

# Özbekistan Cumhuriyeti'nde biyoteknolojik araştırmalar: Bitümlü dolomitlerin ve siyah (petrollü) şeyllerin metal-organik özellikleri

Mavlyuda MUNDUZOVA<sup>1</sup>

## ÖZ

Siyah şeyller; diğer şeyller, kalkerler, silisli kayaçlar dolomitler ve bentonitlerle aralanmalı olarak ince katmanlar ile temsil edilir. Siyah organik şeyl, çok sakın koşullar altında, tektonik olarak durağan kıta blokları üzerinde veya bunların yakınında çöker. En zengin ve en büyük yataklardan bazıları muhtemelen bu blokların eteklerinde, orojenez öncesi duraylı bir ortamda oluşmuştur. Uranyum ise muhtemelen sediman ile eşzamanlı olarak biriktirilir.

Son yıllarda, geleceğin uranyum yataklarının rezervuar kayacı olarak şeyllere daha fazla ilgi gösterilmektedir. Tüm siyah şeyl oluşumları, tortul kayaçlardaki ortalama uranyum içeriğinden daha yüksek uranyum içeriği ile karakterize edilir. Yalnızca uranyum içeren siyah şeyller ise %0,005'ten fazla  $U_3O_8$  içerir. Şeyllerde belirgin uranyum mineralleri yoktur; muhtemelen, uranyum, şeyllerde organik veya fosfat molekülleri, veya killer tarafından adsorbe edilir.

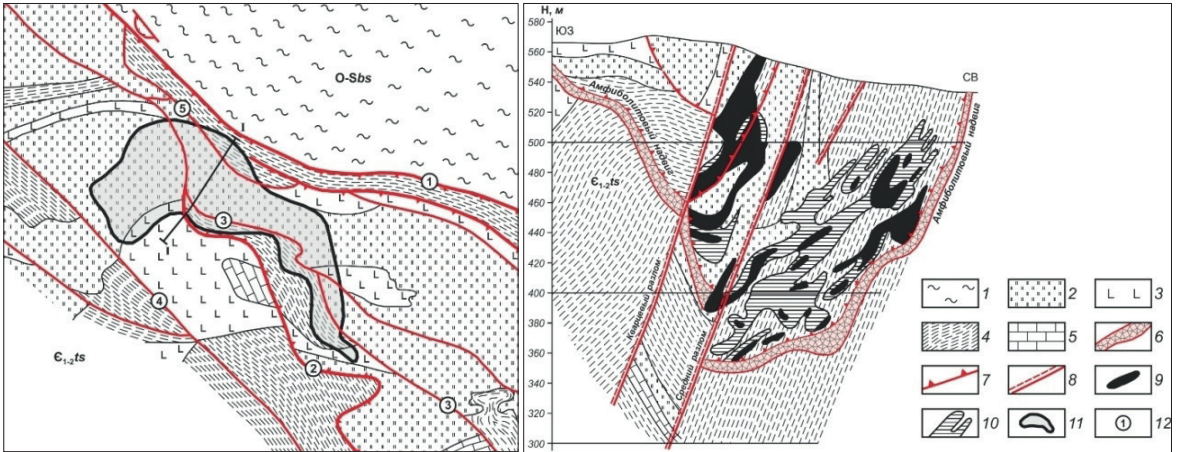
Unutulmamalıdır ki şeyllerde organik madde, cevher ve metalik olmayan minerallerin bulunması, tüm bu bileşenler üzerinde metalik minerallerin dağılımına katkıda bulunur. Şeylin inorganik kısmında silikatlar ve alüminosilikatlar, sülfürler, oksitler ve

diğer mineraller bulunur. Ayrıca metalik minerallerin önemli bir kısmı da organometalik komplekslerin bir parçasıdır.

Metalik minerallerin böyle çok bileşenli dağılımı, ilk şeylin pirolizi sırasında, önemli bir bölümünün süblime olmasına ve sıvı ve gaz fazlarına geçişlerine neden olur, bu olay da sonraki kullanımlarını önemli ölçüde karmaşıktır ve önemli çevresel sorunlara yol açar (Ezhkov vd., 2013). Şeyl işleme problemlerini çözmek için, piroliz işleminden önce tamamı 3 mm'lik boyuta indirgenmiş ilk şeyl malzemesi üzerinde bakteriyel faaliyet aşamasına girilmesini öneriyoruz. Özbekistan'daki petrollü şeylin tahmini kaynakları, Kızıl Kum topraklarında bilinen (Rudnoye, Koschecka, Jantuaar, vb.) U-nadir toprak elementleri (NTE)-Y-Sc birikintileri ile kristalin Alt Paleozoyik siyah şeyl tabakalarından uranyum-nadir metalik minerallerin ekstraksiyonu ile tortuların gelişiminin gözlemlendiği yerlerdir. Koschecka yatağının jenetik özellikleri bunları en iyi şekilde yansıtır (Şekil 1).

## 1. Giriş

Daha önceden de bildiğimiz üzere, şeyl yataklarının araştırılması ve geliştirilmesi tarihi oldukça karmaşıktır. 19. yüzyılın sonunda, birçok ülkede şeyl yataklarının önemli bir kısmı ortaya çıkarıldıysa da, 1960'larda Rusya Federasyonu ve



Şekil 1- Koschecka uranyum-vanadyum yatağı şematik jeolojik haritası ve I-I hattı boyunca kesiti (Sim, 2010). Açıklamalar; 1- Besapanskaya, O-S bs (fillit arduvaz): Taskazgan  $E_{1-2}$  ts, arduvaz; 2- karbonlu silisli; 3- fillit; 4- metabazitler (diyabaz porfiriler); 5- kireçtaşı ve dolomitler (tektonik deformasyon); 6- büyük-bloklu kırık zon; 7- bindirmeler; 8- dik eğimli faylar; 9- uranyum yatağı (%) U- 0.075 V- 0.38, Mo- 0.015; 10- mineralizasyon zonu; 11- yatak sınırı; 12- harita üzerindeki faylar: 1- Kuzey-Koschekinskiy, 2- amfibolit bindirmesi, 3- kuvars, 4- yeşil, 5- orta

<sup>1</sup> Özbekistan Cumhuriyeti Jeoloji ve Maden Kaynakları Devlet Komitesi "Maden Kaynakları Enstitüsü" (Özbekistan Devlet Jeoloji Komitesi)

Çin Halk Cumhuriyeti dışındaki şeyllerin çıkartılması faaliyetleri neredeyse tamamen durdurulmuştur. 20. yüzyılın yetmişli yılları, neredeyse tüm kıtalarda petrollü şeyllerin incelenmesinde yeni bir aşamanın başlangıcıydı. Petrollü şeylin işlenmesi için deneysel ve pilot-endüstriyel tesisler inşa edilmeye başlandı ve birçok yeni maden yatağı keşfedildi.

Petrollü şeyller oldukça ciddi bir karbonhidrat kaynağıdır. Gelecekte, kimya endüstrisi için insanlığın enerji, motor yakıtı ve hammadde ihtiyacının belirli bir bölümünü karşılayabileceklerdir. Kömür, petrol ve gazdan elde edilemeyen ürünleri şeyllerden üretmenin mümkün olduğu gerçeğini hesaba katarsak bunların önemi daha da artacaktır. Şeyl konusunda birçok sorun söz konusudur ve bunların tamamı elbette kısa sürede çözülmeyecektir. Bununla birlikte, onlarca yıldır tüm ülkelerin bilim adamları bu gerçekten şaşkıncı kayaç türünü titizlikle incelemişlerdir (Yezhkov vd., 2016). Tanınmış Avustralyalı bilim adamı Kane, “Kısmen merak, kısmen inat ve kısmen de özveri onlara yol gösteriyor” diye yazıyor. Petrollü şeyl sorunu en karmaşık sorunlardan biridir ve diğer minerallerde ortaya çıkmaz. Muhtemelen, petrol şeylinin güvenilir bir enerji kaynağı haline geleceği zaman çok uzak değildir. Her durumda, insanlığın bugün bu kayaç türüne olan ilgisi oldukça doğal ve haklıdır.

## 2. Siyah Şeyl Oluşumunda Cevher Oluşturan Sistemlerin Oluşumlarının Özellikleri

Metalik siyah (petrollü) şeyller, olağandışı renklerinden dolayı denizel kökenlidir. Sapropelik organik madde içeriğinin yüksek olması nedeniyle, ince mercerler, bağlar veya saçınımlı cevherleşmeler, bol miktarda pirit veya markazit ve az miktarda kalsiyum ve magnezyum karbonatlar ile karakterize edilirler. Şeyller, bazı metalik elementlerin yüksek konsantrasyonları ile ayırt edilir: Mn, Ti, V, Cu, Au, Ag, Cr, Mo, P, U, Co, REE. Bu elementlerin çoğu şeyllerin silikat kütleleri içinde dağılır, ancak fosfor, yumrular veya fosfatça zenginleştirilmiş ara katmanlar şeklinde konsantre edilebilir. Siyah şeyller, kural olarak, diğer şeyl türleri, kireçtaşları, silisli kayaçlar ve bentonitlerle ardışık olarak nispeten ince ancak geniş yayımlı tabakalarda gözlenirler. Bazı siyah şeyller, kumtaşları ve kireçtaşlarından oluşan döngüsel olarak oluşmuş paketlerin üyeleridir, diğerleri ise silisli bileşim ile karakterize edilir ve daha sonra silisli volkanik kayalara geçiş yapabilir. Siyah şeyllerin çoğu, yeni aşınmış yüzey üzerinde buruşuk bir kırık ile birlikte düzgün tabakalı ve yoğun kayalardır.

Son yıllarda, geleceğin uranyum yataklarının rezervuarı olarak şeyllere daha fazla ilgi gösterilmektedir.

Tüm siyah şeyl oluşumları, tortul kayaçlardaki ortalama uranyum içeriğinden daha yüksek uranyum içeriği ile karakterize edilir, bununla birlikte yalnızca uranyum içeren siyah şeyller ise %0,005'ten fazla  $U_3O_8$  içerir (Sim, 2010). Uranyum içeriği seviyeden seviyeye değişim gösterir, ancak her özel katmanda çok monoton bir yapıya sahip olup çok geniş alanlar içerisinde kolayca tespit edilebilir. En yüksek uranyum içeriği, karakteristik olarak ince tabakalı katmanlarda ve en ince taneli oluşumlarda gözlenmektedir. Bununla birlikte uranyum içeriği ise organik madde miktarındaki artışla birlikte artar. Fosforit nodülleri, yerli yerinde oluşan şeyllere kıyasla genellikle uranyum açısından daha zengindir, ancak bu kuralın istisnaları vardır. Şeyllerde belirgin uranyum mineralleri yoktur, muhtemelen uranyum şeyllerde organik, fosfat molekülleri veya killer tarafından adsorbe edilir.

Siyah organik şeyllerin çok sakin koşullar altında, tektonik olarak durağan kıta blokları üzerinde veya bunların yakınında çökeldiğine inanılmaktadır. En zengin ve en büyük yataklardan bazıları muhtemelen bu blokların kenarlarında, orojenez öncesi duraylı bir ortamda oluşmuştur. Uranyum, görünüşe göre, tortu ile eşzamanlı olarak birikmiştir. Deniz suları, yakınlarında volkanik aktivitenin meydana gelmesi veya bir uranyum kaynağı olarak bilinen granitlerin oksitleyici koşullardaki yüzeysel alterasyonu sonucu çözülmüş uranyumla büyük ölçüde zenginleşmiş olabilir. Uranyum ayrıca (indirgeyici koşullar altında) deniz suyundan organik madde, fosfat mineralleri, pirit veya koloidal killer yoluyla da çıkarılabilir.

Uranyum cevher yatakları onlarca santimetreden 6-9 metreye kadar değişen bir kalınlığa sahiptir ve binlerce kilometrekareye varan bir alanı kaplar (Gassaway madeni, 10000 km<sup>2</sup>, Amerika Birleşik Devletleri, ABD).  $U_3O_8$  içeriği %0,001'den %0,05'e kadar değişir, ancak siyah şeyllerin büyük hacimli olmaları nedeniyle, içlerindeki uranyum kaynakları büyük önem taşır. Endüstriyel bir siyah şeyl yatağında (Ranstad, İsveç), ortalama  $U_3O_8$  içeriği %0.035 olup, potansiyel olarak kazanılabilir rezervlerin 300 bin ton olduğu tahmin edilmektedir. Gassaway yatağında ise 30 milyon ton uranyum rezervi olduğu tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, diğer siyah şeyl yataklarının uranyum kaynakları kısmen daha küçük ölçeklidir. Bu yatakları geliştirmenin olağan sorunu, işlenmelerinin karmaşıklığı ve yüksek maliyetidir. Bununla birlikte, şeyllerin pirolizi sırasında ton başına 36-40 litre petrol çıkışı olur ve bununla

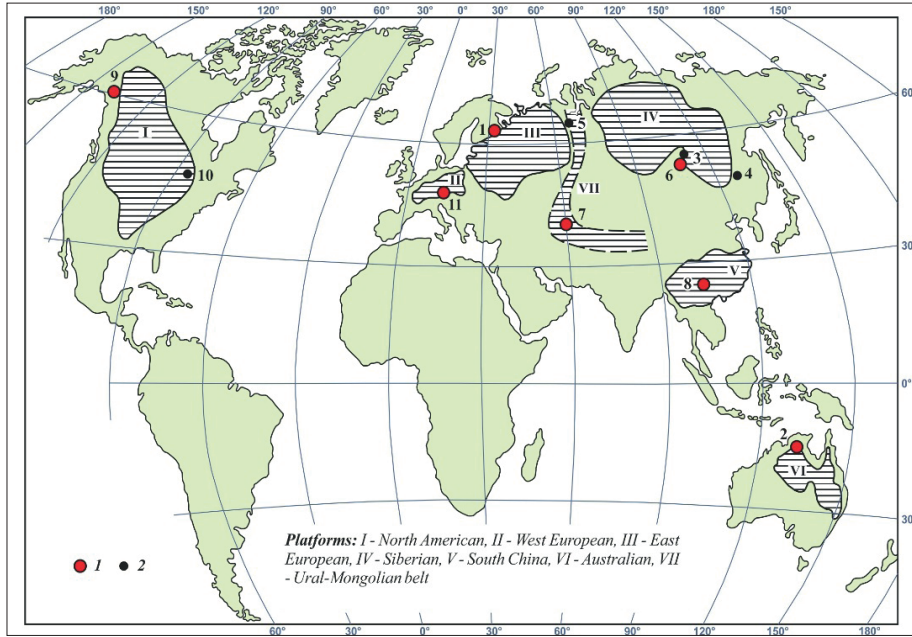
bağlantılı olarak oldukça yüksek miktarda çevreyi koruma maliyeti ortaya çıkar. Bu yataklar yalnızca nispeten yöresel ve gelişmiş alanlarda bulunan maden firmaları tarafından işlenebilir.

Uranyum içeren siyah şeyllerin en büyük ve en yüksek dereceli yataklarının tümü Paleozoyik yaşlıdır. Bununla birlikte bazı küçük yataklar, örneğin Kanada, Prekambriyen yaşlı olup, dünyadaki yatakların büyük çoğunluğu Mesozoyik ve Senozoyik yaşlıdır. En iyi bilinen siyah şeyller İsveç'teki Kambriyen yaşlı şeyller ve ABD Chattanooga'daki Devoniyen yaşlı kömür şeylleridir. Paleozoyik yaşlı şeyller ise Brezilya, Kanada, Fransa, Norveç, Portekiz, Rusya, Almanya, Özbekistan'da bulunmaktadır (Şekil 2).

### 3. Teknolojik Araştırmalar

Doğal kaynakların işlenmesi konusunda günümüzün ileri teknolojileri için en önemli gereksinim, kullanım karmaşıklığının önüne geçilmesi ve halihazırda çıkarılmış madenlerde bulunan tüm değerli bileşenlerin maksimum miktarının minimum kayıpla ayrılmasıdır. Özbekistan topraklarındaki yatakların çoğunluğu, çeşitli mineral bileşiklerinin bir parçasını oluşturan çok çeşitli metaller içerir. Bu,

yalnızca sülfür cevheri yatakları için değil (Kalmakyr, Khandiza) (Tsoi vd., 2011), aynı zamanda metalik olmayan birçok ham madde türü için de geçerlidir. Kumlar, dolomitler, brusitler, talk-manyezitler, serpantinler, fosforitler vs., bir veya daha fazla miktarda, birçok nadir cevher, radyoaktif ve nadir toprak elementleri içerirler. Özellikle maden içeriği açısından, Özbekistan'da yaygın olarak bulunan Eosen döneminde oluşmuş olan siyah petrolü şeylleri ayırt etmek gerekir. Şeyller, organik madde, toz haline getirilmiş sülfürler ve hidromika-montmorillonit kil kütlelerinin bir karışımıdır. Bu nedenle, başlangıç materyalindeki düşük organik madde içeriğiyle (%35'e kadar) ilişkili pirolizde, nispeten düşük katran verimi (başlangıçtaki %8-12'si) bulunmaktadır. Özbekistan'daki şeyllerin yüksek metal içeriğine karşı, işleme teknolojilerinde, hidrokarbonların ve mümkün olduğu kadar çok metalin hammaddelerden ayırılım süreçlerinin dikkate alınması gereklidir. Şeyllerde organik madde, cevher ve metalik olmayan minerallerin varlığının, tüm bu bileşenler üzerinde metal dağılımına katkıda bulunduğu unutulmamalıdır. Şeyllerin inorganik kısmında; silikatlar ve alüminosilikatlar, sülfürler, oksitler ve hidroksitler, karbonatlar, sülfatlar, fosfatlar, tungstatlar ve diğer



Şekil 2- Dünyanın çeşitli bölgelerindeki siyah şeyl tabakalarına (Pr-Pz2) çeşitli temel tipteki kompleks cevherlerin (MPG, V, Mo, Re, Ni, Co, REE, Au, U vb.) yerleşmesi (Gurskaya, 2000; Yejkov, 2016). Yataklar (1) ve cevher oluşumları (2): uranyum-vanadyum (PR1): 1- Padma (Güney Karelya), 2- Coronation Hill (Kuzey Avustralya); piritler (R1-3): 3- Bulbuhtinsky (Baykal-Patom), 4- Sette-Daban, 5- Haramatalou (Kutup Urallar); altın cevheri (R3-Pz1): 6- Sukhoi Log (Bodaibo), 7- Muruntau, Auininzatau, Bukantau (Kızılkum, Özbekistan); nikel- (çinko) -molibden (Pz,-Pz2): 8- Guizhou (Güney Çin), 9- Yukon (Kanada), 10- Mekke-Quori (ABD); bakır cevheri (Pz2): 11- Lubinskoe cevher sahası (Polonya).



mineraller bulunur. Ayrıca metallerin önemli bir kısmı da organometalik komplekslerin bir parçasıdır.

Metallerin bu şekildeki çok bileşenli dağılımı, ilk şeylin pirolizi sırasında, şeyllerin önemli bir bölümünün süblime olmasına ve sıvı ve gaz fazlarına geçmesine neden olur, bu olayda sonraki aşamadaki kullanımlarını önemli ölçüde karmaşılaştırır ve önemli çevresel sorunlara yol açar. Şeyl işleme problemlerini çözmek için, piroliz işleminden önce tamamı 3 mm'lik bir boyuta indirgenmiş ilk şeyl malzemesi üzerinde bakteriyel faaliyet aşaması ile başlanmasını öneriyoruz. Yığın veya rezervuar (havza) kültivasyonunun, ana türü *Asiditigdacilus ferrooksidans* olan asidofilik ototrofik mikroorganizmaların doğal işbirlikleri yardımıyla kendi kendine gerçekleşmesi önerilmektedir. Bakteri katılım aşamasının etkisi, metalleri sülfidlerden çözeltiliye çeviren şeyllerde bulunan sülfidlerin aktif oksidasyonu ile ilişkilidir ve bu şekilde bakteri keklerinde indirgenmiş kükürt formlarının içeriği azalmaktadır. Şeyl işleme teknolojisine bakteriyel faaliyetin katılımı ile elde edilen ilave etki, bir liç ortamının etkisi altında şeyl kerojeninin kısmi bölünmesi ile belirlenir (pH 1.5-1.8, Fe<sup>+3</sup> iyonları şeklinde güçlü bir oksidanın varlığı, diğer metallerin yüksek konsantrasyonları - uranyum, molibden, vanadyum). Şeyllerin organik bileşeninde bir tür biyolojik kırılma vardır, bu da daha sonra bakteri pirolizi ile şeyl reçinesi veriminde %40-60 oranında bir artışa yol açar ve metallerin uçucu bileşenlere ayrılmasını kesin bir şekilde azaltır. Biyolojik aşamada kapalı su sirkülasyonu, işlemin başlangıcında mikroorganizma topluluğunun tek seferlik inokülasyonuna izin verir ve gelecekte ilave tohumlama gerektirmez. Şeyllerdeki sülfürler, bakteri hücrelerinin yaşam süreçleri için bir enerji kaynağı görevi görür ve mineral beslenmenin unsurları, yalnızca 50-100 mg/l seviyesinde amonyum azotunun eklenmesini gerektirir.

#### 4. Sonuçlar

Yapılan çalışmalar, tortul (bitümlü, siyah) petrolü şeyl ve dolomit yataklarında metal oluşumunun dinamiklerini ve doğasını ayrıntılı olarak incelemeyi mümkün kılmıştır. Mineral oluşumunun aşamaları kural olarak, tüm çağlar boyunca kesintiye uğramasına rağmen yalnızca hidrotermal süreç için karakterize edilir. Bu nedenle, bu tür oluşumları bölgelerin jeolojik gelişim tarihinden ayrı olarak düşünmek imkansızdır.

Siyah şeyl tabakaları ve bitümlü dolomitler sadece uranyum içermekle kalmaz, aynı zamanda altın,

gümüş, arsenik, cıva, antimon, magnezyum, titanyum ve bir dizi nadir toprak elementi kaynaklıdır.

Karasal-karbonattaki (dolomitler, kalkerler) altın oluşumları belirli koşullar altında yereldir ve belirli fasiyes ve karbonlu organik madde bakımından zengin formasyonları ile sınırlıdır, bununla birlikte burada verimli uranyum, altın, molibden, nadir ve saçınmış mineral birlikleri ortaya çıkmıştır (Tashkanbaev vd., 2015).

Siyah şeyllerin ve organojenik dolomitlerin cevher içeren bölgelerindeki uranyum, altın, gümüş, nadir toprak elementlerinin konsantrasyon seviyeleri, yüksek bir dağılım içeriği ile karakterize edilir. Özellikle sülfür cevherlerinin oksidasyon zonlarındaki ayrı Au ve Ag konsantrasyonları Koscheka ve Dzhanuar oluşumlarındaki Mn, Ti, V, Cu, Cr, Mo, P, U, Se, Te, Co, REE ile jeokimyasal birliklilik içindedir. Organik madde büyük olasılıkla uranyum, altın ve diğer elementler için bir çöktürücüdür. Tektonomagmatik aktivasyonun etkisi altında ve hidrotermal çözeltilerin sirkülasyonu sırasında, uranyum, vanadyum, altın ve diğer metaller epijenetik olarak dönüştürülmüş ve belirli koşullar altında konsantre edilmiştir (Mahmadullaev, 2017).

Siyah (petrollü) şeyllerden alınan numuneler üzerinde yapılan jeolojik çalışmalar sonucunda laboratuvar-analitik ve teknolojik çalışmalar yapılmıştır. Devlet İşletme Maden Kaynakları Enstitüsü, uçucu ürünlerin (katran ve gazlar) çıktısını artırmak için siyah (petrollü) şeyl üzerinde laboratuvar ve teknolojik çalışmalar yürütmüştür. Petrol şeylinin tahribatlı işlenmesi için 2006 yılında yöntem geliştirilmiş ve Patent 1AP-03019 alınmıştır.

#### Değinilen Belgeler

- Ezhkov, Rakhimov, Panasyuchenko, Novikova, 2013. Rare elements of Uzbekistan. 36-41.
- Mahmadullaev, 2017. Conducting enlarged laboratory and technological studies of three samples of oil shale from the Aktau field. Tashkent.
- Sim, 2010. Central Kyzylkum uranium ore province. Geology, prospecting and exploration of uranium deposits. 198-251, Tashkent. Young, 1988. Uranium deposits of the world (excluding Europe). Geology, geochemistry, mineralogy and methods for assessing uranium deposits. 202-243, Moscow.
- Tashkanbaev, Khozhiev, Somova, 2015. Enlarged laboratory tests for the development of complex technologies for the extraction of gold, uranium, vanadium, rare and rare earth elements from the char ashes of the Sangruntau deposit. Tashkent.

Tsoi, Koroleva, Munduzova, Zakhidov, 2011. Non-traditional apocarbonate type of gold mineralization of Uzbekistan. 128-136, Tashkent.

Yezhkov, Rakhimov, Novikova, Rustamzhonov, 2016. Geology, geochemistry, mineralogy and reference deposits of Uranus. 94-108, Tashkent.