

**AĞAÇLI-BOLLUCA (İSTANBUL) YÖRESİ SERAMİK
KİLLERİNİN MALZEME ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Jeo. Müh. Çiğdem KOROĞLU
(505021201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ERDOĞAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ö. Işık ECE
Prof.Dr. Serdar ÖZGEN

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Sanayinin gelişmesine paralel olarak başta seramik, kâğıt, inşaat gibi birçok önemli alanlarda kullanılan endüstriyel hammaddelerden biri olan killere ihtiyaç giderek artmıştır.

Bu çalışmada İstanbul Kilyos-Karaburun-Bolluca kıyı şeridinde yer yer açığa çıkan ve piyasaya seramik bağlayıcısı, döküm ve refrakter malzeme olarak sunulan kil hammaddesi üzerinde durulmuştur.

Arazi ve laboratuvar olmak üzere iki ayrı aşamada sürdürülen bu konuyu bana yüksek lisans tez konusu olarak veren ve çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Mustafa ERDOĞAN' a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen Jeoloji Yüksek Mühendisi Kağan KAYACI' ya, jeolojik çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Jeoloji Yüksek Mühendisi Elif ÇEVİK' e ve Jeoloji Mühendisi Cemile KAYA' ya yardımları ve destekleri için çok teşekkür ediyorum.

Arazi çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen Eryılmazlar Madencilik ve SMS Madencilik çalışanlarına teşekkür ederim.

Başta Uygulamalı Jeoloji Anabilim Dalı olmak üzere tüm Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine çalışmamın hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Hiçbir zaman desteklerini ve sevgilerini esirgemeyerek bana güç veren değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2007

Çiğdem KOROĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. KİLİN GENEL TANIMI	3
2.1 Kil Mineralleri	3
2.1.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	5
2.1.1.1 Allofan Grubu Kil Mineralleri	8
2.1.1.2 Kaolinit Grubu Mineralleri	8
2.1.1.3 Halloysit Mineralleri	9
2.1.1.4 Smektit Grubu Mineralleri	10
2.1.1.5 İllit Mineralleri	11
2.1.1.6 Vermikülit Mineralleri	12
2.1.1.7 Klorit Mineralleri	12
2.1.1.8 Sepiolit-Paligorskit-Attapulgit Mineralleri	13
2.1.1.9 Karışık (Karma) Tabakalı (Mixed-Layer) Kil Mineralleri	13
2.2 Killerin Genel Özellikleri	14
2.2.1 Killerin Mineralojik Özellikleri	14
2.2.2 Killerin Kimyasal Özellikleri	15
2.2.3 Killerin Fiziksel Özellikleri	18
2.2.3.1 Plastiklik	18
2.2.3.2 Yağlılık ve Yağsızlık	18
2.2.3.3 Kuruma ve Küçülme	19
2.2.3.4 Kuru Mukavemet	20
2.2.3.5 Pişme Rengi ve Ateş Kaybı	21
2.2.4 Ateşe Dayanıklılık ve Sinterleşme Özellikleri	22
2.2.5 Killerin Termik Özellikleri	22

2.2.6 İmalat Özellikleri	22
2.3 Killerin Sınıflandırılması	24
2.3.1 Bulundukları Yere ve Yataklarına Göre	24
2.3.2 Ticari Hammadde Olarak Kil Türleri	25
2.3.2.1 Kaolin	26
2.3.2.2 Seramik Killeri.	28
2.3.2.3 Refrakter Killer	41
2.3.2.4 Bentonit	46
2.3.2.5 Ağartma Toprağı	51
2.3.2.6 Adi Killer	51
2.4 Killerin Tanımlanması, Sınıflandırılması ve Kullanım Alanlarının Tespitinde Uygulanan Test ve Analiz Yöntemleri	51
2.4.1 Termik Analiz Yöntemleri	52
2.4.2 X-Işınları Kırınımı Yöntemi	56
2.4.3 Nem Analizleri	59
2.4.4 pH Analizleri	59
2.4.5 Şişme Analizleri	60
2.4.6 Yüzey alanı	60
2.4.7 Katyon değişim kapasitesi (CEC)	60
2.4.8 Yoğunluk	61
2.4.9 Tane Boyutu	61
2.4.10 Plastiklik	61
2.5 Killerin Oluşumu	62
3. AĞAÇLI-BOLLUCA ARASININ TANITILMASI VE JEOLJİSİ	66
3.1 Bölgenin Kısa Tanıtımı	66
3.2 Bölgenin Genel Jeolojik Etüdü	67
3.3 Bölgenin Stratigrafisi	67
3.3.1 Trakya Formasyonu (Kt)	67
3.3.1.1 Küçükköy Kumtaşı Üyesi (Ktk)	69
3.3.1.2. Çamurluhan Şeyl Üyesi (Ktç)	69
3.3.2 Sarıyer Formasyonu (Ks)	70
3.3.2.1. Şile volkanit üyesi (Ksşb):	71
3.3.3 İnsaniye Formasyonu (Ti)	72
3.3.4 Danişmen Formasyonu (Tod)	73
3.3.5 Belgrat Formasyonu (Tb)	75
3.3.6 Kumul (Qd)	77
3.3.7. Kumsal (Qk)	77
3.3.8 Alüvyon (Qal)	78

4. AĞAÇLI-BOLLUCA YÖRESİ KİLLERİNİN DENEYSEL ARAŞTIRILMASI	81
4.1 Amaç ve Çalışma Yöntemleri	81
4.2 Mineralojik Özellikler	82
4.2.1. X-ışınları Kırınımı (XRD)	82
4.2.2. Termal Analizler	83
4.3. Fiziksel Analizler	85
4.3.1 Çamur tane boyut dağılımı	85
4.3.2 Çamurun Viskozitesi	85
4.3.3 Rutubet	86
4.4 Kimyasal Analizler	86
4.5 Teknolojik Özellikler	89
4.5.1 Mukavemet	89
4.5.2 Sıcaklığa Bağlı Renk Değişimleri	90
4.5.3 Sıcaklığa Bağlı % Su Emme ve % Küçülme Değişimleri	90
4.5.4 % Kızdırma Kaybı	92
5.SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR	95
EKLER	97
EK A: İNCELEME ALANININ GENEL JEOLojİ HARİTASI	97
EK B KİL ÖRNEKLERİN XRD KAYITLARI	100
EK C KİL ÖRNEKLERİNİN DTA VE TG EĞRİLERİ	104
ÖZGEÇMİŞ	111

KISALTMALAR

DTA	: Diferansiyel termik Analiz
TG	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışınları Kırınımı
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi
A.Z.	: Ateş Zayiati
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
I	: Şiddet
P	: Basınç
T	: Isı

TABLO LİSTESİ

	<u>SayfaNo</u>
Tablo 2.1. Degens'e göre kil minerallerinin sınıflandırılması	6
Tablo 2.2. Grim R.E' ye Göre Killerin Sınıflandırılması	7
Tablo 2.3. Kil Minerallerinin Sınıflaması (R.L. Bates'e göre)	7
Tablo 2.4. Çeşitli kil minerallerinin kimyasal bileşimleri	16
Tablo 2.5. İllere göre Türkiye kaolin rezervleri	27
Tablo 2.6. Dünya seramik kili rezervleri	29
Tablo 2.7. Killerin çeşitli özellikleri	31
Tablo 2.8. Kil üreten ülkelerin kurulu kapasiteleri	32
Tablo 2.9. Türkiye'deki başlıca kil üretim bölgelerinin rezervleri	34
Tablo 2.10. Türkiye'de çeşitli madencilik şirketlerine ait ruhsat sahalarının rezerv durumu	34
Tablo 2.11. Türkiye'de çeşitli fabrikaların kil tüketim miktarları	36
Tablo 2.12. Söğüt bölgesi killeri ürün standartları	37
Tablo 2.13. İstanbul bölgesi killeri ürün standartları	38
Tablo 2.14. Kil üreten başlıca firmalar	39
Tablo 2.15. Başlıca şirket ve üreticilerinin kil üretim miktarları	39
Tablo 2.16. Bilecik ve İstanbul Kilerinin Kimyasal Bileşim Oranları	40
Tablo 2.17. Bilecik ve İstanbul Kil Rezervlerinin Seramik Killeri Türlerine Göre Dağılımı	41
Tablo 2.18. Refrakter Killerin Genel Bileşim Tablosu.....	42
Tablo 2.19. Türkiye Bağlama ve Şamot Killeri Rezervleri	44
Tablo 2.20. Şiferton Killerinin Kimyasal Bileşimi	45
Tablo 2.21. Türkiye' nin Şiferton Kili Rezervleri	45
Tablo 2.22. Türkiye'nin Önemli Bentonit Yatakları ve Rezerv Miktarları ...	49
Tablo 2.23. Bazı kil minerallerinin DTA verileri	54
Tablo 2.24. Bazı kil mineralleri için TG değerleri	55
Tablo 2.25. Kaolinit mineralinin önemli yansımaları	58
Tablo 2.26. Bazı kil minerallerinin d ₀₀₁ mesafeleri	59
Tablo 2.27. Hidrotermal alterasyon ile oluşan kil mineralleri	64
Tablo 4.1. İncelenen kil örneklerinin mineralojik bileşimi	83
Tablo 4.2. İnceleme alanı killeri DTA sonuçları	84
Tablo 4.3. Kil örneklerinin ağırlık kayıplarının olduğu sıcaklıklar ve ağırlık kayıpları	85
Tablo 4.4. Kil Örneklerinin Elek Analizi Sonuçları	85
Tablo 4.5. İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Viskozite Sonuçları	85
Tablo 4.6. Kil örneklerinin rutubet değerleri	86
Tablo 4.7. İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları	87

Tablo 4.8.	İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Kuru Mukavemet Değerleri	89
Tablo 4.9.	İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Renk Değişim Değerleri	90
Tablo 4.10.	İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin % Çekme ve % Su Emme Değerleri	91
Tablo 4.11.	Kil örneklerinin kızdırma kayıpları	92

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Çamaşırcı toprağı ile dibekte tokmakla döverek çamaşır yıkayan, sıkın ve kumaşı sararak toplayan Eski Mısır'lı gravürü	1
Şekil 2.1 : Oktahedral ve tetrahedral kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2 : Kaolinitin Kafes Yapısının Şematik Şekli (Grim,1968).....	5
Şekil 2.3 : Kil Mineralojisinin diğer disiplinlerle ilişkisi.....	15
Şekil 2.4 : Bazı kil minerallerinin DTA verileri.....	53
Şekil 2.5 : Kil Minerallerindeki sıcaklık ağırlık kaybı ilişkisi	55
Şekil 2.6 : Düzenli ve Düzensiz kaolinit mineralinin XRD paterni	57
Şekil 2.7 :Yönlü kil örneğı preparatından çekilmiş X-ışını difraktogramı ...	58
Şekil 3.1 : İnceleme Alanının Yer Bulduru Haritası	66
Şekil 3.2 : Trakya formasyonundan genel bir görüntü	69
Şekil 3.3 : Danişmen formasyonundan genel bir görünüş	74
Şekil 3.4 : Belgrat formasyonundan bir görünüş	77
Şekil 3.5 : İnceleme alanındaki killerden bir görünüş	79
Şekil 3.6 : İnceleme alanındaki killerden genel bir görünüş	79
Şekil 3.7 : İnceleme alanından genel bir görüntü	80
Şekil 3.8 : Bolluca yöresindeki killerden bir görüntü	80
Şekil 4.1 : Kil örneklerinin rutubet değerlerini gösterir grafik	86
Şekil 4.2 : Kil örneklerinin kimyasal bileşim oranlarını gösteren grafik.....	88
Şekil 4.3 : Kil örneklerinin SiO ₂ ve Al ₂ O ₃ içeriklerini ve oranlarını gösteren grafik	89
Şekil 4.4 : Kil örneklerinin kuru mukavemet değerleri	90
Şekil 4.5 : Kil örneklerinin % çekme değerlerini gösteren grafik	91
Şekil 4.6 : Kil örneklerinin % emme değerlerini gösteren grafik	91
Şekil 4.7 : Kil örneklerinin % kızdırma kaybı değerlerini gösteren grafik ...	92
Şekil A1 : İnceleme Alanındaki kaya stratigrafi birimlerini gösterir dikme kesit	98
Şekil A2 : Ağaçlı yöresindeki kil yataklarının dikme kesiti	99
Şekil B1 : 204 numaralı örneğın XRD kaydı	100
Şekil B2 : 223 numaralı örneğın XRD kaydı	101
Şekil B3 : 229 numaralı örneğın XRD kaydı	102
Şekil B4 : Refrakter kilin XRD kaydı	103
Şekil C1 : 202 numaralı örneğın DTA ve TG eğrileri	104
Şekil C2 : 203 numaralı örneğın DTA ve TG eğrileri	105
Şekil C3 : 204 numaralı örneğın DTA ve TG eğrileri	106
Şekil C4 : 205 numaralı örneğın DTA ve TG eğrileri	107
Şekil C5 : 223 numaralı örneğın DTA ve TG eğrileri	108
Şekil C6 : 229 numaralı örneğın DTA ve TG eğrileri	109
Şekil C7 : Refrakter örneğının DTA ve TG eğrileri	110

SEMBOL LİSTESİ

Kt	: Trakya Formasyonu
Ktk	: Küçükköy Kumtaşı Üyesi
Ktç	: Çamurluhan Şeyl Üyesi
Ks	: Sarıyer Formasyonu
Ksşb	: Şile Volkanit Üyesi
Ti	: İhsaniye Formasyonu
Tod	: Danişmen Formasyonu
Tb	: Belgrat Formasyonu
Qd	: Kumul
Qk	: Kumsal
Qal	: Alüvyon
L	: Beyazlık
a	: Kırmızılık
b	: Sarılık
d₁₀₀	: Yönlü Preparatların Difraksiyon İzlerini Verdikleri Aralıklar
hkl	:Yönlü Olmayan Preparatların Difraksiyon İzlerini Verdikleri Aralıklar

AĞAÇLI-BOLLUCA (İSTANBUL) YÖRESİ SERAMİK KİLLERİNİN MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Ülkemizde seramik sanayi hızla gelişerek üretim açısından Dünya üçüncüsü durumuna gelmiştir. Bu sektörde dinamik bir süreç izlenmekte ve yenileme yatırımları devam etmektedir. Yakın bir gelecekte geleneksel seramik ürünleri açısından Türkiye'nin bu sıralamada yerinin ikinciliğe çıkması beklenmektedir. Bu bağlamda ülke genelindeki seramik hammaddeleri giderek önem kazanmaya başlamıştır. Bu sektörün hammadde kaynaklarının araştırılarak bulunması ve korunması çok önemli hale gelmiştir.

İstanbul'un Avrupa ve Asya yakalarında Oligo-Miyosen yaşlı Danişmen veya bazı araştırmacılar tarafından Karaburun yada Ömerli formasyonu olarak adlandırılan formasyonun içinde nitelikli kil yatakları bulunmaktadır. Al_2O_3 oranı %20 ile % 55 arasında değişen bu oluşumlar seramik sanayinde ve refrakter tuğla üretiminde kullanılmaktadır.

Tez çalışması 5 bölümden oluşmaktadır. İkinci bölümde killerin daha genel anlamda tanımlanabilmesi amacıyla killeri meydana getiren minerallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, killerin tanıma yöntemlerine, oluşumlarına ve sınıflandırılmalarına, Dünya'da ve Türkiye'de bulunan killere ait sayısal ve teknik bilgiler verilmiştir.

Üçüncü bölümde yapılan arazi çalışmaları ve literatür çalışmalarının sonucu olarak inceleme alanının jeolojik yapısı verilmiştir.

Dördüncü bölümde Ağacli ve Bolluca yöresinde değişik seviyelerde bulunan ve işletilmekte olan killerden alınan kil örneklerinin mineralojik, fiziksel, kimyasal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan laboratuvar deneyleri anlatılmıştır. Kil örneklerinin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışınları kırınımı analizleri (XRD), Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TG) leri yapılmıştır. XRD kayıtlarına göre analizi yapılan kil örneklerinin esas kil minerali kaolinit olarak belirlenmiştir. DTA ve TG eğrilerine dayanarak kil örneklerinin ısı altındaki davranışları tanımlanmıştır.

Kil örneklerinin fiziksel ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla rutubet, viskozite, kuru mukavemet, elek bakiye, % çekme, % emme, kızdırma kaybı pişme rengi gibi analizler yapılmıştır.

Killerin kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Buna göre kil örneklerinin Al_2O_3 oranları % 23.82 ile % 55.25 arasında değerlerdedir. Deney sonuçlarından kil örneklerinin Fe_2O_3 değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür.

INVESTIGATION MATERIAL FEATURES OF CERAMIC CLAY IN AĞAÇLI-BOLLUCA (ISTANBUL) REGION

SUMMARY

In Turkey ceramic industry develops rapidly and nowadays Turkey has become the third biggest country in the world about production of ceramic. There is a dynamic process and investments continue in this sector. Turkey is expected to be second biggest country about ceramic industry. So that importance of ceramic raw materials increases. Struggles for find, protect and define raw materials became more important.

There are qualified clay beds in the Oligo-Miocene aged formation which is called Danişmen or Karaburun or Ömerli Formation by surveyors in the European and Anotolian side of Istanbul. Proportion of Al_2O_3 is between %20 and %55 in this formation. And they used in ceramic industry and production of refractory brick.

This study consists of 5 chapters.

In the second chapter of study determination of minerals which compose clays, physical and chemical properties of clays, creation of clays, classification and recognition methods, technical and numerical information about clays in the World and in Turkey are given.

In the third chapter of this study according to the previous geological investigations and site investigations general geological features of investigation site have been characterized.

To specify mineralogical, physical, chemical, technological features of clays, samples from different levels in Ağaçlı and Bolluca have been taken. To determine mineralogical features of clay samples Differential Thermic Analysis (DTA), Thermo Gravimetric Analysis (TG) and X-ray Diffraction (XRD) analysis are done. According to XRD records base clay minerals of samples is determined as kaolinit. Behavior of samples under the heat determined according to DTA and TG curves. Physical and chemical experiments have been done on these samples to determine industrial features of samples.

To determine physical end technological features of samples viscosity, humidity, dry resistance, % water suction, % analyses are done, heating color analyses were done.

Chemical components of clays were determined. According to chemical analyses proportion of Al_2O_3 are between 23.82 and 55,25. And experiments results show the ratio of Fe_2O_3 high in the samples.

1. GİRİŞ

Üzerinde yaşadığımız gezegenin killer ile tanışıklığının büyük patlamadan hemen sonra ilksel yer kabuğunu oluşturan bazaltın atmosferle etkileşmesi ile olduğu düşüncesi literatüre geçmiştir. Çok sonraları gezegeni diğer canlılarla birlikte paylaşmaya başlayan insanoğlu akıllı, meraklı ve yaratıcı biri olarak daha ilk günlerinden kili keşfetmiş ve onu hayatında kullanmaya başlamıştır. Bu anlamda ilk bilgiler zamanımıza kadar çeşitli yazı ve resimlerle ulaşmıştır. Yaklaşık 7000 yıl öncesinden başlayarak ve Eski Mısır'da (Şekil 1), Orta Doğu'da, Homer-Klasik Yunan ve Roma dönemlerinde çamaşırcı toprağı (Fuller's Earth) olarak da bilinen kil kullanılmaktaydı.

Ancak killerin geçmişinin bu kadar eski zamanlara dayanmasına, çok eski zamanlardan beri çeşitli alanlarda kullanılmasına rağmen yapıları ancak yakın zamanda aydınlatılabilmektedir.



Şekil 1.1 Çamaşırcı toprağı ile dibekte tokmakla döverek çamaşır yıkayan, sıkkan ve kumaşı sararak toplayan Eski Mısır gravürü

Mineraloji ve kimya bilim tarihleri açısından önem taşıyan ve kayaçlar, endüstriyel mineraller ve bunlardan elde edilen ürünler hakkında yazılmış ilk bilimsel kitap (On Stones) Theophrastus tarafından İ.Ö. 315-314 tarihlerinde yazılmıştır. Doğadan elde edilen ve Melian, Kimolian ve Samian toprakları olarak tanımlanan malzemelerin çeşitli amaçlara yönelik kullanıldığını bu kitaptan öğreniyoruz. Melian toprağı ince kuvars içermekte olup resim boya malzemesi olarak kullanılıyordu. Kırmızı ve beyaz

renklerdeki Kimolian kil (Ca- montmorillonit) yatakları çamaşırcı kili üretiminde ve yaklaşık 2000 yıl boyunca ilaç yapımında değerlendirildi. Yağlı, yoğun ve kaygan karakterli Samian kaolen kili ise seramik üretiminde çoktan yerini almıştı. Belki birçoğumuz için hiç de çekici gelmeyen kile tarihin yazdığı en eski çağlardan itibaren mitolojide ve insanın yaşamında bir mücevher gibi paha biçilmişti. Lemnos adasındaki yataktan yılda bir kere alınan Lemnos kili düzenlenen törenlerle Terra Sigillata diye bilinen küçük silindirler haline getirilip üzeri mühürlenir ve kurutulduktan sonra zehirli yılan ve böcek sokmalarına karşı ve diğer tedavi amaçlarla ticareti yapılırdı.

Daha öncesinde kille ilgili araştırmalar klasik anlamda süregelenmişken 19. yüzyılın başlarından itibaren killerin bileşimleri ile ilgili bilimsel araştırmalar başlamıştır. Killerin yapılarının aydınlatılması amacıyla yapılan ilk çalışmalar kimya analizlerine dayanır. Killerin kimyası karmaşık bulunmuş ve tek bir kimya formülü ile tanımlamak mümkün olmamıştır. Daha sonraları killerin yapılarına dair çeşitli fikirler öne sürülmüş ve araştırmalar devam etmiştir. Ancak killerin yapılarının aydınlatılması killeri oluşturan mineral kavramı altında incelenmesi mümkün olmuştur.

Bu çalışmanın 2. bölümünde killeri oluşturan minerallerin yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve sınıflandırılmalarına değinilmiştir. Yine aynı bölümde kil minerallerinin sınıflandırılmasından sonra killerin kimyasal, fiziksel, mineralojik özelliklerine değinilmiştir. Çalışmanın genel amacına yardımcı olması açısından killerin endüstriyel sınıflandırılması verilmiş olup daha özel anlamda seramik killerinin endüstriyel özelliklerine değinilmiş ve İstanbul il sınırları içinde kalan 2 farklı kil yatağından alınan numuneler üzerinde araştırmalar yapılmış ve sonuçları değerlendirilmiştir.

2. KİLİN GENEL TANIMI

Kimya literatüründe alüminasilikatlar ailesinde incelenen killer çok eski çağlardan beri seramik inşaat, temizlik gibi birçok alanda kullanıldıkları halde strüktürleri ancak yakın zamanda aydınlatılmış son derece karmaşık maddelerdir.

Killerin bileşimleri ile ilgili bilimsel olarak 19. yy başından beri ilgilenilmiştir. Bu konuda ilk çalışmalar kimya analizlerine dayanmış ve killerin saf cisimler olmadığı sonucuna varılmış: en saf kil olarak bilinen ve Çin kilinde yüksek oranda bulunan kaolen $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilmiştir. Fakat killerin karakterlerindeki farkları bir kimya formülü ile ifade etmek mümkün olmamıştır. Dolayısıyla klasik literatürde killer “su ile karıştırılınca çamur yapabilen alüminasilikat hidratları” olarak tarif edilmiştir. Killerin özel karakterlerinde görülen ayrılıklar ise bunların ihtiva ettikleri ve analizin belirttiği çeşitli yabancı maddelerin varlığı ile açıklanmıştır. Daha sonra kil madenlerinin esas yapıcısının amorf bir koloidal kompleks olduğu fikri benimsenmiştir. Bazı yazarlar da killerin koloidal kısımlarını HCl de eriyen “allofanaton” ile HCl de erimeyen fakat kesif ve sıcak H_2SO_4 de çözünen “kaolinton” denilen iki yapıcıya ayırmışlardır. Bu fikre göre killerin adsorpsiyon ve plastik özellikleri bileşimlerinde bulunan allafanatondan ileri gelmektedir. Önceleri amorf olarak tanımlanmış kaolintonun bazı kristal maddeleri içerdiği meydana çıkmış ve bu maddenin bileşimi kaolinit mineraline yaklaştırılmıştır. Sonraki dönemlerde killerin özel karakterlerine etki eden faktörün kil partiküllerinin boyutu olduğu düşüncesi öne sürülmüştür. Killerin kimya analizlerine ve koloidal karakterlerine göre yapılamayan sınıflaması problemi killerin mineral kavramı ışığında incelenmesi ile çözülmüştür.

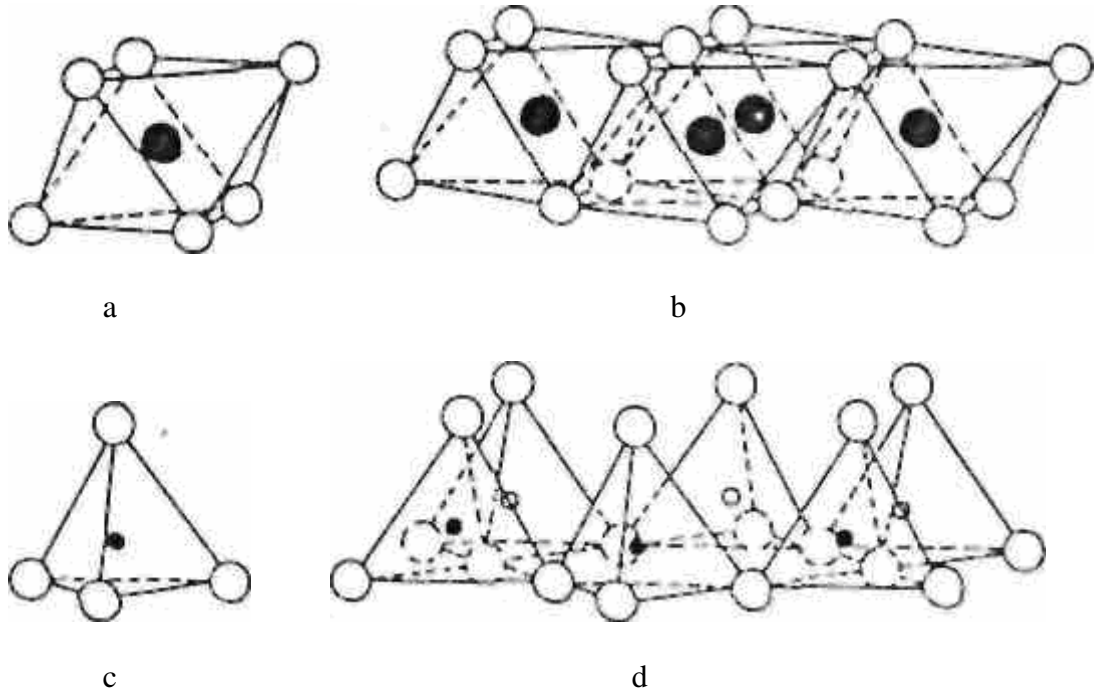
2.1 Kil Mineralleri

Kil mineralleri farklı iki temel yapıtaşından oluşmuştur. Bunlardan birincisi oktahedral (düzgün sekizyüzlü) olup, merkezde alüminyum, demir ve magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya

hidroksiller bulunmaktadır. İkinci yapıtaşı ise tetrehedral (düzgün dörtyüzlü) kristal şekline sahip olup; (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2) (**Grim, 1962**).

Düzgün sekizyüzlü yapı taşları köşelerden birbirleri ile birleşerek “gibsit veya alümina” adı verilen bir düzgün sekizyüzlüler tabakası oluşturur. Yük denkliliğinin korunması için tabaka içindeki düzgün sekizyüzlü merkezlerinden yalnızca $2/3$ ü alüminyum ile doludur. Alüminyum yerine merkez atomu olarak magnezyum geçtiğinde bu merkezlerin tümünü doldurur. Bu şekilde oluşmuş tabakaya “Brusit” adı verilir.

Düzgün dörtyüzlü yapıtaşları merkezdeki silisyum atomları bir düzgün altıgen verecek şekilde köşelerden birbirleri ile birleşerek “Silika” adı verilen bir düzgün dörtyüzlüler tabakası oluştururlar. Düzgün dörtyüzlü yapıtaşları köşelerinden bağlanarak ikili bir “Silika zinciri” de oluşturabilmektedirler (**Stoch, 1971**).



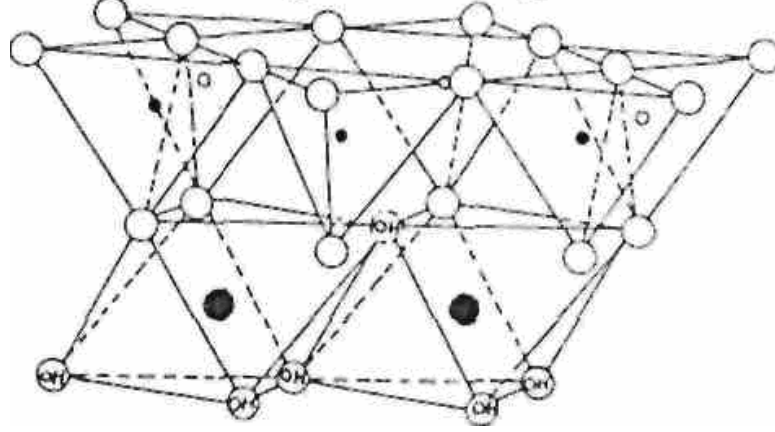
Şekil 2.1 : Oktahedral ve tetrahedral kristal yapısı

a)- Tek Bir Oktahedral Birim,

b)- Oktahedral Birimlerin Tabaka Yapısı

c)- Tek Bir Silis Tetrahedral

d)- Bir Hegzaganal Sistem İçinde Düzenlenen Silis Tetrahedralin Tabaka Yapısını Gösteren Şematik Şekiller (Grim, 1968)



Şekil 2.2 : Kaolinitin Kafes Yapısının Şematik Şekli (Grim,1968)

2.1.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kimyasal ve fiziksel tanımlamalar döneminde gerçekleştirilemeyen killerin sınıflandırılması, killerin mineral kavramı adı altında incelenmesiyle gerçekleşmiştir.

İlk defa 1887 de Le Chatelier killerin çok küçük mineral partiküllerinden oluştuğu fikrini öne sürmüş ve bu fikre dayanarak aşağıda gösterilen sınıflamayı teklif etmiştir.

Le Chatelier ve Lapparent in killeri sınıflandırması

Bu iki bilgin killeri üzerine yaptıkları araştırmalarda killerin farklı sıcaklıklardaki ağırlık kayıplarının içerdikleri minerallerin cinsine göre değiştiğini tespit ederek killeri 5 gruba ayırmışlardır.

Hallosit tipi killeri :

Bu grup $H_4Al_2Si_2O_9 + aq$ formülü ile gösterilir. Isıtıldıkları zaman $250^\circ C$ de ihtiva ettikleri suyun bir kısmı kaybolur. Kalan bileşim suyu da $400^\circ C$ de uçar. $1000^\circ C$ de ise bir değişikliğe uğramazlar ve asitlerde erimezler.

Allofan tipi killeri :

Bu grup killeri $SiAl_2O_5 + aq$ şeklinde formüle edilirler. Su $150^\circ C$ ile $400^\circ C$ arasında uçar. $1000^\circ C$ de değişikliğe uğramazlar.

Kaolin tipi killeri :

Bu tip killerde bileşim suyu ancak $770^\circ C$ de uçar. $1000^\circ C$ de ise değişikliğe uğramazlar.

Prifolit (pyrophyllite) tipi killeri:

Bu tip killeri bileşim sularını 700° C- 850° C arasında kaybederler. 1000° C de değişikliğe uğramazlar.

Montmorillonit, steorgilit ve lekeci killeri :

Bu sınıflandırmanın en büyük kusuru olarak belirli olmayan, içeriği şüpheli olan birçok maddeyi 5. grupta bir araya toplamış olması gösterilebilir.

Kil minerallerinin sınıflandırılması konusundaki ilerlemeler ancak kil minerallerinin yapılarının aydınlatılması ile mümkün olmuştur. Kil yapılarının incelenmesinde uygulanan X ışınları, elektron mikroskobu, kesin analiz metodu gibi yeni metodlar ve modern teknikler kullanılarak killerdeki yapıtaşları ayrılabilmiş ve önemli çalışmalar sonucu killeri için farklı sınıflamalar yapılabilmektedir.

Kil minerallerinin sınıflandırılmasında genel bir birliktelik mevcut olmamakla beraber birçok araştırmacı tarafından kabul edilen sınıflandırmalar bulunmaktadır. Bu sınıflandırmalar arasında Degens tarafından yapılan (Tablo 2.1), Grim R.E. tarafından yapılan (Tablo 2.2), R.L. Blakes tarafından önerilen (Tablo 2.3) sayılabilir.

Tablo 2.1: Degens'e göre kil minerallerinin sınıflandırılması

YAPI	GRUP	CİNS
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
	a- Eş boyutlu olanlar	Dikit
	b- Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
	İllit Grubu	Bedielit
	Vermikülit Grubu	İllit
		Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

Tablo 2.2 : Grim R.E' ye Göre Killerin Sınıflandırılması

1. Amorf Olanlar

Allofan Grubu

2. Kristal Yapıda Olanlar

A.İki Tabakalı Olanlar

'Bu grupta olan kil mineralleri bir kat silika tetrahedirleri ve bir kat alumina oktahedirlerinden oluşmuştur'

1-Eş boyutlu olanlar

Kaolinit Grubu (Kaolinit, dikit, hakrit)

2-Bir yönde uzamış olanlar

Holloysit Grubu

B.Üç Tabakalı Olanlar

Bu grupta olan kil mineralleri iki kat silika tetrahedirleri ve ortada bir kat dioktahedir ve trioktahedirden oluşmuştur,

1-Genişleyen kristal yapılı olanlar

a. Eş boyutlu montmorillonit grubu

Montmorillonit, savkonit, vermikülit

b.Bir yönde uzamış montmorillonit grubu

Nontronit, saponit, hektorit

2 Genişlemeyen kristal yapılı olanlar

İllit grubu

C. Düzenli Karışık Tabakalı Olanlar

Klorit grubu

D. Zincir Yapılı Olanlar

Atapulgit, sepiolit, poligorskit

Tablo 2.3: Kil Minerallerinin Sınıflaması (R.L. Bates'e göre)

Grup	Mineral	Bileşim	Köken
Kaolinit Grubu	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	Ayrışma, hidrotermal ayrışma
	Dikit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	Hidrotermal ayrışma
	Nakrit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	Hidrotermal ayrışma
	Anaksit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	Hidrotermal ayrışma
	Halloysit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	Ayrışma
	Endelit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ayrışma
Smektit Grubu	Montmorillonit	$\text{Mg}_2\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}(\text{OH})_{12}(\text{Na}, \text{Ca})$	Hidrotermal ayrışma
	Nontronit	$\text{FeSi}_{22}\text{Al}_{22}\text{O}_{60}(\text{OH})_{12}(\text{Na}_2)$	Hidrotermal ayrışma
	Saponit	$\text{Mg}_{18}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{60}(\text{OH})_{12}(\text{Na}_2)$	Hidrotermal ayrışma
	Beidellit	$\text{Al}_{13}\text{Si}_{19}\text{Al}_5\text{O}_{60}(\text{OH})_{12}(\text{Na})$	Hidrotermal ayrışma
	Hektorit	$\text{Li}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_5\text{OH}$	Ayrışma
İllit Grubu	İllit	$(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ky}(\text{Si}_8\text{-yAl}_y)$	Ayrışma (Hidromika Grubu)
Klorit Grubu	Atapulgit	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ayrışma, kim. çökelme
	Sepiyolit	$\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Ayrışma, kim. çökelme
	Allofan	$\text{Al} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Ayrışma

Bu tez kapsamında kil mineralleri Grim in sınıflandırma sırasına göre tanıtılmışlardır.

2.1.1.1 Allofan Grubu Kil Mineralleri

Kimyasal bileşimi $XAl_2O_3 \cdot YSiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur. $SiO_2/Al_2O_3 = 0.5-1.8$ arasında değişmektedir. Bu oran ile ters orantılı olarak bünyesinde gipsit ($Al_2(OH)$) içeriği artar.

Saf olduğu zaman saydam ve renksiz, yabancı madde karıştığında, mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir. X-ışını incelemeleri allofanın bazen amorf, bazen kristalin yapıda olduğunu göstermiştir. Allofanın alkali ve toprak alkali içeriği de diğer killerden çok azdır. Yaygın olarak diğer kil mineralleri ile birlikte bulunduğu gibi diğer kil mineralleri de allofan ile birlikte bulunur.

2.1.1.2 Kaolinit Grubu Mineralleri

Kaolinit grubu kil minerallerinin teorik kimyasal formülü $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ ve teorik kimyasal bileşimi, SiO_2 %46.54, Al_2O_3 %39.50, H_2O %13.96'dır. Kaolinit içindeki bu suyun, kristal yapıdaki (OH) bağlarından geldiği saptanmıştır. Kaolinit grubu mineralleri saf oldukları zaman beyaz renkli olup, mat görünüşlüdürler. Sertliği 2-2,5 özgül ağırlığı 2.61-2.68 gr/cm^3 dür.

Grubun önemli üyelerini kaolinit, dikkit ve nakrit oluşturur. Dikkit ve nakritin kimyasal bileşimi kaolinitin aynıdır. Ondan farklı olarak bu mineraller monoklinal, kaolinit triklinal sistemde kristallenmektedir.

Kaolinit grubu mineraller elektron mikroskopta uzun çıkıntılar ve sık sık altı kenarlı yapraklar şeklinde görüldüğü ve yaprakların maksimum yatay uzunluğu (a,b eksenleri yönünde) 0.3-4 mikron ve kalınlıklarının (c eksen yönünde) 0.05-2 mikron olduğu kaydedilmektedir. Bu yüzden polarizon mikroskopta incelenmesi güçtür. İyi kristalli kaolinit ile nakrit, dikkit, serisit ve montmorillonit mikroskopta birbirinden ayrılabilir. Kaolinitin sönme açısı 13.5, dikkit optik pozitif ve sönme açısı $14^\circ - 20^\circ$; nakrit optik negatif ve sönme açısı büyüktür. Montmorillonit ve serisit kırma indisleri kaolinit grubundan büyüktür. Klivajı ise (001) mükemmeldir.

Kaolinit grubu minerallerde, ünite tabakalarının a ve b eksenleri istikametinde devamlı ve c eksen istikametinde de ünitelerin üst üste istiflendiği tespit edilmiştir ve her bir ünitenin kalınlığı 7 angstrondur.

Kristalde komşu üniteler, tetraeder tabakasının oksijen ve oktaeder tabakanın hidroksil yüzeyi üzerine gelmekle birlikte, üniteler hidrojen bağlar ile oldukça sıkı bağlanmıştır, bu kaolinitin aynı zamanda klivaj planıdır. Bu yüzden kaolinit grubu minerallerin klivajı diğer bazı kil mineralleri kadar kolay değildir. Çünkü onların oksijen yüzeylerindeki bağlar hidrojen bağ değildir ve kaolinit bu yüzden suda onlar kadar küçük parçalar şeklinde dağılmaz

Literatürde iyi kristalli kaolinitten başka zayıf kristalli kaolinitin mevcudiyeti de kaydedilmektedir. Murray and Lyons 1956'da X-ışınları incelemelerinde, Brindly ve Rabinsan 1946, Range 1969'da çeşitli yerlerde kaolinitin dizilimindeki benzer değişimleri bulmuşlardır. Kaolinitin en düzenli oluşumları çoğunlukla hegzogonal ya da yarı hegzogonal kristalli oluşumlardır. Zayıf kristalli kaolinitler iyi kristalli kaolinitlerden daha küçük tane hacminde olduğu ve alüminyum yerine az miktarda titan ve demirin aldığı ileri sürülmüştür. İyi kristalli kaolinit ile zayıf kristalli kaolinit karışımları "flint" killeri olarak da adlandırılmıştır. İngiltere'nin ateş killeri (fire clays) böyle zayıf kristalli killerdir. Zayıf kristalli kaolinitlerde, alüminyum yerini demirin alması ile chamosit ve kaolinit arasında geniş bir karışım dizisi meydana gelir.

Silisçe zengin ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı bir hayli yüksek olan kaolinit mineralleri "Anauxit" olarak adlandırılmıştır. Bu tip materyalin kaolinit ve kuvars karışımı olduğu saptanmıştır

Anauxit'in kaolinit yapısında olduğunu, fakat çift silis tetraeder tabakası içerdiğine inanılmaktadır. Çift silis tabakasının boyutlarının ve özelliklerinin kaolinitin aynı olduğu ve bu yüzden X-ışınları incelemelerinde ve optik incelemelerde farklılık meydana gelmediği kabul edilmektedir. Kimyasal analizler, anauxitin silis içeriğinin ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının değiştiğini göstermiştir. Fransa'da $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.7$ olan böyle bir mineral tanımlanmıştır.

2.1.1.3 Halloysit Mineralleri

$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ve $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8.4\text{H}_2\text{O}$ gibi iki bileşimde bulunmaktadır. Az sulu şekli kaolinitin bileşim ve mineral yapısına benzer. Sulu halloysit ise kaolinit minerallerinden farklı olarak, birim hücreleri c eksen yönünde uzar, dilinimlerin a ve b eksenleri yönünde olduğuna inanılmaktadır.

Halloysitin sulu şekline sulu halloysit, veya endellit gibi isimler verilmiştir. Birinci formülde görülen az sulu şekline de metahalloysit denmektedir. Halloysit beyaz, yeşilimsi ve açık mavimsi renklidir, mavimsi yeşilimsi renkli taze numuneleri zamanla toz haline gelerek beyazlaşmaktadır. Sulu halloysit nispeten düşük sıcaklıkta(65°-75°C) tekrar eski haline gelmeyecek şekilde suyunu kaybeder metahalloysite dönüşür. Halloysitin tamamen suyunu kaybetmesi için 400 °C ye kadar ısıtılması gerekmektedir. Isıtılmış halloysitlerin ağırlık kaybı yaklaşık % 25'dir. Tekrar su alma özelliğini kaybetmemiş metahalloysite, tekrar su alarak hacimce bir gelişme görülür. Halloysitin tabii olarak nispeten düşük su içerdiğine ve sulu formun sonradan su alarak meydana geldiğine inanılmaktadır.

X-ışını incelemelerinde sulu halde halloysitin tabaka aralığının 11 angstron ve dehydrate halloysitin tabaka aralığının 7.2 angstron olduğu tespit edilmiştir. Aradaki 2,9 angstronluk fark ara su tabakasının kalınlığı olarak düşünülmektedir.

Halloysit kristalleri elektron mikroskopta lif ve çubuk şeklinde izlenir. Bu lif ve çubukların aspest liflerinden farklı olarak içi boş tüflerden meydana geldiği saptanmıştır.

2.1.1.4 Smektit Grubu Mineralleri

Evvelce mantmorillonit grubu olarak adlandırılan smektit grubunun mineralleri çok küçük kristal taneciklerinden meydana gelir. Bu yüzden bu minerallerin kristal yapıları, X-ışınları ve elektron mikroskop incelemelerinden sonra belirlenebilmiştir.

Silika-alümina-silika tabakalarından meydana gelen birimler arası bağların çok zayıf olması sebebi ile grubun mineralleri mükemmel klivaja sahiptir. Yoğunluk 2-3, sertlikleri ise 1-2 dir.

Smektitlerin göze çarpan yapısal özelliği, ünite tabakaları arasına su ve organik maddeler gibi polar moleküller alabilmesidir. Bunlar kristal hücrelerinin c eksenini istikametinde genişlemesine sebep olur. Üniteler arasındaki polar moleküller tabakası, halloysitten farklıdır.

Dehydrate montmorillonit in c eksenini uzunluğu silikat tabakaları arasındaki değişebilir katyonların büyüklüğüne bağlıdır. Normal şartlarda, Na gibi değişebilir katyon ile bir molekül kalınlığındaki su tabakası olan montmorillonitin c eksenini uzunluğu 12.5 angstron, Ca⁺⁺ katyonu ve iki molekül su tabakası kalınlığında ise c

ekseni 15.5 angstrondur. Tabakalar arası polar moleküllerinin hepsinin tabakayı terketmesiyle tamamen çöken montmorillonit yapısına, tekrar genişleyebilme özelliği kazandırmak zor ve imkânsızdır.

Yapıda meydana gelen bazı yer değiştirmeler göz önüne alınmaksızın teorik formülü $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}$ (tabaka arası su) ve tabaka arasında yer alan su diğer polar moleküller dikkate alınmaksızın teorik bileşimi %66.7 SiO_2 , %28.3 Al_2O_3 ve %5 H_2O 'dur. Smektit grubu minerallerin bileşimi yapı ağındaki temel unsurlarda meydana gelen bazı yer almalar sebebi ile teorik bileşiminden farklıdır. Oktaeder tabakadaki bütün alüminyum yerini magnezyum aldığında, bu mineral “saponit” olarak adlandırılmıştır. Eğer alüminyum yerini tamamen demir almışsa ise mineral “nontronit”, şayet çinko almış ise mineral saukonit olarak adlandırılır. “Hektorit” mineralinde ise alüminyum yoktur ve magnezyum yerine lityumun almasından meydana gelir. Montmorillonitteki alüminyum diğer atomlarla yer değiştirebilir ve yeni türler oluşur.

Montmorillonit, Saukonit yaprak şeklinde eş boyutlu çok ince ünitelerden meydana gelir. Nontronit, Saponit, Hektorit iğne şeklinde uzun mineraldir.

2.1.1.5 İllit Mineralleri

İllit minerallerinin yapı özellikleri genellikle mika minerallerinin yapılarına benzer. Bu yapı iki silis tetraeder tabakası arasında yer alan bir alümina oktaeder tabakasından ibarettir. Mikalarda, ünite tabakalarının a ve b eksenleri yönünde büyümeleri sınırlı değildir ve büyüme birkaç mm' den birkaç cm' ye kadar olabilir. Ünitelerin c eksen istikametinde kalınlığı 10 angstrondur.

Birim ünitenin tetraederlerin silis alüminyum ile oktaederdeki alüminyum demir ve magnezyum ile yer değiştirir ve kristal hücresinde birim ünite sayıları ve düzenlenmeleri değişerek, değişik mika mineralleri meydana gelir.

Mika minerallerinde, oktaeder ve tetraeder tabakalarda Si^{+4} ve Al^{+3} yerine daha küçük değerlikli atomların almasından meydana gelen şarj eksikliği K^+ iyonları tarafından dengelenir. Potasyum bağları kuvvetli olduğundan mikalarda, ünite tabakaları arasında herhangi polar moleküller giremez ve bu sebeple, bu minerallerde bir hacim büyümesi meydana gelmez. Ayrıca illit mineralindeki K^+ iyonu diğer katyonlar ile Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , ve $(\text{H}_3\text{O})^+$ ile yer değiştirir. Bu sebeple K_2O içeriği % 8–10 arasında olup iyi kristalli mikalardan azdır.

İllitin teorik formülü, $K_{1-1,5} Al_4 (Si_{7-6,5} Al_{1-1,5}) O_{20}(OH)_4$, illit kristallerinin tane boyutu 0,1-0,3 mikron kadardır ve bazı iri kristaller dışında normal polarizon mikroskopta görülmez, smektite göre şişmez ve K ihtiva eder. Yoğunluğu 2.6-2.9 olup, sertliği 1-2 arasında değişmektedir. Rengi beyaz ve pembemsidir. Elektron mikroskobunda ise, illit kristalleri çok küçük ve kaolinite göre daha az gelişmiş olup, ufak yassı levhacıklar veya düzensiz topluluklar halinde görünür.

Potasyum mikadan az, su ise mikadan fazladır. Bu nedenle bunlara “Hidromika” da denmektedir.

2.1.1.6 Vermikülit Mineralleri

Vermikülit'in yapısı trioktaedral mika veya talk'a benzer. Kristal ünitesi, iki silis tetraeder tabakası ve aralarındaki oktaeder tabakasından meydana gelir. Teorik formülü, $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$, olan talk'tan farklı tetraeder tabakadaki silisin bir kısmı Al^{+3} ile yer değiştirmesidir. Vermikülitin kation değiştirme kapasitesi smektitinki kadardır ve bazen daha büyüktür. Vermikülit in tabi olarak bulunan Mg^{++} ve Ca^{++} gibi değişebilir kasyonları Na, K, Rb, Cs, Ba, Li, H^+ ve NH^4 kasyonlarla değiştirilebilir. Vermikülit, smektitten daha az organik madde absorbe eder.

Vermikülit ile kloritin gözle görünür iri mineralleri birbirine benzer. Mikroskopta polarizasyon renkleri ile ayrılabilirler. 110 °C kadar ısıtılmış kloritin X-ışını difraksiyonu 14 angstron, vermükülitin 11.6 angstrondur. Ancak bu tip vermikülitin çok çabuk su aldığı göz önünde tutulmalıdır. Ayrıca kloritin iyon değiştirme özelliği yoktur. Yeşil, sarı ve kahverengi olan vermikülit mineralinin yoğunluğu 2,5 sertliği ise 1.5'dir.

2.1.1.7 Klorit Mineralleri

Klorit mineralleri talk, serpantin, siyah mika ve Mg-Fe'li kil mineralleri arasında bir bileşime sahip olup, bu mineraller ile birlikte bulunur.

Klorit grubu minerallerin yapısı, mika ve brisit tabakalarına benzer tabakaların ardalanmasından meydana gelir. Mikaya benzer tabakalar trioktahedraldir ve genel bileşimi $(OH)_4(SiAl)_8(MgFe)_6O_{20}$, Brusit'e benzer tabakaların genel bileşimi $(OH)_{12} (Mg ,Al)_6$ 'dır .

Klorit ünitelerin c eksenı yönünde kalınlıkları 14 angstron olarak tespit edilmiştir, c eksenı yönünde birbiri üstüne istiflenen tabakalar arasında herhangi bir değişebilir

katyon veya polar molekül bulunmaz. Bu tabakalar arası zayıf mekanik bağlar bulunduğu kabul edilir. Kaolinit minerallerin de ünite tabakaları arasında ki bağlar da mekanik bağdır.

Klorit minerallerinin klivajı mükemmel olup, yoğunlukları 2,6-3,3, sertlikleri 2-3'dür. Renkleri ise yeşil, sarı, beyaz, kırmızı, pembe, kahverengi ve renksizdir.

2.1.1.8 Sepiolit-Paligorskit-Attapulgit Mineralleri

Elektron mikroskopta lifli yapı gösteren kil mineralleridir. Bu minerallerde ortadaki alüminyum veya magnezyum oktaederleri ile kenarlardaki silis tetraederlerin koordinasyonundan meydana gelir. Bu minerallerin yapı elemanları, amfibollerde olduğu gibi c eksenine paralel olarak çift sıra halinde dizilerek uzun zincirler meydana getirir. Silikat zincirlerindeki zayıf oksijen bağları sebebi ile (110) yüze yine paralel iyi klivaja sahiptir. İdeal bileşim formülü $(OH)_4(OH)_2Mg_5Si_8O_{20}$ dir. Silikat zincirinin boşluklarındaki 4 molekül su düşük sıcaklıkta yapıyı terkeder. Kuru numuneler suya atıldıklarında terkedilmiş suyu tekrar bünyelerine alır.

X-ışınları difraksiyon analizlerine göre bunlar monoklinal hücre yapısına sahiptir. Bu minerallerin dış görünüşleri kağıt veya karton gibidir. Yoğunlukları 2.27-2.32 olarak hesaplanmıştır.

Paligorskit numunelerinin muhtelif analizleri bunların % 6.82-15.44 Al_2O_3 , %0.87-3.8 demir içerdiğini gösterir. Paligorskit genel olarak smektit grubu mineraller ile birlikte bulunur. Sepiolit minerali diğer minerallerden ufak farklılıklarla ayrıldığı ileri sürülmektedir. Sepiolitin teorik bileşim formülü $Si_{12}Mg_9O_{30}(OH)_4 \cdot 6H_2O$ dur. Ortorombik hücre yapısında olduğu kabul edilmektedir. Mineral herhangi bir iyon değişme özelliği yoktur. Kuru numuneleri suya atıldığında çok miktarda su emer. Genellikle beyaz renkli olan sepiolit yaş iken çok yumuşaktır kuruyunca bir hayli sertleşir.

Hesaplanan kuru yoğunluğu 2.0-2.2'dir.

2.1.1.9 Karışık (Karma) Tabakalı (Mixed-Layer) Kil Mineralleri

Karışık tabakalı yapıya sahip killerin incelenmesi ve tayini zordur. Ancak X-ışını incelemeleri böyle yapıların tayinine imkân vermiştir.

Birçok killi maddeler, birden çok kil minerallerinin karışımından meydana gelir. Bu gibi karışımlarda kil mineralinin tane boyu ve geometrik şeklinde bir değişme

yoktur. Karışık tabakalı kil mineralleri, tabaka yapılı ünitelerin her bir tabakası farklı kil minerallerinden meydana gelir. Bu tip ünitelerde birkaç silis tetraeder ve oktaeder tabakasının bulunması sebebiyle bu ünitelerin kalınlıkları diğer killerden çok büyüktür.

Karma yapıların farklı iki tipi vardır: (1) Farklı tabakalar c eksenine boyunca düzenli bir şekilde istiflenmiştir. Örneğin klorit, mika ve brunit tabakalarının düzenli ardalanmasından meydana gelen düzenli karma tabakalı mineraldir. Böyle yapılar, bileşimi meydana getiren tabakalara benzemeyen ayrı özelliğe sahiptir ve bunlar ayrı cins olarak tarif edilir. (2) Düzensiz karma tabakalı yapılar, bunlar genellikle illit, montmorillonit, klorit ve vermikülitin karma tabakalarıdır. Böylece meydana gelen kil mineralleri belki illitin ve kaolinitin karışımı olarak tayin edilebilir.

Kararsız özellikte olan bu tabakaların sonradan tesadüfen karışmasından meydana gelen bu minerallere özel bir isim verilemez ve tabakaların karışımı olarak isimlendirilir.

2.2 Killerin Genel Özellikleri

2.2.1 Killerin Mineralojik Özellikleri

Killer plastik olan ve plastik olmayan unsurları ihtiva ederler. Plastik olanlar kaolinit ve montmorillonit grubu kil mineralleri, plastik olmayanlar ise kalsit, kuvars, feldspat ve mika gibi muhtelif minerallerdir. Birinci gruba girenler ateşe dayanıklı, ikinci gruba girenler ise eritken özelliktedir. Seramik hamurlarında terkip sorununu çözmek için killerin mineralojik bileşim yüzdesini bilmek faydalıdır. Bazı hallerde plastik olan ve olmayan unsurların özel metotlarla birbirlerinden ayrılması gerekebilir, özellikle kil mikalarının pres altında dizilişi, kuruma ve pişme zayıflığını artıran en önemli faktördür.

Kil minerallerinin kristal yapıları, fiziksel-kimyasal özellikleri, değişik disiplinlerde uygulamaya yönelik çalışmalara konu olmaları ve araştırma teknikleri yönünden diğer makroskopik minerallerden farklı olması jeoloji, kimya, fizik, matematik, seramik, arkeoloji, inşaat, çevre, malzeme bilimi ve toprak gibi çeşitli disiplinlerdeki araştırmacıları bir araya getirmektedir. Bu birlikteliğin doğal bir sonucu olarak bilgi alışverişinin disiplinler arasındaki olası sınırları aşarak yayılması, kil ve kil minerallerinin ortak bir araştırma platformuna dönüşmesini sağlamıştır. Şekil 2.3



Şekil 2.3 : Kil Mineralojisinin diğer disiplinlerle ilişkisi

2.2.2 Killerin Kimyasal Özellikleri

Kimyasal analizlerde killerin genellikle Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , K_2O ve Na_2O yüzdeleri tespit edilir. Saf killerin bileşenlerinin analizlerle tespit edilen yüzdeleri ile incelenen numuneden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak kil mineral cinsi tayin edilebilir. Saf kaolinitte $SiO_2/Al_2O_3=1.3$ civarındadır. Bu orandan daha küçük değerler, numunenin gipsit ve benzer alüminyum oksitler, daha büyük değerler ise diğer killeri ve serbest kuvars varlığını ifade eder. Ateş zaiyatında fazlalıklar numunenin organik madde, CO_3 , SO_4 gibi uçucular içerdiğini gösterir. Toprak alkali ve oksitlerin %1 den fazlası ise killerde mika, feldspat ve alkali bulunduğunu gösterir.

Kimyasal analizlerden veya uygulanan diğer kimyasal testlerden, hesap yolu ile incelenen numunenin kil ve kil olmayan mineralleri tespit edilebilir. Kimyasal analizler ile numunelerin endüstriyel özellikleri de tespit edilir Al_2O_3 değeri % 20–40 arasında değişir. Bu tenor ince seramik killlerinde düşük, refrakter killerde yüksektir. % 20 den daha düşük değerler fazla kumlu killerde, % 40 tan daha yüksek değerler ise boksitleşmeye başlayan kil ve kaolinlerde görülür. Fe_2O_3 oranı ince seramik killlerinde % 1’ in, diğer killerde ise % 3’ ün altında olmalıdır, aksi halde killerin pişme rengi ve ateşe dayanıklılığı bundan zarar görebilir. Bu konuda en mühim husus Fe_2O_3 tenöründen ziyade, bunun homojen bir halde bütün kilin bünyesine dağılmış olmasıdır. Fe_2O_3 tenoru son derece düşük olan beyaz kaolinitik

killer, içlerine dağılmış olan az miktarda pirit kristalleri yüzünden kullanılmaz hale gelebilirler. SiO₂ tenorunun çok yüksek olması, kilde serbest kuvars bulunduğunu gösterir. Bu takdirde kuvarsın ince veya iri taneli oluşu önemlidir. SiO₂ tenoru refrakter killerde ve boksitleşme gösteren kaolin ve kaolinitik killerde çok düşüktür. Toprak alkali-oksitlerin oranı % 1 in altında olmalıdır. Fazlası kalker, dolomit, anortit ve montmorillonit grubu kil minerali bulunduğuna işaret eder.

Alkali-oksitlerin oranı da % 1' in altında olmalıdır. Fazlası killerde mika, feldspat, alkali tuz bulunduğunu gösterir. Bu da ateşe dayanıklılığı azaltır ve killerin filtreli preslerde süzme işlemini güçleştirebilir. Fakat kil mikalarının plastisiteyi artırmak gibi faydalı tarafları da vardır.

Tablo 2.4 : Çeşitli kil minerallerinin kimyasal bileşimleri

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	TOPLA M
Kaolinit	46.90	37.40	0.66	0.27	0.29	0.84	0.44	0.18	12.95	99.92
Nakrit	44.75	39.48	0.53	0.19	0.13	0.34	0.22	-	14.40	100.94
Dikit	46.86	37.12	1.43	0.09	0.22	0.60	0.07	0.51	12.99	99.89
Halloysit	44.75	36.94	0.31	-	0.11	0.60	-	-	17.42	100.01
Anauxit	54.32	29.96	2.00	0.14	0.32	-	0.37	-	12.64	99.75
Nontronit	40.54	5.19	31.63	0.06	1.92	0.24	0.14	-	20.75	100.47
Klorit	31.44	17.62	-	37.64	-	-	-	-	13.19	99.89
Proklorit	23.69	21.26	26.52	17.60	3.22	-	-	-	7.63	99.92
Sepiyolit	52.50	0.60	2.99	21.31	0.47	-	-	-	21.27	99.14
Atapulgit	57.85	7.89	2.82	13.44	0.30	0.08	0.53	-	16.95	99.86

Kaynak: H.Hüseyin Tanışan-Zeliha Mete, Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, 1985

Killerin bileşimine giren bazı bileşikler killere olumsuz yönde tesir eder. Bu özellikler şunlardır:

1)- Serbest Silis:

- a- Plastikliği azaltır,
- b- Kuruma ve pişme esnasında küçülmeyi azaltır,
- c- Taneler iri ise kırılma mukavemetini azaltır,
- d- Birçok hallerde refrakterliği azaltır.

2)- Alüminyum Bileşikler:

- a- Plastik almayan alüminyum bileşikleri kilin plastikliğini azaltır,

b- Kilin refrakterliğini artırır.

3)- Alkali Bileşikler:

a-Çözünebilir tuzlar refrakterliği azaltır, bazıları ise plastikliği artırma eğilimindedir,

b-Alkalin ihtiva eden minerallerin çoğu plastik değildir. Bu sebeple kilin kuruma küçülmesini azaltırlar, kuruma işlemlerini kolaylaştırırlar.

4)- Kalsiyum Bileşikler (Mermer, Kalsit vs.):

a-Vitrifikasyon ve refrakterlik ısınısını düşürürler,

b-Düşük ısıda kalsiyum bileşikleri kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumasını kolaylaştırır,

c- Kırmızı rengi ağartabilir,

d- Kireç havadaki nemi absorbe edebilir,

e-CaSO₄ adi tuğla ve iyi kaliteli kaplama tuğlalarında en sık rastlanan çiçeklenme sebebidir.

5)- Demir Bileşikleri:

a- Pişme rengine tesir eder.

b- Kilin refrakterliğini azaltabilir,

c- Eriyebilen demir bileşikleri mamul madde üzerinde çiçeklenmeye sebep olur.

d- Pişmiş kil üzerinde görülen bariz demir lekeleri oluşturulabilirler.

6)- Titan Bileşikleri:

a-TiO₂ renge tesir eder,

b-Alüminyumla birlikte erime noktasını yükseltirler.

7)- Organik Maddeler: Killerin organik madde miktarlarındaki artışın getirdiği önemli problemlerden birincisi seramik ürünlerindeki Black Core olayıdır. Blok pişirimlerde bisküvilerde görülen göbekenme de bu olumsuzluklardan etkilenmenin bir sonucudur. Black Core görülen seramiklerde, olayın şiddetine bağlı olarak; sırda delikler, bünyede şişlikler, deformasyon eğilimi ve kırılabilirlik gibi problemler ortaya çıkar. Yetersiz oksidasyon dolayı organik maddelerin tümünün yanmayı bu sorunların oluşumuna ortam hazırlar.

8)- Sülfat: Daha çok piritten gelen sülfat kirlenmesi büyük oranda eleklerle tutulur. Ancak çok ince partiküller halinde de olsa bünyeye girebilen bu safsızlıklar seramik ürünlerinin tek ya da çift pişirimlerde sır yüzeyinden görülen siyah noktalar meydana getirirler. Bazen iri delikler oluştururlar. Bu deliklerin dibinde yine o siyah noktacıklar görünür. Çeresi, kil ocaklarının çok iyi etüt edilerek pirit içeren bölümlerin posa olarak atılması, çıkarılmış olan maddenin ise iyi ayıklanmasıdır (Erdoğan,1989).

2.2.3 Killerin Fiziksel Özellikleri

2.2.3.1 Plastiklik

Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içerisinde levhacıklar üst üste birikmiş paketler halinde bulunur. Su ile çamur yapıldığında su levhacıklar arasında girer. Çamur bir taraftan basıldığında levhacıklar birbiri üzerinde kayarak verilen şekli alır. İki cam levha ıslatıldığında nasıl birbiri üzerinde kayarsa killerde öyle kayar. Islak olan iki cam levhayı birbirinden ayırmak nasıl güç ise kil levhaları da aynen böyle olup sağlamlık kazanırlar. Bu özellik killerin sanayide geniş ölçüde kullanılmasının en önemli sebebidir. Killerin plastikliği kili işlenebilir bir çamur haline getirmek için verilmesi gereken su miktarı ile tayin edilir. Kil çamur oluncaya kadar ne kadar su emerse o kadar plastiktir. Kaolinitik killer ve ince seramik killeri genellikle az plastik, bağlayıcı killer ise çok plastiktir. Refrakter killerde ve şifertonda plastisite asgari bir seviyeye, bentonitik killerde ise azami bir değere ulaşır. Killerin plastisitesi ihtiyaca göre suni olarak azaltılabilir veya çoğaltılabilir. Killerin plastisite suyu genellikle % 15 ten az ve % 40 tan fazla olmamalıdır.

2.2.3.2 Yağlılık ve Yağsızlık

Plastikliği çok iyi olan killere yağlı kil denir. Bu kil parçalarının yüzeyleri hafifçe parlak, yağlı gibi olur. Yağlı killerin yoğrulma suyu yüksek olur. Fazla su alırlar ve güç açılırlar. Böyle killerin su içinde kendi halinde şişip açılmaya terk etmekten ziyade, mekanik bir şekilde su içinde parçalanmaya uğratmak daha kolay olur. Yağlama killerin bağlama kabiliyeti yüksek olur ve plastik olmayan madde taneciklerini sıkıca tutar. Şüphesiz yağlılığın yanında böyle bir kilin pişme rengi,

ateşe dayanıklılığı porozite durumu da arzu edilen seviyede olursa kullanılması mümkün olur.

Yağsız killer ise, bunlar yağlı killere nazaran tamamen eksi özellikler taşırlar. Örneğin, bir kil parçasının yüzeyi parlak ve kaygan olmayıp pürüklü bir görünüştür. Suda çabuk açılıp dağılırlar. Az su kaldırır ve özsüzdürler. Bağlama özelliği zayıftır. Çünkü birçok kum taneciğini bağlamıştır. Yüksek ısılarda ancak sinterleşmeyle yaklaşır. Kırılganlığa karşı dayanıklılık kazanırlar. Döküm kabiliyetleri yağlı killere kıyasla çok iyidir.

2.2.3.3 Kuruma ve Küçülme

Killer, kuruma ve fırında kızdırma esnasında küçülürler. Buna seramikte kuruma veya pişme küçülmesi, her iki küçülmeye birden toplu küçülme denir ve % olarak ifade edilir. Kuruma küçülmesi fiziksel, pişme küçülmesi kimyasal bir olaydır.

Kuruma, önce kil kristallerinin etrafını sarmış olan çevre suyunun, sonra kil bünyesindeki gözenek ve higroskopik suyun uçması sonucu meydana gelir. Çevre suyunun uçmaya başlamasıyla kuru küçülme olayı da başlamış olur. Ancak bu suyun buharlaşması homojen şekilde olmalıdır, aksi halde mamul maddelerin içinde bazı yerler kurur, bazı yerler ıslak kalır. Bu sırada iç gerilmeler meydana gelir. İç gerilmeler kil mamulünün mukavemetini aştığı anda çatlama izlenir. Bu nedenle seramikte kurutmanın büyük önemi vardır. Kurutmanın devamı halinde kuru küçülme olmaz. Çünkü çevre suyu buharlaştıktan sonra küçülme durur ve kristaller birbirine dayanır. Ancak bu birbirine dayanmış kristaller arasındaki boşluklarda kalan bünye suyu 110–120°C' da büneyi tamamen terk eder.

Pişme küçülmesi ise, kil mineralinde kimyasal bir reaksiyon sonucu bağlı bulunan kristal suyu vardır. İşte bu su fırında kompozisyonun bozulmasıyla açığa çıkar ve gider. Böylece geriye kalan katı tanecikler birbirine daha çok yaklaşır, küçülür.

Kuruma küçülmesi, çevre suyuna bağlıdır. Fazla su kaldıran ince taneli killer, fazla küçülür. Pişme küçülmesi ise kil mineralinin cinsine, mineral yapısına bağlıdır.

Kuruma ve pişme küçülmeleri toplamı refrakter killerde % 12 nin altındadır. Kuruma küçülmesi % 6 civarındadır. Ancak killerin çok ince taneli oluşu ve humus ihtiva etmeleri bu rakamları değiştirebilir. Karbonat için de aynı şey söylenebilir. Şamot imalinde dış yüzeyin erken sinterleşip gözeneklerin tıkanması üzerine, killerde

mevcut organik maddelerin yanıp uzaklaşmadığı görülür. Bu bakımdan şamot killerin analizine önem verilmelidir. İnce seramik killerin de, bol miktarda bulunan kuvarstan dolayı pişme küçülmesi % 2–3 e kadar düşebilir, hatta negatif değerler bile gösterebilir.

2.2.3.4 Kuru Mukavemet

Killer kurudukça kırılmaya karşı mukavemet gösterirler. Bunun sebebi levha halindeki taneciklerin üst üste bulunması ve aralarında bir çekim kuvveti olmasından ileri gelir.

Kuru mukavemette etkili olan faktörleri:

- 1)- Yağlı killerin kuru mukavemeti yağsız killere oranla daha yüksektir. Bu sebeple istenilen seviyedeki mukavemet için mamul maddeye plastik olmayan seramik hammaddeler karıştırabilir.
- 2)- Killerin tane büyüklükleri belirli oranda karışık olmalıdır. Çünkü aynı büyüklükteki kil taneciklerinin kuru mukavemeti daha azdır.
- 3)- Kuru mukavemete etki eden başka önemli faktörde kilin kuruma süresi ve sıcaklığıdır. Düşük sıcaklıkta veya yetersiz bir kurutma ile kurutulan killerin dirençleri az olur. Ayrıca kurutmadan sonra bekleyen kuru malzemenin havada aldığı rutubet mukavemeti azaltır.
- 4)- Şekillendirme yöntemi de kuru mukavemeti etkiler. Yaş olarak (örneğin döküm yolu) şekillendirilen killer, normal koşullarda kurutulduklarında, plastik ve kuru şekillendirilen (örneğin presle basılan tablet halindeki) killere oranla daha büyük bir kuru direnç gösterir.

Düşük mukavemet tek pişirim ve blok pişirim yapılan seramik mamullerinin üretim hallerinde sıkıntı yaratır. Çünkü mukavemet düşüklüğü laboratuvar testlerinde kgf/cm^2 , olarak belirgin bir şekilde ortaya çıkmamış olabilir. Hatta kırılma dayanımının artması şeklinde belirebilir.

Blok pişirimlerde massenin, genleşme ve küçülmeler sırasında gösterdiği çalışmaya mukavemetinin yetersizliği nedeniyle uyum sağlayamaması, bu hatadan kaynaklanan pek çok problem meydana getirir.

Tek pişirimlerde ise bu zayıflıklar sırlama hatalarındaki aplikasyonlar ve ham sır Üstü dekorasyonlar esnasında kırılıp dökülmelere neden olur (**Bank, 1992**).

Kuru mukavemeti 20 kg/cm² nin üzerinde olan kaolinitik killerden yapılan ince seramik mamulleri genellikle kurutma, istif, nakliyat, sırlama ve boyama işlemlerine dayanıklıdır. Bu dayanıklılık killerin tane inceliği azaldıkça ve plastisitesi yükseldikçe artar.

2.2.3.5 Pişme Rengi ve Ateş Kaybı

Killer doğada beyaz, sarı, gri, kırmızı kahverengi ve siyahımsı renklerde olabilir. Ancak bu tabii renkler, killerin fırında pişmesi esnasında tamamen değişir, örneğin kahverengi, gri hatta siyah renkli bir kil piştikten sonra beyaz olabilir. Çünkü bu koyuluk içersindeki kömür ve organik maddelerden ileri gelir. Killere pişme sırasında renk veren husus ihtiva ettikleri yabancı maddelerdir. Bu yabancı maddelerin başında demir bileşikleri gelir. Kilde 3 değerlikli demir bileşikleri varsa miktarına göre san-kırmızı veya koyu kırmızı renk verir. 2 değerlikli demir bileşikleri gri, koyu gri ve siyah renk verir. Fırın atmosferinin oksidan veya reduktif oluşuna göre de pişme renkleri değişebilir. Mesela demir bileşiklerinden ileri gelen renklilik oksidan pişme atmosferinde koyu sarı ise, reduktif atmosferde beyaza yakın açık bir renkte pişer. Mangan ve titan bileşiklerinin mevcudiyeti, demir renklendirmesini daha da artırır. Özellikle demir yanında titan bulunmasıyla, demir ve titanın birlikte teşkil edecekleri çift oksit Fe₂O₃-TiO₂ (Spinel) hali demir oksidin tek başına vereceği renkten çok daha iyi ve koyu renk vericidir. Ayrıca killerin pişme sırasında sinterleşmesi ilerledikçe renk şiddeti artar.

İnce seramik mamullerinde pişme rengi çok önemlidir. Bilhassa saydam sır taşıyan porselenlerde beyaz yanırlı kaolin ve kaolinitik kil kullanılması gereklidir. Renkli sır kullanılan mamullerde bile pişme renginin açık sarı ve griden daha koyu olmaması istenir. Aslında killerin içinde bulunan ana maddeler, yani kil mineralleri feldspat, kuvars ve CaCO₃, temiz beyaz renkte pişerler. Buna rağmen bembeyaz pişen bir kil son derece nadirdir. O halde en az kirlenmiş killeri arayıp bulmak mümkünse kirliliklerinden temizlemek ve uygun bir atmosferde pişirilerek, beyaz bir seramik elde etmek demektir. Ancak bunların tersine renkli seramik masseleri ise, masse içersine bazı metal oksitlerin ilave edilmesiyle hazırlanır. Bu sebeple bu oksitlerin masseye haricen katılmak yerine bünyesinde bu oksitleri ihtiva eden killeri kullanmak daha iyi netice verir. Çünkü bu killerdeki oksitler çok ince ve homojen olarak dağıldıklarından renk o kadar homojen olur

Ateş kaybının normalin üzerinde bulunmasında killerin karbonat, organik madde ve montmorillonit ihtiva etmelerine bağlıdır(Tanışan ve Mete,1986, Tolon,1973).

2.2.4 Ateşe Dayanıklılık ve Sinterleşme Özellikleri

Kuvars, feldspat, demir oksit, kalker ve koloit unsurlar bakımından zengin olan bazı killer 900°C civarında sinterleşirler.

Bazı killer ise 1000°C ye kadar normal ve beyaz yanışlı oldukları halde, 1050–1100 °C arasında feldspatların erimeye başlaması ile büyük değişikliklere uğrarlar, ince seramiğin pazu dallarında 1300°-1400 °C ye kadar erime olmamalıdır. Killerde erime derecesi ile sinterleşme derecesi arasında belli bir mesafe olmalı, bu mesafeyi daraltan karbonat gibi unsurlar bulunmamalıdır. Refrakter killer ise SK 26=1580°C ye kadar ateşe dayanıklı olmalıdırlar. Ancak bu ve yukarıda sayılan diğer teknolojik özellikler ocaklardan çıkan hammaddede değil, bu hammaddenin kullanıldığı terkiplerde aranır. Laboratuarlarda ise, analizler genellikle tüvenan cevher üzerinden yapıldığından, neticeler bu durum göz önüne alınarak tefsir edilmelidir.

2.2.5 Killerin Termik Özellikleri

Killerin pişmesi sırasında kendi bünyelerinde meydana gelen endoterm ve ekzoterm reaksiyonlar diferansiyel termik analizlerle tespit edilir. Pişme sırasında meydana gelen hacim değişimleri ise dilatometri analizleri ile grafik olarak gösterilebilir. Dilatometri ve DTA eğrileri killerin mineralojik bileşimleri hakkında bir fikir verdikleri gibi onların hangi dereceler arasında kurumaya ve pişmeye karşı hassas olduklarını da gösterirler (Şek. 7 ab). Kil havzalarının çeşitli yerlerinden alınan numunelerin dilatometri ve DTA eğrilerini incelemek ve görülen ayrılıkların jeolojik izahını yapabilmek son derece faydalıdır. Bu konuda termogravimetri gibi diğer testlerden de faydalanılabilir.

2.2.6 İmalat Özellikleri

Killerin depolarda çabuk kuruması, kolay kırılıp parçalanması, az bir emekle süspansiyon haline getirilmesi, filtreli preslerde çabuk süzülmesi, normal plastisite verilen çamurun tornada ve ağır basınç altında çok fazla yumuşamaması, preslenme sırasında kil miktarlarının tabakalar halinde dizilmemesi, gaz neşri ve gerilim farkının sır hatalarına yol açmaması, kilin şekillenme ve işlenmesinin kolay olması ve icabında döküm kabiliyetinin bulunması, kuru mukavemetin fazla ve

sinterleşmenin istenilen derecelerde olması gibi hususlar fabrikasyon sırasında killerde aranan özelliklerdir.

Killere tesir eden faktörler

Aşağıda beş grupta toplanan faktörler killerin hususiyetlerine tesir eder:

1. Kil minerali bileşimi,
2. Kil olmayan mineral bileşimi,
3. Organik maddeler,
4. Yer değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması,
5. Doku.

Bir kil minerali tanımlanmadan önce bu faktörlerin bilinmesi lâzımdır.

Kili meydana getiren kil minerallerinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin hususiyetlerine tesiri bakımından son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir tesir husule getirir. Her kil çeşidinin farklı hususiyetleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır.

Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Meselâ, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killerinde zararlı maddelerdir. Kuvars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kâğıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir.

Organik maddeler münferit parçacıklar halinde killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarının sathlarında adsorbe edilmiş vaziyette olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya tesiri yapabilir.

Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştirebilen iyonların varlığı, büyük ölçüde, killerin kullanılma sahalarına tesir ederler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar. Hâlbuki bazı endüstriyel kullanmalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları lâzımdır. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pişme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Bazı kil malzemesinin özellikleri muayyen bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığıyla izah edilebilir.

Doku da kil malzemesinin hususiyetlerine tesir eden önemli bir faktördür. Killerde tanelerin tanelerle olan münasebeti şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kâğıt, kaplamada, dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışındaki bir değişiklik kilin hususiyetlerine tesir eder.

2.3 Killerin Sınıflandırılması

2.3.1 Bulundukları Yere ve Yataklarına Göre

Killer bulundukları ocağın durumuna göre primer ve sekonder kil diye ikiye ayrılır

1- Primer Killer: Yer değiştirmemiş, yani oluşumunu ana kayanın bulunduğu yerde tamamlamış ve orada kalmış olan killerdir. Kaolinler böyle bir kil çeşididir. Bu killerin başlıca oluşumu, asidik kayalar(granit, riolit, kuvars, diyoritler, vs.) içindeki çoğunlukla feldspatların, muskovitlerin ve diğer alüminyumca zengin silikatların yüzeysel ve düşük sıcaklıktaki hidrotermal alterasyonları sonucu oluşan ilksel kalıntı çökelleridir.

2- Sekonder Killer: Bu killer yağmur suları ile çözünüp, ilk oluştukları yerden sel ve akarsularla sürüklenip başka bir yerde biriken killerdir. Bu sürüklenme esnasında, sekonder killer ilk saf ve temiz durumlarını kaybederek özelliklerini değiştirirler. Araya kil minerallerinden başka bünyesinde kuvars, feldspat, mika gibi plastik özellik göstermeyen elementlerde girer. Fe bileşimleri, aragonit, dolomit, jips, rutil, mangan, oksitleri ve vivianit bulunur. Bu maddelerin hepsine birden genel isim altında "Empürüte" denir. Sürüklenme yolu boyunca iri kuvars ve ana kaya kalıntıları yollarda çöküp kalır, en ince taneli kil en uzak mesafeye gider, depo olur. Bu 9ınfa giren killerin tane incelikleri primer bir kil cinsi olan ham kaoline nazaran çok daha ince yapıdadır. Kat edilen uzun yol sebebiyle kaolinit minerali parçacıkları oraya buraya çarpmak suretiyle bir kere daha incelir. Tane inceliği ve uzun zaman ıslak bir vaziyette şişmiş bir halde kalması sebebiyle yapışkan ve bağlayıcı bir özellik kazanmıştır. Bu nedenle sekonder killer primer bir kil olan saf kaolene nazaran çok fazla plastik bir yapıdadırlar. Diğer taraftan sürüklenme bu cins killerde kirlenmeye yol açar. Başka Fe Mn ve Ca bileşikleri olmak üzere humuslu maddeler, kum vs. mineral tanecikleri gibi yabancı maddeler sel suları ile sürüklenip kil

mineralleri ile karışık olarak çöker ve depo olur. Böylece plastikliği, pişme rengi ve ateşe dayanıklılıkları farklı, çok çeşitli kil yatakları teşekkül etmiş olur.

Bu veriler ışığında killerin genel tanımlaması şöyle yapılabilir: Killer; ince taneli (0.053 mikron) yapıya sahip kil minerallerinden ve empürütelerden oluşmuş ve bazı değişebilen- iyonları içeren, belirli bir pH olan sulu iken yoğrulduklarında plastik özellik gösteren ısıtıldığı zaman devamlı sert hale geçen doğal, toprağımsı bir malzemedir.

Killer, belli ortam ve koşullarda yeraltı ve yerüstü suların veya termal eriyiklerin, granit, andezit, dasit porfir gibi volkanit taşları bozuşmaya uğratması (alterasyon) sonucu oluştuğu gibi yeraltı ve yerüstü suların etkisi ile bozuşması olan feldspatça zengin volkanik kayaların aşınması, taşınması ve çökmesi sonucunda kil yatakları oluşur. Bunların oluşumda tektonik ve epirojenetik olayların rolü büyüktür.

Kil çok eski çağlarda birçok amaçlar için kullanılmıştır. Çok önemli bir sanayi hammaddesidir. Bunun nedeni kilin ince taneli, inert bir birleşim olmasından, plastik olmasından ve bağlama özelliğine sahip olmasından ileri gelir. Bu özelliklerinden dolayı başta seramik sanayi olmak üzere diğer çimento, kâğıt, döküm, petrol arama ve rafinasyon, alüminyum eldesi, radyoaktif atıkların atılması, içki sanayi, ilaç ve kozmetik sanayinde killer kullanılmaktadır. Miktar olarak, en çok çimento sanayi kil tüketmektedir.

Seramik bünyesinde % 50 oranında kil kullanılmaktadır. Seramik bünyesindeki görevi, ateşe dayanıklı ve ısıtıldığında camlaşmamasından dolayı yine ısıtıldıkça sertleşmesi ve yoğrulduğunda kolay şekil alabilmesi, makinelenebilmesi gibi nedenlerle iskelet yapıcı olarak kullanılmaktadır.

2.3.2 Ticari Hammadde Olarak Kil Türleri

Kil minerallerinin az veya fazla oranda karışarak meydana getirdiği killer çok sayıdadır. Nedeni, kalabalık kil mineral ailesinin doğada beklenmedik şekillerde ve oranlarda bir araya gelebileceğidir. İnsanlar killerden Öylesine hızlı bir tempo ile yararlanmaktadırlar ki, bugün ad konmamış ince taneli bir birikim, şu veya bu şekilde kullanılabilirliği anlaşıncı yeni bir kaynak olarak ortaya çıkmakta ve isimlendirilmektedir. En önemlileri kaolin, seramik killeri, cinsleriyle refrakter killer, bentonitler, ağartma toprakları ve tuğla/kiremit üretiminde kullanılan adi killerdir.

2.3.2.1 Kaolin

Kaolin, başta granit ve diğer magmatik/volkanik kayaların yerlerinde bozuşmalarından oluşan, kaolinit ağırlıklı bir kildir.

Fiziki olarak toprağımsı yapıda; beyazımsı-yeşilimsi veya sarımsı renktedir. Erime derecesi 1760 °C'tır.

Kimyasal yönden, bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur. Sürüklenerek başka ortamlarda çökelmiş kaolinitlere de kaolin dense bile, bunlara başka mineraller karışmış olduğundan, birinci derecede önemli yataklar değildir. Gerçek kaolin yatakları, bozuşan magmatik/ volkanik kayaların bulunduğu yerlerde oluşmuş ve burada varlıklarını korumuş olanlardır.

Kaolinin bileşimindeki silikanın (SiO_2), % 46,54; alüminyum oksidin (Al_2O_3), %39,50; suyun (H_2O) ise % 13,96 nispetinde olması idealdir. Esas yapıcı elaman alüminyum silikattır. Bunun azalması halinde, bileşime az nispette demir, kükürt veya potasyum karışır. Potasyumun varlığı, ortamda bir miktar alunitin (K_2O) varlığı demektir ki, ısınma işleminde ateş kaybının artmasına yol açtığı için hiç istenmez. Yine de asıl arzu edilmeyenler demir ve kükürttür. Kükürt yine ateş kaybını artırmaktan öte, demirle birlikte hem seramiğin rengini bozmakta, hem de ısı işlemlerde başka istenmeyen kimyasal değişmelere yol açmaktadır.

Kaolinler kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilirler gibi alüminli silisli, demirli, kaolin şeklinde mineralojik bileşimine, yağlı, sert, döküm, yumuşak, plastik kaolin, refrakter kaolini şeklinde fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılabilirler. Kaolinin kullanım alanları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

Seramik alanında kullanılan kaolinler

Dolgu alanında kullanılan kaolinler (kağıt, plastik, tekstil, boya, cam)

Diğer sanayi dallarında kullanılan kaolinler (çimento, ilaç, kozmetik, deri, yağ)

Kaolinden seramik maddeler üretirken şekil verilmiş parçalar 200 °C da higroskopik suyunu kaybeder; 1000 °C da ise mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve silise (SiO_2) dönüşür. Seramik eşyayı oluşturan mullit içinde bir miktar silis te kalmış olur.

Mullit çok sert, fiziksel ve kimyasal tesirlere karşı dayanıklı ve yalıtıcıdır.

Burada not edelim ki, mullit bünyesinde duraylılığını koruyamayan silis sonradan vollastonite dönüşür.

Dünyada en büyük kaolin yatakları ABD, İngiltere ve Rusya'da yer alır.

Türkiye'deki kaolin yataklarının hemen hepsi hidrotermal kökenlidir. Nitekim Balıkesir/Sındırgı yatakları başlangıçta volkanik asıllı sedimanterler oldukları halde sonra onlar da hidrotermal alterasyona uğramışlardır.

MTA'nın belirlemelerine göre, Balıkesir/Sındırgı, Ayvalık, İvrindi, Gönen; Çanakkale/Çan; Giresun/Bulancak; Niğde/Aksaray, Eskişehir/Mihalıççık, Bursa/Kemalpaşa, Bilecik/Söğüt, Kütahya/Altıntaş, Gevrekseydi, Emet, Simav; Uşak/Karaçayır, Konya/Sağlık, Nevşehir/Avanos, Ordu/Ulubey, Trabzon/Araklı, Arsin, Rize/Ardeşen, Fındıklı, Kayseri / Felahiye, İstanbul / Arnavutköy'de bulunan toplam Görünür ve Muhtemel rezervimiz 100.245.000 ton olup, aynı yerlerdeki bugünkü şartlarla işletilebilir rezervimiz ise 36.020.000 tondur. Tablo 2.5 de Türkiye' de illere göre kaolin rezervleri verilmiştir.

Tablo 2.5 : İllere göre Türkiye kaolin rezervleri (DPT, 1995)

İller	Gör.+Muh. Rezerv	İşletilebilir Rezerv	Oran (%)
Balıkesir/Sındırgı	70.000.000	25.000.000	11-33
Çanakkale/Çan	5.000.000	2.000.000	17-35
Giresun/ Bulancak	7.785.000	2.000.000	12-24
Niğde/Aksaray	1.500.000	1.000.000	15-32
Eskişehir/ Mihalıççık	3.330.000	1.000.000	20-33
Bursa/Kemalpaşa	1.000.000	1.000.000	20-24
Diğer 18 alan	11.630.000	4.000.000	15-30
Toplam:	100.245.000	36.000.000	

Gelişmiş ABD ve Avrupa ülkelerinde kaolinin % 80'i kâğıt ve ince seramikte kullanıldığı halde, Türkiye'de bu sektöre sadece % 6'sı girmektedir. Kaba seramik ve cam sektöründe %79 gibi büyük bir kısmı harcamakta, geri kalan %15' i ise çimento sektöründe kullanılmaktadır.

İhraç ettiğimiz kaolinin % 95'i çimento imalinde ara madde, % 5'i ise seramik ve diğer alanlarda kullanılmaktadır.

İthal ettiğimiz kaolinin hemen tamamı, iyi cins kâğıt üretiminde ve bazı önemli seramik ve porselen eşyanın imalinde kullanılmaktadır.

2.3.2.2 Seramik Killeri.

Dünyada ve Türkiye'de seramik denilince akla killer gelmektedir. Kil kaynaklarına yakın yerlerde ilk seramik fabrikaları bu nedenle kurulmuştur. Çünkü seramikte kullanılan hammaddelerin içinde hem teknolojik, hem de miktar açısından en önemlisi killerdir.

Dünyada ve Türkiye'de nüfus artışına paralel olarak inşaat sektöründeki gelişme olduğu müddetçe seramik killerinin önemi devam edecek ve seramik sektörü olduğu her dönemde en önemli hammadde olma özelliğini devamlı gündemde tutacaktır. Dünyada seramik teknolojisinin gelişmesi sonucu uygulanan tek pişirim seramik üretimleri, seramik kapasitesinin artışı kil talebini de arttırmış,

Dünya ve Türkiye literatürlerinde seramik killeri; kil, kaolen, refrakter kil ve bentonit ile birlikte değerlendirilmektedir. Bu nedenle özellikle dünya için yapılan literatür taramalarında, seramik killerini içinden ayırmak çok zor olmaktadır. Türkiye'de üretim yapan ve tüketen kuruluşlardan elde edilen bilgiler paralelinde, seramik killeri bilgileri ayrılmaya çalışılmıştır. Tanım ve sınıflama bölümünde bahsedileceği gibi, kil ve kaolenler aynı kimyasal sınıflama içerisinde olan tanımlamalar olup, sadece fiziksel özellikleri birbirinden farklı kavramlardır.

1. Sektörde Faaliyet Gösteren Uluslararası Organizasyonlar

Dünya seramik killerinde uluslararası faaliyet gösteren organizasyonlar ABD ve İngiltere'de bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri ABD'deki Old Hickory Clay, H.C.Spinks Clay Co., Kentucky-Tennessee, Clay Comp., İngiltere'de; en önemlisi ECC ve WBB'dir.

İkinci sıradaki şirketler ise Almanya'da Fuchs-Ton, Fransa'da Angiles et Mineroix SA gelmektedir. Sektörde faaliyet gösteren uluslararası şirketler bölümünde bu konu ayrıca anlatılmaktadır.

2. Dünyada Mevcut Durum

A. Rezervler

Dünyada literatür bilgileri kil ve kaolen olarak değerlendirildiği için seramik killeri bunların içinden genelde ülkeler bazında seçmek mümkün olmamaktadır. Ülkeler hakkındaki literatürler, tek tek tarandığında bazı ülkelerin seramik killeri rezervleri verilmiş, bunlarıki verilmemiş olduğundan verilen ülkelerin belirtilerek, diğerleri kıtalar olarak Minerals Facts and Problems US., 1985 yayınındaki rezervler olarak alınmıştır (Tablo 2.6).

Tablo 2.6: Dünya seramik kili rezervleri (DPT,1995)

ÜLKELER	REZERV (Milyon ton)
İngiltere	13.000
SSCB	14.000
Türkiye	50
ABD	10.000
Avrupa-Diğer	100
Afrika	4.500
Avusturya	4.550
Asya	9.000
Diğerleri	9.000
TOPLAM	64.200 ton

Toplam seramik killeri rezervi, tahmini olarak 64 milyar ton verilmiştir.

B. Killerin Tüketimi

a. Tüketim Alanları

Mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılan killeri, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre, kaba seramik kili, ince seramik kili, refrakter kil, bağlayıcı kil, şiferton gibi fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılır.

Seramikte kullanılan killeri kuruma ve çekme özellikleri, plastiklik, kuru mukavemet, pişme rengi gibi özellikleri, kullanım amacına göre bazen kimyasal bileşimden önce gelen bir özellik olarak da kabul edilebilir.

Geology of Industrial Rock and Minerals, 1969 (Robert Bates)'de verilen, killeri kullanım alanları sınıflandırması aşağıda sunulmuştur.

I- Pişirilen Kil Ürünleri (% 35)

- Tuğla, kiremit
- Drenaj boruları
- Yapısal karo
- Pis su borusu

B- Fayans, yerkarosu, cam, çini, çanak, çömlek, porselen, sıhhi tesisat, elektro porselen (% 40)

II- Diğer Tüketim (% 25)

- Refrakter sanayii
- Çimento
- Sondaj Çamuru
- Dolgu maddesi
- Kaplama malzemesi

C. Üretim

a. Üretim Yöntemi ve Teknoloji

Kil yatakları genellikle, açık işletme usulleri ile işletilirler. Daha az miktarda kil üretimi ise, kapalı (yeraltı) işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Gerek açık işletme, gerekse kapalı işletme yöntemlerinde; kil damarının kalınlığına göre makine ve ekipmanla üretimin yanısıra, emek yoğun bir şekilde üretim de yapılmaktadır.

Seramik kili üretiminin yaklaşık % 90'ı açık işletme olarak yapılmakta olup, % 10'luk çok az bir kısmı kapalı işletme şeklindedir. Emek yoğun bir şekilde yapılan üretim, kil tabakası kalınlıkları 20 – 25 cm. den 1 m. ye kadar olan ocaklarda daha fazladır.

Kilin oluşum sırasındaki şartlara bağlı olarak çok kısa mesafelerde yatay ve dikey değişimler göstermesi, özellikle fayans-seramik-sıhhi tesisat, porselen ve elektro porselen yapımında kullanılan killerin harmanlanması ve homojenleştirilmesini gerektirmektedir. Üretimi yapılan kilin kalitesine bağlı olarak, kil, tüvenan olarak kullanıldığı gibi kullanım amacına göre kilin zenginleştirilmesi de gerekebilmektedir.

Bu amaçla üretilen kil, kırma işleminden sonra havuzlarda su içerisinde karıştırıcıların da yardımıyla çözülür. Daha sonra ilkel yıkama, süzme veya hidrosiklonlar vasıtasıyla zenginleştirme işlemine tabi tutulur.

b. Ürün Standartları

Dünyada seramik, porselen ve özellikle süzölmüş kil üreticisi şirketlerin ürün standartlarının bir ortalaması olarak, fikir vermesi açısından ürün standartları tablosu oluşturulmuştur (Tablo 2.7). Ancak önemli olan fiziksel özelliklerine göre kil ile birlikte kullanılan hammaddelerle uygun kompozisyon sağlaması olmalıdır. Bu nedenle kağıt üstündeki analiz değerlerinden ziyade kullanıcı şirketlerin reçetelerine fiziksel özellikler bakımından uygunluğudur.

Tek pişime geçildiği bu dönemde döküm özelliği, yüzdürme özelliği, ham ve kuru mukavemeti, pişme rengi gibi özellikleri her zaman kimyasal özelliklerinden daha büyük önem kazanmaktadır.

Tablo 2.7 : Killerin çeşitli özellikleri (DPT,1995)

	ORTALAMA	KABA SERAMİK	İNCE SERAMİK	KARO KİL	BAĞLAYICI
		KİLİ	KİLİ		KİL
Al ₂ O ₃	25-32	25-35	20-30	20-28	32-35
SiO ₂	50-55				
CaO	0.5-1				
MgO	0.5-1				
K ₂ O	0.5-1				
Fe ₂ O ₃	0.5-2.0	1-2	0-5	2-3	1.5
Pişme Rengi 1300 °C'da	Beyaz bej	Krem	Beyaz	Kırmızı	Beyaz-krem
Pişme Küçülmesi 1350 °C'da		5-6	3-4	5-6	% 12'den az
Kuruma Küçülmesi	5-9	6	5-8		
Kuru direnç	45-55	18-20	18-20	20-25	
Plastisite Suyu	20-35	30-40	20-30		35-45
Deformasyon görölmeyeceği minimum sıcaklık		1250	1500		En az 1500
Ateş Zaiyatı		10-13	8-10	10-12	

c. Dünyada Kil Üreten Ülkelerin Kurulu Kapasiteleri

Dünyada kil üreten ülkelere ait kurulu kapasiteler Tablo 2.8 de gösterilmiştir.

Tablo 2.8 : Kil üreten ülkelerin kurulu kapasiteleri (1000 ton) (DPT,1995)

	KAPASİTELERİ		
ÜLKELER	1983	1984	1990
K.AMERİKA			
ABD	45,500	50,050	63,700
Kanada	27,300	33,670	45,500
Diğerleri	20,020	22,750	27,300
TOPLAM	92,820	106,470	136,500
G.AMERİKA	27,300	31,850	36,400
AVRUPA			
Fransa	40,950	42,770	50,050
F.Almanya	27,300	31,850	38,220
İtalya	31,850	36,400	45,500
İngiltere	27,300	31,850	38,220
SSCB	64,610	65,520	68,250
Türkiye	200	2,000	2,500
Diğerleri	45,500	47,320	54,600
TOPLAM	239,500	242,240	297,340
AFRİKA	22,750	27,300	31,850
ASYA			
Japonya	27,300	29,120	36,300
Diğerleri	54,600	60,060	61,880
TOPLAM	81,900	891,180	98,280
OKYANUSYA	27,300	30,000	34,580
Dünya Toplamı	491,570	527,040	634,950

ABD'nin toplam üretimi 30 büyük şirket tarafından yapılmaktadır. Toplam kil üretiminin % 22'si sıhhi tesisatta, % 20'si seramikte, % 15'i çanak çömlekte olmak üzere, seramik sanayiinde tüketilmektedir. ABD ayrıca her yıl, 30-40 bin ton kil ithal etmekte olup, 3-4 milyon ton civarında ihracat yapmaktadır. İthalatı; Meksika, İngiltere, Kanada, Singapur'dan yapmaktadır.

C. Uluslararası Ticaret

Seramik killeri dünya ticaretinde söz sahibi ülkeler; ABD ve İngiltere'dir. Bu ülkelerin büyük üretimlerinin yanında ithalatları da söz konusu olup, genelde tüvenan alımlar yaparak tesis killeri olarak ticaret yapmaktadır. Avrupada üçüncü sırada; Almanya daha sonra Fransa ve İtalya gelmektedir. Özellikle AET ülkeleri de kendi

aralarında kil ticareti yapmakta olup, en büyük ticaret merkezi yine İngiltere yapmaktadır. Çekoslovakya, Türkiye, Portekiz, Güney Afrika ve Hindistan dünya ticaretinde söz sahibi ülkelerdir.

D. Çevre Sorunları

Diğer hammadde konularında değinildiği gibi, dünyada seramik kili ocaklarında büyük bir çevre sorunu yoktur. İşletme izni alınmadan önce alınacak tedbirler konusunda tüm bilgiler devlet tarafından verilmekte olup, açılan alanın rezervi bitirilmeden yeni alan tahsis edilmemektedir. Kil süzme tesislerinin ise, atık su ve toz problemleri halledilmiş durumdadır. Bunlar yapılmadan, tesislere çalışma izni verilmemektedir.

2. Türkiye’de Durum

Ürünün Türkiye de bulunuş şekilleri, rezervler, tüketim alanları ve tüketim miktarlarına ilişkin aşağıda verilen değerler DPT’nin 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu ‘ndan alınmıştır.

A. Ürünün Türkiye’de Bulunuş Şekilleri

Türkiye’de üretilen killerin ticaretinin % 80’i tüvenan olarak yapılmakta, genelde boyut sınıflandırması için tesisler tüketici seramik şirketlerinde bulunmaktadır. 7.Plan döneminde yeni yeni şirketler kaynağında yeni ocaklarda kil kırma tesislerini kurmayı düşünmektedir. Kil süzme tesislerinin hemen tamamı tüketici seramik şirketleri içindedir. Süzölmüş kil ticareti, Türkiye’de çok yeni olup 7. plan döneminde bu konuda özellikle teknolojik alanda büyük ilerleme beklenmektedir.

B. Rezervler

Seramik kili açısından Türkiye’nin 2 büyük bölgesi vardır. Söğüt ve İstanbul (Şile ve Kemerburgaz). Türkiye’de rezerv araştırması yapan en büyük kuruluş olan MTA Genel Müdürlüğü’nün her iki bölgede yeterli olmayan çalışmaları mevcuttur. Özellikle İstanbul bölgesi çalışmaları, refrakter kil amaçlı olup, seramik killerinin kullanılabilirlik alanına göre işletilebilir rezerv hesaplaması yapılmamıştır. Söğüt bölgesinde MTA tarafından çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Daha önceki dönemlerde Devlet Planlama Teşkilatı’ nın seramik killeri üreten şirket yetkilileri ile birlikte yapılan çalışmalarda bölgesel olarak potansiyel ve işletilebilir rezervler hesaplanmıştır. Hesaplanan bu rezerv değerleri Tablo 2.9 da gösterilmiştir.

Tablo 2.9: Türkiye’deki başlıca kil üretim bölgelerinin rezervleri (1000ton) (DPT,1995)

	FAYANS KİLİ	SERAMİK KİLİ	DÖKÜM KİLİ	KUMLU KİL
İSTANBUL BÖLGESİ				
Şile	30,000	8,000	15,000	-
Kemerburgaz	2,500	1,500	500	-
TOPLAM	32,500	9,500	2,000	-
SÖĞÜT BÖLGESİ				
Küre	500	250	150	1,000
Çaltı	200	150	10	250
Yakacık	350	2,000	30	500
İnhisar	2,000	5,000	500	3,500
TOPLAM	3,050	7,400	500	5,250
GENEL TOPLAM	20,550	16,900	2,690	5,250

Bu bölgelerin haricinde seramik şirketlerine yakınlık bakımından ikinci derecede önemli kil potansiyeli olan bölgeler mevcuttur. Bunların rezervi aşağıda verilmiştir:

Çanakkale	10.000	Seramik Kalitesi
Manisa	10.000	Seramik Kalitesi
Kütahya	10.000	Seramik Kalitesi
Konya	1.000	Seramik-döküm

7.Plan çalışmaları için şirketlere gönderilen anket formlarını cevaplayan şirketlerin ellerindeki mevcut ruhsatlarındaki işletilebilir kil rezervleri aşağıdadır (Tablo 2.10).

Tablo 2.10: Türkiye’de çeşitli madencilik şirketlerine ait ruhsat sahalarının rezerv durumu (DPT,1995)

ŞİRKET ADI	BÖLGESİ	REZERV (TON)
Matel A.Ş.	İstanbul	20,000,000
Kale Madencilik	İstanbul	11,350,000
Kale Madencilik	(Kiralık sahalar)	2,450,000
Toprak Madencilik	İstanbul-Söğüt	3,405,000
Etiler Madencilik	İstanbul	200,000
Sörhaz A.Ş.	İstanbul	2,000,000
Polat Madencilik	İstanbul	1,200,000

TOPLAM		40,605,000
Bozüyük Seramik	Söğüt-Küre	325,000
	Yakacık	40,000
	İnhisar	4,000,000
Söğüt Madencilik	Söğüt	800,000
Söğüt-Diğerleri	Söğüt	1,000,000
Esan	Söğüt	200,000
TOPLAM		6,365,000
GENEL TOPLAM		46,970,000

Türkiye seramik kili tüketimi 1993 yılı rakamlarına göre 862.700 tondur. İleride yapılacak kapasite artışlarında, kapasite ile tüketimin 1 milyon ton/yıl olması çok muhtemeldir. Rezerv olarak yaklaşık 46 yıllık bir potansiyele tüm şirketlerin sahip olduğunu düşünecek olursak, 46 yıllık bir rezervimizin olması Türkiye seramik sektörü açısından pek de iç açıcı bir sonuç değildir. Bu nedenle, seramik sektörü ve devletin özellikle kil bölgesi olan İstanbul ve Söğüt için rezervleri koruma kararlarına ihtiyaç vardır.

C. Tüketim

a. Tüketim Alanları

Türkiye seramik sektörü için üretilen kilerin en büyük tüketim alanı, fayans ve seramik tüketimleridir. Daha sonra, izolatör, sıhhi tesisat, porselen üretimlerinde tüketilmektedir. Döküm kili ve kumlu kiler özel kiler olup, fayans ve seramikte tüketilen kilerden farklı fiziksel özellikleri nedeniyle ayrılmaktadır. Türkiye'de döküm kili ve kumlu kil üreten en önemli ve en eski bölge Söğüt bölgesi olup, tüketimdeki talebin artması nedeniyle son yıllarda kalite bozulmuştur. Türkiye toplam seramik kili tüketimi 1993 yılında 725.000 ton civarında olup, seramik sektöründe 1994 ve ileriiki yıllarda olacak kapasite artışları ile 2000'li yıllarda Türkiye seramik kili tüketimi 1 milyon ton civarında olacağı beklenmektedir.

3.2 Tüketim Miktar ve Değerleri

Türkiye seramik killерinin tüketim miktarları Tablo 2.11 da gösterilmiştir.

Tablo 2.11 : Türkiye'de çeşitli fabrikaların kil tüketim miktarları (ton) (DPT,1995)

ŞİRKET ADI	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Söğüt Seramik	40,000	44,000	48,000	41,000	55,000	67,500
Çanakkale Seramik	245,750	246,500	285,250	349,950	343,100	343,000
Toprak Seramik	138,000	138,000	138,000	138,000	155,000	155,000
Genel Şirketler	25,000	25,000	38,000	50,000	50,000	60,000
Eczacıbaşı	30,000	30,000	30,000	30,000	40,000	70,000
Bozüyük Seramik	16,380	14,100	10,100	15,500	26,000	30,000
Uşak Seramik	6,000	6,000	6,000	6,000	11,000	11,000
Güral Porselen	200	200	200	200	200	200
Kütahya Seramik	-	-	30,000	35,000	35,000	37,000
Hitit Seramik	-	-	-	6,000	18,000	18,000
Ege Seramik	20,000	20,000	30,000	40,000	40,000	55,000
Yarımca Porselen	2,500	2,600	2,800	3,300	3,000	3,000
Seramik Atölyeleri	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
ATS Seramik	1,000	1,000	2,000	2,000	3,000	3,000
TOPLAM	534,830	537,400	630,350	726,950	789,300	862,700
ARTIŞ MİKTARI %	1	17		15	1	9

D. Üretim

a. Üretim Yöntemi ve Teknoloji

Türkiye'de kil üretilen ilk bölge olan Söğüt bölgesinde kil, bantlar halindedir. Kil, kum, konglomera araldanmalı olup, kil kalınlıkları genelde makina ile üretime uygun değildir. Kumtaşı, konglomera bantları, makina ile sökülmeştir. Kil üretimi emek-yoğun bir şekilde kazma-kürek, kompresör ve elle üretilmekte ve damperli kamyonlarla stok sahalarına çekilmektedir. Bu şekildeki üretime en büyük engellerden birisi de, ocakların taşocağından geçme küçük sahalar olması, makina ile üretime elverişli olmamasıdır. Bozüyük Seramik, İnhisar kil sahası büyük bir saha olup belirli yerleri makina ile üretime uygundur.

İstanbul bölgesindeki killер, kalınlık bakımından paletli kepçe, ekskavatör ile üretim yapmaya uygundur. Ancak makina ile üretimde en büyük sorun, organik madde olan kömürlerin kile karışması ve killерdeki özellikle yatay değişimlerin iyi kontrol edilememesidir. Killерin üzerindeki toprak üstü 5-10 m kalınlığındadır. Bunun altında 3-5 m kalınlıkta, seramik ve döküm sanayiine uygun kumlar vardır. Kum

altından kil, bu kil seviyesi altında zaman zaman kömür ve kömür altı killeri üretilmektedir. Görüldüğü gibi İstanbul bölgesinde üretim sadece kil amaçlı değil, kil, kum, kömür amaçlı olup, seramik killerin ekonomik bir şekilde üretilmesi, özellikle tek pişirim fayans üretimlerinin başladığı 1977'li yıllarda başlamıştır.

Killerin tüvenan üretilmesinden sonra, bölgesel olarak gerekli en önemli işlem; kırma, homojenleştirme tesislerinin devreye alınabilmesidir. Söğüt bölgesi seramik ve fayans killlerinde de kırma ve homojenleştirme tesislerinin olmamasıdır. Ayrıca döküm ve kumlu killerde, kil süzme tesislerine ihtiyaç olmasıdır.

b. Ürün Standartları

Türkiye'de kil üretilen; 1) Söğüt bölgesi killeri; tüvenan ürün standartları (Tablo2.12) İstanbul bölgesi killeri ürün standartları (Tablo 2.13), adı altında bir grupta yapılmıştır. Bu grupta içinde; fayans ve yer karosu killeri birleştirilerek grupta yapılmıştır. Örnek olarak; Yakacık bölgesi killeri ele alınacak olursa, Fe_2O_3 oranı 1-2.00 arası, fayansta 2-5.5 Fe_2O_3 arası Söğüt bölgesi yer karosu killeri için verilen değerlerdir. Söğüt bölgesinden üretilen döküm killeri içinde, ayrıca bir ürün standardı verilmiştir. Küre bölgesi killeri, kumlu killeri kapsamaktadır.

Tablo 2.12 : Söğüt bölgesi killeri ürün standartları (DPT,1995)

FAYANS-SERAMİK KİLİ	(%) KİMYASAL ANALİZ		
	KÜRE	YAKACIK	İNHİSAR
Al_2O_3	19-22	15-25	18-26
SiO_2	63-67	57-67	56-65
Fe_2O_3	1-4	1.0-5.5	1-3
CaO	0.7-1	1.0-1.5	0.1-1.1
TiO_2	0.4-0.6	0.9-1.5	1.5-2.5
MgO	0.2-1.0	0-1	0.1-0.5
K_2O	0.1-2.3	1.5-2.5	1.7-2.0
Na_2O	0.4-1.7	0.7-2.0	1.6-2.1
A.Z.	7.6-8.4	6-9	6-10

FAYANS-SERAMİK KİLİ	(%) FİZİKSEL ÖZELLİKLER		
	KÜRE	YAKACIK	İNHİSAR
Plastik Suyu	36	22-25	18-26
Su emme SK 11	12.59	0.5-1.8	56-65
Toplam çekme	-	-	1-3
Pişme çekmesi	6.2	11	0.1-1.1
Kuru çekme	4.3	4.9	1.5-2.5
Deformasyon (mm)	-	15.6	0.1-0.5
Viskozite (Sn/100 cm ³)	8.3	11.5	1.7-2.0
KuruMek.Mukavemet(kg/c ²)	25	27.05	1.6-2.1

Elek Bakiyesi (100 Dyn)	-	6	5-12
-------------------------	---	---	------

FAYANS-SERAMİK KİLİ	MİNİRALOJİK ANALİZ		
	KÜRE	YAKACIK	İNHİSAR
Dikit	51.1	-	-63.14
Kuvars	41.5	-	22-31
Muskovit	3.5	-	4.7-5.2
Anortit	2.1	-	-
Mikroklin	-	-	9.2-9.8
Kaolinit	-	-	-54.43
Bakiye	1.8	-	-

Tablo 2.13 : İstanbul bölgesi killeri ürün standartları (DPT,1995)

1- FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
Kuru Küçülme (%)	0.15
Pişme Küçülmesi (1100 C'de) (%)	7.8
Pişme Küçülmesi (1180 C'de) (%)	10.5
Su Emme (1100 C'de) (%)	11.3
Su Emme (1180 C'de) (%)	4.2
Eğilme mukavemeti (120 C'de)	11-30 kg/cm ²
Eğilme mukavemeti (1100 C'de)	265 kg/cm ²
Eğilme mukavemeti (1180 C'de)	265 kg/cm ²
2- KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
L.O.I.	7.00-9.00
SiO ₂	57.00-60.00
Al ₂ O ₃	25.00-28.00
Fe ₂ O ₃	1.80-2.20
TiO ₂	0.4
CaO	0.3
MgO	0.2
Na ₂ O	0.4
K ₂ O	2.2

c. Sektörde Üretim Yapan Önemli Kuruluşlar, Kapasiteleri ve Kullanım Oranları

Sektörde üretim yapan en önemli kuruluşlar, seramik şirketlerinin madencilik şirketleridir. Şirketlere gönderilen anket formlarına göre verilen bilgiler Tablo 2.14 da gösterilmiştir.

Tablo 2.14 : Kil üreten başlıca firmalar (DPT,1995)

ŞİRKET ADI	ÜRETİM BÖLGESİ	1992-93 KAPASİTESİ (TON)	KULLANIM ORANI %
Kale Madencilik	İstanbul	150,000	46
	Söğüt	20,000	45
Bozüyük Seramik	Söğüt	45,000	90
Matel A.Ş.	İstanbul	150,000	90
Toprak Madencilik	İstanbul	250,000	40
Esan A.Ş.	-	-	-
Polat Madencilik	İstanbul	80,000	50
Söğüt Madencilik	Söğüt	60,000	60
Sörhaz A.Ş.	İstanbul-Söğüt	100,000	80
Etiler Madencilik	İstanbul	100,000	30
Muharrem Çınar	Söğüt	20,000	80
Sami Güneş	Söğüt	50,000	90
Davut Aynur	Söğüt	5,000	80
Söğüt Bölgesi (Küçük Üreticiler)	Söğüt	10,000	60
Ali Karabulut	İstanbul	90,000	90
İbrahim Öztürk	Söğüt	20,000	80
Yeraltı Kaynaklar Ltd.Şti.	İstanbul-Kilyos	90,000	100
TOPLAM		1,280,000	

Türkiye'de üretim yapan belirli şirketlerin üretim kapasiteleri, 1.110.000 ton civarında hesaplanmıştır. Bu kapasite, tüketimlerine cevap verebilen bir kapasite olup, yıllık talepleri karşılamaktadır.

d. Üretim Miktar ve Değerleri

Başlıca şirketlerin yıllara göre kil üretim miktarları Tablo 2.15 te verilmiştir.

Tablo 2.15 : Başlıca şirket ve üreticilerin kil üretim miktarları (ton) (DPT,1995)

ŞİRKET ADI	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Söğüt Madencilik A.Ş.	21,500	24,000	20,500	20,000	20,000	27,500
Kale Madencilik	57,000	38,000	86,000	66,000	78,000	80,000
Sörhaz A.Ş.	30,000	20,000	20,000	20,000	40,000	70,000
Matel A.Ş.	15,000	15,000	15,000	80,000	120,000	130,000
Toprak Madencilik	40,000	25,500	20,000	22,500	25,000	25,000
Polat Madencilik	10,000	10,000	20,000	40,000	40,000	40,000
Esan A.Ş.	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
Bozüyük Seramik	45,000	30,000	38,000	33,000	34,000	45,000

Etiler Madencilik	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Ali Karabulut	30,000	30,000	30,000	40,000	90,000	90,000
Muharrem Çınar	-	-	-	-	1,500	20,000
Özyahya Madencilik	5,000	5,000	5,000	5,000	6,000	7,000
Sami Güneş	10,000	15,000	20,000	20,000	20,000	52,000
Ali Semiz	5,000	5,000	5,000	5,000	10,000	15,000
Söğüt Bölgesi-diğerleri	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Yeraltı Kaynakları Ltd.Şti.	-	-	-	-	-	90,000
Bilek Madencilik	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	70,000
EMSA-Mehmet Günaçar	-	-	-	-	-	20,000
Erol Düздаğ	100,000	100,000	-	-	-	-
Erdal Kurtel	10,000	10,000	-	-	-	-
TOPLAM	483,500	432,500	384,500	456,500	589,500	856,500

Kaolinit grubuna dâhil minerallerin oluşturduğu seramik killeri Türkiye'de yaygın şekilde bulunmamaktadır. Önemli iki il Bilecik ve İstanbul olup, toplam rezervleri 81 milyon ton kadardır. MTA'nın belirlediğine göre, bu illeri takiben, Çanakkale'de 10, Manisa'da 10, Kütahya'da 10 ve Konya'da 1 olmak üzere, toplam 31 milyon tonluk ek bir rezerv mevcuttur.

Başlangıçta seramik alanında Bilecik killeri yaygın şekilde kullanılmakta iken, son yıllarda İstanbul killeri öne geçmiştir. Bunların arasındaki farklılığı belirtmek üzere, bileşimleri Tablo 2.16 da gösterilmiştir.

Tablo 2.16 : Bilecik ve İstanbul Kilerinin Kimyasal Bileşim Oranları (DPT,1995)

Bileşenler	Bileşenlerin Bileşimdeki Oranları (%)	
	Bilecik	İstanbul
SiO ₂	56-67	57-60
Al ₂ O ₃	15-26	25-26
Fe ₂ O ₃	1-5,5	1,8-2,2
CaO	0,1-1,5	0,3
TiO ₂	0,4-2,5	0,4
MgO	0-1	0,2
K ₂ O	0,1-2,5	2,2
Na ₂ O	0,4-2,1	0,4

Seramik killeri 4 farklı tür oluştururlar. Bunlar fayans kili, seramik kili, döküm kili ve kumlu kildir. Bu dört kil cinsine göre, Bilecik ve İstanbul'daki rezervlerin dağılım tablosu Tablo 2.17 de verilmiştir.

Tablo 2.17: Bilecik ve İstanbul Kil Rezervlerinin Seramik Killeri Türlerine Göre Dağılımı (DPT,1995)

Kil Alanları	(x 1000 ton)				
	Fayans kili	Seramik kili	Döküm kili	Kumlu kil	Toplam
İstanbul/ Şile	34.000	9.000	17.000	-	60.000
İstanbul/Kemerburgaz (Ağaçlı)	3.000	1.500	500	-	5.000
Bilecik/Söğüt, İnhisar	2.000	5.000	500	3.500	11.000
Bilecik/Söğüt, Küre	500	250	150	1.000	1.900
Bilecik/Söğüt, Yakacık	350	2.000	30	500	2.880
Bilecik/Söğüt, Çaltı	200	150	10	250	610
Toplam	40.050	17.900	18.190	5.250	81.390

Bu tablodaki toplam 81 milyon 390 bin tonu yukarda adlan geçen illerin 31 milyon tonuna eklersek, Türkiye'nin seramik kili rezervinin 112 milyon tona ulaştığı görülür.

Seramik grubu killeri en çok fayans ve seramik içyapı elemanı ve renkli malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Döküm killeri ve kumlu killerden ise döküm sanayinde yararlanılmaktadır.

1993 yılında 725.000 ton seramik kili tüketilmiştir. Yakında bu miktar bir milyon tonu geçecektir. Türkiye'nin fayans ve yer karosu üreten sektörü, sırlandırmak veya diğer bazı detay alanlarda kullanılmak üzere, bir miktar değişik vasıfta kil ithal etmektedir.1993 yılındaki toplam ithal miktarı 4-5 bin ton kadardır. Ancak yakın bir gelecekte kil süzme tesislerinde sağlanacak İlerlemelerle, bu tür killer de ülkemizde üretilmiş olacaktır.

Az miktarda da olsa, son yıllarda Türkiye'den Avrupa'ya, özellikle İtalya'ya, tek pişirim seramiğine uygun vasıfta, iyi kalitede killer ihraç olunmaktadır. Maden İhracatçıları Birliği'nin yayınına göre, 1992'de 44. 410 ton, 1993'te (9 aylık olarak) 15.566 ton ihracat yapılmıştır. Önümüzdeki yıllarda bu tür killere talep daha da artacaktır.

2.3.2.3 Refrakter Killer

Refrakter killer, yüksek sıcaklıklardaki işlemlere dayanıklı killerdir. Bu killerden üretilen refrakter malzemeler, katı, sıvı ve gazların aşırı sıcaklıklarından hâsıl olan çevreyi bozucu etkilerine karşı koyarak, maden ve metalürji üretim çalışmalarının

devamını sağlarlar. Böylece, ağır sanayi fırınlarının içlerine ve çevrelerine tuğlalar halinde yerleştirilirler. Ayrıca, taş kömürü sobalarının içlerini saran malzeme de yine bu refrakter tuğlalardır.

Killere refrakterlik özelliğini kazandıran en önemli unsur alüminyum oksittir. Eğer kilde bu birim mevcut değil veya azsa, bünyede mutlaka bulunan demir ve silis çeşitli usullerle azaltılarak, alüminyum oksit oranı yükseltilir. Zaten refrakter killerde en istenmeyen madde demirdir (Fe_2O_3); alüminyum yükseltme amacı olmasa bile, bu madde kilden büyük ölçüde veya tamamen çıkarılır.

Dünyada üretilen çeşitli refrakter killerin bileşimine dönük genel bir örnek olarak Tablo 2.18'deki orantı değerleri verilebilir.

Tablo 2.18: Refrakter Killerin Genel Bileşim Tablosu

Al_2O_3	% 29-70
SiO_2	% 20-64
Fe_2O_3	% 0,7-3
TiO_2	% 0,07-4,5
CaO	% 0,06-0,96
MgO	% 0,07-0,43
K_2O	% 0,04-2,34
H_2O	% 0,07-0,7

İdeal kaolinde Al_2O_3 % 39, 5, SiO_2 % 46,54 ve su % 13, 96 iken, ortalama bir değer olarak refrakter killerde, Al_2O_3 %50'den fazla; SiO_2 % 40 veya daha az, su ise ancak % 0,1 oranındadır.

Refrakter malzemenin üretiminde kullanılan bağlama killeri, ateş killeri ve şifertonlar olmak üzere başlıca üç cins refrakter kil mevcuttur.

1. Bağlama Killeri

Tortul kökenli oldukları için, bağlama killeri bünyelerinde organik madde taşırlar. Ama ayrıca, serisitli mikalar ve kaolinit mineralleri içerirler. Plastik yapıları killerdir. Bağlama killeri kaolinlerden daha ince tane yapısına sahiptirler ve daha fazla empürite içermektedir. Özellikle karbonat içerikleri daha fazladır. Bu tür killerin içindeki empürütürlerin çokluğu ve çeşitliliği özellikle ısı ile renk değişimi özelliğini kazandırmaktadır. Su absorbe özellikleri ve plastiklik özellikleri daha fazladır.

Gri renkli bağlama killерinin taban kısımları demirce (Fe_2O) zengindir. Daha alta doğru kömüre veya kömürlü seviyelere; yana doğru ise lekeli killere ve kumtaşlarına geçiş gösterirler. Bileşimlerini % 70 dolayında SiO_2 , % 28-35 Al_2O_3 ve %3-5 Fe_2O_3 teşkil eder. Organik maddece fakir olan bu killер, 1350 °C ile pişirilince, açık tarçın rengi alırlar.

Kahverengi bağlama killeri organik madde yönünden biraz zengindir; renklerini de bundan alırlar. Organik maddenin çokluğu yüzünden, ateş kayıpları fazladır. Al_2O_3 oranları %36-41, Fe_2O_3 ise % 2-3'tür. Yine 1350 °C de pişerler ve tarçın rengini alır.

Bağlama killeri, hammadde halinde iken, % 20–25 oranında rutubet (su) içerirler; % 10–15 oranında ateş kaybında ayrıca bunun da etkisi vardır. Bu olumsuz faktörlerin üretim esnasında getireceği zararı azaltmak için, işleme girmeden önce bağlama killерinin kurutulması ve ince boyut kazanıncaya kadar öğütülmesi gerekir.

2. Şamot Killeri veya Ateş Killeri

Şamot killeri, sakin şartlar taşıyan göl ortamlarında, su altında uzanmış bulunan feldspatça zengin andezit vb yüzey taşlarının veya volkanik tüflerin yerlerinde bozuşmasıyla oluşurlar. Mercekler halinde ve alttaki ana kayaç olan volkanige/ tüfe kademeli geçişlidirler. Kilin bu suretle oluşması için suda uygun pH ortamının varlığı gerektiği gibi, yeterince humus asidinin bulunması da zorunludur. Çünkü bu asit, kilin ateşe dayanıklılığını önleyen Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO gibi oksitleri çözerek kilin bünyesinden uzaklaştırır. Bunlardan özellikle Fe_2O_3 'ün fazlalığı ve diğer alkali / toprak alkali oksitlerin varlığı halinde, kilin refrakterliği önemli ölçüde düşer.

Şamot killeri genellikle açık bej, kurşuni, yer yer ise açık kahverengi olurlar. Plastik olmamaları ve suda hemen dağılmaları ile kolayca tanınırlar. İçlerine sulardaki organik maddeleri rahatça almaları ve su içermeleri nedeniyle, ateş kayıpları yüksektir. Islak halde iken kurşuni olan renkleri, pişirilince açılır ve bünyeleri çok büyük ölçüde kırılabilirlik kazanır.

Şamot kil yataklarının ana kil minerali kaolinit ve bunu takiben gibsitir. ($\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$). Zaten bunlar çoğunlukla bir arada bulunurlar.

Bu kilin kullanımında esas parametre plastiklik derecesi ve sertliği olmaktadır. Özellikle refrakter alanında aranan bir hammaddedir. Bu killер az plastikliği ve yüksek alümina içeriği ile diğer killерden ayrılır ve özellikle fiziksel özellikleri ön plandadırlar.

Şamot killerinin refrakterliğini düşüren demir ve alkali/ toprak alkali oksitlerin dışında, kalitesini bozan diğer unsurlar ise, bünyesinde sidertin, montmorillonitik kil katkılarının ve bazı karbonatların varlığıdır. Demir oksit olan sideritler, bazen şamot kil seviyelerinin altında ve kilin içine mercimek taneleri gibi serpilmiş halde bulunurlar.

Yalnız Zonguldak mıntıkasında bulunan şifertonları sonraya bırakarak, bağlama ve şamot killerin bir arada Türkiye toplam rezervi Tablo 2.19 da gösterilmiştir.

Tablo 2.19: Türkiye Bağlama ve Şamot Killeri Rezervleri (DPT,1995)

Rezerv Alanları	Rezervler (Ton)
İstanbul /Sarıyer, Şile. Eyüp, Büyükdere, Rami	66.485.000 Gör.+Muh.
Çankırı/Kprgun, Kayaçıvi	27.000.000 (Gör.)
Bilecik/Söğüt; İnhisar, Esiri	6.040.000 (Gör.+Muh.)
Kayseri/ Felahiye, Badamlık	456.000 (Gör.+Muh.)
Çanakkale/Yenice, Yarış, Çandere	300.000 (Gör.)
Toplam:	100.281.000

Burada belirtilmemiş olmakla beraber, Türkiye'nin başka yerlerinde de yine bağlama veya şamot türü kil rezervleri elbette mevcuttur. Fakat daha önemsiz yataklardır.

3. Şifertonlar

Şifertonlar Karbonifer devrinde taş kömürlerini oluşturacak yaygın bitki örtüsünü içinde ve çevresinde muhafaza eden sakin göllerde meydana gelmiştir. Bu bakımdan, bunlar Karbonifer kili de sayılabilirler. Şu kadar ki, Westfaliyen-C seviyesi bilhassa önemlidir. Çünkü bu seviyede ekonomik değerde taş kömürü daha az oranda gelişirken, bunların yerini şifertonları oluşturacak killer almıştır. Kil teşekkül şartlarının doğmuş olması için, göl çevresinin bol miktarda Al_2O_3 ve SiO_2 kırıntılarını verebilir bileşimdeki kayalardan meydana gelmiş olması gerekir; yani her Karbonifer kömür alanında mutlaka bir şiferton zuhuru beklenemez.

Bir diğer şart ise, suyun tuzsuz veya çok az tuzlu ve iklimin sakin olmasıdır. Şartlar bu halini koruyunca, taneler uzun süre yüzer halde kalacak; bu surette daha etkili olan fiziksel ve kimyasal faktörlerle iyice ayrışıp dibe çökeceklerdir.

Tabanda birikmiş kil kütlelerinin refrakter bir karakter kazanması için bu oluşmayı bozacak demir ve alkalilerden arınması aranan son şarttır. Bu işlem, Karbonifer

bitkilerinde bol bulunduğu anlaşılan humus asidi tarafından, göl dibine yatay olarak yerleşmiş tortul kütlenin zamanla yıkanması suretiyle yapılmaktadır. Bir şiferton yatağının işletilmesinde, demir, alkali ve toprak alkali oksitlerden iyice arınmış en üst seviyenin, en iyi kalitede; daha alt zonların ise daha az kalitede olduğunun görülmesi, bu yıkanma gerçeğini açıkça aydınlatmaktadır.

Plastik özellik taşımayan şifertonlar, taş kömürü tabakalarının tabanında, bazen aralarında, bazen de, çok ince seviyeler halinde, üstlerinde yer alırlar.

Bir şiferton damarı 3 veya 4 metre kadar bir kalınlıkta olur. Bandın en üstündeki en iyi vasıflı şiferton, siyah renkli, midye kabuğu şeklinde, kırılkan ve kaya gibi serttir. Ateşe dayanıklılık derecesi 1780 °C veya daha fazladır.

Altındaki ikinci kalitedeki seviyenin dayanıklılık derecesi ise 1730'la 1755 °C arasında değişir. Renkleri ise koyu kurşunidir. Üçüncü seviye koyu kahverengidir. Bunların dayanıklılığı 1680 ile 1710 °C arasındadır.

En alttaki dördüncü kalite şiferton açık kahverengi, kirli sarı veya beyazımsı renklidir. Dayanıklılıkları 1605 ile 1655 °C arasında olup, 1585 °C'a bile düşebilmektedir. Bu seviyenin altında artık kumtaşı formasyonu başlamış olur. Şiferton kollarının kimyasal bileşimi Tablo 2.20'de verilmiştir.

Tablo 2.20: Şiferton Kollarının Kimyasal Bileşimi

Bileşenler	Bileşimdeki Oranlar (%)
SiO ₂	40-50
Al ₂ O ₃	25-40
Fe ₂ O ₃	3 (en fazla)
MgO	0.5-1
CaO	0,5-1

Bulundukları yerler itibariyle, Türkiye'nin şiferton kili rezervi aşağıdaki tabloda gösterilmiştir. (Tablo 2.21)

Tablo 2.21: Türkiye' nin Şiferton Kili Rezervleri (DPT,1995)

Bulunduğu Yer	Rezervler
Zonguldak/Bartın, Amasra (B kil ocakları)	10.057.000 Gör.+Muh
Zonguldak/Bartın, Amasra	9.990.000 Gör.+Muh
Zonguldak/Bartın Çapakdere	2.200.000 Gör.+Muh
Zonguldak/ Karadon, Taşkesti, Kıratkılıç	493.750 Gör.+Muh

Zonguldak/Kurucaşile,Gide, Pilitovası	300.000 Gör.+Muh
Kastamonu/Azdavay	165.000 Muh
Toplam	23.205.750

Türkiye'nin şiferton kili üretimi resmi bir kuruluş olan Filyos Ateş Tuğlası Sanayi TAŞ tarafından yapılmış ve bu faaliyet. Eylül 1990'da sona erdirilmiştir. Üretimin başladığı 1988 yılında 19.471 ton, 1989 yılında 16.310 ton ve 1990'da 7.598 ton şiferton elde edilmiştir.

2.3.2.4 Bentonit

Bentonit terimi, Amerika'da, 19. Yüzyılda, Wyoming eyaletinde Ford Benton'da işletilmeye başlanan killere verilen bir ad olarak kullanılmıştır. Aslında bentonit, simektit grubu kil minerallerinin oluşturduğu bir kildir. Esas yapıcısı montmorillonit olup % 85 ini bu mineral teşkil eder. Bazı bentonitler ise aynı grubun saponit ve hektorit adlı mineralleri tarafından meydana getirilmiştir.

Formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ 'dur. Ancak oluşturucu mineral montmorillonitse, ki büyük ekseriyetle böyledir, bu mineralin bünyesindeki kalsiyum, sodyum ve magnezyumu içerir.

Ham bentonit kaolin kıvamında, yumuşak ve parçaları kırılmaya elverişlidir. Ele sürülünce yağsı bir görünüşle yayılır ve yüzeye yapışır. Beyaz, açık sarı, yeşilimsi sarı, pembemsi bej veya açık pembe renklidir. Çok ince tanelidir. Su ile temasa geçince en az beş misli şişebiliyorsa, ticari bentonit sayılır. İyi bentonitler 10–20 kat şişer. Çok ender olarak 25–30 kat şişebilen bentonitler vardır.

Su ile şişme özelliği 600 °C' dan sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki yoğunluğu 2,7-2,8 gr/cm³ tür. Aynı bentonit toz halinde getirilirse, yoğunluk hissedilir şekilde düşerek 1.6-1.8 gr/cm³ kadar olur.

Bentonitler volkanik veya magmatiklerin belirli şartlarda alterasyonu sonucu oluşurlar Bu suretle bozularak yerlerinde kalmışlarsa, zaten volkanik / magmatik kökenli oldukları görülür. Ama aynı altere olmuş malzeme, henüz bentonite dönüşmemişken taşınıp bir başka yerde tortul olarak birikebilir. Bu durumda köken yine volkanik / magmatik olmakla beraber, taşınma esnasındaki fiziksel ve kimyasal etkilerle bentonitleşme tamamlanıyorsa, bunlar sedimanter tip olarak nitelenirler.

Tanelerin çok ince olması, sülfürlerden etkilenmiş alkali suların volkanik tüfler üzerinde meydana getirdiği ciddi alterasyondandır. Bu suretle oluşmuş bentonit partikülleri ancak elektronik mikroskopta görülebilecek kadar küçük olup, $5.000-10.000 \times 10^{-8}$ cm veya $1.500 \mu\text{m}$ 'dur. Bu ise adi killerdeki tane büyüklüğünün çok çok altında bir rakamdır.

Su alınca şişen bentonit zerreleri aynı zamanda jelimsi bir kütle oluşturur. Bu özellik onun sondaj çamurunda çok gerekli bir malzeme olarak kullanılmasına yol açar. Çünkü şişerek kaya gözeneklerini tıkaması ve suyun kaçmasını önlemesi dışında, jel hali ile kuyu çeperinde kalınca bir sıva meydana getirir. Böylece sondaj esnasında hareketli halde olan sondaj çamuru çevreden tamamen bağımsız hale geçerek, yapması gereken işlemi, yani sistemi soğutma ve kırılan taneleri taşıyıp yüzeye çıkarma görevini tamamiyle etkili şekilde yürütür.

Bentonitler şu dört gruba ayrılır: Alkali bentonitler, alkali yarı bentonitler, toprak alkali bentonitler ve toprak alkali yan bentonitler

1. Alkali Bentonitler

Bunlar birbirlerinin yerlerini kolayca alabilen alkali bazları içerirler. Bu bakımdan, sülfürik asitle temasa geçtiklerinde bünyeleri bozulmaz; kaybolan alkali yerine başka bir alkali tuz katılarak, ayarlı diyalizle tekrar eski hallerine kavuşturulurlar. Wyoming bentonitleri bu türden olup, sodyumlu ve magnezyumludurlar. Oysa İtalya ve Alman bentonitleri kalsiyumludur.

2. Alkali Yarı Bentonitler

Alkalilerin kolayca yer değiştirebilme özelliği bunlarda da vardır. Ama asitle muamele edildiklerinde, nitelikleri ve hususiyetleri değişir.

3. Toprak Alkali Bentonitler

Kolayca yer değiştirebilen toprak alkali bazını kapsarlar. Asitle birleştirmeden önce veya sonra, bir alkali tuzun eklenmesi ve bunu takiben yapılan diyalizle alkali bentonit haline dönuşürler.

4. Toprak Alkali Yarı Bentonitler

Kolayca yer değiştirebilen toprak alkali bazını kapsarlar, ama asitle muamele edildiklerinde, alkali bentonit özelliklerini kaybederler. Rafinerilerde kullanılan bentonitlerin çoğunluğu bu türdendir.

Burada yeri gelmişken belirtelim ki, bazı kimyasal nedenlerden ötürü şişmeyen bentonitler veya yarı bentonitler vardır. Bunlar, çok başka alanda, renk giderme ve temizleme işlerinde kullanılırlar. Ancak bunun için, bu tür bentonitin asitle muamele ile aktif hale getirilmesi gerekir. Birkaç tür asitle muamele örneğinin ayrıntılarına girmeden, birleşmeden sonra bentonitin kurutulduğu ve ince düzeyde öğütülerek kullanıldığı söylenebilir. Doğal lekeci kili de bu tür bir kildir. Bentonit yataklarının kökeni ve oluşumu hakkında şu özet bilgiler verilebilir: Kimyasal ve fiziksel etkilerle aşınarak veya ayrılarak granit, siyenit, gnays vb ana kayacıktan uzaklaşan feldspatlar asidik yani kuvarsın etken olduğu bir ortamda bozuşup kaolin minerali meydana getirmekte iken, aynı feldspatlar bazik bir ortamda montmorilloniti oluştururlar. Bu mineral de bentonitin yapıcısı olduğundan, bentonit yataklarının teşekkülünü bu paralelde değerlendirmek gerekmektedir:

Dünya bentonit rezervi bilinmemektedir. Değişik zamanlarda yayınlanmış kaynaklarda farklı bilgiler mevcuttur. Kaba bir tahminle, dünya bentonit rezervinin 2 milyar tona yakın olduğu söylenebilir. Bunun 1 milyar tonu Birleşik Amerika'da bulunmaktadır. Burada ayrıca 2 milyar ton da lekeci kili vardır. Bütün bu killer Kretase ile Miyosen veya bunlar arasındaki yaşlarda teşekkül etmişlerdir.

Rusya'da, Volga havâlisinde ve Ukrayna'da; Azerbaycan ve Kazakistan'da yer alan geniş rezervler, Birleşik Amerika'dan sonra gelmek üzere, ikinci derecede rezerv potansiyel alanlarıdır.

Yıllık üretim miktarlarına bakılırsa, bu ülkeleri Japonya, Yunanistan, Romanya, İtalya ve Türkiye'nin takip ettiği söylenebilir.

Bentonit denen madenle, Türkiye, 1940'larda yeni yeni ortaya çıkan petrol arama sondajları itibariyle ilgilenmeye başlamıştır. Ama 1954 yılına kadar, çoğunlukla ithal edilmiştir. Bu tarihte Petrol Kanunu yayınlanınca, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı kurulmuş ve Türkiye'de geniş bir petrol arama faaliyeti başlamıştır. Böylece bentonite olan talep hızla artmıştır. Bu artışta yeni yeni kurulmaya başlayan rafineriler ve hızlanan demir-çelik sektörü de etkili olmuştur. Yine de ilk ciddi üretimler 1970'lerden önce başlayamamıştır.

Türkiye'deki bentonit yataklarının çoğu volkanik kökenlidir. Bir kısmı ise, bu volkanik yatakların aşınarak başka alanlara taşınması suretiyle, volkano-klastik

(tortul) bentonit yatakları şeklindedir. Türkiye'nin önemli bentonit yatakları rezerv miktarlarıyla beraber Tablo 2.22 de verilmiştir.

Tablo 2.22: Türkiye'nin Önemli Bentonit Yatakları ve Rezerv Miktarları (DPT,1995)

Bentonit Alanları	Rezerv Miktarları (x 1000 ton)	
Tokat /Reşadiye	200.000	Bunlar içinde en iyi vasıflı olanlar Çankırı'nın muhtelif yerlerindekiyle Ankara /Keskin'de ve Çorum/Sungurlu'da yer alanlardır. Bunları Tokat/Reşadiye ve Ankara/Kalecik rezervleri takip eder.
Edirne /Enez	150.000	
Ankara/Kalecik, Hânçılıköyü	75.000	
Çankırı/İlgaz, Kızılibrik ve diğer yerler	3.250	
Ordu/Fatsa	2.600	
Konya/Sağlık koyu	2.400	
Artvin /Derinköy ;	800	
Giresun /Tirebolu	400	
Çorum/Sungurlu	400	
Diğer yerler	450	
Toplam:	435300	

Dünya ülkeleri içinde en fazla bentoniti Birleşik Amerika Devletleri üretmektedir. Çünkü bentonitin geçmişinde en önemli madde petrol; petrol sektöründe de en ileri ülke yine Amerika'dır.

Türkiye bir bentonit üretim ülkesidir. Ancak son yıllarda petrol aramaları giderek önem kaybettiği için, bundan sonra ülkede artık güçlü alıcı bulmakta zorlanacaktır.

Bentonitlerin kullanıldığı yerleri belirtmeden önce, önemli özelliklerinden kısaca bahsetmek gerekir.

-Bentonitler bağlayıcı ve yapıştırıcıdır. Bu niteliklerini yüksek sıcaklıklarda korumaları ise değerlerini daha da artırır.

-Refrakter, seramik ve diğer killere belirli oranlarda karıştırılınca bunlardan üretilcek malzemelere plastisite vermekte ve mukavemetlerini artırmaktadırlar.

-Su alınca şişerek jelsi bir yapı kazandıklarından, böylece sevk edildiği çatlak ve boşlukları doldurarak buraları kendi perdeleri arkasına almakta ve bir geçirimsiz yüzey sağlamaktadırlar.

Bu çok boyutlu ve değişik özelliklerinden dolayı, bentonitler sayılamayacak kadar alanda kullanılmaktadır. Başlıcaları şunlardır:

Demire veya başka metallere hazırlanan döküm kalıplarının yapımında, döküm kumunun birbirine bağlanmasını sağlamak için bunlardan yararlanıldığında, ortaya çıkan kalıplar daha fazla dayanıklı, uygun derecede refrakter karakterli ve üretim esnasında kendi üstlerine yansıyacak çeşitli gazları geçirir özellikte olacaklardır.

Kâğıt hamuruna katılırlarsa, ince bünyeli, dayanıklı ve temiz yüzeyli kâğıdın elde edilmesi sağlanır. Bunun için bentonitin topraksız, sabun kayganlığında ve beyaz renkte olması gerekir.

Muşamba, perde kumaşı, kordon vb malzemenin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Lastik üretiminde de yine dolgu maddesi olabilirler ama özellikleri farklıdır.

Seramikçilikte ek hammadde olarak yararlanılırlar. Ancak iyi cins ve beyaz renkte olmalıdırlar. Bunlardan yararlanılarak üretilmiş olan seramik malzemeler hem plastisite kazanmış hem de dayanıklılıkları artmış olur.

Refrakter killere karıştırılarak refrakter malzeme üretiminde kullanıldıklarında, üretilen cihazların 3-4 misli dayanıklılık kazandığı görülür.

Portland çimentosunu teşkil edecek karışıma % 1 oranında bentonit eklendiğinde, üretilen çimentonun mekanik mukavemetinin arttığı ve donma süresinin kısaldığı belirlenmiştir.

Bir diğer önemli kullanım alanı ise petrol sanayiidir. Arıtma tesislerinde geniş şekilde yararlanılması dışında, asıl sondajcılık sektöründe çok önemli bir maddedir. Petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamuru, sondaj operasyonunun devamını sağlayan temel bir materyaldir. Hem ısınan çelik sistemi soğutur, hem de matkap tarafından delinen kayalardan hasıl olan ufacık kaya parçalarının sirkülasyon yoluyla yüzeye taşınmasını sağlar. Sondaj esnasında, kazılmış kuyu boşluğu ile onu çevreleyen doğal kaya kütlesi arasındaki su hareketi çok önemlidir; ya kuyudaki su çevredeki formasyonların çatlaklarına kaçarak kuyuyu susuz bırakacak ve sondajı yapılamaz hale getirecek yada bu formasyonlardaki yeraltı doğal suyunun kuyuya girmesiyle, su dengesi bozulacaktır. İşte bentoniter çamur, jelsi bir kütle oluşturarak bu çatlak sistemini doldurur ve kuyu çevresinde su geçirmez bir sır vücuda getirir. Bu suretle su dengesi kurulmuş olacağından, sağlıklı şartlarla sondaja devam edilir.

Bentonit, ayrıca, kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, camcı macunu, macun, tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak kullanılır.

Alçılarda donma süresini kısaltın madde olarak yararlanılır.

Bentonit doğrudan temizleyici bir madde olup, saf haliyle sabunun % 20-50'si kadar etkilidir. Bu bakımdan, sabun veya diğer temizleyicilerin yapımında da geniş şekilde, yararlanılır.

2.3.2.5 Ağartma Toprağı

Kalsiyum-bentonitlere, piyasada ve halk dilinde ağartma toprağı denmektedir. Bunlar kalsiyum ağırlıklı olarak teşekkül eden montmorillonitlerdir.

Ağartma toprakları bitkisel yağların, şarap, bira ve şeker şıralarının renklerinin alınmasında, yani ağartılmasında kullanılır. Türkiye'de Ordu'nun Ünye ve Fatsa ilçelerinde, Balıkesir'de ve Edirne/ Enez'de yeterince bulunmaktadır.

2.3.2.6 Adi Killer

Adi killer diye adlandırdığımız bu doğal maddeler bir veya birkaç kil mineralini az oranda içeren, bu sebepten dolayı da kaolin, bentonit vb gibi özel bir kil adı almayan killerdir. Yürürlükteki 3213 sayılı Maden Kanununa göre, %30'dan daha az alüminyum oksit içeren bu doğal malzeme tuğla ve kiremit üretiminde kullanıldığından, bunlara tuğla toprağı da denir.

2.4 Killerin Tanımlanması, Sınıflandırılması ve Kullanım Alanlarının Tespitinde Uygulanan Test ve Analiz Yöntemleri

Killer üzerinde yapılan çok sayıda çalışmada fiziksel ve kimyasal karakteristikleri saptanmıştır. Ticari amaçlar için kullanılacak killerin değerlendirilmesinde onların kimyasal bileşiminden çok fiziksel özellikleri önemli bir yer tutmaktadır. Killerde aranan şartlar onların kullanım alanlarına göre değişir. Killerin çok değişik yapı ve bileşiminden kaynaklanan özellikleri onların çok geniş kullanım alanlarına sahip olmasının nedenidir. Killeri tanımlamada ve kullanım alanlarının spesifikasyonlarını belirlemede kullanılan analiz yöntemleri aşağıda verilmektedir.

Aşağıda kil örneklerinin değerlendirilmesindeki ve tespitindeki sistematik inceleme metodu verilmektedir. Bazı sanayi dallarında killerin kullanıldığı yerler ve bu kullanımlarda aranan özellikler kesin şartnamelerle ve standartlarla belirtildiği halde çoğunda mevcut değildir. İzlenecek genel değerlendirme metoduna ek olarak kil numunesinin tanımlanmasında ve endüstriyel sınıflandırmanın özelliklerinin

tesbitinde yapılacak analiz yöntemlerinden bazıları aşağıda özetlenmiştir. Bu analizler genel olarak kil laboratuvarında uygulanmakta ve killerin değerlendirilmeleri bu kriterlere göre yapılmaktadır. Gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse kil üzerine yapılan araştırmalarda bu analizler tamamen veya kısmen uygulanmaktadır.

2.4.1 Termik Analiz Yöntemleri

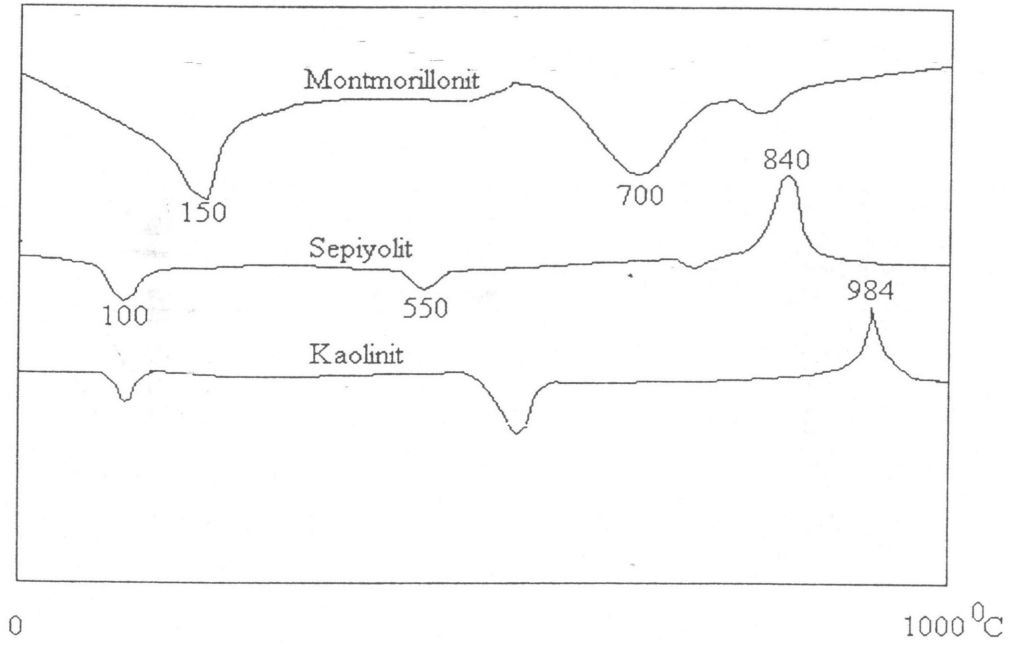
Bu metodlar ile mineralin sıcaklık ile ilişkili özellikleri saptanabilmektedir. Kil mineralleri ısıtıldığı zaman çeşitli reaksiyon verirler. Bu teknikler ile mineralin kalitatif ve kantitatif ayrımları yapılmaktadır.

DTA (Diferansiyel Termik Analiz)

DTA yöntemi bir maddenin düzgün ısıtılması veya soğutulması sırasında, yapıda kimyasal veya fiziksel değişimler sonucu meydana gelen ısı alışverişini, reaksiyon sıcaklığını ve reaksiyon türünü verir. Bir reaksiyon ısı verirse ekzotermik(+), ısı alırsa endotermik (-) reaksiyon olarak adlandırılmaktadır.

Organik maddelerin yanması, yani kristal fazlarının oluşumu veya amorf maddelerin kristallenmesi ekzotermik bir reaksiyondur. Kil minerallerindeki su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve kristal bağlı suyun kayıpları), kristal yapının bozulması, karbondioksit ve sülfür trioksit kayıpları endotermik reaksiyonları vardır. Elde edilen saf numunelerin DTA verileri ile karşılaştırılarak hangi mineral olduğunu ve o mineralin ısı karşısındaki değişimleri incelenir.

Aşağıda da görüldüğü gibi (Şekil 2.4) DTA yöntemi kil minerallerinin ayrımında da kullanılır.



Şekil 2.4 : Bazı kil minerallerinin DTA verileri

Kaolinit mineralleri altı köşeli plakalar şeklindedir ve ortalama tane çapı 0,1-100 µm arasında değişmektedir. Bu sebeple tanelerin yüzey alanı çok büyük olduğundan önemli miktarda su absorblarlar. Bu fiziksel bağlı su (H_2O) kilin uzaması sırasında 100-200 °C arasında yapıdan uzaklaşır. Su uzaklaşırken ortamdan enerji çekeceğinden endotermik pik verir. Genellikle 500-600 °C arasında gözlenen endotermik pik kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştığını gösterir. Brindley ve Nakahira suyun atılması ile kristal yapının sadece bir eksen boyunca bozulduğunu ve yeni bir kristal yapının meydana gelmesine uygun olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle yapıya metakaolinit denir. Halloysit mineralindeki su kaybı yaklaşık 450 °C de, kaolinitte hemen hemen 700 °C de büyük endotermik pik verir. Ancak dikit piki keskin nakrit ise daha geniş bir pik verir. Endotermik reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması mineralin iyi kristalize olması durumu ile orantılıdır. Farklı tane iriliklerinin varlığı ve dağılımı da endotermik eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları üzerinde etkili olur. Geniş eğrilerde kaba, dar eğrilerde ise ince tanelerin yoğunluk kazandığı saptanır. 950-980 °C de metakaolinitte düzlemlerin birbirine yaklaşması ve kristal spinel fazın oluşumu ile büzülmede hızlı artış görülür. Böylece ani olarak görülen endotermik reaksiyon kaolinit ile birlikte halloysit'te de dar, ince ve uzun pikin oluşmasına neden olur.

Mika içeren kil minerallerinin DTA eğrileri çok farklılıklar göstermekte olup, değerlendirilmeleri güçtür. İllitik kil minerallerinde görülen 120 °C deki endotermik reaksiyona serisitte rastlanmaz. 500-600 °C de kaolinite oranla daha yayvan bir pik görülür.

Montmorillonitlerde de farklı DTA eğrileri görülür. Genel olarak bu kil minerallerinde 100-250 °C arasında büyük bir endotermik pik görülür. Bu tipik H₂O çıkışını yansıtır. Bunun arkasından 600-700 °C arasında diğer bir endotermik pik izlenir. Kristalin ve bünye suyunun çıkışını ifade eden bu reaksiyondan sonra da 800-900 °C arasında kristal yapının yıkıldığını ifade eden üçüncü bir endotermik pik ortaya çıkar. 900 °C nin üzerinde oldukça yayvan bir ekzotermik eğri oluşur. Bu ekzotermik pik yeni mineral faz oluşumunu ifade eder.

Her kil mineralinde bulunabilen serbest kuvarsın DTA yöntemi ile de saptanması mümkündür. Çok küçük bir endotermik reaksiyon olan kuvarsın 575 °C deki alfa beta değişkenleri kil minerallerinin o derecedeki kristal sularının verilmesi ile ortaya çıkan endotermikler ile örtülür. Bundan, kullanılan killerin çeşitli kil mineralleri yanında kil olmayan mineraller de içerdiğini gösterir.

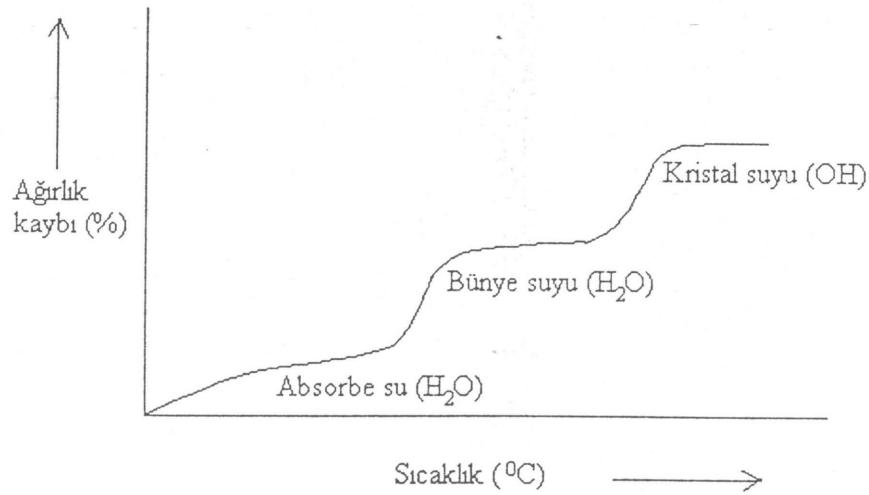
Tablo 2.23 Bazı kil minerallerinin DTA verileri (Klosss,1974)

Mineral Adı	Endotermik Reaksiyonlar (°C)		Ekzotermik Reaksiyonlar (°C)
	H ₂ O kaybı	OH kaybı	
Kaolinit (iyi kristalli)	100-200	630	1015
Kaolinit (kötü kristalli)	150	625	1005
Motmorillonit (Wyoming)	185-235	755	980
Montmorillonit (Texas)	185,240	720	1055,1040,1135
Montmorillonit (Arizona)	200,400	685	1020,1065,1160
Hektorit (Kaliforniya)	165	795	
Attapuljit (Florida)	170, 230-300	550	905

Termogravimetri (TG) Yöntemi

DTA yöntemi yanında kil minerallerinin değişen sıcaklık karşısındaki davranışını inceleyebilmek için TG yöntemi de kullanılır. Termogravimetrik analiz olarak adlandırılan yöntem absorbe suyun tamamen gideceği ve kristal şebekedeki suyun kaybolmaya başlayacağı sıcaklık sınırlarını tayin etmek, kil örneklerinin uygun şekilde artan sıcaklıklarda sabit ağırlığa kadar tırmanmak suretiyle mümkündür. Sıcaklık dilimleri kritik bölge için 25-50 °C arasında olabilir.

Önemli kil mineralleri için kristal şebeke suyu 150 °C veya 350 °C ve 1000 °C de kaybolur ve bu duruma göre, kristal şebeke suyunun toplam miktarına göre 2:1:1:1 ve 2:2 mineralleri olarak ayırt edilebilir. Montmorillonit, vermükilit ve mikalar 2:1 tabaka yapılı kil mineralleri olup su miktarı % 4,2-5,1 arasında değişir. 1:1 ve 2:2 tabaka yapısındaki minerallerde ise %13,4 -16,2 arasında değişmektedir. Açıkça görüldüğü gibi, sadece kristal şebeke suyu göz önüne alınarak 150,300 ve 1000 °C de yapılan ısıtılarda, bir kil örneğindeki 2:1 ve 1:1 veya 2:2 tabaka yapılı kil minerallerinin nispi miktarını tayin etmek mümkündür. Şekil 2.5 te kil minerallerindeki artan sıcaklıkla ilişkili ağırlık kaybı göstermektedir ki sıcaklığın artmasıyla ağırlık kayıpları da doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 2.5 : Kil Minerallerindeki sıcaklık ağırlık kaybı ilişkisi

Bazı kil minerallerinin TG yöntemi ile belirlenen ağırlık kayıpları Tablo 2.24 te verilmiştir.

Tablo 2.24 Bazı kil mineralleri için TG değerleri (Kloss, 1974)

	Örnek Ağırlığı (mg)	Adsorbe Su (%)	Kristalin Su (%)
Kaolinit(iyi kristalli)	424,6	0,26	13,11
Kaolinit(kötü kristalli)	363,2	0,74	13,14
Montmorillonit (Wyoming)	414,8	4,99	5,53
Montmorillonit (Texas)	358,9	12,45	3,88
Hektorit	469,3	3,34	20,28
Attapuljit	239,2	12,96	5,52

İyi kristalli kaolinitin endotermik reaksiyon veren ilk H₂O kaybı 100-200 °C arasında gerçekleşir. Kötü kristalli kaolinitte ise bu değer 150 °C dir. OH kayıpları iyi kristalli kaolinit için 630 °C iken kötü kristalli kaolinit için 625 °C dir. İyi kristalli kaolinitin ekzotermik pik değeri 1005 °C dir. İyi kristalli kaolinit ile kötü kristalli kaolinitin absorbe su yüzdesi ve kristalin su yüzdesi de farklıdır. Kötü kristalli kaolinitteki ağırlık kayıpları daha fazladır. Kötü kristalli kaolinitin ilk endotermik piki fazla belirgin değildir.

2.4.2 X-Işınlari Kırınımı Yöntemi

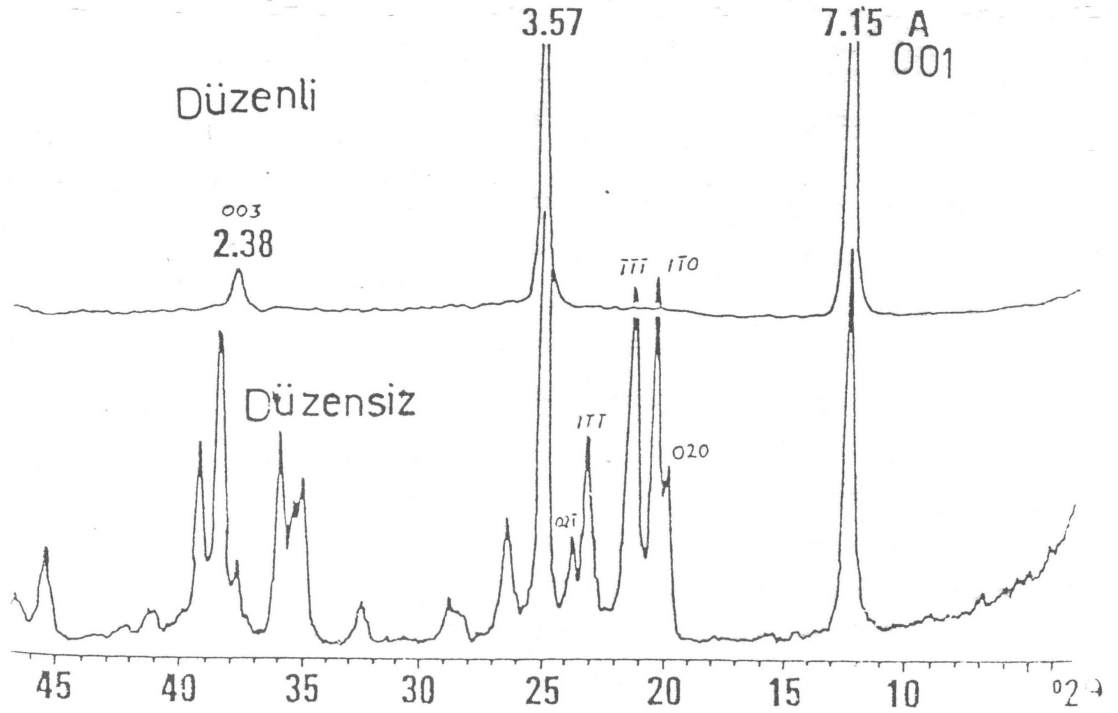
Kil minerallerinin kalitatif ve kantitatif tayinlerinin yapıldığı bu metodun esas, çok kısa dalga boyuna sahip (0,01-1 Å) elektromagnetik radyasyonlardan meydana gelen X- ışınlarının, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasıdır.

X- ışınlarının kırınım yönteminin temel kuralları aşağıda verilmiştir.

1. Örnek içerisindeki katı yada katıların tayini
2. karışım halindeki katıların nicel tayini
3. kristallerin birim hücre parametrelerinin bulunması
4. katı çözelti dizilerinde kimyasal bileşim ölçümü
5. yüksek sıcaklık ısı dönüşümlerinin gözlenmesi
6. katılarda düzen-düzensizlik dönüşümlerinin incelenmesi
7. Kristal yapı analizi

X-ışınları kırınım yöntemi ile kil minerallerinin kalitatif ve kantitatif tayini en yaygın kullanılan uygulama alanını oluşturur. Herhangi bir killi maddedeki kil mineralini tespit etmek için daha önce saf kil numunelerine X-ışınları verileri tespit edilmiş standart ASTM kartları kullanılır. Elde edilen bilgilerle standart kartlardaki bilgiler karşılaştırılarak kil mineralleri tespit edilir.

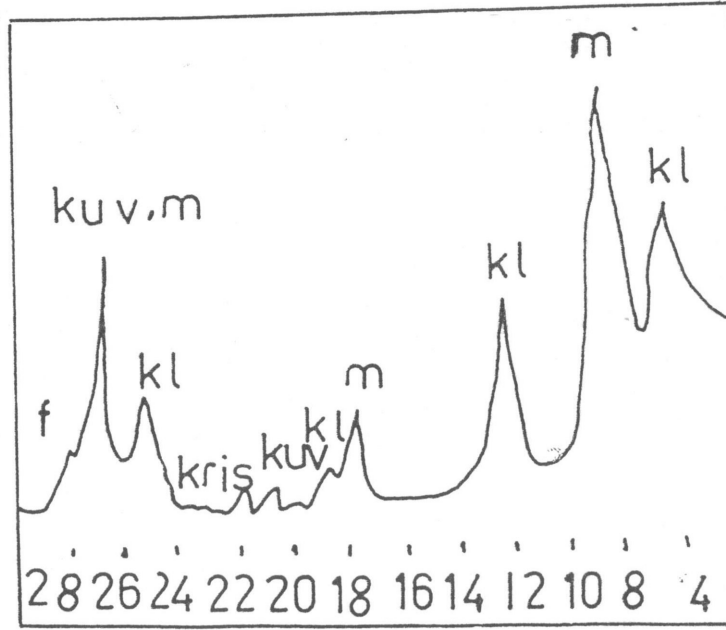
Aşağıda kaolinit mineraline ait çekilmiş örnek XRD paterni görülmektedir. (Şekil2.6)



Şekil 2.6 : Düzenli ve Düzensiz kaolinit mineralinin XRD paterni

Kil minerallerini XRD incelemelerinde d_{001} ve d_{060} mesafeleri önemlidir. Bilinen kil minerallerinin kütle adsorbsiyon katsayıları önemli farklılıklar göstermediğinden bunların tane düzenleri oldukça önemlidir. Sepiyolit ve poligarskit dışındaki kil mineralleri yapısal olarak birbirine oldukça benzerler. Bu nedenle çoğu benzer X-ışını kırınımı özellikleri gösterirler. Ancak birim hücre büyüklükleri ve kimyasal özellikleri mineralden minerale değişir. Yönlü preparatların difraksiyon izleri killerin bazal (001) aralıklarına aittir ve (001) olarak adlandırılır. Ancak yönlü olmayan preparatlar (hkl) aralıklarını verirler. Bazal aralıklar c eksenine dik peryodisiteyi verirler. Bu boyut nemlilik, su kaybetme, glükol muamelesi, tabaka arası katyonlar, asit muamelesi ile değişebilir. (hkl) aralıkları triklinik sınıf dışında bütün kil minerallerindeki birim hücrelerin a ve b yönleridir.

Aşağıda yönlü kil örneği preparatından çekilmiş X-ışını kırınımı paterni görülmektedir. (Şekil 2.7)



Şekil 2.7 : Yönlü kil örneği preparatından çekilmiş X-ışını difraktogramı
 Kl: Klorit, M: Mika, Kuv: Kuvars, Kris: Kristobalit, F: Feldspat

Aşağıda Tablo 2.25 te kaolinit mineralinin d ($\text{\AA}^\circ$), I (şiddet) ve (hkl) değerleri verilmiştir.

Kil minerallerinin XRD ile analizinde sadece normal çekimler yeterli olmayabilir. Bazı minerallerin ayırımında normal çekimlerin yanında ısıtılmış, etilen glikollü ve hidrazin hidroksin ile muamele etmek gerekmektedir. Tablo 2.26

Tablo 2.25: Kaolinit mineralinin önemli yansımaları (Brindley ve Brown,1980)

d ($\text{\AA}^\circ$)	I	(hkl)
7,160	10	001
4,460	4	020
4,360	5	110
4,180	5	111
3,573	10+	002
3,372	4	111
2,379	6	003
2,288	8	131
1,989	6	203

Tablo 2.26: Bazı kil minerallerinin d_{001} mesafeleri

Mineraller	N	G	F	H
Kaolinit	7	7	Yıkılma	10,5
İllit	10	10	10	10
Klorit	14	14	14	14
Vermikülit	14	14	10	---
Smektit	15	17	10	Değişik
Smektit-Na	12	17	10	Değişik
Sepiyolit	12,3	12,3	10	---
Atapuljit	10,5	10,5	10	---
Smektit-Klorit	14	16	10	Değişik

N: Normal, G: Glikollü, F: Isıtılmış, H: Hidrazin hidroksit

2.4.3 Nem Analizleri

Nem kilin bünyesindeki fiziksel olarak tuttuğu ve 100-110 °C da ısıtıldığı zaman verdiği suyun % olarak ifadesidir. Bazı endüstriyel kullanımlarda öngörülen nem değerleri şöyledir.

Döküm sanayii : %6-12

İlaç sanayi: %5-8

Yağ sanayi: %17

Gıda sanayi: %8-25

Sondaj sanayi: %10

Deterjan sanayi: %15

Lastik sanayi: %4

2.4.4 pH Analizleri

Çeşitli endüstri dallarında pH değerini saptamak için uygulanan yöntemlerde bazı farklılıklar vardır. Bu farklılık pH değeri ölçülecek olan kil-su karışımındaki kil yüzdesinden gelmektedir.

Bazı kullanım sahalarındaki istenilen pH değeri şöyledir.

Döküm sanayi : $pH \geq 8.2$

İlaç sanayi : pH 9.5-10.5

Gıda sanayi : pH 8.5-9.8

Seramik sanayi : $pH \geq 10$

Deterjan sanayi : pH 8-9

2.4.5 Şişme Analizleri

Killerin düşük sıcaklıkta bünyesinde tuttuğu fiziksel karakteristiğini kontrol eden en önemli faktördür. Ticari alanlarda killerde aranan plastisite, koloidal ve bağlama gibi özelliklerini etkileyen bu bünye suyudur. Kilin şişmesi yani bünyesine fazla su alması ve kristal yapının genişlemesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Ancak genel olarak kil tane iriliği ve su ilave ediş şekli kilin şişmesini etkiler.

Kilin çeşidine göre yaklaşık kendi ağırlığının 2 ile 15 katı su absorbe edebilir. Killerin şişme kapasitelerinin saptanması için standart deney yöntemi yoktur. Şişme deneyi killerin şişme oranları kıyaslamalı olarak gösterdiğinden aynı koşullar altında yapılan testlerden olumlu sonuçlar alınabilir. Şişme kapasitesi ve oranı için çeşitli yöntemlerin denemesi ve bu konuda kesin analiz metodunun olmamasından gelmektedir. İlaç endüstrisi hariç hiçbir endüstrinin şartnamesinde şişme olayına açıklık getirecek bir yöntem yoktur.

2.4.6 Yüzey alanı

Kil türlerine göre yüzey alanı değerleri değiştiğinden kil tanımlamasında ve sınıflandırmasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Kullanılan, yöntemler BET metodu ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemidir. Bazı kil minerallerinin yüzey alanı değerleri:

Kaolin: 15.5 m²/g

İllit: 97.1 m²/g

Möntmorillonit : 15.5 m²/g

Halloysit : 43.2 m²/g

2.4.7 Katyon değişim kapasitesi (CEC)

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları absorbe ederek onları değişebilen durumda tutarlar; bunlar değişebilen iyonlardır. Genellikle değişebilen kalyonlar: Ca⁺⁺ , Mg⁺⁺ K⁺ Na⁺ , NH₄⁺ , Li⁺ dır. Killerin fiziksel özelliği genellikle değişebilen katyonlara bağlıdır. Bazı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri :

Bentonit: 80-120 meq/ 100g

Yıkama kili : 60 meq / 100g

Bağlama Kili : 10 - 20 meq /100g

2.4.8 Yoğunluk

Killerin tanımlanmasında, sınıflandırmasında yoğunluk değerleri kullanılmasına karşın, özellikle killer arında yoğunluk farkı olması kullanım alanları için ayırt edici bir özellik olmaktadır. Kil yoğunlukları kil türlerine, üretim yerlerine nem oranlarına, kil içindeki minerallerin ve empürütelerin değişimine vb faktörlere göre değişebilmektedir. Bazı kil türlerinin yoğunluk değerleri;

Kaolin türü killerde 2.6 - 2.66 gr/ cm³

Yıkama killlerinde 1.75- 2.5 gr/ cm³

Bentonitlerde 2.13 - 2.8 gr/ cm³ olarak saptanmıştır.

2.4.9 Tane Boyutu

Kil tane boyutunun çok küçük olmasından dolayı kil tane boyutunun saptanmasında elek analizleri kullanımı yanında sedimentasyon analizleri de yapılarak çok ince boyutlardaki dağılımları saptanır. Endüstriyel kullanımlarda her kullanım alanı için kendi kil tane boyutları saptanmıştır. Örneğin refrakter sanayinde 3.5-0.075 mm; seramik sanayi için 0.053 - 0.044 mikron tane boyutu öngörülmektedir. Ancak tüm standartlarda 6-20-65-100-200-325 mesh lik eleklerde elenip tane boyut dağılımının saptanması gerekli kılınmıştır.

2.4.10 Plastiklik

Kilin en önemli özelliğidir, plastisiteyi tanımlamak için sadece bir özelliğin ölçümü yeterli olmamaktadır, plastisiteyi saptamak için plastisite suyu. Atteberg plastisite sayısı ve kilin su absorpsiyonu saptanmalıdır.

Killerde plastisiteyi 4 sınıfta incelemek mümkündür.

- Plastisite derecesi %10-30 (kil olmayan materyaller, şistler, şamot killeri, adi killer)
- Plastisite derecesi %30 - 65 (Kaolinler, Bağlama killeri)
- Plastisite derecesi %65 - 80 (Kaolin, Montmorillonit grubu)

- Plastisite derecesi %80 ve üzeri (Bentonitler, Yıkama Killeri, Montmorillonitler)

Kil numunelerinde uygulanan deneylerle çeşitli endüstri dallarında kullanılan killerde aranan koşullar kıyaslanarak hangi kilin hangi endüstride kullanılabileceği konusunda bir yargıya varmak güçtür. Bu tip bilgiler kilin kullanıldığı endüstri dallarında bir ön yargı getirmektedir. Gerçek ve kesin bilgiler o endüstri dalı için yapılacak laboratuvar ve pilot çaptaki denemelerle ortaya çıkar.

2.5 Killerin Oluşumu

Killerin oluşumu temelde feldspatça zengin kayaçların su alması (hidroliz) olayıdır. Kil minerallerinin oluşumu şu yollarla olmaktadır.

1. Diyajenez
2. Hidrotermal alterasyon
3. Ayrışma
4. Çökelme

Yukarda sözü edilen farklı ortam ilişkilerinin temelinde kil minerallerinin oluşumunu sağlayan şartlar:

- a- Su-kayaç etkileşimi; düşük sıcaklıkta ayrışma ve yüksek sıcaklıkta hidrotermal alterasyon
- b- Sedimanter havzalarda sulu eriyiklerden elementlerin çökmesi ve diyajenez şeklindedir.

Diyajenez

Sedimanter kayaçların önemli bir bileşeni olan kil mineralleri sedimantasyon evresinde ileri diyajenez evresine kadar önemli mineralojik dönüşümlere uğrarlar. Kil minerallerinin her bir grubunda farklı farklı olan mineralojik dönüşümlerin tümü diyajenetik mineral dönüşümleri olarak tanımlanmaktadır. Diyajenez bir sedimanın depolanmasından metamorfizmasına kadar uğrayabileceği tüm dönüşümlerdir. Bu dönüşümleri ortaya çıkaran etkenlerin başlıcaları yerçekimi ivmesinden kaynaklanan sıvı ve katı basınçları sıcaklık ve zamandır.

Aşağıda bazı kil minerallerinin diyajenetik dönüşümleri anlatılmaktadır.

Smektitler oldukça sulu minerallerdir. Sıcaklığın ve gömülme sırasında toplam basıncın artmasıyla tabakalar arasındaki su atılır. Diyajenezle sağlanan yoğun intersitisyel çözeltileri katyonların tabakalar arasındaki su moleküllerinin yerini alır. Bu tersinir olmayan bir reaksiyondur. Oluşan mineraller (14 A°) klorit veya (10 A°) smektitlerin eksikliği normaldir.

Karışık katmanlılar, geç diyajenez sırasındaki agredasyon (Mg, K, Na absorpsiyonu) ve bozunma sırasındaki degradasyon yoluyla oluşan geçiş mineralleridir. Agredasyon, dokusal çözeltilerin çıkan belirli katyonların yapıya alınmaları ve kristal örgünün yeniden düzenlenmesi olayıdır. Başlıca iki yol vardır : Potasyum ve sodyum yok, illit ortaya çıkar, daha sonra mikalar, allewardit, hektorit türü düzenli karışık katmanlarından geçiş mümkündür. Magnezyum yok, klorit oluşur, korensit türü düzenli karışık katmanlılardan geçiş mümkündür. Bu düzenli karışık katmanlılar ankimetamorfizma zonunda kararlı kalırlar.

Kaolinit grubu mineralleri, yer kabuğunun yüzeysel zonlarıyla ilişkilidir ve bu zonlarda oluşmuşlardır. Diyajenez süresince jeokimyasal ortamlarda çok çabuk etkilenirler ve asidik koşullarda duraylı, alkali koşullarda duraysızdırlar. Bununla birlikte gömülme nedeniyle sıcaklığın artması ile kısa sürede bozunurlar. Metamorfizmaya geçiş zonunda kaolinit bulunmaz, yalnızca dikit ve nakrit asit ortamlarda gözlenmiştir.

Mikalı kil mineralleri ya da illit diyajenetik ortamlarda çok heterojen bir grup oluşturur. Kloritler, diyajenezde en az bilinen kil mineralleridir. Kırıntılı tanecikler erken diyajenez sırasında karışık katmanlı korensit kademesinden geçerek klorite dönüştürebilirler. Kloritin masif büyümesi geç diyajenez ve ankizonda gözlenir.

Hidrotermal Alterasyon

Hidrotermal alterasyon, yer kabuğunun görece sıcak kesimlerdeki kayaların içlerinde dolaşan ısı yüklü akışkanların etkisi sonucu, kayalarda oluşan kimyasal ve mineralojik faz değişimleri olarak tanımlanır.

Isı (T), basınç (P) ve altere eden akışkanın bileşimine bağlı olarak yeni mineral oluşumları ortaya çıkar.

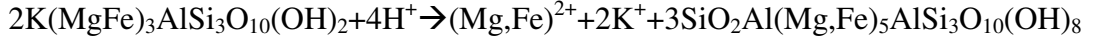
Alterasyondaki kimyasal süreçlerde; hidrasyon (suya alma) ya da dehidrasyon (suya kaybetme), katyon ve anyon ornatımı gibi durumlar bazı farklı tepkimelerin

varlığını gösterir. Önemli alterasyon alanlarında çoğunlukla silikatların hidrolizle çözünmeleri en önemli süreç olarak belirtilir (Hemley ve Jones,1964).

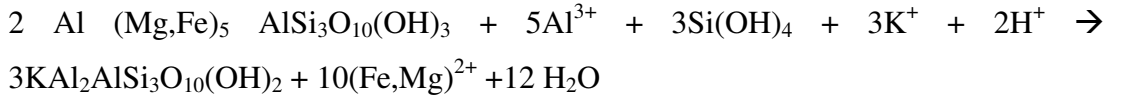
Ortoklasın sulu bir çözeltide serisitleşmesi hidrolizin bir örneğidir:



Biotitin kloritleşmesi ise diğer bir örnek olarak verilebilir:



Kloritin sertleşmesi de H^+ gerektirmektedir:



Hidrotermal alterasyon oluşturan ve geliştiren faktörlerin en önemlisi ana kayacın tabiatı ile cevher oluşturan çözeltinin veya hidrotermal akışkanın tabiatıdır. Bununla birlikte diğer önemli hususlar, ana kayacın tane boyu, fiziksel durum ve permeabilite ile hidrotermal çözelti için önemli olan basınç, sıcaklık, kimya, pH ve Eh dir.

Bazı alterasyon mineralleri her alterasyon ortamında bulunabilirken, bazıları sınırlı koşulların belirlenmesinde kullanılırlar. Aşağıda tabloda bazı alterasyon mineralleri verilmiştir

Tablo 2.27: Hidrotermal alterasyon ile oluşan kil mineralleri

Allofan	İllit	Muskovit
Baydellit	Kaolinit	Nakrit
Dikit	Klorit	Nontronit
Halloysit	Montmorillonit	Saponit
		Serisit

Meyer ve Hemley (1967), alterasyon türlerini azalan hidrojen ornatımının şiddetine göre sıralamışlar ve mineral birliklerine dayanan 5 gruba ayırmışlardır:

- a- İleri killi topluluklar: Belirgin olan dikit, kaolinit, profillit, serisit, kuvars, çoğunda alunit, pirit, turmalin bulunur.
- b- Serisitli alterasyon: Serisit, kuvars ve pirit belirleyicidir. En yaygın alterasyon tipidir.
- c- Ara killi alterasyon: Kaolinit ve montmorillonit grubu mineraller egemendir. Amorf killer yerel olarak önemlidir.

d- Profilitik alterasyon: Epidot, albit, klorit, karbonat, çoğunlukla serisit, pirit ve demir oksitleri.

e- Potasyum silikat toplulukları: Potasyum feldspat ve mikalar asıl minerallerdir. Pirit yaygındır. Klorit çok azdır, anhidrit yaygındır.

Ayrışma

Killerin oluşumu için önemli mekanizmalardan birisi olan ayrışma olayı ya hava ya da su ile meydana gelir yani kısaca hidroliz yoluyla gerçekleşir. Ayrışma sırasında oluşan kil kayaç içindeki minerallerin fonksiyonudur.

Ayrışma mekanizmasında kil oluşumunda yağış miktarının önemi büyüktür. Killer yağış seviyesinin arttığı yerlerde daha çok oluşur ve smekitten (2:1), kaolinite (1:1) kadar mineraller oluşur ve sonunda daha yüksek yağış seviyelerinde oluşan demir ve alüminyum hidroksitlerine geçerler.

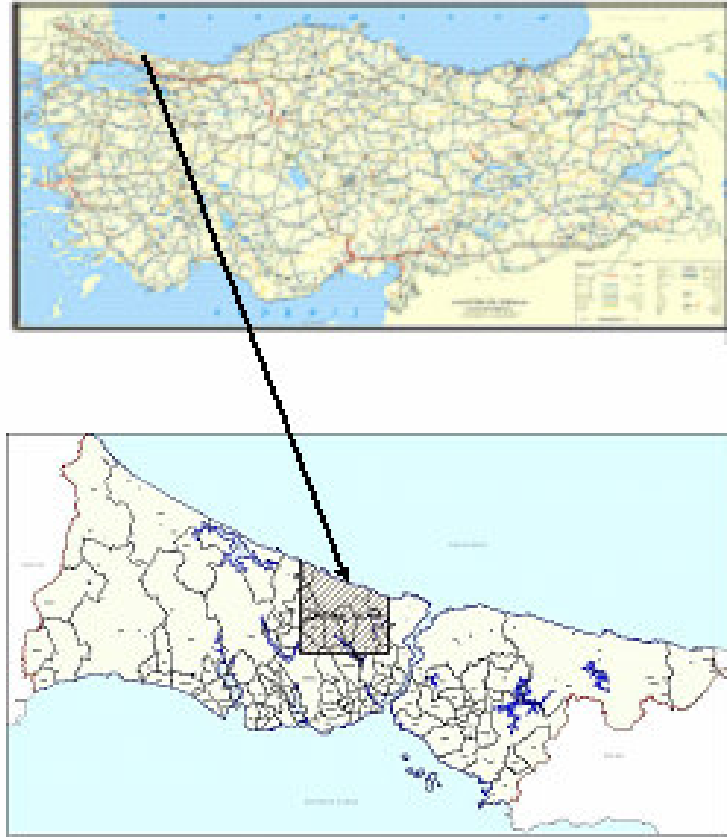
Bozuşma (weathering) sırasında 3 temel reaksiyon ve oluştukları yerler aşağıda verilmiştir.

1. reaksiyon: Çatlaklarda, tane kontaklarında oluşur ve monofazı oluşturur.
2. reaksiyon: tane içinde çok ince fissürlerde akışkan sirkülasyonu ile oluşur ve multifaz oluşturulur.
3. reaksiyon akışkanlar tarafından sistemin doyurulması ile oluşur.

3. AĞAÇLI-BOLLUCA ARASININ TANITILMASI VE JEOLJİSİ

3.1 Bölgenin Kısa Tanıtımı

İnceleme alanı İstanbul ilinin Avrupa Yakası Karadeniz kıyısındadır. Doğusunda Kilyos batısında Karaburun bulunmaktadır. Güneyde ise Gaziosmanpaşa Belediyesi sınırlarına ulaşmaktadır. Bu bölgedeki kil ocaklarına TEM yolu üzerindeki Kemberburgaz, Habipler yol ayrımından gidilebilmektedir. İnceleme alanına ait yer bulduru haritası Şekil 3.1 de verilmiştir



Şekil 3.1: İnceleme Alanının Yer Bulduru Haritası

3.2 Bölgenin Genel Jeolojik Etüdü

Bölgenin yapısında ön plana çıkan noktalar:

a. Ağaçlı bölgesinde yer alana kömür sahaları(Çiftalan, İhsaniye, Bolluca, Akapınar, Yeniköy, Ağaçlı) genel hatları ile benzer şartların etkili olduğu bir havza niteliğindedir. Killer değişik özellikler göstererek kömürlerle ardalanmalar oluşturmaktadır.

b. Kil yatakları Ağaçlı Köyü’ nde orta kömür ve üst kömür diye tanımlanan kömür damarları arasında 1-1,5 m ye varan kalınlıklarda bulunmaktadır. Bolluca yöresinde ise üst, orta ve alt kömürlerle ardalanmalı olarak kalınlığı 2.5 m ye kadar varan kil damarlarına rastlanılmaktadır.

Kalınlık yanal süreklilik tavan ve taban kaya türleri ile sülfür ve iz element düzeyleri gibi kriterlere göre, kömürleşme ortamlarının genel olarak “Alüvyonal” , “Delta”, “Göl” ortamları şeklinde sınıflandırma baz alınırsa Ağaçlı kömürlerinin “delta ortamı” geçiş bölgelerinde, alt ve üst düzlükleri bindirme alanlarında çökeldiği, kükürt içeriğinin düşük-orta düzeylerde, pritik kükürt oranının yüksek olmadığı, iz element içeriklerinin ise değişken olduğu belirlenmiştir.

İnceleme alanının jeolojik çalışmaları sırasında MTA Genel Müdürlüğü, Jeolojik Etütleri Dairesi’ nin jeolojik haritalarından faydalanılmıştır. Bölgenin 1/50 000 ölçekli genel jeoloji haritası Ek 1’ de verilmiştir.

3.3 Bölgenin Stratigrafisi

3.3.1 Trakya Formasyonu (Kt)

Kirli sarı, sarımsı gri, gri renkli; silisli şeyl, mikalı kumtaşı ve kireçtaşı mercekli miltaşı kumtaşı ara seviyeli şeyllerden oluşan birim Trakya formasyonu adı altında incelenmiştir.

Araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılan Trakya formasyonu adı, Penkc (1919)'den beri Trakya Serisi adıyla, zaman stratigrafi birimi şeklinde kullanılmıştır.

Birim, İstanbul Boğazı batısında Sarıyer, Zekeriyaköy, Boğazköy, Arnavutköy, Şamlar İkitelli, Mahmutbey, Edirnekapı. Yenikapı, Sirkeci, Ortaköy ve Ayazağa dolaylarında yüzeyler

Trakya Formasyonu, gri-koyu gri renkli, ince tabakalı, sert, bol eklemli ve bitki izli silisli şeyl; üzerinde, taze yüzey sarımsı gri, mavimsi gri, ayrışma yüzeyi kirli sarı renkli, orta-kalın tabakalı, oldukça ayrışmış mikalı kumtaşı ve en üstte de birimin ana istifini oluşturan, taze yüzeyi mavimsi gri, ayrışma yüzeyi kirli sarı renkli; lamine ve ince tabakalı, ince ineli, kartonsu / levhamsı yarılmalı, sert, yer yer kireçli ve kireçtaşı mercekli mikası ve ince taneli kumtaşı ara seviyeli şeyllerden oluşur (**Yurtsever, 1992**). Trakya formasyonundan genel bir görünüş Şekil 3.2 de verilmiştir.

Trakya formasyonu, kumtaşı- kıltaşı-silttaşı-şeyl aralanmasından oluşur. Yer yer kanal dolgusu tipinde orta boyda polijenik konglomera ve kuvars konglomera seviyeli, ince-kalın katmanlı, Cebeciköy kalkerleri ile dereceli geçişli, çürüme rengi koyu sarımsı kahve, taze yüzeyi glokon ve siyah mineraller ile gri-yeşilimsi gri, yeşilimsi sarı, grimsi mavi, siyahımsı gri renkli çamurtaşı mercekli, çalkantılı bir akıntıyla oluşmuş türbiditik çökellerdir. Formasyonu 10-20 cm ile 1-2 m arasında ve tekçe 30-40 m kalınlıkta, kirli sarımsı kahve renkli, genellikle çok ayrışmış, bozmuş andezit ile taze yüzeyleri açık mavimsi yeşilimsi gri renkli, diyabaz daykları kesmektedir. Dayklar, genelde fay, eklem ve kırık düzlemlerine paralel sokulmuşlardır.

Karadan türeme materyal ve karbonatların dağılımına göre Trakya formasyonu başlıca altı üyeden oluşmuştur (**Kaya, 1971; Pehlivan, 1990**). Bunlar alttan-üste doğru, a) Acıbadem üyesi; b) Balıklıhavuz çakıltası üyesi; c) Küçükköy Kumtaşı üyesi; d) Çamurluhan Şeyl üyesi; e) Cebeciköy kireçtaşı üyesi; f) Gümüşdere silisli şeyl-grovak üyesi şeklinde sıralanır.

Şeyl ile kumtaşı aralanmasında derecelenme ve boylanmanın varlığı, keskin alt sınır, yer yer taban yapıları, olukluk arası şeyl parçaları, karasal hayvanlara ait iz yokluğu, küçük ölçekli çapraz tabakalanma, katmana paralel levhamsı yarıma özellikleri, birimin türbidit akıntı çökelleri olduğunu gösterir. Altta kısmen transgressif, üstte ise regressif karakterdeki birim, neritik kuşağa bağlı batiyal ortamda çökelmiştir (**Kaya, 1971**).



Şekil 3.2 Trakya formasyonundan genel bir görüntü

3.3.1.1 Küçükköy Kumtaşı Üyesi (Ktk)

Trakya formasyonunun önemli bir bölümünü oluşturan şeyl ve grovak ardalanması Küçükköy kumtaşı üyesi olarak ayrılmıştır. Küçükköy kumtaşı üyesi Ayazağa kuzeyi, Kemberburgaz, Eyüp, Gaziosmanpaşa dolaylarında, Habibler- Mahmutbey ile Şamlar- Arnavutköy-Haraçcı arasında yüzeyler.

3.3.1.2. Çamurluhan Şeyl Üyesi (Ktç)

Alttan ve kısmen yandan Küçükköy Kumtaşı Üyesi ile sınırlanmış başlıca şeylden yapılı stratigrafi seviyesi “Çamurluhan Şeyl Üyesi” olarak ayırtlanmıştır.

Birim killi, kalkerli şeyl, çakılcıklı şeyl, küçük ölçekte olmak üzere grovak, grovak-şeyl nöbetleşmesi, kuvars konglomera, kuvarsça zengin kumtaşları, merceksel kireçtaşı ara katkıları kapsar.

Birimin ana kısmını meydana getiren şeyller homojen, koyu gridir. Yeşilimsi gri yoluyla açık zeytuni gri, grimsi sarı ve yersel olarakta beyaz, morumsu ve kırmızımsı renklerde ayrışır.

Çamurluhan Şeyl Üyesi, hakim şeyl birimiyle çökme hızı azalmış ve oldukça dolmuş bir çökelme alanını yansıtır (**Kaya, 1971**).

3.3.2 Sarıyer Formasyonu (Ks)

Andezitik lav, tuf, aglomera ara tabakalı çakıltası ve kumtaşları Sarıyer formasyonu adı ; altında toplanmıştır. Sanyer formasyonu adı ilk kez Pehlivan (1990) tarafından kullanılmıştır.

Sanyer formasyonu Erikli güneyinde, Kısırkaya dolaylarında, Gümüşdere Uskumruköy ve Kumköy - Uskumruköy - Zekeriyaköy - Sarıyer - Rumelikavağı – Garipçe-Rumelifeneri arasındaki alanlarda yüzeyler.

İstanbul Boğazı kuzeyinde Kısırkaya Köyü dolaylarında, erüptif malzeme ile karışık Üst Kretase istifi, alttan üste doğru, a) Alacalı renkli, traverten görünüşlü çakıltası ve yer yer kireçtaşı, killiüst seviyeleri ile volkanik tuf içeren marn, çakıltası, kumtaşı; b) Mor renkli marn, sarı renkli yer yer milonitik yapı gösteren plakette kireçtaşı ve bazen tüflerle karışan çapraz tabakalı kumtaşları; c) Pembemsi veya açık renkli Orbitoiderli kireçtaşları; d) Kuzey kesimlerde, beyaz renkli, tabakalanma göstermeyen, ince taneli volkanik malzeme ile 3-5 m çaplı andezit ve bazalt parçalarından oluşmuş kaba malzemeli, 40-50 m kalınlıktaki aglomera ve lavlardan meydana gelmiştir (**Baykal, 1963**). Çoğun volkanik malzemedan türemiş türbiditik karakterdeki kırıntılılar tabana yakın seviyelerde, ince ve kaba taneli kumtaşı, çakıltası, şeyl ardalanmalarından oluşmuştur. Zaman zaman taban çakıltası olarak yorumlanan mercer şekilli çakıltışları, kanal dolgusu çökelleridir. Birim içinde yer yer fosilli (orbitoidesli) kireçtaşı ile lav, tuf, aglomera mercer ve ara seviyeleri yer alır. Sarıyer formasyonu içerisindeki volkanitler Şile Volkanit üyesi olarak ayırtlanmıştır.

Bölgede Sanyer formasyonu'nun tabanı gözlenmez. Triyas ve Karbonifer birimleriyle olan dokanağı tektoniktir. Daha yaşlı birimler tarafından tektonik olarak üzerlenmiştir. Sanyer formasyonu kapsamındaki mağmatik kayaların Paleozoyik yaşlı birimleri kesmesi ve Kocaeli Yarımadasında Üst Kretase platform karbonatlarının Paleozoyik ve Triyas yaşlı birimlerin üzerine diskordan olarak gelmesi, Sarıyer formasyonunun, İstanbul dolaylarında yüzeyleyen Paleozoyik ve Triyas yaşındaki birimler üzerine diskordan gelebileceğini gösterir. Birim Üzerine Belgrat formasyonu, Belgrat formasyonunun olmadığı yerlerde ise, Danişmen Formasyonu diskordan olarak oturur.

Sarıyer formasyonunun kalınlığı belirsiz olup, volkanitlerle birlikte 1000 m'yi aşkın olmalıdır

Abdüselamoğlu (1963) Volkanik fasiyese Senoniyen; **Kaya (1971)** Sarıyer kireçtaşı adını verdiği açık pembemsi renkli, kaba taneli biyoklastik kireçtaşına Maastrichtiyen; **Ternek (1987)** tabanda rudistli kireçtaşı ile başlayan marn, konglomera, kumtaşı, lav, tüf, aglomeralı volkanik fasiyese Santoniyen; mor renkli plakette kireçtaşı ve kumtaşları ile marn içeren kırıklara, Kampaniyen-Alt Maastrichtiyen ve Orbitoiderli pembemsi kireçtaşına Üst Maastrichtiyen, yaşını vermişlerdir. Bayrak ve Murat (1990), Kilyos volkaniti flişleri karşılığı İstanbul volkanitli flişlerinin Türoniyen-Maastrichtiyen; Şile volkanitleri karşılığı İstanbul volkanitinin Kampaniyen-Maastrichtiyen; Şile'de yüzeyleyen karbonatlı istifin ise, Türoniyen-Paleosen yaşında olduğunu ileri sürerler.

Sarıyer formasyonuna **Chaput (1933)** Üst Senoniyen Volkano-sedimanter kompleks; **Yalçınlar (1953)**, Üst Kretase volkanik seri; **Akartuna (1963)**, Orbitoides media d'ARCH. ve Actaeonella'lı Üst Kretase flişleri, **Kaya (1971)**, Üst Kretase volkanitleri, Pehlivan (1990), Sarıyer formasyonu. **Bayrak ve Murat (1990)**, Sarıyer formasyonunun Kilyos volkanitli flişlerine İstanbul volkanitli flişleri, Şile volkanitlerine İstanbul volkaniti adını vermişlerdir. Sarıyer formasyonu, Trakya'nın en kuzeyinde yüzeyleyen İğneada grubu (Yurtsever ve diğ.,1993)'nun eşdeğeridir. Alttaki volkanik katkılı türbiditik flişli Rezve formasyonu, Volkanitli flişin; kıt kırıntılı çoğun bazalt, spilitik bazalt ve andezit bileşimli lav, tuü ve aglomeradan oluşan Limanköy formasyonu ise Şile volkanitinin tam karşılığıdır.

3.3.2.1. Şile volkanit üyesi (Ksşb):

Sarıyer formasyonu içerisindeki spilit, bazalt, andezit, trakiandezit, dasit, riolit türünde lav, aglomera ve tüflerden oluşan volkanik kökenli kayalar, Şile volkanit üyesi olarak tanımlanmıştır. Volkanitler Şile dolaylarında en iyi yüzeylediklerinden (**Baykal, 1942**) geçici olarak bu ad benimsenmiştir.

Volkanik kayalar tipik olarak İstanbul Boğazının hemen kuzey girişinde Anadolu ve Rumelikavağı'nda, Kumköy-Gümüşdere-Kısırkaya'da yaygın olarak yüzeyler.

Tenekeci (1974) volkanitleri, hyola bazaltlar, silisleşmiş andezitler ile ince taneli nötr ve bazik piroklastikler olarak üç seviyeye ayırır.. Volkanitlerin en alt düzeyini oluşturan siyahımsı gri, siyahımsı koyu yeşil renkteki bol camsı, materyalli bazaltlar, dere yataklarında gözlenirler. Bunlar yer yer karbonatlaşmışlardır. Kıztaşı srttlarında yaygın görülen silisifiye andezitler (İnce ve diğ., 1982) mor, yeşil, kara, kahverenkli,

alta doğru yer yer benekli, sıkı dokulu ve serttir. İçerisinde 1.5-3 m kalınlıkta diyabaz daykları yer alan birimin üst seviyelerinde aşırı ayrışma sonucunda silisleşme, kloritleşme ve killeşme gözlenir. Üst seviyeleri oluşturan boz, kahve, mor ve alacalı renklerdeki ince taneli nötr ve bazik piroklastikler, bazaltik ve andezitik kökenlidir. Tüfler ince taneli, granüler dokulu som tüfler ile iri taneli, porfrik dokulu tüfler olmak üzere ikiye ayrılabilir (**Pehlivan, 1990**). Sarımsı açık kahve renkli, az tutturulmuş topraklı görünümlü olan ince taneli tüfler, beyaz, sarı, mor, açık kırmızımsı ve yeşilimsi renklerdeki iri taneli tüfe, içerisinde mercekler şeklinde bulunur. Kilyos dolaylarında, tüllerle dereceli geçişli olarak gözlenen, iri kristalli, dolomitize kireçtaşı merceklerinde Orbitoides, bryozoa ve alg (litofillum sp.) bulunmuştur (**Kirci, 1990; Pehlivan, 1990**).

Zahmetkesh (1989) ve Uğurlu (1988), Boğazköy magmatiti olarak da adlandırdıkları ve Trakya formasyonunu dik veya dike yakın eğimle kesen, bazen de örten magmatik kayaların Eosen ve Pliyosen yaşlı birimler tarafından diskordan olarak örtüldüğünü, Üst Kretase yaşta olduklarını ileri sürerler.

3.3.3 İnsaniye Formasyonu (Ti)

Karbonat çimentolu kumtaşı-çakıltaşı ara tabakalı, yer yer tuf seviyeli, killi kireçtaşı, marn, kumlu kireçtaşı ile kireçli miltaşı, kıltaşı, kumtaşı ve marn ardalamasından oluşmuştur.

Doust ve Arıkan (1974) tarafından İnsaniye üyesi olarak tanımlanan birime, Trakya havzasıyla korelasyon sağlamak amacıyla İnsaniye formasyonu (**Yurtsever ve diğ., 1993**) adı verilmiştir.

İstanbul Yarımadası'nda ve Terkos Gölü çevresinde geniş alanlar kaplayan İnsaniye formasyonu, Terkos Gölü'nün doğu ve batısından, güneyde Büyükçekmece ve Küçükçekmece göllerine kadar olan alanda geniş yüzeylemeler sunar. Karaburun sahilinde ise şerit şeklinde yüzeyler.

Kirli beyaz, açık gri renkli killi kireçtaşı; bej renkli, kavkı kırıntılı miltaşı-silttaşı, sarımsı beyaz renkli kireçtaşı ve tüflerden oluşur. Orta ve kalın tabakalı birim içinde ince ve orta tabakalı kil topacıklı kumtaşı ve çakıltaşı seviyeleri olağandır. Aralarında yer yer taze yüzeyleri sarımsı beyaz, grimsi ve nadiren yeşilimsi beyaz, aşınma yüzeyi kirli beyaz renkli, yumuşak ve sert konkresyonlu marn seviyelerine sıkça rastlanır. İnsaniye formasyonunun üst kesimlerinde taze yüzey beyaz, gri,

mavimsi gri renkli, bozuşma yüzeyi kirli beyaz renkli kumtaşı, beyazımsı sarı-grimsi renkli kumlu kireçtaşı-kireçtaşı ara tabakalı marnlar egemendir. Formasyonun çeşitli seviyelerinde ince-orta veya çok kalın tabakalı tüfler ile ekinit, lamellibrans ve gastropod kavkı ve kalıplarına rastlanılır (**Yurtsever ve diğ., 1993; Yurtsever, 1996**).

İhsaniye formasyonunun Trakya havzasında ve Çatalca yöresinde yapılmış çalışmalara göre alt düzeyleri Üst Eosen; üst düzeyleri olasılı Alt Oligosen yaşındadır (Dizer, 1985; Yurtsever ve diğ., 1993; Yurtsever, 1996; Çağlayan ve Yurtsever, 1998).

İhsaniye formasyonu resif ilerisi çökelme ortamında veya resiflerin gelişmediği kesimlerde karbonat platformunun derin kesimlerinde çökelmiştir.

Metli (1990)'nin Terkos ve Tayakadın köyleri dolayında tanımladığı bej-krem renkli marn ve kumtaşından oluşan istifi ile **Görür ve diğ. (1981)**'nin Trakya havzası doğusunda tanımladıkları resif ilerisi, havza ve kanal fasiyesleri, İhsaniye formasyonunun karşılığıdır. Karaburun çevresinde çalışan **Oktay ve diğ. (1992)**'nin tanımladıkları Karaburun formasyonunun sığ denizel ve derin denizel kesimi, İhsaniye formasyonunun üst seviyelerine karşılık gelmektedir.

3.3.4 Danişmen Formasyonu (Tod)

Ekonomik kömür seviyeleri içeren ve üst düzeyleri konjeryalı kireçtaşı ara tabakalı kıltaşı, miltası, kumtaşı ardalananmasından oluşan birim Danişmen formasyonu olarak ayırtlanmıştır. Adını Keşan'ın Danişmen köyü'nden alan birim ilk kez **Boer (1954)** tarafından adlandırılmıştır. İstanbul Yarımadası'nda Gürpınar dolaylarındaki çalışmalarda, Gürpınar formasyonu (**Sayar, 1977**) adı kullanılmasına karşın, derlenen haritada, Trakya havzası ile bütünlük sağlamak amacı ile Danişmen adı benimsenmiştir. Danişmen formasyonundan genel bir görünüş Şekil 3.3 te gösterilmiştir.

İstanbul Yarımadası'nın kuzeyinde Karaburun-Yeniköy-Durusu (Terkos) arasında yüzeyleyen Danişmen formasyonu; Akpınar-Bolluca-Kömürcüpınan-Çiftalan-Kilyos dolaylarında, kömür ocağı yarmalarında ve küçük yüzeylemeler halinde gözlenir.



Şekil 3.3 Danişmen formasyonundan genel bir görünüş

Danişmen formasyonu sarımsı gri, gri, kahvemsı gri renkli mikalı kumlası ile ardalanmalı gri renkli marn, kıltaşı, miltası, ender çakıltaşı ve linyit tabakalarından oluşur. Mercek şeklindeki çakıltaşı ve kumtaşı düzeyleri yanal yönde incelererek, miltası ve külaşı içinde kamalanmaktadır.

Kumtaşları belirgin, orta tabakalı, kaba kum boyutunda, tekneimsi çapraz katmanlı, mikalı ve yaprak fosillidir. Kıltaşı beyaz, kırmızılı /alacalı renkli ve laminalı, ince taneli kumtaşları ripılmarklıdır. Konjeryalı kireçtaşı, beyaz, bej, açık gri, üst seviyelere doğru kırmızı renkli, ince-orta katmanlı, karstik boşlukludur. Kil oranının artmasıyla marn-killi marn, kil ve şeyle geçilir. Mavi, yeşil renkli; orta-kalın tabakalı, az plastik killer içinde ince kömür bantlarına rastlanmaktadır.

Kanal dolgusu özelliğindeki çakıltaşları her yerde ayıramadığından Danişmen formasyonunun Çakıl üyesi (Todç) (Yurtsever, 1996) olarak tanımlanmış ve ayırtlanmıştır

Danişmen formasyonu Büyükçekmece batısı Mimarsinan-Güzelce-Türkoba'da Istranca Masifi kayaları üzerine uyumsuz; Karaburun-Yeniköy-Durusu arasında İnsaniye formasyonu üzerine uyumlu (**Oktay ve diğ., 1992**); Akpınar-Kömürcüpinarı-Çiftalan-Gümüşdere-Kumköy'de Sarıyer formasyonu ve bu bölümün güneyinde ise İstanbul Paleozoyik kayaları üzerine açısallık, uyumsuz olarak gelmektedir.

Danişmen formasyonu yukarı doğru tane büyümesi gösteren bir istifdir. Havzada birimin alt bölümlerinin delta önü-delta, üst bölümlerinin delta düzlüğü-akarsu ortamlarında; linyitlerin delta ovalarında gelişen bataklıklarda olduğu ileri sürülmüştür (**Lebküchner, 1974; Şenol, 1980; Umut ve diğ., 1984**). Oktay ve diğ. (1992), Danişmen formasyonunun Karaburun yöresinde derin denizel yelpaze ve delta düzlüğü ortamında; güneyde Gürpınar yöresinde ise, akarsu-göl ortamında, çökeldiğini belirtmiştir.

Danişmen Formasyonuna, İstanbul Yarımadası'nda Üst Oligosen-Alt Miyosen (Oktay ve diğ., 1992), Mimarsinan ve Güzelce sahilinde Orta Miyosen (başlıca Badeniye) yaşı verilmiştir (**Ülkümen ve diğ., 1993**). Bu veriler birimin, Gürpınar-Güzelce sahilinde Alt Miyosen'e kadar çıkabileceğini göstermektedir. Trakya havzasında ise, birimin yanal ve düşey değişimine göre yaş konağı, güneyden kuzeye doğru, Üst Oligosen'den Alt Miyosen'e doğru gençleşmektedir (Yurtsever, 1996).

Akartuna (1953)'nin ayırtladığı gre-marn-kil birimi; **Arıç (1955)** ve **Temek (1987)**'de Sarmasiyen olarak yaşlandırılan konjeryalı kireçtaşı ve marn, kireçtaşı, marnlı kireçtaşları, Danişmen formasyonu'nun eşdeğeri olmalıdır. **Temek (1987)**'in Ağaçalı'da tanımladığı, altı ve üstü diskordansla sınırlı, Alt Miyosen (Burdigaliyen) yaşlı birim Danişmen formasyonunun kuzeyde çökelmiş fasiyesidir. Karaburun yöresinde çalışan **Oktay ve diğ. (1992)**'nin ayırtladığı Karaburun formasyonu'nun Üst Oligosen-Alt Miyosen yaşlı 37 m'yi aşkın derin denizel yelpaze ve 25 m'yi aşkın delta düzlüğü çökelleri, Danişmen formasyonu karşılığı birimlerdir.

3.3.5 Belgrat Formasyonu (Tb)

Tabanda yeşilimsi gri renkli, kil ara seviyeli; genelde kırmızı, kızıl kahve, kahvemsî sarı renkli, tutturulmamış, kırmızı renkli kil hamurlu, kötü boyplanmalı çakıl ve kaba çakıllar ile kırmızı renkli, ince-orta taneli kumlardan oluşan istif, Belgrad

formasyonu olarak tanımlanmıştır. Belgrat formasyonu adını ilk kez **Eroskay (1978)** kullanmıştır.

Belgrat formasyonu, İstanbul Yarımadası kuzey kesiminde; Karaburun-Kumköy-Kemberburgaz-Bolluca arasındaki alanda çok geniş yayılım sunar. Yarımadanın diğer kesimlerinde, sırtlar üzerinde, ince, yaygın, kalık yüzlekler olarak gözlenirler.

Kırmızı, kahverengi, kahvemsî sarı, yer yer beyaz renkli, yer yer çapraz katmanlı, kötü boylanmalı, kırmızı kil-silt hamurlu, tutturulmamış, çakıl ve kaba çakıllı çakıl ile orta-ince arası tane boyutundaki kumlardan oluşan birimin alt seviyelerinde, yer yer düşük kalorili ince linyit bantları içeren, yeşilimsî gri renkli bentonitik killer gözlenir. Silisleşmiş ağaç parçalı, tekneimsî çapraz katmanlıdır. Tepe ve sırtlarda, doğal yıkanma sonucu beyaz renk kazanmış, ince yaygı şeklinde, ince kumdan, kaba kum ve çakılcık boyutuna değişen boyutta kumlar görülür.

Belgrat formasyonunu, **Kaya (1971)** kırmızı renkli, az miktarda açık yeşil çamurtaşlı izole kum, çakıl; Kilyos-Karaburun arasında çalışan, **Ergün (1979)** sarı, kiremit renkli, kumla karışık, tutturulmamış çakıl ve **Kurhan (1970)**, Uskumruköy civarında alt kısımları iri kum, üst kısımları kirli ve okside olmuş, kiremit kırmızısı renkli ince kum olarak tanımlarlar. Belgrat formasyonundan genel bir görünüş Şekil 3.4 te verilmiştir.

Belgrat formasyonu, kendinden yaşlı birimler üzerine açısız diskordansla; Karaburun-Kumköy-Kemberburgaz arasındaki alanda ise, Ergene formasyonu ve/veya Danişmen formasyonu üzerine, açısız bir diskordansla, gelmektedir.

Genelde 15-25 m kalınlıkta olan Belgrat formasyonu, Kumköy-Karaburun-Kemberburgaz arasındaki alanda 5-75; yarımadanın orta ve güney bölümündeki sırtlarda kalık yüzlekler olarak 5-35 m kalınlıktadır. Kemberburgaz'da yapılan iki sondajda 25 m ve 21,5 m kalınlık kesilmiştir. İçerisinde fosil bulunamayan birimin yaşı En Geç Üst Miyosen-Pliyosen (**Umut ve diğ.,1984**) olarak kabul edilmektedir.

Belgrat formasyonu, kurak bir iklimde, kısmen bataklık veya taşkın ovası çökelleriyle başlayan, menderesli ve örgülü akarsu çökellerinden oluşmuştur.

Belgrat formasyonuna; **Paeckelmann (1938)** Belgrat serisi; **Baykal (1963)**, Belgrat çakılları: **Eroskay (1978)**, Belgrat formasyonu; **Hochstetter (1870)** ve **Lebküchner (1974)** Trakya katı; **Umut ve diğ. (1984)** ile **Yurtsever (1996)**, Trakya formasyonu adlarını vermişlerdir **Ketin (1970)**, Karaburun-Kemberburgaz-Kilyos dolaylarında

birimi, çakıl, kum, kil, turba k  m  rl   karasal tortullar olarak g  stermiŐ , aynı alanda alıŐ an **Bayrak ve Murat (1990)**, Belgrat formasyonu olarak tanımlamıŐ tır.



Ő ekil 3.4 Belgrat formasyonundan bir g  r  n  Ő 

3.3.6 Kumul (Qd)

Karadeniz sahilinde   zellikle Terkos G  l   kuzeyinde ve Yenik  y ile Akpın  r k  yleri arasında geniŐ  alanlar kaplayan kumullar yer alır. Dar Ő eritler halinde sahil Ő eridi boyunca doĒuya devam eden kumullar, Çiftalan ve Kumk  y (Kilyos) dolaylarında geniŐ  alana yayılır.

Kumul, Karadenize egemen olan s  rekli kuzey r  zgarları tarafından kumsalın kara tarafına   f  r  lmesiyle oluŐ muŐ tur.

3.3.7. Kumsal (Qk)

Karadeniz sahilinde d  zg  n ve devamlı kumsal, k  m  r iŐ letmelerinin tahrip etmediĒi alanlar dıŐ ında s  rmektedir.

3.3.8 Alüvyon (Qal)

İstanbul Yarımadasında. Kemberburgaz vadisi ve Bolluca vadisinde alüvyonlar gelişmiştir.

Genelde tutturulmamış kil-silt-kum ve ufak çakıllı seviyelerin birbirleriyle geçişli ve ar dalanımından oluşan alüvyon, 5 m ile 25 m kalınlık sunar.

İnceleme alanındaki kaya stratigrafi birimlerini gösterir dikme kesit Şekil A.1 de gösterilmiştir. Ağaçlı yöresindeki kil yataklarına ait dikme kesit Şekil A.2 de verilmiştir. İnceleme alanındaki kil yataklarından çekilmiş resimler Şekil 3.5- 3.8 de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: İnceleme alanındaki killerden bir görünüş



Şekil 3.6: İnceleme alanındaki killerden genel bir görünüş



Şekil 3.7: İnceleme alanından genel bir görüntü



Şekil 3.8: Bolluca yöresindeki killerden bir görüntü

4. AĞAÇLI-BOLLUCA YÖRESİ KİLLERİNİN DENEYSEL ARAŞTIRILMASI

4.1 Amaç ve Çalışma Yöntemleri

İnceleme alanında bulunan killerin kimyasal, mineralojik ve deneysel çalışmaların yapılması amacıyla

1. Mineralojik Analizler

- X-ışınları Kırınımı
- Termal analizler
 - Diferansiyel Termik Analiz (DTA)
 - Termogravimetrik Analiz (TG)

2. Fiziksel Analizler

3. Kimyasal Analizler

4. Teknolojik Analizler

İnceleme alanında Ağaçlı yöresinde bulunan kil yataklarından 3 adet, Bolluca yöresinde işletilen kil yataklarından 4 adet olmak üzere toplam 7 adet kil örneği alınmıştır. Alınan kil örnekleri X-ışınları kırınım, Diferansiyel termik analiz DTA ve Termogravimetrik analiz (TG) yöntemleri ile incelenmiştir. Ayrıca kil örneklerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Fiziksel özelliklerini incelemek amacıyla rutubet, litre ağırlığı, viskozite, elek bakiye analizleri yapılmıştır. Deneysel araştırmaların son aşamasında % çekme, % su emme, % kızdırma kaybı ve pişme rengi analizleri yapılarak teknolojik özellikleri incelenmiştir.

Tüm analiz sonuçları ve grafikler aşağıdaki sıraya göre hazırlanmıştır.

1	2	3	4	5	6	7
202	203	204	205	223	229	Refrakter

4.2 Mineralojik Özellikler

Kil örneklerinin mineralojik özelliklerini belirlemek amacıyla DTA, TG ve X-ışınları analizleri yapılmıştır.

4.2.1. X-ışınları Kırınımı (XRD)

İnceleme alanında Ağaçlı yöresinden alınan kil örnekleri ve Bolluca yöresinden alınan kil örneklerinden 204 numaralı örneği X-ışınları difraksiyonu ile incelenmiştir. XRD çekimleri Süperateş A.Ş. laboratuvarlarında yapılmıştır.

Kil fraksiyonu araştırılacak örnekler, kayaç oluşturan mineralleri serbestleştirmek amacıyla öğütülür. Ancak süspansiyonda kalmaya yatkın diğer minerallerin (örneğin kuvars, feldspat gibi) tane boylarının küçülmesine engel olmak için öğütme süresi, kayaçtan kayaca değişmekle birlikte, mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır (1mm tane boyuna indirmek yeterlidir). Bundan da istenilen miktarda tartım yapılarak çalışılır. Kil çalışmaları için belli bir miktar vermek güçtür. Ancak arıtma sonunda elde kalan miktar 10 gr kadar olmalıdır.

Yöntemin ilk aşamasını oluşturan kimyasal işlemler, kayaçlarda genellikle bulunan ve kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen mineral fazlarını (karbonat ve sülfat gibi) çözmek amacıyla uygulanır. Karbonatları çözmek için genellikle kullanılan hidroklorik asittir. Bu yöntemde karbonatlar hacimce % 10 luk HCl ile çözülür. Mekanik yolla karıştırılan örneğe asit ilavesi azar azar yapılır ve CO₂ çıkışının bitimine değin sürdürülür. Bundan sonra gereksiz asit ilavesi, ortamın pH'ını değiştirerek kil minerallerinin yıpranmasına neden olur. Aynı zamanda yıkama süresini de uzatıp zaman kaybına yol açar.

Bu mineral fazların dışında kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen organik maddenin de çözülmesi gerekir.

Gerek organik malzeme, gerekse mineral fazların çözülmesi sırasında çözeltiye geçen katyonlar, kil partiküllerinin süspansiyonda asılı kalmasını sağlayan negatif işaretli yüklerini azaltarak bunların bir araya gelip çökelmelerine (flokülasyon) yol açarlar. Bu nedenle örneği ortamdaki katyonları uzaklaştırabilmek için bir santrifüjleme ve dekantasyondan saf su ile yıkama işlemi uygulanır.

Yöntemin son aşamasında, elde edilen kararlı süspansiyondan kil tane boyundaki partikülleri içeren fraksiyonun kazanılmasıdır. Bunun için süspansiyon 3 saat 40

dakika dinlenmeye bırakılır. Bu süre sonunda süspansiyon üstten 4 cm lik kesimi bir su trompu ve ayırma hunisinden oluşan basit bir sifonlama düzeneği ile alınır.

X-ışınları difraksiyonu ile yapılan incelemelerde inceleme alanı killerin ana bileşeni kaolinit olarak tespit edilmiştir. İncelenen kil örneklerinin mineralojik bileşimleri Tablo 4.1 de kil örneklerine ait XRD kayıtları Şekil B1- B4 te verilmiştir.

İncelene kil örneklerinin mineraloji bileşimleri Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1: incelenen kil örneklerinin mineralojik bileşimi

Örnek No	Mineralojik Bileşim
204	Kaolinit+İllit+Kuvars
223	Kaolinit+Kuvars+İllit
229	Kaolinit+İllit+Kuvars
Refrakter	Kolinit+İllit+Kuvars+Mikroclin

4.2.2. Termal Analizler

İnceleme alanından toplanan 7 adet (202, 203, 204, 205, 229, 223, refrakter) kil örneklerinin DTA ve TG kayıtları Kalemaden laboratuvarlarında NETZSCH STA 409 EP cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Tüm çekimlerde 100 mg örnek kullanılmıştır.

Kaolinit mineralleri 6 köşeli plakalar şeklindedir ve ortalama tane çapı 0.1-100 µ arasında değişmektedir. Bu sebeple tanelerin yüzey alanı çok büyük olduğundan önemli miktarda su absorblarlar. Bu fiziksel bağlı rutubet suyu kilin ısınması sırasında 100-200 °C arasında yapıdan uzaklaşır. Su uzaklaşırken ortamdan enerji çekeceğinden endotermik pik görülür. Kaolinitler teorik olarak yaklaşık %14 kristal bağlı su içermektedir. Genellikle 500-600 °C arasında endotermik pik kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştığını gösterir. Kaolinitlerdeki su kaybı hemen hemen 700 °C de büyük endotermik pik verir. Ancak diki piki keskin, nakrit ise daha geniş pik verir. Endotermik reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması mineralin iyi kristalize olma durumu ile orantılıdır. Farklı tane iriliklerinin varlığı ve dağılımı da endoterm eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları üzerinde etkili olur. Geniş eğrilerde kaba, dar eğrilerde ise ince tanelerin yoğunluk kazandığı saptanır. 950-980 °C de metakaolinitte düzlemlerin birbirine yaklaşması ve kristal spinel fazın oluşumu ile büzülmede hızlı artış görülür. Böylece ani olarak görülen endotermik reaksiyon kaolinitte dar, ince ve uzun olarak pikin oluşmasına neden olur.

Montmorillonitler de farklı DTA eğrileri vererek değerlendirilmelerini güçleştirirler. Bir kilin montmorillonit oranını kantitatif olarak belirlemek bu yüzden güçleşir.

Genel olarak bu kil minerallerinde 100-200 °C arasında büyük bir endotermik eğrisi görülür. Bunun arkasından 600-700 °C arasında diğer bir endotermik reaksiyon gelir. Kristal ve bünye suyunun verildiği bu reaksiyondan sonra da, 800-900 °C arasında üçüncü bir endoterm ortaya çıkar. 900 °C üzerinde oldukça yayvan bir ekzoterm eğrisi oluşur.

İnceleme alanındaki killere ait DTA sonuçları Tablo 4.2 de örneklere ait DTA ve TG eğrileri de Şekil C1-C7 de verilmiştir.

Tablo 4.2: İnceleme alanı killeri DTA sonuçları

Endotermik Reaksiyonlar			Ekzotermik Reaksiyonlar
Örnek No	Dehidrasyon	Dehidroksilasyon	
202	100	554,2	955,4
203	100	542,7	954,7
204	100	546,2	955,4
205	100	543,6	959,8
223	100	542	953,4
229	100	549	951,5
ref		547,6	964,6

Tablo 4.2 den ve Şekil C4-C7 den görüldüğü gibi ilk endotermik reaksiyon pikleri 100 °C civarında gözlenmektedir. Bu endotermik pikler mineralin absorbe suyunu kaybettiğini (dehidrasyon) ifade etmektedir. 540-560 °C lerde gözlenen ikinci kuvvetli endotermik pikler ilgili kaolinit örneklerindeki kristal bağlı sularının kaybedildiğini ifade etmektedir (Kloss, 1974). Bu olay aynı zamanda kaolinitik yapının metakaolinite dönüştüğünü gösterir. Kaolinitik killerde 580 °C den daha düşük değerdeki endotermik pikler düzensiz kaolinit için tipik pikler olarak verilmektedir (Mac Kenzie, 1957, Kloss, 1974). İncelenen örneklerde 540-555 °C ler arasında görülen endotermik pikler killeri oluşturan kaolinit mineralinin düzensiz kaolinit olabileceğini belirtmektedir. İncelenen örneklerde 950-960 °C lerde görülen ekzotermik pikler ise kaolinit mineralinin spinel faza (amorf hale) geçişini belirtmektedir. Ayrıca Refrakter olarak adlandırılan kil örneğinde görülen 240 °C civarında gözlenen endotermik pik bu örnekteki organik malzemenin yanması ile ilişkili oluşan piklerdir. DTA eğrileri ile birlikte elde edilen Termogravimetri (TG) eğrileri ilgili örnekler için ağırlık kayıplarının hangi sıcaklıklarda meydana geldiğini belirtmek amacıyla yapılmıştır. Buna göre ilgili örneklerin ağırlık kayıplarının olduğu sıcaklıklar ve toplam ağırlık kayıpları Tablo 4.3 te verilmiştir.

Tablo 4.3: Kil örneklerinin ağırlık kayıplarının olduğu sıcaklıklar ve ağırlık kayıpları

Hammadde tanımı	202	203	204	205	223	229	Refrakter
% Ağırlık kaybı	12,9	11,9	8,7	6,5	7,6	9,2	10,6
Sıcaklık	1100	1080	1130	1100	1120	1080	680

4.3. Fiziksel Analizler

4.3.1 Çamur tane boyut dağılımı

Hazırlanan numune suda çözüldükten sonra, 106 mikron elekten elendi ve daha sonra numunenin Coulter Multisizer II cihazında tane boyutu analizi yapıldı. Analiz sonuçlarına göre malzemenin kaba kum diye adlandırılan +63 mikron oranının % 3 civarında olması, kilin öğütme prosesinde olumlu bir özelliğidir.

Alınan kil örnekleri üzerinde yapılan elek analizi sonuçları Tablo 4.4 de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Kil Örneklerinin Elek Analizi Sonuçları

Örnek No	Elek Bakiye
223	0,50
229	0,50
Refrakter	0,50
202	0,50
203	0,50
204	0,50
205	0,50

4.3.2 Çamurun Viskozitesi

Alınan 500 gr kil örneği 2,5 gram $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$, 4 cc Na_2SiO_4 ve 200 cc su ile açılmıştır. İstenilen yoğunluğa gelene kadar (yaklaşık 1690–1710 gr/cm³) su ilavesi yapılmıştır. 212 mikron elekten elenerek ve viskozite ölçümü yapılmıştır. Kil örnekleri üzerinde yapılan viskozite ölçümlerinin sonuçları Tablo 4.5 te verilmiştir.

Tablo 4.5: İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Viskozite Sonuçları

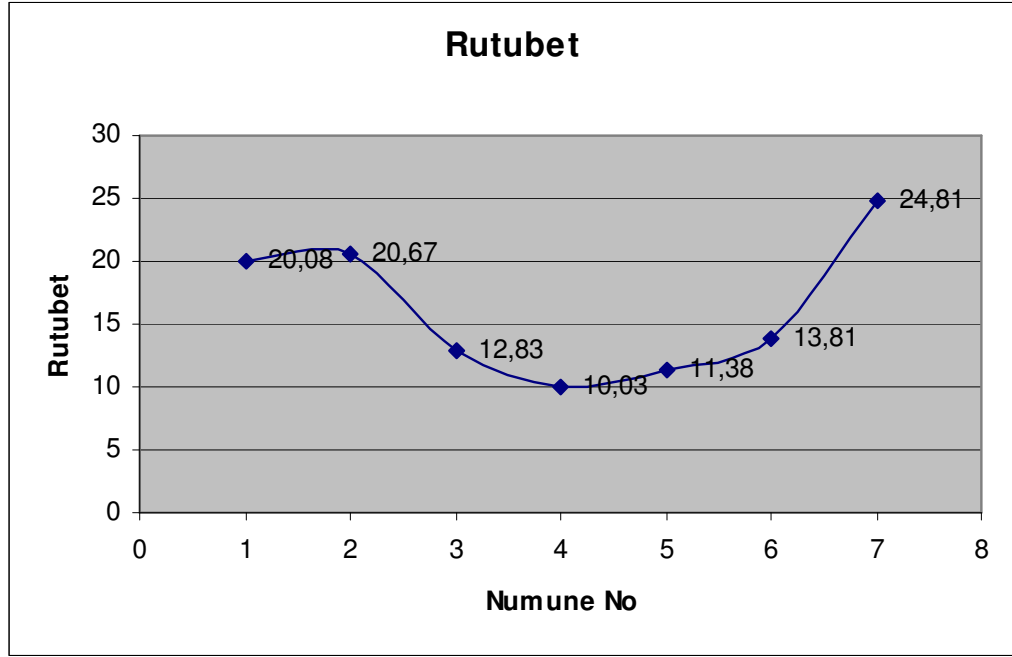
HAMMADDE TANIMI	Kil-204 SMS	Kil-203 SMS	Kil-202 SMS	Kil-205 SMS	Kil-Refrakter	Kil-229	Kil-223
VİSKOZİTE (sn)	12	Yok	Yok	13	29	15	36

4.3.3 Rutubet

Yapılan analizler sonucu bulunan kil örneklerine ait rutubet değerleri Tablo 4.6 da, rutubet değerlerine ait grafik Şekil 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.6 : Kil örneklerinin rutubet değerleri

Hammadde tanımı	202	203	204	205	223	229	Refrakter
Rutubet	20,08	20,67	12,83	10,03	13,81	11,38	24,81



Şekil 4.1: Kil örneklerinin rutubet değerlerini gösterir grafik

4.4 Kimyasal Analizler

Kil yataklarından, kimyasal ve mineralojik analizlerin yapılması amacıyla 7 adet kil örneği alınmıştır. Örnekler 4 tanesi Bolluca yöresi kil yataklarından (202,203,204,205) 3 tanesi Ağacli yöresi kil yataklarından (223,229, refrakter) derlenmiştir. Derlenen kil örneklerine ait kimyasal analiz (XRF) sonuçları Tablo 4.7 kimyasal analiz sonuçlarını gösteren grafikler Şekil 4.2-4.3 te verilmiştir.

Tablo 4.7: İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

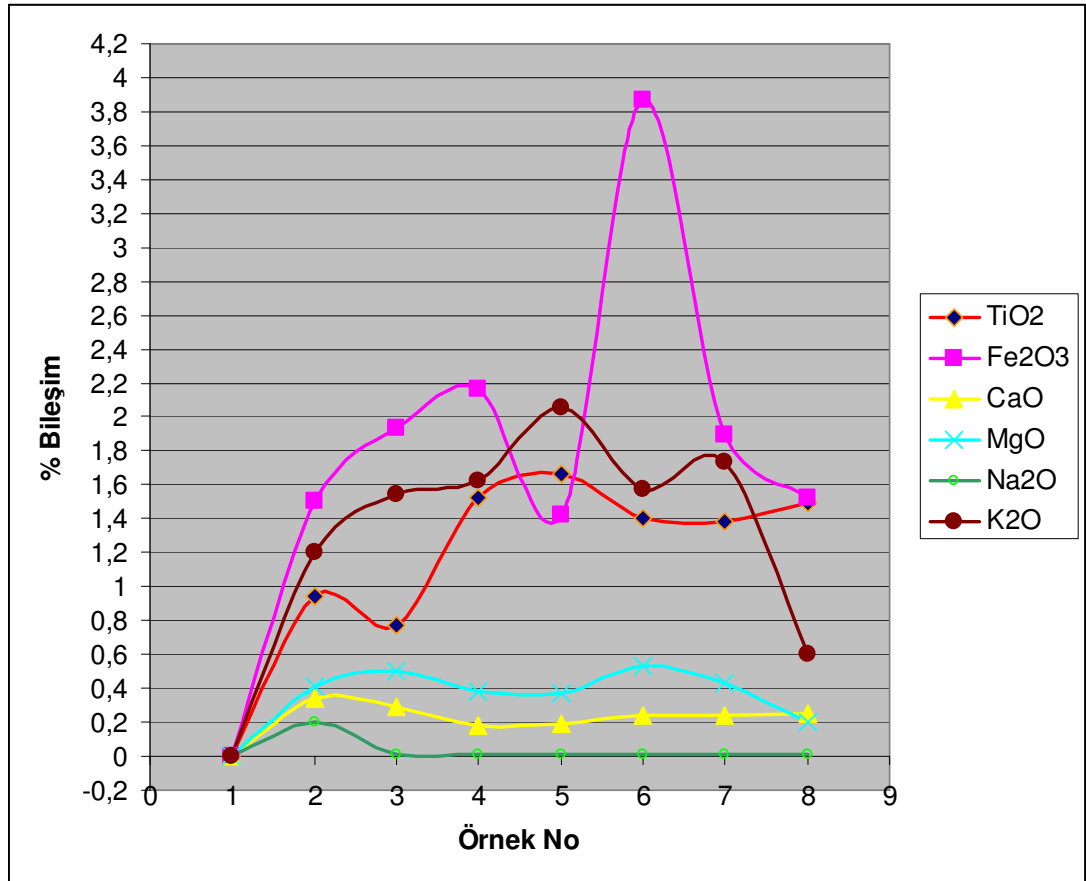
Cinsi	Açıklama	A.Z. %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Kil	Kil 202	14,36	44,50	36,51	0,94	1,50	0,34	0,41	0,20	1,20	1,22
Kil	Kil 203	13,32	46,12	35,50	0,77	1,93	0,29	0,50	0,01	1,54	1,3
Kil	Kil 204	10,32	54,55	29,21	1,52	2,17	0,18	0,38	0,01	1,62	1,87
Kil	Kil 205	7,93	62,52	23,82	1,66	1,42	0,19	0,37	0,01	2,06	2,62
Kil	Kil 223	9,11	58,41	24,81	1,40	3,87	0,24	0,53	0,01	1,57	2,35
Kil	Kil 229	10,02	29,01	55,25	1,38	1,89	0,24	0,43	0,01	1,73	0,52
Kil	Refrakter Kil	12,13	30,70	53,06	1,49	1,52	0,25	0,20	0,01	0,60	0,57

Tablo 4.7 den de görüldüğü gibi incelenen kil örneklerinde %SiO₂ oranı 29,01 ile 62,52 arasında değerler göstermektedir. Al₂O₃ değerleri ise ortalama % 36,88 değerindedir. Saf kaolinit için SiO₂/ Al₂O₃ oranı 1,3 civarındadır. Bu değerden küçük değerler alüminyum oksitler, büyük değerler ise serbest silis varlığını işaret eder. İncelenen örnekler bu yönden değerlendirildiğinde 202, 203,204 numaralı örnekler 1,3 değerine yaklaşmaktadır. 205 ve 203 numaralı örneklerde bu değer yüksek olduğu görülmektedir. Bu yüksek değerler incelenen kil örneklerinin serbest halde silis içerdiklerini göstermektedir. Refrakter ve 229 numaralı kil örneklerinde ise bu değer düşük olduğu görülmektedir. Bu düşük değerlerde alüminyum oksit varlığını işaret eder.

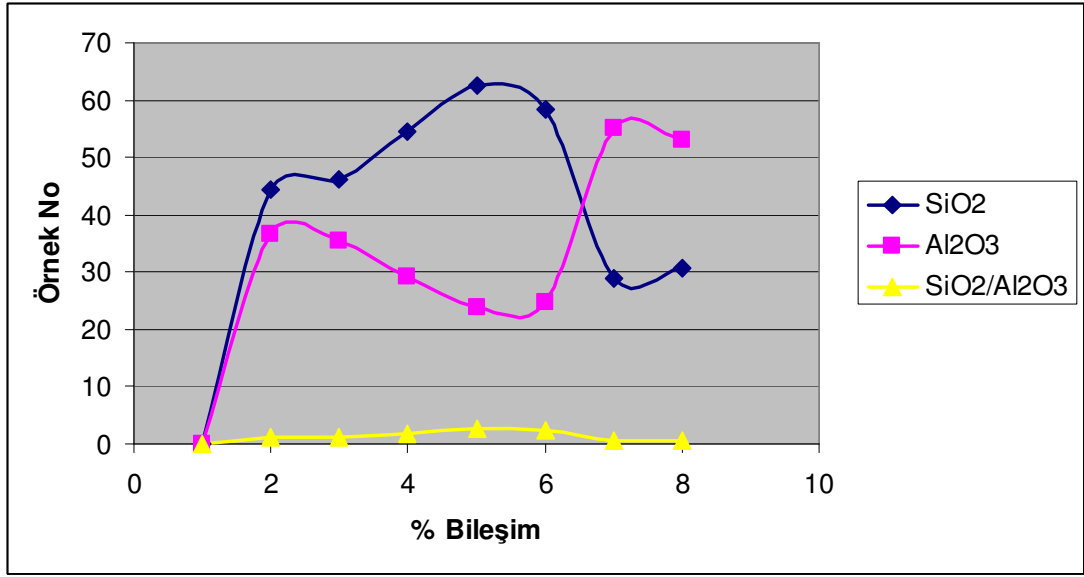
Tüm kayaç kimyasal analiz sonuçlarında % Fe₂O₃ değerleri de oldukça yüksektir. Buda demir yönünden zengin olduklarını gösterir. Na₂O oranlarının düşük olması Na l u feldspatların tümüyle ayrılmış olabileceğini belirtir. Aynı şekilde CaO oranlarının düşük olması Ca lu minerallerin ortamda çok az bulunabileceğini belirtmektedir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre incelenen örneklerde ateş yayıatı

7,93 ile 14,36 arasında değişmekte olup oranları çok yüksektir. Ateş zayıtının yüksek olması kilin Al_2O_3 ve organik madde miktarı ile ilgilidir.

İncelenen örneklerin Al_2O_3 değerleri 23,82 ile 55,25 arasındadır. Al_2O_3 değerinin % 29 dan büyük olan killer refrakter kiler grubuna dahil edilebilir. İncelenen örneklerden 202, 203, 204, 229 ve üreticiler tarafından zaen refrakter olarak adlandırılan örneklerin Al_2O_3 oranlarının yüksek olduğu yapılan deneyler sonucu görülmüştür. Bu kil örnekleri refrakter kullanım alanlarında kullanılabilmektedir. 205 ve 223 numaralı örneklerde bu değerlerin düşük olduğu görülmektedir. Bu killer SiO_2 ve Fe_2O_3 içeriklerinin yüksek olması bağlama killerinde aranan koşullara uygundur.



Şekil 4.2: Kil örneklerinin kimyasal bileşim oranlarını gösteren grafik



Şekil 4.3: Kıl örneklerinin SiO₂ ve Al₂O₃ içeriklerini ve oranlarını gösteren grafik

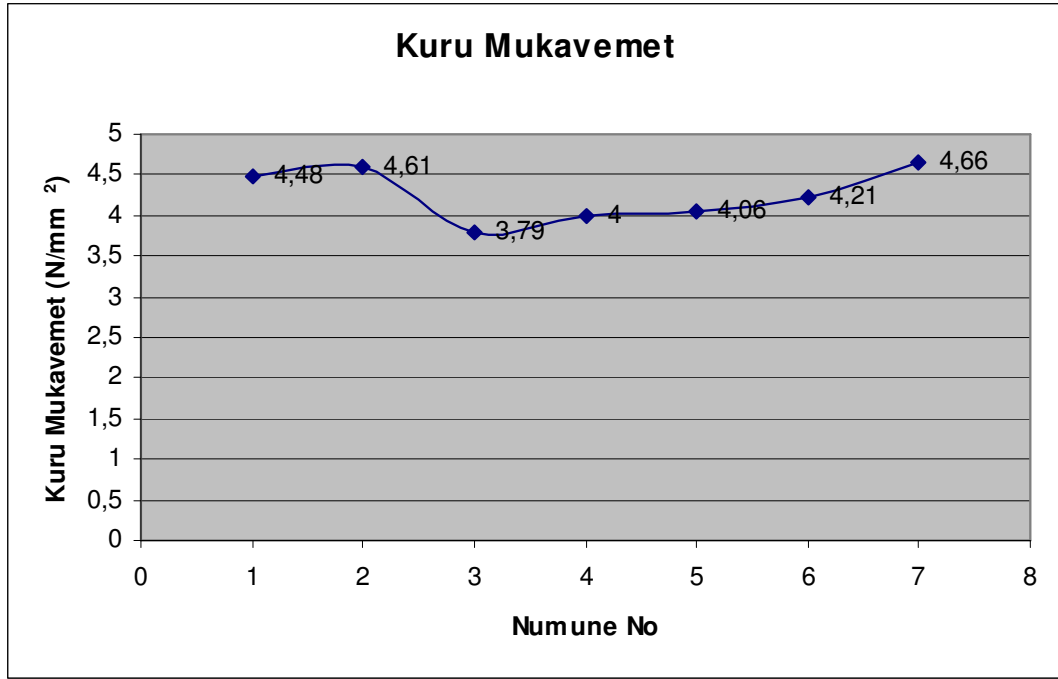
4.5 Teknolojik Özellikler

4.5.1 Mukavemet

Mukavemet ölçümünde 500 gram kıl numunesi 2.5 gram Na₅ P₃ O₁₀ 4 cc Na₂ SiO₄ ve 200 cc su ile açılmıştır. İstenilen yoğunluğa (1690-1710 gr/cm³) gelene kadar su ilave edilmiştir. Alçı kalıplara dökülerek kurutulan çamur, kalıplardan çıkarıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında, 24 saat etüvde 100 ± 5 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Desikatörde 1 saat soğutulan çubuklar mukavemet ölçüm cihazında kırılmıştır. Ölçümler Netsch marka mukavemet cihazında yapılmış ve mukavemetler hesaplanmıştır. Kıl örnekleri üzerinde yapılan analizler sonucunda bulunan kuru mukavemet değerleri Tablo 4.8 de, kuru mukavemet değerlerini gösterir grafik Şekil 4.4 te verilmiştir.

Tablo 4.8: İnceleme Alanından Alınan Kıl Örneklerinin Kuru Mukavemet Değerleri

HAMMADDE TANIMI	Kil-214 SMS	Kil-203 SMS	Kil-202 SMS	Kil-205 SMS	Kil-Refrakter	Kil-229	Kil-223
KURU MUK (N/mm ²)	3,79	4,61	4,48	4,00	4,66	4,21	4,06



Şekil 4.4: Kil örneklerinin kuru mukavemet değerlerini gösteren grafik

4.5.2 Sıcaklığa Bağlı Renk Değişimleri

İnceleme alanından alınan kil örneklerinin çeşitli sıcaklıklarda yapılan pişmelerinin renk analizleri yapılmış ve Tablo 4.9 da sunulmuştur. Ölçülen L,a,b değerleri aşağıdaki renkleri ifade etmektedir.

L=beyazlık

+a:kırmızılık +b:sarılık

Tablo 4.9: İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin Renk Değişim Değerleri

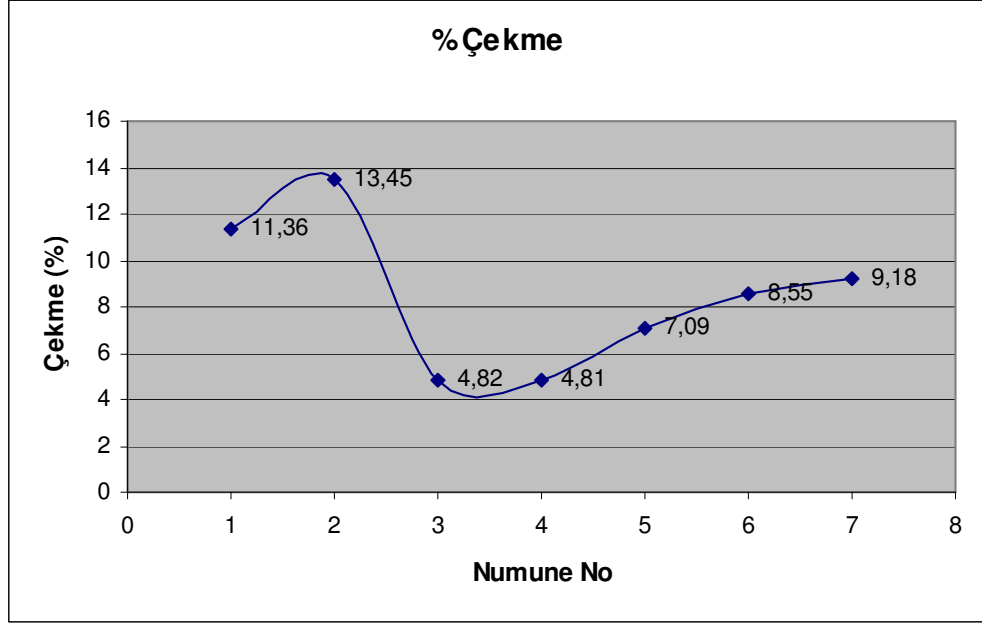
HAMMADDE TANIMI		Kil-214 SMS	Kil-203 SMS	Kil-202 SMS	Kil-205 SMS	Kil-Refrakter	Kil-229	Kil-223
RENK	L	68,44	69,50	69,82	79,19	81,21	72,72	61,02
	a	5,17	-0,09	1,09	2,29	1,25	1,03	4,35
	b	12,96	11,89	11,65	14,87	14,83	18,59	15,76
FIRIN SICAKLIĞI		1212	1212	1212	1212	1212	1212	1212
FIRIN SÜRESİ		34	34	34	34	34	34	34

4.5.3 Sıcaklığa Bağlı % Su Emme ve % Küçülme Değişimleri

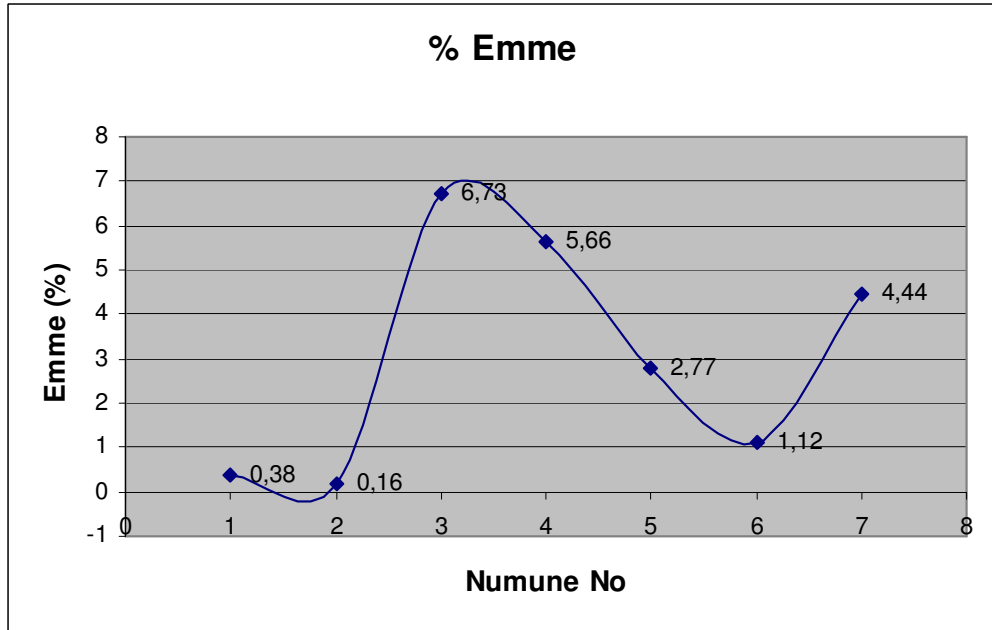
Alınan örnekler üzerinde yapılan analizler sonucu bulunan % su emme ve % çekme değerleri Tablo 4.10 da, grafikleri Şekil 4.5-4.6 da verilmiştir.

Tablo 4.10: İnceleme Alanından Alınan Kil Örneklerinin % Çekme ve % Su Emme Değerleri

HAMMADDE TANIMI	Kil-204 SMS	Kil-203 SMS	Kil-202 SMS	Kil-205 SMS	Kil-Refrakter	Kil-229	Kil-223
% ÇEKME	4,82	13,45	11,36	4,81	9,18	8,55	7,09
% SU EMME	6,73	0,16	0,38	5,66	4,44	1,12	2,77



Şekil 4.5: Kil örneklerinin % çekme değerlerini gösteren grafik



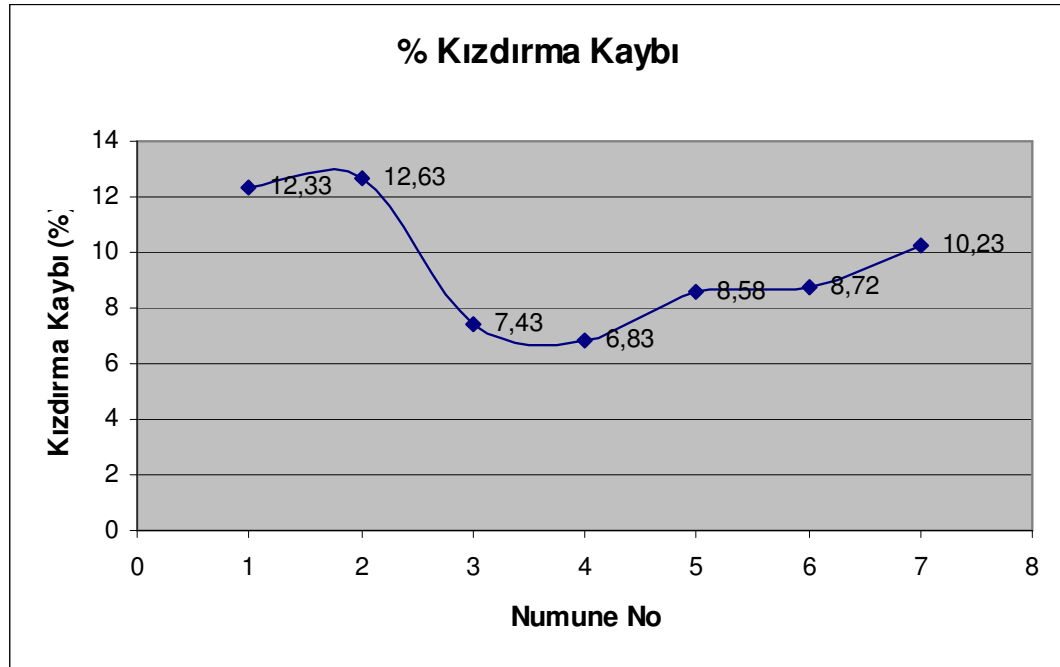
Şekil 4.6: Kil örneklerinin % emme değerlerini gösteren grafik

4.5.4 % Kızdırma Kaybı

İnceleme alanından alınan kil örneklerinin kızdırma kaybı değerleri aşağıda tabloda verilmiştir.(Tablo 4.11)

Tablo 4.11: Kil örneklerinin kızdırma kayıpları

HAMMADDE TANIMI	Kil- 204 SMS	Kil- 203 SMS	Kil- 202 SMS	Kil- 205 SMS	Kil- Refrakter	Kil- 229	Kil- 223
% KIZDIRMA KAYBI	7,43	12,63	12,33	6,83	10,23	8,72	8,58



Şekil 4.7: Kil örneklerinin % kızdırma kaybı değerlerini gösteren grafik

5.SONUÇLAR

1. Araştırma alanı İstanbul ili F21 B4, F21 B3, F21 C1 ve F21 C2 paftaları içinde kalmaktadır. Birinci aşamada inceleme alanında arazi çalışmaları yapılmış ve MTA haritasından faydalanılarak bölgenin 1/ 50 000 ölçekli jeoloji haritası hazırlanmıştır. Arazide güncel çökeller haricinde 5 farklı stratigrafik birim ayırtlanmıştır. Tabanda İstanbul Paleozoyik istifine ait Trakya formasyonu bulunmaktadır. İnceleme alanının özellikle kuzey kesiminde ekonomik kömür seviyeleri ve bunlarla ardalanmalı kil seviyeleri içeren Danişmen formasyonu yüzeylemektedir. İnceleme alanının büyük bir kesimi kum ve çakıl dan oluşan Belgrad formasyonu tarafından örtülmektedir.

2.İnceleme alanında yapılan arazi çalışmaları sırasında Ağacli Köyü ve Bolluca yöresindeki kil yataklarından alınan örnekler üzerinde elek analizi, kuru mukavemet, viskozite, çekme, su emme, kızdırma kaybı ve pişme rengi gibi fiziksel deneyler yapılmıştır.

3. Kil örneklerinin kimyasal bileşimlerini belirlemek amacıyla kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

4. Kil örneklerinin mineralojik özelliklerini tanımlamak amacıyla DTA, TG ve X-ışınları kırınımları analizleri yapılmıştır.

5. Bölge killlerinin laboratuarda belirlenen kimyasal ve fiziksel özelliklerinden hareketle;

a-İnceleme alanından alınan kil örneklerinin analiz sonuçlarına göre en düşük pişme çekme değerlerin 204 ve 205 numaralı killerden elde edilmiştir. 203 ve 202 numaralı örneklerde bu değer gerekenden biraz daha daha yüksektir.

b- 203 ve 202 numaralı killerde yüksek kuru mukavemet değerlerini elde edilmiştir. Bu örnekler refrakter kil karakterindedirler.

c- 203, 202, 229 ve 223 numaralı örneklerinin su emme değerleri düşüktür.

d- Kil örneklerinin Al_2O_3 değerlerinin oldukça yüksektir. Al_2O_3 değeri % 29 dan büyük olan killer refrakter killer olarak kullanılmaktadır. Bu anlamda inceleme alanından alınan 202, 203, 204 ve 229 no'lu örnekler ateşe dayanıklı (refrakter) kil karakterindedir. Al_2O_3 oranları % 29 un altında olan 205 ve 223 numaralı killer bağlama killi özelliği taşımaktadırlar.

e- Fe_2O_3 oranı seramik killerinde % 1' in, diğer killerde ise % 3' ün altında olması istenmektedir. Demir oranı killerin pişme rengini olumsuz yönde etkilemektedir. Bölge killerinden sadece 223 numaralı örnekte Fe_2O_3 oranı % 3 ün üzerinde çıkmıştır.

f- XRD sonuçlarına göre bölge killeri kaolenit minerallerinden oluşmakta ve içinde illit, mikroklin ve kuvars minerallerine rastlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö.**, 1968, Bilecik Bölgesi kaolin yatakları ve civarının jeolojisi, kaolinlerin seramik özellikleri, *MTA Dergisi*, **70**, 67-82.
- Akıncı, Ö.**, Seramik Killeri ve Jeolojisi, MTA Sayı 71, Ankara.
- Baykal, F., ve Kaya, O.**, 1963, İstanbul Bölgesinde bulunan Karboniferin genel stratigrafisi, *MTA Dergisi*, **61**.
- Brindley, G.W. and Brown, G., eds.** (1980), Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, Mineralogical Society, London.
- Bürküt, Y., Suner, F., ve Çoban, F.**, 1966, İstanbul Bölgesi linyitlerinin jeolojik ve teknolojik büyüklükleri, *İTÜ*, Cilt **48**, Sayı **2**, İstanbul.
- Çakı, M.**, 1995, Seramik bünye özelliklerinin geliştirilmesinde Ünye Karahamza bentonitlerinin değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çolak, M., ve Aksu, G.**, 2001, Menemen(İzmir) seramik hammaddeleri, mineralojik ve kimyasal özellikleri, *10. Ulusal Kil Sempozyumu*, Konya.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J.** (1962), Rock-Forming Minerals, Vol.3. Sheet Silicates, John Wiley and Sons, New York.
- Deniz, V., Ünal, S., ve Yağmurlu, F.**, 1999, Isparta yöresi kil yataklarının seramiğe uygunluğunun araştırılması, *3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- DPT**, 1995, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu.
- Grim, R.E.**, 1962, Applied Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, New York.
- Grim, R.E.**, 1968, Clay Mineralogy, 2 nd. Ed., Mc Graw Hill, New York.
- Güldiken, S.**, 1984, Kilyos Dolayında Refrakter Kil Aramaları, MTA Derleme No:7572, Ankara.
- Gündoğdu, M.N. ve Yılmaz, O.**, 1984, Kil mineralojisi Yöntemleri, 1. Ulusal Kil Semp. Bildiriler Kitabı, Adana, 319-329.
- İnce, İ., Karakullukçu, U.T., ve Kapkaç F.**, 1982, Kumköy-Gümüşdere-Kısırkaya (İstanbul İli) Refrakter Kil Etüd Raporu, MTA Derleme No: 7243, Ankara.
- Kaya, O., Lys, M.**, 1980, İstanbul Boğazının batı yakasında(Kilyos) yeni bir Triyas bulgusu, *MTA Dergisi* **93-94**.
- Kloss, S.W.**, 1974, Differential Thermal Anlsis Application and Results In Mieralogy, Springer-Verlag.
- Kurhan, M.**, 19670, İstanbul Sarıyer İlçesinin Uskumru ve Demirci Köylerinin Bağlama ve Şamot Kili Yataklarına Ait Rapor, MTA Derleme No: 4219, Ankara.
- Malayoğlu, U., Akar, A.**, 1995, Killerin sınıflandırılması ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.

Mackenzie, R. C.,1957, Differential Thermal Investigations of Clays, Mineralogical Society, London.

Millot,G., 1970, Geology of Clays, New York.

Müdüroğlu, M., 1999, Tuğla Yapımında kullanılan kil hammaddelerinin özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Oktun, G., 1948, Ağaçlı Linyit HavzasındaJeolojik Revizyonve Yeni Sondaj Yerlerinin Tespiti, MTA Derleme No: 1786, Ankara.

Özdamar, Ş., 1998, Avcıkoru-Domalı-Sofular Yöresi(Şile-İstanbul) Kömüraltı Killerinin Mineralojik İncelemesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Seyhan, İ., 1972, Kaolin, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları, MTA.

Sezer, L.Ş., 1989, Balıkesir Dövertepe Yöresi kaolin mineralinin seramik sanayinde hammadde olarak kullanılması olanaklarının araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sümer, G., 2001, İstanbul Bölgesi döküm kilinin özellikleri ve seramik döküm çamurunda kullanılma imkanlarının araştırılması, 10. Ulusal Kil Sempozyumu, Konya.

Şakar, Ş., 1996, İstanbul Karadeniz kıyısı Karaburun-Yeniköy-Kilyos arası kömürlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Talhi, T., 1980, İstanbul İli Kilyos-Gümüşdere, Boğulca ve Akpınar Köyleri Dolayının Kil Etüdü, MTA Derleme No: 6904, Ankara.

Tolon, C., 1973, Bazı bölgelerimize ait killerin fiziksel ve kimyasal incelenmesine katkı, *Doktora Tezi*, İTÜ Kimya Fakültesi, İstanbul.

Ülker, R., 1966, İstanbul Boğazı Çevresindeki Killerin Geoteknik Özellikleri, *Doktora Tezi*, İTÜ İnşaat Fakültesi, İstanbul.

Weaver, C.E., 1989, Clays,Muds and Shales, Amsterdam.

Worrall, W.E., 1986, Clays and ceramic raw materials.

Yenipazar, Y., 2000, Büyükkılıçlı bentonitinin döküm ve sondaj sanayi yönünden özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.

Yurtsever, A., 1996, İstanbul Yarımadasının (1/500 000 ölçekli haritasının) Jeolojisi, MTA Rap. No: 9989, Ankara.

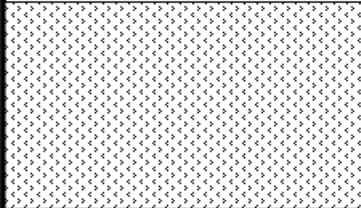
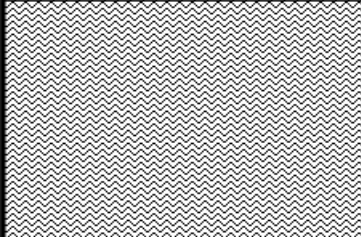
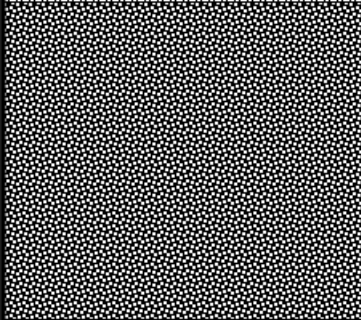
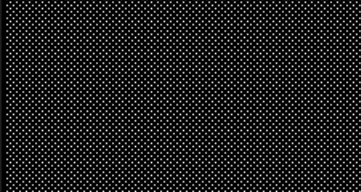
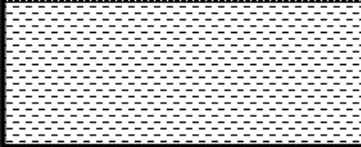
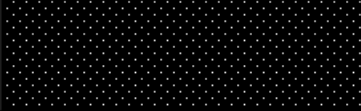
Yılmaz, G.S., 1994, Kılıçlı (Şile-İstanbul) killerin jeokimyasal, mineralojik ve fiziksel incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

EK A: İNCELEME ALANININ GENEL JEOLojİ HARİTASI

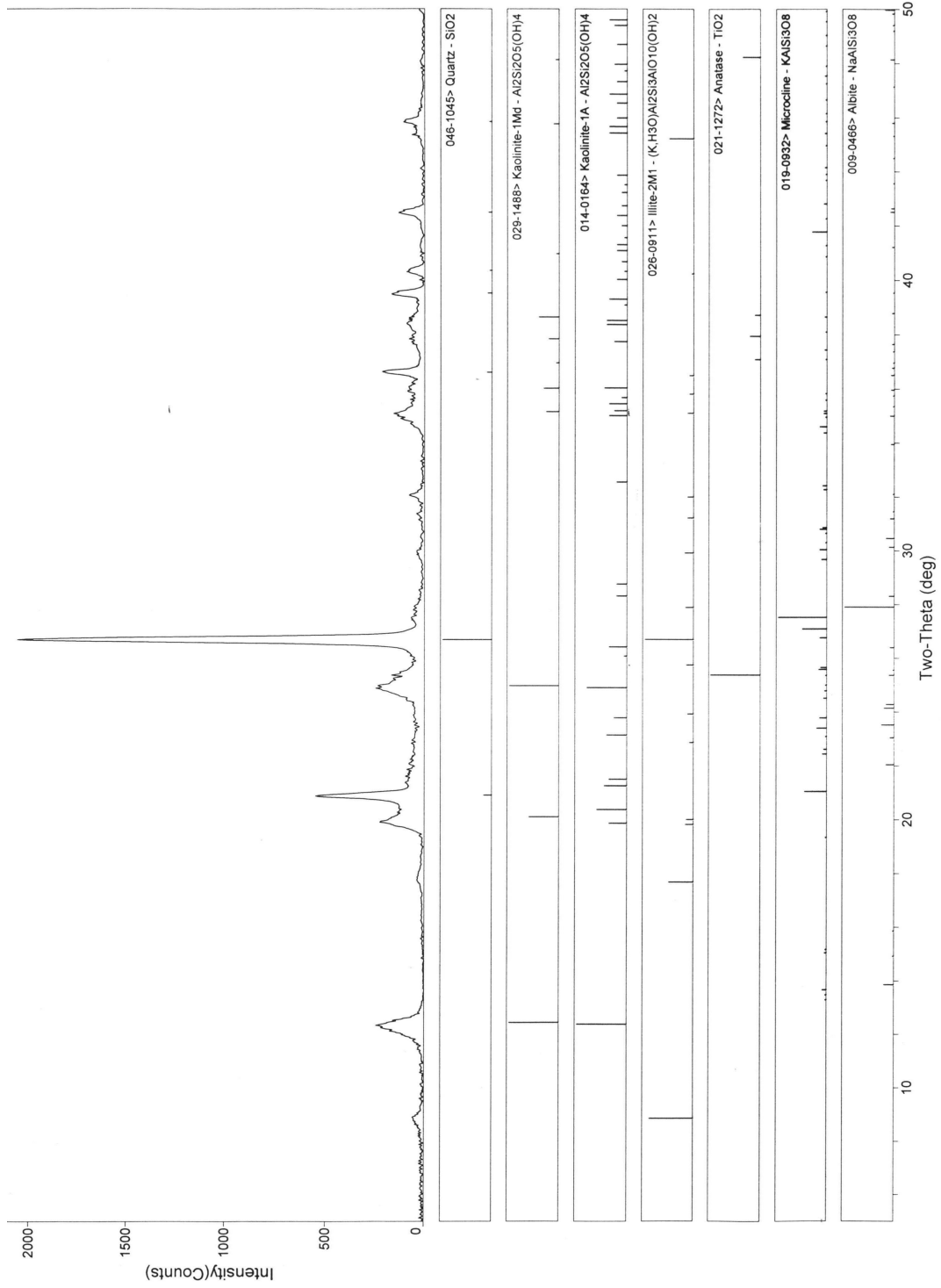
Yaş		Kaya Türü		Açıklamalar
Tersiyer	Kuvaterner	Qal Qk Qd	Alüvyon Kumsal Kumul	
	Üst miyosen-Pliyosen	Tb	Belgrad Formasyonu	Kil araseviyeli kötü boylanmalı kum ve çakıl
	Miyosen	Tod	Danişmen Formasyonu	İnce orta tabakalı kumaşı ve laminalı kilaşı ardalanması
	Oligosen	Ti	İhsaniye Formasyonu	Kumaşı, çakılaşı, tuf ara seviyeli kilaşı-kumtaşı
Üst	Kretase	Kssb Ks	Şile volkanitleri Sarıyer Formasyonu	Spilit,bazalt,riyolit, andezit, lav ve tüfleri Lav, tuf, aglomera aratabakalı çakılaşı ve kumtaşı
Paleozoyik	Karbonifer	Ktç Ktk Kt	Çamurluhan Şeyl Üyesi Küçükköy Kumtaşı Üyesi Trakya Formasyonu	Grovak, şeyl ardalanması Kireçtaşı ve şeyl aratabakalı kumtaşı

Şekil A1: İnceleme Alanındaki kaya stratigrafi birimlerini gösterir dikme kesit

Dikme Kesit	Kalınlık	Litoloji
	5-12 m	Bitkisel toprak, kum
	0,4-1 m	Az çimentolu kumtaşı
	10 m	Kumlu silt, siltli kum
	10-12 m	Killi, siltli kum
	3-3,5 m	6 damarlı üst kömür
	2-3 m	Kil arakesme
	1-2 m	Alt kömür

Şekil A2: Ağaalı yöresindeki kil yataklarının dikme kesiti

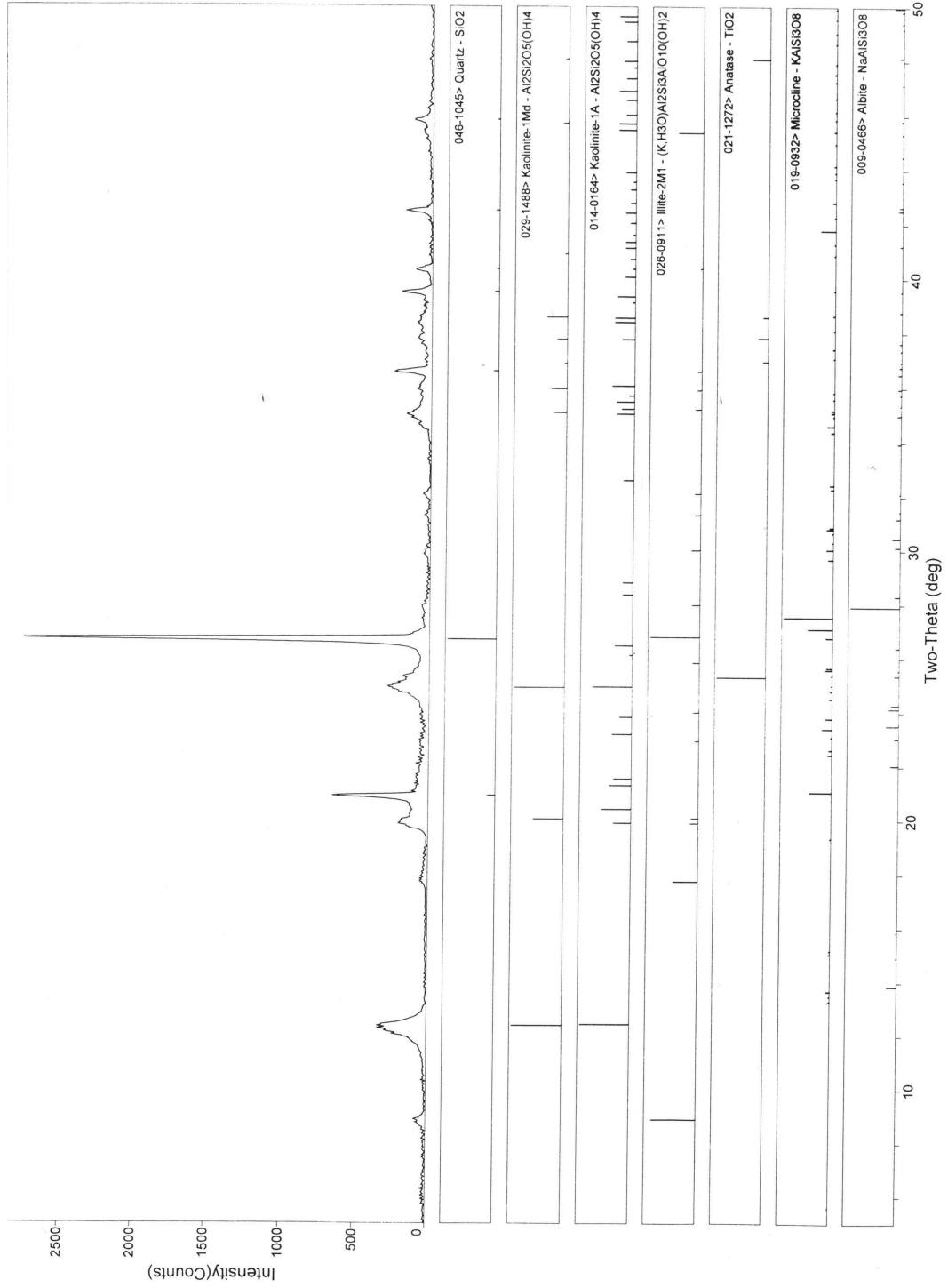
EK B KİL ÖRNEKLERİN XRD KAYITLARI



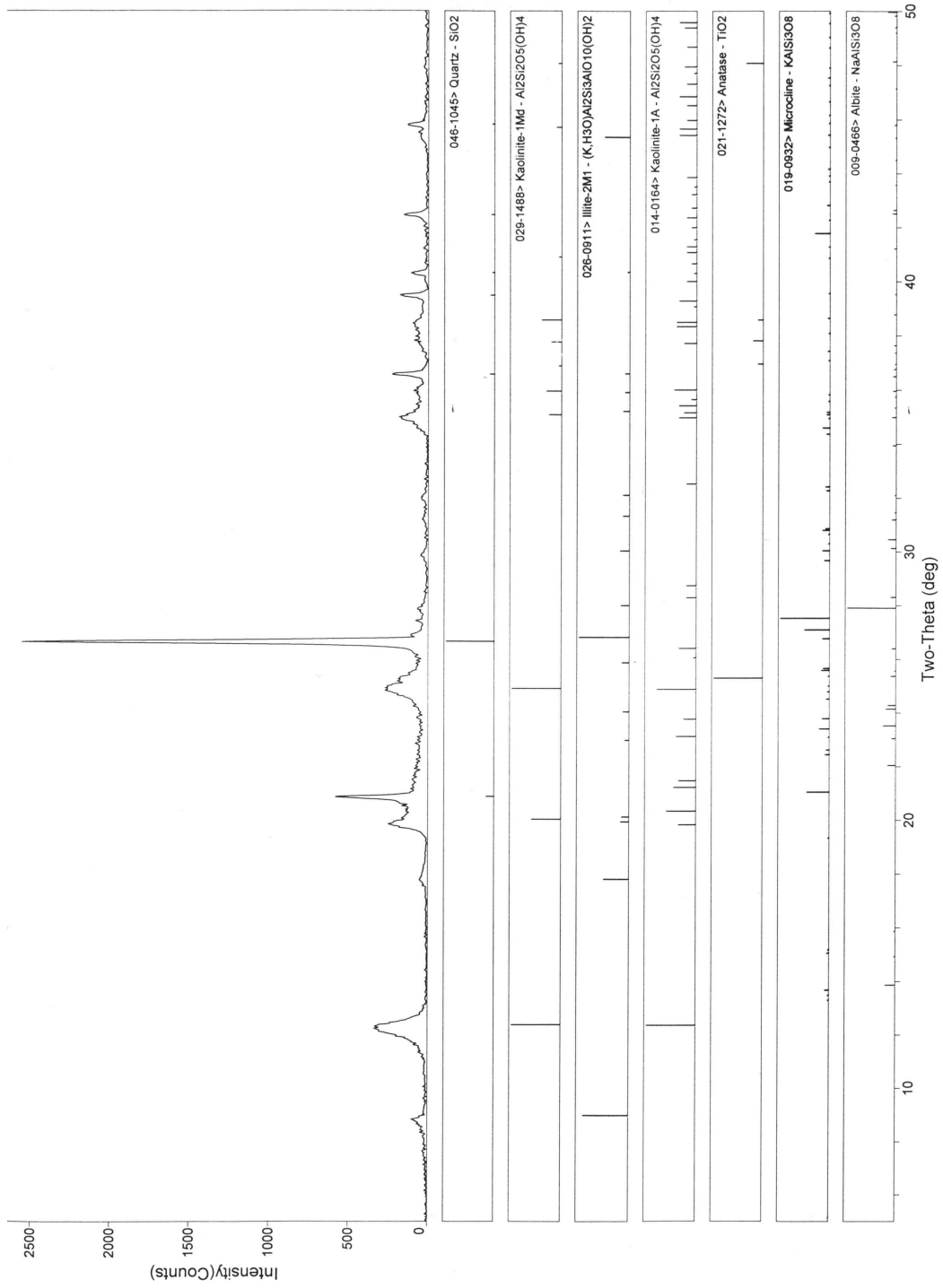
[MMF6350K\Administrator\c\d\sam\Termal\termalpaket051206> Monday, Dec 11, 2006 02:39p (MDI/JADE7)

adolu University

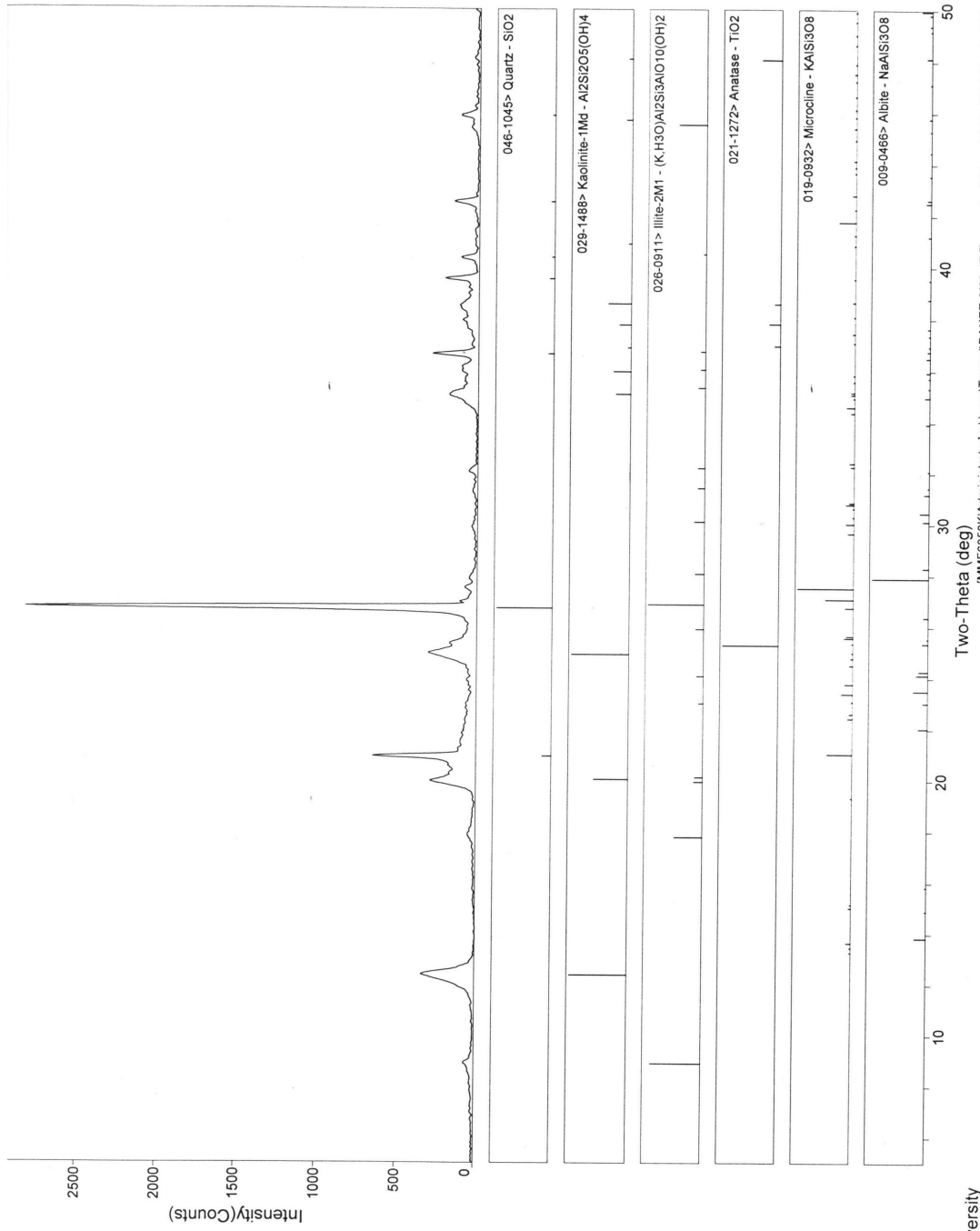
Şekil B1: 204 numaralı örneğin XRD kaydı



Şekil B2: 223 numaralı örneğin XRD kaydı



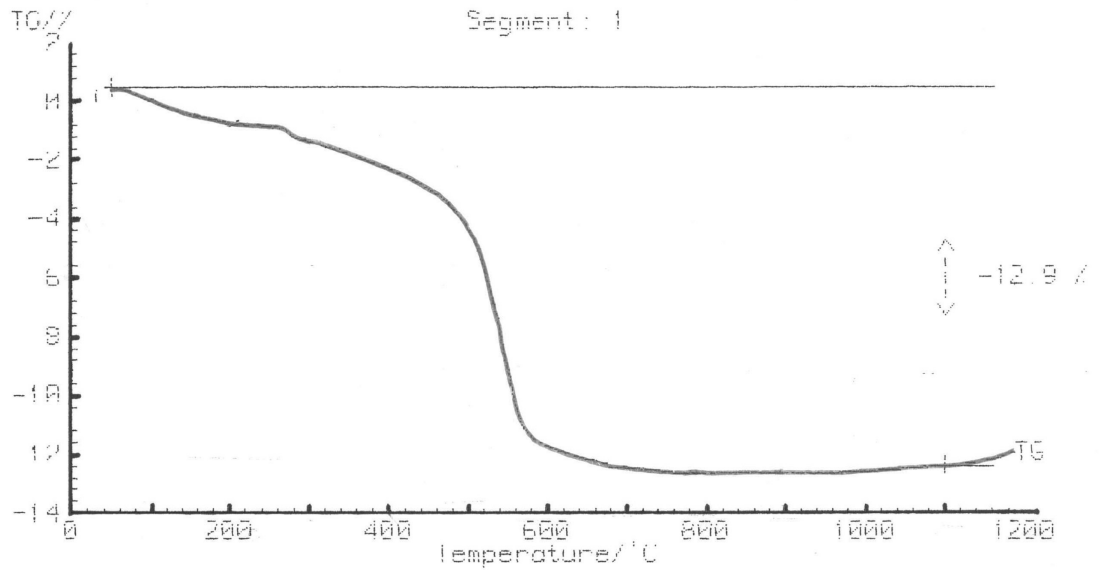
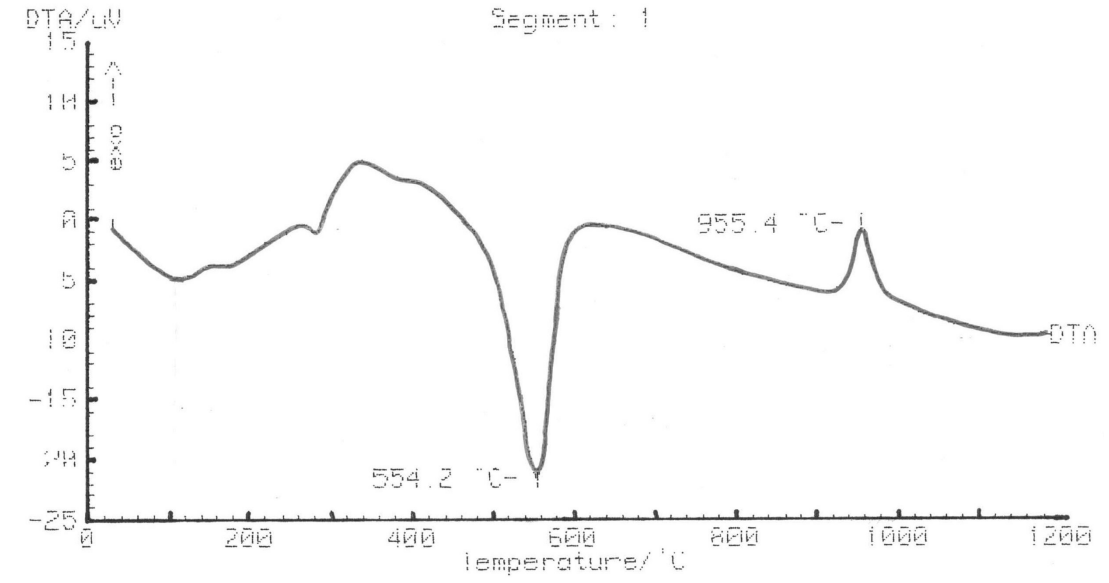
Şekil B3: 229 numaralı örneğin XRD kaydı



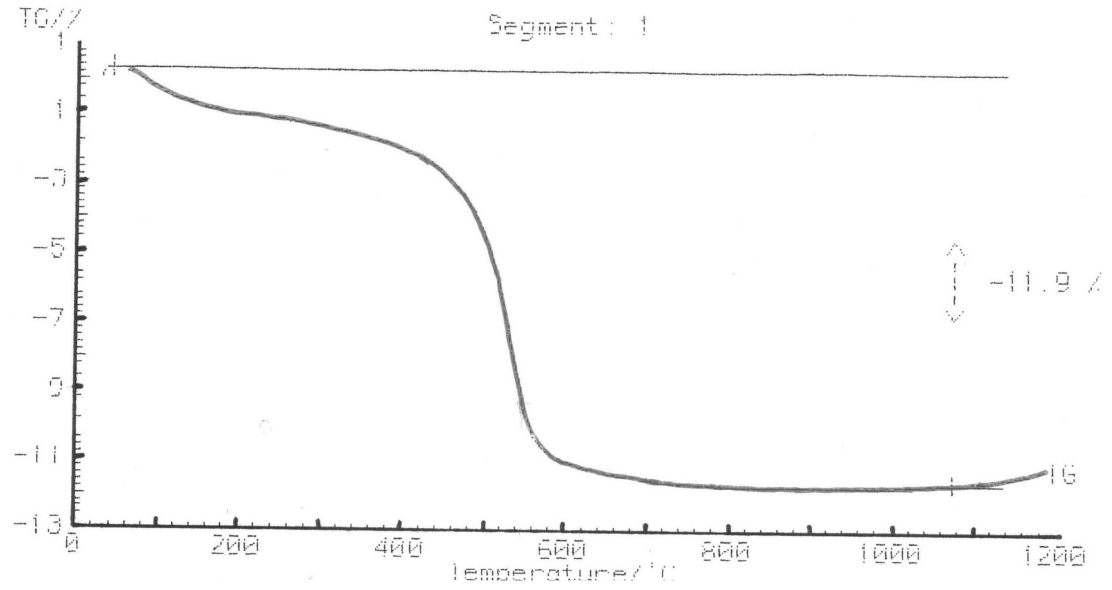
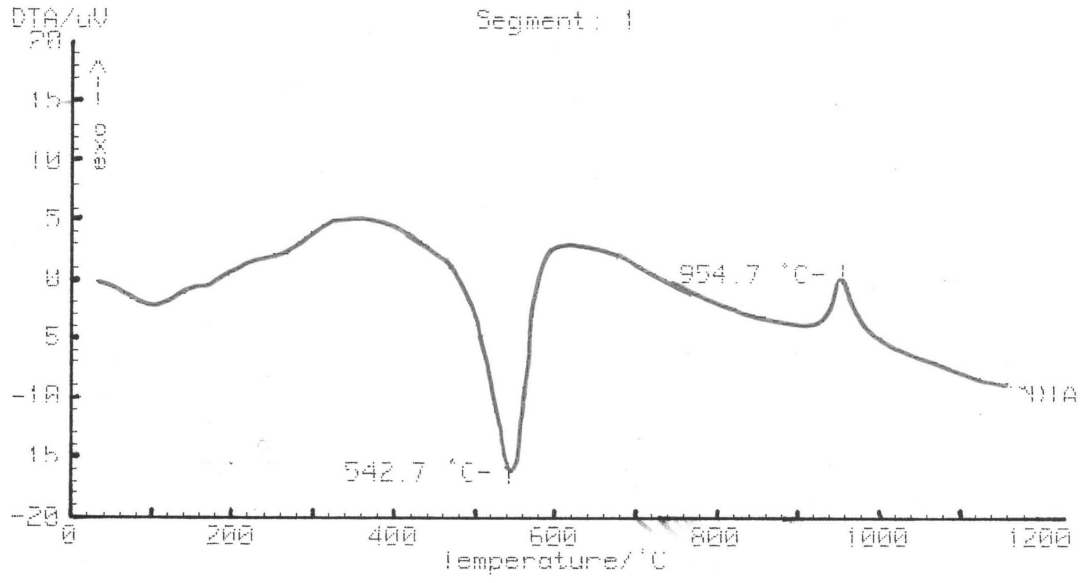
Anadolu University

Şekil B4: Refrakter kilin XRD kaydı

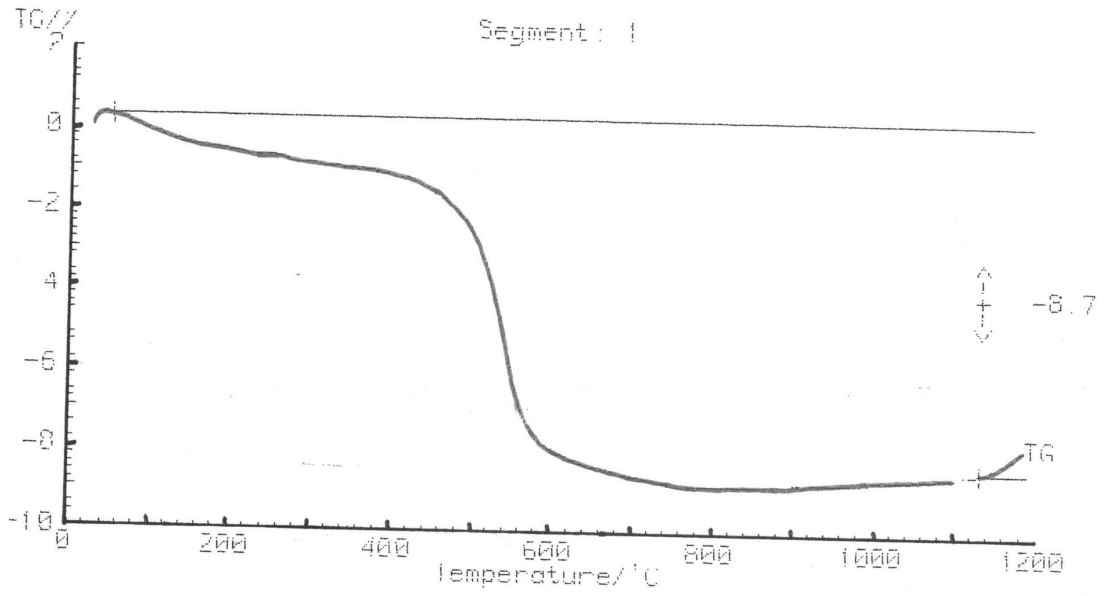
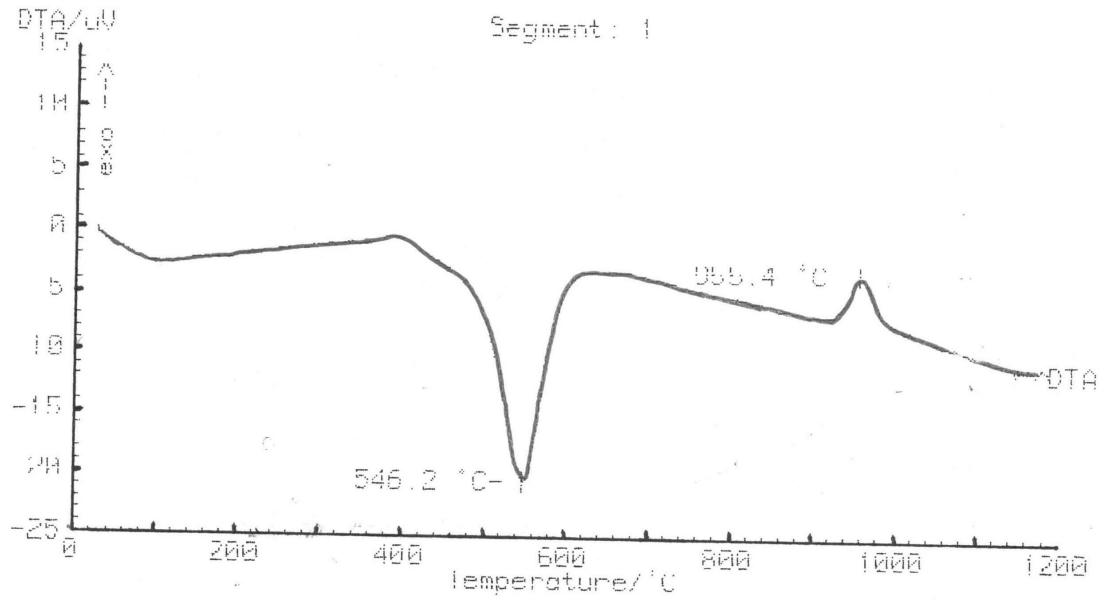
EK C KİL ÖRNEKLERİNİN DTA VE TG EĞRİLERİ



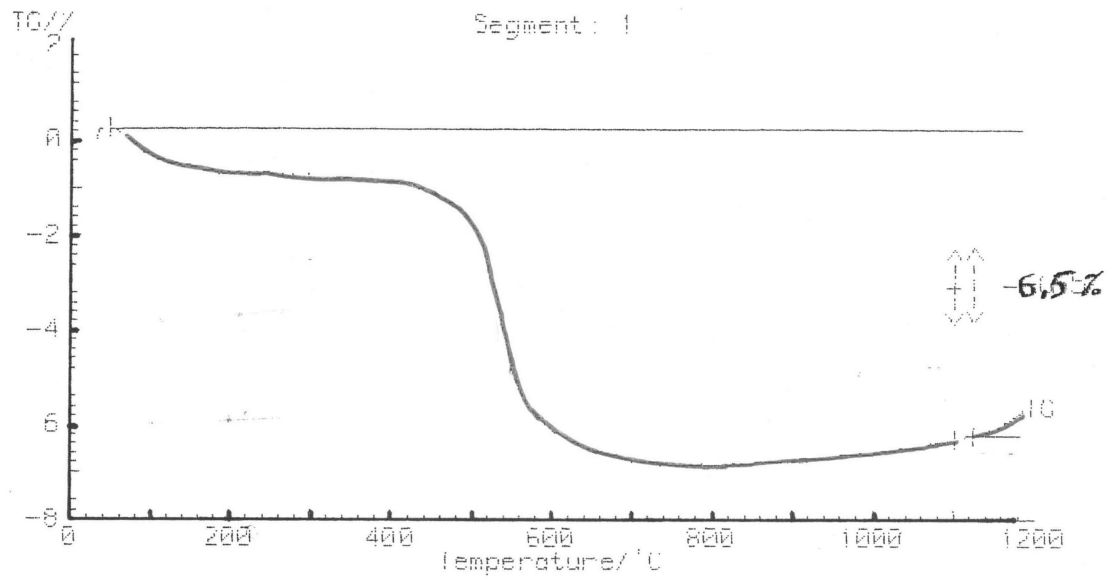
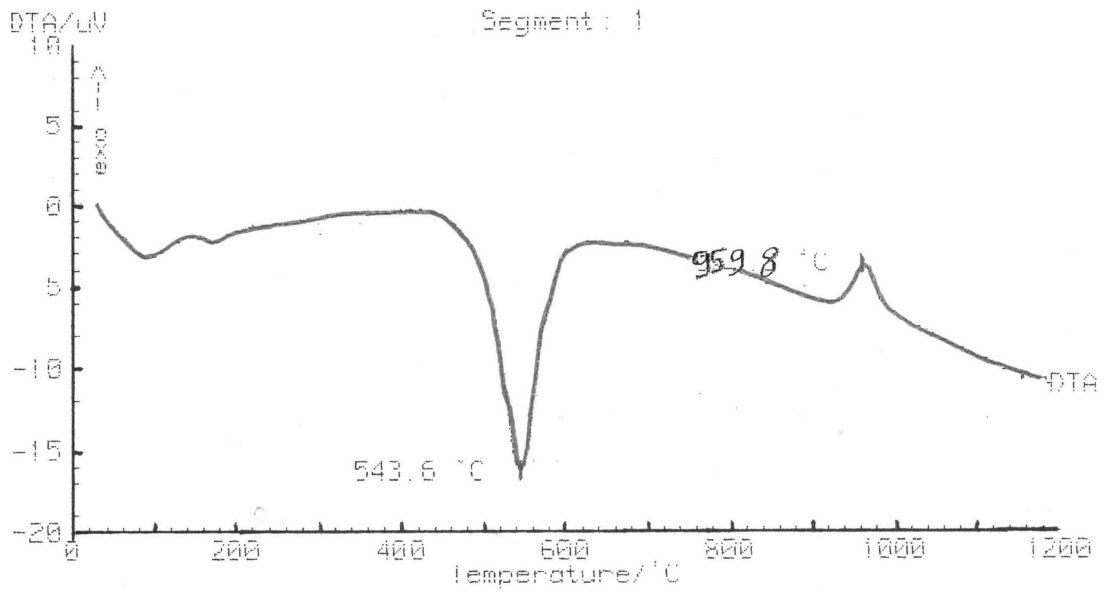
Şekil C1: 202 numaralı örneğin DTA ve TG eğrileri



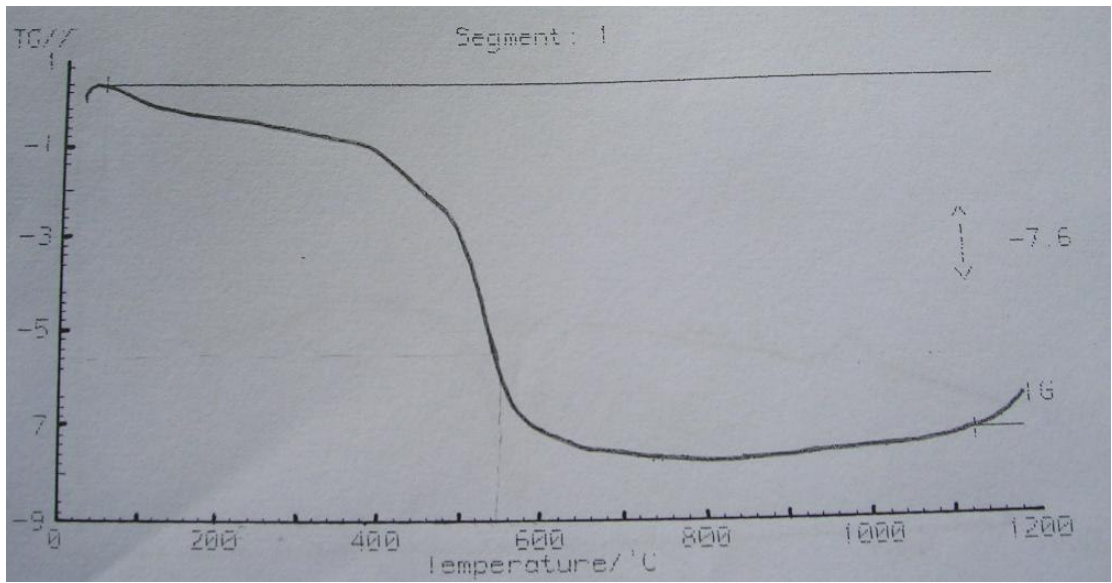
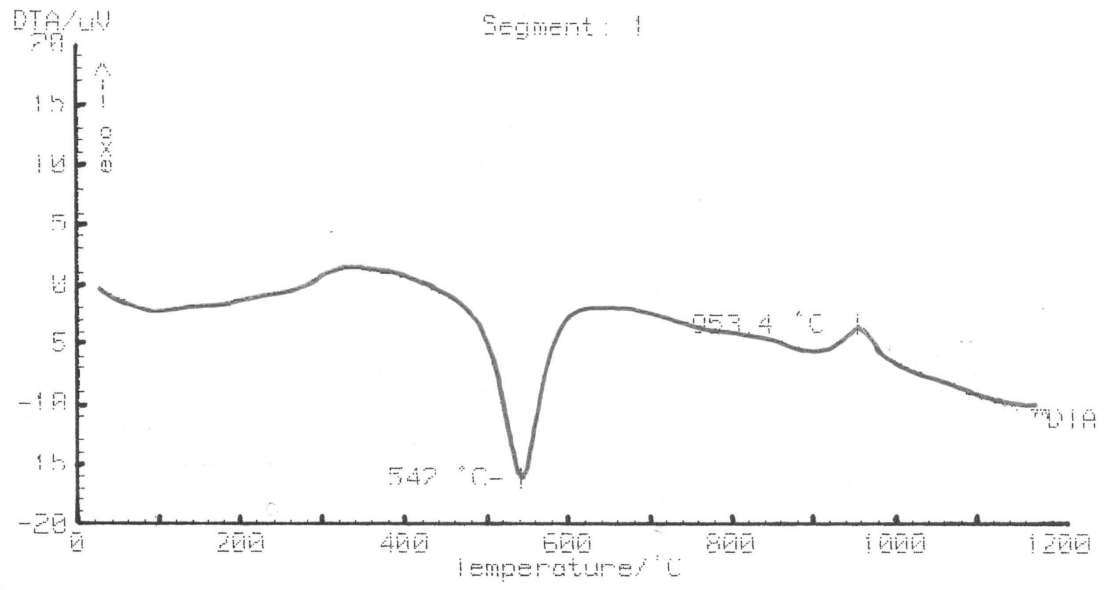
Şekil C2: 203 numaralı örneğin DTA ve TG eğrileri



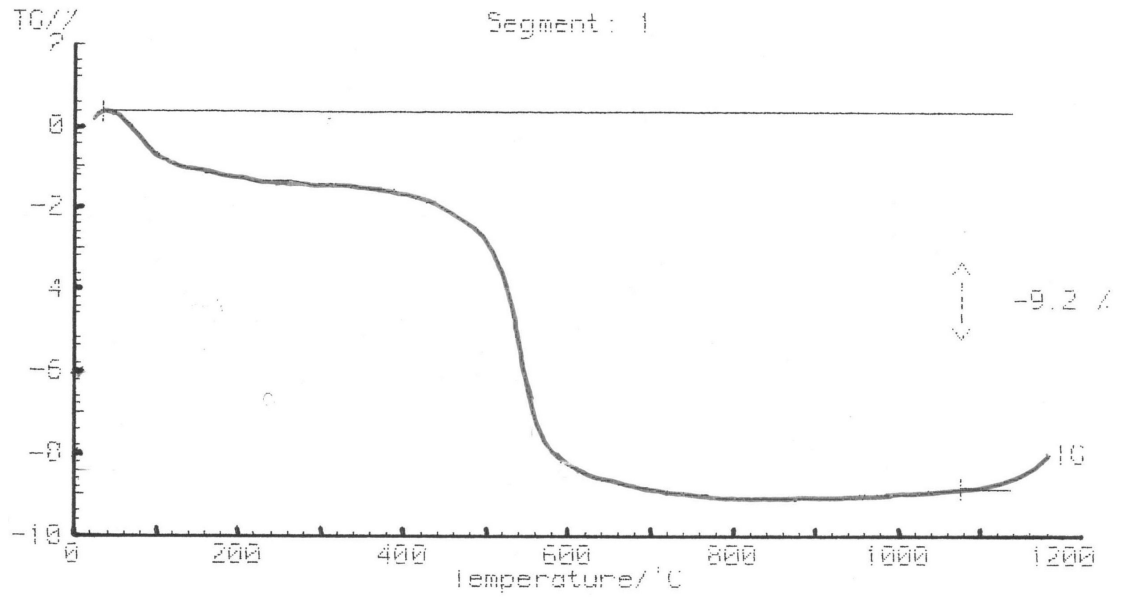
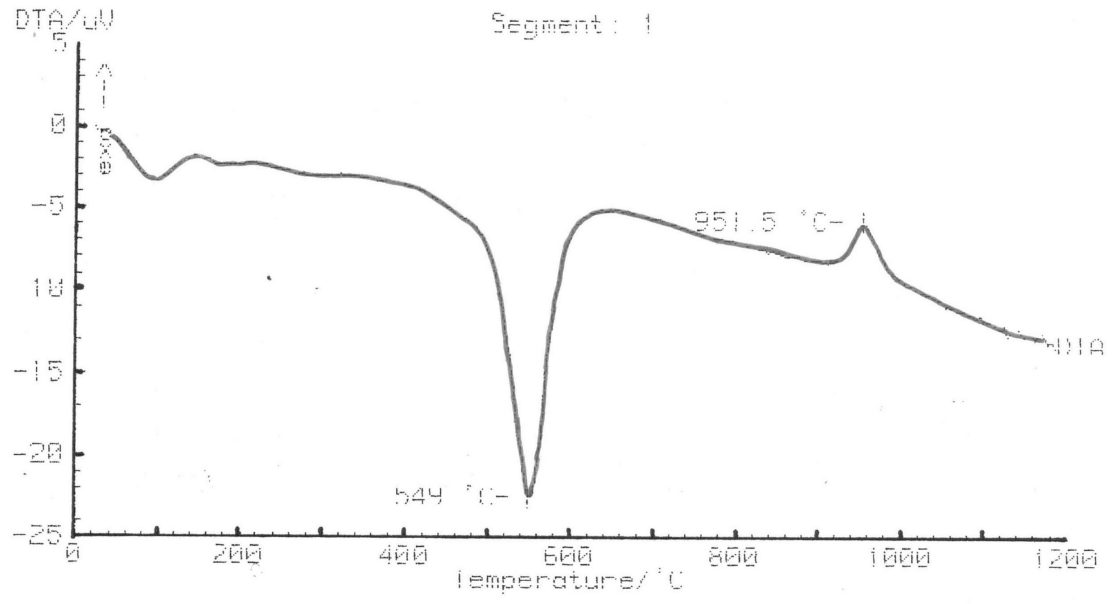
Şekil C3: 204 numaralı örneğin DTA ve TG eğrileri



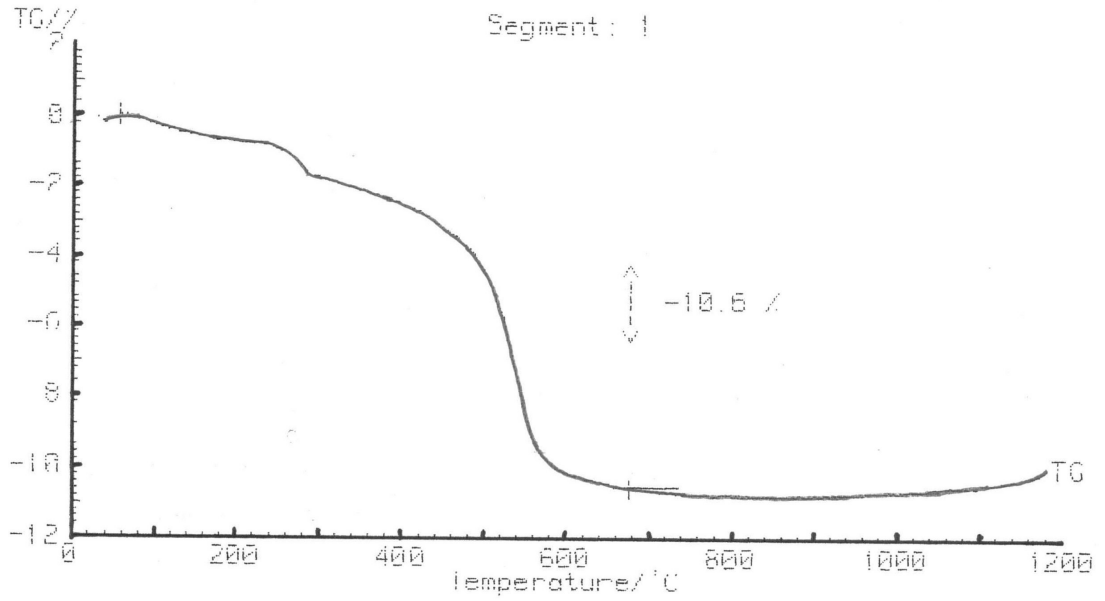
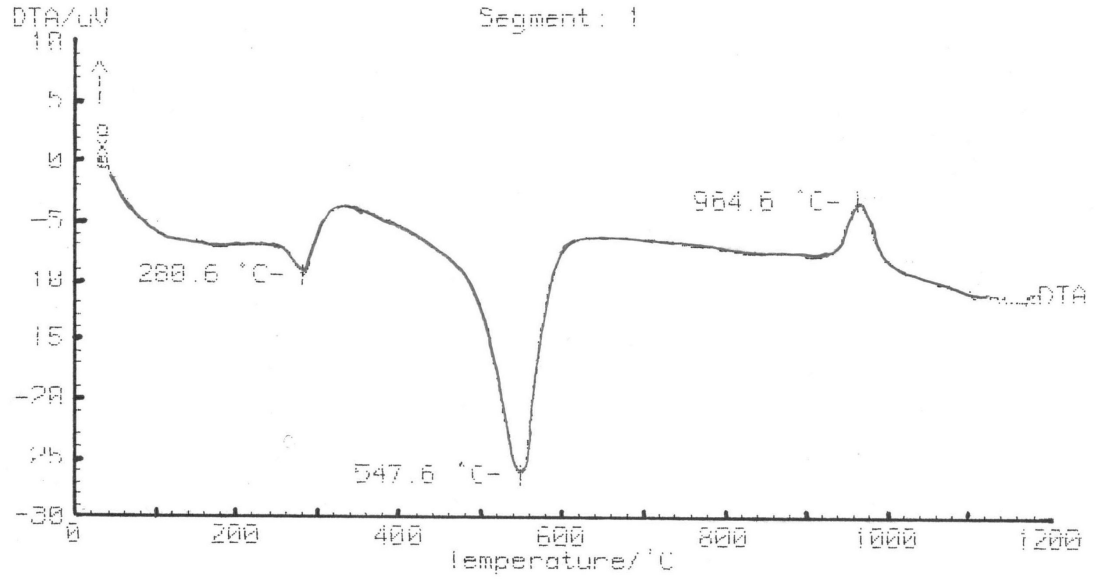
Şekil C4: 205 numaralı örneğin DTA ve TG eğrileri



Şekil C5: 223 numaralı örneğin DTA ve TG eğrileri



Şekil C6: 229 numaralı örneğin DTA ve TG eğrileri



Şekil C7: Refrakter örneğinin DTA ve TG eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Ağrı'nın Doğubayazıt ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Doğubayazıt'ta tamamladı. Orta ve Lise öğretimini İstanbul'da tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünü bitirdi. 2002 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Uygulamalı Jeoloji Anabilim Dalı yüksek lisans öğrenimine 1 yıllık İngilizce hazırlık süresinden sonra başlamıştır. Şu anda Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğünde Jeoloji Mühendisi olarak görev yapmaktadır.