2020) tarafından yapılan ve bu çalışmada da kullanılan uçucu kül, silis dumanı, asidik ve bazik tüf katkılarının kullanıldığı çalışmada, en başarılı stabilizasyonların katkı oranının %10 olduğu örneklerde gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu veri dikkate alınarak, bu çalışma kapsamında hazırlanan katkılı örneklerde katkı oranı %10 olarak seçilmiştir. Ayrıca, iki farklı katkının kullanılması durumunda nasıl bir etkinin ortaya çıkacağını görebilmek amacıyla ikili karışımlar hazırlanmıştır. İkili karışımlarda doğal puzolan olan tüfler ile yapay puzolanlar olan silis dumanı ve uçucu kül katkıları eşleştirilmiştir. Katkılı ve katkısız örneklerde gerçekleştirilen standard proktor deneylerine ait sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Standard proktor deneylerine ait sonuçlar (Results of standard proctor experiments)

Örnek	Optimum Su İçeriği (w_{opt} , %)	Maksimum Kuru Birim Hacim Ağırlık (γ_{kmax} , kN/m ³)
K	38.50	12.36
K+%10 AT	39.00	10.65
K+%10 BT	46.10	10.60
K+%10 SD	62.00	9.29
K+%10 UK	42.88	11.28
K+%10 AT + %10 SD	50.00	10.30
K+%10 BT + %10 SD	67.00	8.92
K+%10 AT + %10 UK	52.50	10.10
K %10 BT + %10 UK	50.00	10.40

K: Kil, AT: Asidik Tüf, BT Bazık Tüf, SD: Silis Dumanı, UK: Uçucu Kül

2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Çalışmaları (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) Studies)

Organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılan, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen kimyasal analitik bir yöntem olan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisinde (FT-IR), maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslara karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örnek karakterize edilmektedir (Lin ve Wang, 2012). Optik izomerler hariç, her madde kendine has bir spektruma sahiptir ve bu spektrumlardaki bazı bölgelere örneğin parmak izi bölgesi adı verilmektedir. Bu bölgeler sayesinde analiz edilen madde hakkında daha detaylı bilgi elde etmek mümkündür (Gündüz, 1990). Katı, sıvı ve gaz örneklerin analizinde kullanılan FT-IR spektroskopisi doğrudan ve geri dönüşlü bir yöntemdir ve bu yöntemde az miktarda örnek kullanarak kısa sürede sonuç almak mümkündür (Zhang vd., 2012). FT-IR analizinde katı örnekler için üç farklı hazırlama tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilkinde örnek 130 °C'de 4 saat kurutularak elde edilen potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak ince disk haline getirilmektedir (Zhang vd., 2012). İkinci yöntemde ise örnek KBr kullanılmaksızın ince bir film haline getirilmekte, solüsyon tekniği olarak bilinen üçüncü yöntemde ise örnek bir çözücü içerisinde çözülerek analize hazırlanmaktadır (Mak vd., 2013). Örneğin kalitatif ve kantitatif analizinin yapılmasında ince film veya disk tekniğinde film formuna getirilmiş örnekler kullanılırken, çözülmüş maddelerin kalitatif analizinde ise solüsyon tekniğinde hazırlanmış örnekler kullanılmaktadır (Anon, 2010).

Bu çalışmada stabilizasyon sonrasında katkısız ve katkılı kil örneklerde meydana gelen moleküler değişimleri belirlemek amacıyla kullanılan FT-IR spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır. Optimum su içeriğinde sıkıştırılan ve oda sıcaklığında 28 günlük kür uygulanan örnekler katı halde iken ATR Üniteli Thermo Scientific™ Nicolet™ iS5 FT-IR Spektroskopi cihazıyla 400-4000 cm⁻¹ dalga boyunda analiz edilmiştir. Yapılan FT-IR analizleri sonucunda elde edilen Dalga Sayısı-Geçirgenlik (T) grafikleri, bu konuda literatürdeki çalışmalara ait sonuçlar dikkate alınarak değerlendirilmiş ve farklı katkı türü ve oranı sonucunda meydana gelen moleküler değişimler açıklanmaya çalışılmıştır.

3. FT-IR Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi (Evaluation of FT-IR Spectroscopy Results)

Bu çalışmada tercih edilen FT-IR Spektroskopisi analizine ait sonuçlar değerlendirilirken iki veri ön plana çıkmaktadır. Bunlar piklere ait dalga sayıları ve geçirgenlik değerleridir. Bu iki veri stabilizasyon sonrası meydana gelen moleküler değişimler hakkında önemli ipuçları sunmaktadır.

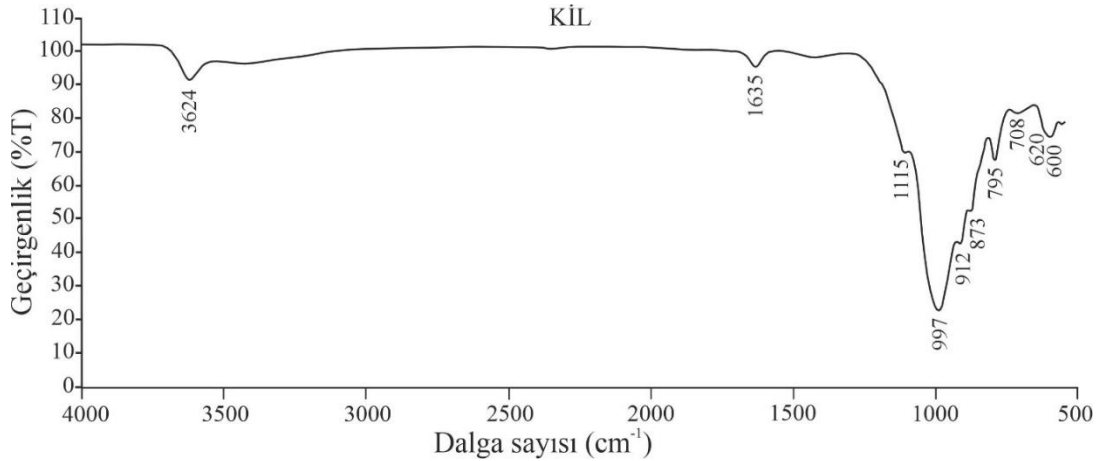
3.1. Dalga Sayılarının Değerlendirilmesi (Evaluation Of Wave Numbers)

Optimum su içeriğinde sıkıştırılan ve 28 gün kür uygulanan, katkısız ve katkılı örneklerde FT-IR spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiş ve bu analizler sonucunda elde edilen pikler Tablo 3'te, her bir örneğe ait Dalga Sayısı - Geçirgenlik grafikleri ise Şekil 1-9'da verilmiştir.

Tablo 3. FT-IR analizleri sonucunda elde edilen piklere ait dalga sayıları (Wave numbers of the peaks obtained as a result of FT-IR analysis)

Örnek No	Karışım Türü	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
1	K	600, 620, 708, 795, 873, 912, 997, 1115, 1635, 3624
2	K+%10 AT	600, 620, 690, 795, 873, 912, 997, 1115, 1635, 3624
3	K+%10 BT	600, 620, 712, 795, 873, 912, 997, 1115, 1431 , 1635, 3624
4	K+%10 SD	600, 620, 712, 795, 873, 912, 1000, 1107, 1635, 3624
5	K+%10 UK	600, 620, 712, 795, 873, 912, 995, 1115, 1416 , 1635, 3624
6	K+%10 AT + %10 SD	600, 620, 712, 795, 873, 912, 1000, 1115, 1635, 3624
7	K+%10 BT + %10 SD	600, 620, 712, 795, 873, 912, 1000, 1103, 1363, 1431 , 1635, 3624
8	K+%10 AT + %10 UK	600, 620, 712, 795, 873, 912, 995, 1115, 1363, 1416 , 1635, 3624
9	K %10 BT + %10 UK	600, 620, 712, 795, 873, 912, 995, 1115, 1420 , 1635, 3624

Şekil 1 katkısız kilde (K) yapılan FT-IR analizleri spektrumunda belirlenen piklere ait dalga sayısı-geçirgenlik grafiğidir. Tablo 3'te de görüleceği gibi analiz sonucunda 10 pik elde edilmiştir. Bu piklerden 3624 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik kilin iç hidroksil gruplarının O-H gerilim titreşimi ile ilişkili olduğunu söylemek mümkündür. Nitekim Tabak vd. (2007) 3631 cm⁻¹'deki pikin, Eisazadeh vd. (2012) 3632 cm⁻¹'deki pikin, Bandipally (2017) ve Saeed vd. (2015) 3696 cm⁻¹ ve 3620 cm⁻¹ dalga sayısındaki piklerin, Kechouane ve Nechnech (2015) ise 3625 cm⁻¹'deki pikin montmorilloniti karakterize eden oktahedral tabakanın O-H gruplarının gerilme titreşimleriyle ilişkili olduğunu ifade etmektedirler. Ayrıca Etim vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada da 3623 cm⁻¹ ve 3693 cm⁻¹ dalga sayısındaki piklerin, Özcan (2010) çalışmasında ise 3626 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin yapısal hidroksil gruplarının O-H gerilmesiyle ilişkili olduğu belirtilmektedir.

**Şekil 1.** Katkısız kile ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of Untreated Clay)

Katkısız kilin FT-IR spektrumunda belirlenen bir diğer pik 1635 cm⁻¹ dalga sayısındadır ve bu pik suyun H-O-H titreşimleriyle ilişkili. Kechouane ve Nechnech (2015) 1630 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin O-H grubunun gerilme titreşimleriyle ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca başlıca O-H ve suyun H-O-H bandından kaynaklanan pikler, Eisazadeh vd. (2012) ve Tabak vd. (2007)'e göre 1640 cm⁻¹, Bandipally, (2017)'e göre ise 1636 cm⁻¹ dalga sayısında oluşmuştur. Su moleküllerinin H-O-H titreşimleriyle ilişkili olan 1638 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik ise Saeed vd. (2015) tarafından belirlenmiştir.

Bu çalışmada, 1115 cm⁻¹ dalga sayısında belirlenen pik önceki çalışmalardan elde edilen verilere göre Si-O gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. Si-O gerilme titreşimlerini Tabak vd. (2007) ve Saeed vd. (2015) 1115 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemişlerdir. Ayrıca 1030 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin montmorillonit kil minerallerinin Si-O düzlem içi gerilme titreşimlerine karşılık geldiği Etim vd. (2021) ve Kechouane ve Nechnech (2015) tarafından belirtilmiştir.

Katkısız kilin FT-IR spektrumundaki 912 cm⁻¹ ve 997 cm⁻¹ dalga sayılarında belirlenen pikler Si-O ve Al-O gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. Nitekim Bandipally (2017) 910 cm⁻¹ ve 995 cm⁻¹ dalga sayılarında Si-O ve Al-O bağlarının titreşim pikleri verdiğini belirlemiştir ve bu çalışmada kullanılan bentonit kilinin pikleriyle uyumlu olduğu söylenebilir.

OH bağlı Fe³⁺ ve Al³⁺'nin eğilme titreşimleriyle ilişkili olan ve bu çalışmada belirlenen 873 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik de literatürde verilen değerler ile uyum göstermektedir. AlAlOH ve AlFeOH bağlarını, Tabak vd. (2007) 888 cm⁻¹ ve 999 cm⁻¹ dalga sayılarında, Eisazadeh vd. (2012) 885 cm⁻¹ ve 913 cm⁻¹ dalga sayılarında belirlemişlerdir. Etim vd. (2021) ise 882.1 cm⁻¹'deki pikin AlFeOH deformasyonuna, 909.8 ve 995.2 cm⁻¹'deki pikin AlAlOH

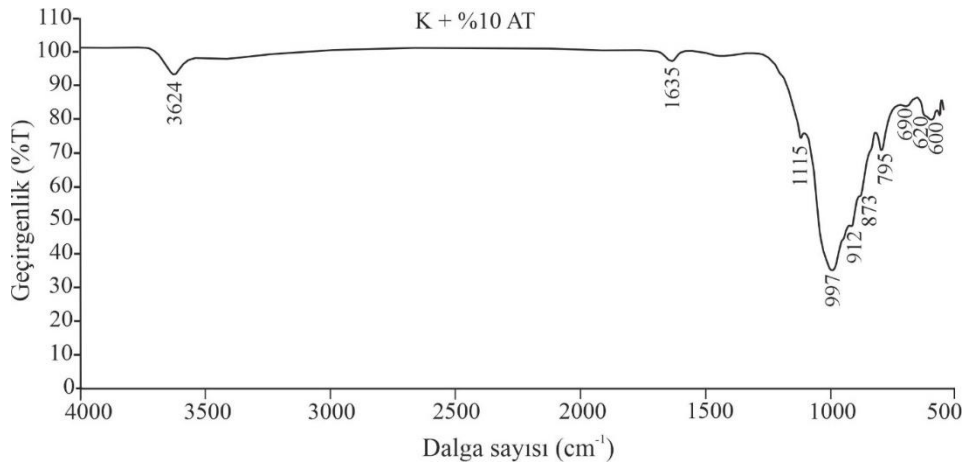
deformasyonuna karşılık geldiğini ifade etmişlerdir. Saeed vd. (2015) ise hidroksil gruplarının OH deformasyonuna karşılık gelen pikin 912 cm^{-1} dalga sayısındaki pik olduğunu belirtmiştir.

Bu çalışmada 795 cm^{-1} dalga sayısında silis ve kuvarın Si-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Silis ve kuvarın Si-O gerilme titreşimlerini, Bandipally (2017) yaptığı çalışmada 688 ve 795 cm^{-1} , Saeed vd. (2015) 794 cm^{-1} , Tabak vd. (2007) 798 cm^{-1} , Eisazadeh vd. (2012) 778 cm^{-1} ve 791 cm^{-1} , Etim vd. (2021) ise 749.2 cm^{-1} dalga sayısında belirlemişlerdir. Literatürdeki bu değerler göz önüne alındığında bu çalışmada belirlenen pik ile benzer olduğu görülmektedir.

Kilin FT-IR spektrumunda belirlenen diğer bir pik ise 708 cm^{-1} dalga sayısındadır ve bu pikin (Ca, Mg) CO_3 'ün düzlem içi Si-O gerilmesine bağlı olarak oluştuğunu söylemek mümkündür. (Ca, Mg) CO_3 'ün Si-O gerilmesiyle ilişkili olan pikleri Saeed vd. (2015) yaptıkları çalışmalarında 698 cm^{-1} dalga sayısında, Tabak (2007) ise $710-715\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalga sayısında belirlemişlerdir.

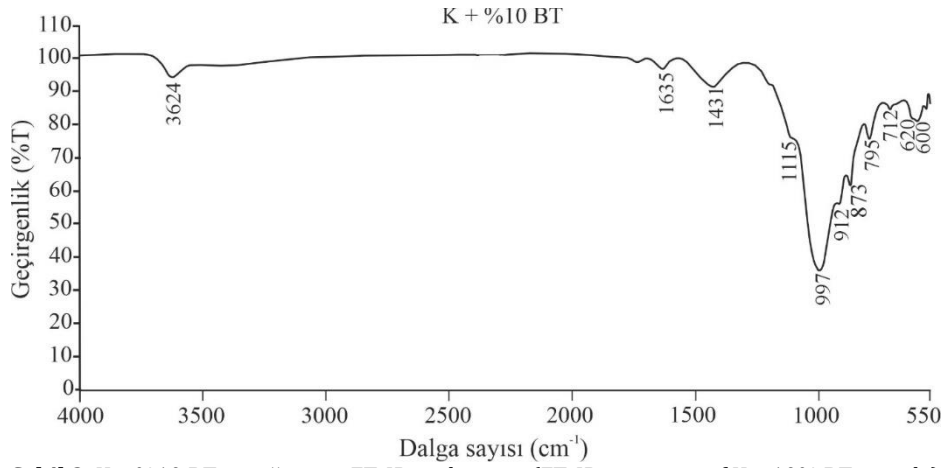
600 cm^{-1} ve 620 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise Al-O ve Si-O gerilmesiyle ortaya çıkan piklerdir. Eisazadeh vd. (2012) tarafından 620 cm^{-1} dalga sayısında belirlenen pik Al-O ve Si-O bağlarını vermektedir ve bu çalışmayla uyumludur.

Katkısız kile %10 asidik tuf (AT) katkısı eklenen 2 nolu örneğe ait FT-IR spektrumunda (Şekil 2) belirlenen pik sayısı 10'dur (Tablo 3) ve bu piklere ait dalga sayıları katkısız kilde belirlenen pikler ile hemen hemen aynıdır. Asidik tufün bileşimindeki CaO oranının %0.76 (Tablo 1) gibi çok düşük bir değerde olması nedeniyle %10 asidik tuf katkısı puzolanik reaksiyona ve dolayısıyla moleküler değişime neden olmamış ve bu nedenle kilin yapı bileşenlerinde herhangi bir değişim meydana getirmemiştir.



Şekil 2. K + %10 AT örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% AT sample)

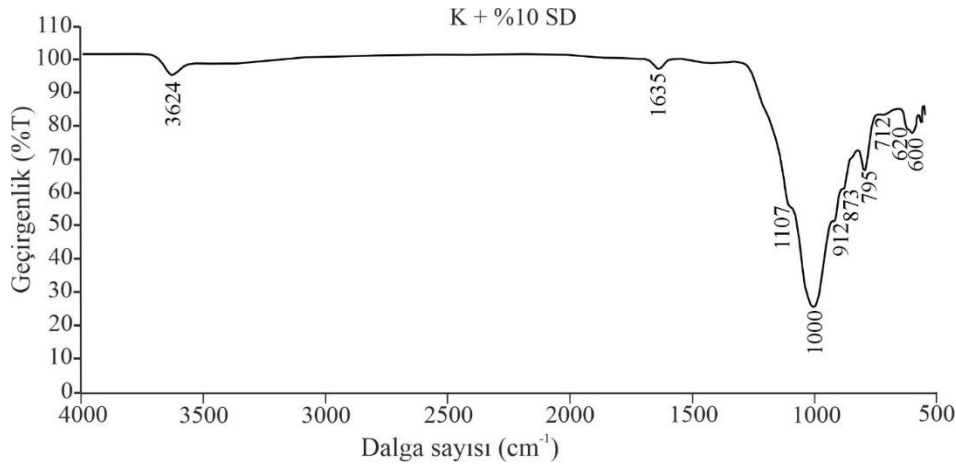
%10 bazık tuf katkılı 3 nolu örneğin spektrumunda 11 pik belirlenmiştir (Tablo 3) ve bu örneğe ait FT-IR spektrumunda (Şekil 3) katkısız kilden farklı olarak 1431 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik oluşmuştur. (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkili olan bu pik CaO'dan kaynaklanmaktadır. Nitekim bazık tufün bileşiminde %28.70 oranında CaO bulunmaktadır (Tablo 1) ve 1431 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen bu pik, CaO değeri yüksek olan bazık tuf katkısıyla gelişen puzolanik reaksiyonu göstermektedir. Bu pikin puzolanik reaksiyonlar sonucu oluşan C-S-H ve C-A-S-H bileşikleriyle ilişkili olduğu söylenebilir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Tabak vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada $1430-1382\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenen piklerin (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3. K + %10 BT örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% BT sample)

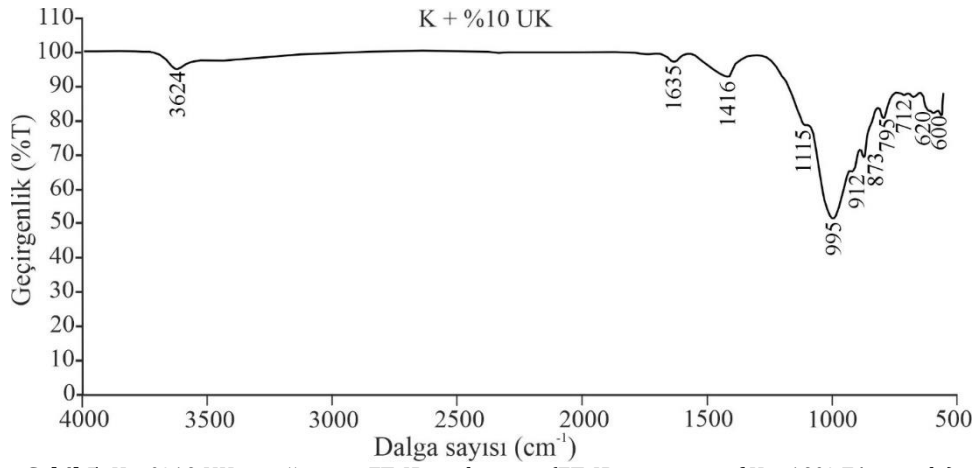
Ayrıca Dorum vd. (2010) 1418 cm^{-1} dalga sayısında ve Koçak (2010) 1475 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerin CO_3^{2-} gerilmesiyle ilişkili olduğunu ifade etmiştir. Bandipally (2017) 1418 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin kireçteki Ca-O bağlarının özelliği olduğunu, Eisazadeh vd. (2012) ise 1420 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin kireçteki Ca-OH titreşimiyle ilişkili olduğunu belirtmektedirler. Saeed vd. (2015) 1425 cm^{-1} , Amiralian (2013) 1461 cm^{-1} , Chen vd. (2022) 1460 cm^{-1} dalga sayılarında belirlenen piklerin kalsit varlığına işaret ettiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca Etim vd. (2021) kireç katkısıyla birlikte gözlenen 1420.1 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin, C-S-H ve C-A-S-H bileşikleri formundaki kalsit ile ilişkili olduğunu belirtmektedirler.

Bentonite %10 oranında silis dumanı eklenerek elde edilen 4 nolu örneğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4) 10 pik belirlenmiştir (Tablo 3). Bu pikler katkısız kile ait pikler ile karşılaştırıldığında, elde edilen piklerin katkısız kil ile aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuç, silis dumanı katkısının puzolanik reaksiyon ve moleküler değişim oluşturmadığını göstermektedir. Çünkü silis dumanının CaO oranı %0.35'dir (Tablo 1) ve bu değer puzolanik reaksiyon oluşturabilmek için yeterli değildir.



Şekil 4. K + %10 SD örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% SF sample)

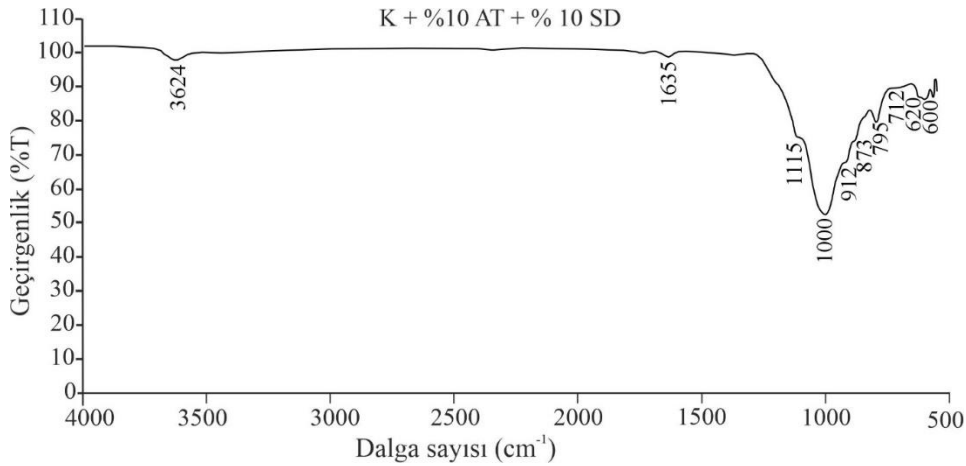
Şekil 5'te %10 uçucu kül katkılı kil örneğinin FT-IR analizine ait pikler görülmektedir. Toplam 11 pikin elde edildiği (Tablo 3) bu örnekte katkısız kilin FT-IR spektrumundan farklı olarak 1416 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik oluşmuştur. Bu yeni pik uçucu külün bileşimindeki %34.20 oranındaki CaO etkisiyle gelişen puzolanik reaksiyonlar sonucu oluşan C-S-H ve C-A-S-H bileşikleriyle ilişkilidir. Nitekim Etim vd. (2021) 1420.1 cm^{-1} dalga sayısı, C-S-H ve C-A-S-H bileşikleriyle ilişkili olduğunu belirtmektedir.



Şekil 5. K + %10 UK örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% FA sample)

ASTM C 618 (2012) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarı %50'den fazla olan külleri C sınıfı uçucu küller olarak sınıflandırmaktadır. C sınıfı uçucu küllerde CaO %10'dan fazla olduğu için bu küller yüksek kireçli uçucu kül olarak da adlandırılırlar ve puzolanik özelliğin yanı sıra bağlayıcı özelliğe de sahiptirler. Bu çalışmada kullanılan uçucu külün bileşimindeki toplam $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarı yaklaşık %50'dir ve CaO %10'dan fazladır (Tablo 1). Bu nedenle de külün puzolanik özelliğinin yanı sıra hidrolik bağlayıcı özelliği de bulunmaktadır.

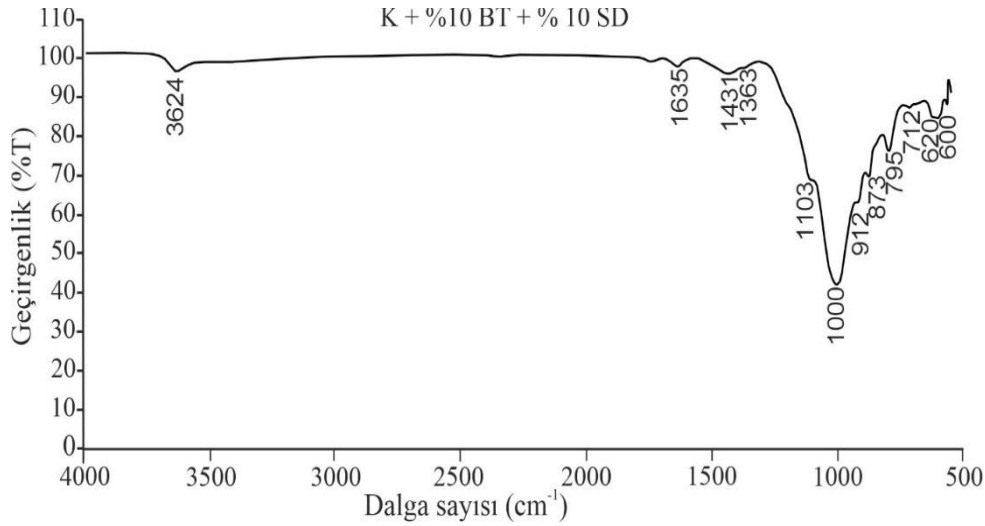
%10 asidik tüf ile %10 silis dumanı katkılarının birlikte kullanıldığı 6 nolu örneğin FT-IR spektrumunda belirlenen pik sayısı 10'dur (Şekil 6).



Şekil 6. K + %10 AT + %10 SD örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% AT + 10% SF sample)

Bu pikler katkısız kilin FT-IR spektrumundan belirlenen piklere çok benzerdir ve sadece çok küçük kaymalar vardır. Silis dumanının bileşiminde CaO miktarının %0.35 ve asidik tüfün bileşiminde CaO miktarının ise %0.76 (Tablo 1) olmasından dolayı bu örnekte stabilizasyon sonrasında puzolanik reaksiyon gelişmemiştir. Bu nedenle asidik tüf ve silis dumanı katkısıyla kilin yapı bileşenlerinde önemli bir değişim meydana gelmemiş ve FT-IR spektrumlarında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

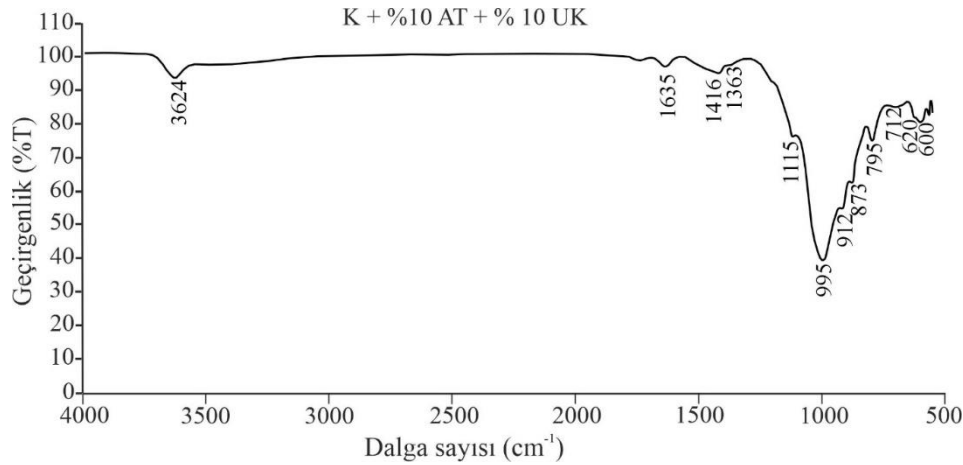
Katkı olarak %10 bazık tüf ve %10 silis dumanının birlikte kullanıldığı diğer bir örnek ise 7 nolu örnektir ve bu örneğe ait FT-IR analizinden elde edilen spektrumda (Şekil 7) 12 pik belirlenmiştir (Tablo 3). Bu örnekte katkısız kilden farklı olarak 1363 cm^{-1} ve 1431 cm^{-1} dalga sayılarında iki yeni pikler belirlenmiştir. Bu pikler, (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkilidir ve CaO'dan kaynaklanmaktadır.



Şekil 7. K + %10 BT + %10 SD örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% BT + 10% SF sample)

Nitekim, Tabak vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada 1430-1382 cm^{-1} aralığında belirlenen piklerin (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Dorum vd. (2010) 1418 cm^{-1} dalga sayısında ve Koçak (2010) 1475 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerin CO_3^{2-} gerilmesiyle ilişkili olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca Etim vd. (2021) kireç katkısıyla birlikte gözlenen 1420.1 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin, C-S-H ve C-A-S-H bileşikleri formundaki kalsit ile ilişkili olduğunu belirtmektedirler. Bu çalışmada belirlenen 1363 cm^{-1} ve 1431 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin, bazik tufün bileşimindeki %28.70 oranındaki CaO etkisiyle gelişen puzolanik reaksiyonun sonucu olarak ortaya çıktığı söylenebilir.

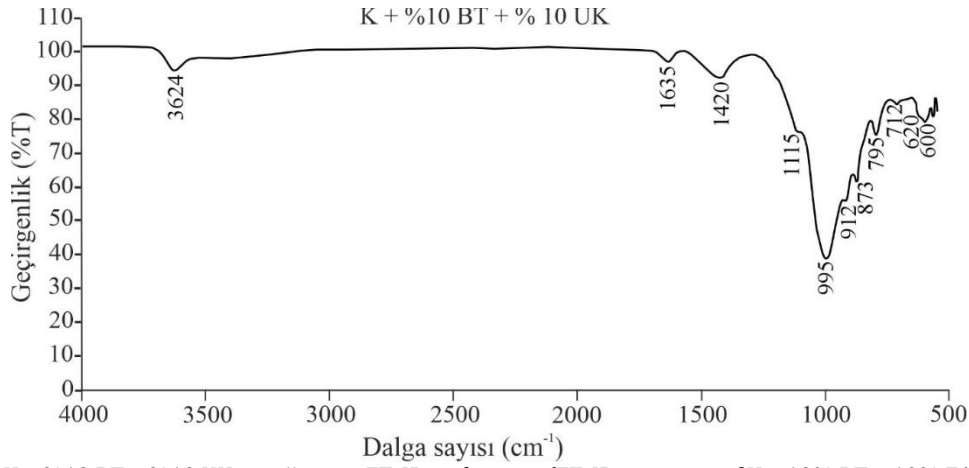
Kile %10 asidik tuf ve %10 uçucu kül eklenerek elde edilen 8 nolu örnekte yapılan FT-IR analizlerinden elde edilen spektrumda (Şekil 8) toplam 12 pik elde edilmiştir.



Şekil 8. K + %10 AT + %10 UK örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% AT + 10% FA sample)

Elde edilen piklerden 1363 cm^{-1} ve 1416 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler katkısız kilde olmayan iki yeni piktir ve bu pikler (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkilidir ve CaO'dan kaynaklanmaktadır. Tabak vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada 1430-1382 cm^{-1} aralığında belirlenen piklerin (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Etim vd. (2021) kireç katkısıyla birlikte gözlenen 1420.1 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin, C-S-H ve C-A-S-H bileşikleri formundaki kalsit ile ilişkili olduğunu belirtmektedirler. Bu örnekte asidik tufün $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ miktarının %90.27 ve uçucu külün ise CaO miktarının %34.20 (Tablo 1) olmasından dolayı asidik tuf ve uçucu külün birlikte kullanıldığı örnekte puzolanik reaksiyonlar gelişmiş ve farklı iki dalga sayısında yeni pikler oluşmuştur.

İki farklı katkının birlikte kullanıldığı diğer bir örnek ise 9 nolu örnektir ve %10 bazik tuf ile %10 uçucu kül katkılı bu örneğin FT-IR analiz sonuçlarına (Şekil 9) göre elde edilen pik sayısı 11'dir (Tablo 3). Katkısız kil örneğinden farklı olarak bu örnekte 1420 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik oluşmuştur ve bu pikte bazik tufe uçucu kül eklenmesiyle bir miktar tepe kayması meydana gelmiştir. Bu pikin uçucu külün bileşimindeki %34.20 ve bazik tufün bileşimindeki %28.70 CaO'nun (Tablo 1) oluşturduğu puzolanik reaksiyonlar sonucu oluşan C-S-H ve C-A-S-H bileşikleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.



Şekil 9. K + %10 BT + %10 UK örneğine ait FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of K + 10% BT + 10% FA sample)

3.2. FT-IR Spektrumlarındaki geçirgenliğin (T) değerlendirilmesi (Evaluation of the transmittance (T) in the FT-IR Spectra)

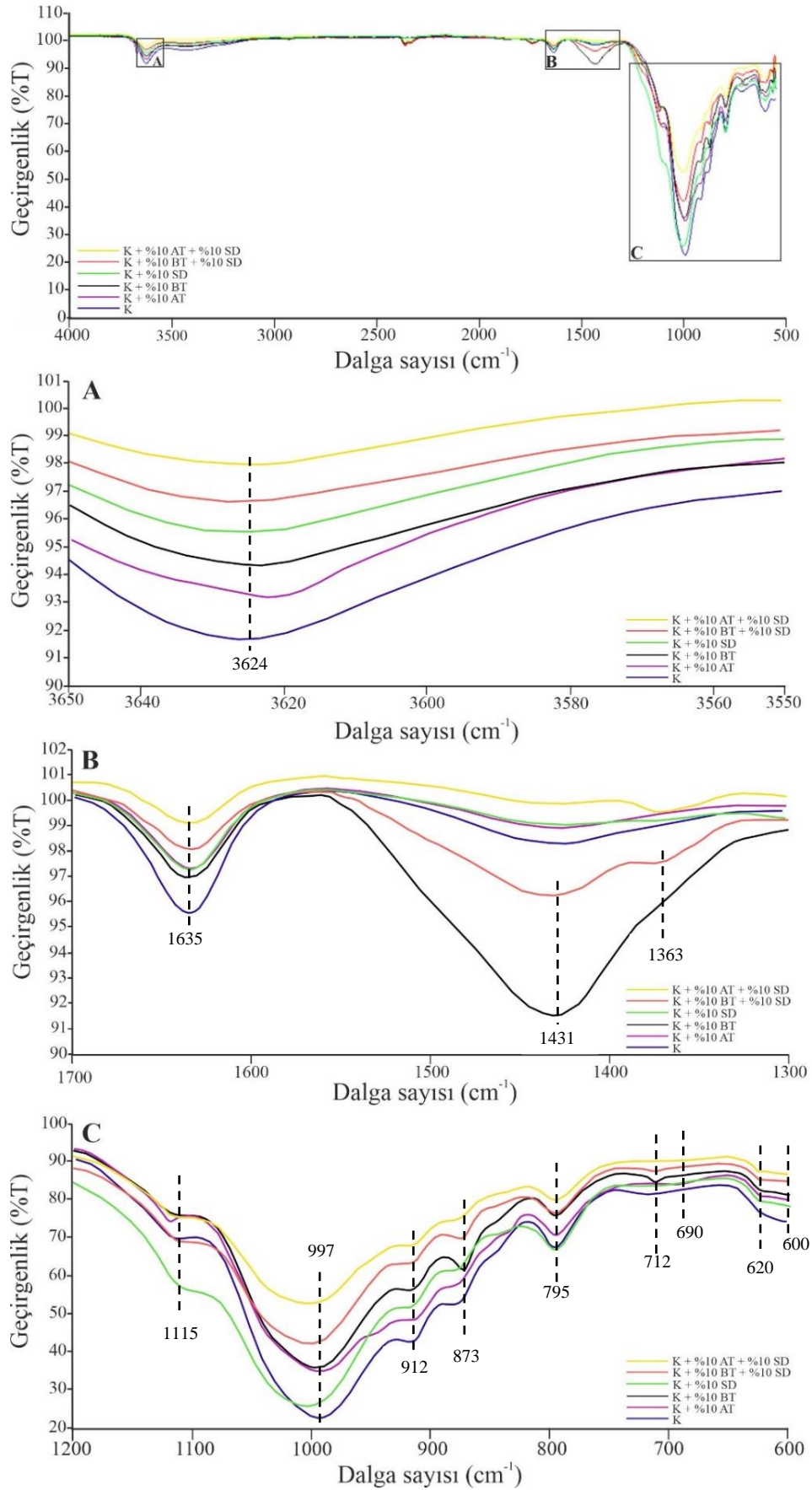
Beer-Lambert Yasası'na göre bir çözeltiliden geçen ışık miktarı, çözelti derişimi, ışığın çözeltiliden geçerken aldığı yol ile logaritmik olarak ters, absorblanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır. Çözeltiyeye gelen monokromatik ışığın bir kısmı çözelti tarafından absorbe edilir, diğer kısmı ise ortamdan serbestçe geçerek dedektör üzerine düşer ve fotoelektrik olay sonucunda elektriksel sinyale dönüşür. Çözeltinin ışığı geçirme oranı ise transmittans yani geçirgenlik (T) olarak ifade edilir ve örnekten geçen ışığın enerjisinin (I), örneğe gelen ışık enerjisine (I₀) oranının 100 ile çarpımına eşittir. Bu T değeri çözeltiyeye giren ışığın yüzde kaçının çözeltiliden çıktığını gösterir. Gelen ışığın tamamının absorbe edildiği durumda %T sıfır, tamamının geçtiği durumda ise %T 100 değerine eşittir (Çakatay vd. 2010). T değerinin tersinin logaritması ise absorbans (A) olarak tanımlanır ve çözeltiliden geçen ışığın absorbe edilmesi olarak ifade edilir. T değer, %0 - 100 arasında, absorbans ise 0 ile sonsuz arasında değişmektedir.

Katkısız ve katkılı örneklerde yapılan FT-IR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlardaki T değerleri, silis dumanı-tüf katkılı ve uçucu kül tüf katkılı örnekler olmak üzere iki grupta değerlendirilmiştir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa kile katkı maddelerinin eklenmesiyle birlikte, örnekler için önemli bir tepe kayması görülmemiş fakat pikler bir miktar genişlemiş, şiddetleri azalmış, %T değerleri ise artış göstermiştir (Şekil 10 ve 11).

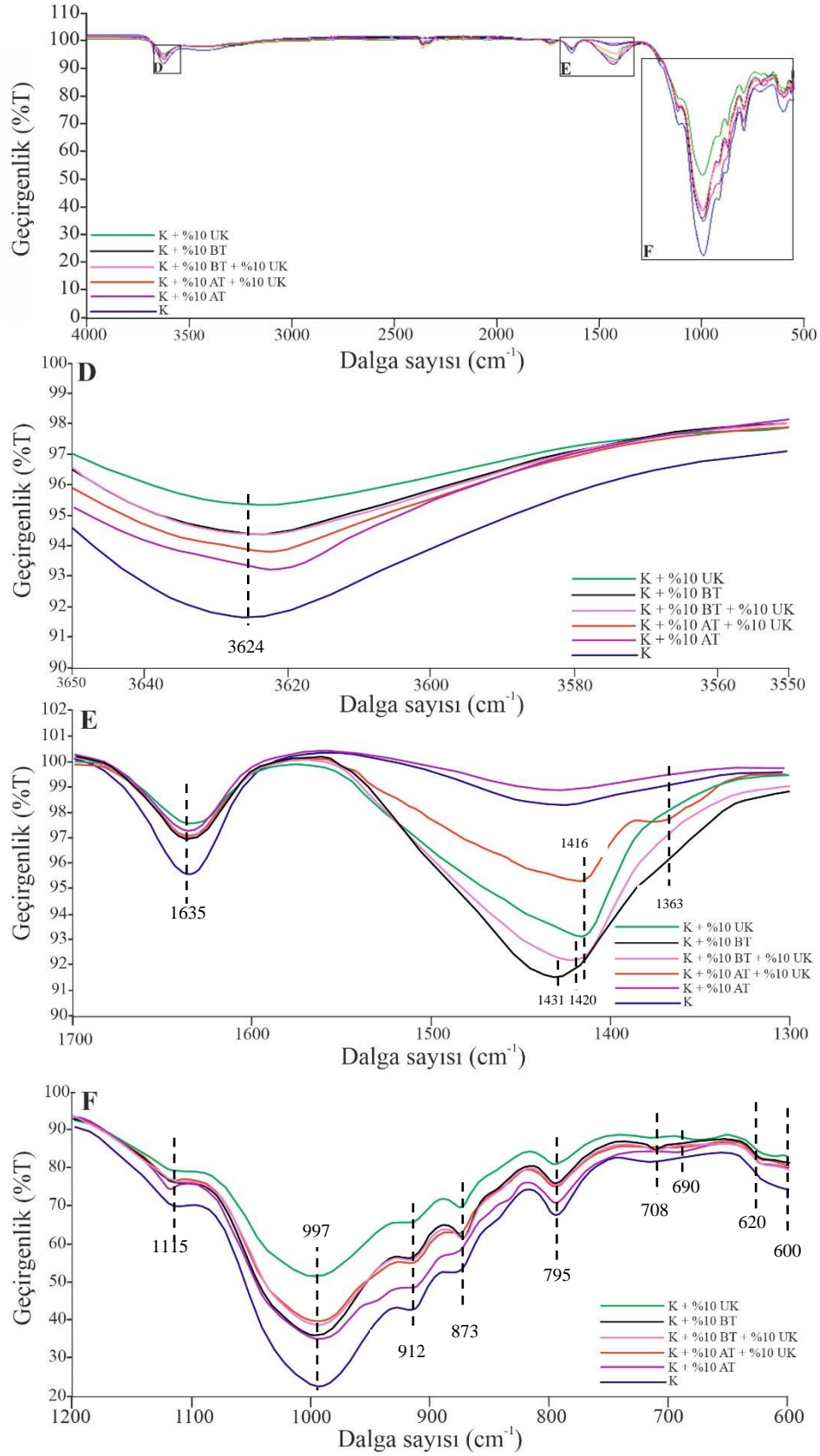
Katkısız ve katkılı örneklere ait olan ve Şekil 10A ve Şekil 11D'de verilen spektrumlar incelendiğinde, kile CaO içeren katkı maddelerinin eklenmesi sonucunda katkılı örneklere ait 1635 cm⁻¹'deki pikin T değerleri katkısız kiledeki bu pike ait T değerine göre artmış, pikin şiddeti ise azalmıştır. Bu pik moleküler suya atfedildiğinden ve 3624 cm⁻¹'deki geniş pikle neredeyse örtüşen bir eğilim gösterdiğinden, absorbanstaki düşüşün ana nedeni artan puzolanik reaksiyon oranları ve ardından reaksiyon ürünlerinin hidrasyonu olabilir (Bandipally, 2017).

Katkısız kile eklenen katkılar sonucunda katkısız kilin FT-IR spektrumunda bulunmayan 1363 cm⁻¹, 1416 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹, 1431 cm⁻¹ dalga sayılarında yeni pikler belirlenmiş ve katkısız kile göre pik şiddetleri artmıştır. Katkısız kilede ve kirecin olmadığı yani (%0 CaO içeriği için) %T değerleri yüksek iken, bileşiminde CaO olan katkılar kile eklendikçe geçirgenlik değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. T değerinde en fazla azalma %10 BT katkılı örnekte meydana gelmiştir (Şekil 10B, 11E).

Katkısız kilede 600-1115 cm⁻¹ dalga sayılarında belirlenen ve Si-O bağına karşılık gelen pikler katkılarının eklenmesiyle birlikte kademeli olarak genişlemiş, pik şiddetleri azalmış ve % T değerleri artış göstermiştir (Şekil 10C, 11F). Bu durum yüksek alkali ortamdaki yapısal silika ve alümina içeriklerinin hızlı çözünmesinin bir sonucu olarak, kireç ile etkileşimi esnasında kil mineral yapısının parçalanmasından kaynaklanıyor olabilir (Bandipally, 2017). %T değerlerinde %10 AT + %10 SD ve %10 UK katkısının kullanıldığı örnekte en fazla artış olmasına rağmen tüm örneklerdeki değişim birbirine çok benzerdir.



Şekil 10. Silis dumanı ve tüf katkılı örneklerin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması (Comparison of FT-IR spectra of silica fume and tuff added samples)



Şekil 11. Uçucu kül ve tüf katkılı örneklerin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması (Comparison of FT-IR spectra of fly ash and tuff added samples)

4. Sonuçlar (Results)

Stabilizasyon sonrası meydana gelen mikro yapısal değişimleri belirlemek için katkısız ve katkılı örneklerde yapılan FT-IR analizinden elde edilen sonuçları şu şekilde sıralamak mümkündür;

- Katkısız kilde belirlenen pikler Si-O, Al-O, O-H bağlarının özelliği olan piklerdir.
- Sadece asidik tütün tek başına katkı olarak kullanılması FT-IR spektrumunda bir değişim meydana getirmemiştir, bunun nedeni asidik tütün bileşiminde puzolanik reaksiyon başlatacak oranda CaO bulunmamasıdır.
- Katkı olarak CaO değeri yüksek olan bazik tütün kullanıldığı örnekte, katkısız kilden farklı olarak 1431 cm^{-1} 'de yeni bir pik oluşmuştur. Bu pik (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkilidir ve CaO'dan kaynaklanmaktadır.
- Silis dumanının katkı olarak kullanılması durumunda, katkılı örneğin FT-IR spektrumunda katkısız kilin FT-IR spektrumuna göre önemli bir farklılık belirlenmemiştir. Bu durum silis dumanı puzolanik bileşenlerinin ortamda kireç olmaması (ya da çok az olması) nedeniyle C-S-H oluşturamamasına dayandırılmıştır.
- Katkı olarak uçucu külün kullanıldığı örneğin FT-IR spektrumunda katkısız kile ait spektrumdan farklı olarak 1416 cm^{-1} dalga sayısında oluşan yeni pik, uçucu küldeki yüksek CaO oranı etkisiyle gelişen puzolanik reaksiyonlar sonucunda oluşan C-S-H ve C-A-S-H bileşikleriyle ilişkilidir.
- Silis dumanı ve asidik tütün birlikte kullanıldığı örneğe ait FT-IR spektrumunda katkısız kile ait spektrumundaki pikler ile aynı pikler elde edilmiştir. Bunun nedeni ise hem silis dumanı hem de asidik tütün CaO içeriğinin çok düşük oranda olması nedeniyle puzolanik reaksiyonlar gelişmemiş olmasıdır.
- Silis dumanı ve bazik tütün birlikte kullanıldığı örneğe ait FT-IR spektrumunda katkısız kilden farklı olarak 1363 cm^{-1} ve 1431 cm^{-1} dalga sayılarında yeni pikler oluşmuştur. Bu pikler (Ca, Mg) CO_3 gerilimiyle ilişkilidir ve kile eklenen katkıların etkisiyle puzolanik reaksiyon geliştiğini söylemek mümkündür.
- Asidik tüt ve uçucu külün kullanıldığı örnekte ise 1363 cm^{-1} ve 1416 cm^{-1} dalga sayılarında ve katkısız kilin FT-IR spektrumunda bulunmayan iki yeni pik meydana gelmiştir. Bu pikler puzolanik reaksiyon ile gelişen C-S-H ve C-A-S-H bileşikleriyle formundaki ile ilişkilidir.
- Katkılı örnekler için T değerleri katkısız kile ait T değeri ile karşılaştırıldığında, genel olarak kile katkı maddelerinin eklenmesiyle örneklerde ait piklerde önemli bir tepe kayması görülmemiş fakat pikler bir miktar genişlemiş, şiddetleri azalmış, %T değerleri ise artış göstermiştir.
- Bu çalışma sonucunda ortaya çıkan veriler, puzolanik reaksiyonların en iyi %10 bazik tüt + %10 silis dumanı katkılı (7) nolu örnek ile %10 asidik tüt + %10 uçucu kül katkılı (8) nolu örneklerde geliştiğini göstermektedir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Akbulut, A., 1996. Bentonit. MTA Eğitim Serisi-32, Ankara.
- Aksoy, H.S., Yılmaz, M., Akarsu, E.E., 2008. Killi Bir Zeminin Tunçbilek Uçucu Külü Kullanılarak Stabilizasyonu. Doğu Anadolu Bölgeleri Araştırmaları.
- Al-Rawas, A.A., Hago, A.W., Al-Sarmi, H., 2005. Effect of Lime, Cement and Sarooj (Artificial Pozzolan) on The Swelling Potential of an Expansive Soil from Oman. Building & Environment, 40(5), 681-687.
- Amiralian, S., 2013. Study on Soil Stabilisation Technique Using Lime & Fly Ash. Master Thesis, Faculty of Science and Engineering, Department of Civil Engineering, Curtin University.
- Anon, 2010. JASCO FTIR Seminar. <http://www.jasco.hu/konyvtar/FT-IR-Grundl.-Seminar.pdf>.
- Asgari, M.R., Dezfuli, A.B., Bayat, M., 2015. Experimental Study on Stabilization of a Low Plasticity Clayey Soil With Cement/Lime. Arabian Journal of Geosciences, 8(3), 1439-1452.
- Aslan Topçuoğlu, Y., 2020. Farklı Katkı Maddelerinin Zeminlerin Mühendislik Özellikleri Üzerindeki Etkisi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- ASTM C 618-12, 2012. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in Concrete. West Conshohocken, ASTM International. PA.
- ASTM D698-12e2, 2012. Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort. American Society for Testing and Materials.
- Attoh-Okine, N.O., 1995. Lime Treatment of Laterite Soils and Gravels-Revisited. Constr. Build. Mater, 9(5), 283-287.
- Azadegan, O., Jafari, S.H., Li, J., 2012. Compaction Characteristics and Mechanical Properties of Lime/Cement Treated Granular Soils. Electronic Journal of Geotechnical Engineering, 17, 2275-2284.
- Bandipally, S., 2017. Characterization of Lime-Treated Soils for Assessing Short-Term Strength Behavior. Master Thesis, Geotechnical Engineering Division, Department of Civil Engineering, Indian Institute of Technology Madras.
- Bilgiç, C., Bilgiç, Ş., 2018. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Analysis of Clays. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(İMSMATEC Özel Sayı), 37-46.

- Boardman, D.I., Glendinning, S., Rogers, C.D.F., 2001. Development of Stabilization and Solidification in Lime-Clay Mixes. *Geotechnique*, 51(6), 533-543.
- Bukka, K., Miller, J.D., Shabtai, J., 1992. FTIR Study of Deuterated Montmorillonites: Structural Features Relevant to Pillared Clay Stability. *Clays and Clay Minerals*, 40, 92-102.
- Chen, K., Wu, D., Zhang, Z., Pan, C., Shen, X., Xia, L., Zang, J., 2022. Modeling and Optimization of Fly Ash-Slag-Based Geopolymer Using Response Surface Method And its Application in Soft Soil Stabilization. *Construction and Building Materials*, 315.
- Cheng, Y., Wang, S., Li, J., Huang, X., Li, C., Wu, J., 2018. Engineering and Mineralogical Properties of Stabilized Expansive Soil Compositing Lime and Natural Pozzolans. *Construction and Building Materials*, 187, 1031-1038.
- Clayden, N., Esposito, S., Aronne, A., Pernice, P., 1999. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 258 (1-3), 11-19.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2007. Alkali activation of fly ash: effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio: Part I: FTIR study. *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (1-3), 180-191.
- Cuisinier, O., Auriol, J.C., Le Borgne, T., Deneele, D., 2011. Microstructure and Hydraulic Conductivity of a Compacted Lime-Treated Soil. *Engineering Geology*, 123(3), 187-193.
- Çakatay, U., Aydın, S., Belce A., 2010. *Biyokimyada Temel Hesaplamalar*, (s. 1-64). Kitapta Bölüm/Araştırma Kitabı, İstanbul Üniversitesi Basım ve Yayınevi Müdürlüğü.
- Dorum, A., Yılmaz, B., Koçak, Y., Uçar, A., 2010. Puzolan Yüzey Özelliklerinin Çimento Harçlarının Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi. *e-Journal of New World Sciences Academy*, 5(2), 448-462.
- Eisazadeh, A., Kassim, K.A., Nur, H., 2012. Solid-State NMR and FTIR Studies of Lime Stabilized Montmorillonitic and Lateritic Clays. *Applied Clay Science*, 67-68, 5-10.
- Etim, R.K., Attah, I.C., Ekpo, D.U., Usanga, I.N., 2021. Evaluation on Stabilization Role of Lime and Cement in Expansive Black Clay-Oyster Shell Ash Composite. *Transportation Infrastructure Geotechnology*.
- Genç, S., 2009. *Şişen Zeminler ve Bentonit-Kaolin Karışımlarının Şişme Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Gomes, C.E.M., Ferreira, O.P., 2005. Analyses of Microstructural Properties of Va/Veova Copolymer Modified Cement Pastes. *Polimeros: Ciencia E Tecnologia*, 15 (3), 193-198.
- Gomes, C.E.M., Ferreira, O.P., Fernandes, M.R., 2005. Influence of Vinyl Acetate-Versatic Vinylester Copolymer on The Microstructural Characteristics of Cement Pastes. *Material Research*, 8 (1), 51-56.
- Goodarzi, A.R. Goodarzi, S.H., Akbari, H.R., 2015. Assessing Geo-Mechanical and Micro-Structural Performance of Modified Expansive Clayey Soil by Silica Fume As Industrial Waste. *Iranian Journal of Science And Technology-Transactions of Civil Engineering*, 39(C2), 333-350.
- Govin, A., Peschard, A., Guyonnet, R., 2006. Modification of Cement Hydration at Early Ages by Natural and Heated Wood. *Cement Concrete Composites*, 28 (1), 12-20.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G., 2007. Spectroscopic Characterization of Natural Calcite Minerals. *Spectrochimica Acta (Part A)*, 68, 656-664.
- Gündüz, T., 1990. *İnstrümental Analiz*, (s.122,123). Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Hajimohammadi, A., Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J., 2011. The Effect of Silica Availability on The Mechanism of Geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 41(3), 210-216.
- Harichane, K., Ghrici, M., Khebizi, W., Missoum, H., 2011. Effet de la combinaison de la chaux et de la pouzzolane naturelle sur la durabilité des sols argileux. *Proceedings of 29th meeting of AUGC-Tlemcen, Algeria*, 65-75.
- Hossain, K.M.A., Mol, L., 2011. Some Engineering Properties of Stabilized Clayey Soils Incorporating Natural Pozzolans and Industrial Wastes. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3495-3501.
- Karakaya, M.Ç., 2006. *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*. Bizim Büro Basımevi, Ankara, 541-595.
- Kaze, C.R., Djobo, J.N.Y., Nana, A., Tchakoute, H.K., Kamseu, E., Melo, U.C., Leonelli, C., Rahier, H., 2018. Effect of Silicate Modulus On The Setting, Mechanical Strength and Microstructure of Iron-Rich Aluminosilicate (Laterite) Based-Geopolymer Cured At Room Temperature. *Ceramics International*, 44 (17), 21442-21450.
- Kechouane, Z., Nechnech, A., 2015. Characterization of an Expansive Clay Treated with Lime: Effect of Compaction on The Swelling Pressure. *4th International Congress in Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2014)*, 020057-1-020057-8.
- Koca, C., 1996. Yüksek Performanslı Beton Üretiminde Mikrosilis, Curuf, Klinker Karışımı Çimento Kullanımı. *4. Ulusal Beton Kongresi Beton Teknolojisinde Mineral ve Kimyasal Katkılar Bildiri Kitabı*, TMMOB İnşaat Mühendisleri Odası, İstanbul, 381-394.
- Kocak, Y., 2010. A Study on the Effect of Fly Ash and Silica Fume Substituted Cement Paste and Mortars. *Scientific Research and Essays*, 5(9), 990-998.
- Kristaly, F., Szabo, R., Madai, F., Debreczeni, A., Mucsi, G., 2021. Lightweight composite from fly ash geopolymer and glass foam. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 10 (1), 1-22.
- Kupwade-Patil, K., Palkovic, S.D., Bumajdad, A., Soriano, C., Büyüköztürk, O., 2018. Use of Silica Fume and Natural Volcanic Ash As A Replacement to Portland Cement: Micro and Pore Structural Investigation Using NMR, XRD, FTIR and X-Ray Microtomography. *Construction and Building Materials*, 158, 574-590.
- Lemougna, P.N., Wang, K.-T., Tang, Q., Cui, X.-M., 2017b. Synthesis and Characterization of Low Temperature (< 800 °c) Ceramics From Red Mud Geopolymer Precursor. *Construction and Building Materials*, 131, 564-573.
- Lin, S.Y., Wang, S.L., 2012. Advances in Simultaneous DSC-FTIR Microspectroscopy for Rapid Solid-State Chemical Stability Studies: Some Dipeptide Drugs as Examples. *Adv Drug Delivery Rev*, 64, 461-478.
- Lin, B., Cerato, A.B., Madden, A.S., Elwood Madden, M.E., 2013. Effect of Fly Ash on the Behavior of Expansive Soils: Microscopic Analysis. *Environmental Engineering Geoscience*, 19(1), 85-94.
- Madejova, J., Komadel, P., 2001. Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 410-432.
- Mahamedi, A., Khemissa, M., 2013. Cement Stabilization of Compacted Expansive Clay. *Online j. Sci. Technol.*, 3(1), 33-38.

- Mak, Y.W., Chuah, L.O., Ahmad, R., Bhat, R., 2013. Antioxidant and Antibacterial Activities of Hibiscus (*Hibiscus rosa-sinensis L.*) and Cassia (*Senna bicapsularis L.*) Flower Extracts. *Journal of King Saud University Science*, 25(4), 275-282.
- Mallela, J., Quintus, H.V., Smith, K.L., 2004. Consideration of Limestabilized Layers in Mechanistic-Empirical Pavement Design. The National Lime Association, Arlington, Virginia, USA.
- Marel, H.W.V.D., Beutelspacher, H., 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures. Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam.
- Miraki, H., Shariatmadari, N., Ghadir, P., Jahandari, S., Tao, Z., Siddique, R., 2022. Clayey Soil Stabilization Using Alkali-Activated Volcanic Ash And Slag. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 14(2), 576-591.
- Murmu, A.L., Jain, A., Patel, A., 2019. Mechanical Properties of Alkali Activated Fly Ash Geopolymer Stabilized Expansive Clay. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 23 (9), 3875-3888.
- Nacamoto, K., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordinated Compound. Wiley, New York.
- Önem, Y., 2000. Sanayi Madenleri. Kozan Ofset, Ankara.
- Özcan, A.S., 2010. Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği. *Anadolu Üniversitesi BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 12(2), 85-97.
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., 2003. Mineralogical and Microstructural Characterisation of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Pastes. *Cement & Concrete Composites*, 25(3), 287-292.
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A., Blanco-Varela, M.T., 2004. Pore Solution in Alkaliactivated Slag Cement Pastes. Relation to The Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Cement And Concrete Research*, 34(1), 139-148.
- Ramadas, T., Kumar, N.D., Yesuratnam, G., 2011. Geotechnical Characteristics of Three Expansive Soils Treated With Lime and Fly Ash. *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, 4(6), 46-49.
- Saeed, K.A.H., Kassim, K.A., Yunus, N.Z.M., Nur, H., 2015. Physico-Chemical Characterization of Lime Stabilized Tropical Kaolin Clay. *Jurnal Teknologi*, 72(3), 83-90.
- Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B., Koksall, E., 2007. Characterization and Pillaring of A Turkish bentonite (Resadiye). *Journal of Colloid and Interface Science*, 313(1), 5-11.
- Varast, M.J., Alvarez De Buergo, M., Fort, R., 2005. Natural Cement As The Precursor of Portland Cement: Methodology for its Identification. *Cement And Concrete Research*, 35(11), 2055-2065.
- Voottipruex, P., Jamsawang, P., 2014. Characteristics of Expansive Soils Improved With Cement and Fly Ash in Northern Thailand. *Geomechanics and Engineering An Int'l Journal*, 6(5), 437-453.
- Yeğınobalı, A., 2003. Silis Dumanı ve Çimento İle Betonda Kullanımı. *Tçmb/Ar-Ge*, Ankara, 975-8136-14-3.
- Yıldız, K., Dorum, A., Koçak, Y., 2010. Pomza Zeolit ve Cem I Çimentosunun Minerolojik Moleküler Elektrokinetik ve Termal Uyumunun Yüksek Dayanımlı Betona Etkisinin Araştırılması. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 25(4), 867-879.
- Zhang, Q., Liu, C., Sun, Z., Hu, X., Shen, Q., Wu, J., 2012. Authentication of Edible Vegetable Oils Adulterated With Used Frying Oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Chem*, 132, 1607-1613.
- Wang, D., Abriak, N.E., Zentar, R., Chen, W., 2013. Effect of Lime Treatment on Geotechnical Properties of Dunkirk Sediments in France. *Road Materials and Pavement Design*, 14(3), 485-503.