

ULUSLARARASI KATILIMLI

20. ULUSAL KİL SEMPOZYUMU

Geleceğin Teknolojisinde Kilin Yeri

BİLDİRİLER KİTABI

PROCEEDINGS BOOK

2–5 Eylül 2026

İTÜ Ayazağa Kampüsü · Süleyman Demirel Kültür Merkezi

İstanbul, Türkiye

İTÜ

SERHAM

20. ULUSAL KİL SEMPOZYUMU

(Uluslararası Katılımlı)

20th National Clay Symposium

Geleceğin Teknolojisinde Kilin Yeri

2-5 EYLÜL 2026

İTÜ – Ayazağa Kampüsü, Süleyman Demirel Kültür Merkezi, İSTANBUL

BİLDİRİLER KİTABI

PROCEEDINGS BOOK

EDİTÖRLER

Prof. Dr. Mustafa KUMRAL
Doç. Dr. Mustafa ÖZER
Dr. Serpil Gül YILMAZ GEREDELİ
Araş. Gör. Oral SARIKAYA
Araş. Gör. Gülşah GÜVEN
Araş. Gör. Mehmet Mert DOĞU
Araş. Gör. Ulaş USLU

"Dr. (h.c.) İbrahim Bodur Anısına"

2026
İstanbul - Türkiye

20. ULUSAL KİL SEMPOZYUMU BİLDİRİLER KİTABI

20th NATIONAL CLAY SYMPOSIUM PROCEEDINGS BOOK

2-5 Eylül, 2026 / İstanbul, Türkiye

Editörler, Prof. Dr. Mustafa KUMRAL, Doç. Dr. Mustafa ÖZER, Dr. Serpil Gül YILMAZ GEREDELİ, Araş. Gör. Oral SARIKAYA, Araş. Gör. Gülşah GÜVEN, Araş. Gör. Mehmet Mert DOĞU, Araş. Gör. Ulaş USLU

İstanbul, 2026

e-ISBN 978-975-561-782-4
İTÜ Yayınevi. No: 2026.2/20

© İTÜ Yayınevi
Bu kitabın her hakkı saklıdır ve tüm yayın hakları "İTÜ Yayınevi"ne aittir. Bu kitabın tamamı ya da herhangi bir bölümü, yayınevinin izni olmaksızın yayınlanamaz, basılamaz, mikrofilme çekilemez, doğrudan veya dolaylı olarak kullanılamaz. Teksir, fotokopi veya başka teknikle çoğaltılamaz, bilgisayarda veya dizgi makinelerinde işlenebilecek bir ortama aktarılamaz. Kitapta yayınlanan tüm metin ve görsellerin sorumluluğu yazar/yazarlara aittir.

Ulusal Kil Sempozyumu (20th : 2026 : İstanbul, Türkiye)
20. Ulusal Kil Sempozyumu bildiriler kitabı = 20th National Clay Symposium proceedings book : 2-5 Eylül 2026, İstanbul, Türkiye / editörler, Mustafa Kumral, Mustafa Özer, Serpil Gül Yılmaz Geredeli, Oral Sarıkaya, Gülşah Güven, Mehmet Mert Doğu, Ulaş Uslu. -- İstanbul : İTÜ Yayınevi, 2026.
343 sayfa. -- 1. basım. -- (İTÜ Yayınevi. No: 2026.2/20)
Kaynakça vardır.
ISBN 978-975-561-782-4
1. Kil -- sempozyum -- Türkiye 2. Kil mineralleri -- Türkiye -- Kongreler
QE389.625 .U48 2026 CIP

İTÜ YAYINEVİ
Sertifika No: 70051
İTÜ Ayazağa Kampüsü
Turgut Özal Yabancı Diller Yüksekokulu
Kongre ve Öğrenci Sosyal Merkezi
34469 Maslak İSTANBUL
0212 285 75 05
www.ituyayinevi.itu.edu.tr / ituyayinevi@itu.edu.tr

Önsöz

Kil bilimi ve teknolojisi alanında ülkemizin köklü bilimsel etkinliklerinden biri olan 20. Ulusal Kil Sempozyumu (Kil'2026), SERHAM Derneği ve Kil Bilimleri Derneği tarafından, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi'nin ev sahipliğinde gerçekleştirilmektedir.

"Geleceğin Teknolojisinde Kilin Yeri" ana temasıyla düzenlenen Kil'2026; kil minerallerinin geleneksel kullanım alanlarının yanı sıra, günümüz ve geleceğin teknolojilerindeki yerini bilimsel ve sektörel boyutlarıyla ele almayı amaçlamaktadır. İleri malzemelerden çevre teknolojilerine, sürdürülebilir üretim süreçlerinden kaynak verimliliğine ve katma değerli ürün geliştirmeye uzanan geniş bir çerçevede, kilin sahip olduğu potansiyelin ortaya konulması sempozyumun temel hedefleri arasında yer almaktadır. Günümüzde killer, Türkiye'nin hammadde ithalatında önemli bir yer tutmakta; bu alandaki dışa bağımlılığın artması, zenginleştirilmiş kil ve kaolenlerin ülkemizde üretilmesinin önemini daha da artırmaktadır. Bu nedenle, söz konusu konuların bilim insanları, sanayiciler ve sektör temsilcileri tarafından ele alınacağı sempozyum ve kongreler büyük önem taşımaktadır.

Ulusal Kil Sempozyumu'nun yirminci kez düzenleniyor olması, yıllar içerisinde oluşmuş güçlü bir bilimsel, teknik ve sektörel birikimin de göstergesidir. Bu birikimin oluşmasında bilim insanlarının ve araştırmacıların katkıları kadar; bilimsel ve teknolojik gelişmeleri üretime dönüştüren, yatırım yapan, üretim kapasitesi oluşturan ve istihdam sağlayan sanayici ve girişimcilerin katkıları da büyük önem taşımaktadır.

Bu anlayış doğrultusunda Kil'2026 kapsamında, sektörün gelişimine katkı sunmuş bilim insanlarının yanı sıra sanayici ve iş insanlarının katkılarının da hatırlanmasını özellikle önemsiyoruz. Bu çerçevede, Türk sanayisinin gelişiminde önemli izler bırakan Dr. (h.c.) İbrahim BODUR'un anısının Kil'2026 kapsamında yaşatılması özel bir anlam taşımaktadır. Bilim, teknoloji, üretim ve girişimcilik arasındaki güçlü bağı temsil eden bu yaklaşımın, gelecek yıllarda sektörün gelişimine katkı sunmuş değerli isimlerin anılarının yaşatılmasına yönelik kalıcı bir geleneğe dönüşmesini temenni ediyoruz.

Üniversiteleri, araştırma kurumlarını, bilimsel kuruluşları, kamu kurumlarını, üreticileri ve sektör temsilcilerini bir araya getiren 20. Ulusal Kil Sempozyumu'nun; bilimsel bilgi ve deneyim paylaşımını artırmasına, disiplinler arası etkileşimi geliştirmesine ve üniversite–sanayi iş birliklerini güçlendirmesine katkı sağlayacağına inanıyoruz.

Bu bildiri kitabında yer alan çalışmaların, Kil'2026 kapsamında gerçekleştirilen bilimsel paylaşımların kalıcı bir kaydını oluşturmasının yanı sıra, kil bilimi ve teknolojisinin güncel durumunu ve geleceğe yönelik araştırma eğilimlerini yansıtan değerli bir kaynak olmasını diliyoruz. Sempozyumun gerçekleştirilmesine katkı sunan tüm kurum ve kuruluşlara, bilim ve düzenleme kurullarına, destekçilerimize, araştırmacılarımıza ve değerli katılımcılarımıza teşekkür eder; Kil'2026'nın bilim dünyamıza, sanayimize ve kil sektörünün geleceğine yeni araştırmalar ve kalıcı iş birlikleri kazandırmasını dileriz.

Prof. Dr. Mustafa KUMRAL
Düzenleme Kurulu Eş Başkanı

Adnan GEREDELİ
Düzenleme Kurulu Eş Başkanı

20. Ulusal Kil Sempozyumu
20th National Clay Symposium

Düzenleyen / Organized by
İstanbul Teknik Üniversitesi
SERHAM – Seramik, Cam ve Çimento Hammaddeleri Üreticileri Derneği
Kil Bilimleri Derneği

Onur Kurulu/ Honorary Committee
Prof. Dr. Hasan MANDAL (*İTÜ, Rektör*)
Prof. Dr. Mustafa KUMRAL (*İTÜ, Maden Fakültesi Dekanı*)
Prof. Dr. Şenel ÖZDAMAR (*İTÜ, Jeoloji Mühendisliği Bölüm Başkanı*)
Prof. Dr. Abdullah FİŞNE (*İTÜ, Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı*)
Prof. Dr. Sabahattin GÜRMEN (*İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi Dekanı*)
Prof. Dr. Paul A. SCHROEDER *(University of Georgia, Department of Geology)*

Düzenleme Kurulu / Organizing Committee
Prof. Dr. Mustafa KUMRAL (*İTÜ, Maden Fakültesi Dekanı*)
Adnan GEREDELİ (*SERHAM Derneği Başkanı)*
Dr. Serpil Gül YILMAZ GEREDELİ (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl., Sempozyum Genel Sekreteri*)
Doç. Dr. Mustafa ÖZER (*İTÜ, Cevher Hazırlama Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Asuman GÜNAL TÜRKMENOĞLU (*ODTÜ Jeoloji Müh. Böl.*)
Pof. Dr. Burak ÖZKAL (*Yurtbay Seramik San. ve Tic. A.Ş.*)
Doç. Dr. Kağan KAYACI (*Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş.*)
Doç. Dr. Ş. Ali SAYIN (*Aksaray Üniversitesi Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Öğr. Üyesi Bala EKİNCİ ŞANS (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin KOCATÜRK (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Fatih PEKDEMİR (*MAPEG*)
Behzat Gökçen DEMİR (*MAPEG*)
Mehveş ÖZER (*Esan Eczacıbaşı End. Ham. San. ve Tic. A.Ş.*)
Nurgün AY (*Ege Seramik San. ve Tic. A.Ş.*)
Abidin KAYI (*Matel Hammadde San. ve Tic. A.Ş.*)
Hasan Ahmet UZUNOĞLU (*Kalemaden End. Ham. San. ve Tic. A.Ş.*)
Sabit ACAR (*Teknik Mineral Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti.)*
Araş. Gör. Dr. Naşide Merve SÜTÇÜ (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Oral SARIKAYA (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Gülşah GÜVEN (*İTÜ, Cevher Hazırlama Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Mehmet Mert DOĞU (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Ulaş USLU (*İTÜ, Cevher Hazırlama Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Özlem KELEŞ (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)

SERHAM Derneği Yönetim Kurulu
Adnan GEREDELİ (*Başkan*)
Atilla UÇAR (*Başkan Yardımcısı*)
Mehveş ÖZER (*Başkan Yardımcısı*)
Özcan İLTER (*Başkan Yardımcısı*)
Mehmet MERCAN (*Genel Sekreter*)
Yasemin ERÇETİN (*Genel Sekreter Yardımcısı*)
Abidin KAYI (*Yönetim Kurulu Üyesi*)
Hasan Ahmet UZUNOĞLU (*Yönetim Kurulu Üyesi*)
Süleyman DAŞTAN (*Yönetim Kurulu Üyesi*)

Kil Bilimleri Derneği Yönetim Kurulu
Prof. Dr. Asuman GÜNAL TÜRKMENOĞLU (*Başkan*)
Doç. Dr. Ş. Ali SAYIN (*Başkan Yardımcısı*)
Prof. Dr. Haluk AKGÜN (*Genel Sekreter*)
Doç. Dr. Zehra Semra KARAKAŞ (*Sayman*)
Prof. Dr. Sedef DİKMEN (*Yönetim Kurulu Üyesi*)
Doç. Dr. Nermin DEMİRKOL (*Yönetim Kurulu Üyesi*)
Yrd. Doç. Dr. Sonay BOYRAZ ASLAN (*Yönetim Kurulu Üyesi*)

Yayın Kurulu / Editorial Board
Prof. Dr. Mustafa KUMRAL (*İTÜ, Maden Fakültesi Dekanı*)
Doç. Dr. Mustafa ÖZER (*İTÜ, Cevher Hazırlama Müh. Böl.*)
Dr. Serpil Gül YILMAZ GEREDELİ (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Oral SARIKAYA (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Gülşah GÜVEN (*İTÜ, Cevher Hazırlama Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Mehmet Mert DOĞU (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Araş. Gör. Ulaş USLU (*İTÜ, Cevher Hazırlama Müh. Böl.*)

Bilim Kurulu / Scientific Committee

Prof. Dr. Selim Ferruh ADALI (*Ankara Sosyal Bilimler Üniv.*)
Prof. Dr. Bülent ARIKAN (*İTÜ, Avrasya Yer Bilimleri Enstitüsü*)
Prof. Dr. Ömer BOZKAYA (*Pamukkale Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Sedef DİKMEN (*Eskişehir Teknik Üniv., Fizik Böl.*)
Prof. Dr. Işık ECE (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Yener EYÜBOĞLU (*Karadeniz Teknik Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Asuman GÜNAL TÜRKMENOĞLU (*ODTÜ, Jeoloji Müh. Böl. / Kil Bil. Der.*)
Prof. Dr. Yusuf Kaan KADIOĞLU (*Ankara Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Rana ÖZBAL (*Koç Üniv., Ark. ve San. Tar.*)
Prof. Dr. Paul A. SCHROEDER (*Georgia Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Enrique Sanchez VILCHES (*Instituto de Tecnologia Ceramica, Univ. Jaume I*)
Doç. Dr. Amr ABDELNASSEER (*Benha Üniv. / İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Doç. Dr. Murat ÇİFTLİKLİ (*Niğde Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Doç. Dr. Zehra Semra KARAKAŞ (*Ankara Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Doç. Dr. Kağan KAYACI (*Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş.*)
Doç. Dr. Şıh Ali SAYIN (*Aksaray Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KAYA (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Öğr. Üyesi Beril TUNÇ KAYA (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Sonay BOYRAZ ASLAN (*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*)
Dr. Abdulsalam TURKMANI (*Moskova Devlet Üniv. / Geo Mining L.L.C.*)
Adnan GEREDELİ (*SERHAM Derneği Başkanı*)
Yıldız YILDIRIM (*Kaleseramik, Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş.*)
Prof. Dr. Haluk AKGÜN (*ODTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Zafer ASLAN (*Afyon Kocatepe Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Emin ÇİFTÇİ (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Oğuzhan DURMUŞ (*Ankara Sosyal Bilimler Üniv.*)
Prof. Dr. Fahri ESENLİ (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. German Fransisco de la FUENTE (*Instituto de Nanociencia, CSIC-Univ. de Zaragoza*)
Prof. Dr. Warren D. HUFF (*Cincinnati Üniv., Jeoloji Böl.*)
Prof. Dr. Mustafa KUMRAL (*İTÜ, Maden Fakültesi Dekanı*)
Prof. Dr. Şenel ÖZDAMAR (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Prof. Dr. Vicente Sanz SOLANA (*Instituto de Tecnologia Ceramica, Univ. Jaume I*)
Prof. Dr. Ahmet YILDIZ (*Afyon Kocatepe Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Doç. Dr. Selman AYDOĞAN (*Balıkesir Üniv., Jeoloji Müh. Böl.*)
Doç. Dr. Nermin DEMİRKOL (*Kocaeli Üniv., Seramik Böl.*)
Doç. Dr. Muhittin KARAMAN (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Doç. Dr. Mustafa ÖZER (*İTÜ, Cevher Haz. Böl.*)
Dr. Öğr. Üyesi Bala EKİNCİ ŞANS (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin KOCATÜRK (*İTÜ, Jeoloji Müh. Böl.*)
Dr. Jorge J. BAKALI (*Ceramic Tecnology Consultant*)
Dr. Ilgaz NACAKOĞLU (*Turizm Kaplıca ve Klinik Kür Merkezleri Derneği*)
Dr. Serpil Gül YILMAZ GEREDELİ (*Gözde Eren Madencilik A.Ş.*)
Arif TALAY (*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*)



Sponsorlarımıza destekleri için teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Kil ve İlişkili Cevherlerden Nadir Toprak Elementlerinin Sürdürülebilir Kazanım Teknolojileri: Mevcut Durum ve Gelecek Perspektifleri 12

Polivinil Alkol (PVA) Katkılı Na-Bentonit Kompozitlerinin Yapısal, Morfolojik ve Dielektrik Özelliklerinin Deneysel ve Modelleme Yaklaşımı ile İncelenmesi 17

Current Status and Evolution of the Global Clay Supply in the Ceramic Industry 27

The Ceramic Heart: Multidimensional Functionality of Clays in the Era of Large-Format Ceramic Slabs 31

Tile Production from Waste: Exploring the Potential of Recycled Substrates Through Dry Processing 35

Mikrodalga Teknolojisi ile Seramik Sağlık Gereçlerinin Kurutma Prosesinin İyileştirilmesi 40

Endüstriyel Killerin Türk Maden Mevzuatında Arama Döneminin İncelenmesi 48

Seramik Hammadde Hazırlama Sürecinde Oluşan Elek Üstü Atıklarının Geri Kazanımı 55

Kalsine Killerin Puzolanik Reaktivitesinin Mineralojik Karakterizasyon ve Dayanım Aktivite İndeksi (SAI) ile Değerlendirilmesi 63

Organo Sepiyolit Üretiminde Üretim Parametrelerinin Taguchi Optimizasyon Metodu ile Belirlenmesi 73

Reoloji Problemli Kil ve Kaolenlerin Duvar Karosu Bünyelerinde Kuru Yöntemle Kullanımı 82

Role of Turkish Ball Clay in Enhancing the Technological Performance of Syrian Ceramic Tiles 89

Utilization of Syrian Basaltic Pozzolans in the Production of Low-Carbon Ceramic Tiles 103

Diyadin (Ağrı-Türkiye) Jeotermal Sahasındaki Kayaçların Mineralojik Özellikleri 113

Avcıpınarı (Yıldızeli-Sivas) Sülfürlü Cevherleşmesi Hidrotermal Alterasyon Mineralojisi ve Jeokimyası 120

Bentonit Üretim Tesislerinde Nem Ölçümü İçin Meteorolojik Veri Destekli Sensörlerin Kullanılması 125

Şile Bölgesi (İstanbul) Seramik Killerinde Kalite İyileştirmesi ve Sonuçların Mineralojik, Kimyasal ve Seramik Özellikler Açısından Değerlendirilmesi 134

Cilt Sağlığı İçin İlaç Taşıyıcısı Olarak Montmorillonit 141

Seramiklerde Vitrifikasyon Sürecinin ve Gözenek Karakterizasyonunun Mikro-Bilgisayarlı Tomografi Görüntüleme ile Değerlendirilmesi 149

Ulupınar (Keban, Elazığ) Çevresindeki Magmatik Kayaçlarla İlişkili Alterasyon İzlerine Dair Öncel Bulgular 159

Kömürlerde Kil Minerallerinin Metan Adsorpsiyonuna Etkilerinin Değerlendirilmesi 163

Türkiye'de Kimya Biliminden Seramik Sanatına Uzanan Köprü: Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla) 173

Seramik Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılan Kil ve Kaolenlerin Mineralojik Özelliklerinin Döküm Performansına Etkisinin İncelenmesi 189

Killerde Şev Geometrisinin Olasılıksal Optimizasyonu 194

Şile Havzası Killerinin Sürdürülebilir Yönetimi 204

Isparta Kuzeyinde Eosen Yaşlı Birimler İçinde Yeralan Kil Yataklarının Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin Araştırılması 214

Yeşilvadi-Şile Kil Yataklarının Mineralojik, Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonlarının Teknolojik Özelliklerine Olan Etkisi 225

Kil Cevherlerinin Dağıtılmasında Aglomerasyon Kaynaklı Al_2O_3 Kayıplarının Azaltılması 242

Arap Plakası Üzerindeki Üst Kretase-Paleosen Çökellerinin Kil Mineralojisi ve Jeokimyasal Karakterizasyonu: Bölgesel Bir Sentez 253

Çimento ve Seramik Sanayilerinde Kullanılan Killer İçin Arazi İzinlerinde Yasal Yükümlülüklerin İncelenmesi 256

Zeolite Esaslı Nükleer Atık Bariyer Tasarımlarının Tane Boyutu ve Karışımlarının Jeoteknik Açıdan Değerlendirilmesi 258

Rheological Behavior of Concentrated Clay Suspensions and Its Relevance to Ceramic Processing 265

Eskişehir Bölgesi Killerinin Zenginleştirilerek Seramik Sektöründe Kullanılabilirliğinin Araştırılması 267

Kilden Peloide Şifa Yolculuğu 269

Seramik Atıksuları ile Karbondioksit Yakalamada Oluşan Katı Ürünlerin Değerlendirilmesi 271

Clay-Hosted Rare Earth Element Occurrences 275

Türkiye'nin Güneybatısında Muğla Yeniköy Kömür Yatağındaki Kömür Damarları ile Ara Katkılı Bentonit ve Metatonstein Tabakalarının Mineralojisi ve Jeokimyası 276

Bentonitlerin Endüstriyel Kullanımını Etkileyen Parametreler 278

Adıyaman İlinin Tarım Dışı Alanlarındaki Tuğla-Seramik Hammadde Kaynaklarının Kullanım Potansiyellerinin Belirlenmesi 279

Biga Yarımadası Güneyi Kaolinit ve Montmorillonit Oluşumlarının Nadir Toprak Elementi (NTE) Jeokimyası Ve İyonik Desorpsiyon Karakteristikleri 281

Muğla Boksit Sahalarında Gelişen Killerin Jeolojisi, Mineralojisi, Jeokimyası ve Kökeni 283

Şile ve Kısırkaya Bölgesi Kil - Kum - Kömür Yataklarının Jeolojisi: Marmara Bölgesininin Jeomorfolojik Gelişimi Üzerine Çıkarımlar 285

Trakya Bölgesi Killerinin Özellikleri, Kullanılabilirliği ve Ekonomik Önemi 287

Demirci (Manisa) Neojen Havzasındaki Lityumlu Killer Üzerine Öncül Mineralojik Bulgular 289

Seramik Sektöründe Yerli Kil Kullanımının Artırılması ve Katma Değer Kazandırılmasına Yönelik, Mevcut Tesislere Kolay Entegre Edilebilen Düşük Yatırım Maliyetli Kuru Manyetik Separasyon Sistemi ve Bilecik Yöresi Kili Üzerine Uygulama 291

Mücevher Malzemesinde Sürdürülebilirlik Örneği Olarak Kemik Külü 292

Ham Formda Temin Edilen İthal Plastik Kil Hammaddesinin Seramik Sağlık Gereçleri Çamur Sistemlerinde Kullanımı ve Baryum Karbonat ile Proses Stabilizasyonu 294

Türkiye Kaolen Yataklarının Nadir Toprak Element Potansiyeli 296

Kil Madenciliğinin Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliklerindeki Tarihsel Süreci 298

Önemi ve Değeri Yeterince Bilinmeyen Bir Maden: Şiferton 300

Şile (İstanbul) Neojen Havzasının Endüstriyel Önemi 302

Türkiye'de Kil Biliminin Tematik Gelişimi: Ulusal Kil Sempozyumlarinin Bibliyometrik ve İçerik Analizi (1983-2026) 304

Ayaslar'ın Güneyindeki (Doğanhisar, Konya) Kil Yataklarının Mineralojisi ve Pişme Davranışları 306

Seramik Sektörü için Yeni Bir Afyon Kili Sahası - Demirli (İhsaniye, Afyonkarahisar) Bölgesi Killeri: Oluşum, Mineraloji ve Seramik Özellikleri 308

Nükleer Atık Yönetiminde Kullanılabilecek Modifiye Bentonitlerin Karakterizasyonu ve İyodat Adsorpsiyon Davranışının Değerlendirilmesi 310

Preliminary Study of Red Clay Infillings in the Gadime Marble Cave, Kosova 311

X-Ray Diffraction Analysis Of Clay Minerals For Delineating Hydrothermal Alteration Zones And Exploration Targeting İn The Sonajiil Porphyry System, Nw Iran..... 312

Geochemistry of Mud Volcano Products in Lower Kura Depression 313

Narman Fan-Delta Sequence; Primary Depositional Structures of Lake Central Facies Mud Laminations and Meandering River Red Mudflats..... 314

Aliağa Körfezi (İzmir, Batı Türkiye) Geç Holosen Sedimanlarının Kil Mineralojisi ve Paleoortamsal Rekonstrüksiyonu 315

Özbekistan Bölgesi Yerel Killerinin Seramik Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılabilirliğinin Ön Çalışması..... 317

Ağın (Elazığ) Civarı Kil Oluşumlarının Mineralojik-Jeokimyasal Özellikleri ve Endüstriyel Hammadde Potansiyelinin Araştırılması 318

Çanakkale – Sarıbeyli Bölgesi Kaolenlerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi ve Seramik Sektöründe Kullanımı 320

Çimento Endüstrisinin Net Sıfır Hedefleri Doğrultusunda Düşük CO_2 Salınımlı Çimentolar ve Kalsine Killerin Kullanımı..... 322

Şile (İstanbul) Kil Yatakları İçin Yeni Birçok Kaynaklı Oluşum Modeli 324

Yüksek Karbonlu Kil Harmanlarının Vitrifiye Çamur Performansı ve Endüstriyel Üretim Parametrelerine Etkisi..... 326

Türkiye Kaolen Madenciliğinin Güncel Değerlendirilmesi..... 328

Edige Manyezit Yatağının (Türkiye) Epijenetik Oluşumuna İlişkin Jeokimyasal ve İzotopik Bulgular: Ultramafik Kayaç Kökenli Karbonat Cevherleşmelerinin Oluşumuna İlişkin Çıkarımlar 329

Sincik Üyesi'ne (Haymana Havzası, Orta Anadolu) Ait Eosen Yaşlı Volkanik ve Volkanoklastik Kayaçların Alterasyon Kökenli Kil Mineralleri ve Jeokimyası 331

Batı Karadeniz Bölgesindeki K-Bentonit Oluşumlarının Jeolojik Özellikleri..... 333

Killerde Lityum Zenginleşmesinin Kökeni, Batı Anadolu, Türkiye..... 334

Bentonitin Seramik Sektöründe Alternatif Kil Hammaddesi Olarak Kullanım Potansiyelinin Değerlendirilmesi..... 336

Faylanmaya Bağlı Oluşumlarda Kil Minerallerinin X-Işını Kırınımı Analizi ile Değerlendirilmesi: Orta Anadolu Örneği Ön Bulgular..... 337

Doğal ve Modifiye Sepiyolit Destekli Biyosorbanlarla Boyar Madde Giderimi..... 338

Öğütme/Sinterleme Süreci Üzerine Bir Araştırma: Atık Malzemelerin Mineralojik ve Mekanik Özellikleri 340

İzmit Körfezi Dip Çamuru ile Geliştirilen Seramik Çamurunun Optimizasyonu ve Karakterizasyonu 342

Tam Metin Bildiriler

Kil ve İlişkili Cevherlerden Nadir Toprak Elementlerinin Sürdürülebilir Kazanım Teknolojileri: Mevcut Durum ve Gelecek Perspektifleri

Sustainable Recovery Technologies for Rare Earth Elements from Clay and Related Ores: Current Status and Future Perspectives

Turan Uysal[1*], Ceren Erüst Ünal[2], Murat Erdemoğlu[3], Hikmet Sis[3], Yayat Iman Supriyatna[4], Widi Astuti[4]

[1]*Gümüşhane University, Department of Mining Engineering, Gümüşhane, Türkiye,*

[2]*Munzur Üniversitesi, Nadir Toprak Elementleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Tunceli, Türkiye*

[3]*İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye*

[4]*Endonezya Cumhuriyeti Ulusal Araştırma ve İnovasyon Ajansı (BRIN), Madencilik Teknolojisi Araştırma Merkezi, Güney Lampung, Endonezya*

[*]*Sorumlu yazar: turanuysal@gumushane.edu.tr*

ÖZET

Dünya genelinde Nadir Toprak Elementi (NTE) madenciliği, başlıca karbonatit ve iyon adsorpsiyon tipi kil yatakları üzerinde yoğunlaşmaktadır. Karbonatit yatakları için fiziksel ve kimyasal zenginleştirme prosesleri nispeten zor ve maliyetli iken, kil ve ilişkili kaynaklar yüksek rezerv potansiyeline sahip olmaları, düşük işletme maliyetleri ve genellikle düşük radyoaktif element içerikleri gibi avantajlara sahiptir. Bu özellikler, kil ve ilişkili kaynaklara önemli bir ekonomik ve stratejik değer kazandırmaktadır. Bu nedenle, NTE'ce zengin kil kaynaklarından sürdürülebilir ve çevre dostu NTE üretim teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik kapsamlı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Elektrikli ve hibrit araç motorlarında NdFeB ve SmCo gibi kalıcı mıknatıslar kullanılmaktadır. Bu elementlerde gelecekte yaşanabilecek arz sorunları nedeniyle, bu hammaddeler ekonomik ve ulusal güvenlik açısından kritik öneme sahiptir. Bu kapsamda, ülkemizin NTE tedarik güvenliğinin sağlanması ve uluslararası rekabet gücünün artırılması amacıyla, Eskişehir-Beylikova yatağına alternatif olabilecek NTE bakımından zengin kil, laterit, boksit ve ilişkili kaynakların araştırılması büyük önem arz etmektedir. Son yıllardaki araştımalar, bu kaynaklardan aşırı öğütme, kalsinasyon, asit liçi ve solvent ekstraksiyon yöntemleriyle yüksek NTE geri kazanımı ve yan ürün olarak yüksek saflıkta silika üretilebildiğini göstermektedir. Sonuç olarak ekonomik öneme sahip NTE'ce zengin kil, boksit ve ilişkili cevher yataklarının tespiti ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi çalışmalarının yapılması oldukça önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kil, Boksit, Nadir Toprak Elementi

ABSTRACT

Worldwide, Rare Earth Element (REE) mining is primarily concentrated on carbonatite deposits and ion-adsorption clay deposits. While physical and chemical beneficiation processes for carbonatite deposits are relatively complex and costly, clays and related resources offer several advantages, including high reserve potential, lower operating costs, and generally low concentrations of radioactive elements. These characteristics provide clays and associated resources with significant economic and strategic value. Therefore, comprehensive research is required to develop sustainable and environmentally friendly REE production technologies from REE-rich clay resources.

Permanent magnets such as NdFeB and SmCo are widely used in electric and hybrid vehicle motors. Due to potential future supply disruptions of these elements, the corresponding raw materials are considered critical from both economic and national security perspectives. In this context, investigating

REE-rich clay, laterite, bauxite, and related resources that could serve as alternatives to the Eskişehir-Beylikova deposit is of great importance for ensuring Türkiye's REE supply security and enhancing its international competitiveness. Recent studies have demonstrated that high REE recovery can be achieved from these resources through intensive milling, calcination, acid leaching, and solvent extraction processes, while high-purity silica can be produced as a valuable by-product. Consequently, the identification of economically viable REE-rich clay, bauxite, and associated ore deposits, together with the development of efficient extraction and production technologies, represents a strategic priority.

Keywords: Clay, Bauxite, Rare Earth Element

1. GİRİŞ

Kritik hammaddeler arasında yer alan NTE'ler, kullanım miktarları düşük olmasına rağmen malzemelere üstün manyetik, elektriksel, optik ve mekanik özellikler kazandırmaları nedeniyle stratejik öneme sahiptirler (EC, 2023). NTE'ler; kalıcı mıknatıslar, elektrikli araçlar, rüzgâr türbinleri, elektronik cihazlar, şarj edilebilir piller, tıbbi görüntüleme sistemleri ve güneş panelleri gibi ileri teknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Erüst vd., 2022). Temiz enerji teknolojilerinin hızla yaygınlaşması, özellikle Nd, Pr, Tb ve Dy gibi elementlere olan talebi artırmakta ve gelecekte arz risklerini gündeme getirmektedir. Dünya NTE üretimi ve işleme kapasitesinin büyük ölçüde Çin'in kontrolünde olması, bu elementleri ekonomik ve jeopolitik açıdan kritik hale getirmektedir.

Lateritik ayrışma sürecinde oluşan kil mineralleri dış kenarlarındaki elektrostatik yük eksikliğini Ca^{2+}, Na^{+}, NTE^{3+} vb. iyonlarla dengelemektedirler. Böylece kilin dış yüzeyinde NTE'ler fiziksel olarak adsorplanarak NTE'ce zengin kil yatakları oluşmaktadır. İyonik killer, ağırlıkça yaklaşık %0,05 ila %0,3 arasında değişen tenörlerde NTE içerdiği bilinmektedir (Yang vd., 2013).

Dünya boksit kaynaklarının yaklaşık %14'ünü oluşturan karstik boksitler, son yıllarda yüksek NTE içerikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Özellikle Dominik Cumhuriyeti ve Akdeniz kuşağındaki (Türkiye, Macaristan, Yunanistan, Karadağ ve Bosna-Hersek) karstik boksit yataklarında önemli NTE zenginleşmeleri rapor edilmiştir (Deady vd., 2014; Gamaletsos vd., 2019). Ayrıca Çin'in Güney Chongqing boksit kuşağındaki karstik boksitlerin NTE açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Karstik boksit oluşum süreçlerinde, Al, Fe ve Ti kaynak kayaçlardan kuvvetli asidik ayrışma koşullarında çözünerek karst yüzeylerinde birikmektedir. Bu süreçlerin sonucunda boksit yatakları, karst boşluklarında Al, Ti, Zr, Nb ve NTE gibi nispeten hareketsiz elementler bakımından zenginleşmektedir. En yaygın NTE taşıyıcı mineraller; hidroksilbastnazit, detritik monazit, ksenotim ve monazitin ayrışması sonucu oluşan florensit tipi süperjen fosfat mineralleridir (Boni vd., 2013).

2. KİL ve İLİŞKİLİ CEVHERLERDEN NTE KAZANIM SÜRECİ

Dünya genelinde hafif NTE'ler ağırlıklı olarak karbonatitlerden, ağır NTE'ler ise iyonik killerden üretilmektedir (Wu vd., 2023). Ağır NTE'lerin rezervleri daha sınırlı olmasına rağmen savunma, yenilenebilir enerji ve yüksek teknoloji uygulamaları açısından kritik öneme sahiptirler (Xu vd., 2017). Bu nedenle ağır NTE bakımından zengin iyonik killer stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Çin, dünya ağır NTE üretiminin yaklaşık %80'ini iyonik kil yataklarından karşılamakta olup, Jiangxi bölgesindeki çok sayıda yatakta üretim sürmektedir (Yang vd., 2013). Çin dışında ise Brezilya, ABD ve Güney Afrika'da üretim yapılmakta, Uganda, Avustralya, Brezilya ve Madagaskar'da çeşitli projelerde çalışmalar devam etmektedir.

Bastnasit, monazit ve ksenotim gibi geleneksel NTE yataklarında cevherlerin değerlendirilmesi için patlatma, kırma-öğütme, sınıflandırma ve karmaşık zenginleştirme işlemlerinin yanı sıra genellikle kavurma ve asidik liç uygulamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Buna karşılık, iyon adsorpsiyon tipi killerde NTE'ler kil yüzeylerine zayıf bağlarla tutunduklarından, ortam sıcaklığında tuz çözeltileri kullanılarak iyon değişimi yoluyla doğrudan kazanılabilmektedir. Bu durum, iyonik killeri geleneksel NTE kaynaklarına kıyasla daha düşük işletme maliyetine sahip ve ekonomik açıdan daha avantajlı bir kaynak haline getirmektedir (Sobri vd., 2024). İyon adsorpsiyon tipi killerden NTE geri kazanımı,

çoğunlukla amonyum sülfat çözeltileri kullanılarak uygulanan iyon değişimi temelli yerinde liç prosesine dayanmaktadır. Bu süreçte kil yüzeylerine adsorplanmış NTE iyonları, çözeltideki NH_4^+ iyonları ile yer değiştirerek sülfat formunda çözeltiye alınır. Çözeltiye geçen NTE'ler daha sonra oksalik asit ile seçici olarak çöktürülerek NTE oksalatlarına dönüştürülür. Elde edilen oksalatlar kalsinasyon işlemiyle karışık nadir toprak oksitlerine (NTO) dönüştürülmektedir. Son aşamada ise yüksek saflıkta bireysel NTE bileşiklerinin üretimi için asit liçi ve solvent ekstraksiyon gibi ileri saflaştırma yöntemleri uygulanmaktadır.

NTE ekstraksiyonuna yönelik literatürde rapor edilen seçilmiş çalışmalar bu bölümde kısaca özetlenmiştir. Ji ve Zhang (2021), 245 ppm NTE içeren kaolinit cevherinin 1,2 M HCl ile liçi sonucunda NTE geri kazanımının %20'nin altında kaldığını, ancak cevherin 600°C'de kalsine edilmesinin ardından 0,01 M HCl kullanılarak %80'in üzerinde kazanım elde edildiğini bildirmiştir. NTE kazanımından sonra, H_2SO_4 liçi sonucunda 336,95 m^2/g özgül yüzey alanına sahip gözenekli silika üretilmiştir. Ji vd. (2022) yaptıkları çalışmada iki doğal kaolinit örneğinden NTE liçi incelenmiştir. Ön işlem uygulanmadan düşük verimler (≈%10 ve %56) elde edilirken, 500-900°C kalsinasyon ön işlemi ile kazanım %93'e kadar yükselmiştir. Sonuçlar, NTE'lerin iyon-adsorpsiyon formunda değil, çoğunlukla kaolinit içinde hapsolmuş veya serbest NTE mineralleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir. Kalsinasyonun, hem hapsolmuş NTE minerallerini serbestleştirdiği hem de daha çözünebilir fazlara dönüştürdüğü için liç verimini artırdığı belirlenmiştir. Uysal vd. (2026a), Kemiklitepe (Karaman-Türkiye) boksit cevherinden NTE kazanılabilirliğini araştırmıştır. Na_2CO_3 ile alkali kavrulan boksit cevherinin su liçi ile Al kazanımı sağlanmıştır. Su liçi sonrasında elde edilen liç artığının H_2SO_4 liçi sonucunda %89 NTE kazanımı elde edilmiştir. Uysal vd., (2025) boksit ilişkili Kızıldağ (Türkiye) şeyl cevherinden NTE kazanılabilirliğini araştırmışlardır. Tüvenan cevherin optimum liç koşullarının belirlenmesi amacıyla, HCl kullanılarak liç deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar yanıt yüzey metodolojisi ile değerlendirilmiştir. Buna göre optimum liç koşulları; 1 M HCl derişimi, 98 °C liç sıcaklığı, 3 saat liç süresi ve 8,75 L/kg çözelti/cevher oranı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen NTE liç verimi %49,13 olmuştur. Optimizasyon deneyleri tüvenan cevher üzerinde gerçekleştirilmiş olması nedeniyle liç verimleri nispeten düşük kalmıştır. Liç etkinliğini artırmak amacıyla, liç öncesinde cevherin kalsinasyon ve/veya aşırı öğütme işlemleriyle aktive edilmesi önerilmiştir. Erüst ve Uysal (2026b), boksit ilişkili şeyl cevherinin asit liçi sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltisinden NTE'lerin solvent ekstraksiyonu yöntemiyle alüminyumdan seçici olarak ayrılabileceğini göstermiştir. Optimize edilmiş SX koşullarında (1,5 M D2EHPA, %50 O/A oranı, pH 1,5 ve 15 dakikalık karıştırma süresi), toplam NTE ekstraksiyon verimi %95'e ulaşmıştır. NTE'lerin ayrılmasının ardından Al ve Fe bakımından zenginleşmiş çözeltiden elektroliz yöntemiyle %97,16 verimle $Al(OH)_3$ çöktürülmüştür. Elde edilen çökelti daha sonra 1100 °C'de kalsine edilerek yaklaşık %75 Al_2O_3 tenörüne sahip kaba saflıkta α-alümina üretilmiştir.

3. GÜNCEL DEĞERLENDİRMELER

NTE'ler açısından temel sorun kaynak yetersizliği değil; çevresel etkileri düşük ve ekonomik olarak uygulanabilir üretim teknolojilerinin geliştirilmesidir. Özellikle iyon adsorpsiyon tipi killerden NTE üretiminde yaygın olarak kullanılan amonyum (NH_4^+) bazlı liç reaktifleri ciddi çevresel sorunlara yol açtığından, sürdürülebilir üretim süreçlerine yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. Bu kapsamda, NH_4^+ içermeyen Mg^{2+}, Al^{3+} ve Mg^{2+}/Ca^{2+} bazlı liç sistemleri geliştirilmiş olsa da bunların verimlilik ve seçicilik açısından amonyumlu sistemlerin gerisinde kaldığı bildirilmiştir (Xiao vd., 2015). Ayrıca, asit ve alkali liç yöntemleri NTE'lere karşı düşük seçicilikleri nedeniyle sınırlı kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda ise katı-sıvı arayüzünde iyon taşınımını hızlandırmak ve liç verimini artırmak amacıyla elektrik alan, manyetik alan ve ultrason destekli yöntemler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Manyetik işlem, iyon adsorpsiyon kilinden NTE liç verimliliğini artırırken aynı zamanda çözücü reaktifin tüketimini azaltmıştır (Qiu vd, 2008). $MgSO_4$ ile liç deneyleri sırasında ultrasonun uygulanması ise NTE liç verimliliğini önemli ölçüde artırarak, etkili ve çevre dostu olduğu belirtilmiştir (Yin vd, 2018). En güncel çalışma (Wang vd., 2023), iyonik killerden NTE'lerin yeşil, verimli ve seçici bir şekilde kazanılmasını sağlayan elektrokinetik madencilik (EKM) adı verilen yenilikçi bir yöntemdir. Elektrokinetik teknoloji, metallerin ve suyun göçünü (elektromigrasyon) hızlandırmak için doğrudan

veya alternatif bir elektrik alanının uygulanmasını içermektedir. Yerinde liç yöntemine kıyasla EKM, yaklaşık 2,6 kat daha yüksek NTE kazanımı, kullanılan liç çözeltisinde yaklaşık %80 azalma ve metalik safsızlıklarda ise yaklaşık %70 azalma gerçekleşmiştir. EKM'nin uygulanabilirliği laboratuvar ve yerinde liç deneyleriyle de kanıtlanmıştır. Güney Çin, Guangzhou'da gerçek bir iyonik kil yatağında EKM başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Bu durum endüstriyel ölçekli uygulamalara genişletilme potansiyelini göstermektedir.

Ülkemizde de NTE'ce zengin ekonomik öneme sahip killer, lateritler, boksit ve ilişkili şeyller gibi potansiyel kaynaklar belirlenmelidir. Bu bağlamda Bolkardağı bölgesinde bulunan boksit ve ilişkili şeyl yatakları, önemli bir NTE kaynağı olma potansiyeline sahip olabileceği değerlendirilmektedir (Öztürk vd., 2019). Nitekim son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, söz konusu boksit ve şeyl cevherlerinden sürdürülebilir yöntemlerle yüksek verimlerde NTE kazanımının mümkün olduğunu ortaya koymuştur (Uysal vd., 2025; Erüst vd., 2026, Uysal vd., 2026.b).

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

NTE üretimi günümüzde ağırlıklı olarak karbonatit ve kil tipi yataklardan gerçekleştirilmektedir. Karbonatit kaynaklarında fiziksel ve kimyasal zenginleştirme prosesleri nispeten zor ve maliyetli iken, kil ve ilişkili kaynakların yüksek rezervlere sahip olmaları, düşük işletme maliyetleri ve düşük radyoaktif element içerikleri gibi üstünlüklere sahiptir. Buna ek olarak kil cevherleri ekonomik ve teknolojik değeri yüksek olan ağır-NTE'ce de zengindirler. Bu avantajlar, kil ve ilişkili cevherleri geleceğin stratejik NTE kaynakları arasında öne çıkarmaktadır.

Küresel ölçekte artan NTE talebi ve olası tedarik riskleri dikkate alındığında, sürdürülebilir, çevre dostu ve ekonomik üretim teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Özellikle iyon adsorpsiyon tipi killer, karstik boksitler ve diğer kil ilişkili kaynaklardan NTE kazanımına yönelik yenilikçi liç ve saflaştırma teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çalışmaların artırılması gerekmektedir.

Ülkemiz açısından değerlendirildiğinde, NTE tedarik güvenliğinin sağlanması ve uluslararası rekabet gücünün artırılması amacıyla, Eskişehir-Beylikova yatağına alternatif olabilecek ağır NTE bakımından zengin yeni kaynakların araştırılması stratejik öneme sahiptir. Bu kapsamda, NTE bakımından zengin; kil, boksit ve ilişkili cevher yataklarının belirlenmesine yönelik jeolojik araştırmalar, ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir üretim teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanan çalışmaların desteklenmesi gerekmektedir.

5. KAYNAKLAR

Boni, M., Rollinson, G., Mondillo, N., Balassone, G., Santoro, L., 2013. Quantitative mineralogical characterization of karst bauxite deposits in the Mediterranean belt. Economic Geology, 108, 813–833.

Deady, E., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., Wall, F., 2014. Rare earth element-bearing karst bauxites in Europe. Proceedings of the European Rare Earth Resources Conference, Milos, Greece.

Erüst, C., Karacahan, M.K., Uysal, T., 2022. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 44, 436–450.

Erüst, C., Uysal, T., 2026. Solvent extraction of rare earth elements and α-alumina production from pregnant leaching solution obtained from Turkish bauxite-related ore. Separation Science and Technology, 60, 1–14.

European Commission (EC), 2023. Report on Critical Raw Materials for the EU.

Gamaletsos, P.N., Godelitsas, A., Filippidis, A., Pontikes, Y., 2019. Rare earth elements in Greek bauxites and bauxite residue: Distribution and potential recovery. Journal of Sustainable Metallurgy, 5, 20–47.

Ji, B., Li, Q., Honaker, R., Zhang, W., 2022. Rare earth element recovery from clay resources. Minerals Engineering, 175, 107278.

Ji, B., Zhang, W., 2021. Activation and leaching behavior of clay-hosted rare earth resources. Powder Technology, 394, 622-631.

Öztürk, H., Hanilçi, N., Altuncu, S., Kasapçı, C., 2019. Rare earth element resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 159, 129–143.

Qiu, T., Fang, X., Cui, L., Fang, Y., 2008. Behavior of leaching and precipitation of weathering crust ion-absorbed type rare earth ore by magnetic field. Journal of Rare Earths, 26(2), 274–278.

Sobri, N.A.M., Harun, N., Yunus, M.Y.M., 2024. A review of the ion exchange leaching method for extracting REEs from ion adsorption clay. Chemical Engineering Research and Design, 208, 94–114.

U.S. Geological Survey (USGS), 2023. Rare Earths. Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

Uysal, T., Erüst, C., Akça, M.E., Sis, H., Erdemoğlu, M., 2025. Optimization of rare earth elements recovery from Kızıldağ (Karaman, Türkiye) shale ore using response surface methodology. Physicochemical Problems of Mineral Processing 61, 205436.

Uysal, T., Muryani, M., Supriyatna, Y.I., Sumardi, S., Astuti, W., 2026a. Novel sustainable process for the recovery of aluminium and rare earth elements from high-silica bauxite. In: Proceedings of the 3rd International Online Conference on Mineral Science. MDPI, Basel, Switzerland.

Uysal, T., Hikmet, S., Murat, E., Erüst, C., 2026b. An integrated process for rare earth elements recovery and silica production from Turkish bauxite-related ores. Canadian Metallurgical Quarterly, 1–15.

Wang, G., Xu, J., Ran, L., Zhu, R., Ling, B., Liang, X., Kang, S., Wang, Y., Wei, J., Ma, L., Zhuang, Y., Zhu, J., He, H., 2023. A green and efficient technology to recover rare earth elements from weathering crusts. Nature Sustainability, 6(1), 81–92.

Wu, Z., Chen, Y., Wang, Y., Xu, Y., Lin, Z., Liang, X., Cheng, H., 2023. Review of REE adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits. Ore Geology Reviews, 157, 105446.

Xiao, Y.F., Feng, Z.Y., Huang, X.W., Huang, L., Chen, Y.Y., Wang, L.S., Long, Z.Q., 2015. Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. Leaching with magnesium sulfate. Hydrometallurgy, 153, 58–65.

Xu, C., Kynický, J., Smith, M.P., Kopriva, A., Brtnický, M., Urubek, T., Yang, Y.H., Zhao, Z., He, C., Song, W.L., 2017. Origin of heavy rare earth mineralization in South China. Nature Communications, 8(1), 14598.

Yang, X.J., Lin, A.J., Li, X.L., Wu, Y.D., Zhou, W.B., Chen, Z.H., 2013. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. Environmental Development, 8, 131–136.

Yin, S., Pei, J., Jiang, F., Li, S., Peng, J., Zhang, L., Ju, S., Srinivasakannan, C., 2018. Ultrasound-assisted leaching of rare earths from the weathered crust elution-deposited ore using magnesium sulfate without ammonia-nitrogen pollution. Ultrasonics Sonochemistry, 41, 156–162.

Polivinil Alkol (PVA) Katkılı Na-Bentonit Kompozitlerinin Yapısal, Morfolojik ve Dielektrik Özelliklerinin Deneysel ve Modelleme Yaklaşımı ile İncelenmesi

Yeşim Akar[1*], Ahmet Uğur Kaya[1], Emine Can[2]

[1]*Fizik Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, 41001, Kocaeli, Türkiye*

[2] *İstanbul Medeniyet Üniversitesi, 34700, İstanbul, Türkiye*

**Sorumlu yazar: ye.akar17@gmail.com*

ÖZET

Bu çalışmada, farklı oranlarda polivinil alkol (PVA) katkılanmış Na-bentonit kompozitlerinin yapısal, morfolojik ve dielektrik özellikleri deneysel ve modelleme yaklaşımları kullanılarak incelenmiştir. Kompozit numuneler çözeltiden karıştırma yöntemi ile hazırlanmış olup saf Na-bentonit ile birlikte 25, 50, 75, 100 ve 150 mg PVA katkılı toplam altı farklı numune üretilmiştir. Numunelerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile araştırılmıştır. FTIR sonuçları, PVA zincirleri ile bentonit yüzeyindeki hidroksil grupları arasında hidrojen bağı kaynaklı etkileşimler oluştuğunu göstermiştir. XRD analizleri ise PVA katkısının kil tabakaları arasındaki yapısal düzeni ve tabakalar arası etkileşimleri etkilediğini ortaya koymuştur. Kompozitlerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve artan PVA miktarıyla birlikte yüzey morfolojisinde belirgin değişimler gözlenmiştir. Düşük katkı oranlarında daha homojen dağılım elde edilirken, yüksek katkı oranlarında kısmi kümelenme ve yüzey kaplanması davranışları belirlenmiştir. Bu durumun ara yüzey alanı ve yük taşınım mekanizmaları üzerinde etkili olduğu değerlendirilmiştir. Dielektrik ölçümler geniş frekans aralığında gerçekleştirilmiş ve frekansa bağlı dielektrik davranış detaylı olarak analiz edilmiştir. Düşük frekans bölgesinde Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) ara yüzey polarizasyonunun baskın olduğu, yüksek frekans bölgesinde ise dipolar yönelim mekanizmalarının etkili olduğu belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik davranışı Jonscher güç yasası yaklaşımı kullanılarak modellenmiş ve iletim mekanizmasının frekans bağımlı hopping conduction davranışı sergilediği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, PVA katkısının Na-bentonit kompozitlerinin yapısal düzeni, morfolojik özellikleri ve dielektrik davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmanın, kil-polimer kompozit sistemlerinin ara yüzey temelli dielektrik mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Na-bentonit, PVA, kil-polimer kompozitleri, dielektrik özellikler, MWS polarizasyonu, Jonscher güç yasası, SEM analizi, ara yüzey polarizasyonu*

ABSTRACT

In this study, the structural, morphological, and dielectric properties of Na-bentonite composites containing different amounts of polyvinyl alcohol (PVA) were investigated using experimental and modeling approaches. Composite samples were prepared by the solution mixing method, and six different samples were produced including pristine Na-bentonite and Na-bentonite composites containing 25, 50, 75, 100, and 150 mg PVA. The structural properties of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). FTIR results indicated hydrogen-bond-based interactions between PVA chains and hydroxyl groups located on the bentonite surface. XRD analyses revealed that PVA addition affected the structural ordering and interlayer interactions of the clay structure. The morphological properties of the composites were investigated using scanning electron microscopy (SEM), and significant changes in surface morphology were observed with increasing PVA content. More homogeneous distributions were obtained at lower PVA loadings, whereas partial agglomeration and surface covering behavior were observed at higher loadings. These morphological variations were considered to influence the interfacial area and charge transport mechanisms. Dielectric measurements were carried out over a wide frequency range, and the frequency-dependent dielectric behavior was analyzed in detail. Maxwell–Wagner–Sillars (MWS)

interfacial polarization was found to dominate in the low-frequency region, while dipolar orientation mechanisms became effective at higher frequencies. In addition, electrical conductivity behavior was modeled using the Jonscher power law approach, and the conduction mechanism exhibited frequency-dependent hopping conduction behavior. The obtained results demonstrate that PVA incorporation significantly affects the structural ordering, morphological characteristics, and dielectric behavior of Na-bentonite composites. The study is expected to contribute to the understanding of interfacial dielectric mechanisms in clay–polymer composite systems.

Keywords: *Na-bentonite, PVA, clay–polymer composites, dielectric properties, MWS polarization, Jonscher power law, SEM analysis, interfacial polarization*

1. GİRİŞ

Kil mineralleri; tabakalı kristal yapıları, yüksek özgül yüzey alanları, katyon değişim kapasiteleri (CEC), adsorpsiyon özellikleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle günümüzde en yaygın araştırılan doğal inorganik malzemeler arasında yer almaktadır. Bu özellikleri sayesinde seramik, çevre teknolojileri, katalizör taşıyıcıları, sondaj çamurları, adsorbanlar ve polimer kompozitleri gibi çok farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle tabakalı yapıları ile değişebilir katyon içermeleri, kil minerallerini fonksiyonel kompozit malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir aday haline getirmiştir (Grim, 1968; Bergaya ve Lagaly, 2013).

Smektit grubu kil minerallerinin en önemli temsilcilerinden biri olan sodyum bentonit, temel olarak montmorillonit mineralinden oluşmakta olup yüksek şişme kapasitesi, geniş özgül yüzey alanı, yüksek katyon değişim kapasitesi ve tabakalar arasında su ile çeşitli organik molekülleri adsorplayabilme özelliği sayesinde polimer-kil kompozitlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Grim, 1968; Bergaya ve Lagaly, 2013). Bentonitin tabakalı yapısı içerisinde bulunan değişebilir katyonlar ve yüzey hidroksil grupları, polimer zincirleri ile güçlü ara yüzey etkileşimlerinin oluşmasına olanak sağlayarak kompozit malzemelerin fiziksel ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Ayrıca kil yüzeyinde bulunan bağlı su, değişebilir katyonlar ve elektriksel çift tabaka yapısı dielektrik davranış üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Ishida ve ark., 2000; Saltas ve ark., 2008).

Polivinil alkol (PVA), suda çözünebilen, yarı kristalin yapıya sahip, toksik olmayan, biyouyumlu ve hidroksil grupları bakımından zengin sentetik bir polimerdir. Sahip olduğu hidroksil grupları sayesinde kil yüzeyindeki hidroksil grupları ile bağ oluşturabilmekte ve böylece güçlü ara yüzey etkileşimlerinin gelişmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle PVA esaslı kil kompozitleri; ambalaj malzemeleri, membranlar, adsorbanlar, biyomedikal uygulamalar ve fonksiyonel dielektrik malzemeler gibi birçok alanda yoğun olarak araştırılmaktadır (Finch, 1992; Reddy ve ark., 2016).

Bununla birlikte literatürdeki çalışmaların büyük çoğunluğu, kil minerallerinin sürekli bir polimer matrisi içerisine ilave edilmesiyle hazırlanan kompozit sistemlere odaklanmaktadır (Ray ve Okamoto, 2003; Alexandre ve Dubois, 2000). Buna karşılık polimerin doğrudan sulu bentonit süspansiyonuna kontrollü miktarlarda yüklenmesiyle oluşan ara yüzey etkileşimlerinin ve bu etkileşimlerin dielektrik davranış üzerindeki etkisinin ayrıntılı olarak incelendiği çalışmalar oldukça sınırlıdır. Özellikle PVA'nın bentonit yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının büyük ölçüde hidrojen bağı ve yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleştiği, tabakalar arası genişlemenin ise sınırlı kaldığı bildirilmektedir. Bu durum, kompozit içerisindeki yük taşınımı ve ara yüzey kutuplanmasının ayrıntılı olarak incelenmesini gerekli kılmaktadır (Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014).

Heterojen yapıya sahip polimer-kil kompozitlerinde dielektrik davranış; dipolar yönlenme, iyonik iletkenlik, elektrot kutuplanması ve ara yüzey kutuplanması gibi birbirinden farklı mekanizmaların ortak etkisiyle oluşmaktadır (Kremer ve Schönhals, 2003). Özellikle farklı elektriksel özelliklere sahip iki faz arasında yük taşıyıcılarının birikmesi sonucu meydana gelen Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) ara yüzey kutuplanması, düşük ve orta frekans bölgelerinde dielektrik davranışı belirleyen temel mekanizmalardan biri olarak kabul edilmektedir. Kil minerallerinde bağlı su miktarı, değişebilir katyonlar ve elektriksel çift tabaka yapısı bu kutuplanmanın şiddetini doğrudan etkilemektedir (Ishida ve ark., 2000; Saltas ve ark., 2008).

Dielektrik spektroskopisi, malzemelerin frekansa bağlı permitivite ve iletkenlik davranışlarının belirlenmesinde en etkili yöntemlerden biridir. Deneysel verilerin uygun fiziksel modeller ile değerlendirilmesi, ara yüzey kutuplanmasının ve yük taşıma mekanizmalarının daha ayrıntılı olarak anlaşılmasını sağlamaktadır (Kremer ve Schönhals, 2003; Barsoukov ve Macdonald, 2018). Bu amaçla heterojen sistemlerde gevşeme davranışının açıklanmasında Maxwell–Wagner–Sillars modeli yaygın olarak kullanılırken, alternatif akım iletkenliğinin frekansa bağlı değişimi ise Jonscher'in Evrensel Güç Yasası ile tanımlanmaktadır (Jonscher, 1977; Jonscher, 1983).

Bu çalışmada farklı PVA yükleme miktarlarına sahip Na-bentonit/PVA kompozitlerinin dielektrik davranışı geniş frekans aralığında incelenmiştir. Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve XRD analizleri ile ayrıntılı olarak değerlendirilmiş olup, bu çalışmada esas olarak dielektrik özellikler üzerine odaklanılmıştır. Deneysel dielektrik verileri Maxwell–Wagner–Sillars modeli kullanılarak gevşeme parametreleri açısından değerlendirilmiş, alternatif akım iletkenliği ise Jonscher'in Evrensel Güç Yasası ile analiz edilmiştir. Böylece PVA miktarının ara yüzey kutuplanması, gevşeme davranışı ve yük taşıma mekanizması üzerindeki etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kil minerali olarak İmerys Türkiye (Çanakkale-Karabiga) tarafından temin edilen ve ana mineral fazı montmorillonit olan sodyum bentonit kullanılmıştır. Polimer bileşeni olarak ise %98 hidroliz derecesine ve 13.000–23.000 g/mol molekül ağırlığına sahip polivinil alkol (PVA, Sigma-Aldrich) tercih edilmiştir. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

2.2. Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyon

Na-bentonit/PVA kompozitleri sulu ortamda çözelti karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Öncelikle 1 g Na-bentonit, 20 mL deiyonize su içerisinde 200 rpm'de 1 saat karıştırılarak homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Ayrı bir kapta hazırlanan 25, 50, 75, 100 ve 150 mg PVA çözeltileri (30 mL) aynı karıştırma hızında 2 saat boyunca çözündürülmüş, daha sonra bentonit süspansiyonuna ilave edilerek homojen karışımlar elde edilmiştir. Hazırlanan süspansiyonlar vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve yaklaşık 12 saat boyunca kurutularak kompozit numuneler hazırlanmıştır.

Kompozitlerin yapısal karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin morfolojik özellikleri Thermo Scientific Quattro S taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. Dielektrik ölçümler Wayne Kerr 6500B empedans analizörü kullanılarak 20 Hz–3 MHz frekans aralığında ve 1 Vrms uygulama geriliminde gerçekleştirilmiştir. Deneysel dielektrik verileri Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) modeli ile analiz edilmiş, alternatif akım iletkenliği ise Jonscher'in Evrensel Güç Yasası kullanılarak değerlendirilmiştir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

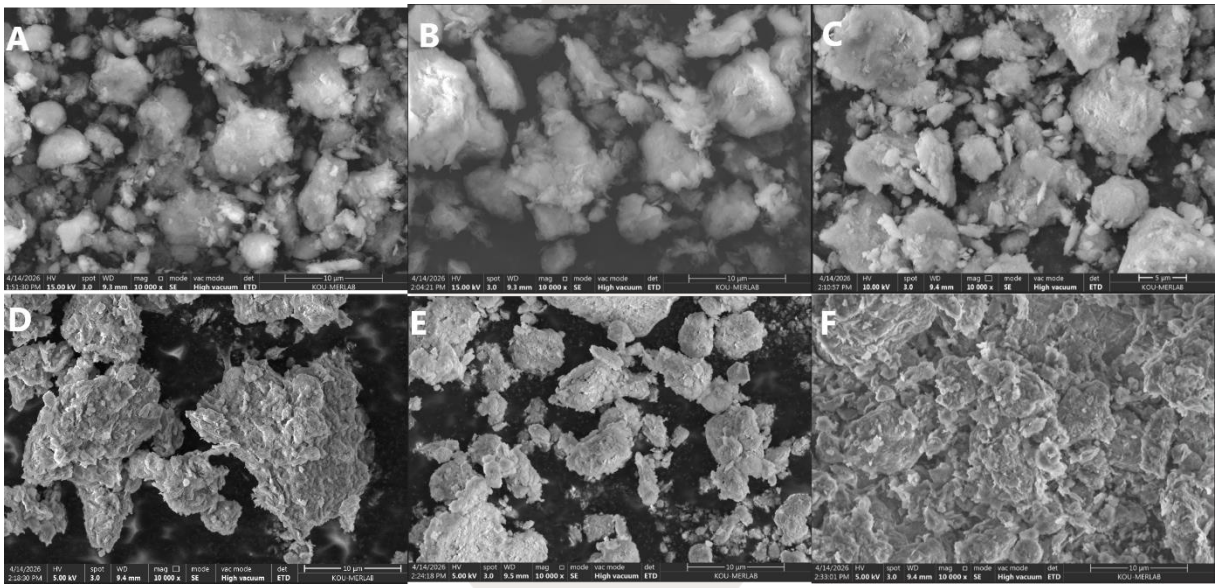
3.1. Yapısal karakterizasyon

Na-bentonit/PVA kompozitlerinin yapısal özellikleri FTIR ve XRD analizleri ile önceki çalışmamızda ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. FTIR analizlerinde, PVA'nın karakteristik O–H gerilme bandı ile bentonitin yüzey hidroksil gruplarına ait bantlarda gözlenen dalga sayısı kaymaları, PVA ile Na-bentonit arasında hidrojen bağına dayalı güçlü ara yüzey etkileşimlerinin oluştuğunu göstermiştir. Buna karşın, bentonitin yapısal hidroksil grubuna ait 3632 cm^{-1} bandında belirgin bir değişim gözlenmemesi, PVA'nın kil tabakaları arasına interkale olmadığını ve etkileşimin esas olarak kil yüzeyinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca yüzey suyuna ait yaklaşık 3465 cm^{-1} bandındaki kaymalar, polimer-kil etkileşiminin adsorbe su moleküllerinin bağlanma ortamını değiştirdiğini göstermektedir (Turhan ve ark., 2013; Wang ve ark., 2005; Akar ve Kaya, 2025).

XRD analizleri de FTIR sonuçlarını desteklemiştir. Saf Na-bentonitte bazal düzlem uzaklığı (d_{001}) 1,27 nm olarak belirlenirken, PVA ilavesi ile bu değer 1,23–1,26 nm aralığında değişmiş ve tabakalar arası mesafede belirgin bir genişleme gözlenmemiştir. Özellikle 150 mg PVA içeren kompozitte d_{001} değerinin 1,23 nm'ye düşmesi, PVA'nın kil galerilerine interkale olmak yerine tabaka yüzeyleri ve kenar bölgeleri ile etkileştiğini göstermektedir. FTIR ve XRD sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, Na-bentonit/PVA kompozitlerinde baskın etkileşim mekanizmasının yüzey adsorpsiyonu ve hidrojen bağı oluşumu olduğu anlaşılmaktadır. Bu yapısal bulgular ayrıntılı olarak önceki çalışmamızda sunulmuş olup, mevcut çalışma da dielektrik davranışın yorumlanmasına temel oluşturması amacıyla özetlenmiştir (Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014; Akar ve Kaya, 2025).

3.2. SEM Analizi

Na-bentonit ve farklı oranlarda PVA katkısı içeren kompozit numunelerin yüzey morfolojileri SEM analizleri ile incelenmiş olup temsilî görüntüler Şekil 1'de verilmiştir. Saf Na-bentonit numunesinde düzensiz şekilde istiflenmiş tabakalı (lamelli) yapı ve belirgin tabaka kenarları gözlenmektedir. Bu morfoloji smektit grubu kil minerallerine özgü karakteristik bir yapı olup yüksek özgül yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesinin temelini oluşturmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2013; Brigatti ve ark., 2006).



Şekil 1. Na/Bentonit-PVA Kompozitlerin SEM görüntüleri (X10.000) (A.Na/Bentonit B.25mg PVA-C.50mg PVA-D.75mg PVA-E.100mg PVA-F.150mg PVA)

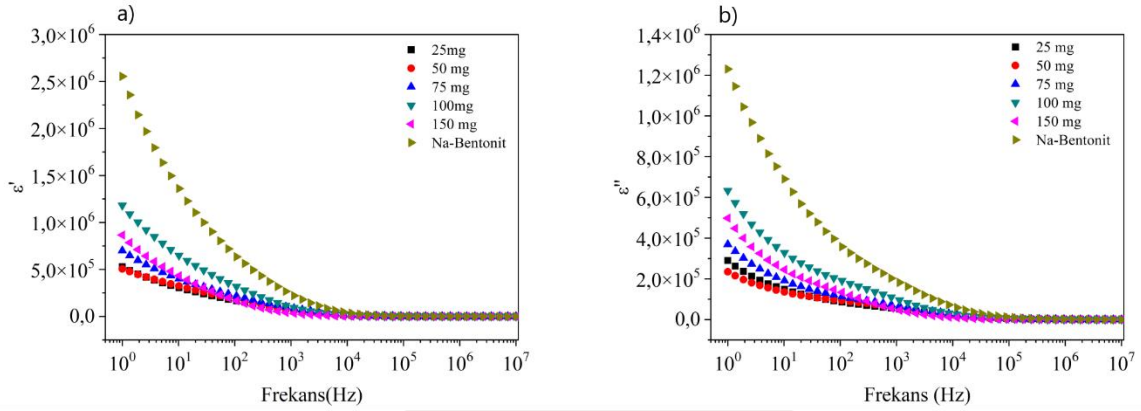
PVA ilavesiyle birlikte kil yüzeyinde belirgin morfolojik değişimler meydana gelmiştir. Düşük katkı oranlarında (25 ve 50 mg) PVA'nın kil yüzeyine homojen şekilde dağıldığı ve tabakalı yapıyı büyük ölçüde koruyarak yüzey kaplanmasına neden olduğu gözlenmiştir. PVA miktarının artırılmasıyla birlikte (75 ve özellikle 100 mg) yüzey kaplanmasının daha düzenli hâle geldiği ve polimer ile kil arasında daha etkin bir ara yüzey oluştuğu belirlenmiştir. Buna karşılık 150 mg PVA katkılı numunede yer yer polimer aglomerasyonları görülmüş, yüksek polimer içeriğinin homojen dağılımı kısmen sınırlandırdığı anlaşılmıştır. Benzer morfolojik değişimler PVA/kil kompozitleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda da rapor edilmiştir (Turhan ve ark., 2013; Ray ve Okamoto, 2003).

SEM gözlemleri, FTIR analizlerinde belirlenen hidrojen bağı etkileşimleri ve XRD analizlerinde bazal düzlem mesafesinin büyük ölçüde korunması ile birlikte değerlendirildiğinde, PVA moleküllerinin Na-bentonit tabakaları arasına interkale olmaktan ziyade kil yüzeyi ve tabaka kenarlarında adsorplanarak kompozit yapıyı oluşturduğunu göstermektedir. Özellikle 100 mg PVA katkılı numunede gözlenen daha homojen yüzey morfolojisi, polimer-kil etkileşiminin en etkin olduğu kompozisyonlardan biri olduğunu düşündürmektedir.

SEM analizlerinden elde edilen bu bulgular, sonraki bölümde sunulan BET sonuçları ile de uyumludur. Yüzey kaplanmasının artması ve yüksek PVA yüklemelerinde gözlenen aglomerasyon eğilimi, özgül yüzey alanı ve gözenek yapısında meydana gelen değişimlerin morfolojik temelini açıklamaktadır. Böylece FTIR, XRD ve SEM analizleri birlikte değerlendirildiğinde, Na-bentonit/PVA kompozitlerinde baskın etkileşim mekanizmasının yüzey adsorpsiyonu ve hidrojen bağı oluşumu olduğu açıkça ortaya konulmaktadır.

3.3. Dielektrik Özellikler

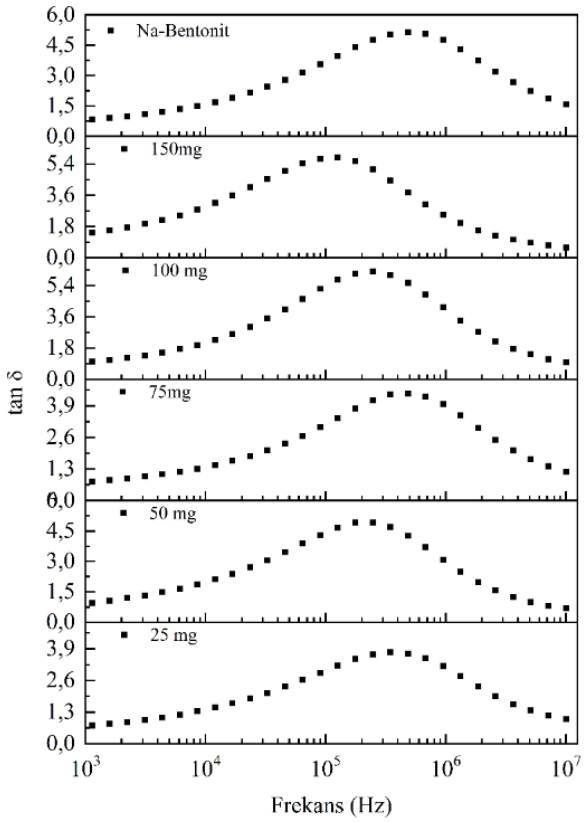
Na-bentonit/PVA kompozitlerinin frekansa bağlı dielektrik davranışı, kompleks dielektrik sabiti (ε′), dielektrik kayıp faktörü (ε″) ve kayıp tanjantı (tanδ) parametreleri kullanılarak önceki çalışmamızda ayrıntılı olarak incelenmiştir. FTIR analizlerinde adsorbe suya ait O–H gerilme bandının yaklaşık 3436 cm^{-1}'den 3444–3448 cm^{-1} aralığına kayması, buna karşın yapısal Al–OH bandının 3632 cm^{-1}'de korunması ve XRD analizlerinde bazal düzlem aralığının (d_{001}) yaklaşık 1,27 nm civarında kalması, PVA'nın bentonit tabakaları arasına önemli ölçüde interkale olmaktan ziyade kil yüzeyine hidrojen bağları ile adsorplandığını göstermiştir. Bu yapısal değişimler, kompozitlerin dielektrik davranışını belirleyen ara yüzey etkileşimlerinin temelini oluşturmaktadır (Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014; Akar ve Kaya, 2025).



Şekil 2. Na-Bentonit ve PVA-Na-Bentonit kompozitlerin a: Reel permitivite değerleri (ε').b: dielektrik kaybının (ε") frekansa bağlı değişimi

Kompleks dielektrik sabiti (ε′) eğrileri incelendiğinde, tüm numunelerde ε′ değerlerinin frekansın artmasıyla birlikte azaldığı belirlenmiştir. Saf Na-bentonit numunesinde yaklaşık 20 Hz'de ε′ değeri 1.11×10^6 olarak ölçülürken, PVA ilavesiyle bu değer 25, 50, 75, 100 ve 150 mg kompozitlerinde sırasıyla 2.60×10^5, 2.81×10^5, 3.41×10^5, 5.39×10^5 ve 3.48×10^5 olarak belirlenmiştir. Düşük frekans bölgesindeki bu azalma, FTIR'da gözlenen hidrojen bağı oluşumu ve XRD'de tabakalar arası mesafenin büyük ölçüde korunmasıyla birlikte değerlendirildiğinde, PVA'nın kil yüzeyini kaplayarak serbest yük taşıyıcılarının hareketini sınırlandırdığı ve ara yüzey kutuplanmasını değiştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Buna karşılık 10 MHz'de tüm numunelerin ε′ değerleri 42–128 aralığında olup, yüksek frekanslarda yalnızca elektronik ve atomik kutuplanmanın etkin kaldığını göstermektedir (Kremer ve Schönhals, 2003; Barsoukov ve Macdonald, 2018).

Dielektrik kayıp faktörü (ε″) eğrileri de benzer şekilde düşük frekanslarda yüksek, frekans arttıkça ise azalan bir davranış sergilemiştir. Düşük frekansta gözlenen yüksek ε″ değerleri, elektrot kutuplanması ve ara yüzeyde yük birikimi ile ilişkilendirilirken, PVA ilavesiyle birlikte bu etkinin giderek azaldığı belirlenmiştir. FTIR analizlerinde adsorbe su bandındaki kayma ve XRD analizlerinde belirgin bir interkalasyonun gözlenmemesi, PVA'nın kil yüzeyinde oluşturduğu hidrojen bağlarının yük taşıyıcılarının hareketliliğini sınırlandırdığını ve buna bağlı olarak dielektrik kayıp davranışını değiştirdiğini göstermektedir (Wang ve ark., 2005).



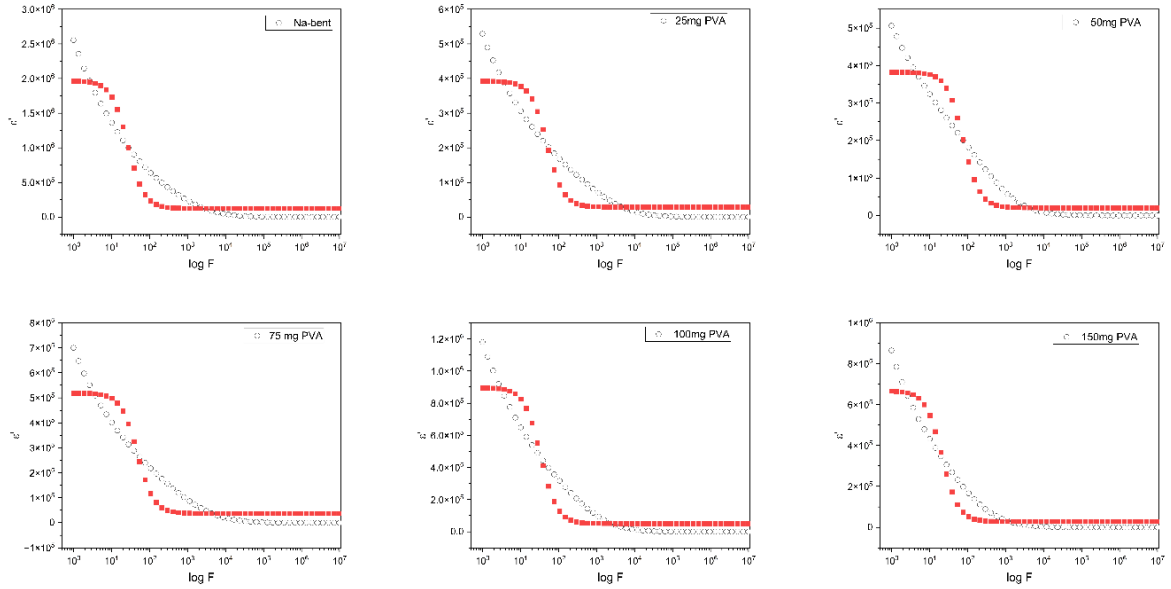
Şekil 3. Na-Bentonit ve PVA/Na-Bentonit kompozitlerin tanδ eğrileri.

Tanδ eğrileri incelendiğinde tüm kompozitlerde karakteristik gevşeme maksimumları elde edilmiş ve bu maksimumların PVA miktarına bağlı olarak frekans ekseninde yer değiştirdiği belirlenmiştir. Maksimum tanδ değeri 100 mg PVA içeren kompozitte 6.20 olarak hesaplanırken, 25, 50, 75 ve 150 mg kompozitlerinde bu değerler sırasıyla 3.77, 4.92, 4.40 ve 5.76 olarak belirlenmiştir. Ayrıca gevşeme maksimumlarının yaklaşık 1.26×10^5–4.84×10^5 Hz frekans aralığında gerçekleşmesi, PVA yükleme miktarının dipolar gevşeme süreçleri ve ara yüzey kutuplanması üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. FTIR analizleri ve XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, gevşeme davranışının temel olarak polimer–kil ara yüzeyinde gelişen yük birikiminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır (Reddy ve ark., 2016; Jose ve ark., 2014; Wang ve ark., 2005).

Bununla birlikte ε′, ε″ ve tanδ eğrileri, kompozitlerin dielektrik davranışındaki genel eğilimleri ortaya koymasına rağmen, gevşeme mekanizmasının karakteristik parametrelerinin nicel olarak belirlenmesi için yeterli değildir. Bu nedenle deneysel ε′ verileri Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) gevşeme modeli, alternatif akım iletkenliği ise Jonscher'in Evrensel Güç Yasası kullanılarak ayrıntılı olarak analiz edilmiş ve PVA yükleme miktarının ara yüzey kutuplanması ile yük taşıma mekanizması üzerindeki etkisi nicel olarak değerlendirilmiştir.

3.4. Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) Analizi

Kompozitlerde gözlenen dielektrik gevşeme davranışının nicel olarak belirlenebilmesi amacıyla deneysel ε′ verileri Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Her numune için farklı frekans aralıklarında gerçekleştirilen modellemeler sonucunda, deneysel veriyi en iyi temsil eden bölge belirleme katsayısının (R^2) maksimum olduğu frekans aralığı esas alınarak seçilmiş ve model parametreleri bu aralık üzerinden hesaplanmıştır. Böylece gevşeme süresi (τ), karakteristik gevşeme frekansı (fc), statik dielektrik sabiti (εs) ve yüksek frekans dielektrik sabiti (ε∞) değerleri, MWS mekanizmasının baskın olduğu frekans bölgesinden elde edilmiştir (Macdonald, 1987; Kremer ve Schönhals, 2003).



Şekil 4. Na-bentonit ve Na-bent/PVA kompozitlerin deneysel ve Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) modeli ile uyumlanmış reel geçirgenlik (ε′) spektrumları. İçi boş daireler: deneysel veriler; kırmızı kareler: MWS modeli uyumları.

Modelleme sonuçları, tüm numunelerde MWS modelinin deneysel ε′ verileri ile oldukça yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Elde edilen R^2 değerlerinin 0.9904–0.9914 aralığında olması, seçilen frekans aralıklarında ara yüzey kutuplanmasının kompozitlerin dielektrik davranışını başarıyla açıkladığını göstermektedir. Saf Na-bentonitte gevşeme süresi 1.92×10^{-5} s olarak hesaplanırken, 25 mg PVA ilavesiyle bu değer 1.05×10^{-5} s'ye düşmüş ve karakteristik gevşeme frekansı 8.29 kHz'den 15.14 kHz'e yükselmiştir. Bu değişim, düşük PVA yüklemelerinde polimer zincirlerinin bentonit yüzeyine adsorplanarak hidrojen bağları oluşturması, ara yüzeydeki serbest yük taşıyıcılarının hareketini düzenlemesi ve yüklerin daha kısa sürede denge konumuna ulaşması ile ilişkilendirilebilir (Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014; Bergaya ve Lagaly, 2013).

PVA miktarının artırılmasıyla birlikte gevşeme parametrelerinde doğrusal olmayan bir değişim gözlenmiştir. 50 mg ve 75 mg PVA içeren kompozitlerde gevşeme süresi sırasıyla 2.85×10^{-5} s ve 2.26×10^{-5} s olarak artarken, karakteristik gevşeme frekansı 5.58 ve 7.04 kHz'e düşmüştür. Bu durum, artan polimer miktarıyla birlikte ara yüzey yapısının yeniden düzenlenmeye başlaması ve yük taşıyıcılarının hareketliliğinin kısmen sınırlandırılması ile açıklanabilir. Buna karşılık 100 mg PVA içeren kompozitte gevşeme süresi yeniden 1.46×10^{-5} s'ye gerilemiş, karakteristik gevşeme frekansı ise 10.90 kHz'e yükselmiştir. Ayrıca bu numune $R^2 = 0.9914$ ile modelin deneysel verilere en yüksek uyumu gösterdiği kompozisyon olmuştur. FTIR'da hidrojen bağı oluşumunu gösteren bant kaymaları, XRD'de interkalasyonun sınırlı kalması ve dielektrik ölçümlerde gözlenen kontrollü permitivite değişimi birlikte değerlendirildiğinde, 100 mg PVA yüklemesinin polimer ile kil yüzeyi arasında optimum ara yüzey yapısını oluşturduğu söylenebilir. Daha yüksek PVA yüklemesinde (150 mg) ise gevşeme süresi belirgin şekilde artarak 7.60×10^{-5} s'ye ulaşmış ve gevşeme frekansı 2.09 kHz'e düşmüştür. Bu sonuç, yüksek polimer yüklemelerinde polimer fazının baskın hâle gelmesi ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin artması nedeniyle ara yüzey yük taşınımının yavaşladığını düşündürmektedir (Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014).

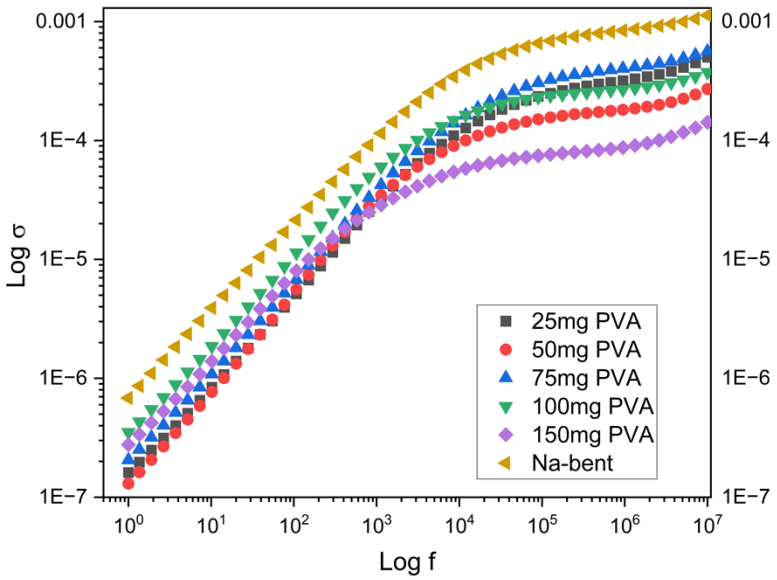
MWS modelinden elde edilen bu sonuçlar, FTIR, XRD ve deneysel dielektrik ölçümleri ile birlikte değerlendirildiğinde ortak bir mekanizmayı işaret etmektedir. FTIR analizlerinde adsorbe suya ait O–H bandının 3436 cm^{-1}'den 3444–3448 cm^{-1} aralığına kayması ve yapısal Al–OH bandının 3632 cm^{-1}'de korunması, PVA'nın bentonit yüzeyine hidrojen bağları aracılığıyla adsorplandığını göstermektedir. Benzer şekilde XRD analizlerinde bazal düzlem aralığının yaklaşık 1,27 nm olarak korunması, önemli bir interkalasyon gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır. Buna paralel olarak ε′ değerlerinde düşük

frekansta gözlenen azalma, ε″ eğrilerinde elektrot kutuplanmasının baskılanması ve tanδ eğrilerinde gevşeme maksimumlarının 1.26×10^5–4.84×10^5 Hz aralığında yer değiştirmesi, MWS modelinden elde edilen τ ve fc değişimleri ile uyumlu bulunmuştur (Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014; Akar ve Kaya, 2025).

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, 100 mg PVA içeren kompozitin en dengeli ara yüzey yapısını oluşturduğu söylenebilir. Bu kompozit, yüksek model uyumu ($R^2 = 0.9914$), uygun gevşeme süresi (1.46×10^{-5} s), yüksek karakteristik gevşeme frekansı (10.90 kHz) ve deneysel dielektrik eğrilerinde gözlenen belirgin ancak kontrollü gevşeme davranışı ile diğer kompozitlerden ayrılmaktadır. Buna karşılık 150 mg PVA yüklemesinde gevşeme süresinin belirgin şekilde uzaması ve gevşeme frekansının düşmesi, polimer fazının baskın hâle gelmesiyle ara yüzey yük taşınımının sınırlandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, Na-bentonit/PVA kompozitlerinde dielektrik davranışın yalnızca polimer miktarına değil, PVA'nın kil yüzeyindeki dağılımına ve oluşturduğu ara yüzey yapısına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır.

3.5. Jonscher'in Evrensel Güç Yasası Analizi

Alternatif akım iletkenliği (σ_ac) verileri, frekansa bağlı yük taşıma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla Jonscher'in Evrensel Güç Yasası kullanılarak analiz edilmiştir. Modelleme öncesinde logσ–logf eğrilerinin birinci ve ikinci türevleri değerlendirilerek doğrusal iletim bölgesi belirlenmiş ve her numune için model yalnızca bu frekans aralığına uygulanmıştır. Böylece hesaplanan s parametresi ve model sabitleri, frekansa bağlı iletimin baskın olduğu bölgeden elde edilmiştir (Jonscher, 1977; Jonscher, 1983; Funke, 1993).



Şekil 5. Na-bentonit ve farklı PVA yükleme miktarlarına sahip Na-bentonit/PVA kompozitlerinin frekansa bağlı alternatif akım iletkenliği (σ_ac) eğrileri.

Alternatif akım iletkenliği eğrileri, PVA ilavesiyle birlikte yalnızca iletkenlik seviyesinin değil, frekansa bağlı iletim davranışının da değiştiğini göstermektedir. Na-bentonitte gözlenen yüksek σ_ac değerleri, hareketli Na^+ iyonları ve adsorbe suyun katkısıyla ilişkilendirilirken, PVA ilavesiyle hidrojen bağlarının oluşması ve polimerin kil yüzeyini kaplaması, yük taşıma yollarını yeniden düzenlemiş ve frekansa bağlı iletim mekanizmasını değiştirmiştir. (Jonscher, 1983; Funke, 1993; Kremer ve Schönhals, 2003; Wang ve ark., 2005; Jose ve ark., 2014). MWS analizinde belirlenen gevşeme bölgesinin ardından alternatif akım iletiminin baskın hâle gelmesi, ara yüzey kutuplanmasından frekansa bağlı yük taşınımına geçişi açıkça ortaya koymaktadır (Barsoukov ve Macdonald, 2018; Kremer ve Schönhals, 2003).

Modelleme sonucunda elde edilen s parametreleri 0.79–1.00 aralığında değişmiştir. Saf Na-bentonitte s ≈ 0.88 olarak belirlenirken, 25 mg PVA ilavesiyle 0.79'a düşmüş, 50 mg, 75 mg, 100 mg ve 150 mg kompozitlerinde sırasıyla yaklaşık 0.90, 0.82, 0.95 ve 1.00 değerleri elde edilmiştir. Bu değişim, PVA yükleme miktarına bağlı olarak yük taşıyıcılarının frekansa bağlı hareket mekanizmasının değiştiğini göstermektedir. Literatürde 0<s<1 aralığındaki değerlerin düzensiz katılarda hopping (atlamalı) iletim mekanizmasının karakteristik göstergesi olduğu bildirilmektedir (Jonscher, 1983; Elliott, 1987; Funke, 1993). Alternatif akım iletkenliği eğrileri incelendiğinde, düşük frekans bölgesinde (≈1–10^2 Hz) elektrot kutuplanmasının baskın olduğu, orta frekanslarda (≈10^3–10^5 Hz) Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) ara yüzey kutuplanmasının etkili olduğu ve daha yüksek frekanslarda (≈10^5–10^7 Hz) frekansa bağlı alternatif akım iletim mekanizmasının Jonscher davranışı ile tanımlandığı görülmektedir. Özellikle tanδ eğrilerinde belirlenen gevşeme maksimumları (1.26 × 10^5–4.84 × 10^5 Hz) MWS mekanizmasının karakteristik geçiş bölgesini oluştururken, bu bölgenin üzerinde logσ–logf eğrilerinde doğrusal davranışın belirginleşmesi Jonscher modelinin uygulanabilirliğini doğrulamaktadır (Jonscher, 1983; Kremer ve Schönhals, 2003; Barsoukov ve Macdonald, 2018).

4. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, farklı PVA yükleme miktarlarının Na-bentonitin yapısal, morfolojik ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi kapsamlı olarak incelenmiştir. FTIR analizlerinde adsorbe su bandının 3436 cm^{-1}'den 3444–3448 cm^{-1} aralığına kayması ve XRD analizlerinde bazal düzlem aralığının (d_{001} ≈ 1,27 nm) büyük ölçüde korunması, PVA'nın bentonit tabakaları arasına önemli ölçüde interkale olmaktan ziyade kil yüzeyine hidrojen bağları aracılığıyla adsorplandığını göstermiştir. Bu yorum, SEM görüntülerinde özellikle 100 mg PVA yüklemesinde gözlenen daha homojen yüzey morfolojisi ile desteklenmiştir.

Dielektrik ölçümler, PVA ilavesinin kompozitlerin ara yüzey kutuplanmasını ve frekansa bağlı gevşeme davranışını önemli ölçüde değiştirdiğini ortaya koymuştur. ε′, ε″ ve tanδ eğrilerinde gözlenen değişimler, MWS modeli ile yüksek doğrulukta (R^2 > 0.99) açıklanmış; gevşeme süresi (τ) ve karakteristik gevşeme frekansı (fc) değerleri, PVA miktarına bağlı olarak sistematik değişimler göstermiştir. Özellikle 100 mg PVA içeren kompozit, R^2 = 0.9914, τ = 1.46 × 10^{-5} s ve fc = 10.90 kHz değerleriyle en dengeli ara yüzey gevşeme davranışını sergilemiştir.

Alternatif akım iletkenliğinin Jonscher'in Evrensel Güç Yasası ile modellenmesi sonucunda, s parametrelerinin yaklaşık 0.79–1.00 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Na-bentonit/PVA kompozitlerinde frekansa bağlı hopping karakterli yük taşınımının baskın olduğunu göstermektedir. Logσ–logf eğrilerinin türevleri kullanılarak belirlenen doğrusal frekans bölgeleri, elektrot kutuplanması, Maxwell–Wagner ara yüzey kutuplanması ve frekansa bağlı alternatif akım iletimi arasında belirgin bir geçiş bulunduğunu ortaya koymuştur. Böylece PVA ilavesinin yalnızca yapısal özellikleri değil, aynı zamanda ara yüzey kutuplanmasını ve alternatif akım iletim mekanizmasını da kontrol ettiği gösterilmiştir.

Elde edilen bulgular, Na-bentonit/PVA kompozitlerinin frekansa bağlı dielektrik özelliklerinin ayarlanabilir olduğunu ve bu malzemelerin enerji depolama sistemleri, kapasitif sensörler, esnek elektronikler, elektromanyetik girişim (EMI) zırhlama malzemeleri ve dielektrik tabanlı kompozit uygulamaları için umut verici adaylar olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu çalışma, MWS ve Jonscher modellerinin birlikte değerlendirilmesiyle ara yüzey kutuplanması ve yük taşıma mekanizmasının eş zamanlı olarak açıklanabileceğini ortaya koyarak, kil-polimer kompozitlerinin dielektrik davranışının anlaşılmasına katkı sağlamakta ve yüksek performanslı dielektrik kompozitlerin tasarımına yönelik önemli bir bilimsel altyapı sunmaktadır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, KOCAELİ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (GAP/KAP) tarafından desteklenen 5130 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, sağlanan finansal destekten dolayı teşekkür eder.

6. KAYNAKLAR

Akar, Y., Kaya, A.U., 2025. Investigation of structural, thermal and dielectric properties of PVA/Na-Bentonite composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 40:1,287-295

Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **28** (1–2), 1–63.

Barsoukov, E., Macdonald, J.R., 2018. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.

Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. Handbook of Clay Science. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science*, Vol. 5. Elsevier, Amsterdam.

Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 19–86.

Elliott, S.R., 1987. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors. *Advances in Physics*, 36, 135–217.

Finch, C.A., 1992. *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester.

Funke, K., 1993. Jump relaxation in solid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*, **22**, 111–195.

Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. 2nd Edition. McGraw-Hill, New York.

Ishida, H., Campbell, S., Blackwell, J., 2000. General approach to nanocomposite preparation. *Chemistry of Materials*, **12**, 1260–1267.

Jose, T., George, S.C., Maya, M.G., Maria, H.J., Wilson, R., Thomas, S., 2014. Effect of Bentonite Clay on the Mechanical, Thermal, and Pervaporation Performance of the Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 16820–16831.

Jonscher, A.K., 1977. The universal dielectric response. *Nature*, **267**, 673–679.

Jonscher, A.K., 1983. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics Press, London.

Kremer, F., Schönhals, A., 2003. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Berlin.

Macdonald, J.R., 1987. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley & Sons, New York.

Ray, S.S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, **28**, 1539–1641.

Reddy A. B., Manjula B., Jayaramudu1 T., Sadiku E. R., 2016. Fluorouracil Loaded Chitosan–PVA/Na+MMT Nanocomposite Films for Drug Release and Antimicrobial Activity, *Nano-Micro Lett.*, 8 (3), 260–269.

Saltas, V.; Vallianatos, F.; Triantis, 2008. Dielectric properties of nonswelling bentonite: The effect of temperature and water saturation, D. J. Non-Crystalline Solids, 354, 5533.

Turhan Y., Alp Z.G., Alkan M., Doğan M., Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites, Microporous and Mesoporous Materials, 174, 144- 153, 2013.

Wang H.W., Shieh C.F., Chang K.C., Chu H.C., 2005. Synthesis and dielectric properties of poly(methyl methacrylate)–clay nanocomposite materials, Journal of Applied Polymer Science, 97, 2175–2181.

Current Status and Evolution of the Global Clay Supply in the Ceramic Industry

Jorge J. Bakali[1]

[1]*Jorge Bakali Ceramic Technology Consultant, 12071 Castellón de la Plana, SPAIN*

**Corresponding author: jorge@jjbakali.com*

1. INTRODUCTION

The ceramic tile industry is one of the largest consumers of industrial minerals worldwide, producing more than 15 billion m² of ceramic tiles annually, in addition to sanitaryware, tableware, and technical ceramics. Among the raw materials used in ceramic body formulations, clays represent the most critical component due to their direct influence on plasticity, rheological behavior, shaping, drying, sintering, fired whiteness, and mechanical performance.

For decades, the ceramic industry has relied on a global network of raw material suppliers, allowing manufacturers to optimize formulations by combining clays with complementary mineralogical and technological characteristics. This international supply model has contributed significantly to the production of high-performance porcelain stoneware and other white-body ceramics.

However, the increasing dependence on imported raw materials has also exposed the industry to external risks. Recent geopolitical conflicts, disruptions in international logistics, rising transportation costs, environmental restrictions on mining activities, and growing sustainability requirements have fundamentally changed the availability of strategic ceramic raw materials. These developments have transformed raw material procurement from a purely technical issue into a strategic component of industrial competitiveness.

This work reviews the current status of the global clay supply for the ceramic industry, analyzes the impact of recent disruptions, and discusses the opportunities offered by alternative clay sources, with particular emphasis on Indian kaolinitic clays.

2. THE GLOBAL CLAY SUPPLY CHALLENGE

The ceramic industry has traditionally depended on highly specialized clay deposits distributed across different regions of the world. The quality requirements demanded by porcelain tile production cannot always be satisfied using local resources alone, making international trade essential for maintaining product quality and process stability.

European ceramic clusters, particularly those located in Spain and Italy, have historically imported significant quantities of white-burning plastic clays to complement domestic raw materials. Prior to 2022, imports represented approximately 42% of white clay consumption in Spain and nearly 64% in Italy, illustrating the high degree of dependence on foreign suppliers. The interruption of these supply chains has highlighted the vulnerability of current sourcing strategies.

In parallel, additional factors are increasing pressure on raw material availability. Environmental regulations are progressively limiting quarry development in several countries, while stricter permitting procedures reduce extraction capacity. At the same time, longer transportation distances increase both logistics costs and the carbon footprint associated with ceramic production. Consequently, securing stable and diversified clay supplies has become one of the main strategic priorities for ceramic manufacturers.

3. TRADITIONAL ROLE OF UKRAINIAN CLAYS

Among all internationally traded ceramic raw materials, Ukrainian clays have occupied a unique position for several decades. Their combination of high plasticity, low concentrations of iron and

titanium oxides, excellent rheological behavior, and high fired whiteness has made them one of the preferred raw materials for porcelain tile manufacturing.

These properties enabled manufacturers to formulate ceramic bodies with excellent processing characteristics while maintaining high production efficiency and consistent product quality. As a result, Ukrainian clays became deeply integrated into the formulations used by many European ceramic producers.

The geopolitical conflict initiated in 2022 severely disrupted this well-established supply chain. Export limitations and logistical constraints forced manufacturers to rapidly reformulate ceramic bodies using alternative materials. Besides creating immediate shortages, the crisis demonstrated that excessive dependence on a single geographical source represents a significant industrial risk, emphasizing the need for more resilient sourcing strategies.

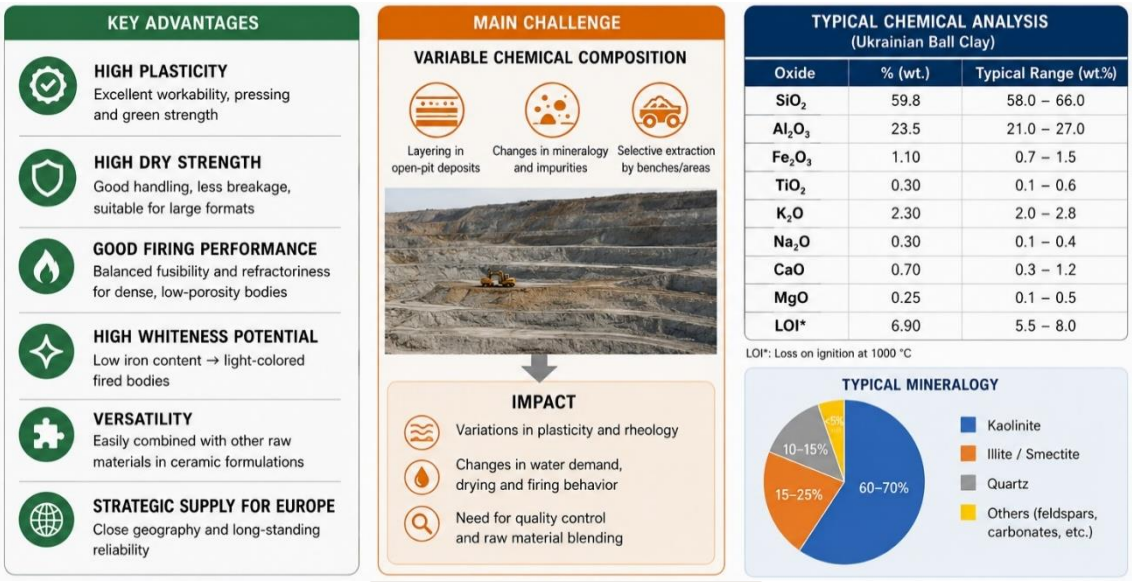


Figure 1. Main characteristics of Ukrainian ball clays: key technological advantages, compositional variability, and typical chemical and mineralogical composition.

4. ALTERNATIVE RAW MATERIAL SOURCES

The search for substitute materials has focused on several complementary options. Ball clays remain one of the most technically reliable alternatives due to their consistent mineralogical composition, excellent plasticity, and low impurity content. Nevertheless, their increasing cost, limited reserves, and environmental restrictions affecting extraction considerably limit their capacity to fully replace Ukrainian supplies.

Domestic European clays continue to play an important role. In Spain, deposits located in Teruel and Asturias are widely incorporated into ceramic formulations, often combined with imported materials from Portugal and Romania to achieve the desired balance between plasticity, whiteness, and firing behavior.

Outside Europe, Brazilian clay deposits are attracting increasing industrial interest due to their large reserves and favorable mineralogical characteristics. Although further characterization remains necessary, these resources represent an additional opportunity for supply diversification.

Rather than replacing one raw material with another, current industrial practice increasingly relies on optimizing ceramic formulations by combining multiple clay sources. This approach enhances supply flexibility while maintaining the technological properties required for high-quality porcelain stoneware production.

5. INDIAN CLAYS AS A FUTURE STRATEGIC RESOURCE

Among the emerging alternatives, Indian white clays appear particularly promising for future ceramic applications.

Several deposits are characterized by high kaolinite contents and alumina concentrations exceeding 30 wt.%, combined with relatively low levels of coloring oxides. These characteristics provide excellent fired whiteness, high refractoriness, and good compatibility with porcelain tile formulations.

The abundance of clay reserves across different geological regions of India represents another significant advantage. Unlike more mature producing regions, India still possesses substantial undeveloped resources capable of supporting long-term industrial demand.

Nevertheless, industrial implementation requires comprehensive characterization beyond chemical composition. Mineralogical variability, particle size distribution, plasticity, rheological performance, drying behavior, and sintering characteristics must all be evaluated before large-scale substitution becomes feasible.

Preliminary formulation strategies indicate that Indian clays can successfully complement local European clays, reducing dependence on traditional suppliers while maintaining the technological requirements demanded by modern porcelain stoneware manufacturing.

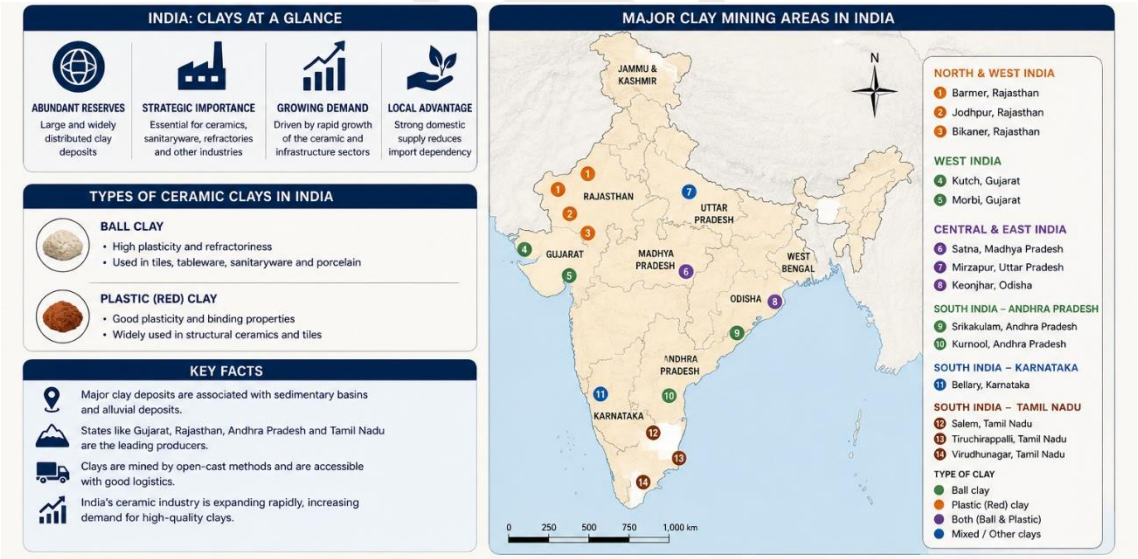


Figure 2. Overview of India's clay resources and the geographical distribution of the major ceramic clay mining areas.

6. CONCLUSIONS

The global clay market is currently undergoing one of its most significant transformations in recent decades. Geopolitical instability, supply chain disruptions, environmental constraints, and increasing sustainability requirements have fundamentally changed the way ceramic manufacturers approach raw material procurement.

The reduction in the availability of Ukrainian clays has accelerated the search for alternative resources and encouraged the development of more diversified sourcing strategies. Rather than relying on a single premium raw material, future ceramic formulations will increasingly integrate local clays, Ball Clays, Brazilian resources, and emerging materials from India.

Among these alternatives, Indian kaolinitic clays offer particularly attractive prospects due to their favorable mineralogical composition, high alumina content, abundant reserves, and compatibility with high-performance ceramic formulations.

Ultimately, the competitiveness of the ceramic industry will depend not only on the quality of individual raw materials but also on the ability to develop flexible, resilient, and sustainable supply chains capable of adapting to future geopolitical, economic, and environmental challenges. Continued geological exploration, detailed raw material characterization, and formulation optimization will therefore play a central role in ensuring the long-term stability of the global ceramic sector.

The Ceramic Heart: Multidimensional Functionality of Clays in the Era of Large-Format Ceramic Slabs

N. Guenani[1], V. Sanz[1], K. Kayaci[2], U. Taskiran[2], S. Turk[2], E. Sánchez[1]*

[1] *Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Universitat Jaume I (UJI), Castellón, SPAIN*

[2] *Kaleseramik Research and Development Center, Kaleseramik Canakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş Çanakkale, Türkiye*

**Corresponding author: enrique.sanchez@itc.uji.es*

ABSTRACT

In alignment with the symposium theme, "The role of clay in the technology of the future," this presentation provides a comprehensive analysis of how clay minerals serve as the fundamental physical and chemical engines of the ceramic tile production process. As industry moves toward high-demand products like ceramic slabs, the role of clay becomes especially critical; these large-format surfaces require exceptional mechanical green strength to maintain their integrity and withstand the stresses of handling and processing before firing. As the primary plastic material, clay provides the essential rheological properties and cohesion, enabling advanced shaping techniques such as pressing and extrusion in large-format products. Beyond its structural role, clay functions as a vital suspending agent in ceramic slips, where its interaction with deflocculants and its ability to manage surface charges ensure the homogeneity and stability necessary for consistent industrial quality. During the firing stage, clays act as key oxide providers, driving the formation of vitreous phases that reduce porosity through vitrification and the development of crystalline phases, such as mullite, that grant the final product its required technical hardness and durability. Furthermore, clays work in synergy with non-plastic materials to balance compactness and permeability, while simultaneously managing drying shrinkage and modifying thermal expansion to ensure perfect compatibility between the large-scale body and the applied glazes. This contribution highlights how a deeper understanding of clay behaviour is essential for the development of next-generation ceramic materials and for strengthening collaboration between academia and industry.

Keywords: *Clays, Technological properties, Ceramic applications, Ceramic slabs, Ceramic tiles*

1. INTRODUCTİON

The industrial success of ceramic tiles and slabs relies heavily on the unique properties of clay minerals. Although modern ceramic bodies contain a variety of non-plastic raw materials such as feldspars, quartz and carbonates, clays continue to act as the functional backbone of ceramic formulations. Their importance originates from their layered crystal structure, fine particle size and surface charge characteristics, which provide a unique combination of physical and chemical functionalities throughout the manufacturing process. The increasing demand for large-format ceramic slabs has reinforced the importance of understanding clay behaviour. Unlike conventional tiles, ceramic slabs must withstand significantly higher mechanical stresses during shaping, transportation, drying, glazing and firing (Figure 1). Consequently, the selection and optimization of clay raw materials have become strategic issues for the ceramic industry.

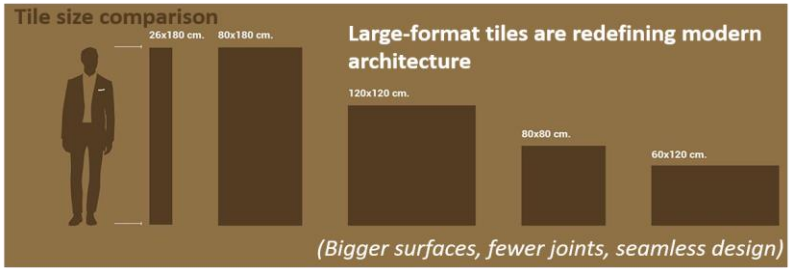


Figure 1. Large-format tiles are redefining moder architecture.

2. CLAYS AS PLASTICITY AND RHEOLOGY PROVIDERS

Plasticity is one of the most distinctive and technologically valuable properties of clays. It can be defined as the ability of a material to undergo permanent deformation under an applied stress without fracture and to retain that deformation after the removal of the force. This property is fundamentally associated with the morphology, size and surface chemistry of clay particles. The plastic behaviour of clay-water systems originates from the interaction between attractive and repulsive forces acting between particles. Electrostatic interactions, Van der Waals forces and surface tension effects generate a structured network that allows particle rearrangement under stress while maintaining cohesion (Figure 2). Plasticity depends on both intrinsic and extrinsic factors. Intrinsic factors include clay mineralogy, particle size distribution, specific surface area, exchangeable ions and organic matter content. Extrinsic factors include water content, deformation rate, deaeration and the presence of deflocculants or flocculants. Highly plastic materials such as smectite-rich clays exhibit greater deformation capability, whereas kaolinitic materials generally show lower plasticity but improved drying behaviour. In ceramic suspensions, clays also play a key role in rheological control. Their surface charges determine the degree of flocculation or deflocculation, directly influencing viscosity, thixotropy and sedimentation stability. Proper control of these properties is essential for achieving high solid-load slips suitable for spray drying and ensuring homogeneous particle distribution in industrial processes.

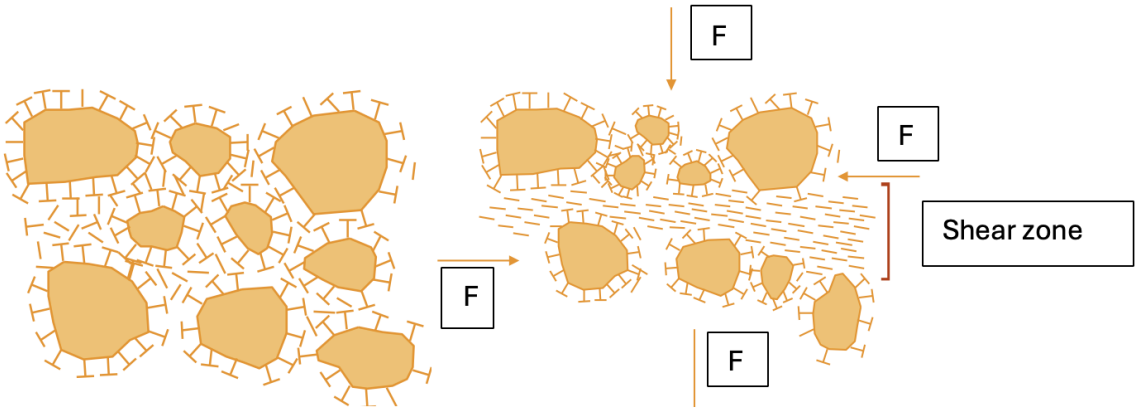


Figure 2. Schematic representation of the plastic flow mechanism in clay bodies, showing particle orientation and interparticle forces during shear deformation in a flocculated clayey mass.

3. CONTRIBUTION OF CLAYS TO GREEN BODY FORMATION

A major challenge in ceramic slab manufacturing is obtaining bodies with high compactness and sufficient green mechanical strength. These properties depend strongly on the characteristics of the clay fraction. Clay particles contribute to packing efficiency through their particle size distribution and morphology. Fine particles can occupy intergranular voids of coarser particles, improving density and reducing porosity. However, excessive amounts of ultrafine particles may increase water demand and reduce processability. Therefore, an appropriate balance between plastic and non-plastic components is

required to maximize packing while preserving adequate forming behaviour. Green mechanical strength develops through several bonding mechanisms, including Van der Waals forces, electrostatic interactions, capillary forces and, in some cases, solid bridges generated by organic binders. The strength of these interactions depends on particle size, particle spacing, moisture content and porosity. Higher numbers of particle contacts generally result in stronger unfired bodies.

For large-format products, green strength becomes a critical parameter because the unfired pieces must withstand handling and transportation operations without cracking or breaking. Clay mineralogy therefore directly affects industrial productivity and product quality. Illitic and highly plastic kaolinitic clay fractions are often beneficial because they enhance cohesion and increase mechanical strength in the unfired state.

4. DRYING BEHAVIOUR: BALANCING STRENGTH AND DIMENSIONAL STABILITY

Drying represents one of the most sensitive stages of ceramic processing. During water removal, clay particles approach each other, generating shrinkage and increasing interparticle bonding. The drying behaviour of ceramic bodies is therefore closely linked to clay mineralogy and microstructure.

The sensitivity of a ceramic body to drying is strongly influenced by the nature of the clay mineral. Smectitic clays exhibit high shrinkage and greater drying sensitivity due to their high water retention capacity. Conversely, kaolinitic materials generally show lower drying shrinkage and better dimensional stability. Industrial formulations therefore combine various clay types and non-plastic additions to achieve an acceptable compromise between plasticity, strength and drying performance.

For ceramic slabs, this balance is particularly important because dimensional defects become increasingly difficult to control as product size increases. Consequently, drying behaviour must be considered simultaneously with plasticity and green strength during body design.

5. CLAYS AS CHEMICAL REACTORS DURING FIRING

Beyond their physical functions, clays also play an essential chemical role during firing. Clay minerals act as suppliers of silica and alumina as well as some fluxing oxides, participating in the reactions that transform the porous green body into a dense and durable ceramic product. During heating, clay minerals undergo successive transformations including dehydration, dehydroxylation, structural collapse and recrystallization. These reactions ultimately lead to the formation of new phases and to the development of a vitreous matrix through vitrification.

Particularly important is the formation of mullite, a crystalline phase that contributes significantly to the mechanical strength, thermal stability and durability of ceramic products. Simultaneously, liquid phases generated from flux-containing minerals promote densification and pore elimination. The balance between crystalline and glassy phases largely determines the final properties of ceramic slabs and tiles. In addition, clay composition influences firing shrinkage, thermal expansion and glaze-body compatibility, which are crucial factors for preventing defects such as crazing, peeling or dimensional instability.

6. CONCLUSIONS

Clays are much more than plastic components in ceramic bodies. They constitute multifunctional materials whose influence extends throughout the entire manufacturing process, from slurry preparation and shaping to drying and firing. In the emerging field of large-format ceramic slabs, the role of clays becomes even more strategic. Their contribution to plastic flow, suspension stability, particle packing, green strength development, drying behaviour and phase formation ultimately determines both process efficiency and final product performance. A deeper understanding of clay mineralogy and its interaction with processing variables will continue to be essential for the development of advanced ceramic products and for strengthening innovation within the ceramic industry.

7. ACKNOWLEDGMENT

This research has been carried out with the financial assistance of the European Union under the Interreg NEXT MED Programme. A_T_1.1_0261 INNOVATILE project.

Tile Production from Waste: Exploring the Potential of Recycled Substrates Through Dry Processing

Juan Bautista Carda[1*], Jorge Bakali[2], Santiago Toca[1], Abderrahim Lahlahi[1]

[1] *Inorganic and Organic Chemistry Dept., Universitat Jaume I de Castelló, Avguda Sos Baynat s/n 12071 Castelló, Spain*

[2] *Jorge Bakali Ceramic Technology Consultant, 12071 Castellón de la Plana, Spain*

**Corresponding author: carda@uji.es*

ABSTRACT

This work presents a sustainable route for manufacturing porcelain stoneware tiles using predominantly recycled raw materials through an innovative dry-processing method. Recycled glass, ceramic waste, and wollastonite were combined with an organic binder to produce highly densified ceramic bodies while eliminating the spray-drying stage, significantly reducing water and energy consumption. The optimized formulations achieved low water absorption at firing temperatures around 1090 °C, approximately 110 °C lower than those used in conventional production, while maintaining excellent technological and aesthetic properties. Furthermore, the recycled substrates can be functionalized for advanced applications, including Building-Integrated Photovoltaics (BIPV) and antibacterial ceramic surfaces. The proposed approach demonstrates that waste valorization and dry processing can be successfully combined to produce high-performance multifunctional ceramic materials, contributing to the circular economy and the sustainability of the ceramic industry.

Keywords: *Recycled ceramic materials, Dry processing, Porcelain stoneware, Circular economy, Waste valorization, Multifunctional ceramics*

1. INTRODUCTION

The ceramic industry is currently undergoing a profound transformation driven by the need to reduce its environmental impact while maintaining the high technical performance required for building materials. European environmental policies, particularly the European Green Deal and the Circular Economy Action Plan, have established ambitious targets for reducing greenhouse gas emissions, minimizing waste generation, and improving resource efficiency. Within this framework, ceramic tile manufacturing faces several important challenges, including the depletion of high-quality natural raw materials, increasing energy costs, intensive water consumption during processing, and the management of large volumes of industrial waste.

Conventional ceramic tile production is based on wet processing, where raw materials are milled with approximately 36 wt.% water before being spray-dried to obtain granulated powders suitable for pressing. Although this process guarantees excellent homogeneity and pressing behavior, it requires considerable thermal energy to evaporate water and produces significant emissions of carbon dioxide, nitrogen oxides, sulfur oxides, dust, and water vapor. Consequently, spray drying has become one of the most energy-intensive stages of ceramic manufacturing.

In parallel, the increasing generation of ceramic and construction waste has motivated the search for effective valorization strategies. Instead of disposing of these materials in landfills, recent research has demonstrated that several industrial residues can be successfully incorporated into ceramic formulations, contributing to circular economy principles while reducing the extraction of virgin raw materials. Recycled glass, fired ceramic waste, polishing sludge and other inorganic by-products have shown considerable potential as secondary raw materials for advanced ceramic applications.

In this context, the Solid State Chemistry Research Group at Universitat Jaume I has developed a research line focused on sustainable ceramic materials through the combination of recycled raw materials and alternative processing routes. The present work investigates the production of porcelain

stoneware tiles manufactured almost entirely from recycled resources using a dry processing methodology. Besides reducing water and energy consumption, the work evaluates the technological feasibility of obtaining highly densified ceramic substrates that can subsequently be functionalized for advanced applications, including Building Integrated Photovoltaics (BIPV) and antibacterial ceramic surfaces.

2. DESIGN OF RECYCLED CERAMIC FORMULATIONS

The ceramic compositions were designed using recycled glass, crushed ceramic tiles and wollastonite as the main inorganic components. Recycled glass acts as an effective flux due to its high alkali content, promoting liquid-phase sintering and facilitating densification at temperatures considerably lower than those commonly employed in porcelain tile production. Crushed ceramic waste contributes silica and alumina while simultaneously replacing conventional feldspathic raw materials. Wollastonite provides calcium silicate, favoring the formation of crystalline phases during firing and improving the final mechanical properties of the ceramic body. An acrylic organic resin was incorporated during granulation to enhance the mechanical strength of the green bodies and improve powder flowability during pressing.

Unlike conventional spray drying, the proposed methodology employs dry milling followed by granulation through the controlled addition of the organic binder. This processing route significantly reduces water consumption and eliminates the highly energy-demanding atomization stage. The resulting powders were pressed, dried and fired under different thermal conditions in order to optimize densification and microstructural development. The overall process represents a more sustainable manufacturing route while maintaining industrial compatibility (Figure 1).



Figure 3. Schematic illustration of the manufacturing and recycling process for construction materials with the incorporation of organic additives.

Four ceramic formulations (C1–C4) were prepared to evaluate the influence of the organic resin content on the processing behavior and final properties of the ceramic bodies. As summarized in Table 1, the inorganic composition, consisting of recycled glass, crushed ceramic tiles and wollastonite ($CaSiO_3$),

was kept constant, while the organic resin content was progressively increased from 0 to 10 wt.%. This experimental design made it possible to assess the effect of the binder addition on powder granulation, green strength, densification during firing and the resulting technological properties of the ceramic materials.

Table 1. Porcelain compositions studied with different proportions of organic resin.

	C1	C2	C3
Recycled glass	50	50	50
Crushed tiles	40	40	40
$CaSiO_3$	30	30	30
Organic resin	0	2	5

3. GREEN BODY PROPERTIES AND OPTIMIZATION OF DRY PROCESSING

An important aspect of dry processing is ensuring sufficient mechanical strength before firing. The results demonstrate that increasing the amount of organic resin substantially improves the mechanical resistance of unfired specimens. This improvement originates from stronger interparticle bonding generated by the polymeric binder, which creates solid bridges between ceramic particles after drying. Additionally, higher compaction pressures produce denser green bodies with improved particle packing and reduced interparticle voids.

The combination of optimized granulation and pressing conditions provides green bodies with adequate strength for industrial handling without requiring spray-dried powders. Consequently, the dry processing route becomes a technically viable alternative capable of reducing both water consumption and energy demand while maintaining excellent processability.

4. SINTERING AND TECHNOLOGICAL PERFORMANCE

One of the principal objectives of porcelain stoneware manufacturing is obtaining highly densified ceramic bodies with extremely low water absorption. The gresification diagrams indicate that the recycled formulations achieve progressive densification as firing temperature increases, with water absorption values approaching those required for porcelain stoneware classification. Furthermore, linear shrinkage evolves consistently with the development of liquid-phase sintering, confirming efficient consolidation of the ceramic body (Figure 2).

Remarkably, the optimized formulations reach adequate densification at firing temperatures close to 1090 °C, approximately 110 °C below conventional industrial firing temperatures. This reduction represents a considerable decrease in energy consumption and associated CO_2 emissions while maintaining suitable mechanical properties and very low residual porosity.

The whiteness measurements indicate that the recycled compositions preserve an acceptable aesthetic appearance despite the incorporation of secondary raw materials. This characteristic broadens their potential industrial implementation in architectural ceramic products where visual quality remains an important requirement.

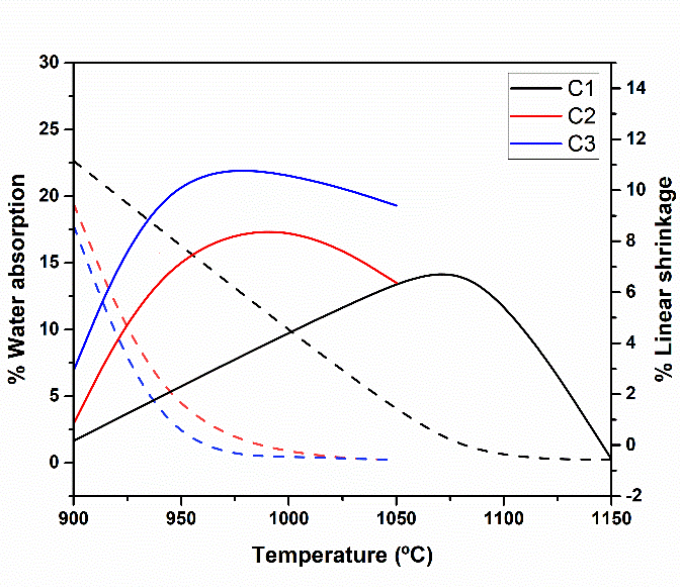


Figure 4. Variation of water absorption and linear shrinkage as a function of firing temperature for samples C1, C2, and C3.

5. TOWARDS MULTIFUNCTIONAL RECYCLED CERAMIC MATERIALS

Beyond conventional structural applications, the developed ceramic substrates provide an excellent platform for functionalization. Their dense microstructure and controlled surface characteristics enable the incorporation of advanced functionalities, including photocatalytic and bactericidal coatings, as well as conductive layers for Building Integrated Photovoltaic (BIPV) systems.

This multifunctional approach considerably increases the added value of recycled ceramic materials. Instead of serving solely as construction products, ceramic tiles can actively contribute to renewable energy generation, indoor hygiene, and sustainable building technologies. Therefore, waste valorization becomes not only an environmental solution but also an opportunity for developing high-performance functional ceramic systems.

6. CONCLUSIONS

This work demonstrates that high-performance ceramic tiles can be successfully manufactured using formulations largely composed of recycled materials through an innovative dry processing route. The combination of recycled glass, ceramic waste and wollastonite promotes efficient liquid-phase sintering, allowing highly densified ceramic substrates to be obtained at significantly lower firing temperatures than those required by conventional porcelain stoneware production.

The elimination of spray drying considerably reduces water consumption, energy demand and atmospheric emissions, making dry processing an attractive alternative for the ceramic industry. The incorporation of organic binders ensures sufficient green mechanical strength, enabling industrial handling while maintaining excellent compaction behavior.

Microstructural characterization confirms that the interaction between crystalline phases and the amorphous vitreous matrix governs densification and final technological properties. The resulting materials exhibit low porosity, high mechanical performance and adequate aesthetic characteristics for ceramic tile applications.

Finally, the possibility of functionalizing these recycled ceramic substrates for emerging applications such as photovoltaic integration and antibacterial surfaces extends their technological potential far beyond traditional construction materials. Consequently, this research represents an important contribution toward the implementation of circular economy principles in the ceramic sector,

demonstrating that waste valorization and sustainable processing can be successfully combined to produce advanced multifunctional ceramic materials suitable for future industrial applications.

7. REFERENCES

Barrachina Albert, E., Llop Pla, J., Notari Abad, M. D., Carda Castello, J. B., 2015. Potentiality of a frit waste from ceramic sector as raw material to glass-ceramic material production. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 54(3) 101–108. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.05.002

Barrachina, E., Esquinas, M., Llop, J., Notari, M. D., Carda, J. B., 2018. Development of a glass-ceramic glaze formulated from industrial residues to improve the mechanical properties of the porcelain stoneware tiles. *Materials Letters*, 220, 226-228. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.023

Fraga, D., Barrachina, E., Calvet, I., Stoyanova, T., Carda, J. B., 2018. Developing CIGS solar cells on glass-ceramic substrates. *Materials Letters*, 221, 104-106. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.11

Porcar, S., Lahlahi, A., Cuadra, J. G., Toca, S., Serna-Gallen, P., Fraga, D., Carda, J. B., 2025. Electrodeposition of Sb2Se3 solar cells on ceramic tiles. *Solar Energy*, *290*, 113377. https://doi.org/10.1016/j.solener.2025.113377

Mikrodalga Teknolojisi ile Seramik Sağlık Gereçlerinin Kurutma Prosesinin İyileştirilmesi

Improving The Drying Process Of Ceramic Sanitary Ware With Microwave Technology

Barış Ayton[1*], Ali Aydın Göktaş[1]

[1]Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

[*]Sorumlu yazar: barisayton@gmail.com

ÖZET

Seramik sağlık gereçleri üretiminde döküm sonrası kurutma, toplam enerji tüketiminin önemli bir bölümünü oluşturmasının yanı sıra çatlak kaynaklı fire oranını da doğrudan belirleyen kritik bir proses adımıdır. Bu çalışmada, doğalgazlı konveksiyonel kurutucularda yaklaşık 20 saat süren bu işleme alternatif olarak, hacimsel ısıtma sağlayan mikrodalga enerjisinin üç boyutlu döküm bünyelere uygulanabilirliği deneysel olarak araştırılmıştır. Endüstriyel Fine Fire Clay (FFC) döküm çamurundan alçı kalıplara döküm yoluyla biri karmaşık geometrili çanak, diğeri standart çubuk olmak üzere iki tip numune hazırlanmış; ev tipi bir mikrodalga fırında 120–700 W aralığındaki güç kademeleri farklı sıralamalarla uygulanmıştır. Düşük güçten yüksek güce çıkan rejimler tüm denemelerde patlamayla sonuçlanırken, yüksek güçle başlayıp ara bekleme içeren ve kademeli olarak azaltılan profiller numuneleri hasarsız biçimde kurutmuştur. Bu yaklaşımla karmaşık geometrili numunede bakiye nem %0,41'e düşürülmüş; çubuk numunelerde ortalama %12,82'lik nem kaybı ±%1,4 sapma ile tekrarlanabilir şekilde elde edilmiştir. Mikrodalga ile kurutulan çubukların ortalama kuru eğme dayanımı 10,86 MPa olup klasik yöntemle kurutulan referansın (11,56 MPa) yaklaşık %94'üne karşılık gelmekte; optik mikroskop ve SEM incelemelerinde çatlak veya delaminasyon türü bir hasara rastlanmamaktadır. Kurutma süresinin 1.200 dakikadan 18 dakikaya inmesi ve birim maliyetin nominal olarak %85–87 azalması, güç profili doğru tasarlandığında mikrodalga kurutmanın seramik sağlık gereçleri için uygulanabilir bir alternatif olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga kurutma, seramik sağlık gereçleri, Fine Fire Clay, güç rejimi, kuru mukavemet

ABSTRACT

In sanitary ware manufacturing, post-casting drying is a critical step that accounts for a substantial share of the total energy demand and largely determines crack-related scrap rates. As an alternative to conventional gas-fired dryers requiring roughly 20 hours per cycle, this study experimentally investigates the applicability of volumetric microwave heating to three-dimensional slip-cast bodies. Two sample types — a bowl with complex geometry and standard bars — were slip-cast in plaster moulds from an industrial Fine Fire Clay (FFC) slip, and drying regimes with power steps between 120 and 700 W were applied in a domestic microwave oven. Regimes ascending from low to high power invariably ended in explosive failure, whereas profiles starting at high power, incorporating intermediate rest periods and decreasing stepwise dried the samples without damage. With this approach, the residual moisture of the complex sample was reduced to 0.41%, and the bars showed a repeatable mean moisture loss of 12.82% with a variation of only ±1.4%. The average dry flexural strength of the microwave-dried bars was 10.86 MPa, about 94% of the conventionally dried reference (11.56 MPa), and no cracks or delamination were detected by optical microscopy or SEM. Reducing the drying time from about 1,200 min to 18 min and the nominal unit cost by 85–87% indicates that,

with a properly designed power profile, microwave drying is a feasible alternative for ceramic sanitary ware.

Keywords: Microwave drying, ceramic sanitary ware, fine fire clay, power regime, dry strength, energy efficiency

1. GİRİŞ

Klozet, lavabo, bide ve pisuvar gibi seramik sağlık gereçleri (SSG), sırlı yüzeylerinin kimyasal kararlılığı, dayanıklılığı ve su geçirmezliği sayesinde hijyen açısından vazgeçilmez ürünlerdir. Üretim zinciri temel olarak çamur hazırlama, şekillendirme (alçı veya basınçlı döküm), kurutma, sırlama ve pişirim adımlarından oluşur. Bu zincir içinde kurutma, ürün bütünlüğü açısından ayrı bir öneme sahiptir: bünyede kalan nem pişirim sırasında hızla buharlaşarak çatlağa, hatta parçanın tahrip olmasına yol açabildiğinden, fırın öncesi bakiye nemin %1'in altına indirilmesi hedeflenir (Fortuna, 2000).

Enerji tarafında da tablo çarpıcıdır: serbest su içeriği %25 düzeyindeki tipik kil esaslı bir bünyenin 110 °C'de kurutulması için gereken teorik enerji, kurutma ve pişirimin toplam teorik gereksiniminin yaklaşık üçte birine karşılık gelmektedir (Nait-Ali vd., 2024). Endüstriyel uygulamada kurutma çoğunlukla iki kademede, 100–120 °C'ye kadar ısıtılan doğalgazlı kurutucularda yürütülmekte ve tek çevrim 20 saati bulabilmektedir (Fortuna, 2000; Güngör, 2005). Konvektif sistemlerde ısı dış yüzeyden içeriye iletildiğinden yüzey ile merkez arasında ters yönlü sıcaklık ve nem gradyanları oluşur; bu durum hem süreyi uzatmakta hem de kuruma büzülmesinden kaynaklanan gerilmeleri artırmaktadır.

Mikrodalga ısıtmada ise enerji, su dipolleri üzerinden doğrudan malzemenin hacminde açığa çıkar. Dielektrik kayıp faktörü nem içeriğiyle birlikte değiştiğinden en yoğun ısınma nemin en yüksek olduğu iç bölgelerde gerçekleşir; ısı ve kütle akışı aynı yönde ilerlediğinden kesit boyunca çok daha düz nem profilleri elde edilir (Metaxas ve Binner, 1990). Öte yandan hızlı iç buharlaşma, buhar geçirgenliği düşük bünyelerde basınç birikimine yol açabilmekte ve işlem hassas bir güç kontrolü gerektirmektedir (Vorhauer vd., 2019; Nait-Ali vd., 2024).

Bu potansiyel farklı seramik sistemlerinde gösterilmiştir. Itaya vd. (2005), kaolin levhaların mikrodalga ile geleneksel ısıtmaya kıyasla belirgin biçimde hızlı ve çatlaksız kurutulabildiğini, iç ısıtmanın sıvı difüzyonu ile buhar uzaklaştırma yönlerini paralel hâle getirdiğini bildirmiştir. Atong vd. (2006), alçı kalıba dökülen sofra eşyalarında konveyörlü mikrodalga kurutucuyla sürenin yaklaşık yarıya indiğini ve mukavemetin arttığını rapor etmiştir. Briest vd. (2022) ise kil kiremitlerde çatlaksız kuruma için gücün zamana yayılarak kesintili uygulanmasının belirleyici olduğunu ortaya koymuştur. Ne var ki bu çalışmaların önemli bölümü levha ya da plaka türü basit geometrilere odaklanmakta; boş döküm bölgeleri ve değişken et kalınlığı içeren üç boyutlu SSG bünyelerinde rejim tasarımına ilişkin veriler sınırlı kalmaktadır. Bu çalışmada, endüstriyel FFC döküm çamurundan üretilen karmaşık geometrili ve standart çubuk numuneler üzerinde mikrodalga güç rejimleri sistematik olarak denenmiş; kurutma başarısı, bakiye nem, kuru mukavemet, mikroyapı ve maliyet açısından klasik yöntemle karşılaştırma yapılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

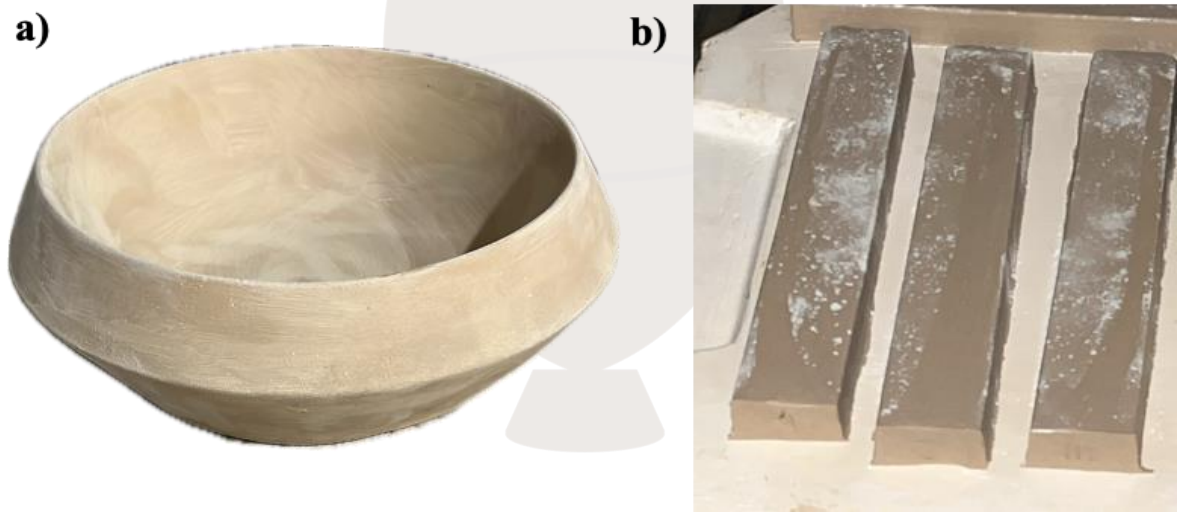
2.1. Bünye ve Numune Hazırlama

Deneylerde, FFC çamuru kullanılmıştır ve bünye reçetesi ve kimyasal bileşim Çizelge 1'de özetlenmiştir. Tane boyutu dağılımında d_{10}, d_{50} ve d_{90} değerleri sırasıyla 2,59, 8,96 ve 38,4 µm olup spesifik yüzey alanı 1003 m^2/kg, 45 µm üzeri tane oranı ise %7,22'dir.

Çizelge 1. FFC bünyesinin reçetesi ve kimyasal bileşimi.

Hammadde	Ağırlıkça %	Oksit	%
Ball Clay	23	SiO_2	63,2
Kaolen	24	Al_2O_3	25,8
Feldspat	22	Fe_2O_3	0,6
Kuvars	17	TiO_2	0,6
Şamot	14	CaO	0,3
Toplam	100	MgO	0,3
		Na_2O	0,7
		L.O.I	2,0
		Toplam	98,7

İki farklı geometride numune, alçı kalıplara döküm yoluyla hazırlanmıştır. Karmaşık geometrili numune, çapı 174 mm ve yüksekliği 70 mm olan çanak biçimli bir parçadır; boş döküm bölgelerinde et kalınlığı 4–9 mm arasında değişmekte, tabanında masif kesitler bulunmaktadır. İki parçalı kalıbın yüzeyi talk ile hazırlanmış, 60 dakikalık et kalınlığı alma süresinin ardından fazla çamur boşaltılmış ve parça iki saatlik sertleşme süresi sonunda kalıptan alınarak rötuşlanmıştır. Mukavemet ölçümüne de esas olan standart çubuk numuneler ise 195 × 27,5 × 14 mm boyutlarında masif parçalardır; kalıptan çıkarıldıktan sonra çapakları alınmış, numaralandırılmış ve hassas terazide tartılmıştır. Numuneler Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. a) kompleks şekilli numune. b) çubuk mukavemet numuneleri.

2.2. Mikrodalga Kurutma Denemeleri

Kurutma işlemleri, ev tipi bir mikrodalga fırında (Samsung MS20A3010AH/TR) 120, 250, 380, 500 ve 700 W güç kademeleri kullanılarak yürütülmüştür. Her güç adımının ardından numune yüzey sıcaklığı kızılötesi termometreyle (ACURA XZ003BI008) izlenmiş; karmaşık numuneden alınan parçaların bakiye nemi halojen nem tayin cihazında (Denver Instrument IR-35) ölçülmüş, çubuk numunelerin nem kaybı ise gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Ön denemelerde kavite içindeki elektromanyetik alanın homojen olmadığı görülmüş ve numune konumu, tüm bölgelerde dengeli ısınma sağlanacak biçimde sabitlenmiştir. Karmaşık numune üzerinde iki, çubuk numuneler üzerinde beş parti hâlinde denemeler gerçekleştirilmiş; her partiden elde edilen bulgular bir sonraki rejimin tasarımına girdi oluşturmuştur.

2.3. Mekanik Test ve Karakterizasyon

Başarıyla kurutulan çubuk numunelerin kuru kırılma dayanımı, 100 mm destek açıklığında üç nokta eğme testiyle belirlenmiş ve (Eş. 1) bağıntısıyla hesaplanmıştır. Döküm kaynaklı geometrik sapmaları dengelemek amacıyla genişlik her numunede iki kenardan ölçülüp ortalaması alınmıştır. Kırılma yüzeylerinden alınan parçalar reçineye gömülmüş, P80–P2000 kademeli zımparalamayla hazırlanmış ve optik mikroskopta sırasıyla 5, 10 20× büyütmelerde incelenmiştir; ardından altın kaplanan yüzeyler taramalı elektron mikroskobunda (3 kV, InLens dedektörü, 250×–10.000×) görüntülenmiştir. Ortam koşullarında klasik yöntemle kurutulan bir numune referans olarak kullanılmıştır.

$$\sigma = 3FL/2bh^2 \qquad \text{(Eş. 1)}$$

Burada,

Eğilme dayanımı (σ), kırılma yükü (F), destekler arası açıklık (L), numune genişliği (b), numune yüksekliği (h) olarak gösterilmektedir.

2.4. Enerji ve Maliyet Değerlendirmesi

Klasik yöntem için işletme verileri esas alınmıştır: yaklaşık 20 saatlik bir çevrimde ~400 ürün kurutulmakta ve 125–150 sm^3 doğalgaz tüketilmektedir. Mikrodalga tarafında, uygulanan güç kademeleri ve süreler üzerinden bir çubuk numune için harcanan elektrik enerjisi hesaplanmıştır. Birim fiyatlar doğalgaz için 15 TL/sm^3, elektrik için 4,17 TL/kWh kabul edilmiş; iki yöntemin farklı ölçek ve enerji temellerine dayandığı göz önünde tutularak karşılaştırma nominal düzeyde yorumlanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Güç Profilinin Kurutma Başarısına Etkisi

Karmaşık geometrili numunede 120 W'tan 500 W'a kademeli yükselen ilk rejim, son adımda yüzey sıcaklığı 95,5 °C'ye ulaştığında taban bölgesinde patlamayla sonuçlanmıştır (Çizelge 2). Güç sıralamasının yeniden düzenlendiği ikinci denemede 380 W adımının ardından beş dakikalık bekleme verilmiş ve profil son bölümde kademeli olarak 120 W'a düşürülmüştür; bu koşullarda sıcaklık 87,5 °C ile sınırlı kalmış, numune bütünlüğünü korumuş ve bakiye nem %0,41 ile endüstriyel hedefin (%1) belirgin biçimde altına inmiştir.

Çizelge 2. Karmaşık geometrili numune üzerinde uygulanan kurutma rejimleri ve sonuçları.

Deneme	Güç sıralaması (W)	Süre (s)	Maks. sıcaklık (°C)	Bakiye nem (%)	Sonuç
1	120→250→380→500 (artan)	1134	95,5	1,17	Tabanda patlama
2	250→380→(5 dk ara)→500→380→250→120	937	87,5	0,41	Hasarsız kurutma

Çubuk numunelerde aynı eğilim çok daha keskin biçimde gözlenmiştir (Çizelge 3). Düşük güçten başlayıp 380 W'a yükselen ilk iki partideki sekiz denemenin tamamı patlamayla sonuçlanmış; üçüncü partide bu kesit için 250 W üzerindeki güçlerin uygun olmadığı belirlenmiştir. Sıralamanın tersine çevrildiği dördüncü ve beşinci partilerde, 250 W ile başlayıp yaklaşık üç dakikalık ara beklemenin ardından 120 W'a düşen profil beş denemede hasarsız kurutma sağlamıştır. Beşinci partideki son denemede gücün bitişte yeniden 250 W'a yükseltilmesi ise numuneyi patlatmış; bu sonuç, profilin tek yönlü azalan olması gerektiğini deneysel olarak doğrulamıştır.

Çizelge 3, patlama mekanizmasına ilişkin tutarlı bir açıklama sunmaktadır: düşük güçle başlayan rejimlerde yüzey erken kuruyarak gözenek ağızları daralmakta, izleyen yüksek güç adımında iç bölgede aniden oluşan buhar çıkış yolu bulamadığından basınç yığılması parçayı tahrip etmektedir. Yüksek

güçle başlandığında ise bünye henüz ıslak ve buhar geçirgenliği yüksekken en yoğun enerji girdisi verilmekte, azalan nem içeriğine paralel olarak güç de düşürülmektedir; ara beklemeler sıcaklık ve basıncın dengelenmesine imkân tanımaktadır. Bulgular, kesintili güç uygulamasının çatlaksız kuruma için belirleyici olduğunu gösteren Briest vd. (2022) ile iç ısıtmanın kuruma gerilmelerini azalttığını bildiren Itaya vd. (2005) ile örtüşmektedir. Ayrıca et kalınlığı ile tolere edilebilir tepe gücü arasında ters yönlü bir ilişki saptanmıştır: 4–9 mm et kalınlıklı çanak numune ara beklemeyle 380–500 W'luk adımları kaldırabilirken, 14 mm kalınlığındaki masif çubuklarda sınır 250 W'ta kalmıştır. Şekil 3.1' de özetlenmiştir.

Çizelge 3. Çubuk numuneler üzerinde yürütülen kurutma denemelerinin parti bazında özeti.

Parti	Uygulanan yaklaşım	Deneme sayısı	Başarılı	Başarısız
1	Artan güç rampası (120→250→380 W)	4	0	4
2	Artan rampa (revize edilmiş süreler)	4	0	4
3	Azalan profil (250→120 W, ~3 dk ara)	3	2	1
4	Azalan profilin doğrulanması (son denemede güç tekrar yükseltildi)	4	3	1

3.2. Nem Kaybı ve Tekrarlanabilirlik

Optimum rejimle kurutulan beş çubuk numune, 177–178 g aralığındaki yaş ağırlıklardan 153–157 g'a inmiş ve numune başına ortalama 22,8 g su uzaklaştırılmıştır. Yaş bazda nem kaybı %11,30–14,04 aralığında değişmekte olup ortalaması %12,82'dir; ±%1,4 ile sınırlı kalan numuneler arası sapma, belirlenen rejimin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

3.3. Kuru Mukavemet

Mikrodalga ile kurutulan çubukların ortalama kuru eğme dayanımı 10,86 ± 1,33 MPa, klasik yöntemle kurutulan referansınki ise 11,56 MPa olarak ölçülmüştür (Çizelge 4); mikrodalga numuneleri referansın yaklaşık %94'ü düzeyinde dayanım sergilemiştir. Atong vd. (2006) tarafından sofra eşyalarında bildirilen mukavemet artışının aksine burada sınırlı bir düşüş gözlenmesi; bünye türü, numune kalınlığı ve ev tipi fırının amaca özel sistemlere kıyasla daha düzensiz alan dağılımı gibi etkenlerle açıklanabilir. Bununla birlikte fark, kurutulmuş yarı mamulün taşıma ve sırlama adımları açısından kabul edilebilir sınırlar içindedir. Çizelge 4'te özetlenmiştir.

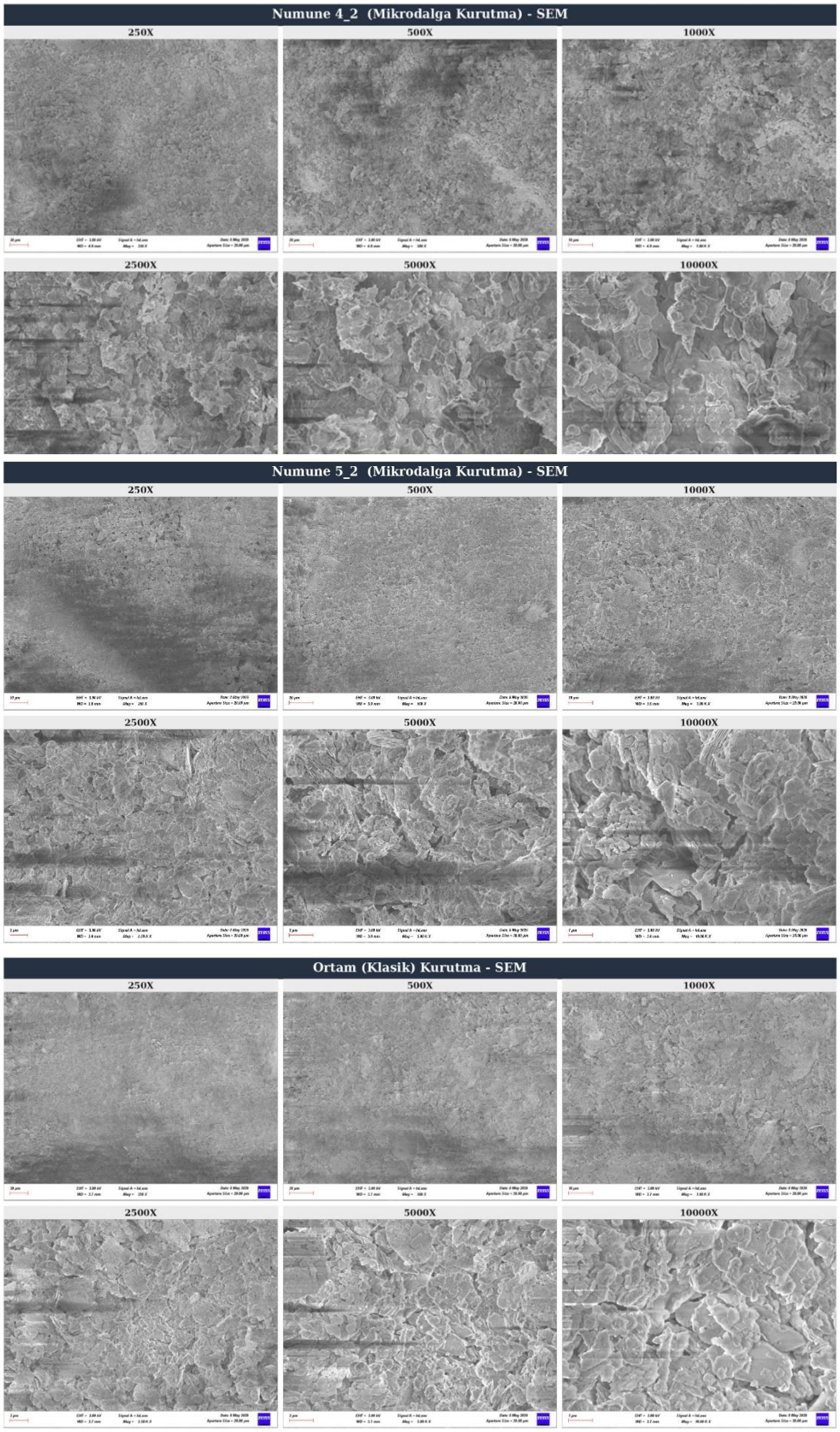
Çizelge 4. Kuru eğme dayanımının kurutma yöntemine göre karşılaştırılması.

Kurutma yöntemi	Kuru eğme dayanımı (MPa)	Referansa göre (%)
Mikrodalga (250→120 W, ara beklemeli)	10,86 ± 1,33	93,9
Klasik (ortam) kurutma	11,56	100 (referans)

3.4. Mikroyapı

Optik incelemeler, kurutma yönteminden bağımsız olarak tüm numunelerde homojen ve ince taneli bir matris ortaya koymuştur; düşük büyütmelerde görece düzgün ve sürekli görünen yüzeyde, büyütme arttıkça tane kümeleri ve aralarındaki ince gözenekler seçilebilir hâle gelmektedir. Tüm setlerde benzer yoğunlukta izlenen koyu renkli noktasal inklüzyonlar düşük orandaki safsızlıklara bağlanmış ve kurutma rejimiyle ilişkilendirilmemiştir. Mikroyapının ayrıntılı değerlendirmesi, bünyenin makro homojenliğinden şamot ve kuvars gibi iri tanelerin dağılımına, oradan kil mineralleri ölçeğindeki plaka istifine kadar inen 250×–10.000× aralığında çok ölçekli SEM incelemeleriyle gerçekleştirilmiştir; her iki yönteme ait temsili görüntüler Şekil 2'de sunulmuştur.

SEM görüntülerinde matris, kil esaslı bünyeler için karakteristik olan levhamsı tanelerden oluşmaktadır. Yüksek büyütmelerde kaolinit tipi plaka yığınları ile bunların yüz-yüze ve kenar-yüz dizilimleri açıkça ayırt edilmekte; taneler arası boşluklar bu lamelli istifin doğal bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Numuneler sinterlenmemiş, yalnızca kurutulmuş bünyeler olduğundan hiçbir örnekte boyun oluşumu, camsı faz ya da tane irileşmesi gibi sinterlemeye özgü belirtiler gözlenmemiştir; bu durum, hammadde karakterinin uygulanan kurutma yönteminden bağımsız olarak korunduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Mikrodalga ve klasik yöntemle kurutulan numunelerin kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri.

İki yöntem arasındaki temel fark lamel paketlenmesinde ortaya çıkmaktadır. Klasik yöntemle kurutulan referans numunede plakalar görece sıkı ve düzenli istiflenmişken, mikrodalga ile kurutulan numunelerde daha açık ve düzensiz bir dizilim dikkati çekmektedir: kırık yüzeyler düşük büyütmede daha pürüzlü ve engebeli görünmekte, yüksek büyütmelerde ise farklı yönlerde uzanan, kenarları dışa dönük lameller ile bunlara eşlik eden artmış taneler arası gözeneklilik izlenmektedir. Bu eğilimin şiddeti numuneden numuneye değişmekte olup en belirgin örnekte rastgele yönelimli, gevşek bir lamel iskeleti gözlenmiştir. Buna karşın hiçbir mikrodalga numunesinde mikroçatlak veya delaminasyon saptanmamış; makro ölçekte hasarsız kalan parçaların mikro ölçekte de bütünlüğünü koruduğu doğrulanmıştır.

Gözlenen açık dizilim, mikrodalganın hacimsel (içten dışa) ısıtma mekanizmasıyla tutarlıdır: iç bölgede gelişen buhar basıncı sıvı fazı yüzeye doğru hızla taşımakta, hızlı buhar çıkışı tanelerin klasik kurutmadaki gibi yavaşça yaklaşıp düzenli yerleşmesine zaman tanımamaktadır. Kuru dayanımın büyük ölçüde kil lamelleri arasındaki kapiler kuvvetler ile van der Waals etkileşimlerine ve tane temas alanına bağlı olduğu dikkate alındığında, tane temaslarının ve lamel sürekliliğinin korunmuş olması, gözeneklilikteki sınırlı artışa rağmen dayanımın referansın yaklaşık %94'ü düzeyinde kalmasını açıklamaktadır. Görece açık bu gözenek ağının, izleyen pişirim adımında nem ve uçucuların güvenli biçimde uzaklaşmasını kolaylaştırarak ek bir avantaj sağlaması da beklenebilir.

3.5 Süre, Enerji ve Maliyet

Mikrodalga rejimi toplamda yaklaşık 18 dakikada tamamlanmakta ve çubuk başına ~0,17 kWh elektrik tüketmektedir; bu da 0,71 TL'lik bir birim enerji maliyetine karşılık gelir. Klasik çevrimde ürün başına gaz maliyeti 4,69–5,63 TL aralığındadır (Çizelge 5). Süre bazındaki kazanım ~%98,5 (yaklaşık 67 kat) olup nominal birim maliyetteki azalma %85–87 mertebesindedir. Klasik değerlerin endüstriyel ölçekli bir çevrimden, mikrodalga değerinin ise laboratuvar ölçeğinde tek numuneden türetildiği unutulmamalıdır; kesin bir ekonomik kıyas için iki yöntemin aynı ürün ve parti büyüklüğünde, ölçülmüş tüketimler üzerinden normalize edilmesi gerekir.

Çizelge 5. Klasik ve mikrodalga kurutmanın enerji ve maliyet açısından nominal karşılaştırması.

Parametre	Klasik (konveksiyonel)	Mikrodalga
Enerji kaynağı	Doğalgaz	Elektrik
Kurutma süresi	≈1.200 dk (20 saat)	≈18 dk
Tüketim	1330-1596 kWh/çevrim (≈400 ürün)	≈0,17 kWh/çubuk numune
Birim fiyat (kabul)	15 TL/sm³ (1,41 TL/kWh)	4,17 TL/kWh
Birim maliyet	≈4,69–5,63 TL/ürün	≈0,71 TL/çubuk numune

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, endüstriyel FFC döküm bünyelerinin uygun güç rejimiyle mikrodalga ortamında güvenle kurutulabildiğini göstermiştir. Kurutma başarısını belirleyen ana parametre, ulaşılan sıcaklık ya da toplam süre değil güç profilinin yönüdür: düşükten yükseğe çıkan rejimler istisnasız patlamaya yol açarken, yüksek güçle başlayıp ara bekleme içeren ve tek yönlü azalan profiller numuneleri hasarsız kurutmuştur. Tolere edilebilir tepe gücünün et kalınlığıyla ters orantılı olması, değişken kesitli gerçek ürünler için bir "kalınlık–güç haritası" çıkarılmasının rejim tasarımını kolaylaştıracağına işaret etmektedir.

Optimum rejimle karmaşık geometrili numunede bakiye nem %0,41'e indirilmiş, çubuk numunelerde kuru eğme dayanımı klasik referansın yaklaşık %94'ü düzeyinde korunmuş ve mikroyapıda hasara rastlanmamıştır. Kurutma süresinin 1.200 dakikadan 18 dakikaya inmesi ve nominal birim maliyetin %85–87 azalması, yöntemin endüstriyel potansiyelini ortaya koymaktadır. Ev tipi kavitedeki alan homojensizliği bulguların ölçeklenmesindeki başlıca kısıttır; bu nedenle izleyen çalışmaların kontrollü alan dağılımına sahip çok modlu veya konveyörlü sistemler ile mikrodalga destekli hibrit kurutma

üzerine yoğunlaşması, ayrıca mikrodalga ile kurutulan bünyelerin pişirim sonrası mukavemet, su emme ve boyutsal kararlılık değerlerinin doğrulanması önerilmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Döküm çamuru temini ve laboratuvar olanakları için Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş.'ye, karakterizasyon çalışmalarımdaki destekleri için Dokuz Eylül Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü teşekkürlerimi borç bilirim.

6. KAYNAKLAR

Atong, D., Ratanadecho, P., & Vongpradubchai, S. (2006). Drying of a slip casting for tableware product using microwave continuous belt dryer. Drying Technology, 24(5), 589–594.

Briest, L., Wagner, R., Tretau, A., Tsotsas, E., & Vorhauer-Huget, N. (2022). Microwave-assisted drying of clay roof tiles. Drying Technology, 40(9), 1804–1818.

Fortuna, D. (2000). Ceramic technology: Sanitaryware. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice.

Güngör, E. (2005). Investigation of parameters affecting the drying rate of sanitary wares (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Itaya, Y., Uchiyama, S., Hatano, S., & Mori, S. (2005). Drying enhancement of clay slab by microwave heating. Drying Technology, 23(6), 1243–1255.

Metaxas, A. C., & Binner, J. G. P. (1990). Microwave processing of ceramics. In Advanced Ceramic Processing and Technology (Vol. 1, pp. 285–367). Park Ridge: Noyes Publications.

Nait-Ali, B., Alzina, A., Lauro, N., & Smith, D. S. (2024). Perspectives in drying of ceramics. Open Ceramics, 17, 100554.

Vorhauer, N., Tretau, A., Bück, A., & Prat, M. (2019). Microwave drying of wet clay with intermittent heating. Drying Technology, 37(5), 664–678.

Endüstriyel Killerin Türk Maden Mevzuatında Arama Döneminin İncelenmesi

Ali Koray Özdoğan[1], Serkan Gökmen[1], Aylin Sinmez[1*]

[1]*Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, 06560, Ankara, TÜRKİYE*

**Sorumlu yazar: aylin.sinmez@mapeg.gov.tr*

ÖZET

Türkiye Cumhuriyeti sınırları dâhilindeki tüm yer altı kaynakları, Anayasa'nın 168. maddesi ve 3213 sayılı Maden Kanunu uyarınca Devletin hüküm ve tasarrufu altındadır. Madenler, üzerinde bulundukları arazinin mülkiyetinden bağımsız bir hukuki statüye sahip olup, bunların aranması ve işletilmesi Devletin denetimi ve iznine tabidir. Kil madenleri, hem geleneksel yapı malzemeleri sanayisinin temel taşı olması hem de yüksek teknoloji gerektiren seramik, kâğıt, ilaç ve döküm gibi diğer sektörlerdeki kritik önemi nedeniyle detaylı bir sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. 3213 sayılı Maden Kanunu uyarınca kil madenleri, kullanım amaçlarına göre I. grup (b) bendi ve IV. grup (a) bendi olmak üzere iki ana kategoride sınıflandırılmaktadır. Kaolen, bentonit ve sepiyolit gibi killer IV. grup içerisinde endüstriyel killer olarak mütalaa edilmektedir. I. Grupta yer alan killer için doğrudan işletme ruhsat verilirken, IV. Grupta yer alan killerin ise arama ruhsatı ile aranması esastır. Söz konusu süreç ile ilgili yapılması zorunlu olan hususlar sistematik şekilde ilerletilmektedir. İlk müracaattan başlanılarak arama dönemi sonuna kadar yapılacak faaliyetlerin doğru ve şeffaf bir şekilde yürütümü sürdürülebilirlik açısından önem teşkil etmektedir. Endüstriyel killer için literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde 3213 sayılı Maden Kanunu ile ilgili düzenlemelere dair çalışmaların sınırlı kaldığı görülmektedir. Mevzuatın dinamik bir süreç olduğu göz önünde bulundurulduğunda, değişen durumların sektör paydaşlarına doğru aktarılmasının gerekliliğinin önem arz ettiği değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, endüstriyel killer için Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü'ne yapılacak ilk müracaattan başlanılarak, işletme ruhsatı sürecine kadar yapılması gerekli çalışmaların hangi esaslara göre yapılacağı hususu kapsamlı bir şekilde değerlendirilecektir. Bu bağlamda sektörel farkındalığın artırılarak sürecin etkin ve hızlı şekilde yürütümüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Mevzuat, Arama, Endüstriyel Killer*

ABSTRACT

All underground resources within the borders of the Republic of Türkiye are under the control and disposition of the government, in accordance with Article 168 of the Constitution and the Mining Law No. 3213. Mines have a legal status independent of the ownership of the land on which they are located and their exploration and operation are subject to the supervision and permission of the government. Clay mines have been subjected to detailed classification due to their role as a cornerstone of the traditional building materials industry and their critical importance in other high-tech sectors such as ceramics, paper, pharmaceuticals and casting. According to the Mining Law No. 3213, clay minerals are classified into two main categories based on their intended use: subclause (b) of group I and subclause (a) of group IV. Clays such as kaolin, bentonite and sepiolite are considered industrial clays within group IV. While operating licenses are granted directly for clays in Group I, exploration licenses are required for clays in Group IV. The necessary procedures related to this process are systematically implemented. The accurate and transparent execution of activities from the initial application to the end of the exploration period is crucial for sustainability. A review of the literature on industrial clays reveals that studies on the regulations related to Mining Law No. 3213 are limited. Considering that legislation is a dynamic process, it is deemed important to accurately communicate changing circumstances to sector stakeholders. This study will comprehensively evaluate the principles governing the necessary procedures for obtaining an operating license for industrial clays, starting from the initial application to the General Directorate of Mining and Petroleum Affairs. It is believed that raising sectoral awareness in this context will contribute to the efficient and rapid execution of the process.

Keywords: *Legislation, Exploration, Industrial Clays*

1. GİRİŞ

Anayasa'nın 168. ve Maden Kanunu'nun 4. maddeleri uyarınca madenler, bulundukları arazinin mülkiyetine tabi olmaksızın Devletin hüküm ve tasarrufu altında bulunmakta olup, belirli esaslara göre gerçek veya tüzel kişilere belirli süreler ile devredilebilmektedir. Bu bağlamda Türkiye madencilik mevzuatında tüm madencilik faaliyetlerinin kamu yararı gözetilerek yürütülmesi öncelikli olarak değerlendirilmektedir.

Yoğunlukla seramik sanayisinde kullanılan endüstriyel killer içerikleri ile kimya, ilaç, döküm, kozmetik ve sondaj gibi farklı alanlarda da günümüzde kullanılmaktadır. 3213 sayılı Maden Kanunu'nun 2. maddesi, killeri kullanım alanlarına göre ikiye ayırır: Yapı malzemesi niteliğindeki killer I. Grup (b) bendinde, kaolen, bentonit, sepiyolit gibi endüstriyel killer ise IV. Grup (a) bendinde yer almaktadır.

I. Grup (b) killerinde doğrudan işletme ruhsatına başvurulabilirken, IV. Grup (a) kapsamındaki endüstriyel killerde ön, genel ve detay arama safhalarının sırasıyla tamamlanması yasal zorunluluktur. Son dönemdeki mevzuat değişiklikleri ise başvuru, raporlama, teminat ve rehabilitasyon süreçlerinde önemli yenilikler getirmiştir. Bu çalışmada literatürde fazla değinilmeyen ve son dönemde yapılan kapsamlı değişiklikler kapsamlı biçimde ele alınmıştır. Bu bağlamda endüstriyel kil madenciliği yapan sektör paydaşları için arama sürecinde yerine getirmesi gereken yükümlülükleri açıklanarak rehber niteliğinde olması hedeflenmektedir. Ayrıca 2021-2025 yılları arası il bazlı ruhsat verileri bu çalışmada değerlendirilmekte ve sektörel anlamda yöresel etkileri açısından endüstriyel killerin önemi vurgulanmaktadır.

2. ENDÜSTRİYEL KİLLERDE ARAMA DÖNEMİ

2.1. Maden Kanunu'na Göre Endüstriyel Killerin Sınıflandırılması

3213 sayılı Maden Kanunu'nun 2. maddesi uyarınca madenler altı grup altında ruhsatlandırılmaktadır. Endüstriyel Killer ise IV. Grup (a) bendinde yer almaktadır. Bu killer; Kaolen, Dikit, Nakrit, Halloysit, Endellit, Anaksit, Bentonit, Montmorillonit, Baydilit, Nontronit, Saponit, Hektorit, İllit, Vermikülit, Allofan, İmalogit, Klorit, Sepiyolit, Paligorskit (Atapuljit), Loglinit ve bunların karışımı killer, Refrakter killer, Jips, Anhidrit, Alünit (Şap), Halit, Sodyum, Potasyum, Lityum, Kalsiyum, Magnezyum, Klor, Nitrat, İyot, Flor, Brom ve diğer tuzlar, Bor tuzları (Kolemanit, Uleksit, Borasit, Tinkal, Pandermit veya bünyesinde en az %10 B_2O_3 içeren diğer Bor mineralleri), Stronsiyum tuzları (Selestin, Stronsiyanit), Barit, Vollastonit, Talk, Steattit, Pirofillit, Diatomit, Olivin, Dunit, Sillimanit, Andaluzit, Dumortiorit, Disten (Kyanit), Fosfat, Apatit, Asbest (Amyant), Manyezit, Huntit, Tabiî Soda mineralleri (Trona, Nakolit, Davsonit), Zeolit, Pomza, Pekştayn, Perlit, Obsidyen, Grafit, Kükürt, Flüorit, Kriyolit, Zımpara Taşı, Korundum, Diyasporit, Kuvars, Kuvarsit ve bileşiminde en az %80 SiO_2 ihtiva eden Kuvars kumu, Feldispat (Feldispat ve Feldispatoid grubu mineraller), Mika (Biyotit, Muskovit, Serisit, Lepidolit, Flogopit), Nefelinli Siyenit, Kalsedon (Sileks, Çört) olarak tanımlanmıştır (Maden Kanunu, 2026).

2.2. İlk Müracaat Süreci ve Hak Sağlama Esasları

IV. Grup (a) bendi endüstriyel kil arama ruhsat müracaatları, 1/25.000 ölçekli topoğrafik harita koordinatları esas alınarak tespit edilen noktalarla sınırlandırılmış alanlar için Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü'ne (MAPEG) elektronik sistem (e-Maden) üzerinden yapılır. Müracaat esnasında ilk müracaat bedelinin yatırılması zorunludur. Hak sağlanan alanın uygunluğu müracaat sahibine bildirilir. Hak sağlanan alan Maden Kanunu'nun 7. maddesinde belirtilen alanlar ile çakışıyorsa, ilk müracaat değerlendirme sonuç raporunda ilgili özel izin sahaları gösterilmekte olup talep alanının ruhsatlandırılması istenilmeyen kısımları için müracaat sahibi tarafından taksir talebi yapılabilmektedir.

İlk müracaat sonucunda hak kazanan gerçek veya tüzel kişilerin, bildirim tarihinden itibaren iki (2) ay içerisinde aşağıdaki yasal yükümlülükleri ve belgeleri MAPEG'e/Genel Müdürlüğe sunması zorunludur (Maden Yönetmeliği 2026).

- Gerçek / Tüzel Kişi Kimlik, Vergi, Ticaret Sicil ve Ortaklık Teyit Belgeleri,
- Ruhsat bedelinin ve yatırım teminatının yatırıldığına dair makbuzlar (Yatırım teminatı, arama projesindeki toplam yatırım tutarının %5'inden az olmamak üzere banka teminat mektubu veya nakit olarak sunulur),
- İlk müracaat taahhütnamesi ve belgeleri (Ek-6)
- Ek-7'de yer alan Ön İnceleme Raporu ve Ek-8'de yer alan Maden Arama Projesi,
- Mali yeterlilik belgeleri (Ruhsat sahibinin öz kaynak veya kredi imkânlarını tevsik eden belgeler),
- Aktif edilmiş Kayıtlı Elektronik Posta (KEP) veya Ulusal Elektronik Tebligat Sistemi (UETS) adresi.

Müracaat edilen sahanın Kanun'un 7. maddesi kapsamında izne tabi alanlarla (özel çevre koruma bölgeleri, milli parklar, sit alanları, ormanlar, askeri yasak bölgeler vb.) çakışması halinde MAPEG tarafından ilgili kurumlardan izin süreçleri başlatılır. İzin alınan kısımlar için ruhsat düzenlenirken, olumsuz görüş verilen kısımlar taksir edilir.

Ön inceleme raporunda (Ek-7), hedef sahayı seçmenin gerekçeleri, nedenleri ve grubu içinde aranacak maden/madenlerin belirtilmesi, öncelikle bölgesel jeolojik etütler, bölgesel jeoloji haritaları gibi mevcut bilgi ve belgelerin yer alması gereklidir. Bu bilgi ve belgeler kullanılarak, jeolojik çıkarsamalar ve öngörülere dayanılarak hedef madenlere yönelik bilgiler belirlenir.

Ön inceleme raporunda yer alabilecek hususlar;

a) Müracaat edilen sahaya ilişkin maden potansiyeli hakkında bilgi veren, hedef sahanın yeri ve konumunu gösterir küçük ölçekli (1/100000, 1/25000 gibi) jeoloji haritaları,

b) Öncel çalışmalar sonucu belirlenen, jeolojik ortama ilişkin, litoloji, litostratigrafi, tektonik, jeofizik etüt, alterasyon zonu ve varsa maden yüzeylenmesi gibi verileri içeren jeolojik etüt raporu,

c) Müracaat sahası içinde veya yakın çevresinde yer alan zuhur ve cevherleşmeler ile varsa eski işletme ya da terk edilmiş maden sahalarına ait bilgi ve değerlendirmeler olarak özetlenebilir.

Deniz ve göllere yapılan müracaatlarda ise araması hedeflenen madenin cinsi, yapısı ve arama gerekçelerini içeren ön inceleme raporu verilir. Bu alanlarda varsa yapılmış ilgili haritalar verilir.

Maden arama projesinde (Ek-8) aşağıdaki hususları içermesi ise zorunludur.

Projenin amacı açık bir şekilde ifade edilerek müracaat sahibinin beklentisi ortaya konulur. Arama yapılacak sahanın seçiminden başlayıp, kaynak ve rezervin belirlenmesi, değerlendirilip sınıflandırılması, raporlama aşamasının sonuna kadar geçen tüm maden arama süreci (ön arama, genel arama, detay arama) bir termin planı kapsamında belirtilir.

Bu faaliyetlerin gerçekleştirilmesine yönelik yatırım ve mali yeterlilik bilgileri belgelenir.

Maden arama faaliyetleri kapsamında gerekli görülen çalışmalar; yöntem, içerik ve uygulama biçimi ile açıklanır ve bunlar sıraya konularak takvime bağlanır.

Gerekli ekip ve ekipman belirlenerek tüm bu işlerin maliyeti hesaplanır ve finansman kaynakları gösterilir.

Maden arama projesi, arama faaliyet dönemleri kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilecek verilere göre, gerektiğinde revize edilerek Genel Müdürlüğe verilir.

Maden arama projesi faaliyet yeterliliği: Maden arama projesinin yeterli sayılabilmesi için, arama dönemleri ile ilgili ön, genel ve detay arama ile fizibilite dönemleri sonunda verilen faaliyet raporlarında yer alan asgari faaliyetleri içermesi zorunludur. Genel Müdürlükçe gerek görülmesi halinde ek arama faaliyetlerinin yapılması istenebilir.

Maden arama projesi yatırım tutarı yeterliliği; Maden arama projesinin yeterli sayılabilmesi için, ön, genel ve detay arama dönemlerinde yapılması öngörülen faaliyetlere ait toplam harcama tutarına ilişkin açıklamaların yer alması zorunludur.

Termin planı ve yeterliliği; Arama dönemleri itibariyle yapılacak faaliyetlerin dönemleri ve süreleri bu plan kapsamında belirtilmek zorundadır. Maden arama projesi kapsamında dönemler itibariyle toplam yatırım tutarını oluşturacak harcama kalemlerinin ayrı ayrı belirlenmesi gerekir.

Belirli bir alanda maden arama faaliyetlerinde bulunabilmek için verilen ilk belge arama ruhsatıdır. Arama yapılacak sahada kaynağın belirlenmesi değerlendirilip, sınıflandırılması ve raporlanması sürecini kapsayan döneme arama dönemi denir. Arama dönemi ile ilgili yapılan faaliyetler hakkında 3213 sayılı Maden Kanunu'nun 17. maddesi ile Maden Yönetmeliğinin 15., 16., 17., 18., 19. maddelerinde yer alan hükümler kapsamında işlemler yapılmaktadır.

2.3. Endüstriyel Killerde Arama Dönemi Safhaları ve Yükümlülükleri

3213 sayılı Maden Kanunu'nun 17. maddesi uyarınca IV. Grup endüstriyel kil arama ruhsatları toplam 7 yıl arama süresine sahiptir. Arama dönemi; Ön Arama (1 yıl), Genel Arama (2 yıl) ve Detay Arama (4 yıl) olmak üzere üç kademeden oluşur. Gerekli hallerde detay arama sonrasında 2 yıllık Fizibilite Dönemi hakkı da kazanılabilir.

2.3.1. Ön Arama Dönemi (1. Yıl)

Arama ruhsatının düzenlenmesinden sonraki ilk bir yıl ön arama dönemidir. Bu dönemde ruhsat sahasının genel jeolojik ve mineralojik potansiyelinin tespiti amaçlanır. Ön Arama Faaliyet Raporu (Ek-10) dönemin sonuna kadar MAPEG'e sunulmalıdır. Ön arama döneminde yapılması zorunlu asgari faaliyetler; Mostradan numune alınarak kimyasal, XRD/XRF veya isimlendirmeye yönelik en az 1 adet analiz yaptırılması (yüzeyde mineralizasyon tespit edilememesi halinde jeoloji/jeofizik emarelerin raporda sunulması), Sahadaki maden varlığını ve yan kayaçları gösteren en az 3 farklı koordinatlı lokasyondan çekilmiş fotoğrafların verilmesi, ülke/şehir ölçeğinde lokasyon haritası, 1/25.000 ölçekli jeoloji ve topoğrafik haritalar, en az 2 adet jeolojik kesit, tektonik harita (min. 1/100.000) ve genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesitinin hazırlanması, Dönem içindeki harcamalara ilişkin faturaların (analiz, işçilik, ekipman vb.) Mali Hazırlık Listesi ekinde sunulması olarak özetlenebilmektedir (Maden Yönetmeliği, 2026).

2.3.2. Genel Arama Dönemi (2. ve 3. Yıllar)

Ön arama dönemini takip eden 2 yıllık süredir. Sahada cevherleşmenin yanal ve düşey sürekliliğinin, kalitesinin iki boyutlu olarak ortaya konulması hedeflenir. Genel Arama Faaliyet Raporu (Ek-11) 3. yılın sonunda verilmelidir. IV. Grup (a) bendi endüstriyel killer için genel arama dönemindeki asgari yükümlülükler; topoğrafik Harita: 1/10.000 veya 1/25.000 ölçekli çalışma alan haritası, Fiziki Faaliyet: Bölge potansiyelini temsil edecek şekilde en az 3 farklı lokasyonda yarma açılması veya en az 200 metre sondaj çalışması yapılması ve analiz sonuçlarının sunulması, Analizler: Yarmalardan veya sondaj karotlarından en az 10 adet numune alınarak kimyasal, XRD, XRF ve mineralojik-petrografik analizlerin akredite/uzman laboratuvarlarda yaptırılması, Detay Jeoloji: Fiili faaliyet gösterilen alanların 1/10.000 ölçekli detay jeoloji haritası ve kesitlerinin hazırlanması, Modelleme ve Korelasyon: Jeokimya haritaları (1/5.000-1/10.000), sondaj korelasyon haritaları, 2B/3B jeolojik modeller ve harcama belgelerinin sunulması şeklinde özetlenebilir (Maden Yönetmeliği, 2026).

2.3.3. Detay Arama Dönemi (4., 5., 6. ve 7. Yıllar)

Genel arama yükümlülüklerini yerine getiren ruhsat sahibi 4 yıl süreli detay arama dönemine hak kazanır. Bu safhanın temel amacı; cevher kütlesini 3 boyutlu olarak modellemek, jeolojik ve teknolojik niteliklerini tam olarak belirlemek ve Ulusal Maden Kaynak ve Rezerv Raporlama Kodu'na (UMREK) uygun olarak rezerv hesaplamaktır. Detay Arama Faaliyet Raporu (Ek-12) 7. yılın sonuna kadar sunulur. IV. Grup (a) bendi killer için zorunlu asgari yükümlülükler ise Topoğrafik ve Jeoloji Haritaları: 1/5.000 ve/veya 1/10.000 ölçekli topoğrafik harita ve detay jeoloji haritası (en az 2 adet detay jeolojik kesit ile), Fiziki Arama Faaliyeti: Saha potansiyelini temsil edecek şekilde en az 5 adet yarma açılması

veya toplamda 250 metreden az olmamak şartıyla karotlu/kırıntılı sondaj yapılması, Laboratuvar İncelemeleri: Yarma ve sondaj karotlarından en az 10 adet numune alınarak kimyasal ve isimlendirmeye yönelik (XRD, XRF, SEM vb.) analizlerin yapılması, Sayısal Modelleme: Sondaj logları (RQD, karot verimi, litoloji), sondaj korelasyon haritası ve kaynağın 3 boyutlu (3B) sayısal jeolojik modelinin oluşturulması, Görünür Rezerv Raporu: Detay arama dönemi sonuna kadar Görünür Rezerv Raporu'nun hazırlanarak işletme projesi ekinde MAPEG'e sunulması olarak açıklanabilir (Maden Yönetmeliği, 2026).

2.3.4. Endüstriyel Killerde Arama Dönemi Uygulamaları

Arama dönemlerinin süresinden önce tamamlanması hâlinde dönem sonu beklenmeden sonraki aşamalara geçilebilir. Endüstriyel Killer için ön arama faaliyet raporu, genel arama faaliyet raporu, detay arama faaliyet raporu, işletme projesi ve mali yeterlilik belgelerinin verilmesi rehabilitasyon bedelinin ödenmesi gerekmektedir. Rehabilitasyon bedeli ve nema geliri; sadece rehabilitasyon için kullanılır.

Genel arama dönemi yükümlülükleri yerine getirilen arama ruhsatı, IV. Grup madenlerde dört yıl detay arama dönemine hak sağlar. IV. Grup madenlerde detay arama döneminin, diğer madenlerde genel arama döneminin sonuna kadar üç boyutu ve miktarıyla rezerv belirlenmiş olarak işletme ruhsat talebinde bulunulmaması hâlinde ruhsat iptal edilmektedir.

Ön, genel ve detay arama faaliyet raporlarının ilgili dönemin sonuna kadar Genel Müdürlüğe verilmesi zorunludur. Faaliyet raporlarının süresinde verilmemesi veya yönetmelikte belirlenen asgari faaliyetlerin yapılmaması hâlinde ilgili dönemin sonunda, raporlara ilişkin eksikliklerin Genel Müdürlük tarafından verilecek bir aylık sürede tamamlanmaması hâlinde ise verilen sürenin sonunda teminat irat kaydedilerek arama ruhsatı iptal edilmektedir.

Asgari faaliyetler yapılmış olmakla birlikte arama faaliyetlerinin projeye uygun yürütülmediğinin tespiti hâlinde yıllık gerçekleşmeyen yatırıma karşılık gelen teminat miktarı irat kaydedilir. Teminatın, yatırımın gerçekleşen kısmına karşılık gelen miktarı talebi hâlinde ruhsat sahibine iade edilir. Yatırım programının iki yıl üst üste yüzde ellinin altında gerçekleştirilmesi durumunda verilen teminat irat kaydedilir ve ruhsat iptal edilir. Arama faaliyetleri sonucunda işletilebilir rezerv bulunmadığının Ulusal Maden Kaynak ve Rezerv Raporlama Koduna göre raporlanması ve talep edilmesi hâlinde arama ruhsat bedelleri ile ihale bedeli ruhsat sahibine iade edilmektedir (Maden Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2026).

ÇED izni olmadan yapılan yarma, kuyu, galeri gibi maden arama faaliyetleri ile ilgili 30.000 TL (2026 güncel değeri 541.388 TL) idari para cezası uygulanır. Faaliyetler durdurulur ve sicil kayıtlarına işlenir. Jeolojik haritalama, jeofizik etüd, sismik, karot, kırıntılı ve numune alma ile bunlara yönelik sathi hazırlık işlemleri içeren faaliyetler için ÇED kararı aranmaz. Maden arama ruhsat sahibi mera alanlarında maden arama faaliyetleri yapılmadan önce gerekli belgelerle il gıda, tarım ve hayvancılık müdürlüğüne bir dilekçe ile başvurur. Arama ruhsatı döneminde kaynağı belirlemeye yönelik yapılacak olan yüzeyden (mostradan) numune alımı için izin gerekmemektedir.

3. ENDÜSTRİYEL KİLLERDE İŞLETME RUHSATI İSTATİSTİKLERİ

Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü (MAPEG) resmi kayıtları esas alınarak hazırlanan veriler doğrultusunda, Türkiye genelinde IV. Grup (a) bendi (endüstriyel killer) işletme ruhsat sayılarının yüksek olduğu illerde gelişimi incelenmiştir. Sayısal veriler Çizelge 1'de detaylandırılmıştır. Söz konusu istatistikler ile ilgili olarak ruhsatlar işletme safhasına geçtiklerinde maden sınıfı beyan edildiğinden Endüstriyel killerin işletme ruhsat sayıları esas alınmıştır.

2025 yılı verilerine göre en fazla IV. Grup (a) bendi işletme ruhsatına sahip ilk 10 il sırasıyla Aydın, Eskişehir, Ankara, İstanbul, Muğla, Kütahya, Balıkesir, Manisa, Kayseri, Çanakkale olarak ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 1. IV. Grup (a) Bendi İşletme Ruhsat Sayısı Yüksek İller (MAPEG Yayınlanmamış, 2026).

İller /Yıl	2021	2022	2023	2024	2025
Ankara	64	65	78	85	82
Aydın	95	97	106	111	112
Balıkesir	47	48	56	57	54
Bilecik	46	47	49	41	43
Bitlis	22	23	25	28	26
Çanakkale	43	42	44	49	45
Çankırı	22	23	29	26	26
Denizli	20	21	28	29	30
Edirne	17	18	20	19	20
Erzurum	16	17	20	20	20
Eskişehir	72	75	86	90	87
Hatay	8	8	11	16	16
İstanbul	71	71	78	77	77
İzmir	22	22	26	23	22
Kayseri	25	25	36	41	46
Kırşehir	15	15	20	19	20
Konya	24	25	32	29	30
Kütahya	46	49	59	59	56
Malatya	17	17	21	21	20
Manisa	40	41	47	48	48
Mersin	22	21	22	22	23
Muğla	64	64	69	71	67
Nevşehir	32	34	38	39	41
Ordu	16	16	21	21	21
Sivas	22	22	27	31	36
Uşak	18	18	22	22	22

Sayısal verilerin incelenmesi neticesinde; Ege Bölgesi (Aydın, Muğla, Manisa, Kütahya) ile Marmara ve İç Anadolu (İstanbul, Balıkesir, Eskişehir, Ankara, Kayseri) endüstriyel kil ruhsatlarının en yoğun kümelendiği coğrafi alanlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumun seramik, cam, çimento ve döküm fabrikalarının bu bölgelerde yoğunlaşmasıyla doğrudan ilişkisini de ortaya koymaktadır. Aydın ili, Çine ilçesi ile Muğla ili, Milas ilçesinin bütüncü olarak değerlendirilmesinde Türkiye'nin en önemli endüstriyel kil bölgelerinden biri olduğunun da göz ardı edilmemesi gerekmektedir. Söz konusu bölge ihracat potansiyeli ile ekonomik kalkınmada önemli konumdadır. Ayrıca Kayseri ilinde Develi ve Bünyan bölgesindeki endüstriyel killerin işletme potansiyeli sayesinde ruhsat sayısı 2021'de 25 iken 2025'te 46'ya (%84 artış) göstermiştir. Bu bağlamda önümüzdeki dönemde Kayseri ili endüstriyel killerde daha da önemli bir konuma geleceği öngörülmektedir.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, Türk Maden Mevzuatında endüstriyel killerin (IV. Grup a bendi) arama döneminden işletmeye geçişine kadar olan süreçler en güncel mevzuat hükümleri ve 2021-2025 dönemi ruhsat istatistikleri çerçevesinde değerlendirilmiştir.

3213 sayılı Maden Kanunu uyarınca killer kullanım amaçlarına göre I. Grup (b) bendi (tuğla-kiremit kili vd.) ve IV. Grup (a) bendi (endüstriyel killer) olarak ikiye ayrılmıştır. IV. Grup killerde arama ruhsatı alınması ve 7 yıllık arama döneminin tamamlanması esastır. Yapılan son mevzuat değişiklikleri ile ön arama, genel arama ve detay arama dönemlerinde yapılması gereken fiziki faaliyetler (sondaj, yarma), laboratuvar analizleri (XRD, XRF, SEM) ve 3B sayısal jeolojik modelleme hususları ile öngörülebilirlik sağlanmıştır. Taahhütlerin yerine getirilmemesi halinde yatırılan yatırım teminatlarının irat kaydedilmesi ve ruhsatın iptal edilmesi esası getirilmiştir. İlk müracaattan itibaren KEP/UETS

kullanımı, e-Maden sistemine veri girişi, ISO 45001 belgesi ve Rehabilitasyon Bedeli uygulamaları madencilik faaliyetlerinin çevreyle uyumlu, şeffaf ve güvenli bir şekilde yürütülmesi sağlanmaktadır.

Sonuç olarak, dinamik bir yapıda olan maden mevzuatının sektör paydaşları, yetkilendirilmiş tüzel kişiler (YTK) ve maden işletmecileri tarafından doğru anlaşılması ve uygulanması, arama süreçlerinin hızlı ve etkin yürütülmesine ve Türkiye endüstriyel kil potansiyelinin sürdürülebilir şekilde ekonomiye kazandırılmasına büyük katkı sağlayacaktır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında istatistiki verileri bizimle paylaşan Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü (MAPEG) Bilgi Teknolojileri Dairesi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

Maden Kanunu, 2026. T.C. Resmi Gazete, Sayı 18785, 15 Haziran 1985, URL; https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=3213&MevzuatTur=1&MevzuatTertip=5 (Erişim Tarihi 10 Temmuz 2026)

Maden Yönetmeliği, 2026. T.C. Resmi Gazete, Resmi Gazete, Sayı 32040, 11 Aralık 2022, URL; https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2022/12/20221211-1.htm (Erişim Tarihi 10 Temmuz 2026)

Maden Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, 2026. T.C. Resmi Gazete, RG Sayı 33062, 30 Ekim 2025, URL; https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2025/10/20251030-1.htm (Erişim Tarihi 10 Temmuz 2026)

MAPEG, 2026. 2021-2025 Yılları Arası İl Bazında IV-a Grubu İşletme Ruhsat Sayıları (Yayınlanmamış), Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Seramik Hammadde Hazırlama Sürecinde Oluşan Elek Üstü Atıklarının Geri Kazanımı

Recovery of Screen Oversize Wastes Generated During Ceramic Raw Material Processing

Kağan Kayacı[1*], Yıldız Yıldırım[1], Ayhan Ali Sirkeci[1,2], A. Burak Uyar[2]

[1]*Kaleseramik Araştırma ve Geliştirme Merkezi, Çan-Çanakkale, Türkiye*

[2]*Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maslak-İstanbul, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: kagankayaci@kale.com.tr*

ÖZET

Seramik endüstrisinde hammadde hazırlama süreçlerinde gerçekleştirilen eleme işlemleri sonucunda önemli miktarda elek üstü artık oluşmaktadır. Bu artıklar çoğunlukla feldspat, kil ve kuvars bakımından zengin olmasına rağmen, içerdiği demir ve titanyum mineralleri nedeniyle doğrudan üretim prosesine geri kazandırılamamaktadır. Söz konusu artıkların uygun zenginleştirme yöntemleriyle değerlendirilmesi, hem doğal hammadde tüketiminin azaltılması hem de atık miktarının düşürülmesi açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Kale Seramik A.Ş. Çanakkale/Çan tesisinde granit masse hazırlama hattının iki farklı noktasından alınan A ve B numuneleri incelenmiştir. Numunelerin mineralojik özellikleri X-Işını Difraksiyonu (XRD), kimyasal bileşimleri ise X-Işını Floresans (XRF) analizleri ile belirlenmiştir. Ardından yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve ters flotasyon deneyleri uygulanarak Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi seramik kalitesini olumsuz etkileyen safsızlıkların uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Deneysel sonuçlar, A numunesinde yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma ve ters flotasyon ile Fe_2O_3 içeriğinin önemli ölçüde azaltıldığını göstermiştir. B numunesinde ise yaş manyetik ayırma işlemi daha başarılı sonuç vermiş, doğal pH koşullarında gerçekleştirilen ters flotasyonun etkisi sınırlı kalmıştır. Elde edilen bulgular, seramik proses artıklarının mineralojik özelliklerine bağlı olarak uygun zenginleştirme yöntemleri seçildiğinde ikincil hammadde olarak yeniden değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Seramik hammaddesi, manyetik ayırma, ters flotasyon, geri kazanım*

ABSTRACT

Screen oversize materials generated during ceramic raw material preparation generally contain considerable amounts of feldspar, quartz and clay minerals. However, due to the presence of iron- and titanium-bearing impurities, these materials cannot be directly recycled into the ceramic production process. Beneficiation of such process wastes provides an opportunity to reduce both raw material consumption and waste generation. In this study, two different oversize samples collected from separate stages of the granite body preparation circuit of Kale Seramik (Çan, Türkiye) were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). High-intensity magnetic separation and reverse flotation techniques were applied to reduce iron and titanium impurities. The experimental results indicated that high-intensity dry magnetic separation and reverse flotation were effective to remove Fe_2O_3 for sample A. For Sample B, wet magnetic separation produced the most promising results, while reverse flotation under natural pH conditions resulted in only limited impurity removal. The results demonstrate that ceramic process wastes can successfully be converted into valuable secondary raw materials when appropriate beneficiation techniques are selected according to their mineralogical characteristics.

Keywords: *Ceramic raw materials, magnetic separation, reverse flotation, recycling*

1. GİRİŞ

Seramik sanayisi, yüksek miktarda doğal hammadde tüketen sektörlerden biri olup, üretim süreçlerinde kullanılan feldspat, kuvars ve kil mineralleri ürün kalitesini doğrudan belirleyen temel bileşenlerdir (Deer et al., 2013; Bayraktar and Yüce, 2007). Özellikle granit esaslı seramik bünyelerinde feldspatik hammaddeler, pişirme sırasında sıvı faz oluşumunu sağlayarak sinterleme davranışını iyileştirmekte ve ürünün mekanik özellikleri ile yüzey kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir (Bayraktar et al., 2001; Dogu and Arol, 2004). Buna karşın, hammadde hazırlama proseslerinde gerçekleştirilen kırma, öğütme, dağıtma, eleme ve sınıflandırma işlemleri sırasında belirli miktarda proses artığı oluşmaktadır. Bu artıkların önemli bir kısmı feldspat, kil ve kuvars bakımından zengin olmasına rağmen, içerdiği demir ve titanyum esaslı safsızlıklar nedeniyle doğrudan üretim hattına geri kazandırılamamaktadır.

Seramik hammaddelerinde bulunan Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renklendirici oksitler, özellikle pişirim sonrasında ürün renginde koyulaşma, beyazlık değerinde azalma ve yüzey kalitesinde bozulmalara neden olmaktadır. Bunun yanında mika grubu mineraller de ince taneli yapıları nedeniyle seramik çamurlarının reolojik özelliklerini olumsuz etkileyebilmekte ve üretim sırasında istenmeyen davranışlara yol açabilmektedir. Bu nedenle seramik hammaddelerinde demir, titanyum ve mika kaynaklı safsızlıkların uzaklaştırılması hem ürün kalitesinin yükseltilmesi hem de hammadde kaynaklarının daha verimli kullanılması açısından büyük önem taşımaktadır.

Son yıllarda madencilik ve seramik sektörlerinde sürdürülebilir üretim anlayışının yaygınlaşmasıyla birlikte, proses sırasında oluşan artık malzemelerin yeniden değerlendirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu yaklaşım, yalnızca atık miktarının azaltılmasına değil, aynı zamanda doğal kaynakların korunmasına, enerji tüketiminin düşürülmesine ve üretim maliyetlerinin azaltılmasına da katkı sağlamaktadır. Özellikle seramik endüstrisinde oluşan feldspatik proses artıklarının yeniden değerlendirilmesi, döngüsel ekonomi uygulamalarının önemli bir bileşeni olarak görülmektedir (Junca et al., 2015; European Commission, 2023).

Bu amaçla kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve flotasyon öne çıkmaktadır (Gülsoy and Gülcan, 2003; Gülsoy and Gülcan, 2015; Atak and Tolun, 1994). Manyetik ayırma yöntemi, manyetik duyarlılığı yüksek olan demir ve titanyum minerallerinin feldspat, kuvars ve kil minerallerinden ayrılmasına olanak sağlamaktadır. Özellikle hematit, götit, ilmenit ve benzeri paramanyetik mineraller yüksek manyetik alan altında etkin şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Buna karşılık ters flotasyon yöntemi, yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanılarak mika ve demir taşıyan minerallerin köpük fazına alınmasını, feldspat ve kuvarsın ise batan ürün olarak kazanılmasını mümkün kılmaktadır. Her iki yöntem de tek başına veya ardışık olarak uygulanarak seramik hammaddelerinin kalitesini artırabilmektedir (Kurşun et al., 2018; Kong et al., 2017; (Heyes et al., 2012; Gülsoy and Yekeler, 2015).

Bu çalışmada, Kale Seramik A.Ş. Çanakkale/Çan tesisinde granit masse hazırlama hattının iki farklı proses noktasından alınan elek üstü artık numuneleri incelenmiştir. Numunelerin mineralojik ve kimyasal özellikleri belirlenmiş; daha sonra yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve ters flotasyon deneyleri uygulanarak zenginleştirme performansları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek farklı karakterdeki proses artıklarının geri kazanım potansiyelleri ortaya konulmuş ve seramik endüstrisinde ikincil hammadde olarak kullanılabilirlikleri tartışılmıştır. Çalışmanın, seramik sektöründe proses artıklarının değerlendirilmesine yönelik uygulamalara katkı sağlayacağı ve sürdürülebilir hammadde yönetimi açısından yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Bu çalışmada kullanılan numuneler, Kale Seramik A.Ş. Çanakkale/Çan tesisinde granit masse hazırlama hattının iki farklı proses noktasında oluşan 150 □m elek üstü artıklarından temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan A ve B numuneleri, proses içerisindeki farklı aşamalardan alınmış olup, mineralojik yapı ve kimyasal bileşim bakımından birbirlerinden farklı özellikler göstermektedir.

Numuneler laboratuvara getirildikten sonra homojenleştirilmiş, temsil edici örnekleme yöntemiyle analiz ve zenginleştirme deneylerinde kullanılacak alt numuneler hazırlanmıştır.

2.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Numunelerin mineralojik bileşimleri X-Işını Difraksiyonu (XRD) yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen difraktogramlar değerlendirilerek numunelerde bulunan başlıca mineral fazlar tanımlanmıştır. Ayrıca amorf faz varlığı da dikkate alınarak mineralojik yapı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kimyasal bileşim analizleri ise X-Işını Floresans (XRF) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başlıca oksit bileşimleri (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, K_2O, Na_2O, CaO) ve diğer minör oksitler belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar zenginleştirme deneylerinin değerlendirilmesinde temel veri olarak kullanılmıştır.

Numunelerin tane boyutu dağılımları standart elek analizleri ile belirlenmiş, elde edilen veriler kullanılarak tane boyutu dağılım eğrileri oluşturulmuştur. Bu analizler sayesinde zenginleştirme işlemlerinde uygulanacak uygun tane boyutu aralıkları belirlenmiştir.

2.3. Manyetik Ayırma Deneyleri

A numunesi üzerinde REMS tipi yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen manyetik ve manyetik olmayan ürünler tartılarak verim hesapları yapılmış, her ürünün kimyasal bileşimi XRF analizleri ile belirlenmiştir.

B numunesi için ise yaş manyetik ayırma yöntemi tercih edilmiştir. Deneyler CARPCO yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıda gerçekleştirilmiş ve uygun manyetik alan koşullarında demir ve titanyum taşıyan minerallerin feldspatik ve kil fazlarından ayrılması hedeflenmiştir. Elde edilen konsantre ve artık ürünler ayrı ayrı analiz edilerek proses performansı değerlendirilmiştir.

2.4. Ters Flotasyon Deneyleri

Flotasyon deneylerinde, A ve B numuneleri için en uygun çalışma koşullarının belirlenebilmesi amacıyla farklı pH seviyelerinde ve farklı reaktif dozajlarında çalışmalar gerçekleştirilerek performans değişimleri izlenmiştir.

Flotasyon deneylerinde mika ve demir taşıyan mineraller köpük ürününe alınırken, feldspat, kuvars ve kil minerallerinin batan ürün olarak kazanılması amaçlanmıştır.

Deneyler Denver marka laboratuvar tipi mekanik flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiş olup, hazırlanan pülp belirli katı oranında koşullandırılmıştır. Koşullandırma sonrasında uygun reaktifler ilave edilerek belirlenen sürelerde flotasyon işlemi uygulanmıştır. Köpük ve batan ürünler ayrı ayrı kurutulmuş ve tartılmıştır. Daha sonra tüm ürünler XRF analizine tabi tutularak Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerindeki değişimler gözlenmiştir.

Zenginleştirme deneylerinden elde edilen ürünlerin verimleri ile kimyasal analiz sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. Özellikle Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerindeki değişimler esas alınarak zenginleştirme performansı karşılaştırılmıştır. Ayrıca Na_2O, K_2O ve Al_2O_3 içerikleri de dikkate alınarak feldspatik ve kil minerallerinin kazanım düzeyi incelenmiştir.

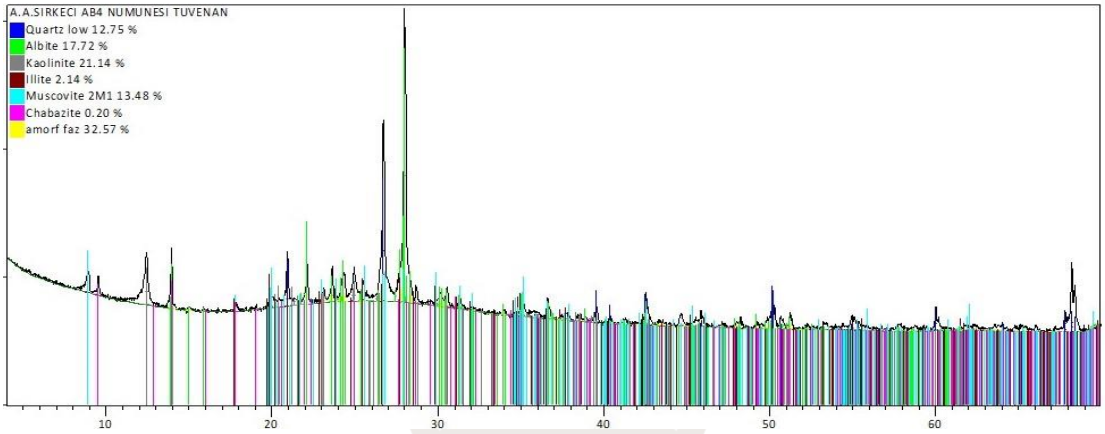
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Numunelerin Karakterizasyonu

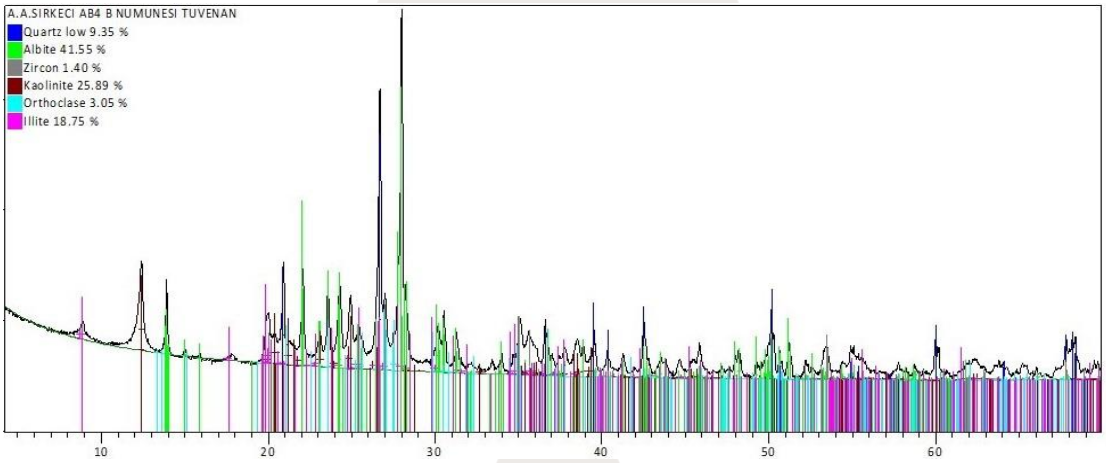
XRD analizleri, A ve B numunelerinin temel olarak kuvars, feldspat ve kil minerallerinden oluştuğunu göstermektedir. Bununla birlikte A numunesinde belirgin miktarda amorf faz gözlenmiş olup, bu durum numunenin proses içerisinde frit ile temas etmiş olabileceğini düşündürmektedir. B numunesinde ise

kristalin fazların daha baskın olduğu ve amorf faz miktarının oldukça düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 1 ve 2).

XRF analiz sonuçları her iki numunenin SiO_2 ve Al_2O_3 bakımından seramik üretimi için uygun bir kimyasal bileşime sahip olduğunu göstermektedir. Ancak Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerinin doğrudan üretimde kullanılabilecek sınır değerlerin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle numunelerin zenginleştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır (Çizelge 1).



Şekil 1. A numunesine ait XRD analiz sonuçları.



Şekil 2. B numunesine ait XRD analiz sonuçları.

Çizelge 1. A ve B numunelerine ait XRF analizi sonuçları.

Bileşen	**A Numunesi İçerik, %**	**B Numunesi İçerik, %**
SiO_2	60.56	61.52
Al_2O_3	14.85	22.64
Fe_2O_3	0.69	0.94
CaO	8.29	0.94
MgO	1.67	0.29
Na_2O	4.54	4.76
K_2O	1.9	0.95
TiO_2	0.38	0.69

Elek analizleri sonucunda A ve B numunelerinin tane boyutu dağılımlarının birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir. Özellikle B numunesinin daha ince taneli bir dağılım göstermesi, uygulanacak zenginleştirme yönteminin seçiminde önemli bir parametre olarak değerlendirilmiştir (Çizelge 2 ve 3).

Çizelge 2'de A numunesi için verilen tane boyut dağılımına bakıldığında numunenin yaklaşık %96'sının 300 □m altında olduğu görülmektedir. 300 □m üzerindeki tane boyutlarında Fe_2O_3 içeriğinin %7.53 gibi yüksek bir oranda olduğu belirlenmiştir. Bu nedenden dolayı A numunesi ile yapılan zenginleştirme çalışmaları 300 □m altındaki boyutlarda gerçekleştirilmiştir. Proses gereği 150 □m altındaki malzemenin elek üstü üründe yer almaması gerektiği düşünülerek manyetik ayırma ve flotasyon deneyleri -300+150 □m boyut aralığında yapılmıştır.

Çizelge 3'de B numunesi için verilen tane boyut dağılımı incelendğinde numunenin %97.4'ünün 75 □m altında olduğu görülmektedir. Normal koşullarda 150 □m elek üstü üründe 75 □m altındaki tanelerin bulunmaması gerekmektedir. B numunesi ile yapılan zenginleştirme deneyleri öncesinde herhangi bir boyut ayırımı gerçekleştirilmemiştir.

Çizelge 2. A numunesine ait tane boyutu dağılımı analiz sonuçları.

Boyut, µm	M, %	∑EA, %	SiO_2		Al_2O_3		Fe_2O_3		Na_2O		K_2O		TiO_2	
			İ, %	D, %	İ, %	D, %	İ, %	D, %	İ, %	D, %	İ, %	D, %	İ, %	D, %
300	3.9	100	56.02	3.6	9.26	2.4	7.53	34.1	2.26	2.0	4.19	8.8	0.27	3.2
-300+212	42.7	96.1	57.3	40.5	12.69	35.9	0.17	8.4	4.53	43.1	2.12	48.2	0.19	24.3
-212 +150	15.0	53.4	56.76	14.1	13.43	13.4	0.2	3.5	4.68	15.7	1.67	13.4	0.12	5.4
-150 +75	1.8	38.4	63.1	1.9	10.78	1.3	1.49	3.1	3.67	1.5	2.18	2.1	0.28	1.5
-75	36.6	36.6	65.72	39.8	19.41	47	1.21	51	4.63	37.7	1.41	27.5	0.6	65.6
Toplam	100		60.35	100.0	15.09	100.0	0.87	100.0	4.48	100.0	1.88	100.0	0.33	100.0

M,%:Miktar; ∑EA,%:Kümülatif Elekaltı; İ,%:İçerik;D,%:Dağılım

Çizelge 3. B numunesine ait tane boyutu dağılımı analiz sonuçları.

Boyut, µm	M, %	∑EA, %	SiO_2		Al_2O_3		Fe_2O_3		Na_2O		K_2O		TiO_2	
			İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ, %	D, %	İ,%	D, %
+300	1.7	100	64.3	1.7	21.72	1.6	0.86	1.3	4.31	1.6	1.06	1.8	0.66	1.8
-300+75	0.9	98.3	66.06	1.0	17.98	0.7	1.42	1.2	5.25	1.1	0.99	1.0	0.5	0.8
-75	97.4	97.4	61.88	97.3	23.06	97.7	1.09	97.5	4.6	97.4	0.97	97.2	0.61	97.4
Toplam	100		61.96	100.0	22.99	100.0	1.09	100.0	4.6	100.0	0.97	100.0	0.61	100.0

İ,%:İçerik;**D,%**:Dağılım

3.2. Manyetik Ayırma Deneyi Sonuçları

A numunesi üzerinde gerçekleştirilen yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma deneylerinde demir içeren paramanyetik minerallerin önemli ölçüde uzaklaştırıldığı belirlenmiştir (Çizelge 4). Elde edilen manyetik olmayan ürünün Fe_2O_3 içeriğinde belirgin bir azalma sağlanmış, buna karşın feldspatik mineraller büyük ölçüde korunmuştur. Bu durum, yüksek alan şiddetli manyetik ayırmanın seramik hammaddelerinde renk bozucu minerallerin uzaklaştırılması açısından etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Ti içeriğinde herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Bu durum titanın rutil mineralinden kaynaklandığını göstermektedir.

B numunesinde uygulanan yaş manyetik ayırma deneyleri sonucunda Fe_2O_3 içeriği beslenendeki %0.98 değerinden %0.57 değerine gerilemiştir (Çizelge 5). Diğer taraftan A numunesindeki duruma benzer olarak TiO_2 içeriğinde kayda değer bir düşüş görülmemiştir.

Çizelge 4. A numunesi ile yapılan REMS manyetik ayırma deneyi sonuçları.

Ürünler	Miktar, %	Al_2O_3, %		TiO_2		Fe_2O_3		Na_2O		K_2O	
		İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%
Nonmanyetik	83.9	12.38	83.7	0.24	83.8	0.11	43.8	4.52	83.7	2.26	86.5
Ara ürün 1	7.0	12.71	7.2	0.24	7.0	0.13	4.3	4.69	7.2	1.83	5.8
Ara ürün 2	7.0	12.62	7.1	0.24	7.0	0.31	10.3	4.63	7.1	1.87	6.0
Manyetik	2.1	11.94	2.1	0.25	2.2	4.12	41.6	4.23	2.0	1.83	1.8
Toplam	**100**	**12.41**	**100.0**	**0.24**	**100.0**	**0.21**	**100.0**	**4.53**	**100.0**	**2.19**	**100.0**

İ,%:İçerik;**D,%**:Dağılım

Çizelge 5. B numunesi CARPCO manyetik ayırma deneyi sonuçları.

Ürünler	Miktar, %	Al_2O_3		TiO_2		Fe_2O_3		Na_2O		K_2O	
		İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%
Nonmanyetik	87.9	23.13	88.7	0.61	83.9	0.57	51.3	4.94	90.2	0.97	86.2
Manyetik 3	1.1	19.7	0.9	0.89	1.5	6.05	6.7	4.01	0.9	1.13	1.2
Manyetik 2	2.6	20.87	2.3	0.84	3.4	3.12	8.2	4.34	2.3	1.1	2.9
Manyetik 1	8.4	21.76	8.0	0.85	11.2	3.92	33.8	3.79	6.6	1.14	9.7
Toplam	**100**	**22.92**	**100.0**	**0.64**	**100.0**	**0.98**	**100.0**	**4.82**	**100.0**	**0.99**	**100.0**

İ,%:İçerik;**D,%**:Dağılım

3.3. Ters Flotasyon Sonuçları

Manyetik ayırma sonrasında gerçekleştirilen ters flotasyon deneyleri, özellikle A numunesinde ilave bir saflaştırma sağladığını göstermiştir. Mika ve demir taşıyan mineraller köpük ürününe alınırken feldspat ve kuvars mineralleri büyük oranda batan ürün içerisinde kalmıştır (Çizelge 6). Böylece Fe_2O_3 ve TiO_2 içerikleri daha da azaltılmıştır.

Fe_2O_3 açısından her iki deneyde de belirgin bir ayrışma gözlenmiştir. Toplam beslemede Fe_2O_3 içeriği her iki deneyde %0.25 seviyesindeyken, batan üründe Fe_2O_3 Deney 1'de %0.13 ve Deney 2'de %0.14 olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan batan ürünün TiO_2 içeriğinde kayda değer bir düşüş görülmemiştir.

B numunesinde ise doğal pH koşullarında gerçekleştirilen ters flotasyon deneylerinin etkisinin sınırlı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7). Bunun temel nedeni, B numunesinin tane boyutunun çok ince dağılımlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, yalnızca flotasyon uygulanmasının yeterli olmayabileceğini, manyetik ayırma ile desteklenen kombine proseslerin daha başarılı sonuç verebileceğini göstermektedir.

Çizelge 6. A numunesi ile yapılan flotasyon deneyi sonuçları.

Deney	Ürünler	Miktar %	Al_2O_3		TiO_2%		Fe_2O_3,%		Na_2O%		K_2O%	
			İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%
1	Oksit Kons.	3.6	11.63	3.6	0.40	6.6	2.43	35.6	4.28	3.4	1.46	2.4
	Mika Kons.	3.6	12.15	3.7	0.24	3.9	1.06	15.4	5.01	4.0	1.67	2.8
	Batan	92.8	11.63	92.7	0.21	89.5	0.13	49.0	4.5	92.6	2.2	94.8
	Toplam	**100**	**11.65**	**100**	**0.22**	**100**	**0.25**	**100**	**4.51**	**100**	**2.15**	**100**
2	Oksit Kons.	2.5	12.32	2.4	0.59	8.4	3.5	34.4	4.22	2.3	1.51	1.8
	Mika Kons.	3.4	12.1	3.2	0.18	3.5	0.94	12.7	5.38	4.0	1.36	2.2
	Batan	94.2	12.81	94.4	0.16	88.0	0.14	52.9	4.52	93.7	2.14	96.1
	Toplam	**100**	**12.77**	**100**	**0.17**	**100**	**0.25**	**100**	**4.54**	**100**	**2.10**	**100**

İ,%:İçerik;**D,%**:Dağılım

Çizelge 7. B numunesi ile yapılan flotasyon deney sonuçları.

Ürünler	Miktar %	Al_2O_3		TiO_2		Fe_2O_3		Na_2O%		K_2O%	
		İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%	İ,%	D,%
Oksit Kons.	14,1	23,8	14,7	0,82	16,6	1,29	18,4	4,09	12,1	1,11	15,8
Mika Kons.	13,4	23,53	13,8	0,77	14,8	1,3	17,7	4,15	11,7	1,10	14,9
Batan	72,46	22,55	71,5	0,66	68,6	0,87	63,9	5,00	76,2	0,95	69,3
Toplam	**100**	**22,86**	**100,0**	**0,70**	**100,0**	**0,99**	**100,0**	**4,76**	**100,0**	**0,99**	**100**

İ,%:İçerik;**D,%**:Dağılım

3.4. Proseslerin Karşılaştırılması

Deney sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, A ve B numunelerinin farklı zenginleştirme davranışları sergilediği görülmektedir. A numunesinde yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma ve ters flotasyon işlemi daha başarılı sonuç verirken, B numunesinde yaş manyetik ayırma tek başına dahi önemli ölçüde safsızlık giderimi sağlamıştır.

Her iki numunede de feldspat ve kuvars minerallerinin büyük ölçüde korunmuş olması, uygulanan proseslerin hedef mineraller üzerinde yüksek seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriklerindeki azalma, elde edilen ürünlerin seramik üretiminde yeniden kullanılabilecek kaliteye yaklaştığını ortaya koymaktadır.

Çalışma sonuçları, seramik proseslerinde oluşan elek üstü artıkların doğrudan atık olarak değerlendirilmesi yerine uygun zenginleştirme yöntemleri ile yeniden hammadde olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Böylece hem doğal hammadde tüketiminin azaltılması hem de proses atıklarının ekonomik değere dönüştürülmesi mümkün olabilecektir.

Bu bulgular, seramik sektöründe sürdürülebilir üretim ve döngüsel ekonomi uygulamaları açısından önemli bir geri kazanım potansiyeline işaret etmektedir. Ayrıca zenginleştirme yönteminin seçiminde numunenin mineralojik yapısı ve tane boyutu dağılımının belirleyici olduğu anlaşılmaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, seramik hammadde hazırlama sürecinde oluşan elek üstü artıkların geri kazanım potansiyeli yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve ters flotasyon yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Kale Seramik A.Ş. granit masse hazırlama hattından alınan iki farklı proses numunesi üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon ve zenginleştirme çalışmaları sonucunda aşağıdaki değerlendirmelere ulaşılmıştır:

1. XRD ve XRF analizleri, A ve B numunelerinin başlıca kuvars ve feldspat minerallerinden oluştuğunu, ancak seramik kalitesini olumsuz etkileyen demir ve titanyum içeren safsızlık mineralleri nedeniyle doğrudan üretimde kullanılamayacağını göstermiştir.

2. A numunesinde uygulanan yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma işlemi, demir taşıyan paramanyetik minerallerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamış ve manyetik olmayan ürünün seramik üretiminde değerlendirilebilecek nitelikte olduğunu ortaya koymuştur.

3. B numunesinde yaş manyetik ayırma yöntemi daha başarılı sonuç vermiştir. Özellikle ince tane boyutlu malzemede yaş ortamda gerçekleştirilen ayırmanın seçiciliği artırdığı ve demir içeriğinin önemli ölçüde azaltılmasına katkı sağladığı belirlenmiştir.

4. Ters flotasyon uygulaması, A numunesinde Fe_2O_3 içeriğinin düşürülmesine katkıda bulunmuştur. Buna karşılık, B numunesinde doğal pH koşullarında gerçekleştirilen flotasyon deneylerinin etkisi sınırlı kalmış ve bu numune için manyetik ayırmanın daha uygun bir zenginleştirme yöntemi olduğu görülmüştür.

5. Çalışma sonuçları, uygulanacak zenginleştirme yönteminin numunenin mineralojik yapısı ve tane boyutu dağılımına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bu nedenle seramik proses artıklarının değerlendirilmesinde standart bir yöntem yerine, malzemeye özgü proses tasarımının benimsenmesi daha uygun olacaktır.

6. Elde edilen bulgular, seramik üretim süreçlerinde oluşan elek üstü artıkların uygun zenginleştirme yöntemleri ile yeniden hammadde olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur. Böylece doğal hammadde tüketiminin azaltılması, proses atıklarının ekonomiye kazandırılması ve sürdürülebilir üretim anlayışının desteklenmesi mümkün olabilecektir.

5. KAYNAKLAR

Atak, S., Tolun, M., 1994. Feldspatların flotasyonla zenginleştirilmesi. Türkiye 13. Ulusal Madencilik Kongresi Bildirileri, 289–296.

Bayraktar, I., Arol, A. I., Onal, G., 2001. Evaluation of feldspar deposits in terms of beneficiation for ceramic and glass industries. Mineral Processing Symposium, 17(1), 245–252.

Dogu, G., Arol, A. I., 2004. Feldspat cevherlerinin değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Yayını.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J., 2013. An introduction to the rock-forming minerals (3rd ed.). Mineralogical Society.

European Commission, 2023. Critical Raw Materials Act. https://ec.europa.eu

Gülsoy, Ö., Gülcan, E., 2003. Manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleri ile feldspat zenginleştirme olanaklarının karşılaştırılması. Türkiye 17. Ulusal Madencilik Kongresi Bildirileri, 341–346.

Gülsoy, Ö. Y., Yekeler, M., 2015. Flotasyon yöntemiyle feldspat-kuvars ayrımı: Yüzey özelliklerinin etkisi. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 27(1), 65–74.

Heyes, G. W., Dobby, G. S., Craig, J. R., 2012. The flotation behaviour of feldspars and quartz using mixed cationic and anionic collectors. Minerals Engineering, 24(3), 333–340. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.12.012

Junca, E., Oliveira, J. R., Espinosa, D. C. R., Tenório, J. A. S., 2015. Iron recovery from the waste generated during the cutting of granite. International Journal of Environmental Science & Technology, 12(2), 465–472.

Kong, J. W., Li, S. Q., Miao, X., Bai, J. X., Yang, C. Q., 2017. Experimental study on removal of Fe_2O_3 impurities from feldspar. Journal of Mining Engineering, 33(7), 123–130.

Kurşun, İ., 2018. Yüksek alan şiddetli manyetik ayırmada parametrelerin etkisi. Mineral İşleme Teknolojileri Dergisi, 13(2), 59–68.

Kalsine Killerin Puzolanik Reaktivitesinin Mineralojik Karakterizasyon ve Dayanım Aktivite İndeksi (SAI) ile Değerlendirilmesi

Evaluation of the Pozzolanic Reactivity of Calcined Clays Through Mineralogical Characterization and Strength Activity Index (SAI)

Enes Hamidoğlu[1*], Nur Demir[1], Ünal Anıl Doğan[2], Serpil Gül Yılmaz Geredeli[3], Adnan Geredeli[4]

[1]Yapı Mühendisliği Programı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye
[2]İnşaat Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, Maslak, İstanbul, Türkiye
[3]Gözde Eren Madencilik, Maltepe, İstanbul, Türkiye
[4]Minet Mad. En. ve Tek. Ürü. San. ve Tic. Ltd. Şti., Kadıköy, İstanbul, Türkiye
**Sorumlu yazar: hamidoglu19@itu.edu.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, İstanbul'un Şile bölgesinden temin edilen iki farklı kilin (C1 atık kili ve C2 kalıntı kili) kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak puzolanik reaktivite performansları ve çimento esaslı sistemlerde tamamlayıcı çimento malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ham kil numuneleri kimyasal (X–Işını Floresans Spektroskopisi), mineralojik (X–Işını Kırınımı) ve termal (Termogravimetrik Analiz – Türev Termogravimetri) yöntemlerle karakterize edilmiştir. TG–DTG sonuçlarına göre killerin dehidroksilasyon aşamasını 600–700 °C sıcaklık aralığında tamamladığı tespit edilmiş; bu doğrultuda kalsinasyon işlemleri 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 1 saat gerçekleştirilmiş ve amorf yapının korunması amacıyla hızlı soğutma uygulanmıştır. Puzolanik reaktivitenin belirlenmesi amacıyla, ASTM C311 ve ASTM C618 standartlarına uygun olarak %20 oranında kil ikameli harç numuneleri üretilmiş, 7 ve 28 günlük basınç dayanımı testleri ile Dayanım Aktivite İndeksi (Strength Activity Index, SAI) değerleri hesaplanmıştır. 28 günlük yaşta, kalsine edilmiş her iki kille hazırlanan harçların tamamı ASTM C618'de belirtilen %75'lik puzolanik dayanım eşiğini başarıyla aşmıştır. En yüksek puzolanik reaktivite ve basınç dayanımı değerleri, kaolinit içeriği daha yüksek olan C1 atık kili ile 600 °C ve 700 °C kalsinasyon sıcaklıklarında (sırasıyla %94 ve %92 SAI) elde edilmiştir. 800 °C kalsinasyon sıcaklığında ise aşırı kalsinasyon ve sinterleşme etkisi nedeniyle her iki kilin (C1 ve C2) reaktivitesinde ve harç dayanımlarında azalma gözlenmiştir (sırasıyla %79 ve %77). Elde edilen bulgular, Şile bölgesi düşük kaliteli ve atık killerinin uygun sıcaklıklarda kalsine edilerek sürdürülebilir ve çevre dostu çimento üretimi için yüksek performanslı puzolanik malzeme olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: *Kalsine kil, dayanım aktivite indeksi, puzolanik reaktivite, tamamlayıcı çimento malzemeleri, dehidroksilasyon*

ABSTRACT

In this study, the pozzolanic reactivity performance of two different clays (C1 waste clay and C2 residual clay) sourced from the Şile region of Istanbul, Türkiye, was evaluated as a function of calcination temperature to investigate their feasibility as supplementary cementitious materials (SCMs) in cement–based systems. The raw clay samples were characterized using chemical (X–Ray Fluorescence Spectroscopy), mineralogical (X–Ray Diffraction), and thermal (Thermogravimetric Analysis – Derivative Thermogravimetry) analyses. TG–DTG curves indicated that the dehydroxylation stage was completed within the temperature range of 600–700 °C. Accordingly, the clays were calcined at 600 °C, 700 °C, and 800 °C for 1 hour, followed by rapid cooling to preserve their amorphous, reactive metakaolin structure. Mortar specimens containing a 20% cement replacement with raw or calcined clays were prepared, and their compressive strengths and Strength

Activity Index (SAI) were determined at 7 and 28 days of curing in accordance with ASTM C311 and ASTM C618. At 28 days of curing, all mortar specimens containing calcined clays successfully surpassed the 75% mechanical strength threshold required by ASTM C618. The highest pozzolanic reactivity and mechanical strength development were demonstrated by the C1 waste clay calcined at 600 °C and 700 °C, reaching SAI values of 94% and 92%, respectively. However, a decline in mechanical performance was observed for both clays (C1 and C2) calcined at 800 °C, which is attributed to the sintering effect and particle size coarsening caused by over–calcination (79% and 77%, respectively). The findings demonstrate that the low–grade and waste clays from the Şile region can be effectively utilized as high–performance pozzolanic materials for eco–friendly and sustainable concrete production when thermally activated under optimal thermal regimes.

Keywords: *Calcined clay, strength activity index, pozzolanic reactivity, supplementary cementitious materials, dehydroxylation*

1. GİRİŞ

Modern toplumun hızlı ekonomik gelişimi ve küreselleşme, altyapı, konut ve sanayi yapılarının inşasında betonun yoğun bir şekilde kullanılmasına yol açmıştır. Su dışında en çok tüketilen malzeme olan betonun üretimi, yıllık yaklaşık 4,1 milyar ton düzeyine ulaşmaktadır (Cheah ve ark., 2025). Ancak çimento üretimi, yüksek enerji tüketimi gerektirmesinin yanı sıra, küresel karbondioksit (CO_2) emisyonlarının yaklaşık %5 ila %8'inden tek başına sorumludur (Amran ve ark., 2021). Çimento imalatı sırasındaki CO_2 salınımının yaklaşık %50–60'ı kalkerin ($CaCO_3$) kalsiyum oksite (CaO) dönüştüğü klinkerleşme (dekarbonizasyon) işleminden, %40'ı ise döner fırınlarda 1450 °C gibi yüksek sıcaklıklara ulaşmak için fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır (Pires ve ark., 2025). Bu çevresel etkilerin hafifletilmesi ve çimento endüstrisinin sürdürülebilirlik hedefleriyle uyumlu hale getirilmesi için en etkin strateji, klinker–çimento oranının azaltılması ve klinkerin tamamlayıcı çimento malzemeleri ile ikame edilmesidir (Scrivener ve ark., 2025). Son yıllarda uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve silis dumanı gibi endüstriyel yan ürünler yaygın şekilde kullanılmaktadır; ancak bazı ülkelerde kömür santrallerinin ve demir–çelik tesislerinin kapanması veya üretim şekillerinin değişmesi nedeniyle bu malzemelerin arzında ciddi kısıtlılıklar yaşanmaya başlamıştır (Cao ve ark., 2021; Yeşilyurt ve ark., 2026). Bu durum, yaygın ve bol rezervleri bulunan doğal puzolanlara ve özellikle kalsine edilmiş killere olan ilgiyi büyük ölçüde arttırmıştır.

Kalsine killer, küresel ölçekte son derece zengin hammadde kaynaklarına sahip olmaları ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle sürdürülebilir çimento üretimi için en gelecek vadeden puzolanik alternatif olarak öne çıkmaktadır (Boakye ve Khorami, 2025). Kil mineralleri ham hallerinde puzolanik reaktivite göstermezler; bu nedenle kristal yapılarının bozularak reaktif hale getirilmesi için termal aktivasyona (kalsinasyona) tabi tutulmaları gerekmektedir (Jayathilakage ve ark., 2026). Kalsinasyon işlemi, kil mineralinin türüne ve kristal yapısına bağlı olarak genellikle 500 °C ila 900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir (Bediako ve ark., 2017). Bu termal işlem sırasında, killerin kristal yapısındaki hidroksil (–OH) grupları uzaklaşır (dehidroksilasyon) ve kristalin yapı, uzun menzilli düzenliliğini kaybederek amorf, metastabil bir faza (kaolinitik killer için metakaoline) dönüşür (Bernal ve ark., 2017; Dhar ve Bishnoi, 2024). Dehidroksilasyon süreci, alüminyum ve silisyum iyonlarının mineral yüzeyindeki çözünürlüğünü artırır (Jaskulski ve ark., 2020). Bu amorf alüminosilikat fazı, çimentonun hidratasyonu sırasında açığa çıkan kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$ veya portlandit) ile reaksiyona girerek ek bağlayıcı özellik taşıyan kalsiyum silikat hidrat (C-S-H) ve kalsiyum alüminat silikat hidrat (C-A-S-H) jellerini oluşturur (Cheah ve ark., 2025). Puzolanik reaksiyonlar neticesinde oluşan bu ikincil jeller, betonun ve harcın mikro yapısındaki kapiler boşlukları doldurarak boşluk boyutlarını rafine eder, geçirimliliği azaltır ve malzemenin mekanik dayanım ile uzun dönem dayanıklılık özelliklerini önemli ölçüde geliştirir (Dhandapani ve ark., 2018).

Türkiye, çimento endüstrisinin büyüklüğü ve hammadde çeşitliliği açısından zengin kil yataklarına sahip önemli bir ülkedir (Yeşilyurt ve ark., 2026). Ancak, alternatif tamamlayıcı çimento malzemesi olarak kullanılabilecek yüksek saflıkta kaolinitik killerin kâğıt, boya, refrakter ve beyaz seramik endüstrilerindeki yüksek talebi, bu malzemelerin çimento sektöründe kullanımı için ekonomik bir engel

oluşturmaktadır (Cheah ve ark., 2025). Bu kısıtlılığı aşmak için, endüstriyel süreçlerden arta kalan düşük kaliteli veya atık killerin sürdürülebilir bağlayıcılarda değerlendirilmesi büyük bir öneme sahiptir. İstanbul'un Şile bölgesi, Neojen yaşlı geniş kömür ve endüstriyel kil yatakları barındıran önemli hammadde havzalarından biridir (Ekinci Şans ve ark., 2025; Yavuz ve ark., 2025; Yılmaz Geredeli ve ark., 2026). Bu havzada bulunan killer düzensiz kaolinit, illit, smektit, kuvars, feldspat ve götit, siderit gibi demir içeren ikincil fazları bir arada bulunduran heterojen ve düşük kaliteli kalsine kil kaynaklarıdır (Ece ve ark., 2003). Ayrıca bünyelerindeki yüksek demir oksit (Fe_2O_3) içeriği nedeniyle bu killer, pişirim sonrasında koyu renk aldıklarından porselen ve beyaz seramik üretiminde doğrudan değerlendirilememekte ve atık veya düşük kaliteli hammadde olarak sınıflandırılmaktadır. Ancak demir, portland çimentosunun normal bir bileşeni olduğundan, bu yüksek demir içeriği çimento esaslı malzemelerde veya geopolimer öncü malzemesi olarak kullanılmalarına engel teşkil etmemekte, aksine dairesel ekonomi yaklaşımıyla bu âtıl kaynakların değerlendirilmesi için önemli bir fırsat sunmaktadır.

Kalsine killerin puzolanik aktivitesi hammadde kaynağının mineralojisine, kaolinit içeriğine, kalsinasyon sıcaklığına ve fırın atmosferine bağlı olarak büyük değişiklikler gösterdiğinden, her bölgesel kaynağın termal aktivasyon koşullarının sistematik olarak optimize edilmesi gerekmektedir (Dhar ve Bishnoi, 2024; Msinjili ve ark., 2019). Bu çalışmada, Şile bölgesinden temin edilen iki farklı kil numunesinin farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek puzolan olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında ham kil numunelerinin kimyasal, mineralojik ve termal özellikleri sırasıyla XRF, XRD ve TG–DTG analizleri ile belirlenmiştir. Belirlenen termal dehidroksilasyon sınırlarına göre killer 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 1 saat süreyle kalsine edilmiş ve amorf fazların korunması için hızlı soğutulmuştur. Kalsine killerin puzolanik aktivitesi, Portland çimentosu ağırlıkça %20 oranında kalsine kil ile ikame edilerek ASTM C311 ve ASTM C618 standartlarına göre Dayanım Aktivite İndeksi (SAI) incelenmiştir. Bu çalışma, bölgesel ve düşük kaliteli kil kaynaklarının termal aktivasyon süreçlerinin optimize edilmesi ve mineralojik özelliklerin mekanik dayanım gelişimi üzerine etkisinin belirlenmesi açısından yerli kaynakların sürdürülebilir çimento teknolojilerine entegrasyonu için önemli bir bilimsel temel oluşturmayı amaçlamaktadır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Malzemeler

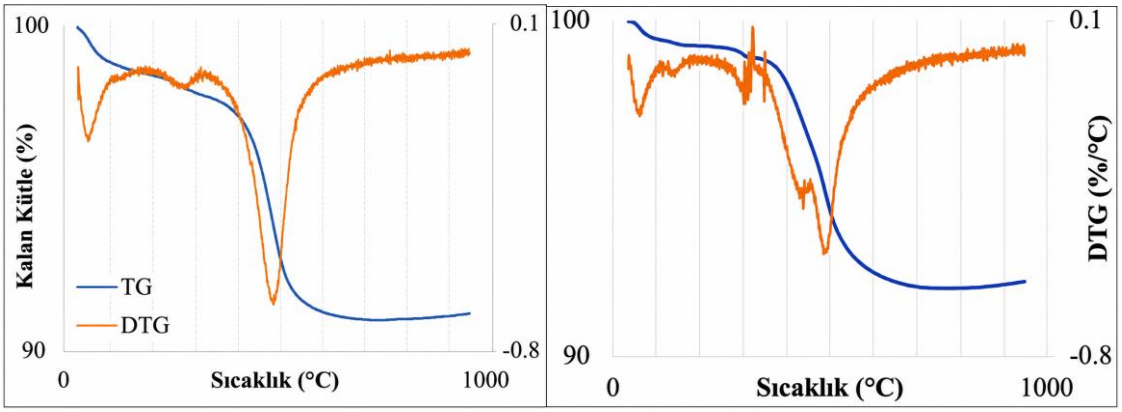
Bu çalışmada iki farklı kil numunesi kullanılmıştır. C1 numunesi, Şile bölgesindeki bir kum üretim tesisinin geri kazanım sürecinden elde edilen atık kil; C2 numunesi ise aynı bölgeden temin edilen ve seramik endüstrisinde kullanımı sınırlı olan düşük kaliteli kalıntı kildir. Çimento olarak CEM I 42,5 R Portland çimentosu kullanılmıştır. Çimento ve kil numunelerinin kimyasal bileşimleri ile özgül ağırlık ve Blaine özgül yüzey alanı gibi temel fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Üretimlerde karışım suyu olarak şebeke suyu, ince agrega olarak ise doğal kum kullanılmıştır. Doğal kumun özgül ağırlığı 2,64 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Kil numunelerinin ve portland çimentosunun kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri

Malzeme	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	SO_3	CI	KK*	Özgül Yüzey Alanı (cm^2/g)	Özgül Ağırlık
Çimento	0,24	1,14	5,10	19,27	1,13	63,64	3,28	3,37	0,04	0,96	3650	3,12
C1	0,09	0,44	26,63	54,33	1,00	0,23	6,93	0,12	0,03	9,20	7900	2,62
C2	0,10	1,12	22,31	52,49	3,50	0,26	9,29	0,19	<0,01	9,11	10200	2,77

KK: Kızdırma Kaybı

Kil numuneleri deneysel çalışmalardan önce 105 °C'de 24 saat kurutulmuş ve ardından 70 rpm hızda 30 dakika öğütülerek homojen hâle getirilmiştir. Kil minerallerinin termal davranışını ve uygun kalsinasyon aralıklarını belirlemek amacıyla TG–DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler azot atmosferinde, ortam sıcaklığından 950 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. C1 ve C2 numunelerine ait TG–DTG eğrileri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. C1 ve C2 ham kil numunelerine ait TG ve DTG eğrileri: (a) C1, (b) C2.

TG–DTG sonuçları dikkate alınarak kil numuneleri 600, 700 ve 800 °C'de 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında amorf yapının korunması amacıyla hızlı soğutma uygulanmıştır. Numunelerin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu sırasıyla XRF ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri, Co X–ışını tüpüne sahip PANalytical AERIS difraktometresi ile 10–60° 2θ aralığında yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenleri, kristalin fazların tanımlanması ve kalsinasyon sonrası mineralojik dönüşümlerin izlenmesi amacıyla değerlendirilmiştir.

2.2. Üretim Süreci

Kalsine killerin puzolanik aktivitesini değerlendirmek amacıyla ASTM C311 standardı esas alınarak dayanım aktivite indeksi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, referans harç yalnızca CEM I 42,5 R Portland çimentosu ile hazırlanmış; deney harçlarında ise çimentonun kütlece %20'si kil numuneleri ile ikame edilmiştir. Harç numuneleri 40 × 40 × 160 mm boyutlarında prizmatik kalıplarda üretilmiştir.

Karışımların işlenebilirliğini karşılaştırılabilir hâle getirmek amacıyla, deney harçlarının yayılma değerleri referans harcın yayılma değerine ±5 mm aralığında olacak şekilde su/bağlayıcı oranı ayarlanarak kontrol edilmiştir. Bu yaklaşım, killerin ince tane yapısından kaynaklanabilecek su ihtiyacı ve işlenebilirlik farklılıklarını dengeleyerek dayanım gelişiminin daha tutarlı koşullar altında değerlendirilmesini sağlamıştır. Dayanım aktivite indeksi deneyinde kullanılan harç karışım oranları ve ölçülen yayılma değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Dayanım aktivite indeksi deneyi için hazırlanan harç karışımlarının karışım oranları ve yayılma değerleri

Karışım	Kalsinasyon Şartları	Kil (g)	Çimento (g)	Kum (g)	Su (g)	Su/Bağlayıcı	Yayılma (mm)
Referans	–	0	500	1375	242	0,48	182
C1	Ham	100	400	1375	300	0,60	181
	600 °C				270	0,54	182
	700 °C				265	0,53	184
	800 °C				265	0,53	179
C2	Ham	100	400	1375	315	0,63	185
	600 °C				280	0,56	182
	700 °C				275	0,55	179
	800 °C				275	0,55	181

2.3. Deneysel Yöntemler

Harç numunelerinin mekanik performansı, üç noktalı eğilme dayanımı ve basınç dayanımı deneyleri ile değerlendirilmiştir. Deneyler, 40 × 40 × 160 mm boyutlarındaki prizmatik numuneler üzerinde 7 ve 28 günlük yaşlarda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle prizmatik numunelere üç noktalı eğilme deneyi uygulanmış, ardından eğilme deneyi sonucunda elde edilen iki parça üzerinde 40 × 40 mm yükleme alanı kullanılarak basınç dayanımı deneyi yapılmıştır.

Dayanım aktivite indeksi, kil ikameli harç numunelerinin basınç dayanımının aynı yaşta test edilen referans harcın basınç dayanımına oranlanması ile hesaplanmıştır. Elde edilen değerler yüzde olarak ifade edilmiş ve ilgili standart kriterleri doğrultusunda değerlendirilmiştir. Buna göre, dayanım aktivite indeksi %75 ve üzerinde olan numuneler puzolanik aktivite açısından yeterli performans gösteren malzemeler olarak kabul edilmiştir.

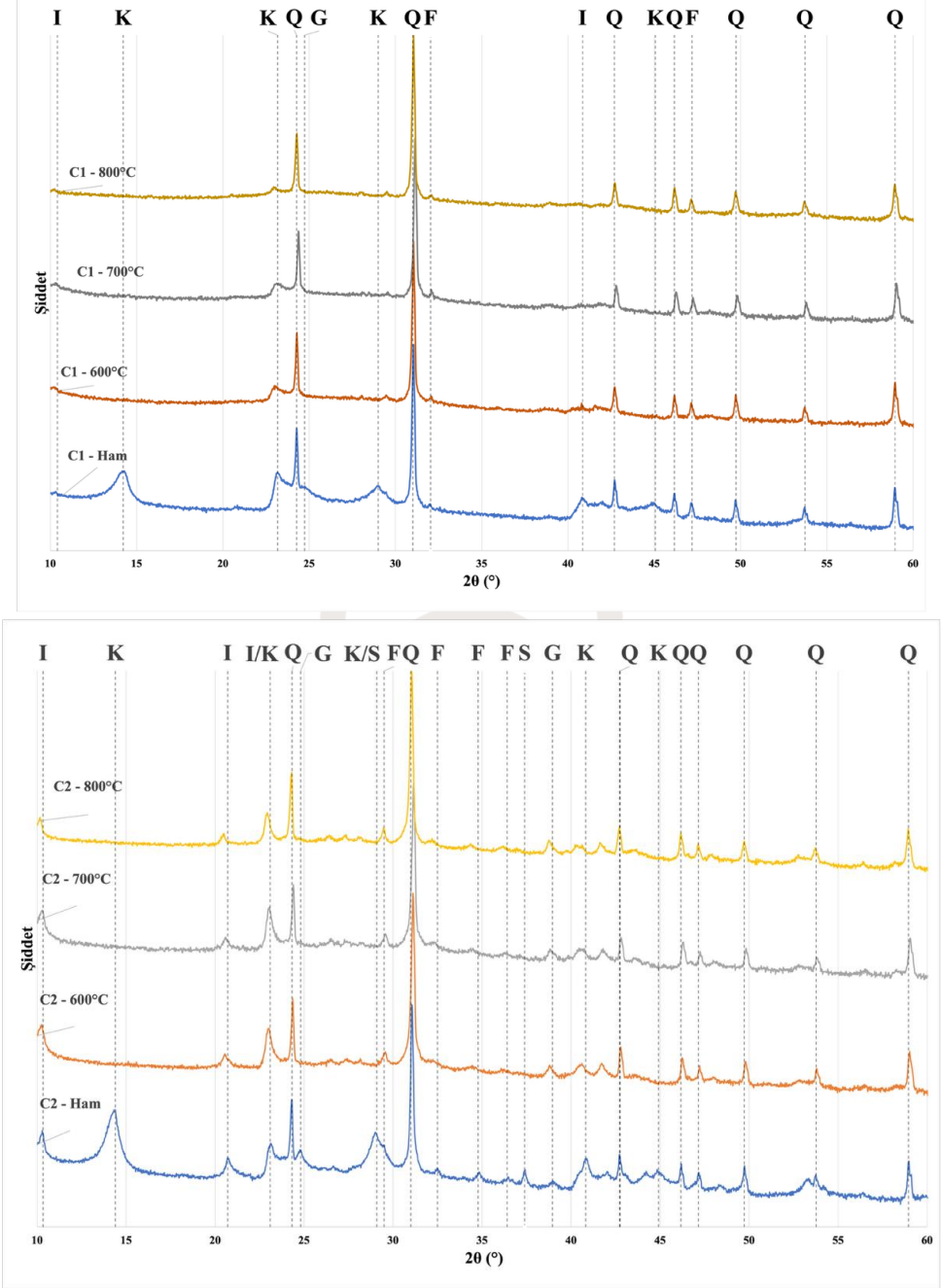
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon

Kil numunelerinin kimyasal, mineralojik ve termal özellikleri, malzemenin kullanım sınırlılıklarını ve bağlayıcı üretimindeki potansiyelini değerlendirmek amacıyla incelenmiştir. Çizelge 1'de verilen XRF sonuçlarına göre, her iki atık kil numunesinde de yüksek miktarda Fe_2O_3 tespit edilmiştir. Bugüne kadar kil bünyesindeki yüksek demir oksit içeriği, pişirim sonrasında rengin koyulaşmasına neden olduğundan, bu killerin porselen ve beyaz seramik gibi açık renk gerektiren ürünlerde doğrudan kullanımına sınır getirdiği bilinmektedir. Dolayısıyla çalışmanın amacı olan C1 ve C2 numunelerinin düşük kaliteli veya atık kil kaynakları olarak değerlendirilmesini desteklemektedir (Garcia-Valles ve ark., 2020; Semiz, 2017).

Bu bağlamda XRF sonuçları, kil numunelerinin mineralojik yapısı hakkında ön değerlendirme yapılmasına da olanak sağlamaktadır. İdeal kaolinitin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) teorik bileşimi dikkate alındığında, kütlece SiO_2/Al_2O_3 oranı yaklaşık 1,18'dir (Cao ve ark., 2021). Bu çalışmada ise C1 ve C2 numuneleri için bu oran sırasıyla 2,04 ve 2,35 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu değerlerin ideal kaolinit oranından belirgin şekilde yüksek olması, numunelerde kaolinit yanı sıra serbest silis, özellikle kuvars ve farklı silikat minerallerinin de bulunabileceğini düşündürmüştür (Garcia-Valles ve ark., 2020).

C2 numunesinde XRD ve mikroskop incelemeleri sonucunda mineral topluluğunda kuvars ve fillosilikatlardan ana faz olarak kaolinit ve illit, ikincil (minör) fazlar olarak klorit ve siderit belirlenmiş, ayrıca hematit, limonit ve götit gibi minerallerin de bu topluluğa eşlik ettiği tespit edilmiştir. C2 numunesindeki Fe_2O_3'e kaynak teşkil eden mineralin gerek XRD gerekse stereo binoküler ve polarizan mikroskop incelemeleri sonucunda yoğunlukla demirkarbonat (siderit) minerali olduğu tespit edilmiştir. Şile bölgesi killeri üzerinde yapılan önceki çalışmalar kaolinit, illit, feldspat, kuvars, siderit, götit, hematit ve anataz gibi minerallerin varlığını teyit etmiştir (Ece ve ark., 2003; Ekinci Şans ve ark., 2025; Yılmaz Geredeli ve ark., 2026). Bu çalışmada ham ve kalsine kil numunelerine ait XRD pikleri Şekil 2'de verilmiştir. XRD analizleri, karakteristik kırınım yansımaları dikkate alınarak değerlendirilmiş ve elde edilen faz tanımlamaları XRF ile TG–DTG sonuçlarıyla birlikte yorumlanmıştır. Her iki numunede XRF ile belirlenen yüksek demir içeriği ve TG–DTG eğrilerinde yaklaşık 350–400 °C aralığında gözlenen kütle kayıpları, demir içeren fazların varlığını desteklemektedir. Özellikle götit, yaklaşık 300–350 °C aralığında dehidroksilasyona uğrayarak hematite dönüşebildiğinden, ham numunelerde gözlenen götit yansımalarının kalsinasyon sonrasında zayıflaması veya kaybolması, buna karşılık hematite ait karakteristik yansımaların ortaya çıkması beklenebilir (de Brito ve ark., 2026).



Şekil 2. C1 ve C2 kil numunelerinin ham ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerine ait XRD desenleri: (a) C1, (b) C2. Analizde belirlenen başlıca fazlar kaolinit (K), illit (I), kuvars (Q), feldspat (F), siderit (S) ve götit (G) olarak gösterilmiştir. Eğriler, karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla düşey doğrultuda ötelenmiştir.

Kaolinite ait piklerin 600 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında tamamen ortadan kalktığı gözlenmiştir. Bu durum, kaolinitin dehidroksilasyon sürecini tamamladığını ve tabakalı kristal yapısının çöktüğünü göstermektedir. Bu dönüşüm sonucunda amorf karakterli bir alüminosilikat fazı olan metakaolin oluşmaktadır. Ayrıca 20–30° 2θ aralığında ortaya çıkan geniş ve yayvan amorf tepe (hump), düzensiz yapının karakteristik bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. 700 °C'de malzemenin amorf karakterinin büyük ölçüde korunduğu belirlenmiş olup, bu durum metakaolinin bu sıcaklık aralığında önemli bir yeniden kristallenme olmaksızın metastabil yapısını sürdürdüğünü göstermektedir. Buna karşılık, 800 °C'de XRD desenlerinde spinel tipi geçiş fazları ve başlangıç

düzeyinde mullit oluşumuna karşılık gelen zayıf ve genişlemiş piklerin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu durum, amorf metakaolinin daha düzenli ve termodinamik olarak daha kararlı kristalin fazlara doğru dönüşmeye başladığını açıkça ortaya koymaktadır.

3.2. Mekanik Dayanım ve Aktivite İndeksi

Harç numunelerinin mekanik performansı 7 ve 28 günlük yaşlarda üç noktalı eğilme dayanımı ve basınç dayanımı deneyleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir. Referans harç 28 günlük yaşta 47,7 MPa basınç dayanımına ulaşırken, kil ikameli karışımlarda dayanım değerlerinin kil türüne ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

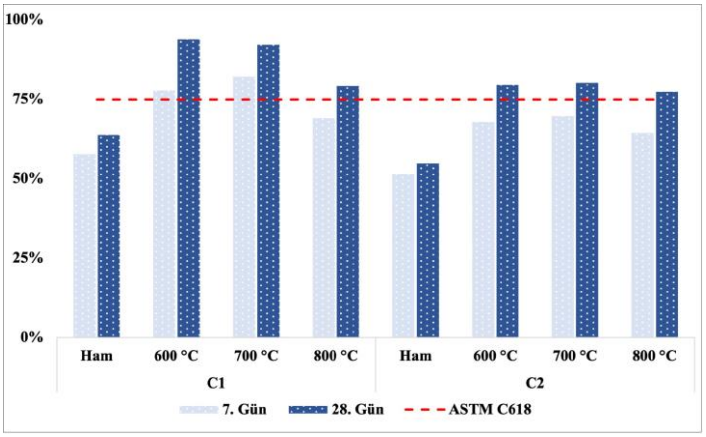
Çizelge 3. Harç karışımlarının 7 ve 28 günlük eğilme ve basınç dayanımları

Karışımlar		Eğilme Dayanımı (MPa)		Basınç Dayanımı (MPa)	
		7. Gün	28. Gün	7. Gün	28. Gün
Referans	–	7,9	9,6	40,1	47,7
C1	Ham	5,9	7,3	23,1	30,4
	600 °C	7,0	9,2	31,2	44,8
	700 °C	6,7	9,0	32,9	44,0
	800 °C	6,2	8,0	27,7	37,7
C2	Ham	5,4	6,6	20,7	26,1
	600 °C	5,9	8,2	27,2	37,9
	700 °C	6,1	7,9	28,0	38,3
	800 °C	5,9	7,8	25,8	36,9

Ham kil içeren karışımlar, her iki kil için de en düşük dayanım değerlerini vermiştir. Bu durum, ham killerin sınırlı puzolanik reaktiviteye sahip olmasıyla ilişkilendirilebilir (Turan ve Oltulu, 2025; Yeşilyurt ve ark., 2026). Kalsinasyon işlemi ise dayanım gelişimini belirgin şekilde iyileştirmiştir. C1 numunesinde en yüksek 28 günlük basınç dayanımı 600 °C'de kalsine edilen kil ile 44,8 MPa olarak elde edilmiş, bunu 700 °C'de kalsine edilen numune 44,0 MPa ile takip etmiştir. C2 numunesinde ise en yüksek 28 günlük basınç dayanımı 700 °C'de kalsine edilen kilde 38,3 MPa olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, incelenen killer için 600–700 °C aralığındaki kalsinasyonun puzolanik reaktivite açısından daha uygun olduğunu göstermektedir.

Kalsinasyon sıcaklığının 800 °C'ye çıkarılmasıyla her iki kilde de dayanım değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu düşüş, yüksek sıcaklıkta kil minerallerinin aşırı kalsinasyona uğraması, reaktif amorf faz miktarının azalması veya sinterleşme eğiliminin artması ile açıklanabilir (Chu ve ark., 2022; Šádková ve ark., 2024). Benzer şekilde, 7 günlük sonuçlarda da kalsine killer ham killere göre daha yüksek dayanım göstermiştir; ancak dayanım gelişimi 28 günlük yaşta daha belirgin hâle gelmiştir.

Dayanım aktivite indeksi sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. İndeks değerleri, kil ikameli harçların basınç dayanımlarının aynı yaştaki referans harç dayanımına oranlanması ile hesaplanmıştır. Ham kil içeren karışımlar %75 sınırının altında kalırken, kalsine edilen kil numunelerinin tamamı 28 günlük yaşta bu sınırı aşmıştır. C1 numunesi, özellikle 600 ve 700 °C kalsinasyonlarında referansa oldukça yakın dayanım aktivite indeksi değerleri göstermiştir. C2 numunesinde de kalsinasyon sonrasında belirgin bir iyileşme elde edilmekle birlikte, dayanım seviyeleri genel olarak C1'e göre daha düşük kalmıştır. Bu fark, killerin mineralojik bileşimi, kaolinit içeriği, amorf faz oluşumu ve reaktif olmayan kuvars gibi fazların miktarı ile ilişkilendirilebilir (Cardinaud ve ark., 2021).



Şekil 3. Ham ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş C1 ve C2 kil numunelerinin 7 ve 28 günlük dayanım aktivite indeksleri.

Genel olarak sonuçlar, düşük kaliteli ve seramik endüstrisinde kullanımı sınırlı olan bu killerin uygun kalsinasyon koşulları altında puzolanik malzeme olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Özellikle 600–700 °C aralığında kalsine edilen numuneler, ASTM C618 kapsamında dikkate alınan %75 dayanım aktivite indeksi sınırını sağlayarak çimento ikamesi açısından umut verici performans sergilemiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Şile bölgesinden temin edilen iki farklı düşük kaliteli/atık kilin kalsine edilerek puzolanik malzeme olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. XRF, XRD ve TG–DTG sonuçları, her iki kilin de kaolinit esaslı olmakla birlikte kuvars, illit, feldspat ve demir içeren ikincil fazlar barındırdığını göstermiştir. Yüksek demir oksit içerikleri, bu killerin açık renkli seramik ürünlerinde kullanımını sınırlandırırken, uygun kalsinasyon sonrası bağlayıcı sistemlerde değerlendirilebileceklerini ortaya koymuştur.

Elde edilen tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde, 600–700 °C sıcaklık aralığının optimum kalsinasyon aralığı olduğu açıkça görülmektedir. Bu aralık, maksimum amorf faz oluşumu, yüksek özgül yüzey alanı (Blaine) ve yüksek dayanım aktivite indeksi (SAI) gibi değerlerin eş zamanlı olarak sağlanabildiğinin bir göstergesidir. 800 °C'de ise amorf yapıdan kristalin fazlara geçiş başlaması nedeniyle reaktivite azalmakta, ancak buna karşılık termal kararlılığı yüksek fazların oluşumu söz konusu olmaktadır. Bu durum ısıl olarak aktive edilmiş killerin çimento esaslı sistemlerde kullanım potansiyelinin belirlenmesi açısından bütüncül ve güvenilir bir yaklaşım sunmaktadır. Bu yaklaşım, malzemenin hedeflenen uygulama alanına göre optimize edilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu bağlamda elde edilen mekanik dayanım sonuçlarına göre kalsinasyon işleminin, ham killere kıyasla dayanımı belirgin şekilde artırdığı söylenebilir. Karşılaştırdığımızda, C1 numunesi C2'ye göre daha yüksek basınç dayanımı ve dayanım aktivite indeksi değerleri vermiştir. Kısaca en uygun kalsinasyon aralığının 600–700 °C olduğu belirlenmiş; 800 °C'de ise dayanımda azalma gözlenmiştir. Bu durumun, yüksek sıcaklıkta reaktif faz miktarının azalması veya sinterleşme etkisiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Dayanım aktivite indeksi sonuçları, ham kil numunelerinin %75 sınırının altında kaldığını, buna karşılık kalsine edilen numunelerin 28 günlük yaşta ASTM C618 kapsamında belirtilen %75 sınırını aştığını göstermiştir. Bu bulgular, düşük kaliteli Şile killerinin uygun kalsinasyon koşullarında çimento ikamesi olarak kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Gelecek çalışmalarda, bu killerin farklı ikame oranlarında, uzun dönem dayanım ve durabilite özellikleri ile geopolimer bağlayıcı üretimindeki performansı incelenmelidir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MYLB-2025-47503 ve MYL-2025-47694 numaralı projeler kapsamında desteklenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Amran, M., Al-Fakih, A., Chu, S.H., Fediuk, R., Haruna, S., Azevedo, A., Vatin, N., 2021. Long-term durability properties of geopolymer concrete: An in-depth review. Case Studies in Construction Materials, 15, e00661.

Bediako, M., Purohit, S.S., Kevern, J.T., 2017. Investigation into Ghanaian calcined clay as supplementary cementitious material. ACI Materials Journal, 114(6), 209–217.

Bernal, S.A., Provis, J.L., 2017. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. RILEM State-of-the-Art Reports, 2017.

Boakye, K., Khorami, M., 2025. Effect of low-grade calcined clay on the durability performance of blended cement mortar. Buildings, 15(7), 1159.

Cao, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Ma, Y., Wang, H., 2021. Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials. Composites Part B: Engineering, 211, 108636.

Cardinaud, G., Rozière, E., Martinage, O., Loukili, A., Barnes-Davin, L., Paris, M., Deneele, D., 2021. Calcined clay–limestone cements: Hydration processes with high- and low-grade kaolinite clays. Construction and Building Materials, 277, 122271.

Cheah, C.B., Liew, J.J., Khaw, K.L.P., Akil, H.M., Alengaram, U.J., 2025. Calcined clay as a low-carbon cementitious material: Comprehensive review of treatment method, properties, and performance in concrete. Cleaner Waste Systems, 11, 100323.

Chu, D.C., Amar, M., Kleib, J., Benzerzour, M., Betrancourt, D., Abriak, N.-E., Nadah, J., 2022. The pozzolanic activity of sediments treated by the flash calcination method. Waste and Biomass Valorization, 13, 4963–4982.

de Brito, B.L.F., Danieli, S., de Matos, P.R., Andrade Neto, J.S., Longhi, M., 2026. Effect of mineralogy on the performance of calcined clays from Brazilian mining tailings as supplementary cementitious material in ternary cement. Journal of Building Engineering, 119, 115209.

Dhandapani, Y., Sakthivel, T., Santhanam, M., Gettu, R., Pillai, R.G., 2018. Mechanical properties and durability performance of concretes with limestone calcined clay cement (LC3). Cement and Concrete Research, 107, 136–151.

Dhar, M., Bishnoi, S., 2024. Influence of calcination temperature on the physical and chemical characteristics of kaolinitic clays for use as supplementary cementitious materials. Cement and Concrete Research, 178, 107464.

Ece, Ö.I., Nakagawa, Z.E., Schroeder, P.A., 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, Northern Istanbul, Turkey. I: Clay mineralogy. Clays and Clay Minerals, 51(6), 675–688.

Ekinci Şans, B., Sarıkaya, O., Esenli, F., Özdamar, Ş., Tunçdemir, H., Karadoğan, Ü., Kumral, M., 2025. Mineralogy and geochemistry of kaolinitic clays in the Şile Neogene Basin (İstanbul, Türkiye). Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 178, 14–32.

Garcia-Valles, M., Alfonso, P., Martínez, S., Roca, N., 2020. Mineralogical and thermal characterization of kaolinitic clays from Terra Alta (Catalonia, Spain). Minerals, 10(2), 142.

Jaskulski, R., Jóźwiak-Niedźwiedzka, D., Yakymechko, Y., 2020. Calcined clay as supplementary cementitious material. Materials, 13(21), 4734.

Jayathilakage, R., Gunasekara, C., Law, D., Setunge, S., Cwirzen, A., 2026. Mechanochemical-calcination of mixed layer and pure kaolinite/illite clays for use as supplementary cementitious materials: Reactivity and strength. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 26, 111.

Msinjili, N.S., Gluth, G.J.G., Sturm, P., Vogler, N., Kühne, H.-C., 2019. Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials. Materials and Structures, 52(5), 94.

Pires, M.M. de, Maia, I.Z., Sobreira, L.C., Ribeiro, F.R.C., Aguzzoli, C., Silva, V.V.L. da, Kulakowski, M.P., 2025. Influence of clay pozzolanicity on compressive strength and capillary water absorption in LC3 cement matrices. Caderno Pedagógico, 22(11), e19908.

Šádková, K., Pommer, V., Keppert, M., Vejmelková, E., Koňáková, D., 2024. Difficulties in determining the pozzolanic activity of thermally activated lower-grade clays. Materials, 17, 5093.

Scrivener, K., Sharma, M., Zunino, F., (Eds.), 2025. Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete 2022. RILEM Bookseries, Volume 57, Springer, Cham.

Semiz, B., 2017. Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia). Applied Clay Science, 137, 83–93.

Turan, E., Oltulu, M., 2025. Towards sustainable geopolymers: Utilization of diverse calcined clays as alternative precursors. Construction and Building Materials, 484, 141785.

Yavuz, O., Schroeder, P.A., Demir, H., Ece, Ö.I., 2025. Climatic and tectonic influences as recorded in the mineralogy of a Miocene clay deposit at Şile, Türkiye. Clay Minerals, 60, 211–220.

Yeşilyurt, O.C., Kalkan, Ö.F., Türk, S., Yaman, İ.Ö., 2026. Pozzolanic reactivity of calcareous low-grade calcined clays. Turkish Journal of Civil Engineering, 37(4), 1–21.

Yılmaz Geredeli, S.G., Abdelnasser, A., Kumral, M., Karaman, M., Ozturk, S., Kaya, M., Karadoğan, Ü., Tunçdemir, H., Shaker, F., 2026. Mineralogical and geochemical signatures of Yeşilvadi clays: Implications for the paleoenvironmental evolution of the Şile Basin, Northern Türkiye. *Catena*, 269, 110081.

Organo Sepiyolit Üretiminde Üretim Parametrelerinin Taguchi Optimizasyon Metodu ile Belirlenmesi

Determination of Organo-Sepiolite Production Parameters Using the Taguchi Optimization Method

Ahmet Refik Döner[1*], Ahmet Uğur Kaya[2]

[1]*Fizik Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, 41001, Kocaeli, Türkiye*

[2]*Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, 41001, Kocaeli, Türkiye*

**Sorumlu yazar: arefikdoner@gmail.com*

ÖZET

Bu çalışmada, sepiyolitin setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile organo-sepiyolite dönüştürülme sürecinde etkili üretim parametrelerinin Taguchi optimizasyon metodu kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimizasyon kapsamında CTAB miktarı, çözelti sıcaklığı ve karıştırma süresi temel işlem parametreleri olarak seçilmiş ve L9 ortogonal deney tasarımı uygulanmıştır. Ham sepiyolit örneklerinin kimyasal bileşimi XRF analizi ile belirlenmiş, dolomit safsızlığı içeren örnekler saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Saflaştırılmış ve tane boyutu düzenlenmiş sepiyolit örneklerinde organik ajan-kil etkileşimi FTIR analiziyle, Kristal yapıdaki değişimler ise XRD analiziyle değerlendirilmiştir. Morfolojik değişimler SEM görüntüleriyle incelenmiş, yüzey alanı ve gözenek özellikleri BET analiziyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, CTAB miktarı, sıcaklık ve karıştırma süresinin organo-sepiyolitin yüzey ve gözenek özellikleri üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu göstermiştir. Taguchi analizi ile optimum üretim koşulları belirlenmiş ve doğrulama deneyleriyle seçilen parametrelerin uygunluğu değerlendirilmiştir. Bu çalışma, organo-sepiyolit üretiminde yüzey ve gözenek özelliklerinin korunmasına yönelik daha kontrollü ve verimli işlem koşullarının belirlenmesine katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Organo-sepiyolit, CTAB, Taguchi optimizasyonu, BET*

ABSTRACT

In this study, the effective production parameters for converting sepiolite into organo-sepiolite using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were determined using the Taguchi optimization method. Within the optimization process, CTAB amount, solution temperature, and mixing time were selected as the main process parameters, and an L9 orthogonal experimental design was applied. The chemical composition of the raw sepiolite samples was determined by XRF analysis, and samples containing dolomite impurities were subjected to purification. In the purified and particle-size-classified sepiolite samples, organic agent–clay interactions were evaluated by FTIR analysis, while changes in the crystalline structure were examined by XRD analysis. Morphological changes were investigated using SEM images, and surface area and pore properties were determined by BET analysis. The results showed that CTAB amount, temperature, and mixing time had significant effects on the surface and pore properties of organo-sepiolite. The optimum production conditions were determined by Taguchi analysis, and the suitability of the selected parameters was evaluated through confirmation experiments. This study contributes to identifying more controlled and efficient process conditions for preserving the surface and pore properties of organo-sepiolite during production.

Keywords: *Organo-sepiolite, CTAB, Taguchi optimization, BET*

1. GİRİŞ

Sepiyolit, lifsi morfolojisi ve kanallı yapısı nedeniyle adsorpsiyon ve kompozit uygulamalarında kullanılan doğal bir magnezyum silikat mineralidir (Wang ve ark., 2018; Çağlar, 2019; Doğan ve ark., 2008). Hidrofilik yüzey yapısının organik ortamlarla uyumluluğunu artırmak amacıyla kuaterner amonyum tuzlarıyla modifiye edilebilmekte ve bu işlem sonucunda organo-sepiyolit elde edilmektedir (Li ve ark., 2019; Zhuang ve ark., 2018). Bununla birlikte, kullanılan yüzey aktif madde miktarı ve işlem koşulları sepiyolitin erişilebilir yüzey alanı ile gözenek özelliklerini değiştirebilmektedir. Taguchi yöntemi, çoklu işlem parametrelerinin sınırlı sayıda deneyle değerlendirilmesine olanak sağlayan ortogonal dizi temelli bir deney tasarımı yaklaşımıdır (Canel ve ark., 2012; Ross, 1989; Yang ve Tarng, 1998). Bu çalışmada, CTAB miktarı, işlem sıcaklığı ve karıştırma süresinin organo-sepiyolitin özgül yüzey alanı üzerindeki etkileri Taguchi L9 deney tasarımı kullanılarak incelenmiş ve optimum üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Sepiyolit

Çalışmada, Türk Taciri–Polatlı bölgesinden temin edilen doğal sepiyolitik malzeme kullanılmıştır. Ham sepiyolit örnekleri Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden temin edilmiştir. Organik modifikasyon ajanı olarak setiltrimetilamonyum bromür, saflaştırma işlemlerinde ise asetik asit ve sodyum heksametafosfat kullanılmıştır.

2.2. Sepiyolit Örneklerinin Saflaştırılması

Ham sepiyolitik malzeme, karbonat kökenli safsızlıkların azaltılması amacıyla hafif asidik ortamda saflaştırılmıştır. Bu amaçla 20 mL, 0,1 M asetik asit çözeltisi 980 mL deiyonize su ile seyreltilmiş ve yaklaşık 0,002 M asetik asit içeren, pH değeri yaklaşık 4,5 olan bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiye 75 g ham sepiyolitik malzeme kademeli olarak eklenmiş ve süspansiyon oda sıcaklığında 5 saat karıştırılmıştır. İşlemin son 30 dakikasında süspansiyona 0,5 g sodyum heksametafosfat ilave edilmiştir.

Karıştırma işleminin ardından süspansiyon en az 60 dakika çökelmeye bırakılmış ve üst sıvı dekantasyonla uzaklaştırılmıştır. Çöken katı, 200 mL deiyonize su ile yıkanmış; 15–20 dakika karıştırıldıktan sonra 30 dakika çökelmeye bırakılarak tekrar dekante edilmiştir. Yıkama işlemi üst sıvının pH değeri yaklaşık 6–7 oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Son yıkamanın ardından katı faz süzülmüş ve 50–60 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen ürün saflaştırılmış Polatlı sepiyolitik malzemesi olarak adlandırılmıştır.

2.3. Taguchi Deney Tasarımı

2.4. Organo-Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması

Her deney için yaklaşık 4,0 g saflaştırılmış sepiyolitik malzeme 200 mL deiyonize su içerisinde dağıtılmıştır. Taguchi tasarımında belirlenen seviyeye karşılık gelen CTAB miktarı, ayrı bir çözündürme işlemi uygulanmadan doğrudan sepiyolit süspansiyonuna eklenmiştir. CTAB miktarı, kuru sepiyolit kütlesine göre %15, %30 veya %45 olacak şekilde hesaplanmıştır.

Süspansiyonlar yaklaşık 200 rpm karıştırma hızında, Taguchi deney matrisine göre 30, 45 veya 60 °C sıcaklıkta ve 1, 3 veya 5 saat süreyle karıştırılmıştır. Modifikasyon sonrasında katı faz süzme yoluyla ayrılmış ve bağlanmamış CTAB kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla en az iki kez deiyonize suyla yıkanmıştır. Yıkanan örnekler önce oda sıcaklığında kısmen kurutulmuş, ardından 40–45 °C'de yaklaşık 24 saat etüvde kurutulmuştur. Elde edilen organo-sepiyolit örnekleri, Taguchi deney sırasına göre OS-1–OS-9 olarak adlandırılmıştır. Ayrıca Taguchi analiziyle belirlenen optimum koşullarda bir doğrulama örneği hazırlanmıştır.

2.5. Karakterizasyon Yöntemleri

Ham ve saflaştırılmış sepiyolitik malzemelerin kimyasal bileşimleri Bruker S8 TIGER dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar oksit bileşimi temelinde kütlece yüzde olarak değerlendirilmiştir.

FTIR analizleri, Shimadzu IRSpirit-X cihazı kullanılarak 4000–400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Örnekler kütlece %5 oranında KBr ile karıştırılmış ve 6 ton yük altında pelet hâline getirilmiştir.

XRD analizleri, Co Kα ışınımı kullanan Inel EQUINOX 1000 cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Ham, saflaştırılmış ve seçilmiş CTAB modifiyeli örneklerin kristal yapıları ve temel mineral fazları karşılaştırılmıştır.

Morfolojik incelemeler TESCAN MIRA-TIMA alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Örnekler iletken karbon bant üzerine yerleştirilmiş, ince karbon tabakasıyla kaplanmış ve 2000× ile 10 000× büyütmelerde görüntülenmiştir.

2.6. Azot Adsorpsiyonu ve BET Analizi

Örneklerin azot adsorpsiyon–desorpsiyon ölçümleri 77,40 K sıcaklıkta AUTOSORB yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde örnekler fiziksel olarak adsorplanmış nem ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla 90 °C'de 6 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Adsorptif gaz olarak azot kullanılmış ve moleküler kesit alanı 16,2 $Å^2$ $molekül^{-1}$ olarak alınmıştır.

Özgül yüzey alanları multipoint BET yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon koluna BJH yöntemi uygulanarak BJH adsorpsiyon yüzey alanı ve gözenek hacmi hesaplanmıştır. Tüm örnekler aynı degaz ve ölçüm koşullarında analiz edilmiştir.

2.7. S/N Oranı ve Varyans Analizi

Üretim parametrelerinin $\boldsymbol{S_{BET}}$üzerindeki etkileri sinyal/gürültü oranları kullanılarak değerlendirilmiştir. Amaç özgül yüzey alanının mümkün olduğunca yüksek tutulması olduğundan "larger-the-better" ölçütü kullanılmıştır:

$$S/N = -10\log_{10}\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\right) \quad (1)$$

Burada n, gözlem sayısını; y_i ise ölçülen S_{BET} değerini ifade etmektedir. Her faktör seviyesine karşılık gelen ortalama S/N oranları hesaplanmış ve en yüksek ortalama S/N oranını veren seviyeler optimum kombinasyon olarak belirlenmiştir.

CTAB miktarı, modifikasyon sıcaklığı ve işlem süresinin yanıt üzerindeki göreli etkilerini belirlemek amacıyla varyans analizi uygulanmıştır. Faktörlerin yüzde katkı oranları, ilgili kareler toplamının toplam kareler toplamına oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Optimum koşullar altında hazırlanan doğrulama örneğinin deneysel sonucu, Taguchi yöntemiyle tahmin edilen değerle karşılaştırılmıştır.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

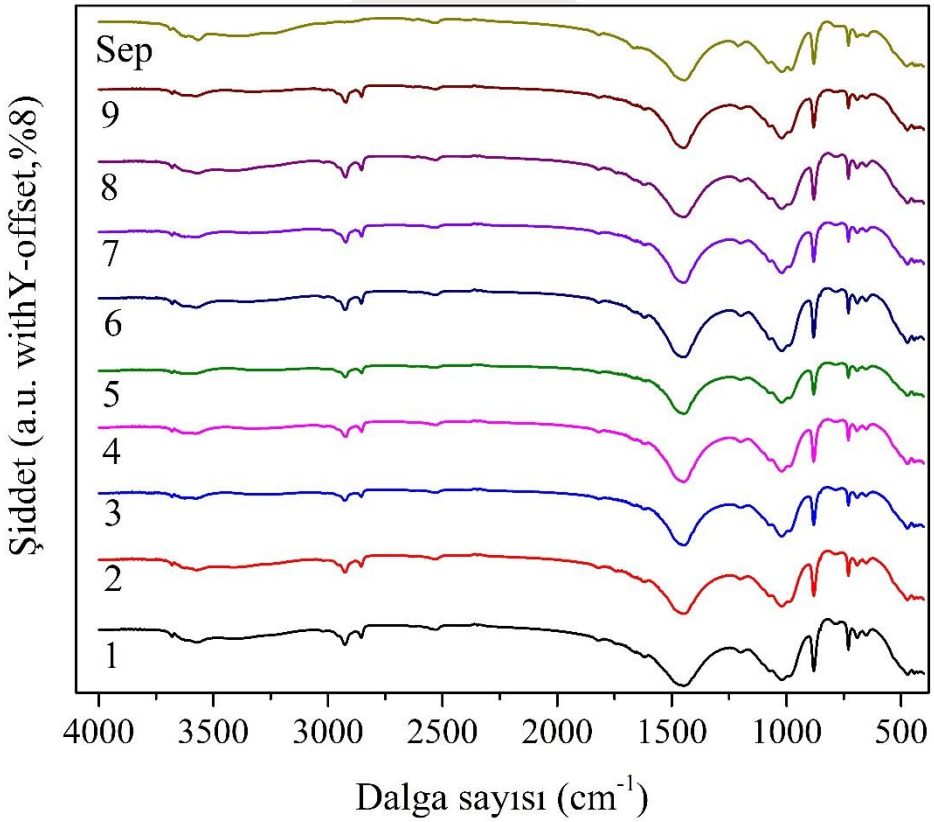
3.1. Saflaştırılmış Sepiyolitin Kimyasal ve Yapısal Özellikleri

Saflaştırılmış sepiyolitik malzemenin XRF analizi, örneğin başlıca SiO_2, MgO ve CaO bileşenlerinden oluştuğunu göstermiştir. SiO_2, MgO ve CaO içerikleri sırasıyla %42,39, %27,49 ve %19,01 olarak belirlenirken, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oranları sırasıyla % 0,3704 ve % 0,2151 düzeyinde bulunmuştur. Ana oksit bileşimi, örneğin magnezyum silikatça zengin sepiyolitik karakterini desteklemektedir. Bununla birlikte, CaO içeriğinin görece yüksek olması, karbonat kökenli mineral fazların saflaştırma sonrasında tamamen uzaklaştırılamadığını göstermektedir.

XRD desenlerinde sepiyolitin karakteristik yansımalarının CTAB modifikasyonu sonrasında genel olarak korunduğu görülmüştür. Ham sepiyolit örneğinde yaklaşık 8,58°'de gözlenen karakteristik yansıma, organik modifikasyon sonrasında yaklaşık 8,79°'ye kaymıştır. Bu sınırlı değişim, CTAB uygulamasının sepiyolitin temel kristal yapısında belirgin bir bozulmaya yol açmadığını ve modifikasyonun ağırlıklı olarak erişilebilir yüzey bölgelerinde gerçekleştiğini düşündürmektedir.

3.2. FTIR Bulguları

FTIR spektrumlarında sepiyolit yapısına ait hidroksil ve silikat titreşimlerinin CTAB modifikasyonu sonrasında büyük ölçüde korunduğu belirlenmiştir. Saflaştırılmış sepiyolitte yaklaşık 3687 cm^{-1}'de gözlenen yapısal –OH bandı organo-sepiyolitte yaklaşık 3682 cm^{-1}'e, zeolitik suyla ilişkili yaklaşık 3554 cm^{-1}'deki bant ise yaklaşık 3575 cm^{-1}'e kaymıştır. Sepiyolit iskeletine ait yaklaşık 1019 cm^{-1}'deki Si–O–Si bandının konumunu koruması, temel silikat yapısının modifikasyon sırasında önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Organo-sepiyolit örneklerinde yaklaşık 2920 ve 2850 cm^{-1}'de ortaya çıkan alifatik $–CH_2$ gerilme bantları ise CTAB'ın sepiyolit yüzeyinde bulunduğunu doğrulamaktadır. Sepiyolitin hidroksil ve silikat titreşimlerinin atanması ile organik modifikasyon sonrasında ortaya çıkan alifatik bantların değerlendirilmesi literatürde bildirilen FTIR özellikleriyle uyumludur (Frost ve ark., 2001; Madejová ve Komadel, 2001).



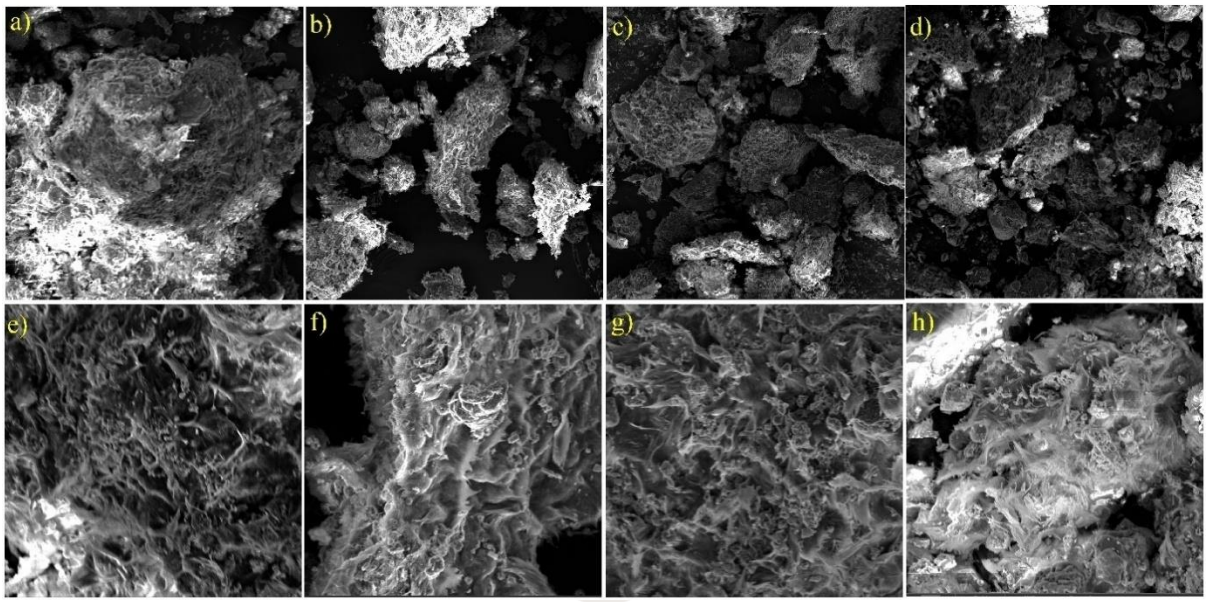
Şekil 1. Saflaştırılmış sepiyolit (Sep) ve Taguchi L9 deney tasarımına göre hazırlanan organo-sepiyolit (1–9) örneklerinin FTIR spektrumları. Spektrumlar, karşılaştırmayı kolaylaştırmak amacıyla düşey eksende %8 ofset uygulanarak gösterilmiştir.

3.3. SEM Bulguları

Seçilmiş örneklere ait temsili FE-SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Saflaştırılmış Polatlı sepiyolitik malzemesi, lif demetleri ile düzensiz agregalardan oluşan heterojen bir morfoloji göstermiştir. Doğal sepiyolitlerde lif uzunluğu, eğriliği ve agregasyon biçiminin yatağa bağlı olarak değişebildiği ve bunun daha açık ya da daha yoğun lif ağlarının oluşmasına neden olabildiği bildirilmiştir (Suárez ve García-Romero, 2012).

CTAB modifikasyonu sonrasında karakteristik lifsi yapı genel olarak korunmakla birlikte, yüzey örtülmesi, agregasyon ve lif demetlerinin sıkılaşma derecesi örnekler arasında farklılık göstermiştir. L9 deney dizisindeki en yüksek S_{BET}değerine sahip OS-1 örneği, lifler arası bölgelerin daha belirgin olduğu görece açık bir morfoloji sergilemiştir. Buna karşılık, en düşük S_{BET}değerine sahip OS-8 örneğinde daha kompakt agregalar ve daha az belirgin lifler arası boşluklar gözlenmiştir. Bu farklılık, yüksek CTAB miktarında azot moleküllerinin erişebildiği yüzey ve ince gözenek bölgelerinin kısmen sınırlanmasıyla ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde, organik olarak modifiye edilmiş sepiyolitlerde agregasyon durumundaki değişimlerin yüzey alanı ve gözeneklilikle ilişkili olduğu bildirilmiştir (Fitaroni ve ark., 2019).

$A_1B_3C_3$ doğrulama örneğinde lifsi ve demetli morfoloji korunmuş, ancak yerel yüzey örtülmesi ve kısmi lif demeti sıkılaşması gözlenmiştir. Bu sonuç, organik modifikasyon sonrasında sepiyolitin iğnemsi morfolojisinin korunduğunu, buna karşılık organik ajanların lif sınırlarında düzensizleşmeye yol açabildiğini bildiren çalışmalarla uyumludur (Tartaglione ve ark., 2008). Genel olarak FE-SEM bulguları, CTAB modifikasyonunun sepiyolit yapısında tam bir morfolojik çöküş oluşturmadığını; işlem koşullarına bağlı olarak yüzey örtülmesi, agregasyon ve erişilebilir lifler arası bölgelerde değişime neden olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler BET sonuçlarını desteklemekle birlikte, SEM morfolojisi ile azot moleküllerinin erişebildiği yüzey alanının birbirini tamamlayan, ancak aynı olmayan özellikler olduğu dikkate alınmalıdır.



Şekil 2. Seçilmiş örneklere ait temsili FE-SEM görüntüleri: (a, e) P-Sep, (b, f) OS-1, (c, g) OS-8 ve (d, h) $A_1B_3C_3$ doğrulama örneği. Üst sıra düşük büyütmeli, alt sıra ise yüksek büyütmeli görüntüleri göstermektedir. Ölçek çubukları her bir görüntü üzerinde verilmiştir.

3.4. BET ve Taguchi Optimizasyon Sonuçları

Taguchi optimizasyonunda temel yanıt değişkeni olarak BET özgül yüzey alanı (S_{BET})seçilmiş ve yüzey alanının mümkün olduğunca yüksek tutulması amaçlandığından "larger-the-better" ölçütü kullanılmıştır. Taguchi L_9deney tasarımına göre hazırlanan organo-sepiyolit örneklerinin üretim koşulları, S_{BET} değerleri ve hesaplanan sinyal/gürültü (S/N) oranları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. TaguchiL_9deney tasarımına ait işlem koşulları, S_{BET}değerleri ve S/N oranları.

Örnek	CTAB miktarı (% kütlece)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	S_{BET}(m² g⁻¹)	S/N (dB)
OS-1	15	30	1	44,13	32,89
OS-2	15	45	3	40,58	32,16
OS-3	15	60	5	39,73	31,98
OS-4	30	30	3	33,68	30,54
OS-5	30	45	5	35,55	31,01
OS-6	30	60	1	38,90	31,80
OS-7	45	30	5	29,60	29,43
OS-8	45	45	1	23,43	27,40
OS-9	45	60	3	29,75	29,47

Taguchi deney setinde S_{BET} değerleri 23,43–44,13 m² g⁻¹ arasında değişmiştir. En yüksek deneysel değer, $A_1B_1C_1$ koşullarına karşılık gelen %15 CTAB, 30 °C ve 1 saat işlem süresinde hazırlanan OS-1 örneğinde 44,13 m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir. En düşük değer ise $A_3B_2C_1$ koşullarında hazırlanan OS-8 örneğinde 23,43 m² g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, özellikle CTAB miktarının %15'ten %45'e yükselmesiyle erişilebilir yüzey alanında belirgin bir azalma meydana geldiğini göstermektedir.

Yüzey alanındaki bu azalma, CTAB moleküllerinin sepiyolitin dış yüzeylerini, lifler arası bölgeleri ve azot moleküllerinin erişebildiği daha ince gözenek veya kanal ilişkili bölgeleri kısmen kapatmasıyla ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, bu sonuç tek başına sepiyolitin kristal veya lifsi yapısının çöktüğünü göstermemektedir. XRD ve FE-SEM bulguları, temel sepiyolit yapısının modifikasyon sonrasında büyük ölçüde korunduğunu desteklemektedir. Organik modifikasyon sonrasında BET yüzey alanındaki azalmanın yüzey örtülmesi, gözenek erişiminin sınırlandırılması ve lif demetlerinin sıkılaşmasıyla ilişkili olabileceği daha önce de bildirilmiştir (Tang ve ark., 2024).

Faktör seviyelerine ait ortalama S/N oranları Çizelge 2'de verilmiştir. CTAB miktarı en yüksek delta değerine sahip olmuş ve S_{BET}üzerinde en etkili faktör olarak birinci sırada yer almıştır. Sıcaklık ikinci sırada bulunurken, işlem süresinin etkisi oldukça sınırlı kalmıştır.

Çizelge 2. S_{BET}için faktör seviyelerine ait ortalama S/N oranları.

Faktör	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3	Delta	Sıra
A: CTAB miktarı	32,89	31,11	29,31	3,58	1
B: Sıcaklık	31,55	30,85	32,44	0,89	2
C: İşlem süresi	31,83	31,72	31,94	0,11	3

Faktör seviyesi ortalamalarına göre optimum koşul A1B3C3 olarak belirlenmiştir. Bu kombinasyon %15 CTAB, 60 °C sıcaklık ve 5 saat işlem süresine karşılık gelmektedir. Optimum koşul için tahmin edilen S_{BET}değeri 43,41 m² g⁻¹'dir.

L9 deneyleri içinde en yüksek doğrudan ölçüm A1B1C1 koşullarında elde edilmesine karşın, Taguchi analizinin $A_1B_3C_3$ kombinasyonunu optimum olarak önermesi bir çelişki oluşturmamaktadır. Taguchi yöntemi yalnızca en yüksek tekil deney sonucunu seçmemekte, her faktör seviyesinin tüm deneylerdeki ortalama etkisini birlikte değerlendirmektedir.

Faktörlerin S_{BET} üzerindeki göreli etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. S_{BET} sonuçlarına ait varyans analizi.

Faktör	SD	KT	KO	F	p	Katkı (%)
A: CTAB miktarı	2	293,799	146,900	8,573	0,1045	85,23
B: Sıcaklık	2	15,595	7,798	0,455	0,6873	4,52
C: İşlem süresi	2	1,028	0,514	0,030	0,9709	0,30
Hata	2	34,272	17,136	—	—	9,94

Burada SD serbestlik derecesini, KT kareler toplamını ve KO ortalama kareyi ifade etmektedir.

Varyans analizi sonucunda CTAB miktarının toplam değişime katkısı %85,23 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık ve işlem süresinin katkıları ise sırasıyla %4,52 ve %0,30 düzeyinde kalmıştır. Hata teriminin katkısı %9,94'tür. İncelenen faktörler %95 güven düzeyinde istatistiksel anlamlılığa ulaşmamıştır. Ancak tekrarsız L_9tasarımında hata terimi için yalnızca iki serbestlik derecesi bulunması nedeniyle $p$değerlerinin dikkatli yorumlanması gerekmektedir. CTAB miktarının diğer faktörlere göre belirgin biçimde daha yüksek katkı oranına ve daha düşük $p$değerine sahip olması, bu faktörün S_{BET}üzerindeki baskın pratik etkisini göstermektedir.

Taguchi analiziyle belirlenen $A_1B_3C_3$ optimum koşullarında iki bağımsız doğrulama ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde S_{BET} değerleri sırasıyla 47,66 ve 42,13 m² g⁻¹ olarak elde edilmiş ve ortalama doğrulama değeri 44,90 m² g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Deneysel ortalama ile tahmin edilen 43,41 m² g⁻¹ değeri arasındaki bağıl fark yaklaşık %3,4'tür. Bu yakın uyum, Taguchi modelinin incelenen deney aralığında yeterli bir tahmin performansı gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Saflaştırılmış Polatlı sepiyolitik malzemesinin S_{BET} değeri 90,83 m² g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Buna göre doğrulama örneğinin ortalama yüzey alanı, başlangıç değerinin yaklaşık %49,4'üne karşılık gelmektedir. Yüzey alanındaki bu azalma; CTAB kaynaklı yüzey örtülmesi, kısmi gözenek engellenmesi, azot erişiminin sınırlandırılması ve lif demetlerinin yerel sıkılaşması veya aglomerasyonu ile açıklanabilir. XRD, FTIR ve FE-SEM sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, CTAB modifikasyonunun temel sepiyolit yapısını tamamen ortadan kaldırmadığı, ancak azot moleküllerinin erişebildiği yüzey bölgelerini önemli ölçüde değiştirdiği sonucuna ulaşılmıştır.

3.5. BJH Gözenek Hacminin Değerlendirilmesi

BJH adsorpsiyon gözenek hacmi, temel optimizasyon yanıtı olan S_{BET}'i destekleyen tamamlayıcı bir tekstürel özellik olarak değerlendirilmiştir. Bu analizle, erişilebilir yüzey alanının korunmasına eşlik eden daha büyük lifler arası gözenek ağının davranışı incelenmiştir.

BJH adsorpsiyon gözenek hacmine ait faktör seviyesi S/N analizi, tahmini optimum kombinasyonu $A_1B_3C_2$ olarak göstermiştir. Bu koşul %15 CTAB, 60 °C sıcaklık ve 3 saat işlem süresine karşılık gelmektedir. BJH için belirlenen $A_1B_3C_2$ koşulunun, S_{BET} optimumu olan $A_1B_3C_3$ kombinasyonundan yalnızca işlem süresi bakımından farklı olması, yüzey alanı ile gözenek hacminin genel olarak benzer işlem koşullarında korunduğunu göstermektedir.

$A_1B_3C_2$ koşulunda ayrı bir doğrulama deneyi gerçekleştirilmemiştir. Bu nedenle söz konusu kombinasyon, deneysel olarak doğrulanmış bir optimum değil, faktör seviyesi S/N sonuçlarına dayalı tahmini bir gözenek hacmi koruma koşulu olarak değerlendirilmelidir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, hafif koşullarda saflaştırılmış Polatlı sepiyolitik malzemesi CTAB ile modifiye edilmiş ve üretim parametreleri Taguchi$L_9(3^3)$deney tasarımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Temel optimizasyon yanıtı olarak S_{BET} seçilmiş; BJH gözenek hacmi, FTIR, XRD ve FE-SEM analizleri ise işlem–yapı–tekstür ilişkisini açıklayan tamamlayıcı yöntemler olarak kullanılmıştır.

Taguchi ve varyans analizi sonuçları, CTAB miktarının S_{BET}üzerindeki en baskın işlem parametresi olduğunu göstermiştir. CTAB miktarının toplam değişime katkısı %85,23 iken, sıcaklık ve işlem

süresinin katkıları sırasıyla %4,52 ve %0,30 olarak belirlenmiştir. Tahmini optimum koşul $A_1B_3C_3$, yani %15 CTAB, 60 °C ve 5 saat olarak elde edilmiştir. Optimum koşulun en düşük CTAB seviyesinde belirlenmesi, aşırı yüzey aktif madde kullanımının gerekli olmadığını ve erişilebilir yüzey alanında ilave kayıplara yol açabileceğini göstermektedir.

$A_1B_3C_3$ koşullarında gerçekleştirilen iki bağımsız doğrulama ölçümünde S_{BET} değerleri 47,66 ve 42,13 $m^2\ g^{-1}$ olarak belirlenmiş, ortalama değer 44,90 $m^2\ g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, tahmin edilen 43,41 $m^2\ g^{-1}$ sonucuna yaklaşık %3,4 bağıl farkla uyum göstermiştir. Doğrulama örneği, saflaştırılmış başlangıç malzemesinin S_{BET} değerinin yaklaşık %49,4'ünü korumuştur.

CTAB modifikasyonu sonrasında gözlenen yüzey alanı azalması, doğrudan kristal yapının çökmesiyle ilişkilendirilmemiştir. XRD analizinde temel sepiyolit yansımalarının, FTIR analizinde ise ana Si–O–Si ve Si–O–Mg titreşimlerinin büyük ölçüde korunduğu görülmüştür. FE-SEM görüntüleri de lifsi ve demetli morfolojinin devam ettiğini, ancak işlem koşullarına bağlı olarak yüzey örtülmesi, agregasyon ve yerel lif demeti sıkılaşmasının meydana geldiğini göstermiştir. BJH gözenek hacmi sonuçları, daha iyi performans gösteren örneklerde büyük lifler arası mezogözenekli dokunun tamamen ortadan kalkmadığını desteklemiştir.

Genel olarak sonuçlar, Taguchi yönteminin doğal ve heterojen sepiyolitik malzemelerin organik modifikasyonunda deney sayısını azaltan ve baskın işlem parametresini belirleyen etkili bir optimizasyon yaklaşımı olduğunu göstermektedir. Düşük CTAB miktarı, kontrollü sıcaklık ve uygun işlem süresi; organofilik özellik kazandırılırken erişilebilir yüzey alanının önemli bir bölümünün korunabildiği uygulanabilir bir üretim aralığı sunmaktadır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2025-4285 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Canel, T., Kaya, A.U., Çelik, B., 2012. Parameter optimization of nanosecond laser for microdrilling on PVC by Taguchi method. *Optics & Laser Technology*, 44, 2347–2353.

Çağlar, U., 2019. *Sepiyolitin yaş öğütme ve asit liçi yöntemleriyle zenginleştirilmesi ve reolojik davranışının modellenmesi*. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namlı, H., Turan, P., Demirbaş, Ö., 2008. Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption. *Desalination*, 230, 248–268.

Fitaroni, L.B., Venâncio, T., Tanaka, F.H., Gimenez, J.C.F., Costa, J.A.S., Cruz, S.A., 2019. Organically modified sepiolite: Thermal treatment and chemical and morphological properties. *Applied Clay Science*, 179, 105149. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105149

Frost, R.L., Locos, O.B., Ruan, H., Kloprogge, J.T., 2001. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy*, 27, 1–13. https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00110-2

Li, Z., Gómez-Avilés, A., Sellaoui, L., Bedia, J., Bonilla-Petriciolet, A., Belver, C., 2019. Adsorption of ibuprofen on organo-sepiolite and on zeolite/sepiolite heterostructure: Synthesis, characterization and statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 371, 868–875. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.138

Madejová, J., Komadel, P., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49, 410–432. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490508

Ross, P.J., 1989. *Taguchi Techniques for Quality Engineering: Loss Function, Orthogonal Experiments, Parameter and Tolerance Design*. McGraw-Hill International Book Company, New York.

Suárez, M., García-Romero, E., 2012. Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*, 67–68, 72–82. https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.003

Tang, Y., Yang, D., Ting, V.P., Hamerton, I., Van Duijneveldt, J.S., Rochat, S., 2024. Modified sepiolite nanoclays in advanced composites for engineering applications. *ACS Applied Nano Materials*, 7, 19221–19232. https://doi.org/10.1021/acsanm.4c03115

Tartaglione, G., Tabuani, D., Camino, G., 2008. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, 161–168. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.020

Wang, Q., Tang, A., Zhang, L., ve diğerleri, 2018. Amino-modified γ-Fe_2O_3/sepiolite composite with rod-like morphology for magnetic separation removal of Congo red dye from aqueous solution. *Powder Technology*, 339, 872–881.

Yang, W.H., Tarng, Y.S., 1998. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, 84, 122–129.

Zhuang, G., Gao, J., Chen, H., Zhang, Z., 2018. A new one-step method for physical purification and organic modification of sepiolite. *Applied Clay Science*, 153, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.045

Reoloji Problemli Kil ve Kaolenlerin Duvar Karosu Bünyelerinde Kuru Yöntemle Kullanımı

Dry-Route Use of Rheologically Problematic Clays and Kaolin in Wall-Tile Bodies

Mehmet Uğur Taşkıran[1*], Kağan Kayacı[1], Şengül Can Genç[2]

[1]*Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Çanakkale, Türkiye*

[3]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: ugurtaskiran@kale.com.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, yaş yöntemle işlenemeyen reoloji problemli kil ve kaolen kaynaklarının kuru hazırlama yoluyla duvar karosu bünyelerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Hammaddeler KB.13, Ç.KİL ve D.KİL olarak kodlanmış; kimyasal-mineralojik özellikler, yaş yöntem akış davranışı, yaş/kuru fiziksel özellikler ve mukavemet sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. Saf KB.13, Ç.KİL ve D.KİL numuneleri sırasıyla %60,5, %40,8 ve %38,2 kuru madde içeriklerinde akış vermemiştir. Aynı reçetelerin kullanıldığı KB.13/2, Ç.KİL/2 ve D.KİL/2 yaş bünyelerinde de %64,0-65,2 kuru madde aralığında ölçülebilir akış elde edilememiş, standart bünye ise 51 s akış süresi göstermiştir. Kuru hazırlanan bünyeler <%100 µm tane boyutuna öğütülmüş, %5,3-5,8 rutubette 36 bar basınçla şekillendirilmiş ve 1130 °C/50 dakika koşulunda pişirilmiştir. Ç.KİL/2 bünyesinde %0,00 pişme küçülmesi, %19,88 su emme, 2,25±0,13 N/mm² kuru eğilme dayanımı, 13,54±0,62 N/mm² pişmiş eğilme dayanımı ve 280,96 N ortalama kırılma dayanımı elde edilmiştir. Bu sonuçlar Ç.KİL/2'nin çalışmada kullanılan ince BIII laboratuvar tarama ölçütlerini sağladığını ve yaş yöntemle kullanılamayan bir kaynağın kuru hazırlama ile duvar karosu bünyesine kazandırılabileceğini göstermiştir. Kuru dönüşüm ayrıca su ve hazırlama aşaması doğal gaz tüketiminin azaltılması açısından önemli bir potansiyel sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Duvar karosu, Kuru hazırlama, Reoloji, Karbon emisyonu*

ABSTRACT

This study investigated the use of rheologically problematic clay and kaolin resources, which could not be processed by the tested wet route, in wall-tile bodies through dry preparation. The materials were coded KB.13, Ç.KİL and D.KİL, and their chemical-mineralogical characteristics, wet-flow behaviour, wet/dry physical properties and strength results were evaluated together. Pure KB.13, Ç.KİL and D.KİL showed no measurable flow at 60.5, 40.8 and 38.2 wt.% solids, respectively. The paired KB.13/2, Ç.KİL/2 and D.KİL/2 wet bodies also produced no flow at 64.0-65.2 wt.% solids, whereas the standard body flowed in 51 s. Dry-prepared bodies were ground below 100 µm, humidified to 5.3-5.8%, pressed at 36 bar and fired at 1130 °C for 50 min. Ç.KİL/2 showed 0.00% firing shrinkage, 19.88% water absorption, dried modulus of rupture of 2.25±0.13 N/mm², fired modulus of rupture of 13.54±0.62 N/mm² and mean breaking strength of 280.96 N. These results demonstrate that Ç.KİL/2 satisfied the thin-BIII laboratory screening criteria used in this study and that a wet-route-incompatible resource can be incorporated into a wall-tile body through dry preparation. Dry conversion also offers substantial potential to reduce water and natural-gas demand during powder preparation.

Keywords: *Wall tile, Dry preparation, Rheology, Carbon emissions*

1. GİRİŞ

Seramik karo üretiminde yaş öğütme ve püskürtmeli kurutma; etkin homojenleştirme, kontrollü tane dağılımı ve pres beslemeye uygun granül sağlaması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte yöntem, pompalanabilir çamur oluşturmak için yüksek miktarda suya ve bu suyu püskürtmeli kurutucuda uzaklaştırmak için ısıl enerjiye gereksinim duyar. Kuru öğütme ve kontrollü

nemlendirme/mikrogranülasyon ise çamur hazırlama ile püskürtmeli kurutma aşamalarını ortadan kaldırarak su ve doğal gaz tüketimini azaltma potansiyeli taşır (Mezquita ve ark., 2017; Ergin ve ark., 2023). Kuru yöntem çevresel açıdan avantajlı olmakla birlikte tane boyutu dağılımı, granül rutubeti, akışkanlık, yığın yoğunluğu ve pres kalıp dolumunun daha hassas yönetilmesini gerektirir (Soldati ve ark., 2020).

Suya duyarlı ve yüksek özgül yüzeyli kil mineralleri çamurlarda akma sınırı, tiksotropi ve yüksek deflokülant ihtiyacı oluşturabilir. Bu durumda kimyasal ve pişme özellikleri uygun bir kaynak, endüstriyel kuru madde oranında öğütülemediği, pompalanamadığı veya püskürtmeli kurutucuya beslenemediği için üretim dışında kalır (Çelik, 2010; Dondi ve ark., 2014; Kayacı, 2019). Yerel kaynakların yalnızca yaş reoloji nedeniyle elenmesi; hammadde esnekliğini azaltabilir, uzak kaynaklara bağımlılığı ve taşıma yükünü artırabilir. Kuru hazırlama, hammaddenin süspansiyon yerine toz fazında dağıtılması ve kontrollü nemlendirme sonrasında preslenmesi sayesinde bu kısıtı farklı bir proses yaklaşımıyla aşabilir.

Çalışmanın amacı, KB.13, Ç.KİL ve D.KİL olarak kodlanan üç reoloji problemli hammaddenin duvar karosu bünyelerinde kuru hazırlama ile kullanılabilirliğini belirlemektir. Bu amaçla saf hammadde ve seçilmiş /2 bünyelerinin yaş yöntem akış davranışı incelenmiş, aynı reçetelerin yaş ve kuru yöntem fiziksel özellikleri karşılaştırılmış ve kuru hazırlanan bünyelerin ham, kuru ve pişmiş mukavemetleri değerlendirilmiştir. Ç.KİL/2 reçetesinin duvar karosu laboratuvar tarama ölçütleri ile kuru dönüşümün su, enerji, CO_2 ve kaynak kullanılabilirliği açısından sağlayabileceği yararlar özellikle ele alınmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Hammaddeler ve Karakterizasyon

Aday hammaddeler KB.13, Ç.KİL ve D.KİL kodlarıyla tanımlanmıştır. Majör oksit bileşimleri X-ışını floresans (XRF), mineral fazları X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir. KB.13 için önceki rapor yerine düzeltilmiş XRF görüntüsü kullanılmıştır. Bu analizde SiO_2 %68,446, Al_2O_3 %18,045, Fe_2O_3 %2,477, TiO_2 %0,704, Na_2O %1,645, K_2O %3,811 ve kızdırma kaybı %4,040 olup toplam %100,000'dir (Çizelge 1). KB.13 XRD bileşimi %24,43 kuvars, %29,79 albit, %21,14 sanidin ve %18,53 kaolinit ağırlıklıdır. Ç.KİL numunesinde %16,72 montmorillonit ile toplam %47,74 albit+sanidin; D.KİL numunesinde ise toplam %69,46 kalsit+dolomit raporlanmıştır. Ç.KİL için raporlanan %20,54 kristobalit değeri, kesin faz yorumundan önce yönlendirilmiş kil fraksiyonu XRD analiziyle doğrulanmalıdır.

2.2. Reçeteler ve Yaş/Kuru Hazırlama

Saf hammadde yaş reoloji taramasında KB.13 için %0,45 sodyum silikat ve %0,16 sodyum tripolifosfat (STPP); Ç.KİL ve D.KİL için %1,00 sodyum silikat ve %0,25 STPP kullanılmıştır. Yoğunluk, akış süresi, kuru madde, 63 µm üzeri elek bakiyesi ve öğütme süresi kaydedilmiştir. STD, KB.13/2, Ç.KİL/2 ve D.KİL/2 bünyeleri yaş ve kuru yöntemlerde aynı reçetelerle hazırlanmıştır (Çizelge 2). Böylece proses etkisi, reçete değişiminden kaynaklanabilecek etkilerden ayrılmıştır.

Yaş yöntemde bünyeler öğütülerek çamur özellikleri belirlenmiş ve numuneler 1130 °C/52 dakika koşulunda pişirilmiştir. Kuru yöntemde bileşenler <100 µm tane boyutuna öğütülmüş, %5,3-5,9 rutubete ayarlanmış, 36 bar basınçta preslenmiş ve 1130 °C/50 dakika koşulunda pişirilmiştir. Pişme küçülmesi, su emme ve CIELAB L*a*b* değerleri laboratuvar çalışma kitabından alınmıştır. Ham, kuru ve pişmiş eğilme dayanımları beş numune üzerinde ölçülmüş ve ortalama±örnek standart sapması olarak verilmiştir. Kırılma dayanımı için çalışma kitabındaki ortalama değer kullanılmıştır.

Çizelge 1. Aday hammaddelerin majör oksit bileşimleri (%).

A) LOI, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 ve TiO_2

Hammadde	LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
KB.13	4.040	68.446	18.045	2.477	0.704
Ç.KİL	4.50	70.42	16.59	1.96	0.39
D.KİL	28.65	27.86	7.04	2.85	0.27

B) CaO, MgO, Na_2O, K_2O ve Toplam

Hammadde	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Toplam
KB.13	0.335	0.247	1.645	3.811	100.000
Ç.KİL	1.22	1.09	1.63	2.02	99.82
D.KİL	20.67	10.02	0.27	1.94	99.87

Not: KB.13 minör oksitleri P_2O_5 %0,146; Cr_2O_3 %0,002; SrO %0,028; MnO %0,009 ve BaO %0,065'tir.

Çizelge 2. Eşleştirilmiş yaş ve kuru deneylerde kullanılan seçilmiş bünye reçeteleri (%, toplam=100).

Kod	Bünye bileşimi (%)
STD	KİL.1 1; KİL.2 24; DKK.1 15; KAO.1 7; KAO.2 3; PK.1 6; KAO.4 1.5; KAO.5 8; KT.1 1; AT.1 14; KAL.1 11.5; KİL.3 8
KB.13/2	KB.13 10; KİL.1 1; KİL.2 25; DKK.1 10; KAO.1 10; KAO.2 6; KAO.3 6.5; AT.1 10; KAL.1 11.5; KİL.3 10
Ç.KİL/2	Ç.KİL 10; KİL.1 1; KİL.2 15; DKK.1 20; KAO.1 10; KAO.2 6; KAO.3 6.5; AT.1 10; KAL.1 11.5; KİL.3 10
D.KİL/2	D.KİL 10; KİL.1 1; KİL.2 15; DKK.1 20; KAO.1 10; KAO.2 8.5; KAO.3 6.5; AT.1 12; KAL.1 7; KİL.3 10

2.3. Duvar Karosu ve Çevresel Değerlendirme Çerçevesi

Ürün sınıflandırmasında ISO 13006:2018, su emme ve mekanik performansın doğrulama çerçevesinde ISO 10545-3:2018 ve ISO 10545-4:2019 esas alınmıştır (ISO, 2018a; ISO, 2018b; ISO, 2019). Laboratuvar sıralaması için ince BIII ürün yaklaşımına karşılık gelen E>%10, MOR≥12 N/mm² ve kırılma dayanımı≥200 N tarama ölçütleri kullanılmıştır. Bu değerler resmi ürün uygunluk beyanı değildir; ilgili kalınlık sınıfının doğrulanması ve temsili tam boy sırlı karoların standart yöntemlerle test edilmesi gerekir. Çalışmada gaz, elektrik, su veya CO_2 doğrudan ölçülmediğinden çevresel yorumlar, laboratuvar proses bulguları ile yayımlanmış endüstriyel veriler ayrı tutularak yapılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Hammadde Özellikleri ve Yaş Reoloji Engeli

KB.13'ün düzeltilmiş kimyasal analizi, kuvars-feldispat-kaolinit mineralojisiyle uyumludur. Ç.KİL'in montmorillonit içeriği yüksek su duyarlılığını, feldispat içeriği ise pişme reaktivitesini açıklayan bir bileşim sunmaktadır. D.KİL'in CaO %20,67, MgO %10,02 ve kızdırma kaybı %28,65 değerleri karbonatça zengin mineralojisiyle uyumludur. Hızlı pişirimde karbonat bozunmasından açığa çıkan gazın viskoz faz gelişimiyle çakışması poroziteyi artırabilir (Escardino ve ark., 2010).

Saf KB.13, Ç.KİL ve D.KİL numunelerinin tamamı akış vermemiştir. KB.13 %60,5 kuru madde ve 1603 g/L; Ç.KİL %40,8 ve 1328 g/L; D.KİL %38,2 ve 1318 g/L değerlerinde ölçülebilir akış göstermemiştir. KB.13 için bu sonuç, önceki metindeki akış değerini düzelten revize çalışma kitabından alınmıştır. Aynı davranış /2 bünyelerinde de görülmüştür. STD çamuru %65,3 kuru maddede 51 s akış verirken KB.13/2, Ç.KİL/2 ve D.KİL/2 sırasıyla %64,3, %64,0 ve %65,2 kuru maddede akış vermemiştir. Ç.KİL/2'nin yaş öğütme süresi STD için 24 dakikaya karşılık 44 dakikaya çıkmıştır (Çizelge 3A; Şekil 1). Bu sonuçlar, aday /2 bünyelerinin denenen koşullarda yaş öğütme-pompalama-püskürtmeli kurutma zinciri için uygun olmadığını göstermektedir.

Çizelge 3. Revize /2 serisinin eşleştirilmiş fiziksel özellik ve kuru yöntem mukavemet sonuçları.

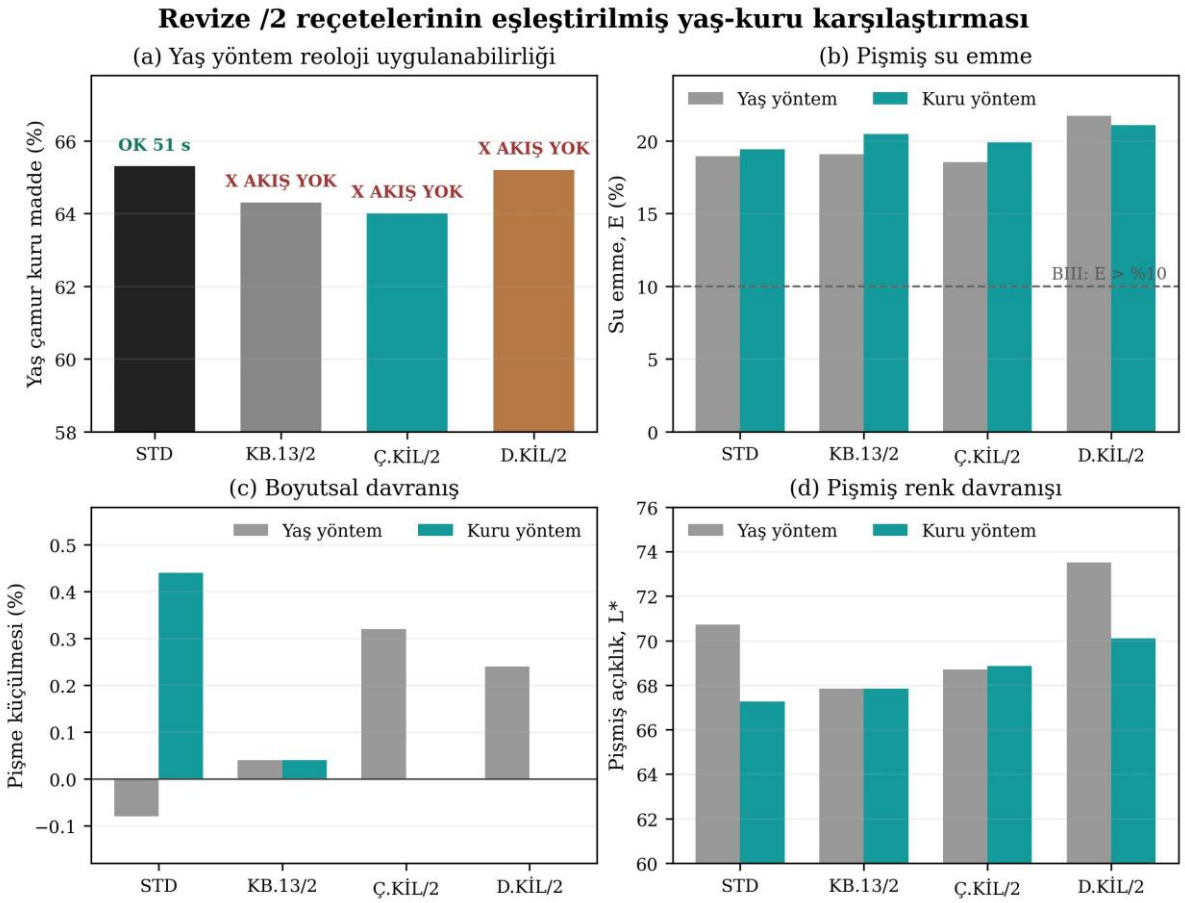
A) Yaş ve kuru yöntem fiziksel özellikleri

Kod	Yaş akış (s)	Yaş KM (%)	Yaş öğütme (dk)	Yaş küçülme (%)	Yaş E (%)	Kuru rutubet (%)	Kuru küçülme (%)	Kuru E (%)
STD	51	65.3	24	-0.08	18.93	5.9	0.44	19.41
KB.13/2	AY	64.3	26	0.04	19.06	5.3	0.04	20.46
Ç.KİL/2	AY	64.0	44	0.32	18.52	5.8	0.00	19.88
D.KİL/2	AY	65.2	30	0.24	21.73	5.8	0.00	21.06

B) Kuru yöntem mukavemet sonuçları

Kod	Ham MOR (N/mm²)	Kuru MOR (N/mm²)	Pişmiş MOR (N/mm²)	Kırılma dayanımı (N)
STD	1.48±0.22	2.61±0.42	21.46±1.46	432.90
KB.13/2	0.97±0.03	1.49±0.20	13.37±0.61	283.59
Ç.KİL/2	1.03±0.11	2.25±0.13	13.54±0.62	280.96
D.KİL/2	0.94±0.14	1.63±0.23	13.21±1.18	273.90

Not: AY, akış yok; E, su emme; MOR değerleri ortalama±standart sapma (n=5); kırılma dayanımı çalışma kitabındaki ortalamadır.



Şekil 1. Revize /2 reçetelerinin yaş-kuru yöntem akış, su emme, pişme küçülmesi ve renk karşılaştırması.

3.2. Yaş ve Kuru Fiziksel Özellikler

Kuru hazırlama, akış vermeyen /2 reçetelerinin tamamını preslenebilir bünyelere dönüştürmüş ve gözenekli duvar karosu karakterini korumuştur. Tüm kuru numunelerin su emmesi %10'un üzerindedir. Ç.KİL/2'nin yaş yöntemde %18,52 olan su emmesi kuru yöntemde %19,88'e değişirken pişme küçülmesi %0,32'den %0,00'a düşmüştür. Pişmiş açıklık değeri yaş yöntemde L*=68,70 ve kuru yöntemde L*=68,85 olarak birbirine çok yakın kalmıştır. Bu sınırlı değişimler, çamur aşamasının kaldırılmasının hedeflenen pişme davranışını bozmadığını göstermektedir.

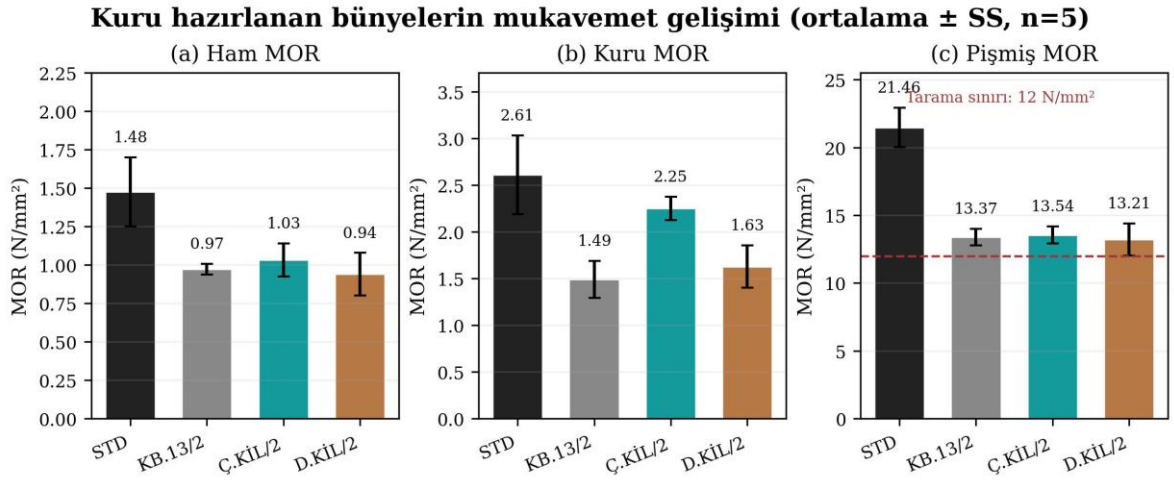
Üç kuru aday arasında Ç.KİL/2 en düşük su emme değerini (%19,88) vermiş ve en düşük pişme küçülmesini (%0,00) D.KİL/2 ile paylaşmıştır. KB.13/2'de su emme %20,46 ve küçülme %0,04; D.KİL/2'de su emme %21,06 ve küçülme %0,00'dır. D.KİL/2'nin daha yüksek su emmesi karbonatça zengin hammaddenin gaz çıkışı ve porozite etkisiyle uyumludur. Fiziksel sonuçlar, yalnızca kuru preslemenin mümkün olduğunu değil, Ç.KİL/2'nin adaylar içindeki en dengeli reçete olduğunu göstermektedir.

3.3. Mukavemet ve Ç.KİL/2 Reçetesinin Başarısı

Kuru hazırlanan aday bünyelerin pişmiş eğilme dayanımı STD'den düşük olmakla birlikte tüm ortalamalar 12 N/mm² laboratuvar tarama sınırının üzerindedir (Çizelge 3B; Şekil 2). Ç.KİL/2, aday bünyeler içinde 2,25±0,13 N/mm² ile en yüksek kuru, 13,54±0,62 N/mm² ile en yüksek pişmiş eğilme dayanımını vermiştir. Ortalama kırılma dayanımı 280,96 N olup 200 N tarama değerini aşmıştır. Bu sonuçların %19,88 su emme ve %0,00 pişme küçülmesi ile birlikte değerlendirilmesi, Ç.KİL/2'nin

çalışmada tanımlanan ince BIII duvar karosu laboratuvar ölçütlerini sağladığını ve yaş yöntemle işlenemeyen %10 Ç.KİL içeren reçetenin kuru yöntemle başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

Endüstriyel kuru granül hazırlama çalışmasında doğal gaz tüketiminin 46'dan 15 m³/t'ye (%67,4 azalma), su tüketiminin ise 540'tan 95 L/t'ye (%82,4 azalma) düştüğü; elektrik tüketimi ile bakım maliyetlerinin yaş sisteme yakın kaldığı bildirilmiştir (Ergin ve ark., 2023). Aynı doğal gaz emisyon faktörü varsayıldığında bu azalma, granül hazırlama aşamasındaki doğrudan yanma kaynaklı CO_2 için yaklaşık %67 azalma potansiyeline karşılık gelir. Bu değer mevcut çalışmada ölçülmüş toplam tesis emisyonu değil, yayımlanmış doğal gaz tüketiminden yapılan hazırlama-aşaması çıkarımıdır. Yaşam döngüsü karşılaştırmaları da kuru öğütmenin yaş öğütmeye göre daha düşük çevresel etki potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2020).



Şekil 2. Kuru hazırlanan bünyelerin ham, kuru ve pişmiş eğilme dayanımları (ortalama±standart sapma, n=5).

4. SONUÇLAR / TARTIŞMA

Revize veriler, KB.13, Ç.KİL ve D.KİL'in saf halde ve /2 duvar karosu reçetelerinde ortak bir yaş reoloji engeli oluşturduğunu göstermiştir. Aday /2 çamurları %64,0-65,2 kuru madde aralığında akış vermediğinden denenen koşullarda öğütme, pompalama ve püskürtmeli kurutma için uygun değildir. Kuru hazırlama bu reolojik sınırlamayı ortadan kaldırmış ve %5,3-5,8 rutubette preslenebilir bünyeler üretmiştir.

Ç.KİL/2; %0,00 pişme küçülmesi, %19,88 su emme, 2,25±0,13 N/mm² kuru MOR, 13,54±0,62 N/mm² pişmiş MOR ve 280,96 N kırılma dayanımı ile en güçlü genel adaydır. Reçete, bu çalışmadaki ince BIII laboratuvar tarama ölçütlerini sağlamış ve yaş yöntemle işlenemeyen Ç.KİL kaynağının kuru hazırlamayla duvar karosu bünyesinde başarıyla değerlendirilebileceğini kanıtlamıştır. KB.13/2 ve D.KİL/2 de preslenebilir ve BIII su emme aralığında olmakla birlikte su emme-mukavemet dengeleri Ç.KİL/2'ye göre daha zayıftır.

Kuru dönüşüm, reoloji nedeniyle elenen yerel kaynakların kullanılabilirliğini artırırken premium kil/kaolenlere bağımlılığı, tedarik riskini ve uygun kaynak yakınsa taşıma yükünü azaltabilir. Literatürde bildirilen yaklaşık %67 doğal gaz ve %82 su azalımı, hazırlama aşaması için önemli bir karbonsuzlaşma ve kaynak verimliliği potansiyeli ortaya koymaktadır. Endüstriyel pilotta gaz, elektrik ve su tüketimi bir ton pres tozu için ölçülmeli; tane dağılımı, granül rutubeti, yığın yoğunluğu, pres dolumu, fire oranı ve bitmiş karo performansı birlikte doğrulanmalıdır. Resmi ISO 13006 uygunluğu ise kalınlık sınıfı belirlenmiş tam boy sırlı karolar üzerinde ISO 10545 deneylerinin tamamlanmasından sonra değerlendirilmelidir. Bu sınırlar içinde Ç.KİL/2, endüstriyel kuru yöntem pilotu için önerilen reçetedir.

5. TEŞEKKÜR

XRF, XRD, yaş/kuru hazırlama ve teknolojik test çalışmalarına katkı sağlayan Kaleseramik Ar-Ge Merkezi laboratuvar ve üretim ekiplerine teşekkür edilir.

6. KAYNAKLAR

Çelik, H., 2010. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry, *Applied Clay Science*, 50, 245-254.

Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C., 2014. Clays and bodies for ceramic tiles: reappraisal and technological classification, *Applied Clay Science*, 96, 91-109.

Ergin, H., Taşkıran, M.U., Pilevne, A.A., Turgut, H., Kayacı, K., 2023. A novel dry granule preparation technology and comparison of granule properties with conventional wet system for ceramic tiles production, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 59(5), 167498.

Escardino, A., García-Ten, J., Feliu, C., Moreno, A., 2010. Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing. I. Kinetic study, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 1989-2001.

International Organization for Standardization (ISO), 2018a. ISO 10545-3:2018, Ceramic tiles-Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO), 2018b. ISO 13006:2018, Ceramic tiles-Definitions, classification, characteristics and marking. Geneva, Switzerland.

International Organization for Standardization (ISO), 2019. ISO 10545-4:2019, Ceramic tiles-Part 4: Determination of modulus of rupture and breaking strength. Geneva, Switzerland.

Kayacı, K., 2019. Çanakkale Bölgesi (Türkiye) reolojik problemli killerin porselen karo bünyelerinde kullanım olanaklarının araştırılması, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19, Özel Sayı, 321-325.

Mezquita, A., Monfort, E., Ferrer, S., Gabaldón-Estevan, D., 2017. How to reduce energy and water consumption in the preparation of raw materials for ceramic tile manufacturing: dry versus wet route, *Journal of Cleaner Production*, 168, 1566-1570.

Soldati, R., Zanelli, C., Cavani, G., ve ark., 2020. Powder rheology and compaction behavior of novel micro-granulates for ceramic tiles, *Powder Technology*, 374, 111-120.

Wang, Y., Liu, Y., Cui, S., Sun, B., Gong, X., Gao, F., Wang, Z., 2020. Comparative life cycle assessment of different fuel scenarios and milling technologies for ceramic tile production: a case study in China, *Journal of Cleaner Production*, 273, 122846.

Role of Turkish Ball Clay in Enhancing the Technological Performance of Syrian Ceramic Tiles

Abdulsalam Turkmani[1*]

[1]*Geo Mining L.L.C., Geological Studies and Consulting, Syria*

**Corresponding author: abdulsalam.turkmani@gmail.com*

ABSTRACT

The production of high-quality porcelain stoneware in Syria is currently constrained by the mineralogical limitations of domestic clay resources, which are characterized by high carbonate and iron contents, alongside a scarcity of high-purity kaolinitic deposits. This study investigates the potential of utilizing Turkish ball clay as a functional additive to improve the technological and mechanical properties of Syrian ceramic raw materials. Eighteen Syrian clay samples collected from the Palmyra Basin and the Anti-Lebanon region, together with seven Turkish ball clay samples, were characterized using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), and simultaneous differential thermal analysis/thermogravimetry (DTA/TG). The analytical results reveal substantial chemical and mineralogical variability among the Syrian clays, which are generally enriched in Fe_2O_3 and CaO. Conversely, the Turkish ball clay exhibits high Al_2O_3 content, low concentrations of iron and carbonates, and a mineralogy dominated by well-crystallized kaolinite. Thermal analyses demonstrate that the high kaolinite content, minimal carbonate impurities, and favorable particle-size distribution of Turkish ball clay significantly enhance its vitrification behavior. Among the local deposits evaluated, the Yabous and Mkaymeen clays display the most promising properties for porcelain formulations. The incorporation of Turkish ball clay into Syrian clay bodies improves plasticity, accelerates densification, and promotes mullite development, thereby reducing residual porosity and improving physical and mechanical performance. The study demonstrates that optimized formulations blending Syrian and Turkish clays can successfully produce dense porcelain bodies that fulfill international standards, offering a practical pathway for upgrading the Syrian ceramic industry toward high-value manufacturing.

Keywords: *Syrian Clays, Turkish Ball Clay, Porcelain, Kaolinite, Vitrification, Densification*

1. INTRODUCTION

Clay-based ceramic raw materials serve as the foundational components for both traditional and advanced ceramic products, including structural ceramics, wall and floor tiles, sanitary ware, and porcelain stoneware. The technological performance and final quality of these products depend heavily on the mineralogical and chemical characteristics of the raw materials. In particular, the relative proportions of kaolinite, illite, quartz, feldspars, iron oxides, and carbonates govern critical parameters such as plasticity, drying behavior, firing reactions, densification efficiency, and microstructural development.

Syria possesses extensive clay resources distributed across various geological formations, most notably the Oligocene–Miocene deposits of the Palmyra Basin and the Lower Cretaceous deposits of the Anti-Lebanon region. While these resources have strategically sustained the national ceramic sector for decades, previous geological and technological investigations indicate substantial compositional heterogeneity. Many Syrian deposits contain elevated concentrations of carbonate minerals and iron-bearing phases, with very limited occurrences of high-purity kaolinitic clays. These compositional limitations typically lead to inadequate plasticity, high firing shrinkage, undesirable aesthetic coloration, elevated porosity, and poor vitrification efficiency, ultimately rendering local clays unsuited for high-quality porcelain manufacturing on their own.

Porcelain tile production demands raw materials with carefully balanced mineralogical compositions capable of promoting controlled densification and fostering the formation of mullite and glassy phases during firing. Kaolinite-rich ball clays are highly valued in industrial formulations because they enhance plasticity, optimize particle packing, improve sintering behavior, and impart mechanical strength to the fired body. Consequently, many regional ceramic manufacturers rely on imported ball clays to compensate for the inherent deficiencies of local raw materials.

Among commercially available options, Turkish ball clay has gained prominent industrial status due to its high kaolinite content, low carbonate and iron concentrations, fine particle size distribution, and superior firing characteristics. These attributes make it an effective functional additive for modifying Syrian ceramic formulations, enabling the manufacture of porcelain-grade tiles from predominantly domestic resources.

Accordingly, this study evaluates the chemical, mineralogical, and thermal profiles of representative Syrian and Turkish clays via XRF, XRD, and DTA/TG. The primary objectives are to systematically assess the suitability of Syrian clay deposits for high-performance ceramic applications and to determine the extent to which Turkish ball clay can mitigate local mineralogical limitations. Ultimately, this research aims to establish a rigorous scientific foundation for optimizing ceramic body formulations, allowing the production of dense, high-performance porcelain tiles that comply with international standards while boosting the competitiveness and sustainability of the Syrian ceramic sector.

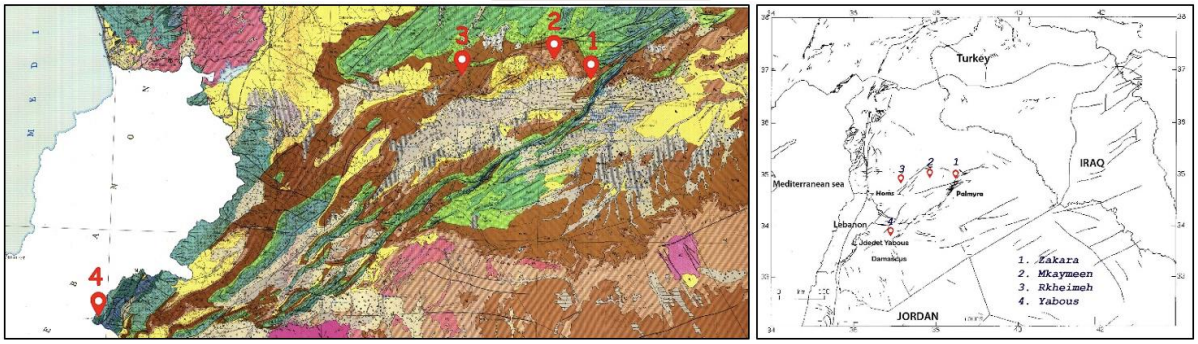
2. GEOLOGICAL SETTING OF SYRIAN CLAYS

2.1. Palmyra Region

Clay deposits within the Palmyra Basin are situated within Oligocene–Miocene sedimentary formations consisting of intercalated marls, limestones, sandstones, and clays. These sediments display pronounced lateral and vertical facies variability, reflecting highly dynamic and complex historical depositional environments (Ponikarov et al., 1967, 1986., Al-Maleh, K. and M. Mouty, 2018).

2.2. Anti-Lebanon Region

The Anti-Lebanon formations are primarily composed of Aptian sandstones interbedded with clay, marl, and carbonate rocks. The presence of iron-rich phases, carbonaceous organic matter, and volcanic intercalations further accentuates the compositional heterogeneity of these regional deposits. The locations of the studied clay samples are shown in Figure 1.



Scale 1:1500000 Scale 1:1000000

Figure 1. Syrian map showing the locations of the study samples.

3. ANALYTICAL METHODS

Eighteen Syrian clay samples and seven Turkish clay samples were subjected to comprehensive mineralogical, chemical, and thermal characterization. Analytical testing was conducted at the laboratories of the Syrian General Establishment for Geology and Mineral Resources, supplemented by

semi-industrial testing at the Masa Ceramics Laboratory in Syria and raw material chemical specifications provided by the supplier.

3.1. Sample Preparation

Prior to analysis, all samples were homogenized and dried for 24 hours in a laboratory oven at 110ºC Carbonate removal protocols were implemented where appropriate for mineralogical preparation.

3.2. Chemical Analysis (XRF)

Chemical composition was determined using a sequential X-ray fluorescence spectrometer. Analytical pellets were prepared by blending 10 g of micronized clay powder with a commercial fluxing agent (Spectromelt A-B, consisting of lithium tetraborate $Li_2B_4O_7$ lithium metaborate $LiBO_2$ and lanthanum oxide in a 15:29:56 weight ratio). The mixtures were compacted in an oleodynamic press under a specific pressure of 2000 kg/cm² to produce stable, circular pellets. This method quantified the major oxides: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, CaO, MgO, MnO, Na_2O, and K_2O.

Loss on Ignition (LOI) was measured by firing 10 g of the micronized powder in porcelain crucibles inside a laboratory muffle furnace using a 3-hour cycle reaching a maximum temperature of 1050 ºC sustained for 1 hour, with weights recorded before and after firing.

3.3. Mineralogical Analysis (XRD)

X-ray diffraction patterns were acquired using an automated diffractometer (Philips PW1840) configured with a Cu K_α radiation source. Data collection was performed across a 2θ scan range of 10° to 70º using a step size of 0.02 and a scan rate of 2º/min.

3.4. Thermal Analysis (DTA/TG)

Simultaneous differential thermal analysis and thermogravimetry (DTA/TG) were executed using a simultaneous thermal analyzer (Shimadzu DTG-60H) to trace weight variations and phase transitions during controlled heating.

4. CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF SYRIAN CLAYS

4.1. Chemical Composition

The bulk chemical compositions determined via XRF are compiled in Table 1. Samples 1 through 8 correspond to Upper Oligocene clays from Palmyra; samples 9 through 13 represent Lower Miocene clays from Palmyra; and samples 14 through 18 represent Upper Aptian clays collected southwest of Damascus. Samples 19 through 25 represent the imported Turkish ball clay profiles.

The Upper Oligocene clays are characterized by SiO_2 values between 46.28% and 60.66%, TiO_2 from 0.49% to 1.16%, and elevated Fe_2O_3 contents spanning 3.47% to 11.58%. Their Al_2O_3 concentrations range from 13.81% to 22.60%, while CaO contents range between 1.12% and 6.99%. The SiO_2–Al_2O_3 relationship of all analysed samples is illustrated in Figure 2.

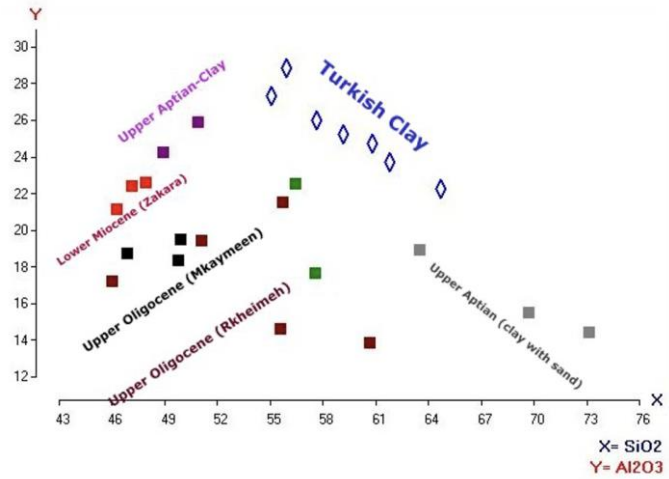


Figure 2. SiO_2 versus Al_2O_3 binary diagram (wt.%) showing the compositional fields of the Syrian clay groups and the Turkish ball clay.

Table 1. Chemical compositions of Syrian and Turkish clay samples (wt.%).

Sample No	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	L.O.I
1	49.78	0.89	18.31	4.74	6.99	1.17	0	0.35	3.12	12.26
2	46.91	1.03	18.7	4.83	6.38	1.7	0.1	0.48	3.14	16.15
3	49.91	0.98	19.5	4.64	4.23	1.6	1	0.38	3.3	14.5
4	51.11	0.96	19.44	4.85	4.63	1.76	0.06	0.5	2.2	14.49
5	55.71	1.16	21.47	3.47	1.15	1.54	0.1	1.07	3.5	10.42
6	60.66	0.49	13.81	9.17	2.04	1.28	0	0.89	2.69	9.69
7	47.96	0.57	22.6	11.58	1.12	0.71	0.1	1.84	2.22	12.14
8	46.28	0.92	21.11	9.5	1.73	1.65	0.1	0.2	2.88	15.82
9	47.18	0.89	22.41	9.14	3.53	2.1	0.1	0.85	3.03	11.05
10	56.45	0.26	22.51	5.26	3.05	2.02	0	0.81	2.8	10.62
11	57.58	0.75	17.65	4.79	3.13	2.02	0.1	0.44	2.64	10.89
12	55.6	0.8	14.6	5.5	7.1	1.3	0	0.3	3.2	11.5
13	46.05	0	17.22	7.18	9.11	0	0	0	0	0
14	63.51	3.16	18.92	5.58	0.56	0.76	0	0.16	2.6	4.26
15	69.74	1.7	15.49	3.5	0.19	0.64	0	0.11	1.15	7.3
16	73.14	1.87	14.38	2.53	0.6	0.33	0	0.07	1.32	5.36
17	50.89	1.56	25.89	5.74	1.16	2	0	1.92	3.31	5.4
18	48.91	0.38	24.25	11.21	0.3	0.21	0	0.05	1.36	12.5
19	64.72	1.15	22.23	1.99	0.09	0.01	0	0.01	2.17	7.66
20	57.62	1.33	26	2.46	0.35	0.42	0	0.01	1.82	10.31
21	59.15	1.24	25.23	3.28	0.35	0.5	0	0.01	1.78	8.78
22	60.81	1.22	24.73	2.58	0.14	0.06	0	0.01	2.2	8.52
23	55.95	0.73	28.86	1.5	0.19	0.67	0	0.09	2.13	10.43
24	61.81	1.22	23.73	2.58	0.14	0.06	0	0.01	2.2	8.52
25	55.07	0.95	27.33	2.71	0.1	0.95	0	0.1	3.18	9.27

The Lower Miocene clays display distinctive chemical zoning. The lower horizons of these deposits are enriched in alumina (up to 22.51% Al_2O_3) with a moderate calcium oxide presence (~3%CaO). Conversely, the upper horizons are distinctly calcareous, showing CaO concentrations as high as 9.11% alongside diminished alumina levels (~17.22% Al_2O_3). According to the Fabbri and Fiori (1985) classification scheme, these Palmyrene materials are categorized as ferruginous illite-chlorite clays. Because their total iron oxide content systematically surpasses 3% while keeping carbonate levels under 10%, they are technically classified as industrial red clays, where Fe_2O_3 acts as the primary chromophore responsible for the characteristic reddish hue after firing. The distribution of the analysed samples in the SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3 ternary system is presented in Figure 3.

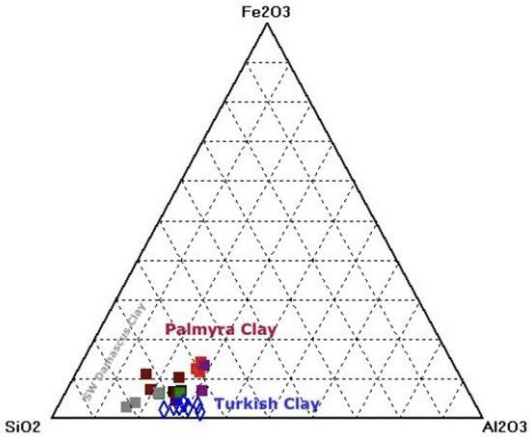


Figure 3. SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3 ternary diagram comparing the Palmyra and southwest Damascus clays with the Turkish ball clay.

The Lower Cretaceous clays are distinguished by high silica fractions, reaching up to 73.14% SiO_2 paired with lower alumina levels (~14.38% Al_2O_3). An exception occurs within the basal bedrock horizons, where Al_2O_3 rises to 25.89% and CaO drops to 0.30%. The alumina, calcium and iron oxide relationships of the studied clays are compared in Figure 4.

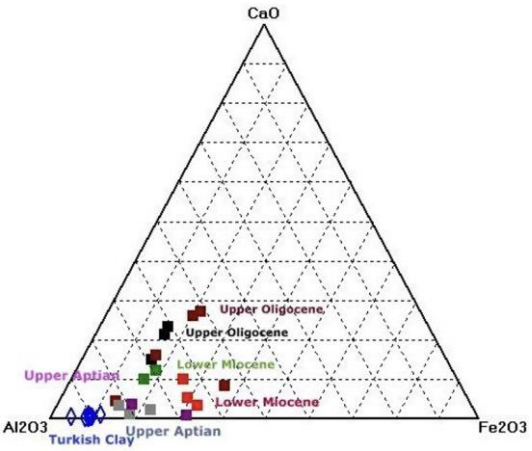


Figure 4. Al_2O_3–CaO–Fe_2O_3 ternary diagram showing the alumina enrichment and the low carbonate and iron contents of the Turkish ball clay relative to the Syrian clays.

The Turkish ball clay utilized in this study features a high alumina content (~28.86% Al_2O_3) and minimal calcium oxide (0.09%–0.35% CaO). Its iron oxide content varies between 1.50% and 2.71%, which is slightly higher than standard Ukrainian ball clay profiles. The compositional separation between the Syrian clays and the Turkish ball clay in terms of Fe_2O_3 and CaO contents is shown in Figure 5.

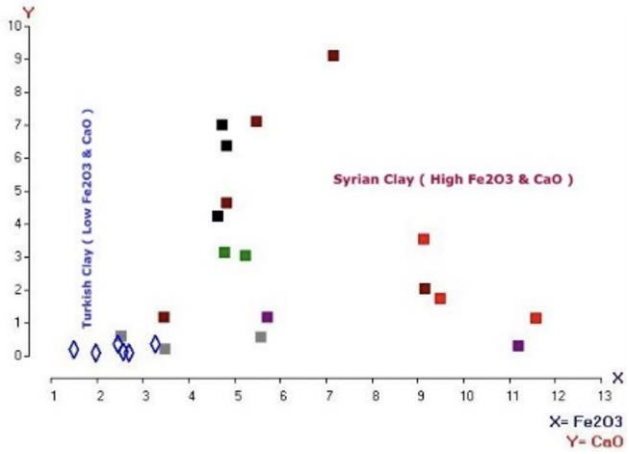


Figure 5. Fe_2O_3 versus CaO binary diagram (wt.%) distinguishing the iron- and carbonate-rich Syrian clays from the Turkish ball clay.

4.2. Mineralogical Composition

Extensive mineralogical literature (Qutma I, 1999, Turkmani et al, 2005, Turkmani, 2009., Turkmani & Yazbek, 2021., Turkmani, 2022) confirms that Syrian clay deposits are multi-mineralic aggregates composed of kaolinite, illite, quartz, calcite, feldspar, montmorillonite, goethite, phillipsite, pyrite, and smectite. In brief, the local raw materials are constrained by:

- High $CaCO_3$ concentrations in marls and calcareous clay beds.
- Elevated Fe_2O_3 levels within iron-rich red clays.
- A restricted natural abundance of high-purity kaolinite.

These three factors exert a major influence on the technological and phase-transformation behaviors observed during high-temperature firing (Carter, Norton, 2013, Dondi et al.,2014).

4.3. Differential Thermal Analysis (DTA/TG)

DTA/TG was applied to monitor the endothermic and exothermic sequences occurring during controlled thermal treatment (R. Ravisankar et al;2014). This allowed the tracking of physical and chemical reactions, including dehydration, dehydroxylation, structural decomposition, phase transitions, organic matter combustion, and high-temperature crystallization. Detailed thermal evaluations of representative samples from the Palmyra and Damascus regions yielded the following insights:

Lower Miocene Clay (Zakara Valley): The thermal profile shows a minor endothermic peak at low temperatures (~94ºC), representing the evaporation of physically adsorbed moisture (Carthew, 1955; Grim and Rowland, 1944). A second small thermal event around 223ºC is ascribed to the loss of interlayer water and the oxidation of trace organic phases. The dominant endothermic peak at ~532°C represents the dehydroxylation of clay minerals (primarily kaolinite) into metakaolin. The corresponding DTA–TGA curves are given in Figure 6.

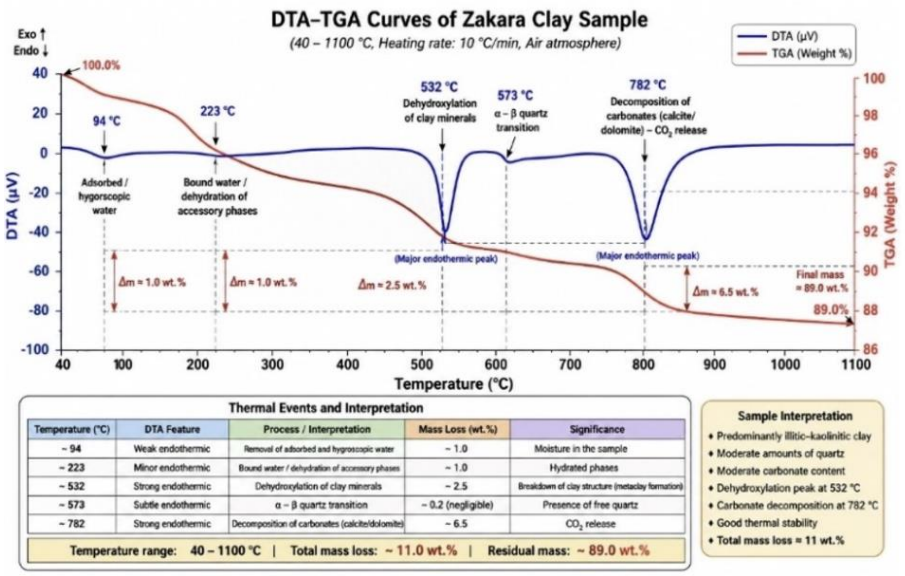


Figure 6. DTA–TGA curves of the Lower Miocene Zakara clay (heating rate 10 °C/min, air atmosphere).

Upper Oligocene Clay (Mkaymeen Valley): This material exhibits a thermal behavior intermediate between the Turkish ball clay and the Rkheimeh clay. The well-defined endothermic peak at 528ºC reflects kaolinite dehydroxylation into metakaolin. This peak is sharper and more symmetric than that of the Rkheimeh sample, signaling superior mineralogical uniformity and a higher kaolinitic concentration. The total TG mass loss is 9.24%, demonstrating improved thermal stability. The thermal curves of this sample are presented in Figure 7.

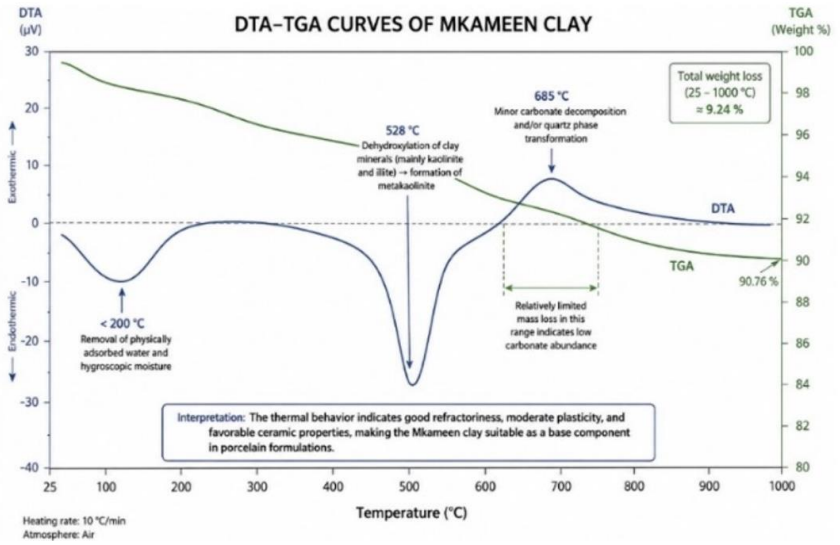


Figure 7. DTA–TGA curves of the Upper Oligocene Mkaymeen clay (heating rate 10 °C/min, air atmosphere).

Upper Oligocene Clay (Rkheimeh Valley): The DTA curve shows a broad, complex endothermic feature below 200ºC indicating the removal of adsorbed and interlayer water from a heterogeneous mix of clay minerals with varying moisture-retention traits. The primary dehydroxylation peak occurs at 529.6ºC. Its broad geometry indicates a lower degree of crystallinity and structural mixing with illitic or smectitic layers. The thermal behaviour of this sample is shown in Figure 8.

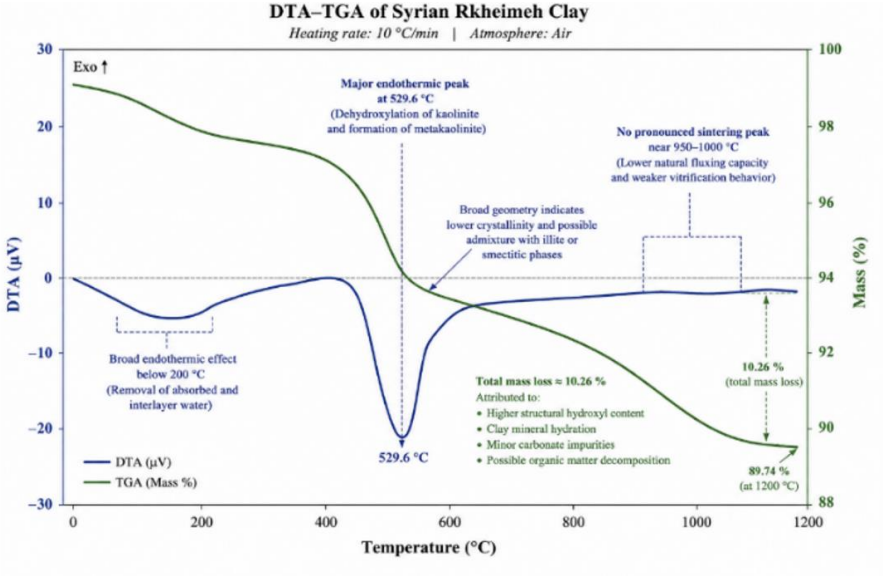


Figure 7. DTA–TGA curves of the Upper Oligocene Mkaymeen clay (heating rate 10 °C/min, air atmosphere).

Lower Cretaceous Clay (Yabous Area): Below 150ºC, the sample shows minor mass loss due to the desorption of hygroscopic water. The primary thermal reaction takes place between 400ºC and 600ºC where a sharp DTG peak centered at 506ºC aligns with a substantial drop in the TG curve. This marks the transformation of kaolinite to metakaolin via the standard dehydroxylation reaction:

$Ai_2Si_2O_5(OH)_4$ -> $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$. The prominence of this peak confirms a significant kaolinite fraction, which is ideal for porcelain bodies. The total mass loss is exceptionally low (~3.41%), confirming minimal organic, volatile, or carbonate content. The complete absence of a carbonate decomposition trough between 700ºCand 900ºC emphasizes its structural cleanliness, which reduces firing defects and improves thermal stability.

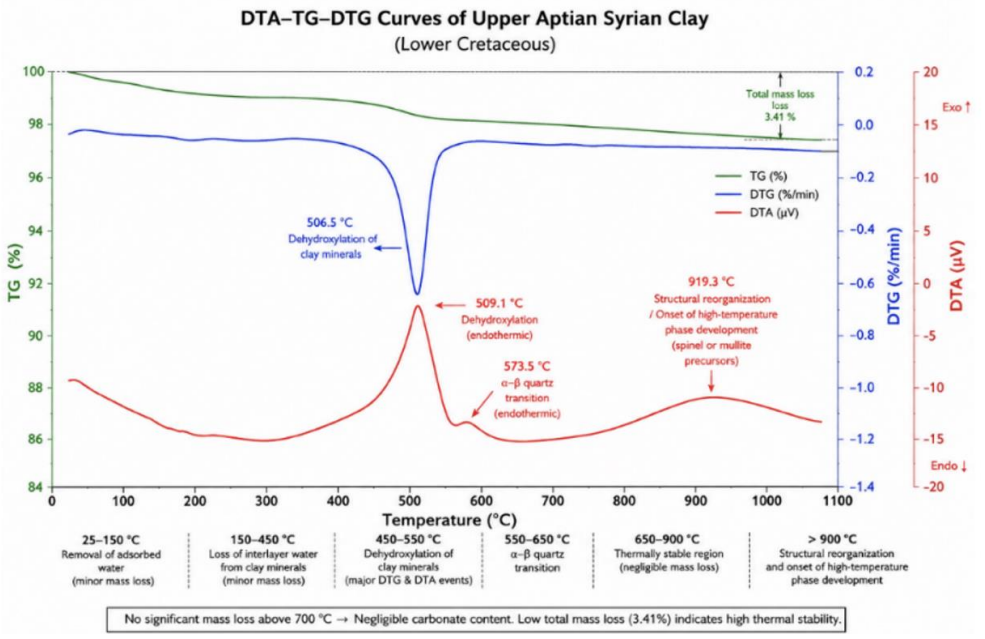


Figure 8. DTA–TG–DTG curves of the Upper Aptian (Lower Cretaceous) Yabous clay (heating rate 10 °C/min, air atmosphere).

5. TURKISH BALL CLAY AS A FUNCTIONAL ADDITIVE

Turkish ball clay is widely utilized across the international tile, sanitary ware, and tableware industries due to its excellent plasticity, light fired color, and well-balanced chemistry. While variations exist depending on the specific extraction zone (e.g., Söğüt, Çanakkale, Bilecik, and Şile), the representative material evaluated in this work was sourced from the Şile region.



Figure 9. Map of Turkey showing the location of clay samples.

5.1. Chemical and Mineralogical Characteristics

As shown in Table 1, the Turkish clay is distinguished by high alumina values paired with low levels of carbonates, iron oxides, and titanium. Its core advantages include a high kaolinite content, low iron and carbonate impurities, and a very fine particle-size distribution. While it contains slightly higher Fe_2O_3 and alkali concentrations than typical Ukrainian ball clays, it functions effectively as a structural and fluxing component. The mineral lattice is dominated by well-crystallized kaolinite (Özdamar et al., 2007), alongside moderate fractions of illite (which supports plasticity and fluxing) and finely dispersed quartz, with trace levels of feldspar, pyrite, and anatase.

5.2. Differential Thermal Analysis (DTA/TG)

The thermal curves for the Turkish ball clay display clear transitions typical of high-quality kaolinitic raw materials. The TG trace reveals minimal weight loss below 200ºC, indicating a compact structure with low unbound water retention. A tiny DTG deflection at 282ºC points to the burnout of trace organic material. The principal dehydroxylation reaction spans 450ºC to 550ºC, marked by a sharp DTG minimum at 509ºC and a corresponding DSC peak at 506ºC, matching the structural conversion of kaolinite to metakaolin. The sharp, symmetrical profile of this peak reflects highly ordered kaolinite crystals. The moderate mass loss associated with this step (~5.84%) helps minimize excessive volume shrinkage and structural cracking during industrial firing.

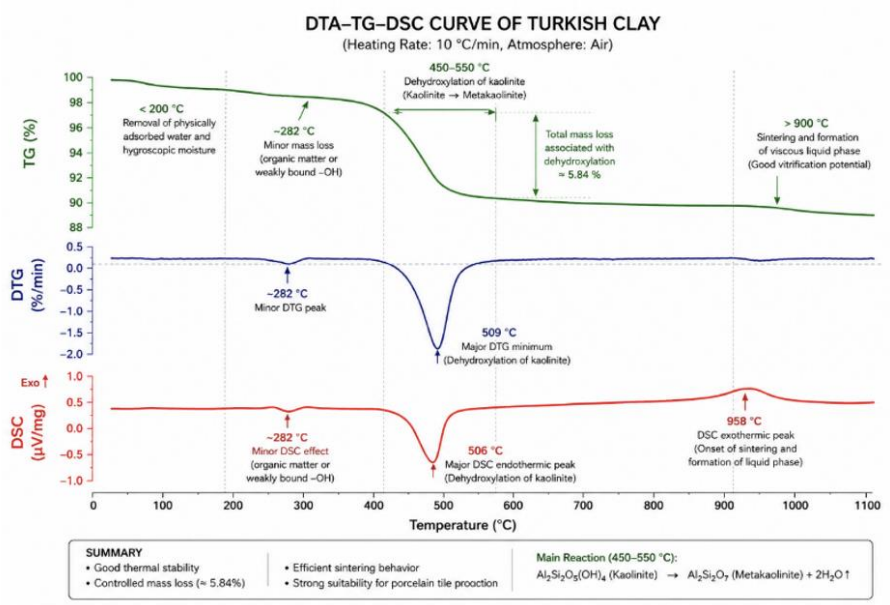


Figure 10. DTA–TG–DSC curves of the Turkish ball clay (heating rate 10 °C/min, air atmosphere).

6. BODY COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL FORMULATIONS

Semi-industrial and industrial scale trials were carried out at the Massa Ceramics Factory in Syria between 2007 and 2009. Test specimens were compacted under a hydraulic molding pressure of 300kg/cm^2.The key technological indicators evaluated included green/dry/fired Modulus of Rupture (MOR), linear firing shrinkage, and water absorption.

Two categories of experimental outcomes are presented in this work:

i. First category: relates to industrial-scale production trials, which comprised three distinct ceramic formulations. These formulations were composed of 50% clay-based raw materials (Ukrainian, Turkish, and Egyptian kaolin) in addition to solid fluxes and fillers (Turkish feldspar and indigenous quartz), the latter representing 50% of the total batch weight.

ii. Second category: is devoted to pilot-scale testing, which consisted of two distinct experimental runs and consist of:

6.1. Formulation A: Blended Syrian and Turkish Clay Body

This formulation consists of a triaxial ceramic blend comprising approximately 70% clay minerals, 20% feldspar, and 10% quartz sand. The clay fraction contains 50% mixed Syrian clays (Yabous + Mkaymeen) and 20% Turkish white ball clay (Şile), supplemented by Turkish feldspar and domestic quartz sand. This composition exhibited excellent forming plasticity, good green handling strength, and uniform vitrification. The technological parameters are summarized in Table 2.

Table 2. Technological properties of Formulation A (blended Syrian and Turkish clay body).

Physical Properties	Results
Firing Temperature	1195ºC
Firing Shrinkage %	8
Water Absorption %	1
Green MOR Kg/cm^2	10
Dry MOR Kg/cm^2	27
Fired MOR Kg/cm^2	468
Colour	Dark Yellow
Free Quartz	10%
Black Core	No
Cycle (minutes)	60
Thermal Expansion	5.5 – 6.5 (×10^{-6} /°C)

6.2. Formulation B: 100% Local Material Body (Without Turkish Clay)

This formulation relied entirely on local raw materials, blending Syrian clays (Yabous, Mkaymeen, Zakara), trachyte as a fluxing agent, and local quartz sand.

Table 3. Technological properties of Formulation B (body produced entirely from local raw materials).

Physical Properties	Results
Firing Temperature	1195 ºC
Shrinkage %	8.5
Water Absorption %	4.5
Green MOR Kg/cm^2	12
Dry MOR Kg/cm^2	25
Fired MOR Kg/cm^2	350-380
Colour	Dark brown
Free Quartz	12%
Black Core	Sometimes
Cycle (minutes)	60
Thermal Expansion	~7.0 – 8.0 × 10^{-6} /°C

7. RESULTS AND DISCUSSION

7.1. Geochemical Fluctuations (XRF)

XRF characterization reveals clear chemical variability across the evaluated Syrian deposits, reflecting differences in their depositional environments and source rocks.

The Upper Oligocene clays possess moderate-to-high silica fractions coupled with high iron levels while their alumina values remain modest. Carbonate levels are highly variable across different layers.

The Lower Miocene clays show distinct vertical heterogeneity: lower strata are enriched in Al_2O_3 and depleted in CaO, whereas upper layers display the opposite trend due to changing environmental conditions during basin evolution.

The Lower Cretaceous clays stand out due to their high silica content and remarkably low carbonate concentrations. Their basal beds approach 26 wt.% Al_2O_3, highlighting a natural enrichment in kaolinite that makes them highly compatible with porcelain formulations.

In comparison, the Turkish ball clay is characterized by its high alumina content, minimal calcium oxide, and low iron levels. These features are highly desirable for porcelain tile production because they help limit firing discoloration and promote the development of refractory mullite and stable vitreous phases.

Taken together, the geochemical data show that while most Syrian clays can support standard structural ceramics, only specific deposits (such as Yabous and Mkaymeen) possess the chemical prerequisites for high-grade porcelain manufacturing.

7.2. Mineralogical Interactions (XRD)

XRD analyses confirm that the Syrian clays consist primarily of kaolinite, illite, quartz, and calcite, alongside minor smectite, chlorite, and iron oxides. The high proportion of illite and carbonates in many local deposits accounts for their moderate plasticity and limited vitrification potential. During firing, calcite decomposition releases CO_2 gas, which increases residual porosity and can trigger defects such as bloating and dimensional instability.

In contrast, the Yabous and Mkaymeen clays contain a higher proportion of kaolinite and lower carbonate contents. This mineralogical profile favors the smooth transition of kaolinite to metakaolin and subsequently to high-temperature mullite, which is essential for achieving high mechanical strength and dense microstructures.

The Turkish ball clay is dominated by highly structured, well-crystallized kaolinite. Adding it to Syrian clay bodies effectively compensates for local material deficiencies by increasing the total kaolinitic fraction and reducing the negative structural effects of excessive carbonates and iron phases.

7.3. Thermal Profiles (DTA/TG)

The thermal analyses of the investigated samples consistently display three distinct functional regimes:

- Desorption of physically bound and hygroscopic water (<200ºC)
- Dehydroxylation of clay mineral structures (450 - 550ºC).
- High-temperature phase transformations and liquid-phase sintering (>900ºC)

Among the local options, the results show the following:

The Lower Miocene Zakara clay shows A weak endothermic signal between 650ºC and 780ºC marks the initiation of carbonate breakdown alongside structural shifts in the silicate matrix. The cumulative mass loss (~11%) indicates moderate volatile emission and acceptable thermal stability. indicating it is best suited for conventional ceramics.

The Upper Oligocene Mkaymeen clay shows better thermal stability and a more distinct dehydroxylation peak, with a lower mass loss of 9.24%, making it a viable component for porcelain formulations when combined with suitable fluxing agents.

The total mass loss of Upper Oligocene Rkheimeh clay is relatively high at 10.26%, stemming from high structural hydroxyl content, clay hydration, trace carbonates, and organic matter decomposition. This elevated mass loss can induce high firing shrinkage and residual porosity.

Lower Cretaceous Yabous clay at temperatures above 900°C, a combined endothermic and exothermic response is recorded, indicating the onset of matrix sintering and early crystallization of mullite from the metakaolin matrix. Also, the clay displays the most favorable thermal behavior among the local

deposits, featuring a very low mass loss (3.41%), minimal carbonate content, and early high-temperature phase development.

The moderate mass loss of Turkish clay associated with this step (5.84%) helps minimize excessive volume shrinkage and structural cracking during industrial firing. At elevated temperatures, a sharp DSC peak is resolved around 958ºC, identifying the onset of liquid-phase sintering, vitrification, and early mullite growth, which promotes highly dense microstructures at moderate firing schedules. This demonstrates superior thermal stability and efficient sintering behavior, making it an excellent additive for upgrading local formulations.

7.4. Technological Implications for Porcelain Production

The experimental results confirm that the primary industrial limitations of raw Syrian clays include elevated carbonate content, high iron concentrations, mineralogical heterogeneity, and poor natural vitrification. Incorporating Turkish ball clay directly addresses these deficiencies by improving:

- Workability, shaping behavior, and green state plasticity.
- Particle packing efficiency and initial dry compaction.
- High-temperature mullite development and matrix densification.
- Fired mechanical strength, while lowering water absorption and residual porosity to meet international standards for porcelain stoneware.

7.5. Industrial Significance

On 21 May 2024, Ceramic Tech Today reported on experimental work showing that Afyon clay can partially replace Ukrainian clay in white tile formulations with only a minor reduction in fired-body whiteness, an effect attributed mainly to the Istanbul clay component rather than to Afyon clay itself. These results suggest that selected Turkish clays may be viable substitutes for Ukrainian clay, with final colour performance largely controlled by the iron oxide content of the raw materials.

From an industrial perspective, incorporating Turkish ball clay serves as a technological upgrading strategy rather than a simple raw-material substitution. Blending relatively small amounts of this high-quality ball clay allows manufacturers to utilize local Syrian deposits in formulations suitable for export-grade porcelain tiles. This approach offers clear commercial advantages, including improved product quality, fewer firing defects, enhanced market competitiveness, and greater utilization of domestic mineral resources.

Based on our tests, blending local Syrian clay with Turkish clay appears to be a promising and economically attractive approach for developing a high-quality ceramics industry in Syria.

8. CONCLUSION

The primary benefit of incorporating Turkish clay lies in its ability to compensate for the mineralogical limitations of Syrian raw materials, particularly the high carbonate and iron contents. This modification significantly enhances densification, reduces porosity, and improves mechanical performance. Accordingly, the use of Turkish clay is essential for:

- Achieving true porcelain standards
- Enhancing durability and service life

9. ACKNOWLEDGMENTS

This research initiative commenced in 2007. The authors express their gratitude to Mr. Adnan Geredeli for his support in securing high-purity ball clays, feldspars, and associated raw materials, which ensured the successful execution of the industrial trials.

10. REFERENCES

Al-Maleh, K. and M. Mouty (1988). The sedimentation and paleogeographic evolution of the Palmyridean region during the Jurassic and Cretaceous (Central part of Syria). Third Jordanian Geology Conference, Amman, p. 213-244.

Alternatives to Ukrainian clay: Turkish clay demonstrates potential for white tile manufacturing. Ceramic Tech Today June 21, (2024).

Bertolotti, G.P, (2014). How to evaluate a raw material for a tile body composition? The Persian magazine Articles News Innovations in Ceramic & Tile industry.

Carter, C. B., & Norton, M. G. (2013). Ceramic Materials: Science and Engineering (2nd ed.). Springer.

Carthew, A.R., (1955). The quantitative estimation of kaolinite by differential thermal analysis. Am. Miner. 52, 293–298.

Dondi M., Raimondo M., Zanelli C., (2014) Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. Applied Clay Science, p1-19.

Fabbri, B., Fiori, C., (1985) Clays and complementary raw materials for stoneware tiles. Mineral. Petrogr. Acta 535–545.

Grim, R.E. & Rowland, R.A., (1944) Differential thermal analysis of clays and shales, control and prospecting method. J. Am. Ceram. Soc. 27, 65–76.

Ponikarov *et al*., (1967). Geological map of Syria.1:500000.

Ponikarov *et al*., (1986). Geological map of Syria. Second edition.1:1000000.

Qatma E., (1999) Clay minerals in Syria. Geological Sience review N°:15, December, p 39-52.

S. Özdamar, Ö.I. Ece, K. Kayaci, A.S. Küçüker., (2007) Mineralogical and technological properties of underclays in Sile Region, Istanbul, Turkey. Industrial Ceramics, Vol. 27 p1-11.

Turkmani A.A., (2022) Lower Cretaceous Clay in Anti-Lebanon Mountains, Syria and their importance in Ceramic Manufacturing. Earth & Environmental Science Research & Reviews. ISSN: 2639-7455, Volume 5/ Issue 1 / p 1-7.

Turkmani, A. A., (2009) Giacometti di argilla della Siria Ceramica informazione Feb, p17-23.

Turkmani, A. A., M. Kh. Yazbek., (2021) Evaluation of Oligocene-Miocene clay from northern part of Palmyra region (Syria) for industrial ceramic applications, Al-Baath University Journal, Volume 43, Issue 14, p 98-112.

Turkmani, A.A., (2005) The reality of exploration and mineral exploitation activities in the Syrian Arab Republic. Seminar on prospects and opportunities for mining investments in the Arab Countries Arab Organization for Industrial Development and Mining. Full Texts, Vol. II, Saudi Arabia, Jeddah, 5-7 March, Ministry of Petroleum and Mineral Resources 223-245.

Utilization of Syrian Basaltic Pozzolans in the Production of Low-Carbon Ceramic Tiles

Abdulsalam Turkmani[1*]

[1]Geo Mining, Geological Studies and Consulting, Syria

**Corresponding author:* abdulsalam.turkmani@gmail.com

ABSTRACT

The ceramic tile industry is energy-intensive and contributes significantly to CO_2 emissions due to high-temperature firing and carbonate decomposition. This study investigates the feasibility of producing low-carbon ceramic tiles using locally available Syrian raw materials, particularly basaltic pozzolans. Several formulations were prepared by partially substituting feldspar with basalt powder and recycled glass. The samples were sintered at reduced temperatures (1000–1050°C) and characterized using XRD, DTA/TGA, and physical-mechanical tests. The estimated carbon footprint of conventional ceramic tiles was calculated at approximately 0.2484 kg CO_2/kg. By incorporating basaltic pozzolans, recycled glass, and reducing carbonate content, the developed low-carbon composition achieved a reduced emission of 0.1993 kg CO_2/kg. This represents a reduction of nearly 30%, primarily due to decreased firing temperature and minimized carbonate decomposition.

Keywords: *Low-carbon ceramics; Basalt, Pozzolana, Syrian raw materials, Ceramic tile, Sustainable materials*

1. INTRODUCTION

The manufacture of ceramic tiles is an energy-intensive industrial process because densification and vitrification require firing at temperatures above 1100 °C. Consequently, ceramic production contributes significantly to global CO_2 emissions through both fossil-fuel combustion and the thermal decomposition of carbonate-bearing raw materials. Reducing the environmental impact of ceramic manufacturing while maintaining product quality has therefore become a major objective in the development of sustainable construction materials. Accordingly, researchers have increasingly focused on alternative raw materials, process optimization, and low-carbon production strategies as potential pathways toward more sustainable industries, (Pitarch et al.,2021, Del Rio et al.,2022, Ragab et al.,2022, Santana et al.,2026, Wons et al.,2026).

One promising strategy for lowering both energy consumption and carbon emissions is the replacement of conventional fluxes with naturally occurring volcanic materials (Töre and Ay, 2004, Altimari et al.,2023, de Lima et al.,2023). Basaltic pozzolanas contain reactive silica together with significant concentrations of fluxing oxides, including CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O, and K_2O, which promote liquid-phase formation during firing. These constituents enhance sintering kinetics, facilitate densification at lower temperatures, improve vitrification, and reduce dependence on conventional feldspar.

Syria possesses extensive volcanic provinces containing abundant deposits of basaltic pozzolana (volcanic scoria), an underutilized natural resource with considerable potential for advanced ceramic applications. In addition to their favorable mineralogical and chemical compositions, these volcanic materials are inexpensive, widely available, and contain negligible chemically bound carbon dioxide, making them attractive candidates for the development of environmentally sustainable ceramic product. During firing, the interaction between clay minerals, feldspar, basaltic pozzolana, recycled glass, and quartz governs phase evolution and microstructural development. Clay minerals undergo dehydroxylation to form metakaolin, which subsequently transforms into mullite, while the flux-rich constituents generate a viscous silicate melt that enhances particle rearrangement, closes pores, and promotes densification.

The resulting dense glass–ceramic microstructure contributes to improved mechanical performance and reduced water absorption, (Lachibi, et al.,2026). Accordingly, this study investigates the potential of

Syrian basaltic pozzolana as a natural fluxing material for low-carbon ceramic tile production. Particular attention is given to its influence on thermal behavior, phase evolution, sintering mechanisms, densification, engineering properties, and carbon footprint reduction. The proposed formulations demonstrate that locally sourced Syrian raw materials can be successfully utilized to manufacture high-performance ceramic tiles while significantly reducing both firing energy requirements and greenhouse gas emissions.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Raw Materials

The ceramic formulations investigated in this study were prepared using predominantly locally sourced Syrian raw materials combined with selected commercial ceramic constituents. The primary objective was to evaluate the feasibility of partially replacing conventional feldspar with Syrian basaltic pozzolana (volcanic scoria) as a natural multi-component flux for the production of low-carbon ceramic tiles without compromising technological performance.

Three Syrian clay materials collected from the Palmyrene region and the southwestern outskirts of Damascus were used as the plastic component of the ceramic body. Two highly plastic ball clays were incorporated to provide adequate workability, green strength, and forming characteristics, whereas a lean clay was added to improve dimensional stability and minimize drying and firing shrinkage. Collectively, these clays supplied the aluminosilicate framework required for mullite formation during firing.



Figure 1. Satellite imagery of the Tell Dakwah volcanic field, indicating the extraction site of the basaltic pozzolana (volcanic scoria) utilized in this study.

Basaltic pozzolana (volcanic scoria) was collected from the Tell Dakwah volcanic field, approximately 63 km southeast of Damascus (Al Imadi, Turkmani, 2004). Owing to its volcanic origin, the material is enriched in silica and contains significant amounts of fluxing oxides, including CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O, and K_2O. These constituents promote liquid-phase formation during firing, enhance vitrification, accelerate densification, and enable lower firing temperatures. In contrast to carbonate-rich fluxes, basaltic pozzolana contains negligible chemically bound carbon dioxide, making it an environmentally favorable alternative for sustainable ceramic production.

Commercial Turkish feldspar served as the conventional flux because of its high alkali content, which facilitates liquid-phase sintering and the development of a continuous glassy matrix. In the proposed formulations, feldspar was partially substituted with basaltic pozzolana to reduce both production costs and the carbon footprint while maintaining adequate vitrification.

Finely ground recycled soda-lime glass was incorporated as an auxiliary flux to enhance melt formation at relatively low temperatures. Its addition promotes particle rearrangement, facilitates pore closure, and supports the recycling of industrial waste, thereby improving both processing efficiency and environmental sustainability.

Syrian quartz was included as an inert skeletal material to regulate firing shrinkage, improve dimensional stability, and control thermal expansion during firing and cooling. Residual quartz also contributes to the mechanical stability of the fired ceramic body.

2.2. Ceramic Formulations

Based on the chemical compositions of the raw materials (Table 1) and their anticipated firing behavior, two low-carbon ceramic formulations were developed for tile production.

Table1. Chemical compositions of Syrian samples (wt.%).

Sample N	Coordinates	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	L.O.I
Clay	**Materials**										
1	**34º 39′16.73N**	49.78	0.89	18.31	4.74	6.99	1.17	0	0.35	3.12	12.26
2	**37º58′34.07E**	46.91	1.03	18.70	4.83	6.38	1.70	0.10	0.48	3.14	16.15
3	**Palmyra**	49.91	0.98	19.50	4.64	4.23	1.60	1.00	0.38	3.30	14.50
4		51.11	0.96	19.44	4.85	4.63	1.76	0.06	0.50	2.20	14.49
5		55.71	1.16	21.47	3.47	1.15	1.54	0.10	1.07	3.50	10.42
6	**34º43′44.89N**	47.96	0.57	22.6	11.58	1.12	0.71	0.10	1.84	2.22	12.14
7	**38º15′51.82E**	46.28	0.92	21.11	9.50	1.73	1.65	0.10	0.20	2.88	15.82
8	**Palmyra**	47.18	0.89	22.41	9.14	3.53	2.10	0.10	0.85	3.03	11.05
9		56.45	0.26	22.51	5.26	3.05	2.02	0	0.81	2.80	10.62
10		57.58	0.75	17.65	4.79	3.13	2.02	0.10	0.44	2.64	10.89
11		55.60	0.80	14.60	5.50	7.10	1.30	0	0.30	3.20	11.50
12	**33º39′21.66N**	63.51	3.16	18.92	5.58	0.56	0.76	0	0.16	2.60	4.26
13	**35º38′47.04E**	69.74	1.70	15.49	3.50	0.19	0.64	0	0.11	1.15	7.30
14	**SW Damascus**	73.14	1.87	14.38	2.53	0.60	0.33	0	0.07	1.32	5.36
15		50.89	1.56	25.89	5.74	1.16	2.00	0	1.92	3.31	5.40
16		48.91	0.38	24.25	11.21	0.30	0.21	0	0.05	1.36	12.5
Basaltic	**Pozzolana**										
17	**33º25′ 17.74N**	46.45	2.00	14.77	13.50	11.21	8.60	0	3.39	0.16	0
18	**36º56′05.95E**	45.70	2.09	15.04	15.30	9.22	8.30	0	2.50	1.90	0
19	**Tell Dakwah**	46.16	1.55	18.80	13.71	9.25	6.43	0	3.19	0.88	0
20		47.09	1.05	18.55	13.58	8.41	6.05	0	3.93	0.90	0

The first composition, designed primarily for wall tiles, consisted of 60 wt.% Syrian clay, 20 wt.% basaltic pozzolana, 10 wt.% Turkish feldspar, and 10 wt.% recycled glass. This formulation was intended to achieve adequate vitrification at relatively low firing temperatures (1000–1020 °C) while maintaining water absorption values appropriate for wall-tile applications.

A second, optimized formulation was subsequently developed by balancing the proportions of plastic, fluxing, and skeletal components. This composition comprised 55 wt.% Syrian clay, 18 wt.% basaltic pozzolana, 17 wt.% Turkish feldspar, 5 wt.% quartz, and 5 wt.% recycled glass. The optimized mixture provided the most favorable combination of sintering behavior, densification, mechanical performance, reduced firing temperature, and environmental sustainability.

2.3. Firing Procedure

Green specimens were subjected to a controlled firing schedule designed to ensure gradual removal of moisture, progressive mineral transformations, and efficient liquid-phase sintering. Initially, the samples were heated slowly from room temperature to approximately 200 °C to remove physically adsorbed moisture and minimize drying defects. Between 200 and 600 °C, the heating rate was reduced

to accommodate the dehydroxylation of clay minerals while limiting internal stresses associated with structural transformations.The temperature was then increased to 900 °C at an intermediate heating rate to promote the early stages of sintering and the decomposition of minor carbonate phases.Finally, the specimens were fired between 1000 and 1100 °C and maintained at the peak temperature for 50 min to complete vitrification and mullite crystallization.Controlled cooling was subsequently applied to minimize thermal shock and preserve the structural integrity of the ceramic bodies.

2.4. Sintering Mechanism

During firing, kaolinite and other clay minerals progressively dehydroxylate to form amorphous metakaolin, which subsequently transforms into mullite at elevated temperatures. Simultaneously, feldspar, recycled glass, and basaltic pozzolana soften to generate a viscous silicate melt that penetrates the pore network, enhances particle rearrangement, and promotes densification.

The combined action of these three fluxing materials produces a chemically complex liquid phase that is more effective than feldspar alone. This synergistic behavior accelerates vitrification, reduces residual porosity, increases bulk density and mechanical strength, and enables satisfactory densification at lower firing temperatures.

Consequently, the optimized ceramic formulation is expected to reduce energy consumption and associated carbon emissions while maintaining excellent engineering performance.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermal Behavior (DTA) and (XRD) of the Ceramic Body

The thermal evolution of the optimized ceramic formulation was interpreted from the Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TGA) responses of the constituent raw materials. The thermal profile reflects the characteristic transformations of aluminosilicate ceramic systems while demonstrating the beneficial role of Syrian basaltic pozzolana in promoting low-temperature sintering.

A weak endothermic effect observed between approximately 90 and 150 °C corresponds to the evaporation of physically adsorbed water and is associated with only a minor mass loss. This stage has little influence on the structural integrity of the ceramic body but is essential for preventing drying-related defects during subsequent heating.
The most significant thermal event occurs between 500 and 600 °C, where kaolinite and other clay minerals undergo dehydroxylation to produce amorphous metakaolin. This transformation represents a critical stage in ceramic processing because metakaolin acts as the precursor for mullite crystallization at higher temperatures, thereby contributing to the development of a mechanically stable microstructure.

Minor thermal reactions between 650 and 800 °C are attributed to the decomposition of trace carbonate minerals and the collapse of residual zeolitic phases. Because the proposed formulations contain only limited carbonate-bearing constituents, the associated mass loss and CO_2 evolution are substantially lower than those of conventional ceramic bodies, contributing directly to the reduced carbon footprint.

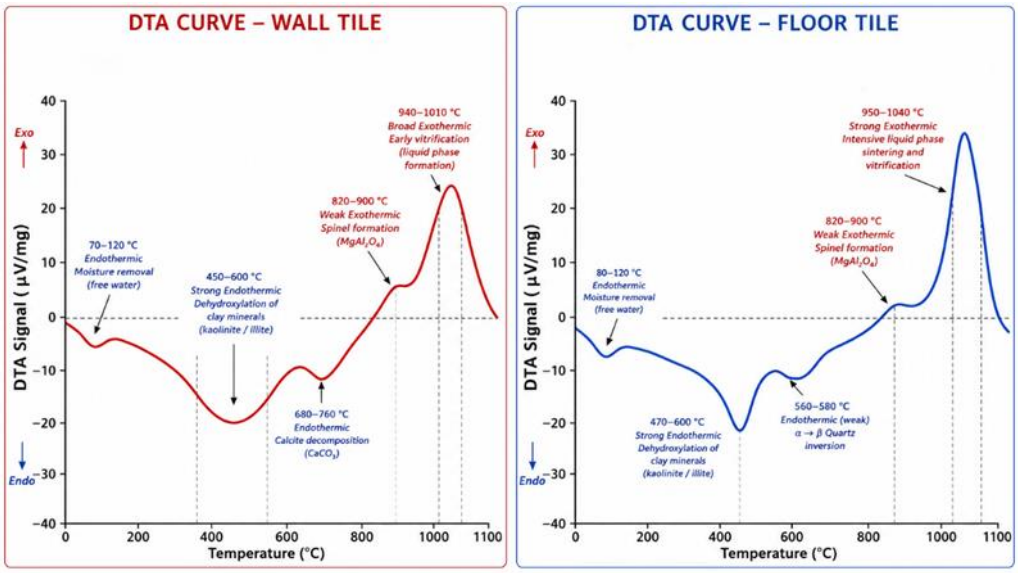


Figure 2. Differential Thermal Analysis (DTA) curves of the formulated wall and floor tile bodies, depicting the thermal sequence of moisture removal, dehydroxylation, and liquid-phase sintering.

A broad exothermic region extending from approximately 950 to 1050 °C marks the onset of liquid-phase sintering and mullite crystallization. At this stage, feldspar, recycled glass, and basaltic pozzolana soften simultaneously, producing a chemically complex silicate melt that fills interparticle voids, enhances mass transport, and accelerates densification. The synergistic interaction among these fluxing materials reduces the vitrification temperature and significantly improves firing efficiency.

The overall mass loss during firing is 11 wt.%, (Turkmani and Yazbek, 2021) consistent with the measured loss-on-ignition values of the clay-rich raw materials. This agreement confirms that the selected formulations undergo the expected thermal transformations while minimizing decomposition reactions responsible for carbon emissions.

The XRD pattern shows quartz as the major crystalline phase. Anorthite peaks indicate the presence of feldspar-derived Ca-Al silicate. Mullite formation confirms the ceramic reaction of clay minerals at 1000-1030C.Hematite contributes to the red/brown color of fired body.

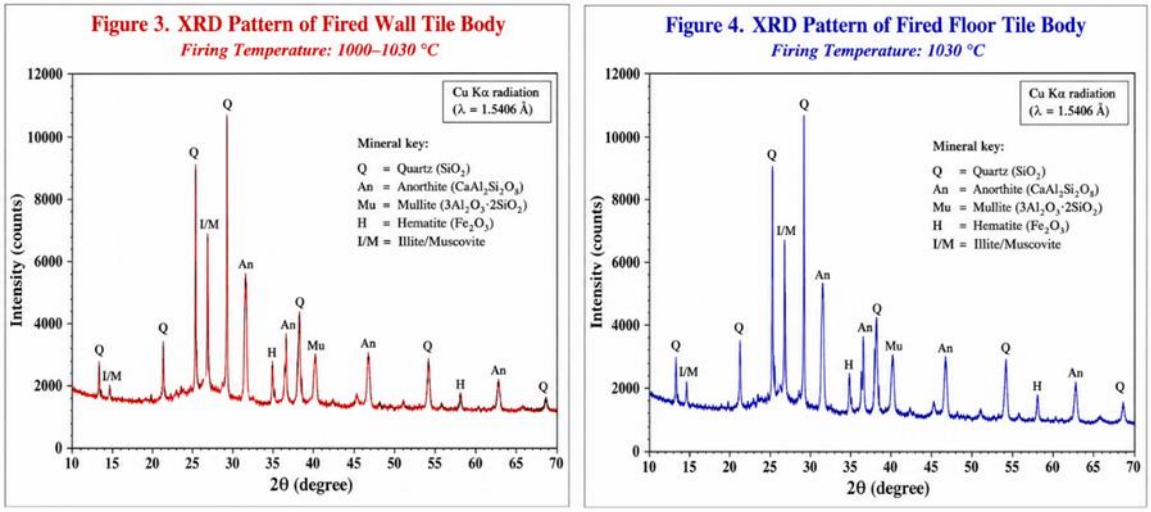


Figure 3. X-ray Diffraction (XRD) patterns of the fired wall tile (1000–1030 °C) and floor tile (1030 °C) bodies, illustrating the development of dominant crystalline phases including quartz, anorthite, mullite, and hematite.

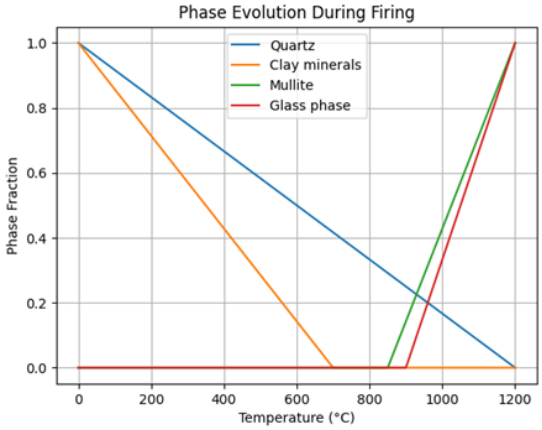


Figure 4. Phase evolution diagram demonstrating the progressive consumption of primary raw materials and the subsequent formation of mullite and amorphous glassy phases as a function of firing temperature.

3.2. Phase Evolution During Firing

The mineralogical evolution of the ceramic body follows the characteristic sequence of aluminosilicate systems undergoing liquid-phase sintering. Prior to firing, the raw mixture consists predominantly of quartz, kaolinite, illite, minor calcite, and volcanic minerals derived from the basaltic pozzolana.

Heating above approximately 500 °C results in the progressive dehydroxylation of clay minerals and the formation of amorphous metakaolin. Continued heating initiates structural reorganization, leading to the nucleation and growth of mullite crystals at temperatures above approximately 900 °C.

Simultaneously, feldspar, recycled glass, and basaltic pozzolana progressively soften to generate a viscous silicate melt. This liquid phase enhances ionic diffusion, partially dissolves quartz grains, and promotes rapid particle rearrangement. As vitrification proceeds, the glassy phase fills the pore network and encapsulates the developing mullite crystals, producing a dense and homogeneous microstructure. The final fired ceramic is therefore composed primarily of interlocking mullite crystals embedded within a continuous glassy matrix containing dispersed residual quartz. Such a phase assemblage is well known to provide an excellent combination of mechanical strength, dimensional stability, and resistance to water penetration. The formation of this microstructure at comparatively low firing temperatures demonstrates the effectiveness of basaltic pozzolana as a natural multi-component flux.

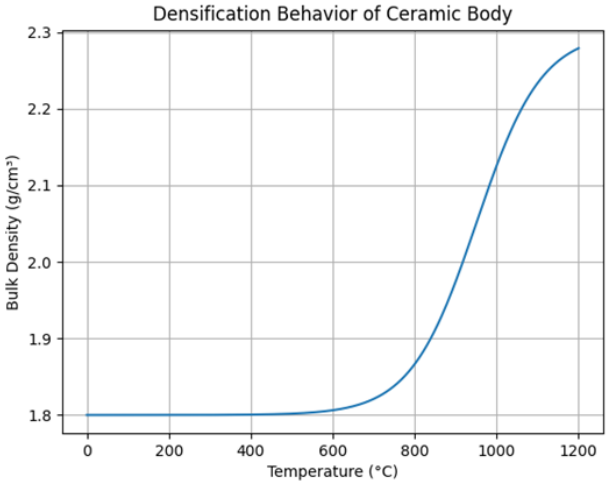


Figure 5. Densification behavior of the optimized ceramic body, displaying the evolution of bulk density (g/cm³) driven by liquid-phase sintering at elevated temperatures.

Table 2. Physical, mechanical, and firing properties alongside the estimated carbon footprint for the evaluated ceramic tile formulations.

Property	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4
Firing Temp	1000-1020 °C	1015-1030 °C	1140 °C	1180 °C
Shrinkage (%)	0.5	4.9	0.3	6.7
Water Absorption(%)	13.5	7.5	16.9	5.1
Green MOR (kg/cm²)	7.5	10.5	7.5	8.2
Dry MOR (kg/cm²)	20	22	20.5	20.2
Fired MOR (kg/cm²)	283	355	229	369
Firing Cycle (min)	50	50	50	50
Carbon Footprint Kg CO_2 / Kg	0.1993	0.1649	0.2484	0.2273

3.3. Sintering Mechanism and Densification

The densification of the optimized ceramic body is governed primarily by liquid-phase sintering generated through the combined fluxing action of feldspar, recycled glass, and Syrian basaltic pozzolana. Unlike conventional ceramic bodies that depend largely on feldspar as the principal flux, the proposed formulation benefits from the additional fluxing oxides supplied by the volcanic material, including CaO, MgO, Fe_2O_3, Na_2O, and K_2O.

These oxides reduce the viscosity of the silicate melt, enhance ionic mobility, and facilitate particle rearrangement during firing. Consequently, pore closure occurs more rapidly, leading to a marked reduction in open porosity and a corresponding increase in bulk density over the temperature range of 900–1100 °C.

The incorporation of recycled glass further strengthens this process by introducing a low-softening-temperature glassy phase that promotes early melt formation and improves the continuity of the liquid network. The combined action of basaltic pozzolana and recycled glass therefore broadens the effective sintering interval and allows efficient densification at lower temperatures than those required for conventional feldspar-based formulations.
This synergistic liquid-phase sintering mechanism represents one of the principal scientific contributions of the present study. It demonstrates that Syrian basaltic pozzolana functions not merely as a partial feldspar substitute but as an efficient natural multi-component flux capable of enhancing vitrification, improving microstructural development, reducing energy consumption, and lowering greenhouse gas emissions without compromising the engineering performance of the ceramic product.

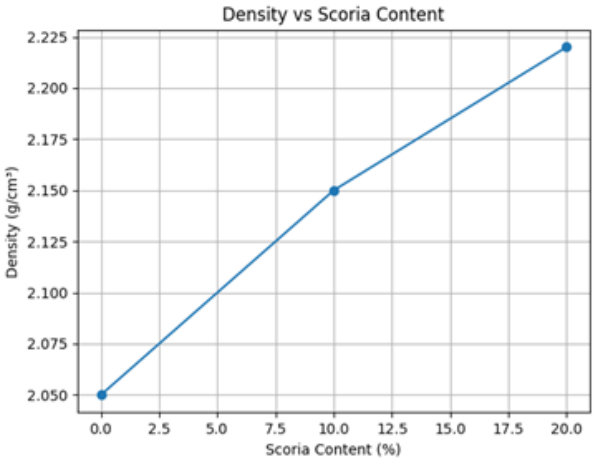


Figure 6. The influence of basaltic pozzolana (scoria) substitution rate on the bulk density of the fired specimens, indicating progressive densification up to a 20 wt.% addition.

3.4. Physical and Mechanical Properties

Based on the optimized ceramic formulation, the fired body exhibit excellent engineering performance. Scoria addition progressively increases bulk density: from 2.05 g/cm³ (0 wt.%) to 2.15 g/cm³ (10 wt.%) and 2.22 g/cm³ (20 wt.%). This densification results from the fluxing action of Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, and K_2O, which reduce liquid-phase viscosity during firing, enhance particle rearrangement, pore filling, and grain bonding, and decrease total pore volume. The monotonic increase indicates that scoria contents up to 20 wt.% remain within the optimal range without inducing bloating or gas entrapment. The maximum density at 20 wt.% reflects the most effective sintering among the tested formulations. Scoria thus acts as an efficient natural flux, improving densification and potentially reducing firing energy requirements.

The water absorption range between 13.5% (Wall tile) and 7.5% (Floor tile), indicating efficient vitrification and low residual porosity.
Flexural strength reach to 283-355 Kg/cm^2, owing to the combined effects of mullite formation, reduced porosity, and improved particle bonding. Linear firing shrinkage is remaining within 0.5-4.8%, demonstrating satisfactory dimensional stability suitable for ceramic tile production. These properties satisfy the performance requirements for wall tiles in the first formulation, floor tiles in the second formulation. This is clearly shown in the attached table.

Mix 1 composition: Local clay$^{65\%}$ +Pozzolana$^{20\%}$ +Turkish Feldspar1$^{0\%}$ +Glass$^{10\%.}$

Mix 2 composition: Local clay$^{55\%}$ +Pozzolana$^{20\%}$ +Turkish Feldspar$^{17\%}$ + Sand$^{3\%}$ +Glass$^{5\%.}$

Mix 3 composition: Local clay$^{41\%}$ +Kaoline$^{8\%}$+Trachyte$^{27\%}$+Sand$^{10\%}$+Dolomite$^{14\%}$

Mix 4 composition: Local clay$^{24\%}$ +Ukrainian clay$^{15\%}$+ Trachyte$^{23\%}$ +Turkish Feldspar$^{28\%}$ +Sand$^{10\%}$

Formulations 1 and 2 correspond to laboratory-scale and pilot-scale experimental processing, respectively, whereas Forms 1 and 2 are indicative of commercial-scale industrial manufacturing output.

3.5. Carbon Footprint Reduction

One of the principal advantages of incorporating Syrian basaltic pozzolana is the significant reduction in carbon emissions associated with ceramic production. Unlike carbonate-rich raw materials, volcanic pozzolana contains negligible chemically bound carbon dioxide and therefore generates very limited CO_2 during firing. Furthermore, its fluxing capability reduces the vitrification temperature by enhancing liquid-phase formation, thereby decreasing fuel consumption.

Overall, the figure reveals that the carbon footprint varies from 0.1649 to 0.2484 kg CO_2/kg tile, representing approximately a 51% difference between the lowest- and highest-emission compositions. The results therefore demonstrate that optimizing ceramic body composition is more effective for reducing CO_2 emissions than simply lowering the firing temperature. The incorporation of pozzolanic or other low-carbon materials enables significant reductions in greenhouse gas emissions while preserving the thermal conditions required to achieve the desired ceramic properties. From a sustainability perspective, N2 represents the most environmentally favorable formulation, followed by N1, whereas N3 exhibits the greatest environmental impact. N4 provides evidence that careful raw-material selection can compensate, to a considerable extent, for the increased energy demand associated with higher firing temperatures. Consequently, the figure highlights the importance of integrating material selection with process optimization to develop low-carbon ceramic tiles suitable for sustainable construction and reduced life-cycle environmental impacts. The percentage reduction is calculated by comparing the pozzolana mixes to their standard counterparts: Wall Tiles: Reduction = 19.8%, Floor Tiles: Reduction = 27.5%.

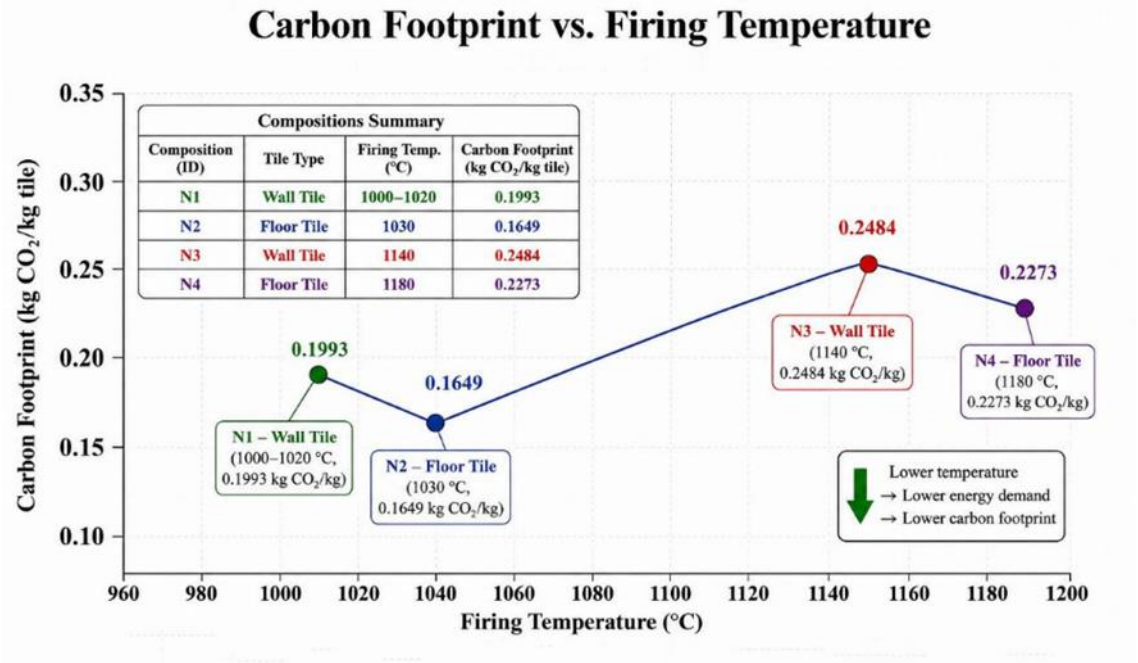


Figure 7. Correlation between firing temperature and estimated carbon footprint (kg CO_2/kg tile) across the investigated formulations, highlighting the environmental efficiency of the pozzolana-integrated low-carbon compositions.

3.6 Role of Syrian Basaltic Pozzolana as a Natural Flux

The results clearly demonstrate that Syrian basaltic pozzolana performs as an efficient natural flux capable of partially replacing conventional feldspar in ceramic tile formulations. Its complex chemical composition provides multiple fluxing oxides that collectively enhance melt formation, accelerate sintering, improve densification, and reduce firing temperatures. Unlike single-component feldspar, basaltic pozzolana produces a multi-component liquid phase that promotes more efficient vitrification over a wider temperature interval.
In addition to its technological advantages, Syrian basaltic pozzolana is abundant, inexpensive, and locally available. Its utilization therefore contributes not only to improved ceramic performance but also to resource conservation, lower manufacturing costs, and reduced environmental impact.

The combination of Syrian clays, basaltic pozzolana, feldspar, recycled glass, and quartz constitutes a promising ceramic system for the production of sustainable low-carbon ceramic tiles with excellent engineering properties.

3.7 Main Results

Wall tile is optimized for low firing temperature (1000°C), short firing cycle, and the lowest carbon footprint, making it well suited for economical wall tile production.

Floor tile with pozzolana provides the best balance between strength, water absorption, energy consumption, and sustainability. It is the most attractive formulation for industrial production.

Traditional trachyte floor tile achieves the highest mechanical strength and lowest water absorption but requires substantially higher firing temperatures, longer cycles, and has the highest CO_2 emissions and production cost.

4. CONCLUSIONS

This study establishes Syrian basaltic pozzolana as a technically viable and environmentally advantageous natural flux for the development of low-carbon ceramic tiles. The proposed approach demonstrates that locally available volcanic resources can be successfully integrated into ceramic

formulations to achieve efficient sintering at reduced firing temperatures while maintaining the performance required for structural tile applications.
Beyond improving processing efficiency, the incorporation of basaltic pozzolana provides a practical strategy for lowering the environmental burden of ceramic manufacturing by reducing both energy demand and CO_2 emissions. The results also highlight the potential of combining indigenous raw materials with recycled glass within a circular-materials framework, thereby enhancing resource efficiency and reducing dependence on imported fluxes.
The findings provide a scientific basis for the industrial utilization of Syrian volcanic deposits in advanced ceramic production and support their role in the transition toward more sustainable construction materials. Future work should focus on pilot-scale production, long-term durability assessment, and industrial optimization to facilitate large-scale commercial implementation.

5. REFERENCES

Al Imadi F., Turkmani A.A., 2004. The Characteristics of recent volcanism in the south west of Syria (Jabal al Arab depression), *8th International Conference of Jordanian geologist's association*. Igneous metamorphic petrology. p 50.

Altimari, F., Andreola, F., Benassi, P. P., Lancellotti, I., Barbieri, L., 2023. Pumice and lapillus scraps: New national environmental-friendly chance for the production of ceramic tiles, *Ceramics International* Vol,49, pp 38743–38753.

de Lima, L. F., Zorzi, J. E., Cruz, R. C., 2022. Basaltic glass-ceramic: A short review, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61(1), 2-12.

Del Rio, D. D. F., Sovacool, B. K., Foley, A. M., Griffiths, S., Bazilian, M., Kim, J., Rooney, D., 2022. Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112081.

Lachibi, F., Aboutaleb, D., Siligardi, Futas, P., Sgarlata, C., Safi, B., Pribulova A., Łucarz, M., 2026. Sustainable Ceramic Tiles from Recycled Glass and Bentonite: Microstructure, Properties and Energy-Efficient Processing. *Ceramics*, 9, 65, 38p.

Pitarch, A.M., Reig, L., Tomás, A.E., Forcada, G., Soriano, L., Borrachero, M.V., Payá, J., Monzó, J.M., 2021. Pozzolanic activity of tiles, bricks and ceramic sanitary-ware in eco-friendly Portland blended cements, *Journal of Cleaner Production*,V279.

Ragab, A., Younis, S., Sayed, M., Moawad, M., 2022. Green Building: Use of Pozzolanic Material to Reduce CO_2 Emissions and Energy Conservation in the Production of Composite Pozzolanic Cement, *American Journal of Engineering and Applied Sciences* 15(2):132-139.

Santana, J.J., Hernández-Gutiérrez, L.E., Nuez, I., Libich, J., Liria-Romero, R.A., Souto, R.M., 2026. Local volcanic pozzolans from the Canary Islands as low-carbon cement substitutes: Linking microstructure, performance and CO_2 reduction, *Journal of Cleaner Production, Article*: 147531,Volume 541.

Töre, I., Ay, N., 2004. Uses of Basalt in Floor Tile. Vol.264-268, pp1701-1704.

Turkmani, A.A., Yazbek, M. K.., 2021. Evaluation of Oligocene-Miocene clay from northern part of Palmyra region (Syria) for industrial ceramic applications, *Al-Baath University Journal*, Volume 43, Issue 14, Homs, Syria, p 97-120.

Wons, W., Rzepa, K., Wojteczko, A., 2026. Reduction of CO_2 Emissions in Ceramic Production from Clay.Raw Materials Containing Carbonates, *Materials* 19, 2851.21p.

Diyadin (Ağrı-Türkiye) Jeotermal Sahasındaki Kayaçların Mineralojik Özellikleri

Mineralogical Characterıstics of Rocks in the Diyadin (Ağrı-Türkiye) Geothermal Field

Türker Yakupoğlu[1*], Mehmet Şerif Yıldız[2]

[1] *Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye*

[2] *Batman Üniversitesi, Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı, 72000, Batman, Türkiye*

[*] *Sorumlu yazar: turkery@yyu.edu.tr*

ÖZET

Bu araştırmanın saha çalışmaları, Mollakara köyünün (Diyadin-Ağrı/TÜRKİYE) güneybatısında, yaklaşık 10 km^2'lik bir alanda gerçekleştirilmiştir. Çalışma alanı Doğu Anadolu'nun önemli jeotermal sistemlerinden biri olan Diyadin Jeotermal Sistemi içinde yer almaktadır. Bu araştırmanın amacı, çalışma alanında bulunan kayaçlarda atmosferik bozunma ve hidrotermal akışkanlar tarafından meydana getirilen değişimleri ve ortaya çıkan ürünleri belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda, yüzey ve sondaj örnekleri alınmış, XRD yöntemi uygulanarak analizleri gerçekleştirilmiş ve değerlendirmelerde bulunulmuştur. Sondajlardan alınan 43 örneğin XRD toz difraktogramları, kil mineralleri, mika, kuvars, dolomit ve alunit gibi minerallerin varlığını ortaya koymuştur. Bu örneklerin kil fraksiyonları ise klorit, kaolinit ve serpantin mineralleri içermektedir. Yüzey örneklerinin (6 örnek) mineral çeşitliliği, sondaj örneklerindekine oranla daha sınırlıdır. Bir örnekte yalnızca dolomit tespit edilmiş; diğerlerinde ise feldspat, kuvars ve kil mineralleri belirlenmiştir. Örneklerden üçünün kil fraksiyonlarında kaolinit saptanmıştır. Yüzey örneklerinde belirlenen feldspat minerallerinin sondaj numunelerinde saptanmamış olması feldspatların alterasyonla farklı minerallere (ör. kaolinit) dönüşmüş olabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ağrı, Jeotermal, Kil, Miyosen, X-Işınımı Kırınımı

ABSTRACT

The fieldwork for this research was conducted in an area of approximately 10 km² southwest of Mollakara village (Diyadin-Ağrı). The study area is located within the Diyadin Geothermal System, one of the important geothermal systems of Eastern Anatolia. The aim of this research is to determine the effects, and resulting products of atmospheric weathering and changes caused by hydrothermal fluids in the rocks in the study area. In this context, surface and borehole samples were collected, analyzed using the X-RD method, and evaluated. XRD powder diffractograms of 43 samples from boreholes revealed the presence of minerals such as clay minerals, mica, quartz, dolomite, and alunite. The clay fractions of these samples contained chlorite, kaolinite, and serpentine minerals. The mineral diversity of the surface samples (6 samples) is more limited compared to the borehole samples. Only dolomite was detected in one sample; feldspar, quartz, and clay minerals were identified in the others. Kaolinite was detected in the clay fractions of three of the samples. The absence of feldspar minerals identified in surface samples in borehole samples suggests that the feldspars may have been altered into different minerals (e.g., kaolinite).

Keywords: Ağrı, Clay, Geothermal, Miocene, X-Ray Diffraction

1. GİRİŞ

Bu araştırmanın saha çalışmaları Ağrı ili Diyadin ilçesine bağlı Mollakara köyünün güneybatısında yapılmıştır (Şekil 1). Çalışma alanı, Doğu Anadolu'nun başlıca jeotermal sistemlerinden biri olan Diyadin Jeotermal Sistemi içinde yer almaktadır.



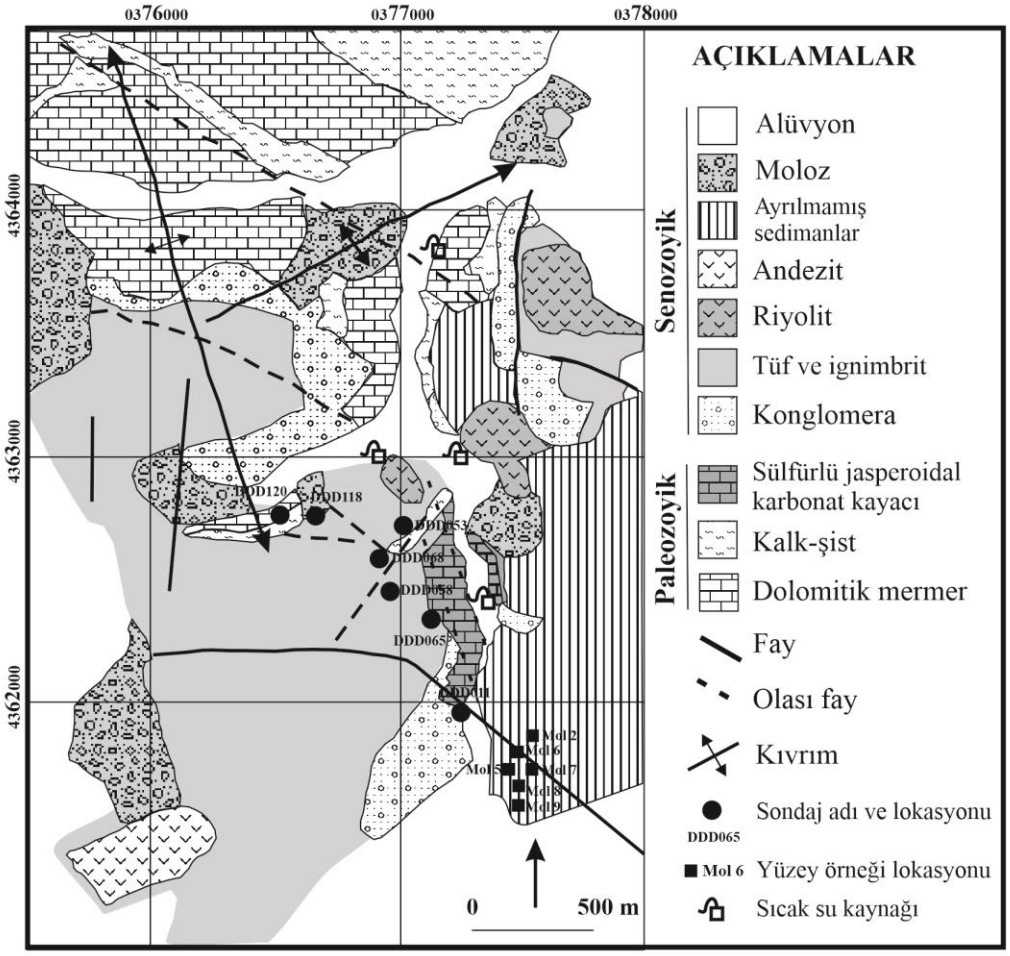
Şekil 1. Çalışma sahasının lokasyon haritası (Saygılı, 2020'den yararlanılmıştır).

Doğu Anadolu Bölgesi'nde meydana gelmiş volkanik faaliyetler, bu faaliyetlerin oluşmasına neden olan tektonik unsurlar ve volkanizma ürünleriyle ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (Ketin, 1969; Oruç ve ark., 1976; Innocenti ve ark., 1980; Kıral ve Çağlayan, 1980; Şaroğlu ve Yılmaz, 1984,1986). Diyadin Jeotermal Sistemi de 1990'lı yıllardan itibaren ayrıntılı olarak çalışılmıştır (Ölmez ve ark., 1994; Erişen ve ark., 1996; Akkuş ve ark., 2005; Bozdağ ve Aydoğan, 2009; Pasvanoğlu ve Vural, 2012; Pasvanoğlu, 2013; Sürmeli, 2014; Üçgün, 2019; Yeğen, 2021). Bu çalışmaların çoğunda Diyadin Jeotermal Sisteminin oluşumunun Tendürek volkanizması ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Bazı araştırmalarda ise, Diyadin jeotermal alanının iç dinamikleri doğrultusunda ve Tendürek volkanizmasından tamamen bağımsız şekilde meydana geldiği değerlendirilmiştir. (Kardaş, 2019; Kıyadeh, 2019).

Jeotermal sahalarda kayaçların hidrotermal alterasyona uğramaları olağan bir süreçtir. Kayaçlar aynı zamanda atmosferik koşulların etkisiyle de bozunmaya uğramaktadırlar. Bu çalışmanın amacı atmosferik bozunma ve hidrotermal akışkanların çalışma sahasındaki kayaçlarda neden olduğu değişimin etkilerini ve ürünlerini saptamaktır.

İnceleme alanında bir özel şirket tarafından altın arama amacıyla yapılmış dokuz sondaj noktasından toplam kırk üç karot örneği ve altı noktadan yüzey örneği olmak üzere toplam 49 örnek derlenmiştir (Şekil 2). Sondaj logları ve örneklerin alındığı derinlikler şekil 3'de sunulmuştur. Özellikle; fay zonlarından, litolojik uyumsuzluk bölgelerinden ve hidrotermal faaliyetin yoğun olduğu lokasyonlardan alınan örnekler çalışmanın materyalini oluşturmuştur.

Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü X-Işını kırınım laboratuvarında bu örneklerin tümü üzerinde XRD detaylı kil analizi yaptırılmıştır. Elde edilen difraktogramların ham verileri X'Pert HighScore yazılımı ile birleştirilmiş ve Hanawalt yöntemi (Hanawalt ve ark., 1938) ile analiz edilmiştir. Mineral tespitleri, Brown ve Brindley (1980) ve Çelik-Karakaya'nın (2006) çalışmalarından yararlanılarak yapılmıştır. Kırınım desenlerinde yer alan minerallerin simgeleri için Whitney ve Evans (2010) ile Warr (2020, 2021) çalışmalarından faydalanılmıştır.



Şekil 2. Çalışma alanının jeoloji ve örnek lokasyon haritası (Çolakoğlu ve ark, 2011'den değiştirilmiştir).

Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 011	377240	4361934	2070	360/90°	276.30 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	17	Alüvyon			15 m. Numune
	17	60	Karbonatlı klastik konglomera			
	60	60,5	Volkanik			
	60,5	172,5	Dolomit			108 m. Numune
	172,5	179,5	Karbonat Klastik şist			
	179,5	276,3	Dolomit			191 ve 270 m. Numune

Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 053	377000	4362720	2133	360/90°	73 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	3	Alüvyon			
	3	12	Volkanikler ve Fay zonu			8 m. Numune
	12	73	Dolomit			21m., 27m., 32 m. ve 45 m. Numune

Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 058	376950	4362450	2122	360/90°	108.60 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	1	Alüvyon			
	1	19	Volkanikler ve Fay zonu			2 m., 10 m. ve 17 m. Numune
	19	88,3	Karbonat Klastlı Şist			48 m. ve 64 m. Numune
	88,3	108,6	Dolomit			

Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 065	377125	4362320	2127	360/90°	104 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	5,2	Alüvyon			
	5,2	94	Karbonat Klastlı Şist			6, 15, 17, 24, 38, 69, ve 77 m. Numune
	94	104	Dolomit			

Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 068	376895	4362577	2167	360/90°	119.70 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	1,2	Alüvyon			
	1,2	48,5	Volkanikler			5, 16, 26 ve 37 m. Numune
	48,5	110	Karbonat Klastlı Şist			95 m. Numune
	110	119,7	Dolomit			

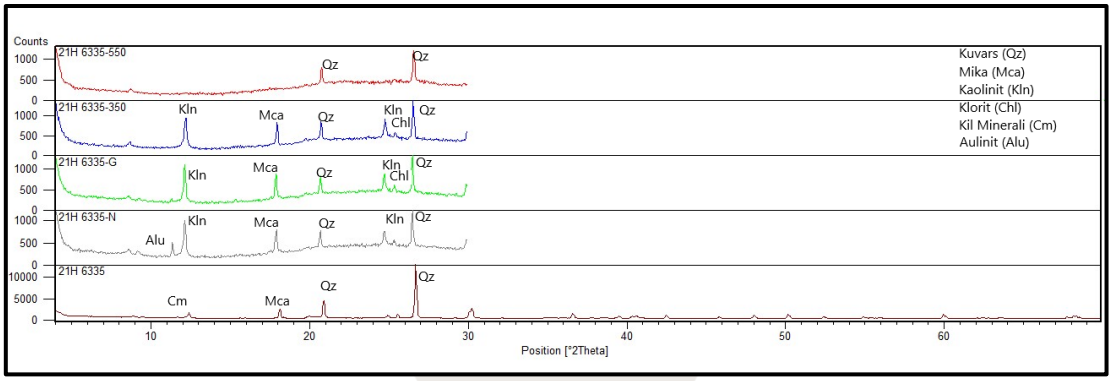
Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 118	376625	4362764	2148	360/90°	103.20 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	32	Volkanikler			2, 8, 25 ve 29 m. Numune
	32	36,5	Karbonat Klastlı Şist			
	36,5	53	Volkanikler			39 m. ve 47 m. Numune
	53	65	Karbonat Klastlı Şist			
	65	103,2	Dolomit			

Sondaj No	KOORDİNAT (ED50 UTM Zone38) X	Y	Z	Doğrultu /Açı	Derinlik	Örnek Derinliği
D 120	376475	4362779	2080	360/90°	112 m	
	Giriş(m)	Çıkış(m)	Litoloji		Lejant	
	0	8	Alüvyon			
	8	21	Volkanikler			11 m. ve 16 m. Numune
	21	30	Volkanikler, yer yer karbonat klastlı şist parçaları			22 m. ve 27 m. Numune
	30	52	Karbonat Klastlı Şist ve Fay zonu			31 m., 37 m., 41 m. ve, 47 m. Numune
	52	58	Karbonat Klastlı Şist			52 m. Numune
	58	61	Karbonat Klastlı Şist ve Dolomit			60 m. Numune
	61	112	Dolomit			

Şekil 3. Sondaj logları.

2. BULGULAR

İnceleme alanındaki 6 noktadan yüzey kayaç örneği (MOL-2, MOL-5, MOL-6, MOL-7, MOL-8, MOL-9 numaralı örnekler) ve 9 sondaj kuyusundan 43 kayaç örneği olmak üzere toplam 49 adet kayaç örneği alınarak XRD analizleri yapılmış ve değerlendirilmiştir (Şekil 4). Yüzey örneklerinin tüm kayaç analizlerinde, bir örnekte sadece dolomit tespit edilmiş; diğerlerinde ise feldspat, kuvars ve kil mineralleri belirlenmiştir. Örneklerden üçünün kil fraksiyonlarında kaolinit saptanmıştır. Sondaj karotlarından derlenen örneklerin XRD toz difraktogramlarında kil mineralleri, mika, kuvars, dolomit ve alunit mineralleri belirlenmiştir. Örneklerin kil kısımları ise, klorit, kaolinit ve serpantin minerallerini içermektedir. Örneklerin mineralojik bileşimleri Çizelge 1'de sunulmuştur.



Şekil 4. D120 nolu sondaj kuyusunun 11. metresinden alınan örneğin XRD grafiği.

Çizelge 1. XRD analizlerine göre örneklerin mineralojik bileşimi (alfabetik sırayla).

		Tüm kayaç mineralojisi						Kil fraksiyonu mineralojisi		
Sıra No	Örnek No	Alunit	Dolomit	Feldspat	Kil minerali	Kuvars	Mika minerali	Kaolinit	Klorit	Serpantin
1	MOL-2			+		+				
2	MOL-5			+	+	+		+		
3	MOL-6			+	+	+		+		
4	MOL-7			+	+	+		+		
5	MOL-8		+							
6	MOL-9			+		+				
7	D011/15m		+		+	+	+	+		
8	D011/108m		+		+	+	+		+	
9	D011/191m		+		+	+	+		+	
10	D011/270m		+		+		+	+		
11	D053/8m				+	+		+		
12	D053/21m					+				
13	D053/27m					+				
14	D053/32m				+	+		+		
15	D053/45m				+	+		+		
16	D058/2m				+	+		+		
17	D058/10m				+	+		+		
18	D058/17m				+	+		+		
19	D058/48m				+	+		+		
20	D058/64m				+	+			+	
21	D065/6m				+	+		+		
22	D065/15m				+	+		+	+	
23	D065/17m				+	+		+		
24	D065/24m				+	+			+	
25	D065/40m				+	+	+			
26	D065/46m				+	+			+	
27	D065/69m				+	+			+	
28	D065/77m				+	+			+	
29	D068/5m				+	+		+		
30	D068/16m				+	+		+		
31	D068/27m				+	+	+	+	+	
32	D068/37m				+	+		+		
33	D068/95m				+	+		+		
34	D0118/2m				+	+		+		

Çizelge 1: (devam).

35	D0118/8m				+	+		+		
36	D118/25m				+	+		+		
37	D118/29m				+	+		+		
38	D118/39m				+	+		+		
39	D118/47m				+	+		+		
40	D120/11m	+			+	+	+	+	+	
41	D120/16m		+		+	+				+
42	D120/22m				+	+		+		
43	D120/27m				+	+	+	+		
44	D120/31m	+			+	+	+	+		
45	D120/41m				+	+		+		
46	D120/37m		+		+	+	+	+		
47	D120/47m				+	+		+		
48	D120/52m		+		+	+			+	
49	D120/60m		+			+				

3. SONUÇLAR

Sondaj karotlarından elde edilen kırk üç örneğin XRD toz difraktogramları değerlendirildiğinde, kil mineralleri, mika, kuvars, dolomit ve alunit mineralleri tespit edilmiştir. Alunit, asit-ortaç volkanik kayaçlarda (riyolit, dasit ve andezit) alkali feldispat ve feldispatoyidlerin hidrotermal alterasyona uğramasıyla oluşan bir mineraldir (Erkan, 2011). Bu tür volkanik kayaçların alanda yer alması, alunit minerallerinin hidrotermal alterasyon sonucunda oluştuğuna işaret etmektedir. Örneklerin kil kısımları klorit, kaolinit ve serpantin mineralleri içermektedir.

Yüzeyden alınan altı örnekteki mineral farklılığı sondaj örneklerindekine nazaran daha azdır. Tek bir örnekte yalnızca dolomit belirlenirken, diğer örneklerde feldspat, kuvars ve kil mineralleri tespit edilmiştir. Hidrotermal alterasyon feldispat ve feldispatoyidlerin bozunarak kaolinite dönüşmesini sağlamaktadır. Yüzey örneklerinde görülen feldspat minerallerinin sondaj numunelerinde saptanmamış olması, buna karşın sondaj örneklerinde bol kaolinit bulunması feldspatların alterasyonla kaolinite dönüşmüş olabileceğini göstermektedir.

4. TEŞEKKÜR

Bu çalışma ikinci yazarın yüksek lisans tezinden (Yıldız, 2023) üretilmiştir. Tez, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (FYL-2021-9411 numaralı proje). Yazarlar Van YYÜ Rektörlüğü'ne ve ilgili birime teşekkür ederler. Yazarlar ayrıca, sondaj verilerini sağlayan Koza Altın İşletmeleri A.Ş araştırma ekibine teşekkürü borç bilir.

5. KAYNAKLAR

Akkuş, İ., Akıllı, H., Ceyhan, S., Dilemre, A., Tekin, Z., 2005. Türkiye Jeotermal Kaynakları Envanteri. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.

Bozdağ, S., Aydoğan, B. M., 2009. Assessment of groundwater quality of Diyadin springs, East part of Turkey for human consumption. Asian Journal of Chemistry, 21(7), 5571-5579.

Brown, G., Brindley, W. G., 1980. X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification, In: Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. W.G. Brindley and G. Brown (Eds.), Mineralogical Society of London Publication, 411-438.

Çelik-Karakaya., M., 2006. Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri. Bizim Büro, Ankara, Türkiye.

Çolakoğlu, A.R., Oruç, M., Arehart, G.B., Poulson, S., 2011. Geology and isotope geochemistry (C-O-S) of the Diyadin gold deposit, Eastern Turkey: a newly discovered carlin-like deposit. Ore Geology Reviews, 40, 27-40.

Erişen, B., Akkuş, İ., Uygur, N., Koçak, A., 1996. Türkiye Jeotermal Envanteri. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.

Erkan, Y., 2011. Kayaç oluşturan önemli minerallerin mikroskopta incelenmeleri. TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, Türkiye.

Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., Frevel, L. K., 1938. Chemical Analysis by x-ray diffraction. Analytical Chemistry, 10, 475-512.

Innocenti, F., Mazzuoli, R., Pasquare, G., Serri, G., Villari, L., 1980. Geology of the volcanic area north of Lake Van (Turkey). Geologische Rundschau, 69 (1): 292-323.

Kardaş, S., 2019. Diyadin (Ağrı) kuzeyinin tektonik özellikleri ve jeotermal potansiyeli. (Y.L. tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.

Ketin, İ., 1969. Türkiye'nin genel tektonik durumu ile başlıca deprem bölgeleri arasındaki ilişkiler. MTA Dergisi, 71, 129-135.

Kıral, K., Çağlayan, A., 1980. Kağızman (Kars)-Ağrı-Taşlıçay (Ağrı) dolayının jeolojisi (Rapor No. 06785). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. Ankara, Türkiye.

Kıyadeh, A.A.H., 2019. Diyadin (Ağrı) güneyinin tektonik özellikleri ve jeotermal potansiyeli. (Y.L. tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.

Oruç, N., Alpman, N., Karamanderesi, İ.H., 1976. Tendürek volkanı çevresindeki yüksek florür içerikli kaynak suların hidrojeolojisi. TJK Bülteni, 19, 1-18.

Yıldız. M.Ş., 2023. Diyadin (Ağrı) jeotermal sahasında oluşan killerin mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. (Y.L. tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.

Avcıpınarı (Yıldızeli-Sivas) Sülfürlü Cevherleşmesi Hidrotermal Alterasyon Mineralojisi ve Jeokimyası

Hydrothermal Alteration Mineralogy and Geochemistry in the Avcıpınarı Sulfur Mineralization (Yıldızeli-Sivas)

Hassan Arfa Ali Hassan[1*], Ömer Bozkaya[2]

[1] *Jeoloji Müh. A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye*

[2] *Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye*

[*] *Sorumlu yazar: hsnrftly85@gmail.com*

ÖZET

Yıldızeli (Sivas) batısında Üst Paleosen-Eosen yaşlı bazalt, bazaltik andezit ve piroklastik kayaçlardan oluşan volkanitler içerisinde Pb-Zn sülfürlü cevherleşmeyle ilişkili hidrotermal alterasyon ürünü kil oluşumları bulunmaktadır. Bu çalışmada, cevher oluşturan hidrotermal çözeltilerin fizikokimyasal koşulları ve alterasyon ürünlerinin ortaya konularak hidrotermal sistemin evriminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Hidrotermal alterasyon başlıca kil/fillosilikat (aratabakalı illit-simektit (I-S), kaolinit, simektit, pirofillit), silis (kuvars, kristobalit), sülfat (jips, barit, alünit, jarosit), oksit-hidroksit (hematit, götit, diyaspor) minerallerinin gelişimine neden olmuştur. Mineralojik verilere göre yaklaşık 1 km²'lik yayılıma sahip alterasyon alanında KB'dan GD'ya doğru üç farklı alterasyon zonu belirlenmiştir. I. zon R3 I-S (I-S deki illit oranı % 85'den fazla), II. zon R1 I-S (I-S deki illit oranı % 70-80) ve kaolinit, III. zon ise simektit mineralinin baskın olmasıyla karakteristiktir. Arjilik ve ileri arjilik alterasyonu temsil eden mineralojik birliktelikler I. zondan III. zona doğru azalan sıcaklık koşullarını işaret etmektedir. Taze yan kayaç ve alterasyon ürünü kil minerallerinin ana ve iz/nadir toprak element bileşimleri birbirine benzer dağılım sunmakta olup, kil minerallerinde yan kayaca göre MgO, MnO, BaO ve Na_2O, Co, W ve Be açısından fakirleşme, diğer oksit ve elementler açısından benzer ve/veya zenginleşme belirlenmiştir. Mineralojik verilere göre inceleme alanındaki hidrotermal alterasyon asidik-ortaç pH ve 100-250 °C sıcaklık koşullarında gelişmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Volkanik yan kayaçlı Pb-Zn cevherleşmesi, Hidrotermal alterasyon, Fillosilikat/kil mineralojisi, Ana/iz-REE jeokimyası*

ABSTRACT

Hydrothermal clay formations associated with Pb-Zn sulfide mineralization are developed within the volcanic rocks west of Yıldızeli (Sivas), consisting of Upper Paleocene–Eocene basalt, basaltic andesite, and pyroclastic rocks. This study aims to determine the evolution of the hydrothermal system by identifying the physicochemical conditions and alteration products of the ore-forming hydrothermal solutions. Hydrothermal alteration primarily led to the development of clay/phyllosilicate (mixed-layer illite-smectite (I-S), kaolinite, smectite, pyrophyllite), silica (quartz, cristobalite), sulfate (gypsum, barite, alunite, jarosite), and oxide-hydroxide (hematite, goethite, diaspore) minerals. According to mineralogical data, three distinct alteration zones have been identified in the alteration area, which covers an area of approximately 1 km² and extends from northwest to southeast. Zone I is characterized by the dominance of R3 I-S (with >85% illite in I-S), Zone II by R1 I-S (70–80% illite) and kaolinite, and Zone III by smectite. Mineralogical associations representing argillic and advanced argillic alteration indicate decreasing temperature conditions from Zone I to Zone III. The major, trace, and rare earth element compositions of unaltered (fresh) basaltic andesite host rock and altered clay minerals exhibit a similar distribution. Clay minerals show depletion in MgO, MnO, BaO, Na_2O, Co, W, and Be compared to the host rock, while exhibiting similar and/or enrichment for other oxides and elements. The mineralogical composition indicates that the hydrothermal alteration developed under acidic to neutral pH and temperature conditions of 100–250 °C.

Keywords: *Volcanic-hosted Pb-Zn mineralization, Hydrothermal alteration, Phyllosilicate/clay mineralogy, Major/trace-REE geochemistry*

1. GİRİŞ

İnceleme alanı Sivas ili Yıldızeli ilçesinin batısında Avcıpınar köyünün güneyindeki Üst Paleosen-Eosen yaşlı bazalt, bazaltik andezit ve piroklastik kayaçlar içerisinde gelişen hidrotermal alterasyonları kapsamaktadır. İnceleme alanının güney ve batısında benzer alterasyonlar incelenmiş olmakla birlikte (Yalçın ve Bozkaya, 2003), cevherleşmenin eşlik ettiği hidrotermal kil oluşumları ilk kez bu çalışmada ortaya konulacaktır. Hidrotermal alterasyonların yan kayacını oluşturan piroklastik ve volkanik kayaçlar bazaltın yanı sıra andezitik bazalt, bazaltik andezit, andezit, trakit ve trakiandezit bileşime sahiptir. Bu kayaçlardan elde edilen Ar-Ar yaş verileri (Akçay ve Beyazpirinç, 2017; Göçmengil ve ark., 2018), bunların Üst Paleosen-Orta Eosen yaşlı olduklarını göstermiştir. Avcıpınarı köyü güneyinde 1 km² büyüklüğündeki alanı kaplayan alterasyonlar KB-GD doğrultulu bir yayılım göstermektedir. Zon-I, Zon-II ve Zon-III olarak tanımlanan bu zonlar mineralojik ve jeokimyasal açıdan birtakım farklılıklar sergilemektedir. Sahada killi alterasyonlar beyaz, sarı ve yer yer pembemsi, demir oksit-hidroksitli ve baritli-silisli oluşumlar sarımsı-kahverengi damar ve mercekler halinde gözlenmektedir. Bu çalışmada, Avcıpınarı (Yıldızeli-Sivas) Pb-Zn sülfürlü cevherleşmesine eşlik eden hidrotermal alterasyonun arazi, petrografik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, alterasyon zonlarından alınan örneklerin petrografik özellikleri, kil/fillosilikat ve eşlikçi alterasyon minerallerinin mineralojik özellikleri ile ana oksit, iz element ve nadir toprak elementi (REE) bileşimleri ortaya konulmuştur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Arazi çalışmaları kapsamında alterasyon sahası ve yakın çevresinden toplam 60 adet örnek alınmıştır. Bu örnekler üzerinde mineralojik-petrografik (optik ve elektron mikroskop, X-ışınları Kırınımı) ve jeokimyasal (ana ve iz/nadir toprak element jeokimyası) incelemeleri gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD) incelemeleri Pamukkale Üniversitesi'nde GNR APD 2000 XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu incelemeler ile örneklerin hem tüm kayaç hem de <2 μm kil boyu bileşimleri belirlenmiştir. Yönlendirilmiş kil sıvamalarından itibaren normal (N), etilen glikollü (EG) ve fırınlanmış (F) XRD çekimleri yapılmıştır. Aratabakalı illit-simektit (I-S) minerallerindeki illit ve simektit oranlarının belirlenmesinde NEWMOD©, politipi özelliklerinin değerlendirilmesinde ise WILDFIRE© programlarından yararlanılmıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında (İLTAM) Carl Zeiss marka FESEM Supra 40 VP model elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Jeokimyasal incelemeler farklı alterasyon zonlarını temsil eden saf veya safa yakın 8 kil minerali (3 kaolinit, 3 I-S, 1 I-S/pirofillit ve 1 simektit) üzerinde yapılmıştır. Karşılaştırma amacıyla altere olmamış volkanik yan kayaç örnekleri de analiz edilmiştir. Analizler Activation Laboratories Ltd. (Actlabs, Kanada) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş; ana oksit çözümlemelerinde lityum metaborat/tetraborat füzyonuna dayalı ICP yöntemi, iz element ve REE çözümlemelerinde ise ICP-MS yöntemi kullanılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Petrografi

Volkanik yan kayaçlar, hipohiyalin-vitrofirik porfirik doku sunmakta olup başlıca plajiyoklaz ve egirin-ojit fenokristalleri ile mikrolit ve volkan camından oluşan bir matriks içermekte olup, başlıca bazalt ve bazaltik andezit bileşimindedir. Hidrotermal alterasyona uğramış volkanik ve piroklastik kayaçlarda birincil magmatik dokular yer yer korunmakla birlikte, feldispat fenokristalleri ve volkanik matriks ileri derecede killeşme ve silisleşmeye uğramıştır. Alterasyon mineralleri başlıca feldispat fenokristallerinin ornatılması, volkan camı ve mikrokristalin matriksin dönüşümü ile gözenek ve çatlaklarda doğrudan çökelim şeklinde gelişmiştir. Plajiyoklaz fenokristallerinin simektit, illit-simektit (I-S), kaolinit ve yer

yer pirofillit tarafından ornatılması sonucunda ilksel kristal biçimlerini koruyan psödomorf dokular yaygın olarak gözlenmektedir. Kuvars ve diğer hidrotermal mineraller ise çatlak ve boşluk dolguları şeklinde gelişmiştir.

SEM incelemelerinde yapraksı I-S ve levhamsı pirofillit; ince şerit ve lata biçimli I-S, yapraksı-levhamsı kaolinit, yarı özşekilli-özşekilli levhamsı alünit, özşekilli yalancı kübik jarosit, küresel/botriyoidal kristobalit ve tüysü/peteksi simektit oluşumları gözlenmiştir.

3.2. Mineraloji

Optik mikroskop, SEM ve XRD incelemelerine göre Avcıpınarı sahasındaki hidrotermal alterasyon sonucunda başlıca illit-simektit (I-S), kaolinit, simektit ve pirofillit türü kil/fillosilikat mineralleri gelişmiştir (Şekil 1). Bunlara kuvars ve kristobalit türü silis mineralleri; jips, barit, alünit ve jarosit türü sülfat mineralleri ile hematit, götit ve diyaspor gibi oksit-hidroksit mineralleri eşlik etmektedir. Mineralojik dağılımlara göre yaklaşık 1 km² büyüklüğündeki alterasyon alanında KB'dan GD'ya doğru Zon-I, Zon-II ve Zon-III olmak üzere üç farklı alterasyon zonu ayırt edilmiştir. Zon-I, R3 I-S (illit > % 85) minerallerinin baskınlığıyla karakteristik olup, bu minerallere pirofillit ve diyaspor eşlik etmektedir. Zon-II, kaolinit ve R1 I-S (illit = 70-80) minerallerinin baskın olmasıyla Zon-I'den ayrılmakta bu minerale kaolinit ve az miktarda simektit, barit ve jarosit eşlik etmektedir. Zon-III ise simektit ve kaolinit baskınlığı ile karakteristiktir. Bu minerallere kristobalit, alünit, barit ve jarosit eşlik etmektedir. Sülfürlü cevherleşme de bu zon içerisinde yer almaktadır.

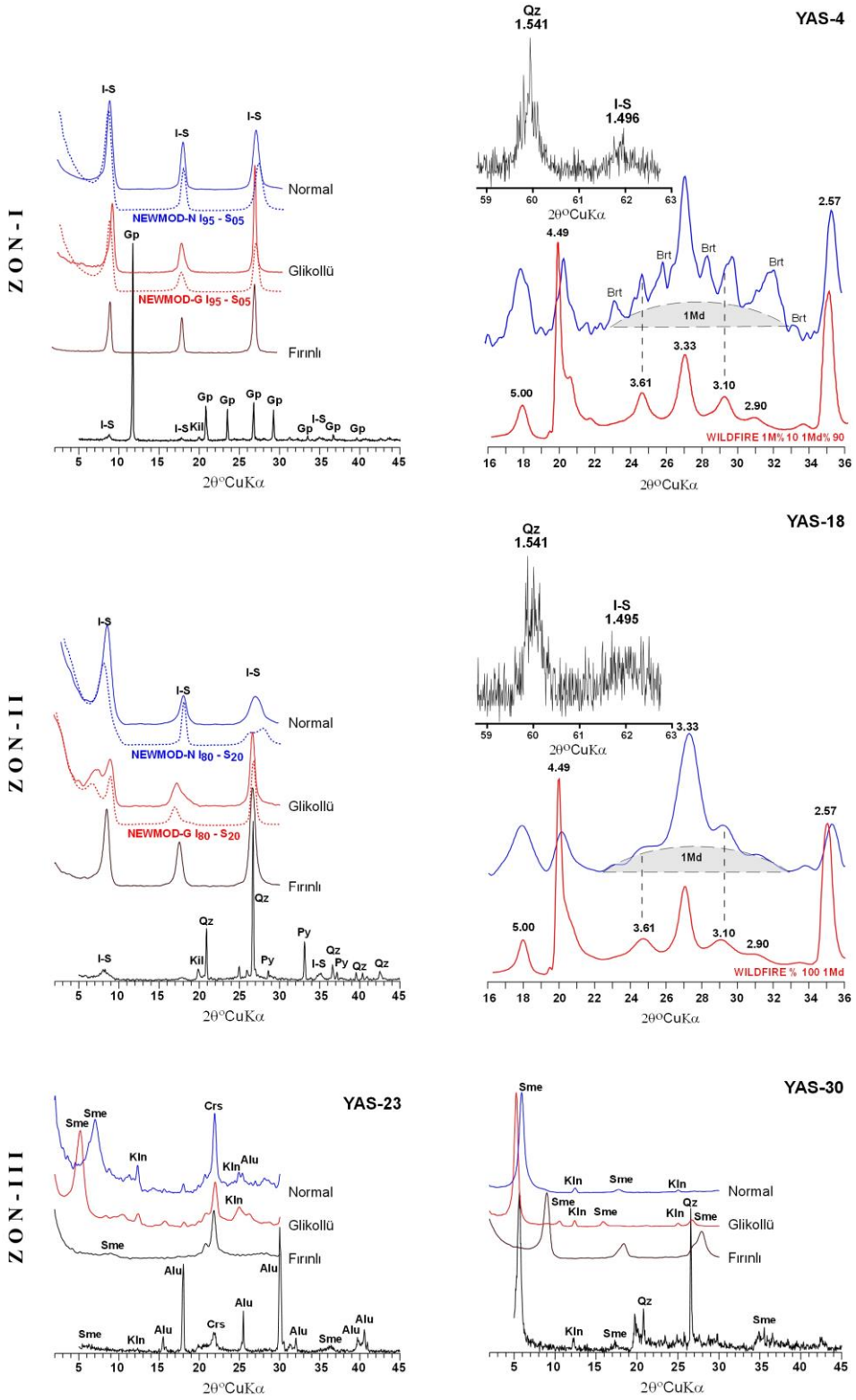
İnceleme alanındaki R1 tipi I-S'ler yaklaşık %70–80 illit, R3 tipi I-S'ler ise %85'ten fazla illit tabakası içermektedir. I-S mineralleri dioktahedral bileşimli olup $1M_d + 1M$ politipleri ile temsil edilmektedir (Şekil 1).

3.3. Jeokimya

Taze volkanik yan kayaçlar ile alterasyon ürünü kil minerallerinin ana oksit dağılımları genel olarak benzerdir. SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri hem yan kayaçlarda hem de kil minerallerinde dar bir aralıkta dağılarak hidrotermal alterasyon sırasında diğer ana oksitlere göre daha sınırlı değişim göstermektedir. Buna karşılık MgO, MnO, BaO ve Na_2O içeriklerinde yan kayaca göre belirgin fakirleşme gözlenmektedir. CaO ise mineral türüne bağlı daha değişken bir dağılım göstermekte olup, simektit içeren örneklerde artmaktadır. K_2O dağılımı kil minerallerinin kristal-kimyasal özellikleriyle yakından ilişkili olup, R3 I-S minerallerinde daha yüksektir.

Alterasyon ürünü kil minerallerinin iz element dağılımları, taze volkanik yan kayaçlara göre bazı elementlerde belirgin hareketlilik göstermekle birlikte, özellikle Zr, Hf, Nb ve Ta gibi yüksek değerlikli ve alterasyona dirençli elementlerde (HFSE) yan kayaç bileşimine büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. Buna karşılık Ba, Sr ve Rb gibi düşük değerlikli/büyük iyon yarıçaplı elementler (LILE) daha değişken dağılımlar sunmaktadır. Cevherleşmeyle ilişkili Pb, Zn, As ve Sb gibi elementler kil fraksiyonlarında yan kayaca göre belirgin zenginleşmeler göstermekte ve bu zenginleşmeler özellikle Zon-II ve Zon-III yönünde daha geniş bir dağılım sunmaktadır. Buna karşılık Co, W ve Be kil minerallerinde genel olarak fakirleşmektedir.

Kil minerallerinin nadir toprak element (REE) bileşimlerinin yan kayaçlarınkine benzer olup, hidrotermal alterasyon sırasında önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Kondrite göre hafif nadir toprak elementleri (LREE) ağır nadir toprak elementlerine (HREE) göre daha fazla zenginleşmiştir. REE içerikleri kil mineral türlerine göre değerlendirildiğinde; kaolinitte en yüksek, simektitte ise en düşük, I-S'lerde ise bunların arasında ve volkanik yan kayaca daha yakındır. Taze yan kayaca göre normalize edilmiş desenlerde kaolinitte özellikle LREE'lerde yaklaşık iki kata ulaşan göreceli zenginleşme, simektitte ise yaklaşık 0.5 kat düzeyinde fakirleşme belirlenmiştir.



Şekil 1. Avcıpınarı hidrotermal alterasyon zonlarından seçilmiş temsili örneklerin XRD desenleri. Zon-I: YAS-4 örneğinin tüm kayaç ve normal, etilen glikollü ve fırınlanmış kil fraksiyonu XRD desenleri ile NEWMOD© modellemesi (R3 tipi); d(060) yansıması ve WILDFIRE© modellemesi. Zon-II: YAS-18 örneğinin tüm kayaç ve kil fraksiyonu XRD desenleri ile NEWMOD© modellemesi (R1 tipi); d(060) yansıması ve WILDFIRE© modellemesi. Zon-III: YAS-23 ve YAS-30 örneklerinin tüm kayaç ve normal, etilen glikollü ve fırınlanmış kil fraksiyonu XRD desenleri; simektit, kaolinit, kristobalit ve alünit birliktelikleri.

4. SONUÇLAR

Avcıpınarı sahasında hidrotermal alterasyon, Üst Paleosen-Orta Eosen yaşlı volkanik ve piroklastik kayaçlar içerisinde gelişmiştir. Petrografik veriler, hidrotermal süreçlerin volkanik yan kayaçlarda başlıca dönüşüm, ornatma ve neoformasyon mekanizmalarıyla etkili olduğunu göstermektedir. Plajiyoklaz ve diğer feldispat fenokristallerinin kil/fillosilikat minerallerince ornatılması, volkan camının yaygın killeşme ve silisleşmeye uğraması ile kuvars, kaolinit ve I-S gibi minerallerin çatlak ve gözenek dolgusu şeklinde gelişmesi, hidrotermal akışkan-kayaç etkileşiminin temel petrografik göstergeleridir.

Hidrotermal alterasyon başlıca kil/fillosilikat (aratabakalı illit-simektit (I-S), kaolinit, simektit, pirofillit), silis (kuvars, kristobalit), sülfat (jips, barit, alünit, jarosit), oksit-hidroksit (hematit, götit, diyaspor) minerallerinin gelişimine neden olmuştur. Arjilik ve ileri arjilik alterasyon asidik-ortaç pH ve 100-250 °C sıcaklık koşullarında gelişmiştir. Bölgede hidrotermal alterasyon ürünü pirofillit ve diyaspor gibi sulu Al-silikat ve Al-hidroksit mineralleri ilk kez bu çalışmada belirlenmiştir. I-S'ler dioktahedral bileşimli olup, R1 (I-S deki illit oranı %70-80) ve R3 (I-S deki illit oranı %85'ten fazla) aratabakalanma tipleri sergilemektedir.

Mineralojik verilere göre yaklaşık 1 km^2'lik yayılıma sahip alterasyon alanında KB'dan GD'ya doğru üç farklı alterasyon zonu belirlenmiştir. I. zon R3 I-S, pirofillit ve diyaspor, II. zon R1 I-S ve kaolinit, III. zon ise simektit ve kristobalit minerallerinin baskın olmasıyla karakteristik olup, 1. zondan 3. zona doğru azalan sıcaklık koşullarını yansıtmaktadır.

Altere olmamış (taze) bazaltik andezit yan kayaç ve alterasyon ürünü kil minerallerinin (I-S, kaolinit ve simektit) ana ve iz/nadir toprak element (REE) bileşimleri birbirine benzer dağılım sunmaktadır. Kil minerallerinde yan kayaca göre MgO, MnO, BaO ve Na_2O, Co, W ve Be açısından fakirleşme, diğer oksit ve elementler açısından benzer dağılım ve/veya zenginleşme belirlenmiştir. Kaolinit en yüksek, simektit en düşük REE içeriğine sahip olup, I-S'ler iki mineral arasında volkanik kayaçlara benzer REE içeriğine sahiptir.

5. KAYNAKLAR

Akçay, A.E., Beyazpirinç, M., 2017. The geological evolution of Sorgun (Yozgat)-Yıldızeli (Sivas) foreland basin, petrographic, geochemical aspect and geochronology of volcanism affecting the basin, *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 155, 1–31.

Göçmengil, G., Karacık, Z., Genç, Ş.C., Billor, M.Z., 2018. ^{40}Ar-^{39}Ar geochronology and petrogenesis of postcollisional trachytic volcanism along the İzmir-Ankara-Erzincan Suture Zone (NE, Turkey), *Turkish Journal of Earth Sciences*, 27, 1–31.

Yalçın, H., Bozkaya, Ö., 2003. Sivas batısındaki (Yıldızeli-Akdağmadeni) hidrotermal kaolin ve I-S oluşumlarının mineralojisi ve jeokimyası, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 46(2), 1–23.

Bentonit Üretim Tesislerinde Nem Ölçümü İçin Meteorolojik Veri Destekli Sensörlerin Kullanılması

Use Of Meteorological Data-Supported Sensors For Moisture Measurement in Bentonite Production Facilities

Balım Tarhan[1], Usame Öz[2*], Cansu Kılıç[2*], Turgut Baykaş[2*], Mustafa Hekimoğlu[3]

[1]*Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kadir Has Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

[2]*Predwise, İstanbul, Türkiye*

[3]*Endüstri Mühendisliği Bölümü, MEF Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

**Sorumlu yazar: uoz@predwise.com, ckilic@predwise.com ve turgut.baykas@predwise.com*

ÖZET

Endüstriyel kil işleme süreçlerinde giren ve işlenen malzemedeki nem miktarı, üretim süreçlerinin sağlıklı ilerlemesi ve nihai ürünün kalitesi için önem arz etmektedir. Bu durum, özellikle nemi hapsetme özelliği baskın olan bentonit üretim tesislerinde tesis yöneticilerini zorlayan önemli bir kontrol problemidir. Nemin bentonit üretimindeki önemi, giren ve işlenen bentonit cevherinde nemin ölçülmesi ve kontrolü için tesis yöneticilerini yüksek maliyetli sensörlere yatırım yapmaya zorlamaktadır. Endüstriyel sensörler yüksek kesinlikte ölçüm sağlayabilirken, daha düşük maliyetli sensörlerin ölçümlerinde değişkenlik yüksek seviyede olabilmektedir. Bu çalışmada, düşük maliyetli nem sensörlerinin meteorolojik verilerle desteklenerek malzemedeki nemin ne ölçüde tahmin edilebileceği araştırılmıştır. Analizlerde Türkiye'de konumlu bir bentonit üretim tesisinin verileri kullanılmıştır. Veri temizleme ve gecikmeli öznitelik mühendisliği sonrasında geliştirilen Random Forest modeli en yüksek başarımı göstermiş, ortalama mutlak hata (MAE) 1,4967 seviyesine, R^2 değeri ise 0,7991'e ulaşmıştır. Geliştirilen tüm modellerin en dominant değişken olarak "12 saatlik hareketli hava sıcaklığı ortalaması"nı seçmesi, kilin ısı değişimlerine geç tepki vererek nemi geç kusma eğilimini yansıtan "Termal Atalet" olgusunun istatistiksel bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, üç farklı algoritmanın da yaklaşık 0,80 R^2 sınırına yakın kalması, yalnızca meteorolojik verilerle açıklanabilecek varyansın sınırlı olduğunu ve kalan payın büyük ölçüde üretim hattının proses dinamikleriyle ilişkili olabileceğini düşündürmektedir. Bu bulgu, endüstriyel nem tahmininde meteorolojik verilerin tek başına yeterli olmayabileceğini, proses verileriyle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Bentonit, nem, sensör, proses, makine öğrenmesi, meteorolojik veri*

ABSTRACT

In industrial clay processing operations, the moisture content of incoming and processed material is critical for stable production and final product quality. This poses a significant control challenge for plant managers, particularly at bentonite production facilities where the material has strong moisture-retention capacity. Ensuring accurate moisture control compels plant managers to invest in high-cost sensors, since low-cost sensors, while economical, may exhibit high measurement variability. This study investigates the extent to which moisture content can be estimated using low-cost sensors supported by meteorological data. The analysis used data from a bentonite production facility located in Turkey. After data cleaning and lagged feature engineering, the Random Forest model achieved the best performance, with a mean absolute error (MAE) of 1.4967 and R-squared of 0.7991. All developed models selected the "12-Hour Moving Average Air Temperature" as the most dominant variable, interpreted as a statistical indication of "thermal inertia" — the clay's tendency to respond to temperature changes with a delay. However, the fact that all three algorithms plateaued near an R-squared of 0.80 suggests that the variance explainable by meteorological data alone is limited, and that the remaining share is likely associated with the mechanical process dynamics of the production line.

This finding indicates that meteorological data alone may not be sufficient for industrial moisture prediction and should be evaluated together with process-level data.

Keywords: *Bentonite, moisture, sensor, process, machine learning, meteorological data*

1. GİRİŞ

Endüstriyel hammadde üretiminde malzeme neminin optimizasyonu, proses kararlılığını ve nihai ürün kalitesini belirleyen en kritik parametrelerin başında gelmektedir. Özellikle yüksek su tutma, şişme ve reolojik kapasiteye sahip olan bentonit kili (Grim, 1968; Murray, 2007), açık ocak işletmeciliği ve yarı-açık stok sahası depolama süreçlerinde atmosferik koşullara karşı son derece hassastır. Üretim öncesinde açık yığınlar halinde bekletilen kilin nem dinamiği; dış ortamın hava sıcaklığı, bağıl nemi, toprak yüzey ısısı ve yağış miktarı gibi makro-meteorolojik faktörlerin doğrudan etkisi altındadır. Doğal kil yığınlarının kütle transferi, gözenekli yapısı ve termal atalet özellikleri nedeniyle, söz konusu çevresel etkiler malzemeye anında nüfuz etmemekte; belirli bir zaman gecikmesiyle (time-lag) ve birikimli (rolling) bir şekilde malzemenin karakteristiğinde değişikliğe neden olmaktadır. Maden sahasından çıkarılıp tesise beslenen ham kilin nem oranındaki çevresel etkilerden kaynaklanan dalgalanmalar; kırma ve öğütme aşamalarında mekanik tıkanmalara, kurutma fırınlarında düzensiz enerji sarfiyatına ve paketleme süreçlerinde standart dışı ürün oluşumuna zemin hazırlamaktadır.

Üretim maliyetlerini artırıcı etkisi nedeniyle bentonit tesislerinde üretime giren kilin neminin düzenli olarak izlenmesi, tesislerin operasyonel kârlılığı açısından önemlidir. Malzeme neminin anlık takibinde genellikle mikrodalga rezonans ve yakın kızılötesi (NIR) tabanlı sensörler kullanılmaktadır (Yamamoto ve ark., 2017). Mikrodalga sensörler, nem değişiminin malzemenin dielektrik özellikleri üzerindeki etkisini ölçerek kütlesel nem hakkında bilgi verirken NIR sensörler, suyun belirli dalga boylarındaki ışığı soğurma özelliğinden yararlanarak ağırlıklı olarak yüzey nemini ölçmektedir. Bu sensörler saniyede birden fazla ölçüm üretebilmekte; ölçüm gürültüsünü azaltmak amacıyla veriler genellikle belirli zaman aralıklarında ortalanarak üretim sistemlerine aktarılmaktadır. Daha düşük maliyetli bir seçenek olan kapasitif sensörler ise malzemenin elektriksel kapasitesindeki değişimi ölçmektedir. Ancak elektrot yüzeyinde kil birikmesi, aşınma, sıcaklık ve malzeme yoğunluğundaki değişimler ölçüm doğruluğunu azaltabilmektedir. Sık temizlik, bakım ve yeniden kalibrasyon gerektirmeleri nedeniyle kapasitif sensörler, bentonit gibi yapışkan ve değişken özelliklere sahip malzemelerin sürekli endüstriyel takibinde çoğunlukla yetersiz kalmaktadır.

Endüstriyel sensörlerin tesis yönetimi açısından önemli bir diğer özelliği, yüksek yatırım maliyetleridir. Gerçekleştirilen çevrim içi piyasa araştırmasında, dökme malzemelerin sürekli nem ölçümünde kullanılan endüstriyel mikrodalga ve yakın kızılötesi sensörlerin birim maliyetlerinin yaklaşık 3.350–6.700 ABD doları aralığında olduğu görülmüştür. Bu doğrultuda, üç değirmen ve bir kırıcıdan oluşan küçük ölçekli bir tesiste dört ölçüm noktasına uygulanacak nem sensörü sisteminin yalnızca sensör maliyeti yaklaşık 13.400–26.800 ABD dolarıdır. Montaj, elektrik panosu, haberleşme altyapısı, kalibrasyon ve otomasyon sistemi entegrasyonu gibi ek giderler de dikkate alındığında, projenin toplam ilk yatırım maliyetinin yaklaşık 20.000–40.000 ABD doları aralığına ulaşabileceği değerlendirilmektedir.

Alternatif olarak kullanılan daha düşük maliyetli kapasitif (capacitive) tabanlı sensörler ise karmaşık mikrodalga veya optik bileşenler içermemeleri ve doğrudan dielektrik ölçümü yapmaları nedeniyle ciddi bir ekonomik avantaj (mikrodalga sensörlere kıyasla belirgin ölçüde daha düşük yatırım maliyeti) sağlasa da, ölçüm kararlılığı ve değişkenlik (varyans) açısından optimizasyon ve malzeme kontrolü süreçlerinde zorluklar yaratmaktadır. Kapasitif sensörlerin ölçüm tutarlılığını artırmak için sık kullanılan yöntemlerden biri, sensörün ölçümlerinin meteorolojik verilerle desteklenerek malzeme neminin tahmin edilmesidir.

Literatür incelendiğinde, düşük maliyetli sensörlerin çevresel verilerle desteklenerek makine öğrenmesi yöntemleriyle kalibre edilmesine yönelik çalışmaların farklı endüstriyel ve tarımsal alanlarda yaygınlaştığı görülmektedir. Nguyen ve ark. (2022), toprak nemi tahmininde ağaç tabanlı algoritmaların (XGBoost, Random Forest) çok kaynaklı çevresel verilerle birlikte kullanıldığında yüksek başarım

sağlayabildiğini göstermiştir. Benzer şekilde Yamamoto ve ark. (2017), düşük maliyetli hava sıcaklığı sensörlerinin; güneş radyasyonu, nem ve yağış gibi çevresel faktörlerle beslenen bir makine öğrenmesi modeliyle kalibre edilmesinin ölçüm hatasını önemli ölçüde azaltabildiğini (ortalama mutlak hatanın 1,62'den 0,67'ye düşürülmesi) ortaya koymuştur. Ancak bu çalışmalar genellikle tarımsal toprak nemi veya hava kalitesi izleme bağlamında yürütülmüştür. Gerçekleştirilen literatür taramasında endüstriyel bir üretim hattındaki hammadde neminin, düşük maliyetli sensörler ve bölgesel meteorolojik verilerle, zaman gecikmeli (time-lag) öznitelik mühendisliği yaklaşımıyla tahmin edilmesine yönelik çalışmalar literatürde sınırlı kalmıştır.

Bu çalışmanın temel amacı, Türkiye'deki bir bentonit işleme tesisinin üretim hattından alınan düşük maliyetli nem sensörü verilerini bölgesel meteorolojik parametrelerle (sıcaklık, nem, yağış) destekleyerek, sensör ölçüm kararlılığını ve malzemenin bir sonraki periyottaki nem tahminini artıracak ağaç tabanlı (tree-based) bir makine öğrenmesi modeli geliştirmektir. Araştırma kapsamında iki temel soruya cevap aranmıştır: meteorolojik kaynaklardan elde edilen veriler düşük maliyetli sensörlerin tahmin gücünü ne ölçüde artırabilmektedir ve çevresel faktörlerin bentonit hammadde ile yarı mamul üzerindeki etkisi ne kadarlık bir gecikmeyle ortaya çıkmaktadır?

Bu doğrultuda çalışmada; öncelikle tesis verileri bölgesel meteorolojik ölçümlerle zaman damgası bazında eşleştirilmiş, veri temizleme ve üç aşamalı kalite kontrol protokolü uygulanmıştır. Ardından, kilin termal atalet etkisini simüle etmek amacıyla gecikmeli ve hareketli ortalama öznitelikleri türetilmiş, sistematik öznitelik seçimiyle nihai girdi matrisi oluşturulmuştur. Son aşamada ise Random Forest, Gradient Boosting ve XGBoost algoritmaları kullanılarak veri sızıntısını engelleyen çapraz doğrulama testleri yürütülmüştür.

Çalışmanın sonucunda, meteorolojik verilerle desteklenen ağaç tabanlı algoritmaların (özellikle Random Forest modelinin), kilin termal ataletini temsil eden gecikmeli özniteliklerle birleştirildiğinde düşük maliyetli kapasitif sensörlerin ölçüm kararlılığını anlamlı ölçüde artırdığı ($R^2 \approx 0,80$) tespit edilmiştir. Çalışma, endüstriyel proseslerde yüksek doğruluklu nem tahmini için meteorolojik dış faktörlerin proses dinamikleriyle (besleme hızı, fırın sıcaklığı vb.) bütünleşmiş bir biçimde değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Makale dört bölümden oluşmaktadır. İkinci bölümde araştırmada kullanılan materyal ve yöntem, üçüncü bölümde elde edilen bulgular ve son bölümde de çalışmanın sonuçları tartışılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Veri Toplama ve Eşleştirme

Çalışmada kullanılan veri seti, Türkiye'de konumlu bir bentonit üretim tesisinin hammadde besleme hattı üzerine entegre edilmiş düşük maliyetli çevrim içi nem sensörlerinden ve tesise en yakın bölgesel meteoroloji istasyonundan elde edilmiştir. Veri seti; hava sıcaklığı, bağıl nem, toprak yüzey sıcaklığı, toprak nemi, rüzgar hızı, güneş ışınımı ve kümülatif yağış parametrelerini içermekte olup, zaman serisi analizi yapılabilmesi için tüm değişkenler bir saatlik örnekleme periyoduna göre zaman damgası (timestamp) bazında hizalanmış ve tek bir matriste birleştirilmiştir. Eşleştirilmiş veri setinden örnek bir kesit Çizelge 1'de, veri setinde yer alan değişkenlerin tanımları ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan çok değişkenli eşleştirilmiş veri setinden örnek bir kesit.

Zaman Damgası	Hava Sıcaklığı (°C)	Bağıl Nem (%)	Rüzgar Hızı (m/s)	Güneş Işınımı (W/m²)	Toprak Sıcaklığı (°C)	Toprak Nemi (Oran)	Yağış (mm)	Malzeme Nemi (Sensör - %)
2026-02-14 06:00	7,8	79,0	1,8	14,0	6,0	0,407	0,0	19,91
2026-02-14 08:00	8,9	74,0	4,9	72,0	6,0	0,406	0,0	16,33
2026-02-14 09:00	9,7	80,0	5,2	68,0	7,9	0,393	0,0	5,71
2026-02-14 10:00	11,3	77,0	7,6	131,0	8,6	0,394	0,0	10,95

Çizelge 2. Modelde kullanılan çevresel değişkenlerin ve zaman gecikmesi (lag/roll) parametrelerinin tanımları.

Değişken Kısaltması	Detaylı Tanım ve Birim
hava_sicaklik	Bölgesel hava sıcaklığı anlık ölçümü (°C)
hava_nem	Bölgesel bağıl hava nemi anlık ölçümü (%)
yagmur	Kümülatif yağış miktarı (mm)
toprak_nem	Toprak nem oranı (Oransal)
toprak_sicaklik	Toprak yüzey sıcaklığı anlık ölçümü (°C)
Lag-Xh	Gecikmeli Öznitelik (Lagged Feature): X saat önceki geçmiş ölçüm değeri. *(Örn: Lag-1h, tam 1 saat önceki anlık veriyi ifade eder.)*
Roll-Xh	Hareketli Ortalama (Rolling Average): Son X saatlik periyottaki verilerin ortalaması. *(Örn: Roll-6h, son 6 saatin birikimli ortalamasını ifade eder.)*

2.2. Veri Temizleme ve Kalite Kontrolü

Düşük maliyetli sensörlerin yarattığı ölçüm değişkenliğini ve proses gürültülerini gidermek amacıyla üç aşamalı bir veri ön işleme protokolü uygulanmıştır. Öncelikle, bant konveyör hızı incelenerek tesiste malzeme akışının olmadığı saatlerdeki (boş bant) veri okumaları analiz dışı bırakılmıştır. İkinci aşamada, sensör kopuklukları veya hatalı kalibrasyon nedeniyle oluşan mantıksız değerleri filtrelemek için fiziksel sınır kuralları tanımlanmış; kilin yapısı ve proses dinamikleri gereği %2'nin altında ve %50'nin üzerinde okunan ekstrem nem değerleri veri setinden tamamen çıkarılmıştır. Son olarak, kalan veri setindeki eksik okumalar (NaN) ve her bir değişken için $\mu \pm 3\sigma$ (3-Sigma) kuralıyla tespit edilen ani sıçramalar (outlier), doğrusal interpolasyon (linear interpolation) yöntemiyle doldurulmuştur. Bu sayede zaman serisinin sürekliliği güvence altına alınarak makine öğrenmesi algoritmaları için kesintisiz ve kararlı bir zaman serisi verisi elde edilmiştir.

2.3. Öznitelik Mühendisliği (Gecikmeli ve Hareketli Değişkenler)

Atmosferik değişimlerin bentonit yığınlarının derinliklerine ulaşma süresini ve malzemenin termal ataletini (ısıyı ve nemi geç kusma eğilimi) matematiksel olarak simüle etmek amacıyla iki temel özellik mühendisliği adımı uygulanmıştır. İlk olarak, her bir meteorolojik değişken için geçmiş 1 saatten 48 saate kadar değişen, $\{t - k: 1 \leq k \leq 48, k \in \mathbb{Z}\}$ gecikmeli gözlemlerden öznitelikler (lagged features) türetilmiştir. İkinci olarak, ani hava değişimlerinin etkisini yumuşatmak ve malzemenin maruz kaldığı kümülatif hidrometeorolojik etkiyi yakalamak adına son 6, 12 ve 24 saatin hareketli ortalamaları (moving averages) hesaplanarak veri setine dahil edilmiştir.

2.4. Sistematik Öznitelik Seçimi ve Çapraz Doğrulama Altyapısı

Türetilen çok sayıda gecikmeli değişkenin modelde aşırı öğrenmeye (overfitting) ve çoklu doğrusal bağlantı (multicollinearity) problemine yol açmasını engellemek için Pearson ve Spearman korelasyon analizleri yürütülmüştür. Literatürde veri madenciliği ve öznitelik seçimi (feature selection)

aşamalarında sıkça başvurulan bu iki yöntem, değişkenler arasındaki ilişkinin doğasını farklı açılardan değerlendirmektedir.

Pearson korelasyon katsayısı (r), iki sürekli değişken arasındaki doğrusal ilişkinin gücünü ve yönünü ölçmekte olup Denklem (1)'deki gibi ifade edilmektedir (Mukaka, 2012):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}} \quad (1)$$

r Pearson korelasyon katsayısını, x_i ve y_i değişkenlerin anlık değerlerini, $\bar{x}$ ve $\bar{y}$ bu değişkenlerin ortalamalarını göstermektedir.

Öte yandan, parametrik olmayan bir yöntem olan Spearman sıra korelasyon katsayısı (ρ), verilerin gerçek değerleri yerine sıralamaları (rank) üzerinden işlem yapmakta ve monotonik (doğrusal olması gerekmeyen ancak sürekli artan veya azalan) ilişkileri ölçmektedir (Hauke ve Kossowski, 2011). Spearman katsayısı Denklem (2)'de verilen formülle hesaplanmaktadır:

$$\rho = 1 - \frac{6\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n(n^2-1)} \quad (2)$$

d_i, iki değişkenin sıralama değerleri (rank) arasındaki farkı, n ise gözlem sayısını ifade etmektedir. Pearson yöntemi değişkenlerin normal dağılım sergilediği doğrusal ilişkilerde daha hassasken; Spearman yöntemi aykırı değerlere (outliers) karşı daha dirençli olup doğrusal olmayan monotonik ilişkileri yakalamada büyük avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada, söz konusu iki korelasyon analizi bir arada değerlendirilmiştir. Analiz sonucunda malzeme nemi ile mutlak korelasyon katsayısı en yüksek olan özellikler seçilirken, kendi aralarında yüksek korelasyon ($r > 0{,}85$) gösteren ardışık değişkenler elenmiştir. Bu eleme süreci sonucunda, makine öğrenmesi algoritmalarının eğitiminde kullanılacak nihai girdi seti (öznitelik matrisi) oluşturulmuştur.

2.5. Model Değerlendirme Metrikleri ve Baz Model

Geliştirilen makine öğrenmesi modellerinin tahmin performansını ölçmek ve birbirleriyle kıyaslamak amacıyla literatürde yaygın olarak kabul gören Ortalama Mutlak Hata (MAE), Kök Ortalama Kare Hata (RMSE) ve Belirleme Katsayısı (R^2) metrikleri kullanılmıştır. İlgili metriklerin hesaplanmasında kullanılan formüller aşağıda verilmiştir:

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} |y_i - \hat{y}_i| \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2} \quad (5)$$

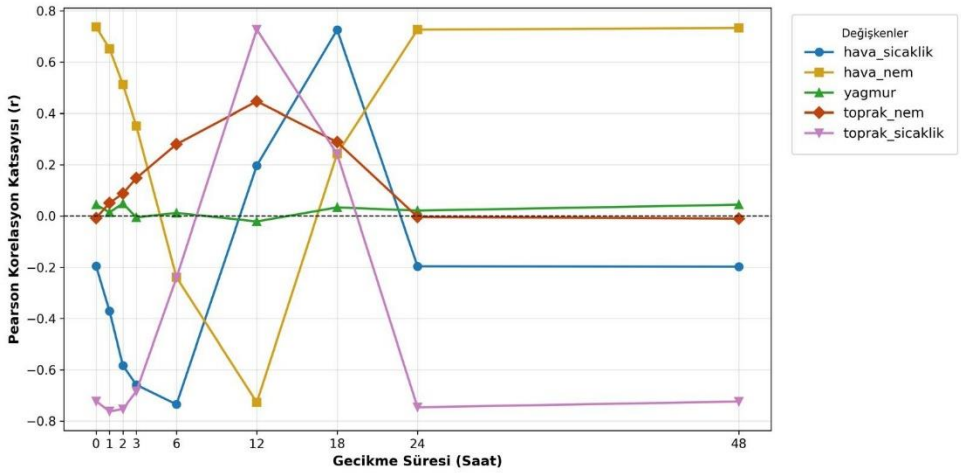
y_i sensörden okunan gerçek malzeme nem değerini, $\hat{y}_i$ makine öğrenmesi modeli tarafından tahmin edilen nem değerini, $\bar{y}$ gerçek değerlerin ortalamasını ve n toplam gözlem sayısını ifade etmektedir.

Geliştirilen makine öğrenmesi algoritmalarının veri setine kattığı gerçek değeri ölçebilmek için bir referans noktasına ihtiyaç duyulmuştur. Bu amaçla çalışmada referans olarak "Baz Model (Baseline Model)" tanımlanmıştır. Baz model olarak, bir sonraki zaman adımındaki malzeme neminin bir önceki adımdaki neme tamamen eşit olacağını varsayan gecikmeli (t-1) naif tahmin (naive forecasting) yaklaşımı benimsenmiştir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

3.1. Öznitelik Seçimi ve Gecikmeli Etki (Termal Atalet) Analizi

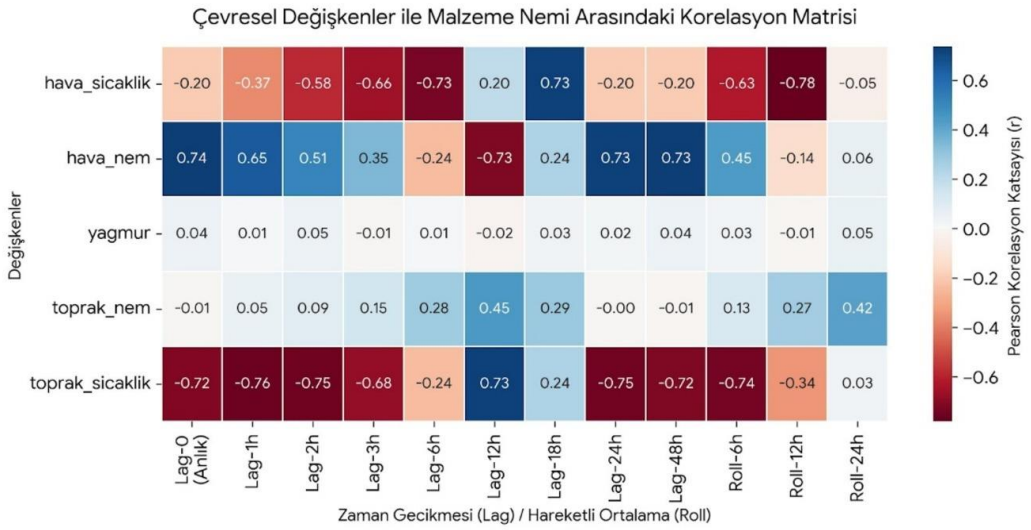
Sistematik öznitelik seçimi adımları sonucunda, malzemenin nem oranını açıklayan en güçlü çevresel faktörlerin anlık meteorolojik veriler olmadığı tespit edilmiştir. Gecikmeli korelasyon analizleri, hava sıcaklığının kil nemi üzerindeki etkisinin zamanla değiştiğini ve en güçlü ilişkinin anlık ölçüme kıyasla belirli geçmiş zaman gecikme aralıklarında ortaya çıktığını göstermiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Çevresel değişkenlerin farklı zaman kaydırmalarındaki (lag) gecikmeli etki analizi.

Modelde kullanılan tüm öznitelikler, gelecekten bilgi sızmasını (data leakage) kesin olarak engellemek amacıyla yalnızca geçmiş zaman adımlarını kapsayan geriye dönük (backward-looking / trailing) bir yapı ile kurgulanmıştır.

Makine öğrenmesi algoritmalarına göre hesaplanan değişken önem derecelendirmesinde, tüm algoritmaların oy birliğiyle en dominant değişken olarak geçmiş 12 saatin verileriyle oluşturulan "Geriye Dönük 12 Saatlik Hareketli Hava Sıcaklığı Ortalama Değeri" (hava_sicaklik_roll12h) öne çıkmıştır. Bu durum, bentonit kilinin çevresel ısı değişimlerine anında tepki vermediğini, ısıyı bünyesinde hapsederek nemi gecikmeli olarak kusma eğilimini yansıtan "Termal Atalet" olgusunun istatistiksel düzlemde bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, değişken önem sıralamasında ikinci sırada her üç modelde de tutarlı biçimde toprak nemi gecikmeli değişkeninin (toprak_nem_lag12, ortalama %20 katkı) yer alması dikkat çekicidir; bu bulgu, malzeme neminin yalnızca atmosferik sıcaklık etkisiyle değil, toprağın nem tutma dinamikleriyle de ilişkili olabileceğine işaret etmektedir. Bu ilişkinin doğrudan bir fiziksel bağ mı yoksa dolaylı bir korelasyon mu olduğunun netleştirilmesi, ileride proses verileriyle desteklenecek bir izleme çalışmasını gerektirmektedir. Çevresel değişkenler arasındaki çoklu ilişkiler ise Şekil 2'deki korelasyon matrisi ile sunulmuştur.



Şekil 2. Çevresel değişkenler ile malzeme nemi arasındaki korelasyon matrisi (eksenlerde yer alan değişken kısaltmalarının tanımları Çizelge 2'de verilmiştir).

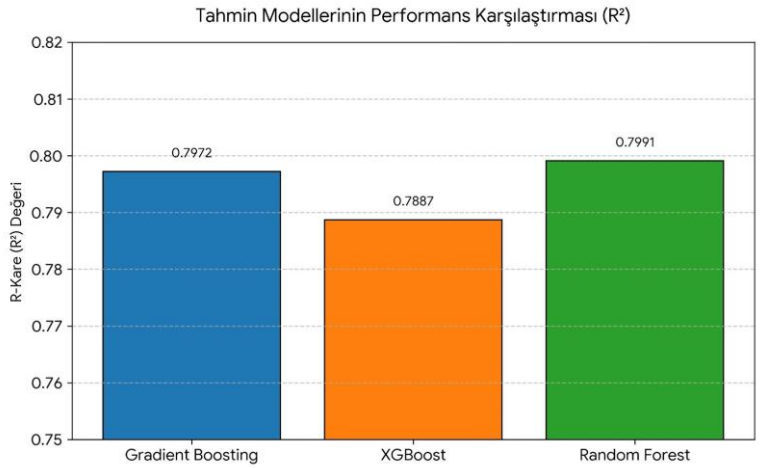
3.2. Tahmin Modellerinin Performans Karşılaştırması

Geliştirilen modellerin saha performansı, veri sızıntısını engelleyen 18-Katlı Ardışık Pencereleme çapraz doğrulama testi ile sınanmıştır. Optimize edilmiş 10 öznitelikli en iyi model mimarisi test edildiğinde; Random Forest, Gradient Boosting ve XGBoost algoritmalarının elde ettiği performans metrikleri Çizelge 3'te özetlenmiştir.

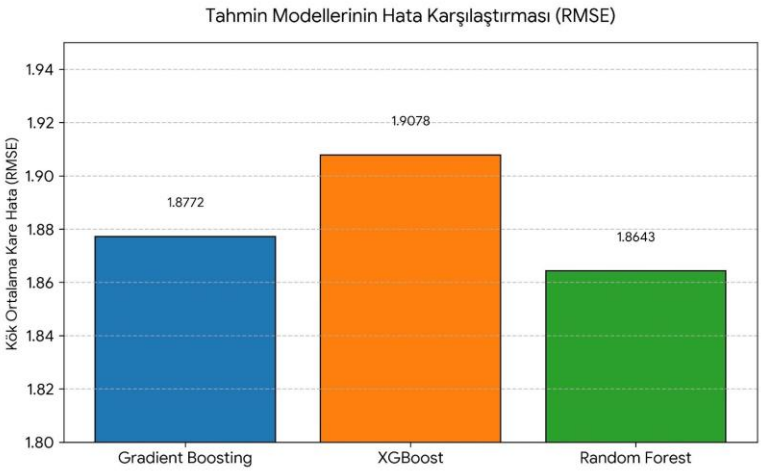
Çizelge 3. Ağaç tabanlı modellerin çapraz doğrulama performans karşılaştırması.

Model	**Ortalama Mutlak Hata (MAE)**	**Kök Ortalama Kare Hata (RMSE)**	**R-Kare (R^2)**
Gradient Boosting	1,5208	1,8772	0,7972
XGBoost	1,5247	1,9078	0,7887
Random Forest	1,4967	1,8643	0,7991

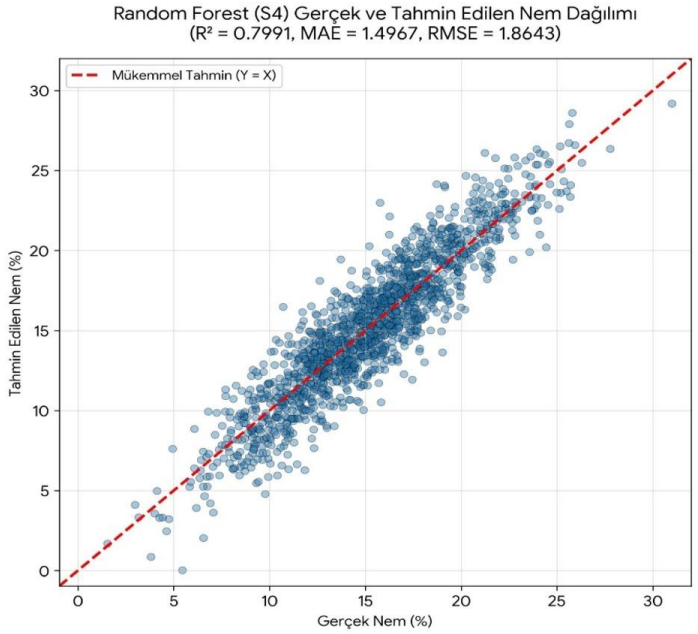
Çizelge 3 incelendiğinde, Random Forest algoritmasının tüm hata metriklerinde en düşük değerleri (MAE = 1,4967; RMSE = 1,8643) ve en yüksek açıklayıcılık oranını (R^2 = 0,7991) elde ederek çalışmanın ana tahmin modeli olarak öne çıktığı görülmektedir. Baz modele (t-1) kıyasla Random Forest'ın RMSE değerinde sağladığı iyileşme yaklaşık %30,4 seviyesindedir. Modellerin karşılaştırmalı R^2 performansları Şekil 3'te, RMSE hata dağılımları Şekil 4'te, Random Forest modelinin gerçek ve tahmin edilen nem değerleri dağılımı ise Şekil 5'te sunulmuştur.



Şekil 3. Tahmin modellerinin performans karşılaştırması (R^2).



Şekil 4. Tahmin modellerinin hata karşılaştırması (RMSE).



Şekil 5. Random Forest (S4) modeli gerçek ve tahmin edilen nem değerleri dağılımı.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada geliştirilen üç ağaç tabanlı algoritmanın (Random Forest, Gradient Boosting, XGBoost) da yaklaşık 0,80 R^2 sınırına yakın bir performansta durması, çalışmanın en dikkat çekici bulgularından biridir. Bu sonuç, düşük maliyetli sensör verilerinin meteorolojik parametrelerle desteklenmesinin malzeme nemi tahmininde anlamlı bir katkı sağladığını, ancak bu katkının belirli bir sınırda kaldığını göstermektedir. Modellerin açıklayamadığı geriye kalan varyansın; fırın ısı rejimleri, değirmen besleme hızları ve üretim dur-kalk süreçleri gibi doğrudan mekanik proses dinamiklerinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Ancak bu çalışma kapsamında proses değişkenleri veri setine dahil edilmediğinden, bu açıklama doğrudan test edilmiş bir sonuç değil, bulgulara dayanan bir yorum niteliğindedir.

Elde edilen bulgular, hava sıcaklığı ile malzeme nemi arasında gecikmeli bir ilişki, toprak nemi ile ise güçlü ve tutarlı bir pozitif ilişki olduğunu göstermektedir. Değişken önem analizinde toprak nemi gecikmeli değişkeninin de yüksek katkı sunması, çevresel sinyalin yalnızca sıcaklık kaynaklı olmadığına, saha nemliliğinin de tahmin gücüne katkıda bulunduğuna işaret etmektedir.

Sonuç olarak bu çalışma, endüstriyel bentonit üretiminde ürün neminin yalnızca meteorolojik koşullara değil, aynı zamanda proses parametrelerine de bağlı olduğunu göstermektedir. Meteorolojik veriyle desteklenen düşük maliyetli sensörler, sınırlı bir doğrulukla da olsa çevrim içi nem izleme sistemlerine değerli bir katkı sağlayabilir; ancak yüksek doğruluklu bir tahmin modeli için meteorolojik verilerin proses verileriyle (besleme hızı, kurutma sıcaklığı, dur-kalk süreleri vb.) birlikte değerlendirilmesi gerektiği değerlendirilmektedir. Gelecek çalışmalarda proses değişkenlerinin veri setine eklenmesi, kalan varyansın kaynağının daha kesin biçimde belirlenmesini sağlayacaktır.

5. KAYNAKLAR

Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, New York.

Hauke, J., Kossowski, T., 2011. Comparison of values of Pearson's and Spearman's correlation coefficients on the same sets of data. *Quaestiones Geographicae*, 30(2), 87–93.

Mukaka, M.M., 2012. Statistics corner: A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Medical Journal*, 24(3), 69–71.

Murray, H.H., 2007. Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite–sepiolite, and common clays. *Applied Clay Science*, 38, 3–5.

Nguyen, T.T., Ngo, H.H., Guo, W., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Nguyen, C.T., Zhang, J., Liang, S., Bui, X.T., Hoang, N.B., 2022. A low-cost approach for soil moisture prediction using multi-sensor data and machine learning algorithm. *Science of the Total Environment*, 833, 155066.

Yamamoto, K., Togami, T., Yamaguchi, N., Ninomiya, S., 2017. Machine learning-based calibration of low-cost air temperature sensors using environmental data. *Sensors*, 17(6), 1290.

Şile Bölgesi (İstanbul) Seramik Killerinde Kalite İyileştirmesi ve Sonuçların Mineralojik, Kimyasal ve Seramik Özellikler Açısından Değerlendirilmesi

Sıla Edanur Kahveci[1*], Manolya Gargacı[1], Bala Ekinci Şans[1], Gökhan Şans[1], Şevket Taşbaşı[2]

[1]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul*

[2]*Etiler Madencilik A.Ş., İstanbul*

**Sorumlu yazar: kahveci21@itu.edu.tr*

ÖZET

Şile Havzası (İstanbul), Türkiye ve Avrupa seramik ile refrakter sanayileri için önemli hammadde kaynaklarından biridir. Bu çalışmada, büyük ölçüde Neojen yaşlı çökellerden oluşan Şile Havzası'ndaki Akpınar Tepe, Meşe Tepe ve Kirazlar Tepe kesitlerinden derlenen orta ve yüksek kaolinit içerikli killerin jeolojik, mineralojik, jeokimyasal ve teknolojik özellikleri incelenmiş; ayrıca eleme ve yıkama ile gerçekleştirilen zenginleştirme işleminin seramik performansına etkisi değerlendirilmiştir. XRD analizleri, killerin başlıca kaolinit (% 25–70), kuvars (% 10–45), illit-mika (<% 5–25), simektit (<% 5–25) ve feldispattan (% 0–15) oluştuğunu, bunlara az miktarda siderit ve anatasın (< %3) eşlik ettiğini göstermektedir. Malzeme karakterizasyonu kapsamında nem (% 1.00–5.06), karbon (% 0.10–0.30), kükürt (% 0.0002–0.37), viskozite (2.00–2.15 cp), tane boyu dağılımı [d(0,1): 1.33–2.15 µm, d(0,5): 6.19–11.05 µm, d(0,9): 26.73–97.07 µm] ve Atterberg limitleri (LL: % 38–72; PI: % 18.90–41.90) belirlenmiştir. Yaklaşık % 85 verimle gerçekleştirilen zenginleştirme işlemi, kaolinit içeriğini % 7–35 oranında artırmış ve seramik özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. Kuru mukavemet 30.3–46.3 kg/cm²'den 37.4–53.5 kg/cm²'ye yükselirken, su emme değerleri genel olarak azalmış ve pişmiş ürünler daha açık ve daha homojen bir renk kazanmıştır. Pişirim küçülmesi, tüvenan killerde % 6.91–13.04, zenginleştirilmiş ürünlerde ise % 7.12–11.88 aralığında belirlenmiştir. Sonuçlar, kaolinit zenginleşmesinin mukavemeti artırdığını, su emmeyi azalttığını ve renk homojenliğini iyileştirerek killerin teknolojik performansını geliştirdiğini göstermektedir. Şile Neojen Havzası'ndaki kaolinitik killer, seramik hammaddesi açısından önemli bir potansiyele sahip olup uygulanan zenginleştirme yönteminin endüstriyel ölçekte değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Şile, Seramik kili, Kaolinit, Kil zenginleştirme, Seramik özellikleri.*

ABSTRACT

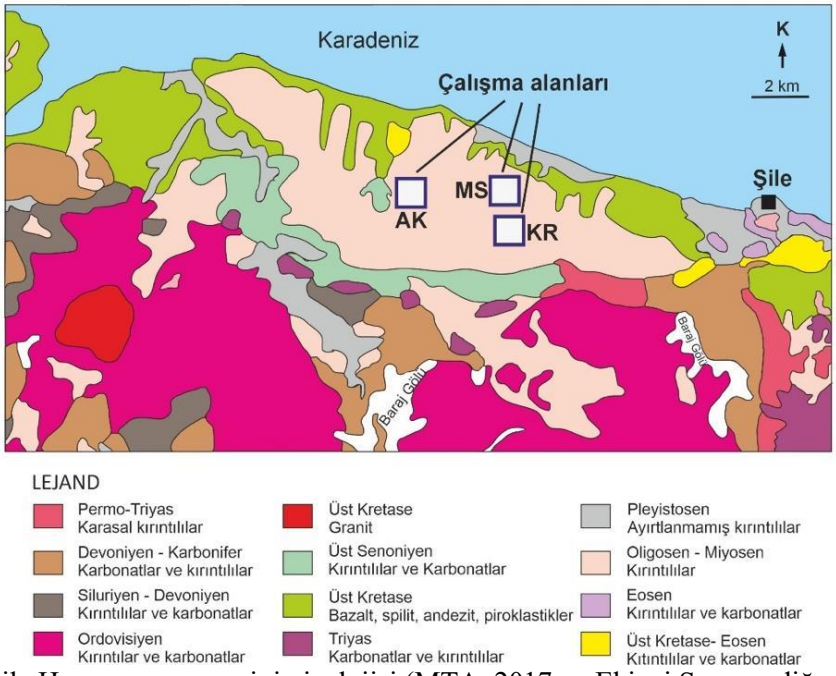
The Şile Basin (İstanbul) is one of the major sources of raw materials for the ceramic and refractory industries in Türkiye and Europe. In this study, the geological, mineralogical, geochemical, and technological properties of clays with moderate to high kaolinite content—sampled from the Akpınar Tepe, Meşe Tepe, and Kirazlar Tepe sections within the Şile Basin composed largely of Neogene-age deposits—were investigated; additionally, the effect of beneficiation via screening and washing on ceramic performance was evaluated. XRD analyses show that the clays consist mainly of kaolinite (25–70 %), quartz (10–45 %), illite-mica (<5–25 %), smectite (<5–25 %), feldspar (0–15 %), with minor siderite and anatase (<3 %). Material characterization included moisture (1.00–5.06 %), carbon (0.10–0.30 %), sulfur (0.0002–0.37 %), viscosity (2.00–2.15 cp), particle size distribution [d(0.1): 1.33–2.15 µm, d(0.5): 6.19–11.05 µm, d(0.9): 26.73–97.07 µm], and Atterberg limits (LL: 38–72 %; PI: 18.90–41.90). Beneficiation achieved approximately 85 % recovery and increased the kaolinite content by 7–35%, resulting in improved ceramic properties. Dry strength increased from 30.3–46.3 to 37.4–53.5 kg/cm², while water absorption decreased overall and the fired products exhibited lighter and more homogeneous color. Firing shrinkage remained within the ranges of 6.91–13.04 % for raw clays and 7.12–11.88 % for beneficiated products. These results demonstrate that kaolinite enrichment enhances the technological performance of the clays by improving strength, reducing water absorption, and increasing color uniformity. The kaolinitic clays of the Şile Neogene Basin represent a promising ceramic raw material, and the applied beneficiation method has potential for industrial-scale utilization.

Keywords: *Şile Neogene Basin, Ceramic clay, Kaolinite, Clay beneficiation, Ceramic properties.*

1. GİRİŞ

Şile Havzası (KD İstanbul), kil türü ve rezervi açısından ülkemizin en önemli seramik hammaddesi alanı olup, ihracatın yanısıra ülkemiz seramik sektörünün hammadde ihtiyacının büyük bölümünü karşılamaktadır. Havza killerinde kalitenin artırılmasına yönelik çalışmalar önem taşımaktadır. Havza, Neojen döneminde (bazı çalışmacılar tarafından Geç Oligosen ve sonrasında) paleo-topografyanın kontrolünde gelişmiş farklı boyutlardaki çökelme çanaklarını barındıran yaklaşık 50 m kalınlıkta kil-kum-kömür çökel istifidir (Arkun, 1985; Özdamar, 1998; Gedik ve diğ., 2005; Özgül, 2011; Genç, 2019; Esenli ve Ekinci Şans, 2023; Ekinci Şans ve diğ., 2025). Havza çökellerinin büyük bölümü Mesozoyik yaşlı (Üst Kretase), çoğunlukla andezitik volkanik kayaçlar üzerinde, güney kesimlerinde ise ağırlıklı olarak arkozik kumtaşlarından oluşan Paleozoyik yaşlı birimler üzerinde uyumsuz olarak bulunur (Şekil 1; MTA, 2017). Havza istifi Gedik ve diğ. (2005) tarafından Meşetepe Formasyonu, Özgül (2011) tarafından ise İstanbul Formasyonu (Geç Oligosen-Orta Miyosen) olarak adlanmıştır.

Bu çalışmada, İstanbul Formasyonu'nun Avcıkoru kuzey çevresinde yayılım gösteren kil-kum-kömür seviyeleri ele alınmıştır. Bu istif, çalışma alanları ve yakın çevresinde Üst Kretase yaşlı Sarıyer Grubu-Garipçe Formasyonu'nun volkanikleri (Keskin ve diğ., 2003) üzerinde uyumsuz olarak yer alır. Bölgede; Akpınar Tepe Alanı (AK), Meşe Tepe Alanı (MS) ve Kirazlar Tepe Alanı (KR) olarak adlanan üç farklı lokasyonda dikey değişimler incelenmiştir (Şekil 1). Çalışmanın amacı üç farklı dikme kesitte litolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri belirlemek, farklılıkları ortaya koymak ve seçilen örneklerin teknolojik ve seramik özelliklerini ortaya koymaktır. Çalışmanın diğer amacı ise orta ve yüksek kaolinit içerikli tüvanan örneklerde süzme işlemi sonrası elde edilen zenginleştirilmiş ürünlerin seramik özelliklere etkisinin araştırılmasıdır.



Şekil 1. Şile Havzası ve çevresinin jeolojisi (MTA, 2017 ve Ekinci Şans ve diğ., 2025'den değiştirilerek alınmıştır) ve çalışma alanlarının (Akpınar Tepe: AK, Meşe Tepe: MS ve Kirazlar Tepe: KR) yerleri.

2. ANALİTİK YÖNTEMLER

Çalışma kapsamında üç ocak kesitinin ölçülü litostratigrafik kesiti yapılmış ve örnekler derlenmiştir. Garipçe Formasyonu örnekleri petrografik-polarizan mikroskopla (Leica), İstanbul Formasyonu örnekleri X-ışınları kırınımı (XRD) ile (Bruker D8 Advance-difraktometre) tanımlanmış (İTÜ- X-Işınları Laboratuvarı) ve mineral oranları ise şiddetler oranı metoduyla (Chung, 1975) tahmin edilmiştir. Jeokimyasal analizler X-ışınları floresans (XRF) yöntemiyle Bruker S8 Tiger cihazında yapılmıştır (İTÜ- Jeokimyasal Analiz Laboratuvarı). Örneklerin toplam karbon ve toplam kükürt içerikleri Eltra marka CS-580 model karbon-kükürt analizöründe yanma-kızılötesi absorpsiyon yöntemi ile belirlenmiştir (İTÜ- Cevher Hazırlama Laboratuvarları).

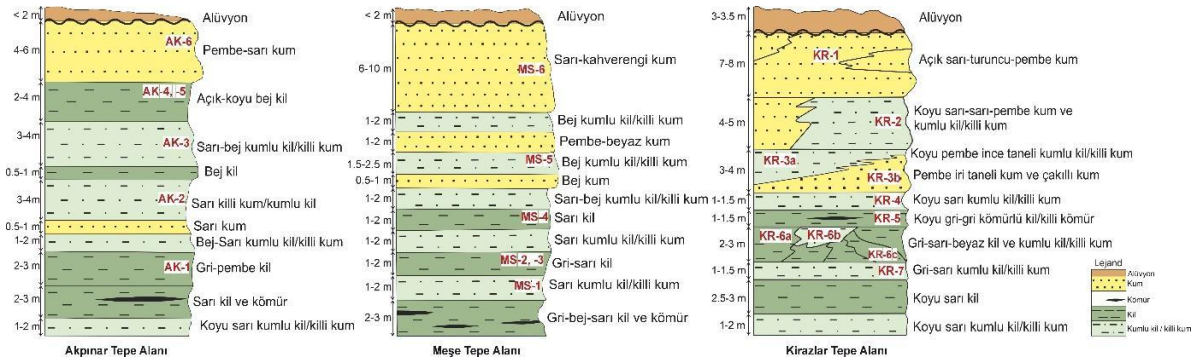
Örneklerin tane boyu ve özgül yüzey alanı (m^2/g) ölçümleri Malvern Mastersizer 2000 marka lazer kırınım cihazı kullanılarak yapılmıştır (İTÜ- Yüzey Kimyası ve Reoloji Laboratuvarları). Ölçümler, 0.02-2000 µm aralığında, 2000 rpm hızda ve kilin topaklanmasını önlemek için 20 saniyelik ultrasonik dispersiyon uygulanarak alınmıştır. Her örnek için 10 saniye aralıklarla üç ölçüm alınıp ortalamalar üzerinden %10 [d (0.1)], %50 [d (0.5)] ve %90 [d (0.9)] tane boyut değerleri hesaplanmıştır. Viskozite deneyleri Fann marka 35SA model viskozimetre cihazında yapılmıştır (İTÜ- Yüzey Kimyası ve Reoloji Laboratuvarları). Elde edilen değerlerden hesaplamalar kullanılarak plastik ve görünür viskozite sonuçları belirlenmiştir.

Örneklerin Atterberg limit değerleri; likit limit (LL), plastisite (PL) ve plastisite indeksi (PI) TS 1900-1 standartlarına göre belirlenmiştir (İTÜ- Jeomekanik Laboratuvarı). Örneklerde 63 µm boyutlu elekte gerçekleştirilen proses ile kaolinitçe zenginleşme ve verimlilik hesaplanmıştır. Tüvenan ve zenginleştirilmiş örneklerde seramik testleri (kuru mukavemet, pişirim küçülmesi, su emme, ateş zayiatı ve renk ölçüm değerleri) TS EN ISO 10545-3 (2018); TS EN ISO 10545-4 (2019) ve TS EN ISO 10545-16 (2011) standartlarına göre belirlenmiştir (Etiler Madencilik- Seramik Hazırlama Laboratuvarı).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Optik-polarizan mikroskop incelemelerine göre çalışma alanındaki temel kayaçlar (Üst Kretase-Garipçe Formasyonu) büyük ölçüde alterasyona uğramış başlıca andezit ve bazaltik andezit bileşimindedir. Kayaçlarda porfirik doku yaygın olarak gözlenmiş olup, özellikle plajiyoklaz minerallerinde ayrışma ve kil mineral dönüşümleri vardır, mafik minerallerde opaklaşma ve diğer bazı bozunma izleri (piroksenlerde amfibolleşme, amfibollerde kloritleşme gibi) tespit edilmiştir.

Çalışma alanlarında, İstanbul Formasyonu içerisindeki üç litostratigrafik kesit (AK, MS ve KR) arasında litolojik dağılım, kalınlık ve süreklilik farklılıkları belirlenmiş olsa da, genel benzerlik vardır. Kesitler yaklaşık 20-30 m arası kalınlıktadır ve kil, kum, kumlu kil / killi kum ve kömür seviyelerinden oluşurlar. Genel olarak, kesitlerin alt düzeyleri kil ve kömür içeriklidir (Şekil 2). Havzadaki kil ve kömür bakımından zengin alt kısmın sığ göl-lagün-bataklık ortamında biriktiğini bildirilmiştir (Ece ve diğ., 2003; Özdamar ve diğ., 2007; Ekinci-Şans ve diğ., 2025). Kesitlerin üst düzeyleri ise kumca zengindir.



Şekil 2. Akpınar Tepe (AK), Meşe Tepe (MS) ve Kirazlar Tepe (KR) kesitlerinin litostratigrafileri.

Örnekler genelindeki tüm kaya mineralojik bileşimleri (XRD); % 25-70 kaolinit, % <5-25 simektit, % <5-25 illit-mika, % 10-45 kuvars, % 0-15 feldispat, % 0-<3 siderit ve % 0-<3 anatas şeklindedir (Çizelge 1). Ayrıca, kil fraksiyonu çalışmalarının sonuçlarından illit-mika bileşeninin illit fazında olduğu belirlenmiştir. Kaolinit yaklaşık 7-7.2 Å ve 3.57 Å pikleriyle, illit yaklaşık 10 Å ve 5 Å pikleriyle ve simektit yaklaşık 15 Å pikiyle belirgindirler. Bazı örneklerde kaolinit içeriğinin yüksek olduğu, buna karşılık kuvars içeriklerinin değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Seçilmiş üç örnek için kimyasal analiz (ana oksitler) sonuçları Çizelge 2'de görülmektedir. SiO_2 ve Al_2O_3 değerleri kaolinit ve kuvars mineral oranlarına bağlıdır, simektit, illit-mika, feldispat ve siderit varlıkları ise en fazla K_2O, MgO ve Fe_2O_3 üzerinde etkilidir.

Çizelge 1. AK, MS ve KR kesitlerinde, İstanbul Formasyonu'nun kil ve kumlu kil / killi kum seviyelerine ait örneklerin mineralojik bileşimleri ile minerallerin tahmini oranları (%, ağırlıkça).

Örnek	Kaolinit	İllit	Simektit	Kuvars	Feldspat	Siderit	Anatas
AK-1	40-45	10-15	15-20	25-30	<3	-	<3
AK-3	25-30	20-25	-	40-45	10-15	-	-
MS-1	35-40	15-20	-	40-45	-	-	-
MS-3	65-70	5-10	10-15	10-15	<3	-	<3
KR-6a	60-65	<5	20-25	10-15	<3	<3	-
KR-7	35-40	15-20	<5	40-45	<3	-	-

Çizelge 2. Çalışma alanlarına ait yüksek kil içerikli örneklerin majör oksit, klor ve ateş kaybı (A.K.) değerleri (%).

Örnek	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3	SO_3	Cl	A.K.
AK-1	65,15	21,08	1,28	2,08	0,07	2,05	0,08	0,46	0,01	0,01	0,06	0,01	7,49
MS-3	53,99	28,39	1,27	2,39	0,06	2,05	0,16	0,48	0,01	0,01	0,06	0,01	10,89
KR-6a	52,00	27,75	1,21	3,44	0,08	1,98	0,40	0,91	0,01	0,02	0,31	0,01	11,71

Çalışma alanlarından seçilen orta-yüksek kil içerikli örneklerin nem, karbon (C), kükürt (S) değerleri, plastik viskozite (PV) ve görünür viskozite (GV) değerleri, özgül yüzey alanları (ÖYA) ve % 10, 50 ve 90 oranındaki malzemelerinin tane boyut üst sınırları ile likit limit (LL), plastik limit (PL) ve plastisite indisi (PI) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Nem, karbon ve kükürt analizleri, örneklerin mineralojik bileşimleri ve çökelme ortamı ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Karbon içerikleri tüm örneklerde dar bir aralıkta değişim gösterirken, kükürt içerikleri örnekler arasında belirgin farklılıklar sunmuştur. AK-1, AK-3, MS-1 ve MS-3 örneklerinde çok düşük kükürt değerleri karasal veya tatlı su koşullarını işaret ederken, KR-7 örneğinde belirlenen yüksek kükürt içeriği sülfatça zengin denizel ortam etkisini göstermektedir.

Yüksek kil içerikli AK-1, MS-3 ve KR-6a kodlu örneklerde mineraloji, tane boyutu ve görünür viskozite arasında doğrudan ilişki vardır. İnce tane boyutu oranı arttıkça viskozite değerleri artmıştır. MS-3 kodlu örnek en yüksek görünür viskozite değerine (2.15 cp) sahiptir. Örneklerin tane boyu dağılımları; d(0,1): 1.33-2.15 µm, d(0,5): 6.186-11.051 µm ve d(0,9): 26.73-97.07 µm'dur. Buna göre, örnekler yaklaşık 40 µm altı boyutludur, malzemenin % 50'si ise 10 µm altı boyutludur. ÖYA değerleri ise 1.24-1.76 m^2/g arasında değişmektedir. Atterberg limitlerinin tane boyutu ve ÖYA kısmen ilişkili ama mineralojik bileşim ile daha önemli ilişkili olduğu görülmüştür. Plastisitenin simektit miktarı ile arttığı, kaolinit ve illitin etkisinin ise sınırlı olduğu belirlenmiştir. Simektit içermeyen örneklerde (AK-3 ve MS-1 kodlu örnekler), LL: % 47, PL: % 23,72 ve PI: 23.28 iken % 5-25 arasında simektit içeren AK-1, MS-3, KR-6a ve KR-7 kodlu örneklerde sırasıyla; LL: % 60, PL: % 27,90 ve PI: 32.10'dur. Diğer taraftan, en ince taneli örnekler her zaman en yüksek plastisiteyi göstermemiştir. Bazı örneklerdeki yüksek ÖYA değerleri, toplam kil mineral oranı ve daha ziyade de simektit varlığı ile ilişkili görülmektedir.

Çizelge 3. Çalışma alanlarından seçilen orta-yüksek kil içerikli örneklerin nem içerikleri; karbon (C) ve kükürt (S) değerleri. Seçilmiş üç örnekte plastik viskozite (PV) ve görünür viskozite (GV) değerleri. Örneklerin özgül yüzey alanları (ÖYA) ve % 10, 50 ve 90 oranındaki malzemelerinin tane boyut üst sınırları. Örneklerin likit limit (LL), plastik limit (PL) ve plastisite indisi (PI) değerleri.

Örnek	Nem (%)	C (%)	S (%)	PV (cp)	GV (cp)	ÖYA (m^2/gr)	d(0.1) (μm)	d(0.5) (μm)	d(0.9) (μm)	LL (%)	PL (%)	PI
AK-1	2.28	0,15	0,01	2	2	1.47	1.852	6.548	26.726	43	21.63	21.37
AK-3	1.00	0,10	0,0006			1.32	1.755	11.051	34.809	56	28.34	27.66
MS-1	1.13	0,19	0,0002			1.30	2.080	8.621	35.844	38	19.10	18.90
MS-3	3.82	0,21	0,0003	1.3	2.15	1.76	1.326	6.186	28.489	68	31.30	36.70
KR-6a	5.06	0,30	0,03	2	2.05	1.31	1.928	9.379	29.384	72	30.51	41.49
KR-7	2.25	0,12	0,37			1.24	2.114	7.737	97.074	57	28.14	28.86

63 μm boyutlu elek ile yapılan zenginleştirme işlemi sonrasında AK-1 kodlu örneğin mineralojik bileşimi "kaolinit (55-60) + illit (<5) + simektit (5-10) + kuvars (25-30) + feldspat (<3) + anatas (<3) + siderit (<3)" olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, Çizelge 1'de verilen tüvanan örnek bileşimi ile karşılaştırıldığında kaolinit oranı % 42,5'ten % 57,5'e çıkarak % 35 oranında kaolinitçe zenginleşme meydana gelmiştir. MS-3 kodlu örneğin zenginleştirme işlemi sonrası bileşimi "kaolinit (70-75) + illit (<5) + simektit (5-10) + kuvars (15-20) + feldispat (<3) + anatas (<3) + siderit (<3)" şeklindedir ve kaolinitçe % 7 artış elde edilmiştir. Benzer olarak; KR-6a kodlu örneğin zenginleştirme sonrası bileşimi "kaolinit (65-70) + illit (--) + simektit (15-20) + kuvars (10-15) + feldispat (<3) + siderit (<3)" şeklinde olup, kaolinitçe % 8 artış meydana gelmiştir. Öte yandan, verimin zenginleştirilmiş örneklerde yaklaşık % 85 olması (AK-1 için % 86; diğer iki örnekte % 85), işlemin hammadde kaybını sınırlı tuttuğunu göstermiştir.

SiO_2 içeriği süzme sonrası zenginleştirilmiş AK-1, MS-3 ve KR-6a kodlu örneklerde sırasıyla; % 61,89, 51,99 ve 53,44 ve Al_2O_3 içeriği ise sırasıyla; % 22,29, 28,34 ve 26,76'dir. SiO2 zenginleştirilmiş örneklerde tüvenan örneklere nazaran azalırken, Al_2O_3 aynı kalmış ya da az oranda artmıştır. Ancak, bu değer KR-6a (SM) kodlu örnekte tüvenan örneğe göre az oranda da olsa azalma göstermiştir. Diğer ana oksitler açısından da KR-6a kodlu örnek dışındaki diğer iki örnekte Fe_2O_3, Na_2O, CaO, MgO içeriklerinde artış meydana gelmiştir

Kaolinitçe zenginleşme, seramik özelliklere doğrudan yansımış; su emme değerlerinde azalma, kuru mukavemette artış ve pişirim küçülmesinde daha uygun davranışlar gözlenmiştir (Çizelge 4). Seramik testleri, zenginleştirme sonrası kuru mukavemet değerlerinin tüm örneklerde arttığını ve en yüksek dayanımın 46,3 kg/cm²'den 53,5 kg/cm²'ye artış ile KR-6a kodlu örnekte ortaya koymuştur. Jeokimyasal veriler ile birlikte değerlendirildiğinde, yüksek Al_2O_3 ve kaolinit içeriğine sahip örneklerin seramik performansının daha iyi olduğu görülmektedir. Özellikle MS-3 ve KR-6a kodlu örneklerde yüksek kaolinit oranları ile birlikte yeterli mekanik dayanım ve uygun teknolojik özellikler elde edilmiştir.

MS-3 kodlu örnekte düşük su emme ve yüksek dayanım birlikte gelişmiş, AK-1 kodlu örnekte ise kuvars ve kil dışı bileşenlerin etkisine rağmen süzme sonrası belirgin bir kalite artışı izlenmiştir (Çizelge 4). Pişirim sonrası renk ölçüm değerleri ise, örneklerin mineralojik bileşimi ile doğrudan ilişkili olup özellikle kaolinit, kuvars ve Fe içerikli bileşenler tarafından kontrol edilmektedir. Kaolinit oranı yüksek olan MS-3 ve KR-6a kodlu örnekler daha yüksek L değerleriyle açık krem-bej tonlarında ve daha homojen renk özellikleri göstermiştir (Çizelge 4). Buna karşılık kuvars oranı yüksek AK-1 kodlu örnekte daha düşük L değerleri ve görece daha koyu tonlar belirlenmiştir. Zenginleşen örneklerde ise L değerlerinin arttığı, renklerin daha açık ve homojen hale geldiği gözlenmiştir. Genel olarak, kaolinit artışı açık renk gelişimini desteklerken, kuvars ve Fe içeriği renk koyulaşmasına neden olmuştur.

Çizelge 4. Tüvenan (T) ve zenginleştirilmiş (Z) örneklerin kuru mukavemet, pişirim küçülmesi, su emme, ateş zayiatı ve renk ölçüm değerleri. (L: + açıklık, - koyuluk; a: + kırmızı, - yeşil; b: + sarı, - mavi).

Örnek	Kuru Mukavemet (kg/cm²)	Pişirim Küçülmesi (%)	Su Emme (%)	LOI (%)	Renk (L)	Renk (a)	Renk (b)
KR-6a (T)	46,3	12,27	0,15	10,04	67,45	1,74	19,34
KR-6a (Z)	53,5	11,88	0,3	11,13	69,06	2,1	19,31
MS-3 (T)	41,6	13,04	0,06	11,13	69,43	1,5	21,11
MS-3 (Z)	48,9	11,7	0,04	10,93	65,09	1,38	18,2
AK-1 (T)	30,3	6,91	4,69	7,4	77,31	4,41	22,78
AK-1 (Z)	37,4	7,12	3,95	7,4	76,42	3,84	23,73

4. SONUÇLAR

Çalışma alanlarında, Üst Kretase yaşlı Garipçe Formasyonu'na ait temel kayaçlar büyük ölçüde alterasyona uğramış olup, başlıca andezit ve kısmen bazaltik andezit bileşimindedir. Bunlar üzerinde uyumsuzlukla yer alan İstanbul Formasyonu'nun Akpınar Tepe, Meşe Tepe ve Kirazlar Tepe alanlarında, yaklaşık 25-30 m kalınlıktaki kesitler kil, kum, kumlu kil / killi kum ve kömür seviyelerinden oluşur; altta kilce, üstte kumca zengindir.

Kesitlerdeki kil (+ kumlu kil /killi kum) seviyelerinin mineralojik bileşimi başlıca kaolinit, yanısıra illit ve simektit türü kil mineralleri ile kil dışı mineraller olarak; başlıca kuvars, yanısıra ihmal edilir oranlarda feldispat, siderit ve anatastan oluşmaktadır. Bu bileşim örneklerin kimyasını da etkilemiştir. Kükürt içeriklerindeki değişimlerin çökelme ortamlarındaki farklılıklarla ilişkili olabileceği düşünülmüştür.

Atterberg limit değerleri üzerinde mineralojik bileşimin, özellikle simektit içeriğinin, tane boyutundan daha etkili olduğu belirlenmiştir. Mineralojik bileşim, tane boyutu ve görünür viskozite arasında ilişki vardır. İnce tane boyutu oranı arttıkça viskozite değerleri yükselmektedir. 63 µm boyutlu elek ile gerçekleştirilen zenginleştirme sonucunda kaolinit oranları % 7-35 oranında artmış ve yaklaşık % 85 verim elde edilmiştir. Zenginleştirme ile seramik özellikler üzerinde olumlu etkiler sağlanmıştır; su emme değerleri azalmış, kuru mukavemet değerleri artmış ve pişirim davranışları iyileşmiştir. Kaolinitçe zengin örneklerde daha açık ve homojen renkler gelişirken, kuvars ve demir içeriği yüksek örneklerde daha koyu renkler gözlenmiştir.

Sonuçlar, çalışma alanı kaolinitik killerinin seramik sanayisinde kullanılabilir nitelikte olduğunu ve uygulanan zenginleştirme yönteminin seramik kalitesini artırdığını göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

Arkun, O., 1985. İstanbul Şile Avcıkoru–Karakiraz Köyleri kil-kömür-kum sahaları. 2. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 24-27 Eylül, 1985, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 405–416.

Chung, F.H., 1975. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. Journal of Applied Crystallography, 8(1), 17–19.

Ece, Ö.I., Nakagawa, Z., Schroeder, P.A., 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in Şile Region, northern Istanbul, Turkey. Part I. Clay mineralogy. Clays and Clay Minerals, 51, 675–688.

Ekinci Şans, B., Sarıkaya, O., Esenli, F., Özdamar, Ş., Tunçdemir, H., Karadoğan, Ü., Kumral, M., 2025. Mineralogy and geochemistry of kaolinitic clays in the Şile Neogene Basin (İstanbul, Türkiye). Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 178, 14–32.

Esenli, F., Ekinci Şans, B., 2023. İstanbul Tersiyer birimlerinin kil mineralojisi. İstanbul'un Jeolojisi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 14-15 Aralık, 2023 İstanbul, 203–209.

Gedik, İ., Pehlivan, Ş., Timur, E., Duru, M., Altun, İ., Akbaş, B., Özcan, İ., Alan, İ., 2005. Kocaeli Yarımadasının Jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No: 10774, Ankara.

Genç, C., 2019. Şile Bölgesi kil ve kumlarının başta seramik sektörü olmak üzere ilgili diğer sektörler için ekonomik öneminin ortaya konulması. Seramik Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi, Rapor, 54 s.

Keskin, M., Ustaömer, T., Yeniyol, M., 2003. İstanbul kuzeyinde yüzeylenen Üst Kretase yaşlı volkano-sedimanter birimlerin stratigrafisi, petrolojisi ve tektonik ortamı. İstanbul'un Jeolojisi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İstanbul, 23–35.

MTA, 2017. 1:250,000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası. MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.

Özdamar, Ş., 1998. Avcıkoru–Domalı–Sofular Yöresi (Şile–İstanbul) kömür altı killerinin mineralojik incelemesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özdamar, Ş., Ece, Ö.I., Kayacı, K., Küçüker, A.S., 2007. Mineralogical and technological properties of underclays in Şile region, İstanbul, Turkey. Industrial Ceramics, 27(3), 1–11.

Özgül, N., 2011. İstanbul İl alanının jeolojisi. İstanbul Büyükşehir Belediyesi Deprem ve Zemin İnceleme Müdürlüğü, İstanbul Kent Jeolojisi Projesi, İstanbul.

TS 1900-1, 2006. İnşaat mühendisliğinde zemin laboratuvar deneyleri. Bölüm 1: Fiziksel özelliklerin tayini. Türk Standartları Enstitüsü, International Organization for Standardization, Ankara.

TS EN ISO 10545-16, 2011. Ceramic tiles – Part 16: Determination of small colour differences. Türk Standartları Enstitüsü / International Organization for Standardization, Ankara.

TS EN ISO 10545-3, 2018. Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. Türk Standartları Enstitüsü / International Organization for Standardization, Ankara.

TS EN ISO 10545-4, 2019. Ceramic tiles – Part 4: Determination of modulus of rupture and breaking strength. Türk Standartları Enstitüsü / International Organization for Standardization, Ankara.

Cilt Sağlığı İçin İlaç Taşıyıcısı Olarak Montmorillonit

Montmorillonite as a Drug Carrier for Skin Health

Birgül Benli[1,2*], Sümeyra Köse[2,3], Özgül Gök Özatay[4], Sefer Baday[5], Mao Quan Chu[6], Orhan Özdemir[1], Chun Hui Zhou[7*]

[1]*Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye*

[2]*Nanobilim ve Nanomühendislik Programı, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye*

[3]*Creavit R&D Center, Çanakçılar Ceramic, Zonguldak, Türkiye*

[4]*Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Acıbadem Mehmet Ali Aydınlar Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

[5]*Bilişim Uygulamaları Anabilim Dalı, Bilişim Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye*

[6]*School of Life Sciences and Technology, Tongji University, Shanghai, China*

[7]*College of Chemical Engineering, State Key Laboratory of Green Chemical Synthesis and Conversion, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China*

**Sorumlu yazar: benli@itu.edu.tr ve clay@zjut.edu.cn*

ÖZET

Montmorillonit, sağlık ve kozmetik alanlarında giderek artan ilgi gören doğal tabakalı kil minerallerinden biridir. Geleneksel olarak arındırıcı, adsorban ve detoksifiye edici özellikleriyle bilinen bu mineral, günümüzde yalnızca pasif bir yardımcı madde olarak değil, sağlık ve kozmetik uygulamalarda kontrollü salım sağlayabilen fonksiyonel bir mineral taşıyıcı olarak değerlendirilmektedir. Yüksek özgül yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, şişme davranışı, negatif yüzey yükü ve yüzey/arayüzey etkileşimlerine açık yapısı sayesinde montmorillonit; ilaç molekülleri, kozmetik aktif bileşenler, vitaminler, bitkisel ekstraktlar ve antimikrobiyal ajanlarla etkileşime girebilmektedir. Bu özellikler, aktif maddelerin yüzeye adsorplanmasına, tabakalar arasına yerleşmesine ve uygun ortam koşullarında kontrollü salım gösterecek şekilde yapıya tutunmasına olanak tanır. Montmorillonitin önemi, yalnızca tabakalı bir kil minerali olmasının ötesindedir. Doğal kökenli, biyodost, biyouyumlu ve uygun koşullarda çevreyle uyumlu bir nanoyapı olması, onu sentetik birçok taşıyıcı sisteme kıyasla dikkat çekici kılmaktadır. Tarih boyunca farklı sağlık, bakım ve koruyucu uygulamalarda kullanılan killer, günümüzde en eski doğal nanomalzemelerden biri olarak yeniden değerlendirilmektedir. Montmorillonit içeren ticari ürünler; cilt maskeleri, arındırıcı kozmetikler, yara bakım sistemleri, oral formülasyonlar ve kontrollü salım platformları gibi farklı uygulama alanlarında karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte, montmorillonitin biyolojik ortamlardaki etkileşimleri, parçalanma davranışı, uzun dönem biyogüvenliği ve uygulamalardaki etkin rolü hâlen ayrıntılı biçimde araştırılmalıdır. Bu çalışmanın amacı, montmorillonitin sağlık ve kozmetikteki rolünden, detoksifiye edici kil mineralinden kontrollü salım sağlayan mineral temelli taşıyıcıya kadar uzanan çok yönlü dönüşümü çerçevesinde değerlendirilmesidir. Özellikle montmorillonitin yüzey kimyası, doğal köken, biyouyumluluk ve fonksiyonel taşıyıcılık özellikleri derleme kapsamında ele alınmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Montmorillonit, doğal kil mineralleri, sağlık ve kozmetik, kontrollü salım, mineral-temelli taşıyıcı*

ABSTRACT

Montmorillonite is a natural, layered clay mineral that is attracting increasing interest in health and cosmetic applications. Traditionally known for its purifying, adsorbent, and detoxifying properties, montmorillonite is nowadays regarded not merely as a passive excipient, but also as a functional mineral carrier capable of controlled release for health and cosmetic applications. Owing to its high specific surface area, cation exchange capacity, swelling behavior, negative surface charge, and surface/interfacial reactivity, montmorillonite can interact with drug molecules, cosmetic active ingredients, vitamins, plant extracts, and antimicrobial agents. These properties enable active substances to be adsorbed onto the surface, intercalated between its layers, and released in a controlled manner under suitable conditions. The importance of montmorillonite extends beyond its layered clay structure. Its natural origin, biofriendly and biocompatible nature, and environmentally compatible nanostructure make it remarkable compared with many synthetic carrier systems. Clays, which have been used in healthcare services and protective practices throughout history, are now being re-evaluated as among the oldest natural nanomaterials. Today, montmorillonite-containing commercial products are found in facial masks, purifying cosmetics, wound care systems, oral formulations, and controlled-release platforms. However, its interactions in biological environments, degradation behavior, long-term biosafety, and active role in applications still require further research. This study evaluates the role of montmorillonite in health and cosmetics sectors, focusing on its transformation from a detoxifying clay mineral to a mineral-based controlled-release carrier. Particular emphasis is placed on the mineral's surface chemistry, natural origin, biocompatibility, and functional carrier properties.

Keywords: *Montmorillonite, natural clay minerals, health and cosmetics, controlled release, mineral-based carrier*

1. GİRİŞ

Kil mineralleri, doğal kökenleri, yaygın bulunabilirlikleri ve kendilerine özgü yüzey özellikleri nedeniyle tarih boyunca sağlık ve cilt bakımına yönelik çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Geleneksel dermokozmetik formülasyonlarda killer çoğunlukla adsorban ve absorban özelliklerinden yararlanılarak arındırıcı ajan, süspansiyon ve emülsiyon stabilizatörü veya reolojik düzenleyici olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, mineral yüzey kimyası ve nanoyapısının daha iyi anlaşılmasıyla birlikte bu doğal malzemelerin sağlık alanındaki rolü geleneksel dermokozmetik kullanımların ötesine taşınmış; ilaçların ve diğer biyoaktif bileşenlerin taşınması ve kontrollü salımında kullanılabilecek fonksiyonel malzemeler olarak araştırılmaya başlanmıştır (Park ve ark., 2016; Viseras ve ark., 2019; Khatoon ve ark., 2020).

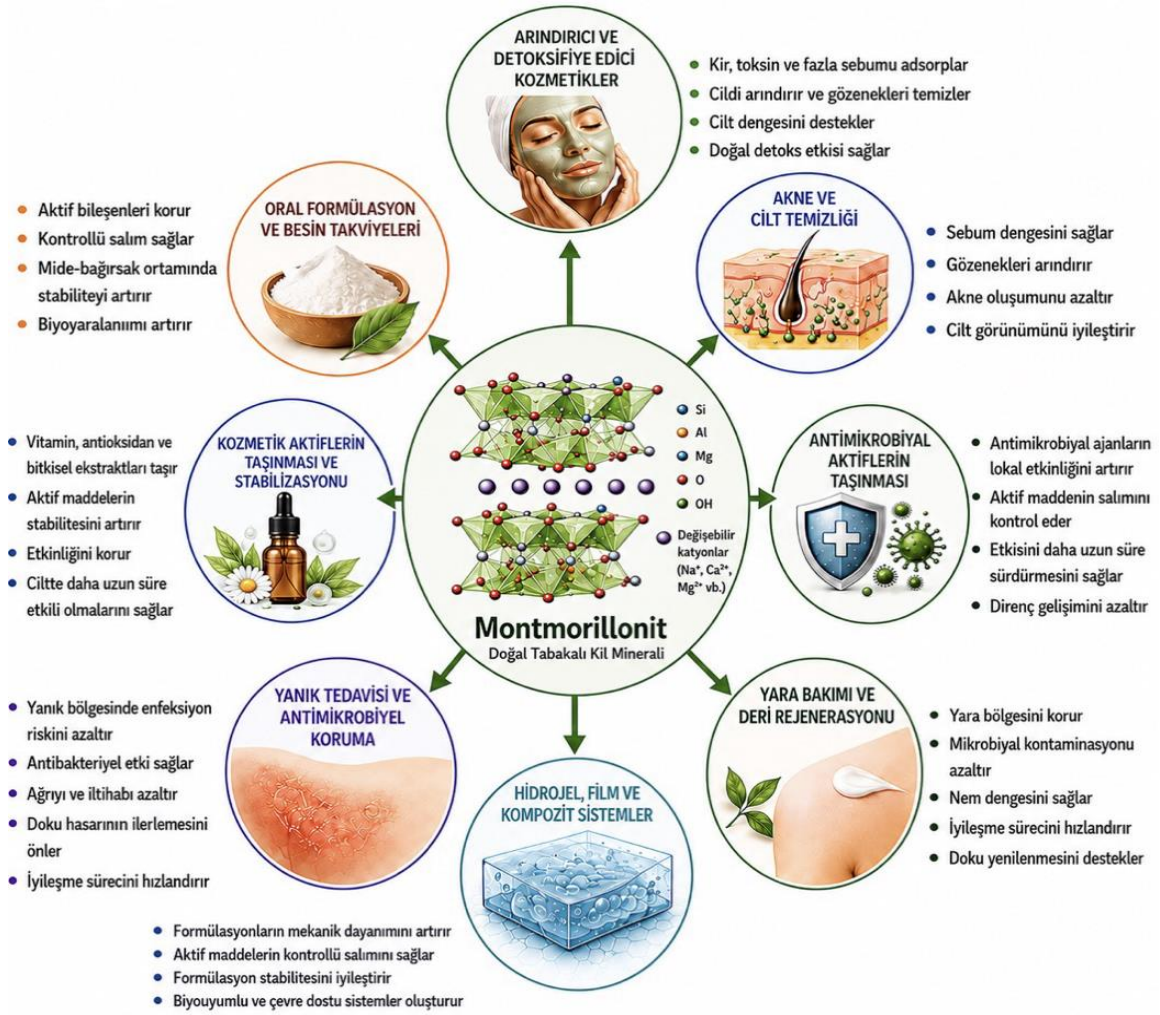
Bu açıdan kil mineralleri; doğal kökenleri, yüksek özgül yüzey alanları, yüzey yükleri, adsorpsiyon ve iyon değişim özellikleri ile uygun koşullarda mikro- ve nanoölçekte dağılabilmeleri nedeniyle fonksiyonel taşıyıcı sistemlerin geliştirilmesinde dikkat çekmektedir. Özellikle smektit grubu minerallerde görülen yüksek katyon değişim kapasitesi (CEC), kalıcı negatif tabaka yükü ve şişme davranışı; aktif maddelerin adsorpsiyonu, interkalasyonu ve kontrollü salımı açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca kil minerallerinin yüzeylerinin metal iyonları veya nanoparçacıklarla modifiye edilmesi, bu doğal malzemelere ek fonksiyonel özellikler kazandırabilmektedir. Nitekim Ag^{+} ve Cu^{2+} iyonlarının sepiolit nanoliflerine adsorpsiyonu ile antibakteriyel aktivite arasındaki ilişki gösterilmiş (Benli ve Yalın, 2017); daha sonraki çalışmalarda ise gümüş nanoparçacıklarıyla fonksiyonlandırılmış sepiolit nanoliflerinin antibakteriyel özelliklerini koruyarak doğal fonksiyonel hammadde olarak kullanılma potansiyeli ortaya konulmuştur (Benli ve Gönül, 2021).

Bu kil mineralleri arasında montmorillonit (MMT), tabakalı yapısı ve belirgin yüzey/arayüzey özellikleri nedeniyle ilaç taşıma sistemlerinde özellikle öne çıkmaktadır. Montmorillonit yalnızca pasif bir farmasötik yardımcı madde (excipient) olarak değil; ilaç moleküllerini yüzey adsorpsiyonu, iyon değişimi veya ara tabakaya interkalasyon yoluyla tutabilen ve bu etkileşimler aracılığıyla aktif bileşenlerin stabilizasyonunu, lokalizasyonunu ve kontrollü salımını düzenleyebilen fonksiyonel bir mineral taşıyıcı olarak değerlendirilmektedir. Bu özellikler MMT'yi topikal ilaç taşıma, antimikrobiyal

sistemler ve yara bakımına yönelik mineral–ilaç ve mineral–polimer kompozitlerin geliştirilmesi açısından önemli bir doğal nanotaşıyıcı haline getirmektedir. Bununla birlikte, MMT'nin cilt uygulamalarındaki performansı yalnızca "doğal ve biyouyumlu bir kil" olması üzerinden değil; mineralojik kökeni, saflığı, tabaka yükü, değişebilir katyon kompozisyonu, parçacık boyutu ve aktif madde veya polimerlerle kurduğu yüzey/arayüzey etkileşimleriyle birlikte değerlendirilmelidir.

Son yıllardaki çalışmalar, dermofarmasötik uygulamalarda kullanılan inorganik nanomalzemelerin yalnızca taşıyıcılık ve formülasyon performansı açısından değil, aynı zamanda toksisite ve düzenleyici gereklilikler bakımından da değerlendirilmesi gerektiğini; kitosan–kil minerali bionanokompozitlerinin ise yapısal ve antibakteriyel özellikleri sayesinde topikal ilaç taşıma ve biyomedikal uygulamalar için umut verici platformlar sunduğunu göstermektedir (Mascarenhas-Melo ve ark., 2023; Krajišnik ve ark., 2024).

Bu çalışmada MMT'nin cilt sağlığına yönelik kullanımı, geleneksel adsorban bir kil mineralinden kontrollü salım sağlayabilen fonksiyonel bir ilaç taşıyıcısına doğru gelişen yaklaşım çerçevesinde değerlendirilmektedir. MMT'nin cilt sağlığına yönelik başlıca kullanım alanları ve bu uygulamalardaki fonksiyonel rolleri Şekil 1'de özetlenmiştir. Bu kapsamda özellikle MMT'nin yapı ve yüzey özellikleri, ilaç yükleme ve salım mekanizmaları, antimikrobiyal aktiflerin taşınması ile yara bakımına yönelik hidrojel, film ve kompozit sistemlerdeki rolü ele alınmaktadır.

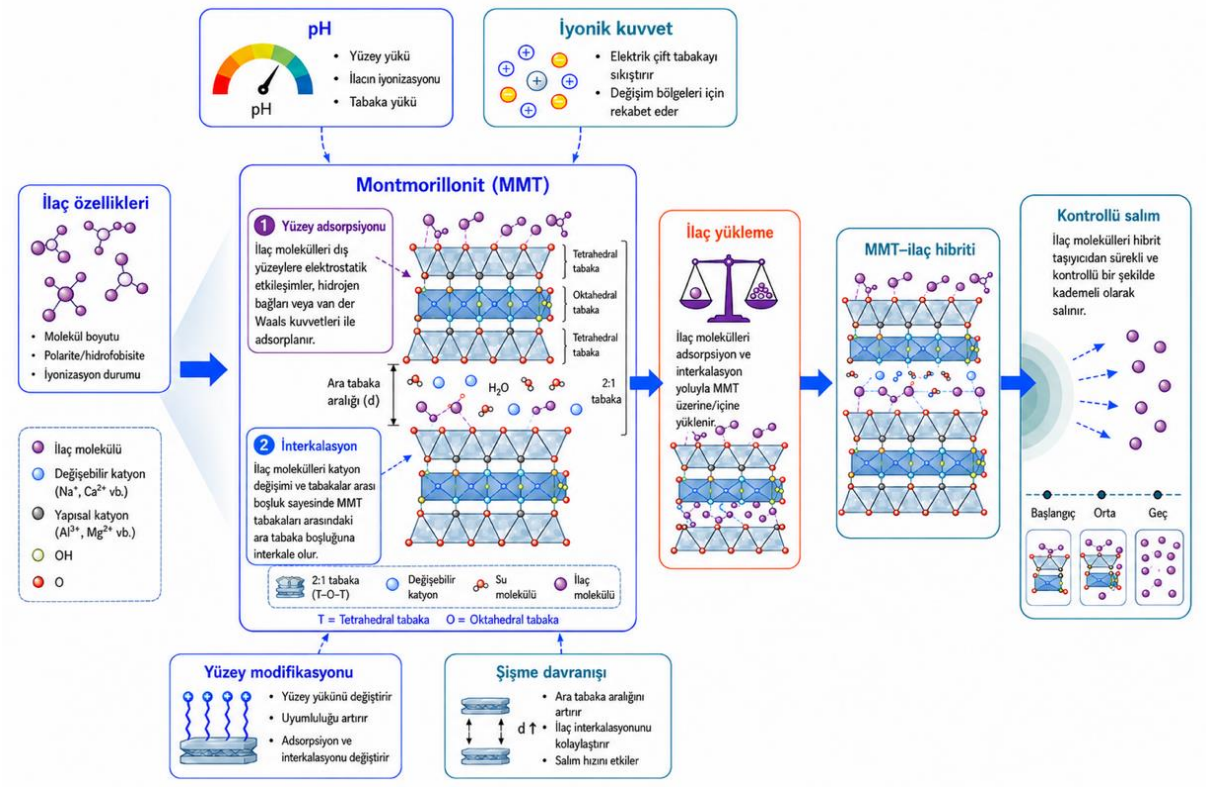


Şekil 1. Montmorillonitin cilt sağlığı uygulamalarındaki başlıca işlevleri ve kullanım alanları.

2. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

2.1. Fonksiyonel Bir İlaç Taşıyıcısı Olarak Montmorillonit

Montmorillonit, iki silika tetrahedral tabakası arasında bir alümina/magnezya oktahedral tabakanın bulunduğu 2:1 tabakalı bir fillosilikattır. Kristal örgüdeki izomorfik yer değiştirmeler kalıcı negatif tabaka yükü oluşturur; bu yük, ara tabakada bulunan Na^{+}, Ca^{2+} veya Mg^{2+} gibi değişebilir katyonlarla dengelenir. Su ve polar moleküllerin ara tabakaya girebilmesi, montmorillonite şişme ve interkalasyon yeteneği kazandırır (Şekil 2). Bu özellikler, katyonik ilaçların iyon değişimiyle tutulmasını, polar bileşiklerin hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimlerle adsorplanmasını ve uygun moleküllerin tabakalar arasına yerleşmesini mümkün kılar (Park ve ark., 2016; Khatoon ve ark., 2020). Montmorillonitin eksfoliasyon yoluyla nanoölçekli tabakalara ayrılması ve bu tabakaların organik moleküllerle hibrit yapılara dönüştürülmesi ise yüzey alanının ve aktif madde–mineral etkileşimlerinin kontrol edilmesine olanak sağlayarak hedefli taşıma ve kontrollü ilaç salımı açısından yeni olanaklar sunmaktadır (Chen ve ark., 2021).



Şekil 2. Montmorillonit bazlı ilaç taşıma sistemlerinde yükleme, hibrit oluşumu ve kontrollü salım mekanizması.

Aktif madde yükleme ve salım davranışı tek bir mekanizmayla açıklanamaz. İlaç molekülünün yükü, molekül büyüklüğü, çözünürlüğü ve pKa değeri; montmorillonitin tabaka yükü, değişebilir katyon türü, saflığı ve parçacık boyutu; ortamın pH ve iyonik şiddeti ile kullanılan polimer matrisi birlikte belirleyicidir. Katyonik moleküllerde iyon değişimi ve elektrostatik çekim baskın olabilirken, nötr veya daha hidrofobik bileşiklerde yüzey modifikasyonu, hidrojen bağları ve fiziksel tutunma daha önemli olabilir. Polimer–kil nanokompozitlerinde ise difüzyon yolu uzayabilir ve aktif maddenin ani salımı azaltılabilir (Kevadiya ve ark., 2014; Khatoon ve ark., 2020).

Doğal montmorillonitlerin kaynağa bağlı bileşimleri taşıyıcı performansı doğrudan etkileyebilir. Ham ve saflaştırılmış montmorillonitin kimyasal bileşimi, aratabaka mesafesi, yüzey ve adsorpsiyon özellikleri farklılaşabilmektedir. Farklı kil örneklerinde kristallik, yüzey fonksiyonel grupları, özgül yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve suyla etkileşim özelliklerinin reolojik ve yüzey davranışını belirgin biçimde etkilediği gösterilmiştir (Çınar ve ark., 2022). Bu nedenle biyomedikal amaçlı bir

formülasyonda "montmorillonit" adı tek başına yeterli bir malzeme tanımı değildir; XRD, XRF/ICP, FTIR, termal analiz, parçacık boyutu, zeta potansiyeli, katyon değişim kapasitesi ve safsızlık analizleriyle kaynak-spesifik karakterizasyon gereklidir (Bekaroğlu ve İşçi, 2022).

2.2. Antimikrobiyal İlaç Taşıma ve Yara Bakımı Uygulamaları

Montmorillonitin fonksiyonel ilaç taşıyıcısı olarak en dikkat çekici kullanım alanlarından biri, topikal antimikrobiyal sistemler ve yara bakım malzemeleridir. Yara ve yanık tedavisinde lokal antimikrobiyal etkinliğin yeterli süre korunması, aktif maddenin yara bölgesinde tutulması, uygun nem ortamının sürdürülmesi ve uygulanan taşıyıcının doku iyileşmesini olumsuz etkilememesi önemlidir. MMT'nin aktif maddeleri yüzeyinde veya ara tabakasında tutulabilmesi ve biyopolimerlerle nanokompozit oluşturabilmesi, bu gereksinimlerin karşılanmasına yönelik farklı sistemlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte, MMT'nin kendisinin her durumda doğrudan antibakteriyel bir ajan olmadığı; gözlenen antimikrobiyal etkinliğin önemli ölçüde yüklenen gümüş, çinko, antibiyotik veya diğer aktif maddelerden ve tüm kompozit sistemin özelliklerinden kaynaklandığı dikkate alınmalıdır. Çizelge 1'de montmorillonit-temelli taşıyıcıların cilt ve yara uygulamalarındaki seçilmiş örnekler gösterilmektedir.

Çizelge 1. Montmorillonit-temelli taşıyıcıların cilt ve yara uygulamalarına ait seçilmiş örnekler.

Çalışma	Sistem / Aktif	Uygulama	Temel bulgu
Aguzzi ve ark. (2014); Sandri ve ark. (2014)	Montmorillonit–kitosan–gümüş sülfadiazin	Kronik deri lezyonları / topikal taşıma	AgSD'nin interkalasyonu ve nanokompozit oluşumu gösterilmiş; fibroblast uyumluluğu, hücre göçü ve antibakteriyel etkinlik açısından umut verici in vitro bulgular elde edilmiştir.
Kevadiya ve ark. (2014)	Jelatin–MMT–siprofloksasin hidrojel	Yara örtüsü	İlaç salımı 150 saate kadar uzatılmış; kontrollü salım ve yara iyileşmesine yönelik kompozit yaklaşım gösterilmiştir.
García-Villén ve ark. (2019)	MMT–norfloksasin nanokompoziti	Enfekte yaraya topikal toz	Montmorillonit, lokal antibiyotik taşıyıcısı olarak değerlendirilmiş ve enfekte yara tedavisine yönelik preklinik potansiyel sunmuştur.
Shi ve ark. (2022)	PVA hidrojel / 2D MMT / *Lycium barbarum* polisakkariti	Hemostaz ve yara iyileşmesi	Gözenekli yapı, şişme, sito/hemouyumluluk, antiinflamatuvar etki ve hemostaz birlikte değerlendirilmiştir.
Tran ve ark. (2024)	Kitosan/PVA–MMT–*Piper betle* ekstraktı	Bitkisel aktif içeren yara örtüsü	MMT yüklemeyi yaklaşık 1,65–1,87 kat artırmış, salımı 24 saate uzatmış ve mekanik/eksüda yönetimi özelliklerine katkı sağlamıştır.
Ngo ve ark. (2024)	İpek fibroin–kitosan–MMT sünger	İleri yara örtüsü	Hemostaz, antimikrobiyal etkinlik ve anjiyogenezi bir arada hedefleyen çok işlevli sistem geliştirilmiştir.
Li ve ark. (2024)	γ-PGA/PEI/amino-MMT hidrojel	Hemostaz ve yara iyileşmesi	Amino-modifiye MMT'nin homojen dağılımı mekanik ve hemostatik performansı desteklemiştir.
Çalışkan ve ark. (2026)	TPU nanolif / siprofloksasin yüklü MMT	Sürdürülebilir antibiyotik salımı	Elektrospun membranlarda montmorillonit-temelli kontrollü salımın güncel bir örneğini sunmaktadır.

Bu alandaki önemli örneklerden biri montmorillonit–kitosan–gümüş sülfadiazin (AgSD) nanokompozit sistemidir. Aguzzi ve ark. (2014), gümüş sülfadiazinin MMT/kitosan sistemine yüklenmesini ve nanokompozit yapının oluşumunu göstermiştir. Sandri ve ark. (2014) ise aynı sistemin kronik cilt lezyonlarının topikal tedavisine yönelik biyouyumluluk, antibakteriyel etkinlik ve hücre göçü özelliklerini değerlendirmiş; sistemin özellikle *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı umut verici antibakteriyel performans sergilerken fibroblastlarla uyumluluğun korunmasına katkıda bulunabileceğini bildirmiştir. Bu çalışmalar MMT'nin yalnızca bir ilaç deposu olarak değil, ilaç–polimer–mineral ara yüzeyini düzenleyen fonksiyonel bir bileşen olarak değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Farklı antibiyotiklerle geliştirilen MMT-temelli sistemler de kontrollü salım ve yara bakımındaki potansiyeli desteklemektedir. Kevadiya ve ark. (2014), siprofloksasin–MMT içeren biyobozunur jelatin

hidrojellerinde ilacın salımının uzatılabileceğini ve sistemin yara örtüsü amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir. García-Villén ve ark. (2019), enfekte yaralara yönelik montmorillonit–norfloksasin nanokompozitini araştırmış; daha yakın tarihli çalışmalarda ise MMT'nin elektrospun membranlar ve diğer polimerik sistemlere dahil edilerek sürdürülebilir lokal ilaç salımında kullanılması ele alınmıştır. Çalışkan ve ark. (2026), siprofloksasin yüklü montmorillonitleri elektrospun TPU nanolifli membranlara dahil ederek sürdürülebilir ilaç salımı ve yara iyileşmesine yönelik bir kompozit yaklaşım sunmuştur. MMT'lerin yapısına sadece küçük ilaç molekülleri değil aynı zamanda terapötik etkisi olan bitki ekstraktlarının da yüklenmesi ve yavaş salımları sayesinde yara iyileşmesindeki etkinliklerinin arttırılması literatürde sıkça çalışılan bir konudur. Örneğin, Piper betle bitkisinin yapraklarından elde edilen doğal bir bitki özsütünün MMT'lere yüklenerek kitosan ve polivinil alkol bazlı bir polimerik biyokompozit filme entegre edilmesi ile hazırlanan yara örtüsünün hem anti-mikrobiyal etkinlik gösterdiği hem de ikinci derece yanık tedavisinde fibroblast yenilenmesine katkısı olduğu gösterilmiştir (Tran ve ark., 2024).

MMT'nin hidrojel, film, nanolif ve sünger yapılar içinde kullanılması taşıyıcının yalnızca farmakolojik değil, malzeme özellikleri açısından da işlev kazanmasını sağlamaktadır. Polimer–MMT etkileşimleri mekanik dayanım, reolojik davranış, su tutma, şişme, porozite ve aktif madde difüzyonunu etkileyebilir. Güncel çalışmalarda MMT içeren kompozitlerin hemostaz, antimikrobiyal aktivite, anjiyogenez ve yara iyileşmesi gibi birden fazla fonksiyonun birlikte hedeflendiği sistemlerde kullanıldığı görülmektedir. Örneğin ipek fibroin/kitosan/MMT sünger sistemlerinin hemostatik, antimikrobiyal ve anjiyojenik özellikler açısından değerlendirildiği bildirilmiştir (Ngo ve ark., 2024). Benzer şekilde, kaolin destekli ZIF nanotaşıyıcılarının PLA–jelatin hidrojel sistemlerine entegrasyonu ile yüksek ilaç yükleme ve pH-duyarlı kontrollü salım elde edilmesi, doğal kil minerallerinin ileri hibrit ilaç taşıma platformlarında fonksiyonel bileşen olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Çetin ve ark., 2025). 2024 yılında Song ve arkadaşları, elektrostatik etkileşimlerle amino grupları olan kil yapılara liraglutide proteininin yüklenmesi ve PVA polimeri bazlı mikroiğne platformlarına eklenip transdermal ilaç taşıma sistemi olarak kullanılabileceğini ve sıçanlarda yapılan uygulamalarda kan şeker değerini subkutan protein enjeksiyonu ile benzer profilde düşürebildiği göstermişlerdir (Song ve ark., 2024; Sabbagh ve Kim, 2022).

3. SONUÇLAR

Montmorillonit, yüksek özgül yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, şişme davranışı ve yüzey/arayüzey reaktivitesi sayesinde geleneksel bir adsorban veya farmasötik yardımcı maddeden daha geniş bir işlevsellik sunmakta ve kontrollü salım, lokal taşıyıcılık ve kompozit güçlendirme işlevlerini bir araya getiren çok yönlü bir mineral platforma dönüşebilmektedir. İlaç moleküllerinin yüzey adsorpsiyonu ve ara tabaka interkalasyonu ile yüklenebilmesi, lokal tutulması ve salımının düzenlenebilmesi MMT'yi özellikle topikal ilaç taşıma ve yara bakımına yönelik yeni nesil mineral-temelli sistemler açısından önemli kılmaktadır. Gümüş sülfadiazin, siprofloksasin, norfloksasin ve bitkisel ekstraktlarla geliştirilen sistemler yara ve yanık bakımında umut verici preklinik bulgular sunmaktadır.

Bununla birlikte, doğal MMT'lerin kaynak bağımlı mineralojik ve kimyasal bileşimleri, saflıkları, tabaka yükleri, değişebilir katyon kompozisyonları, parçacık boyutları ve yüzey özellikleri taşıyıcılık performansını ve biyogüvenliği önemli ölçüde etkileyebilir. Biyomedikal uygulamalara geçiş açısından mineralojik standardizasyon, sterilizasyon, ürün-spesifik sitotoksisite ve uzun dönem biyogüvenlik değerlendirmeleri de önemli araştırma alanları olmaya devam etmektedir. Bu nedenle klinik veya ticari uygulamaya geçiş; standardize karakterizasyon, kontrollü salım–etkinlik ilişkisi, uzun dönem güvenlik ve uygun karşılaştırma gruplarıyla desteklenmelidir. Cilt sağlığı açısından en güçlü gelecek yönü, montmorillonitin antimikrobiyal ilaçları taşıdığı ve aynı zamanda hidrojel, film veya kompozit yara örtüsünün yapısal özelliklerini düzenlediği çok işlevli sistemler olmasıdır.

4. KAYNAKLAR

Aguzzi, C., Sandri, G., Bonferoni, M.C., Cerezo, P., Rossi, S., Ferrari, F., Caramella, C., Viseras, C., 2014. Solid state characterisation of silver sulfadiazine loaded on montmorillonite/chitosan nanocomposite for wound healing. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 152–157. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.043

Bekaroğlu, G.M., İşçi, S., 2022. Raw and purified clay minerals for drug delivery applications. *ACS Omega*, 7(43), 38825–38831. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04510

Benli, B., Boylu, F., Can, M.F., Karakaş, F., Cinku, K., Ersever, G., 2011. Rheological, electrokinetic, and morphological characterization of alginate–bentonite biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(1), 19–28.

Benli, B., Gönül, E., 2021. Functionalized sepiolitic clay nanofibers as a natural ingredient in medical cosmetics. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 8(2), 471–476.

Benli, B., Yalın, C., 2017. The influence of silver and copper ions on the antibacterial activity and local electrical properties of single sepiolite fiber: A conductive atomic force microscopy (C-AFM) study. *Applied Clay Science*, 146, 449–456. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.024

Chen, X.X., Liu, J.H., Kurniawan, A., Li, K.J., Zhou, C.H., 2021. Inclusion of organic species in exfoliated montmorillonite nanolayers towards hierarchical functional inorganic–organic nanostructures. *Soft Matter*, 17(43), 9819–9841.

Çalışkan, T., Doymuş, B., Önder, S., Kayaoğlu, B.K., Göcek, İ., 2026. Electrospun TPU nanofibrous membranes incorporating ciprofloxacin–montmorillonite nanoclays for sustained drug release and wound healing. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 114(2), e70045. https://doi.org/10.1002/jbma.70045

Çetin, R., Ates, B., Gok, O., Benli, B., 2025. pH-sensitive naproxen delivery via ZIF and Kaolin@ZIF nanocarriers in 3D-printed PLA–gelatin hydrogels. *Polymers*, 17(18), 2497.

Çınar, M., Gülgönül, I., Ozdemir, O., Çelik, M.S., 2022. Effect of crystallinity and surface silanol groups on rheological properties of different sepiolites. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(5), 153947. https://doi.org/10.37190/ppmp/153947

Elmore, A.R., 2003. Final report on the safety assessment of aluminum silicate, calcium silicate, magnesium aluminum silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller's earth, hectorite, kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. *International Journal of Toxicology*, 22(Suppl. 1), 37–102. https://doi.org/10.1080/10915810305077

García-Villén, F., Faccendini, A., Aguzzi, C., Cerezo, P., Bonferoni, M.C., Rossi, S., Grisoli, P., Ruggeri, M., Ferrari, F., Sandri, G., Viseras, C., 2019. Montmorillonite–norfloxacin nanocomposite intended for healing of infected wounds. *International Journal of Nanomedicine*, 14, 5051–5060. https://doi.org/10.2147/IJN.S208713

Kevadiya, B.D., Rajkumar, S., Bajaj, H.C., Chettiar, S.S., Gosai, K., Brahmbhatt, H., Bhatt, A.S., Barvaliya, Y.K., Dave, G.S., Kothari, R.K., 2014. Biodegradable gelatin–ciprofloxacin–montmorillonite composite hydrogels for controlled drug release and wound dressing application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122, 175–183. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.06.051

Khatoon, N., Chu, M.Q., Zhou, C.H., 2020. Nanoclay-based drug delivery systems and their therapeutic potentials. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(33), 7335–7351. https://doi.org/10.1039/D0TB01031F

Krajišnik, D., Uskoković-Marković, S., Daković, A., 2024. Chitosan–clay mineral nanocomposites with antibacterial activity for biomedical application: Advantages and future perspectives. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(19), 10377. https://doi.org/10.3390/ijms251910377

Li, X., Han, W., Zhang, Y., Tan, D., Cui, M., Wang, S., Shi, W., 2024. Multifunctional hydrogels based on γ-polyglutamic acid/polyethyleneimine for hemostasis and wound healing. *Biomaterials Research*, 28, 869–882. https://doi.org/10.34133/bmr.0063

Mascarenhas-Melo, F., Peixoto, D., Aleixo, C., Gonçalves, M.B.S., Raza, F., Pawar, K.D., Veiga, F., Liu, M., Paiva-Santos, A.C., 2023. Nanoclays for wound management applications. *Drug Delivery and Translational Research*, 13(4), 924–945. https://doi.org/10.1007/s13346-022-01279-3

Ngo, P.-K.T., Nguyen, D.N., Nguyen, H.-P., Tran, T.-H.H., Nguyen, Q.-N.D., Luu, C.H., Phan, T.-H., Le, P.K., Phan, V.H.G., Ta, H.T., Thambi, T., 2024. Silk fibroin/chitosan/montmorillonite sponge dressing: Enhancing hemostasis, antimicrobial activity, and angiogenesis for advanced wound healing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 279, 135329. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135329

Park, J.-H., Shin, H.-J., Kim, M.H., Kim, J.-S., Kang, N., Lee, J.-Y., Kim, K.-T., Lee, J.I., Kim, D.-D., 2016. Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 46(4), 363–375. https://doi.org/10.1007/s40005-016-0258-8

Sabbagh, F., Kim, B.S., 2022. Microneedles for transdermal drug delivery using clay-based composites. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 19(9), 1099–1113. https://doi.org/10.1080/17425247.2022.2119220

Sandri, G., Bonferoni, M.C., Ferrari, F., Rossi, S., Aguzzi, C., Mori, M., Grisoli, P., Cerezo, P., Tenci, M., Viseras, C., Caramella, C., 2014. Montmorillonite–chitosan–silver sulfadiazine nanocomposites for topical treatment of chronic skin lesions: In vitro biocompatibility, antibacterial efficacy and gap closure cell motility properties. *Carbohydrate Polymers*, 102, 970–977. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.029

Shi, S., Lan, X., Feng, J., Ni, Y., Zhu, M., Sun, J., Wang, J., 2022. Hydrogel loading 2D montmorillonite exfoliated by anti-inflammatory Lycium barbarum L. polysaccharides for advanced wound dressing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, 50–58. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.089

Song, J.G., Lee, S.H., Han, H.K., 2024. Organic clay-based fast dissolving microneedles for efficient transdermal delivery of therapeutic proteins. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 54(3), 403–414.

Tran, T.N.T., Le, N.H.-T., Tran, Q.M., 2024. Effects of montmorillonite on the loading and release of Piper betle L. extract applied for wound dressing based on chitosan/polyvinyl alcohol. *International Journal of Biological Macromolecules*, 271, 132531. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132531

Viseras, C., Carazo, E., Borrego-Sánchez, A., García-Villén, F., Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., Aguzzi, C., 2019. Clay minerals in skin drug delivery. *Clays and Clay Minerals*, 67(1), 59–71.

Zafar, K., Lee, A., Wang, J.Y., Bitterman, D., Kabakova, M., Patel, P., Kurtti, A., Jagdeo, J., 2024. The potential cutaneous benefits of bentonites and montmorillonites. *Archives of Dermatological Research*, 316(10), 702. https://doi.org/10.1007/s00403-024-03456-5

Seramiklerde Vitrifikasyon Sürecinin ve Gözenek Karakterizasyonunun Mikro-Bilgisayarlı Tomografi Görüntüleme ile Değerlendirilmesi

Sümeyra KÖSE[1,2*], Ahmet BOZKURT[1,3], Birgül BENLİ[1,4]

[1]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Programı, Sarıyer, İstanbul, Türkiye.*

[2]*Çanakcılar Seramik San. ve Tic. A.Ş., Creavit Ar-Ge Merkezi, Gökçebey, Zonguldak, Türkiye. sumeyra.kose@creavit.com.tr*

[3]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Bilişim Enstitüsü, Hesaplamalı Bilim ve Mühendislik Anabilim Dalı, Sarıyer, İstanbul, Türkiye. ahmetbozkurt@itu.edu.tr*

[4]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Sarıyer, İstanbul, Türkiye. benli@itu.edu.tr*

**Sorumlu yazar: sumeyra.kose@creavit.com.tr*

ÖZET

Endüstriyel kil mineralleri, seramik malzemelerin temel yapı taşları arasında yer almakta ve seramik hamurunun şekillendirilebilirliği, kuruma davranışı ve pişirim sonrası mikroyapısal özellikleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Kil minerallerinin plastik yapı kazandırma, su ile etkileşme ve tane paketlenmesini düzenleme özellikleri; seramik bünyenin pişirim sırasında geçirdiği yoğunlaşma ve camsı faz oluşumu süreçlerini doğrudan etkilemektedir. Bu süreç, vitrifikasyon olarak tanımlanmakta olup seramik ürünlerin mekanik dayanım, su emme, yoğunluk ve termal iletkenlik gibi kullanım performanslarını belirleyen kritik bir mikroyapısal dönüşümdür. Vitrifikasyon derecesinin en duyarlı göstergelerinden biri ise seramik yapıdaki gözenek ağıdır. Yapıdaki hacimsel gözenek oranı, gözeneklerin boyut dağılımı, şekilleri, bağlantılılığı ve açık/kapalı gözenek oranı, pişirim sıcaklığı ve hammadde formülasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Geleneksel karakterizasyon yöntemleri çoğunlukla açık gözenekleri veya iki boyutlu kesitleri değerlendirebilirken, mikro-bilgisayarlı tomografi (mikro-CT), seramik örneklerin tahrip edilmeden üç boyutlu ve kantitatif olarak incelenmesine imkân sağlamaktadır. Bu çalışma, literatürde kullanılan gözenek karakterizasyon yöntemlerinin avantaj ve sınırlılıklarını inceleyerek, mikro-CT'nin vitrifiye seramiklerde vitrifikasyon sürecinin değerlendirilmesindeki güncel yerini özetlemektedir. Bu yönüyle mikro-CT, vitrifiye seramiklerde gözenek yapısının pişirim eğrisi, hammadde bileşimi ve katkı maddeleriyle ilişkilendirilmesi açısından güçlü bir yöntem sunmaktadır. Özellikle kapalı gözeneklerin ayrı olarak nicelleştirilebilmesi, standart su emme ölçümleriyle belirlenemeyen mikroyapısal farklılıkların ortaya konmasına ve vitrifikasyon sürecinin daha hassas biçimde izlenmesine katkı sağlayabilir.

Anahtar kelimeler: *Endüstriyel kil mineralleri, Vitrifiye seramik, Vitrifikasyon, Gözenek dağılımı, Mikro-CT.*

ABSTRACT

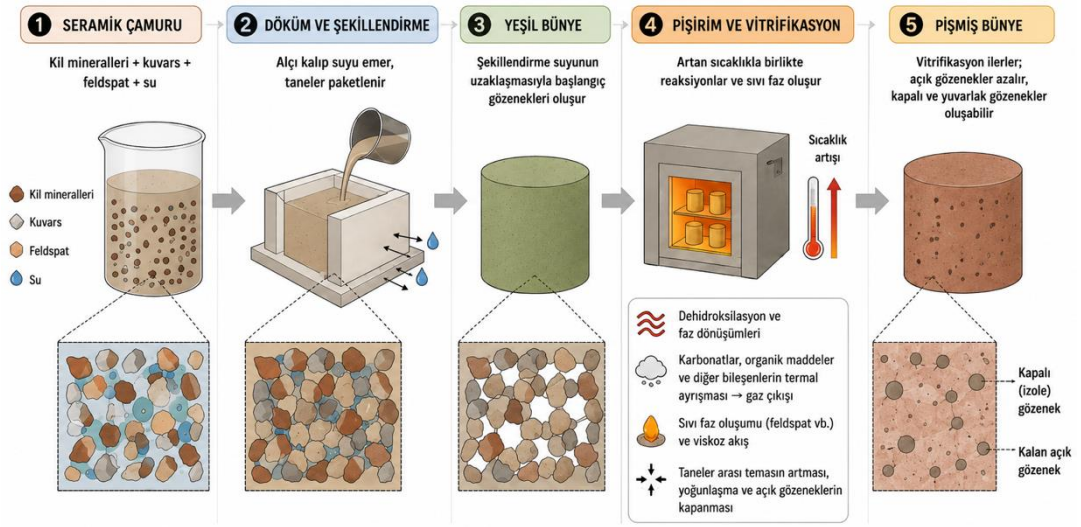
Industrial clay minerals are among the fundamental constituents of ceramic materials and play a decisive role in the formability of the ceramic body, its drying behavior, and the microstructural properties that develop after firing. The plasticity, water interaction, and particle-packing characteristics of clay minerals directly influence the densification and glassy-phase formation that occur during firing. This process is known as vitrification and constitutes a critical microstructural transformation that determines the performance of ceramic products in terms of mechanical strength, water absorption, density, and thermal conductivity. One of the most sensitive indicators of the degree of vitrification is the pore network in the ceramic structure. The volume fraction of porosity, size distribution, shape, connectivity, and the ratio of open to closed pores all vary depending on firing temperature and raw material formulation. Traditional characterization methods are generally limited to the evaluation of

open pores or two-dimensional cross-sections, whereas micro-computed tomography (micro-CT) enables the non-destructive, three-dimensional, quantitative examination of ceramic samples. This study reviews the advantages and limitations of the pore characterization methods used in the literature and summarizes the current role of micro-CT in evaluating the vitrification process in vitrified ceramics. In this respect, micro-CT offers a powerful approach for relating the pore structure of vitrified ceramics to the firing curve, raw material composition, and additives. In particular, the separate quantification of closed pores can help reveal microstructural differences that cannot be detected by standard water absorption measurements and may contribute to more sensitive monitoring of the vitrification process.

Keywords: *Industrial clay minerals, Vitrified ceramic, Vitrification,Ppore distribution, Micro-CT.*

1. GİRİŞ

Vitrifiye seramiklerin üretiminde kullanılan endüstriyel kil hammaddeleri, yalnızca şekillendirme aşamasında değil, pişirim sonrasında oluşan nihai mikroyapının belirlenmesinde de kritik rol oynamaktadır (Cultrone vd. 2004; Reedy ve Reedy, 2022a). Bu seramiklerin şekillendirilmesinde, ürün geometrisine ve üretim koşullarına bağlı olarak farklı yöntemlerden yararlanılmaktadır. Seramik çamuru; plastik özellik sağlayan kil mineralleri ile kuvars ve feldspat gibi plastik olmayan hammaddelerin sulu ortamda birleştirilmesiyle meydana gelmektedir. Özellikle vitrifiye sağlık gereçlerinin üretiminde yaygın olarak uygulanan döküm yönteminde, seramik çamuru gözenekli alçı kalıplara dökülmektedir. Kalıbın çamur bünyesindeki suyu emmesiyle kalıp yüzeyinde katı bir seramik tabakası oluşmakta ve bu tabakanın belirli bir et kalınlığına ulaşmasının ardından şekillendirilmiş yaş ürün, diğer bir ifadeyle yeşil bünye, elde edilmektedir. Kil bazlı vitrifiye seramiklerde seramik çamurunun hazırlanmasından şekillendirme ve yeşil bünye oluşumuna, ardından pişirim ve vitrifikasyon sürecine kadar gözenek yapısında meydana gelen temel değişimler Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.

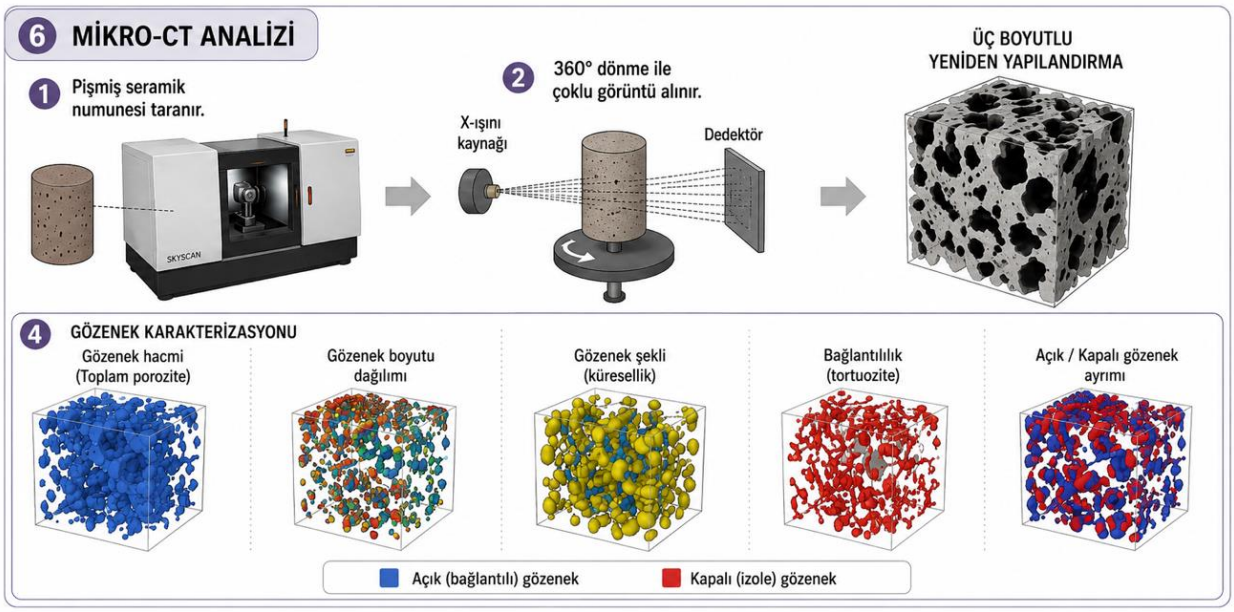


Şekil 1. Kil bazlı vitrifiye seramiklerde üretim aşamaları boyunca gözenek yapısının gelişimi.

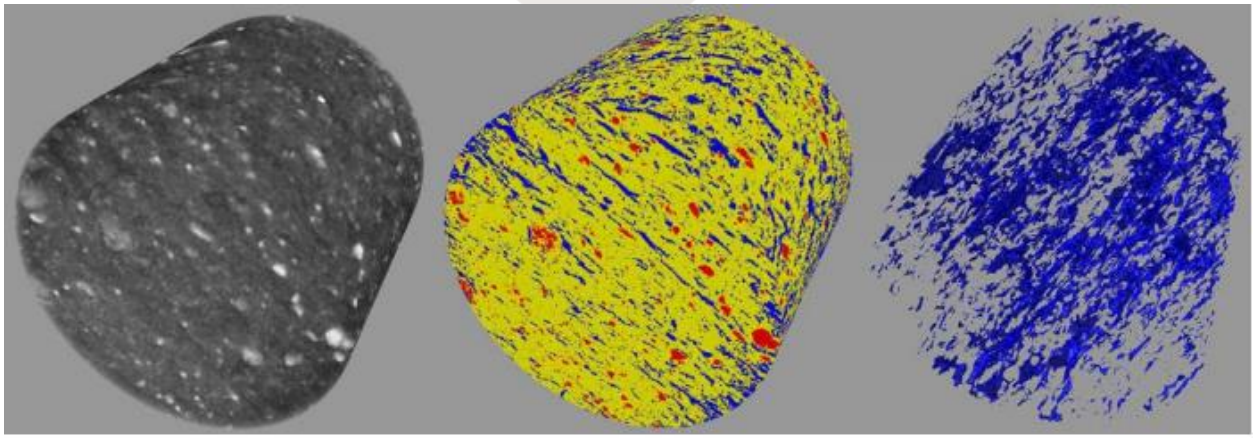
Şekillendirme suyunun uzaklaşması sonucunda taneler arasında kalan boşluklar, yeşil bünyenin başlangıç gözenek yapısını oluşturmaktadır. Pişirim aşamasında ise artan sıcaklıkla birlikte kil mineralleri dehidroksilasyon ve yeniden yapılanma reaksiyonlarına uğramakta; bünyede bulunabilecek karbonatlar, organik maddeler ve diğer bileşenlerin termal ayrışması sonucunda gaz çıkışı meydana gelebilmektedir (Ptáček vd., 2014). Açığa çıkan gaz molekülleri, yapı içerisindeki bağlantılı difüzyon yolları boyunca ilerlemekte ve gözenek yapısı üzerindeki etkileri; gaz çıkışının gerçekleştiği sıcaklığa, bünyenin geçirgenliğine ve sıvı faz oluşum düzeyine bağlı olarak değişmektedir. Sıvı faz oluşumundan önce açığa çıkan gazlar açık ve bağlantılı gözenekler aracılığıyla bünyeden uzaklaşabilirken, viskoz sıvı fazın gelişmesinden sonra oluşan veya tamamen uzaklaşamayan gazlar yapı içerisinde hapsolabilmektedir. Hapsolan gazlar, mikro ölçekte yeni gözeneklerin oluşmasına veya mevcut

gözeneklerin genişlemesine ve zamanla kapalı gözeneklere dönüşmesine neden olabilmektedir (Martín-Márquez vd., 2008; Reedy ve Reedy, 2022b).

Seramik bünyenin yüzeyindeki gözenek ve çatlaklar çeşitli görüntüleme yöntemleriyle incelenebilse de malzemenin iç hacmindeki gözenek ve çatlak yapılarının tahribatsız biçimde karakterize edilmesi daha güçtür. Mikro-bilgisayarlı tomografi (mikro-CT), seramik malzemelerin iç yapısının tahribatsız ve nicel olarak üç boyutlu biçimde incelenmesine imkan sağlaması nedeniyle bu alanda öne çıkmaktadır (Garczyk vd., 2021; Kariem vd., 2018; Reedy ve Reedy, 2022a;). Mikro-CT analizinde, numunenin farklı açılardan alınan X-ışını projeksiyonları kullanılarak iç yapısı üç boyutlu olarak yeniden oluşturulmaktadır. Elde edilen görüntüler üzerinde gerçekleştirilen segmentasyon (bölütleme) ve görüntü analiziyle toplam porozite, gözenek boyutu dağılımı, gözenek şekli, bağlantılılık ve açık/kapalı gözenek oranı gibi mikroyapısal parametreler nicel olarak belirlenebilmektedir. Mikro-CT ile seramiklerin gözenek yapısının üç boyutlu karakterizasyon süreci Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 3'de ise Reedy ve Reedy (2022a)'nin ölçüm numunesi üzerinden aldıkları görüntü örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2. Mikro-CT ile seramik gözenek yapısının üç boyutlu karakterizasyon süreci.



Şekil 3. Silindirik seramik örneğindeki görüntüler. Numunenin uç görüntüsü (sol), makine öğrenmesi tabanlı segmentasyonla gözenek (mavi), silis bakımından zengin partikül (kırmızı) ve seramik matrisin (sarı) ayrıştırıldığı hâli (orta) ve yalnızca gözeneklerin (%18,7 hacim oranı) görüntüsü (sağ) (Reedy ve Reedy, 2022a).

Bu bildirinin amacı, kil bazlı vitrifiye ve pişmiş seramiklerde gözenek sisteminin karakterizasyonunda kullanılan yöntemleri kısaca gözden geçirmek ve özellikle mikro-CT'nin bu alandaki güncel uygulamalarını ilgili literatür üzerinden değerlendirmektir. Bu kapsamda kil minerallerinin vitrifikasyon sürecindeki rolü, geleneksel gözenek karakterizasyon yöntemlerinin sınırlılıkları, mikro-CT yönteminin ilkeleri, literatürdeki uygulama örnekleri, üç boyutlu gözenek parametreleri ve bu alandaki bilimsel ve sektörel gereksinimler ele alınmaktadır.

2. VİTRİFİKASYON VE GÖZENEK KARAKTERİZASYONUNDA MİKRO-CT: LİTERATÜR DEĞERLENDİRMESİ

2.1. Endüstriyel Kil Mineralleri ve Vitrifikasyon Süreci

Kil hammaddelerinin mineralojik bileşimi, kil minerallerinin plastisite ve su tutma özellikleri ile seramik bünyenin tane boyutu dağılımı, seramik çamurunun şekillendirilebilirliğini ve kuruma davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu özellikler aynı zamanda yeşil bünyedeki tane paketlenmesini ve başlangıç gözenek yapısını belirleyerek pişirim sırasında gerçekleşen yoğunlaşma davranışı üzerinde de etkili olmaktadır.

Pişirim sırasında, kil mineralleri dehidroksilasyon ve faz dönüşümü reaksiyonlarına uğrarken, feldspatlar ve diğer ergitici bileşenlerin katkısıyla sıvı faz oluşumu başlamaktadır. Oluşan sıvı fazın viskoz akışı, taneler arasındaki temasın artmasına, bazı katı fazların kısmen çözünmesine ve açık gözeneklerin kademeli olarak kapanmasına neden olarak seramik bünyenin yoğunlaşmasını sağlamaktadır. Seramik bünyede sıvı ve camsı faz gelişimiyle birlikte gerçekleşen bu mikroyapısal dönüşüm genel olarak vitrifikasyon olarak tanımlanmaktadır (Cultrone vd., 2004; Reedy ve Reedy, 2022a). Bununla birlikte, vitrifikasyon ilerledikçe toplam ve açık porozite genellikle azalmasına rağmen, gözeneklerin birleşmesi ve yapı içerisinde gazların hapsolması sonucunda daha büyük, yuvarlak ve izole kapalı gözenekler de oluşabilmektedir. Dolayısıyla pişirim sıcaklığının gözenek yapısı üzerindeki etkisi yalnızca gözenek miktarıyla değil; gözenek boyutu, şekli, bağlantılılığı ve açık/kapalı gözenek oranıyla birlikte değerlendirilmelidir.

Cultrone vd. (2004), karbonat içeren ve karbonat içermeyen iki farklı kil hammaddesinden 700–1100 °C aralığında pişirerek başlangıç mineralojisinin gözenek yapısının gelişimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Araştırmacılar, porozite ve gözenek boyutu dağılımının yalnızca pişirim sıcaklığına bağlı olmadığını; başlangıç mineralojisine ve özellikle karbonat içeriğinin çatlak oluşumu, küçük gözeneklerin gelişimi ve vitrifikasyon davranışı üzerinde de belirleyici olduğunu göstermiştir. Karbonat içermeyen bünyelerde artan sıcaklıkla birlikte açık porozite ve gözenek bağlantılılığı azalırken, küçük gözeneklerin birleşmesi sonucunda daha büyük ve yuvarlak gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir.

Benzer şekilde, Reedy ve Reedy (2022a), pişirim sıcaklıkları 900–1380 °C arasında değişen 12 arkeolojik ve etnografik seramik örneğinin gözenek sistemini mikro-CT ve üç boyutlu görüntü analiziyle değerlendirmiştir. Çalışmada toplam gözenek hacminin, yüzeye erişilebilir gözenek oranının ve gözenek bağlantılılığının artan pişirim sıcaklığıyla azaldığı, buna karşılık gözeneklerin küresellik derecesinin arttığı ortaya konmuştur. Bu durum, pişirim sırasında vitrifikasyon ilerledikçe gözeneklerin daha yuvarlak ve izole hale geldiğini; gözenek sisteminin yalnızca miktar ve boyut açısından değil, şekil ve bağlantılılık bakımından da önemli değişimler geçirdiğini göstermektedir. Kontrollü gözenek oluşumunun amaçlandığı farklı bir uygulamada (Baino ve Ferraris, 2019) ise, vitrifiye taban küllerinin uygun köpürtücü ajanlarla sinter-kristalizasyon işlemine tabi tutularak gözenekli seramik köpüklere dönüştürülebileceği gösterilmiştir.

2.2. Seramiklerde Geleneksel Gözenek Karakterizasyon Yöntemleri

Seramik malzemelerin gözenek yapısı geleneksel olarak su emdirme/Arşimet yöntemi, gaz piknometresi, civa intrüzyon porozimetrisi (MIP) ve ince kesit petrografisi veya taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi iki boyutlu görüntüleme teknikleriyle karakterize edilmektedir (Coletti vd., 2016; Garczyk vd., 2021). Bu yöntemlerin her biri belirli bir gözenek sisteminin farklı bir özelliğini ölçmekte ve belirli sınırlamalar taşımaktadır.

Su emdirme ve Arşimet yöntemi, sıvının nüfuz edebildiği açık gözenekler üzerinden görünür porozite, su emme ve yığın yoğunluğu gibi özelliklerin belirlenmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte, dış ortamla bağlantısı bulunmayan kapalı gözenekler bu yöntemle doğrudan tespit edilememektedir. Genellikle helyum gazının kullanıldığı gaz piknometrisi ise malzemenin iskelet yoğunluğunu yüksek hassasiyetle belirlemekte; ancak gözeneklerin boyutu, şekli, yönelimi ve bağlantılılığı hakkında doğrudan bilgi sunmamaktadır.

Civa intrüzyon porozimetrisi, basınç altında civanın bağlantılı açık gözeneklere nüfuz etmesi esasına dayanmakta ve erişilebilir gözeneklerin boğaz çapı dağılımının belirlenmesine imkân sağlamaktadır. Bununla birlikte, yüksek basınç uygulanması nedeniyle kırılgan gözenek yapılarında değişime neden olabilmesi, yalnızca dış yüzeyle bağlantılı gözenekleri ölçmesi, gözenek gövdesinden çok gözenek giriş çapını temsil etmesi ve analiz sonrasında numunede civa kalıntısı bırakması yöntemin başlıca sınırlamalarıdır (Garczyk vd., 2021).

İnce kesit petrografisi, optik mikroskopi ve SEM tabanlı görüntü analizleri gözenek boyutu, şekli ve dağılımının doğrudan gözlenmesini sağlamaktadır. Ancak bu yöntemler üç boyutlu gözenek ağının yalnızca seçilen iki boyutlu kesitlerini temsil ettiğinden, gözeneklerin hacimsel dağılımı, yönelimi, bağlantılılığı ve tortuozitesi hakkında sınırlı bilgi sunmaktadır (Reedy ve Reedy, 2022a).

Coletti vd., (2016), civa porozimetrisi, su emdirme ve iki boyutlu görüntü analizi yöntemlerini karşılaştırmalı olarak uyguladıkları çalışmalarında, her yöntemin farklı gözenek boyut aralığını ve gözenek türlerine duyarlı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, tek bir yöntemle belirlenen porozite değerinin malzemenin tüm gözeneklerini tam olarak temsil etmeyebileceği ve güvenilir bir karekterizasyon için birbirini tamamlayan birden fazla analiz yönteminin birlikte kullanılmasının gerekli olduğu belirtilmiştir. Geleneksel yöntemlerin temel özellikleri ve sınırlamaları Çizelge 1'de karşılaştırılmıştır.

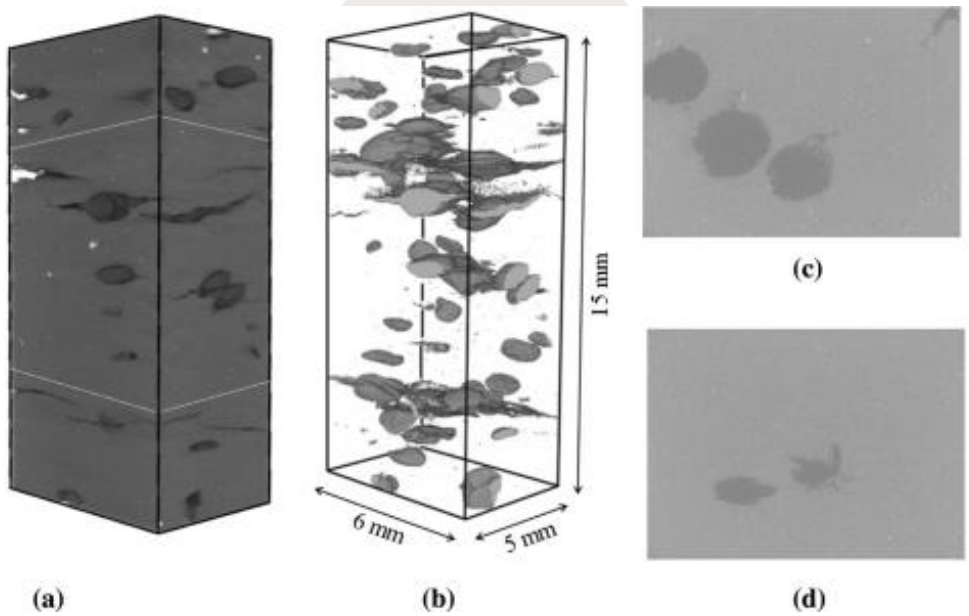
Çizelge 1. Seramiklerde kullanılan geleneksel gözenek karakterizasyon yöntemlerinin karşılaştırılması

Yöntem	Belirlenen başlıca özellikler	Ölçülebilen gözenek türü	Temel avantajları	Başlıca sınırlamaları
Su emdirme/Arşimet yöntemi	Su emme, görünür porozite, yığın yoğunluğu	Sıvının erişebildiği açık gözenekler	Basit, ekonomik ve standartlaştırılmış olması	Kapalı gözenekleri ve gözenek geometrisini belirleyememesi
Gaz piknometrisi	İskelet veya gerçek yoğunluk	Gazın erişebildiği çok küçük açık boşluklar	Yüksek hassasiyetli yoğunluk ölçümü	Gözenek boyutu, şekli ve bağlantılılığı hakkında bilgi vermemesi
Civa intrüzyon porozimetrisi	Erişilebilir gözenek hacmi ve gözenek boğazı çapı dağılımı	Bağlantılı açık gözenekler	Geniş bir gözenek boyutu aralığında ölçüm yapılabilmesi	Tahrip edici olması, kapalı gözenekleri ölçememesi ve gözenek giriş çapını esas alması
İnce kesit petrografisi/optik mikroskopi	Gözenek boyutu, şekli ve dağılımı	Kesit düzleminde görülen gözenekler	Mineralojik ve mikroyapısal gözleme imkân sağlaması	İki boyutlu ve sınırlı bir alanı temsil etmesi
SEM ve iki boyutlu görüntü analizi	Küçük gözeneklerin morfolojisi ve kesitsel dağılımı	Kesit yüzeyinde görülen açık ve kapalı gözenekler	Yüksek büyütme ve ayrıntılı morfolojik inceleme	Numune hazırlama gerektirmesi ve üç boyutlu bağlantılılığı gösterememesi

2.3. Mikro-Bilgisayarlı Tomografi Yönteminin İlkeleri

Mikro-CT, incelenecek örnek etrafında farklı açılardan alınan X-ışını projeksiyon görüntülerinin bilgisayar destekli yeniden yapılandırılmasıyla malzemenin iç yapısının voksel bazında üç boyutlu olarak görüntülenmesini sağlayan tahribatsız bir karekterizasyon yöntemidir. Vitrifiye seramiklerin incelenmesinde temel işlem, rekonstrüksiyon sonucunda elde edilen gri değer görüntülerinde gözenek fazının seramik matristen ayrılmasıdır. Bu ayrım çoğunlukla gri değer histogramlarına dayalı eşikleme veya istatistiksel dağılım ayrıştırma yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir (Kariem vd., 2018; Reedy ve Reedy, 2022a). Bununla birlikte, çözünürlük sınırına yakın gözeneklerde ortaya çıkan kısmi hacim etkisi, görüntü gürültüsü ve benzer X-ışını soğurma özelliklerine sahip katı fazların bulunması, klasik eşikleme yöntemlerinin doğruluğunu sınırlandırabilmektedir. Bu nedenle, özellikle karmaşık ve heterojen mikroyapıların segmentasyonunda makine öğrenmesi ve yapay zekâ destekli yaklaşımlar giderek daha fazla araştırılmakta ve kullanılmaktadır (Smith vd., 2023).

Kariem vd. (2018) tarafından geliştirilen yaklaşımda, X-ışını fiziğine dayalı bir kalibrasyon prosedürü kullanılarak her bir vokselin gri değerinden voksele özgü mikroporozite oranı tahmin edilmiştir. Böylece Şekil 4'te gösterilen örüntü çözünürlüğüyle doğrudan belirlenebilen makro-gözenekler ile voksel boyutunun altında kalan mikroporozite, tek bir mikro-CT taraması üzerinden eş zamanlı olarak nicelleştirilebilmiştir. Mikro-CT ile elde edilen porozite sonuçlarının güvenilirliği ise civa intrüzyon porozimetrisi, gravimetrik/Arşimet yöntemi veya konfokal mikroskopi gibi bağımsız karakterizasyon teknikleri kullanılarak çapraz doğrulanabilmektedir (Garczyk vd., 2021; Kariem vd., 2018).



Şekil 4. Kütlece %20 gözenek oluşturucu katkı maddesi katkılı numunenin mikro-CT görüntüsü (a) ve segmentasyon tabanlı makro-gözenek gösterimi (b); (a)'da işaretlenen kesit 1 (c) ve kesit 2 (d) boyunca gri değer dağılımları — x ekseni ekstrüzyon yönünü göstermektedir (Kariem vd., 2018).

2.4. Seramiklerde Mikro-CT Uygulamalarından Örnekler

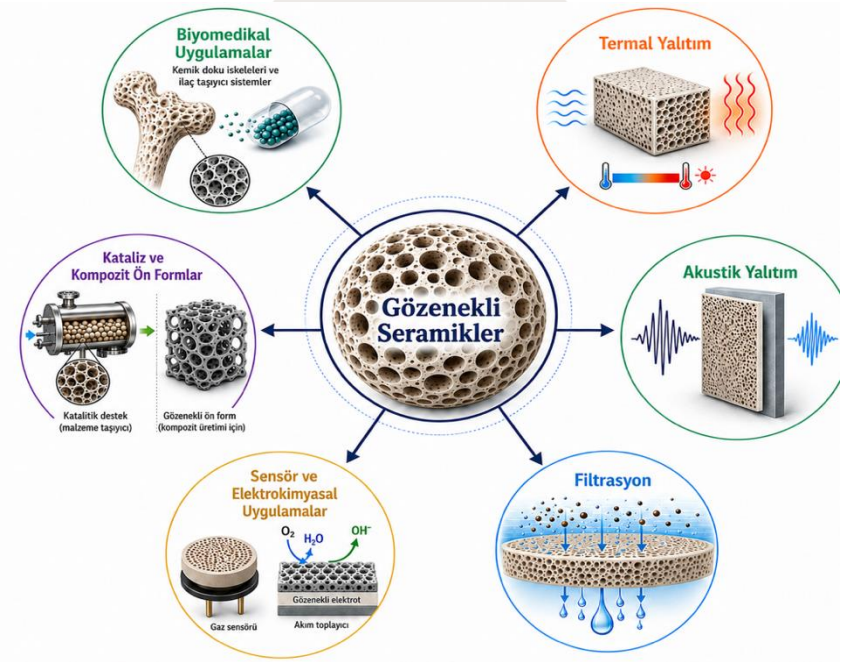
Reedy ve Reedy (2022a), arkeolojik/etnografik seramik örneklerinde 42 gözenek değişkenini mikro-CT ile ölçmüş ve bu değişkenlerden 26'sının pişirim sıcaklığıyla istatistiksel olarak anlamlı ilişki gösterdiğini belirlemiştir. Kariem vd. (2018) tarafından geliştirilen çift porozite yaklaşımı, genleştirilmiş polistiren, talaş ve kâğıt çamuru gibi farklı gözenek oluşturucu katkılarla üretilen tuğlalarda, makro- ve mikro-porozitenin tek bir mikro-CT taramasından eş zamanlı olarak nicelleştirilebileceğini göstermiştir. Mikro-CT ile elde edilen sonuçların civa intrüzyon porozimetrisi ve gravimetrik yöntemlerle karşılaştırılması sonucunda, yöntemler arasında genel olarak iyi bir uyum sağlandığı ve hata oranlarının çoğunlukla %10'un altında kaldığı belirlenmiştir.

Buchner vd. (2021), beş farklı endüstriyel kil hammaddesinden aynı pişirim koşullarında üretilen tuğlaların gözenek yapılarını mikro-CT, SEM ve civa intrüzyon porozimetrisini birlikte kullanarak incelemiş ve başlangıç mineralojisine bağlı olarak önemli ölçüde farklı gözenek mimarilerinin oluşabildiğini göstermiştir. Jiang vd. (2023) ve Liu vd. (2020), CMAS ve cüruf/uçucu kül kökenli cam-seramiklerde kapalı gözenek yapısının oluşumunu X-ışını bilgisayarlı tomografide incelemiş ve gözenek yapısını termal yalıtım performansıyla ilişkilendirmiştir.

Lima vd. (2025), atık camdan üretilen köpük camlarda gözenek boyutu, duvar kalınlığı, porozite ve küresellik gibi yapısal parametrelerin mekanik özelliklerle ilişkisini in-situ mikro-CT ve basma testleriyle incelemiştir. Nickerson vd. (2019), mikro-CT tabanlı mikro-yapı parametrelerini kullanarak gözenekli seramiklerin geçirgenliğini modellemiş; Kozatsas vd. (2018) ise gözenek ve katkı yönelimi verilerinin seramiklerin şekillendirme yönteminin belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir.

2.5. Gözenekli Seramiklerin Uygulama Alanları

Gözenek yapısının kontrollü tasarlandığı seramikler; biyomedikal alanda kemik doku iskeleleri ve ilaç taşıyıcı sistemler (Garczyk vd., 2021), termal/akustik yalıtımda hafif yapı malzemeleri (Baino ve Ferraris, 2019; Jiang vd., 2023; Liu vd., 2020), filtrasyon uygulamalarında geçirgen ve bağlantılı gözenek ağlarına sahip membranlar, kataliz uygulamalarında ise yüksek yüzey alanlı katalizör destekleri olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra gözenekli seramikler, kompozit malzemelerin üretiminde ön form olarak ve sensörler ile elektrokimyasal sistemlerde gözenekli elektrot bileşeni olarak da değerlendirilmektedir (Hammel vd., 2014). Gözenekli seramiklerin başlıca uygulama alanları Şekil 5'te şematik olarak gösterilmiştir.

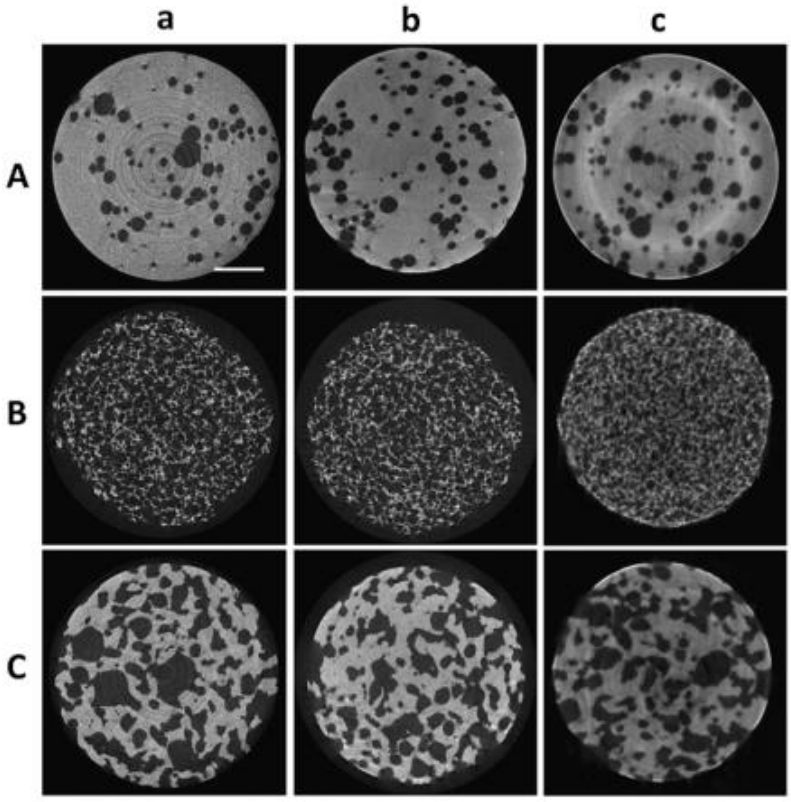


Şekil 5. Gözenekli seramiklerin başlıca uygulama alanları.

2.6. Bilimsel ve Sektörel Açık Noktalar

Bu çalışmada ele alınan literatür değerlendirmesi, endüstriyel kil minerallerinin yapısal analizi konusunda bilimsel ve sektörel açıdan henüz tam olarak karşılanmamış bazı ihtiyaçların bulunduğunu göstermektedir. Bilimsel açıdan, mikro-CT analizlerinde uzaysal çözünürlük ile incelene numune hacminin temsil ediciliği arasındaki temel çelişki önemli bir sınırlama oluşturmaktadır (Biggemann vd., 2021; Grigoriev vd., 2020). Yüksek çözünürlükte gerçekleştirilen taramalar daha küçük gözeneklerin belirlenmesini sağlarken, incelenebilen numune hacmini sınırlandırabilmekte ve heterojen kil bazlı seramiklerden elde edilen sonuçların bütün malzemeyi temsil etmesini güçleştirebilmektedir.

Farklı laboratuvarlarda kullanılan voksel boyutu, tarama parametreleri, eşikleme veya segmentasyon algoritmaları ile görüntü analiz yazılımlarının değişmesi ise elde edilen sonuçların karşılaştırılabilirliğini sınırlandırmaktadır. Biyoseramiklerin porozite ve gözenek bağlantılılığının mikro-CT ile değerlendirilmesine bir örnek Şekil 6'da gösterilmiştir. Bu yaklaşıma yönelik önerilen bir protokol bulunmakla birlikte (Nakayama vd., 2011), kil bazlı pişmiş ve vitrifiye seramikler için yaygın biçimde benimsenmiş, malzeme sınıfına özgü tarama ve segmentasyon protokolleri halen sınırlı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, vitrifiye seramiklerde gözenek boyutu, şekli ve bağlantılılığı gibi üç boyutlu parametreleri mekanik dayanım ve diğer kullanım özellikleriyle ilişkilendiren genellenebilir yapı–özellik modellerinin sayısı da sınırlıdır.



Şekil 6. Üç farklı gözenekli biyoaktif seramik örneğinin (A, B, C), SMX-100CT (a), inspeXio-90CT (b) ve Skyscan-1174 (c) mikro-CT cihazlarıyla elde edilen kesit görüntüleri; ölçek çubuğu = 1 mm (Nakayama vd., 2011).

Sektörel açıdan, seramik ürünlerin su emme, görünür porozite, görünür bağıl yoğunluk ve yığın yoğunluğu gibi özellikleri hâlen büyük ölçüde su emdirme ve Arşimet prensibine dayanan standart yöntemlerle belirlenmektedir (ISO 10545-3:2018). Mikro-CT ile belirlenebilen kapalı gözenek oranı, gözenek bağlantılılığı, yönelimi ve tortuozite gibi üç boyutlu parametreler ise mevcut ürün standartlarının zorunlu değerlendirme ölçütleri arasında yer almamaktadır. Üretim hatlarında kullanılan dijital kalite kontrol sistemleri çoğunlukla yüzey kusurlarının tespitine odaklanmakta (Coskun vd., 2022); vitrifiye seramik ürünlerin iç gözenek yapısının mikro-CT görüntüleri yardımıyla rutin ve hat içi olarak izlenmesine yönelik endüstriyel uygulamalar ise halen sınırlı düzeyde bulunmaktadır.

3. SONUÇLAR VE GELECEK PERSPEKTİFİ

Bu bildiride, vitrifiye seramiklerde gözenek karakterizasyonuna yönelik literatür, kil minerallerinin vitrifikasyon sürecindeki rolünden başlanarak mikro-CT yönteminin temel ilkeleri ve güncel uygulamalarına kadar geniş bir perspektifte değerlendirilmiştir. İncelenen çalışmalar, mikro-CT'nin gözenek sistemini tahribatsız, üç boyutlu ve nicel olarak karakterize etmek için güçlü bir yöntem olduğunu göstermektedir. Mikro-CT ile toplam porozitenin yanı sıra görüntü çözünürlüğü sınırları

içerisinde gözenek boyutu ve şekli, yönelimi, bağlantılılığı ile açık ve kapalı gözenek oranı gibi mikro-yapısal parametreler belirlenebilmektedir.

Bu özellikleriyle mikro-CT tekniği, vitrifikasyon sürecinde meydana gelebilen gözenek kapanması, gözeneklerin yuvarlaklaşması ve kapalı hâle gelmesi gibi üç boyutlu mikro-yapısal değişimlerin pişirme sıcaklığı, hammadde bileşimi ve kullanılan katkı maddeleriyle ilişkilendirilmesine imkan sağlamaktadır. Bununla birlikte, mikro-CT'nin geleneksel yöntemlerin yerine tek başına kullanılması, standart su emme veya civa porozimetrisi ölçümlerine kıyasla daha hassas bir izleme imkânı sunmaktadır.

Mikro-CT analizlerinde uzamsal çözünürlük ile incelenen hacmin temsil ediciliği arasındaki ödünleşim, standartlaştırılmış tarama ve segmentasyon protokollerinin sınırlı olması ve farklı görüntü işleme yaklaşımlarının sonuçlar üzerinde oluşturabileceği değişkenlik, yöntemin başlıca bilimsel sınırlılıklarıdır. Ayrıca, mikro-CT ile belirlenen üç boyutlu gözenek parametrelerinin mevcut seramik ürün standartlarında zorunlu değerlendirme ölçütleri arasında yer almaması, yöntemin rutin endüstriyel kullanımını sınırlandırmaktadır.

Gelecek çalışmalarda, kil bazlı vitrifiye seramiklere özgü tarama ve segmentasyon protokollerinin geliştirilmesi, mikro-CT sonuçlarının geleneksel gözenek karakterizasyon yöntemleriyle çapraz doğrulanması ve üç boyutlu gözenek özelliklerinin mekanik dayanım, su emme ve diğer kullanım performanslarıyla ilişkilendirildiği genellenebilir yapı–özellik modellerinin oluşturulması önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, mikro-CT'nin üretim hattı kalite kontrol süreçlerine entegrasyonunu değerlendiren pilot uygulamalar, yöntemin seramik endüstrisindeki kullanım potansiyelinin ortaya konmasına katkı sağlayacaktır.

4. KAYNAKLAR

Baino, F., Ferraris, M., 2019. Production and characterization of ceramic foams derived from vitrified bottom ashes. Materials Letters, 236, 281–284.

Biggemann, J., Köllner, D., Schatz, J., Stumpf, M., Fey, T., 2021. Influence of µCT scanning resolution and volume on FEM-simulation of periodic 3D-printed porous ceramics. Materials Letters, 303, 130529.

Buchner, T., Kiefer, T., Zelya-Lainez, L., Gaggl, W., Konegger, T., 2021. A multitechnique quantitative characterization of the pore space of fired bricks made of the five clayey raw materials used in European brick industry. Applied Clay Science, 200, 105884.

Coletti, C., Cultrone, G., Maritan, L., Mazzoli, C., 2016. Combined multi-analytical approach for study of pore system in bricks: How much porosity is there? Materials Characterization, 121, 82–92.

Coskun, H., Yiğit, T., Üncü, İ.S., 2022. Integration of digital quality control for intelligent manufacturing of industrial ceramic tiles. Ceramics International, 48, 34210–34233.

Cultrone, G., Sebastián, E., Elert, K., de la Torre, M.J., Cazalla, O., Rodriguez-Navarro, C., 2004. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. Journal of the European Ceramic Society, 24, 547–564.

Garczyk, Ż., Jaegermann, Z., Duda, P., Swinarew, A.S., Stach, S., 2021. Ceramic biomaterial pores stereology analysis by the use of microtomography. Materials, 14, 2207.

Grigoriev, M., Khafizov, A., Kokhan, V., Asadchikov, V., 2020. Robust technique for representative volume element identification in noisy microtomography images of porous materials based on pores morphology and their spatial distribution. arXiv:2007.03035.

Hammel, E.C., Ighodaro, O.L.-R., Okoli, O.I., 2014. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. Ceramics International, 40, 15351–15370.

International Organization for Standardization (ISO), 2018. ISO 13006:2018 Ceramic tiles — Determination of water absorption , apparent porosity, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. ISO, Geneva.

Jiang, K., Xia, M., Tang, Y., Xu, Y., Deng, T., Li, B., Chen, W., 2023. Formation of closed pore structure in CaO-MgO-Al2O3-SiO2 (CMAS) porous glass-ceramics via Fe2O3 modified foaming for thermal insulation. Journal of the European Ceramic Society, 43, 1689–1697.

Kariem, H., Hellmich, C., Kiefer, T., Jäger, A., Füssl, J., 2018. Micro-CT-based identification of double porosity in fired clay ceramics. Journal of Materials Science, 53, 9411–9428.

Kozatsas, J., Kotsakis, K., Sagris, D., David, K., 2018. Inside out: Assessing pottery forming techniques with micro-CT scanning. Journal of Archaeological Science, 100, 102–119.

Lima, M.G., Günther, T., Võ, T.T., Jussiani, E.I., Enke, D., Peuker, U.A., Wehrspohn, R.B., de Souza e Silva, J.M., 2025. Evaluation of the influence of structural parameters on the mechanical properties of foam glasses via in-situ micro-CT mechanical testing. arXiv:2505.13481.

Liu, T., Liu, P., Guo, X., Zhang, J., Huang, Q., Luo, Z., Zhou, X., Yang, Q., Tang, Y., Lu, A., 2020. Preparation, characterization and discussion of glass ceramic foam material: Analysis of glass phase, fractal dimension and self-foaming mechanism. Materials Chemistry and Physics, 243, 122614.

Martín-Márquez, J., Rincón, J.Ma., Romero, M., 2008. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. Ceramics International, 34, 1867–1873.

Nakayama, H., Burns, D.M., Kawase, T., 2011. Nondestructive microstructural analysis of porous bioceramics by microfocus X-ray computed tomography (μCT): A proposed protocol for standardized evaluation of porosity and interconnectivity between macro-pores. Journal of Nondestructive Evaluation, 30, 71–80.

Nickerson, S., Shu, Y., Zhong, D., Könke, C., Tandia, A., 2019. Permeability of porous ceramics by X-ray CT image analysis. Acta Materialia, 172, 121–130.

Ptáček, P., Frajkorová, F., Šoukal, F., Opravil, T., 2014. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. Powder Technology, 264, 439–445.

Reedy, C.L., Reedy, C.L., 2022a. Micro-computed tomography with 3D image analysis to reveal firing temperature effects on pore systems in archaeological and ethnographic ceramics. Applied Sciences, 12, 11448.

Reedy, C.L., Reedy, C.L., 2022b. High-resolution micro-CT with 3D image analysis for porosity characterization of historic bricks. *Heritage Science*, 10, 83.

Smith, J.D., Garcia, C., Rodriguez, J., Scharf, T.W., 2023. Quantitative estimation of closed cell porosity in low density ceramic composites using X-ray microtomography. Scientific Reports, 13, 231.

Ulupınar (Keban, Elazığ) Çevresindeki Magmatik Kayaçlarla İlişkili Alterasyon İzlerine Dair Öncel Bulgular

Preliminary Findings on Traces of Alteration Associated With Magmatic Rocks in the Ulupınar (Keban, Elazığ) Area

Melek Ural[1*], Sedat İnal[2], Mustafa Eğri[3]

[1] *Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye*

[2] *MTA Orta Anadolu Bölge Müdürlüğü, Sivas, Türkiye*

[3] *Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye*

**Sorumlu yazar: melekural@firat.edu.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, Ulupınar (Keban, Elazığ) dolaylarında Keban Metamorfitleri ile Üst Kretase yaşlı Baskil Magmatik Birimi'nin intrüzif dokanak zonunda gelişen hidrotermal alterasyonlar petrografik gözlemler ve tüm kayaç toz X-ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenmiştir. Porfirik/glomeroporfirik dokulu, ortaç/bazik (andezit, bazaltik andezit/diyabaz) karakterdeki kayaçlarda birincil mineral fazları olarak özşekilli plajiyoklas lataları, klinopiroksen (ojit)/amfibol kalıntıları ve opak mineraller saptanmıştır. Petrografik incelemeler, plajiyoklaslarda serizitleşme/killeşme, mafik mineraller ile hamurda yoğun kloritleşme, lifsi yapılar ve demir-oksit (limonit/hematit) çökelimlerini gösterirken; XRD analizleri bu bulguları destekleyerek baskın plajiyoklas 3.18 Å, 3.21 Å, 4.04 Å ve kuvars 3.34 Å piklerinin yanı sıra illit/serizit 10.26 Å, klorit/smektit 14.62 Å, 7.11 Å ve demir-oksitli fazları 2.53 Å ortaya koymuştur. Elde edilen veriler bütüncül olarak değerlendirildiğinde, birincil piroksen kalıntılarının yüksek sıcaklıklı prograd skarnlaşma evresini; klorit ve kil minerallerinin varlığı ise daha sonra ortama giren düşük sıcaklıklı hidrotermal akışkanların kontrolünde gelişen retrograd alterasyon evresini temsil ettiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Keban, Baskil Magmatitleri, Hidrotermal Alterasyon, Skarn evreleri*

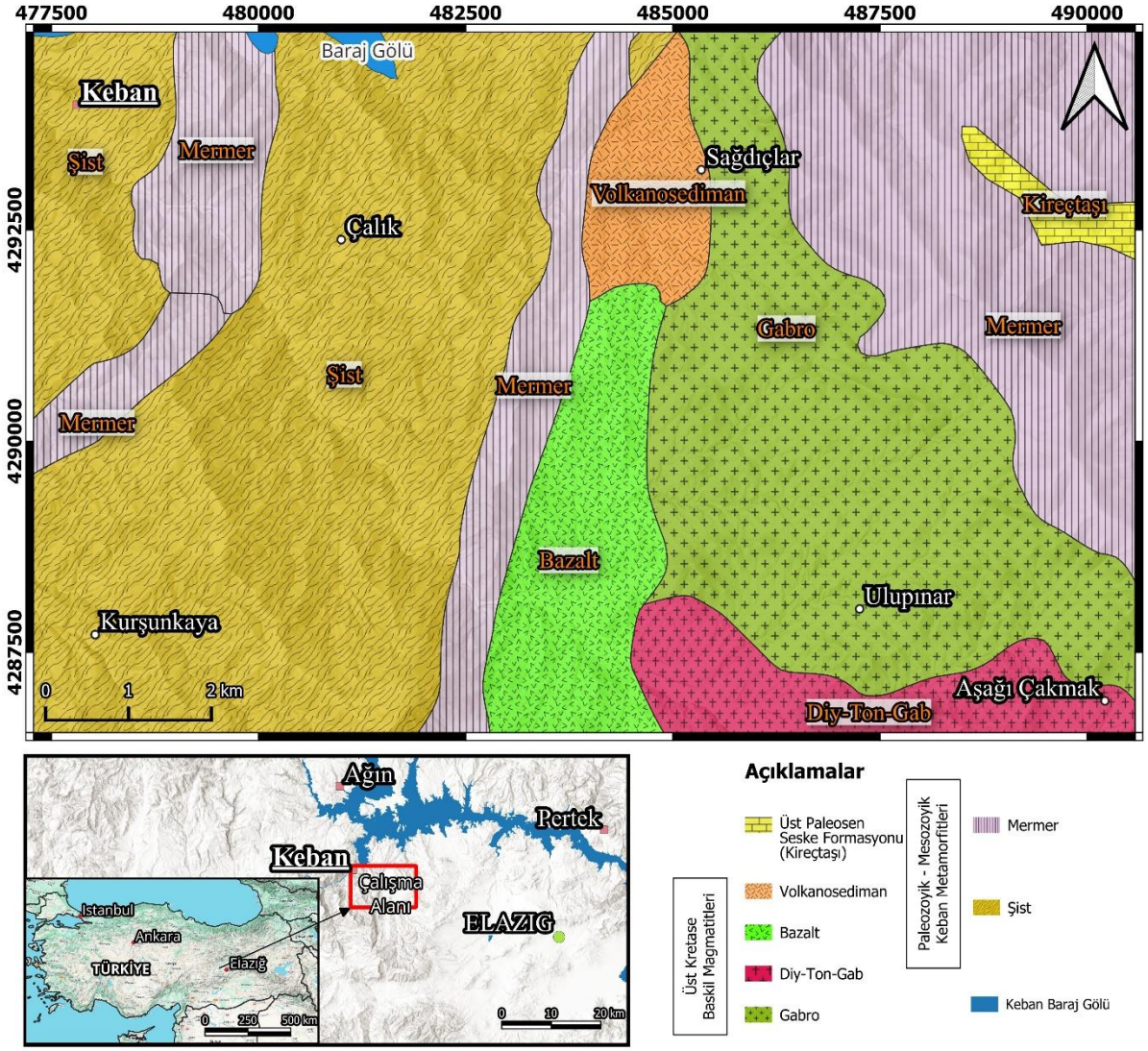
ABSTRACT

In this study, hydrothermal alterations developed along the intrusive contact zone between the Keban Metamorphics and the Upper Cretaceous Baskil Magmatic Unit around Ulupınar (Keban, Elazığ) were investigated using petrographic observations and whole-rock powder X-ray diffraction (XRD) techniques. In rocks of porphyritic/glomeroporphyritic texture and intermediate/basic (andesite, basaltic andesite/diabase) composition, euhedral plagioclase laths, clinopyroxene (augite)/amphibole relics, and opaque minerals were identified as primary mineral phases. Petrographic examinations revealed sericitization/argillization in plagioclases, intense chloritization, fibrous structures, and iron-oxide (limonite/hematite) precipitations within mafic minerals and the groundmass. The XRD analyses supported these findings, displaying dominant plagioclase (3.18 Å, 3.21 Å, 4.04 Å) and quartz (3.34 Å) peaks along with illite/sericite (10.26 Å), chlorite/smectite (14.62 Å, 7.11 Å), and iron-oxide phases (2.53 Å). Evaluating the data comprehensively, primary pyroxene relics represent a high-temperature prograde skarn stage, whereas the presence of chlorite and clay minerals indicates a retrograde alteration stage controlled by late-stage, low-temperature hydrothermal fluids.

Keywords: *Keban, Baskil Magmatites, Hydrothermal Alteration, Skarn Stages*

1. GİRİŞ VE JEOLOJİ

Bu çalışma, Elazığ'ın 30 km kuzeybatısında bulunan Ulupınar (Keban) dolaylarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Keban metamorfitleri, bölgedeki en yaşlı kaya birimleridir ve mermer, kalkşist, metakonglomera ile kalkfillitten oluşur. Üst Kretase yaşlı Baskil Magmatik topluluğu ise başlıca tonalit-granodiyorit, diyorit ve gabrodan oluşur; ayrıca tonalitler içinde aplit ve lamprofir daykları da bulunur. Keban mermerleri ile Baskil plütonik kayaçları arasında intrüzif dokanaklar boyunca skarnlaşmalar gelişmiştir. Üst Paleosen yaşlı Seske Formasyonu neritik kireçtaşları ise uyumsuz olarak mermerleri yer yer örtmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru (Google Map, 2026) ve jeolojisini gösterir harita (MTA, 2002'den değiştirilerek).

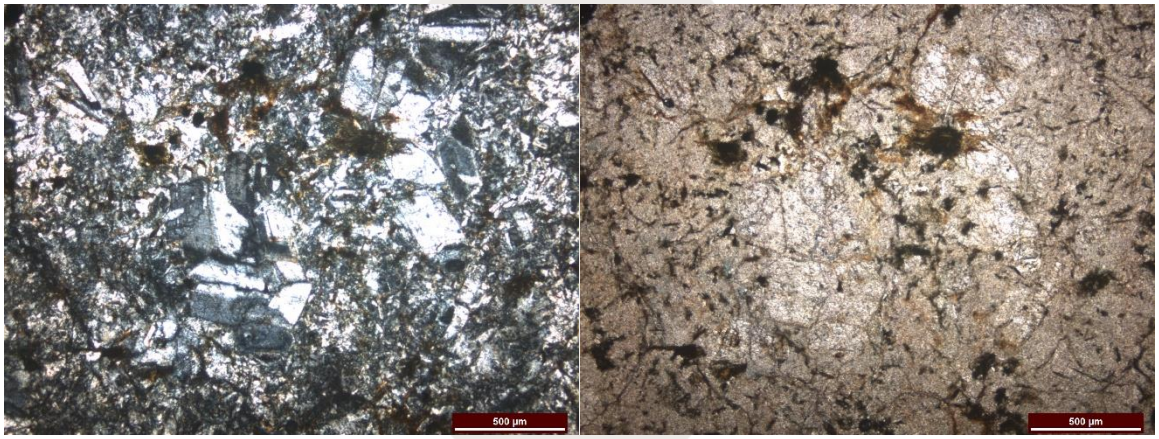
2. YÖNTEM

İncelenen kayaçların petrografik gözlemleri dışında kristal mineral fazlarını çözümlemek ve karakterize etmek için, Maden Araştırma ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA, Ankara, Türkiye) laboratuvarlarında tüm kayaç toz X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Toz kırınım verilerinden kalitatif mineral faz tanımlaması, "Match Phase Analysis" yazılım paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toz XRD ölçümlerinden elde edilen ham veriler ilgili yazılıma aktarılarak işlenmiştir.

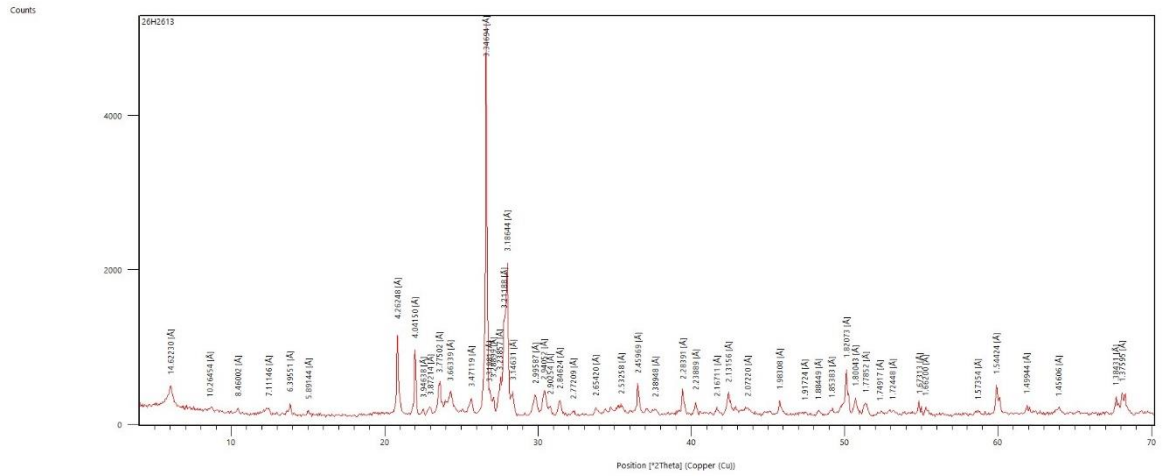
3. BULGULAR

İnceleme bölgesinde irdelenen magmatik kayaçlar porfirik/glomeroporfirik dokuya sahip volkanik ya da yarı derinlik (hipabisal) karakterde olup, ortaç/bazik karakterdeki volkanik / subvolkanik kayaç (Andezit, Bazaltik Andezit/Dolerit) bileşimindedir (Şekil 2). Baskın mineralleri lata biçimli plajiyoklaslar (fenokristal ve hamur), piroksen/amfibol kalıntıları, opak mineraller olan kayaçlardır. Plajiyoklaslarda albit ikizlenmesi ve ye yer zonlu yapı izlenmektedir. Kayacın hamuru ise mikrokristalin ila kriptokristalin plajiyoklas çubukları, alterasyon ürünleri ve opak mineral taneciklerinden oluşmaktadır. Kayacın polarizan mikroskop görüntülerinde belirgin derecede hidrotermal/sekonder alterasyon izleri görülmektedir. Plajiyoklas kristallerinin yüzeylerinde ve iç kısımlarında tek nikolde kirli, bulanık ve alacalı bir görünüm mevcut iken çift nikol görüntülerinde plajiyoklasların tam olarak sönmediği ve ince taneli, yüksek girişim renkli iğnemsi/pulsu ikincil minerallerle kaplandığı görülmektedir. Kayaçtaki iri mafik minerallerde ve hamur içinde yoğun kahverengimsi-turuncumsu-kırmızımsı ikincil lekelenmeler mevcuttur. Kayaçta lifsi yapılar hakimdir. Polarize tek nikolde belirgin olan bu kahverengi-sarımsı renklenmeler, mafik minerallerin ve/veya camın demir oksitlere (limonit/hematit gibi) ve klorit gibi ikincil minerallere işaret etmiştir. Kayaçtaki opak minerallerin mikroskop bulguları büyük olasılıkla manyetit/hematiti yansıtırken, ağsı/kırıklı hatlar boyunca çökelmiş demir-oksit lekelenmeleri göze çarpmaktadır.

Yapılan XRD analizleri petrografik gözlemleri desteklemektedir (Şekil 3). Buna göre baskın mineral pikleri kuvars, feldspat olup, illit/serizit, klorit ve simektit mineralleri olağandır. Kayaçta amfibol kalıntılarını ve hematit/limonit gibi opak fazları yansıtan pikler mevcuttur.



Şekil 2. İnceleme alanındaki altere kayacın polarizan mikroskop görünümü.



Şekil 3. İnceleme alanındaki altere kayacın XRD difraktogramı.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Ulupınar (Keban, Elazığ) bölgesindeki Keban Metamorfitleri ile Baskil Magmatitleri (diyorit/gabro) birimlerinin dokanak zonunda gelişen hidrotermal alterasyonun petrografik ve XRD mineralojik verilerine göre; plajiyoklazlarda serisitleşme, kayaç matrisinde silisleşme (mikrokristalin kuvars) ve mafik minerallerde kloritleşme tespit edilmiştir. Plajiyoklas için 3.18 Å, 3.21 Å, 4.04 Å, serisitleşme için 10.26 Å piki, mafik minerallerdeki kloritleşmeler için 14.62 Å, 7.11 Å, demir oksitli fazlar için 2.53 Å, kuvarslı bileşenler için 3.34 Å piklerinin uygunluğu saptanmıştır. Sonuçta, kayaçtaki birincil piroksen kalıntılarının yüksek sıcaklıklı prograd skarn evreyi; klorit varlığı ise daha sonra ortama giren sulu/düşük sıcaklıklı akışkanların oluşturduğu retrograd alterasyon evresini göstermektedir. Daha detay alterasyon özelliklerini destekleyici analiz yöntemleri (FE-SEM vb) ile çalışmanın devamı planlanmıştır.

5. KAYNAKLAR

Google, 2026. *Google Haritalar*, https://www.google.com/maps

MTA, 2002. 1:500,000 ölçekli Türkiye Jeoloji haritası. *Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü*, Ankara.

Kömürlerde Kil Minerallerinin Metan Adsorpsiyonuna Etkilerinin Değerlendirilmesi

Evaluatıon of the Effects of Clay Mınerals on Methane Adsorptıon in Coal

Samed Bozdoğan[1*], Abdullah Fişne[1]

[1] *İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü*

[*]*Sorumlu yazar: bozdogans16@itu.edu.tr*

ÖZET

Metan, kömür damarlarında adsorbe, serbest ve çözünmüş hâlde bulunmakta olup toplam gaz içeriğinin önemli bir bölümünü adsorbe gaz oluşturmaktadır. Bu nedenle kömürlerin metan adsorpsiyon davranışının anlaşılması; kömür damarı gazı potansiyelinin belirlenmesi, gaz drenajı ve havalandırma uygulamalarının planlanması ve gaz kaynaklı tehlikelerin yönetilmesi açısından önem taşımaktadır. Metan adsorpsiyonu; kömürleşme derecesi, organik madde miktarı, gözenek yapısı, nem ve mineralojik bileşim gibi birbiriyle ilişkili çok sayıda parametre tarafından kontrol edilmektedir. Kömürlerde yaygın olarak bulunan kaolinit, illit, smektit ve klorit gibi kil mineralleri de farklı yüzey alanları, gözenek özellikleri, katman yapıları ve su tutma davranışları nedeniyle adsorpsiyon sürecini doğrudan ve dolaylı olarak etkileyebilmektedir. Bu çalışmada, kil minerallerinin metan adsorpsiyonuna etkileri; saf mineral, şeyl ve kömür örneklerinden elde edilen güncel literatür bulguları üzerinden değerlendirilmiştir. İncelenen çalışmalar, saf kil minerallerinin kendi yüzey ve gözeneklerinde metan tutabildiğini, ancak bu mineraller için belirlenen adsorpsiyon kapasitelerinin doğal kömürlerdeki net katkıyı doğrudan temsil etmediğini göstermektedir. Doğal kömürlerde kil minerallerinin etkisi; mineral yüzeylerindeki doğrudan adsorpsiyon ile organik maddenin seyrelmesi, gözenek erişilebilirliğinin değişmesi, mineral–organik madde etkileşimleri ve su tutulması gibi karşıt mekanizmaların bileşkesi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kil minerallerinin metan adsorpsiyonuna etkisinin yalnızca toplam kil veya mineral madde içeriği üzerinden açıklanamayacağı; mineral türü ve oluşum biçiminin, organik maddeyle ilişkisinin, erişilebilir gözenek sisteminin ve doğal nem koşullarının birlikte değerlendirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kömür, kil mineralleri, kömür kökenli metan, metan adsorpsiyonu

ABSTRACT

Methane occurs in coal seams in adsorbed, free, and dissolved forms, with adsorbed gas accounting for a significant proportion of the total gas content. Therefore, understanding the methane adsorption behavior of coal is important for assessing coalbed methane potential, planning gas drainage and ventilation practices, and managing gas-related hazards. Methane adsorption is controlled by several interrelated parameters, including coal rank, organic matter content, pore structure, moisture, and mineralogical composition. Clay minerals commonly found in coal, such as kaolinite, illite, smectite, and chlorite, can directly and indirectly influence adsorption because of their different surface areas, pore characteristics, layered structures, and water-retention behaviors. In this study, the effects of clay minerals on methane adsorption were evaluated using findings from the current literature on pure minerals, shales, and coal samples. The studies reviewed demonstrate that pure clay minerals can retain methane on their surfaces and within their pores; however, the adsorption capacities determined for these minerals do not directly represent their net contribution in natural coal. In natural coal, the effects of clay minerals result from the combined action of opposing mechanisms, including direct adsorption on mineral surfaces, dilution of organic matter, changes in pore accessibility, mineral–organic matter interactions, and water retention. It is therefore concluded that the effects of clay minerals on methane adsorption cannot be explained solely by total clay or mineral matter content. Instead, mineral type and mode of occurrence, associations with organic matter, the accessible pore system, and natural moisture conditions should be evaluated together.

Keywords: Coal, clay minerals, coalbed methane, methane adsorption

1. GİRİŞ

Metan, yeraltı kömür madenciliğinde yüzyıllardır meydana gelen patlama, ani gaz ve kömür püskürmesi gibi büyük ölçekli kazaların başlıca nedenlerinden biri olmasının yanı sıra, günümüzde önemli bir ankonvansiyonel enerji kaynağı ve güçlü bir sera gazı olarak da dikkat çekmektedir (McPherson, 1993; Warmuzinski, 2008; Hou ve diğ., 2020). Bu nedenle kömür damarlarında metanın oluşumu, depolanması ve üretilebilirliğinin anlaşılması; yalnızca maden güvenliği açısından değil, gaz rezervlerinin değerlendirilmesi, gaz drenaj uygulamalarının planlanması ve çevresel etkilerin azaltılması bakımından da büyük önem taşımaktadır. Kömürleşme süreci boyunca organik maddenin fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal dönüşümü sonucunda oluşan gazın bileşimi kömürleşme derecesi ve jeolojik koşullara bağlı olarak değişebilmekle birlikte, yüksek oranda metan içermesi nedeniyle kömür kökenli metan (CBM) olarak adlandırılmaktadır (Moore, 2012).

Kömür damarlarında oluşan gaz, kömür matrisi içerisinde adsorbe, serbest ve çözünmüş olmak üzere üç farklı şekilde depolanmaktadır. Serbest gaz çoğunlukla klit-çatlak sistemi ile makro ve mezo gözeneklerde bulunurken, çözünmüş gaz çatlak sistemindeki su fazı içerisinde yer almaktadır. Buna karşılık, toplam gaz içeriğinin büyük bölümü kömür matrisindeki mikro gözenek yüzeylerine Van der Waals kuvvetleri ile fiziksel olarak tutunmuş adsorbe gazdan oluşmaktadır (Bustin ve Clarkson, 1998; Moore, 2012). Uygun jeolojik ve rezervuar koşullarında kömür damarlarındaki gazın büyük bölümü kömür matrisi yüzeylerinde adsorbe hâlde bulunabilmektedir (Gray, 1987; Harpalani ve Schraufnagel, 1989; Moore, 2012). Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen fiziksel bir süreç olduğundan, kömürün gaz depolama kapasitesi yalnızca toplam gözenek hacmine değil, metan moleküllerinin erişebildiği gözenek yüzey alanına da bağlıdır.

Metan adsorpsiyon davranışının doğru bir şekilde ortaya konulması, kömür damarlarının gaz içeriğinin güvenilir olarak tahmin edilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Gaz içeriği verileri; kömür kökenli metan rezervlerinin belirlenmesi, gaz drenaj sistemlerinin tasarlanması, yeraltı madenlerinde havalandırma planlaması, ani gaz ve kömür püskürmesi risklerinin değerlendirilmesi ile gaz kaynaklı iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarının geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kömür damarlarından atmosfere yayılabilecek metan miktarının öngörülmesi ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasına yönelik stratejilerin geliştirilmesi açısından da adsorpsiyon özelliklerinin doğru belirlenmesi önem taşımaktadır.

Kömürlerin metan adsorpsiyon özellikleri tek bir parametre tarafından kontrol edilmemekte olup, kömürleşme derecesi (rank), maseral bileşimi, gözenek yapısı, basınç, sıcaklık, nem içeriği ve mineral madde bileşimi gibi çok sayıda fiziksel ve petrografik faktörün ortak etkisi altında şekillenmektedir (Crosdale ve diğ., 2008; Flores, 2014; Masoudian, 2016). Bu parametreler arasında özellikle gözenek sistemi ve gözenek yüzey özellikleri adsorpsiyon kapasitesini doğrudan belirlerken, nem içeriği, sıcaklık ve basınç gibi çevresel koşullar adsorpsiyon davranışını önemli ölçüde değiştirebilmektedir. Bununla birlikte, benzer kömürleşme derecesine ve benzer petrografik özelliklere sahip kömürlerde dahi farklı adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi, gaz depolama davranışının yalnızca kömür rankı veya maseral bileşimi ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Bu durum, kömür bünyesinde bulunan mineral maddelerin ve özellikle kil minerallerinin adsorpsiyon mekanizmasındaki rolünün daha ayrıntılı olarak araştırılmasını gerekli kılmaktadır.

Son yıllarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, mikro yapısal karakterizasyonlar ve moleküler ölçekli araştırmalar, kil minerallerinin yalnızca kömürün mineral madde bileşimini oluşturan pasif bileşenler olmadığını; gözenek sistemi, özgül yüzey alanı, katmanlı kristal yapısı, katyon değişim kapasitesi ve su tutma özellikleri aracılığıyla metan adsorpsiyon davranışını doğrudan etkileyebildiğini göstermektedir (Ji ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2020). Kömürlerde yaygın olarak bulunan kaolinit, illit, smektit ve klorit gibi kil mineralleri, sahip oldukları farklı yapısal ve yüzey özellikleri nedeniyle metan moleküllerinin adsorplanabileceği aktif yüzey alanını, gözenek erişilebilirliğini ve nemin adsorpsiyon üzerindeki etkisini farklı şekillerde değiştirebilmektedir. Özellikle smektit grubu minerallerin yüksek

özgül yüzey alanı ve gelişmiş mikro gözenek yapısı sayesinde diğer yaygın kil minerallerine kıyasla daha yüksek metan adsorpsiyon kapasitesi gösterebildiği, buna karşın nem içeriğindeki artışın bu avantajı önemli ölçüde azaltabildiği bildirilmektedir.

Bu çalışmada, kil minerallerinin metan adsorpsiyonuna yönelik doğrudan ve dolaylı etkileri; saf mineral, şeyl ve kömür örneklerinden elde edilen bulgular üzerinden karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada ayrıca farklı örnek gruplarından elde edilen sonuçların doğal kömür sistemlerine aktarılmasındaki sınırlılıklar ortaya konularak, kil minerallerinin kömürlerin metan adsorpsiyon davranışındaki rolünün daha güvenilir biçimde belirlenmesine yönelik araştırma gereksinimleri tartışılmıştır.

2. KÖMÜRLERDE KULLANILAN KİL MİNERALLERİ ve METAN ADSORPSİYONUNA ETKİLERİ

Kömürler temel olarak organik bileşenlerden oluşmakla birlikte, oluşum süreçleri boyunca farklı miktarlarda inorganik bileşenleri de bünyelerine katmaktadır. Kömürlerde bulunan bu inorganik bileşenler genel olarak mineral madde olarak adlandırılmakta olup, kristalin minerallerin yanı sıra gözenek suyunda bulunan çözünmüş iyonlar ve organik yapı ile ilişkili kristalin olmayan inorganik bileşenleri de kapsamaktadır. Mineral madde miktarı ve bileşimi; kömürün oluştuğu çökelme ortamı, kaynak kayaçların mineralojik özellikleri, kömürleşme derecesi, diyajenetik süreçler ve sonradan gelişen hidrotermal veya yeraltı suyu etkileşimlerine bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir (Ward, 2002; Ward, 2016).

Kömürlerde yaygın olarak bulunan mineraller arasında kuvars, feldispatlar, karbonat mineralleri, sülfür mineralleri ve kil mineralleri yer almaktadır. Bunlar içerisinde kil mineralleri, birçok kömür damarında en yaygın ve en bol bulunan mineral grubunu oluşturmaktadır. Yapılan mineralojik çalışmalarda, kil minerallerinin çoğu kömürde toplam mineral madde içeriğinin yaklaşık %60–80'ini oluşturduğu, bazı kömürlerde ise kaolinit ve kuvarsın birlikte mineral maddenin büyük bölümünü meydana getirdiği bildirilmektedir. Bu nedenle kil mineralleri, kömürlerin mineralojik karakterizasyonunda baskın inorganik bileşen olarak kabul edilmektedir (Renton, 1982; Taylor ve diğ., 1998; Ward, 2002; Ward, 2016).

Kil mineralleri kömürlerde yalnızca çökelme ortamından taşınan detritik malzemeler şeklinde bulunmamakta; aynı zamanda otijenik çökelme ve diyajenetik dönüşüm süreçleri sonucunda da oluşabilmektedir. Bu nedenle aynı kil mineralinin farklı kökenlere sahip olması mümkündür. Ayrıca kil mineralleri kömür içerisinde ince taneli matriks mineralleri, organik doku içerisine dağılmış inklüzyonlar, klit ve çatlak dolguları, hücre boşluklarını dolduran kristaller şeklinde farklı oluşum biçimleri sergileyebilmektedir. Bu dağılım biçimi, kömürün çökelme ortamı ve jeolojik evrimi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır (Harvey ve Ruch, 1986; Ward, 2002; Ward, 2016). Kömürlerde yaygın olarak bulunan başlıca kil minerallerinin yapısal özellikleri ve metan adsorpsiyonu açısından gösterdikleri genel davranışlar Çizelge 1'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1'de görüldüğü üzere kil minerallerinin adsorpsiyon potansiyeli, tabaka yapısı ve şişme özelliğine bağlı olarak farklılaşmakla birlikte, doğal koşullardaki davranışları erişilebilir yüzey alanı ve nem içeriğinden de etkilenmektedir.

Çizelge 1: Başlıca kil minerallerinin yapısal özellikleri ve metan adsorpsiyonu açısından genel davranışları (Moore ve Reynolds, 1997; Bergaya ve diğ, 2006; Ward, 2016; Wang ve diğ, 2020).

Kil Minerali	Tabaka Yapısı	Şişme Özelliği	Metan adsorpsiyonu açısından genel davranış
Kaolinit	1:1	Yok	Adsorpsiyon çoğunlukla dış yüzeyler ve parçacıklar arası gözeneklerde gerçekleşir.
İllit	2:1	Sınırlı	Tabakalar arası erişimin ve iç yüzey alanının sınırlı olması nedeniyle genellikle düşük kapasite gösterir.
Smektit/Montmorillonit	2:1	Yüksek	Gelişmiş iç yüzey alanı nedeniyle kuru koşullarda yüksek kapasite gösterebilir; nem bu katkıyı azaltabilir.
İllit/Smektit (I/S)	Karışık tabakalı	Değişken	Adsorpsiyon davranışı smektit oranına, tabaka düzenine ve nem koşullarına bağlıdır.
Klorit	2:1:1	Yok	Sınırlı iç yüzey alanı nedeniyle genellikle düşük kapasitesiyle ilişkilendirilir.

Çizelge 1'de görüldüğü üzere kil minerallerinin adsorpsiyon potansiyeli, tabaka yapısı ve şişme özelliğine bağlı olarak farklılaşmakla birlikte, doğal koşullardaki davranışları erişilebilir yüzey alanı ve nem içeriğinden de etkilenmektedir.

2.1. Kil Minerallerinin Metan Adsorpsiyonuna Etki Mekanizmaları

Kömür; organik kömür matrisi ile kil mineralleri, kuvars, karbonatlar ve sülfürler gibi inorganik bileşenlerin bir arada bulunduğu, gözenek yapısı ve yüzey özellikleri bakımından belirgin heterojenlik gösteren karmaşık bir adsorbandır. Bu bileşenlerin miktarı, dağılımı ve aralarındaki mikroyapısal ilişkiler; metanın depolanabileceği gözeneklerin boyutunu, sürekliliğini ve erişilebilirliğini belirleyerek kömürün toplam adsorpsiyon davranışını şekillendirmektedir (Jin ve Firoozabadi, 2014). Metan adsorpsiyonunun başlıca taşıyıcısı, yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahip organik matris olmakla birlikte, mineral madde içerisinde önemli bir paya sahip olabilen kil mineralleri de ikincil bir adsorpsiyon bileşeni olarak değerlendirilebilmektedir (Wang ve diğ., 2023).

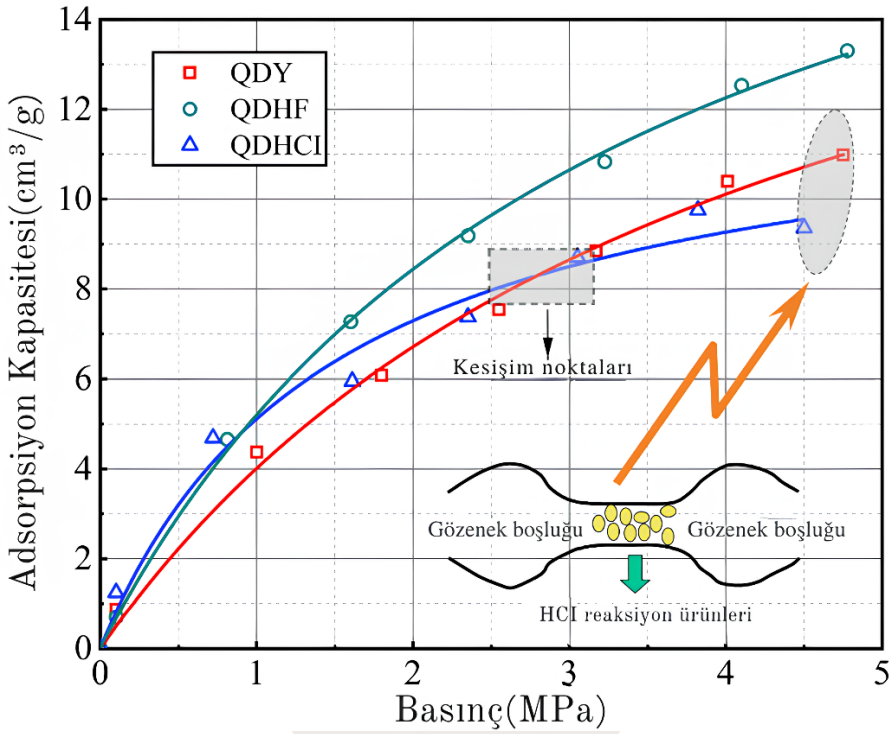
Metanın organik bir akışkan olması, organik yüzeylerde tutulmasını kolaylaştırmaktadır. Buna karşılık kil mineralleri de sahip oldukları mikro–mezogözenekler ve özgül yüzey alanları aracılığıyla ilave adsorpsiyon bölgeleri sağlayabilmektedir. Bununla birlikte kil minerallerinin etkisi, yalnızca kendi yüzeylerinde metan tutmalarıyla sınırlı değildir. Bu mineraller kömür matrisi içerisindeki gözeneklerin oluşumunu ve bağlantılılığını, yüzey pürüzlülüğünü ve mineral–organik madde temas bölgelerini değiştirerek adsorpsiyon davranışını dolaylı olarak da etkileyebilmektedir. Dolayısıyla kil minerallerinin rolü; toplam kil içeriğine bağlı, tek yönlü bir etki olarak değil, mineral türü, gözenek yapısı, organik maddeyle birliktelik ve nem koşullarının birlikte belirlediği çok bileşenli bir süreç olarak ele alınmalıdır (Wang ve diğ., 2023).

2.1.1. Kil Minerallerinin Doğrudan ve Dolaylı Katkısı

Kil minerallerinin metan adsorpsiyonuna katkısını belirlemeye yönelik yaklaşımlardan biri, kömürün mineral bileşiminin kimyasal işlemlerle değiştirilmesi ve adsorpsiyon davranışında meydana gelen değişimin incelenmesidir. Wang ve diğ. (2023), Qingdong kömüründe bu yaklaşımı kullanarak ham

kömür (QDY), HCl ile karbonatları uzaklaştırılmış kömür (QDHCl) ve HF ile kil mineralleri dâhil mineral maddenin büyük bölümü uzaklaştırılmış kömür (QDHF) üzerinde metan adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiştir.

Elde edilen Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri QDY, QDHCl ve QDHF için sırasıyla 20,49, 12,69 ve 22,37 cm³/g olarak belirlenmiştir (Şekil 1). Kil minerallerinin büyük ölçüde uzaklaştırıldığı QDHF numunesinin ham kömürden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi, mineral giderimiyle yeni gözeneklerin açılması ve organik yüzeylerin metan molekülleri için daha erişilebilir hâle gelmesiyle açıklanmıştır. Araştırmacılar, kil minerallerinin adsorpsiyon katkısını incelenen kömür için %13,2 olarak hesaplamıştır.



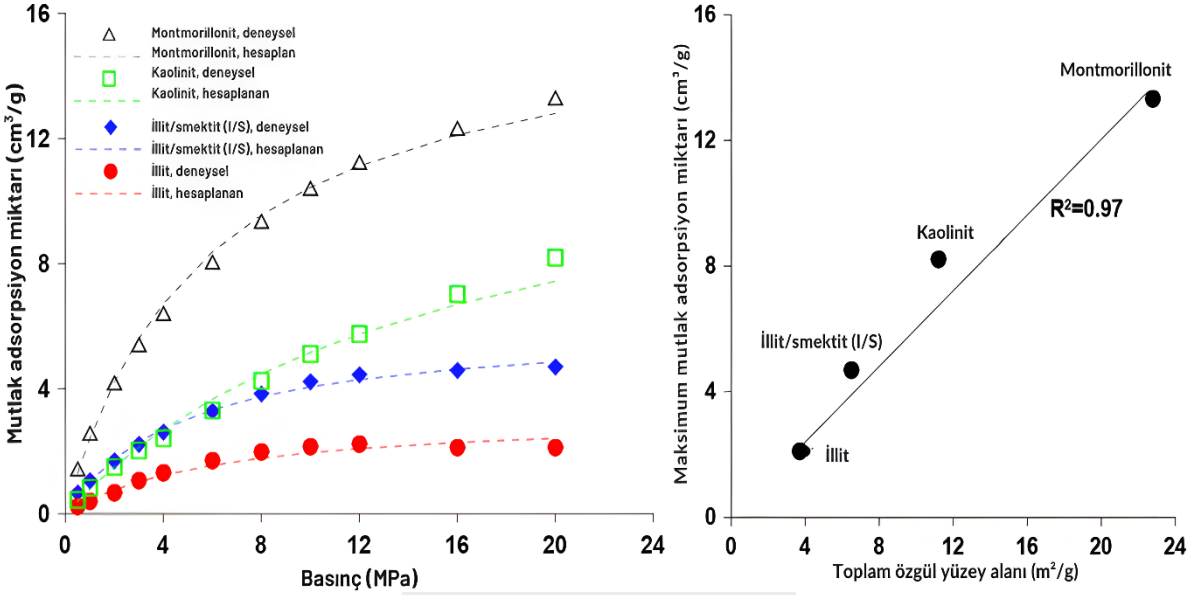
Şekil 1. Ham Qingdong kömürü (QDY), HCl ile işlem görmüş kömür (QDHCl) ve mineral maddenin büyük ölçüde uzaklaştırıldığı kömürün (QDHF) metan adsorpsiyon izotermleri (Wang ve diğ., 2023'ten uyarlanmıştır).

Bu bulgular, kil minerallerinin kendi yüzeylerinde metan tutarak adsorpsiyona doğrudan katkı sağladığını; ancak kömür matrisi içerisindeki gözenekleri doldurarak organik yüzeylerin erişilebilirliğini de sınırlandırabildiğini göstermektedir. Dolayısıyla mineral giderimi sonrasında adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen değişim, yalnızca uzaklaştırılan minerallerin adsorpsiyon kapasitesini değil, kömürün gözenek sistemindeki yeniden düzenlenmeyi de yansıtmaktadır. Belirlenen %13,2'lik katkı oranı ise incelenen kömürün özelliklerine özgü olup farklı kömürlere doğrudan genellenmemelidir.

2.1.2. Gözenek Yapısı, Özgül Yüzey Alanı ve Mineral Türü

Kil minerallerinde metan tutulması büyük ölçüde fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Adsorplanan gaz miktarı ise başta mikrogözenek hacmi ve özgül yüzey alanı olmak üzere gözenek sisteminin yapısal özelliklerinden etkilenmektedir (Ji ve diğ., 2012; Pang ve diğ., 2021). Özellikle 2 nm'den küçük mikrogözenekler, yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle metan molekülleri için etkili adsorpsiyon bölgeleri oluştururken, parçacıklar arası ve tabakalar arası yüzeyler de ilave adsorpsiyon alanları sağlamaktadır (Ji ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2020). Bu nedenle gelişmiş bir mikrogözenek sistemine ve yüksek özgül yüzey alanına sahip kil mineralleri, genel olarak daha yüksek metan adsorpsiyon kapasitesi göstermektedir.

Wang ve diğ. (2020) tarafından saf kil mineralleri üzerinde gerçekleştirilen deneylerde, metan adsorpsiyon kapasitesinin montmorillonit, kaolinit, karışık tabakalı illit/smektit (I/S) ve illit için sırasıyla 16,5, 13,3, 6,0 ve 3,2 cm^3/g olduğu belirlenmiştir (Şekil 2a). Aynı çalışmada maksimum metan adsorpsiyon kapasitesi ile kil minerallerinin toplam yüzey alanı arasında güçlü bir doğrusal ilişki elde edilmiştir (R^2=0,97; Şekil 2b). Bu bulgular, mineral türleri arasındaki adsorpsiyon farklılıklarının büyük ölçüde erişilebilir yüzey alanı ve gözenek yapısıyla ilişkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Farklı kil minerallerinin (a) metan adsorpsiyon izotermleri ve Langmuir kapasiteleri ile (b) toplam yüzey alanı ve maksimum metan adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki (Wang ve diğ., 2020'den uyarlanmıştır).

Ancak tüm kil mineralleri aynı kristal yapıya, gözenek sistemine ve yüzey özelliklerine sahip değildir. Adsorpsiyon kapasitesindeki farklılıklar; tabakalı kristal yapı, tabakalar arası boşlukların varlığı, şişebilme özelliği, katyon değişim kapasitesi, mikrogözenek hacmi ve özgül yüzey alanı gibi özelliklerden kaynaklanmaktadır (Aringhieri, 2004; Bergaya ve diğ., 2006; Ji ve diğ, 2012).

Mineraller arasındaki kapasite farklılıkları, Çizelge 1'de özetlenen tabaka yapısı ve gözenek özellikleriyle genel olarak uyumludur. Montmorillonitin genişleyebilir yapısı, parçacıklar arası gözeneklere ek olarak uygun koşullarda tabakalar arası yüzeylerin de metan tarafından erişilebilir olmasını sağlayabilmektedir. Kaolinitte adsorpsiyon ağırlıklı olarak dış yüzeyler ve parçacıklar arası gözeneklerde gerçekleşirken, illit ve kloritte tabakalar arası erişimin sınırlı olması genellikle daha düşük kapasiteyle sonuçlanmaktadır. Karışık tabakalı I/S minerallerinin davranışı ise smektit oranına ve tabaka düzenine bağlı olarak değişmektedir (Ji ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2020).

2.1.3. Nem ve Organik Madde – Kil Etkileşimleri

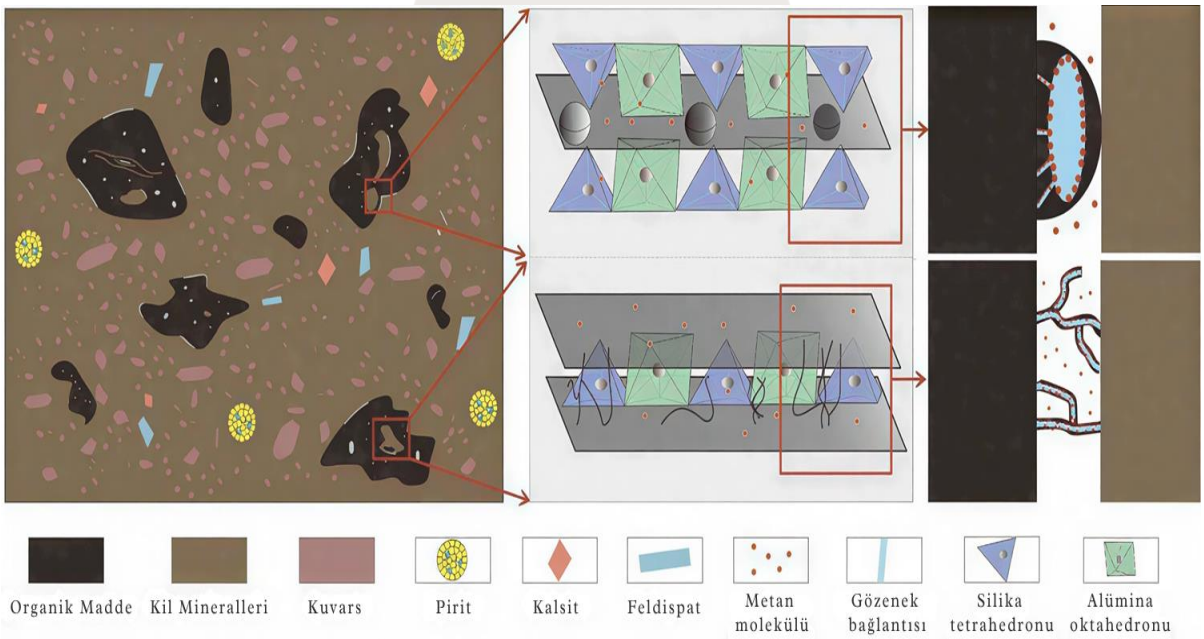
Kil minerallerinin metan adsorpsiyonundaki rolünü belirleyen başlıca çevresel etkenlerden biri nemdir. Hidrofilik kil yüzeyleri su molekülleriyle güçlü biçimde etkileşmekte; su, özellikle değişebilir katyonlar ve hidroksil grupları çevresindeki yüksek enerjili adsorpsiyon bölgelerini öncelikli olarak işgal etmektedir. Böylece metan moleküllerinin erişebileceği yüzey alanı azalmakta ve bazı gözenekler su tarafından kısmen veya tamamen doldurulmaktadır. Sonuç olarak nem içeriğindeki artış, su ile metan arasındaki adsorpsiyon rekabeti ve gözenek erişilebilirliğinin azalması nedeniyle metan adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir.

Grekov ve diğ. (2023), suya doygun kil minerallerinin gaz adsorpsiyon kapasitesinin kuru numunelere göre belirgin biçimde azaldığını göstermiştir. Bu azalma, suyun aktif adsorpsiyon bölgelerini kapatması ve gaz moleküllerinin gözenek yüzeylerine erişimini sınırlandırmasıyla açıklanmıştır. Bu nedenle

tamamen kuru laboratuvar numunelerinden elde edilen verilerin doğal nem içeren kömür ve şeyl formasyonlarına doğrudan uygulanması yanıltıcı olabilir. Kil minerallerinin adsorpsiyona katkısı değerlendirilirken mineral türü ve gözenek özelliklerinin yanı sıra numunenin nem durumu ile yerinde sıcaklık ve basınç koşullarının da dikkate alınması gerekmektedir.

Kömürün adsorpsiyon davranışı açısından kil mineralleri ile organik maddenin birbirinden bağımsız iki bileşen olarak ele alınması yeterli değildir. Bazı çalışmalarda organik maddenin ve özellikle organik madde içerisinde gelişen mikrogözeneklerin metan adsorpsiyonunu baskın biçimde kontrol ettiği, kil minerallerinin ise ikincil düzeyde katkı sağladığı belirtilmektedir. Wang ve diğ. (2021), denizel şeyller üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada adsorpsiyon kapasitesinin esas olarak organik madde ve organik kökenli mikrogözenek sistemi tarafından belirlendiğini; kil minerallerinin hidrofilik yapıları ve su tutma eğilimleri nedeniyle daha sınırlı bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Buna karşılık güncel bulgular, organik madde ile kil mineralleri arasındaki ilişkinin yalnızca adsorpsiyon bölgeleri için rekabete dayanmadığını ortaya koymaktadır. Organik madde–kil agregaları, bileşenlerin tek başına sağlayamadığı yeni gözenekler ve temas yüzeyleri oluşturarak toplam erişilebilir yüzey alanını artırabilmektedir. Tan ve diğ. (2025), organik madde miktarları benzer fakat kil içerikleri farklı şeyl örneklerinde, kil içeriği yüksek örneklerin daha fazla metan adsorpladığını belirlemiştir. Araştırmacılar bu durumu; organik madde–kil agregalarının özgül yüzey alanını artırması, gözenek sisteminin gelişimini desteklemesi ve organik fonksiyonel gruplar ile kil yüzeyleri arasındaki etkileşimlerle açıklamıştır. Çalışmada önerilen kavramsal modelde organik maddenin kil tabakaları arasında parçacıklar hâlinde veya kil yüzeyleri üzerinde yayılmış biçimde bulunabildiği; her iki oluşum biçiminde de mineral–organik madde temaslarında metanın erişebileceği ilave gözenekler ve yüzeyler gelişebildiği gösterilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Şeyllerde organik madde–kil minerali agregalarının yapısal oluşum biçimleri ve metanın olası adsorpsiyon bölgeleri (Tan ve diğ., 2025'ten uyarlanmıştır).

Şekil 3'te sunulan model şeyl örnekleri temelinde geliştirilmiş olup, kömürlere doğrudan aktarılmamalıdır. Şeyllerde organik madde çoğunlukla mineralce baskın bir matriks içerisinde dağılmış hâlde bulunurken, kömürlerde organik madde ana bileşeni oluşturmakta ve kil mineralleri organik doku içerisinde dağılmış ince taneler, inklüzyonlar, tabakalar veya çatlak ve gözenek dolguları gibi farklı oluşum biçimleri gösterebilmektedir. Ayrıca kömürleşme derecesi, maseral bileşimi, organik mikrogözeneklerin gelişimi, mineral–organik madde oranı ve nem koşulları da bu temas bölgelerinin metan adsorpsiyonuna katkısını değiştirebilir. Bu nedenle söz konusu model, kömürün mikroyapısının

doğrudan bir temsili olarak değil, organik madde–kil birlikteliğinin yeni gözenekler ve adsorpsiyon yüzeyleri oluşturabileceğini gösteren kavramsal bir açıklama olarak değerlendirilmelidir.

2.2. Saf Mineral Bulgularının Doğal Kömürlere Aktarılabilirliği

Değerlendirilen çalışmalar, kil minerallerinin sahip oldukları yüzeyler ve gözenekler aracılığıyla metan adsorplayabildiğini açıkça göstermektedir. Bununla birlikte bu bulguların önemli bir bölümü, minerallerin diğer bileşenlerden bağımsız olarak incelendiği saf kil deneylerine dayanmaktadır. Bu deneyler, belirli bir kil mineralinin adsorpsiyon potansiyelini ve bu potansiyeli belirleyen yapısal özellikleri ortaya koymakta; ancak aynı mineralin doğal kömürün toplam adsorpsiyon kapasitesine sağlayacağı net katkıyı doğrudan göstermemektedir. Çünkü doğal kömürlerde metan adsorpsiyonu yalnızca mineral yüzeylerinde değil, başta organik mikrogözenekler olmak üzere organik madde, farklı mineral fazları, mineral–organik temasları ve suyun birlikte oluşturduğu heterojen bir sistem içerisinde gerçekleşmektedir.

Kömür damarlarının gaz depolama özellikleri değerlendirilirken kül ve mineral madde içeriğindeki artış, çoğunlukla daha düşük gaz içeriği ve metan adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkilendirilmektedir (Bustin ve Clarkson, 1998; Laxminarayana ve Crosdale, 1999; Esen ve Fişne, 2024). Bu ilişki genellikle, mineral madde oranı arttıkça metan adsorpsiyonunun başlıca gerçekleştiği organik fazın oransal olarak azalmasıyla açıklanmaktadır. Ancak kül içeriği, kil minerallerinin yanı sıra kuvars, karbonatlar, sülfürler ve diğer inorganik bileşenlerin toplam etkisini yansıtan genel bir göstergedir. Bu nedenle kül içeriği ile adsorpsiyon kapasitesi arasında belirlenen negatif ilişki, kil minerallerinin kömür içerisindeki özgül etkisini tek başına ortaya koymamaktadır. Nitekim saf mineral çalışmaları kil minerallerinin kendi yüzey ve gözeneklerinde metan adsorplayabildiğini gösterirken, doğal kömürlerde mineral madde artışına çoğunlukla daha düşük adsorpsiyon kapasitesinin eşlik etmesi ilk bakışta çelişkili bir görünüm oluşturmaktadır. Bu durum, kil minerallerinin adsorpsiyona katkı sağlamadığı anlamına gelmemektedir. Mineral madde artışıyla organik adsorban fazın seyrelmesi, bazı organik mikrogözeneklerin mineral madde tarafından doldurulması ve hidrofilik kil yüzeylerinde su tutulması, kil minerallerinin kendi yüzeylerinde sağladığı doğrudan adsorpsiyon katkısını dengeleyebilmekte veya aşabilmektedir. Benzer şekilde, mineral içeriği asit işlemleriyle değiştirilmiş kömürlerde belirlenen adsorpsiyon farkları kil minerallerinin etkisine işaret etse de asit işleminin gözenek yapısını ve organik yüzeylerin erişilebilirliğini değiştirmesi, bu etkinin diğer mekanizmalardan bağımsız olarak nicelleştirilmesini güçleştirmektedir (Wang ve diğ., 2023).

Mevcut literatür, saf kil minerallerinin metan adsorplayabildiğini ortaya koymakla birlikte, bu minerallerin doğal kömürün toplam adsorpsiyon kapasitesine sağladığı net katkının henüz açık biçimde belirlenemediğini göstermektedir. Saf mineral deneylerinde ölçülen adsorpsiyon kapasitesi, mineralin diğer bileşenlerden bağımsız koşullardaki adsorpsiyon potansiyelini temsil etmekte; aynı mineralin kömür matrisi içerisindeki gerçek katkısını doğrudan göstermemektedir. Doğal kömürlerde kil minerallerinin etkisi; mineral yüzeylerindeki doğrudan adsorpsiyon ile organik maddenin seyrelmesi, gözenek erişilebilirliğinin değişmesi, mineral–organik madde etkileşimleri ve su tutulması gibi birbirini destekleyebilen veya sınırlandırabilen mekanizmaların bileşkesi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kil minerallerinin kömürün toplam adsorpsiyon kapasitesine etkisi her zaman artırıcı olmadığı gibi, toplam kil miktarıyla doğrudan orantılı da değildir. Dolayısıyla saf mineral ve şeyl örneklerinden elde edilen bulgular, kil minerallerinin doğal kömürlerdeki nicel katkısının doğrudan kanıtı olarak değil, bu katkıyı oluşturabilecek mekanizmaların göstergesi olarak değerlendirilmelidir. Kil minerallerinin kömür içerisindeki net etkisinin belirlenebilmesi için mineral türü ve oluşum biçimi, organik madde–mineral ilişkileri, gözenek erişilebilirliği ve nem koşullarını birlikte inceleyen doğal kömür temelli kontrollü çalışmalara ihtiyaç vardır.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada değerlendirilen literatür, saf kil minerallerinin kendi yüzey ve gözeneklerinde metan adsorplayabildiğini açıkça göstermektedir. Bununla birlikte, mevcut bilgi birikiminin önemli bir bölümü saf mineral ve şeyl örneklerine dayandığından, bu mineraller için belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri doğal kömür içerisindeki gerçek katkılarını doğrudan temsil etmemektedir. Başka bir ifadeyle, bir kil mineralinin tek başına metan adsorplayabilmesi, aynı mineralin kömürün toplam adsorpsiyon kapasitesini aynı ölçüde artıracağı anlamına gelmemektedir.

Doğal kömürlerde kil minerallerinin net etkisi, birbiriyle karşıt mekanizmaların bileşkesi olarak ortaya çıkmaktadır. Kil yüzeyleri ilave adsorpsiyon bölgeleri sağlayabilir ve mineral–organik madde temasları gözenek gelişimini destekleyebilirken; mineral madde artışı organik adsorban fazı seyreltebilmekte, bazı gözeneklere erişimi sınırlandırabilmekte ve su tutulumunu artırabilmektedir. Bu nedenle kil minerallerinin kömür içerisindeki katkısı yalnızca toplam kil miktarına veya saf minerallerde ölçülen adsorpsiyon kapasitesine dayanılarak belirlenemez.

Sonuç olarak, kil minerallerinin metan adsorplayabildiği bilinmekle birlikte, doğal kömürlerin toplam metan adsorpsiyonuna sağladıkları net ve nicel katkı henüz yeterince açıklığa kavuşturulamamıştır. Bu katkının güvenilir biçimde belirlenebilmesi için farklı kömürleşme derecelerine ve mineralojik bileşimlere sahip doğal kömürlerde; mineral türü ve oluşum biçimi, organik madde–mineral ilişkileri, erişilebilir mikro–mezogözenek sistemi ve denge neminin birlikte değerlendirildiği kontrollü adsorpsiyon çalışmalarına ihtiyaç vardır.

4. KAYNAKLAR

Aringhieri, R., 2004. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. Clays and Clay Minerals, 52(6), 700–704.

Bergaya, F., Lagaly, G., 2006. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. Developments in Clay Science, 1, 1–18.

Bustin, R.M., Clarkson, C.R., 1998. Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content. International Journal of Coal Geology, 38, 3–26.

Crosdale, P.J., Moore, T.A., Mares, T.E., 2008. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. International Journal of Coal Geology, 76, 166–174.

Esen, O., Fişne, A., 2024. A comprehensive study on methane adsorption capacities and pore characteristics of coal seams: implications for efficient coalbed methane development in the Soma Basin, Türkiye. Rock Mechanics and Rock Engineering, 57(8), 6355–6375.

Flores, R.M., 2014. Coal and Coalbed Gas. Elsevier.

Gray, I., 1987. Reservoir engineering in coal seams: Part 1. The physical process of gas storage and movement in coal seams. SPE Reservoir Engineering, 2, 28–34.

Grekov, D.I., Robinet, J.C., Grambow, B., 2023. Adsorption of methane and carbon dioxide by water-saturated clay minerals and clay rocks. Applied Clay Science, 232, 106806.

Harpalani, S., Schraufnagel, R.A., 1989. Flow of methane in deep coal seams. ISRM International Symposium, ISRM.

Harvey, R.D., Ruch, R.R., 1986. Mineral matter in Illinois and other U.S. coals. Mineral Matter and Ash in Coal. American Chemical Society, 10–40.

Hou, X., Liu, S., Zhu, Y., Yang, Y., 2020. Evaluation of gas contents for a multi-seam deep coalbed methane reservoir and their geological controls: in situ direct method versus indirect method. Fuel, 265, 116917.

Ji, L., Zhang, T., Milliken, K.L., Qu, J., Zhang, X., 2012. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. Applied Geochemistry, 27(12), 2533–2545.

Jin, Z., Firoozabadi, A., 2014. Effect of water on methane and carbon dioxide sorption in clay minerals by Monte Carlo simulations. Fluid Phase Equilibria, 382, 10–20.

Laxminarayana, C., Crosdale, P.J., 1999. Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. International Journal of Coal Geology, 40(4), 309–325.

Masoudian, M.S., 2016. Multiphysics of carbon dioxide sequestration in coalbeds: a review with a focus on geomechanical characteristics of coal. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 8(1), 93–112.

McPherson, M.J., 1993. Subsurface Ventilation and Environmental Engineering. Chapman & Hall.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second ed. Oxford University Press, Oxford.

Moore, T.A., 2012. Coalbed methane: a review. International Journal of Coal Geology, 101, 36–81.

Pang, W., Wang, Y., Jin, Z., 2021. Comprehensive review about methane adsorption in shale nanoporous media. Energy & Fuels, 35(10), 8456–8493.

Renton, J.J., 1982. Mineral matter in coal. In: Meyers, R.A. (Ed.), Coal Structure. Academic Press, 283–326.

Tan, J., Wang, B., Ma, X., Wu, H., Han, H., Hu, R., 2025. Effect of the clay mineral content on methane adsorption in marine–continental transitional shales. Energy & Fuels, 39(26), 12485–12495.

Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Wang, H., Zhou, S., Zhang, J., Feng, Z., Jiao, P., Zhang, L., Zhang, Q., 2021. Clarifying the effect of clay minerals on methane adsorption capacity of marine shales in Sichuan Basin, China. Energies, 14(20), 6836.

Wang, L., Li, Z., Li, J., Chen, Y., Zhang, K., Han, X., Xu, G., 2023. Changes in mineral fraction and pore morphology of coal with acidification treatment: contribution of clay minerals to methane adsorption. Environmental Science and Pollution Research, 30(54), 114886–114900.

Wang, X., Cheng, H., Chai, P., Bian, J., Wang, X., Liu, Y., ... Pan, Z., 2020. Pore characterization of different clay minerals and its impact on methane adsorption capacity. Energy & Fuels, 34(10), 12204–12214.

Ward, C.R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. International Journal of Coal Geology, 50(1–4), 135–168.

Ward, C.R., 2016. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. International Journal of Coal Geology, 165, 1–27.

Warmuzinski, K., 2008. Harnessing methane emissions from coal mining. Process Safety and Environmental Protection, 86(5), 315–320.

Türkiye'de Kimya Biliminden Seramik Sanatına Uzanan Köprü: Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla)

A Bridge from Chemical Science to Ceramic Art in Türkiye: Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla)

İstem Şencan[1*], İlker Özkan[2]

[1]*Qua Granite, Söke, Aydın, Türkiye*

[2]*Torbalı Meslek Yüksekokulu, Dokuz Eylül Üniversitesi, Torbalı, İzmir, Türkiye*

**Sorumlu yazar: i.sencan@qua.com.tr*

ÖZET

Bu çalışma, 1970'ler Türkiye'sinde erkek egemen bir yapıya sahip malzeme bilimi alanında, temel kimya disiplinine dayalı teorik altyapısını kil mineralojisi, silikat kimyası ve pişirim reaksiyonları alanlarındaki uzmanlığıyla, sanatsal ve endüstriyel seramik üretimiyle sentezleyen, öncü kadın akademisyen Prof. Dr. Zeliha Mete'nin bilimsel ve sanatsal literatüre katkılarını tarihsel bir perspektifle incelemektedir. Çalışma Mete'nin, büyük oranda ithalata dayalı hammadde ve malzemelerle seramik üretiminin benimsendiği 1980'lerden günümüze Türkiye'deki yerel hammadde kaynaklarının ve endüstriyel atıkların kullanımına yönelik teorik ve uygulamalı çalışmaları merkezine alan yenilikçi eğitim anlayışına ve kil konusundaki akademik çalışmalarına odaklanmaktadır. Mete'nin 1988'de yayımlanan, Türkiye'deki yerel killeri, seramik hammaddelerini ve endüstriyel seramik üretim yöntemlerini kapsamlı biçimde ele alan öncü yayınlardan biri olan kitabı başta olmak üzere; dünyanın farklı geleneksel seramik merkezlerinde gerçekleştirdiği disiplinlerarası bir bakış açısına dayanan ulusal ve uluslararası yayınlar kil araştırmaları odaklı değerlendirilmektedir. Ayrıca, Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik ve Cam Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi Torbalı Meslek Yüksekokulu Seramik Programı ve kurucuları arasında yer aldığı Ege Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Seramik Programındaki eğitim faaliyetleri ile uluslararası araştırmalarının Türkiye'de seramik eğitiminin gelişimine sağladığı katkılar ele alınmaktadır. Tarihsel-biyografik yöntem ve doküman analizi tekniklerine dayanan bu nitel araştırmada, Mete'nin multidisipliner akademik vizyonu; yerel hammadde kaynaklarının değerlendirilmesi, deneysel malzeme araştırmaları ve sürdürülebilir üretim anlayışı ekseninde ele alınmakta ve Türkiye'de kil bilimi, seramik teknolojisi ve seramik sanatı eğitiminin gelişimindeki yeri tarihsel bağlamı içinde değerlendirilmektedir. Çalışma, aynı zamanda Türkiye'de seramik alanında yerel kaynak kullanımına dayalı üretim anlayışının ve endüstriyel atıkların yeniden değerlendirilmesine yönelik erken dönem yaklaşımlarının görünür kılınması için literatüre katkı sunmayı amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla), seramik teknolojisi, kil bilimi, sürdürülebilirlik, Türkiye seramik eğitimi tarihi*

ABSTRACT

This study historically examines the contributions to scientific and artistic literature made by Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla), a pioneering female academician in the male-dominated field of materials science in 1970s Turkey, who synthesized her theoretical background in basic chemistry with her expertise in clay mineralogy, silicate chemistry, and firing reactions, alongside artistic and industrial ceramic production. The study focuses on Mete's innovative educational approach and academic works on clay, which center on theoretical and applied studies aimed at utilizing local raw material resources and industrial wastes in Turkey from the 1980s—a period when ceramic production predominantly relied on imported raw materials and goods—to the present day. Mete's national and international publications, based on an interdisciplinary perspective developed across various traditional ceramic centers worldwide, are evaluated with a specific focus on clay research, particularly highlighting her

seminal 1988 book, which comprehensively addresses Turkey's local clays, ceramic raw materials, and industrial ceramic production methods. Furthermore, the study addresses her educational activities at the Dokuz Eylül University Faculty of Fine Arts Department of Ceramics and Glass, the Dokuz Eylül University Torbalı Vocational School Ceramics Program, and the Ege University Vocational School Ceramics Program, of which she is a co-founder, along with the contributions of her international research to the development of ceramic education in Turkey. Employing a historical-biographical method and document analysis techniques, this qualitative research examines Mete's multidisciplinary academic vision through the lens of local raw material utilization, experimental materials research, and sustainable production, while evaluating her place in the development of clay science, ceramic technology, and ceramic art education in Turkey within its historical context. The study also aims to contribute to the literature by bringing visibility to early approaches to industrial waste recycling and a production philosophy based on local resource utilization within Turkey's ceramics sector.

Keywords: *Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla), ceramic technology, clay science, sustainability, history of Turkish ceramic education*

1. GİRİŞ

Türkiye'de 1950'li yılların sonlarından itibaren seramik sektöründe ithalata bağımlılığı azaltmaya yönelik yerli üretim anlayışı gelişmiş, ancak 1960-1980 yılları arasında Türkiye'de seramik üretimi büyük ölçüde ithal hammadde ve teknoloji kullanımına dayanmıştır. Kitlesel üretimin yaygınlaştığı 1980 ve 1990'lı yıllarda seramik ürünlere olan talep artarken, seramik üretiminde kullanılan malzemelere olan ihtiyaç da artmış (Mete & Kayınova, 1985); seramik eğitimi ağırlıklı olarak biçim ve uygulama odaklı gelişmiş, hammaddelerin kimyasal ve mineralojik özellikleri eğitim programlarında sınırlı yer bulmuştur.

Bu eksikliği fark eden Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla), temel kimya alanındaki akademik birikimini seramik teknolojisi ve sanat eğitimiyle bütünleştirerek disiplinlerarası bir yaklaşım geliştirmiştir. Seramik üretimini yalnızca biçimlendirme süreci olarak değil; jeoloji, mineraloji, silikat kimyası ve yüksek sıcaklık teknolojileriyle ilişkili bir araştırma alanı olarak değerlendirmiştir. Yerel kil ve kaolen kaynaklarının bilimsel yöntemlerle incelenmesini, endüstriyel atıkların alternatif hammadde olarak kullanılmasını ve malzeme bilgisinin tasarım eğitimine aktarılmasını savunarak (Mete, 2020) bilim temelli seramik eğitiminin gelişimine katkı sağlamıştır.

2. DİSİPLİNLERARASI BİR KÖPRÜ: KİMYADAN SERAMİĞE

1946 yılında İzmir'in Tire ilçesinde doğan Zeliha Mete (Yayla), kadın akademisyenlerin henüz yaygın olmadığı, erkek egemen Türkiye'de akademisyen olma hedefiyle eğitim hayatını sürdürmüştür. 1969 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya-Fizik Bölümünden lisans derecesini almış; aynı üniversitede 1971 yılında Yüksek Kimyagerlik alanında Yüksek Lisans ve 1977 yılında ise Sınai Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimini tamamlamıştır. 1984 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesinde Sınai Kimya alanında doçent unvanını almış, 1989 yılında aynı üniversitede profesör olmuş ve 1991 yılında kadrolu profesör olarak görev yapmaya başlamıştır.

1980'li yıllarda Türkiye seramik sektörünün büyük ölçüde ithal hammaddelere bağımlı olduğu bir dönemde, yerel hammadde kaynaklarının ve endüstriyel atıkların seramik üretim süreçlerinde değerlendirilmesi gerekliliğini bilimsel çalışmalarının temel yaklaşımlarından biri olarak benimsemiştir. Kimya alanındaki uzmanlığını seramik malzeme bilimi, tasarım ve üretim süreçleriyle ilişkilendirerek fen bilimleri ile seramik eğitimi arasında disiplinlerarası bir yaklaşım geliştirmiştir.

1985 yılında yayımladığı ve Türkiye'de seramik hammaddelerinin kullanımını ele aldığı çalışmasında yerel kaynakların seramik üretimindeki önemini ortaya koymuş (Mete & Kayınova, 1985); 1986 yılında *Seramik Endüstrisinde Kullanılan Sır Çeşitleri* adlı çalışmasında ise seramik sektörün sır konusundaki teknik gereksinimlerini kimyasal açıdan değerlendirmiştir (Mete, 1986)

Mete (Yayla), seramik üretiminde kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimlerinin, pişirim sırasında meydana gelen fizikokimyasal reaksiyonların ve malzeme özelliklerinin anlaşılmasının, nitelikli ve sürdürülebilir üretim süreçleri açısından temel bir gereklilik olduğunu vurgulamıştır. Bu doğrultuda, yerel kaynakların bilimsel yöntemlerle analiz edilerek üretime kazandırılmasının hem hammadde bağımlılığının azaltılmasına hem de seramik teknolojisinin ulusal kaynaklar temelinde geliştirilmesine katkı sağlayacağını savunmuştur.

Bu bilimsel yaklaşım doğrultusunda Mete (Yayla), 1979-1987 yılları arasında Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi ve Meslek Yüksekokulu Seramik Programında; 1988-2002 yılları arasında ise Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik-Cam Bölümü ile Geleneksel El Sanatları Çini Bölümünde akademik ve eğitsel faaliyetlerde bulunmuştur. Akademik yaşamının ilerleyen dönemlerinde Dokuz Eylül Üniversitesi Torbalı Meslek Yüksekokulu Seramik Programı ile kurucu akademik kadrosunda yer aldığı Ege Üniversitesi Seramik Programında eğitim-öğretim ve araştırma çalışmalarını sürdürmüştür.

Zeliha Mete (Yayla), kimya biliminin seramik alanındaki uygulamalarla bütünleştirilmesine yönelik çalışmalarıyla, seramik eğitiminin bilimsel temellerinin güçlendirilmesine, yerel hammadde kaynaklarının değerlendirilmesine ve disiplinlerarası araştırma anlayışının geliştirilmesine katkı sunmuştur.

2.1. Kil Bilimi Araştırmaları

Zeliha Mete (Yayla)'nın akademik yaklaşımının temelinde, seramik sanatçıları ve öğrencilerinin seramik malzemeleriyle kurduğu ilişkiyi rastlantısallıktan çıkararak bilimsel verilere dayalı, öngörülebilir bir anlayışa dönüştürmek yer alır.

Mete'ye göre kil, yalnızca şekillendirilebilen doğal bir malzeme değildir. Kimyasal ve mineralojik yapısı, kristal özellikleri ile yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonları; şekillendirme, kurutma, sırlama ve pişirim süreçlerini doğrudan etkileyen temel unsurlardır. Bu nedenle nitelikli ve hatasız seramik üretimi, kullanılan tüm hammaddelerin yapı ve özelliklerinin bilimsel yöntemlerle analiz edilmesini gerektirir (Mete, 2020).

Bu anlayış doğrultusunda Mete'nin araştırmaları, başta yerel kil ve kaolenlerin seramik üretiminde kullanımları olmak üzere alternatif seramik hammaddelerinin özellikleri ile bunların ısıl ve kimyasal davranışlarının incelenmesine odaklanmıştır.

1982 yılında gerçekleştirdiği İzmir-Menemen Kaolen Oluşumunun İncelenmesi başlıklı çalışma (Mete & Kayınova, 1982) ile başlayan bu süreç, Aydın-Koçarlı(Özkan & Yayla (Mete), 2009), Karaburun (Oyman, Özkan & Yayla, 2007) ve Konya Doğanhisar (Özkan, Yayla (Mete) & Acar, 2011) yörelerine ait killerin mineralojik ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesine yönelik araştırmalarla sürdürülmüştür.

Kil ile ilgili araştırmalarının önemli bir bölümünü Türkiye'nin yerel killerinin çeşitli seramik ara ürünlerinin üretiminde kullanımı konuları oluşturur. Bu kapsamda başlıca yayınları arasında; yerel killerin sır bileşeni olarak kullanımı (Mete, Özkan & Oyman, 2006), yerel killerin seramik astarlarının üretiminde kullanımı (Çizer & Yayla, 1991; Mete & Çizer, 1991; Yayla & Deliormanlı, 2003), İzmir Karaburun kilinin klinker taban tuğla üretiminde değerlendirilmesi (Oyman, Özkan & Yayla, 2007) ve döküm yöntemiyle seramik üretiminde kalsiyum hidroksitin kil süspansiyonuna etkisinin incelenmesi (Yayla & Deliormanlı, 2002)konulu araştırmalar yer almaktadır.

2007 yılında "Koçarlı (Aydın) Kömür İşletmeleri Artık Kilinin Seramik Karo Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması" Projesinde Koordinatör olarak çalışmış, 2009 yılında İlker Özkan ile Rusya'da "Utilization of Aydın-Kocarlı(Turkey) Clay in Ceramic Floor Tile Production" adlı bildiriyi sunmuştur (Özkan &Yayla, 2009).

Bu çalışmalar kapsamında doğal killerin seramik karo, tuğla ve artistik seramik üretiminde bünye, astar ve sır malzemesi olarak kullanım olanakları değerlendirilmiştir. Böylece Türkiye'nin yerel seramik

hammaddelerinin bilimsel yöntemlerle tanımlanmasına ve üretimde değerlendirilmesine yönelik önemli veriler ortaya konmuştur.

Mete (Yayla)'nın yayınlarında kilin temel malzemesi olduğu çömlekçilik geleneği de büyük ölçüde yer bulur. Bu yayınlarda, Türkiye'deki (Mete & Çizer, 1995; Çizer & Yayla, 1995) ve Uluslararası seramik (Yayla, 2012; Yayla & Özkan, 2012; Yayla, 2013; Yayla & Özkan, 2018; Yayla & Özkan, 2019) çömlekçilik merkezlerindeki üretim geleneği malzeme ve üretim teknolojisi yönünden ele alınmıştır.

Mete (Yayla), gerek derslerinde öğrencilerine gerekse 2022 yılında 1. Uluslararası Menemen Çömlek Festivali -*Seramik Üretim Sürecinde Karşılaşılan Fiziksel ve Kimyasal Sağlık Riskleri Nelerdir?* ve 2023 yılında I. Menemen Bilim Teknoloji Semineri *Seramikte Sağlık ve Güvenlik* konulu söyleşileri ile; kil ve kil içerikli ürünlerin üretiminde alınabilecek sağlık tedbirleri ile ilgili bilgilendirme çalışmaları da yürütmüştür.

Bunların dışında Mete (Yayla)kil ve seramik temalı çeşitli söyleşilerde konuşmacı olmuş:

- *Seramik Endüstrisinin Dünü, Bugünü ve Yarını.* Çanakkale Seramik Fabrikası, 30 Temmuz 1995, Çanakkale.
- *Seramik Sohbeti ve Slayt Gösterisi*. Adnan Menderes Üniversitesi, Seramik Topluluğu Bahar Şenlikleri, 3 Mayıs 2006, Aydın.
- *Toprağın Serüveni* .Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Nisan 2008, İzmir.
- *Toprağın Serüveni* .Muğla Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Atatürk Kültür Merkezi, 14 Kasım2008, Muğla.

ve kil temalı workshop/çalıştaylarda çeşitli görevler almıştır:

- *Tralleis'ten Karacasu'ya Terra Sigilata Çalıştayı*, Karacasu, 2008(Çalıştay Yöneticisi)
- *Toprağın Serüveni Konferansı 2008* (Davetli Konuşmacı)
- *Tralleis'den Karacasu'ya Terrasigillata Çalıştayı* . (18-29 Ağustos) 2008, Adnan Menderes Üniversitesi Karacasu MYO Seramik Programı, Karacasu, Aydın. (Teknik Koordinatör)

2.2. Sürdürülebilir Seramik Teknolojilerine Katkıları

Mete (Yayla)'nın çalışmalarında sürdürülebilir malzeme kullanımı önemli bir araştırma alanı oluşturmuştur. Çeşitli yayınlarına konu olan yerel hammadde kaynakları, küller, çeşitli üretim atıklarının seramik sır ve bünyelerinde değerlendirilmesine yönelik araştırmaları, Türkiye'de ileri dönüşüm ve alternatif hammadde kullanımına yönelik erken örneklerdir.

2007 yılında Koordinatörlüğünü yürüttüğü "Koçarlı (Aydın) Kömür İşletmeleri Artık Kilinin Seramik Karo Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması" projesi ile endüstriyel artıkların yapı seramiklerinde değerlendirilmesine yönelik uygulamalı çalışmalar gerçekleştirmiştir. Aynı doğrultuda, seramik atıklarının yeniden kullanımı ve yapı seramiklerine kazandırılması konularında uluslararası yayınlar da yapmıştır (Yayla & Özkan, 2008; Özkan & Yayla, 2012).

Mete (Yayla), öğrencileriyle birlikte yürüttüğü laboratuvar çalışmalarında da atık kullanımı ve sürdürülebilir malzeme kullanımına yönelik deneysel araştırmalara önem vermiştir. Bu kapsamda öğrencilerinin; seramik üretim süreçlerinde ortaya çıkan çeşitli atıkların kalsinasyon işlemleri sonrasında renklendirici ve/veya camlaştırıcı bileşenler olarak değerlendirilmesi, çimento, diatomit vb. endüstriyel malzemeler ve çeşitli üretim atıklarının seramik sır ve bünyelerinde kullanım olanaklarının araştırılması konularında çok sayıda deneysel çalışmaya öncülük etmiştir.

Bu çalışmalar, atık malzemelerin seramik üretimine kazandırılması yoluyla çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlarken, alternatif yerel hammadde kaynaklarının araştırılmasına, yerel hammadde ve malzeme kullanımına katkı sağlamıştır.

2.3. Yerel ve Alternatif Seramik Hammaddeleri Araştırmaları

Zeliha Mete (Yayla), yalnızca yerel kil kaynaklarının değil, seramik üretiminde kullanılabilecek diğer alternatif hammaddelerin de araştırılması ve değerlendirilmesine önem vermiş; bu kapsamda çok sayıda araştırma yürütmüş, akademik yayın üretmiş ve lisansüstü tezlere danışmanlık yapmıştır.

Yerel ve alternatif seramik hammaddelerinin araştırılması konusunda danışmanlık yaptığı yayınlanmış tez çalışmaları ve çeşitli yayınlarına konu olan hammaddeler arasında: *Trona* (Yayla, Özkan & Acar, 2010; Yayla, Özkan & Acar, 2009); *Tüf* (Özkan, Mete, Elçi & Dokumacı, 2009; Özkan, Mete, Elçi & Dokumacı, 2008); *Tufal* (Mete & Kayınova,1984); *Kizelgur* (Mete, 1989); *Renk veren oksitler, metal tuzları ve killer* (Akdemir, 2001; Kocaçınar, 1994; Özçalık, 1998; Mete & Çizer, 1991; Mete, 1998; Mete & Çam, 1998; Mete & Özçalık, 1998; Yayla & Özçalık, 2001; Mete & Akdemir, 2002; Mete, Özkan & Acar, 2011); *Kurşun bileşikleri* (Yayla & Özkan, 2006; Yayla, 2004; Mete, 1998; Yayla & Özkan, 2006); *Diatomit* (Mete, 1986; İpekoğlu & Mete, 1991; Mete, 1985; Mete, 1981; Mete, 1992); *Perlit* (Şencan Tosun & Yayla, 2011; Yayla, Şencan Tosun & Özkan, 2013; Şencan Tosun, Yayla, & Özkan, 2018) ve *Kalsiyum hidroksit* (Şakar & Mete, 1997; Yayla & Deliormanlı, 2002) yer almaktadır.

Bunun yanı sıra gerek danışmanlığını yaptığı lisansüstü tezlerde gerekse yazarı olduğu Artistik Sır Yapımı konulu çalışmalarda da yerel hammaddelerin kullanımına öncelik vermiştir. Yerel kaynakların daha etkin kullanımı için alternatif pişirim yöntemleri ile ilgili de çeşitli araştırma çalışmaları yapmıştır. Bu çalışmalar kapsamında, seramik sırlarının geliştirilmesinde yerel kaynaklardan elde edilen hammaddelerin değerlendirilmesine odaklanmış; böylece hem yerel kaynakların sanatsal seramik üretiminde kullanım olanaklarının artırılmasına hem de özgün sır reçetelerinin geliştirilmesine katkı sağlamıştır (Mete, 2007; Mete & Kura, 1991; Mete & Çam, 1992; Türer Karagözoğlu, 1994; Yarol, 1999).

2.4. Atıkların Geri Kazanımı

Alüminyum endüstrisi yan ürünü olan kırmızı çamurun artistik sırların yapımında kullanımının araştırılmasını konu alan Yüksek Lisans Tezi Danışmanlığı yapmıştır (Çam, 1993), yine aynı araştırma ile ilgili yayınları da vardır (Mete & Çam, 1992; Mete, 1998; Mete & Çam, 1998).

Seramik üretim atıklarının seramik üretimine geri kazandırılması (Yayla & Özkan, 2008; Özkan & Yayla, 2012; Özkan & Yayla, 2011) ve bitki küllerinin artistik sır yapımında kullanımı (Mete & Andiç, 1994; Mete, Kesercioğlu & Andiç, 1993) konulu yayınları ve lisans üstü tez danışmanlıkları vardır (Andiç,1994; Kıldır, 1995).

2.5. Kitapları

Zeliha Mete, Türkiye'de seramik ve malzeme kütüphanelerinin en temel başvuru kaynaklarından birkaçını kaleme almıştır:

Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, H. Hüseyin Tanışan ile birlikte kaleme aldığı bu eser, seramik çamuru reçetelerinin hazırlanması, yerli kil yataklarının karakteristik özellikleri ve endüstriyel üretim teknolojileri üzerine yazılmış ilk kapsamlı Türkçe kaynaklardan biridir (Mete & Tanışan, 1988).

Seramik Kimyası, Mete'nin olgunluk dönemi eseri sayılabilecek bu kitap, kil ve kaolinlerde dahil olmak üzere seramik üretiminde kullanılan çeşitli mineral ve kayaçlar, hammadde ve seramiklere uygulanan testler, seramik üretim süreçleri, bünye oluşumu, sır sistemleri ve yüksek sıcaklık reaksiyonlarını açıklayan; teorik bilgiyi uygulama süreçleriyle ilişkilendiren oldukça kapsamlı güncel bir kaynaktır (Mete, 2020).

Bunların yanında **Seramik Hataları ve Çözüm Yöntemleri** (Mete & Özkan, 2010) ile **Seramik Sır Reçeteleri El Kitabı** (Mete, 2011) isimli çeviri kitapları da sırasıyla, hammadde seçimi, seramik üretim süreçlerinde yapılan hataların analiz ve çözüm yöntemleri ve stoneware- porselen seramik sır reçeteleri ile ilgili etkin bilgi veren başucu kaynaklarıdır.

2.6. Uluslararası Bilimsel Etkileşim ve Geleneksel Seramik Kültürü

Zeliha Mete (Yayla), laboratuvar çalışmalarını farklı ülkelerdeki geleneksel seramik üretim merkezlerine yönelik saha incelemeleriyle destekleyerek malzeme bilimi ile seramik kültürünü birlikte ele alan araştırmalar yürütmüştür.

Türkiye'deki geleneksel seramik üretim merkezlerinde gerçekleştirdiği teknik incelemelerde; Terra Sigillata teknolojileri, antik astar ve boya killeri, Avanos çömlekçiliği ve geleneksel üretim yöntemleri üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu araştırmalarında arkeometri, malzeme bilimi ve seramik teknolojisi arasındaki ilişkileri incelemiştir.

Türkiye'nin yanı sıra Çin, Yunanistan, İtalya, Fransa, İsviçre, Vietnam, Endonezya, Peru, Kamboçya, Rusya, Sri Lanka, Nepal, Myanmar, Pakistan, İran, Mali, Meksika ve Mısır'da gerçekleştirdiği teknik araştırma gezilerinde yerel kil kaynaklarını, seramik üretim tekniklerini, pişirim teknolojilerini ve seramik kültürlerini incelemiştir. Elde ettiği bilgi ve deneyimleri lisans ve lisansüstü derslerinde ve *Ceramics Art and Perception* ve *Ceramics Technical* başta olmak üzere çeşitli yayınlarda paylaşmıştır (Yayla, 2012; Yayla & Özkan, 2012; Yayla, 2013; Yayla & Özkan, 2018; Yayla & Özkan, 2019)

Bu çalışmalar aracılığıyla kili yalnızca biçimlendirilen bir malzeme olarak değil; jeolojik kökeni, mineralojik yapısı, kimyasal özellikleri ve üretim süreçleriyle birlikte değerlendiren bir malzeme yaklaşımını eğitim süreçlerine aktarmıştır.

3. SONUÇ

Prof. Dr. Zeliha Mete (Yayla), kimya disiplininin analitik yaklaşımını seramik sanatının yaratıcı alanıyla bütünleştirerek Türkiye'de bilim temelli seramik eğitiminin gelişimine önemli katkılar sağlamıştır. Yerel hammaddelerin bilimsel yöntemlerle değerlendirilmesi, sürdürülebilir malzeme kullanımı, seramik kimyasının eğitim süreçlerine aktarılmasına yönelik araştırmaları, günümüzde de önemini koruyan kapsamlı bir yaklaşımı temsil etmektedir.

Mete (Yayla)'nın çalışmaları; yerel kil ve kaolen kaynaklarının karakterizasyonundan alternatif hammaddelerin araştırılmasına, seramik teknolojisi eğitiminden sürdürülebilir üretim yaklaşımlarına kadar geniş bir bilimsel alanı kapsamaktadır. Yayımladığı kitaplar, bilimsel makaleler, araştırma projeleri, ulusal ve uluslararası bildiriler, tez danışmanlıkları ve yetiştirdiği öğrenciler aracılığıyla Türkiye'de seramik malzemelerinin bilimsel temellerle değerlendirilmesine ve disiplinlerarası bir eğitim anlayışının gelişmesine katkıda bulunmuştur.

Onun akademik yaklaşımı, seramik üretimini yalnızca biçim ve estetik odaklı bir uygulama alanı olarak değil; kimya, malzeme bilimi, teknoloji ve tasarımın birlikte değerlendirildiği çok boyutlu bir çalışma alanı olarak ele almaktadır. Bu anlayış, seramik sanatında malzeme bilgisinin önemini artırmış; öğrencilerin kullandıkları hammaddeleri bilimsel özellikleriyle tanıyarak daha bilinçli ve araştırmaya dayalı üretimler gerçekleştirmelerine olanak sağlamıştır.2013 yılında emekli olmasına rağmen bilimsel çalışmalarını sürdürmekte; bilgi ve deneyimlerini yayınları, akademik paylaşımları ve yetiştirdiği öğrenciler aracılığıyla aktarmaya devam etmektedir. Bugün de seramik alanında kendisine yöneltilen bilimsel sorulara eğitimci kimliğiyle katkı sunmayı sürdürerek, Türkiye'de kimya bilimi, kil bilimi ile seramik sanatı arasında kurduğu disiplinlerarası köprünün devamlılığını sağlamaktadır.

4. TEŞEKKÜR

Bildirinin hazırlanması sürecindeki değerli katkıları nedeniyle değerli Zeliha METE (YAYLA) hocamıza teşekkür ederiz.

5. KAYNAKLAR

Akdemir, D. (2001). *Çözelti boyalar*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Andiç, L. (1994). *Artistik amaçlı kül sırları araştırma ve uygulamaları*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Çam, İ. A. (1993). *Alüminyum endüstrisi yan ürünü olan kırmızı çamurun artistik sırların yapımında kullanımının araştırılması*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Çizer, S., & Yayla, Z. (1991, Eylül). Antik çağdan günümüze değişik uygarlıklarda seramik astarlarının hazırlanma ve uygulanma yöntemleri. *V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Eskişehir, Türkiye, 407–417.

Çizer, S., & Yayla, Z. (1995, Eylül). 1995-Avanos, bölgenin turistik potansiyeli açısından Avanos çömlekçiliği. *Hafta Sonu Semineri*, Avanos, Türkiye.

Genç, A. P. T., & Mete, Z. (2007, Eylül). Raku pişirim tekniği ve bir fırın uygulaması. *XIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, Isparta, Türkiye.

Genç, M. K., & Mete, Z. (2007, Eylül). Sagar pişirim tekniği. *XIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, Isparta, Türkiye.

Kıldır, Z. G. (1995). *Preparation and application of low firing ash glazes*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Kocaçınar, T. (1994). *Preparation of iron oxide pigments from iron ores and application in ceramic glazes*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Mete, Z. & Özkan, İ. (2010) *Seramik Hataları ve Çözüm Yöntemleri*. Karakalem Yayınevi, İzmir.

Mete, Z. (1981). Seramik sırları yapımında silisyumdioksit yerine diatomit kullanımı. *Uluslararası Seramik Teknik Kongresi*, Ankara, Türkiye.

Mete, Z. (1985). Kütahya-Alayunt diatomit yataklarının izole tuğla üretiminde araştırılması. *Uluslararası Seramik Teknik Kongresi*, Ankara, Türkiye.

Mete, Z. (1986). Afyon-İscehisar diatomit yataklarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması. *III. Ulusal Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Mete, Z. (1998). Kurşun içerikli sırlar. *Türk Seramik Derneği Seramik Sırları ve Boyaları Semineri*, İzmir, Türkiye.

Mete, Z. (2007). Chemistry of Chinese copper-red glazes. *SERES 2007 IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri*, Eskişehir, Türkiye.

Mete, Z. (2011) *Seramik Sır Reçeteleri El Kitabı* , Çeviri Kitap, Karakalem Yayınevi, İzmir.

Mete, Z. (2020) *Seramik Kimyası*. Tibyan Yayıncılık, İzmir

Mete, Z., & Akdemir, D. (2002, Haziran). Pişmiş toprak ürünlerinin çözelti boyalarla dekorasyonu. *II. Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye.

Mete, Z., & Andiç, L. (1994). Değişik kaynaklı bitki küllerinin artistik sırlarda değerlendirilmesi. *II. Uluslararası Seramik Kongresi*, İstanbul, Türkiye.

Mete, Z., & Çam, A. (1992). Kırmızı çamurun artistik sırlarda kullanımı. *VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye.

Mete, Z., & Çam, A. (1998). Kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımı. *Türk Seramik Derneği Seramik Sırları ve Boyaları Semineri*, İzmir, Türkiye.

Mete, Z., & Çizer, S. (1991). Antik dönemden bugüne çeşitli yöre ve uygarlıklarda kullanılan astar ve boya killerinin hazırlanması ve kullanımı. *V. Ulusal Kil Sempozyumu*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.

Mete, Z., & Çizer, S. (1995). Kapadokya'nın turistik kültürel potansiyeli açısından Avanos çömlekçiliği. *Nevşehir Hafta Sonu Semineri II*, Nevşehir, Türkiye.

Mete, Z., & Kayınova, N. (1982). İzmir-Menemen kaolen oluşumunun incelenmesi. *Bilim Birlik Başarı Dergisi*, Sayı 36.

Mete, Z., & Kayınova, N. (1985). Seramik hammaddelerinin ülkemizde kullanımı. *Uluslararası Seramik Teknik Kongresi,* Ankara, Türkiye.

Mete, Z., & Kura, H. (1991). Traditional Chinese glazes and porcelain. *Chemistry Engineering Symposium*, Doğu Akdeniz Üniversitesi, Gazimağusa, KKTC.

Mete, Z., & Özçalık, G. (1998). Seramikte doğal demir renklendiricileri. *Türk Seramik Derneği Seramik Sırları ve Boyaları Semineri*, İzmir, Türkiye.

Mete, Z., & Tanışan, H. H. (1988) *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*. Söğüt Matbaası, Bilecik.

Mete, Z., Kesercioğlu, T., & Andiç, L. (1993). İzmir-Çamaltı tuzcul bitki küllerinin sırlarda kullanımı. *IX. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, Trabzon, Türkiye.

Mete, Z., Özkan, İ., & Acar, S. (2011, Ekim). Preparation of copper (II) chloride for underglaze decoration. *II. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress*, Eskişehir, Türkiye.

Mete, Z., Özkan, İ., & Oyman, R. E. (2006, Ekim). Ham sır bileşimlerinde doğal killerin kullanımı. *VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi*, Sakarya, Türkiye.

Oyman, R. E., Özkan, İ., & Yayla, Z. (2007, Eylül). Karaburun (İzmir) kilinin klinker taban tuğla üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması. *XIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, Isparta, Türkiye.

Özçalık, H. G. (1998). *Demir içeren seramik boyaları üzerine bir inceleme*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Özkan, İ., & Yayla (Mete), Z. (2009, Ekim). Characterization of Koçarlı (Aydın) clay. *Proceedings of the 1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress (SERES'09)*, Eskişehir, Türkiye, 510–517.

Özkan, İ., & Yayla, Z. (2009, Eylül). Utilization of Aydın-Koçarlı (Turkey) clay in ceramic floor tile production. *Clays, Clay Minerals and Layered Materials Conference*, Rusia.

Özkan, İ., & Yayla, Z. (2012). Evaluation of ceramic production waste for pavement brick production. *Ceramics Technical*, Sayı 34, 32–85.

Özkan, İ., Mete, Z., Elçi, H., & Dokumacı, E. (2008, Kasım). Alaçatı (Çeşme) tüfünün karo üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması. *VII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi*, Afyon, Türkiye.

Özkan, İ., Yayla, Z., & Acar, S. (2011, Ekim). Technical properties of Doğanhisar (Konya) clay. *II. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress*, Eskişehir, Türkiye.

Şakar, A., & Mete, Z. (1997). Kalsiyum hidroksitin döküm çamurunun fiziksel özellikleri üzerine etkisi. *II. Spil Fen Bilimleri Kongresi,* Manisa, Türkiye.

Şencan Tosun, İ. & Yayla, Z. (2011) "The Use Of Perlite As A Raw Material For Casting Slip" Seres11 International Ceramic Symposium, Eskişehir, Türkiye.

Şencan Tosun, İ., Yayla, Z., & Özkan, İ. (2018) Perlitic Reduction Glazes: A Preliminary Study Seres18 International Ceramic Symposium, Eskişehir, Türkiye.

Türer Karagözoğlu, T. (1994). *Tuz sırları*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Yarol, Y. (1999). *Seramikte artistik sır efektlerinin incelenmesi ve buna bağlı olarak krakle sır örneği üzerinde uygulamalar*. Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Güzel Sanatlar Anabilim Dalı.

Yayla (Mete), Z., Özkan, İ., & Acar, S. (2009, Ekim). Investigation on the usage of Ankara Beypazarı trona ore in ceramic glazes. *Proceedings of the 1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress (SERES'09)*, Eskişehir, Türkiye, 905–915.

Yayla, Z. (2004). Use of lead compounds in ceramic glazes. *Yemeni Scientific Research Foundation Science Conference*, Sana'a, Yemen.

Yayla, Z. (2012). Working with Clay in Bhutan. *Ceramics Technical*, (34), 8-11.

Yayla, Z. (2013). Utilisation of clay in Nepal (part II). *Ceramics Technical*, (36), 42-45.

Yayla, Z., & Çavaş, L., & Türkoğuz S. (2006) *Klasik Kimya Deneyleri*. Çeviri Kitap, RSC, Palme Yayınevi.

Yayla, Z., & Deliormanlı, S. A. (2002, Eylül–Ekim). Effects of calcium hydroxide on casting properties of ceramic clay suspensions. *Third Mediterranean Clay Meeting*, Jerusalem, Israel.

Yayla, Z., & Deliormanlı, S. A. (2003, Ekim). A review on the preparation techniques of slip clays for pottery decoration from ancient times to the present. *7th European Meeting on Ancient Ceramics*, Lisbon, Portugal.

Yayla, Z., & Özçalık, G. (2001, Ekim). Chemically prepared iron oxide pigments and uses in ceramic glazes. *Yemeni Scientific Research Foundation Science Conference*, Sana'a, Yemen.

Yayla, Z., & Özkan, İ. (2006, Eylül). The use of lead glazes in ceramics. *ICOSECS 5: International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, Makedonia.

Yayla, Z., & Özkan, İ. (2006, Kasım). Factors affecting lead solubility in ceramic glazes. *Recent Developments in Chemistry and Their Applications (RDCA-01)*, Libya.

Yayla, Z., & Özkan, İ. (2008, Eylül). Utilization of ceramic wastes. *Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries*, Bulgaria.

Yayla, Z., & Özkan, İ. (2012). Thimi traditional pottery village at Kathmandu. *Ceramics Technical*, (35), 26-30.

Yayla, Z., & Özkan, İ. (2018). Pottery villages in Myanmar reviving traditional production techniques. *Ceramics: Art and Perception*, (110), 134-137.

Yayla, Z., & Özkan, İ. (2019). Pottery villages in Myanmar reviving traditional production techniques. *Ceramics: Art and Perception*, (112), 142-147.

Yayla, Z., Şencan Tosun, İ., & Özkan, İ. (2013). Processing of slipcasting bodies using perlite. *Ceramics Technical*, (36), 100-103.

RESİMLER



Resim 1: Kil ve kil içerikli ürünlerin üretiminde alınabilecek sağlık tedbirleri konulu Seminer görselleri

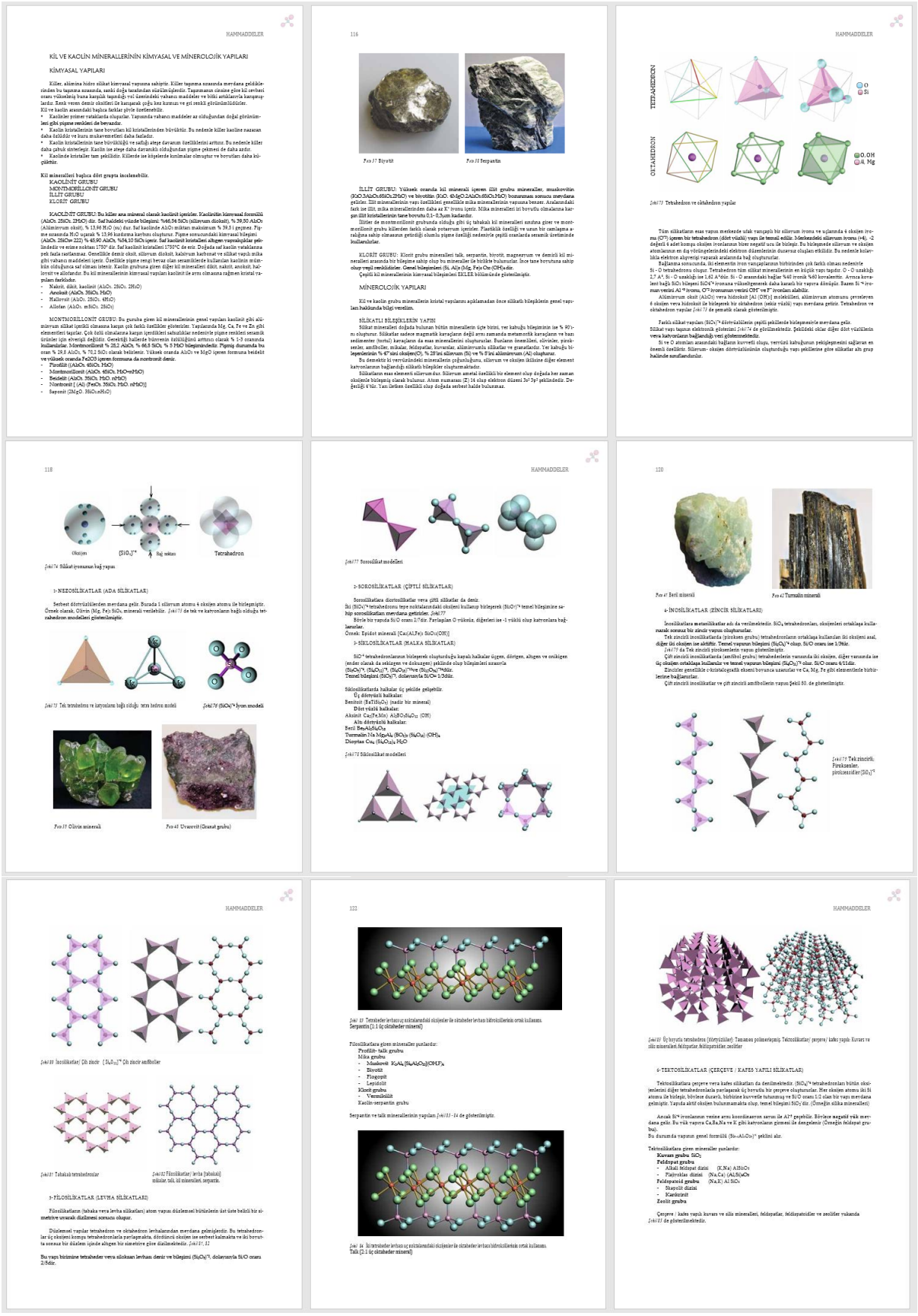
(Resim Sol) *Seramik Üretim Sürecinde Karşılaşılan Fiziksel ve Kimyasal Sağlık Riskleri Nelerdir?* (2022) 1.Uluslararası Menemen Çömlek Festivali ve (Resim Sağ) *Seramikte Sağlık ve Güvenlik* (2023)I. Menemen Bilim Teknoloji Semineri görselleri



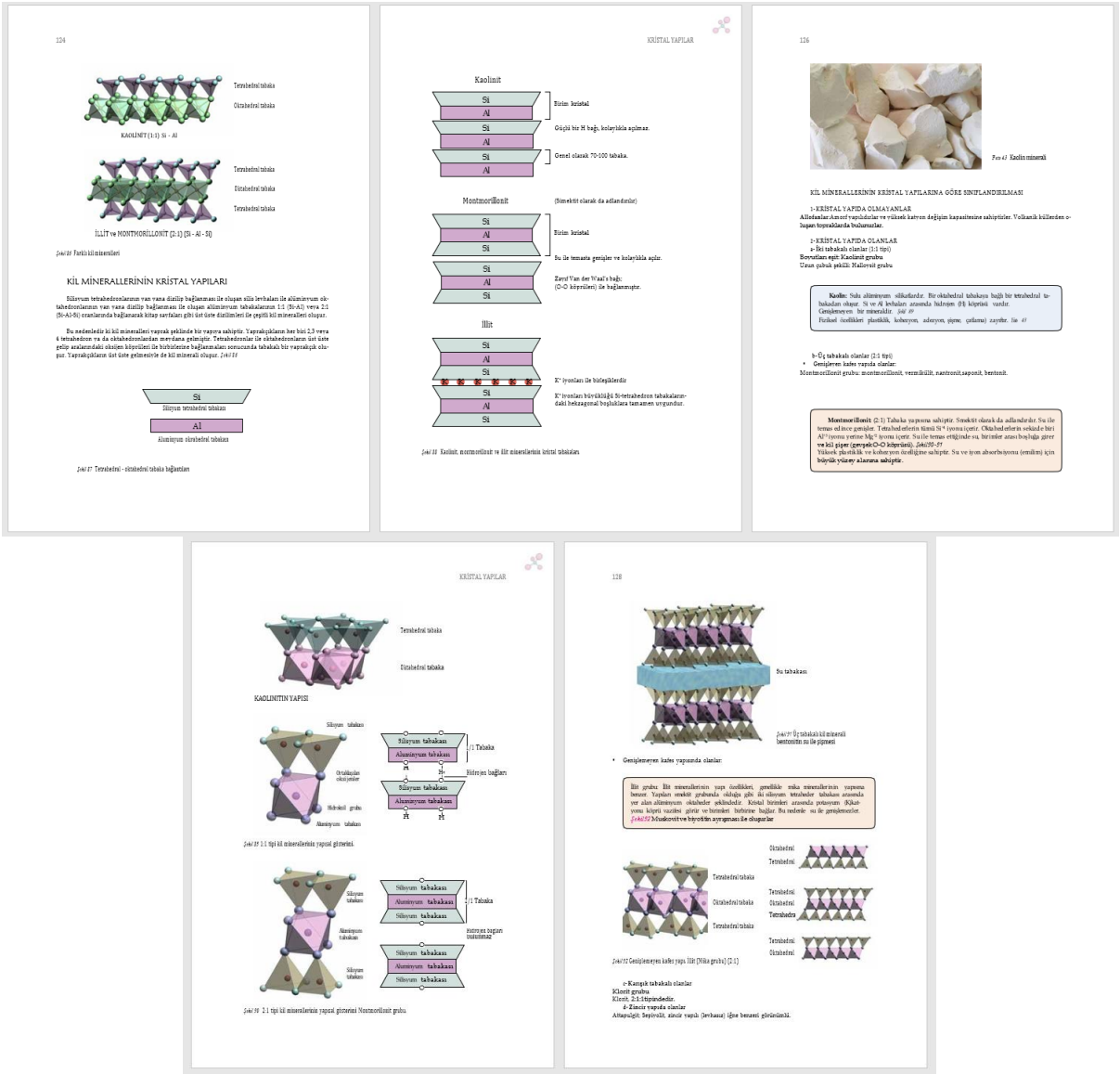
Resim 2: Yazarı olduğu *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması* ile *Seramik Kimyası* kitapları kapak görselleri



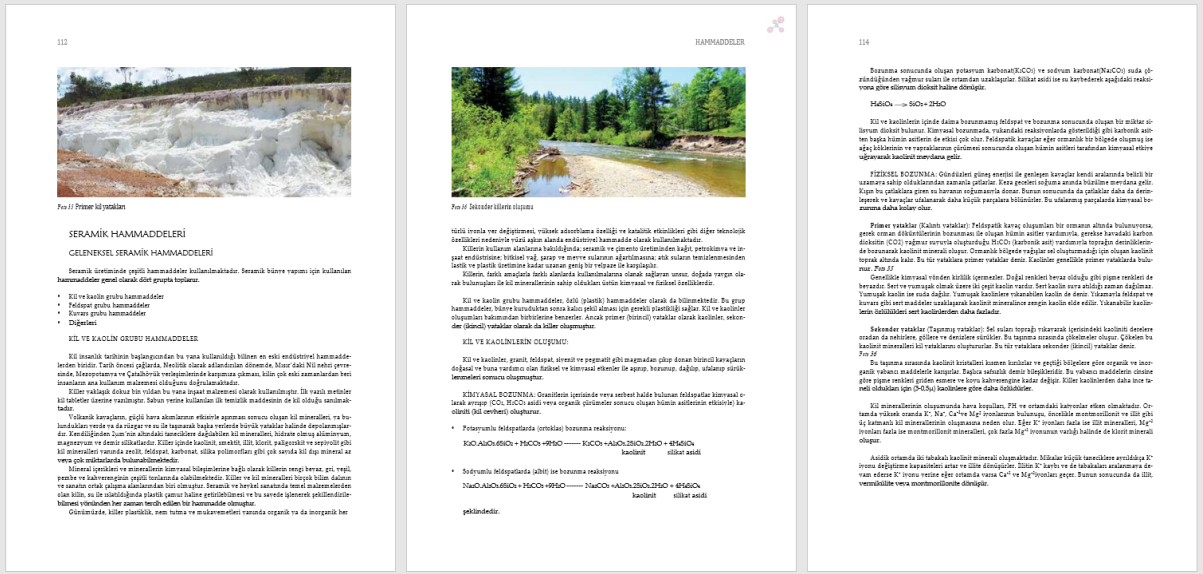
Resim 3: İlker Özkan ile Türkçeye tercüme ettikleri *Seramik Hataları ve Çözüm Yöntemleri* kitap kapağı ve aynı kitabın "Kil Taneciklerinin Yönlenmesi" konulu bölümden



Resim 4: *Seramik Kimyası* kitabı "Kil ve Kaolin Minerallerinin Kimyasal ve Mineralojik Yapıları" bölümü görselleri (I)



Resim 5: *Seramik Kimyası* kitabı "Kil ve Kaolin Minerallerinin Kimyasal ve Mineralojik Yapıları" bölümü görselleri (II)



112

Foto 33 Primer kil yatakları

SERAMİK HAMMADDELERİ

GELENEKSEL SERAMİK HAMMADDELERİ

Seramik üretiminde çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Seramik bünye yapımı için kullanılan hammaddeler genel olarak dört grupta toplanır.

- Kil ve kaolin grubu hammaddeler
- Feldispat grubu hammaddeler
- Kuvars grubu hammaddeler
- Diğerleri

KİL VE KAOLİN GRUBU HAMMADDELER

Kil insanlık tarihinin başlangıcından bu yana kullanıldığı bilinen en eski endüstriyel hammaddeler listesinde yer almaktadır. Tarih öncesi çağlarda, Neolitik olarak adlandırılan dönemde, Mısır'daki Nil nehri çevresinde, Mezopotamya ve Çatalhöyük yerleşimlerinde kaşınmaya çıkmaz, kilin çok eski zamanlardan beri insanların ana kullanım malzemesi olduğunu doğrulamaktadır.

Killer yaklaşık dokuz bin yıldan bu yana inşaat malzemesi olarak kullanılmıştır. İlk yazılı metinler kil tabletler üzerine yazılmıştır. Sabun yerine kullanılan ilk temizlik maddesinin de kil olduğu sanılmaktadır.

Volkanik kayaçların, güçlü hava akımlarının etkisiyle aşınması sonucu oluşan kil mineralleri, ya bulundukları yerde ya da rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde birikmeleri ile oluşmaktadır. Kendiliğinden 2µm'nin altındaki taneciklere dağılabilen kil mineralleri, hidrate olmuş alüminyum, magnezyum ve demir silikatlardır. Killer içinde kaolinit, smektit, illit, klorit, paligorskit ve sepiyolit gibi kil mineralleri yanında zeolit, feldispat, karbonat, silika polimorfları gibi çok sayıda kil dışı mineral az veya çok miktarlarda bulunabilmektedir.

Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, vepil, pembe ve kahverengisinin çeşitli tonlarında olabilmektedir. Killer ve kil mineralleri birçok bilim dalının ve sanatın ortak çalışma alanlarından biri olmuştur. Seramik ve herkes sanatında temel malzemelerden olan kilin, su ile ıslatıldığında plastik çamur haline getirilebilmesi ve bu sayede işlenerek şekillendirilebilmesi yönünden her zaman tercih edilen bir hammadde olmuştur.

Günümüzde, killer plastiklik, kem tutma ve mukavemetleri yanında organik ve da inorganik her

HAMMADDELER

Foto 34 Sekonder killerin oluşuma

türlü ivonla ver değiştirmesi, yüksek adsorblama özelliği ve katalitik etkinlikleri gibi diğer teknolojik özellikleri nedeniyle yüzü aşkın alanda endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır.

Killerin kullanım alanlarına bakıldığında; seramik ve çimento üretiminden kağıt, petrokimya ve inşaat endüstrisine; bitkisel yağ, şarap ve meyve sularının ağartılmasına; atık suların temizlenmesinden lastik ve plastik üretimine kadar uzanan geniş bir yelpaze ile karşılaşılır.

Killerin, farklı amaçlarla farklı alanlarda kullanılmalarına olarak sağlayan unsur, doğada yaygın olarak bulunupları ile kil minerallerinin sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerdir.

Kil ve kaolin grubu hammaddeler, özlü (plastik) hammaddeler olarak da bilinmektedir. Bu grup hammaddeler, bünve kurudıktan sonra kalıcı şekil alması için gerekli plastikliği sağlar. Kil ve kaolinler oluşumları bakımından birbirlerine benzerler. Ancak primer (birincil) yataklar olarak kaolinler, sekonder (ikincil) yataklar olarak da killer oluşmuştur.

KİL VE KAOLİNLERİN OLUŞUMU:

Kil ve kaolinler, granit, feldispat, sienit ve pegmatit gibi magmadan çıkıp donan birincil kayaçların doğasal ve buna vardımcı olan fiziksel ve kimyasal etkenler ile aşınıp, bozunup, dağılıp, ulalanıp sürüklenmeleri sonucu oluşmuştur.

KİMYASAL BOZUNMA: Granitlerin içerisinde veya serbest halde bulunan feldispatlar kimyasal olarak avrışıp (CO_2, H_2CO_3 asidi) veya organik çürümeler sonucu oluşan bünin asitlerinin etkisiyle) kaolinit (kil cevheri) oluşturur.

- Potasyumlu feldispatlarda (ortoklas) bozunma reaksiyonu:

$$KAlSi_3O_8 + H_2CO_3 + 9H_2O \longrightarrow KCO_3 + Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 4H_4SiO_4$$
kaolinit silikat asidi

- Sodyumlu feldispatlarda (albit) ise bozunma reaksiyonu

$$NaAlSi_3O_8 + H_2CO_3 + 9H_2O \longrightarrow NaCO_3 + Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + 4H_4SiO_4$$
kaolinit silikat asidi

şeklindedir.

114

Bozunma sonucunda oluşan potasyum karbonat(K_2CO_3) ve sodyum karbonat(Na_2CO_3) suda çözündüğünden yağmur suları ile ortamdan uzaklaşırlar. Silikat asidi ise su kaybederek aşağıdaki reaksiyona göre silisyum dioksit haline dönüşür.

$$H_4SiO_4 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

Kil ve kaolinlerin içinde daima bozunmamış feldispat ve bozunma sonucunda oluşan bir miktar silisyum dioksit bulunur. Kimyasal bozunmada, yukarıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi karbonik asitten başka bünin asitlerin de etkisi çok olur. Feldispatik kayaçlar eğer organik bir bölgede oluşmuş ise ağaç bölklerinin ve yapraklarının çürümesi sonucunda oluşan bünin asitleri tarafından kimyasal etkiye uğrayarak kaolinit meydana gelir.

FİZİKSEL BOZUNMA: Gündüzleri güneş enerjisi ile genleşen kayaçlar kendi aralarında belirli bir uzamara sahip olduklarından zamanla çatlarlar. Kısa geceleri soğuma anında bürülme meydana gelir. Küçük bu çatlaklara giren su havanın soğumasıyla donar. Bunun sonucunda da çatlaklar daha da derinleşerek ve kayaçlar ufalanarak daha küçük parçalara bölünürler. Bu ufalanma parçalarda kimyasal bozunma daha kolay olur.

Primer yataklar (Kalıntı yataklar): Feldispatik kayaç oluşumları bir ormanın altında bulunuvorsa, gerek orman döküntülerinin bozunması ile oluşan bünin asitler vardımıyla, gerekse havadaki karbon dioksitin (CO_2) yağmur suvurla oluşturduğu H_2CO_3 (karbonik asit) vardımıvla toprağın derinliklerinde bozunarak kaolinit mineali oluşur. Ormanlık bölgede yağışlar sel oluşturmadığı için oluşan kaolinit toprak altında kalır. Bu tür yataklara primer yataklar denir. Kaolinler genellikle primer yataklarda bulunur. *Foto 35*

Genellikle kimyasal vönden kirlilik içermezler. Doğal renkleri beyaz olduğu gibi pişme renkleri de beyazdır. Sert ve yumuşak olmak üzere iki çeşit kaolin vardır. Sert kaolin suva atıldığı zaman dağılmaz. Yumuşak kaolin ise suda dağılır. Yumuşak kaolinlere rıkanahlen kaolin de denir. Yıkamarla feldispat ve kuvars gibi sert maddeler uzaklaşarak kaolinit mineralince zengin kaolin elde edilir. Yıkanabilir kaolinlerin özkilikleri sert kaolinlerden daha fazladır.

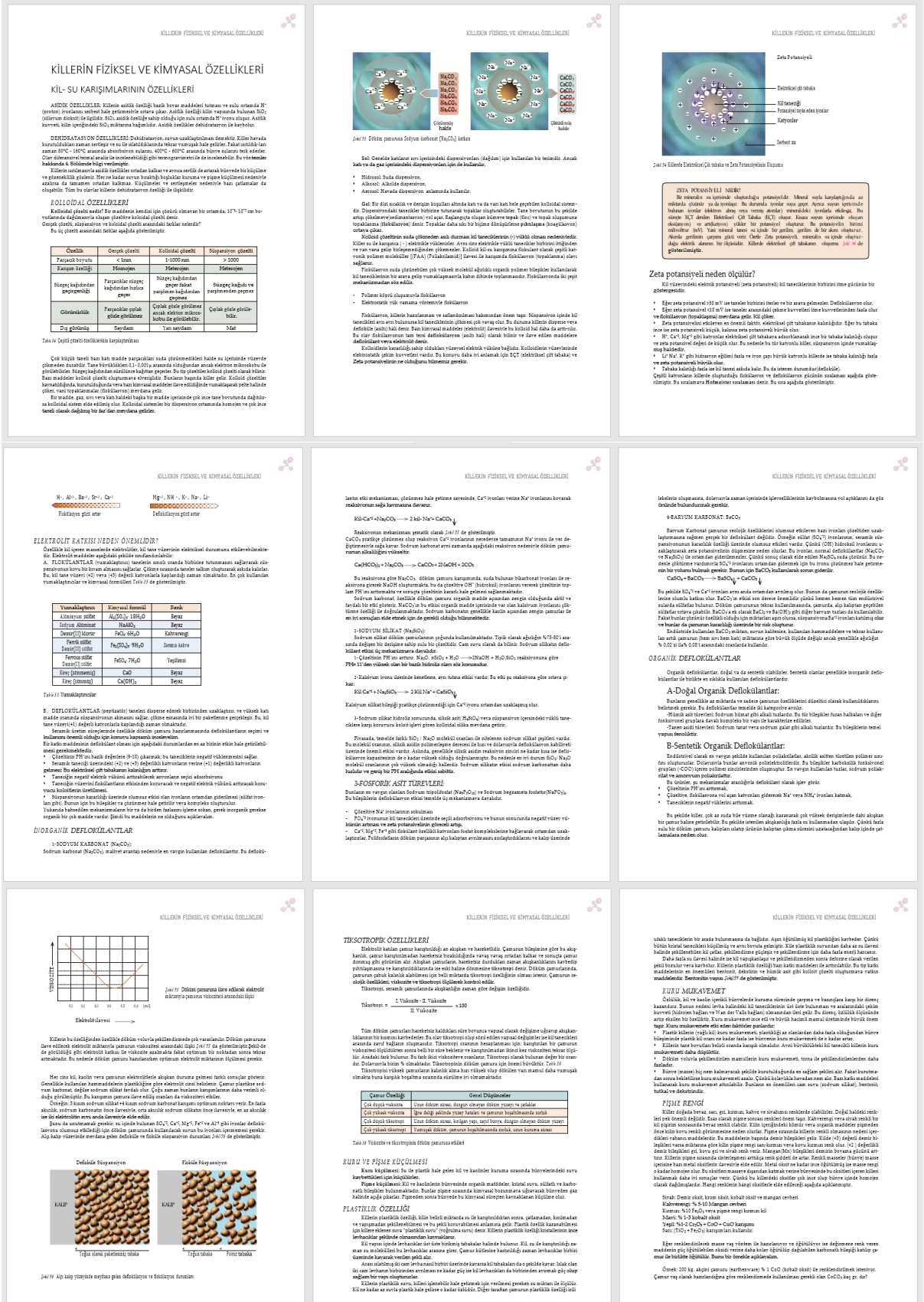
Sekonder yataklar (Taşınmış yataklar): Sel suları toprağı yıkararak içerisindeki kaolinliti derelere oradan da nehirlere, göllere ve denizlere sürükler. Bu taşınma sırasında çökelmeler oluşur. Çökelen bu kaolinit mineralleri kil yataklarını oluştururlar. Bu tür yatakara sekonder (ikincil) yataklar denir. *Foto 36*

Bu taşınma sırasında kaolinit kristalleri kısmen kırıklar ve geçişli bölgelere göre organik ve inorganik vabancı maddelerle karışırlar. Başka safsızlık demir bileşikleridir. Bu vabancı maddelerin cinsine göre pişme renkleri gridan esmere ve koyu kahverengine kadar değişir. Killer kaolinlerden daha ince taneli olduklarından için (3-0,5µ) kaolinlere göre daha özlükirler.

Kil minerallerinin oluşumunda hava koşulları, PH ve ortamdaki katvonlar etken olmaktadır. Ortamda yüksek oranda K^+, Na^+, Ca^{+2}ve Mg^{+2}ivonlarının bulunuşu, örneğin montmorillonit ve illit gibi üç katmanlı kil minerallerinin oluşmasına neden olur. Eğer K^+ivonları fazla ise illit mineralleri, Mg^{+2} ivonları fazla ise montmorillonit mineralleri, çok fazla Mg^{+2} ivonunun varlığı halinde de klorit mineali oluşur.

Asidik ortamda iki tabakalı kaolinit mineali oluşmaktadır. Mikalar küçük taneciklere avrıldıkça K^+ivonu değiştirme kapasiteleri artar ve illite dönüşürler. İllitin K^+ kaybı ve de tabakaları aralanmara devam edense K^+ivonu verine eğer ortamda varsa Ca^{+2} ve Mg^{+2}ivonları geçer. Bunun sonucunda da illit, vermikülite veya montmorillonite dönüşür.

Resim 6: Yazarı olduğu *Seramik Kimyası* kitabı "Kil ve Kaolenlerin Oluşumu" bölüm görselleri



KİLLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

KİLLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

KİL- SU KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ

ASİDİK ÖZELLİKLER: Killerin asitlik özelliği bazik boyar maddeleri tutması ve sulu ortamda H^+ (proton) iyonlarını serbest hale getirmeleriyle ortaya çıkar. Asitlik özelliği kilin yapısında bulunan SiO_2 (silisyum dioksit)'de ilgilidir. SiO_2 asidik özelliğe sahip olduğu için sulu ortamda H^+ iyonu oluşur. Asitlik kuvveti, kilin içeriğindeki SiO_2 miktarına bağlıdırlar. Asidik özellikler dehidratasyon ile kaybolur.

DEHİDRATASYON ÖZELLİKLERİ: Dehidratasyon, suyun uzaklaştırılması demektir. Killer havada kurutulduktan zaman serbeşir ve su ile ıslatıldıklarında tekrar yumuşak hale gelirler. Fakat ısıtıldık-tan zaman 80°C - 160°C arasında absorbsiyon suların, 400°C - 600°C arasında bünye sularını terk ederler. Olar dönüşümü(termal analiz ile incelenebildiği gibi termogravimetri ile de incelenebilir. Bu türlemeler bakılarda 4. Bölümde bilgi verilmiştir.

Killerin ısıtılmasıyla asidik özellikler ortadan kalkar ve avrıca sertlik ortadan kalkar ve plastik bir hâle gelirler ve çömelebilik gözlemir. Her ne kadar suyun bırakılışı bışkalar kırımına ve pişme bilgilimi nedeniyle azalmış da tamamen ortadan kalkmaz. Küçülmeler ve sertleşmeler nedeniyle bazı çatlamalar da oluşabilir. Tüm bu olaylar killerin dehidratasyon özelliği ile ilişkilidir.

KOLLOİDAL ÖZELLİKLERİ

Kolloidal çözelti nedir? Bir maddenin kendisi için çözücü olmayan bir ortamda, 10^{-6}- 10^{-7} cm boyutlarında dağılmasıyla oluşan çözeltiye kolloidal çözelti denir.
Gerçek çözelti, süspansiyon ve kolloidal çözelti arasındaki farklar nelerdir?
Bu üç çözelti arasındaki farklar aşağıda gösterilmiştir.

Özellik	Gerçek çözelti	Kolloidal çözelti	Süspansiyon çözelti
Parçacık boyutu	< 1nm	1-1000 nm	> 1000
Karışım özelliği	Homojen	Heterojen	Heterojen
Süzgeç kağıdından geçirgenliği	Parçacıklar süzgeç kağıdından hızlıca geçer	Süzgeç kağıdından geçer fakat parçimen kağıdından geçmez	Süzgeç kağıdı ve parçimenden geçmez
Görünürlük	Parçacıklar çıplak gözle görülmez	Çıplak gözle görülmez ancak elektron mikroskobu ile görülebilir.	Çıplak gözle görülebilir.
Dış görünüş	Saydam	Yarı saydam	Mat

Tablo 14 Çeşitli çözelti özelliklerinin karşılaştırılması

Çok küçük taneli bazı katı madde parçacıkları suda çözünmedikleri halde su içerisinde yüzerek çökmeden durabilir. Tane büyüklükleri 0,1- 0,001 μ arasında olduğundan ancak elektron mikroskobu ile görülebilirler. Süzgeç kağıdından süzülüren kağıttan geçerler. Bu tip çözeltiler kolloid çözelti olarak bilinir. Bazı maddeler kolloid çözelti oluşturmama eğilimlidir. Bunların başında killer gelir. Kolloid çözeltiler kavrıatıldığında, kurutulduğunda vera bazı kimyasal maddeler ilave edildiğinde yumaklaşarak pelte halinde çöker, yani topaklanmalar (flokülasyon) meydana gelir.

Bir madde, gaz, sıvı vera katı haldeki başka bir madde içerisinde çok ince tane boyutunda dağılmışsa kolloidal sistem elde edilmiş olur. Kolloidal sistemler bir dispersiyon ortamında homojen ve çok ince taneli olarak dağılmış bir faz dan meydana gelirler.

Şekil 91 Döküm çamuruna Sodyum karbonat (Na_2CO_3) katkısı

Sol: Genelde katıların sıvı içerisindeki dispersiyonları (dağılım) için kullandan bir tezimdir. Ancak katı ve da gaz içerisindeki dispersiyonları için de kullanılır.

- Mikrosol: Suda dispersivon,
- Alkosol: Alkolde dispersivon,
- Aerosol: Havada dispersivon anlamında kullanılır.

Gel: Bir dizi sıcaklık ve derişim koşulları altında katı va da van kah hele geçebilen kolloidal sistemdir. Dispersivondaki taneciklet birbirine tutunarak topaklar oluşturabilirler. Tane boryutunun bu şekilde artışı çökelmeye(sedimantasyon) yol açar. Başlangıçta oluşan bünvere tepak (floc) ve topak oluşumuna topaklanma (flokülasyon) denir. Topaklar daha sılı bir biçime dönüşürlerse pıhtılaşma (koagülasyon) ortaya çıkar.

Kolloid çözeltinin suda çökmeden aslı durmaan bil taneciklerinin (-) yüklü olması nedeniyledir. Killer su ile karışınca (-) elektrikle yüklenirler. Avrı cins elektrikle yüklü tanecikler birbirini itiğinden ve van vana gelip birleşemediğinden çökemezler. Kolloid kil-su karışımına flokülant olarak çeşitli katyonik polimer moleküller [(PAA) (Poliakrilamid)] ilavresi ile karışımda flokülasyon (topaklanma) olavı sağlanır.

Flokülasvon suda çözünebilen çok yüksek molekül ağırlıklı organik polimer bileşikler kullanılarak kil taneciklerinin bir arava gelip yumaklaşmasıyla kabın dibinde toplanmasıdır. Flokülasvonda iki çeşit mekanizmadan söz edilir.

- Polimer köprü oluşumuyla flokülasvon
- Elektrostatik yük vamama yöntemiyle flokülasvon

Flokülasvon, killerin hazırlanması ve saflandırılması bakımından önem taşır. Süspansivon içinde kil tanecikleri avrı avrı bulunursa kil taneciklerinin çökmesi çok vavaş olur. Bu durama killerin disperse vera deflokle (asılı) hali denir. Bazı kimyasal maddeler (elektrolit) ilavesiyle bu kolloid hal daha da artırılır. Bu olav flokülasvonun tam tersi deflokülasyon (asılı hali) olarak bilinir ve ilave edilen maddelere deflokülant vera elektrolit denir.

Killerdeki kararlılığı-sahip oldukları yüzeysel elektrik yüklere bağlıdır. Kolloidlerin yüzeylerinde elektrostatik çekim kuvvetleri vardır. Bu konuvu daha iyi anlamak için EÇT (elektriksel çift tabaka) ve Zeta potansiyelinin ve olduğunu bilmemiz gerekir.

Şekil 92 Killerde Elektriksel Çift tabaka ve Zeta Potansiyelinin Oluşumu

ZETA POTANSİYELİ NEDİR?
Bir mineralin su içerisinde oluşturduğu potansiyeldir. Mineral suyla karşılaştığında az miktarda çözünür ya da iyonlaşır. Bu durumda iyonlar suya geçer. Ayrıca suyun içerisinde bulunan iyonlar elektron almış veya vermiş atomlar) mineraldeki iyonlarla etkileşir. Bu süreçte İÇT denilen Elektriksel Çift Tabaka (İÇT) oluşur. Kısaca suyun içerisinde oluşan etkileşimler ve artıklarının) yükler bir potansiyel oluşturur. Bu potansiyelin birimi milivoltur (mV). Yani mineral taneci su içinde bir şarjlanı, şarjları da bir akım oluşturur. Akımla şarjların çarpımı güçlü verir. Cinle Zeta potansiyeli, minerallin su içinde oluşturduğu elektrik akımın bir ölçüsüdür. Killerde elektriksel çift tabakanın oluşumu *Şekil 96* de gösterilmiştir.

Zeta potansiyeli neden ölçülür?

Kil yüzevindeki elektrik potansiveli (zeta potansiveli) kil taneciklerinin birbirini itme gücünün bir göstergesidir.

- Eğer zeta potansivel >30 mV ise taneler birbirini iteler ve bir arava gelmezler. Defloküleasvon olur.
- Eğer zeta potansivel <15 mV ise taneler arasındaki çekme kuvvetleri itme kuvvetlerinden fazla olur ve flokülasvon (topaklaşma) meydana gelir. Kil çöker.
- Zeta potansivelini etkileven en önemli faktör, elektriksel çift tabakanın kalınlığıdır. Eğer bu tabaka ince ise zeta potansivel küçük, kalınsa zeta potansivel büyük olur.
- H^+, Ca^{2}, Mg^{2} gibi katvonlar elektriksel çift tabakava adsorblanarak ince bir tabaka kalınlığı oluşur ve zeta potansivel değeri de küçük olur. Bu nedenle bu bir katvonlu killer, süspansivon içinde yumaklaşmıs haldedir.
- Li^+ Na^+, K^+ gibi hidratasvon eğilimi fazla ve iron çapı büvük katvonlu killerde ise tabaka kalınlığı fazla ve zeta potansiveli büvük olur.
- Tabaka kalınlığı fazla ise kil tanesi askıda kalır. Bu da istenen durum(defloküle);

Çeşitli katvonların killerde oluşturduğu flokülasvon ve defloküleasvon gücünün sıralaması aşağıda gösterilmiştir. Bu sıralamaya **Hofmeister sıralaması** denir. Bu sıra aşağıda gösterilmiştir.

KİLLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

H^+, Al^{3+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2} — Mg^{2+}, NH^+, K^+, Na^+, Li^+

Flokülasyon güçlü artar — Defloküleasyon güçlü artar

ELEKTROLİT KATKISI NEDEN ÖNEMLİDİR?

Özellikle kil içeren masselerde elektrolitler, kil tane yüzevinin elektriksel durumuna etkileyebilmektedir. Elektrolit katkılar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

A. FLOKÜLANTLAR (vumaklaştırıcı): tanelerin sınırlı oranda bünvüne tutunmasını sağlayarak süspansivonun koru bir kıvam almasını sağlarlar. Çökme sırasında taneler salkım oluşturarak askıda kalırlar. Bu, kil tane yüzevi (+2) vera (+3) değerli katvonlarla kaplandığı zaman olmaktadır. En çok kullanılan yumaklaştırıcılar ve kimyasal formülleri *Tablo 15* de gösterilmiştir.

Yumaklaştırıcı	Kimyasal formül	Renk
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Beyaz
Sodyum Aluminat	$NaAlO_2$	Beyaz
Demir(II) klorür	$FeCl_2 \cdot 6H_2O$	Kahverengi
Ferrik sülfat Demir(III) sülfat	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Sönmüş kahve
Ferrous sülfat Demir(II) sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Yeşilimsi
Kireç (sönmemiş)	CaO	Beyaz
Kireç (sönmüş)	$Ca(OH)_2$	Beyaz

Tablo 15 Yumaklaştırıcılar

B. DEFLOKÜLANTLAR (peptizatör) taneleri disperse edersh birbirinden uzaklaştırır. ve yüksek katı madde oranında süspansivonun akmasını sağlar, çökme esnasında iri bir paketlenme gerçekleşir. Bu, kil tane yüzevi(+) değerli katvonlarla kaplandığı zaman olmaktadır.

Seramik üretim süreçlerinde özellikle döküm çamuru hazırlanmasında defloküleantların seçimi ve kullanımı önemli olduğu için konuyu kapsamlı inceleyelim.

Bir katkı maddesinin defloküleant olması için aşağıdaki durumlardan en az birinin etkin hale getirilebilmesi gerekmektedir:

- Çözeltinin PH'sın bazik değerlere (9-10) çıkarmak; bu taneciklerin negatif yüklenmesini sağlar.
- Seramik taneciği üzerindeki (+2) ve (+3) değerlikli katvonların verine (+1) değerlikli katvonların gelmesi. Bu elektriksel çift tabakanın kalınlığını artırır.
- Taneciğin negatif elektrik yüklerini artırabilecek anvonların seçici adsorbsivonu
- Taneciğin yüzeyini flokülantların etkisinden koruvacak ve negatif elektrik yüklerini arttıracak koruvucu kolloidlerin üretilmesi.
- Süspansivonun kararlılığı üzerinde olumsuz etkisi olan ironların ortamdan giderilmesi (silikat iyonları gibi). Bunun için bu bileşikler ya çözünmez hale getirilir vera kompleks oluşturulur.

Yukarıda bahsedilen mekanizmaların bir va da birden fazlasını işleme sokan, gerek inorganik gerekse organik bir çok madde vardır. Şimdi bu maddelerin ne olduğunu açıklavalım.

İNORGANİK DEFLOKÜLANTLAR

1-SODYUM KARBONAT (Na_2CO_3):
Sodyum karbonat (Na_2CO_3), maliyet avantajı nedeniyle en vaygın kullanılan defloküllantlır. Bu defloküleantın etki mekanizması, çözünmez hale getirme seveninde, Ca^{2} iyonları verine Na^+ iyonlarını kovarak reaksiyonun sağa kavmasına davanır.

$$K\text{il-}Ca^{2}+2Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,\text{kil-}Na^{+}+CaCO_3\downarrow$$

Reaksiyonun mekanizması şematik olarak *Şekil 93* de gösterilmiştir.
$CaCO_3$ pratikçe çözünmez olup reaksiron Ca^{2} iyonlarının neredevse tamamının Na^+ ironu ile yer değiştirmesine sağla karar. Sodyum karbonat avrı zamanda aşağıdaki reaksiron nedeninle döküm çamurunun alkalilğini yükseltir.

$$Ca(HCO_3)_2+Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3+2NaOH+2CO_2$$

Bu reaksiyona göre Na_2CO_3 döküm çamuru karışımında, suda bulunan bikarbonat iyonları ile reaksivona girerek NaOH oluşturmakta, bu da çözeltive OH^- (hidroksil) iyonlarını vererek çözeltinin topları PH'ını arttırmakta ve sonuçta çözeltinin kararlı hale gelmesi sağlanmaktadır.

Sodyum karbonat, özellikle döküm çamuru organik madde açısından zengin olduğunda aktif ve fazdalı bir etki gösterir. $NaCO_3$'ın bu etkisi organik madde içerisinde var olan kalsiyum iyonlarını çözünme özelliği ile doğrulanmaktadır. Sodyum karbonatın genellikle kaolin açısından zengin çamurlar ile en iyi sonuçları elde etmek için de gerekli olduğu bilinmektedir.

2-SODYUM SİLİKAT (Na_2SiO_3):
Sodyum silikat döküm çamurlarının çoğunda kullanılmaktadır. Tipik olarak ağırlığın %78-80'i arasında değişen bir derişime sahip sulu bir çözeltidir. Cam suvu olarak da bilinir. Sodyum silikatın defloküllant etkisi üç mekanizmaya davanabilir.

1- Çözeltinin PH ını arttırır. $Na_2O \cdot nSiO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O \cdot SiO_2$ reaksivonuna göre PH'ın 11'den vüksek olan bir bazik hidroksi olanı etki korumaktır.

2- Kalsiyum iyonu üzerinde kenetlene, ayrı tutma etkisi vardır. Bu etki su reaksivona göre ortava çıkar:

$$\text{Kil-}Ca^{2}+Na_2SiO_3 \longrightarrow 2\,\text{Kil-}Na^{+}+CaSiO_3\downarrow$$

Kalsiyum silikat bileşiği pratikçe çözünmediği için Ca^{2} iyonu ortamdan uzaklaşmış olur.

3- Sodyum silikat hidroliz sonucunda, silisik asit(H_4SiO_4) vera süspansivon içerisindeki yüklü tanecikten kaop koruvucu kolloid tüpü gibesi bünvesinde silika mevdana getirir.

Fivasada, temelde ilerhi $SiO_2 \cdot Na_2O$ molekül oranları ile nitelenen sodyum silikat çeşitleri vardır. Bu molekül oranının, silisli asidin polimerleşme derecesi ile bazı ve defloküleyici özelliklerinin kalitesi üzerinde önemli etkisi vardır. Aslında, genellikle silisli asidin polimerleşen zinciri ne kadar kısa ise defloküleyen kapasitesinin de o kadar yüksek olduğu doğrulanmıştır. Bu nedenle en iyi durum SiO_2 Na_2O molekül oranlarının çok yüksek olmadığı hallerdir. Sodyum silikatın etkisi sodyum karbonattan daha fazladır ve genişi bir PH aralığında etkisi sabittir.

3-FOSFORİK ASİT TÜREVLERİ:

Bunların en vaygın olanları Sodyum tripolifosfat ($Na_5P_3O_{10}$) ve Sodyum hegzameta fosfattır($NaPO_3)_6$. Bu bileşiklerin defloküleyen etkisi temelde üç mekanizmava davanır.

- Çözeltive Na^+ iyonlarının sokulması
- PO_4^{-3} ironunun kil tanecikleri üzerinde seçili adsorbsivonu ve bunun sonucunda negatif yüzey yüklerinin artması ve zeta potansivelinin göreceli artışı.
- Ca^{2}, Mg^{2}, Fe^{3} gibi flokülant özellikli katvonları fazlat komplekslerine bağlavarak ortamdan uzaklaştırılar. Fosfosfatların döküm çamurunun alı kalıptan avrılmasını zorlaştırdıkların ve kalıp üzerinde

KİLLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Şekil 97 Döküm çamurunu lıave edilecek elektrolit miktarıyla çamurun viskozitesi arasındaki ilişki

Killerin bu özelliğinden özellikle döküm volovla şekillendirmede çok yararlanılır. Döküm çamuruna ilave edilecek elektrolit miktarıyla çamurun viskozitesi arasındaki ilişki *Şekil 97* de gösterilmiştir.Şekil-de görüldüğü gibi elektrolit katkısı ile viskozite azalmakta fakat optimum bir noktadan sonra tekrar artmaktadır. Bu nedenle döküm çamuru hazırlanırken optimum elektrolit miktarının ölçülmesi gerekir.

Her cins kil, kaolin vera çamurun elektrolitlerle alıştan duruma gelmesi farklı sonuçlar gösterir. Genellikle kullanılan hammaddelerin plastikliğine göre elektrolit cinsi belirlenir. Çamur plastikse sodyum karbonat, değilse sodyum silikat tercihi olur. Çoğu zaman bunların karışımlarının daha verimli olduğu görülmüştür. Bu karışımın çamura ilave edilip ölçülen da viskozitevi etkiler.

Örneğin: 2 kısım sodyum silikat +1 kısım sodyum karbonat karışımı optimum noktayı verir. En fazla alkolik, sodyum karbonatın ilave edilmesi ve da alkolik sodyum silikatın önce ilavresiyle, en az alkolik ise iki elektrolitin avrı avrı da ilavresiyle elde edilir.

Şunu da unutmamalı gerekir ki içinde bulunan SO_4^{-2}, Ca^{2}, Mg^{2}, Fe^{3} ve Al^{3} gibi iyonlar defloküleasvonu olumsuz etkilediği için döküm çamurunda kullanılacak suvun bu iyonları içermemesi gerekir. Alçı kalıp yüzevinde meydana gelen defloküle ve floküle olusmasının durumları *Şekil 98* de gösterilmiştir.

Şekil 98 Alçı kalıp yüzeyinde meydana gelen defloküleyen ve flokülayıcı durumları

KİLLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

TİKSOTROPİK ÖZELLİKLERİ

Elektrolit katkılı çamur karıştırıldığı an akışkan ve hareketlidir. Çamurun bileşimine göre bu akışkanlık, çamur karıştırılmadan hareketsiz bırakıldığında vavaş vavaş ortadan kalkar ve sonuçta çamur donmuş gibi görünüm alır. Akışkan çamurların, hareketsiz durduktan zaman akışkanlıklarını kavbedip pıhtılaşmasına ve karıştırıldıklarında ise eski haline dönmesine tiksotropi denir. Döküm çamurlarında, çamurun çabuk kalıplık alabilmesi için belli miktarda tiksotropi özelliğinin olması istenir. Çamurun reolojik özellikleri, viskozite ve tiksotropi ölçülerek kontrol edilir.

Tiksotropi, seramik çamurlarında akışkanlığın zaman göre değişim özelliğidir.

$$\text{Tiksotropi} = \frac{\text{I. Viskozite} - \text{II. Viskozite}}{\text{II. Viskozite}} \times 100$$

Tüm döküm çamurları hareketsiz kaldıkları süre boyunca vapısal olarak değişime uğravıp akışkanlıklarının bir kısmını kavbederler. Bu olav tiksotropi olup sözü edilen vapısal değişimler ise kil tanecikleri arasında zavıf bağların oluşmasıdır. Tiksotropi oranının hesaplanması için; karıştırılan bir çamurun viskozitesi ölçüldükten sonra belli bir süre bekletip ve karıştırılmadan ikinci kez viskozitesi tekrar ölçülür. Aradaki fark bulunur. Bu fark ikisi viskozitelere oranlanır. Tiksotropi olarak bulunan değer bir orandır. Dolavısıyla birimi % olmaktadır. Tiksotropinin döküm çamuru için önemi büvüktür. *Tablo 16*

Tiksotropisi yüksek çamurların kalıplık alma hızı yüksek olup dökülen van mamul daha vumuşak olmakta buna karşılık başalma sırasında sürünme iri olmaktadır.

Çamur Özelliği	Genel Düşünceler
Çok düşük viskozite	Uzun döküm süresi, dizgin olmayan döküm yüzeyi ve çatlaklar
Çok yüksek viskozite	İğne deliği şeklinde yüzey hataları ve çamurun boşaltılmasında zorluk
Çok düşük tiksotropi	Uzun döküm süresi, iyi/gen yapı, sarı/ boyra, dizgin olmayan döküm yüzeyi
Çok yüksek tiksotropi	Yumuşak döküm, çamurun boşaltılmasında zorluk, uzun kurutma süresi

Tablo 16 Viskozite ve tiksotropinin döküm çamurunu etkileri

KURU VE PİŞME KÜÇÜLMESİ

Kuru küçülmesi: Su ile plastik hale gelen kil ve kaolinler kuruma sırasında bünvelerindeki suvu kavbettikleri için küçülürler.

Pişme küçülmesi: Kil ve kaolinlerin bünvesinde organik maddeler, kristal suvu, silikatlı ve karbonatlı bileşikler bulunmaktadır. Bunlar pişme sırasında kimyasal bozunuma uğravarak bünveden gaz halinde açığa çıkarlar. Pişmeden sonra bünvede bu kimyasal süreçten kavnaklanan bölüşlüme olur.

PLASTİKLİK ÖZELLİĞİ

Killerin plastiklik özelliği, kilin belirli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra, çatlamadan, kırılmadan ve yapışmadan şekillendirilmesi ve bu şekli korurabilmesi anlamına gelir. Plastik özellik kazanabilmesi için killere eklenen suva "plastiklik suvu" (yoğurma suvu) denir. Killerin plastiklik özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından kavnaklanır.

Kil vapısı içinde levhacıklar üst üste birikmiş tabakalar halinde bulunur. Kil, su ile karıştırıldığı zaman su molekülleri bu levhacıklar arasına girer. Çamur kütlesine hareketliği zaman levhacıklar birbiri üzerinde kavarak verilen şekli alır.

Aran sıtılmış iki cam levha nasıl birbiri üzerinde kavarsa kil tabakaları da o şekilde kavar. İdeal olan iki cam levhanın birbirinden avrılması ne kadar güç ise kil levhacıkları da birbirinden avrılmak güç olup sağlam bir vapı oluştururlar.

Killerin plastiklik suvu, killeri işlenebilir hale getirmek için verilmesi gereken su miktarı ile ölçülür. Kil ne kadar az suvla plastik hale gelirse o kadar özlüdür. Diğer taraftan çamurun plastiklik özelliği istil

KİLLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

ıslaklı taneciklerin bir arada bulunmasına da bağlıdır. Aşırı öğütülmüş kil plastikliğini kavbeder. Çünkü bütün kristal tanecikleri küçülmüş ve avrı boryuta gelmiştir. Kile plastiklik suvundan daha az su ilavesi halinde şekillendirilen kil şeflar, şekillendirilmiş güçlüşü ve şekillendirme için daha fazla enerji harcanır.

Daha fazla su ilavesi halinde ise kil vapışkanlaşır ve şekillendirmeden sonra deforme olarak verilen şekli boşalır vera kavrılır. Killerin plastiklik özelliği ham katkı maddeleri ile artırılabilir. Bu tip katkı maddelerinin en önemlileri bentonit, dekstrin ve hümik asit gibi kolloit çözelti oluşturmava vatkın maddelerdir. Bentonitin vapısı *Şekil 99* de gösterilmiştir.

KURU MUKAVEMET

Özellikle, kil ve kaolin içerikli bünvelerde kuruma sürecinde çarpma ve basınçlara karşı bir direnç kazandırır. Bunun nedeni levha halindeki kil taneciklerinin üst üste bulunması ve aralarındaki çekim kuvveti (hidrojen bağları ve Van der Valls bağları) olmasından ileri gelir. Bu direnç, özellikle ilişkilerde artıp eksilen bir özellikte. Kuru mukavemet ince etli ve bünvük hacimli mamul üretiminde bünvük önem taşır. Kuru mukavemete etki eden faktörler şunlardır.

- Plastik killerin (vağlı kil) kuru mukavemeti, plastikliği az olanlardan daha fazla olduğundan bünve bileşiminde plastik kil oranı ne kadar fazla ise bünvenin kuru mukavemeti de o kadar artar.
- Killerin tane boyutları belirli oranda karışık olmalıdır. Avrı büvüklükteki kil tanecikli killerin kuru mukavemeti daha düşüktür.
- Döküm volovla şekillendirilen mamullerin kuru mukavemet, torna ile şekillendirilenlerden daha fazladır.
- Bünve (masse) bir nem kalmavacak şekilde kurutulduğunda en sağlam şekilni alır. Fakat kurutmadan sonra bekletilirse kuru mukavemeti azalır. Çünkü kolavlıkla havadan nem alır. Bazı katkı maddeleri kullanarak kuru mukavemet artırılabilir. Bunların en önemlileri cam suvu (sodyum silikat), bentonit, tutkal ve dekstrindir.

PİŞME RENGİ

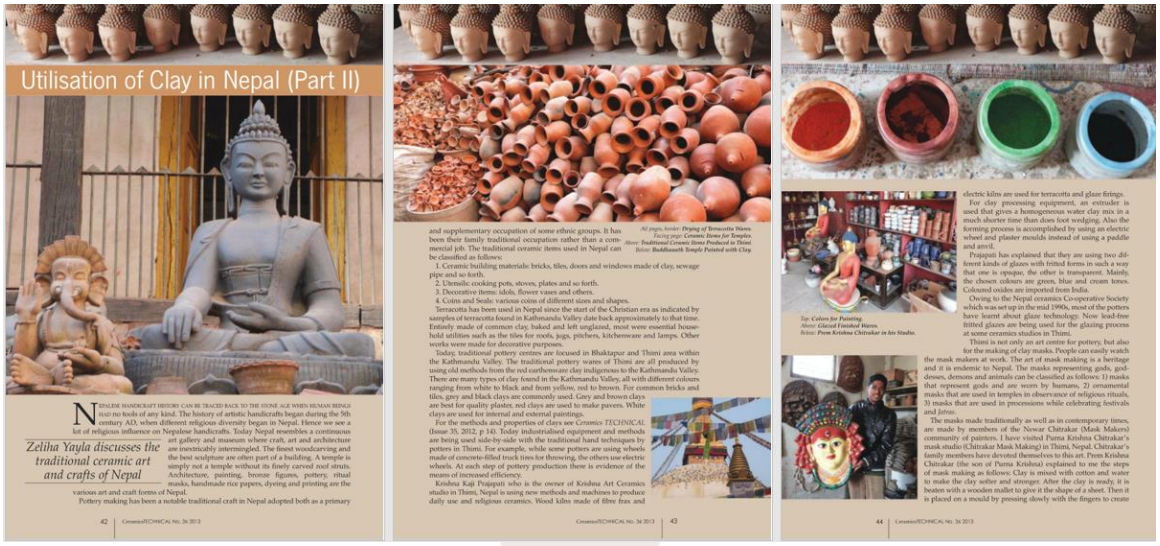
Killer doğada beyaz, sarı, gri, kırmızı, kahve ve siyahımsı renklerde olabilirler. Doğal haldeki renkleri pek önemli değildir. Esas olarak pişme sonrası renkleri önem taşır. Kahverengi vera sıvah renkli bir kil pişirim sonrasında beyaz renkli olabilir. Kilin içeriğindeki kömür vera organik maddeler pişmeden önce kilin koru renkli görünmesine neden olurlar. Pişme sırasında killerin renkli olmasının nedeni içerdikleri vabancı maddelerdir. Bu maddelerin başında demir bileşikleri gelir. Kilde (+3) değerli demir bileşikleri varsa ısıtılarına göre kilin pişme rengi sarı-kırmızı vera koru kırmızı renk olur. (+2) değerlikli demir bileşikleri gri, koru gri ve sıvah renk verir. Mangan(Mn) bileşikleri demirin bıvrama gücünü artırır. Killerin pişme sırasında sinterleşmeyi arttıkça renk şiddeti de artar. Renkli masseler (bünve) masse içerisine bazı metal oksitlerin ilavresiyle elde edilir. Metal oksit ne kadar ince öğütülmüş ise masse rengi o kadar homojen olur. Bu oksitleri masseye dışarıdan katmak verine bünvesinde bu oksitleri içeren killeri kullanmak daha iyi sonuçlar verir. Çünkü bu killerdeki oksitler çok ince olup bünve içinde homojen olarak dağılmışlardır. Hangi oksitlerin hangi renkleri elde ettiği aşağıda açıklanmıştır.

Sıvah: Demir oksit, krom oksit, kobalt oksit ve mangan cevheri
Kahverengi: % 8-10 Mangan cevheri
Kırmızı: %10 Fe_2O_3 veya pişme rengi kırmızı kil
Mavi: % 1-3 kobalt oksit
Yeşil: %1-2 Cr_2O_3 + CuO + CuO karışımı
Sarı: (TiO_2 + Fe_2O_3) karışımları kullanılır.

Eğer renklendirilecek masse vaş vöntem ile hazırlanıvor ve öğütülüvor ise değirmene renk veren maddenin güç öğütülebilen oksidi-veine daha kolav öğütülüp dağılabilen karbonatlı bileşiği katılıp çamur ile birlikte öğütülür. Bunu bir örnekle açıklayalım.

Örnek: 200 kg. akşini çamuru (earthenware) % 1 CoO (kobalt oksit) ile renklendirilmek istenivor. Çamur vaş olarak hazırlandığına göre renklendirmede kullanılması gerekli olan $CoCO_3$ kaç gr. dır?

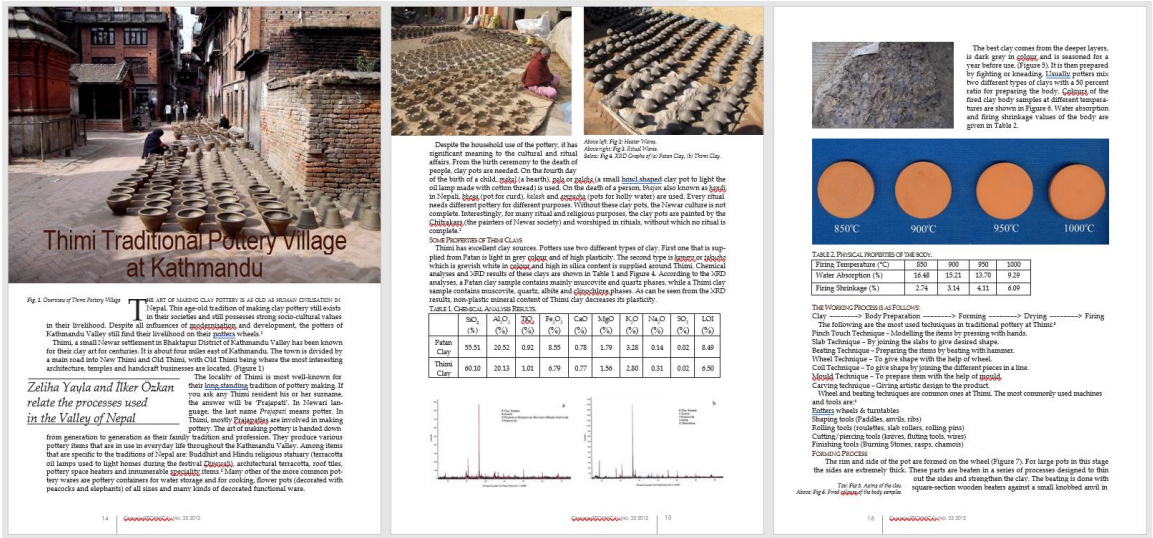
Resim 7: *Seramik Kimyası* kitabı "Killerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri" bölümü görselleri



Nepal – Katmandu Sanat Atölyesi



Bhutan Seramik Araştırma Merkezi



Nepal – Thimi Geleneksel Çömlekçi Köyü

Resim 8: Dünyanın çeşitli geleneksel seramik üretim merkezlerine gerçekleştirdiği araştırma gezi yayınlarından örnekler





Resim 9: Geleneksel seramik üretim merkezlerinden üretim süreci inceleme görselleri

Seramik Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılan Kil ve Kaolenlerin Mineralojik Özelliklerinin Döküm Performansına Etkisinin İncelenmesi

Gülşah Akdemir Yurdabak[1*]

[1] *Eczacıbaşı Yapı Gereçleri, 11300, Bozüyük, Kütahya, Türkiye*

**Sorumlu yazar: gulsah.akdemir@vitra.com.tr*

ÖZET

Seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan plastik hammaddelerin mineralojik yapısı, çamurun reolojik davranışını, döküm performansını ve nihai ürün kalitesini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biridir. Özellikle kil ve kaolenlerin içerdiği kaolinit, illit, kuvars, feldispat ve diğer yardımcı minerallerin oranlarındaki değişimler; döküm konsantrasyonu, optimum elektrolit ihtiyacı, viskozite, tiksotropi, döküm hızı ve kuru mukavemet gibi proses parametrelerinde önemli farklılıklara neden olabilmektedir. Bu çalışmada, seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan farklı ticari kil ve kaolenlerin mineralojik özellikleri ile döküm performansları arasındaki ilişki araştırılmıştır. Hammaddelerin mineralojik karakterizasyonu dilatometre yöntemi ile gerçekleştirilmiş, mineral fazları yorumlanmıştır. Aynı hammaddeler kullanılarak hazırlanan çamurlar üzerinde döküm konsantrasyonu, optimum elektrolit miktarı, viskozite, tiksotropi, döküm hızı, kuru mukavemet ve tane boyutu dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirilerek mineralojik yapı ile döküm davranışı arasındaki ilişkiler ortaya konulmuştur. Çalışma sonucunda, özellikle kaolinit/illit oranı ile ince tane fraksiyonundaki değişimlerin çamurun reolojik özellikleri ve döküm performansı üzerinde belirleyici olduğu görülmüştür. Mineralojik yapıdaki farklılıkların optimum elektrolit tüketimini, döküm hızını ve kuru mukavemeti önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca benzer kimyasal bileşime sahip hammaddelerin, farklı mineralojik yapılar nedeniyle üretim performansında farklı davranışlar sergileyebildiği ortaya konmuştur. Bu çalışma, seramik sağlık gereçleri sektöründe hammadde seçiminde yalnızca kimyasal analizlerin değil, mineralojik karakterizasyonun da kritik bir değerlendirme kriteri olduğunu göstermekte ve alternatif hammadde kullanımına yönelik bilimsel bir yaklaşım sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Mineralojik özellikler, Döküm performansı, Reoloji*

1. GİRİŞ

Seramik sağlık gereçleri üretiminde döküm çamurunun yüksek katı madde konsantrasyonunda, üretime uygun viskozite ve kontrollü tiksotropi değerlerine sahip olması gerekmektedir. Yüksek katı madde miktarı, döküm sonrası uzaklaştırılması gereken su miktarını ve kuruma küçülmesini azaltırken; uygun reolojik davranış, çamurun kalıba aktarılmasını, kalıbın homojen biçimde dolmasını ve et kalınlığının kontrollü gelişmesini sağlar. Bununla birlikte çamurun aşırı defloküle olması çökelme ve düşük yapı kazanımı gibi problemlere, yetersiz deflokülasyon ise yüksek viskozite, düşük döküm konsantrasyonu ve yavaş döküm gibi sonuçlara yol açabilir. Seramik çamurlarında elektrolit türü ve miktarının viskozite, yapı kazanımı, döküm hızı ve kuruma süresi üzerinde belirgin etkileri olduğu bildirilmektedir.

Kil ve kaolenlerin döküm performansı, içerdikleri kil minerallerinin türüne bağlı olarak değişmektedir. Kaolinit 1:1 tabakalı, düşük şişme özelliğine sahip bir kil mineralidir. İllit ise 2:1 tabakalı olup tabakalar arasındaki potasyum iyonları nedeniyle smektite göre daha sınırlı şişme davranışı gösterir. Mika ve illit benzer tabakalı yapılara sahip olmakla birlikte, serbest ve iri mika ile kil boyutundaki illitik veya hidromika fazları döküm çamurunda aynı davranışı göstermeyebilir. Smektit ise yüksek yüzey alanı ve su alma kapasitesi nedeniyle çok düşük miktarlarda dahi çamurun reolojik davranışını önemli ölçüde değiştirebilir.

Çalışmada mineralojik karakter ile döküm özellikleri arasındaki ilişki, tek bir mineral faz üzerinden değil; kaolinit, illit, mika ve smektit etkilerinin birlikte değerlendirilmesiyle ele alınmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

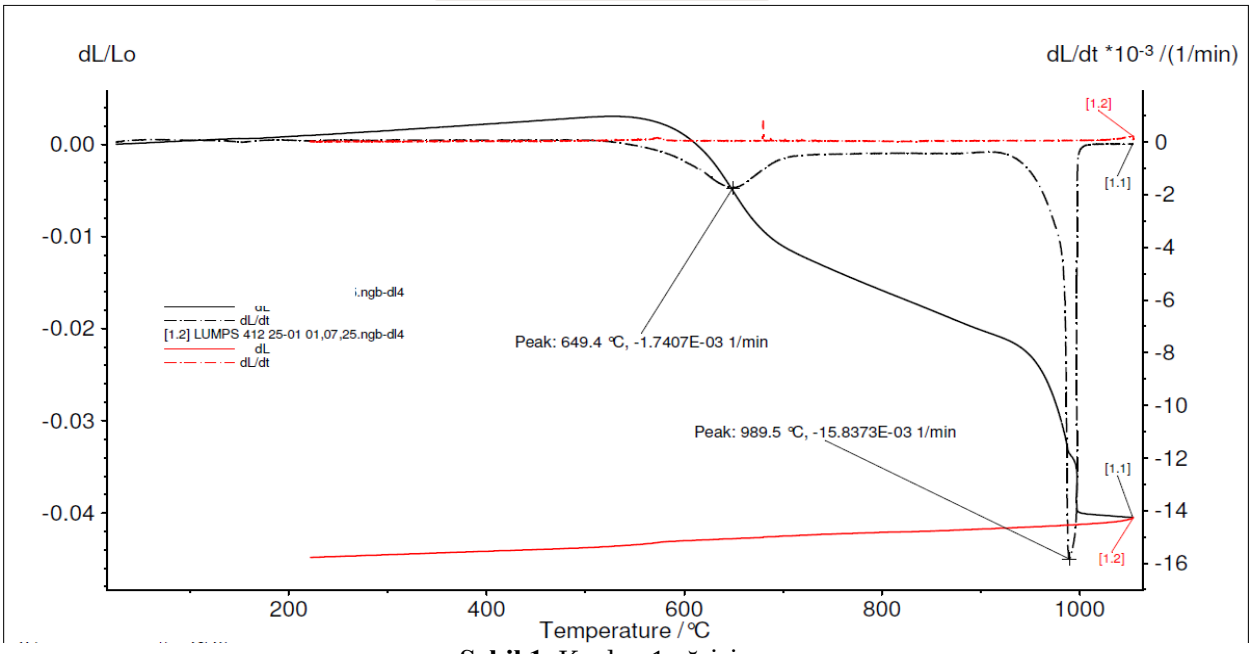
Çalışma kapsamında seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan iki farklı kaolen ve bir kil numunesi incelenmiştir. Hammaddelerin mineralojik karakterleri, dilatometre analiziyle elde edilen bağıl boy değişimi–sıcaklık ve boy değişim hızı–sıcaklık eğrileri üzerinden değerlendirilmiştir.

Kaolinitin ısıtma sırasında dehidroksilasyona uğrayarak metakaolinit yapısına dönüşmesi, illitin ise kaolinite göre daha yüksek sıcaklıklara kadar yapısal kararlılığını koruması nedeniyle iki mineral grubu farklı termal davranışlar göstermektedir. Kaolinitin yaklaşık 650 °C'ye kadar büyük ölçüde dönüşüme uğrayabildiği, illitik fazların ise yaklaşık 950 °C'ye kadar daha kararlı kalabildiği bildirilmiştir. İllit içeriğinin ve buna eşlik eden alkali oksitlerin artması, yüksek sıcaklıkta sıvı faz oluşumunu ve yoğunlaşmayı hızlandırabilmektedir.

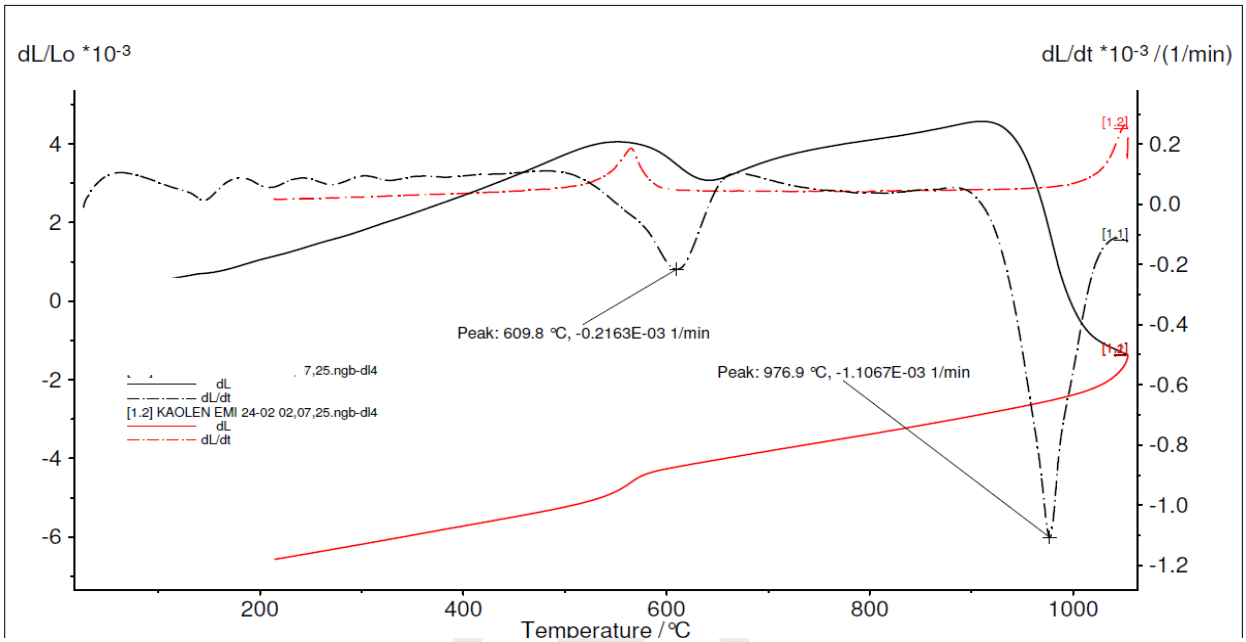
Dilatometre eğrileri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

- Kaolen 1: Kaolinitik karakteri yüksek, illitik karakteri düşük ve mika içermeyen kaolen
- Kaolen 2: İllitik karakteri yüksek, kaolinitik karakteri düşük ve mika içeren kaolen
- Kil 1: İllitik karakteri yüksek, kaolinitik karakteri düşük ve eser miktarda smektit içeren kil

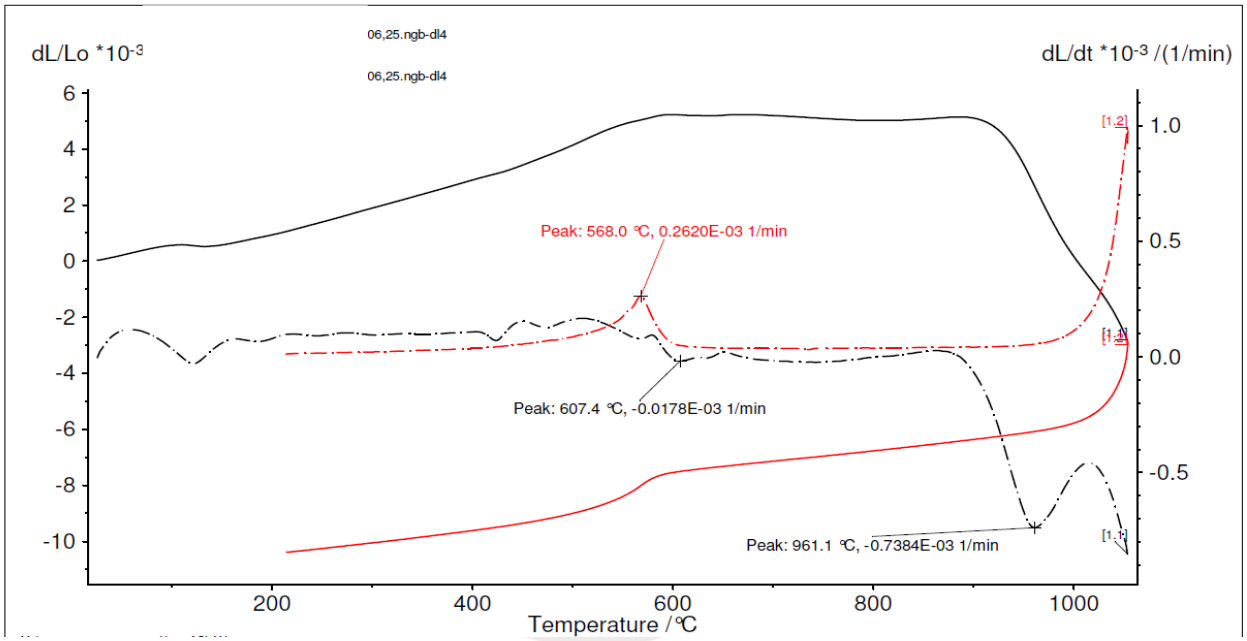
Kaolen 1'e ait eğri Şekil 1'de, Kaolen 2'ye ait eğri Şekil 2'de ve Kil 1'e ait eğri Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 1. Kaolen 1 eğrisi.



Şekil 2. Kaolen 2 eğrisi.



Şekil 3. Kil 1 eğrisi.

Hammaddelerin döküm özelliklerinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan çamurlarda döküm konsantrasyonu, optimum elektrolit miktarı, viskozite, tiksotropi, döküm hızı, et kalınlığı gelişimi ve kuru mukavemet değerleri değerlendirmeye alınmıştır. Mineralojik sınıflandırma ile deneysel döküm sonuçları karşılaştırılarak farklı mineral karakterlerin proses performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kaolinitik Karakteri Yüksek Kaolen

Kaolen 1'in dilatometre eğrisi, kaolinitik karakterin baskın, illitik karakterin düşük olduğunu ve belirgin bir mika etkisi bulunmadığını göstermektedir. Kaolinitik hammaddelerin düşük şişme eğilimi ve görece düşük yüzey aktivitesi, uygun tane boyutu dağılımına sahip olmaları durumunda yüksek katı madde

konsantrasyonunda çalışılmasına katkı sağlayabilir. Kaolinitik ve aşırı ince olmayan kaolenler, alçı kalıba su geçişini kolaylaştıran daha geçirgen bir döküm tabakası oluşturabilir. Bu özellik et kalınlığının daha hızlı gelişmesini ve döküm süresinin kısalmasını destekleyebilir.

Kaolinitik hammaddelerin bir diğer avantajı, yüksek yüzey aktiviteli veya genişleyen kil minerallerine göre daha düşük kuruma küçülmesi ve daha kontrollü kuruma davranışı gösterebilmeleridir. Bununla birlikte yüksek kaolinit içeriği tek başına yüksek plastiklik veya mukavemet anlamına gelmemektedir. İri taneli ve iyi kristallenmiş kaolenler hızlı döküm ve düşük su ihtiyacı sağlarken, düşük yaş ve kuru mukavemet gösterebilir.

Bu nedenle Kaolen 1'in döküm performansında yüksek döküm konsantrasyonu ve hızlı et kalınlığı gelişimi göstermesi beklenirken, kuru mukavemet bakımından illitik karakteri yüksek hammaddelere göre daha sınırlı bir katkı sağlaması mümkündür.

3.2. İllitik Ve Mikalı Karakteri Yüksek Kaolen

Kaolen 2'nin dilatometre eğrisi, illitik karakterin yüksek, kaolinitik karakterin düşük olduğunu ve hammaddede mika bulunduğunu göstermektedir. İllitik ve ince mikalı fazlar, plakamsı yapıları ve yüzey özellikleri nedeniyle çamurun bağlayıcılığını, plastikliğini ve yapı kazanımını artırabilir. Bu özellikler yaş ürünün kalıptan ayrılması, şeklin korunması ve kuru mukavemetin geliştirilmesi açısından avantaj sağlayabilir.

Buna karşılık illit ve mika içeriğinin yükselmesi, özellikle bu fazların ince tane boyutunda bulunması durumunda çamurun özgül yüzey alanını ve parçacıklar arası etkileşimlerini artırabilir. Bunun sonucunda optimum elektrolit ihtiyacı, viskozite ve tiksotropi artabilir. Plakamsı illit ve mika tanelerinin döküm yüzeyine paralel yönlenmesi, döküm tabakasının geçirgenliğini azaltarak alçı kalıba su geçişini ve et kalınlığı gelişimini yavaşlatabilir.

Mikanın etkisi tane boyutuna bağlı olarak farklılaşmaktadır. Kil boyutundaki hidromika veya illitik fazlar plastiklik ve mukavemete katkı sağlarken, iri serbest mika pulları zayıf ara yüzler ve yönlenmiş tabakalar oluşturabilir. Bu nedenle "mika içeriği" tek başına olumlu veya olumsuz bir özellik olarak değerlendirilmemelidir. Mikanın miktarı, tane boyutu ve illitik fazlarla birlikteliği dikkate alınmalıdır.

Kaolen 2'nin Kaolen 1'e kıyasla daha yüksek tiksotropi, daha yüksek elektrolit ihtiyacı ve daha yüksek kuru mukavemet göstermesi; buna karşılık döküm hızının daha düşük olması beklenir.

3.3. İllitik Ve Eser Miktarda Smektit İçeren Kil

Kil 1'in termal davranışı, illitik karakterin baskın, kaolinitik karakterin düşük olduğunu ve eser miktarda smektit bulunduğunu göstermektedir. İllitik kil, kaolene kıyasla daha yüksek plastiklik ve bağlayıcılık sağlayarak çamurun tiksotropik yapısına ve kuru mukavemetine katkıda bulunabilir. Bu özellik, özellikle büyük ve karmaşık geometrili seramik sağlık gereçlerinin kalıptan çıkarılması ve sonraki proseslere taşınması sırasında yararlıdır.

Bununla birlikte eser miktardaki smektit dahi yüksek yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve su alma özelliği nedeniyle çamurun reolojik davranışını belirgin şekilde etkileyebilir. Smektit içeren killerde su ve elektrolit ihtiyacı artabilir; viskozite, akma sınırı ve tiksotropi yükselirken döküm konsantrasyonu ve döküm hızı azalabilir. Genişleyen kil minerallerinin kuruma hassasiyetini ve kuruma küçülmesini artırabilir.

Bu nedenle Kil 1'in üç hammadde arasında en yüksek bağlayıcılık ve kuru mukavemet katkısını sağlaması mümkün olmakla birlikte, reolojik kontrol açısından daha hassas davranması beklenmektedir. Elektrolit miktarındaki küçük değişiklikler, çamurun viskozite ve tiksotropisinde daha belirgin farklılıklara neden olabilir. Ayrıca yüksek tiksotropi, ürünün şekil kararlılığını desteklerken aşırı seviyelerde kalıbın dolmasını ve homojen et kalınlığı gelişimini olumsuz etkileyebilir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan iki kaolen ve bir kilin mineralojik karakterleri dilatometre eğrileri üzerinden değerlendirilmiş ve mineralojik farklılıkların döküm performansına muhtemel etkileri incelenmiştir. Kaolinitik karakteri yüksek ve mika içermeyen kaolenin, düşük şişme eğilimi nedeniyle daha yüksek döküm konsantrasyonu ve daha hızlı et kalınlığı gelişimi açısından avantaj sağlayabileceği değerlendirilmiştir. Bununla birlikte bu tür hammaddelerin plastiklik ve kuru mukavemet katkısının daha sınırlı olabileceği öngörülmüştür.

İllitik ve mikalı karakteri yüksek kaolenin, daha yüksek bağlayıcılık, tiksotropi ve kuru mukavemet sağlayabileceği; ancak ince ve plakamsı mineral yapısı nedeniyle elektrolit ihtiyacını artırarak döküm hızını azaltabileceği değerlendirilmiştir. İllitik karakteri yüksek ve eser miktarda smektit içeren kilin ise yüksek plastiklik ve mukavemet katkısına karşılık, su ve elektrolit ihtiyacı ile reolojik hassasiyet bakımından daha kontrollü kullanılmasının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

5. KAYNAKLAR

Dondi, M., Guarini, G., Ligas, P., Palomba, M., Raimondo, M., 2008. The effect of kaolin properties on their behaviour in ceramic processing as illustrated by a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut provinces, Patagonia, *Applied Clay Science*, 40, 143–158.

Mikhalev, V. V., Vlasov, A. S., 2007. Properties of clays for manufacturing sanitary ware, *Glass and Ceramics*, 64(3), 78-81.

Pishch, I. V., Klimosh, Yu. A., Gapanovich, E. I., 2006. Flow properties of slip for producing ceramic sanitary ware, *Glass and Ceramics*, 63, 259–261.

Wilson, I. R., 1998. The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays, *Cerâmica*, 44, 88–117.

Killerde Şev Geometrisinin Olasılıksal Optimizasyonu

Hüseyin Onur Dönmez[1*], Hakan Tunçdemir[2]

[1]*İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, donmezhu@itu.edu.tr*

[2]*İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, tdemir@itu.edu.tr*

**Sorumlu yazar: donmezhu@itu.edu.tr*

ÖZET

Şev stabilitesi analizlerinde yaygın olarak kullanılan deterministik yaklaşımlar, zemin parametrelerindeki doğal değişkenliği ve buna bağlı belirsizlikleri doğrudan dikkate alamamaktadır. Bu nedenle güvenlik katsayısına dayalı değerlendirmeler, bazı durumlarda şev performansının tam olarak temsil edilmesini engelleyebilmektedir. Bu çalışmada, kil şevlerinde geometri seçiminin olasılıksal güvenlik performansı üzerindeki etkisi incelenmiş ve optimum şev geometrisinin belirlenmesine yönelik bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu kapsamda şev yüksekliği 8, 10, 12 ve 14 m, şev açısı ise 40°, 45° ve 50° olacak şekilde toplam 12 farklı geometri senaryosu oluşturulmuştur. Analizlerde kohezyon, içsel sürtünme açısı ve birim hacim ağırlık rassal değişkenler olarak tanımlanmış, her geometri için 500 iterasyonlu Monte Carlo simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Her iterasyonda Spencer limit denge yöntemi kullanılarak güvenlik katsayısı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlardan yenilme olasılıkları belirlenmiştir. Sonuçlar, şev açısındaki artışın yenilme olasılığı üzerinde şev yüksekliğine kıyasla daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Özellikle 50° şev açısına sahip senaryolarda yenilme olasılığı %100'e ulaşırken, 40° şev açısına sahip tüm senaryolarda yenilme olasılığı sıfır olarak hesaplanmıştır. Optimizasyon aşamasında güvenlik kriteri olarak yenilme olasılığının %5'in altında olması koşulu kabul edilmiş ve bu koşulu sağlayan geometriler arasından kalan alanı minimize eden senaryo seçilmiştir. Sonuç olarak, 12 m şev yüksekliği ve 45° şev açısına sahip geometri optimum tasarım olarak belirlenmiş, bu geometri için ortalama güvenlik katsayısı 1,049 ve yenilme olasılığı %0,8 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular, olasılıksal analiz ve optimizasyon yaklaşımlarının birlikte kullanılmasının kil şevlerinde güvenlik ve kazı verimliliği arasında dengeli tasarım kararları alınmasına katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Şev stabilitesi, Monte Carlo simülasyonu, Spencer yöntemi, Yenilme olasılığı, Grid search optimizasyonu*

ABSTRACT

Deterministic approaches commonly used in slope stability analyses do not explicitly account for the inherent variability and uncertainty associated with geotechnical parameters. As a result, evaluations based solely on the factor of safety may not always adequately represent actual slope performance. In this study, the influence of slope geometry on the probabilistic stability performance of clay slopes was investigated, and an approach for determining the optimum slope geometry was developed. A total of 12 slope geometry scenarios were generated by considering slope heights of 8, 10, 12, and 14 m and slope angles of 40°, 45°, and 50°. Cohesion, internal friction angle, and unit weight were defined as random variables, and a Monte Carlo simulation consisting of 500 iterations was performed for each geometry. In each iteration, the factor of safety was calculated using the Spencer limit equilibrium method, and the probability of failure was estimated from the simulation results. The findings indicated that slope angle had a more pronounced effect on the probability of failure than slope height. In particular, the probability of failure reached 100% for scenarios with a slope angle of 50°, whereas all scenarios with a slope angle of 40° yielded a probability of failure of 0%. During the optimization stage, a probability of failure lower than 5% was adopted as the safety criterion, and the scenario that minimized the remaining area among the acceptable alternatives was selected. Consequently, the geometry with a slope height of 12 m and a slope angle of 45° was identified as the optimum design, yielding an average factor of safety of 1.049 and a probability of failure of 0.8%. The results

demonstrate that the combined use of probabilistic analysis and optimization techniques can support balanced design decisions by simultaneously considering safety requirements and excavation efficiency in clay slopes.

Keywords: *Slope stability, Monte Carlo simulation, Spencer method, Probability of failure, Grid search optimization*

1. GİRİŞ

Şev stabilitesi, geoteknik mühendisliğinin en klasik ama aynı zamanda en belirsizlik yüklü problemlerinden biridir. Uygulamada güvenlik sayısı (FS) hâlâ temel tasarım ölçütü olarak kullanılmaktadır. Ancak tek bir FS değeri zeminin doğal değişkenliğini, laboratuvar ve arazi verilerinin saçılımını ve potansiyel yenilme mekanizmalarının çokluğunu bütünüyle temsil etmez. Özellikle killerde dayanım parametreleri su muhtevası, gerilme geçmişi, depolanma ve sonradan gelişen jeolojik süreçler nedeniyle önemli belirsizlik gösterebilir. Bu nedenle şev davranışının yalnızca deterministik bir güvenli/güvensiz ayrımıyla değil, yenilme olasılığı bağlamında da değerlendirilmesi gerekir (Duncan, 2000; Griffiths & Fenton, 2004; Tun vd., 2016; Li vd., 2026).

Şev stabilitesinin olasılıksal incelenmesi yeni değildir. Konuya ilişkin erken dönem çalışmalar Tang, Yucemen ve Ang'ın olasılık temelli kısa dönem şev tasarımı yaklaşımına, Christian, Ladd ve Baecher'ın güvenilirlik temelli şev çözümlemelerine, Low ve Tang'ın güvenilirlik algoritmalarına, Duncan'ın güvenlik katsayısı ile güvenilirlik arasındaki ilişkiyi tartışan değerlendirmesine ve El-Ramly, Morgenstern ve Cruden'ın uygulama odaklı derlemesine kadar uzanmaktadır (Tang vd., 1976; Christian vd., 1994; Low & Tang, 1997; Duncan, 2000; El-Ramly vd., 2002). Bu literatürün ortak sonucu, şev performansının yalnızca ortalama dayanım değerleriyle değil, $Pf = P(FS<1)$ biçiminde tanımlanan yenilme olasılığı ile de ifade edilmesi gerektiğidir (Wang vd., 2011).

Deterministik çekirdekte ise limit denge yöntemleri (LEM), sadelikleri, yorumlanabilirlikleri ve mühendislik pratiğine uygunlukları nedeniyle önemini korumaktadır. Bishop'ın kayma dairesi yaklaşımı ve Janbu ailesi literatürde yerleşik yöntemler arasında yer almaktadır. Buna karşın Spencer yöntemi ile Morgenstern-Price yöntemi, genel şev problemlerinde daha kapsamlı çözümler sunan yaklaşımlar olarak kabul edilmektedir. Bunun nedeni, bu yöntemlerin dilimlenmiş şev kütlesi için kuvvet ve moment dengesini eş zamanlı olarak sağlayan bir çözüm çerçevesi kurmasıdır (Bishop, 1955; Morgenstern & Price, 1965; Spencer, 1967; Wang vd., 2011). Tun ve arkadaşları (2016) da Spencer yöntemini, güvenilirlik analizindeki optimizasyon problemiyle birleştirerek, dilimler arası kuvvetlerin paralelliği varsayımı altında hem kuvvet hem moment dengesini sağlayan tutarlı bir temel olarak kullanmıştır. Bu yönüyle Spencer yöntemi, çalışmada güvenlik katsayısı hesaplarının deterministik çerçevesini oluşturmak için uygun bir temel sunmaktadır. Ayrıca yöntemin mühendislik yazılımlarında yaygın olarak uygulanabilmesi ve olasılıksal örnekleme altında yürütülen çok sayıdaki tekrarlı çözümde güvenilir sonuçlar vermesi, tercih edilmesinin başlıca nedenleri arasında yer almaktadır (Wang vd., 2011; Tun vd., 2016).

Olasılıksal şev analizinde FOSM, FORM ve Monte Carlo benzetimi en sık başvurulan yaklaşımlar arasında yer almaktadır. Karmaşık limit durum fonksiyonlarının ve kayma yüzeyi arama süreçlerinin eş zamanlı olarak yürütüldüğü problemlerde doğrudan Monte Carlo benzetimi öne çıkmaktadır. Bu durum, yöntemin matematiksel açıdan şeffaf bir yapıya sahip olmasından ve farklı problem türlerine kolaylıkla uygulanabilmesinden kaynaklanmaktadır (Tang vd., 1976; Christian vd., 1994; Low, 2003; Wang vd., 2011; Li vd., 2026). Bununla birlikte, yenilme olasılığının düşük olduğu durumlarda güvenilir sonuçlar elde edebilmek için çok daha fazla örnekleme yapılması gerekmektedir. Bu durum hesaplama maliyetini önemli ölçüde artırmaktadır. Bu nedenle, subset simulation gibi daha gelişmiş örnekleme teknikleri literatürde alternatif çözümler olarak önerilmiştir (Au & Beck, 2001, 2003; Wang vd., 2011). Yine de özelikle sınırlı sayıda rastgele değişken içeren ve Spencer temelli FS hesaplarının tekrarlı biçimde yürütülebildiği tasarım problemlerinde doğrudan Monte Carlo yaklaşımı, sonuçların izlenebilirliğini artıran pratik bir referans çerçevesi sunar. Ayrıca, literatür sabit bir kritik kayma yüzeyine dayalı analizlerin ve mekânsal ya da parametre kaynaklı değişkenliklerin aşırı

basitleştirilmesinin yenilme olasılığı (Pf) tahminlerini yanıltıcı hale getirebileceğini göstermektedir. Bu nedenle, geometri ve belirsizlik unsurlarının birlikte ele alınması gerekmektedir (Griffiths & Fenton, 2004; Wang vd., 2011).

Kil şevleri bağlamında belirsizliğin en görünür taşıyıcıları kohezyon (c), birim hacim ağırlık (γ) ve içsel sürtünme açısıdır (ϕ). Son yıllarda gerçekleştirilen olasılıksal şev çalışmalarında kohezyon c ve içsel sürtünme açısı (ϕ) çoğunlukla rassal değişkenler olarak modellenmiştir. Buna karşılık, birim hacim ağırlık (γ) bazı çalışmalarda deterministik bir parametre olarak ele alınırken, bazı çalışmalarda ise daha düşük bir değişkenlik düzeyiyle rassal değişken olarak tanımlanmıştır. Bu tercih, çoğu zaman veri mevcudiyeti ve parametre hassasiyetine bağlıdır (Tun vd., 2016; Liu & Li, 2025; Li vd., 2026). Yumuşak zemin ve siltli kil temeller üzerinde yürütülen analizlerde Liu ve Li (2025), sürtünme açısının yenilme olasılığı üzerindeki etkisinin birçok durumda kohezyonunkinden daha belirgin olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, kil şevlerinde yalnızca kohezyon c belirsizliğinin dikkate alınmasının şev davranışını tam olarak temsil etmekte yetersiz kalabileceğine işaret etmektedir. Öte yandan, dilim ağırlıklarını ve dolayısıyla itici kuvvetleri doğrudan etkilediği için γ parametresi de saçılımı göreli olarak daha düşük olsa bile, geometri seçimi üzerinde göz ardı edilmemesi gereken bir etkene dönüşebilir (Tun vd., 2016; Liu & Li, 2025). Bu nedenle, mevcut çalışmada kohezyon (c), birim hacim ağırlık (γ) ve içsel sürtünme açısı (ϕ) birlikte rassal değişkenler olarak modellenmiştir. Çalışmanın temel amacı, dayanım ve öz-ağırlık parametrelerindeki belirsizliklerin kil şevlerinde geometri kararlarına olan etkisini olasılıksal bir çerçevede ortaya koymaktır.

Geometri etkisi de en az malzeme belirsizliği kadar belirleyicidir. Şev açısının ve şev yüksekliğinin artması çoğu uygulamada kazı/üretim verimini artırma eğilimindeyken, bu artış aynı zamanda potansiyel kayma yüzeylerini, yenilme mekanizmasını ve güvenilirlik düzeyini değiştirebilir. Nitekim çoklu şevler ve açık ocak örnekleri üzerinde çalışan Tun ve arkadaşları (2016), birbirine çok yakın yenilme olasılığına sahip birden fazla kritik yüzeyin aynı problem içinde ortaya çıkabildiğini ve bu yüzeylerin gözden kaçırılmasının riskli tasarımlara yol açabildiğini göstermiştir. Benzer biçimde, Li ve arkadaşları (2026), kritik kayma yüzeyine dayalı geleneksel risk değerlendirmesinin, çoklu başarısızlık yüzeyleri söz konusu olduğunda şev riskini belirgin biçimde azımsayabildiğini rapor etmiştir. Liu ve Li'nin (2025) iki farklı temel tipi üzerinde gerçekleştirdiği karşılaştırmalar, geometri ve zemin tabakalaşmasının kayma yüzeyleri arasındaki korelasyon yapısını etkilediğini ortaya koymuştur. Bu bulgu, deterministik bir kritik kayma yüzeyine dayalı değerlendirmelerin bazı durumlarda şev stabilitesini gerçekte olduğundan daha yüksek gösterebileceğine işaret etmektedir. Bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, geometri kararının tek bir senaryo ve tek bir kayma yüzeyi üzerinden değil, sistematik senaryo kümeleri üzerinden incelenmesi gerektiği açıktır.

Buna rağmen mevcut yazında üç eğilim öne çıkmaktadır. Birincisi, çok sayıda çalışma verili bir geometri için yenilme olasılığı hesabına odaklanmakta, fakat geometri seçimini tasarım kararı olarak merkeze almamaktadır. İkincisi, literatürdeki optimizasyonların önemli bir bölümü kritik kayma yüzeyinin veya güvenilirlik indeksinin bulunmasına yönelmekte, doğrudan şev açısı–şev yüksekliği tasarım uzayının taranmasına daha sınırlı yer verilmektedir. Üçüncüsü ise, çoklu kayma yüzeyi, mekânsal değişkenlik veya temel tipi etkisi gibi konular ayrı ayrı incelenmekle birlikte, killer için c–γ–ϕ belirsizliğini Spencer tabanlı FS hesabı, çoklu geometri senaryoları ve üretim odaklı geometri seçimiyle aynı çerçevede birleştiren yalın ve tekrar üretilebilir bir yaklaşımın görece sınırlı kaldığı görülmektedir (Wang vd., 2011; Tun vd., 2016; Liu & Li, 2025; Li vd., 2026). Özellikle düşük boyutlu tasarım uzaylarında grid search yaklaşımı, tüm aday geometri kombinasyonlarının sistematik biçimde değerlendirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu durum, alternatif geometrilerin doğrudan karşılaştırılabilmesini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca yöntem, yerel optimum çözümlere duyarlı optimizasyon tekniklerine kıyasla karar verme sürecini daha şeffaf ve anlaşılır hale getirmektedir (Wang vd., 2011).

Bu çalışma, sözü edilen boşluğu kil şevleri özelinde doldurmayı amaçlamaktadır. Bu kapsamda, öncelikle şev açısı ve şev yüksekliğinin 12 farklı kombinasyonundan oluşan bir senaryo kümesi tanımlanacaktır. Her senaryo kapsamında kohezyon (c), birim hacim ağırlık (γ) ve içsel sürtünme açısı (ϕ) parametreleri rassal değişkenler olarak modellenerek örneklenecektir. Ardından, oluşturulan her

örneklem için Spencer limit denge yöntemi yardımıyla güvenlik katsayısı hesaplanacaktır. Elde edilen örneklemler kullanılarak (FS<1) durumunun gerçekleşme sıklığı üzerinden yenilme olasılığı tahmin edilecektir. Bunun yanı sıra, her geometriye karşılık gelen üretim veya kazı potansiyeli nicel olarak değerlendirilecektir. Son aşamada ise aday geometriler, maksimum güvenli üretim ilkesi doğrultusunda grid search yaklaşımı kullanılarak karşılaştırılacak ve en uygun şev geometrisi belirlenecektir. Böylece çalışma, yalnızca en küçük FS veren kayma yüzeyini arayan klasik analizden daha ileri giderek, güvenlik ve üretim hedefini birlikte optimize eden olasılıksal bir tasarım çerçevesi önermektedir. Bu yapı, geoteknik uygulayıcıların aşina olduğu LEM pratiğini korurken, belirsizlik altındaki geometri seçim sürecini daha şeffaf ve savunulabilir hale getirmeyi amaçlamaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, kil şevleri için güvenlik ve üretim hedeflerini birlikte değerlendiren olasılıksal bir tasarım yaklaşımı geliştirilmiştir. Öncelikle farklı şev yüksekliği ve şev açısı kombinasyonlarından oluşan geometri senaryoları tanımlanmıştır. Daha sonra kil malzemesine ait geoteknik parametreler rassal değişkenler olarak modellenmiş ve Monte Carlo simülasyonu kullanılarak parametre belirsizlikleri analize dâhil edilmiştir. Her iterasyonda Spencer limit denge yöntemi ile güvenlik katsayısı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlardan yenilme olasılıkları belirlenmiştir. Son aşamada ise geometri senaryoları, güvenlik kriteri ve üretim potansiyeli birlikte değerlendirilerek grid search yaklaşımı yardımıyla karşılaştırılmış ve optimum şev geometrisi belirlenmiştir.

2.1. Şev Geometrilerinin Tanımlanması

Çalışmada, şev geometrisinin şev stabilitesi ve yenilme olasılığı üzerindeki etkisini değerlendirebilmek amacıyla farklı şev yüksekliği ve şev açısı kombinasyonlarından oluşan bir senaryo seti oluşturulmuştur. Bu kapsamda şev yüksekliği 8 m, 10 m, 12 m ve 14 m olarak seçilmiş, şev açısı ise 40°, 45° ve 50° değerleri için tanımlanmıştır. Böylece dört farklı şev yüksekliği ve üç farklı şev açısının kombinasyonu sonucunda toplam 12 adet şev geometrisi senaryosu elde edilmiştir.

Oluşturulan senaryolar, açık işletmelerde kil malzemelerde karşılaşılabilecek tipik geometri aralıklarını temsil edecek şekilde belirlenmiştir. Şev yüksekliğinin artırılması üretim hacmini artırma potansiyeline sahip olmakla birlikte, aynı zamanda şev stabilitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Benzer şekilde, daha dik şev açıları daha yüksek kazı verimi sağlarken yenilme olasılığının artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle çalışmada, farklı yükseklik ve açı kombinasyonlarının güvenlik katsayısı ve yenilme olasılığı üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Analizlerde kullanılan 12 şev geometrisi senaryosu Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Şev geometrisi senaryoları

Senaryo	Şev Yüksekliği (m)	Şev Açısı (°)
S1	8	40
S2	8	45
S3	8	50
S4	10	40
S5	10	45
S6	10	50
S7	12	40
S8	12	45
S9	12	50
S10	14	40
S11	14	45
S12	14	50

2.2. Kil Malzeme Özellikleri

Bu çalışmada analizlerde kullanılan kil malzemesinin geoteknik özellikleri, olasılıksal yaklaşım kapsamında rassal değişkenler olarak tanımlanmıştır. Şev stabilitesi üzerinde doğrudan etkili olan kohezyon (c), içsel sürtünme açısı (ϕ) ve birim hacim ağırlık (γ) parametreleri için farklı olasılık dağılımları kullanılmıştır. Dağılım türleri ve istatistiksel parametreler Çizelge 2'de verilmiştir.

Kohezyon parametresi için negatif değer oluşumunu engellemek amacıyla lognormal dağılım tercih edilmiş, ortalama değer 20 kPa ve standart sapma 5 kPa olarak tanımlanmıştır. İçsel sürtünme açısı ve birim hacim ağırlık parametreleri ise sırasıyla ortalama 22° ve 19 kN/m³ değerleri etrafında normal dağılım gösterecek şekilde modellenmiştir. Bu parametreler için standart sapmalar sırasıyla 2,5° ve 1,2 kN/m³ olarak alınmıştır.

Monte Carlo simülasyonları sırasında her iterasyonda söz konusu parametreler tanımlanan dağılımlardan rastgele örneklenmiş ve elde edilen parametre setleri kullanılarak Spencer limit denge yöntemi ile güvenlik katsayısı hesaplanmıştır. Böylece kil malzemesinin doğal değişkenliğinin şev stabilitesi üzerindeki etkisi yenilme olasılığı temelinde değerlendirilmiştir.

Çizelge 2. Kil malzemesine ait geoteknik parametreler ve istatistiksel özellikleri.

Parametre	Sembol	Dağılım Türü	Ortalama	Std. Sapma	Birim
Kohezyon	c	Lognormal	20	5	kPa
İçsel Sürtünme Açısı	ϕ	Normal	22	2,5	°
Birim Hacim Ağırlık	γ	Normal	19	1,2	kN/m³

2.3. Deterministik Analiz

Bu çalışmada, şev geometrilerinin deterministik güvenlik katsayılarının belirlenmesinde Spencer limit denge yöntemi kullanılmıştır. Spencer yöntemi, dilimlere ayrılmış şev kütlesi için hem kuvvet hem de moment dengesini eş zamanlı olarak sağlayan ve bu nedenle literatürde en güvenilir limit denge yöntemlerinden biri olarak kabul edilen bir yaklaşımdır (Spencer, 1967).

Yöntemde potansiyel kayma kütlesi düşey dilimlere ayrılmakta ve her bir dilim üzerine etki eden ağırlık, normal kuvvet, kayma kuvveti ve dilimler arası kuvvetler dikkate alınmaktadır. Spencer yönteminin temel özelliği, dilimler arası kuvvetlerin ortak bir eğime sahip olduğu varsayımı altında tüm şev sistemi için kuvvet dengesini ve moment dengesini aynı anda sağlamasıdır. Bu sayede güvenlik katsayısı, denge koşullarını karşılayan tek bir çözüm olarak elde edilmektedir.

Limit denge yaklaşımında güvenlik katsayısı (FS), kaymaya karşı koyan toplam direnç kuvvetlerinin kaymayı oluşturan toplam kuvvetlere oranı olarak tanımlanmaktadır (Eş. 1).

$$FS = \frac{Toplam\ Kayma\ Direnci}{Toplam\ Kaydırıcı\ Kuvvet} \quad \text{(Eş. 1)}$$

Spencer yönteminde bu oran, kuvvet ve moment denge koşullarını eş zamanlı olarak sağlayacak şekilde iteratif olarak hesaplanmaktadır. Her şev geometrisi için kritik kayma yüzeyi belirlenmiş ve buna karşılık gelen güvenlik katsayısı deterministik analiz sonucu olarak elde edilmiştir. Daha sonra olasılıksal analiz kapsamında gerçekleştirilen Monte Carlo simülasyonlarında her örneklem için aynı hesaplama prosedürü tekrarlanmıştır.

2.4. Monte Carlo Simülasyonu

Şev geometrilerinin olasılıksal performansını değerlendirmek amacıyla Monte Carlo simülasyonu kullanılmıştır. Bu yöntem, geoteknik parametrelerdeki belirsizliklerin rastgele örnekleme yoluyla analize dâhil edilmesine ve bu belirsizliklerin güvenlik katsayısı üzerindeki etkilerinin nicel olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır.

Çalışmada rassal değişken olarak tanımlanan kohezyon (c), içsel sürtünme açısı (ϕ) ve birim hacim ağırlık (γ) parametreleri için Çizelge 2'de verilen olasılık dağılımları kullanılmıştır. Her şev geometrisi için Monte Carlo simülasyonu kapsamında toplam 500 adet örnekleme gerçekleştirilmiştir. Her

iterasyonda ilgili parametreler tanımlanan dağılımlardan bağımsız olarak rastgele seçilmiş ve elde edilen parametre seti kullanılarak Spencer limit denge yöntemi ile güvenlik katsayısı (FS) hesaplanmıştır.

Bu işlem tüm iterasyonlar boyunca tekrarlanarak her şev geometrisi için güvenlik katsayısı dağılımı elde edilmiştir. Daha sonra güvenlik katsayısının 1,0'dan küçük olduğu durumlar başarısızlık (failure) olarak kabul edilmiş ve yenilme olasılığı (Pf) aşağıdaki Eş. 2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Pf = \frac{nf}{N} \quad \text{(Eş. 2)}$$

Burada nf, güvenlik katsayısının 1,0'dan küçük olduğu iterasyon sayısını, N ise toplam simülasyon sayısını ifade etmektedir. Böylece her geometri senaryosu için güvenlik katsayısının istatistiksel dağılımı ve buna karşılık gelen yenilme olasılığı belirlenmiştir.

2.5. Grid Search Optimizasyonu

Bu çalışmada, farklı şev geometrileri arasından en uygun tasarımın belirlenmesi amacıyla grid search yaklaşımı kullanılmıştır. Grid search, önceden tanımlanmış tasarım değişkenlerinin tüm olası kombinasyonlarını sistematik olarak değerlendiren ve her aday çözümün performansını karşılaştırmaya olanak sağlayan bir optimizasyon yöntemidir.

Optimizasyon süreci kapsamında öncelikle şev yüksekliği ve şev açısının farklı kombinasyonlarından oluşan 12 adet geometri senaryosu oluşturulmuştur. Her senaryo için Monte Carlo simülasyonu gerçekleştirilmiş ve rassal olarak üretilen malzeme parametreleri kullanılarak Spencer yöntemi ile güvenlik katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan güvenlik katsayısı dağılımı ve buna bağlı yenilme olasılığı (Pf) belirlenmiştir.

Olasılıksal analizlerin ardından her geometriye ait üretim potansiyeli, şev kesit alanı kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece her senaryo için güvenlik performansı ve üretim kapasitesi birlikte değerlendirilmiştir. Son aşamada, yenilme olasılığı %5'in altında olan ($Pf \leq 0.05$) geometri senaryoları güvenli tasarımlar olarak kabul edilmiştir. Bu güvenlik koşulunu sağlayan alternatifler arasından en yüksek üretim alanını sunan geometri optimum şev tasarımı olarak belirlenmiştir. Böylece optimizasyon sürecinde yalnızca güvenlik değil, aynı zamanda üretim kapasitesi de dikkate alınmıştır.

3. BULGULAR

Oluşturulan 12 farklı şev geometrisi için gerçekleştirilen Monte Carlo simülasyonları sonucunda güvenlik katsayısı dağılımları ve bunlara karşılık gelen yenilme olasılıkları elde edilmiştir. Her senaryo için hesaplanan ortalama güvenlik katsayısı, standart sapma, minimum ve maksimum güvenlik katsayısı değerleri ile yenilme olasılıkları Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 3'te sunulan sonuçlar, şev geometrisinin olasılıksal güvenlik performansı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Genel olarak şev açısı ve şev yüksekliğindeki artış, ortalama güvenlik katsayısının azalmasına ve yenilme olasılığının artmasına neden olmuştur. En yüksek ortalama güvenlik katsayısı 8 m yükseklik ve 40° şev açısına sahip S1 senaryosunda 1.293 olarak elde edilirken, en düşük değerler 50° şev açısına sahip S9 ve S12 senaryolarında yaklaşık 0,89 seviyesinde gerçekleşmiştir. Benzer şekilde, 50° şev açısına sahip S9 ve S12 senaryolarında yenilme olasılığı %100 olarak hesaplanmış, bu durum söz konusu geometrilerin mevcut koşullar altında kabul edilemez düzeyde risk taşıdığını göstermiştir.

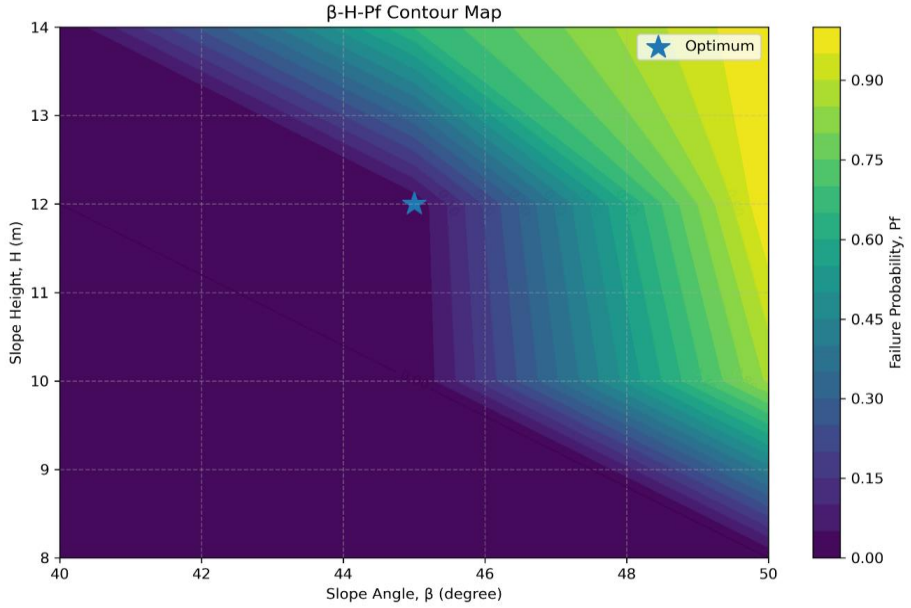
Güvenlik kriteri olarak belirlenen $Pf \leq 0,05$ koşulu dikkate alındığında, S1, S2, S3, S4, S5, S7, S8 ve S10 senaryolarının kabul edilebilir güvenlik performansı sergilediği görülmektedir. Buna karşılık S6, S9, S11 ve S12 senaryoları yüksek yenilme olasılıkları nedeniyle değerlendirme dışı bırakılmıştır. Özellikle S6 senaryosunda ortalama güvenlik katsayısının 0,974 olmasına rağmen yenilme olasılığının %86 olarak hesaplanması, yalnızca deterministik güvenlik katsayısına dayalı değerlendirmelerin yanıltıcı olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 3. Şev geometrisi senaryolarının olasılıksal güvenlik performansı ve kalan alan değerleri.

Senaryo	H (m)	β (°)	Ortalama FS	S. Sapma FS	Pf (%)	Alan (m²)
S1	8	40	1,293	0,030	0	6767
S2	8	45	1,193	0,027	0	6000
S3	8	50	1,109	0,025	0	5356
S4	10	40	1,181	0,027	0	5014
S5	10	45	1,056	0,024	0	4400
S6	10	50	0,974	0,022	86	3885
S7	12	40	1,169	0,027	0	3560
S8	12	45	1,049	0,024	0,8	3100
S9	12	50	0,887	0,020	100	2714
S10	14	40	1,089	0,025	0	3417
S11	14	45	0,992	0,023	65,4	2957
S12	14	50	0,886	0,020	100	2571

Güvenli kabul edilen senaryolar arasında kalan alan değerleri karşılaştırıldığında, şev geometrisinin dikleşmesi ve yüksekliğinin artmasıyla birlikte kalan alanın azaldığı görülmektedir. Optimizasyon yaklaşımında amaç kalan alanın minimize edilmesi olduğundan, güvenlik kriterini sağlayan alternatifler arasından en düşük kalan alan değerine sahip geometri optimum tasarım olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, olasılıksal analiz ile optimizasyon yaklaşımının birlikte kullanılmasının yalnızca güvenli değil aynı zamanda daha verimli şev geometrilerinin seçilmesine olanak sağladığını göstermektedir.

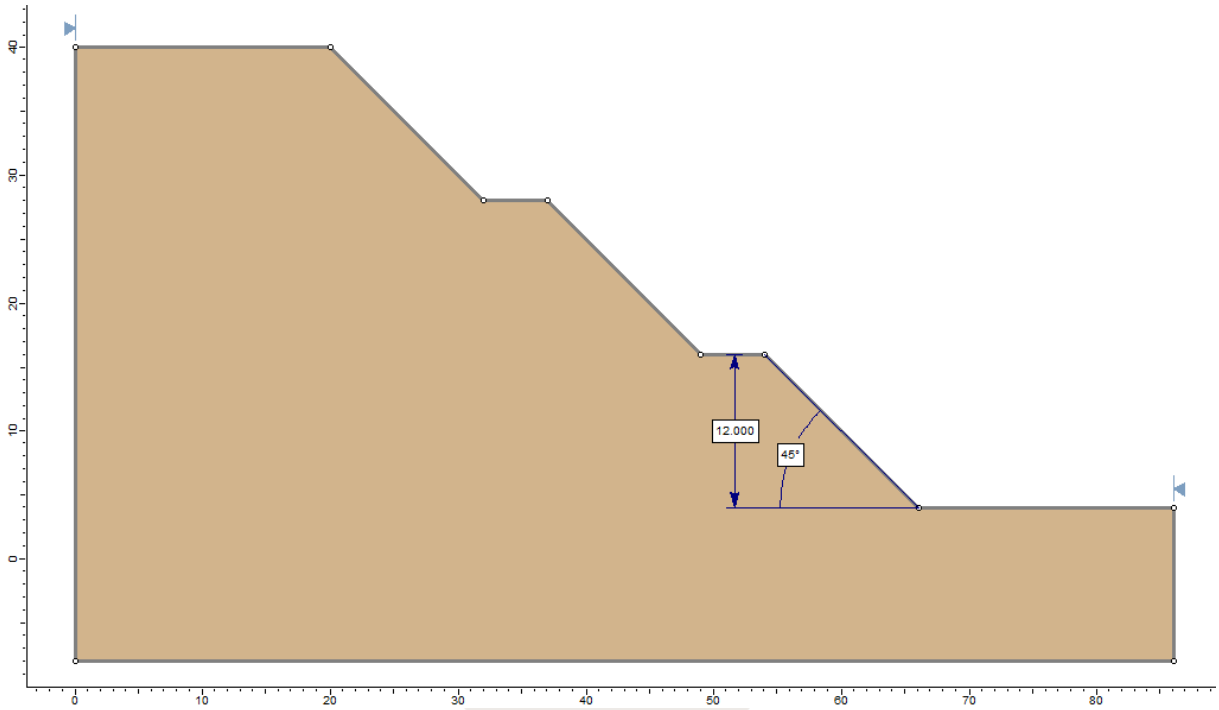
Şekil 1'de şev açısı (β), şev yüksekliği (H) ve yenilme olasılığı (Pf) arasındaki ilişkiyi gösteren kontur haritası sunulmaktadır. Harita incelendiğinde, yenilme olasılığının şev açısındaki artışa karşı şev yüksekliğine kıyasla daha duyarlı olduğu görülmektedir. Özellikle 45°'ye kadar olan şev açılarında yenilme olasılığı genel olarak düşük seviyelerde kalırken, 45° ile 50° arasındaki bölgede belirgin bir artış meydana gelmektedir. Bu durum Çizelge 3'te verilen sonuçlarla da uyumludur. Nitekim 50° şev açısına sahip S9 ve S12 senaryolarında yenilme olasılığı %100 olarak hesaplanırken, aynı yüksekliklerde daha düşük şev açılarına sahip geometriler önemli ölçüde daha düşük yenilme olasılıkları üretmiştir.



Şekil 1. Şev açısı ve şev yüksekliğine bağlı yenilme olasılığı dağılımı ve optimum geometri konumu.

Kontur haritası ayrıca şev yüksekliğinin etkisinin şev açısına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Düşük şev açılarında yükseklik artışının yenilme olasılığı üzerindeki etkisi sınırlı kalırken, yüksek şev açılarında yükseklik artışı ile birlikte yenilme olasılığı hızla yükselmektedir. Bu durum, şev açısı ve şev yüksekliğinin birbirinden bağımsız değil, birlikte değerlendirilmesi gereken tasarım parametreleri olduğunu ortaya koymaktadır.

Şekilde yıldız sembolü ile gösterilen optimum geometri, grid search optimizasyonu sonucunda belirlenmiştir. Güvenlik kriteri olarak kabul edilen $Pf \leq 0{,}05$ koşulunu sağlayan senaryolar arasında en düşük kalan alan değerine sahip olan 12 m şev yüksekliği ve 45° şev açısına karşılık gelen S8 senaryosu optimum tasarım olarak seçilmiştir. Bu geometri için ortalama güvenlik katsayısı 1,049 ve yenilme olasılığı ise %0,8 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, söz konusu geometrinin kabul edilebilir güvenlik düzeyini korurken aynı zamanda kazı verimliliği açısından da en uygun çözümü sunduğunu göstermektedir. Optimum tasarıma ait şev kesiti ve kritik kayma yüzeyi Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. Optimum geometriye (S8) ait kritik kayma yüzeyi ve şev kesiti.

Her geometri için hesaplanan üretim alanları ile yenilme olasılıklarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda, güvenlik kriteri olarak belirlenen $Pf \leq 0{,}05$ koşulunu sağlayan senaryolar arasından en yüksek üretim alanına sahip geometri optimum tasarım olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, yalnızca güvenlik katsayısına dayalı tasarımların aksine, olasılıksal performans ve üretim kapasitesinin birlikte değerlendirilmesinin daha dengeli ve uygulanabilir tasarım kararları sağlayabileceğini göstermektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, kil şevlerinde geometri seçiminin güvenlik performansı üzerindeki etkisi olasılıksal bir yaklaşımla değerlendirilmiş ve farklı şev geometrileri için optimum tasarımın belirlenmesine yönelik bir yöntem önerilmiştir. Bu kapsamda dört farklı şev yüksekliği ve üç farklı şev açısından oluşan toplam 12 geometri senaryosu Spencer limit denge yöntemi ve Monte Carlo simülasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, şev açısı ve şev yüksekliğinin yenilme olasılığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Analiz sonuçlarına göre şev açısındaki artışın güvenlik performansını belirleyen en önemli parametrelerden biri olduğu görülmüştür. Özellikle 45° ile 50° arasındaki açı aralığında yenilme olasılığında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Buna karşılık, 40° şev açısına sahip tüm senaryolarda

yenilme olasılığı sıfır olarak hesaplanmış ve bu geometrilerin yüksek güvenilirlik düzeyi sunduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu geometriler daha yüksek kalan alan değerleri nedeniyle üretim açısından daha az avantajlı sonuçlar vermiştir.

Çalışmada kullanılan olasılıksal yaklaşım, yalnızca ortalama güvenlik katsayısının değerlendirilmesinin tasarım kararları açısından yeterli olmayabileceğini göstermiştir. Örneğin, bazı senaryolarda güvenlik katsayısı 1,0 değerine oldukça yakın olmasına rağmen yenilme olasılığının önemli seviyelere ulaştığı görülmüştür. Bu durum, geoteknik parametrelerdeki belirsizliklerin tasarım sürecinde dikkate alınmasının önemini ortaya koymaktadır. Özellikle kohezyon, içsel sürtünme açısı ve birim hacim ağırlık değerlerindeki değişkenlik, güvenlik katsayısının dağılımını doğrudan etkileyerek yenilme olasılığında önemli farklılıklara neden olmuştur.

Grid search optimizasyonu sonucunda, yenilme olasılığı için belirlenen %5 güvenlik kriterini sağlayan senaryolar arasında 12 m şev yüksekliği ve 45° şev açısına sahip S8 senaryosu optimum geometri olarak belirlenmiştir. Bu senaryo için ortalama güvenlik katsayısı 1,049 ve yenilme olasılığı ise %0,8 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca S8 senaryosu, güvenlik kriterini sağlayan alternatifler arasında en düşük kalan alan değerine sahip olup güvenlik ve üretim hedefleri arasında dengeli bir çözüm sunmuştur.

Elde edilen bulgular, şev tasarımında yalnızca deterministik güvenlik katsayısına dayalı yaklaşımların yetersiz kalabileceğini göstermektedir. Olasılıksal analizler, geoteknik parametrelerdeki belirsizlikleri doğrudan değerlendirme imkânı sağlayarak daha gerçekçi tasarım kararlarının alınmasına katkıda bulunmaktadır. Bunun yanında, optimizasyon sürecine kalan alan kriterinin dâhil edilmesi, yalnızca güvenli değil aynı zamanda operasyonel açıdan daha verimli şev geometrilerinin belirlenmesine olanak tanımaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma kil şevlerinde güvenlik ve verimlilik hedeflerinin birlikte değerlendirilmesine yönelik uygulanabilir bir çerçeve sunmuştur. Geliştirilen yaklaşımın farklı zemin türleri, farklı parametre dağılımları ve daha geniş geometri aralıkları için uygulanması gelecekteki çalışmalar açısından faydalı olacaktır. Ayrıca, mekânsal değişkenliğin ve hidrojeolojik koşulların olasılıksal analizlere dâhil edilmesiyle daha kapsamlı ve gerçekçi şev tasarım modelleri geliştirilebilir.

5. KAYNAKLAR

Au, S.K., Beck, J.L., 2001. Estimation of small failure probabilities in high dimensions by subset simulation. Probabilistic Engineering Mechanics 16(4), 263–277.

Au, S.K., Beck, J.L., 2003. Subset simulation and its application to seismic risk based on dynamic analysis. Journal of Engineering Mechanics 129(8), 901–917.

Bishop, A.W., 1955. The use of the slip circle in the stability analysis of slopes. Géotechnique 5(1), 7–17.

Christian, J.T., Ladd, C.C., Baecher, G.B., 1994. Reliability applied to slope stability analysis. Journal of Geotechnical Engineering 120(12), 2180–2207.

Duncan, J.M., 2000. Factors of safety and reliability in geotechnical engineering. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 126(4), 307–316.

El-Ramly, H., Morgenstern, N.R., Cruden, D.M., 2002. Probabilistic slope stability analysis for practice. Canadian Geotechnical Journal 39(3), 665–683.

Griffiths, D.V., Fenton, G.A., 2004. Probabilistic slope stability analysis by finite elements. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 130(5), 507–518.

Li, D., Zhang, Q., Li, L., Li, X., 2026. Area system failure probability and risk assessment of slope considering the spatial variability of soil properties. Bulletin of Engineering Geology and the Environment 85, 318.

Liu, G., Li, D., 2025. Probabilistic stability assessment of slope considering soft soil and silty clay foundations. Scientific Reports 15, 3336.

Low, B.K., 2003. Practical probabilistic slope analysis. Canadian Geotechnical Journal 40(1), 1–10.

Low, B.K., Tang, W.H., 1997. Efficient reliability evaluation using spreadsheet. Journal of Engineering Mechanics 123(7), 749–752.

Morgenstern, N.R., Price, V.E., 1965. The analysis of the stability of general slip surfaces. Géotechnique 15(1), 79–93.

Spencer, E., 1967. A method of analysis of the stability of embankments assuming parallel inter-slice forces. Géotechnique 17(1), 11–26.

Tang, W.H., Yucemen, M.S., Ang, A.H.S., 1976. Probability-based short term design of slopes. Canadian Geotechnical Journal 13(3), 201–215.

Tun, Y.W., Pedroso, D.M., Scheuermann, A., Williams, D.J., 2016. Probabilistic reliability analysis of multiple slopes with genetic algorithms. Computers and Geotechnics 77, 68–76.

Wang, Y., Cao, Z., Au, S.K., 2011. Practical reliability analysis of slope stability by advanced Monte Carlo simulations in a spreadsheet. Canadian Geotechnical Journal 48(1), 162–172.

Şile Havzası Killerinin Sürdürülebilir Yönetimi

Sustainable Management of Clay Resources in the Şile Basin

Hakan Tunçdemir[1*], Hüseyin Onur Dönmez[1], Şenel Özdamar[2], Serpil Gül Yılmaz Geredeli[2], Adnan Geredeli[3], Ahmet Kurnaz[1]

[1]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü İstanbul, Türkiye*

[2]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü İstanbul, Türkiye*

[3]*Seramik Hammaddeleri Derneği, İstanbul, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: tdemir@itu.edu.tr*

ÖZET

Şile Havzası, Türkiye'nin önemli kil ve kum kaynaklarını barındıran, başta seramik, döküm kumu ve yapı malzemeleri açısından stratejik öneme sahip Neojen yaşlı sedimanter havzasıdır. Bununla birlikte, rezervlerin önemli bir bölümünün orman alanlarıyla çakışması, madencilik faaliyetlerinin çevresel yükümlülükler ve arazi kullanım planları çerçevesinde değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu çalışmada, Şile Havzası'ndaki killerin jeolojik oluşumu, mineralojik özellikleri ve endüstriyel potansiyeli ile orman amenajman planları, madencilik izinleri ve rehabilitasyon uygulamaları birlikte ele alınmıştır. Havzaya ilişkin güncel jeolojik ve mineralojik çalışmalar, arazi kullanım verileri ve ilgili mevzuat kapsamında yapılan değerlendirmeler, Şile Havzası'nın yaklaşık 3 milyon ton/yıl kil ve 20 milyon ton/yıl kum üretim kapasitesiyle Türkiye'nin önemli endüstriyel hammadde merkezlerinden biri olduğunu ortaya koymaktadır. Mineralojik incelemeler, havzada baskın kil minerallerinin kaolinit ve illit olduğunu; bunlara daha düşük oranlarda ve yer yer smektit (montmorillonit) ile klorit minerallerinin eşlik ettiğini göstermektedir. Kil mineralleri dışında ise başlıca kuvars, feldspat/altere feldspat, anataz, siderit ve pirit mineralleri belirlenmiş olup; bunlara ek olarak hematit ve limonit türü demir oksit/hidroksit bileşikleri ile güncel organik malzeme bileşime eşlik etmektedir. Orman alanlarında gerçekleştirilen madencilik faaliyetlerinin toplam alan içerisindeki payının sınırlı düzeyde olduğu belirlenmekle birlikte, izin, iade ve gençleştirme süreçlerinin çevresel performans üzerinde belirleyici rol oynadığı görülmüştür. Elde edilen bulgular, Şile Havzası'nda sürdürülebilir madenciliğin jeolojik-mineralojik zonlama, seçici üretim, kademeli işletme, üst toprağın korunması, progresif rehabilitasyon ve uzaktan algılama tabanlı çevresel izleme uygulamalarının bütünleşik olarak yürütülmesiyle sağlanabileceğini göstermektedir. Bu yaklaşım, stratejik kil kaynaklarının etkin kullanımını desteklerken çevresel değerlerin korunmasına ve madencilik faaliyetlerinin sürdürülebilirlik ilkeleri doğrultusunda yürütülmesine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Şile Havzası, kaolinitik kil, sürdürülebilir madencilik, orman amenajmanı, rehabilitasyon

ABSTRACT

The Şile Basin is one of the Neogene-aged sedimentary basins of strategic importance in Turkey, hosting significant clay and sand resources, particularly for the ceramic, foundry sand, and construction materials industries. However, the overlap between a considerable portion of these reserves and forested areas necessitates the evaluation of mining activities within the framework of environmental obligations and land-use planning. This study examines the geological evolution, mineralogical characteristics, and industrial potential of the clays in the Şile Basin together with forest management plans, mining permits, and rehabilitation practices. Assessments based on recent geological and mineralogical studies, land-use data, and relevant regulatory frameworks indicate that the Şile Basin constitutes one of Türkiye's major industrial raw material sources, with an annual production capacity of approximately 3 million tonnes of clay and 20 million tonnes of sand. Mineralogical investigations

indicate that the dominant clay minerals in the basin are kaolinite and illite, accompanied locally and in minor proportions by smectite (montmorillonite) and chlorite. In addition to the clay minerals, the principal non-clay phases identified include quartz, feldspar/altered feldspar, anatase, siderite, and pyrite; these are further associated with iron oxide/hydroxide compounds such as hematite and limonite, as well as organic matter. Although the proportion of mining activities within forest areas remains relatively limited, permit allocation, land reclamation, and forest regeneration processes have been identified as key factors influencing environmental performance. The findings demonstrate that sustainable mining in the Şile Basin can be achieved through an integrated approach involving geological and mineralogical zoning, selective extraction, phased mining operations, topsoil conservation, progressive rehabilitation, and remote sensing-based environmental monitoring. Such an approach supports the efficient utilization of strategic clay resources while contributing to the protection of environmental values and the implementation of mining activities in accordance with sustainability principles.

Keywords: Şile Basin, kaolinitic clay, sustainable mining, forest management, rehabilitation

1. GİRİŞ

Kil ve kum madenciliği, yalnızca yapı sektörü için değil, seramik, refrakter, döküm, cam ve kimya sanayileri için de temel hammaddeleri sağlayan bir faaliyet alanıdır. Karşılaştırmalı literatürde kum madenciliğinin küresel ölçekte en büyük madencilik faaliyetlerinden biri olduğu, seramik endüstrisinin ise pazarlanan killerin büyük bölümünü tükettiği vurgulanmaktadır. Bu nedenle kil-kum sahaları ekonomik olduğu kadar ekolojik ve yönetsel açıdan da yüksek duyarlıklı alanlar hâline gelmektedir (Akanwaa & Joe-Ikechebelu, 2022). Şile Havzası, yüksek kaliteli kaolinitik kil kaynakları ve orman alanlarıyla olan yoğun mekânsal çakışması nedeniyle Türkiye'deki en dikkat çekici örneklerden birini oluşturmaktadır.

Güncel jeolojik ve endüstriyel değerlendirmeler, Şile Havzası'nı yaklaşık 3 milyon ton/yıl kil ve 20 milyon ton/yıl kum üretiminin yapıldığı, 15 civarında işletmenin faaliyet gösterdiği, Türkiye için kritik önemde bir sedimanter kil-kum-kömür havzası olarak tanımlamaktadır. Aynı çalışmalarda havzanın kil rezervlerinin yaklaşık 53–250 milyon ton, kum rezervlerinin ise 100–560 milyon ton aralığında verildiği ve Şile killerinin Türkiye seramik ve bazı Avrupa pazarları için hammadde sağladığı belirtilmektedir (Ekinci Şans et al., 2025). Söz konusu rezerv büyüklüğü ve üretim kapasitesi, Şile killerinin Türkiye açısından stratejik öneme sahip bir endüstriyel hammadde kaynağı olduğunu göstermektedir.

Ancak Şile'de asıl mesele yalnızca jeolojik zenginlik değildir. Yüzey işletmeciliğiyle alınan kaolinitik killer, işletme sırasında bitki örtüsünün kaldırılmasını, örtü kazısını, depolama sahalarını, ulaşım güzergâhlarını ve sonrasında rehabilitasyonu zorunlu kılmaktadır. Sit alanları, kıyı şeridi kısıtları ve meşcere kapalılığına dayalı orman yönetimi kararları madencilik yapılabilecek alanı idari olarak daraltmaktadır. Bu durum da orman sektörü ile madencilik sektörü arasında gerilim üretmektedir. Bununla birlikte, veri temelli ormancılık uygulamaları ve güncel amenajman yaklaşımları, söz konusu çatışmaların azaltılmasına katkı sağlayabilecek araçlar sunmaktadır.

Bu çalışma, Şile Havzası'nda madencilik faaliyetleri ile çevresel koruma hedeflerinin bütünleşik bir planlama yaklaşımı çerçevesinde birlikte değerlendirilebileceği varsayımından hareket etmektedir. Bu kapsamda havzanın jeolojik ve mineralojik özellikleri, orman amenajman planları ve çevresel yükümlülükler bir arada ele alınmış ve sürdürülebilir madencilik açısından değerlendirilmiştir. Çalışmada, jeolojik ve mineralojik zonlamaya dayalı seçici üretim, sınırlı işletme ayak izi, güncel amenajman verilerinin kullanımı ve progresif rehabilitasyon uygulamalarının Şile Havzası için uygulanabilir sürdürülebilir madencilik yaklaşımının temel unsurları olduğu ortaya konulmuştur.

2. ŞİLE HAVZASININ JEOLOJİK ÖZELLİKLERİ

Şile Havzası, kuzeybatı Türkiye'de İstanbul'un Karadeniz kıyısında, İstanbul Zonu içinde gelişmiş bir havzadır. Güncel jeolojik yorumlarda bölgenin, batıda Strandja Zonu ile doğuda Sakarya Zonu arasında konumlandığı, havza temelinin Paleozoik ve Mesozoyik yaşlı birimlerden oluştuğu, Neojen dolguların ise bu temeli uyumsuzlukla örttüğü belirtilmektedir. Havza temelini Paleozoik ve Mesozoyik yaşlı kayaç toplulukları oluşturmaktadır. Paleozoik istif içerisinde kuvars arenitler, konglomera-arkoz-kireçtaşı toplulukları ile şeyl-grovak-kireçtaşı birimleri bulunurken, Mesozoyik yaşlı kesimler başlıca silisiklastik kayaçlar, granodiyoritler ve Üst Kretase volkanikleriyle temsil edilmektedir. Neojen istif ise akarsu, göl ve bataklık ortamlarında çökelmiş kil-kum-kömür ardalanmalarıyla temsil edilmektedir (Ekinci Şans et al., 2025; Yılmaz Geredeli et al., 2026).

Havzanın litostratigrafisi, farklı araştırmacılarda küçük adlandırma farklılıkları gösterse de genel çerçeve benzerdir. Literatürde Şile dizisinin toplam kalınlığının yaklaşık 10–54 m aralığında verildiği, alt bölümde kilce zengin ve yer yer linyit içeren birimlerin, üst bölümde ise kumların baskın hâle geldiği bildirilmektedir. Farklı araştırmalarda bu birimler Hamamyatağı ve Domalı formasyonları olarak adlandırılmıştır. Başka bir çerçevede ise alt kısım 7–31 m kalınlığında kilce zengin zon, üst kısım 3–15 m kalınlığında kum zonu olarak tanımlanmıştır. Bu farklılıklar, yerel fasiyes geçişleri ve sahadan sahaya değişen stratigrafik süreklilikle açıklanabilir (Ekinci Şans et al., 2025).

Şile killerinin oluşumu konusunda klasik literatür iki ana mekanizmaya işaret etmektedir. Birincisi, Üst Kretase volkaniklerinin yerinde ayrışmasıyla gelişen birincil kaolinleşmedir. İkincisi ise ayrışmış malzemenin taşınarak Neojen çökel havzada yeniden birikmesi ve özellikle organik maddece zengin bataklık-göl ortamlarında humik ve fulvik asitlerin etkisiyle ikincil, yani sedimanter/diagenetik kaolinleşmenin gelişmesidir (Ece et al., 2003; Ece & Nakagawa, 2003). Güncel çalışmalar da bu görüşü genel olarak desteklemektedir. Havzanın tek tip bir ana kaya katkısıyla açıklanamayacağını hem volkanik hem de daha yaşlı kırıntılı temel kayalardan gelen malzemenin birlikte rol oynadığını göstermektedir (Ekinci Şans et al., 2025; Yılmaz Geredeli et al., 2026).

Şile Havzası'nın jeolojik yapısı, yatay ve düşey yönde önemli litolojik ve mineralojik değişkenlikler göstermektedir. Havza kalınlığı, fasiyes geçişleri ve farklı kaynak kaya katkıları, kil seviyelerinin özelliklerinde belirgin farklılıklar oluşturmaktadır. Bu heterojen yapı, rezervin tek tip bir hammadde olarak değerlendirilmesini güçleştirmekte ve ayrıntılı jeolojik modelleme çalışmalarını gerekli kılmaktadır. Dolayısıyla havzanın jeolojik özelliklerinin doğru tanımlanması hem kaynak yönetimi hem de sürdürülebilir madencilik planlaması açısından temel bir gereklilik olarak ortaya çıkmaktadır.

3. ŞİLE KİLLERİNİN MİNERALOJİK VE ENDÜSTRİYEL ÖNEMİ

Şile Havzası, yüksek kaolinit içerikli ve endüstriyel açıdan önemli sedimanter kil yataklarıyla karakterize edilmektedir. Güncel mineralojik ve jeokimyasal çalışma, havzadaki kil düzeylerinin başlıca kaolinit, kuvars ve illitten oluştuğunu ve daha düşük oranlarda Ca-smektit, karışık tabakalı illit/smektit, feldspat, siderit, klorit, muskovit/serisit, anataz, demir oksit-hidroksitleri, alunit ve pirit içerdiğini göstermektedir. Aynı çalışmada havzanın kil seviyeleri toplam kalınlığının 29 m'nin altında olduğu, buna rağmen endüstriyel önemi çok yüksek bir hammadde kümesi sunduğu belirtilmektedir (Ekinci Şans et al., 2025).

Yeşilvadi killeri üzerine yapılan ayrıntılı araştırma, Şile içindeki yerel kalite ve paleoortam farklılıklarını daha net biçimde göstermiştir. Sekiz stratigrafik kil seviyesinde yapılan XRD, petrografi, SEM-EDS, pH ve jeokimyasal analizler killerin kötü düzenli kaolinit ve genişlemeyen illit tarafından domine edildiğini, buna karşılık bazı tabakalarda diyoktahedral smektit ve az miktarda klorit bulunduğunu ortaya koymuştur. Çalışmada SiO_2/Al_2O_3 oranlarının 1,47–2,99 arasında değiştiği, CIA değerlerinin 86–99, CIW değerlerinin 98–100 aralığında olduğu, pH'ın yaklaşık 4,2 ile 8,3 arasında değişerek asidik kaolinitçe zengin seviyeler ile daha alkali, smektitli ve sideritli seviyeleri ayırdığı bildirilmiştir (Yılmaz Geredeli et al., 2026).

Elde edilen mineralojik ve jeokimyasal veriler, Şile killerinin tek tip bir hammadde niteliği taşımadığını göstermektedir. Farklı seviyelerde gözlenen mineral bileşimleri ve kimyasal değişimler, rezerv içerisinde belirgin kalite farklılıklarının bulunduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle SiO_2/Al_2O_3 oranları, kızdırma kaybı değerleri ve ayrışma indisleri, bazı seviyelerde kaolinitleşmenin daha ileri aşamalara ulaştığını göstermektedir. Bu durum, rezerv değerlendirme ve üretim planlama çalışmalarında mineralojik zonlamanın dikkate alınmasını gerekli kılmaktadır (Nesbitt & Young, 1982; Yılmaz Geredeli et al., 2026). Genel olarak tüm havzaya ait killerin sırlı sırsız yer karosu ve fayans ve düşük/yüksek demir içerikli bağlayıcı kil olarak kullanılması mümkündür. Üstelik killerin gerek kimyasal özellikleri gerek fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak hazırlanan harmanlama sayesinde birçok seramik üretim dalında kullanılacak nitelikte olduğu söylenebilir (Yılmaz Geredeli ve diğ., 2024).

Şile killerinin seramik sektörlerindeki kullanım potansiyeli büyük ölçüde mineralojik özellikleriyle ilişkilidir. Güncel çalışmalar, havza kilinin Türkiye'de seramik endüstrisini besleyen başlıca kaynaklardan biri olduğunu ve Şile kumlarının ise inşaat, döküm, cam ve kimya sanayilerinde kullanıldığını göstermektedir. Yeşilvadi çalışmasında killerin ekonomik bakımdan düşük büzülme ve yüksek refrakterlik gibi özelliklerle tanımlanması, Şile'nin aynı anda hem seramik bünyeleri hem de daha yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren kullanımlar için önemli bir hammadde havzası olduğunu teyit etmektedir (Ekinci Şans et al., 2025; Yılmaz Geredeli et al., 2026). Daha geniş mineralojik literatür de bu yorumu desteklemektedir. Kaolinitik killerin oluşum ve kullanım alanları, magmatik, sedimanter ve metamorfik çevrelerle ilişkili geniş bir spektrum sergiler. Aynı zamanda kil mineralleri geçmiş iklim ve ayrışma koşullarının okunmasında da etkili göstergelerdir (Dill, 2016; Thiry, 2000; Warr, 2022; Wilson, 1999). Şile Havzası yalnızca ekonomik açıdan önemli bir hammadde kaynağı değil, aynı zamanda bölgenin ayrışma süreçleri, sedimantolojik gelişimi ve paleoçevresel koşullarına ilişkin önemli bilgiler sunan bir jeolojik kayıt niteliğindedir. Bu nedenle havzadaki madencilik faaliyetlerinin planlanmasında ekonomik değer kadar jeolojik ve bilimsel değerlerin de dikkate alınması gerekmektedir.

4. ORMAN AMENAJMAN PLANLARI, İZİNLER VE ÇEVRESEL UYUM

Şile'de kil madenciliğinin çevresel uyum sorunu, doğrudan doğruya orman alanlarında çalışmanın idari ve planlama boyutuyla ilişkilidir. İncelenen amenajman planları ve ilgili mevzuat hükümleri çerçevesinde, 3213 sayılı Maden Kanunu, 6831 sayılı Orman Kanunu ve Orman Amenajman Yönetmeliği üzerinden ele alınmaktadır. Şekil 1'de, Şile'de mevcut işletme ruhsatlarının dağılımı ile birlikte sit alanları, kıyı şeridi kısıtları ve "3 kapalı" meşcere alanları nedeniyle madencilik faaliyetlerine kapalı bölgeler gösterilmektedir. Madencilik alanlarının çeşitli nedenlerle daraldığı dolayısıyla karar mekanizmasının istatistik, haritalama ve amenajman verileriyle desteklenmesi gerektiğini görülmektedir. Bu nedenle Şile'de planlama sürecinin temel odağını rezerv varlığından çok, rezervin hangi koşullarda işletilebileceğinin belirlenmesi oluşturmaktadır.

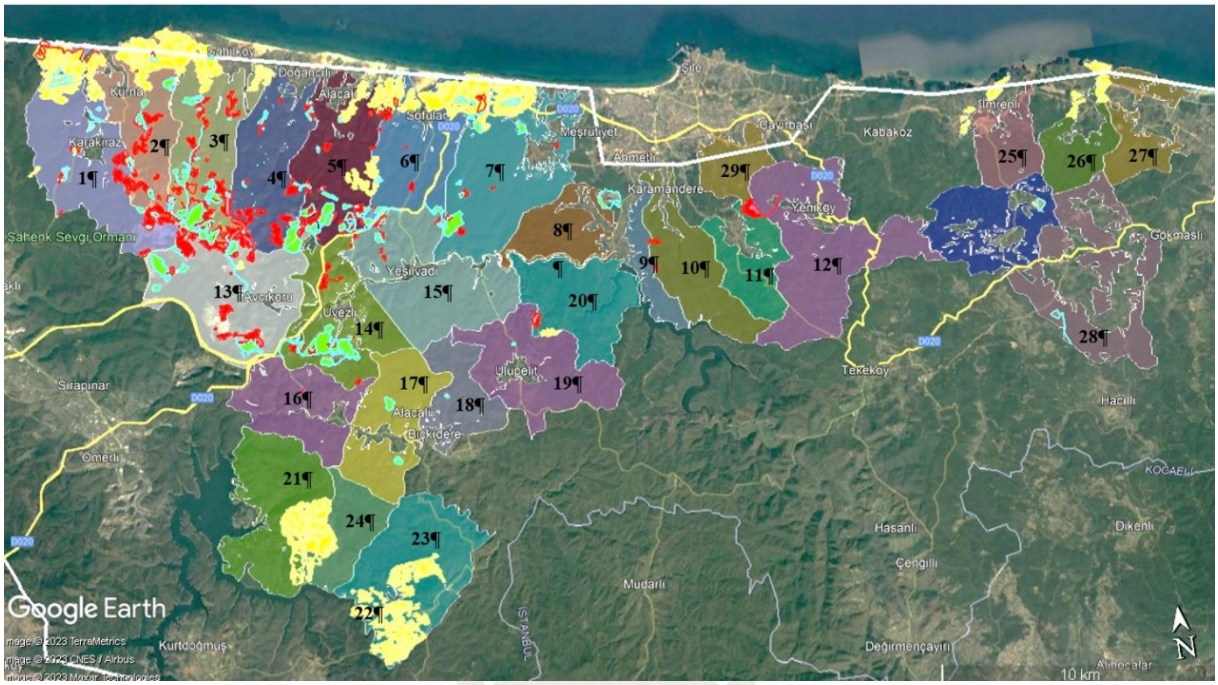


MADENCİLİK ALANLARININ KISITLANMA SÜREÇLERİ	ALAN (Hektar)	KISITLAMALAR SONRASI KALAN ALAN
1. DURUM : (ŞİLE BÖLGESİNDE MADENCİLİK YAPILABİLECEK RUHSATLARIN TOPLAM ALANI)	30 212	%100
2. DURUM : (MADENCİLİK ALANLARINA 3 KAPALI ALAN KISITLAMASI GELDİKTEN SONRA)	14 993	%50
3.DURUM : (1. DURUMA İLAVE KIYI ŞERİDİ TAMPONU KISITLAMASI GELDİKTEN SONRA)	10 209	%34
4. DURUM : (2.DURUMA İLAVE SİT ALANI KISITLAMASI GELDİKTEN SONRA)	7 771	%26

Şekil 1. Şile'de madenciliğe uygun ve kısıtlı alanlar.

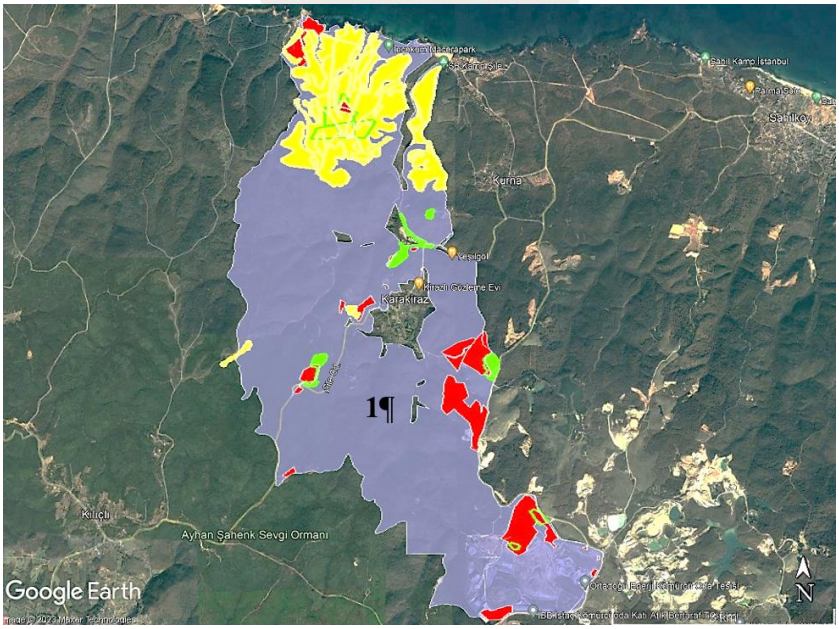
Meşcere haritalarının dili, madencilik planlaması bakımından kritik görülmektedir. Meşcere kodlarındaki kapalılık sınıfları, ağaç türü, gelişme çağı ve stand durumu, sahaya madencilik izni verilip verilmeyeceğini doğrudan etkileyebilmektedir. Özellikle "3 kapalı" alanların kapalılık oranı %71–100 aralığında tanımlanmakta ve bu alanlara madencilik izni verilmemektedir. Bununla birlikte güncel uzaktan algılama teknolojilerinin kullanılmasıyla meşcere sınıflarının belirli aralıklarla güncellenmesi, arazi kullanım kararlarının daha sağlıklı verilmesine katkı sağlayabilir. Uydu görüntüleri veya insansız hava araçlarıyla kapalılık derecesinin belli aralıklarla güncellenmesinin, hayatiyetini kaybetmiş ya da gençleştirme kapsamına alınması gereken sahaların daha sağlıklı belirlenmesini sağlayacağı ileri sürülmektedir. Uzaktan algılama teknikleriyle desteklenen periyodik meşcere güncellemeleri, arazi kullanım kararlarının güncel verilere dayalı olarak alınmasına katkı sağlayabilir. Bu yaklaşım, orman ekosistemlerinin korunması ile madencilik faaliyetlerinin planlanması arasında daha dengeli bir karar mekanizmasının oluşturulmasına olanak tanımaktadır.

Şile ilçesi yaklaşık 755 km² büyüklüğünde olup alanın yaklaşık %79'u orman, %10'u tarım ve %11'i diğer kullanımlardan oluşmaktadır. Şile maden havzası kapsamında değerlendirilen ve Şekil 2'de sunulan 29 orman alanının toplam büyüklüğü 345.755.500,36 m²'dir. Bu toplam içinde izinli madencilik alanı 6.735.128 m² ile %1,9479, iade edilmiş alan 8.705.464 m² ile %2,5178, gençleştirme alanı 20.619.231 m² ile %5,9635, herhangi bir faaliyetin bulunmadığı alan ise 309.695.677,36 m² ile %89,5707 düzeyindedir. İncelenen alanlarda madencilik faaliyetlerinin toplam orman alanı içerisindeki payı yaklaşık %4,45 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, madencilik faaliyetlerinin havza genelindeki mekânsal dağılımının alan bazında değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Madencilik yapılan veya yapılmış alanların toplam orman alanı içerisindeki payı sınırlı görünmekle birlikte, rezervlerin orman alanlarıyla çakışması nedeniyle planlama süreçlerinde çevresel hassasiyetlerin dikkate alınması gerekmektedir. Bu nedenle alan büyüklüklerinden ziyade faaliyetlerin konumu, süresi, rehabilitasyon başarısı ve çevresel performansı ön plana çıkmaktadır.



Şekil 2. Şile bölgesi kil madenciliği izinler (yeşil), iadeler (kırmızı), gençleştirme (sarı) ve orman alanları.

Karakiraz örneği bu durumu daha görünür kılmaktadır. Şekil 3'te verilen yaklaşık 19.801.537,03 m² büyüklüğündeki Karakiraz orman alanında 404.973 m² izinli alan (%1,97), 1.122.090 m² iade edilmiş alan (%5,47), 2.766.711 m² gençleştirmeye ayrılmış alan (%13,48) ve %78,32 oranında bakir kalan alan bulunmaktadır. Bu örnek, Şile için tümüyle koruma ya da tümüyle işletme biçimindeki iki uçlu yaklaşımın yerine, orman alanları içerisinde yürütülen madencilik faaliyetlerinin alan bazında değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Elde edilen veriler, amenajman planları ile ruhsatlandırma süreçlerinin birlikte ele alınmasının hem orman kaynaklarının korunmasına hem de stratejik mineral kaynaklarının kontrollü kullanımına katkı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3. Karakiraz Mahallesi orman alanı, izinler (yeşil), iadeler (kırmızı), gençleştirme (sarı).

Burada "çevreye uygun çalışma" ifadesi, yalnızca mevzuata biçimsel uyumu değil, ekolojik etkisi ölçülebilir ve geri dönüş planı olan bir uygulamayı ifade etmelidir. Bu nedenle Şile'de orman alanlarında kil işletmeciliği, sahaya girişten önce meşcere güncellemesi, işletme sırasında minimum açıklık yaratma, üst toprağı ayrı depolama, şev ve drenaj güvenliğini sağlama, atık ve stok sahalarını sınırlandırma ve faaliyet bittikten sonra iade/rehabilitasyon zincirini kesintisiz işletme yükümlülüğüyle birlikte değerlendirilmelidir.

5. ÇEVRESEL ETKİLER, REHABİLİTASYON VE SÜRDÜRÜLEBİLİR MADENCİLİK MODELİ

Uluslararası literatür, kil ve kum madenciliğinin uygun biçimde planlanmadığında orman parçalanması, bitki örtüsü kaybı, topoğrafya bozulması, erozyon, toprak ve su kirliliği, hava kalitesi sorunları ve artan iklim riski gibi sonuçlar doğurabildiğini göstermektedir. Akanwaa ve Joe-Ikechebelu'nun (2022) çalışması özellikle zayıf düzenleme, kaçak/ölçeksiz işletme ve yetersiz rehabilitasyon koşullarında kil/kum madenciliğinin yeşil alan güvenliğini zayıflattığını, hidrolojik işlevleri bozduğunu ve karbon depolama kapasitesini azaltabildiğini ortaya koymaktadır. Şile Havzası'nda açık işletme yöntemiyle gerçekleştirilen kil üretimi, geçici süreli arazi kullanım değişimlerine neden olmakta olup bu etkilerin rehabilitasyon uygulamalarıyla yönetilmesi gerekmektedir.

Şile'de çevresel yönetim açısından özel dikkat gerektiren hususlardan biri, jeolojik heterojenliğin çevresel davranışları da etkileyebilmesidir. Havzada pirit, siderit, demir oksit/hidroksitleri ve organik maddeyle ilişkili düzeylerin bulunması, bazı tabakaların daha asidik, bazılarının daha alkali karakter göstermesi, kazı yüzeyleri ile stok sahalarında drenaj ve toprak kimyası izlemesini gerekli kılar. Yeşilvadi çalışmasında sideritin tatlı su, sülfatça sınırlı laküstrin-bataklık koşullarıyla ilişkili olması ve pH farklılıklarının tabakalar arasında belirgin değişmesi, Şile'de tek tip çevre yönetimi reçetesinin yeterli olmayacağını düşündürmektedir (Yılmaz Geredeli et al., 2026; Sengupta et al., 2021). Bu nedenle su yönetimi, yüzey akışı kontrolü ve yeniden topraklandırma uygulamaları, mümkün olduğunca litolojik-seviye bazlı yapılmalıdır.

Rehabilitasyon yaklaşımının temelini progresif rehabilitasyon oluşturmaktadır. Açık işletme ilerledikçe biten panellerin şev düzenlemesi, üst toprağın yeniden serilmesi, uygun drenajın kurulması ve peyzaj/toprak bütünlüğünün yeniden tesis edilmesi gerekir. Karşılaştırmalı literatür, madencilik sonrası toprak kalitesinin çevresel rehabilitasyonun başarısını doğrulamak açısından temel gösterge olduğunu ve izleme yapılmadığında iyileştirme stratejilerinin etkinliğinin değerlendirilemeyeceğini göstermektedir (dos Santos et al., 2024). Şile'deki gençleştirme alanlarının amenajman planlarıyla birlikte okunması, rehabilitasyonun orman dışı bir mühendislik işi değil, doğrudan ormancılık-madencilik eşgüdümünde yürütülen bir süreç olduğunu da gösterir.

Bu noktada çevreye uyumlu ve ölçülebilir yönetim için düşük maliyetli, temiz ve tekrarlanabilir izleme araçları önem kazanmaktadır. dos Santos ve arkadaşları (2024), çevresel rehabilitasyon altındaki maden sahalarında taşınabilir X-ışını floresansının ıslak kimyasal yöntemlere göre daha çevreci ve pratik bir alternatif olduğunu, makine öğrenmesiyle birlikte kullanıldığında Fe, kil içeriği, H+Al ve K gibi parametreleri yüksek doğrulukla tahmin edebildiğini göstermiştir. Şile için bu bulgunun anlamı, rehabilitasyon bölgelerinde toprak kimyasının ve ince malzeme içeriğinin laboratuvar yükü azaltılarak izlenebilmesidir. Uydu görüntüleri ve insansız hava araçları kullanılarak gerçekleştirilecek periyodik izleme çalışmaları birlikte düşünüldüğünde, Şile için pXRF + uzaktan algılama + CBS tabanlı entegre bir çevresel izleme sistemi oluşturulabilir. Böyle bir sistem hem orman amenajman planlarının güncellenmesine hem de madencilik sonrası iade alanlarının nesnel olarak denetlenmesine katkı sağlar.

Şile Havzası için önerilen sürdürülebilir madencilik modeli birbiriyle ilişkili altı temel bileşenden oluşmaktadır. İlk olarak, işletme öncesinde ayrıntılı jeolojik ve mineralojik zonlama çalışmaları gerçekleştirilmelidir. İkinci olarak, amenajman bölmeleri ile ruhsat, iade ve gençleştirme verileri ortak bir mekânsal veri tabanında bütünleştirilmelidir. Üçüncü olarak, işletme faaliyetleri mümkün olan en dar aktif açıklıkla ve kademeli ilerleme prensibiyle yürütülmelidir. Dördüncü olarak, sıyrılan üst toprak ve örtü malzemesi kontrollü şekilde depolanarak rehabilitasyon çalışmalarında yeniden kullanılmalıdır.

Beşinci olarak, ekonomik ömrünü tamamlayan alanlarda progresif rehabilitasyon uygulamaları gecikmeden başlatılmalıdır. Son olarak, İHA görüntüleri, uydu verileri, pXRF analizleri ve düzenli arazi gözlemleri kullanılarak çevresel performans sürekli izlenmelidir. Bu model, amenajman planlarının güncellenmesi yaklaşımını güncel rehabilitasyon literatürüyle bütünleştirmektedir.

Önerilen model, ürün kalitesi ile çevresel performansın birbirini dışlayan hedefler olmadığını kabul etmektedir. Kaolinitçe zengin ve endüstriyel açıdan daha uygun seviyelerin seçici olarak işletilmesi, gereksiz kazı miktarını azaltırken kaynak kullanım verimliliğini artırabilmektedir. Böylece hem çevresel etkiler sınırlandırılmakta hem de üretim sürecinin teknik etkinliği yükselmektedir. Bu nedenle mineralojik seçicilik yalnızca kalite kontrol amacı taşıyan bir uygulama değil, aynı zamanda sürdürülebilir madencilik yaklaşımının önemli bileşenlerinden biridir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şile Havzası, sahip olduğu yüksek kaliteli kaolinitik kil rezervleri, önemli üretim kapasitesi ve farklı endüstriyel kullanım alanları nedeniyle Türkiye'nin stratejik hammadde kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Bununla birlikte havzanın önemli bir bölümünün orman alanlarıyla çakışması, madencilik faaliyetlerinin yalnızca ekonomik boyutuyla değil, çevresel ve yönetsel boyutlarıyla da değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu çalışma kapsamında incelenen jeolojik, mineralojik ve arazi kullanım verileri, sürdürülebilir madencilik yaklaşımının Şile Havzası için bir tercih değil, zorunluluk olduğunu göstermektedir.

Jeolojik ve mineralojik bulgular, Şile killerinin homojen bir hammadde niteliği taşımadığını ortaya koymaktadır. Havzada baskın olarak kaolinit, kuvars ve illit mineralleri bulunmakla birlikte, smektit, siderit, klorit ve feldspat gibi minerallerin farklı seviyelerde değişen oranlarda yer alması, rezervin belirgin bir mineralojik zonlanma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, üretim planlamasında seçici madencilik uygulamalarının önemini artırmaktadır. Mineralojik farklılıkların dikkate alınmadığı işletme yaklaşımları hem ürün kalitesinde değişkenliğe neden olmakta hem de gereksiz kazı hacimleri oluşturarak çevresel etkilerin artmasına yol açabilmektedir. Buna karşılık, jeolojik ve mineralojik zonlamaya dayalı üretim planlaması rezerv kullanım verimliliğini artırırken işletme ayak izinin küçültülmesine de katkı sağlayabilmektedir.

Orman amenajman planları ile arazi kullanım verilerinin birlikte değerlendirilmesi, havzadaki madencilik faaliyetlerinin mekânsal dağılımına ilişkin önemli sonuçlar ortaya koymuştur. İncelenen alanlarda madencilik faaliyetlerinin toplam orman alanı içerisindeki payının sınırlı düzeyde olduğu görülmekle birlikte, rezervlerin orman alanlarıyla olan çakışması planlama süreçlerinde yüksek düzeyde çevresel hassasiyet gerektirmektedir. Bu nedenle sürdürülebilir yönetimin temel unsuru, madencilik faaliyetlerinin geniş alanlara yayılması değil, uygun sahalarda kontrollü, kademeli ve izlenebilir biçimde yürütülmesidir. Özellikle izin, iade ve gençleştirme süreçlerinin birlikte değerlendirilmesi, madencilik faaliyetleri ile orman yönetimi arasındaki ilişkinin yalnızca mevzuat çerçevesinde değil, ekosistem temelli bir yaklaşımla ele alınması gerektiğini göstermektedir.

Çalışma kapsamında değerlendirilen literatür, çevresel performansın yalnızca işletme sonrasında gerçekleştirilen rehabilitasyon faaliyetleriyle açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Etkin bir çevresel yönetim anlayışı, işletme öncesi planlama çalışmalarını, üretim sürecindeki koruyucu uygulamaları ve işletme sonrasında gerçekleştirilen rehabilitasyon faaliyetlerini kapsayan bütüncül bir yaklaşım gerektirmektedir. Üst toprağın korunması, yüzey suyu yönetimi, şev stabilitesinin sağlanması ve üretimi tamamlanan alanlarda gecikmeden rehabilitasyon çalışmalarına başlanması, çevresel etkilerin azaltılmasında kritik öneme sahiptir. Bu kapsamda progresif rehabilitasyon yaklaşımı, Şile Havzası gibi orman alanlarıyla iç içe geçmiş madencilik sahaları için uygulanabilir ve etkili bir yöntem olarak değerlendirilmektedir.

Güncel teknolojiler, sürdürülebilir madencilik uygulamalarının izlenmesi ve doğrulanması açısından önemli olanaklar sunmaktadır. Uzaktan algılama teknikleri, insansız hava araçları, coğrafi bilgi sistemleri ve taşınabilir jeokimyasal analiz yöntemlerinin birlikte kullanılması hem madencilik faaliyetlerinin çevresel etkilerinin hem de rehabilitasyon çalışmalarının başarısının nesnel biçimde

değerlendirilmesine katkı sağlayabilir. Bu araçların amenajman planlarıyla bütünleştirilmesi, karar alma süreçlerinin daha şeffaf ve veri temelli yürütülmesini mümkün kılacaktır.

Sonuç olarak, Şile Havzası'nda sürdürülebilir kil madenciliğinin sağlanabilmesi için jeolojik özellikler, mineralojik zonlanma, orman amenajman planları ve çevresel yükümlülüklerin birbirinden bağımsız unsurlar olarak değil, aynı yönetim sisteminin bileşenleri olarak ele alınması gerekmektedir. Seçici madencilik uygulamaları, sınırlı işletme ayak izi, meşcere bazlı planlama, progresif rehabilitasyon ve sürekli çevresel izleme yaklaşımlarının birlikte uygulanması, hem stratejik kil kaynaklarının etkin kullanımına hem de doğal kaynakların korunmasına katkı sağlayacaktır. Şile Havzası örneği, madencilik ve çevre koruma hedeflerinin uygun planlama ve bilimsel veri temelli yönetim anlayışıyla bir arada yürütülebileceğini ortaya koymaktadır.

7. KAYNAKLAR

Akanwaa, A.O., Joe-Ikechebelu, N.N., 2022. Sustainable natural resources exploitation: Clay/sand mining on diminishing greener security and increased climate risks in Nigeria. In: *Natural Resources Conservation and Advances for Sustainability*, 545–562.

Dill, H.G., 2016. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Science Reviews*, 161, 16–129.

dos Santos, D.S., Ribeiro, P.G., Andrade, R., Silva, S.H.G., Gastauer, M., Caldeira, C.F., Guedes, R.S., Dias, Y.N., Souza Filho, P.W.M., Ramos, S.J., 2024. Clean and accurate soil quality monitoring in mining areas under environmental rehabilitation in the Eastern Brazilian Amazon. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196, 385.

Ece, O.I., Nakagawa, Z.-E., 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, northern Istanbul, Turkey. Part II: Differential mobility of elements. *Clay Minerals*, 38, 529–550.

Ece, O.I., Nakagawa, Z.-E., Schroeder, P.A., 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, northern Istanbul, Turkey. I: Clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 51, 675–688.

Ekinci Şans, B., Sarıkaya, O., Esenli, F., Özdamar, Ş., Tunçdemir, H., Karadoğan, Ü., Kumral, M., 2025. Mineralogy and geochemistry of kaolinitic clays in the Şile Neogene Basin (İstanbul, Türkiye). *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 178, 14–32.

Ludvigson, G.A., González, L.A., Metzger, R.A., Witzke, B.J., Brenner, R.L., Murillo, A.P., White, T.S., 1998. Meteoric sphaerosiderite lines and their use for paleohydrology and paleoclimatology. *Geology*, 26, 1039–1042.

Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715–717.

Özdamar, Ş., 2022. Evaluation of weathering and alteration effects by rock change value and weathering indices of volcanic rocks in the Şile region (NW Turkey). *Arabian Journal of Geosciences*, 15, 1543.

Patterson, S.H., Murray, H.H., 1984. *Kaolin, Refractory Clay, Ball Clay, and Halloysite in North America, Hawaii, and the Caribbean Region*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1306.

Sengupta, R., Robinson, S.A., Tosca, N.J., 2021. Sphaerosiderites as sensitive recorders of non-marine depositional and diagenetic history: Insights from the Lower Cretaceous Wealden Supergroup. *Depositional Record*, 7, 520–540.

Tarım ve Orman Bakanlığı, 2008. *Orman Amenajman Yönetmeliği*. Resmî Gazete, 26778.

Thiry, M., 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: An outlook from the continental origin. *Earth-Science Reviews*, 49, 201–221.

Türkiye Cumhuriyeti, 1956. *6831 Sayılı Orman Kanunu*. Resmî Gazete, 9402.

Türkiye Cumhuriyeti, 1985. *3213 Sayılı Maden Kanunu*. Resmî Gazete, 18785.

Warr, L.N., 2022. Earth's clay mineral inventory and its climate interaction: A quantitative assessment. *Earth-Science Reviews*, 234, 104198.

Weibel, R., Lindström, S., Pedersen, G., Johansson, L., Dybkjær, K., Whitehouse, M., Boyce, A., Leng, M., 2016. Groundwater table fluctuations recorded in zonation of microbial siderites from end-Triassic strata. *Sedimentary Geology*, 342, 47–65.

Wilson, M.J., 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34, 7–25.

Yılmaz Geredeli, S.G., Abdelnasser, A., Kumral, M., Karaman, M., Ozturk, S., Kaya, M., Karadoğan, Ü., Tunçdemir, H., Shaker, F., 2026. Mineralogical and geochemical signatures of Yeşilvadi clays: Implications for the paleoenvironmental evolution of the Şile Basin, Northern Türkiye. *Catena*, 269, 110081.

Yılmaz Geredeli, S. G., Kumral, M., Karaman, M., Abdelnasser, A., Kaya, M., 2024, Endüstriyel Şile Kil Yataklarının Teknolojik Özellikleri, Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi, 117, Cilt 1, 80–84.

Isparta Kuzeyinde Eosen Yaşlı Birimler İçinde Yeralan Kil Yataklarının Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin Araştırılması

Tuğba Arife Çalışkan[1*]

[1]*TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kocaeli, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: tugba.caliskan@tubitak.gov.tr*

1. GİRİŞ

Endüstriyel hammadde olan kil yataklarının aranması, bulunması, işletilmesi ve değerlendirilmesi ülkemizde ve bütün dünyada teknolojik gelişmelere bağlı olarak oldukça büyün önem kazanmaktadır. DPT (2007) verilerine göre ülkemizde 89.000.000 ton kaolen ve 354.000.000 ton seramik ve refrakter kil rezervi bulunmaktadır. Bunun yanında Türkiye seramik sektöründe Avrupa'da üçüncü ve dünyada altıcı sırayı almaktadır. Bu tür değerler göz önüne alındığında kil yataklarının bulunduğu yerlerde yapılacak jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal araştırmalar oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu çalışma Isparta kuzeyinde Eosen yaşlı jeolojik birimler içinde yer alan kil yataklarının jeolojik özellikleri yanı sıra bunların ayrıntılı mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılmasını amaçlamaktadır. Bu çalışma kapsamında (1) bölgedeki kil yataklarının yayılımının ortaya konması için 1:25.000 ölçekli jeoloji haritası yapılmış, (2) farklı lokasyonlarda bulunan killi seviyelerin stratigrafik konumları ve bunların diğer kaya birimleri ile olan ilişkileri ortaya çıkarılmış, (3) killi seviyelerin farklı noktalarından alınan sistematik örnekler ile farklı kil seviyelerinin mineralojik özellikleri belirlenmiş, (4) alınan kil örnekleri yardımıyla elementlerin farklı kil seviyeleri içindeki dağılımı ve davranışları araştırılmış ve (5) bu killerin çimento sanayi dışında başka alanlarda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Arazi çalışmalarında iki türlü örnek alımı gerçekleştirilmiştir. Birincisi çalışma bölgesindeki formasyonları oluşturan birimlerin belli bölgelerinden kayaçların mineralojik ve dokusal ilişkilerini saptamak amacıyla alınan kayaç örnekleri, diğeri ise çalışmanın esasını oluşturan Eosen yaşlı Kayıköy formasyonuna ait kil yataklarından farklı kot seviyelerinden alınan kayaç örnekleridir. İnceleme alanından alınan örnekler SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi bünyesinde yer alan örnek hazırlama laboratuvarında mineralojik ve kimyasal analizler için hazırlanmıştır. Bu amaçla Fritsch marka çeneli kırıcı ve Tungsten karbit öğütücü sistemli halkalı değirmen kullanılmıştır. Örnekler önce çeneli kırıcı yardımıyla 1 cm'den daha küçük bir boyuta indirgenene kadar kırılmıştır. Daha sonra kırılan bu örnekler Tungsten karbit öğütücü sisteminin diskleri arasına homojen bir şekilde dağıtılarak örneklerin ortalama sertliklerine göre belli bir devir ve süre ayarlanmış ve halkalı değirmende öğütülmüştür. Toz haline getirilen kayaç örneklerinden 10 tanesi nitrik asit (HNO_3), hidrojen florür (HF) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak mikrodalga parçalayıcı sistemde çözelti haline getirilerek jeokimyasal analizler için hazırlanmıştır. Toz haline getirilmiş olan örnekler aynı zamanda kil ayırma işlemleri ve DTA analizleri içinde kullanılmıştır. Kil ayırma işlemi yapılan örneklerde öğütme süresi ve devir parametreleri daha kısa tutulmuş ve böylece kil dışı minerallerinde kil boyutuna indirgenmesi önlenmiştir.

Çalışma bölgesinden elde edilen örneklerde sırasıyla XRD, TGA/DTA ve jeokimyasal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan analizlerin tümü SDÜ bünyesinde bulunan Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. X-Işınları Difraktometre çalışmaları Panalytical marka PW3040/X'Pert Pro model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. Toplam 10 örnekte XRD-TK (5-70º) ve 4 adet örnekte de kil fraksiyonu fiziksel ve kimyasal yöntemlerle ayrılarak XRD-KF (2-40º) çekimleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu analizler için Anot: Cu (Kα:1.5405, Diverjan slit: Slit fixed 1/4º, Anti-scatter slit: Slit fixed 1/2º, Program receiving slit: 0.50mm, Soller slit: 0.04 rad., Voltaj: 45kV ve Akım: 40mA aletsel parametreler kullanılmıştır.

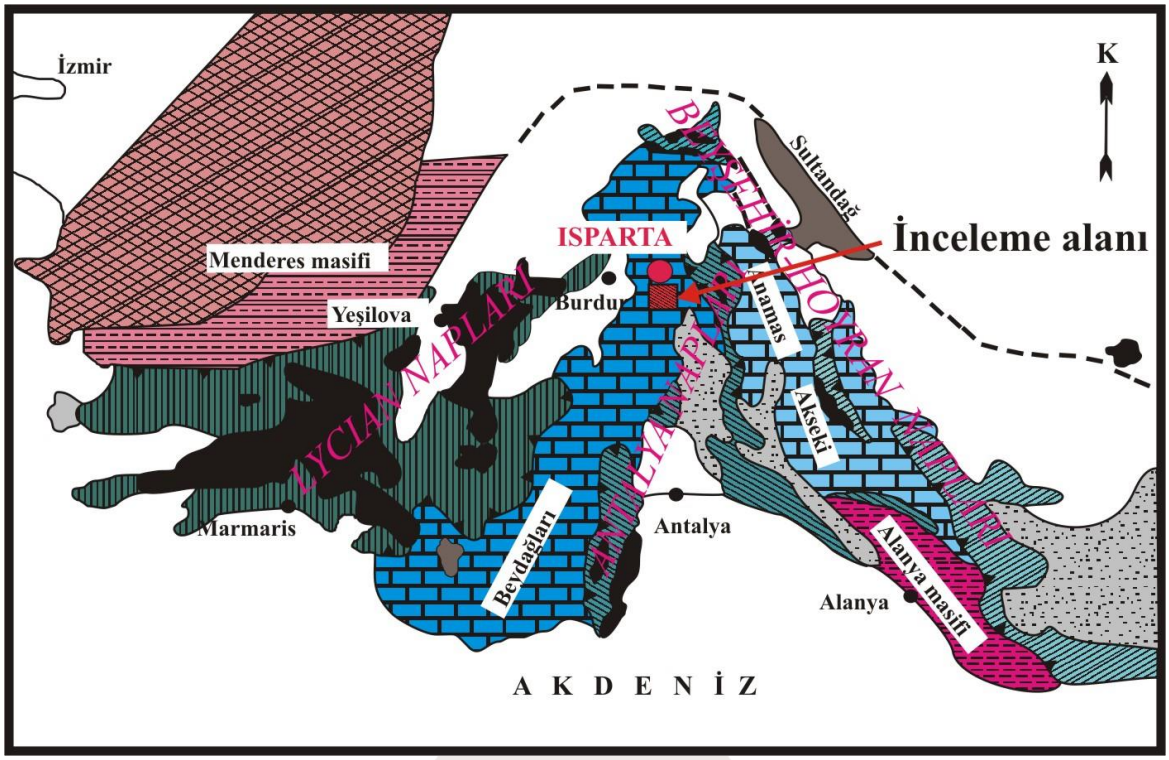
XRD-KF analizleri için kil yataklarından farklı kot seviyelerinden alınan 4 örnek kullanılmıştır. Bu örnekler kırma öğütme işlemlerinden geçtikten sonra sırasıyla yıkama, dekantasyon, asitleme, santrifüjleme, sedimantasyon (3 saat 40 dakika bekletme) ve plaketleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Plaketleme işlemi ile killerin 001 yansımalarının daha net elde edilmesi sağlanmıştır. Örneklerin plakaması kil mineraleri, difraktometrenin düzlemsel yüzeyine paralel ise bazal yansımaların şiddeti artar (Çelik-Karakaya, 2006). Elde edilen bu kil fraksiyonu (çoğunlukla <2μ) 3 ayrı işleme tabi tutulmuştur. Bunlardan ilki havada kurutulmuş haliyle normal çekim, diğeri 16 saat 60ºC'da etilen glikol buharında desikatörde bekletme, diğeri ise 400 ve 550ºC'lik fırında 1 saat ısıl işlem uygulanmasından oluşmaktadır. Şişen kil minerallerinin belirlenmesinde kullanılan birkaç yöntem daha bulunmaktadır ancak Novich ve Martin (1983)'e göre en tekrarlanabilir olanı 16 saat 60ºC'da etilen glikol buharında bekletme işlemidir.

DTA analizleri Perkin Elmer marka TG/DTA cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu analizler için kil fraksiyonu ayrılan örneklerden (<2μ) yaklaşık 20 mg alınarak, 50-1000ºC sıcaklık aralığında, dakikada 25ºC ısıtma hızı ve 200 ml/dak N_2 atmosferi kullanılarak yapılmıştır. Bazı araştırmacılar ise ~10K/dak oranları mineralojik araştırmalarda hemen hemen standart olarak almaktadır, fakat bu doğal olarak doğruluğundan ziyade çoğunlukla geçmişten gelen alışkanlıklara göre alınır (Peterson ve Swaffield, 1987). Yapılan analizlerde yaklaşık 25ºC'lik kısmen yüksek ısıtma hızının kullanılmasının nedeni, düşük ısıtma hızlarında birden fazla mineralin karakteristik veya diğer tanıtman piklerinin aynı sıcaklık aralığında gözlenmesi ve bu nedenle piklerin aşırı yayvan veya hiç gözlenememesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte toplam 10 adet örneğin jeokimyasal analizleri Perkin Elmer marka ICP-OES cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla mikrodalga parçalayıcı sistem vasıtasıyla çözünmesi sağlanan örnekler için jeokimyasal analizlerde kullanılacak elementlere göre standartlar hazırlanmış ve bu şekilde ölçümler gerçekleştirilmiştir. İnceleme alanınından alınan el büyüklüğündeki bazı örneklerden de SDÜ Jeoloji Mühendisliği bünyesindeki ince kesit laboratuvarında toplam 3 adet ince kesit yapılarak bulunan petrografik özellikleri görüntülü analiz sistemi yardımıyla incelenmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

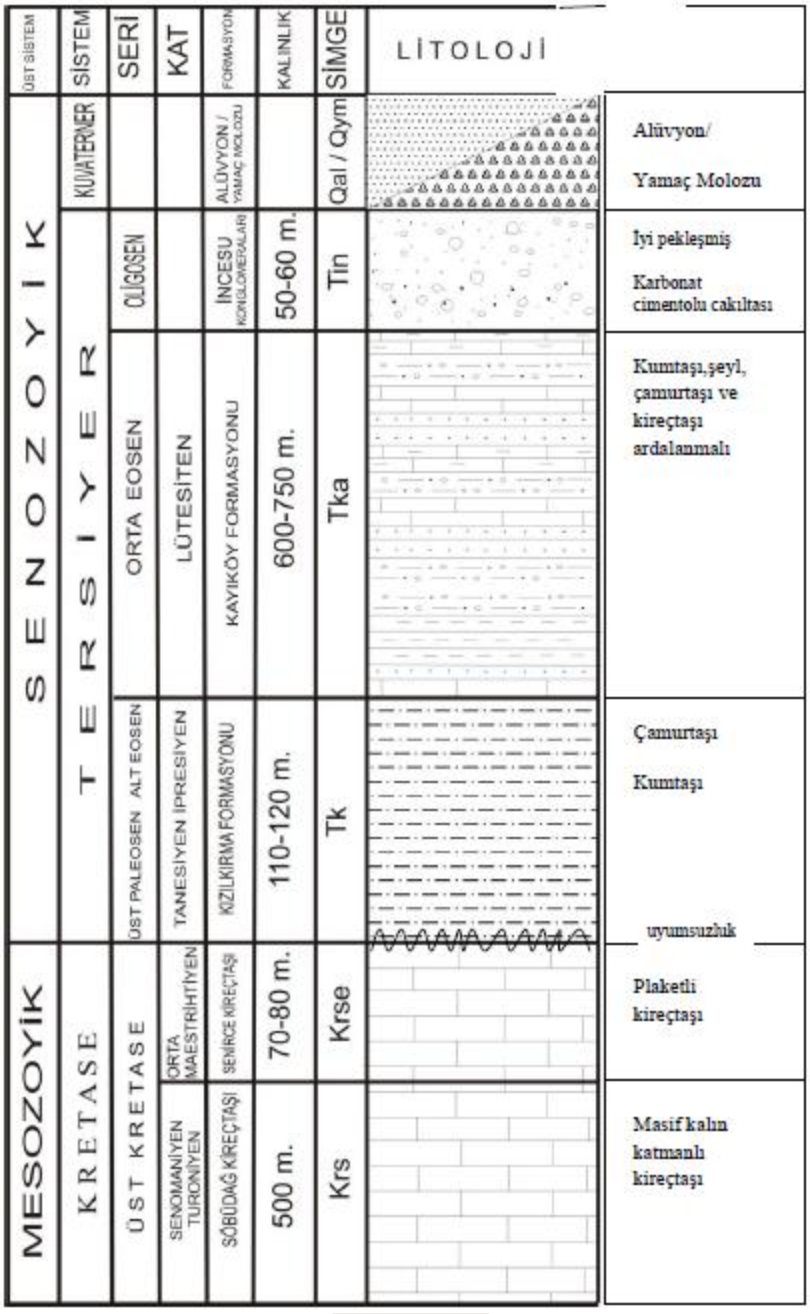
3.1. Jeolojik Konum

İnceleme alanı Antalya Körfezi kuzeyinde, Toros kuşağının kuzeye doğru yönelmiş yaklaşık ters "V" biçimli olan "Isparta Büklümü" olarak isimlendirilmiştir (Şekil 1). İnceleme alanında Üst Kretase, Tersiyer ve Kuvaterner yaşlı tortul birimler gözlenmektedir. Bunlar stratigrafik olarak Senomaiyen-Turoniyen yaşlı kalın katmanlı, masif yapılı Söbüdağı kireçtaşları, Meastrihtiyen yaşlı plaketli Senirce kireçtaşlarıı, Paleosen yaşlı Kızılkırma Formasyonu, Eosen yaşlı Kayıköy Formasyonu, oligosen yaşlı İncesu formasyonu ve Kuvaterner yaşlı alüvyon ve yamaç molozları şeklindedir (Şekil 2 ve 3). Söbüdağı kireçtaşları Isparta-Ankara karayolunun her iki tarafında olmak üzere Büyük Söbü Tepe, Küçük Söbü Tepe, Göltaş Çimento Fabrikası güneyi ve Bozanönü dolaylarına olmak üzere yaklaşık 9-10 km^2'lik bir alanda yüzeylenme verir (Şekil 2). Bu kireçtaşları litolojik olarak açık-koyu gri, bej renkli ve sıkı dokulu olup yer yer orta-kalın plaketlere rağmen masif konumdadırlar (Şekil 3). Karaman (1994) bu kireçtaşları üzerine uyumsuz olarak çalışma alanında Orta Maestrihtiyen yaşlı Senirce Formasyonunu koymuştur. Söbüdağı kireçtaşlarının taban dokanağını oluşturan kayaçlar tam olarak tanımlanamadığından kalınlığı jeolojik harita ve topoğrafya yorumlarından yaklaşık 500 m olarak tahmin edilmektedir.



Şekil 1. Çalışma alanı ve bunun tektonik olarak Isparta büklümü içindeki konumu.

Şekil 2. Çalışma alanı ve yakım çevresinin jeoloji haritası ve jeolojik enine kesitleri.



Şekil 3. Çalışma bölgesine ait genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesit.

Senirce kireçtaşları Söbü tepelerin güneybatısında, Göltaş Çimento Fabrikası, Senirce köyü ve Bozanönü köyü dolaylarında yaklaşık 4-5 km^2'lik bir alanda yüzeylenme vermektedir (Şekil 2 ve 4). Birim egemen olarak açık krem, boz renkli plaketili pelajik kireçtaşlarından oluşmaktadır. Üst seviyelere doğru kireçtaşlarının içerdiği kil oranı yükselir. Tabanda ince orta katmanlı ve sert yapılı, üst seviyelere doğru ise plaketli yer yer laminalı, nispeten daha gevrek ve kırılgandır. Birimin üst kesimlerinde sık olarak çört yumruları bulunur. Kireçtaşları çoğu kez konkoidai kırılma yüzeylidir ve stilolit yapıları içerir (Karaman, 1994).



Şekil 4. Araştırma alanının güneybatı kesimde bulunan plaketli ve mikritik özellikteki Senirce kireçtaşları.

Kızıkkırma formasyon kuzeyde Göltaş Çimento Fabrikasından başlayarak güneye doğru Söbüdağın batısındaki vadi boyunca düzgün bir şerit şeklinde yüzeylenme verir (Şekil 2). Formasyonun egemen litolojisi, açık kırmızı, bordo ve yer yer açık yeşilimsi-kirli gri renkli şeyl, kiltaşı, çamurtaşı, türbiditik kumtaşı ve killi kireçtaşı düzeyleri ile bunlarla arakatkılı çakıltaşı ve detritik kireçtaşı seviyelerinden oluşur.

Kayıköyü formasyon başlıca kuzeyde Göltaş Çimento Fabrikası ve Kızılkırma Tepe batısından başlamak üzere, daha güneye doğru Koçtepe Köyü, Kabak Tepe batısı ve Kayıköy Köyü dolaylarında olmak üzere oldukça geniş bir alanda yüzeylenme verir (Şekil 2 ve 5). Kayıköyü Formasyonu sığ denizel koşullarda oluşmuş olup kumtaşı, kumlu çakıltaşı, çakıltaşı, kırıntılı kireçtaşı ile bunlarla arakatkılı kiltaşı, killi kireçtaşı ve çamurtaşı seviyelerinden oluşur. Birim arazide açık gri, yeşil, kirli sarı renkleri gösterir. Formasyon değişik tür litolojilerin yer yer ritmik ardalanmasından oluştuğu için, yanal ve düşey yönlerde çok değişken litofasiyesler sunar. Genel olarak alt seviyelerde yaygın olarak izlenen açık yeşil, sarımsı boz ve gri renkli türbiditik kumtaşları, ince tabakalı ve yer yer kumlu çakıltaşı ve mikrokonglomera görünümündedir. Bunlar ince kesit incelemelerinde çoğunlukla kilce zengin karbonat çimento içerisinde serpantinit, çört kireçtaşı ve fosil kavkılarından oluşmaktadır.

Kayıköy Formasyonu tabanında, Kızılkırma formasyonu üzerinde uyumlu olarak bulunur (Şekil 2 ve 5). Gökçebağ dolaylarında ofiyolitli karmaşığı uyumsuz olarak örter (Karaman, 1994). Üst sınırında Gölcük formasyonunun tüfleri ve geniş alüvyonlarla örtülüdür. Karaman (1994)'e göre Burdur çevresinde bazı kesimlerde ise ofiyolitli karmaşık tarafından tektonik olarak üstlenir. Kayıköy formasyonunun kalınlığı 650-700 m olarak tahmin edilmektedir.



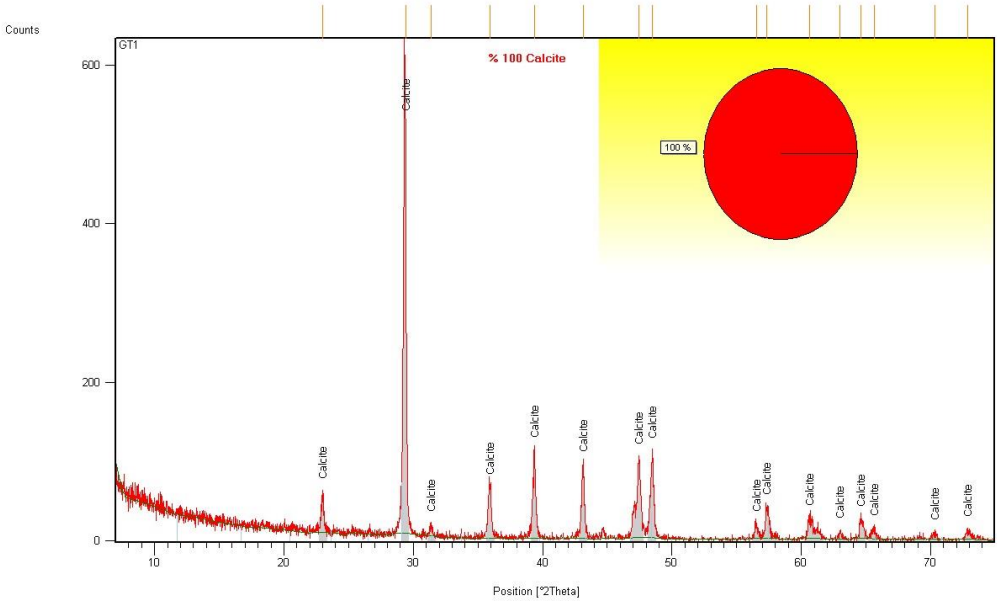
Şekil 5. Göltaş Çimento Fabrikası yakınında bulunan kil yatağının Eosen yaşlı Kayıköyü formasyonu içindeki görünümü.

İncesu konglomeraları çalışma alanının kuzey kesiminde yer alır (Şekil 2), değişik tipte kırıntılı kayaçlarla temsil edilir, açık grimsi bej renklidir, çoğunlukla masif görünümlüdür ve yer yer orta kagtmanlı kayaçlardan oluşmaktadır. Bu konglomeraları oluşturan çakılların önemli bir bölümünü kireçtaşları oluşturmaktadır. Buna ek olarak çört, kumtaşı, diyabaz ve serpantinitler çakılların bu birim içinde bir kısmını meydana getirmektedir.

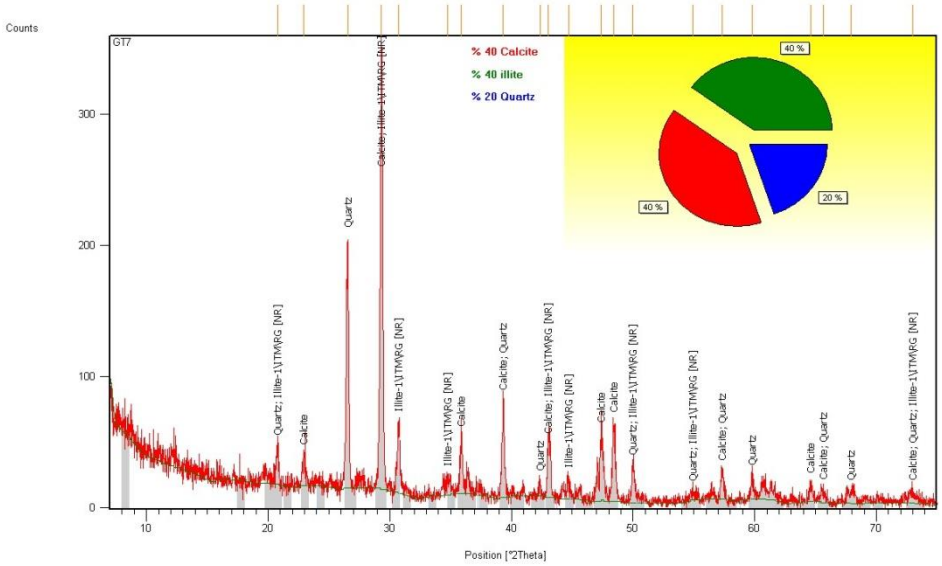
İnceleme alanının çeşitli kesimlerinde alüvyon, yamaç molozu ve özelikle Isparta ovasında birikinti konileri bulunmaktadır (Şekil 2). Inceleme alanının doğu kesiminde bulunan Isparta ovası yer yer 150 metreden fazla kalınlığa sahip alüvyonlarla örtülüdür. Bu alüvyonları malzeme sağlayan birimler kireçtaşları, ofiyolitli karmaşık, denizel klastik seri ve Gölcük volkanizması ürünleridir.

3.2. Yöre Killerinin Mineralojisi

XRD-TK analizleri üç adedi kireçtaşlarında ve 7 adedi killerde olmak üzere toplam 10 adet örnekte yapılmıştır. Bu analizler için 2Θ: 7-75º arası taranarak XRD difraktomları elde edilmiştir. Özellikle kil içeriği yüksek lokasyonlardan elde edilen kayaç örnekleri çeneli kırıcı ve değirmen kullanılarak toz haline getirilmiştir. Daha sonra çeyrekleme yapılarak herhangi bir işleme tabi tutulmadan XRD-TK çekimleri yapılmıştır (Şekil 6 ve 7). Çalışma alanının kuzey kısmında yüzlek veren ve Göltaş Çimento Fabrikası tarafından çimento elde edilmesinde kireçtaşı olarak kullanılan Senirce kireçtaşları XRD tüm kayaç analizlerinde beklenildiği gibi mineralojik olarak sadece kalsitten oluşmaktadır. Göltaş Çimento Fabrikası Eosen yaşlı Kayıköyü formasyonu içinde bukunan kil yatağından alınan örneklerde genellikle kalsit, kuvars ve kil minerali olarak illit tespit edilmiştir. Alınan örneklere göre bu minerallerin türü ve miktarı da değişiklik göstermektedir. Chung (1974) yöntemi (RIR: Reference Intensity Ratio) baz alındığında tüm örneklerdeki İllit oranının % 15-30 arasında olduğu belirlenmiştir.

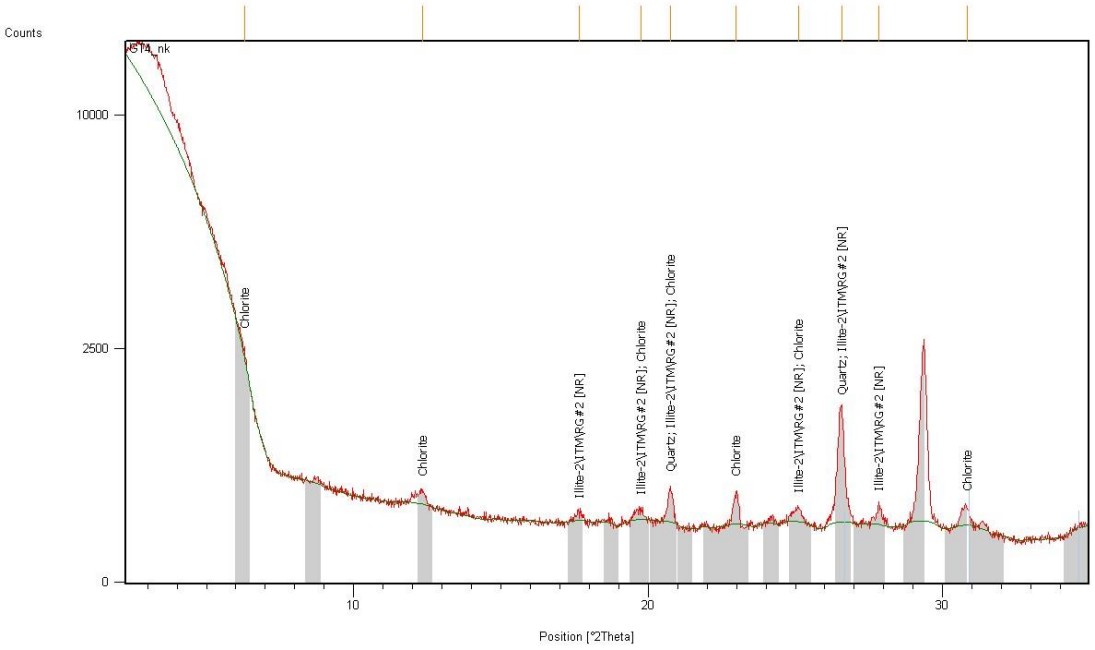


Şekil 6. Kireçtaşı GT-1 örneğine ait XRD-TK difraktomu (kalsit).

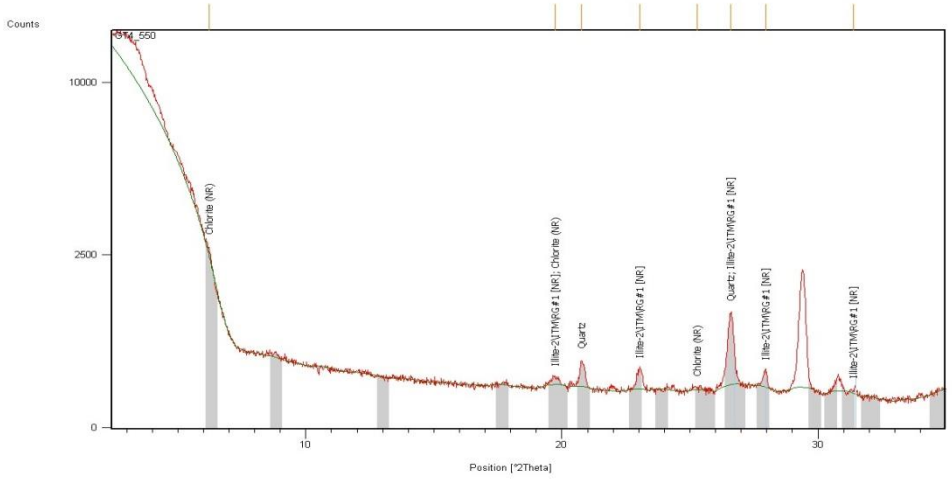


Şekil 7. GT-7 örneğine ait XRD-TK difraktomu (kalsit, kuvars, illit).

Kil fraksiyonu ayrılan örneklerde normal koşullarda çekilen XRD-difraktomunda egemen mineral olarak İllit bulunmaktadır. Aynı şekilde etilen glikol ve 550 °C sıcaklıkta muamele edilen kayaçlarda da aynı durum izlenmektedir (Şekil 8 ve 9). d_{001} yansıması 14.47-14.95 Aº arasında değişen değerler Ca-smektitin varlığını işaret etmektedir (Brindley ve Brown, 1980). İllit mineralini takiben klorit minerallerine rastlanmıştır. Aynı zamanda kil fraksiyonu ayrılan tüm örneklerde kuvars ve kalsit mineralleri de bulunmaktadır. 2µ'dan küçük fraksiyonda fazla miktarda kuvars bulunması, numune hazırlama tekniğinden kaynaklanır ve buzul kayaçların tozundan veya diyatome veya radyolarya gibi çoğunlukla genç kayaçlarda bulunan orjinal iskeletini opalin silikanın oluşturduğu silisli mikrofosillerden kaynaklanır (Karakaya, 2006). Kalsit mineralinin de ortamda bulunması kil ayırımı tekniğinden kaynaklanabilir.

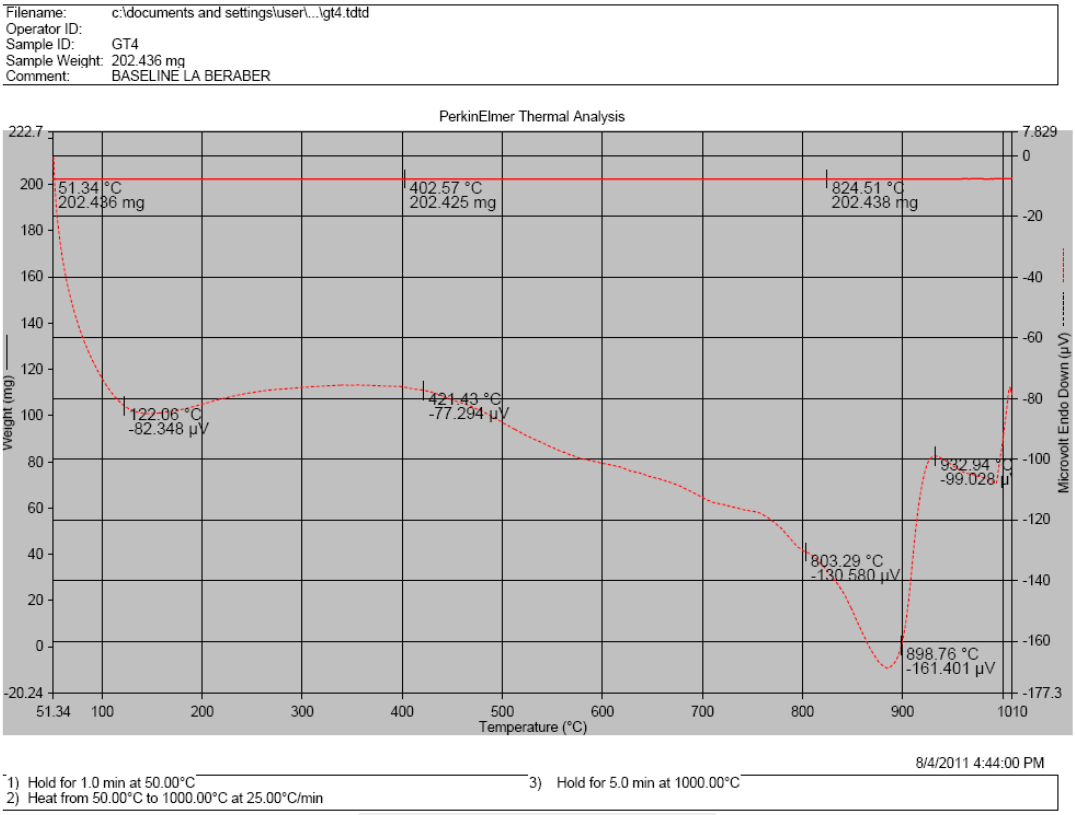


Şekil 8. GT-4 örneğine ait normal koşullarda çekilmiş XRD-KF difraktomu (illite, klorit, kuvars, kalsit).



Şekil 9. GT-4 örneğine ait 550 °C sıcaklıkla muamele edilmeden sonra çekilmiş XRD-KF difraktomu (Illit, Klorit, kuvars, kalsit).

Bu çalışma kapsamında GT-4 örneğinde sistematik kil ayrımı yapılmış ve daha sonra bu killerin normal koşullarda, etilen glikol ile muamelesi sonrasında ve 550 °C sıcaklık altında kalması sonrasında XRD kil fraksiyonu difraktogramları çekilmiş ve bunlar değerlendirilmiştir. Arazi çalışmaları sınasında alınan 10 adet örnekten ençok kil minerali içeren birinin (GT-4) TG/DTA diyagramı çekilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. GT4 örneğine ait normal koşullarda çekilmiş kil fraksiyonu DTA analizi

Bu diyagramda 122.06 °C sıcaklığında ortaya çıkan endotermik pikin doğrudan illiti karaktarize ettiği düşünülmektedir. İllitler çoğunlukla 550 ºC üzerindeki dehidroksilasyon pikleri ile tanınırlar (Bor, 2008). İllitten hidroksilin ayrılması ortalama 400 ºC'da başlar ve 900 ºC'ye kadar devam edebilir (Özpınar vd., 2006). Bu açıdan GT-4 örneğine ait 421,43 ºC ve 803 °C sıcaklıklar da endotermik pikler illit mineraline ait dehidroksilasyon pikleridir. XRD difraktomlarında tespit edilmesine rağmen Kuvars mineraline ait polimorfik değişimi karakterize eden yaklaşık 573 ºC'deki ekzotermik piklerin gözlenememesi hem ısıtma hızının yüksekliğinden hem de illit ve klorit gibi minerallerin ana endotermik piklerinin 500-600 ºC arasında olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen DTA eğrileri genel olarak yorumlandığında XRD analizlerinden elde edilen mineralojik tanımlamalar ile uygunluk göstermektedir.

3.3. Jeokimya

Jeokimyasal analizler Süleyman Demirel Üniversitesi Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi bünyesinde yer alan ICP-OES cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla toplam 10 örnekte CaO, SiO_2, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O, MnO, TiO_2, P_2O_5 ve ateş kaybı değerleri tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). Bu jeokimyasal analiz sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde killerin jeokimyası ile karşılaştırma amacıyla alınan kireçtaşı örneklerinde (GT-1, GT-2 ve GT-3) CaO değerleri % 50,33 ile % 53,23 arasında, MgO değerleri % 0,19 ile % 1,34 arasında, Al_2O_3 değerleri % 0, 11 ile % 0,46 arasında, Fe_2O_3 değerleri % 0,06 ile % 0,31 arasında, SiO_2 değerleri % 0,65 ile % 3,92 arasında ve ateş kaybı değerleri de % 42,43 ile % 44,65 arasında değişim göstermektedir (Çizelge 4.2) . Bunun yanında bir başka örnek (GT-5) CaO % 42,21, MgO % 0,79, Al_2O3 % 1.11, Fe2O3 % 0,99, SiO2 % 17,91 ve ataş kaybı % 36,33 değerleri ile temsil edilmektedir. Jeokimyasal analiz ve XRD toplam kayaç analizi bu örneğin daha çok kil içeren kireçtaşı olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı şekilde bu elemente ait SM: 8,5 ve AM: 1,12 değerleri bu örneğin diğer kil oranı fazla olan örnekler ile kıyaslandığında daha çok kireçtaşı içeriği fazla olan örnek olarak ortaya çıktığı görülecektir.

Çizelge 1. Çalışma bölgesinden alınan kil örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları (S.M.: Silikat Modülü, A.M.: Alüminyum Modülü).

Sıra no	Örnek	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Al_2O_3 (%)	MnO (%)	Fe_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	SiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	Ateş kaybı	Toplam (%)	SM	AM
1	GT-1	52,96	0,19	0,01	0,04	0,11	0,02	0,06	0,01	0,65	0,02	44,65	98,72	-	-
2	GT-2	50,33	1,34	0,1	0,07	0,46	0,13	0,31	0,02	3,92	0,02	42,43	99,14	-	-
3	GT-3	53,23	0,23	0,01	0,03	0,13	0,03	0,12	0,01	1,07	0,02	43,71	98,58	-	-
4	GT-4	23,73	3,62	0,4	1,15	5,57	0,04	2,8	0,29	34,28	0,04	26,54	98,46	4,09	1,99
5	GT-5	42,21	0,79	0,12	0,16	1,11	0,04	0,99	0,09	17,91	0,01	36,33	99,75	8,5	1,12
6	GT-6	24,5	2,12	0,4	1,12	8,99	0,03	2,23	0,27	32,14	0,04	26,25	98,09	2,86	4,03
7	GT-7	21,42	3,19	0,34	1,26	7,87	0,04	2,84	0,31	35,5	0,07	25,24	98,08	3,32	2,77
8	GT-8	22,33	3,08	0,29	0,93	7,44	0,04	2,43	0,25	35,97	0,04	26,03	98,82	3,64	3,06
9	GT-9	24,96	3,22	0,27	0,98	5,47	0,04	2,48	0,25	32,85	0,04	28,58	99,12	4,13	2,21
10	GT-10	22,29	3,21	0,32	1,19	7,35	0,04	2,84	0,28	34,52	0,04	26,64	98,72	3,38	2,58

6 adet yüksek oranda kil içeren örneklerde CaO değerleri % 21,42 ile % 24,50 arasında değişmektedir. Bu CaO değerleri bu kayaçların içerdiği kalsit mineralinden kaynaklanmaktadır. Bu durum XRD toplam kayaç analizleri ile doğrulanmaktadır. Aynı şekilde bu kil örneklerinde MgO değerleri % 2,12 ile % 3,62 arasında değişmektedir. Bu değerler bu kayaçlar içinde az miktarda bulunan dolomit minerali fazına dayanmaktadır. 6 adet kil örneğinde Al_2O_3 değerleri % 5,47 ile % 8,99 arasında değişmekte olup bu değerler daha çok kil minerali olan illite dayanmaktadır. Ayrıca bu kayaçlarda bir miktar da feldspat mineralinin de bulunması olağandır. Bu altı adet örnekte Fe_2O_3 değerleri % 2,23 ile 2,84 arasında değişmekte olup bu kayaçlarda minör veya aksesuar halde bulunan ankerite bağlı olabilir. Aynı şekilde 6 adet örnekte SiO_2 değerleri incelendiğinde bu değerler % 32,14 ile % 35,97 arasında değişmektedir. Bu değerler kayaçlar içinde bulunan kuvars ve kil minerali fazlarıyla bilindiği üzere ilişkili olmaktadır. Ateş kaybındaki bu yüksek değerler (% 25,24-28,58) alınan kil örneklerinin büyük bir olasılıkla yüksek oranda kalsit ve dolomit mineral fazı ihtiva ettiğini göstermektedir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Göltaş Çimento Fabrikası ve yakın çevresinde gereçekleştirilen bu çalışma çerçevesinde yaklaşık olarak 37 km^2'lik bir alanın kaya birimleri tanımlanarak formasyon sınırları tespit edilmiş ve alanın 1:25.000 ölçekli jeoloji haritası ve farklı düşey ölçeklerde jeolojik enine kesitleri hazırlanmıştır (Şekil 2). Buradan ortaya çıkan sonuca bağlı olarak çalışma alanında en yaşlı kayaçları Senomaniyen-Turoniyen (Üst Kretase) yaşı ve yaklaşık 500 m kalınlığı ile Söbüdağı kireçtaşları oluşturmaktadır. Bu kayaçların altlayan birim bilinmemektedir. Bu kayaçların üzerine uyumlu olarak Orta Meastrihtiyen yaşlı ve 70-80 m kalınlıkta olan Senirce kireçtaşları gelmektedir. Üst Paleosen-Orta Eosen yaşlı ve 110-120 m kalınlıkta olan Kızılkırma formasyonu Senirce formasyonunu uyumsuz olarak örterek bir devrin kapanım bir başka devrin başlangıcına işaret etmektedir. Bu bir devrin başlangıcına işaret eden formasyon 650-700 m kalınlıkta olan ve kil yatakları içeren Orta Eosen yaşlı Kayıköyü formasyonu tarafından örtülür. Bu formasyonun üzerine uyumsuz olarak 50-60 m kalınlığı olan Oligosen yaşlı İncesu konglomeraları gelir. Kuvaterner zamanında tüm bu formasyonlar uyumsuz olarak alüvyon ve yamaç molozu tarafından üzerlenmektedir.

Çalışılan alandan kil mineralojisi ve killi kayaçların jeokimyasının tanımlanması amacıyla toplam 10 adet kayaç örneği alınmıştır (Çizelge 1). Bu kayaç örneklerinin üç adedi Senirce kireçtaşlarından alınmış olup jeokimyasal analiz sonuçlarının da doğruladığı gibi mineralojik olarak sadece kalsitten oluşmaktadır. Bu alınan örneklerden biri (GT-5) yüksek miktarda kalsit ve az miktarda CaO içermekte olup az kil içeren kireçtaşından oluşmaktadır. Diğer 6 adet örnek kalsit, kuvars ve kil minerali olarak illit içermektedir. Bu sonuçları aynı zamanda jeokimyasal analizler doğrulamaktadır. Kayıköyü formasyonundan alınan örneklerde gerçekleştirilen jeokimyasal analizlerde CaO kalsit, MgO dolomit, K_2O illit, Al_2O_3 kil mineralleri, Fe_2O_3 ankerit, SiO_2 kuvars ve yüksek ateş kaybı değerleri karbonatlı

minerallere bağlı olarak gelişmektedir. Kil fraksiyonu ayrılan 6 adet örnekte gerçekleştirilen termal analiz sonuçlarında illit mineral fazına ait pikler tanımlanarak bu sonuçların XRD sonuçları ile uyum sağladığı görülmüştür. Jeokimyasal analiz sonuçlarından elde edilen veriler çimento hammaddesi olarak kullanılan üründe istenilen sınır değerlerle karşılaştırıldığında MgO değerlerinin % 2.12-3.62 değerleri arasında olduğu ve tüm örneklerde sınır değerler (Max.: % 5) içerisinde kaldığı, buna karşın Al_2O_3 değerlerinin % 5.47-8.99 arasında olduğu ve tüm örneklerde sınır değerin(min.: %4) altında kaldığı gözlenmektedir. Bununla birlikte maksimum % 31 civarında olması istenen SiO_2 değerlerininde % 25,24-28.58 değerleri arasında olup arzulanan değer ile bir uyumlulk göstermektedir. Çimentoda kullanılacak malzemede miktarı sınırlandırılmış olan diğer bir bileşik olan alkali değerleri tüm örneklerde istenen sınırlar içerisinde (max.: % 2) yer almaktadır. Normal portland çimentosu için kabul edilebilir max. SO_3 içeriği ≤ % 3.5 olup tüm örneklerde çıkan sonuçlar % 0,05'in altında ve standartlar içerisinde yer almaktadır. Jeokimyasal sonuçlardan SiO_2, Fe_2O_3 ve Al_2O_3 değerlerinin kullanılmasıyla oluşturulan silikat ve alüminyum modulleri hesaplanmıştır. Standartlarda 1,9-3.2 arasında olması istenen ancak Türk çimento işletmelerinde kabul edilen sınır değerler 2.2-2.6 olan silikat modülleri, örneklerde 2.86 ile 4.13 arasında olup standart değer aralıklarıyla biraz uyumluluk göstermektedir. Alüminyum modülü ise standartlarda 1.0-4.0 arasında olup Türk çimento fabrikalarında uygun ve kabul edilebilir değerler 2.2-2.6 arasındadır. Genel standartlar baz alındığında 6 adet örnek 1,99 ile 4,03 arasında alüminyum modülü göstermektedir ve bu değerler eşit yaklaşık olarak verilen standartlara yakınlık göstermektedir. Bu da Türk çimento işletmelerinde kullanılması uygun görülen alüminyum modulü gözönünde bulundurulduğunda ise tüm örneklerdeki alüminyum modülünün standartlara uygun seviyede bulunduğu sonucuna varılmaktadır.

4. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen 2876-YL-11 numaralı "Isparta kuzeyinde Eosen yaşlı birimler içinde yer alan kil yataklarının jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin araştırılması" adlı araştırma projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

5. KAYNAKLAR

Bailey, S. W., 1980, Structures of layer silicates: in: Brindley, G. W. and Brown, G. (eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Monograph 5, Mineralogical Society, London, p. 1-123.

Bor, E., 2008, İğdecik yöresi (Isparta) Eosen yaşlı kil yataklarının endüstriyel hammadde olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 60 S.

Chung, F.H., 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns, I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis, J. Appl. Cryst, 7, 513-519.

Çelik-Karakaya, M., 2006. Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri. 640s. Ankara.

DPT, 2007, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2007. Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Yayın No: DPT: 2739-ÖİK:690, 15-17, Ankara.

Karaman, M. E., 1994. Isparta-Burdur arasının jeolojisi ve tektonik özellikleri. TJK Bülteni, 119-134. Ankara.

Novich, B. E. and Martin, R. T., 1983, Solvation methods for expandable layers. Clays clay minerals 31, 235-238.

Özpınar, Y., Hançer, M. ve Semiz, B., 2006, Belevi (Çal) kil yatakları, Çal Sempozyumu, 1-3 Eylül 2006, Pamukkale Üniversitesi, Denizli. 2006.

Peterson, E. and Swaffield, R., 1987. Thermal analysis, 99-132, in: a handbook of determinative methods in clay mineralogy, (Wilson, M.J., ed.), Blackie, London.

Yeşilvadi-Şile Kil Yataklarının Mineralojik, Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonlarının Teknolojik Özelliklerine Olan Etkisi

The Influence of the Mineralogical, Physical, and Chemical Characteristics of the Yeşilvadi–Şile Clay Deposits on Their Technological Properties

Serpil Gül Yılmaz Geredeli[1*], Mustafa Kumral[1], Amr Abdelnasser[1], Muhittin Karaman[1], Mustafa Kaya[1], Sercan Öztürk[1], Adnan Geredeli[2]

[1]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, Maslak, İstanbul, Türkiye*
[2]*Minet Min. En. ve Tek. Ürü. San. ve Tic. Ltd. Şti., Kadıköy, İstanbul, Türkiye*
**Sorumlu yazar: geredeliserpil@gmail.com*

ÖZET

Yeşilvadi killeri, başta seramik sanayisi olmak üzere birçok endüstriyel alanda değerlendirilebilecek önemli bir hammadde potansiyeline sahiptir. Çalışma alanındaki kil istifi, temelde Üst Kretase yaşlı volkanik katkılı flişin (andezit) yüzeysel alterasyonu sonucu oluştuğu düşünülen GE-7 nolu in-situ kil seviyesi ile başlamakta ve bunun üzerinde yer alan GE-1, GE-2, GE-3, GE-4, GE-5, GE-6 ve GE-8 nolu sedimanter kil seviyeleri ile devam etmektedir. Stratigrafik konumları belirlenen sekiz farklı kil seviyesi; X-ışını floresans (XRF), X-ışını kırınımı (XRD) ve petrografik mikroskopi yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve killerin mineralojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. İncelenen killerin mineralojik bileşiminin başlıca düzensiz kaolinit ve illitten, daha az miktarlarda ise smektit ve/veya kloritten oluştuğu belirlenmiştir. Kil minerallerine eşlik eden başlıca kil dışı mineraller ise kuvars, kuvarsit, feldispat ve yer yer altere feldispat ile demir içeren siderit, hematit ve limonit olarak belirlenmiştir. En derinde yer alan in-situ GE-7 kil seviyesi, özellikle yüksek kaolinit içeriği ile diğer seviyelerden ayrılırken, üst seviyelerde genel olarak kaolinit–illit birlikteliğinin baskın olduğu tespit edilmiştir. Mevcut istifin sekiz farklı kil seviyesinden alınan ekonomik kil örneklerinin mineralojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiş ve bu özelliklerin plastisite, tane boyu dağılımı, su emme, pişme küçülmesi, pişme rengi ve döküm davranışı gibi teknolojik özellikler üzerindeki doğrudan etkileri ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: *Kaolinit-illit, smektit-klorit, siderit, in-sitü kil*

ABSTRACT

The Yeşilvadi clays have significant potential as a raw material for various industrial applications, particularly in the ceramic industry. The clay succession in the study area begins with the GE-7 in-situ clay layer, which is considered to have formed mainly through the surficial weathering of Upper Cretaceous volcanic-bearing flysch (andesite), and continues upward with the GE-1, GE-2, GE-3, GE-4, GE-5, GE-6, and GE-8 sedimentary clay layers. Eight stratigraphically constrained clay layers were investigated using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and petrographic microscopy, allowing their mineralogical, chemical, and physical characteristics to be comprehensively characterized. The mineralogical composition of the investigated clays is dominated by disordered kaolinite and illite, with minor amounts of smectite and/or chlorite. The principal non-clay minerals accompanying the clay minerals include quartz, quartzite, feldspar, locally altered feldspar, and Fe-bearing minerals such as siderite, hematite, and limonite. The lowermost in-situ GE-7 clay layer is distinguished from the overlying layers by its particularly high kaolinite content, whereas the upper layers are generally characterized by a main kaolinite–illite assemblage. The mineralogical, chemical, and physical properties of the economic clay samples collected from the eight clay layers of the succession were evaluated in detail, and their direct effects on key technological properties, including plasticity, particle-size distribution, water absorption, firing shrinkage, firing colour, and casting behaviour, were determined.

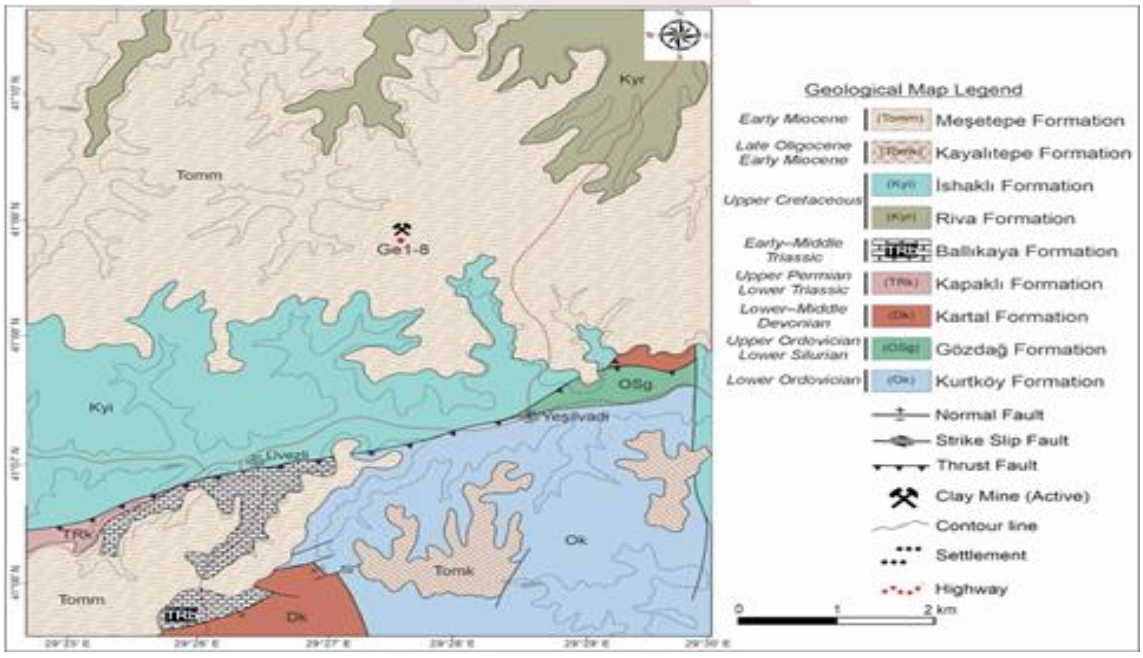
Keywords: *Kaolinite–illite, smectite–chlorite, siderite, in-situ clay*

1. GİRİŞ

Killerin tükenmesi ve yüksek kaliteli kil kaynaklarının giderek azalması, mevcut kil kaynaklarının daha bilinçli ve etkin biçimde rezervlerin değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Killerin yalnızca rezerv miktarı açısından değil; mineralojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin teknolojik özellikleri açısından etkisi ayrıntılı olarak tanımlanması aynı şekilde büyük önem taşımaktadır. Bu yaklaşım, doğal kil kaynaklarının sürdürülebilirliğine katkı sağlamanın yanı sıra, hammadde ithalatının azaltılması, katma değerin artırılması ve ülke ekonomisine daha fazla katkı sağlanması açısından da stratejik bir öneme sahiptir. Öte yandan, dünya nüfusundaki artış ve buna paralel olarak inşaat sektörünün gelişimini sürdürmesi, kil tabanlı seramik ürünlere olan ihtiyacın devam edeceğini göstermektedir.

Şile havzasındaki kil yatakları bu anlamda, büyük ölçüde volkanik malzemenin alterasyonu ve ardından gerçekleşen sedimantasyon sonucunda oluşmuş, bölgenin ekonomik açıdan en önemli alt kil (underclay) yataklarını temsil etmektedir (Ece vd., 2003; Özdamar vd., 2007; Yılmaz vd. 2026). Bu nedenle, söz konusu kil yatakları düşük kuruma ve pişme rötreleri ile yüksek refrakterlik gibi seramik üretimine uygun özellikleri nedeniyle ekonomik açıdan önem taşımakta ve yeraltı ortamında organik asitlerle etkileşim sonucunda diyajenetik alterasyona uğramaya devam etmektedir (Özdamar vd., 2007; Şans vd., 2025). Bu doğrultuda, çalışma konusu olan mevcut istifin sekiz farklı kil seviyesinden alınan ekonomik kil örneklerinin mineralojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiş ve bu özelliklerin kil örneklerinin teknolojik davranışları üzerindeki doğrudan etkisi ortaya konulmuştur.

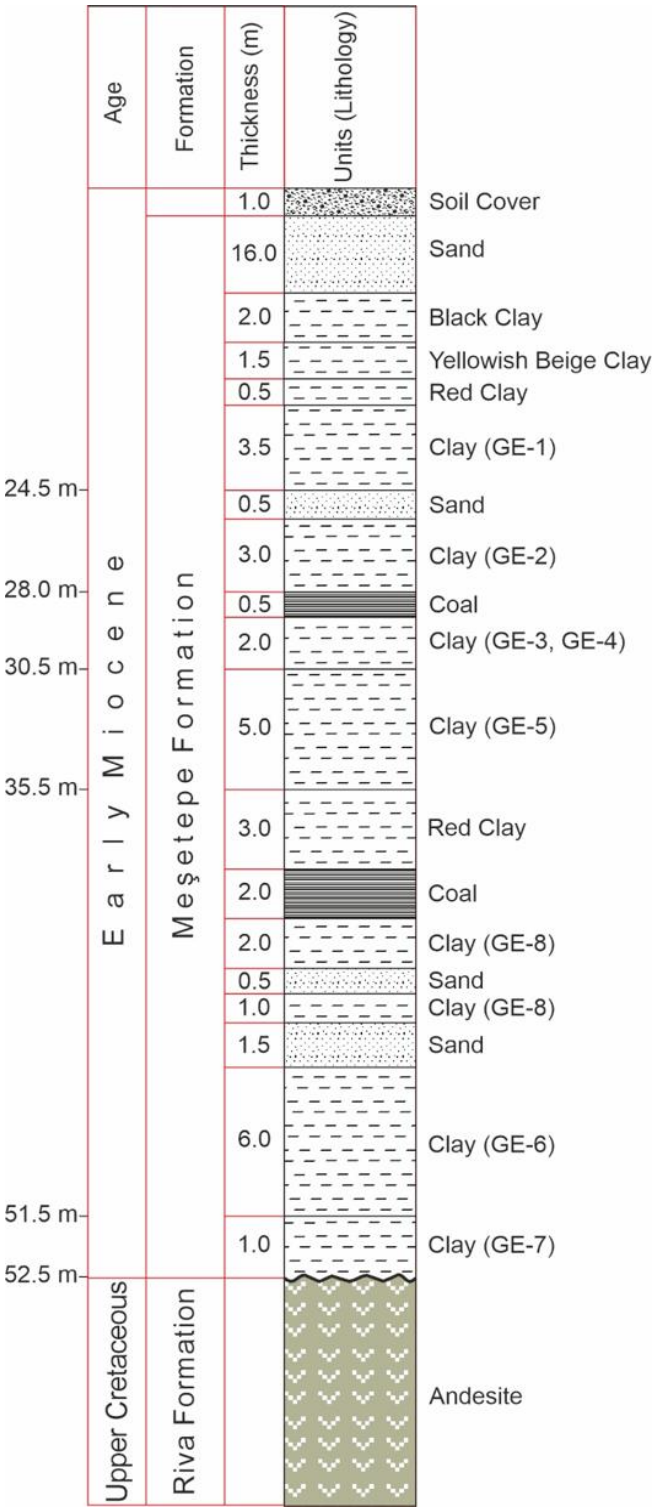
2. BÖLGESEL JEOLOJİK



Şekil 1. Yeşilvadi bölgesinin jeoloji haritası (Duru ve Pehlivan (2010), Pehlivan ve Duru (2010) ve Özgül (2011)

İstanbul'un doğusunda yer alan Şile havzası, Türkiye'nin kuzeybatısındaki Batı Pontidler içinde tanımlanan bir tektonik birim olan İstanbul Zonu sınırları içerisinde bulunmaktadır (Şekil 1) (Şengör ve Yılmaz, 1981; Yılmaz vd., 1997). Jeolojik tarihi boyunca İstanbul Zonu, büyük ölçüde Avrasya kıtasının kenarının bir parçası olarak davranmış ve stratigrafik ile yapısal özellikleri; sedimanter, magmatik ve tektonik olayların karmaşık bir şekilde bir araya gelmesini yansıtmıştır (Şengör ve Yılmaz, 1981; Okay vd., 1994).İstanbul Zonu'nun temelini, Neoproterozoyik yaşlı metamorfik kayaçlar oluşturmakta ve bunların üzerinde uyumsuz olarak Ordovisiyen'den Karbonifer'e kadar uzanan

transgresif Paleozoyik sedimanter istif yer almaktadır (Özgül, 2012; Lom vd., 2016). Batı Pontidler içinde gelişmiş Şile havzası, Kreatese sonrası Neojen döneminde yoğun sedimantasyonun geliştiği bir çökelme havzasıdır.



Şekil 2. Yeşilvadi bölgesindeki sedimanter birimlerin genelleştirilmiş stratigrafik istifi.

Tüm bu stratigrafik istif, farklı tektonik evreler boyunca değişen derecelerde kıvrımlanma, faylanma ve magmatik sokulumlardan etkilenmiştir (Şekil 1). Çalışma sahasının da içinde bulunduğu Miyosen yaşlı gölsel kil çökelleri, Kretase yaşlı andezit, bazaltik andezit, bazaltlar ve nadiren dasitler üzerinde uyumsuz olarak yer alırlar. (Yavuz vd., 2025).

Bu çalışmada yaklaşık 770 hektarlık bir alanı kapsayan ve Sofular, Sahilköy, Üvezli ve Yeşilvadi köyleriyle sınırlanan havzaya ilişkin MTA haritasından 1/ 25 000 ölçekli jeoloji haritasında ruhsatlı alanından ve sondaj verilerinden yararlanılarak stratigrafik istif hazırlanmıştır (Şekil 1 ve 2).Yapılan jeokimyasal çalışmaları sonuçlarına göre volkanik kayaçların genellikle kalkakalan nitelikte kabuksal kökenli olup, plakaların birbirlerine yaklaşmaları ile meydana gelen kompresyonel tektonik rejimde gelişen bir yitim zonundan türeyen ada yayı volkanitleri içinde yer aldıkları düşünülmüştür (Bulut vd, , 1981; Yeniyol ve Ercan 1990; Yılmaz vd., 2026).

Bölgenin Neojen'in karasal havzalarını temsil eden kömür, kum ve kil formasyonları, çalışma alanının stratigrafik istifini oluşturmaktadır. İstifin en altında, üstte yer alan sedimanter killere göre daha düşük rezerve sahip olan ve temelde Üst Kretase yaşlı volkanik katkılı flişin (andezit) yüzeysel alterasyonu sonucunda oluştuğu düşünülen GE-7 nolu in-situ kil ile başlanmaktadır. Bu in-situ kilin üzerinde ise GE-1, GE-2, GE-3, GE-4, GE-5, GE-6 ve GE-8 nolu sedimanter killer yer almaktadır. Söz konusu sedimanter kil seviyeleri, farklı boyutlardaki kırıntılı malzemenin sedimenter çamurlarla birlikte taşınarak çökelmesi sonucunda oluşan tabakalardan oluşmuştur.

Bölgede X-ışını difraktometresi (XRD) ve mikroskobik incelemeler sonucuna göre in-sitü kilin kil boyutlu bileşenine kaolinit, sedimanter killerine ise ağırlıklı olarak kaolinit, illit ve çok daha az oranda smektit ve/veya klorit bileşenli karışık tabakalar eşlik etmektedir. Kil minerali dışında genel olarak kuvars, kuvarsit, feldspat (yer yer de altere feldspat şeklinde), demir bileşenleri başlıca siderit, hematit ve limonit mineralleri eşlik etmektedir. Bu istifin oluşumunu kontrol eden başlıca faktörler şunlar olmuştur: (1) sediman kaynağı, (2) çökelim sırasındaki ve sonrasındaki tektonik yükselme ve iklim koşulları, (3) gömülme diyajenezi ve (4) kritik zon içerisindeki yüzey ayrışmasına bağlı yani oksidasyon ve hidroliz reaksiyon değişimleridir (Yavuz ve diğ., 2025; Yılmaz ve diğ., 2026).

3. DENEYSEL METODLAR ve BULGULAR

3.1. Kimyasal Analizler

Kil numunelerinin kimyasal bileşimlerinin teknolojik (endüstriyel) özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla X-Ray Floresans (XRF) yöntemi kullanılarak majör element/oksit analizleri gerçekleştirilmiştir. XRF kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Çalışma alanına ait killerin XRF kimyasal major element analiz sonuçları.

Oksit Birleşen	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4	GE-5	GE-6	GE-7	GE-8
SiO_2	63,10%	56,40%	57,89%	57,18%	55,55%	52,56%	49,19%	55,55%
Al_2O_3	21,11%	24,27%	25,81%	25,50%	25,41%	26,10%	33,53%	25,84%
K_2O	2,68%	2,76%	3,13%	3,41%	3,31%	3,51%	0,44%	3,98%
Na_2O	0,08%	0,13%	0,09%	0,10%	0,12%	0,11%	0,00%	0,08%
MgO	1,09%	1,01%	0,73%	0,92%	1,07%	1,04%	0,38%	1,11%
CaO	0,29%	0,26%	0,17%	0,19%	0,19%	0,26%	0,11%	0,08%
Fe_2O_3	2,37%	3,96%	2,70%	2,71%	4,19%	5,54%	2,07%	2,64%
TiO_2	1,34%	1,43%	1,31%	1,47%	1,30%	1,23%	1,33%	1,31%
MnO	0,01%	0,02%	0,01%	0,01%	0,02%	0,03%	0,01%	0,01%
SO_3	0,36%	0,04%	0,08%	0,07%	0,10%	0,11%	0,06%	0,02%
P_2O_5	0,04%	0,05%	0,08%	0,05%	0,04%	0,05%	0,03%	0,04%
BaO	0,07%	0,13%	0,09%	0,10%	0,09%	0,09%	0,00%	0,11%
ZrO_2	0,05%	0,04%	0,04%	0,05%	0,04%	0,04%	0,04%	0,04%
A.Z.	7,38%	9,42%	7,81%	8,19%	8,52%	9,28%	12,79%	9,16%

Çizelge 1'de yer alan SiO_2 oranı %49,19-63,10 aralığında, Al_2O_3 oranı %21,11-33,53 aralığında değişim gözlenmiştir. SiO_2 ile Al_2O_3 arasında matematiksel bir ilişki olup SiO_2 yüksek iken Al_2O_3 oranı düşmektedir (Çizelge 1). Özellikle GE-1 ve GE-7 nolu numunelerde bu farklılığı görmek mümkündür. GE-7 nolu numunesi diğer kil numunelerine göre Al_2O_3 değeri (%33,53) en yüksek değere sahip kaolinit mineral içeriğini, SiO_2 değeri (%49,19) ise en düşük değere sahip en düşük serbest kuvars mineral

içeriğini işaret eder. Kimyasal analiz sonuçlarının göre SiO_2/Al_2O_3 oranının yaklaşık 1,3 olması ise saf kaolinitin varlığına işaret etmektedir (Erdinç, 1989). Bu doğrultuda her bir kil numunesi için SiO_2/Al_2O_3 oranı hesaplanmıştır. GE-7 nolu numunenin SiO_2/Al_2O_3 oranı 1,47 olup kaolinitin safsızlık sınırı olan 1,3 oranına en yakın olandır. GE-7 nolu numunenin saf kaolinit sınırına yakın olması, feldspatın bozuşması, bazik katyonların yıkanması ve drenajı kaolinit minerali oluşumuyla sonuçlandığını gösterir. Ayrıca killerde SiO_2 oranın düşük olması refrakter killer ve boksitleşme gösteren kaolin ve kaolinitik kil minerallerin varlığının bir göstergesidir.

SiO_2 ile ateş zayiatı (A.Z.) arasında da matematiksel bir ilişki vardır. Çizelge 1 incelediğimizde GE-1 nolu numunede, artan SiO_2 oranına karşılık ateş zayiatı azalmaktadır. Killerin ateş zayiatında yükseklik numunenin organik madde, CO_3, SO_4 gibi uçucular içerdiğini gösterir. GE-7 nolu numunenin dışında GE-2, GE-5 ve GE-6 nolu numunelerde olduğu gibi ateş zayiatının %8,52-9,42 arasında değişmesi bunun bir göstergesidir (Çizelge 1). GE-7 nolu in-sitü kil numunesinin ise uzun sürede yüksek derecede yıkanma ile silislerin ortamdan uzaklaştırılması sonucu alterasyon çözünürlüğü silisten daha az olan alüminyum, hidroksit biçiminde reorganize olarak zenginleştiği söylenebilir (Yeniyol, 1984). Kaolinite bağlı yüksek alüminyum bileşikleri kilin erime noktalarını yükseltir ve kilin refrakterliğini olumlu yönde etkiler. Bu durumda GE-7 nolu numuneye refrakterlik özelliği kazandırdığı söylenebilir. GE-7 nolu numunede alterasyon sürecindeki yüksek yıkanma nedeniyle alkali oksit içeriğinde de diğer numunelerden farklı olarak bir düşme de kaçınılmaz olmuştur. Çizelge 1'de görüldüğü üzere GE-7 nolu numunenin Na_2O ve K_2O yüzdeleri diğer killere göre çok daha düşüktür.

Diğer numunelerde ise K_2O ve MgO oranın artması kaolinit minerallerinin yansıra illit (veya mika) grubu killerin varlığını işaret eder. Ayrıca toprak alkali-oksit (CaO ve MgO) oranının fazla olması ise kalker, dolomit, anortit ve smektit (montmorillonit) grubu kil minerali bulunduğuna işaret eder. Seramik killerinde önemli husus olup toprak alkali-oksitlerin oranın %1'den fazla olması istenmeyen bir durumdur. Alkali-oksitlerin fazlası da killerde mika, feldspat, alkali tuz bulunduğunu gösterir. Bu durum ürünlerde ateşe dayanıklılığı azaltır ve killerin filtreli preslerde süzme işlemini güçleştirebilir. Bu doğrultuda sahadan alınan kil örneklerinin kimyasal analiz sonuçlarına göre, GE-7 nolu örnek dışında K_2O içeriklerinin %2,68–3,98 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Özellikle GE-4 ve GE-8 nolu örneklerde K_2O içeriğinin görece yüksek olması, bu örneklerin teknolojik özellikleri açısından bazı olumsuzluklara neden olabileceğini düşündürmüştür. Buna karşın K_2O'nun önemli bir bölümünün kil mikaları, özellikle illit, bünyesinde bulunması durumunda, bu minerallerin kile plastisite ve şekillendirilebilirlik açısından olumlu katkılar sağlayabileceği söylenebilir. Ayrıca, numunelerdeki kil boyutundaki ince malzeme oranının yüksek olması, partiküller arasındaki temas yüzeyini ve su tutma kapasitesini artırarak plastisite ile şekillendirme sonrası yaş/kuru dayanımın gelişmesine katkı sağlayacaktır. Bu nedenle, K_2O içeriğinin tek başına değerlendirilmesi yerine, K_2O'nun mineralojik dağılımı ve özellikle illit içeriği ile ele alınması, killerin teknolojik davranışlarının daha doğru yorumlanması açısından önem taşımaktadır.

Diğer önemli bir birleşende Fe_2O_3 oranı olup ince seramik killerinde %1'in, diğer killerde ise %3' ün altında olması istenir. Aksi halde killerin pişme rengi ve ateşe dayanıklılığı bundan zarar görebilir. Bu konuda en önemli husus Fe_2O_3 tenöründen ziyade, demirli bileşenlerin homojen bir halde bütün kilin bünyesine dağılmış olmasıdır. Özellikle demir birleşikleri bulunduğu oranın fazlalığına göre incelenen killerin istenilen özelliklerine olumsuz etkiler. Örneğin demirli birleşiklerin Çizelge 1'de incelendiğinde GE-2, GE-5 ve GE-6 nolu numunelerde %3'ün üzerinde olduğunu ve killerin refrakterliğini çokça düşürdüğü gibi kilin pişme rengine de tesir ettiğini söyleyebiliriz.

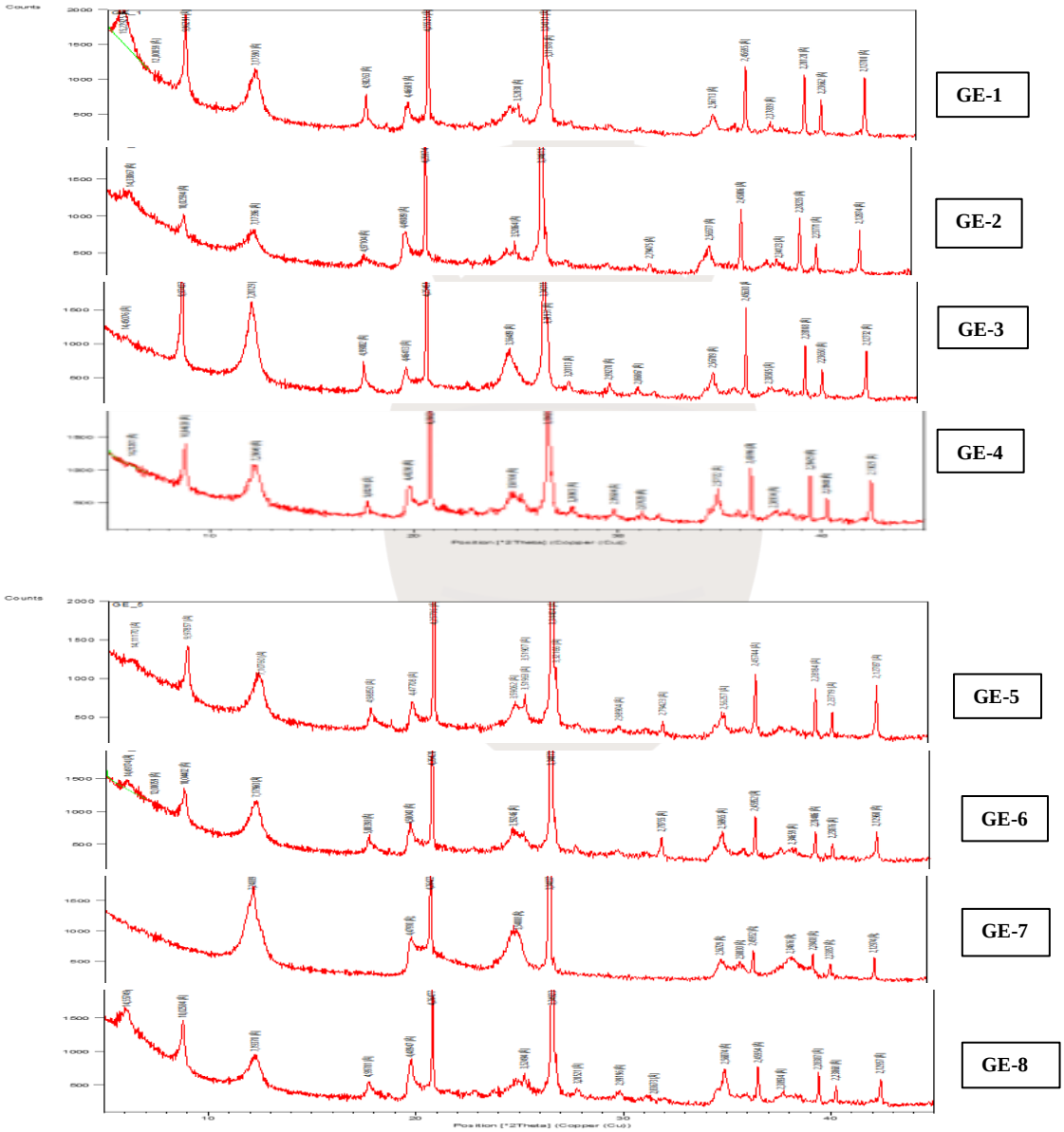
3.2. Mineralojik Özellikler

Kil hammaddeleri, magmatik ve metamorfik kayaçların atmosferik, hidrotermal veya bu iki süreçten birinin birlikte etkisiyle alterasyonu sonucunda oluşmaktadır. Bu hammaddeler çoğunlukla feldspat minerallerinin ayrışmasıyla oluşan kaolinit, illit, klorit ve smektit grubu kil minerallerinin yanı sıra kuvars, feldspat, kalsit ve diğer kil dışı mineralleri içermektedir. Alterasyon süreçlerinin fizikokimyasal koşulları, başlangıç kayaçlarının mineralojik bileşimi, oluşan alterasyon ürünlerinin yerinde kalması

veya taşınması ve depolanma ortamlarının özelliklerindeki farklılıklar, farklı tipte kil yataklarının ve farklı özelliklere sahip kil hammaddelerinin oluşmasına neden olur.

Bu bölümde, incelenen kil yatağının seramik sektöründe hammadde olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla mineralojik özellikleri belirlenmiş ve bu özelliklerin teknolojik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Mineralojik incelemeler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, kil boyutundaki malzemenin mineralojik bileşimi ve kil minerallerinin X-Işını Kırınımı (XRD) tekniği kullanılarak saptanmıştır. İkinci aşamada ise kilden arındırılmış, 150 µm elek üzerinde kalan malzeme yıkanarak kilden uzaklaştırılmış ve binoküler stereo mikroskop ve polarizan optik mikroskop altında incelenmiştir.

3.2.1. X-Işınları kırınım (XRD) analizi



Şekil 3. Çalışma alanına ait bulk numunelerinin XRD diyagramları.

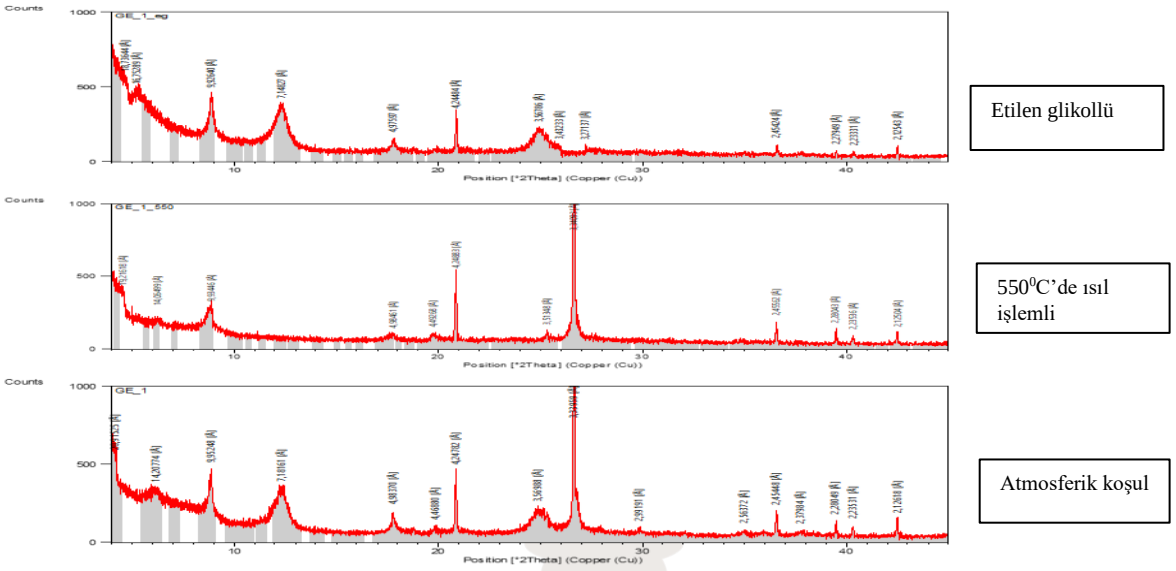
X-ışınları kırınım analizi kil minerallerinin kalitatif ve kantitatif tayinin en yaygın kullanılan uygulama alanını oluşturur. Birincil olarak bulk numunelerinin XRD ölçümü yapılmıştır. XRD çekimlerinde Bruker marka X-Işınları cihazı kullanılmıştır. Eğrilerin çıkartılmasında 40 kV ve 40 mA'de, Cu anot kullanılmış ve K-Alpha1 [Å]: 1,54060 'dir. Fazlar en şiddetli pik 100 kabul edilerek, pik şiddetlerinin

oranlamasından bulunmuştur. Birinci olarak bulk (ham) numunelerinin Şekil 3'te X-Işınları diyagramlarındaki piklere ait 2θ açısının d (Å) mesafeleri verilmiştir. İkincil aşamada, kil örneklerinde şişebilen kil minerallerinin bulunması durumunda, bu minerallerin tanımlanmasına yardımcı olmak amacıyla etilen glikol (EG) işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla, örnekler bir desikatör içerisinde 60 °C'de 12 saat süresince etilen glikol buharına maruz bırakılmıştır. İşlem sonrasında örneklerin X-ışını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise örnekler 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuş ve ardından XRD analizleri gerçekleştirilerek ısıl işlem sonucunda kil minerallerinde meydana gelen mineralojik değişimler değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada bulk numuneler üzerinde yapılan öğütülmüş tüm kil örneklerinde, kaolinitler düzensiz kristal yapılı olup geniş yansımalar, illit (mika) ise genellikle dar yansımalar şeklinde ana mineralleri oluşturmaktadır. Şekil 3'te X-Işınları diyagramlarında görüldüğü üzere sahaya ait kaolinit mineralini 7,10-7,20 Å ve 3,56-3,59 Å aralığındaki pikler (001) ve (002) yansımaları karakterize etmektedir. İllit mineraline GE-7 nolu in-situ kili dışında diğer tüm örneklere eşlik etmekte ve 9,96-10,04 Å ile 4,97-5,00 Å aralığındaki pikler karakterize etmektedir. İllit piki ile kuvars pikinin çakıştığı GE-1 ve GE-5 nolu numunelerinde XRD eğrilerinde görüldüğü üzere 3,32-3,34 Å aralığındaki pikler çakışmaktadır. Ayrıca kil boyutundaki ana bileşenlere keskin, dar olan yansımalarıyla kuvars mineralinin 4,24-4,25 Å ve 3,34 Å pikleri de eşlik etmektedir (Şekil 3).

XRD diyagramlarında, GE-4 ve GE-7 nolu örnekler dışında, diğer örneklerde kaolinit ve illite daha düşük oranlarda smektit ve/veya klorit bileşenli karışık tabakalı minerallerin eşlik ettiği, yaklaşık 14 Å civarında gözlenen yansımalarından anlaşılmaktadır. Çizelge 1'de verilen kimyasal bileşimler dikkate alındığında, özellikle MgO içeriği diğer örneklere göre daha yüksek olan GE-1 örneğinde 14 Å civarındaki yansımanın daha belirgin olması, örnekte smektit grubu kil minerallerinin varlığını desteklemektedir (Şekil 4). Bu değerlendirme, etilen glikol uygulaması sonrasında söz konusu yansımanın daha yüksek d-aralıklarına doğru genişlemesi durumunda smektit varlığı açısından daha güçlü bir kanıt oluşturmaktadır. Kaolinit mineralinin 550 °C'de ısıl işleme tabi tutulması sonucunda ana XRD yansımalarının kaybolması, kaolinitin karakteristik dehidroksilasyon süreci sonucunda yapısal düzenini kaybederek amorf metakaoline dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Kaolinitin yaklaşık 450–650 °C sıcaklık aralığında dehidroksilasyona uğrayarak metakaoline dönüşmesi, bu mineral için karakteristik ve iyi bilinen bir ısıl davranıştır.

Birden fazla kil tipinin (veya farklı kil mineral gruplarından üyelerin) varlığı, X-ışını kırınım diyagramlarındaki piklerin örtüşmesine neden olabilir ve mineralojiyi X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize ederken komplikasyonlara neden olabilir. Bu sorun, mevcut killerin kırınım özelliklerini değiştirmek için yalnızca numuneye ilave işlemlerle çözülebilir. Çünkü, kilin farklı işlemleri piklerin doğru bir şekilde tanımlanmasını sağlar. X-ışını kırınımı kullanılarak şişen kil bileşenlerinin varlığının etilen glikol işlemiyle illit ve klorit minerallerinin ısıl işlemle (550ºC) nasıl doğrulanabileceği göstermiştir (Morkel ve diğerleri, 2006). Şekil 4'te görüldüğü üzere GE-1 numunesinde olduğu gibi illit piklerinin yerleri gerek etilen glikol gerekse ısıtma işlemleri (550ºC) sonrası yapılan XRD çekimlerinde yerleri değişmemiştir.



Şekil 4. GE-1 nolu numunenin XRD diyagramları.

Şekilde 4'te 14,1-15,2 Å'de simektitin varlığını gösteren bir tepe kaymasını göstermektedir. GE-1 örneğinde görüldüğü üzere etilen glikolden sonra 16,7 Å'a kadar bir pik kayması meydana gelmiş (Şekil 5), beklendiği gibi smektit varlığına işaret etmiştir. Yeşilvadi killerine GE-1numunesinin dışında GE-2, GE-5, GE-6 ve GE-8 belirli oranlarda smektit eşlik ettiği tespit edilmiştir. Smektitin 060 yansımasının konumu, di-oktahedral smektitlerin mevcudiyetini hakkında bazı bilgiler verir. Örneğin di-oktahedral smektitlerin 1,490-1,515Å'da yansımaları bunun bir göstergesidir. Şekil 4'te görüldüğü üzere etilen glikol işleminden sonraki smektitin 16,7 Å'a kadar kayması kloritin 14,1Å'daki mevcudiyetini koruması smektit minerali tarafından kaplanmış olduğunu bir kanıtıdır. Bir saatlik ısıl işlem sonrası ise 14.1Å'deki klorit zirvesinin bağıl yoğunluğunun arttığını göstermiştir (Şekil 4).

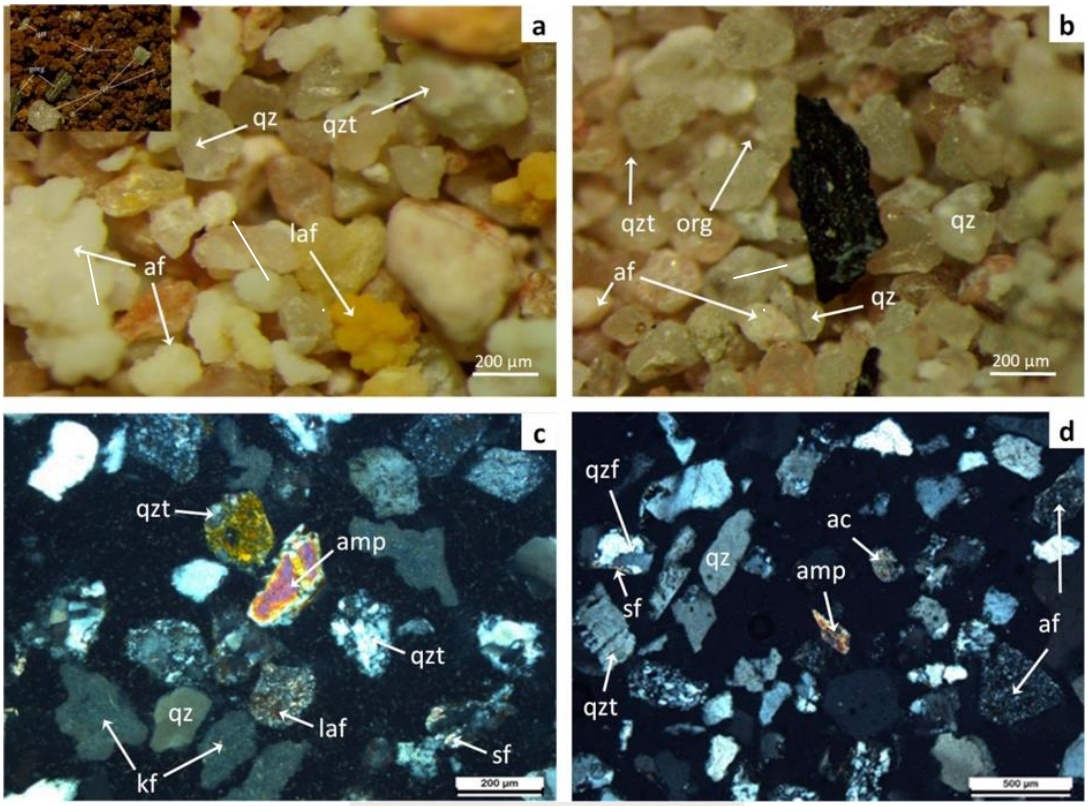
3.2.2. Binoküler Stereo ve Polarizan Optik Mikroskop İncelemeleri

Killer içindeki yabancı maddelere göre değişik erime noktalarına sahiptir. Erime ve pişme durumlarında killerde seramik bünyesinde şişen ve kabaran hatalara ve renk değişimleri neden olabilir. Meselâ karbonatlar (kalsit, siderit), karbonlu malzeme (organikler), sülfatlar (pirit), demirli birleşenler (hematit) gibi mineralleri seramik killerinde istenmeyen birleşenlerdir. Organik safsızlıklar pişme esnasında sinterleşme başlamadan önce bünyeyi terk etmezse ya iç kısımlar siyahlaşır (black core) ya da hava kabarcıkları ve kraterler oluşur. Kısaca karbonatlı ve sülfatlı bileşenlerde bünyede kabarma ve şişmelere neden olur. Ayrıca seramik bünyesinde +3 değerli demir bileşenler varsa da bünyede şişme ve renkte bozulmalara neden olur. Bu sebeple çalışmada kil mineralleri dışındaki mineraller hakkında daha detaylı bilgi için mikroskobik incelemeye başvurulmuştur.

150 mikron üzeri temsili numuneler yıkanıp kilden tamamen arındırılıp Windaus marka binoküler stereo mikroskopta incelenirken daha detaylı destekleyici bir inceleme için de Leica CH-9435 marka polarizan mikroskopta incelemeye alınmıştır. Polarizan mikroskoptaki optik incelemeler için gerekli olan ince kesitler, önce elek üstü fraksiyonlar epofiks ile dondurulmuş daha sonra ince kesit olarak hazırlanmıştır.

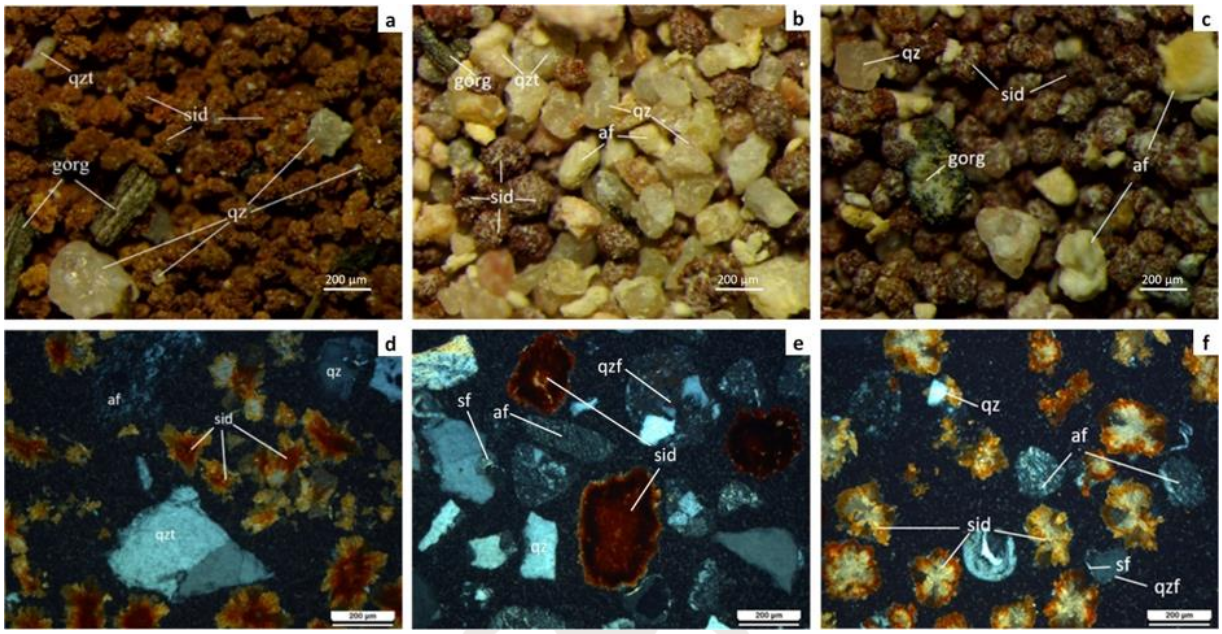
Şekil 5'te GE-1 ve GE-3 nolu elek bakiyeleri binoküler stereo mikroskopta incelendiğinde, az yuvarlak ve orta boylanmış tanelerden oluştuğu gözlenmiştir. Bu taneler %30-40 civarında serbest kuvars ve kuvarsit taneleri, %30-50 civarında serbest feldspat (pembe renkli ortoklas) ve altere olmuş feldspat kayaç parçaları şeklindedir. Ayrıca %5-10 aralığında güncel organik ve kömür taneleri, %5 oranında demirli mineraller (hematit ve çok daha fazla oranda limonit) eşlik etmektedir. Eser oranda da biyotite ve altere olmuş karbonatlı bileşenlere rastlanmıştır (Şekil 5). Stereo mikroskop gözlemlerini destekleyen polarizan mikroskop görüntülerinde yer yer demir inklüzyonlu kuvars, feldspat ve altere feldspat tanelerinde yer alan serisitleşmeler ve kaolinleşmeler saptanmıştır. Feldspatik kayaç parçalarına kuvarsların, demirli birleşiklerin (hematit) ve demir inklüzyonlarının eşlik ettiği

gözlenmiştir. Eser oranda, altere olarak Ca plajiyoklazdan karbonat kayacına dönüşmüş olan tanelerine ve eser oranda metamorfik kökenli amfibol grubundan aktinolit mineraline rastlanmıştır (Şekil 6).



Şekil 5. (A) GE-1 nolu numunenin binoküler stereo mikroskop görüntüsü; af: altere feldspat (ortoklas), qz: kuvars, qzt: kuvarsit, laf: limonit bileşenli altere feldspat. (B) GE-3 nolu numunenin binoküler stereo mikroskop görüntüsü; qz: kuvars, qzt: kuvarsit, af: altere feldspat (killeşmiş) ve org: organik.

Şekil 6. (C) GE-1nolu numunenin polarizan mikroskop çift nikol görüntüsü; af: altere feldspat (ortoklas), qz: kuvars, qzt: kuvarsit, kf: kaolinleşmiş feldspat, laf: limonit bileşenli altere feldspat ve haf: hematit bileşenli altere feldspat, sf: sideritleşmiş feldspat ve amp: amfibol (aktinolit). (D) GE-3 nolu numunenin polarizan mikroskop çift nikol görüntüsü; af: altere feldspat, qzf: kuvarslı feldspatlı kayaç parçası, sf: kuvarslı feldspatlı kayaç parçalarının sersitleşmiş feldspatlı kısımı qz: kuvars, amp: amfibol (aktinolit), ac: altere olmuş karbonat.

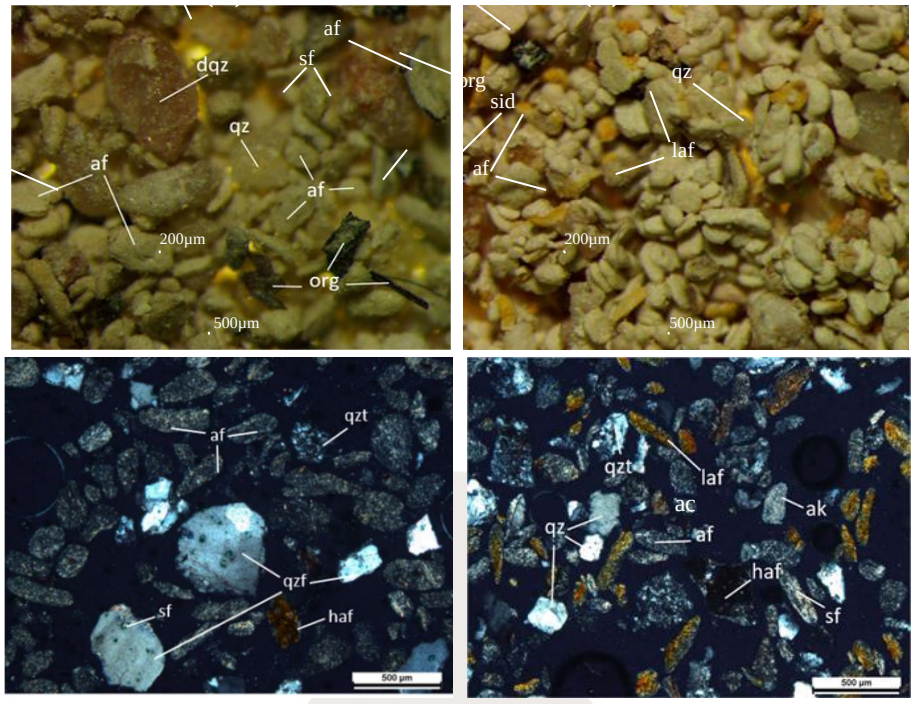


Şekil 7. Binoküler stereo mikroskop görüntüsü (A) GE-2 no; sid: siderit, qz: kuvars, qzt: kuvarsit ve gorg: güncel organik. (B) GE-5 no; sid: siderit, qz: kuvars, qzt: kuvarsit, af: altere feldspat (killeşmiş) ve gorg: güncel organik. (C) GE-6 no; sid: siderit, qz: kuvars, af: altere feldspat (killeşmiş) ve gorg: güncel organik.

Şekil 8. Polarizan mikroskop çift nikol görüntüsü (D) GE-2 no; af: altere feldspat (ortoklas), qz: kuvars ve qzt: kuvarsit. (E) GE-5 no; qz: kuvars, af: altere feldspat, qzf: kuvars ve feldspatlı kayaç parçası (yer yer hematitle sıvanmış), sf: kuvars ve feldspatlı kayaç parçalarının sersitleşmiş feldspat kısımları, sid: siderit. (F9) GE-6 no; qz: kuvars, af: altere feldspat, qzf: kuvars ve feldspatlı kayaç parçası, sf: serisitli feldspat.

Şekilde 7'de görüldüğü üzere GE-2 nolu numune GE-5 ve GE-6 nolu numunelere göre iyi boylanmış kiremit renkli demirli birleşenlerden siderit ($FeCO_3$) minerali oldukça yoğun bir şekilde yer almaktadır. GE-5 nolu numune GE-2 ve GE-6 nolu numuneye göre daha az siderit içeren, bordomsu renkte yuvarlak taneler şeklindedir. Sideritin dışında çok daka oranda güncel organikler ve eser oranda opak taneler ile serbest kuvars ve demirli birleşen olarak hematitle sıvanmış olan kuvarsitler, feldspat ve yaklaşık oranında altere feldspat taneleri eşlik etmektedir. Şekil 8'de polarizan mikroskopta binoküler mikroskopta gözlendiği üzere yüksek oranda siderit taneleri, limonit çatlak dolgusu şeklinde bazende radyal ışınsal çubuk topluluklarının yanı sıra çok daha az oranda kuvars, feldspat taneleri ve yer yer altere feldspat taneleri şeklindedir.

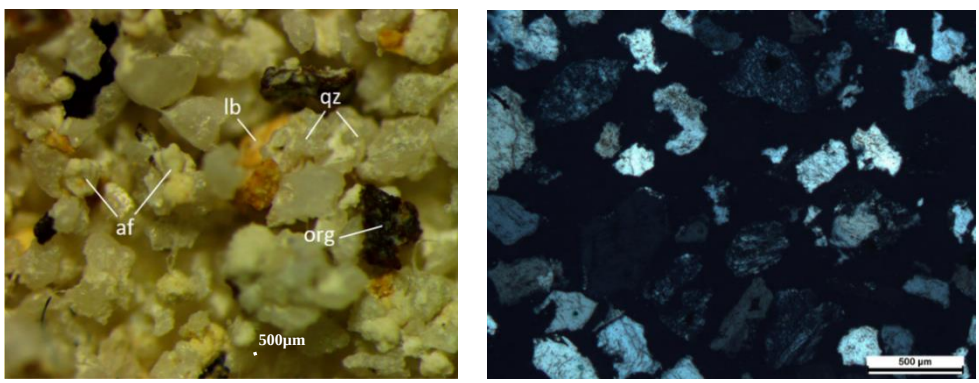
GE-8 nolu numunenin mikroskopik görüntüleri GE-4 nolu numune ile benzer olup, az yuvarlak tanelerden oluşurken GE-4 nolu numuneden farklı olarak orta boylanmış tanelerden oluşmuştur. GE-8 %60 oranında altera olmuş alkali feldspat (killeşmiş) tanelerine göre kuvars taneleri daha az oranda olup az köşelidir. %5 oranında da siyah renkli organikler ve güncel organik taneleri yer almıştır. Ayrıca GE-8 nolu numunede limonitli demir bileşenlerinin, GE-4 numunedeki hematitli minerallere göre çok daha fazla yer aldığı ve altere feldspat tanelerini sıvamış olduğu saptanmıştır (Şekil 9). Stereo mikroskop tespitlerine parelel olarak polarizan mikroskopta da kaolinleşen feldspatik tanelerine %10-15 oranında demir oksit bileşenleri (limonit) eşlik ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca yer yer serisitleşmeler izlenmiştir (Şekil 10).



Şekil 9. Binoküler stereo mikroskop görüntüsü (A): GE-4 no; qz: kuvars, dqz: demir birleşenle (hematitle) sıvanmış kuvars, af: altere feldspat (killeşmiş) ve org: organik (B): GE-8 no; qz: kuvars, af: altere feldspat (kaolinleşmiş), laf: limonitli altere feldspat ve org: organik.

Şekil 10. Polarizan mikroskop çift nikol görüntüsü (C): GE-4 no; f: altere olmuş feldspat tanesi, qzf: kuvarslı feldspatlı kayaç parçaları, sf: kuvarslı feldspatlı kayaç parçaların sersitleşmiş feldspatlı kısım, haf: hematitli altere feldspat, qzt: kuvarsit (D): qz: kuvars, qzt: kuvarsit, af: altere olmuş feldspat tanesi, sf: sersitleleşmiş feldspat tanesi, laf: limonitli altere feldspat tanesi, haf: hematitli altere feldspatlı kayaç

GE-7 nolu numune ise, diğer numunelerden farklı olarak iyi boylanmış, genellikle köşeli tanelerdir. Çoğunlukla kil taneleriyle kaplanmış %60 oranında kuvars, %30 altere feldspat, %5 organik taneler çoğunlukla güncel olup %1 oranında limonitli demir bileşenleri şeklindedir (Şekil 11). Polarizan mikroskopta da görüldüğü üzere kuvars, feldspat ve yer yer de opak mineraller şeklinde olup, feldspatlar çoğunlukla altere olmuş, kuvarslar köşeli taneler şeklinde, yüzeyleri çatlaklı ve inklüzyonludur (Şekil 12 diğ.)



Şekil 11. Binoküler stereo mikroskop görüntüsü (A) GE-7 no; qz: kuvars, af: altere feldspat, lb: limonitli birleşen ve org: organik

Şekil 12. Polarizan mikroskop çift nikol görüntüsü (B) GE-7 no; qz: kuvars ve af: altere feldspat (tek nikol; taneler yer yer demirli birleşenlerle sıvanmış).

4. FİZİKSEL ANALİZLER

4.1. pH Tayini

Killerin reolojik özelliklerini tespit etmek için çamurun pH, litre ağırlıkları (yoğunluğu) ve viskozite gibi ölçümlerinin bilinmesi gerekir. Bu doğrultuda killerin pH ölçümleri yapılmıştır. pH ölçümleri %35 kurutulmuş kil numunesi ve %65 deiyolize su baz alınarak tespit edilmiştir. Önce çeneli kırıcıdan geçirilen hammadde etüvde 110±5oC'de kurutulduktan sonra 150 mikron (µm) elekten geçen elek altı çamur (pulp malzeme) 'Milwaukee' marka Mi150 model pH metre ile ölçülmüştür (Çizelge 2).

Çizelge 2.: Çalışılan numunelerin pH değerleri.

Numune Kodu	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4	GE-5	GE-6	GE-7	GE-8
pH	4,2	7,1	4,3	5,2	8,3	7,6	4,5	6,1

Şile killerine ait pH değerlerinin GE-1, GE-3, GE-4, GE-7 ve GE-8 nolu örneklerde 7'nin altında olması, bu örneklerin asidik karakter gösterdiğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık, GE-2, GE-5 ve GE-6 nolu örneklerin pH değerlerinin 7'nin üzerinde olması, bu örneklerin daha nötr-bazik karakterde olduğunu göstermektedir. Bu nedenle pH sonuçlarının XRD mineralojik analizleri ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir. Çalışma alanında özellikle GE-2, GE-5 ve GE-6 nolu sedimanter killerde belirlenen siderit ($FeCO_3$) oluşumları da çökelme ve diyajenez sırasında gelişen indirgen koşulların varlığına işaret etmektedir.

Kil minerallerinin sulu ortamda gösterdiği yüzey yükleri ve buna bağlı dispersiyon/flokülasyon davranışları da pH ile yakından ilişkilidir. Özellikle smektit grubu killer yüksek özgül yüzey alanları ve katyon değiştirme kapasiteleri nedeniyle dispersiyon eğilimi gösterilirken kaolinitin davranışı yüzey yüklerinin pH'a bağlı değişimi ve çözeltinin iyonik bileşimi tarafından kontrol edilir. Dolayısıyla kilin mineralojik bileşimi, pH'ı, tane boyu dağılımı, katyon değiştirme kapasitesi ve kullanılan elektrolitin türü birlikte değerlendirilerek teknolojik davranışının ortaya konulması daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

4.2. Sodyum Silikat Tayini

Üretim sürecinde, killerin mineralojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin dikkate alınması, uygun seramik çamurunun hazırlanması ve üretim maliyetlerinin azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. Kilin plastisitesi, işlenebilir bir çamur elde edebilmek için gerekli su miktarı ile yakından ilişkilidir. Genel olarak bir kilin belirli bir kıvama ulaşıncaya kadar bünyesine alabildiği su miktarı arttıkça plastisitesi de artmaktadır. Kilin plastisitesi farklı kil türlerinin uygun oranlarda harmanlanması veya çeşitli katkı maddelerinin kullanılması yoluyla teknolojik gereksinimlere göre azaltılabilir ya da artırılabilir.

Bir kilin sodyum silikata karşı duyarlılığı, hazırlanan çamurun sodyum silikat ilavesine verdiği tepkiye göre değerlendirilmektedir. Sodyum silikat ilavesi sonucunda çamurun belirgin biçimde sulanması ve akışkanlığının artması "pozitif", belirgin bir değişim meydana gelmemesi "nötr", çamurun katılaşması veya topaklanması ise "negatif" tepki olarak tanımlanmaktadır. Sulanmanın meydana geldiği sodyum silikat damla sayısı, kilin döküm özelliğinin değerlendirilmesinde bir ölçüt olarak kullanılmakta; 1–15 damla "çok iyi", 15–35 damla "iyi" ve ≥35 damla "kritik" olarak sınıflandırılmaktadır.

Hazırlanan balçık kıvamındaki kil çamurlarına uygulanan deneylerden elde edilen sonuçlar, numunelerin sodyum silikata karşı farklı davranışlar sergilediğini göstermiştir. Deney sonuçlarına göre, GE-4 nolu numune en yüksek akıcılığa ve en iyi döküm özelliğine sahip örnek olarak belirlenmiştir. GE-1, GE-3 ve GE-8 nolu numuneler mineralojik açıdan GE-4'e benzer özellikler göstermekte ve sodyum silikata pozitif tepki vermektedir. Bununla birlikte, bu numunelerin GE-4 kadar akışkan olmadığı ve aşırı sulanma nedeniyle akış sırasında çamur sürekliliğinin bozulduğu gözlenmiştir. Bu durum, söz konusu numunelerin döküm özelliklerinin yalnızca sodyum silikata verdikleri tepkiyle

değil, aynı zamanda mineralojik bileşimleri, tane boyu dağılımları ve su tutma kapasiteleri ile de ilişkili olduğunu düşündürmektedir.

4.3. Pişme Rengi ve Ateş Kaybı Özelliği

Demir bileşiklerinin varlığı, killerin pişme renginin oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Demir içeren minerallerin pişme atmosferine ve oksidasyon durumuna bağlı olarak farklı renklenmeler oluşturabildiği bilinmektedir. Oksitleyici atmosferde demirin Fe^{3+} formunda bulunması, killerin sarı, kırmızı, kahverengi ve bunların farklı tonlarında renklenmesine neden olabilirken, indirgen atmosferde Fe^{2+} oluşumu daha açık ve gri tonların gelişmesine katkıda bulunabilmektedir. Mangan ve titanyum içeren bileşiklerin varlığı da demir kaynaklı renklenmeyi etkileyebilmektedir. Özellikle demir ve titanyumun birlikte bulunması, yüksek sıcaklıklarda demir-titanyum oksit fazlarının oluşmasına ve buna bağlı olarak pişme renginin değişmesine neden olabilir. Bununla birlikte, pişme renginin oluşumu yalnızca Fe, Ti ve Mn içeriklerine değil, aynı zamanda bu elementlerin bulunduğu mineral fazlara, pişme sıcaklığına, atmosfer koşullarına ve sinterleşme derecesine bağlıdır. Sinterleşmenin ilerlemesiyle mineral fazlar arasındaki reaksiyonların gelişmesi ve renk veren fazların oluşması, pişme renginin şiddetini ve tonunu değiştirebilmektedir.

Kil hammaddelerinin temel bileşenleri olan kil mineralleri, feldispat ve kuvars genel olarak açık renkli pişme eğilimi göstermekle birlikte, tamamen beyaz pişen doğal bir kil hammaddesine rastlamak oldukça zordur. Bunun temel nedeni, özellikle demir ve titanyum oksitler, organik maddeler ve diğer renk verici bileşenlerin çok düşük miktarlarda dahi pişme rengini etkileyebilmesidir.

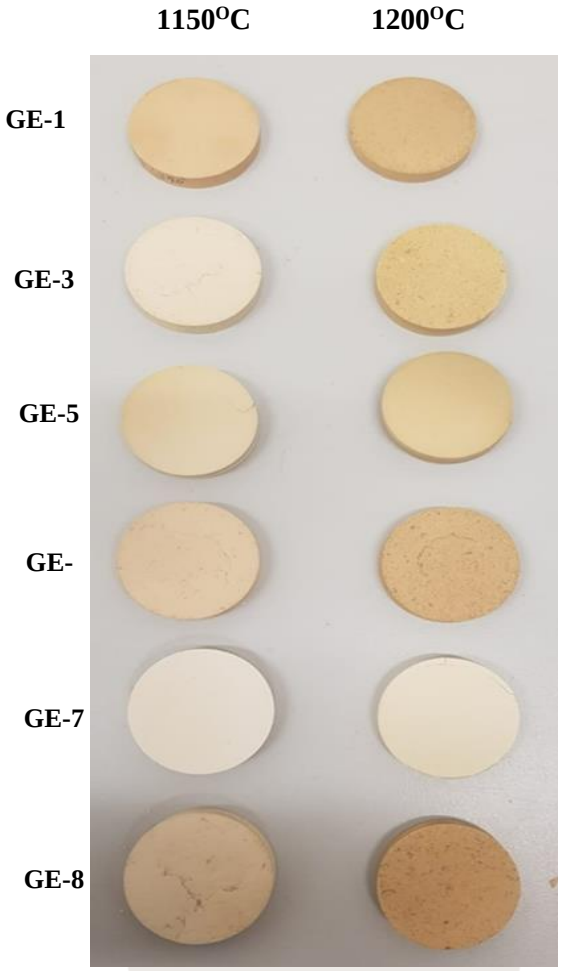
Killerin ateş kaybının yüksek olması ise başta karbonatlar, organik maddeler ve bazı kil mineralleri olmak üzere uçucu bileşenlerin varlığıyla ilişkili olabilir. Özellikle karbonatlı minerallerin ayrışması ve organik maddelerin yanması, pişirme sırasında önemli miktarda kütle kaybına neden olmaktadır.

Bu çalışmada, kil numuneleri seramik kaplar içerisinde şekillendirilmiş ve Nabertherm marka fırında 1300 °C'de 1 saat süreyle pişirilmiştir. Pişirme deneyleri sonucunda numunelerin pişme renkleri, çatlama durumları ve boyutsal küçülme davranışları değerlendirilmiştir.

Pişirme deneyi sonrasında, çalışma alanına ait GE-7 nolu kilin açık bej, GE-3, GE-4 ve GE-8 nolu killerin sarımsı açık kahverengi, GE-1 nolu kilin pembemsi açık kahverengi, GE-2, GE-5 ve GE-6 nolu killerin ise kahverengimsi renkte piştiği belirlenmiştir. En fazla çatlama GE-2, GE-1 ve GE-7 nolu numunelerde gözlenirken, GE-8 nolu numunede çatlama daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Buna karşılık, GE-3, GE-4, GE-5, GE-6 ve GE-8 nolu numunelerde diğer örneklere göre daha belirgin küçülme gözlenmiştir. Küçülmenin yüksek olması, numunelerin yüksek ateş kaybı ve/veya sinterleşme sırasında gerçekleşen mineralojik dönüşümlerle ilişkili olabilir. Bu nedenle, küçülme davranışının yalnızca ateş kaybı değerine bağlanması yerine, mineralojik bileşim ve tane boyu dağılımı ile birlikte değerlendirilmesi daha doğru olacaktır.

4.4. Su Emme Tayini

Bu çalışmada 150 µm altı hazırlanan tabletler Nabertherm frında duvar karosu için 1150ºC'de yer karosu için 1200ºC'de pişen tabletler su emme testine tabi tutulmuş ve böylece tabletlerin makro be mikro gözenekleri suyu emmesi sağlanmış ve kuru ve su emmiş ağırlık farkından ağırlığa bağlı su emmesi % cinsinden hesaplanmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. Çalışma alanına ait örneklerin su emme tabletleri

Seramik ürünlerinde su emme, ürünün kullanım alanının belirlenmesinde önemli bir teknolojik parametredir. Yer karolarında 1180 °C civarında %3'ün altında, duvar karolarında ise 1150 °C civarında %15'in altında su emme değerlerinin elde edilmesi istenmektedir. Yer karolarının su ile daha fazla temas etmesi ve kullanım sırasında daha düşük su geçirgenliğine ihtiyaç duyulması nedeniyle, bu ürünlerde düşük su emme değerleri önem taşımaktadır.

Bu kapsamda, çalışma alanına ait kil örneklerinin 1200 °C'deki su emme değerlerinin %3'ün üzerinde olması, söz konusu hammaddelerin tek başına yer karosu bünyesi için uygun olmadığını göstermektedir. Buna karşılık, 1150 °C'de tüm örneklerin %15'in altında su emme değerlerine sahip olması, bu killerin duvar karosu üretiminde kullanılabilirlik açısından uygun bir potansiyel taşıdığını göstermektedir.

Su emme ve pişme küçülmesi değerleri rasyonel analiz sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde, bu özelliklerin hammaddenin feldispat, kuvars ve kil minerali içerikleriyle yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, GE-8 nolu kilin en düşük su emme değerine sahip olması, numunenin pişme sırasında yüksek derecede yoğunlaştığını göstermektedir. Bu örnekte gözlenen yüksek küçülme değeri de düşük su emme ile uyumlu olup, sinterleşme ve yoğunlaşmanın ileri düzeyde gerçekleştiğini düşündürmektedir.

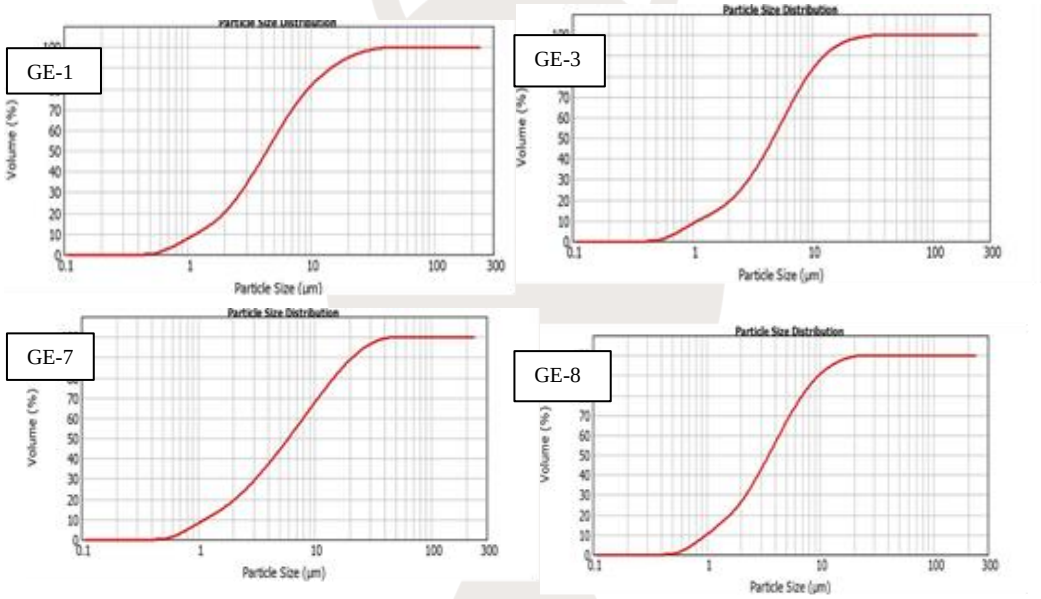
Bununla birlikte, su emme ile küçülme arasında her koşulda sabit ve doğrusal bir ters orantı bulunmadığı; bu iki özelliğin numunenin mineralojik bileşimi, tane boyu, alkali içeriği, pişme sıcaklığı ve sinterleşme derecesi tarafından birlikte kontrol edildiği dikkate alınmalıdır.

GE-7 nolu in-situ kil ise diğer örneklerden farklı bir teknolojik davranış sergilemektedir. Rasyonel analiz sonuçlarına göre yüksek kaolinit içeriğine ve düşük serbest silis/kuvars oranına sahip olmasına rağmen, yüksek su emme ve düşük pişme küçülmesi göstermiştir. Bu davranışın temel nedenlerinden biri, numunenin düşük alkali içeriğine (K_2O = %0,44) bağlı olarak sinterleşmeyi teşvik edecek yeterli sıvı fazın oluşmaması olabilir. Ayrıca, GE-7 örneğinin mineralojik bileşiminin diğer sedimanter killerden farklı olması ve yüksek kaolinit içeriği de pişme sırasında yoğunlaşma davranışını etkilemiş olabilir. Kaolinitin ısıl işlem sırasında metakaoline dönüşmesi ve daha ileri sıcaklıklarda yeni kristalin fazların oluşması, numunenin pişme küçülmesi ve gözeneklilik davranışını etkileyebilmektedir. Dolayısıyla GE-7 nolu numunenin yüksek su emme ve düşük küçülme davranışı, düşük alkali içeriği, yüksek kaolinit oranı ve genel mineralojik bileşiminin birlikte etkisiyle açıklanabilir.

4.5. Tane Boyut Analizi

Bir kil hammaddesindeki ince tane miktarı artması, o kilin seramik özelliğini yani plastiklik ve kuru mukavemetini arttıran bir unsurdur. Bu sebeple kaliteli ürün elde edilmesi için tane irilik testleri seramik üretiminde uygulanan testlerden biri olmuştur. Bu çalışmada 45 µm altı malzeme için Mie Teorisi'den faydalanılmıştır. Bu yöntemle saniyede binlerce tane büyük bir hassasiyetle sayılır ve boyutlandırılır. Mie Teorisi'ne göre çalışan "Malvern Mastersizer 2000" adlı tane boyut analiz cihazı, tane boyutu 0,02 ile 2000 µm aralığı ölçebilmektedir.

GE-1, GE-3, GE-7 ve GE-8 nolu kil numunelerin fiziksel karakterizasyon için yapılan tane boyut analiz eğrileri Şekil 14'te sunulmuştur.



Şekil 14. GE-1, Ge-3, GE-7 ve GE-8 nolu numunelerin tane boyu dağılım eğrisi

Bu deney kapsamında, çalışma alanına ait kil örneklerinden GE-7 nolu in-situ kil ile sedimanter kökenli GE-1, GE-3 ve GE-8 nolu kil örneklerinin tane boyu dağılımları karşılaştırılmıştır. Yaklaşık <20 µm (19,603 µm) ve <2 µm (1,905 µm) tane boyu fraksiyonları dikkate alındığında, örnekler arasında belirgin farklılıklar olduğu görülmüştür. GE-7 nolu numunenin, sedimanter kökenli kil örneklerine göre genel olarak daha iri tane boyu dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu farklılığın; kil minerallerinin türü, kristal boyutu, kristallenme derecesi, morfolojisi ve agregasyon özellikleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

GE-7 nolu in-situ kilin görece iri tane boyu dağılımı, bu örnekte baskın olan kaolinitin daha iri kristalli ve düzenli yapıda bulunması ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık, sedimanter kökenli GE-1, GE-3 ve GE-8 nolu örneklerde kaolinitin yanı sıra mika grubu minerallerinin (muskovit ve/veya illit) ve dioktaedral smektitin bulunması, daha ince tane boyutlu fraksiyonların gelişmesine katkıda bulunmuş olabilir. Özellikle smektit grubu minerallerin çok ince kristal boyutları ve yüksek özgül yüzey alanları, bu örneklerde <2 µm fraksiyonunun artmasına neden olabilecek mineralojik özellikler arasındadır.

Bununla birlikte, tane boyu dağılımının yalnızca kil mineralinin türüyle değil, ayrışma süreçleri, taşınma ve çökelme koşulları ile sediman içerisindeki agregasyon durumu gibi faktörlerle de kontrol edildiği dikkate alınmalıdır.

Sedimanter kökenli killer kendi içerisinde değerlendirildiğinde de tane boyu dağılımlarında farklılıklar görülmektedir. Havzanın üst kesimlerinde ve kum tabakalarına yakın konumda bulunan GE-1 ve GE-3 nolu örneklere kıyasla, GE-8 nolu kilin daha ince tane boyu dağılımına sahip olduğu grafik eğrisinden anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, GE-1 nolu kilin GE-3 nolu kile göre daha yüksek SiO_2 ve daha düşük Al_2O_3 içeriğine sahip olmasına rağmen <1,905 μm fraksiyonunun daha yüksek olması dikkat çekicidir. Bu durum, kimyasal bileşimin tek başına tane boyu dağılımını açıklamak için yeterli olmadığını göstermektedir.

GE-1 nolu numunedeki daha yüksek ince tane oranı, mineralojik özellikleri ile birlikte değerlendirildiğinde, feldispatların ileri derecede alterasyonu sonucunda gelişen kaolinleşme ve serisitleşme süreçleri ile ilişkili olabilir. Feldispatların ayrışması sırasında oluşan ikincil kil mineralleri ve ince taneli alterasyon ürünleri, <2 μm fraksiyonunun artmasına katkıda bulunmuş olabilir. Dolayısıyla GE-1 nolu örnekte gözlenen yüksek ince tane oranı, SiO_2/Al_2O_3 oranından ziyade kaynak kayanın alterasyon derecesi ve oluşan ikincil mineral fazların özellikleri ile açıklanmalıdır

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Yeşilvadi–Şile kil yatağında stratigrafik konumları belirlenen sekiz farklı kil seviyesinin mineralojik, kimyasal, fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bulgular, kil istifinin en altında yer alan ve Üst Kretase yaşlı volkanik kayaçların yerinde ayrışmasıyla oluştuğu düşünülen GE-7 nolu in-situ kil ile, bunun üzerinde yer alan GE-1, GE-2, GE-3, GE-4, GE-5, GE-6 ve GE-8 nolu sedimanter killerden oluştuğunu göstermiştir. Mineralojik olarak killerin başlıca kaolinit ve illitten, daha düşük oranlarda smektit ve/veya kloritten oluştuğu; kil dışı bileşenlerin ise ağırlıklı olarak kuvars, feldispat ve demir içeren minerallerden (siderit, hematit ve limonit) oluştuğu belirlenmiştir.

GE-7 nolu in-situ kil, yüksek kaolinit (%33,53 Al_2O_3), düşük Fe_2O_3 (%2,07) ve yüksek ateş kaybı (%12,79) değerleri ile diğer örneklerden ayrılmaktadır. Beyaza yakın pişme rengi ve yüksek kaolinit içeriği, bu kilin refrakter ve açık renkli seramik hammaddesi olarak değerlendirilme potansiyeline işaret etmektedir. Bununla birlikte, düşük bağlayıcılık ve plastisite özellikleri nedeniyle tek başına kullanımının sınırlı olabileceği ve uygun bir reçete içerisinde değerlendirilmesinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Sedimanter kökenli GE-1, GE-2, GE-3, GE-4, GE-5, GE-6 ve GE-8 nolu killerin genel olarak duvar ve yer karosu üretiminde değerlendirilebilecek teknolojik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle GE-4 nolu numunenin çok iyi döküm davranışı, bu örneğin sıhhi seramik ve döküm çamurlarında kullanım açısından dikkat çekici bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. GE-8 başta olmak üzere GE-1, GE-3 ve GE-4 nolu killerin yüksek ince tane ve kil minerali içerikleri, plastisite ve bağlayıcılık özelliklerini olumlu yönde etkilemiş olduğu düşünülmektedir.

Pişme deneyleri sonucunda örneklerin su emme ve pişme küçülmesi davranışlarının mineralojik ve kimyasal bileşimleriyle yakından ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. GE-1 ve GE-3 nolu örneklerde gözlenen düşük küçülme, yüksek serbest kuvars ve görece düşük ateş kaybı ile ilişkilendirilirken; GE-2, GE-4, GE-5, GE-6 ve GE-8 nolu örneklerdeki yüksek küçülmenin, ateş kaybı oluşturan bileşenler, kil minerallerinin ısıl dönüşümleri ve sinterleşme ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir. Demir içeren mineraller ve özellikle siderit, örneklerin pişme rengi ve yüksek sıcaklık davranışında önemli rol oynadığı belirlenmiştir.

Özetle Yeşilvadi kil yatağı örneklerinin mineralojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin teknolojik davranışlarını doğrudan kontrol ettiği belirlenmiştir. İnce tane boyutu, yüksek kil minerali içeriği, feldispat ve kuvars oranları ile demir ve karbonat içeren fazların varlığı; plastisite, bağlayıcılık, döküm davranışı, su emme, pişme küçülmesi ve pişme rengi üzerinde belirleyici olmuştur. Sonuç olarak, Yeşilvadi killerinin kimyasal, fiziksel ve mineralojik dikkate alınarak uygun oranlarda harmanlanması ve amaca yönelik seramik reçetelerinin oluşturulması durumunda, başta yer ve duvar karoları ile

döküm/sıhhi seramikler olmak üzere farklı seramik uygulamalarında değerlendirilebilecek önemli bir ekonomik hammadde potansiyeline sahip olduğu ortaya konulmuştur.

6. KAYNAKLAR

Bulut, F., Güldiken M.S., Türk, Y.Ş. (1981), İstanbul ili Şile İlçesi Dolayında Yapılan Refrakter Kil Etüdleri Detay Raporu, M.T.A.

Duru, M. and Pehlivan, Ş., 2010. İstanbul – F22 sheet and explanatory text, Ankara, Turkey: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.

Ece, O.I., Nakagawa, Z.-E. and Schroeder, P.A., 2003. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, northern İstanbul, Turkey. I: Clay Mineralogy. Clays and Clay Minerals, 51(6): 675–688.

Erdinç, H., (1989), 'Kil Jeolojisi ve Teknolojisi' U.Ü. Balıkesir Mühendislik Fakültesi İnşaat Bölümü, Geoteknik Anabilim Dalı.

Kırıkoğlu, M. S. and Yılmaz S. G., 1995. Mineralogical, geochemical and physical investigations of Turkish clay deposits and their utilization in the ceramic sector: Tile & Brick Int., V. 11 (1): 16-24.

Lom, N., Ülgen, S.C., Sakinç, M. and Şengör, A.C., 2016. Geology and stratigraphy of Istanbul region. Geodiversitas, 38(2): 175–195.

Okay, A.I., Celal Sengor, A. and Görür, N., 1994. Kinematic history of the opening of the Black Sea and its effect on the surrounding regions. Geology, 22(3): 267–270.

Özdamar, S., Ece, Ö., Kayacı, K. and Küçüker, A., 2007. Mineralogical and technological properties of underclays in Sile Region, Istanbul, Turkey. Industrial ceramics, 27(3): 173–184.

Özgül, N., 2012. Stratigraphy and some structural features of the İstanbul Paleozoic. Turkish Journal of Earth Sciences, 21(6): 817–866.

Pehlivan, Ş. and Duru, M., 2010. İstanbul – F23 sheet and explanatory text, Ankara, Turkey: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.

Şans, B.E., Sarıkaya, O., Esenli, F., Özdamar, Ş., Tunçdemir, H., Karadoğan, Ü. and Kumral, M., 2025. Mineralogy and geochemistry of kaolinitic clays in the Şile Neogene Basin (İstanbul, Türkiye). Bulletin of the Mineral Research and Exploration.

Şengör, A.C. and Yilmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. Tectonophysics, 75(3-4): 181–241.

Tanışan, H.H., Mete, Z., (1986), 'Seramik Teknolojisi ve Uygulaması', Cilt.1.

Yeniyol, M., (1984), Refrakter Hammaddeleri, Panel ve Bildiriler Kitabı, No. 18, s.21-33

Yeniyol, M. ve Ercan, T., (1989/1990), 'İstanbul KJzeyinin jeolojisi, Üst Kretase Volkanizmasının Ptrokimyasal Özellikleri ve Pontid'lerdeki Bölgesel Yayılımı.' İst. Üniv. Mühendislik Fak. Yerbilimleri Derg., C.7, S. 1-2, ss.125-147, İstanbul.

Yavuz O.;Schroeder, P.A.; Demir H.; Ece Ö.,E., (2025) 'Climatic and tectonic influences as recorded in the mineralogy of a Miocene clay deposit at Şile, Türkiye'|Clay Minerals 60 (3): 211–220., September 01.

Yılmaz, G. Serpil, 1994, 'Kılıçlı (ŞilİstanbuI) Killerinin Jeokimyasal Mineralojik ve Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Yılmaz Geredeli, S.G., Abdelnasser, A., Kumral, M., Karaman, M., Ozturk, S., Kaya, M., Karadoğan, Ü., Tunçdemir, H., Shaker, F., 2026. Mineralogical and geochemical signatures of Yeşilvadi clays: Implications for the paleoenvironmental evolution of the Şile Basin, Northern Türkiye. Catena, 269, 110081.

Yılmaz, Y., Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Genç, Ş. and Şengör, A., 1997. Geology and tectonic evolution of the Pontides. Regional and petroleum geology of the Black Sea and surrounding region, 68: 183–226.

Kil Cevherlerinin Dağıtılmasında Aglomerasyon Kaynaklı Al_2O_3 Kayıplarının Azaltılması

Reduction of Agglomeration-Induced Al_2O_3 Losses in the Dispersion of Clay Ores

Ulaş Uslu[1], Yusuf Enes Pural[1], Emre Benkurt[1], Mustafa Özer[1*]

[1]*Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 34469, İstanbul, Türkiye*

**Sorumlu yazar: ozermust@itu.edu.tr*

ÖZET

Kil cevherlerinin boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirilmesinde ilk ve belirleyici işlem, kil minerallerinin sulu ortamda dağıtılmasıdır. Bu çalışmada, vitrifiye harmanında kullanılan ve Al_2O_3 içerikleri %9,58 ile %38,80 arasında değişen yedi farklı kil cevheri üzerinde aktarma tamburu ve attrition scrubber ile dağıtma deneyleri yapılmış, elde edilen kil konsantrelerindeki Al_2O_3 kazanma verimleri karşılaştırılmıştır. Aktarma tamburu deneyleri, pülpte katı oranı %50 ve dağıtma süresi 15 dakika koşullarında gerçekleştirilmiştir. Attrition scrubber deneylerinde dağıtma süresi 5-15 dakika, pülpte katı oranı %45-60 ve karıştırma hızı 800-1200 rpm aralıklarında değiştirilerek optimum koşullar 15 dakika, %45 katı oranı ve 1200 rpm olarak belirlenmiştir. Her iki yöntemde de dağıtma sonrası ürünler 3,36 mm ve 0,354 mm eleklerden geçirilmiş, hidrosiklon ile d_{90} boyutu 20-25 mikron olan kil konsantresi elde edilmiştir. Aktarma tamburu ile yapılan dağıtmada Al_2O_3 kazanma verimi, besleme Al_2O_3 içeriği arttıkça %88,8 seviyesinden %48,1 seviyesine düşmüştür. Bu düşüşün nedeni, tambur içerisindeki aktarma hareketi sırasında kil tanelerinin birbirleri üzerinde topaklanarak iri boyutlu aglomeratlar oluşturması ve bu topakların elek üstünde iri red olarak devreden çıkmasıdır. Optimum koşullarda yapılan attrition scrubber deneylerinde ise Al_2O_3 kazanma verimi, besleme tenöründen büyük ölçüde bağımsız olarak %92,3-%94,1 aralığında elde edilmiştir. Sonuç olarak, yüksek kil içerikli cevherlerin dağıtılmasında kesme kuvvetlerinin etkin olduğu attrition scrubber kullanımının, aglomerasyon kaynaklı Al_2O_3 kayıplarını büyük ölçüde ortadan kaldırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Kil zenginleştirme, dağıtma, aglomerasyon, aktarma tamburu, attrition scrubber, Al_2O_3 kazanma verimi*

ABSTRACT

The first and decisive step in the beneficiation of clay ores by size classification is the dispersion of clay minerals in an aqueous medium. In this study, dispersion tests were carried out with a tumbling drum and an attrition scrubber on seven clay ores used in a sanitary ware blend, with Al_2O_3 contents ranging from 9.58% to 38.80%, and the Al_2O_3 recoveries obtained in the clay concentrates were compared. The tumbling drum tests were performed at a pulp solids ratio of 50% for 15 minutes. In the attrition scrubber tests, dispersion time (5-15 min), pulp solids ratio (45-60%) and stirring speed (800-1200 rpm) were varied, and the optimum conditions were determined as 15 min, 45% solids and 1200 rpm. In both methods, the dispersed products were screened at 3.36 mm and 0.354 mm, and a clay concentrate with a d_{90} of 20-25 micrometres was obtained by hydrocyclone classification. In the tumbling drum tests, the Al_2O_3 recovery decreased from 88.8% to 48.1% as the feed Al_2O_3 content increased. This decrease is attributed to the agglomeration of clay particles onto one another during the cascading motion inside the drum, which forms coarse lumps that are rejected as oversize on the screen. Under optimum conditions, the attrition scrubber yielded Al_2O_3 recoveries between 92.3% and 94.1%, largely independent of the feed grade. Consequently, the use of an attrition scrubber, in which shear forces are effective, substantially eliminates agglomeration-induced Al_2O_3 losses in the dispersion of clay ores.

Keywords: *Clay beneficiation, dispersion, agglomeration, tumbling drum, attrition scrubber, Al_2O_3 recovery*

1. GİRİŞ

Killer, doğada bol miktarda bulunan, ince taneli ve tabakalı silikat yapısına sahip hammaddelerdir. Su ile karıştırıldıklarında plastik bir kıvam kazanmaları, kuruduklarında sertleşmeleri ve pişirildiklerinde kalıcı mukavemet kazanmaları, killeri seramik sanayisinin vazgeçilmez hammaddesi hâline getirmektedir (Grim, 1968). Kil mineralleri; seramik, kâğıt, boya, plastik, sondaj çamuru ve katalizör taşıyıcısı gibi çok sayıda alanda kullanılan en önemli endüstriyel minerallerden biridir ve bu kullanım alanlarının çeşitliliği doğrudan minerallerin tane boyutu, yüzey kimyası, viskozite ve plastiklik özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Murray, 2000).

Doğada nadiren tek bir kil minerali hâlinde bulunan kil cevherleri, çoğunlukla kaolinit, illit ve smektit gibi kil minerallerinin yanı sıra kuvars, feldispat, demir mineralleri ve organik madde içeren karışımlar hâlindedir (Murray, 2007). Bir kil cevherinin seramik üretimine uygunluğu; mineralojik bileşimi, tane boyut dağılımı ve plastikliği tarafından birlikte belirlenmekte olup, ince fraksiyon oranı yüksek ve iri tane içeriği düşük cevherler yüksek plastiklik potansiyeli göstermektedir (Candeias ve ark., 2025).

Vitrifiye üretiminde kullanılan harmanlarda, plastiklik ve mukavemet özellikleri birbirinden farklı olan çok sayıda kil cevheri belirli oranlarda karıştırılarak kullanılmaktadır. Bu nedenle harmanı oluşturan her bir kil cevherinin ayrı ayrı zenginleştirilmesi ve kil kazanma verimlerinin bilinmesi, hem reçete tasarımı hem de tesis tasarımı açısından belirleyici olmaktadır.

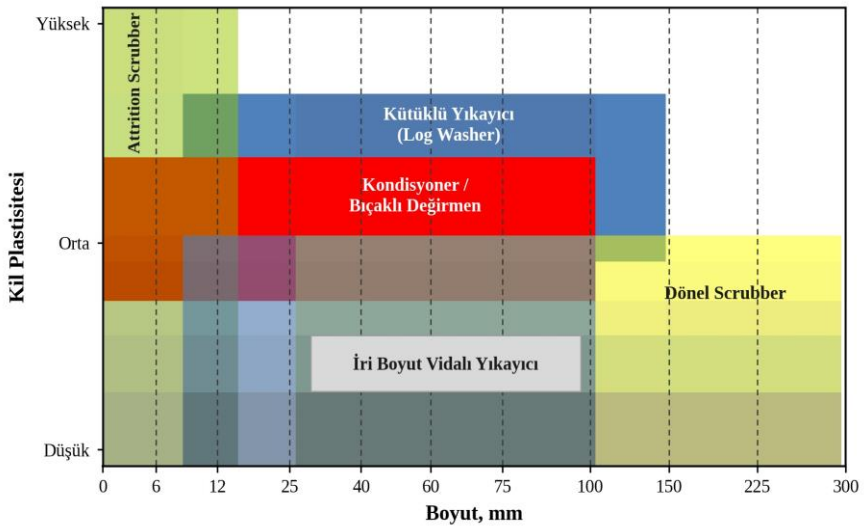
Kil cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik literatürdeki çalışmalar ağırlıklı olarak safsızlık gideriminde yoğunlaşmaktadır. Yüksek gradyanlı manyetik ayırma ile kaolenden demir uzaklaştırılması (Newns ve Pascoe, 2002), seçimli flokülasyon ile saflaştırma (Larroyd ve ark., 2002), yüksek kesme kuvveti ön işlemi ve flotasyon ile titanoferrus safsızlıkların giderilmesi (Raghavan ve ark., 2004; Raghavan ve ark., 2007) ve kaolen üretiminde ortaya çıkan ince artıkların gravite ve flotasyon ile değerlendirilmesi (Filippov ve ark., 2016) bu çalışmalara örnek olarak verilebilir.

Ancak sayılan yöntemlerin tümünün ön koşulu, kil minerallerinin sulu ortamda dağıtılmasıdır. Dağıtma işleminin amacı, kil minerallerini kuvars ve diğer iri taneli gang minerallerinden serbestleştirmek ve kil minerallerini ince boyut fraksiyonuna taşımaktır. Bu amaçla aktarma tamburu, tromel yıkayıcı, kütüklü yıkayıcı, bıçaklı değirmen ve attrition scrubber gibi cihazlar kullanılmaktadır (Önal, 1994). Dağıtıcı cihaz seçiminde cevherin besleme boyutu ile kilin plastisitesi belirleyici olmakta, bu iki değişkene bağlı seçim aralıkları Şekil 1'de verilmektedir.

Attrition scrubber, mekanik karıştırma ile oluşturulan kesme kuvvetleri ve taneler arası sürtünme yardımıyla tane yüzeyine tutunmuş safsızlıkları uzaklaştıran bir cihazdır; henüz serbestleşmemiş mineral aglomeratlarını parçalayabilmesi ve sonrasında uygulanan sınıflandırma işlemiyle birlikte zenginleştirmeyi tamamlaması, bu cihazı özellikle kil safsızlıklarının giderilmesinde yaygın kılmıştır. Aşındırma etkinliği; cihazın yapısal tasarımına, dağıtma süresine, pülpte katı oranına ve karıştırma şiddetine bağlıdır. Pülpte katı oranı taneler arası sürtünmeyi doğrudan belirlediğinden uygulamada genellikle %50 civarında seçilmektedir (Liu ve ark., 2023).

Buna karşılık aktarma tamburu, dönen bir tambur içerisinde malzemenin kanatlar yardımıyla yukarı taşınıp serbest düşmeye bırakılması esasına dayanmakta ve dağıtma esas olarak taneler arası çarpma ile gerçekleşmektedir. Sulu ortamda karıştırılan ince taneli malzemelerde, tanelerin sıvı köprüleri aracılığıyla birbirine yapışarak çekirdeklenmesi ve çarpışan çekirdeklerin birleşerek büyümesi iyi bilinen bir davranıştır; aglomeratların büyümesi ya da parçalanması, aglomerat dayanımı ile ortamda oluşan kesme kuvvetleri arasındaki dengeye bağlıdır. Kesme kuvvetleri aglomerat dayanımını aşamadığında baskın mekanizma birleşerek büyümedir (Iveson ve ark., 2001). Kil mineralleri diğer taneler için bağlayıcı görevi gördüğünden, bu davranışın yüksek kil içerikli cevherlerde belirgin biçimde ortaya çıkması beklenmektedir.

Bu çalışmada, vitrifiye harmanını oluşturan yedi farklı kil cevheri üzerinde aktarma tamburu ve attrition scrubber ile dağıtma deneyleri yapılmış; dağıtıcı cihaz seçiminin kil konsantresindeki Al_2O_3 kazanma verimine etkisi, özellikle aglomerasyon kaynaklı kayıplar açısından ortaya konulmuştur.



Şekil 1. Kil plastisitesi ve besleme boyutuna bağlı olarak dağıtıcı ekipman seçimi.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

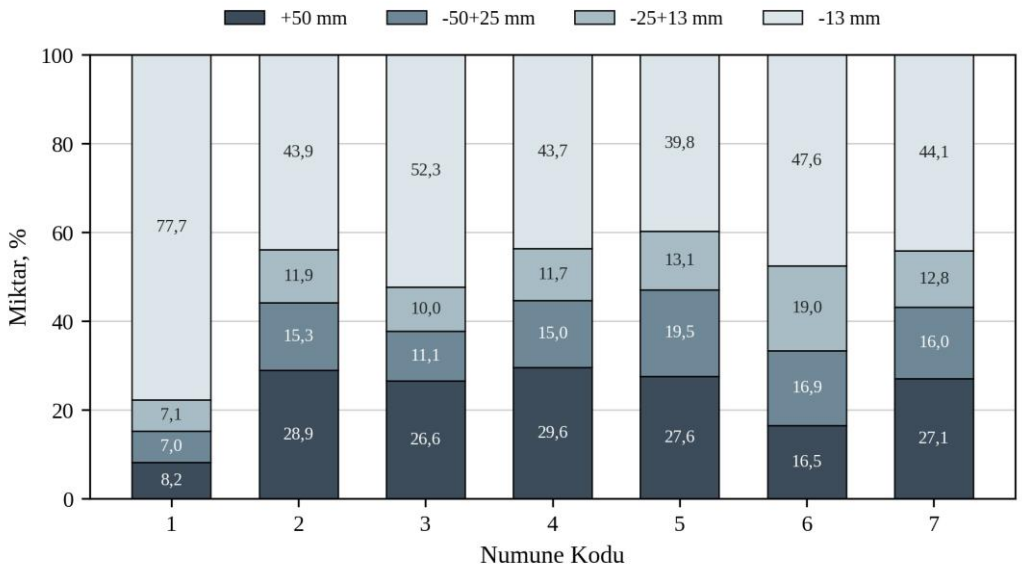
2.1. Kil Cevherleri

Çalışmada, vitrifiye üretiminde kullanılan harmanı oluşturan yedi farklı kil cevheri kullanılmıştır. Cevherlerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Numuneler, Al_2O_3 içeriklerine göre artan sırada 1'den 7'ye kadar kodlanmıştır. Al_2O_3 içeriği %9,58 ile %38,80, SiO_2 içeriği ise %44,37 ile %84,05 arasında değişmektedir. Bu aralık, harmanı oluşturan cevherlerin kumlu yapıdan yüksek kil içerikli yapıya kadar geniş bir bileşim çeşitliliği gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Cevherlerin herhangi bir işlem görmeden belirlenen besleme boyut dağılımları Şekil 2'de verilmiştir. Her bir kil cevheri +50 mm, -50+25 mm, -25+13 mm ve -13 mm olmak üzere dört boyut fraksiyonuna sınıflandırılmış, dar boyut aralıklarında numune azaltma işlemi uygulanarak deney numuneleri hazırlanmıştır. Numune 1 dışındaki altı cevherde -13 mm boyutundaki malzeme oranı %39-%52 aralığında değişirken, Numune 1'de bu oran %77,7 seviyesindedir.

Çizelge 1. Kil cevherlerinin kimyasal analiz sonuçları.

Numune Kodu	Al_2O_3, %	SiO_2, %	Fe_2O_3, %	K_2O, %	C, %
1	9,58	84,05	1,03	1,00	0,27
2	12,61	76,22	2,40	0,72	1,48
3	15,56	73,80	2,28	1,14	0,33
4	18,24	58,70	3,11	1,61	5,51
5	20,23	58,64	5,71	1,52	2,27
6	23,85	63,58	1,03	2,04	0,23
7	38,80	44,37	0,71	0,10	0,72



Şekil 2. Kil cevherlerinin besleme boyut dağılımları.

2.2. Deney Yöntemi

Her bir kil cevheri üzerinde, aynı sistematik izlenerek aktarma tamburu ve attrition scrubber ile dağıtma deneyleri yapılmıştır. Dağıtma sonrasında elde edilen ürünler 3,36 mm elekten geçirilmiş, elek üstünde kalan malzeme iri red olarak ayrılmıştır. Elek altı malzeme 0,354 mm ön kesme eleğine beslenmiş, bu elek üstünde kalan malzeme kum artığı olarak devreden çıkarılmıştır. Elek altı ürün hidrosiklon ile sınıflandırılmış, siklon üst akımı ince boyut artığı olarak devreden çıkarılmış, siklon alt akımından ise d_{90} boyutu 20-25 mikron olan kil konsantresi elde edilmiştir. Kil konsantresi etüvde 80 ºC sıcaklıkta kurutularak susuzlandırılmıştır. Aktarma tamburu ve attrition scrubber ile yürütülen dağıtma devrelerine ait akım şemaları sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmiştir.

Aktarma tamburu deneylerinde, cevherin tamamını temsil edecek biçimde hazırlanan ve ön boyut küçültme işlemine tabi tutulmayan numuneler kullanılmıştır. Deneyler pülpte katı oranı %50 ve dağıtma süresi 15 dakika koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ön deneyler %60 pülpte katı oranında yapılmış, ancak yüksek kil içeriği ve tambur cidarına yapışma nedeniyle katı oranı %50 değerine düşürülmüştür.

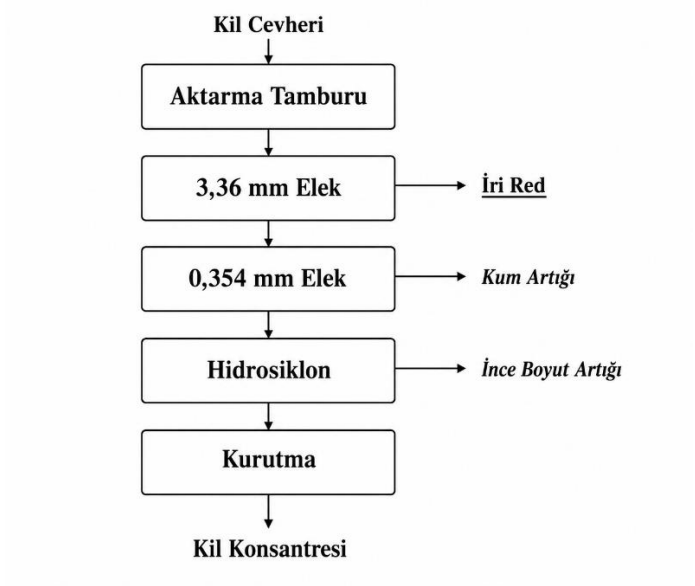
Attrition scrubber deneylerinde ise numuneler, tamamı 9 mm boyutunun altına kırıldıktan sonra beslenmiştir. Deneylerde WEMCO marka bir attrition scrubber kullanılmıştır. Cihazın sekizgen kesitli hücre tasarımı, kare kesitli tanklara kıyasla ölü bölgeleri azaltmakta; karşıt hatveli üç kanat grubundan oluşan pervane ise her hücrede pülp akışını iki kez ters çevirerek aşındırma için gerekli kontrollü türbülansı oluşturmaktadır.

Attrition scrubber deneylerinde dağıtma süresi (5, 10 ve 15 dakika), pülpte katı oranı (%60, %55 ve %45) ve karıştırma hızı (800, 1000 ve 1200 rpm) olmak üzere üç parametrenin her biri üçer seviyede denenmiş ve her bir parametrenin Al_2O_3 kazanma verimine etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Her parametre taramasında diğer iki parametre optimum düzeyinde sabit tutulmuş, optimum dağıtma koşulları 15 dakika dağıtma süresi, %45 pülpte katı oranı ve 1200 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

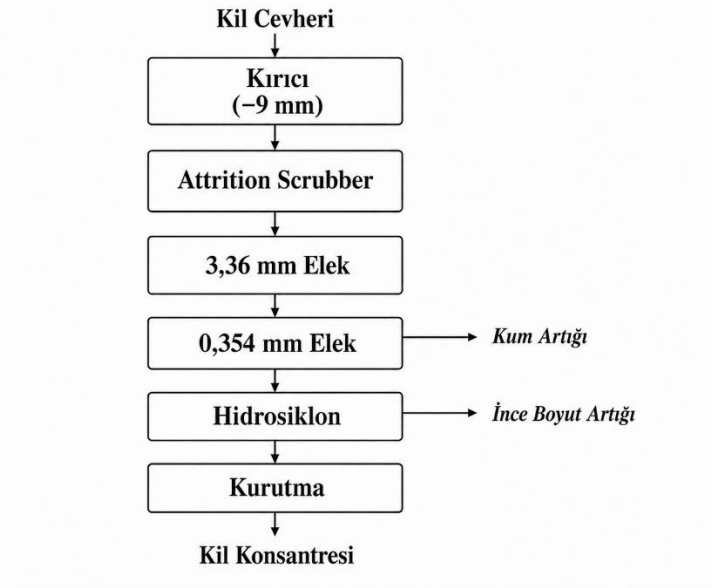
Dağıtma sonrasında elde edilen tüm ürünlerin miktarları belirlenmiş, ardından kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Kil konsantresindeki Al_2O_3 kazanma verimi Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır.

$$R = (K \cdot k) / (B \cdot b) \cdot 100 \quad (1)$$

Burada R kil konsantresindeki Al_2O_3 kazanma verimini (%), K kil konsantresi miktarını (g), k kil konsantresinin Al_2O_3 içeriğini (%), B besleme miktarını (g), b ise beslemenin Al_2O_3 içeriğini (%) göstermektedir.



Şekil 3. Aktarma tamburu ile dağıtma devresi akım şeması.



Şekil 4. Attrition scrubber ile dağıtma devresi akım şeması.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

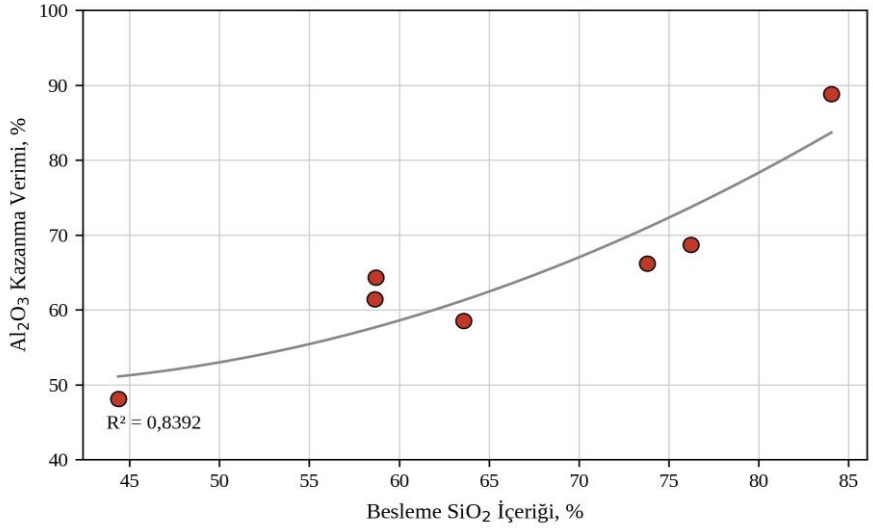
3.1. Aktarma Tamburu ile Dağıtma

Aktarma tamburu ile yapılan dağıtma deneylerinde elde edilen Al_2O_3 kazanma verimlerinin beslemenin SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleriyle değişimi sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Besleme Al_2O_3 içeriği %9,58'den %38,80'e yükseldiğinde, kil konsantresindeki Al_2O_3 kazanma verimi %88,8 seviyesinden %48,1 seviyesine düşmektedir. Bir başka deyişle, cevherin kil içeriği arttıkça aktarma tamburunun dağıtma etkinliği belirgin biçimde azalmaktadır. Aynı eğilim, kazanma veriminin beslemenin SiO_2 içeriğiyle birlikte artması biçiminde de gözlenmektedir.

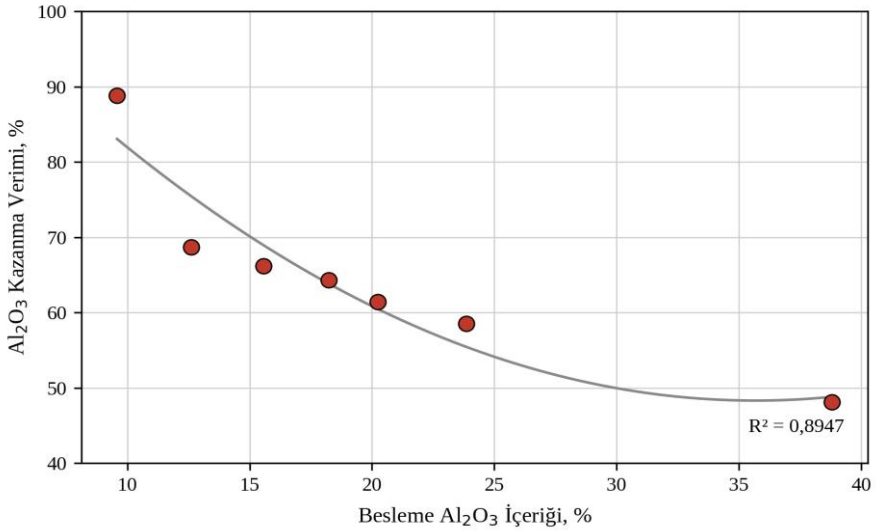
Bu davranışın nedeni, tambur içerisindeki aktarma hareketi sırasında kil minerallerinin diğer taneler için bağlayıcı görevi görmesidir. Serbest düşme ve yuvarlanma hareketi, plastik kil tanelerini

birbirinden ayırmak yerine bir araya getirmekte ve tane boyutunda büyümeye, yani aglomerasyona yol açmaktadır. Bu davranış, sulu ortamda karıştırılan ince taneli sistemlerde kesme kuvvetlerinin aglomerat dayanımını aşamaması durumunda beklenen birleşerek büyüme mekanizmasıyla uyumludur (Iveson ve ark., 2001). Dağıtma sonrasında oluşan topaklar Şekil 7'de görülmektedir. Bu topaklar 3,36 mm elek üstünde iri red olarak devreden çıkmakta ve içerdikleri kil, konsantreye ulaşamamaktadır. Dolayısıyla ortaya çıkan kayıp, gang minerallerinin uzaklaştırılmasından değil, doğrudan kazanılması hedeflenen kil mineralinin devre dışında kalmasından kaynaklanmaktadır.

Aglomerasyon kaynaklı kaybın devre üzerindeki karşılığı, iki dağıtma yönteminin akım şemaları karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Aktarma tamburu ile dağıtmada 3,36 mm elek üstünde ayrı bir iri red akımı oluşurken (Şekil 3), attrition scrubber ile dağıtmada böyle bir akım oluşmamaktadır (Şekil 4). Cevherin kil içeriği arttıkça topaklanma da arttığından, bu akıma yönlenen kil miktarı yükselmekte ve kazanma verimindeki düşüş bu yolla ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5. Aktarma tamburu ile dağıtmada beslemenin SiO_2 içeriğinin Al_2O_3 kazanma verimine etkisi.



Şekil 6. Aktarma tamburu ile dağıtmada beslemenin Al_2O_3 içeriğinin Al_2O_3 kazanma verimine etkisi.



Şekil 7. Aktarma tamburu ile dağıtma sonrasında oluşan kil topakları: A) elek üstünde biriken topaklar, B) kesilmiş topakların iç yapısı, C) tek bir topağın görünümü.

3.2. Attrition Scrubber ile Dağıtma

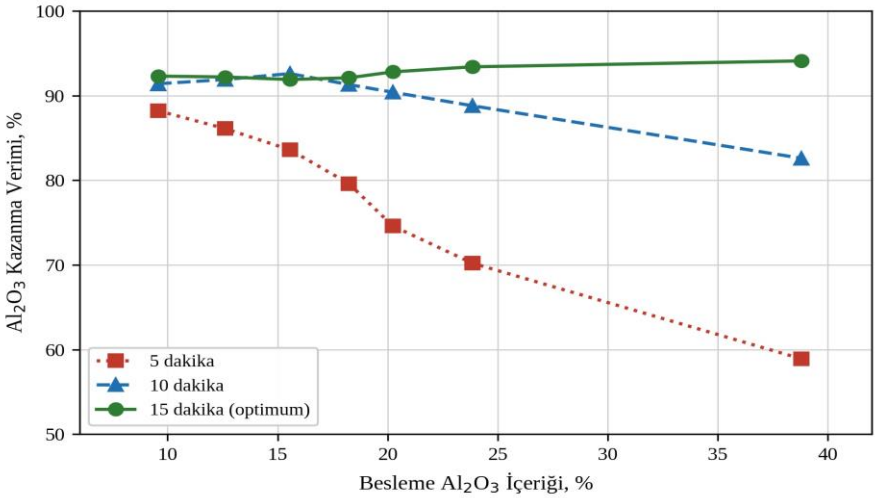
Attrition scrubber deneylerinde dağıtma süresi, pülpte katı oranı ve karıştırma hızının Al_2O_3 kazanma verimine etkisi sırasıyla Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Üç şekilde de ortak olarak yer alan üstteki eğri, diğer iki parametrenin optimum düzeyde tutulduğu koşula karşılık gelmektedir.

Dağıtma süresi incelendiğinde (Şekil 8), sürenin 15 dakikadan 5 dakikaya düşürülmesi kazanma verimini tüm cevherlerde azaltmakta, bu azalma besleme Al_2O_3 içeriği arttıkça belirgin biçimde büyümektedir. En yüksek Al_2O_3 içerikli cevherde verim, 15 dakikada %94,1 iken 10 dakikada %82,6 ve 5 dakikada %58,9 seviyesine gerilemektedir. Buna karşılık en düşük Al_2O_3 içerikli cevherde aynı süre değişimi verimi yalnızca %92,3 seviyesinden %88,2 seviyesine düşürmektedir. Dolayısıyla dağıtma süresi, incelenen üç parametre içinde etkisi en büyük olan değişkendir ve yüksek kil içerikli cevherlerin dağıtılabilmesi için gereken aşındırma enerjisinin belirgin biçimde daha yüksek olduğunu göstermektedir.

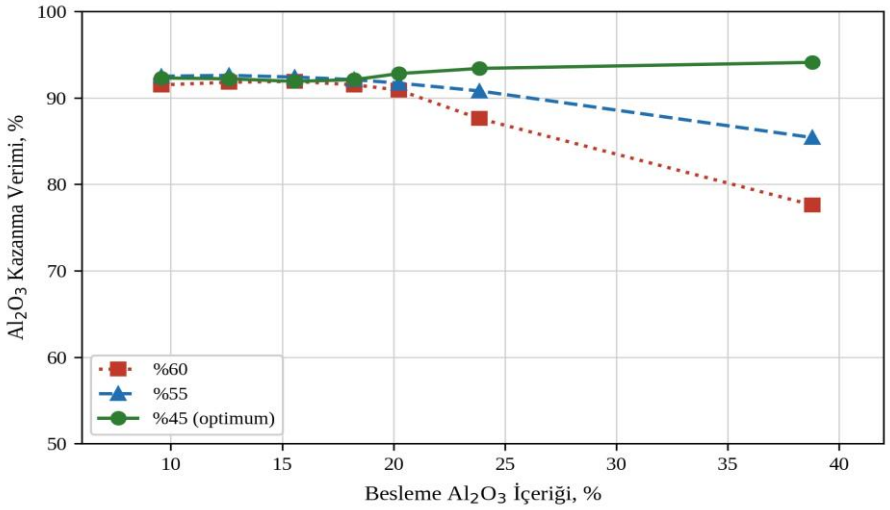
Pülpte katı oranının etkisi Şekil 9'da verilmiştir. Beklenenin aksine, katı oranının %60'tan %45'e düşürülmesi kazanma verimini artırmaktadır; en yüksek Al_2O_3 içerikli cevherde verim %60 katı oranında %77,6 iken %45 katı oranında %94,1 seviyesine yükselmektedir. Yüksek kil içerikli pülplerde katı oranının artması viskoziteyi ve tanelerin birbirine yapışma eğilimini yükselttiğinden, aşındırma için gerekli göreli tane hareketinin kısıtlandığı değerlendirilmektedir. Nitekim aktarma tamburu ile yapılan ön deneylerde de %60 katı oranında yapışma sorunu gözlenmiştir. Bu sonuç, aşındırmalı yıkamada katı oranının uygulamada genellikle %50 civarında seçildiği bilgisiyle (Liu ve ark., 2023) uyumlu olmakla birlikte, yüksek plastikliğe sahip kil cevherlerinde bu değerin daha da aşağı çekilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Karıştırma hızının etkisi Şekil 10'da görülmektedir. Hızın 800 rpm'den 1200 rpm'e çıkarılması, düşük Al_2O_3 içerikli cevherlerde verimi yalnızca birkaç puan artırırken, en yüksek Al_2O_3 içerikli cevherde %77,6 seviyesinden %94,1 seviyesine çıkarmaktadır. Karıştırma hızının artmasıyla birlikte pülp içerisinde oluşan kesme kuvvetleri ve türbülans şiddetlenmekte, bu da plastik kil topaklarının aşındırılarak dağıtılmasını kolaylaştırmaktadır.

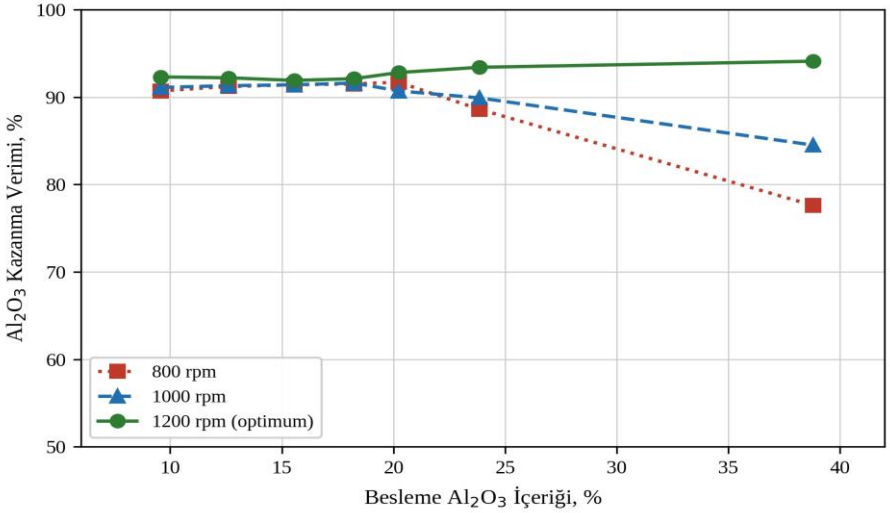
Üç parametrenin de optimum düzeyde tutulduğu koşulda (15 dakika, %45 katı oranı, 1200 rpm) Al_2O_3 kazanma verimi, yedi cevherin tamamında %92,3 ile %94,1 arasında elde edilmiştir. Aktarma tamburundan farklı olarak verim, besleme Al_2O_3 içeriğinden büyük ölçüde bağımsızdır; hatta kil içeriği en yüksek cevherde en yüksek verim elde edilmiştir. Bu durum, mekanik karıştırma ile oluşturulan kesme kuvvetlerinin ve türbülansın plastik kil tanelerini topaklandırmak yerine aşındırarak dağıttığını göstermektedir. Aşındırmalı yıkamanın serbestleşmemiş aglomeratları parçalayabilmesi, literatürde de bu cihazın ayırt edici özelliği olarak belirtilmektedir (Liu ve ark., 2023). Nitekim attrition scrubber devresinde 3,36 mm elek üstünde iri red akımı oluşmamakta, devre yalnızca kum artığı, ince boyut artığı ve kil konsantresi vermektedir.



Şekil 8. Dağıtma süresinin Al_2O_3 kazanma verimine etkisi.



Şekil 9. Pülpte katı oranının Al_2O_3 kazanma verimine etkisi.



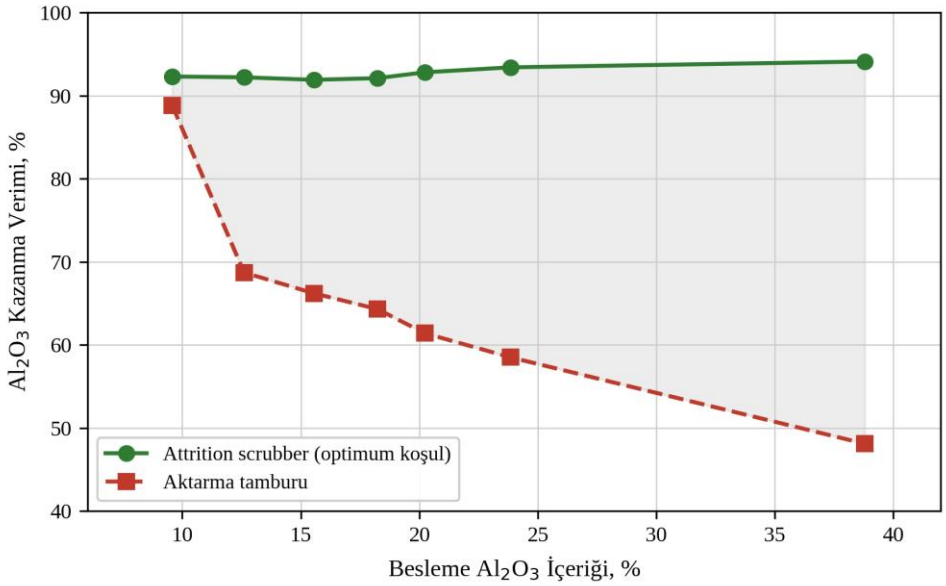
Şekil 10. Karıştırma hızının Al_2O_3 kazanma verimine etkisi.

3.3. Yöntemlerin Karşılaştırılması

İki dağıtma yönteminin optimum koşullarda elde edilen Al_2O_3 kazanma verimleri Şekil 11'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Al_2O_3 içeriği en düşük cevherde (%9,58) iki yöntem arasındaki fark 3,5 puan iken, Al_2O_3 içeriği en yüksek cevherde (%38,80) bu fark 46,0 puana çıkmaktadır. Aradaki farkın cevherin kil içeriğiyle birlikte sistematik olarak açılması, aktarma tamburundaki kaybın rastlantısal bir işletme sorunu değil, kilin plastik davranışıyla doğrudan ilişkili bir dağıtma yetersizliği olduğunu göstermektedir.

Bu sonuç, dağıtıcı cihaz seçiminde besleme boyutu ve kil plastisitesinin birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Şekil 1'de verilen seçim aralıklarıyla uyumlu olarak, düşük plastisiteli ve iri boyutlu beslemelerde aktarma tamburu yeterli olabilirken, yüksek plastisiteli ve yüksek kil içerikli cevherlerde kesme kuvvetlerinin etkin olduğu attrition scrubber kullanımı gerekli hâle gelmektedir. Literatürde kaolen zenginleştirmesine yönelik yüksek kesme kuvveti uygulamalarının sonraki ayırma işlemlerinin verimini artırdığı bildirilmektedir (Raghavan ve ark., 2007); bu çalışmada elde edilen bulgular, kesme kuvvetinin yalnızca safsızlık gideriminde değil, dağıtma aşamasının kendisinde de belirleyici olduğunu göstermektedir.

Harmanı oluşturan cevherlerin tümü birlikte değerlendirildiğinde, aktarma tamburu kullanılan bir devrede kil kaybının büyük ölçüde yüksek Al_2O_3 içerikli cevherlerden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu durum, reçetedeki yüksek kil içerikli cevherlerin ayrı bir hatta işlenmesi ya da tüm devrede attrition scrubber kullanılması seçeneklerini gündeme getirmektedir.



Şekil 11. Aktarma tamburu ve attrition scrubber ile elde edilen Al_2O_3 kazanma verimlerinin karşılaştırılması.

4. SONUÇLAR

Vitrifiye harmanını oluşturan ve Al_2O_3 içerikleri %9,58-%38,80 arasında değişen yedi kil cevheri üzerinde yürütülen dağıtma deneyleri, dağıtıcı cihaz seçiminin kil kazanma verimi üzerinde belirleyici olduğunu ortaya koymuştur. Aktarma tamburu ile yapılan dağıtmada Al_2O_3 kazanma verimi, besleme Al_2O_3 içeriği arttıkça %88,8'den %48,1'e düşmüştür. Bu düşüş, tambur içerisinde kil tanelerinin topaklanarak iri boyutlu aglomeratlar oluşturması ve bu topakların 3,36 mm elek üstünde iri red olarak devreden çıkmasından kaynaklanmaktadır.

Attrition scrubber deneylerinde optimum dağıtma koşulları 15 dakika dağıtma süresi, %45 pülpte katı oranı ve 1200 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiş; bu koşullarda Al_2O_3 kazanma verimi yedi cevherin

tamamında %92,3-%94,1 aralığında ve besleme tenöründen büyük ölçüde bağımsız olarak elde edilmiştir. İncelenen üç parametre içinde etkisi en büyük olan değişken dağıtma süresi olup, sürenin 5 dakikaya düşürülmesi en yüksek kil içerikli cevherde verimi %58,9 seviyesine geriletmiştir. İki yöntem arasındaki verim farkı, cevherin kil içeriği arttıkça 3,5 puandan 46,0 puana kadar açılmakta olup, aglomerasyon kaynaklı Al_2O_3 kaybının yüksek kil içerikli cevherlerde belirleyici kayıp mekanizması olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen bulgular, yüksek plastisiteli ve yüksek kil içerikli cevherlerin dağıtılmasında taneler arası aşındırma ve kesme kuvvetleri esasına dayanan attrition scrubber kullanımının, aglomerasyon kaynaklı kayıpları büyük ölçüde ortadan kaldırdığını ve kil kazanma verimini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bu sonuç, vitrifiye harmanı hazırlayan kil zenginleştirme tesislerinde dağıtıcı cihaz seçiminin cevher bazında yapılması gerektiğine işaret etmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Yazarlar, laboratuvar olanaklarını sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür eder.

6. KAYNAKLAR

Candeias, C., Santos, I., Rocha, F., 2025. Characterization and suitability for ceramics production of clays from Bustos, Portugal. *Minerals*, 15(5), 503.

Filippov, L.O., Dehaine, Q., Filippova, I.V., 2016. Rare earths (La, Ce, Nd) and rare metals (Sn, Nb, W) as by-products of kaolin production – Part 3: Processing of fines using gravity and flotation. *Minerals Engineering*, 95, 96–106.

Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy*. 2nd Edition. McGraw-Hill, New York.

Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., Ennis, B.J., 2001. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology*, 117(1–2), 3–39.

Larroyd, F., Petter, C.O., Sampaio, C.H., 2002. Purification of north Brazilian kaolin by selective flocculation. *Minerals Engineering*, 15(12), 1191–1192.

Liu, C., Wang, W., Wang, H., Zhu, C., Ren, B., 2023. A review on removal of iron impurities from quartz mineral. *Minerals*, 13(9), 1128.

Murray, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5–6), 207–221.

Murray, H.H., 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite–Sepiolite, and Common Clays*. Developments in Clay Science, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam.

Newns, A., Pascoe, R.D., 2002. Influence of path length and slurry velocity on the removal of iron from kaolin using a high gradient magnetic separator. *Minerals Engineering*, 15(6), 465–467.

Önal, G., 1994. *Cevher Hazırlama II*. İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, İstanbul.

Özer, M., 2002. *Ultrasonik titreşimin kil çöktürmesinde etkisinin incelenmesi ve klasik çöktürme yöntemleri ile karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Raghavan, P., Chandrasekhar, S., Vogt, V., Gock, E., 2004. Separation of titanoferrous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation. *Applied Clay Science*, 25(1–2), 111–120.

Raghavan, P., Chandrasekhar, S., Vogt, V., Gock, E., Suresh, N., 2007. Additional investigations on the separation of titanoferrous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation – Part I. *Applied Clay Science*, 38(1–2), 33–42.

Genişletilmiş Özet Bildiriler

Arap Plakası Üzerindeki Üst Kretase-Paleosen Çökellerinin Kil Mineralojisi ve Jeokimyasal Karakterizasyonu: Bölgesel Bir Sentez

Clay Mineralogy and Geochemical Characterizatıon of Upper Cretaceous-Paleocene Sediments on the Arabıan Plate: A Regional Synthesis

Sema Tetiker[1*]

[1] *Madencilik ve Maden Çıkarma Teknolojisi Bölümü, Batman Üniversitesi, Batman, Türkiye*

[*] *Sorumlu yazar: sema.tetiker@batman.edu.tr*

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Arap Plakası, Geç Kretase'den Erken Paleosen'e geçiş sürecinde (K-Pg sınırı) Neotetis Okyanusu'nun dalarak kapanma dinamikleri, ofiyolit obdüksiyonu ve bölgesel tektonik ile iklimsel değişimlerden derinden etkilenmiştir. Bu çalışma; Türkiye'nin güneydoğusu (Germav Formasyonu), Irak ve Suriye (Shiranish ve Aaliji formasyonları), Ürdün (Muwaqqar Formasyonu) ve Suudi Arabistan'da (Aruma Formasyonu) çökelen Üst Kretase-Alt Paleosen yaşlı kil zengin formasyonların kil mineralojisi ve jeokimyasal verilerini bölgesel ölçekte sentezleyerek kaynak alan (provenans) değişimlerini, diyajenetik süreçleri, paleoiklimsel salınımları ve tektonik rejim geçişlerini bütüncül bir modelle ortaya koymayı amaçlamaktadır.

Stratigrafik açıdan plaka genelindeki istifler belirgin bir yanal asimetri sergiler. Kuzey ve kuzeydoğu segmentte (Türkiye ve Irak) Neotetis'in kapanması, şiddetli sıkışma ve nap yüklenmesiyle ilişkili olarak türbiditik kumtaşı, koyu gri-yeşil marn ve şeyl ardalanmalı derin denizel çökeller (Germav Formasyonu) ile açık mavi-gri ayrışma rengine sahip marnlı kireçtaşları (Shiranish Formasyonu) gelişmiştir. Buna karşılık plakanın güney ve güneybatı kesimlerinde (Ürdün ve Suudi Arabistan) istikrarlı bir pasif kıta kenarı rejiminde tebeşirli marnlar, nodüler çört, fosfat ve jips/anhidrit seviyeleri içeren sığ denizel ve evaporitik platform çökelleri (Muwaqqar ve Aruma formasyonları) egemen olmuştur.

Mineralojik veri sentezi, K-Pg sınırı boyunca hem düşey hem de yanal yönde sistemik kil mineralojisi dönüşümlerini kanıtlamaktadır. Geç Kretase döneminde ılık ve nemli/yağmurlu iklim koşullarında karasal anakayaların ayrışması ve heterojen tektonik olaylara bağlı olarak smektit, illit ve klorit-smektit (C-S) karışık katmanlı mineralleri baskındır. Erken Paleosen'e geçildikçe iklimin yarı kurak/kurak şartlara evrilmesi ve sıcaklık artışıyla birlikte alkalin ve Mg-Ca bakımından zengin sığ denizel/gölsel ortamlarda paligorskit ve sepiyolit mineralleri egemen hale gelmiştir. Aynı zamanda diyajenetik yıkanma ve süreçler sonucunda klorit-vermikülit (C-V) ve vermikülit oluşumları tetiklenmiştir. Yanal olarak ise kuzeyde derin denizel türbiditik-pelajik mineraloji öne çıkarken, güneyde hipersalin ve evaporitik platform koşullarını yansıtan paligorskit-sepiyolit birliği baskındır.

Jeokimyasal profiller incelendiğinde; plaka genelindeki killerin silisça (SiO_2) nispeten fakirleştiği, buna karşın Al_2O_3, MgO ve Fe_2O_3 bakımından zenginleştiği görülmektedir. İz element bileşimlerindeki Cr (150–450 ppm), Ni (80–300 ppm), V (100–250 ppm) ve Zr değerlerindeki belirgin artışlar, Neotetis kapanması esnasında Arap Plakası üzerine nap olarak yerleşen ultramafik/mafik ofiyolitik kütlelerin erozyonunu ve havzaya kırıntılı girdi sağladığını kanıtlamaktadır. Alkali ve toprak alkali elementlerdeki (Na, K, Ca) sistematik tüketilme, Kimyasal Ayrışma İndeksi (CIA) değerlerinin %70-%85 arasında gerçekleşmesini sağlayarak kaynak alanlarda orta-yüksek dereceli kimyasal ayrışma koşullarının (şiddetli paleotopografik erozyon ve nemli iklim evreleri) varlığını doğrulamaktadır.

Hareketsiz (immobile) iz elementlerin (Th, Sc, Zr, Hf) dağılımları ve Nadir Toprak Elementleri (REE) oranları plakanın bölgesel beslenme farklılıklarını netleştirmektedir. Plakanın kuzey ve kuzeydoğusunda yüksek Th/Sc ve La/Sc oranları felsik/kıtasal kabuk bileşenlerinin baskınlığına, eşzamanlı yüksek Cr/Th ve Ni/Th oranları ise ortama mafik/ultramafik (ofiyolitik) girdilerin eşlik ettiğine işaret eder. Güney kesimlerde ise aşınma ürünleri temel olarak felsik Arap Kalkanı ve sığ

platform karbonatlarından türemiştir. Jeokimyasal tektono-magmatik ayırım diyagramları (Th-Sc-Zr/10 ve Ti/Zr – La/Sc); Kampaniyen'de pasif kenar konumunda olan Güneydoğu Anadolu çökellerinin Maastrihtiyen'de nap yerleşimiyle birlikte Sc köşesine doğru dikey bir kayma gösterdiğini ve tektonik rejimin pasif kenardan aktif birleşme karmaşığına dönüştüğünü ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak; Arap Plakası genelinde K-Pg sınırı boyunca gözlenen yanal ve düşey kil sedimantasyon trendleri ile jeokimyasal izler; plaka ölçeğindeki bölgesel jeodinamik evrim (Neotetis'in kapanması ve ofiyolit obdüksiyonu), küresel ve bölgesel iklimsel salınımlar (nemliden yarı kurak/alkalin şartlara geçiş), deniz seviyesi dalgalanmaları ve çökelim sonrası diyajenetik süreçlerin karmaşık ve bütüncül bir etkileşimi olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Arap Plakası, Kretase-Paleosen geçişi (K-Pg), provenans, Tetis, tektonik konum, fillosilikat*

EXTENDED ABSTRACT

During the transition from the Late Cretaceous to the Early Paleocene (the K–Pg boundary), the Arabian Plate was profoundly influenced by the subduction and closure dynamics of the Neotethys Ocean, ophiolite obduction, and regional tectonic and paleoclimatic shifts. This study aims to provide a comprehensive, regional-scale synthesis of clay mineralogy and geochemical data from Upper Cretaceous–Lower Paleocene clay-rich successions across the Arabian Plate, including southeastern Türkiye (Germav Formation), Iraq and Syria (Shiranish and Aaliji formations), Jordan (Muwaqqar Formation), and Saudi Arabia (Aruma Formation). Through this integrated synthesis, provenance transitions, diagenetic processes, paleoclimatic fluctuations, and tectonic regime shifts across the boundary are systematically elucidated.

Stratigraphically, the K–Pg successions across the plate exhibit a marked lateral asymmetry. In the northern and northeastern domains (the Türkiye and Iraq segments), Neotethys closure, intense crustal shortening, and nappe loading resulted in deep-marine successions comprising turbiditic sandstone and dark gray-to-greenish-gray marl and shale alternations (Germav Formation), alongside fine- to medium-bedded pelagic marly limestones displaying characteristic light blue-gray weathering surfaces (Shiranish Formation). Conversely, the southern and southwestern sectors of the plate (Jordan and Saudi Arabia margins) were dominated by epicontinental shallow-marine and evaporitic platform conditions within a stable passive continental margin setting, giving rise to chalky marls, nodular chert, phosphate, and gypsum/anhydrite-bearing clayey deposits (Muwaqqar and Aruma formations).

The compilation of clay mineralogical data demonstrates systematic vertical and lateral transformations across the K–Pg boundary. The Late Cretaceous successions are characterized by a clay mineral association dominated by smectite, illite, and mixed-layer chlorite-smectite (C-S), reflecting intense chemical weathering of continental parent rocks under warm and humid climatic conditions, alongside heterogeneous tectonic pulses. Transitioning into the Early Paleocene, a pronounced shift occurred toward a dominance of palygorskite and sepiolite, driven by climatic aridification, elevated temperatures, and alkaline, Mg–Ca-rich shallow-marine to lacustrine environments. Concurrent post-depositional diagenetic leaching and alteration triggered the formation of chlorite-vermiculite (C-V) and vermiculite. Laterally, deep-marine turbiditic and pelagic mineral parageneses predominate in the north, whereas palygorskite-sepiolite associations reflecting hypersaline, evaporitic platform settings prevail in the south.

Geochemical profiles across the plate reveal a relative depletion in SiO_2 accompanied by significant enrichments in Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, and trace elements such as Cr (150–450 ppm), Ni (80–300 ppm), V (100–250 ppm), and Zr. These elevated trace element concentrations provide unambiguous evidence for the rapid erosion of mafic/ultramafic ophiolitic nappes obducted onto the Arabian Plate during Neotethyan closure, contributing substantial detrital input to the basin. Furthermore, the systematic depletion of mobile alkali and alkaline earth elements (Na, K, Ca) yields high Chemical Index of Alteration (CIA) values ranging between 70% and 85%, confirming moderate-to-intense chemical weathering in source areas driven by pronounced paleotopographic relief and humid climatic intervals.

The distribution of immobile trace elements (Th, Sc, Zr, Hf), rare earth elements (REEs), and major element ratios highlights distinct regional provenance signatures. In the northern and northeastern sectors, elevated Th/Sc and La/Sc ratios indicate the dominance of felsic continental crustal inputs, whereas concurrently high Cr/Th and Ni/Th ratios confirm a significant contribution from mafic/ultramafic (ophiolitic) sources. In the southern domains, detrital material was predominantly derived from the weathering of the felsic Arabian Shield and shallow platform carbonates. Geochemical discrimination diagrams (e.g., Th–Sc–Zr/10 and Ti/Zr vs. La/Sc) demonstrate that Southeastern Anatolian deposits shifted along a vertical vector toward the Sc vertex during the Maastrichtian following nappe emplacement, capturing the dynamic transition of the northern plate margin from a passive margin to an active collision/accretionary complex.

In conclusion, the vertical and lateral clay sedimentation trends and geochemical signatures observed across the K–Pg boundary on the Arabian Plate represent a complex, integrated response to plate-scale geodynamic evolution (Neotethyan closure and ophiolite obduction), eustatic sea-level fluctuations, regional paleoclimatic transitions from humid to semi-arid/alkaline conditions, and post-depositional diagenetic overprinting.

Keywords: *Arabian Plate, K–Pg boundary, Provenance; Neotethys, Tectonic setting, Phyllosilicates*

Çimento ve Seramik Sanayilerinde Kullanılan Killer İçin Arazi İzinlerinde Yasal Yükümlülüklerin İncelenmesi

Investigation of Legal Obligations Regarding Land Permits for Clays Used in the Cement and Ceramics Industries

Hakan Akıncı[1*], Ali Koray Özdoğan[2], Gizem Özdoğan[3]

[1]*Irmak Madencilik Müşavirlik Danışmanlık, Türkiye*

[2]*Lisansüstü Öğrenci (Doktora), Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye*

[3]*Garp Linyitleri İşletmeleri Müdürlüğü, TKİ Genel Müdürlüğü, Türkiye*

**Sorumlu yazar: akincihakan06@gmail.com*

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Maden mevzuatı kapsamında seramik, tuğla, kiremit ve çimento endüstrisinin temel ham maddesini oluşturan I. Grup (b) bendinde yer alan killer; yaygın bulunabildikleri için orman, mera, tarım ve özel mülkiyet arazileriyle önemli oranda girişimli olmaktadır. Bu tür madencilik faaliyetlerinin hayata geçirilebilmesi, yalnızca arama veya işletme ruhsatının bulunması ile sınırlı olmayıp sahanın mülkiyet durumuna göre Tarım ve Orman Bakanlığı, Valilikler veya mülkiyet sahiplerinden alınacak yasal izinlerin tamamlanmasına bağlıdır. Üretim süreçlerinin çevre, arazi kullanımı ve kamu altyapısı üzerindeki etkilerini denetim altında tutmak amacıyla, izin mekanizmaları sahanın çevreyle ilgili ve hukuki niteliğine göre özel şartlara bağlanmıştır. Bu kapsamda söz konusu hususlar bir arada verilerek seramik, tuğla, kiremit ve çimento endüstrisi işletmecilerine yararlı olması hedeflenmiştir.

Devlet ormanları sınırları dâhilinde gerçekleştirilecek çimento ve seramik sanayilerinde kullanılan killerin işletme faaliyetleri ile bu faaliyetler için gerekli olan yol, altyapı, su, enerji, haberleşme ve üretim tesislerine ilişkin izinler, fon ödemeleri hariç tutulmak üzere gerekli ücretlerin ödenmesi şartıyla Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından verilir. Bununla birlikte muhafaza ormanları, orman içi mesire yerleri ve korunması gereken nadir ekosistemler ile endemik türlerin yer aldığı sahalarda madencilik yapılması, ruhsat süresi ve süre uzatımları boyunca kazanılmış haklar saklı kalmak kaydıyla doğrudan Tarım ve Orman Bakanlığının onayına bağlıdır. Orman rejimine tabi alanlarda gerekli izinler alınmadan madencilik faaliyetinde bulunulduğunun tespit edilmesi durumunda yasal işlem başlatılarak durum Orman Genel Müdürlüğüne bildirilir. Ayrıca maden ruhsat sahalarıyla çakışan özel ağaçlandırma taleplerinde ilgili Bakanlığın görüşünün alınması zorunludur.

Mera, yaylak ve kışlak alanlarında çimento ve seramik sanayilerinde kullanılan killerin işletme ruhsatı verildikten sonra mera kapsamına alınan ve gerekli tüm izinleri tamamlanmış sahalarda faaliyetler mevcut izinler çerçevesinde sürdürülür. Tahsis değişikliği yapılan alanlarda çalışmaların bu sınırlar dâhilinde yürütülmesi zorunludur; tahsis değişikliği yapılmadan madencilik yapıldığının tespiti halinde ise kazanılmış haklar saklı kalmak kaydıyla faaliyetler durdurulur ve yükümlülükler yerine getirilene kadar durdurma kararı kaldırılmaz. İşletme izni talebinde tapuda mera tescili bulunmayan alanlar için mevcut tapu kayıtları esas alınır.

Tarım arazilerinde madencilik faaliyetinde bulunabilmek için 5403 sayılı Kanun uyarınca Bakanlıkça kamu yararı kararı alınması şarttır. Çimento ve seramik sanayilerinde kullanılan killer için, işletme ruhsatı başvurusu sırasında vereceği dilekçe ile inceleme heyetinin kamu yararı kararını da değerlendirmesini talep edebilir. Ayrıca madencilik yapılan alanlardan çıkarılan bitkisel toprak, rehabilitasyon çalışmalarında kullanılmak üzere uygun şartlarda muhafaza edilmelidir.

Hazinenin özel mülkiyetinde veya Devletin hüküm ve tasarrufu altındaki alanlarda yürütülen madencilik faaliyetlerinden ecrimisil veya kira alınmaz ve bu alanlar faaliyet süresince madenciliğe tahsis edilmiş sayılır. Bu taşınmazlar için ayrı bir mülkiyet izni aranmaz, sadece mülkiyet durum belgesi

istenilir. Ruhsatlı bu alanların madencilik dışı satışı veya kiralanması taleplerinde yetkili mercilerden görüş alınması gerekir. Özel ağaçlandırma amacıyla kiralanmış yerlerde sonradan madencilik yapılacaksa idarenin uygun görüşü alınır, kiracının masrafları ve ağaç bedelleri ruhsat sahibi tarafından ödenir. Ayrıca izinsiz faaliyetler, rehabilitasyon süreçleri ve ihale edilen alanlara ilişkin bilgi ve belgeler ilgili Valiliğe bildirilir.

Okul, hastane, karayolu ve demiryolu gibi kamu hizmetine ayrılmış yapılara 60 metre mesafe dâhilinde çalışabilmek için ilgili kurumdan izin alınması ve özel binalara 60 metre, şahıs arazilerine ise 20 metre mesafe dâhilinde çalışabilmek için mülk sahibinin yazılı muvafakati zorunludur. İmar planı içindeki madencilik faaliyetleri yerel mercilerden izin alınarak yapılır; ancak ruhsat alındıktan sonra imara açılan sahalarda bu izin şartı aranmaz. İmar planında orman görünen ve orman idaresinden izinli alanlar için ayrıca imar planı istenmez.

İmarsız alanlarda yürütülen madencilik faaliyetleri ile bu faaliyetlere bağlı olarak kurulan geçici tesisler ve müştemilatlar için ayrı bir imar planı hazırlanması şartı aranmaz. Düzenlenen işletme ruhsatları ile ruhsat sahasına komşu geçici tesislere ait bilgiler Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığına iletilerek tapu kayıtlarına, çevre düzeni planı notlarına ve varsa imar planı şerhlerine işlenir. Bu tür imarsız sahalarda inşa edilecek geçici nitelikteki yapılar ile bunların eklentileri ruhsat veya yapı kullanma izninden muaf tutulmuştur. Bununla birlikte, söz konusu yapıların fen, teknik ve insan sağlığı kurallarına tam uygun olarak inşa edilmesi; büyükşehir statüsündeki illerde Valiliğe, diğer illerde ise İl Özel İdaresine yazılı olarak bildirilmesi yasal bir zorunluluktur.

Madencilik faaliyetlerinin sona ermesini müteakip, imarsız alanlarda inşa edilmiş olan geçici tesis ve müştemilatların ruhsat sahibi tarafından en geç bir yıl içerisinde tamamen sökülerek sahayı terk etmesi gerekmektedir. Yükümlülüklerini yerine getirmeyen ruhsat sahipleri adına gerekli temizleme ve kaldırma işlemleri Valilik veya yetkili idarece re'sen yapılarak, oluşan tüm masraflar 6183 sayılı Amme Alacaklarının Tahsil Usulü Hakkında Kanun hükümlerine göre ruhsat sahibinden cebren tahsil edilir.

Yaban hayatı koruma sahalarında, olumsuz etkilerin önleneceğine dair bilimsel rapora dayalı ÇED kararıyla madencilik izinleri verilir; ancak taahhüt dışı faaliyette çalışmalar durdurulur. İçme ve kullanma suyu barajlarının maksimum su seviyesinden itibaren 1000–2000 metre mesafede galeri usulü patlatma yapılmaması ve arıtmasız deşarj edilmemesi şartıyla teknik olarak uygun görülen faaliyetlere izin verilir. 2000 metreden sonraki koruma alanında ise ÇED raporuna uygun madencilik yapılabilir. Su koruma havzalarında kurallara uyulmaması halinde gerekli tedbirler alınıncaya kadar üretim faaliyetleri durdurulur.

I. grup (b) bendi işletme ruhsatlı kil sahalarının işletilmesinden rehabilitasyon sürecine kadar orman rejimine tabi alanlardan su havzalarına, mera tahsis değişikliklerinden kamu binalarına olan emniyet mesafelerine kadar kapsamlı yasal yükümlülüğe tabi tutulmaktadır. İmarsız alanlarda kurulacak geçici tesislerin ruhsat muafiyetlerinden faaliyet bitiminde sahanın doğaya geri kazandırılması yükümlülüklerine kadar tüm adımlar, sürdürülebilir çevre ve madencilik dengesini gözetmektedir. Bu doğrultuda, çimento ve seramik sanayilerinde kullanılan killerin tüm madencilik faaliyetlerinde uyulması gereken temel izin, mülkiyet ve çevresel süreçler belirli hususlar ile belirlenmiştir. Bu çalışmada söz konusu hususların sade bir biçimde açıklanması ile literatürde kısıtlı bilgi kaynağı olan bu alanda gerekli bilgilendirmenin yapılması sayesinde süreçlerin daha hızlı ve kontrol edilebilir olması sürdürülebilirlik için önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Mevzuat, arazi, çimento, seramik, izin*

Zeolite Esaslı Nükleer Atık Bariyer Tasarımlarının Tane Boyutu ve Karışımlarının Jeoteknik Açıdan Değerlendirilmesi

Assessment of Grain Size and Mixtures for Zeolite-Based Nuclear Waste Barrier Designs: Geotechnical Perspective

Gamze Kafalı[1], Mustafa Kerem Koçkar[2]

[1] *Hacettepe Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, gamze.kafali@euas.gov.tr*

[2] *Hacettepe Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, mustafakockar@hacettepe.edu.tr*

**Sorumlu yazar: gamze.kafali@euas.gov.tr*

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Artan küresel enerji talebiyle birlikte, sürdürülebilir ve yüksek kapasiteli enerji üretimi arayışları nükleer enerji santrallerinin sayısında belirgin bir artışa neden olmuştur. Nükleer enerji, fosil yakıtlara kıyasla karbon emisyonu açısından büyük avantajlar sağlasa da, santrallerin operasyonel ömürleri boyunca ve sonrasında ortaya çıkan radyoaktif atıkların güvenli bir şekilde yönetilmesi en temel çevresel ve mühendislik problemlerinden biri olarak öne çıkmaktadır. Bu radyoaktif atıkların uzun vadede güvenli bir şekilde depolanması ve biyosferden, yer altı sularından, ekosistemden tamamen yalıtılması mutlak bir zorunluluktur. Günümüzde uluslararası düzeyde kabul gören en güvenilir yöntem, bu atıkların yüzeyin yüzlerce metre altındaki stabil jeolojik formasyonlara yerleştirildiği "Derin Jeolojik Depolama" tesisleridir. Bu depolama tesislerinde, atık sızıntılarının yeraltı sularına ve dolayısıyla biyosfere ulaşmasını engellemek amacıyla, birden fazla güvenlik katmanından oluşan "Mühendislik Bariyeri Sistemleri" (Engineered Barrier Systems - EBS) tasarlanmaktadır. Bu sistemler, atık kapları ile ana kaya arasındaki boşlukları dolduran ve tesislerin nihai güvenliğinin temelini oluşturan en kritik savunma hattıdır. Özellikle Türkiye'nin son dönemde nükleer enerji alanında gerçekleştirdiği stratejik atılımlar ve inşası devam eden Akkuyu Nükleer Güç Santralinin devreye alınacak olması, yerel hammadde kaynakları kullanılarak optimum bariyer tasarımlarının geliştirilmesi milli bir mühendislik ihtiyacı haline gelmiştir. Geliştirilecek olan bu bariyer tasarımlarının güvenilir, binlerce yılı kapsayacak şekilde uzun vadede duraylı ve kesinlikle sızdırmaz olması, jeoteknik açıdan titizlikle değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Atık depolama alanlarında dolgu veya bariyer malzemesi olarak kullanılacak jeoteknik malzemelerin performansını belirleyen ve uluslararası otoritelerce kabul edilen en önemli kriterler; düşük hidrolik iletkenlik katsayısı (k) ve yüksek katyon değişim kapasitesidir (KDK). Olası bir sızıntı veya kaza durumunda, atık kaplarından ortama yayılabilecek radyoaktif izotopların taşınımını mekanik olarak geciktirmek veya tamamen durdurmak için bariyerin hidrolik iletkenliğinin çok düşük seviyelerde, genellikle $1x10^{-7}$ cm/s değerinden daha düşük olması zorunludur. Hidrolik iletkenliğin yanı sıra, yüksek KDK değeri bariyer malzemesinin sızan kirleticileri, özellikle ağır metal iyonlarını, kimyasal olarak kendi bünyesine bağlama, tutma ve kristal yapısına hapsetme yeteneğini gösterir ki bu da çevresel güvenlik için hayati bir özelliktir.

Geleneksel mühendislik uygulamalarında bentonit kili, yüksek şişme potansiyeli ve düşük geçirimliliği sayesinde bu bariyer tasarımlarında birincil yalıtım malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmektedir. Özellikle Na-Bentonit (sodyum bentonit), iyon difüzyonu özellikleri ve su ile temas ettiğinde hacimsel olarak genişleyerek boşlukları tıkayan "kendini iyileştirme" özellikleri dolayısıyla nükleer atık depolamasında yaygın bir kullanıma sahiptir. Bentonitin atık depolamasındaki en önemli özelliği olan hidrolik iletkenlik katsayısı $1x10^{-7}$ ile $1x10^{-12}$ cm/s aralığındadır. Nükleer atık depolamasında bir bariyerin uzun vadede etkili olabilmesi için bentonitin, yer altı koşullarındaki yüksek basınç ve sıcaklık altında dahi şişme potansiyelini ve katyon değişim kapasitesini yüzbinlerce yıl boyunca koruması beklenmektedir. Ancak, tek başına saf bentonit kullanımının zamanla oluşturabileceği mekanik dayanım zafiyetleri ve yüksek kaliteli bentonitin tonajlı kullanımından doğan yüksek maliyet faktörleri

mevcuttur. Bu dezavantajlar, araştırmacıları mekanik stabiliteyi artıracak, maliyetleri düşürecek alternatif veya tamamlayıcı kompozit malzemeler geliştirmeye yöneltmiştir. Bu bilimsel arayış noktasında doğal zeolitler; doğada yaygın bulunabilirlikleri, düşük tedarik maliyetleri, çevresel uyumlulukları ve özellikle radyoaktif ağır metal tutuculuğundaki olağanüstü iyon değişim kapasiteleri sayesinde nükleer atık yönetiminde oldukça güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Zeolitler, yapısal olarak hidratlı alüminosilikat olarak sınıflandırılmakta olup hidrojen, oksijen, alüminyum ve silikon atomlarından oluşan üç boyutlu kafes yapısına sahiptir. Tek tip gözenek yapısı sayesinde gaz ayrıştırma işlemlerinde adeta bir moleküler elek işlevi gören zeolitler, sudaki ağır metalleri temizlemede oldukça etkili olan çevre dostu malzemelerdir. Doğal zeolitlerin düşük maliyet, yüksek iyon değişim kapasitesi, üstün iyon seçiciliği, güçlü termal stabilite ve radyasyon dayanımı gibi sayısız avantajı bulunmaktadır. Doğal zeolitlerin rezervleri İtalya, Amerika Birleşik Devletleri'nin batısı ve Türkiye'nin batısı da dahil olmak üzere dünya yüzeyinde birçok alanda yoğun olarak bulunmaktadır. Toplamda kırk sekiz tip zeolit minerali mevcut olmakla birlikte, klinoptilolit tipi zeolit doğal zeolitler arasında en yaygın olanıdır ve atık yönetiminde yüksek performans sergiler.

Bariyer tasarımının yapısal bütünlüğünü uzun bin yıllar boyunca koruyabilmesi için, yalnızca kimyasal ve hidrolik özellikler yeterli değildir; fiziksel dayanım da şarttır. Bu nedenle, kumun bariyer sistemine sağladığı güçlü dane boyu iskeleti ile bentonit ve zeolitin bir araya getirilmesi büyük önem taşır. Kum partikülleri yükleri taşıyan rijit bir matris oluştururken; zeolit ve bentonit bu matrisin boşluklarını dolduran, hidrolik iletkenliğin düşük olmasını sağlayan ve sızıntı suyundaki kimyasal maddeleri emen aktif bir bağlayıcı görevi görür. Bentonit, zeolit ve kumun bu muazzam özelliklerinin aynı matrikste buluşturulması mühendislik açısından büyük bir potansiyel taşımaktadır. Bu doğrultuda sunulan çalışmanın temel amacı; geleneksel bentonit-kum veya tekli bentonit-zeolit (BZ) ikili sistemlerinin ötesine geçerek, Bentonit-Zeolit-Kum (BZK) üçlü karışımlarının hidrolik, mekanik ve indeks özelliklerini jeoteknik açıdan bütüncül bir yaklaşımla incelemektir. Ek olarak, zeolitin öğütülme sürelerine bağlı farklı tane boyutlarının jeoteknik davranışlara olan etkisini analiz ederek nükleer atık depolama tesisleri için güvenli, uzun vadede duraylı ve ekonomik bir mühendislik bariyeri oluşturacak optimum karışım oranlarını belirlemektir.

Literatürdeki mevcut çalışmalar incelendiğinde, bentonit-zeolit karışımlarının atık depolama alanında düşük hidrolik iletkenlik değeri ve kimyasal performansı artırma potansiyelleri nedeniyle birçok araştırmaya konu olduğu görülmektedir. Manisa-Gördes rezervlerinden elde edilmiş klinoptilolit tipi zeolit ile yapılan önceki çalışmalarda, granüler veya öğütülmüş zeolitlerin optimum su muhtevası, hidrolik iletkenlik değeri, katyon değişim kapasitesi ve bulk modülü gibi temel geoteknik parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışmalara göre, tamamı zeolit olan granüler örneklerde optimum su muhtevası %30 ile %45 arasında değişirken, öğütülmüş zeolit karışımlarında bu oran yaklaşık %40 seviyesindedir. Granüler zeolitler üzerinde gerçekleştirilen permeabilite deneylerinde hidrolik iletkenlik katsayısı $3x10^{-7}$ ile $5x10^{-8}$ cm/s arasında değişirken, ince öğütülmüş zeolitlerde bu değer $1x10^{-10}$ cm/s gibi olağanüstü düşük bir sızdırmazlık seviyesine inmiştir. Bu kritik bulgu, zeolitin tipinin yanında tane boyutunun da geomekanik özellikleri doğrudan belirlediğini ortaya koymuştur. Bentonit-kum karışımları üzerine yapılan çalışmalarda, sisteme %5 ile %40 arasında değişen oranlarda bentonit eklenmesinin jeomekanik özellikleri nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Artan bentonit içeriğiyle birlikte kohezyon (c), Elastisite modülü (E) ve tek eksenli basınç dayanımı (UCS) değerlerinde artış gözlenirken, içsel sürtünme açısında düşüş meydana gelmiştir. Kritik parametre olan hidrolik iletkenlik değeri ise artan bentonit oranıyla birlikte logaritmik olarak azalmıştır. Bentonit-zeolit kompozitlerinde bentonit boşlukları doldurarak geçirgenliği minimize eden bir hidrolik bariyer işlevi görürken, yüksek KDK'ya sahip zeolit bileşeni sızıntı suyunda bulunabilecek kirleticileri etkili bir şekilde emer. Araştırmalar, bu karışımlara %5-10 gibi düşük oranlarda bentonit eklenmesiyle dahi astar malzemeleri için hedeflenen standart hidrolik iletkenlik değerinin ($1x10^{-7}$ cm/s) altına rahatlıkla inilebildiğini göstermektedir. Bentonit miktarının %5'in üzerinde olduğu karışımlarda, suyla temas edip serbest şişen bentonit, zeolit taneleri arasındaki gözenekleri tıkayarak sistemin ortalama hidrolik iletkenliğini atık sahaları için istenen $2x10^{-8}$ ile $4x10^{-8}$ cm/s aralığına düşürebilmekte ve bariyer maliyetlerini optimize etmektedir. Literatür değerlendirildiğinde; bentonit-kum karışımlarının mekanik dayanım açısından, bentonit-zeolit karışımlarının ise kimyasal tutuculuk bakımından olumlu sonuçlar sunduğu görülse de,

bu üç bileşeni (BZK) tek bir matrikste birleştiren ve zeolitin spesifik tane boyutunun bu üçlü sistemler üzerindeki etkisini inceleyen çalışmaların oldukça sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Sunulan bu çalışma, bu bilimsel boşluğu doldurmayı hedeflemektedir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen laboratuvar deneylerinde zeolit, granülometrinin etkisini görebilmek adına iki farklı tane boyutunda hazırlanarak kullanılmıştır. İlk hazırlama yönteminde, zeolit çeşitli gradasyonların karışımından laboratuvar tipi öğütme makinesinde 60 dakika boyunca öğütülerek Elek No. 200'den geçebilecek toz boyutuna getirilmiş ve "Z_{60}" olarak markalanmıştır. İkinci yöntemde ise, Elek No. 40 üstünde kalan daha kaba malzeme ayrılarak aynı makinede yalnızca 15 dakika öğütülmüş ve böylece daha dokulu bir granüler örnek elde edilerek "Z_{15}" olarak adlandırılmıştır. Deney tasarımı esnasında bentonit-zeolit (BZ) karışımı ve saf zeolit (Z) konfigürasyonları test edilmiştir. Saf zeolitin %100 kullanıldığı deneylerde hem Z_{15} hem de Z_{60} formları test edilirken, bentonit-zeolit (BZ) karışımlarında zeolitin sadece 60 dakika öğütülmüş ince hali (Z_{60}) tercih edilmiştir. Deneylerde kullanılan doğal zeolit, Manisa-Gördes rezervlerinden üretim yapan Rota Madencilik A.Ş.'den temin edilmiştir. Bentonit bileşeni olarak ise Na-B (Sodyum Bentonit) olarak markalanan malzeme Karakaya Bentonit Sanayi ve Ticaret A.Ş'den sağlanmıştır. Hazırlanan tüm karışımlar ve saf numuneler için zemin mekaniği disiplininde uluslararası kabul gören ASTM standartlarına uygun olarak kapsamlı bir jeoteknik test programı icra edilmiştir. Zemin örneklerinin fiziksel yapısını ve detaylı tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla elek analizi ve hidrometre deneyleri yapılmıştır. Her bir zemin örneğinin hacim-ağırlık ilişkilerini kurmak üzere özgül ağırlığını belirlemek için Piknometre deneyi gerçekleştirilmiştir. İnce taneli zeminlerin su ile etkileşimindeki fiziksel hal değişimlerini karakterize eden kıvam sınırlarını belirlemek için Atterberg limitleri deneyi yapılmış; bu kapsamda Likit Limit (LL), Plastik Limit (PL) ve Plastisite İndisi (PI) değerleri ölçülmüştür. Karışımların sahadaki kompaksiyon davranışını simüle etmek ve en yoğun yapıyı verecek optimum su muhtevalarını (w_{opt}) bulabilmek amacıyla Standart Proctor deneyi uygulanmıştır. Bariyer sisteminin kalbini oluşturan hidrolik iletkenlik katsayısını (k) belirlemek için ise sıkıştırılmış numuneler üzerinde düşen seviyeli permeabilite deneyi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca malzemenin taşıma kapasitesini görmek üzere tek eksenli basınç dayanımı (UCS) testleri yapılmıştır.

Zeolit (Z_{15} ve Z_{60}) ile Na-Bentonit numuneleri üzerinde gerçekleştirilen testler sonucunda literatüre katkı sağlayacak veriler elde edilmiştir. Elek analizi ve hidrometre deneyleri, öğütme süresinin partikül boyutu üzerindeki net etkisini göstermiştir; Z_{15} numuneleri etüv öncesi ve sonrası analizlerde kaba granüler dokusunu korurken, Z_{60} numuneleri büyük oranda silt ve kil boyutuna inmiştir. Piknometre deneyi sonucunda Z_{60} numunesinin özgül ağırlığı (Gs) 2.42 Mg/m³ olarak tespit edilmiştir. Atterberg limitleri deneyleri sonucunda Z_{60} numunesinin Likit Limiti (LL) %70, Plastik Limiti (PL) %45 ve Plastisite İndisi (PI) %25 olarak bulunmuştur. Bu indeks değerleri Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemine (USCS) göre değerlendirildiğinde, Z_{60} numunesinin "MH/OH" (yüksek plastisiteli inorganik silt veya organik kil) sınıfına girdiği tespit edilmiştir. Bu durum malzemenin ince taneli yapısı sayesinde oldukça yüksek bir su tutma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Standart Proctor deneyleri, numunelerin sahadaki sıkışma profillerini ortaya koymuştur; saf Z_{60} numunesi için optimum su muhtevası (w_{opt}) %50 olarak ölçülürken, daha az ince taneye sahip Z_{15} numunesi için optimum su muhtevası %45 olarak kaydedilmiştir. Matrikse %5, %10 ve %15 Na-Bentonit ilave edildiğinde, bentonitin yüksek hidrotasyon karakteristiğinden ötürü karışımın optimum su muhtevası ihtiyacında yukarı yönlü bir artış eğilimi tespit edilmiştir. Hidrolik iletkenlik (permeabilite) deney sonuçları ise bariyer malzemelerinin performansını doğrudan kanıtlamaktadır. Saf zeolit numuneleri incelendiğinde; 15 dakika öğütülmüş Z_{15} numunesinin hidrolik iletkenlik katsayısı 6.61×10^{-8} cm/s olarak ölçülürken, 60 dakika öğütülmüş çok daha ince olan Z_{60} numunesinin hidrolik iletkenliği 3.95×10^{-8} cm/s değerine inmiştir. Bu iki değer bile kendi başına 1×10^{-7} cm/s standardının altındadır. Üçlü matriks (BZK) karışımlarında bentonitin şişme yeteneği sayesinde gözenekler tamamen tıkanmış ve hidrolik iletkenlik değerleri 10^{-7} cm/s sınırının da altına inerek son derece başarılı bir geçirimsizlik performansı sergilemiştir. Tüm bu kapsamlı deneysel veriler, nükleer atık bariyerleri için literatürde kabul gören kritik tasarım kriterleri çerçevesinde ele alındığında; üç farklı malzemenin (bentonit, zeolit, kum) optimum su muhtevası oranlarında bir araya getirildiği Bentonit-Zeolit-Kum (BZK) üçlü karışımlarının mühendislik açısından son derece üstün performans sergilediği kanıtlanmıştır. Tek tip (saf bentonit)

veya ikili (sadece bentonit-kum veya bentonit-zeolit) karışımlara kıyasla, BZK üçlü matriks sistemlerinde her bileşen kendi maksimum potansiyelini sergiler. Kumun yapıya kazandırdığı güçlü dane boyu iskeleti sayesinde sistem yüksek bir taşıma kapasitesine ve mekanik mukavemete ulaşır, böylece atık kaplarının yaratacağı basınç ve oturma sorunları minimize edilir. Eşzamanlı olarak, zeolit ve bentonitin kum taneleri arasındaki boşlukları dolduran, su ile etkileşime girdiğinde şişerek sıvı geçiş yollarını tamamen tıkayan reaktif yapısı sayesinde, nükleer atık sızdırmazlığı için hem Türkiye hem de Avrupa çevre standartlarında talep edilen 10^{-7} cm/s'lik kritik düşük hidrolik iletkenlik şartı fazlasıyla sağlanabilmektedir. Üstelik zeolitin radyoaktif katyonları moleküler kafesinde hapsetme kapasitesi, olası bir sızıntı durumunda kimyasal bir filtreleme yaratarak çevresel güvenliği katlayarak artırmaktadır. Bu bilimsel veriler ışığında, yapılan çalışmada zeolitin tane boyutu dağılımı optimize edilerek (Z_{60}) ve uygun bileşen oranları kullanılarak, Akkuyu NGS başta olmak üzere nükleer atık tesislerinde kullanılabilecek, biyosferi koruyan güvenli, uzun vadeli, duraylı, yüksek dayanımlı ve maliyet etkin bir mühendislik bariyeri oluşturulması amacıyla optimum karışım oranlarını net bir şekilde ortaya konulması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Zeolit, Zeolit-Bentonit-Kum Karışımı, Hidrolik İletkenlik, Tane Boyutu Etkisi, Tek Eksenli Basınç Dayanımı*

EXTENDED ABSTRACT

Driven by rising global energy demand, the pursuit of sustainable and high-capacity energy production has led to a marked increase in the number of nuclear power plants. Although nuclear energy offers significant advantages over fossil fuels in terms of carbon emissions, the safe management of radioactive waste generated during and after the operational lifespan of power plants stands out as one of the most fundamental environmental and engineering challenges. The long-term safe storage of these radioactive wastes and their complete isolation from the biosphere, groundwater, and surrounding ecosystems are absolute imperatives. Today, the most reliable and internationally accepted method is the deployment of Deep Geological Repositories, where wastes are emplaced within stable geological formations hundreds of meters below the surface. To prevent potential waste leakages from reaching groundwater and, consequently, the biosphere, Engineered Barrier Systems (EBS) composed of multiple safety layers are designed within these disposal facilities. These systems serve as the most critical line of defense, filling the voids between the waste canisters and the host rock and forming the foundation of the repository's ultimate safety.

Particularly in light of Türkiye's recent strategic advances in nuclear energy and the upcoming commissioning of the under-construction Akkuyu Nuclear Power Plant, developing optimized barrier designs using local raw material sources has become a national engineering necessity. For these developed barrier designs to be reliable, long-term stable over thousands of years, and strictly impermeable, a rigorous geotechnical evaluation is mandatory.

The most critical criteria accepted by international authorities to determine the performance of geotechnical materials used as backfill or barrier materials in waste disposal sites are a low coefficient of hydraulic conductivity (k) and a high cation exchange capacity (CEC). In the event of a potential leak or accident, the hydraulic conductivity of the barrier must be extremely low—typically less than $1 \times 10^{-7}\ cm/s$—to mechanically retard or completely arrest the transport of radioactive isotopes that could disperse into the environment. In addition to low hydraulic conductivity, a high CEC value reflects the barrier material's chemical capacity to bind, retain, and trap contaminants (especially heavy metal ions) within its crystal structure, which is a vital property for environmental safety.

In conventional engineering applications, bentonite clay is frequently preferred as the primary sealing material in barrier designs due to its high swelling potential and low permeability. In particular, sodium bentonite (Na-Bentonite) is widely utilized in nuclear waste containment because of its ion diffusion characteristics and its "self-healing" capability, where it expands volumetrically upon contact with water to seal micro-fractures and voids. The coefficient of hydraulic conductivity—the most essential property of bentonite in waste containment—ranges between 1×10^{-7} and $1 \times 10^{-12}\ cm/s$. For a

barrier to remain effective over the long term in nuclear waste disposal, bentonite is expected to retain its swelling potential and cation exchange capacity for hundreds of thousands of years, even under the elevated pressures and temperatures of underground environments. However, the exclusive use of pure bentonite presents certain disadvantages, including potential long-term mechanical strength deficiencies and high costs associated with bulk tonnage requirements. These limitations have prompted researchers to develop alternative or complementary composite materials that enhance mechanical stability while reducing costs.

In this scientific pursuit, natural zeolites emerge as a highly viable alternative in nuclear waste management due to their widespread natural availability, low procurement costs, environmental compatibility, and exceptional ion exchange capacity—particularly in trapping radioactive heavy metals. Structurally classified as hydrated aluminosilicates, zeolites possess a three-dimensional framework constructed of hydrogen, oxygen, aluminum, and silicon atoms. Functioning as molecular sieves in gas separation processes due to their uniform pore network, zeolites are eco-friendly materials that are highly effective in removing heavy metals from aqueous solutions. Natural zeolites offer numerous advantages, including low cost, high ion exchange capacity, superior ionic selectivity, robust thermal stability, and radiation resistance. Natural zeolite deposits are abundantly distributed across the globe, including Italy, the western United States, and western Türkiye. Although forty-eight distinct zeolite mineral types exist, clinoptilolite is the most prevalent natural zeolite and exhibits high performance in waste management applications.

For a barrier design to preserve its structural integrity across millennia, chemical and hydraulic properties alone are insufficient; physical durability is equally essential. Therefore, integrating the rigid grain-size skeleton supplied by sand with bentonite and zeolite is of paramount importance. Sand particles form a load-bearing matrix, whereas zeolite and bentonite act as active binders that fill the interstitial voids within this matrix, ensuring low hydraulic conductivity and adsorbing chemical species present in potential leachates. Combining the distinct properties of bentonite, zeolite, and sand within a single matrix holds substantial engineering potential.

Accordingly, the primary objective of this study is to move beyond conventional bentonite-sand or binary bentonite-zeolite (BZ) systems and comprehensively investigate the hydraulic, mechanical, and index properties of Bentonite-Zeolite-Sand (BZS) ternary mixtures from a holistic geotechnical perspective. Additionally, by analyzing the influence of varying particle sizes resulting from different grinding durations of zeolite on geomechanical behavior, this study aims to establish the optimum mixture proportions required to construct a safe, long-term stable, and cost-effective engineering barrier for nuclear waste repositories.

A review of the literature indicates that bentonite-zeolite mixtures have been widely studied in waste containment due to their potential to lower hydraulic conductivity and enhance chemical performance. Previous studies conducted with clinoptilolite-type zeolite obtained from the Manisa-Gördes reserves in Türkiye determined key geotechnical parameters, such as optimum water content, hydraulic conductivity, cation exchange capacity, and bulk modulus for both granular and ground zeolites. According to these studies, the optimum water content for 100% granular zeolite samples ranged between 30% and 45%, whereas ground zeolite mixtures exhibited an optimum water content of approximately 40%. In falling-head permeability tests on granular zeolites, the coefficient of hydraulic conductivity varied between $3x10^{-7}$ and $5x10^{-8}$ cm/s, whereas finely ground zeolites achieved an exceptionally low permeability level of $1x10^{-10}$ cm/s. This critical finding demonstrates that particle size, alongside zeolite type, directly dictates geomechanical behavior.

Studies on bentonite-sand mixtures have evaluated how adding bentonite in proportions ranging from 5% to 40% alters geomechanical performance. Increasing the bentonite content led to increases in cohesion (c), Young's modulus (E), and unconfined compressive strength (UCS), accompanied by a decrease in the internal friction angle (ϕ). The critical parameter, hydraulic conductivity, decreased logarithmically with increasing bentonite content. In bentonite-zeolite composites, bentonite functions as a hydraulic barrier by filling voids to minimize permeability, while the high-CEC zeolite component

effectively adsorbs contaminants from leachate. Research indicates that adding even low proportions of bentonite (5-10%) easily reduces permeability below the target standard threshold for liner materials ($1x10^{-7}$ cm/s). In mixtures with bentonite contents exceeding 5%, the free-swelling bentonite upon hydration clogs the pore spaces between zeolite grains, lowering the average hydraulic conductivity of the system to the target range of $2x10^{-8}$ to $4x10^{-8}$ cm/s for disposal sites, thereby optimizing barrier costs. While the literature demonstrates that bentonite-sand mixtures offer mechanical strength advantages and bentonite-zeolite mixtures excel in chemical retention, studies integrating all three components (BZS) into a unified matrix and examining the specific impact of zeolite grain size on these ternary systems remain quite limited. This study aims to address this gap in the literature.

In the laboratory experiments conducted in this study, zeolite was prepared in two distinct particle sizes to evaluate the effect of granulometry. In the first preparation method, zeolite was ground in a laboratory mill for 60 minutes from various gradations to reach a powder size passing through Sieve No. 200 and was designated as "Z_{60}". In the second method, coarser material retained on Sieve No. 40 was separated and ground for only 15 minutes, yielding a more textured granular sample designated as "Z_{15}". The experimental design evaluated both pure zeolite (Z) and bentonite-zeolite (BZ) configurations. While both Z_{15} and Z_{60} forms were evaluated in 100% pure zeolite tests, only the finely ground 60-minute form (Z_{60}) was utilized in the bentonite-zeolite (BZ) mixtures. The natural zeolite used in the experiments was supplied by Rota Mining Inc. from the Manisa-Gördes deposits. The bentonite component, designated as Na-B (Sodium Bentonite), was sourced from Karakaya Bentonite Inc.

A comprehensive geotechnical testing program was executed for all prepared mixtures and pure samples in accordance with internationally recognized ASTM standards. Sieve analysis and hydrometer tests were performed to determine the physical structure and detailed particle size distribution of the soil specimens. Pycnometer tests were conducted to determine the specific gravity (G_s) and establish mass-volume relationships. Atterberg limits tests were performed to characterize the physical phase transitions of fine-grained soils during water interaction, measuring the Liquid Limit (LL), Plastic Limit (PL), and Plasticity Index (PI). The Standard Proctor compaction test was applied to simulate field compaction behavior and identify the optimum water contents (w_{opt}) yielding maximum dry density. To evaluate the core parameter of the barrier system, falling-head permeability tests were performed on compacted specimens to determine the coefficient of hydraulic conductivity (k). Additionally, Unconfined Compressive Strength (UCS) tests were carried out to evaluate load-bearing performance.

Testing conducted on the zeolite (Z_{15} and Z_{60}) and Na-Bentonite samples yielded significant data. Sieve analysis and hydrometer tests clearly demonstrated the effect of grinding duration on particle size; Z_{15} specimens maintained their coarse granular texture pre- and post-oven drying, whereas Z_{60} specimens were largely reduced to silt- and clay-sized fractions. Pycnometer testing revealed the specific gravity (G_s) of the Z60 sample to be $2.42\ Mg/m^3$. Atterberg limits tests yielded a Liquid Limit (LL) of 70%, a Plastic Limit (PL) of 45%, and a Plasticity Index (PI) of 25% for Z_{60}. Evaluated under the Unified Soil Classification System (USCS), the Z_{60} sample classified as MH/OH (inorganic silt of high plasticity or organic clay), indicating a high water-retention capacity due to its fine-grained structure.

Standard Proctor tests outlined the field compaction profiles of the samples; the optimum water content (w_{opt}) for pure Z_{60} was recorded at 50%, whereas the less fine Z_{15} sample exhibited an optimum water content of 45%. Incorporating 5%, 10% and 15% Na-Bentonite into the matrix resulted in an upward trend in optimum water demand due to the high hydration characteristics of bentonite. Hydraulic conductivity (permeability) test results directly verified the performance of the barrier materials. For pure zeolite samples, the hydraulic conductivity coefficient of the 15-minute ground Z15 sample was measured at $6.61 \times 10^{-8}\ cm/s$, whereas the finer Z60 sample achieved a lower conductivity of $3.95 \times 10^{-8}\ cm/s$. Both values independently meet the requirement of staying below the $1 \times 10^{-7}\ cm/s$ standard. In the ternary matrix (BZS) mixtures, the swelling capacity of bentonite effectively sealed the interstitial pores, bringing hydraulic conductivity values well below the $10^{-7}\ cm/s$ threshold and demonstrating superior impermeability performance.

When these empirical findings are evaluated within the framework of critical design criteria for nuclear waste barriers, the Bentonite-Zeolite-Sand (BZS) ternary mixtures—blended at optimum water contents—demonstrate superior engineering performance. Compared to single-component (pure bentonite) or binary (bentonite-sand or bentonite-zeolite) systems, each constituent in the BZS ternary matrix operates at its maximum potential. The rigid particle skeleton provided by the sand yields high load-bearing capacity and mechanical strength, minimizing settlement issues and stresses induced by heavy waste canisters. Simultaneously, the reactive nature of zeolite and bentonite fills the intergranular voids between sand particles and swells upon hydration to seal fluid pathways, comfortably satisfying the critical low hydraulic conductivity threshold of $10^{-7}\ cm/s$ mandated by both Turkish and European environmental standards. Furthermore, the ability of zeolite to entrap radioactive cations within its molecular framework provides chemical filtration during potential leakage events, exponentially augmenting environmental safety.

In light of these findings, this study establishes optimum mixture ratios by optimizing the particle size distribution of zeolite (Z_{60}) and selecting appropriate component proportions. Ultimately, it provides a clear framework for constructing a secure, long-term stable, high-strength, durable, and cost-effective engineered barrier designed to protect the biosphere in nuclear waste containment facilities, particularly for the Akkuyu NPP.

Keywords: *Zeolite, Zeolite-Bentonite-Sand mixture, Hydraulic conductivity, Particle size effect, Uniaxial compressive strength*

Rheological Behavior of Concentrated Clay Suspensions and Its Relevance to Ceramic Processing

Vicente Sanz Solana[1*]

[1]*Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, Spain*

[*]*Sorumlu yazar: sanzs@qui.uji.es*

EXTENDED ABSTRACT

The use of concentrated clay suspensions is ubiquitous in ceramic manufacturing, where they play a fundamental role in practically all stages of the production process, including mixing, milling, transport, forming, granulation, glazing, and decorative applications. In this context, rheology emerges as a key parameter governing both process efficiency and final product quality. The ability of a suspension to flow under applied stress, together with its time-dependent and viscoelastic behavior, directly determines the stability, homogeneity, and processability of ceramic systems. Indeed, the rheological control of suspensions allows the simultaneous attainment of high solid loadings and low viscosities, which is essential for maximizing productivity while minimizing defects.

From an industrial perspective, proper dispersion of particles is a critical requirement, as the presence of agglomerates reduces the number of interparticle contacts and hinders sintering reactions. Rheology provides a direct indication of the dispersion state, enabling optimization of additive content, particularly deflocculants, which are commonly used to enhance electrostatic repulsion between particles. Furthermore, milling efficiency strongly depends on the interplay between viscosity and solid content: while higher solid fractions improve grinding efficiency, excessive viscosity dampens particle motion and reduces impact energy. Similarly, during spray drying, the rheological properties of the suspension determine the morphology and size distribution of the resulting granules, which in turn influence pressing behavior and densification. In shaping processes such as slip casting, viscosity and yield stress control the rate of mold filling and the formation of homogeneous layers. Finally, in glazing and decoration, rheology ensures uniform coating and prevents defects such as sagging or uneven deposition. Beyond processing, the rheological state of the suspension directly affects the microstructural evolution during drying and sintering, ultimately determining the mechanical properties and reliability of the ceramic product. In this sense, rheology acts as a bridge between processing conditions and final performance, highlighting its central importance in ceramic technology.

In the present work, a systematic study of the rheological behavior of concentrated clay suspensions has been carried out. More than thirty suspensions were prepared by varying both the volumetric solid fraction and the amount of deflocculant. The rheological characterization included steady-state flow measurements, oscillatory tests to determine viscoelastic properties, and time-dependent studies to analyze gelation kinetics. Additionally, bimodal suspensions containing both clay and quartz particles were investigated in order to assess the influence of particle size distribution on rheology.

The experimental results reveal that the rheological behavior of clay suspensions is highly complex and strongly dependent on microstructural features and interparticle interactions. Three main types of flow behavior were identified. Well-dispersed suspensions with moderate solid contents exhibit pseudoplastic behavior with little time dependence, characterized by a decrease in viscosity with increasing shear rate due to particle orientation and structural breakdown. In contrast, partially flocculated suspensions show plastic behavior with a well-defined yield stress and pronounced thixotropy, reflecting the presence of a particle network that must be disrupted before flow can occur. Finally, highly concentrated suspensions, even when well deflocculated, display more complex behavior, including pseudoplasticity at low and intermediate shear rates and dilatant or rheopectic responses at high shear, associated with structural rearrangements and loss of particle orientation.

The effect of composition parameters was also clearly evidenced. Increasing the solid fraction leads to a significant rise in viscosity, yield stress, and elastic modulus, due to the reduced interparticle spacing

and enhanced interactions. Conversely, the addition of deflocculant promotes dispersion by increasing electrostatic repulsion, thereby reducing viscosity and suppressing flocculation. However, an optimal balance must be achieved, since excessive deflocculation can lead to instability under high shear conditions.

The experimental data were successfully interpreted using established rheological models. In particular, the Krieger equation provided an accurate description of the relationship between viscosity and solid fraction, incorporating the effects of maximum packing fraction and intrinsic viscosity. It was found that the maximum packing fraction increases with shear stress and deflocculant content, whereas the intrinsic viscosity decreases with increasing shear, reflecting progressive structural rearrangement during flow. This approach allowed the prediction of viscosity over a wide range of processing conditions, demonstrating its usefulness for industrial applications.

Oscillatory tests revealed that concentrated clay suspensions exhibit significant viscoelastic behavior, particularly at high solid contents. Flocculated systems behave predominantly as viscoelastic solids, with elastic modulus values exceeding viscous contributions, whereas well-dispersed systems show characteristics closer to viscoelastic liquids. The dependence of the elastic modulus on solid fraction and deflocculant content was successfully described by semi-empirical relationships, highlighting the direct connection between microstructure and mechanical response.

The study of gelation kinetics further confirmed the importance of structural evolution in determining rheological behavior. The transition from a dispersed to a structured state was shown to occur through a two-stage process, consisting of rapid bond formation followed by slower structural rearrangement. A kinetic model based on the evolution of the elastic modulus provided a satisfactory description of this phenomenon, allowing the prediction of gelation rates under different conditions.

Finally, the investigation of bimodal suspensions demonstrated that the presence of coarse particles mainly affects the magnitude of viscosity and viscoelastic parameters, while the non-Newtonian character of the system is governed by the fine, colloidal fraction. The bimodal model accurately captured this behavior, confirming that large particles act primarily as inert contributors to viscous dissipation.

In conclusion, this work demonstrates that the rheological behavior of concentrated clay suspensions is controlled by a complex interplay of particle interactions, microstructure, and processing conditions. The comprehensive experimental and modeling approach adopted here provides valuable insight into the mechanisms governing flow, viscoelasticity, and gelation. Most importantly, the results underscore the critical role of rheology in ceramic processing, as it determines not only the efficiency of manufacturing operations but also the quality and performance of the final product. The ability to predict and control rheological properties through formulation and processing parameters constitutes a powerful tool for the optimization of ceramic technologies.

Eskişehir Bölgesi Killerinin Zenginleştirilerek Seramik Sektöründe Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Investigation of the Beneficiation of Clays from the Eskişehir Region for Use in the Ceramic Industry

Fatih Öztürk[1*], Zehra Emel Oytaç[1], Oktay Şahbaz[2]

[1]NG Kütahya Seramik A.Ş. Eskişehir Yolu 8.km 43020, Kütahya, Türkiye

[2]Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya Türkiye

[*]*Sorumlu yazar: fatihozturk@ngkutahyaseramik.com.tr*

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Killer, seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan temel hammaddeler arasında yer almakta olup, seramik bünyelerin şekillendirilebilirliği, pişme davranışı, mekanik dayanımı ve nihai ürün kalitesi üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, doğal killer bünyelerinde demir oksit, titanyum oksit ve kuvars mineralleri gibi çeşitli safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıklar arasında özellikle demir oksit, pişme sonrası ürün rengini koyulaştırması, beyazlık değerini düşürmesi ve bazı durumlarda mekanik özellikleri olumsuz etkilemesi nedeniyle seramik endüstrisi açısından en önemli bileşenlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle yüksek demir içerikli kil ve kaolenlerin zenginleştirilmesine yönelik fiziksel ve kimyasal yöntemler uzun yıllardır araştırılmaktadır. Literatürde demir giderimine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda, demirin mineralojik yapısına bağlı olarak farklı zenginleştirme yöntemlerinin uygulanabildiği görülmektedir. Serbest halde bulunan demir minerallerinin uzaklaştırılmasında manyetik ayırma ve flotasyon gibi fiziksel yöntemler başarılı sonuçlar verirken, demirin silikat mineralleri içerisinde bağlı halde bulunması durumunda kimyasal liç yöntemleri daha etkin olmaktadır. Önceki çalışmalar, oksalik asidin demir içeren mineral fazlarının çözündürülmesinde yüksek etkinliğe sahip olduğunu ve uygun proses koşullarında kil ve kaolenlerin demir oksit içeriğinin önemli ölçüde azaltılabildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, liç performansının asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi gibi parametrelere bağlı olarak değiştiği, ayrıca hammaddenin mineralojik yapısının proses verimini belirleyen temel faktörlerden biri olduğu ifade edilmektedir. Bu çalışmada, Eskişehir bölgesinden temin edilen ve hâlihazırda kiremit-tuğla sektöründe kullanılan yüksek demir içerikli kilin seramik sektöründe kullanılabilirliğinin artırılması amacıyla kimyasal liç yöntemi araştırılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında hammaddenin kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, (XRD) faz analizlerinde serbest demir fazına rastlanmamış; demir içeren vermikülit ($Mg_{1.8}Fe^{2+}_{0.9}Al_{4.3}SiO_{10}(OH)_{24}(H_2O)$) ve pargasit ($NaCa_2Mg_3Fe^{2+}Si_6Al_3O_{22}(OH)_2$) fazları belirlenmiştir. Demirin bağlı mineral fazlarda bulunması nedeniyle manyetik ayırma ve flotasyon gibi fiziksel zenginleştirme yöntemlerinin yeterli olmayacağı değerlendirilmiş ve demir giderimi için oksalik asit ile kimyasal liç yöntemi tercih edilmiştir. Liç deneylerinde oksalik asit derişimi (0.5, 1 ve 2 mol/L), katı oranı (%10 ve %20), sıcaklık (60 ve 80 °C) ile liç süresi (120 ve 180 dakika) deney parametreleri olarak seçilmiş ve sistematik bir deney tasarımı uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar, özellikle sıcaklık ve oksalik asit derişimindeki artışın demir oksidin çözünmesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Optimum deney koşullarında Fe_2O_3 içeriği yaklaşık %13 seviyesinden %8 seviyesine düşürülmüştür. Kimyasal bileşimde meydana gelen bu iyileşme ile kuru mukavemet değeri 15.36 N/mm²'den 18.76 N/mm²'ye, pişme mukavemeti ise 420.8 N/mm²'den 522.6 N/mm²'ye yükselmiştir. Bunun yanında su emme değeri %1.86'dan %0.10'a düşmüş ve renk değişim değeri (ΔE) 10.45 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, oksalik asit liçinin yalnızca demir oksit miktarını azaltmakla kalmayıp aynı zamanda seramik bünyenin teknik performansını da önemli ölçüde geliştirdiğini göstermektedir. Sonuç olarak, Eskişehir bölgesine ait yüksek demir içerikli killerin uygun kimyasal liç koşulları altında zenginleştirilerek seramik sektöründe daha yüksek katma değerli hammaddeler olarak değerlendirilebileceği ortaya konulmuştur. Çalışmanın,

yerli kil kaynaklarının etkin kullanımına katkı sağlaması ve seramik endüstrisinde alternatif hammadde kaynaklarının geliştirilmesine yönelik yapılacak araştırmalara ışık tutması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Kil, Yer Karosu, Zenginleştirme, Demir Oksit, Liç*

EXTENDED ABSTRACT

Clay minerals are among the most important raw materials used in the ceramic industry, playing a crucial role in determining the shaping behavior, firing characteristics, mechanical strength, and overall quality of ceramic bodies. However, natural clays generally contain various impurities, including iron oxides, titanium oxides, and quartz, which adversely affect the technological properties of ceramic products. Among these impurities, iron oxide is considered one of the most critical constituents because it darkens the fired color, reduces whiteness, and may negatively influence the mechanical performance of ceramic bodies. Consequently, both physical and chemical beneficiation techniques have been extensively investigated to improve the quality of high-iron clays and kaolins. Previous studies have demonstrated that the selection of an appropriate beneficiation technique strongly depends on the mineralogical occurrence of iron. Physical separation methods, such as magnetic separation and flotation, are generally effective when iron exists as discrete mineral phases. In contrast, when iron is structurally incorporated into silicate minerals, chemical leaching has been reported to be a more efficient approach for iron removal. Among the various leaching reagents, oxalic acid has attracted considerable attention owing to its ability to selectively dissolve iron-bearing phases under suitable processing conditions. Furthermore, the efficiency of the leaching process is significantly influenced by parameters such as acid concentration, temperature, solid-to-liquid ratio, and reaction time, while the mineralogical characteristics of the raw material remain one of the most important factors governing the overall process performance. In the present study, a chemical leaching process using oxalic acid was investigated to enhance the utilization potential of a high-iron clay obtained from the Eskişehir region of Türkiye, which is currently employed in the brick and roof tile industry. Initially, the raw material was comprehensively characterized by mineralogical and chemical analyses. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the absence of free iron phases, whereas iron-bearing minerals, namely vermiculite ($Mg_{1.8}Fe^{2+}_{0.9}Al_{4.3}SiO_{10}(OH)_{24}(H_2O)$) and pargasite ($NaCa_2Mg_3Fe^{2+}Si_6Al_3O_{22}(OH)_2$), were identified. Since iron was found to be structurally bound within these mineral phases, conventional physical beneficiation methods, including magnetic separation and flotation, were considered unsuitable. Therefore, chemical leaching with oxalic acid was selected as the most appropriate beneficiation technique. Leaching experiments were systematically designed by considering oxalic acid concentration (0.5, 1, and 2 mol/L), solid ratio (10 and 20 wt.%), temperature (60 and 80 °C), and leaching time (120 and 180 min) as the main experimental variables. The experimental results indicated that increasing both the oxalic acid concentration and the leaching temperature significantly enhanced the dissolution of iron oxide. Under the optimum processing conditions, the Fe_2O_3 content was reduced from approximately 13 wt.% to 8 wt.%. The improvement in chemical composition was directly reflected in the technological properties of the ceramic body. The dry strength increased from 15.36 to 18.76 N/mm², while the fired strength improved from 420.8 to 522.6 N/mm². In addition, water absorption decreased from 1.86% to 0.10%, and the color difference (ΔE) was measured as 10.45, indicating a remarkable improvement in the optical properties of the fired specimens. The findings demonstrate that oxalic acid leaching is an effective beneficiation technique for reducing the iron oxide content of high-iron clays and significantly improving their technological performance in ceramic applications. Consequently, high-iron clay deposits from the Eskişehir region can be upgraded into higher-value ceramic raw materials through appropriate chemical beneficiation processes. The outcomes of this study are expected to contribute to the more efficient utilization of domestic clay resources and support the development of alternative raw materials for the ceramic industry.

Keywords: *Clay, Ceramic Tile, Beneficiation, Iron Oxide, Leaching*

Kilden Peloide Şifa Yolculuğu

Ilgaz Nacakoğlu[1*]

[1]TURKAP Turizm Kaplıca ve Klinik Kür Merkezleri Derneği

[*]Sorumlu yazar: nacak9@hotmail.com

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Karmaşık bir yapı ve mineral içeriğine sahip killer genel olarak; seramik, döküm, gıda, petrol, sondaj, dolgu, kâğıt, plastik, ilaç gibi pek çok endüstri kolunda kullanılan bir malzeme grubunu oluştururlar.

İnsanoğlu binlerce yıldır doğadan elde ettiği çeşitli suları, bitkileri, killeri sağlık ve güzellik amacıyla kullanmıştır. Günümüzde dünyada yaygın olarak gözlemlediğimiz doğaya ve doğala dönüş, beraberinde doğal ürünlerin kullanımını da artırmıştır. Belli özelliklerdeki killerin termomineralli sularla birleştirilerek tıbbi amaçlı olarak kullanımına peloidoterapi denilmektedir.

Spa ve cilt bakımında kullanılan, yapay olarak üretilmiş tedavi edici çamurlar olan peloidler, esas olarak smektitler (bentonit ve saponit gibi) ve kaolinit (kaolin) kullanılarak formüle edilir. Bu killer, özel dokusal, termal ve emici özellikleri nedeniyle seçilir.

Yapay peloid, doğada kendiliğinden oluşmuş şifalı çamurların (peloidlerin) özelliklerini taklit etmek amacıyla; saf kil veya turba gibi doğal maddelerin, kaplıca mineralli suları veya deniz suyu ile özel havuzlarda karıştırılıp olgunlaştırılmasıyla elde edilen tıbbi bir karışımdır.

Neden Yapay Peloid Kullanılır?

Standardizasyon: Doğal yataklardaki çamurların mineral içeriği zamanla değişebilir. Yapay peloidler, kontrollü bir ortamda üretildiği için her uygulamada aynı kalitede ve hijyenik standartta mineral sunar.

Erişilebilirlik: Doğal şifalı çamur kaynaklarına uzak olan modern fizik tedavi ve spa merkezlerinde, peloid terapisinin (çamur tedavisinin) uygulanabilmesini sağlar.

Yapay peloid üretiminde kullanılan başlıca kil türleri şunlardır:

Smektitler (ör. Bentonit, Montmorillonit, Saponit):

Kullanım nedenleri: Smektitler yüksek şişme kapasitesine, mükemmel plastisiteye ve geniş katyon değişim kapasitesine sahiptir. Isıyı son derece iyi tutarlar, bu da onları termoterapi için üstün bir seçim haline getirir.

Nasıl çalışırlar: Kolloidal boyutları nedeniyle, tedaviler sırasında kaymadan vücuda yapışan stabil, yüksek viskoziteli macunlar oluştururlar.

Kaolinit (Kaolin): Kullanım amacı: Kaolin, yumuşak, aşındırıcı olmayan dokusu ve fazla cilt salgılarını emme özelliği nedeniyle oldukça değerlidir.

Çalışma prensibi: Kaolinit, peloid macununun pH'ını ve kıvamını düzenlemeye yardımcı olmak için genellikle smektitlerle (genellikle 9:1 kaolin-bentonit oranlarında) karıştırılır.

Diğer Killer (İllit, Palygorskit ve Sepiyolit):

Kullanım Nedenleri: Bunlar bazen bölgesel bulunabilirliğe veya istenen özel dokulara bağlı olarak kullanılır. Bununla birlikte, genellikle birincil smektitler veya kaolinit ile birlikte daha küçük yüzdelerde karıştırılırlar.

Yapay bir peloid oluşturmak için, katı faz (seçilen killer) genellikle mineral-tıbbi su veya deniz suyu olan bir sıvı bileşenle karıştırılarak "olgunlaştırılır".

Bu olgunlaşma aşamasında (haftalar hatta aylar sürebilir), kil mineralleri ile su arasında iyon alışverişi gerçekleşir.

Yapay peloid ve kozmetik üretiminde, kullanılan ham kil malzemelerinin kimyasal ve mikrobiyolojik olarak "zararsız" olacak şekilde yüksek oranda saflaştırılması son derece önemlidir.

Yüksek kaliteli kaynaklar, güvenlik yönergelerini karşılamak için patojenik mikroorganizmalardan ve toksik ağır metallerden (arsenik, kurşun ve kadmiyum gibi) arındırılmış olmalıdır.

Bu minerallerin tıbbi hidrolojide nasıl etki ettiğine dair kapsamlı bilimsel incelemeler için ScienceDirect Clays in Peloterapi İncelemesi'ni veya Mikroalg Peloidlerinin Kozmetik Kullanımları PMC çalışması incelenebilir.

Kullanım Alanları:

Başlıca: fizyoterapi ve dermatolojide, kronik kas-iskelet rahatsızlıkları, romatolojik bozukluklar ve iltihaplı cilt hastalıklarının tedavisinde kullanılırlar.

Nasıl Uygulanırlar:

Kurulu spa ve rehabilitasyon merkezlerinde, yapay peloidler, peloid sargıları, lokal çamur paketleri ve tıbbi banyolar gibi kontrollü yöntemlerle kullanılır.

Yapay olgunlaşma süreci yakından izlenebildiği için, bu peloidler homojen ısı kapasitesi, esneklik ve mineral iyon transferi sağlayarak ağır metaller ve istenmeyen bakterilerin riskini en aza indirir.

Yapay Peloid Nasıl Üretilir:

Termal göllerin kıyılarında olgunlaşan doğal "yerinde" peloidlerin aksine, yapay peloid hazırlama, termal merkezlere ürünün nihai fiziksel ve biyolojik özelliklerinin tam kontrolünü sağlar.

Katı Faz: Smektit veya kaolin gibi madenlerden çıkarılan killer titizlikle öğütülür, homojen granülometri için elenir ve safsızlıkları gidermek için sterilize edilir.

Sıvı Faz: Ham, steril kil, yerel mineral veya termal suyun yanında büyük, sıcaklık kontrollü olgunlaşma tanklarına yerleştirilir.

Biyolojik Olgunlaşma: 1 ila 3 ay boyunca, karışım etkileşime girer ve biyolojik fraksiyonların (kaynak suyuna özgü faydalı siyanobakteriler ve mikroalgler gibi) kil içinde metabolize olmasına ve büyümesine olanak tanır.

Türkiye’de Durum:

Ülkemizde yapay peloid üretimi T.C. Sağlık Bakanlığı’nın “Peloidlerin Üretim ve Satışına Dair Tebliği” mevzuatına bağlı olarak yürütülmektedir.

Halen Sağlık Bakanlığına bağlı bazı hastaneler ile özel sağlık kuruluşlarında tedavi olarak kullanılan çamur (Peloid), turistik oteller ve bağımsız spa merkezlerinde wellness ve kozmetik amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Ülkemizde Sağlık Bakanlığından üretim izni almış halen 7 adet işletme bulunmaktadır.

Seramik Atıksuları ile Karbondioksit Yakalamada Oluşan Katı Ürünlerin Değerlendirilmesi

Selen Dikma[1*], Emin Gulusoy[1], Ülkü Alver Şahin[1], Coşkun Ayvaz[1], Selami Demir[2], Kağan Kayacı[3], Servet Turan[4,5]

[1]*Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Hava Kirliliği Araştırma Grubu, İstanbul, Türkiye*

[2]*Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye*

[3]*Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş. Türkiye*

[4]*Eskisehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği, Eskişehir, Türkiye*

[5]*Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: selendkm3@gmail.com*

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Antropojenik faaliyetler sonucu atmosferdeki sera gazı konsantrasyonlarının hızla artmasının bir sonucu olan iklim krizi, çevresel sürdürülebilirliği doğrudan tehdit eden en önemli sorunlardan biridir. Sera gazları arasında özellikle karbondioksit (CO_2) toplam emisyonlar içerisinde en yüksek paya sahip olması ve atmosferdeki ömrünün uzunluğu nedeniyle küresel ısınmanın ana faktörü olarak kabul edilmektedir. İklim krizine karşı mücadelenin tüm dünyanın ortak bünyede toplanmasıyla olabileceği anlaşılmış ve bu anlamda geliştirilen en kapsamlı politik ve hukuki çerçeve Paris İklim Anlaşması olmuştur. Türkiye'nin de dâhil olduğu 197 taraf ülkenin ortak kararı ile küresel ortalama sıcaklık artışını 1,5°C ila 2°C arasında sınırlandırmayı ve 21. yüzyılın ikinci yarısına kadar net sıfır emisyon düzeyine ulaşmayı taahhüt etmişlerdir. Bu doğrultuda ülkeler emisyonlarını azaltmak için somut politika ve stratejiler geliştirmeye çalışmaktadır. Avrupa Birliği tarafından 2019 yılında ilan edilen Avrupa Yeşil Mutabakatı en kapsamlı adımlardan biri olmuştur. Bu mutabakat ile Avrupa iklim açısından nötr ilk kıta olmayı hedeflemektedir. Bu hedefi gerçekleştirmek içinde geliştirilen Sınırda Karbon Düzenlemesi Mekanizması (SKDM) ile çimento, demir-çelik, alüminyum, gübreler, elektrik ve hidrojen gibi karbon yoğun sektörlerde ithal edilen ürünlerin üretim süreçlerinden kaynaklanan karbon emisyonlarının fiyatlandırılması kararı alınmıştır. SKDM ile ihracat yapan sanayi sektörlerinde karbon emisyonlarının azaltılması bir gereklilik haline getirilmiştir.

Türkiye'nin en önemli ticaret ortaklarından biri olan Avrupa Birliği'nin hazırlamış olduğu Avrupa Yeşil Mutabakatı ile uyumlu olarak Yeşil Mutabakat Eylem Planı'nı ve Sanayide Yeşil Dönüşüm stratejileri hazırlamış ve sanayide yeşil dönüşüm, döngüsel ekonomi ve kaynak verimliliği uygulamalarını kapsayan uyum sürecini başlatmıştır. Tüm bu çalışmaların yasal çerçevesinin oluşturulması amacıyla 7552 sayılı İklim Kanunu hazırlanmıştır.

Küresel iklim krizinin önüne geçmeyi amaçlayan bu hedeflere ulaşılması için yalnızca yeni sera gazı emisyonlarının oluşmamasına yönelik önlemlerin alınmasının yeterli olmayacağı Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (IPCC)'nin ortaya koyduğu dört farklı senaryoda ortaya konmuştur. Aynı zamanda atmosferde bulunan veya endüstriyel proseslerden kaynaklanan mevcut karbondioksitin yakalanması, kullanılması ve depolanmasına kapsayan teknolojilerin de geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle son yıllarda karbon azaltımına ve net sıfır emisyon hedefine yönelik teknolojiler arasında Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) hem bilimsel çalışmalarda hem de tesislerin planlanması ve uygulamasında giderek artan bir ilgi görmektedir. Ancak CCUS teknolojilerinin yaygınlaşması; yüksek yatırım ve işletme maliyetlerinin yanı sıra CO_2'nin sıkıştırılması, taşınması ve depolanmasına dair teknik zorluklar ve kimyasal kirlilik riskleri gibi önemli kısıtları bulunmaktadır. Bu

zorluklar nedeniyle son yıllarda çalışmalar yalnızca CO_2'nin yakalanıp depolanmasına değil, yakalanan bu karbonun katma değerli ürünlere dönüştürülerek yeniden kullanılmasına odaklanmaktadır.

Karbon mineralizasyonu, yakalanan CO_2'nin kalsiyum ve magnezyum açısından zengin kaynaklarla reaksiyona sokularak termodinamik açıdan en kararlı formda hapsedilmesini sağlayan yenilikçi bir CCUS yaklaşımı olarak öne çıkmaktadır. Reaksiyon sonucunda elde edilen katı karbonat ürünlerinin sanayide girdi olarak değerlendirilebilmesi, karbon mineralizasyonunu yalnızca bir karbon depolama yöntemi olmaktan çıkararak sürdürülebilir bir teknolojiye dönüştürmektedir. Bu noktada seramik endüstrisi atıksuları sahip oldukları alkali içeriği sayesinde karbon mineralizasyonunda değerlendirilebilecek potansiyel bir alternatif olmaktadır.

Literatürde endüstriyel atıkların karbon mineralizasyonunda kullanılması üzerine yapılan çok sayıda çalışma yer almasına rağmen bu çalışmaların büyük bir kısmı çelik cürufu, uçucu kül ve desülfürasyon jipsi gibi alkali içeriği yüksek endüstriyel atıklar üzerine yoğunlaşmıştır. Seramik atıksularının bu süreçte kullanımına dair bir çalışma henüz yapılmamıştır. Ayrıca reaksiyon sonucunda elde edilen katı ürünün ikincil hammadde olarak proses içerisinde tekrar kullanımına yönelik çalışmada bulunmamaktadır. Bu yönüyle çalışma seramik üretim sürecinden kaynaklanan CO_2 içerikli baca gazı ile alkali proses atıksularını aynı sistemde entegre bir şeklide hem emisyon azaltımını hem de oluşan katı ürünün ikincil hammadde olarak kullanılmasını sağlamakta ve bu yaklaşımıyla bilimsel literatüre, sıfır atık yaklaşımına ve döngüsel ve yeşil üretime önemli katkılar sunacaktır.

Bu kapsamda yapılan çalışma Türkiye'nin ihracatında önemli bir paya sahip ve enerji yoğun sektörlerden biri olan seramik endüstrisine odaklanmıştır. Seramik üretiminde gerçekleştirilen kurutma ve pişirme prosesleri sırasında yüksek sıcaklıklarda önemli miktarda enerji tüketilmekte ve buna bağlı olarak baca gazı emisyonları oluşmaktadır. Baca gazı emisyonları, içerisindeki yüksek CO_2 konsantrasyonu nedeniyle seramik sektörünün toplam karbon ayak izinde büyük bir pay oluşturmaktadır. Diğer tarafta üretim sürecinin ham madde hazırlama, yaş öğütme, şekillendirme, sırlama ve ekipman yıkama gibi aşamalarda yüksek miktarda alkali karakterde atıksu açığa çıkmaktadır. Toprak mineralleri bakımından zengin olan bu atıksular karbon mineralizasyonu için uygun bir reaksiyon ortamı oluşturmaktadır. Bu nedenle seramik üretim süreçleri sonucunda oluşan alkali karakterdeki atıksuların karbon mineralizasyonunda kullanılması ve oluşan katı ürünün tekrar kullanılabilirlik potansiyeli araştırılmıştır. Bu çalışma ile seramik üretimi sırasında oluşan baca gazı ve atıksu aynı proses içerisinde değerlendirilerek CO_2'nin katı karbonat fazına dönüştürülmesi ve elde edilen ürünün yeniden hammadde olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıyla, döngüsel ekonomi yaklaşımını destekleyen bütünleşik bir kaynak geri kazanımı sağlanmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmada Türkiye'de seramik üretim yapan bir fabrikanın atıksu arıtma tesisinden temin edilen atıksu numuneleri kullanılmıştır Atıksu numuneleri, farklı üretim hatlarından kaynaklanan atıksuların toplandığı koagülasyon ünitesi öncesindeki dengeleme havuzu çıkışından alınmıştır. Böylece farklı koşullarda karbon mineralizasyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dengeleme havuzundan alınan atıksuların yüksek askıda katı madde (AKM) içeriği nedeniyle deneylerde hem homojen olarak karıştırılmış hem de belirli bir süre çöktürüldükten sonra üst fazı alınan atıksular kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar çöktürülmüş atıksu kullanımının karbon mineralizasyonu için daha kararlı bir reaksiyon ortamı oluşturduğu göstermiştir.

Deneyleri laboratuvar ölçekli kesikli bir reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Seramik üretiminde oluşan baca gazını laboratuvar ölçeğinde temsil edecek şekilde CO_2 ve hava karışımı oluşturulmuştur. Böylece seramik atıksularının gerçek baca gazı koşullarında karbon mineralizasyonu için uygun bir reaksiyon ortamı oluşturduğu belirlenmiştir. Mineralizasyon performansını etkileyen işletme parametrelerin tam olarak belirlenmesi için deneyler farklı başlangıç pH değerleri, gaz akış hızları, sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında pH ve alkalinite değişimleri anlık olarak takip edilip CO_2 giderim verimi incelenmiş ve bu verilerden yararlanılarak süreci en çok etkileyen parametreler karşılaştırıp optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre optimum reaksiyon ortamı; gaz akış hızı 0,5 L/dk, süre 3 dk, ilk pH12 ve sıcaklık 25°C'de olduğu görülmüştür. Ayrıca atıksuların başlangıç pH ayarlamalarında sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum

hidroksit (KOH) olmak üzere iki farklı çözelti kullanılarak karbon mineralizasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

İşlem sonunda elde edilen katı ürünler kurutulduktan sonra mineralojik yapısı X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi ile karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, NaOH ve KOH ortamında yürütülen mineralizasyon işlemlerinde karbonat fazlarının oluştuğunu göstermiştir. Her iki çözeltide de benzer CO_2 giderim performansı elde edilmiş fakat KOH varlığında kalsit ($CaCO_3$) oluşumu daha yüksek oranlarda olmuştur. Bu durum tercih edilen alkali türünün oluşan katı ürünün mineralojik yapısını etkileyebileceğini ortaya koymaktadır. XRD sonuçları ile diğer analizlerden elde edilen bulgular birlikte incelendiğinde, mineralizasyon sonucunda oluşan katı ürünün seramik sektöründe ikincil hammadde olarak yeniden kullanılabileceği görülmüştür.

Böylece, seramik üretiminde ortaya çıkan iki farklı atık olan baca gazı ve atıksu aynı proses içinde bütünleşik olarak değerlendirilmiştir. Bu sayede bir yandan baca gazındaki CO_2 emisyonları karbon mineralizasyonu yoluyla kararlı karbonat fazlarına dönüştürülmesi sağlanırken diğer yandan proses atıksularının geri kazanımı sağlanmıştır. Mineralizasyon sonucu elde edilen katı ürünün kimyasal ve morfolojik analiz sonuçları bu ürünün seramik sektöründe ikincil hammadde olarak yüksek bir kullanım potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Böylece karbon emisyonlarının azaltılmasının yanında endüstriyel atıkların ikincil hammaddelere dönüştürülmesi sağlanarak doğal hammadde kullanımı azaltılmış olunur. Ayrıca atıkların proses içerisinde yeniden değerlendirilmesi atık oluşumunun azaltılmasını, döngüsel ekonomiyi ve sürdürülebilir üretimi desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar, karbon mineralizasyonunun seramik sektöründe yalnızca bir karbon yakalama yöntemi değil aynı zamanda hammadde geri kazanımını destekleyen bütünleşik bir çevresel yöntem olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.



Özet Bildiriler

Clay-Hosted Rare Earth Element Occurrences

Paul A. Schroeder[1]

[1]*University of Georgia, Department of Geology, Athens, GA 30602-25.1, USA*

**Corresponding author: schroe@uga.edu*

ABSTRACT

Rare Earth Elements (REEs) are essential critical minerals that support the economic prosperity and national security of countries worldwide. Although REEs are relatively abundant in the Earth's crust, economically viable deposits with sufficiently high extractable concentrations are uncommon. Economic REE deposits are broadly classified into three types: (1) hard-rock deposits hosted by carbonatites and granites, (2) placer sand deposits, and (3) clay-hosted sedimentary deposits.

A major challenge facing all nations is the development of economically and environmentally sustainable methods for REE extraction. Clay-hosted deposits in brownfield settings (existing or recently active mining operations) are particularly attractive because they require relatively low energy for extraction, as the REEs occur as exchangeable ions adsorbed onto the edge sites of clay minerals. History has demonstrated that discarded mine tailings can become valuable resources as processing technologies advance and demand for critical minerals evolves within global supply chains.

Preliminary studies of potential clay-hosted REE deposits in Georgia, USA, and Şile, Türkiye, suggest that REEs preferentially concentrate at lithologic interfaces where clay-rich sediments are in contact with sands, coal-bearing strata, and redox boundaries. These concentration mechanisms may be attributed to primary depositional processes as well as weathering-induced mobilization under changing redox and pH conditions. Beyond in-place ore deposits, tailing ponds and other mine waste repositories remain relatively understudied. As exploration models for clay-hosted deposits and mine tailings continue to evolve, additional characterization is needed to better predict the resource potential of these materials for economically extractable REEs. Comprehensive databases integrating elemental (XRF, ICP-MS), mineralogical (XRD), spectral (infrared and Raman), and other analytical data will provide the foundation for deterministic AI tools capable of interpreting the inherently complex and highly variable datasets required for REE exploration and resource assessment.

Keywords: *Rare Earth Elements (REEs), Clay-Hosted deposits, Mine tailings, Critical minerals, Resource characterization*

Türkiye'nin Güneybatısında Muğla Yeniköy Kömür Yatağındaki Kömür Damarları ile Ara Katkılı Bentonit ve Metatonstein Tabakalarının Mineralojisi ve Jeokimyası

Mineralogy and Geochemistry of Bentonite and Metatonstein Interlayered Coal Seams Succession in the Yenikoy Coal Deposit, Muğla, Southwest Turkey

Hülya Erkoyun[1*], Burak Demiral[1]

[1] *Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye*

**Sorumlu yazar: herkoyun@ogu.edu.tr*

ÖZET

Neojen yaşlı Muğla Yeniköy kömür yatağı birçok kiltaşları ile ara katkılı kömür damarı içermektedir. Muğla (Yeniköy) kömür yatağında Miyosen sedimanter birimler, kumtaşı, çamurtaşı, fosilli kireçtaşı, konglomera, silttaşı, kiltaşı, şeyl, kalkarenit ara sıra tüf birimlerinden oluşmaktadır. Bu çalışmanın amacını bentonit ve metatonstein oluşumunu tespit etmekle birlikte jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özelliklerini tespit ederek depolanma ortamını belirlemek oluşturmaktadır. Yeniköy kömür yatağında tüflerle kömürlerin arasında çoğunlukla kahverengi ve bej-gri renkli, 10–50 cm kalınlığında smektit ve illit-klorit kiltaşı tabakaları karakteristik olarak sırasıyla bentonit ve metatonstein olarak tanımlanmıştır. Kömür yatağında yan kayaçlarda sanidin, biyotit, muskovit ve klorit kısmen veya tamamen killeşmiş ve killeşmiş bir matriks içinde yer almaktadır. Smektit ve illit+klorit bazı seviyelerde baskındır ve bu minerallere paligorskit, kuvars, kalsit, aksesuar olarak feldispat, pirit ve jips eşlik etmektedir. Kalıntı feldispat ve volkanik camın kenarında ve örtü şeklinde yönlenmiş yapraksı illitle birlikte klorit ve smektit yaprakları yerinde çözülme-yığışma mekanizmasıyla alkali mikro ortamda depolanma ve diyajenez işlemi boyunca geliştiğini göstermektedir. Üst kıtasal kabuk değerlerine (UCC) göre normalize edilmiş örümcek diyagramlarda hafif nadir toprak elementlerin (HNTE) ağır nadir toprak elementlerine (ANTE) göre zenginleşmesi, pozitif Eu ve Ce anomalisi göstermesi feldispat ve amfibolün fraksiyonal kristalleşmesini yansıtmaktadır. Ana kayaçların Ni/Co ve V/(V+Ni) iz element oranlarındaki artış Miyosen boyunca oksik, suboksik ve anoksik koşulları göstermektedir. Smektitin $\delta^{18}O$ ve δD değerleri ve oluşum sıcaklığının 40–125°C olması diyajenez koşullarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Bentonit, metatontein, Yeniköy kömür yatağı, Mineraloji, Jeokimya*

ABSTRACT

The Neogene Yeniköy coal deposit of the Muğla contains several coal seams interlayered with claystone units. Miocene sedimentary units consist of sandstone, mudstone, fossiliferous limestone, conglomerate, mudstone, siltstone, claystone, shale, calcarenite, occasionally tuff units in Muğla (Yeniköy) coal deposits. The aim of this study was to determine the mode of formation of the bentonite and metatonsteins, together with their geological, mineralogical and geochemical characteristics, in order to identify their environment of deposition. Abundant brown and beige-gray smectite and illite-chlorite claystone layers, 10–50 cm thick from the Yeniköy basin between tuff and coal seams have the characteristics of bentonite and metatonstein, respectively. Sanidine, biotite, muscovite and chlorite are partially to completely argillized and enclosed in an authigenic clay matrix in the host rocks of the coal deposit. Smectite and illite+chlorite dominant minerals at some levels and associated with palygorskite, quartz, calcite, as an accessory feldspar, pyrite and gypsum. Oriented flaky illite with chlorite and smectite flakes edging and coating relict feldspar and volcanic glass grains developed by a dissolution-precipitation mechanism *in situ* an alkaline micro-environment during deposition and diagenetic process. The slight enrichment of light rare earth elements (LREE) compared to heavy rare earth elements (HREE) with positive Eu and positive/negative Ce anomalies reflect fractional crystallization of feldspar. An increase in the Ni/Co and V/(V + Ni) ratios in the altered units also suggest oxic,

suboxic-anoxic conditions,during the Miocene. The $\delta^{18}O$ and δD values of smectite fractions and calculated formation temperatures (40–125°C) indicate a signature of diagenetic origin.

Keywords: *Bentonite, metatontein, Yeniköy coal deposit, Mineralogy, Geochemistry*

Bentonitlerin Endüstriyel Kullanımını Etkileyen Parametreler

Parameters Affecting the Industrial Use of Bentonites

Ömer Faruk Özkaya[1*], Devrim Pekdemir[1]
[1]MTA Genel Müdürlüğü, Malzeme Araştırmaları Birimi, Çankaya, Ankara
**Sorumlu yazar: omerfaruk.ozkaya@mta.gov.tr*

ÖZET

Bentonitler endüstriyel olarak birçok farklı alanda kullanılan hammaddelerdir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sağladığı bazı avantajlar ile fonksiyonel bir malzeme olan bentonitler; ilaç ve kozmetik, arıtma, kağıt, sondaj, deterjan, lastik ve döküm sanayi gibi alanlarda bazen katkı bazen de ana malzeme rolünü üstlenmektedir. Bentonitlerin endüstriyel kullanımını etkileyen faktörler malzemenin oluşum ortamı ve jeolojik geçmişi ile doğrudan bağlantılıdır. Çökelme ortamının jeodinamiğine bağlı olarak değişik mineralojik kompozisyonlara sahip olan bentonit hammaddeleri farklı davranışlar göstermektedirler. Endüstriyel kullanımda hem malzemeden yüksek performans alabilmek hem de çevresel ve toksik etkilerin en aza indirgenmesi önem arz ettiğinden, sadece kullanım amaçlarına bağlı olarak ilgili standartlarda belirlenen değerleri sağlayan bentonitler endüstride kullanılabilmektedir. Bu çalışmada bentonitlerin farklı endüstrilerde kullanımına yönelik olarak belirlenen TSE ve EN standartları doğrultusunda yapılması gereken testler ve bu testlerle ilgili parametrelere değinilip, daha önceden MTA Genel Müdürlüğü laboratuvarlarında yapılan uygunluk testlerine yönelik örnekler sunularak, ülkemiz bentonit yataklarına ait hammaddelerin ithalat ve ihracat aşamasında dikkate alması gereken parametreler paylaşılacaktır.
Anahtar Kelimeler: *Bentonit, endüstriyel mineraloji, kil mineralleri*

ABSTRACT

Bentonites are raw materials that are used industrially in many different fields. Bentonites, which are functional materials thanks to certain advantages provided by their physical and chemical properties, sometimes serve as additives and sometimes as the main material in fields such as pharmaceuticals and cosmetics, treatment, paper, drilling, detergent, rubber, and foundry industries. The factors affecting the industrial use of bentonites are directly related to the formation environment and geological history of the material. Bentonite raw materials, which have different mineralogical compositions depending on the geodynamics of the depositional environment, exhibit different behaviors. Since it is important both to obtain high performance from the material in industrial use and to minimize environmental and toxic effects, only bentonites that meet the values specified in the relevant standards depending on their intended use can be utilized in industry. In this study, the tests that should be carried out in accordance with TSE and EN standards determined for the use of bentonites in different industries and the parameters related to these tests will be discussed, and by presenting examples of suitability tests previously conducted in the laboratories of the General Directorate of MTA, the parameters that should be considered during the import and export stages of raw materials belonging to our country's bentonite deposits will be shared.
Keywords: *Bentonite, industrial mineralogy, clay minerals*

Adıyaman İlinin Tarım Dışı Alanlarındaki Tuğla-Seramik Hammadde Kaynaklarının Kullanım Potansiyellerinin Belirlenmesi

Determınatıon of the Potentıal Raw Materıals in the Non-Arable Areas of the Adıyaman Provınce For Use in Brıck-Ceramıc Productıon

Ahmet Çelik[1*], Erhan Akça[2], Selim Kapur[3]

[1] *Adıyaman Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Adıyaman, Türkiye*

[2] *Adıyaman Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Adıyaman, Türkiye*

[3] *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Adana, Türkiye*

[*] *Sorumlu yazar: ahmetcelik@adiyaman.edu.tr*

ÖZET

Adıyaman Bölgesindeki, tarım dışı alanlardaki toprak/kil hammadde kaynaklarının tuğla-kiremit-seramik üretimine uygunluğu araştırılmıştır. Bu nedenle, uzaktan algılama ve coğrafi bilgi sistemleri ile Adıyaman-Merkez, Besni, Kahta, Samsat bölgesinde saptanan olası kaynak alanlarında alınan 13 farklı örnekte fiziksel, kimyasal, mineralojik ve sub-mikroskopik analizler yapılmıştır. Örneklerden hazırlanan tuğlalarda geleneksel ve güncel yöntemlerle üretimler gerçekleştirilmiş ve teknolojik deneylerle standartlara uygunluğu saptanmıştır.

Ayrıntılı analiz ve üretimler sonrasında, Rzp ve Çmgz hammaddelerinin yüksek oranda kil, Smst-1 örneğinin ise yüksek oranda kireç içerdiği saptanmıştır. Bsn-1 ve Ekosan'nın pH değeri dışındaki diğer tüm örneklerde pH istenilen düzeylerdedir. Tuzluluk değerleri Ekosan ve Egrçy örneklerinin dışında kabul edilebilir değerler arasındadır. Organik madde içeriği tüm örneklerde TSE standartlarına uygun olan sınırlarda, düşük düzeyde saptanmıştır. Örneklerin tamamında baskın birincil mineral kalsitken smektit başat kil mineralidir. 900ºC'de fırınlanan tüm örneklerde diyopsit ve gehlenit, 1040ºC'de fırınlanan tüm örneklerde ise akermanit, diyopsit ve bredigit en yaygın yüksek sıcaklık mineralleri olarak belirlenmiştir.

Tarama Elektron Mikrokobisi analizleri Hsnck-1 ve Kht-1 örneklerinde 1040°C'de ileri düzeyde sinterleşme olduğunu ortaya koymuştur. Buna karşın 900ºC'de sinterleşme düşük kalmıştır. Teknolojik analizler sonrasında örneklerin plastiklik derecesinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Plastisite değerinin en yüksek ve en düşük değerleri arasındaki farkın yüksek oluşunun nedeni olarak örnekler arasındaki kil içeriği farklılığı gösterilebilir. Analizler sonrasında, Bsn-1, Bsn-2, Bsn-3, Smst-1 ve Smst-2 örneklerinin dışında kalan başta Rzp olmak üzere tüm örnekler tuğla ve kiremit üretiminde kullanılabilecek sınırlarda su emme, dayanım ve küçülme davranışları göstermiştir.

Sonuç olarak irdelenen Adıyaman Bölgesinde tarım dışı alanlarda yer alan toprak/kil hammaddelerinin uygun karışımlar ile seramik, tuğla ve kiremit endüstrisinde kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kil, tuğla, Adıyaman, seramik teknolojisi, tarım dışı alanlar

ABSTRACT

The suitability of the soil/clay raw materials from non-arable areas in the Adıyaman Region for brick-tile-ceramic production were determined in this study. Thus, physical, chemical, mineralogical and sub-microscopic analyses were conducted on soil/clay samples of 13 different raw material sites (Adıyaman-Centre, Besni, Kahta and Samsat regions) determined by remote sensing and geographical information systems. Bricks prepared from the raw material samples were produced by traditional and

contemporary techniques and compliance with standards were determined via technological experiments.

The analyses revealed high clay contents in the raw materials of Rzp and Çmgz and high lime contents in Smst-1. pH was at optimal levels in most samples except Bsn-1 and Ekosan raw materials. The EC values were within acceptable limits apart from Bsn-1 and Ekosan. The low amounts of organic matter were in line with the TSE standards. The dominant primary mineral was calcite and smectite was the dominant clay mineral in all samples. The common high temperature minerals for samples furnaced at 900°C were diopside and, gehlenite, and akermanite, diopside and bredigite were the high temperature minerals for the test tablets furnaced at 1040°C. The scanning electron microcopy analyses revealed an advanced sintering at 1040°C at Hsnck-1 and Kht-1 samples, and low at 900°C. Common high plasticity was determined with minor differences based on clay mineral types and contents of the raw materials. Apart from Bsn-1, Bsn-2, Bsn-3, Smst-1 and Smst-2 samples, all other samples, and particularly Rzp, exhibit suitable limits for their water absorption, compressive strength and shrinkage potential for brick and tile production.

Ultimately, the suitability of the soil/clay raw materials in non-arable areas of the Adıyaman Region for use in the ceramic, brick and tile industry with appropriate mixtures were manifested.

Keywords: Clays, brick, Adıyaman, ceramic technology, non-arable areas

Biga Yarımadası Güneyi Kaolinit ve Montmorillonit Oluşumlarının Nadir Toprak Elementi (NTE) Jeokimyası ve İyonik Desorpsiyon Karakteristikleri

Rare Earth Element (REE) Geochemistry and Ionic Desorption Characteristics of Kaolinite and Montmorillonite Occurrences in the Southern Biga Peninsula

Arif Talay[1*], Fatih Bademler[2], Murat Kırtıl[2]

[1]*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, Ankara, Türkiye*

[2]*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi, Ankara, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: arif.talay@mta.gov.tr*

ÖZET

Biga Yarımadası'nda yay magmatizmasıyla ilişkili olarak gelişen açılma tektoniği, bölgede yaygın hidrotermal ve diyajenetik alterasyon süreçlerini tetiklemiştir. Bu süreçler, özellikle Oligo–Miyosen yaşlı Kestanbolu Plütonu ile Geç Oligosen yaşlı Karadoru Plütonu çevresinde ekonomik potansiyele sahip önemli kil oluşumlarının gelişmesine neden olmuştur. Andezitik, dasitik ve riyodasitik tüflerin diyajenetik alterasyonu ile alkali ve Mg bakımından zengin gölsel ortamlardaki dönüşümleri montmorillonit oluşumunu desteklerken; kuvars monzodiyorit plütonları ve dasitlerde bulunan feldispatların asidik–meteorik koşullarda ileri derecede ayrışması kaolinit grubu killerin gelişimine yol açmıştır. Bu çalışmada, farklı köken kayaçlardan türeyen montmorillonit ve kaolinit grubu kil fraksiyonlarının (<2 µm) Nadir Toprak Elementi (NTE) içerikleri ile bağlanma davranışları jeokimyasal ve mineralojik yöntemlerle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Tüm örneklerde X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile mineral fazları belirlenmiş, yönlendirilmiş kil XRD analizleriyle kil minerallerinin yapısal özellikleri ortaya konmuştur. Ayrıca, kil yüzeylerine elektrostatik olarak bağlı değişebilir NTE miktarlarını belirlemek amacıyla seçici desorpsiyon deneyleri ve kütle dengesi modellemeleri uygulanmıştır. Sonuçlar, 1:1 tabakalı kaolinit fazlarında NTE'lerin büyük ölçüde dış küre kompleksleri şeklinde zayıf bağlı bulunduğunu ve bu nedenle yüksek desorpsiyon verimi sunduğunu göstermektedir. Buna karşılık, yüksek katyon değişim kapasitesine sahip 2:1 tabakalı montmorillonit yapılarında, özellikle ağır NTE'lerin iç küre kompleksi oluşturması ve/veya kristal kafese bağlanması nedeniyle iyonik kazanım oranlarının sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, çalışma alanındaki killerin kazanılabilir NTE potansiyelini ortaya koymakta ve NTE'lerin kil minerallerindeki jeokimyasal davranışlarının anlaşılmasına katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Biga Yarımadası, Montmorillonit, Kaolinit, NTE Jeokimyası, İyonik Desorpsiyon.

ABSTRACT

Extensional tectonics associated with arc magmatism in the Biga Peninsula triggered widespread hydrothermal and diagenetic alteration processes throughout the region. These processes led to the development of economically significant clay deposits, particularly around the Oligo–Miocene Kestanbol Pluton and the Late Oligocene Karadoru Pluton. Diagenetic alteration of andesitic, dacitic, and rhyodacitic tuffs, together with alteration under alkaline and Mg-rich lacustrine conditions, promoted the formation of montmorillonite. In contrast, intense chemical weathering of feldspars within quartz monzodioritic plutons and dacitic rocks under acidic meteoric conditions resulted in the development of kaolinite-group clays. In this study, the Rare Earth Element (REE) contents and binding behaviors of montmorillonite- and kaolinite-rich clay fractions (<2 µm), derived from different parent rocks, were comparatively investigated using mineralogical and geochemical approaches. Mineral phases in all samples were identified by X-ray diffraction (XRD) analyses, while the structural

characteristics of clay minerals were determined through oriented clay XRD analyses. In addition, selective desorption experiments and mass balance modeling were conducted to determine the exchangeable REE contents electrostatically bound to clay surfaces. The results indicate that REEs in 1:1 layered kaolinite phases are predominantly weakly bound as outer-sphere complexes, resulting in high desorption efficiencies. In contrast, the high cation exchange capacity of 2:1 layered montmorillonite structures promotes the formation of inner-sphere complexes and/or substitution within the crystal lattice, particularly for heavy REEs, thereby limiting ionic recovery efficiencies. These findings reveal the recoverable REE potential of the clay deposits in the study area and provide important insights into the geochemical behavior of REEs in clay minerals.

Keywords: Biga Peninsula, Montmorillonite, Kaolinite, REE Geochemistry, Ionic Desorption.

Muğla Boksit Sahalarında Gelişen Killerin Jeolojisi, Mineralojisi, Jeokimyası ve Kökeni

Geology, Mineralogy, Geochemistry and Genesis of Clay Minerals Assocaated With Muğla Bauxıte Deposıte

Burak Demiral[1*], Hülya Erkoyun[1]

[1]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: burak.demiral@ogu.edu.tr*

ÖZET

Muğla (Çiftlikköy-Çırpı) bölgesinde Jura-Kretase yaşlı karbonatlı kayaçların içerisinde karstik boksit yataklar oluşmuştur. Killer fillit, şişt (kalkşişt, klorit şişt, serizit şişt, profillit şişt), boksit (killi boksit, boksitik kil) ve kiltaşlarında gelişmiştir. Bu çalışmanın amacı Çiftlikköy-Çırpı boksit yataklarındaki killerin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleriyle depolanma koşullarını ortaya koymaktır. Muğla boksit sahalarındaki Çiftlikköy ve Çırpı panolarındaki killerin jeolojik, mineralojik, jeokimyasal özellikleri polarizan mikroskop, X-ışınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDX), X-Ray Floresans Spektrometre (XRF), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), δD ve $\delta^{18}O$ izotopları ile analiz edilmiştir. Boksit sahalarındaki ana kayaçlar kısmen veya tamamen killeşmiş, demir oksitkleşmiş, serizitleşmiş ve kloritleşmiştir. Killi boksitler başlıca diaspor ve klorit, az oranda hematit ve feldispat içermektedir. Boksitik kil ve kiltaşları başlıca diaspor, illit ve profillit, az oranda hematit ve feldispattan oluşmaktadır. Düz kritaller, kitap yapıda ve çubuksu profillit, kitap yapıda kaolen, plakamsı klorit, çubuksu ilmenitler çubuksu ve yapraklanmalı illitin etrafında gözlenmektedir. Al_2O_3/SiO_2 kütle değişim oranı killeşme ile boksitleşmenin eş zamanlı olduğunu göstermektedir. Hafif nadir toprak elementlerinin (LREE), ağır nadir toprak elementlerine göre zenginleşmesi (HREE), negatif Eu ve Ce anomalileri boksitlerin indirgeyici ortamda ve felsik kayaçlardan türediklerini göstermektedir. Profillit, illit ve kloritin δD ve $\delta^{18}O$ değerleri ve oluşum sıcaklıkları (186-311^{0}C) metamorfik koşulları göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Muğla, Boksit, Mineraloji, Jeokimya, Kil mineralleri*

ABSTRACT

Karstic bauxite deposits were formed within the Jura-Kretase carbonate rocks in Muğla (Çiftlikköy, Çırpı) province. Clays are developed in the phyllite, schist (calcschist, chlorite schist, sericite schist, pyrophyllite schist), bauxites (clayey bauxite, bauxitic clay) and claystone rocks. The aim of this study was to determine the mode of formation of the clay minerals in Çiftlikköy-Çırpı bauxite deposits, together with their geological, mineralogical and geochemical characteristics, in order to identify their environment of deposition. The geological, mineralogical, geochemical properties of clays in the Çiftlikköy and Çırpı panels at the Muğla bauxite deposits were analyzed by polarized-light microscopy, X-ray diffractometry (XRD), scanning-transmission electron microscopy (SEM-EDX), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS), δD and $\delta^{18}O$ isotopes. Host rocks of the bauxite deposit are partly to completely argillized, iron oxidized, sericitized, and chloritized. The clayey bauxite primarily includes diaspore and chlorite and a small amount of hematite and feldspar. The bauxitic clays and claystones primarily consist of pyrophyllite, illite and diaspore, a small amount of hematite and feldspar. Flaty, book-like and rod-like pyrophyllite, book-like kaolinite, platy chlorite, rod shape ilmenite were observed around rod-like and flaky illite. The mass change ratio of Al_2O_3/SiO_2 shows that argillization and bauxitization were synchronous. Light rare earth elements (LREEs) are enriched relative to heavy rare earth elements (HREEs), negative Eu and Ce anomalies indicate that the bauxite was derived from felsic rocks at reducing environment. δD

and $\delta^{18}O$ values of pyrophyllite, illite and chlorite and formation temperature (186-311^{0}C) exhibit metamorphic conditions.

Keywords: *Muğla, Bauxite, Mineralogy, Geochemistry, Clay minerals*

Şile ve Kısırkaya Bölgesi Kil - Kum - Kömür Yataklarının Jeolojisi: Marmara Bölgesininin Jeomorfolojik Gelişimi Üzerine Çıkarımlar

The Geology of Clay, Sand, and Coal Deposits in the Şile and Kısırkaya Regions: Implications for the Geomorphological Development of the Marmara Region

Hüseyin Öztürk[1*], Namık Aysal[1], Zeynep Cansu[1]

[1]*Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İUC, İstanbul, TÜRKİYE*

**Corresponding author: ozturkh@iuc.edu.tr*

ÖZET

İstanbul'un kuzeydoğusunda (Şile - Beykoz bölgesinde) ve kuzeybatısında Kısırkaya - Kilyos bölgesinde (Sarıyer) çok geniş alanlara yayılmış kum, kil ve kömür yatakları yer alır. Olasılıkla Pliyosen yaşlı bu oluşumlar, bu dönemde Karadeniz'e boşalan büyük bir nehrin delta düzlüklerinde çökelmişlerdir. Çökel istif zayıfça tutturulmuştur ve yaklaşık 70 metre kalınlıktadır. Killi formasyonlar 5 derece gibi hafifçe kuzeye eğimlidir ve içinde yaklaşık D-B doğrultulu ve kuzeye eğimli sin sedimanter normal faylar yer alır. Bu normal faylanma dönemine ait sismojenik çamur daykları, kil-kum -silt çökelleri içinde yaygınca izlenmektedir. Kırıntılı formasyon içinde yer alan 2 metre kalınlığındaki gri renkli kaolinitik kil tabakaları seramik sektörü için çok kıymetli endüstriyel hammadde yataklarıdır. Buradan yıllık 3 milyon tonu aşan miktarda üretilen killer Kütahya bölgesine taşınmakta ve seramik fabrikalarının hammadde ihtiyacını karşılamaktadır. Kil ile ardalanmalı kumlar ise yıkanarak inşaat ve cam endüstrisinde kullanılmaktadır. İstanbul Pliyoseninin Kil ve kumları henüz Marmara Denizi oluşmadan önce yüksek bir alan oluşturan Afyonkarahisar bölgesinden doğan ve Balıkesir, Bursa üzerinden geçerek Karadeniz'e boşalan nehrin ağzında çökelmişlerdir. Miyosen – Pliyosen arasında faaliyette olan İstanbul Nehrinin sedimentleri, bu dönemde İstanbul Paleozoyiğini kısmen, Üst Kretase formasyonlarını ise tamamen örtmüş olması gerekir ve bu nedenle kil kaynağının bu formasyon olması mümkün değildir. Kum içindeki zirkonlarda yapılan U/Pb izotop çalışmalarını da bunu doğrulamaktadır. İstanbul Pliyoseninin killeri ve kumları Büyük İstanbul paleonehrinin drenaj alanı içinde kalan Menderes Masifi, Sakarya Kıtası ve Rodoplara ait temel kayaçlarından ve sınırlı olarak da Oligo-Miyosen yaşlı volkaniklerinden kaynaklanmıştır. Bursa Ovası çöküntüsü ve Marmara Denizinin oluşumu sürecinde bu eski nehrin Karadeniz'e boşalımı kesilmiş bu dönemden geriye İstanbul Boğazı yapısı kalmıştır. Killi Pliyosen çökelleri doğuda Şile çevresinde deniz seviyesinden 80 metre yüksekte iken İstanbul Boğazının batısında ise Kilyos çevresinde ise deniz seviyesinde yer alır. Bu seviye farkının nedeni Pliyosen formasyonlarını kesen KB-GD doğrultulu Beykoz -Sarıyer fay sisteminin neden olduğu düşey atım olmalıdır.

Anahtar kelimeler: *Pliyosen, İstanbul paleonehri, deltayik sedimanlar, Beykoz-Sarıyer fay sistemi, Marmara Denizi*

ABSTRACT

Extensive sand, clay, and coal deposits are found in the northeastern part of Istanbul (the Şile–Beykoz region) and in the northwestern part (the Kısırkaya–Kilyos region in Sarıyer). These formations, likely of Pliocene age, were deposited in the delta plains of a large river that drained into the Black Sea during this period. The sedimentary sequence is weakly consolidated and is approximately 70 meters thick. The clay formations dip slightly to the north at an angle of about 5 degrees and contain syn-sedimentary normal faults oriented approximately in a E- E direction and dipping to the north. Seismogenic mud dikes associated with this period of normal faulting are widely observed within the clay-sand-silt deposits. The 2-meter-thick gray kaolinitic clay layers within the clastic formation constitute highly valuable industrial raw material deposits for the ceramics sector. Over 3 million tons of clay produced annually from this area are transported to the Kütahya region to meet the raw material needs of ceramics

factories. The clay-interbedded sands, on the other hand, are washed and used in the construction and glass industries.

The clays and sands of the Istanbul Pliocene originate from the Afyonkarahisar region, which formed a high-lying area before the formation of the Marmara Sea, and flow through Balıkesir and Bursa to the mouth of the river emptying into the Black Sea. The sediments of the Istanbul River, which was active between the Miocene and Pliocene, must have partially covered the Istanbul Paleozoic and completely covered the Upper Cretaceous formations during this period; therefore, it is not possible for the clay source to be these formations. U/Pb isotope studies conducted on zircon minerals that occur in the sandy layers also confirm this. The clays and sands of the Istanbul Pliocene originate from the bedrock of the Menderes Massif, the Sakarya Continent, and the Rhodopes and partly from Oligo-Miocene-aged volcanic rocks that were locating within the drainage basin of the Great Istanbul paleoriver. During the formation of the Bursa Plain depression and the Marmara Sea, the discharge of this paleoriver into the Black Sea was abandoned, leaving behind the structure of the Istanbul Strait from this period. While the clayey Pliocene sediments are located 80 meters above sea level in the Şile area to the east, they lie at sea level in the Kilyos area to the west of the Bosphorus Strait. This difference in elevation is likely due to vertical displacement caused by the NW-SE trending Beykoz-Sarıyer fault systems, which cut through the Pliocene formations.

Keywords: *Pliocene, İstanbul paleoriver, Deltaic sediments, Beykoz-Sarıyer fault system, Marmara Sea*

Trakya Bölgesi Killerinin Özellikleri, Kullanılabilirliği ve Ekonomik Önemi

Properties, Usability, and Economic İmportance of Clays from the Thrace Region

İlker Şengüler[1*], Özcan Koç[1]

[1]*EUROGOLD Mining, Maslak Mahallesi, Ahi Evran Caddesi, Polaris Plaza Kat: 19 Sarıyer, İstanbul*

[*]*Sorumlu yazar: ilkersenguler@eurogoldgroup.com.tr*

ÖZET

Trakya Havzası, yaklaşık 25.000 km² alan kaplayan ve yer yer 10 km'yi aşan sediman kalınlığına sahip Türkiye'nin en büyük Senozoyik çökel havzalarından biridir. Havza, Eosen–Oligosen döneminde gelişmiş olup daha sonra Miyosen–Pliyosen sedimantasyonu ile devam etmiştir. Metamorfik temel olan Istranca Masifi üzerinde bulunan Tersiyer çökelleri içerisinde yaygın olarak kil seviyeleri; Oligosen, Miyosen ve Pliyosen yaşlı düzeylerde bulunur. Oligosen yaşlı delta-lagün çökelleri kil, silttaşı, kömür ardalanması; Miyosen yaşlı göl-akarsu çökelleri kil, marn, kumtaşı ardalanması ile belirgindir. Çökelme ortamlarının sürekli değişmesi farklı mineralojik özelliklere sahip kil seviyelerinin oluşmasına neden olmuştur. Kil açısından zengin bir jeolojik yapıya sahip olan Trakya Havzası aynı zamanda sahip olduğu doğalgaz ve kömür potansiyeli ile bir enerji havzası özelliğine sahiptir. Bu killerin özellikleri, kullanım alanları ve ekonomik değeri; mineralojik bileşim, tane boyu dağılımı, plastik özelliği ve kimyasal içerik gibi parametrelere bağlı olarak değişir. Neojen yaşlı; göl, akarsu ve lagün ortamlarında çökelen kil mineralleri illit, smektit (montmorillonit) baskın olup; kaolinit, klorit ve karışık tabaklı killer de gözlenir. Plastik özellikleri orta-yüksek sınıfında olan ve genellikle karbonatlı ve demirli bir yapı gösteren killerin büyük çoğunluğu tuğla, kiremit ve briket üretimi için uygundur. Alt-orta segmentte yer alan Trakya killerinin büyük bölümü, küçük ve orta ölçekli işletmeler için uygun olduğundan, tuğla ve kiremit hammaddesi olma özelliği nedeniyle geniş alanlarda kullanılmaktadır. Bu bağlamda sahip oldukları büyük rezerv ve kolay üretim, İstanbul pazarı için avantaj oluşturmaktadır. Genel özellikleri açısından bakıldığında yüksek katma değerli ürünlerden ziyade, hacim bazlı düşük maliyetli üretime uygun görünen Trakya killeri; lojistik avantaj, rezerv büyüklüğü ve sürdürülebilir stratejik bir öneme sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Kil, jeoloji, Neojen, Trakya Havzası, Türkiye

ABSTRACT

The Thrace Basin, covering an area of approximately 25,000 km² and with sediment thicknesses exceeding 10 km in places, is one of Türkiye's largest Cenozoic sedimentary basins. The basin developed during the Eocene-Oligocene period and was subsequently followed by Miocene-Pliocene sedimentation. Within the Tertiary sediments, which lie on the metamorphic basement of the Istranca Massif, clay levels are widespread; these are found in Oligocene, Miocene, and Pliocene aged layers. Oligocene aged delta lagoon sediments are characterized by alternations of clay, siltstone, and coal; while Miocene aged lake river sediments are characterized by alternations of clay, marl, and sandstone. The continuous changes in depositional environments have led to the formation of clay levels with different mineralogical characteristics. Possessing a geological structure rich in clay, the Thrace Basin also has the potential to be an energy basin due to its natural gas and coal reserves. The properties, uses, and economic value of these clays vary depending on parameters such as mineralogical composition, grain size distribution, plasticity, and chemical content. Neogene aged clay minerals, deposited in lake, river, and lagoon environments, are predominantly illite and smectite (montmorillonite), while kaolinite, chlorite, and mixed layered clays are also observed. The majority of clays with medium high plasticity and generally exhibiting a carbonate and ferruginous structure are suitable for brick, tile, and briquette production. A large portion of the Thrace clays, which fall into the lowermiddle segment, are suitable for small and medium sized enterprises and are widely used as raw materials for bricks and

tiles. In this context, their large reserves and ease of production create an advantage for the Istanbul. From a general perspective, Thrace clays appear more suitable for low cost, volume based production rather than high value added products; they possess logistical advantages, large reserves, and sustainable strategic importance.

Keywords: Clay, geology, Neogene, Thrace Basin, Türkiye

Demirci (Manisa) Neojen Havzasındaki Lityumlu Killer Üzerine Öncül Mineralojik Bulgular

Preliminary Mineralogical Findings on Lithium-Bearing Clays in the Demirci (Manisa) Neogene Basin

Ahmet Yıldız[1,2*], Can Başaran[1], Muhammed Fatih Can[3], Metin Bağcı[1,2], Cüneyt Bircan[4], Yaşar Kibici[5]

[1] *Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü*

ANS Kampüsü Afyonkarahisar, TÜRKİYE e-posta: ayildiz@aku.edu.tr

[2] *Afyon Kocatepe Üniversitesi Jeotermal ve Maden Kaynakları Uygulama ve Araştırma Merkezi*

ANS Kampüsü Afyonkarahisar, TÜRKİYE e-posta: ayildiz@aku.edu.tr

[3] *Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü*

ANS Kampüsü Afyonkarahisar, TÜRKİYE e-posta: mfcan@aku.edu.tr

[4] *Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü,*

Çağış Yerleşkesi, Balıkesir, TÜRKİYE e-posta: cuneytbircan@balikesir.edu.tr

[5] *Ali Çetinkaya Mahallesi Atatürk Caddesi Afdora Evleri No: 28/E Kat: 2 Daire: 3 Afyonkarahisar, TÜRKİYE e-posta: ykibici@gmail.com*

[*] *Sorumlu yazar: ayildiz@aku.edu.tr*

ÖZET

En hafif metal olan lityum yüksek spesifik ısı kapasitesi, alkali metaller içinde en düşük iyon yarıçapına sahip olması ve yüksek elektrokimyasal potansiyel gibi eşsiz özellikleri nedeniyle cam, katalizör, alüminyum üretimi, kauçuk sentezi ve ilaç sektörleri gibi geleneksel kullanım alanlarının yanı sıra, son yıllarda Li-iyon pil sektöründe de yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yerkabuğunun lityum içeriğinin 20-70 ppm kadar olduğu tahmin edilmektedir. Lityum yatakları; (1): Pegmatitler, (2): Sedimanter kayaçlar ve (3): Tuzlu su rezervuarları olarak üç değişik jeolojik ortamda oluşmaktadır. Batı Anadolu Neojen havzalarındaki volkano-sedimanter birimler lityumlu killerin oluşumu için uygun jeolojik özellikler sunmalarına rağmen, Batı Anadolu'da bor yatakları dışındaki bir alanda lityum içeren kil oluşumlarıyla ilgili kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı Demirci (Manisa) Neojen havzasındaki lityumlu killerle ilgili öncül mineralojik verilerin ortaya konmasıdır. Bu amaçla Demirci (Manisa) Neojen havzasının kilce zengin seviyelerinden örnekler alınarak, örneklerin mineralojik (x-ışını kırınımı-XRD) ve jeokimyasal analizleri yapılmıştır. Tüm kaya XRD analizlerinde feldispat, kuvars, biyotit, kalsit ve dolomit gibi kırıntılı minerallerin yanı sıra, simektit mineraline rastlanmıştır. Lityum içeriği yüksek örnekteki simektit türünü ve lityumun ilişkili olduğu minerali belirlemek için kil boyutu örneklerin farklı şartlarda (havada kurutulmuş, etilen glikolle muamele edilmiş, 500° sıcaklıkta fırınlanmış, 500°C sıcaklığında fırınlama sonrası etilen glikolle doygunlaştırmış ve CsCl ve gliserin ile doygunlaştırmış) XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizleri Demirci kil örneğinin trioktahedral simektitlerden oluştuğunu, hektorit ve saponit türünde lityumca zengin simektit mineralleri içerdiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Lityum, Kil, Hektorit, Saponit, Demirci*

ABSTRACT

Lithium, the lightest metal, has been used intensively in the Li-ion battery sector in recent years, in addition to its traditional applications such as glass, catalyst, aluminum production, rubber synthesis and pharmaceutical sectors, due to its unique properties such as high specific heat capacity, the lowest ionic radius among alkali metals and high electrochemical potential. The lithium content of the Earth's crust is estimated to be between 20 and 70 ppm. Lithium resources occur in three different geological environments such as (1): Pegmatites, (2): Sediment-hosted deposits and (3): Brines. A part of the global lithium demand is met by lithium formations in clay deposits. Although volcano-sedimentary units in the Neogene basins of Western Anatolia present suitable geological features for the formation of lithium-bearing clays, there is no comprehensive study on lithium-containing clay formations in Western Anatolia outside of boron deposits. The aim of this study is to present preliminary mineralogical data regarding lithium-bearing clays in the Demirci (Manisa) Neogene basin. For this purpose, samples were taken from the clay-rich levels of the Demirci (Manisa) Neogene basin, and mineralogical (X-ray diffraction - XRD) and geochemical analyses were performed on these samples. The XRD analyses of bulk samples revealed the presence of clastic minerals such as feldspar, quartz, biotite, calcite, and dolomite, as well as smectite. XRD analyses were performed on clay size samples under different conditions (air-dried, treated with ethylene glycol, fired at 500°C, saturated with ethylene glycol after firing at 500°C, and saturated with CsCl and glycerin) to determine the type of smectite and the mineral associated with lithium in the high lithium containing sample. XRD analyses have shown that the Demirci clay consists of trioctahedral smectites and contains lithium-rich smectite minerals of the hectorite and saponite types.

Key Words: *Lithium, Clay, Hectorite, Saponite, Demirci*

Seramik Sektöründe Yerli Kil Kullanımının Artırılması ve Katma Değer Kazandırılmasına Yönelik, Mevcut Tesislere Kolay Entegre Edilebilen Düşük Yatırım Maliyetli Kuru Manyetik Separasyon Sistemi ve Bilecik Yöresi Kili Üzerine Uygulama

Nurettin Şen[1], B. Emre Uğurlar[2*], Yaren Türe[2]

[1]*Eczacıbaşı Esan, Maltepe, İstanbul, Türkiye*

[2]*Mıknatıs Ar-Ge, Kemalpaşa Organize Sanayi Bölgesi, Kemalpaşa, İzmir, Türkiye*

**Sorumlu yazar: isgelistirme@miknatis.net*

ÖZET

Seramik sektöründe yer alan firmalar için yüksek saflıkta kil minerali temini, ürün kalitesi ve maliyet yönetimi açısından kritik bir gereklilik olmaya devam etmektedir. Yerli kil kaynaklarının katma değerli ürüne dönüştürülememesi, sektörün ithalata bağımlılığını artırmakta ve rekabet gücünü zayıflatmaktadır. Bu çalışma, Bilecik bölgesinden temin edilen killerin manyetik separasyon yöntemiyle zenginleştirilmesini ve düşük maliyetle yüksek kaliteli ürün elde edilme potansiyelini ele almaktadır. Kil bünyesindeki başlıca manyetik safsızlıklar olan siderit ve hematit, ürünün beyazlık derecesini ve pişme kalitesini doğrudan olumsuz etkilemektedir; bu minerallerin etkin biçimde ayrıştırılması zenginleştirme sürecinin temel hedefini oluşturmaktadır. Çeşitli tane boyutlarında gerçekleştirilen çalışmalarda analiz sonuçları, bölge kilinin zenginleştirmeye uygunluğunu ortaya koymuştur. Çalışmada Mıknatıs Ar-Ge tarafından geliştirilen etkin dağıtım sistemli özel seri neodimyum yarı manyetik endüstriyel prototip cihazda testler gerçekleştirilmiş olup sonuçlar paylaşılacaktır. Düşük nem içeren dik mil çıkışı ürününde kuru proses olarak uygulanan bu yöntem, mevcut kil hazırlama tesislerinde ciddi bir yerleşim değişikliğine gerek kalmadan düşük yatırım maliyetiyle mevcut tesislere entegre edilebilmektedir. Söz konusu yaklaşımın, konvansiyonel kil hazırlama tesislerine kıyasla süreci iyileştirdiği ve işletme maliyetlerini düşürdüğü değerlendirilmektedir. Çalışma sonucunda yerli kil kullanımının iyileştirilmesiyle ithalatın önüne geçilmesi ve sektörde yerli hammadde kullanımında artış sağlanması olasılığı güçlenmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Kil zenginleştirme, manyetik separasyon, seramik hammaddesi, neodimyum yarı manyetik tambur, Bilecik kili*

Mücevher Malzemesinde Sürdürülebilirlik Örneği Olarak Kemik Külü

An Example Of Sustainability In Jewelry Material: Bone Ash

Nurhan Yılmaz Borand[1*], Çimen Bayburtlu[1], Sibel Kılıç[1]

[1]*Marmara Üniversitesi, Kuyumculuk ve Mücevher Tasarımı Bölümü, Kartal, İstanbul*

[*]*Sorumlu yazar: nurhan.borand@marun.edu.tr*

ÖZET

İnsanoğlunun ilk giysilerinin biçim ve özellik açısından takı niteliğinde olduğu düşünülmektedir. Bu uygulamaların amacının, farklı görünmek, kendini güçlü hissetmek, toplumda öne çıkmak olduğu varsayılmaktadır. Takıların insanlar arasında farklılık yaratma potansiyeli ise, sahip olunan özgün takıların oluşturduğu kimliğin güç ve korku üretmesiyle belirginlik kazanmıştır. Malzemeyi işleme becerisi ve yaratıcılık geliştikçe, yeni malzemeler, üretim yöntemleri ve malzeme çeşitliliği de artmıştır. M.Ö. 2000 yılında zımba baskı tekniği ile yapılan altın takıların içinde cam hamurundan yapılmış boncukların kullanıldığı görülmektedir. Meşe palamudu formunda üretilen boncuklar, malzemeleri farklı olsa da aynı ölçek ve detaydadır. Kemik külü porseleni ince ve yarı saydam yapısı ile yapay mücevher taşı üretiminde cam hamuruna alternatif olabilecek bir malzeme olarak dikkat çekmektedir. Günümüzde atıkların değerlendirilmesi ve sürdürülebilirlik öncelikli kavramlar arasındadır. Bu çalışmada amaç, kemik külünden cam hamuruna alternatif bir malzeme geliştirilmesi ve üretilen örnekler arasındaki farklılıkların incelenmesidir. Bu çalışma ile gıda sektöründe kullanılmayan hayvansal atıkların çağdaş tasarımlarda malzeme alternatifi olarak değer kazanması ve yarı saydam görünümü ile estetik bir katkı sağlaması amaçlanmaktadır. Yöntem olarak kemik külü, kaolin ve feldspat bileşenlerle renk verici metal oksit bileşenlerin karışımları yüksek derecede fırınlanarak sonuçlar arasındaki farklılıklar karşılaştırılacaktır. Bulgu olarak, cam hamuruna alternatif yaratacak nitelikte metal oksit bileşenlerle yapay parlaklığın sağlanabileceği, yarı saydam ya da ışık geçirgenliği yüksek bir malzemenin üretilebileceği görülmektedir. Sonuç olarak kemik külünün sürdürülebilir bir malzeme girdisinden özgün bir ürüne dönüştürülmesi ve mücevher sektöründe kullanılan yarı saydam, parlak malzemelere bir alternatif oluşturması önem taşımaktadır. Ticari açıdan atık malzemelerin değerli ürünlere dönüştürülmesi önemli olduğu kadar, çağdaş ve ekolojik tasarımların kullanımı da sürdürülebilirlik açısından önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kemik külü, Mücevher Tasarımı, Kaolin, Sürdürülebilirlik, Cam hamuru

ABSTRACT

It is thought that the first clothing of human beings was jewelry in terms of form and characteristics. It is assumed that the purpose of this practice was is to look different, feel powerful and stand out in society. The potential of jewelry to differentiate people became evident as the identity created by the unique jewelry produced power and fear. As the ability to process materials and creativity improved, so did the variety of production methods and resources. It is seen that beads made of glass paste were used in gold jewelry created with stamping techniques in 2000 BC. Beads produced in the form of an acorn shaped the same scale and detail, although their materials differed. Bone ash porcelain, with its thin and semi-transparent structure, draws attention as a material that can serve as an alternative to glass paste in the production of artificial jewelry stones. Today, waste utilization and sustainability are among our highest priorities. The aim of this study is to develop an alternative material from bone ash to replace glass paste and to examine the differences between the samples produced. This study aims to repurpose animal waste not used in the food industry as a valuable material alternative for contemporary design, making an aesthetic contribution with its translucent appearance. As a method, mixtures of bone ash, kaolin and feldspar components along with coloring metal oxide components, were fired at high temperatures and the differences between the results were compared. As a finding, it is seen that artificial shine can be achieved with metal oxide components, creating an alternative to glass paste and

producing a semi-transparent material with high light transmittance. As a result, it is important to transform bone ash from a sustainable material input into a unique product, creating an alternative to the semi-transparent, shiny materials used in the jewelry industry. Commercially, the use of contemporary and ecological designs is important for sustainability, as well as for the transformation of waste materials into valuable products.

Keywords: Bone ash, Jewelery Design, Kaolin, Sustainability, Glass paste

Ham Formda Temin Edilen İthal Plastik Kil Hammaddesinin Seramik Sağlık Gereçleri Çamur Sistemlerinde Kullanımı ve Baryum Karbonat ile Proses Stabilizasyonu

Use of Raw Imported Plastic Clay Raw Material in Ceramic Sanitaryware Slip Systems and Process Stabilization with Barium Carbonate

Can Alp Terzioğlu[1*], Şefik Baran Tarhan[2], Pervin Dağ[3]

[1]*Serel Seramik Ar-Ge Merkezi, Matel Hammadde San. ve Tic. A.Ş., 45030, Manisa, Türkiye*

[2]*Güzel Sanatlar Fakültesi, Uşak Üniversitesi, Uşak, Türkiye*

[3]*Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye*

**Sorumlu yazar: canterzioglu@serel.com.tr*

ÖZET

Seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan kil hammaddeleri; çamur reolojisi, döküm performansı, kuruma davranışı, ham mukavemet ve pişmiş ürün özellikleri üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Son yıllarda artan hammadde fiyatları ve sağlık gereçleri üretiminde kullanılabilecek kalitede hammaddeye ulaşım zorlaşmaktadır. Bu nedenle alternatif hammadde arayışı artmakta, ikame daha ucuz hammadde çalışmaları hız kazanmaktadır. Bu çalışmada, ham formda temin edilen ithal plastik kil hammaddesinin seramik sağlık gereçleri çamur sistemlerinde kullanılabilirliği ve baryum karbonat ilavesinin proses stabilizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İncelenen kil hammaddesi, yüksek ince tane oranı ve ham mukavemet potansiyeli nedeniyle reçete içinde değerlendirilebilir bir alternatif olarak ele alınmıştır. Ham formda kullanılan plastik kil hammaddelerinde bulunabilecek çözünür tuzlar, sülfat bileşikleri, organik içerikler ve iri partiküller; viskozite değişimi, tiksotropi artışı, döküm kalınlığında dalgalanma, kuruma hassasiyeti ve yüzey kusurları gibi proses risklerine yol açabilmektedir. Bu kapsamda, farklı oranlarda baryum karbonat ilavesi ile sülfat içerikleri bağlanarak söz konusu hammadde kaynaklı reolojik kararsızlıkları azaltma, döküm davranışını iyileştirme ve proses stabilitesini artırma potansiyeli değerlendirilmiştir. Deneysel çalışma kapsamında referans çamur reçetesi, ithal plastik kil hammaddesi içeren reçeteler ve baryum karbonat katkılı reçeteler karşılaştırılmıştır. Numunelerde viskozite, tiksotropi, pH, iletkenlik, döküm kalınlığı, kuruma küçülmesi, kuru mukavemet, pişme küçülmesi, su emme ve renk değerleri incelenmiştir. Çalışmanın, alternatif kil kaynaklarının seramik sağlık gereçleri çamur sistemlerine kontrollü entegrasyonu ve baryum karbonat ile proses stabilizasyonuna yönelik endüstriyel uygulanabilir veriler sunması hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Plastik kil, baryum karbonat, seramik sağlık gereçleri, çamur reolojisi, proses stabilizasyonu*

ABSTRACT

Clay raw materials used in ceramic sanitaryware production have a decisive effect on slip rheology, casting performance, drying behavior, green strength and fired product properties. In recent years, increasing raw material prices and difficulties in accessing raw materials of suitable quality for sanitaryware production have accelerated the search for alternative and lower-cost substitute raw materials. In this study, the usability of a raw imported plastic clay raw material in ceramic sanitaryware slip systems and the effect of barium carbonate addition on process stabilization were investigated. The clay was evaluated as a potential alternative in body formulations due to its high fine particle content and green strength potential. Soluble salts, sulfate compounds, organic matter and coarse particles that may be present in raw plastic clays can cause process risks such as viscosity variation, increased thixotropy, casting thickness fluctuations, drying sensitivity and surface defects. Therefore, the potential of different barium carbonate additions to bind sulfate contents, reduce raw material-related

rheological instabilities, improve casting behavior and increase process stability was assessed. Reference slip formulations, formulations containing the imported plastic clay and barium carbonate-added formulations were compared. Viscosity, thixotropy, pH, conductivity, casting thickness, drying shrinkage, green strength, firing shrinkage, water absorption and color values were examined. The study aims to provide industrially applicable data for the controlled integration of alternative clay sources into ceramic sanitaryware slip systems and for process stabilization with barium carbonate.

Keywords: *Plastic clay, barium carbonate, ceramic sanitaryware, slip rheology, process stabilization*

Türkiye Kaolen Yataklarının Nadir Toprak Element Potansiyeli

REE Potentıal of Turkısh Kaolin Deposits

Sonay Boyraz Aslan[1,4*], Asuman Günal Türkmenoğlu[2,4], Şıh Ali Sayın[3,4]

[1]*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, sonayboyraz@gmail.com*

[2]*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, asumant@metu.edu.tr*

[3]*Aksaray Üniversitesi, Aksaray, sasayin@gmail.com*

[4]*Kil Bilimleri Derneği, Ankara*

[*]*Sorumlu yazar: sonayboyraz@gmail.com*

ÖZET

Bu araştırmanın amacı, Türkiye kaolenlerinin iyonik tip Nadir Toprak Elementleri (NTE) potansiyelini incelemektir. Örnekler, hidrotermal kökenli Balıkesir (Düvertepe-İvrindi), Çanakkale (Çan-Yenice), Uşak (Karaçayır), Afyon (Sinanpaşa-Taşoluk) ve sedimanter kökenli İstanbul (Şile-Kalealtı) ile Bilecik (Yakacık-Söğüt) kaolen yataklarından alınmıştır. Ayrıca Ukrayna (Kirovohrad Oblast) primer kaolen örneği karşılaştırma için kullanılmıştır. Mineralojik analizlerde XRD, SEM-EDX; jeokimyasal analizlerde XRF ve ICP-MS yöntemleri uygulanmıştır. Hidrotermal kökenli kaolenlerde kaolinit, svanberjit, alunit, halloysit, kuvars, feldispat, mika, simektit, illit, dolomit, kristobalit; sedimanter ve primer kökenli kaolenlerde kaolinit, illit, klorit, kuvars, feldispat, mika ve anatas mineralleri saptanmıştır. ΣNTE değerleri hidrotermal kökenli kaolenlerde 23-1250 ppm; sedimanter kökenlilerde 70-295 ppm ve Ukrayna primer kaolende ise 138 -354 ppm aralıklarında ölçülmüştür. Yüksek NTE değerleri içeren hidrotermal kaolenlerde Si, Al ile birlikte P, S ve Sr elementleri de yüksektir. Kaolinit, svanberjit ve alunit mineralleri NTE dağılımını kontrol etmektedir. Kondirite göre normalleştirilmiş NTE diyagramlarında örneklerin çoğunluğunda ANTE kıyasla (Gd_n/Yb_n =0,04-5,8) HNTE'de (La_n/Sm_n=0,2-9 ve La_n/Yb_n=0,2-155) belirgin bir zenginleşme olduğu görülmektedir. Örneklerin genelinde Eu anomalileri (Eu/Eu*<1) hafif negatif bir anomaliye sahipken, Balıkesir yöresi-Düvertepe lokalitesindeki örnekte yüksek pozitif Eu anomali (Eu/Eu*>1) gözlenmiştir. Bu örneklerin Ce anomalileri (Ce/Ce*=0,60-1,05) ise hafif negatif ve nötr durumundadır.

Bulgular çalışılan kaolen yataklarının NTE potansiyelinin değerlendirilmesinde mineralojik ve jeokimyasal bileşimin belirleyici olduğu, NTE dağılımının köken, ayrışma derecesi ve eşlik eden minerallerle ilişkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaolen, Nadir Toprak Elementleri, Ayrışma, Türkiye

ABSTRACT

This study examines the ionic type Rare Earth Elements (REE) potential of Turkish kaolins. The samples were taken from Balıkesir (Düvertepe-İvrindi), Çanakkale (Çan-Yenice), Uşak (Karaçayır), Afyon (Sinanpaşa-Taşoluk) of hydrothermal origin and Istanbul (Şile-Kalealtı) and Bilecik (Yakacık-Söğüt) kaolin deposits of sedimentary origin. In addition, a sample from Ukraine (Kirovohrad Oblast) primary kaolin was used for comparison. XRD, SEM-EDX and XRF, ICP-MS methods were applied for mineralogical and in geochemical analysis, respectively. Kaolinite, svanbergite, alunite, halloysite, quartz, feldspar, mica, smectite, illite, dolomite, cristobalite in hydrothermal kaolins; kaolinite, illite, chlorite, quartz, feldspar, mica and anatase minerals were detected in sedimentary and primary kaolins. ΣREE values were obtained between 23-1250 ppm in hydrothermal kaolins; 70-295 ppm in sedimentary kaolins and 138-354 ppm in Ukrainian primary kaolin. In hydrothermal kaolins with higher REE contents P, S and Sr elements are also high along with Si, Al. Kaolinite, svanbergite and alunite minerals control the REE distribution. In the chondrite normalized REE diagrams, there is a significant

enrichment in LREE (Lan/Smn=0.2-9 and Lan/Ybn=0.2-155) compared to HREE (Gdn/Ybn =0.04-5.8) in the majority of samples. While Eu anomalies (Eu/Eu*<1) had a slightly negative anomaly in the overall samples, a high positive Eu anomaly (Eu/Eu*>1) was observed in the sample from Düvertepe kaolin. The Ce anomalies (Ce/Ce*=0.60-1.05) of these samples are slightly negative and neutral.

The results showed that mineralogical and geochemical compositions were decisive in the evaluation of the REE potential of the studied kaolin deposits, and the REE distribution was related to origin, degree of weathering and accompanying minerals.

Keywords: Kaolin, Rare Earth Elements, Weathering, Türkiye

Kil Madenciliğinin Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliklerindeki Tarihsel Süreci

Historical Process of Environmental Impact Assessment Regulations for Clay Mining

Nusret Güngör[1*], Behzat Gökçen Demir[2], Akın Akbulut[2]
[1] *Jeoloji Yük. Müh., Emekli Kamu Personeli, Ankara, Türkiye*
[2] *Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye*
[*]*Sorumlu yazar: nsrtgungor@hotmail.com*

ÖZET

Türkiye'de ilk Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED) Yönetmeliği 07.02.1993 tarihinde yayımlanmıştır. ÇED Yönetmeliği hükümleri, otuz üç yıl içerisinde yedi defa ağırlıklı, on sekiz defa da kısmi olarak değiştirilmiştir. Kil madencilik faaliyetleri de geçmişten günümüze kadar birçok farklı hüküm ile ÇED Yönetmeliğinde yer almıştır. Kil madenciliği, ÇED prosedüründe kısa sürede nihai olumlu karara bağlanan ve maden işletme faaliyeti de konunun uzmanları tarafından yönetilirse en az sorun ile karşılaşılan maden gruplarından biridir. İlk ÇED Yönetmeliğinde, kil minerallerine yönelik maden arama faaliyetleri, bütün maden arama faaliyetlerinde olduğu gibi ÇED prosedüründen muaf tutulmuş, kil madeni işletme faaliyetleri ise EK I listesinde "taş ve toprak sanayi (seramik, porselen, tuğla, kiremit ve cam fabrikaları) başlığı ile ÇED prosedürüne tabi tutulmuştur. 3213 sayılı Maden Kanunu hükümleri (mer'i mevzuat) kapsamında ise "jeolojik haritalama, jeofizik etüd, sismik, karot, kırıntı ve numune alma ile bunlara yönelik sathi hazırlık işlemleri içeren faaliyetler" için ÇED kararı aranmamaktadır. Bu hükümden anlaşılacağı üzere kil maden arama faaliyetleri ÇED prosedürüne tabi değildir. Mer'i mevzuat açısından kil madenlerinin işletilmesi/üretilmesi ise "25 hektar ve üzeri arazi yüzeyinde (kazı ve döküm alanı dahil) planlanan açık işletmeler" hükmü ile EK-1 kapsamında, 25 hektarın altında kalan alanlarda gerçekleştirilen açık işletme faaliyetleri ise EK-2 kapsamında ÇED prosedürüne tabidir. Bu çalışmada, ÇED Yönetmeliklerinde kil madenciliğinin yeri ana başlıklar halinde özetlenmiş ve ilgili mer'i mevzuat kapsamında güncel uygulamalara dikkat çekilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Kil madenciliği, Çevresel etki, ÇED Yönetmelikleri*

ABSTRACT

The first Environmental Impact Assessment (EIA) Regulation in Türkiye was published on February 7, 1993. The provisions of the EIA Regulation have been amended seven times by a significant margin and eighteen times by a partial margin within thirty-three years. Clay mining activities have also been included in the EIA Regulation with many different provisions from the past to the present. Clay mining is one of the mining groups that receives a positive final decision quickly in the EIA procedure and encounters the fewest problems if the mining operation is managed by experts in the field. In the first EIA Regulation, exploration activities for clay minerals were exempted from the EIA procedure, as were all exploration mining activities, while clay mining operations were subject to the EIA procedure under the heading "stone and earth industry (ceramics, porcelain, brick, tile and glass factories)" in Annex I. Within the scope of the provisions of the Mining Law No. 3213 (current legislation), an EIA decision is not required for "activities involving geological mapping, geophysical surveys, seismic surveys, core drilling, cuttings and sampling, and related surface preparation operations". As can be understood from this provision, clay mining exploration activities are not subject to the EIA procedure. According to current legislation, the operation/production of clay mines is subject to the EIA procedure under Annex-1 with the provision "open-pit mining

planned on land surfaces of 25 or more hectares (including excavation and dumping area)", while open-pit mining activities carried out in areas below 25 hectares are subject to the EIA procedure under Annex-2. This study summarizes the place of clay mining in the EIA Regulations under main headings and draws attention to current practices within the scope of the relevant legislation.

Keywords: *Clay mining, Environmental impact, EIA Regulations*

Önemi ve Değeri Yeterince Bilinmeyen Bir Maden: Şiferton

A Mineral Whose Importance and Value are not Sufficiently Known: Fire Clay

Nusret Güngör[1], Behzat Gökçen Demir[2], Tuncay Belen[3]

[1] *Jeoloji Yük. Müh., Emekli Kamu Personeli, Ankara, TÜRKİYE nsrtgungor@hotmail.com*

[2] *Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, TÜRKİYE demirbehzatgokcen@gmail.com*

[3] *Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara, TÜRKİYE tuncaybelen@gmail.com*

**Sorumlu yazar: nsrtgungor@hotmail.com*

ÖZET

Ateşe dayanıklı (refrakter) hammaddeler, çok eski dönemlerde keşfedilmiştir. Tarihsel süreç içerisinde, insanlar madenlerin ateş karşısında geçirdiği aşamaları gözlemlemiştir. Bu gözlemler sonucunda, ateş karşısında bazı madenlerin parçalanıp dağıldığı, bazılarının ise hiç değişmediği anlaşılmıştır ve ateşe dayanabilen madenlerin olduğu öğrenilmiştir. Bu madenler ağırlıklı olarak disten, dolomit, manyezit, kromit, boksit, silis/kuvars ve şiferton olarak özetlenebilir. Şiferton, masif, yoğun, sert, ağırlıklı olarak Karbonifer yaşlı, taşkömürü ile birlikte oluşabilen, Al_2O_3 oranı yüksek bir kildir. Şiferton, kaolinit, gibbsit, böhmit gibi killeri ve hidroksitleri içerir ve bunların ileri derecede diyajenezi sonucu oluşur. Refrakter kil veya ateş toprağı olarak da isimlendirilebilir şiferton, plastik özelliğini yitirmiş ve ateşe dayanıklılık özelliği kazanmış bir kildir. Bu yerli endüstriyel hammaddenin özellikleri ve kullanım alanları yeterince bilinmediğinden önemi ve değeri de bilinmemektedir. Özellikle taş kömürü üretimi süresince "kömür atığı", "pasa" ve "ekonomik olmayan değersiz bir hammadde" olarak kabul edilmektedir ve maden olarak stok olmamaktadır. Şifertonun gereksiz bir hammadde olduğu anlayışını gidermek, israfı önlemek ve çevre kirliliğine de neden olan kaynak kaybını önlemek, refrakter alanında faaliyet gösteren sanayiler için bir zorunluluktur. Şiferton, ağır sanayi, ateş/refrakter tuğla, harç ve çimento, seramik, döküm ve metalurji sanayileri gibi sanayiler için önemli hammaddedir. Bu sanayilerde, yüksek ısıya, termal şoklara ve kimyasal aşınmaya dayanıklı yüksek fırınların ve ocakların üretiminde kullanılır. Mevcut şiferton rezervlerinin esasen önemli bir kaynak olduğu yaklaşımı ile ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir. Bu çalışma ile şiferton ın önemi ve değerinin hatırlatılması amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: *Kaynak kaybı, Çevre, Ekonomi, Şiferton gerçeği*

ABSTRACT

Refractory raw materials were discovered in ancient times. Throughout history, humans have observed the stages that minerals undergo when exposed to fire. As a result of these observations, it was understood that some minerals disintegrated and dispersed when exposed to fire, while others remained unchanged and it has been discovered that some minerals are resistant to fire. These minerals can be summarized as mainly disthene (kyanite), dolomite, magnesite, chromite, bauxite, silica/quartz, and fire clay. Fire clay is massive, dense, hard, predominantly Carboniferous age, that can occur together with coal, and has a high Al_2O_3 content. Fire clay contains clays and hydroxides such as kaolinite, gibbsite, and boehmite, and is formed as a result of their advanced diagenesis. Also called refractory clay or fire earth, fire clay has lost its plasticity and gained fire-resistance. Because the properties and uses of this industrial raw material are not sufficiently known, its importance and value are also not fully understood. Especially during the coal production process, it is considered "coal waste," "slag," and "an uneconomical and worthless raw material," and is not stockpiled as a mineral. Eliminating the understanding that it is an unnecessary raw material, preventing waste, and preventing resource loss that also causes environmental pollution is a necessity for industries operating in the refractory sector. Fire clay is an important raw material for industries such as heavy industry, fire/refractory brick, mortar

and cement, ceramics, casting, and metallurgy. In these industries, it is used in the production of blast furnaces that are resistant to high heat, thermal shocks, and chemical corrosion. The existing fire clay reserves should be utilized for the benefit of the national economy, recognizing them as a significant resource. This study aims to remind of the importance and value of fire clay.

Keywords: *Resource loss, Environment, Economy, The Reality of fire clay*

Şile (İstanbul) Neojen Havzasının Endüstriyel Önemi

Industrial Importance of the Neogene Basin of Şile (İstanbul)

Nusret Güngör[1*], Behzat Gökçen Demir[2], Serdar Cem Boztaş[3]

[1]*Jeoloji Yük. Müh., Emekli Kamu Personeli, Ankara, Türkiye*

[2]*Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye*

[3]*Maden Yük. Müh., Ankara, Türkiye*

**Sorumlu yazar: nsrtgungor@hotmail.com*

ÖZET

Türkiye'de başta seramik sanayi olmak üzere birçok sanayi için hammadde açısından İstanbul-Şile Havzası, Bilecik-Söğüt Havzası, Afyonkarahisar-Alanyurt Havzası, Konya-Doğanhisar Havzası ilk akla gelen havzalardır. Bu havzalardan, Şile Havzası dışındaki havzalar sadece kil havzası niteliğindedir. Şile Neojen Havzası ise geniş yayılım sunan büyük rezerv miktarı ve kil-kum-kömür seviyeleri ile ayrı bir önem ve değere sahiptir. Bu nedenle Şile Neojen Havzası, doğal endüstriyel hammadde deposu olarak da adlandırılmaktadır. Havzadaki killer; ağırlıklı olarak kaolinit, illit ve montmorillonittir. Kumlar, ağırlıklı olarak %80 ve üzerinde kuvars ihtiva eden silis/kuvars kumudur. Kömür cinsi ise linyittir. Türkiye seramik sektöründe kullanılan kilin oldukça büyük bir kısmı Şile Neojen Havzasından karşılanmaktadır. Bu havza, seramik sektörü açısından kesinlikle vazgeçilmez bir havzadır. Havzadaki killer, seramikten yapılan sağlık gereçleri, kaplama malzemeleri, süs ve sofra eşyaları ile teknik seramikler, ateşe dayanıklı (refrakter) harç ve tuğla üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Silis/kuvars kumu döküm sektörü, kimya sanayi/yapı kimyasalları, inşaat kumu, doğal gaz-petrol boyunca yastık kumu, seramik kumu, cam ve filtre yapımı alanlarında kullanılmaktadır. Düşük kuvars oranlı kumlar ise yol gövde dolgusu gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bu havza, birçok sanayinin geleceği açısından oldukça önemlidir. Yakın zamanda tükenmesi beklenen rezervi dikkate alındığında bu havzanın benzeri bir havzaya ihtiyaç duyulacağı tartışılmaktadır. Ayrıca, orman izinlerinin alınamaması, çevresel baskılar, planlanan inşaat projeleri, ocak alanlarının evsel, inşaat ve yıkıntı atığı depolama alanı olarak kullanılmasının talep edilmesi gibi hususlar dikkate alındığında bu havzanın yakın zamanda önem ve değerini kaybedebileceği değerlendirilmektedir. Bu çalışma ile Şile Neojen Havzasının korunması, rezervinin tamamen üretilmesi ve benzer yeni havzaların bulunması gerektiği hususlarının bilinmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Şile Neojen Havzası, havza avantajı, seramik, katma değer*

ABSTRACT

In Türkiye, the İstanbul-Şile Basin, Bilecik-Söğüt Basin, Afyonkarahisar-Alanyurt Basin, and Konya-Doğanhisar Basin are the first basins that come to mind in terms of raw materials for many industries, especially the ceramics industry. These basins except for Şile Basin are of the clay basin type. The Şile Neogene Basin, with its extensive reserves and clay-sand-coal deposits, holds a unique importance and value. Therefore, the Şile Neogene Basin is also referred to as a natural industrial raw material reservoir. Clays in the basin are predominantly kaolinite, illite, and montmorillonite. Sands are mainly silica/quartz sands containing 80% or more quartz. The type of coal is lignite. A significant portion of the clay used in Türkiye's ceramics industry comes from the Şile Neogene Basin. This basin is absolutely indispensable for the ceramics industry. Clays in the basin are used in areas such as the production of ceramic sanitary ware, cladding materials, ornaments and tableware and technical ceramics, refractory mortar, and bricks. Silica/quartz sand is used in the casting industry, chemical industry/construction chemicals, construction sand, cushion sand along natural gas-oil pipelines, ceramic sand, glass and filter manufacturing. Sands with low quartz content are used in areas such as road embankment filling. This basin is extremely important for the future of many industries. Given the

expected imminent depletion of its reserves, it is argued that a similar basin will be needed. Furthermore, considering factors such as the inability to obtain forest permits, environmental pressures, planned construction projects, and requests to use quarry areas as storage areas for domestic, construction, and demolition waste, it is assessed that this basin may soon lose its importance and value. This study aims to raise awareness about the need for the protection of the Şile Neogene Basin, the full utilization of its reserve, and the discovery of similar new basins.

Keywords: *Şile Neogene Basin, basin advantage, ceramics, added value*

Türkiye'de Kil Biliminin Tematik Gelişimi: Ulusal Kil Sempozyumlarinin Bibliyometrik ve İçerik Analizi (1983-2026)

The Thematic Evolution of Clay Science in Türkiye: A Bibliometric and Content Analysis of the National Clay Symposia (1983–2026)

Asuman Günal Türkmenoğlu[1], Zehra Semra Karakaş[2*]

[1]*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*
[2]*Ankara Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: karakas@ankara.edu.tr*

ÖZET

Kil mineralleri, jeolojik süreçlerin yorumlanmasından seramik ve yapı malzemelerine, jeoteknik uygulamalardan çevre teknolojilerine, nanokompozitlerden sağlık ve kozmetik alanlarına kadar geniş bir kullanım ve araştırma alanına sahiptir. Türkiye'de kil bilimlerinin gelişimini ve araştırma ilgi alanındaki değişiklikleri izlemek açısından Ulusal Kil Sempozyumları önemli bir bilimsel arşiv niteliği taşımaktadır. Bu çalışmada, 1983–2026 yılları arasında düzenlenen Ulusal Kil Sempozyumlarında yer alan bildiri ve tema başlıkları incelenerek kil bilimlerinin kırk üç yıllık tematik dönüşümü değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında sempozyum bildiri kitapları, bildiri metinleri ve konu başlıkları içerik analizi yöntemiyle sınıflandırılmış; başlıklar kil mineralojisi-jeolojisi-jeokimyası, fizikokimyasal özellikler, toprak ve tarım, endüstriyel kullanım, seramik, jeoteknik, çevre, hidrotermal ve cevher sistemleri, nanokil-organokil, sağlık, kozmetik, arkeoloji, sanat, iklim ve eğitim gibi ana temalar altında değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, erken dönemlerde mineralojik ve jeolojik çalışmalar ile toprak ve tarım odaklı araştırmaların baskın olduğunu; 1990'lardan itibaren jeoteknik, yapı malzemeleri ve endüstriyel kullanım başlıklarının güçlendiğini; 2000'li yıllarda seramik ve çevresel uygulamaların öne çıktığını; 2010 sonrası dönemde ise nanoteknoloji, organokil, kompozit malzemeler, sağlık, kozmetik, arkeoloji ve iklim gibi disiplinlerarası konuların belirginleştiğini göstermektedir. Sonuç olarak 1983–2026 yılları arasındaki Ulusal Kil Sempozyumları, Türkiye'de kil biliminin başlangıçta mineralojik-jeolojik tanımlama ile toprak ve tarım uygulamaları ağırlıklı bir alan iken zamanla endüstriyel, mühendislik, çevresel, sağlık, arkeoloji, sanat, iklim ve nanoteknoloji uygulamalarını kapsayan disiplinlerarası bir bilim alanına dönüştüğünü göstermektedir. Bu dönüşüm, kil minerallerinin yalnızca doğal hammadde ve tarımsal/topraksal süreçlerin bir bileşeni olarak değil, aynı zamanda ileri teknoloji, sürdürülebilirlik ve çevresel çözüm üretme kapasitesine sahip stratejik malzemeler olarak değerlendirildiğini ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kil bilimi, Ulusal Kil Sempozyumu, içerik analizi

ABSTRACT

Clay minerals have broad applications and research areas, ranging from the interpretation of geological processes to ceramics and construction materials, geotechnical applications, environmental technologies, nanocomposites, health, and cosmetics. The National Clay Symposia represent an important scientific archive for tracing the development and changes in research interest of clay sciences in Türkiye. This study examines the papers and thematic topics presented at the National Clay Symposia held between 1983 and 2026 in order to evaluate the forty-three-year thematic transformation of clay sciences. Within the scope of the study, symposium proceedings, presented papers and topics were classified through content analysis. The topics were evaluated under main themes including clay mineralogy, geology, and geochemistry; physicochemical properties, soil and agriculture; industrial use; ceramics; geotechnics; environment; hydrothermal and ore systems; nanoclays and organoclays; health; cosmetics; archaeology; art; climate; and education. The results show that mineralogical and geological studies, together with soil- and agriculture–focused research, were dominant in the early

periods. From the 1990s onward, topics related to geotechnics, construction materials, and industrial use gained prominence, while ceramics and environmental applications came to the fore in the 2000s. After 2010, interdisciplinary topics such as nanotechnology, organoclays, composite materials, health, cosmetics, archaeology, and climate became increasingly visible. As a result, the National Clay Symposia held between 1983 and 2026 demonstrate that clay science in Türkiye, initially dominated by mineralogical and geological characterization as well as soil and agricultural applications, gradually evolved into an interdisciplinary field encompassing industrial, engineering, environmental, health-related, archaeological, artistic, climatic, and nanotechnological applications. This transformation reveals that clay minerals are not only natural raw materials, but also strategic materials capable of contributing to advanced technology, sustainability, and environmental solutions in current and future contexts.

Keywords: Clay science, National Clay Symposium, content analysis

Ayaslar'ın Güneyindeki (Doğanhisar, Konya) Kil Yataklarının Mineralojisi ve Pişme Davranışları

Mineralogy and Firing Behavior of Clay Deposits South of Ayaslar (Doğanhisar, Konya)

Ahmet Yıldız[1,2*], Hüseyin Kocatürk[3], Haldun Lütfullahoğlu[4], Rahmi Baştoklu[4]

[1]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye*

[2] *Jeotermal ve Maden Kaynakları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye*

[3]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

[4]*Tokluoğlu Maden Doğanhisar Kil İşletmeleri San. Tic. Ltd. Şti., Harman Mah. İsmetpaşa Bulvarı No: 122/A Doğanhisar/Konya, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: ayildiz@aku.edu.tr*

ÖZET

Konya'nın Doğanhisar bölgesi zengin kil yataklarına sahip olup bölgeden üretilen killer seramik ve çini sektörü başta olmak üzere çimento ve tuğla-kiremit hammaddesi olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada Ayaslar'ın (Doğanhisar) güneyinde işletilen kil yatağının jeolojik ve mineralojik özellikleri ile pişme davranışı ve renk özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada kil yataklarının jeolojik özellikleri ortaya konarak, Tokluoğlu Madencilik firmasının kil ocağından alınan örnekler üzerinde X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını floresansı (XRF) ve seramik testleri yapılmıştır. İnceleme alanının temelinde Anamas-Akseki Otoktonu'na ait metamorfik kayaçlar yer almaktadır. Arduvaz ve kuvarsit türünde kayaçların egemen olduğu metamorfik birimler Prekambriyen-Permiyen zaman aralığında oluşmuştur. Temel birimlerin üzerine Neo-Otokton örtü birimleri uyumsuzlukla gelmektedir. İnceleme alanında örtü kayalarını Erken-Orta Miyosen yaşlı Aşağıçiğil Formasyonu temsil etmektedir. Formasyon çakıltaşı, kumtaşı, kiltaşı, tüf, kireçtaşı ve marndan oluşmakta olup yer yer linyit içermektedir. Çalışmaya konu olan ticari killer Aşağıçiğil Formasyonu'nun sedimanter süreçlerle oluşmuş kiltaşı bakımından zengin seviyelerinden işletilmektedir. Ayrıca Anamas-Akseki Otoktonu'nun karakteristik litolojilerinden biri olan Engili Formasyonu'na ait ayrışmış arduvaz düzeyleri de firma tarafından kil üretimi için değerlendirilmektedir. Çalışma kapsamında Aşağıçiğil Formasyonu'ndaki sedimanter killerin farklı seviyeleri ile Engili Formasyonu'nun ayrışmış arduvaz düzeylerinden örnekler alınmıştır. XRD sonuçları bölgedeki killerin kaolinit ve illit (mika) türündeki kil minerallerinden oluştuğunu göstermiştir. Kuvars ve K-feldispat örneklerdeki en önemli kil dışı minerallerdir. Örneklerdeki Al_2O_3 %18.73-27.71, SiO_2 %54.70-71.00, ateş kaybı %3.00-8.67, K_2O %1.86-5.90 ve Na_2O ise %0.26-1.06 arasında değişmektedir. Renk verici oksitler olan Fe_2O_3 %0.80-2.58, TiO_2 %0.70-1.58 oranlarında belirlenmiştir. İnceleme alanına ait killerden hazırlanan seramik örneklerinin pişme küçülmeleri %3.41-10.34, su emme oranları %1.2-10.5, renk değerleri, L 64.45-83.54, a 0.03-2.95 ve b 10.45-16.87, kuru mukavemetleri 25.00-35.00 kg/cm^2 ve pişme mukavemetleri 98.65-529.9 kg/cm^2 aralığında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Kil, mineraloji, jeokimya, pişme davranışı, Doğanhisar, Konya*

ABSTRACT

The Doğanhisar region of Konya has rich clay deposits, and the clays produced from this region are used primarily in the ceramics and tile industry, as well as in cement, brick and tile production. This study investigates the geological and mineralogical characteristics, firing behavior, and color properties of a clay deposit operated south of Ayaslar (Doğanhisar). The geological characteristics of the clay deposits were determined, and X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and ceramic tests were performed on samples taken from the clay quarry of Tokluoğlu Mining. The study area is underlain by metamorphic rocks of the Anamas-Akseki Autochthon. The metamorphic units, dominated by slate and quartzite, were formed during the Precambrian-Permian time interval. Neo-Autochthonous cover units unconformably overlie the basement units. In the study area, the cover rocks are represented by the Early-Middle Miocene Aşağıçiğil Formation. The formation consists of conglomerate, sandstone, claystone, tuff, limestone, and marl, and contains lignite in places. The commercial clays studied are mined from the sedimentary, claystone-rich levels of the Aşağıçiğil Formation. Additionally, the weathered slate levels of the Engili Formation, which is the characteristic lithology of the Anamas-Akseki Autochthon, are also utilized by the company for clay production. Samples were taken from different levels of sedimentary clays in the Aşağıçiğil Formation and from the weathered slate levels of the Engili Formation. XRD results showed that the clays in the region consist of kaolinite and illite (mica) type clay minerals. Quartz and K-feldspar are the most important non-clay minerals in the samples. The Al_2O_3 content in the samples ranged from 18.73% to 27.71%, SiO_2 from 54.70% to 71.00%, loss on ignition from 3.00% to 8.67%, K_2O from 1.86% to 5.90%, and Na_2O from 0.26% to 1.06%. The color-giving oxides, Fe_2O_3 and TiO_2, were determined as 0.70% to 2.58% and 0.70% to 1.58% respectively. The ceramic samples prepared from the clays of the study area showed shrinkage on firing ranging from 3.41% to 10.34%, water absorption from 1.2% to 10.5%, color values (L 64.45-83.54, a 0.03-2.95, and b 10.45-16.87), dry strengths from 25.00-35.00 kg/cm², and fired strengths from 98.65-529.9 kg/cm².

Keywords: *Clay, mineralogy, geochemistry, firing behavior, Doğanhisar, Konya*

Seramik Sektörü için Yeni Bir Afyon Kili Sahası - Demirli (İhsaniye, Afyonkarahisar) Bölgesi Killeri: Oluşum, Mineraloji ve Seramik Özellikleri

A New Afyon Clay Field for the Ceramics Industry - the Demirli Area (İhsaniye, Afyonkarahisar): Occurrence, Mineralogy and Ceramic Properties

Ahmet Yıldız[1,2], Hüseyin Kocatürk[2,3], Haldun Lütfullahoğlu[4], Rahmi Baştoklu[4]

[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü

ANS Kampüsü Afyonkarahisar e-posta: ayildiz@aku.edu.tr

[2]Polimineral Madencilik San. Tic. Ltd. Şti. Afyonkarahisar

[3]İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü

İTÜ, Ayazağa Kampüsü, Maden Fakültesi, Maslak / İstanbul, e-posta: kocaturkhu@itu.edu.tr

[4]Tokluoğlu Maden Doğanhisar Kil İşletmeleri San. Tic. Ltd. Şti.

Harman Mah. İsmetpaşa Bulvarı No: 122/A Doğanhisar/Konya, e-posta: tokluoglumadencilik@gmail.com

[*]Sorumlu yazar: *kocaturkhu@itu.edu.tr*

ÖZET

Son yirmi yıldan bu yana Afyonkarahisar ili ülkemiz seramik sektörüne kil hammaddesi sağlayan önemli bölgelerden birisi haline gelmiştir. Afyon kili üretiminin yapıldığı bölge olan Alanyurt'ta yıllık kil üretimi 1.000.000 tona ulaşabilmektedir. Üretilen killerin önemli bir bölümü Kütahya, Bilecik ve Uşak başta olmak üzere ülkemizin en önemli seramik üretim merkezlerine satışı yapılmaktadır. Bu çalışmada Alanyurt killeriyle benzer özelliklere sahip olan Demirli (İhsaniye, Afyonkarahisar) killerinin jeolojik özellikleri, mineralojik-jeokimyasal karakteristikleri ve seramik sektöründe kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı mostra seviyelerinden alınan örnekler üzerinde X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını floresansı (XRF) ve seramik testleri yapılmıştır. İnceleme alanı Afyon Zonu içerisinde yer almakta olup bölgede metamorfik temel kayaçlar ile bunları uyumsuzlukla örten Senozoyik yaşlı volkanik kayaçlar yüzeylenmektedir. Demirli killeri Seydiler ignimbiritinin ayrışmış alt seviyelerinden itibaren oluşmuştur. Demirli killeri genellikle krem-açık gri renkli olup, zayıf akma düzlemleri sunmaktadır. 35m'ye kalınlığa ulaşan mostra yüzeyi bölge killerinin rezervi açısından ümit verici arazi verileridir. Bazı bölgelerde killerin üst seviyelerinde açık sarı renkli bantlanmalar gözlenmektedir. XRD'de elde edilen mineralojik analiz sonuçları Demirli killerinin Alanyurt killeriyle benzer mineralojik bileşime sahip olduğunu göstermiştir. XRD sonuçlarına göre; simektit, kaolinit ve illit örneklerdeki en önemli kil mineralleridir. Kırıntılı mineraller ise kuvars, feldspat ve az miktarda opal-CT/kristobalitten oluşmaktadır. Örneklerde SiO_2 %74.10-76.10, Al_2O_3 %12.98-13.16, Fe_2O_3 %0.72-1.28, Na_2O+K_2O toplam alkali içeriği %6.35-7.54 ve ateş kaybı %2.50-4.00 arasında değişmektedir. Demirli killerinden üretilen seramik örneklerinin su emme değerleri %2.52-5.59, pişme küçülmeleri %5.10-5.65, kuru mukavemetleri 67.45-100.50 kg/cm² ve pişmiş mukavemetleri ise 499.70-530.10 kg/cm² aralığında belirlenmiştir. Ayrıca örneklerin parlaklık ve renk değerleri L: 75.90-84.75, a: 2.06-3.84 ve b: 14.51-17.66 olarak değişim sunmaktadır. Çalışmamızdan elde edilen sonuçlar Demirli killerinin Alanyurt killeriyle benzer mineralojik, jeokimyasal ve seramik özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Demirli bölgesinde homojen özelliklerdeki killerin geniş rezerv sunması, düşük demir ve su emme değerleriyle açık pişme rengi ve yüksek kuru ve pişme mukavemet göstermesi Demirli kil sahasının seramik sektörü açısından güçlü bir Afyon kili kaynağı olacağını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: *Afyon kili, Mineraloji, Jeokimya, Seramik, Demirli*

ABSTRACT

Over the past twenty years, Afyonkarahisar province has become one of the important regions supplying clay raw materials to the ceramics industry in our country. In Alanyurt, the region where Afyon clay is produced, annual clay production can reach 1,000,000 tons. A significant portion of the clay produced is sold to the most important ceramics production centers in our country, primarily Kütahya, Bilecik, and Uşak. This study investigates the geological properties, mineralogical-geochemical characteristics, and potential use in the ceramics industry of Demirli (İhsaniye, Afyonkarahisar) clays, which have similar properties to Alanyurt clays. For this purpose, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and ceramic tests were performed on samples collected from different outcrop levels. The study area is located within the Afyon Zone and is characterized by metamorphic basement rocks unconformably overlain by Cenozoic volcanic units. The Demirli clays formed from the altered lower levels of the Seydiler ignimbrite. Demirli clays are generally cream-light gray in color and exhibit weak flow planes. The thickness of outcrop surfaces reaching a 35 m provide promising field data regarding the reserve of the region's clays. In some areas, light yellow banding is observed in the upper levels of the clays. Mineralogical analysis results obtained by XRD have shown that Demirli clays have a similar mineralogical composition to Alanyurt clays. According to the XRD results, smectite, kaolinite, and illite are the most important clay minerals in the studied samples. The clastic minerals consist of quartz, feldspar, and small amounts of opal-CT/cristobalite. SiO_2 ranged from 74.10-76.10%, Al_2O_3 from 12.98-13.16%, Fe_2O_3 from 0.72-1.28%, total alkali content Na_2O+K_2O from 6.35-7.54%, and loss on ignition from 2.50-4.00% in the samples. The results of water absorption were determined to be in the range of 2.52-5.59%, firing shrinkage in the range of 5.10-5.65%, dry strength in the range of 67.45-100.50 kg/cm², and fired strength in the range of 499.70-530.10 kg/cm² in ceramic samples produced from Demirli clays. Furthermore, the brightness and color of the ceramic samples vary as follows: L: 75.90-84.75, a: 2.06-3.84, and b: 14.51-17.66. Our results have shown that Demirli clays have similar mineralogical, geochemical, and ceramic properties to Alanyurt clays. The presence of large reserves of homogeneous clays in the Demirli area, along with low iron and water absorption, light firing color, and high dry and firing strength results indicate that the Demirli clay region will be a strong source of Afyon clay for the ceramics industry.

Keywords: *Afyon clay, Mineralogy, Geochemistry, Ceramics, Demirli*

Nükleer Atık Yönetiminde Kullanılabilecek Modifiye Bentonitlerin Karakterizasyonu ve İyodat Adsorpsiyon Davranışının Değerlendirilmesi

Ebru Akgül[1], Ayşe Nur Esen[2*], Bala Ekinci Şans[3], Bahire Filiz Şenkal[1], Emin Çiftçi[3], Sevilay Hacıyakupuğlu[2]

[1]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul, Türkiye*

[2]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye*

[3]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye,*

[*]*Sorumlu yazar: anesen@itu.edu.tr*

ÖZET

Nükleer atıklarda iyot çoğunlukla suda kolay çözünebilen ve hareketliliği yüksek olan iyodür iyonu (I^-) formunda bulunmakta; oksitleyici veya asidik koşullarda ise iyodat iyonuna (IO_3^-) dönüşebilmektedir. Bu çalışmada, nükleer atıklardan kaynaklanabilecek iyodun ham ve modifiye bentonitler üzerindeki sorpsiyon davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, %3–5 zenginlikte yakıt kullanan küçük modüler basınçlı su reaktörlerinin kullanılmış yakıtlarında bulunabilecek fisyon ürünü radyonüklitlerden biri olan iyodun, Bigadiç ve Reşadiye bentonitleri ile etkileşimleri değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında Bigadiç ve Reşadiye bentonitleri kullanılarak %5 bentonit katkılı PAN-2OH polimer kompozit adsorbanlar hazırlanmıştır. Ham bentonitlerin ve kompozitlerin mineralojik, kimyasal, yapısal ve yüzey özellikleri XRF, XRD, BET, FE-SEM ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. Reşadiye Ca-Na-bentoniti ana mineral olarak montmorillonit ve yanısıra opal-kristobalit/trdimit, feldispat ve kuvars; Bigadiç Ca-bentoniti ise ana mineral montmorillonit ile yanısıra kuvars ve illit-mika içermektedir. 200 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerdeki iyodat konsantrasyonları UV-Vis spektroskopisi ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, adsorbanların iyodat tutma kapasitelerinin modifikasyondan belirgin şekilde etkilendiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Bigadiç modifiye adsorbanında 76,95 mg/g olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla Reşadiye modifiye adsorbanı 46,41 mg/g, Reşadiye bentoniti 36,89 mg/g ve Bigadiç bentoniti 16,89 mg/g izlemiştir. Bulgular, PAN-2OH modifikasyonunun iyodat adsorpsiyon performansını artırmada etkili olduğunu ve özellikle Bigadiç modifiye adsorbanının iyodat gideriminde yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının ayrıntılı olarak açıklanabilmesi amacıyla izoterm ve kinetik modelleme çalışmaları devam etmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Nükleer atık, iyodat, adsorpsiyon, bentonit, modifikasyon*

Teşekkür: Bu çalışma TARGET-2023-2-03-NR-2161 numaralı "Küçük modüler basınçlı su reaktörlerinin atık yönetimi için bentonitte sorpsiyon ve difüzyon analizleri" TENMAK projesi kapsamında desteklenmektedir.

Preliminary Study of Red Clay Infillings in the Gadime Marble Cave, Kosova

Mehmet Salih Bayraktutan[1*], Gazmend Nafezi[2], Mazllum Kamberi[3]

[1]*Department of Civil Engineering, Atatürk University (retired), Erzurum, Türkiye*

[2]*Department of Physics, University of Prishtina, Prishtina, Kosova*

[3]*Faculty of Civil Engineering, University of Prishtina, Prishtina, Kosova*

**Corresponding author: msbayraktutan@ata.edu.tr*

ABSTRACT

Gadime Marble Cave is one of the most important geological and speleological sites in Kosova, developed within marble-carbonate formations. During field observations, reddish clayey infillings can be noticed in fractures, cavities and depositional zones inside the cave. These materials are of particular interest because they may reflect natural processes such as weathering, infiltration, sediment transport and deposition within the karst environment. This study presents a preliminary evaluation of the red clay infillings in Gadime Marble Cave, focusing on their possible geological, geochemical and geotechnical significance. At this stage, the work is mainly based on visual observation, field context and the relationship between the clayey material and the surrounding marble formation. The reddish color of the material may be related to iron oxides and other weathering products, although laboratory testing is required to confirm its mineralogical and chemical composition. Further analyses, including grain-size distribution, Atterberg limits, plasticity index, moisture content, specific gravity, and chemical or elemental composition, are recommended in order to better understand the physical, geotechnical and geochemical properties of these clayey deposits. Such investigations would help clarify the origin of the material and its role in evolution of the cave environment. Although this work is preliminary, it highlights the scientific value of the red clay infillings as a potential indicator of environmental and geological processes in karstic marble caves. The study may also contribute to future research, conservation planning and geoheritage assessment. The oldest rocks in the region are described as Paleozoic metamorphosed rocks: schists, phyllites and marbles. The cave is developed inside marble rocks. Water infiltration is reported through secondary fractures associated with Karst Structures. Clay minerals are described as widespread products of hydrothermal alteration and as markers of fluid-circulation zones. Hydrothermal alteration of the Gadime red clay infillings. Goethite, hematite, kaolinite, illite and kaolinite and smectite. Radon emission was measured at about 10 points along long axes; revealed values were between 400–1000 Bq/m^3, which reflects location geothermal sources.

Keywords: *Gadime Marble Cave, red clay infillings, karst sediments, geochemistry, geotechnical properties, Kosova*

X-Ray Diffraction Analysis Of Clay Minerals For Delineating Hydrothermal Alteration Zones And Exploration Targeting İn The Sonajiil Porphyry System, Nw Iran.

Shohreh Hassanpour[1], Mehmet Salih Bayraktutan[2*]

[1]*Department of Geology, Payame Noor University. Tehran. Iran*

[2]*Department of Civil.Eng. Geotechnical Division. Ataturk University. Erzurum. Turkiye* [*]Sorumlu yazar: *msbayraktutan@atauni.edu.tr*

ABSTRACT

Hydrothermal alteration zoning represents one of the most important exploration guides in porphyry systems, reflecting the physico-chemical evolution of mineralizing fluids and their interaction with host rocks. The Sonajil porphyry prospect, located in northwestern Iran, exhibits extensive alteration assemblages associated with magmatic–hydrothermal activity. This study evaluates the application of X-ray diffraction (XRD) analysis as an effective tool for identifying alteration mineral assemblages and delineating exploration targets within the Sonajil porphyry system. XRD analyses were conducted on representative samples collected from different alteration zones across the prospect. Mineralogical data were integrated with alteration indices and their spatial distribution to characterize the hydrothermal system. The identified mineral assemblages include phyllosilicate and alteration minerals indicative of varying temperature and fluid conditions within the porphyry environment. The distribution patterns of these minerals reveal distinct alteration zones that correspond to different stages of hydrothermal evolution. The results demonstrate that XRD-derived mineralogical variables provide valuable information for defining alteration footprints and discriminating prospective mineralized zones. The occurrence and spatial concentration of diagnostic minerals, particularly advanced argillic and phyllic alteration indicators, can be effectively used to prioritize exploration targets. This study highlights the significance of integrating XRD mineralogical analysis into exploration programs and demonstrates their applicability in characterization of porphyry-related hydrothermal systems.

Keywords: X-ray diffraction, hydrothermal alteration, porphyry system, Sonajil prospect, exploration targeting, alteration

Geochemistry of Mud Volcano Products in Lower Kura Depression

M. Salih Bayraktutan[1*], Shura A. Ganbarova[2]

[1]Ataturk University, Faculty of Engineering, Erzurum, Türkiye.

[2]Azerbaijan State Uni., Oil Industry, Azerbaijan Republic, Bakü, Azerbaycan

[*]*Sorumlu yazar: msbayraktutan@atauni.edu.tr*

ABSTRACT

Lower Kura depression is included in the north-west part of the South Caspian basin. It elongates from northwest to southeast and enters the South Caspian basin, as deep-seated (buried) depression. The crystalline base is located at a depth of 20-22 km. Two main anticlinal linear zones are separated on the border of the depression: Kalamaddin-Bandovan and Padar-Neftchala. In addition, Kursangi and Southern Kursangi uplifts are located between them. One of the main features of this oil and gas region is the extensive development of mud volcanoes in its territory. Within it 33 mud volcanoes were discovered characterized by intensive oil-gas eruptions. In this article, based on the detailed analysis of the existing geological-geophysical material, the area of the mud volcanoes developed in the depression and the geochemistry of their eruption products were reviewed. The goal is to determine the gases contained in the products thrown by volcanoes to the earth's surface and to study their distribution over the area. For this purpose, the content of methane gas, heavy hydrocarbons, nitrogen and carbon dioxide in eruption materials was studied. According to the results obtained from the analysis, the composition of the gases in the mud volcanoes present in the depression consists mostly of methane. The amount of methane in the eruptive products of Agzibir volcano varies from 86.3% to 98.88% (Kalamaddin mud volcano). The average mark of methane gas ranges from 86.6% (Akhtarmaardi) to 91.3% (Harami). At the same time, maps were drawn up to determine the distribution of gases in the eruptive materials in the study area. At the same time, a map of the location of the Galmaz mud volcano, a geological cross-section passing through the mud volcano was created. The amount of gases released into the atmosphere was determined based on the analysis of mud volcano eruption products in the south-west and north-east parts of the Galmaz area. As a result of geological and geophysical studies it was determined that the chemical composition of the eruption products of the Galmaz mud volcano is different. The analysis shows that most of the gases released from the volcano into the atmosphere consist of methane gas. It is 9 gas - 97.42%. The amount of other gases is relatively small: heavy hydrocarbons – 0.04%, nitrogen-0.48%, CO_2 - 2.06%. The deposits associated with mud volcanoes are mainly massive, structural and tectonically screened types. However, hydrocarbons accumulated within traps are formed from oil-gas and individual gas deposits.

Keywords: *Chemistry, Galmaz field, methane, nitrogen, carbon dioxide, crushed zones, tectonically screened traps, oil-gas accumulations*

Narman Fan-Delta Sequence; Primary Depositional Structures of Lake Central Facies Mud Laminations and Meandering River Red Mudflats.

Mehmet Salih Bayraktutan[1]

[1]*Ataturk University, Civil Eng. Department, Geotechnical Eng.Division, Erzurum, TÜRKİYE*

[*]*Sorumlu yazar: bayraktutansalih@gmail.com*

ABSTRACT

Late Miocene-Pliocene clastic sedimentation infilled Narman Lacustrine Area, formed completely by clasts from volcanic Basement Litologies surrounding all margins. Majority of sand and gravels sourced at North and South-East margins. Source area -provenance- N/NE and E/SE. The Pre-Miocene basement simply consists of three major formations of different lithofacies. Oldest formation- Gokdag Ophiolite Formation late Cretaceous) occupies N and NW part of the Region. Second formation- Ekrek Formation (middle Eocene) Calc-Alkaline and shoshonitic lava flows- occupies E and SE part of Narman Region. The third litho-stratigraphic unit is the Sekerli formation occupying the N and NE part (middle and upper Oligocene), of the basement. We focussed on primary depositional structures particularly of clayey laminations and mud flat layers accumulated on inter-channel areas of meandering river channels. Mudflat deposits formed by Red Mud (Clay / Silt) beds show convolute bedding, slump and load structures, thin bedded layers frequently have slump and convolute structures. Thick red mud-stones frequently have massive bedding, occasionally upwards fining sequences. Central lake facies characterized by laminations of dark grey clay laminates alternated by light colour thin (2-3 mm) silt layers. Primary surface structures include curved mud cracks -crack boundaries filled by white silts. Rarely observed raindrops at the surface of Clay layers. Cross-laminated beds, At surface exist burrow tubes curved (worms) and vertical burrows escaping tubes filled by clay. Thick deep red colour Massive mud stones frequently have flute bedding at bottom surfaces. Reliable mold structures strike palaeocurrent directions. Almost all non-fossilized beds only have traces of burrows. Chemistry of red mudstones provided best properties of bricks and roof cover plates almost like porcelaine hardness, sharpness, smooth surface brightness products. In terms of clay minerals kaolinite, montmorillonite, illite, smectite are common.

Keywords: *Narman Fan Delta, Red Mudstones, Laminations, Mud cracks, Montmorillonite*

Aliağa Körfezi (İzmir, Batı Türkiye) Geç Holosen Sedimanlarının Kil Mineralojisi ve Paleoortamsal Rekonstrüksiyonu

Clay Mineralogy and Paleoenvironmental Reconstruction of Late Holocene Sediments in the Aliağa Bay (İzmir, Western Turkey)

Sonay Boyraz Aslan[1,2*], Ayşe Dağlıyar[1]

[1]*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye*

[2]*Kil Bilimleri Derneği, Ankara, Türkiye*

**Sorumlu yazar: sonayboyraz@gmail.com*

ÖZET

Aliağa Körfezi, Batı Anadolu'nun aktif tektonik rejimi, Neojen volkanizması ve kıyısal sedimantasyon süreçlerinin birlikte etkili olduğu önemli bir kıyı alanıdır. Çalışma kapsamında, MTA Selen Araştırma Gemisi ile Aliağa Körfezi'nde paleoiklimsel araştırmalar yapmak üzere kıyıdan yaklaşık 2 km açıkta üç farklı noktadan sığ sediman karotları alınmıştır. Sediman örneklerinde saptanan kil fraksiyonları baskın olarak simektit ve illit minerali ile daha düşük oranlarda kaolinit ve eser miktarda klorit mineralinden oluşur. Simektit mineralinin tüm karotlarda baskın olması, körfezin drenaj alanındaki Neojen yaşlı volkanik kayaçların ayrışması ve bunların önemli bir sediman kaynağı olmasından kaynaklanmaktadır. İllit minerali ise metamorfik ve feldispatça zengin kayaçlardan taşınan detritik girdiyi işaret etmektedir. Kaolinit mineralinin nispeten düşük oranlarda bulunması, çalışma alanında yoğun tropikal ayrışma koşullarının gelişmediğini ve kimyasal ayrışmanın sınırlı düzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Eser miktardaki klorit minerali ise yine drenaj alanındaki metamorfik kayaçlardan düşük oranda taşınmayı destekler. Karotlar boyunca mineralojik bileşim benzerdir. Bu durum, sediman kaynağının ve çökelme koşullarının Geç Holosen boyunca önemli ölçüde değişiklik göstermediğini işaret etmektedir. Karot sedimanlarındaki kavkıların duraylı izotop analizleri ise nispeten yüksek tuzluluk ve sınırlı tatlı su girdisinin hâkim olduğu kıyısal bir çökelme ortamına işaret etmektedir. Mineralojik verilerle birlikte değerlendirilen izotopik bulgular, Aliağa Körfezi'nin yaklaşık 4400 BP'den günümüze kadar açık denizle bağlantısını koruduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, körfezin sürekli karasal sediman girdisi almasına rağmen, çalışma dönemi boyunca denizel koşulların baskın olduğu bir paleoortamın varlığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Aliağa Körfezi, paleoortam, Holosen*

ABSTRACT

Aliağa Bay is an important coastal area of Western Anatolia where the active tectonic regime, Neogene volcanism, and coastal sedimentation processes are jointly effective. Within the scope of this study, shallow sediment cores were collected from three different points approximately 2 km offshore in Aliağa Bay using the R/V MTA Selen in order to conduct paleoclimatic investigation. The clay fractions detected in the sediment samples predominantly consist of smectite and illite minerals, with lower proportions of kaolinite and trace amounts of chlorite mineral. The predominance of smectite throughout all sediment cores indicates that the weathering of Neogene volcanic rocks within the drainage basin constitutes a major source of sediment supply to Aliağa Bay. The presence of illite reflects detrital input derived primarily from metamorphic and feldspar-rich source rocks. The relatively low proportion of kaolinite mineral indicates that intense tropical weathering conditions did not develop in the study area and that chemical weathering occurred at a limited level. Trace amounts of chlorite mineral further indicate a minor contribution from metamorphic rocks exposed within the drainage basin. The mineralogical composition is relatively uniform throughout the sediment cores. This indicates that the sediment provenance and depositional conditions remained relatively stable throughout the Late Holocene. Stable isotope analyses of shell remains from the sediment cores indicate

a coastal depositional environment characterized by relatively high salinity and limited freshwater input. When integrated with the mineralogical data, the isotopic findings indicate that Aliağa Bay has maintained its connection with the open sea since approximately 4400 BP. Despite the continuous input of terrigenous sediments, marine conditions remained dominant throughout the study interval, indicating the persistence of a predominantly marine paleoenvironment.

Keywords: *Aliağa Bay, paleoenvironment, Holocene*

Özbekistan Bölgesi Yerel Killerinin Seramik Sağlık Gereçleri Üretiminde Kullanılabilirliğinin Ön Çalışması

Eray Caşın[1], Nihal Derin Coşkun[2*]

[1]*Genesis Teknolojik Ürünler San. Tic. A.Ş., Çorum, Türkiye,*

[2]*Ordu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik ve Cam Bölümü, Ordu, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: nihalderincoskun@odu.edu.tr*

ÖZET

Seramik sağlık gereçleri üretimi ürün yapısı açısından kompleks ve çoğunlukla büyük ebatlı ürünleri içermesi açısından killerin üretimde büyük rol oynadığı seramik sektörleri arasında yer almaktadır. Artan Dünya nüfusu ve yapılaşmayla birlikte teknolojik gelişmelerle vitrifiye ürünlerin kullanımının yanısıra üretim merkezleri de artmaktadır. Orta Asya ve Rusya'da bu üretimlerin özellikle enerji avantajları nedeniyle tercih edildiği bölgeler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada Özbekistan Bölgesi'ne ait yerel kaolen ve killerin bölgede vitrifiye üretimine uygunluğu amaçlı ön üretim araştırmaları gerçekleştirilmiştir. Killerin AR-GE çalışmalarıyla; ateş zayiatı, kuru ve toplu küçülmeleri, deformasyon, su emme ve Ccs halkası ölçümlerinden oluşan fiziksel özellikleri incelenmiştir. Sonrasında kimyasal analizlerle ana bileşenler ve iz elementler incelenmiştir. Son aşamada ise vitrifiye üretiminde önem arz eden reolojik özelliklerin tespiti parametreleri hesaplanarak kullanılabilirlik değerleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sanitaryware, Özbekistan yerel kaolen ve killeri, fiziksel, kimyasal ve reolojik özellikler

ABSTRACT

The production of ceramic sanitaryware is complex in terms of product structure and, as it predominantly involves large-sized products, it ranks among the ceramic sectors where clays play a major role in production. Alongside the growing global population and urbanisation, technological advancements have led to an increase not only in the use of vitrified products but also in the number of production centres. Central Asia and Russia are among the regions where such production is favoured, particularly due to energy advantages. In this study, preliminary production studies were carried out to assess the suitability of local kaolin and clays from the Uzbekistan Region for vitrified production in the region. Through R&D studies on the clays, their physical properties—comprising firing loss, dry and bulk shrinkage, deformation, water absorption and Ccs ring measurements—were examined. Subsequently, chemical analyses were carried out to examine the main components and trace elements. In the final stage, the parameters for determining the rheological properties—which are of importance in vitrified production—were calculated to establish their suitability values.

Keywords: Sanitaryware, Local kaolin and clays from Uzbekistan, physical, chemical and rheological properties

Ağın (Elazığ) Civarı Kil Oluşumlarının Mineralojik-Jeokimyasal Özellikleri ve Endüstriyel Hammadde Potansiyelinin Araştırılması

Investigation of Mineralogical-Geochemical Properties and Industrial Raw Material Potential of Clay Formations Around Ağın (Elazığ)

Özlem KELEŞ[1*], Şenel ÖZDAMAR[1]

[1]*İstanbul Teknik Üniversitesi, Made Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34469, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: keleso16@itu.edu.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, Elazığ ili Ağın kasabası ve çevresindeki hidrotermal alterasyon zonlarında gelişen kil oluşumlarının mineralojik ve jeokimyasal özellikleri belirlenerek endüstriyel hammadde potansiyelleri değerlendirilmiştir. Arazi çalışmaları sırasında altere magmatik kayaçlardan ve kilce zengin seviyelerden sistematik alınan örneklerin mineralojik bileşimleri X-ışınları kırınımı (XRD), ana element kimyaları ise X-ışınları floresans (XRF) analizleri kullanılarak belirlenmiştir. XRD sonuçları, çalışma alanındaki kil mineralojisinin baskın olarak simektit grubu mineraller tarafından temsil edildiğini ve montmorillonitin toplam mineral fazının yaklaşık %50–75'ini oluşturduğunu göstermektedir. XRF analizleri, örneklerin ortalama %58,62 SiO_2 ve %12,51 Al_2O_3 içerdiğini ortaya koymuştur. Bu kimyasal bileşim, kil oluşumlarının bölgedeki magmatik kayaçların hidrotermal alterasyonu sonucunda geliştiğini göstermektedir. Killerin teknolojik özelliklerini kontrol eden başlıca oksitlerden Na_2O ve CaO içerikleri sırasıyla ortalama %1,59 ve %10,15 olarak belirlenmiştir. CaO'nun Na_2O'ya göre belirgin zenginleşmesi, montmorillonitin baskın olarak kalsiyum tipi (Ca-montmorillonit) karakter taşıdığını ortaya koymaktadır. Mineralojik ve jeokimyasal bulgular birlikte değerlendirildiğinde, Ağın yöresindeki kil oluşumu yüksek Ca-montmorillonit içeriği nedeniyle özellikle döküm kumu bağlayıcısı, sondaj çamuru katkısı ve çeşitli endüstriyel uygulamalar açısından önemli bir hammadde potansiyeline sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen veriler, bölgedeki kil yataklarının rezerv büyüklüğü, cevher kalitesi, zenginleştirme özellikleri ve ekonomik işletilebilirliğinin ortaya konulmasına yönelik ileri mineralojik, teknolojik ve ekonomik değerlendirmeler için güvenilir bir bilimsel temel sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Kalsiyum Montmorillonit, Jeokimya, Hammadde, Elazığ-Ağın*

ABSTRACT

The mineralogical and geochemical characteristics of clay deposits developed within hydrothermal alteration zones in the Ağın district, Elazığ Province (eastern Türkiye), were investigated to assess their potential as industrial raw materials. Representative samples were systematically collected from altered magmatic rocks and clay-rich horizons during detailed field investigations. Mineralogical compositions were determined by X-ray diffraction (XRD), whereas major element compositions were analysed using X-ray fluorescence (XRF). XRD analyses indicate that the clay mineral assemblages are dominated by smectite-group minerals, with montmorillonite constituting ~50–75% of the total mineral content. The average SiO_2 and Al_2O_3 concentrations determined by XRF are 58.62 wt.% and 12.51 wt.%, respectively. These geochemical characteristics indicate that the clay deposits formed through hydrothermal alteration of the host magmatic rocks. The average Na_2O and CaO contents are 1.59 wt.% and 10.15 wt.%, respectively. The marked enrichment of CaO relative to Na_2O indicates that the dominant smectite is Ca-montmorillonite. The combined mineralogical and geochemical data demonstrate that the Ağın clay deposit represents a Ca-montmorillonite-rich resource with favourable characteristics for industrial applications, particularly as a binder in foundry sands and as an additive in drilling fluids. The results provide a robust mineralogical and geochemical framework for future

investigations aimed at resource evaluation, reserve estimation, beneficiation studies and assessment of the economic viability of these clay deposits.

Keywords: *Calcium Montmorillonite, Geochemistry, Raw Material, Elazığ-Ağın*

Çanakkale – Sarıbeyli Bölgesi Kaolenlerinin Mineralojik ve Jeokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi ve Seramik Sektöründe Kullanımı

Evaluation of the Mineralogical and Geochemical Characteristics of Kaolins from the Sarıbeyli Region, Çanakkale, and Their Use in the Ceramic Industry

Burcu Ceren Hallaç[1], Taki Sönmez[1*], Uğur Can Bayhan[1], Rıdvan Döner[1]

[1]*Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş., 34852, İstanbul, TÜRKİYE*

**Sorumlu yazar: taki.sonmez@esan.com.tr*

ÖZET

Çanakkale – Sarıbeyli, Batı Anadolu'nun önemli kaolen oluşumlarına ev sahipliği yapmakta olup, bu oluşumlar seramik, refrakter, çimento ve dolgu sanayileri açısından ekonomik potansiyel taşımaktadır. Bu çalışmada, Çanakkale bölgesinden alınan kaolen örneklerinin mineralojik ve jeokimyasal özellikleri incelenerek oluşum koşulları ve endüstriyel kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. Mineralojik analizler X-Işınları Kırınımı (XRD) yöntemi ile gerçekleştirilmiş, ana mineral fazların kaolinit, kuvars ve alunitten oluştuğu belirlenmiştir. Kaolinitin baskın kil minerali olarak bulunması, bölgedeki hidrotermal alterasyon ve ileri derecede ayrışma süreçlerinin etkisini ortaya koymaktadır. Kuvars minerali, örneklerde değişen oranlarda gözlenirken, alunit varlığı sülfatça zengin asidik hidrotermal çözeltilerin etkisini işaret etmektedir. Mineral birlikteliği, kaolenleşme sürecinin yüksek derecede alterasyon altında geliştiğini göstermektedir. Jeokimyasal analiz sonuçları, örneklerin yüksek SiO_2 ve Al_2O_3 içeriklerine sahip olduğunu, buna karşılık alkali ve toprak alkali elementler bakımından belirgin fakirleşme sergilediğini ortaya koymuştur. Bu durum, feldspat ve diğer primer silikat minerallerinin ayrışması sonucu mobil elementlerin ortamdan uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmektedir. Alunit içeren örneklerde SO_3 ve K_2O içeriklerinin nispeten yüksek değerler göstermesi, mineralojik bulgularla uyumlu sonuçlar vermektedir. Elde edilen mineralojik ve jeokimyasal veriler, Çanakkale kaolenlerinin asidik hidrotermal alterasyon süreçleri sonucunda geliştiğini ve farklı derecelerde kaolenleşme zonları içerdiğini ortaya koymaktadır. Kaolenlerin seramik uygulamaları için zenginleştirme öncesi ya da sonrası kullanım potansiyelleri olduğu görülmüştür. Çalışma sonuçları, Çanakkale bölgesi kaolenlerinin oluşum mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sağlamakta ve ekonomik değerlendirilmesine yönelik yeni veriler sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Kaolen, Kaolinit, Alunit, Jeokimya, Hidrotermal alterasyon*

ABSTRACT

The Sarıbeyli region of Çanakkale hosts significant kaolin formations in Western Anatolia, which possess considerable economic potential for use in the ceramic, refractory, cement, and filler industries. In this study, kaolin samples collected from the Çanakkale region were examined to evaluate their mineralogical and geochemical properties, as well as to interpret their formation conditions and industrial applicability. Mineralogical analyses were conducted using X-ray Diffraction (XRD), revealing that the main mineral phases consist of kaolinite, quartz, and alunite. The dominance of kaolinite as the primary clay mineral indicates the influence of hydrothermal alteration and advanced weathering processes in the region. Quartz occurs in variable amounts across the samples, while the presence of alunite suggests the effect of sulfur-rich acidic hydrothermal solutions. The mineral assemblage indicates that kaolinization developed under intense alteration conditions. Geochemical results show that the samples are rich in SiO_2 and Al_2O_3, while being significantly depleted in alkali and alkaline earth elements. This depletion is associated with the breakdown of feldspars and other primary silicate minerals, leading to the leaching of mobile elements from the system. Samples containing alunite exhibit relatively higher SO_3 and K_2O contents, consistent with the mineralogical findings. The combined mineralogical and geochemical data indicate that the Çanakkale kaolin deposits formed through acidic hydrothermal alteration processes and include zones of varying degrees of kaolinization.

These kaolins demonstrate potential for use in ceramic applications both before and after beneficiation. The results contribute to a better understanding of the formation mechanisms of kaolin deposits in the Çanakkale region and provide new data for their economic evaluation.

Keywords: *Kaolin, Kaolinite, Alunite, Geochemistry, Hydrothermal alteration*

Çimento Endüstrisinin Net Sıfır Hedefleri Doğrultusunda Düşük CO_2 Salınımlı Çimentolar ve Kalsine Killerin Kullanımı

Use of Low-CO_2 Cements and Calcined Clays in Line with the Net-Zero Targets of the Cement Industry

Hüseyin Demir[1,2*], Kıymet Deniz Yağcıoğlu[2,3]

[1]*Beton Laboratuvarı Şube Müdürlüğü, Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı, DSİ Genel Müdürlüğü, Pursaklar, Ankara, Türkiye*

[2]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Gölbaşı, Ankara, Türkiye*

[3]*Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara Üniversitesi, Gölbaşı, Ankara, Türkiye*

**Sorumlu yazar: huseyindemir@dsi.gov.tr*

ÖZET

Çimento ve beton modern altyapının vazgeçilmez malzemeleridir; ancak çimento endüstrisi, küresel CO_2 emisyonlarının yaklaşık %8'ini oluşturmasıyla iklim değişikliğiyle mücadelede kritik bir konumdadır. Bu emisyonun büyük bölümü, klinker üretimi sırasındaki kimyasal ayrışma reaksiyonlarından kaynaklanır. Net sıfır hedefleri bu nedenle klinker oranının azaltılmasını ve düşük karbonlu bağlayıcı sistemlerin geliştirilmesini öncelikli bir gereklilik hâline getirir. Uluslararası yol haritaları ile Türkiye'nin 2053 net sıfır emisyon hedefleri kapsamında mineral katkıların çimento sistemlerinde daha yaygın kullanımı temel stratejiler arasında yer alır. Ne var ki uçucu kül ve granüle yüksek fırın cürufu gibi sanayi yan ürünü katkıların arz potansiyeli, enerji dönüşümü politikaları ve endüstriyel üretim süreçlerindeki değişimlere bağlı olarak azalmakta, bu malzemelere uzun vadede bağımlı kalmanın sürdürülebilirliği tartışmalı hâle gelmektedir. Bu tablo, alternatif katkı kaynaklarının çeşitlendirilmesini zorunlu kılar. Bu çalışmada, Tamamlayıcı Bağlayıcı Malzemeler (SCM) kapsamında ele alınan kalsine killerin düşük CO_2 salınımlı çimento tasarımındaki yeri değerlendirilmiştir. Kalsine killer; yüksek klinker ikame potansiyeli, yaygın hammadde bulunabilirliği ve mevcut üretim altyapılarına uyarlanabilirlikleriyle bu arayışta belirgin bir üstünlük taşır. Uygun kalsinasyon işlemleriyle puzolanik reaktivite kazanan kalsine kil temelli sistemler, klinker tüketimini azaltırken bağlayıcının hidratasyon mekanizmaları ve mikroyapısal gelişimi üzerinde de belirgin etkiler yaratır. Kalsine kilin mineralojik bileşimi, kalsinasyon derecesi ve bağlayıcı sistem içindeki oranı, elde edilen performansı belirleyen kritik parametrelerdir. Bu potansiyel, kalsine kilin kireçtaşıyla birlikte kullanıldığı kompozit sistemlerde daha belirgindir; yaklaşımın en çok incelenen örneği olan LC3 (Limestone Calcined Clay Cement) bağlayıcıları, yüksek klinker ikame oranlarına olanak tanırken mevcut üretim altyapılarına uyarlanabilmesiyle SCM temelli düşük karbonlu çimentoların mühendislik uygulamalarına aktarılabilirliğini ortaya koyar.

Anahtar Kelimeler: *Düşük karbonlu çimentolar, kalsine kil, tamamlayıcı bağlayıcı malzemeler (SCM), kil mineralleri, çimento*

ABSTRACT

Cement and concrete are indispensable to modern infrastructure, yet the cement industry holds a critical position in the fight against climate change, accounting for roughly 8% of global CO_2 emissions, most of which arise from the chemical decomposition reactions during clinker production. Net-zero targets therefore make lowering the clinker content and developing low-carbon binder systems a priority. Under international roadmaps and Türkiye's 2053 net-zero targets, wider use of mineral additives is among the key strategies. However, the supply of industrial by-products such as fly ash and granulated blast furnace slag is diminishing with energy transition policies and shifts in industrial production, casting doubt on the long-term sustainability of depending on them and requiring alternative sources to

be diversified. This study assesses the place of calcined clays, treated as Supplementary Cementitious Materials (SCMs), in the design of low-CO_2 cements. Calcined clays hold a clear advantage through their high clinker substitution potential, widespread raw material availability, and compatibility with existing production infrastructures. Acquiring pozzolanic reactivity through appropriate calcination, calcined clay-based systems reduce clinker consumption while markedly affecting the hydration mechanisms and microstructural development of the binder. The mineralogical composition of the clay, the degree of calcination, and its proportion in the binder are the critical parameters governing performance. This potential becomes clearer in composite systems combining calcined clay with limestone. LC3 (Limestone Calcined Clay Cement), the most studied example, enables high clinker substitution ratios and, being adaptable to existing plants, shows how SCM-based low-carbon cements can be transferred into engineering practice.

Keywords: *Low-carbon cements, calcined clays, supplementary cementitious materials (SCM), clay minerals, cement*

Şile (İstanbul) Kil Yatakları İçin Yeni Birçok Kaynaklı Oluşum Modeli

A New Multi-Source Genesis Model for the Clay Deposits of Şile, İstanbul

Hüseyin Demir[1,2,3*], Paul A. Schroeder[2]

[1]*DSİ Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı, Beton Laboratuvarı Şube Müdürlüğü, Ankara, Türkiye*

[2]*Department of Geology, University of Georgia, Athens, GA, USA*

[3]*Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Gölbaşı 50. Yıl Yerleşkesi, Ankara, Türkiye*

[*]*Sorumlu yazar: huseyindemir@dsi.gov.tr*

ÖZET

Şile (Doğu İstanbul) yöresindeki Oligo-Miyosen yaşlı kaolinitçe zengin kil yatakları, farklı temel kayaçlar üzerinde bulunan önemli endüstriyel hammadde kaynaklarıdır. Bu çalışmada, volkanik/volkano-sedimanter kayaçlar, Paleozoyik metasedimanter birimler ve Permo-Triyas kireçtaşları üzerinde yer alan üç kil ocağındaki mineral toplulukları karşılaştırılmış ve yatakların oluşumuna ilişkin yeni birçok kaynaklı köken modeli değerlendirilmiştir. Toplam 110 örneğin tüm kaya ve <2 µm kil fraksiyonları X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmiştir. Kil fraksiyonları Na, Mg, Ca ve K ile doyurulmuş; havada kurutulmuş, etilen glikollü ve 110, 350 ve 550 °C'de ısıtılmış preparatlar karşılaştırılmıştır. Seçilmiş örneklerde formamid testi ve d(060) ölçümleri uygulanmış, tüm kaya mineral oranları Rietveld temelli yarı nicel çözümlemeyle belirlenmiştir. Üç ocakta da başlıca kaolinit, illit ve karışık tabakalı killer saptanmış; bunlara değişen oranlarda smektit, klorit ve vermikülit eşlik etmiştir. Karışık tabakalı fazların özellikle klorit/smektit ve illit/smektit bileşimleri içerdiği, bazı örneklerde hidroksi ara tabakalı vermikülit bulunduğu belirlenmiştir. Formamid testleri halloysit varlığını desteklememiş, d(060) yansımaları ise dioktahedral ve trioktahedral kil minerallerinin birlikte bulunduğunu göstermiştir. İllit kristallik değerleri geç diyajenez koşullarına işaret etmektedir. Jeokimyasal veriler, özellikle Kimyasal Alterasyon İndeksi ve Temel Bileşen Analizi (PCA) sonuçları, kil düzeylerini hem Paleozoyik hem de Geç Kretase kaynak kayaçlarla ilişkilendirerek çok kaynaklı modeli desteklemektedir. Bulgular, yatakların tek bir volkanik kaynaktan türemediğini; farklı ayrışmış kaynaklardan taşınan malzemenin akarsu-gölsel havzalarda birikmesi ve daha sonra diyajenez ile yüzeysel ayrışmadan etkilenmesiyle oluştuğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Şile kil yatakları, kaolinit, kil mineralojisi, karışık tabakalı killer, çok kaynaklı oluşum

ABSTRACT

The Oligocene–Miocene kaolinite-rich clay deposits of Şile, eastern İstanbul, are important industrial raw-material resources occurring above contrasting basement rocks. This study compares the mineral assemblages of three clay quarries overlying volcanic/volcano-sedimentary rocks, Paleozoic metasedimentary units, and Permo-Triassic limestones, and evaluates a new multi-source genesis model for the deposits. Whole-rock and <2 µm clay fractions of 110 samples were examined by X-ray diffraction. Clay fractions were saturated with Na, Mg, Ca, and K, and air-dried, ethylene-glycolated, and heated preparations at 110, 350, and 550 °C were compared. Formamide tests and d(060) measurements were applied to selected samples, while whole-rock mineral proportions were determined by Rietveld-based semi-quantitative analysis. Kaolinite, illite, and mixed-layer clays are the principal clay phases in all three quarries, accompanied by variable amounts of smectite, chlorite, and vermiculite. The mixed-layer phases include mainly chlorite/smectite and illite/smectite compositions, with hydroxy-interlayered vermiculite identified in some samples. Formamide tests did not support the

presence of halloysite, whereas d(060) reflections indicate the coexistence of dioctahedral and trioctahedral clay minerals. Illite crystallinity values point to late-diagenetic conditions. Geochemical data, particularly the Chemical Index of Alteration and Principal Component Analysis (PCA) results, support the multi-source model by linking the clay horizons to both Paleozoic and Late Cretaceous source rocks. The findings indicate that the deposits were not derived from a single volcanic source, but formed through the accumulation of material supplied from several weathered source units in fluvial-lacustrine basins, followed by diagenetic modification and later surficial weathering.

Keywords: Şile clay deposits, kaolinite, clay mineralogy, mixed-layer clays, multi-source genesis

Yüksek Karbonlu Kil Harmanlarının Vitrifiye Çamur Performansı ve Endüstriyel Üretim Parametrelerine Etkisi

Uğur Can Bayhan[1], Rıdvan Döner[1*], Ufuktan Yücel[1]

[1]Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş., Girne Mah. Nehir Sok. No: 1-3/33, 34852, Maltepe, İstanbul, Türkiye

[*]Sorumlu yazar: ridvan.doner@esan.com.tr

ÖZET

Bu çalışmada, vitrifiye seramik sağlık gereçleri bünyelerinde kullanılmak üzere yüksek karbonlu kil harmanlarının optimizasyonu; ilksel hammadde performansları ile optimize edilmiş harmanlı sistemlerin teknik mukayesesi üzerinden incelenmiştir. Deneysel aşamada, bünyenin Al_2O_3 (%25,80 – 27,10) ve Fe_2O_3 oranları kararlı tutulurken, alkali (K_2O) modülü ve organik karbon içeriği sinterleşme kinetiğini iyileştirmek amacıyla optimize edilmiştir. İlksel tekil hammaddelerin ve standart referans killerin kullanımı, düşük alkali içeriklerine bağlı olarak reaksiyon kabiliyetini sınırlamış ve pişme sonrası %4,26 – 7,05 gibi yüksek su emme (porozite) değerlerine yol açmıştır. Ayrıca ilksel sistemlerde, endüstriyel döküm süreçlerini riske atabilecek yüksek tiksotropi (3,5 poise) ve yetersiz kuru mukavemet (86,18 Kg/cm^2) reolojik sınırlar olarak tespit edilmiştir. Farklı plastik ve kömürlü kil yataklarının entegrasyonuyla geliştirilen çoklu harmanlı yapıda ise alkali (K_2O) oranı %2,09 seviyesine yükseltilerek yüksek sıcaklık faz oluşumu hızlandırılmış ve pişme su emmesi %1,10 seviyesine düşürülmüştür. Harman içerisindeki aktif karbon oranının %1,63 – 1,82 bandına taşınması, kuruyan matriste bağlayıcı (binder) görevi görerek kuru bağlama dayanımını 95,76 – 96,84 Kg/cm^2 aralığına ulaştırmıştır. Bu sayede, yarı mamulün taşıma ve hat süreçlerindeki mekanik direnci ilksel referanslara kıyasla ciddi oranda artırılmıştır. Tane boyutu karakterizasyonunda, sistemin lazer kırınımı ile sub-mikron düzeyde (D_{50}= 0,587 µm) ince taneli ve yüksek reaktiviteye sahip (42750 m^2/kg) olduğu, x-ışını sedimantasyon analizinde ise ince organik yapıların sıvı fazda hafif aglomerasyon eğilimi (D_{50} = 2,00 – 2,3 µm) gösterdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, harmanlı çamur tasarımı sayesinde reolojik kararlılık (2,0 – 2,5 poise tiksotropi) ve yüksek döküm konsantrasyonu (%66) korunarak, ilksel hammaddelerin yapısal zafiyetleri giderilmiş ve endüstriyel üretilebilirliği yüksek, optimum bir vitrifiye kili elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Yüksek karbonlu kil, İlksel performans, Harman optimizasyonu, Sinterleşme kinetiği, Reolojik kararlılık*

ABSTRACT

This study investigates the optimization of high-carbon clay blends for use in vitrified ceramic sanitaryware bodies, evaluated through a technical comparison between initial (individual/stock) raw material performances and optimized blended systems. During the experimental phase, the Al_2O_3 (%25.80 – 27.10) and Fe_2O_3 ratios of the body were kept stable, while the alkali (K_2O) modulus and organic carbon content were optimized to enhance sintering kinetics. The utilization of initial individual raw materials and standard reference clays limited the reaction capability due to their low alkali contents, leading to high water absorption (porosity) values of %4.26 – 7.05 after firing. Furthermore, high thixotropy (3.5 poise) and insufficient dry strength (86.18 Kg/cm^2) were identified as rheological limitations in the initial systems, which could risk industrial casting processes. In the multi-clay blended structure developed by integrating different plastic and carbonaceous clay beds, the alkali (K_2O) ratio was increased to %2.09 to accelerate high-temperature phase formation, successfully reducing fired water absorption to %1.10. Elevating the active carbon content within the blend to the %1.63 - 1.82 range allowed it to function as a binder within the drying matrix, driving the dry modulus of rupture to a high range of 95.76 - 96.84 Kg/cm^2. Consequently, the mechanical resistance of the green body during transportation and glazing line stages was significantly improved compared to the initial references. Particle size characterization revealed that the system was sub-micron fine-grained (D_{50} = 0.587 µm)

with high reactivity (42750 m^2/kg) via laser diffraction, whereas X-ray sedigraph analysis indicated a slight agglomeration tendency of fine organic structures in the liquid phase (D_{50} = 2.00 – 2.30 µm). In conclusion, the engineered clay blend maintained rheological stability (2.00 – 2.50 poise thixotropy) and high casting concentration (%66), effectively resolving the structural vulnerabilities of the initial raw materials and yielding an optimized vitrified clay with high industrial manufacturability.

Keywords: *High-carbon clay, Initial performance, Blend optimization, Sintering kinetics, Rheological stability*

Türkiye Kaolen Madenciliğinin Güncel Değerlendirilmesi

Current Assessment Of Kaolin Mining in Türkiye

Selçuk BOSTANCI[1], Behzat Gökçen DEMİR[1], Mete DOST[1]

[1]*Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara, TÜRKİYE*

[*]*Sorumlu yazar: selcuk-bostanci@hotmail.com*

ÖZET

Madenler, 3213 sayılı Maden Kanunu'nun 2. maddesinde beş farklı grup olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflamada, kaolen IV. grubun (a) bendinde yer almaktadır. Kaolen işletme izni talebi değerlendirilirken, XRD, X-RF ve maden adlandırması analizleri yaptırılmaktadır. Mevcut uygulamada, kil grubunda birinci sırada kaolinit mineralinin bulunması ve oranının en az %20 olması, Fe_2O_3 oranının en fazla %2, SiO_2 oranının %44-80, Na_2O oranının en fazla %1 ve K_2O oranının en fazla %2 olması şartları aranmaktadır. Bu çalışmada, kaolen işletme izinli ruhsat sayıları ve kaolen üretim miktarlarına yönelik Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü (MAPEG) verileri değerlendirmeye alınmıştır. Çalışma kapsamında kaolen işletme izinli maden ruhsat sahalarının jeolojik özellikleri incelenmemiştir. Kaolen işletme izinli ruhsat sayıları açısından Balıkesir ve Çanakkale illeri öne çıkmaktadır. Maden ihracatı yönünden doğrudan kaolen başlığı altında verilere ulaşılamadığından İstanbul Maden İhracatçıları Birliği (İMİB)'nin kaolin ve kaolinli killer başlığında yer alan veriler dikkate alınmıştır. 2021-2025 yılları kaolen üretim miktarları ile kaolin ve kaolinli killer ihracat değerleri yıllara göre artış veya azalma göstermiştir. İncelenen beş yılın toplamında üretim miktarı yaklaşık 8,9 milyon ton, ihracat değeri ise 107 milyon USD olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'nin 2025 yılı ihracatında değer (USD) olarak ilk üç sıra İtalya, Cezayir ve İspanya şeklinde olmuştur. 2022 yılı incelenen yıllar içerisinde üretim ve ihracatın en yüksek seviyeye ulaştığı yıl olmuştur. Bu çalışma ile Türkiye'de gerçekleştirilen kaolen madenciliğinin güncel veriler ile mevcut durumunun ortaya konulması ve literatüre bu yönde katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Anahtar kelimeler*: Kaolen madenciliği, Maden üretimi, Maden ihracatı*

ABSTRACT

Minerals are classified into five different groups in Article 2 of the Mining Law No. 3213. In this classification, kaolin is included in sublause (a) of group IV. When evaluating kaolin mining permit applications, XRD, X-RF, and mineral classification analyses are conducted. In the current practice, kaolinite mineral must be present as the primary mineral in the clay group and its proportion must be at least 20%, Fe_2O_3 content must be a maximum of 2%, SiO_2 content must be between 44-80%, Na_2O content must be a maximum of 1%, and K_2O content must be a maximum of 2%. This study evaluates data from the General Directorate of Mining and Petroleum Affairs (MAPEG) regarding the number of kaolin mining licenses and kaolin production quantities. The geological characteristics of the kaolin mining license areas were not examined within the scope of this study. Balıkesir and Çanakkale provinces stand out in terms of the number of kaolin mining licenses. Since data directly under the kaolin heading was not available, data from the İstanbul Mineral Exporters' Association (İMİB) under the heading of kaolin and kaolinic clays was considered. Kaolin production quantities and kaolin and kaolinic clay export values showed increases or decreases year by year between 2021 and 2025. In total, the production quantity for the five years examined was approximately 8.9 million tons, and the export value was 107 million USD. In terms of value (USD), the top three export destinations for Türkiye in 2025 were Italy, Algeria, and Spain. 2022 was the year in which production and exports reached their highest levels among the years examined. This study aims to present the current situation of kaolin mining in Türkiye with current data and to contribute to the literature in this regard.

Keywords*: Kaolin mining, Mineral production, Mineral exports*

Edige Manyezit Yatağının (Türkiye) Epijenetik Oluşumuna İlişkin Jeokimyasal ve İzotopik Bulgular: Ultramafik Kayaç Kökenli Karbonat Cevherleşmelerinin Oluşumuna İlişkin Çıkarımlar

Geochemical and Isotopic Constraints on the Epigenetic Formation of the Edige Magnesite Deposit, Türkiye: Implications for the Genesis of Ultramafic-Hosted Carbonate Mineralization

Betül Koca, Elif Akıska*, Zehra Karakaş, Sinan Akıska

Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, 06830, Ankara, Türkiye

**Sorumlu yazar: egunen@ankara.edu.tr*

ÖZET

Edige manyezit yatağı, Türkiye'nin Elmadağ bölgesinde, İzmir-Ankara-Erzincan Kenet Kuşağı (İAEK) içerisinde yer alan ve serpantinleşmiş ultramafik kayaçlar tarafından denetlenen yapısal kontrollü damar tipi bir cevherleşmedir. Bu çalışmada, yatağın oluşumunu ortaya koymak amacıyla arazi gözlemleri mineralojik, petrografik, jeokimyasal ve duraylı izotop analizleriyle birlikte değerlendirilmiştir. Ana kayaçların jeokimyasal özellikleri, yüksek MgO (%33,3–37,2), düşük Al_2O_3 (%0,2–1,8) ve düşük CaO (ortalama %1,01) içerikleriyle tükenmiş manto kökenli harzburgitleri işaret etmektedir. %10,50–15,60 arasında değişen yüksek Ateşte Kayıp (LOI) değerleriyle karakterize edilen serpantinleşme sürecinin cevherleşme öncesinde önemli bir hazırlayıcı evre olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, cevherin başlıca kriptokristalin manyezitten oluştuğunu; buna eşlik eden başlıca minerallerin ise dolomit, kuvars ve kaolinit olduğunu göstermektedir. Duraylı karbon ve oksijen izotop verileri, cevherleşmeye neden olan akışkanların kaynağı ve oluşum koşulları hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. $\delta^{13}C_{VPDB}$ (-13,62‰ ile -10,54‰) ve $\delta^{18}O_{VPDB}$ (-3,51‰ ile -2,01‰) değerleri düşük sıcaklıklı diyajenetik bir oluşuma işaret etmektedir. İzotopik veriler, karbonun başlıca ultramafik kayaçların temelindeki organik maddece zengin sedimanların dekarboksilasyonu sonucu sağlandığını ve manyezit çökeliminin büyük ölçüde meteorik suların etkisi altında gerçekleştiğini göstermektedir. Edige yatağı, Türkiye'deki Helvacıbaba ve Koyakcı Tepe ile Avusturya ve Yunanistan'daki benzer kriptokristalin manyezit yataklarıyla önemli izotopik benzerlikler sergilemekte olup, sığ ortamda gelişen düşük sıcaklıklı akışkan-kayaç etkileşimi modelini desteklemektedir. Bu çalışma, İAEK boyunca gelişen manyezit cevherleşmelerinin oluşumuna ilişkin bilgileri genişletmekte ve ultramafik kayaçlar içinde gelişen kriptokristalin manyezit yataklarının kökenine yönelik küresel oluşum modellerine katkı sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Manyezit, ultramafik kayaç, duraylı izotop, serpantinleşme, kaolinit*

ABSTRACT

The Edige magnesite deposit, located within the İzmir-Ankara-Erzincan Suture Belt (IAESB) in Elmadağ, Türkiye, is a structurally controlled, vein-type mineralization hosted in serpentinized ultramafic rocks. This study integrates field observations with mineralogical, petrographic, geochemical, and stable isotope analyses to constrain the genesis of the deposit. Geochemical analyses of the host rocks confirm a depleted mantle peridotite origin, with high MgO (33.3–37.2 wt.%) and low Al_2O_3 (0.2–1.8 wt.%) and CaO (average 1.01 wt.%) concentrations, typical of harzburgite. The serpentinization of these rocks, characterized by a high Loss on Ignition (LOI) ranging from 10.50% to 15.60%, was a crucial precursor to mineralization. Mineralogical investigations via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) confirm the dominance of cryptocrystalline magnesite, along with minor phases of dolomite, quartz, and kaolinite. Stable carbon and oxygen isotope data provide insights into the fluid source and formation conditions. The $\delta^{13}C_{VPDB}$ values, which range from -13.62‰ to -10.54‰, and $\delta^{18}O_{VPDB}$ values, which range from -3.51‰ to -2.01‰, point to a low-temperature diagenetic origin. These isotopic signatures indicate that the carbon was sourced from

the decarboxylation of organic-rich sediments underlying the ultramafic sequence, with precipitation likely influenced by meteoric waters. The Edige deposit exhibits isotopic similarities to other magnesite deposits in Türkiye (e.g., Helvacıbaba and Koyakcı Tepe) and globally (e.g., Austria and Greece), which further supports a shallow, low-temperature, fluid-rock interaction model. This study expands the understanding of magnesite mineralization along the IAESB and contributes to the global model for the genesis of ultramafic-hosted cryptocrystalline magnesite deposits.

Keywords: *Magnesite, ultramafic rock, stable isotope, serpentinization, kaolinite*

Sincik Üyesi'ne (Haymana Havzası, Orta Anadolu) Ait Eosen Yaşlı Volkanik ve Volkanoklastik Kayaçların Alterasyon Kökenli Kil Mineralleri ve Jeokimyası

Alteration-Derived Clay Minerals and Geochemistry of Eocene Volcanic and Volcaniclastic Rocks from the Sincik Member (Haymana Basin, Central Anatolia)

A. Taha Yücel[1], Elif Akıska[2*], Sinan Akıska[2], Zehra S. Karakaş[2]

[1]*Gümrük ve Turizm İşletmeleri Ticaret A.Ş., 06520, Ankara, Türkiye*

[2]*Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, 06830, Ankara, Türkiye*

**Sorumlu yazar: egunen@ankara.edu.tr*

ÖZET

Orta Anadolu'daki Paleojen volkanizması, çoğunlukla yoğun post-magmatik alterasyona uğrayarak kil minerali oluşumuna kaynaklık etmiştir. Bu çalışmanın amacı, Haymana Havzası'nda yüzeylenen Eosen yaşlı Sincik Üyesi'ne ait volkanik ve volkanoklastik kayaçlarda gelişen kil minerali oluşumlarını ve buna eşlik eden jeokimyasal özellikleri karakterize etmektir. İncelenen kil seviyeleri, volkanik ve piroklastik kayaçlarla ardalanmalı bir istif içinde yer almaktadır. İstifin üst kesimleri, volkanik etkinin sürdüğü sığ denizel bir ortamda gelişen kumtaşı ve kumlu kireçtaşı seviyeleriyle temsil edilmekte olup, bu seviyelerde *Nummulites, Alveolina, Orbitolites* ve *Assilina* gibi bentik foraminifer toplulukları yaygın olarak gözlenmiştir. Bu kapsamda örnekler petrografik, XRD ve SEM-EDS yöntemleriyle incelenmiş, majör ve iz element jeokimyası verileriyle desteklenmiştir. XRD bulguları, smektitin baskın otijenik kil minerali olduğunu, buna eşlik eden az miktarda illit, kaolinit, klorit ve kalsit bulunduğunu göstermiştir. SEM incelemeleri, smektitin karakteristik bal peteği ve yapraksı dokularla geliştiğini, bu dokuların özellikle erime boşlukları ve altere cam yüzeyleri boyunca yaygınlaştığını ortaya koymuştur. Smektit oluşumunda başlıca mekanizma, volkanik cam ile feldispatın günlenme ve düşük sıcaklıklı kimyasal alterasyonu ile ilişkilidir. Bazı seviyelerde ise bu dönüşüme opal-CT fazlarının smektite geçişi de eşlik etmiştir. Kimyasal ayrışma indeksleri orta ile yüksek düzeyde bir ayrışmaya işaret ederken, hareketsiz iz elementlerin bileşimce neredeyse değişmeden kalması, birincil volkanojenik kaynak bileşiminin bu ayrışma sürecine rağmen korunduğunu göstermektedir. Sonuçlar; volkanizma, günlenme-alterasyon süreçleri ve sığ denizel çökelimin Sincik Üyesi'nde birbirini izleyen ve tamamlayan aşamalar olarak geliştiğini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, Orta Anadolu'daki benzer Paleojen volkano-sedimanter sistemlerde gözlenen kil oluşum mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına katkı sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Eosen, kil mineralleri, simektit, Sincik Üyesi, Haymana Havzası, jeokimya*

ABSTRACT

Paleogene volcanism in Central Anatolia was widely affected by intense post-magmatic alteration, which produced extensive clay mineral formation. This study characterizes clay mineral formation and its geochemical expression in the volcanic and volcaniclastic rocks of the Eocene Sincik Member, Haymana Basin, Central Anatolia. The clay-bearing levels are interbedded with volcanic and pyroclastic rocks. The upper part of the succession consists of sandstone and sandy limestone deposited in a shallow-marine setting under continued volcanic influence. This interval contains abundant benthic foraminifera, including *Nummulites, Alveolina, Orbitolites,* and *Assilina*. Samples were examined by polarizing microscopy, XRD, and SEM-EDS, supported by whole-rock major and trace element geochemistry. XRD results identify smectite as the dominant authigenic clay mineral, with minor illite, kaolinite, chlorite, and calcite. SEM images show smectite developing honeycomb-like and flaky textures, most abundant along dissolution voids and altered glass surfaces. Smectite formation is mainly related to weathering and low-temperature chemical alteration of volcanic glass and feldspar. At some levels, opal-CT also converts to smectite. Chemical weathering indices indicate moderate to intense

alteration. Immobile trace elements preserve the original volcanogenic composition despite this alteration. The results indicate that volcanism, weathering–alteration processes, and shallow-marine deposition represent successive and complementary stages in the evolution of the Sincik Member. These findings contribute to a better understanding of clay-forming mechanisms in similar Paleogene volcano-sedimentary systems elsewhere in Central Anatolia.

Keywords: *Eocene, clay minerals, smectite, Sincik Member, Haymana Basin, geochemistry*

Batı Karadeniz Bölgesindeki K-Bentonit Oluşumlarının Jeolojik Özellikleri

Geological Characteristics of K-Bentonite Occurrences from Western Black Sea Region

Özge Yücel[1], Asuman Günal Türkmenoğlu[2]

[1]*Başkent Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Ankara, osgeunluce@gmail.com*
[2]*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara, asumant@metu.edu.tr*
[*]*Sorumlu yazar: osgeunluce@gmail.com*

ÖZET

Batı Karadeniz bölgesi Bartın ili çevresinde Yılanlı formasyonu içerisinde karbonat kayaçlarla ardalanmalı yüzlekler veren yeni K-bentonit seviyeleri, çalışma kapsamında Gürgenpınarı (KİMTAŞ) ve Topluca (Yılmaz Madencilik) kireçtaşı ocaklarında tespit edilmiştir. K-bentonitler ve arakatkılı karbonat kayaçlardan toplanan örnekler üzerinde yapılan mineralojik, petrografik, jeokimyasal, ve jeokronolojik bakımdan incelenmiştir. K-bentonitlerle ardalanmalı karbonat kayaçlarında yapılan petrografik mikrofasiyes analizler, bu karbonat kayaçlarının sığ denizel ortamda çökeldiğini göstermektedir. Çalışma alanındaki K-bentonitlerin başlıca kil mineralinin illit olduğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Elde edilen Ir ve Kubler İndeksi (KI) korelasyonuna göre bu illtlerin ileri diyajenez esnasında oluştuğu anlaşılmıştır. K/Ar yaş tayini verileri, Topluca ocağı K-bentonitleri için illitleşme yaşını (248 ± 6 Ma) Geç Permiyen-Erken Triyas; Gürgenpınarı ocağı K-bentonitleri için ise (223 Ma ± 6) Geç Triyas olarak ortaya koymaktadır. K-bentonitler içerisinde tespit edilen pirit ve pirotit gibi sülfit minerallerinin varlığı, K-bentonitler ile ardalanmalı karbonat kayaçlarının anoksik denizel ortamda çökelmiş olduğunu işaret etmektedir. K-bentonitlerle ardalanmalı kireçtaşlarından elde edilen duraylı karbon ve oksijen izotop analizleri, bu birimlerin Geç Devoniyen'de (Frasniyen-Famaniyen) gerçekleşmiş Kellwasser kitlesel yokoluş olayları ile korelasyon potansiyeli taşıdığını göstermektedir. Jeokimyasal veriler ve diğer bulgular ışığında, incelenen K-bentonitlerin alkali-bazaltik manto kökenli bir tefradan yüksek dereceli diyajenez sonucu türediği anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *K-bentonitler, Geç Devoniyen, Volkanizma, Diyajenez, Yılanlı formasyonu*

ABSTRACT

K-bentonite layers within the Devonian-Lower Carboniferous Yılanlı Limestone around Bartın area, NW Black Sea region, examined in detail during this study. K-bentonites and their interlayering carbonate rocks (limestone-dolomitic limestone) were collected from Gürgenpınarı and Topluca limestone quarries, near Bartın, NW Türkiye. Mineralogical, petrographical, geochemical and geochronological analyses on those K-bentonite samples were examined. Based on their petrographic microfacies analysis, it is suggested that the examined carbonate rocks were deposited in a shallow marine environment. Illite-rich composition of the examined K-bentonites with lesser smectite contents has been confirmed by XRD analysis. The KI and Ir data of illites remark a high-grade diagenetic origin for the Yılanlı Formation K-bentonites. The age of illite diagenesis has been revealed as (248 ± 6 Ma) Late Permian-Early Triassic for Topluca K-bentonites and (223 Ma ± 6) Late Triassic for Gürgenpınarı K-bentonites by K-Ar dating of illites. The presence of pyrites and pyrrhotites together suggests a diagenetic transformation of sulphide minerals in an anoxic environment. The stable carbon and oxygen isotope data of carbonate rocks indicate that the Topluca and Gürgenpınarı units have a potential for global Kellwasser mass extinction event (Frasnian-Famennian) correlation. Geochemical data indicates an alkali-basaltic mantle source for the original tephra. Based on all the data obtained, it is suggested that the Late Devonian Yılanlı Formation K-bentonites were originated from an alkali-basaltic mantle source, and formed by progressive illitization of original tephra during high grade burial diagenesis in a shallow marine environment.

Keywords: *K-bentonites, Devonian Volcanism, Diagenesis, Yılanlı formation*

Killerde Lityum Zenginleşmesinin Kökeni, Batı Anadolu, Türkiye

Genesis of Lithium Enrichment in Clays, Western Anatolia, Türkiye

Tacit Külah[1], Selahattin Kadir[2], Hülya Erkoyun[2], Cahit Helvacı[3], Muhsin Eren[4], Burak Demiral[2]

[1] *Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye*

[2] *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye*

[3] *Dokuz Eylül Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye*

[4] *Mersin Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mersin, Türkiye*

**Sorumlu yazar: tacit.kulah@dpu.edu.tr*

ÖZET

Batı Anadolu'da lityumca zengin killi gölsel sedimanlar, Bigadiç, Emet ve Kırka borat yataklarındaki Neojen yaşlı volkano-sedimanter birimler içerisinde çökelmiştir. Bu çalışmanın amacı, ekonomik öneme sahip lityumlu killerin jeolojik, mineralojik, jeokimyasal özellikleri ve oluşum mekanizmalarını incelemektir. Lityum içeren sedimanlardan ve bu sedimanlar ile ara tabakalı tüflerden alınan örnekler, polarizan mikroskop, X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu, kimyasal analizler ve izotop analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Dokusal olarak, riyolitik-dasitik tüf, ignimbrit ve tüfit, killeşmiş ve serizitlenmiş sanidin ve plajiyoklas kristalleri, Fe-oksitlenmiş, yer yer opaklaşmış ve kloritleşmiş biyotit/muskovit ve hornblendden oluşmakta olup; devitrifiye volkanik cam parçaları ise killeşmiş ve yer yer karbonatlaşmış bir matriks içinde dağılmıştır. Lityum içeren kiltaşları, baskın olarak hektorit ve illit türü kil mineralleri içermektedir; kil minerallerine ise az miktarda kuvars, feldspat, kalsit, dolomit, jips/anhidrit ve bazı yerlerde realgar eşlik etmektedir. Hektoritçe zengin kiltaşlarındaki Li konsantrasyonu, 3800 ppm'ye ulaşmaktadır. Mikromorfolojik olarak, otijenetik olarak oluşan smektit kristalleri, altere feldspat ve amfibol kristallerinin kenarında lifli illit ile birlikte bulunmaktadır. Toplam nadir toprak elementlerinin silisyum, alüminyum ve potasyum oksitlerle pozitif korelasyonu ve negatif Eu anomalisi, kil minerallerinin, piroklastik malzemelerdeki feldspat, biyotit ve hornblend minerallerinin alterasyonu ve volkanik camın devitrifikasyonu sonucu oluştuklarını göstermektedir. Oksijen–döteryum ve sülfür-oksijen izotop değerleri ile stronsiyum izotop oranı, lityum içeren kil minerallerinin, playa göl ortamında çökelme ve diyajenetik süreçler sırasında meteorik ve hidrotermal çevresel koşulların karışımı sonucu oluştuğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Bor yatakları, Jeokimya, Hektorit, Mineraloji, Duraylı izotoplar*

ABSTRACT

The Li-rich lacustrine clayey sediments was deposited within the Neogene volcano-sedimentary units in Bigadiç, Emet, and Kırka borate deposits in western Anatolia. The purpose of this study is to investigate the geological, mineralogical, geochemical properties and formation mechanisms of the lithium-bearing clay minerals with economic importance. Samples from lithium-bearing sediments and intercalating tuffs were examined using polarized-light microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and chemical and isotopic analysis methods. Texturally, the rhyolitic-dacitic tuff, ignimbrite, and tuffite comprise argillized and sericitized sanidine and plagioclase crystals, Fe-oxidized, locally opacitized, and chloritized biotite/muscovite and hornblende, and devitrified volcanic glass shards are scattered in an argillized, locally carbonatized matrix. Lithium-bearing claystone is composed of abundant hectorite and illite associated with minor amounts of quartz, feldspar, calcite, dolomite, gypsum/anhydrite, and realgar in places. The Li concentration reaches a max of 3800 ppm in the hectorite-abundant claystone. Micromorphologically, smectite flakes, formed authigetically, edge the altered feldspar and amphibole crystals and coexist with fibrous illite. The positive correlation of total rare earth elements with each of silicon, aluminum, and potassium oxides, and negative anomaly

of europium suggest that the clay minerals were formed via alteration of feldspar, biotite, and hornblende originated from the pyroclastic materials and devitrification of volcanic glass. The oxygene–deuterium and sulphur–oxygene isotopic values and strontium isotope ratio indicate that the lithium-bearing clay minerals were formed as a result of the mixture of meteoric and hydrothermal environmental conditions during the depositional and diagenetic process(es) in the playa lake environment.

Keywords: *Boron deposits, Geochemistry, Hectorite, Mineralogy, Stable isotopes*

Bentonitin Seramik Sektöründe Alternatif Kil Hammaddesi Olarak Kullanım Potansiyelinin Değerlendirilmesi

Evaluation of the Potential for Using Bentonite as an Alternative Clay Raw Material in the Ceramic Industry

Sabit Acar[1*], Celal Yıldız[2], Ayşegül Acar[1], Elif Kıyak[1], Pervin Gençoğlu[3]

[1]*Acar Frit Masse ve Endüstriyel Hammaddeler, Türkiye*

[2]*Seramiksan, Türkiye*

[3]*Seramik Araştırma Merkezi, Türkiye*

**Sorumlu yazar: sabitacar@cinikop.com.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, bentonitin seramik sektöründe geleneksel kil hammaddelerine alternatif veya destekleyici bir malzeme olarak kullanım potansiyeli değerlendirilmiştir. Yüksek plastisite ve bağlayıcılık özellikleri ile bilinen bentonitin; seramik çamurlarının reolojik davranışı, şekillendirme performansı ve pişme özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma kapsamında farklı oranlarda bentonit katkısı içeren seramik reçeteleri değerlendirilmiş; kuru mukavemet, plastisite, su emme ve pişme davranışı gibi temel parametreler üzerinden karşılaştırmalar yapılmıştır. Ayrıca bentonitin geleneksel kil kullanımını azaltma potansiyeli; maliyet, sürdürülebilirlik ve hammadde çeşitliliği açısından ele alınmıştır. Elde edilen bulgular, bentonitin belirli oranlarda kullanılması durumunda seramik üretim süreçlerinde teknik avantajlar sağlayabileceğini ve alternatif hammadde yaklaşımına katkı sunabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Bentonit, kil, seramik, hammadde, mukavemet*

ABSTRACT

In this study, the potential for using bentonite as an alternative or supplementary material to traditional clay raw materials in the ceramic industry was evaluated. Known for its high plasticity, binding capacity, and swelling properties, bentonite was examined for its effects on the rheological behavior, forming performance, and firing characteristics of ceramic slurries. Within the scope of the study, ceramic formulations containing bentonite at different ratios were evaluated, and comparisons were made based on key parameters such as dry strength, plasticity, water absorption, and firing behavior. Additionally, the potential of bentonite to reduce the use of traditional clay was examined in terms of cost, sustainability, and raw material diversity. The findings indicate that the use of bentonite at specific ratios can provide technical advantages in ceramic production processes and contribute to an alternative raw material approach.

Keywords: *Bentonite, clay, ceramics, raw material, strength*

Faylanmaya Bağlı Oluşumlarda Kil Minerallerinin X-Işını Kırınımı Analizi ile Değerlendirilmesi: Orta Anadolu Örneği Ön Bulgular

Evaluation of Clay Minerals in Fault-Related Formations by X-Ray Diffraction (XRD): Preliminary Results from Central Anatolia

Dilara Mercan*, Veysel Işık, Zehra Semra Karakaş

Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara Üniversitesi, 06830, Ankara, Türkiye

**Sorumlu yazar: dmercan@ankara.edu.tr*

ÖZET

Fay gauçu, faylanma süreçleri boyunca mevcut kayaların öğütülmesi ve ufalanması sonucunda oluşan, gevşek veya tutturulmuş, ince taneli fay kayası türüdür. Faylanma sırasında etkili olan mekanik parçalanma ve alterasyon süreçleri, fay gauçunun mineralojik bileşiminin oluşumunu yönlendirirken, kil minerallerinin gelişimini de kontrol etmektedir. Bu çalışmanın amacı Orta Anadolu'da yüzeylemiş tipik fay gelişiminde fayın etkilediği ana kayada ve faylanma ile oluşan fay gauçunda farklı tane boyu fraksiyonundaki kil mineralleri başta olmak üzere mineralojik incelemeler yapılmasıdır. Bu kapsamda ön çalışma için bir ana kaya ve bu kayanın faylanması ile oluşan iki fay kayası örneğinin her biri 2–1 µm, 1–0,5 µm ve 0,5–0,2 µm tane boyu fraksiyonlarına yöntemsel olarak ayrılmıştır. Elde edilen her bir fraksiyonun mineralojik bileşimi X-ışını kırınımı (XRD) analiz yöntemi ile belirlenmiştir. XRD verileri Profex (BGMN) yazılımı kullanılarak Rietveld yöntemiyle değerlendirilmiş ve mineral fazlarının nicel dağılımları hesaplanmıştır. Elde edilen ön sonuçlar şu şekildedir: (1) Ana kaya örneği kaolinit mineralince zengin iken fay gauçları ise karışık tabakalı illit/smektit (I/S) minerallerince zengindir. (2) Tane boyu küçülmesi fay gauçu örneklerinin ana kayaya göre I/S oranlarının arttığını göstermektedir. (3) Kuvars, kalsit gibi kil dışı mineraller tane boyunun küçülmesine bağlı olarak azalma göstermişlerdir. Elde edilen veriler faylanma ile kil minerallerinin gelişimi arasında belirgin bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Faylanma, fay gauçu, tane boyu fraksiyonu, kil mineralleri, Rietveld analizi*

ABSTRACT

Fault gouge is a type of fine-grained fault rock formed by the grinding and comminution of pre-existing rocks during faulting processes. It may occur as an unconsolidated or partially consolidated material. Mechanical comminution and alteration processes associated with faulting govern the mineralogical composition of fault gouge and control the development of clay minerals. The aim of this study is to investigate the mineralogical characteristics, with particular emphasis on clay minerals, in different grain-size fractions of both the host rock affected by faulting and the fault gouge formed during fault development in a typical exposed fault zone in Central Anatolia. As a preliminary study, one host-rock sample and two fault gouge samples derived from the faulted host rock were separated into 2–1 µm, 1–0.5 µm, and 0.5–0.2 µm grain-size fractions using standard separation procedures. The mineralogical composition of each fraction was determined by X-ray diffraction (XRD). The XRD data were quantitatively evaluated using the Rietveld method implemented in the Profex (BGMN) software, and the modal abundances of the mineral phases were calculated. The preliminary results indicate that: (1) The host-rock sample is enriched in kaolinite, whereas the fault gouge samples are dominated by mixed-layer illite/smectite (I/S). (2) Decreasing grain size is accompanied by an increase in the abundance of I/S in the fault gouge samples relative to the host rock. (3) Non-clay minerals such as quartz and calcite decrease with decreasing grain size. These findings demonstrate a clear relationship between faulting processes and the development of clay minerals.

Keywords: *Faulting, fault gouge, grain-size fraction, clay minerals, Rietveld analysis*

Doğal ve Modifiye Sepiyolit Destekli Biyosorbanlarla Boyar Madde Giderimi

Dye Removal Using Biosorbents Supported on Natural and Modified Sepiolite

Betül Müjdeci[1], Semra Malkoç[2], Sedef Dikmen[3*]

[1]*Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir*

[2]*Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Eskişehir*

[3]*Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Eskişehir*

[*]*Sorumlu yazar: sdikmen@eskisehir.edu.tr*

ÖZET

Bu çalışmada, *Aspergillus fumigatus* kültüründen elde edilen biyokütlelerin, Kongo Kırmızısı (KK) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla *A. fumigatus* biyokütlesinin yanı sıra, biyokütlenin doğal sepiyolit ve hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilmiş sepiyolit üzerine immobilize edilmesiyle farklı biyosorbentler hazırlanmıştır. Hazırlanan biyosorbentler sırasıyla A. fumigatus, DS-fumigatus ve MS-fumigatus olarak adlandırılmıştır. Elde edilen biyosorbentlerin anyonik bir azo boyarmadde olan KK'nın gideriminde kesikli sorpsiyon sistemi kullanılarak incelenmiştir. Sorpsiyonu etkileyen parametrelerin belirlenmesi amacıyla biyosorbent miktarı, temas süresi, başlangıç boyarmadde derişimi ve sıcaklık değişkenlerinin giderim verimi ile sorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sorpsiyon kinetiğinin açıklanabilmesi için deneysel verilere yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Biyosorpsiyon denge verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm biyosorbentlere ait verilerin sorpsiyon kapasitesi bakımından Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermiştir. Bu durum, KK moleküllerinin biyosorbent yüzeyindeki belirli aktif bölgelere ağırlıklı olarak tek tabakalı olarak sorplandığını düşündürmektedir. Langmuir modelinden hesaplanan maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri, biyosorbentin türüne ve sıcaklığa bağlı olarak önemli farklılıklar göstermiştir. Sıcaklığın 45 °C olduğu sulu ortamda maksimum biyosorpsiyon kapasitesi *A. fumigatus* için 72,99 mg/g, MS-fumigatus için ise 114,28 mg/g olarak hesaplanmıştır. DS-fumigatus biyosorbenti için en yüksek biyosorpsiyon kapasitesi 35 °C'de 355,87 mg/g olarak belirlenmiştir. Özellikle doğal sepiyolit üzerine immobilize edilen *A. fumigatus* biyokütlesinin KK gideriminde yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Biyosorbentlerin yüzey özelliklerinin ve boyarmadde ile etkileşimlerinde rol oynayan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, immobilizasyon işleminin biyosorbent yüzey yapısını ve boyarmadde-biyosorbent mekanizmalarını etkilediğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, İzoterm, Kinetik, Kongo Kırmızısı, Sepiyolit

ABSTRACT

This study investigated the usability of biomass obtained from *Aspergillus fumigatus* cultures for the removal of Congo Red (CR) dye from aqueous solutions. For this purpose, different biosorbents were prepared by immobilizing *A. fumigatus* biomass onto natural sepiolite and sepiolite modified with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA). The prepared biosorbents were named A. fumigatus, DS-fumigatus, and MS-fumigatus, respectively. The removal of CR, an anionic azo dye, was investigated using a batch sorption system with these biosorbents. To determine the parameters affecting sorption, the effects of biosorbent amount, contact time, initial dye concentration, and temperature variables on removal efficiency and sorption capacity were evaluated. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion kinetic models were applied to the experimental data to explain the sorption

kinetics. Biosorption equilibrium data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models. The equilibrium data for all biosorbents showed that the Langmuir isotherm model was more suitable in terms of sorption capacity. This suggests that CR molecules are predominantly biosorped in a single layer to specific active sites on the biosorbent surface. Maximum sorption capacities calculated from the Langmuir model showed significant differences depending on the biosorbent type and temperature. In an aqueous environment at 45 °C, the maximum sorption capacity was calculated as 72.99 mg/g for A. fumigatus and 114.28 mg/g for MS-fumigatus. The highest sorption capacity for DS-fumigatus biosorbent was determined as 355.87 mg/g at 35 °C. It was particularly noted that A. fumigatus biomass immobilized on natural sepiolite had a high sorption capacity in CR removal. Scanning electron microscopy (SEM) analyses and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were performed to determine the surface properties of the biosorbents and the functional groups involved in their interaction with the dye. The characterization results showed that the immobilization process affected the biosorbent surface structure and the dye-biosorbent mechanisms.

Keywords: Biosorption, Isotherm, Kinetics, Congo Red, Sepiolite

Öğütme/Sinterleme Süreci Üzerine Bir Araştırma: Atık Malzemelerin Mineralojik ve Mekanik Özellikleri

A Research on the Milling/Sintering Process: Mineralogical and Mechanical Properties of Waste Materials

Zafer Dikmen[1*], Serkan Keskinbaş[2], Aytuğ Özsoy[3], Nermin Demirkol[4], Sedef Dikmen[1]

[1]*Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye*
[2]*Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye*
[3]*Yapı Denetim Programı, İnşaat Bölümü, Porsuk Meslek Yüksekokulu, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye*
[4]*Seramik Bölümü, Güzel Sanatlar Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, 41001, Kocaeli, Türkiye*
**Sorumlu yazar: zdikmen@eskisehir.edu.tr*

ÖZET

Uçucu kül (UK) ve Bazik Oksijen Fırını (BOF) cürufu, kil esaslı seramik ürünlerinde kullanılan geleneksel hammaddelerin ana oksit bileşimlerine benzerlik gösteren, alümina silikat ve silikat bakımından zengin endüstriyel atık malzemelerdir. Bu nedenle, faz dönüşümlerini ve sinterleme davranışlarını anlamak, kil esaslı seramik uygulamalarında alternatif veya tamamlayıcı hammadde olarak potansiyel kullanımlarını değerlendirmek için önemlidir. Bu çalışmanın ilk aşamasında, UK, çeşitli sürelerde (2, 4, 8, 12 ve 16 saat) bilyeli öğütücüde yaş öğütme işlemine tabi tutuldu ve daha sonra herhangi bir bağlayıcı veya katkı maddesi kullanılmadan silindirik forma preslendi. Bu numuneler daha sonra 950 °C ile 1100 °C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlendi. Öğütme ve sinterlemenin mikroyapısal, faz ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri, Parçacık Boyutu Dağılımı (PSD), X-ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizleri kullanılarak incelenmiştir. 12 saatlik öğütme işleminden sonra UK'ün parçacık çapı (D50) 9,35 µm'den 1,21 µm'ye düşmüştür. Öğütme işleminden sonra yeni kristal fazların oluşmaması, genel mineralojik bileşimin stabil kaldığını göstermiştir. 950 °C ile 1100 °C arasında sinterlenen silindirik UK numunelerinin basınç dayanımları 4,56 MPa ile 69,36 MPa arasında değişmiştir. İkinci aşamada, UK'e değişen oranlarda BOF cürufu eklenmiş ve ardından 8 saatlik yaş öğütme işlemi yapılmıştır. BOF cüruf içeriğinin ve sinterleme sıcaklığının faz, mikroyapısal ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 950 °C'den 1100 °C'ye yükseltilmesi ile, UK-BOF cüruf karışımlarında camsı bir fazın, kristal Ca-Mg silikatlarının ve hematit fazlarının oluşumu gözlenmiştir. Sinterlenmiş UK-BOF cüruf numunelerinin basınç dayanımları 9,77 MPa ile 83,95 MPa arasında değişmiş olup, en yüksek değer 1/3 BOF cürufu içeren karışım için 1050 °C'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar, öğütme, karışım ve sinterleme sıcaklığının faz gelişimi ve mekanik dayanım üzerindeki etkisini göstermekte ve FA-BOF cüruf sistemlerinin kil bazlı seramik ürünler için alternatif hammadde olarak potansiyel taşıdığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Endüstriyel atık, öğütme, sinterleme, X-ışını kırınımı*

ABSTRACT

Fly ash (FA) and Basic Oxygen Furnace (BOF) slag are aluminosilicate and silicate-rich industrial waste materials that exhibit similarities to the main oxide compositions of conventional raw materials used in clay-based ceramic products. Therefore, understanding their phase transformations and sintering behaviour is important to evaluate their potential use as alternative or complementary raw materials in clay-based ceramic applications. In the first stage of this study, FA was wet-milled in a ball mill for various durations (2, 4, 8, 12, and 16 h) and then pressed into cylindrical forms without the use of any binders or additives. These samples were then sintered at temperatures ranging from 950 °C to 1100 °C. The effects of milling and sintering on microstructural, phase, and mechanical properties were investigated using Particle Size Distribution (PSD), X-ray diffraction (XRD), and Scanning Electron

Microscopy (SEM) analyses. After 12 hours of grinding, the particle diameter (D50) of UK decreased from 9.35 µm to 1.21 µm. The absence of new crystalline phase formation after grinding indicated that the overall mineralogical composition remained stable. The compressive strengths of cylindrical UK samples sintered between 950 °C and 1100 °C ranged from 4.56 MPa to 69.36 MPa. In the second stage, varying proportions of BOF slag were added to UK, followed by an 8 h wet grinding process. The effects of BOF slag content and sintering temperature on phase, microstructural, and mechanical properties were investigated. Increasing the sintering temperature from 950 °C to 1100 °C resulted in the formation of a glassy phase, crystalline Ca-Mg silicates, and hematite phases in UK-BOF slag mixtures. The compressive strengths of the sintered UK-BOF slag samples ranged from 9.77 MPa to 83.95 MPa, with the highest value obtained at 1050 °C for the mixture containing 1/3 BOF slag. These results demonstrate the effect of grinding, mixing, and sintering temperature on phase development and mechanical strength, and show that FA-BOF slag systems have potential as alternative raw materials for clay-based ceramic products.

Keywords: *Industrial waste, milling, sintering, X-ray diffraction*

İzmit Körfezi Dip Çamuru ile Geliştirilen Seramik Çamurunun Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

Nermin Demirkol*

Seramik Bölümü, Güzel Sanatlar Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, 41001, Kocaeli, Türkiye

**Sorumlu yazar: nermin.demirkol@kocaeli.edu.tr*

ÖZET

İzmit Körfezi Doğu Baseni Dip Çamuru Temizleme Projesi, Kocaeli Büyükşehir Belediyesi ve Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı ortaklığıyla yürütülen, Türkiye'nin en büyük çevre projesidir. İzmit Körfezi'nde biriken dip çamurlarının çevresel açıdan sürdürülebilir yöntemlerle değerlendirilmesi, atık yönetimi ve döngüsel ekonomi açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada, İzmit Körfezi'nden alınan dip çamurunun seramik bünyelerde hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve farklı oranlarda dip çamuru içeren (ağ. %45 ve ağ. %65) seramik çamuru formülasyonları geliştirilmiştir. Şekillendirilen numuneler 900 ve 1000 °C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Hazırlanan numunelerde dip çamuru miktarı, temel seramik hammaddelerinin bileşimi ve sinterleme sıcaklıkları değiştirilerek optimum bünye ve sinterleme sıcaklığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Formülasyonların fiziksel ve teknolojik özellikleri; kuruma ve pişme küçülmesi, su emme, bulk yoğunluk ve mikroyapı incelemeleri gibi parametreler üzerinden değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda ağ. %65 oranında dip çamuru içeren optimum formülasyonun 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmesiyle sırasıyla, %16,2 ve %11,3 su emme ve pişme çekilmesi değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, geliştirilen seramik çamurunun elle şekillendirmeye uygunluğu ve sır tutma özelliği artistik formlar ile gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile İzmit Körfezi dip çamurunun belirli oranlarda seramik bünyeye dahil edilmesiyle atığın alternatif ikincil bir hammadde olarak değerlendirilebileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: *İzmit Körfezi, dip çamuru, seramik çamuru, seramik, karakterizasyon*