

39 590

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**E.Ğ. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**KILIÇLI (ŞİLE-İSTANBUL) KİLLERİNİN JEOKİMYASAL MİNERALojİK
VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jeoloji Müh. Serpil GÜL YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Ekim 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Aralık 1994

Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Sezal KIRIKOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yılmaz BÜRKÜT

: Prof. Dr. Atasever GEDİKOĞLU

ARALIK 1994

ÖNSÖZ

Bu çalışma İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Anabilim Dalı Maden Jeolojisi Programında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Tezimin danışmanlığını yapan çalışmalarımı bilgi ve tecrübeleriyle destekleyen hocam Sayın Doç.Dr. M.Sezai KIRIKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Arazi çalışmalarda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Maden Müh.Rasim ÜZER'e, Jeoloji Müh.İbrahim İNCEKARA'ya deneysel çalışmalarında her türlü imkanı sağlayan Türkiye'nin en büyük ve Dünyasında büyüklükte önde gelen şirketlerinden KALEMADENCİLİK Endüstriyel Hammaddeler San.ve Tic.A.Ş.'nin, her türlü övgüyü fazlası ile hakeden Marmara Bölge Md.Ferdi ERDOĞAN'a ve çalışmalarında katkıları olan Jeoloji Müh. Mustafa BAL'a, Maden Müh.Doğan ŞAHİNOĞLU'na, Jeolojik Etüd ve Arama Md. Ali İhsan ŞAHİN'e, Maden Müh.Hürriyet DEMİRHAN'a, Maden Yük.Müh.Adnan GEREDELİ'ye ve laboratuvar teknik elemanlarına şükranlarımı sunarım. Ayrıca Sayın Refik ERENGÜL'e, Çanakkale Seramik Sanayi A.Ş. Gn.Md.Hilmi BODUR'a, Jeoloji Yük.Müh.Aysel ORAL'a, Kimyager Oya ALIM'a ve AR-GE laboratuvarı elemanlarına teşekkür ederim. X-ışınları çalışmalarım sırasında çok yardımını gördüğüm Hocam Sayın Doç.Dr.İşık ECE'ye, TÜBİTAK, Endüstriyel Hizmetler Bölüm Başkanı Sayın Nejat ÇOŞAR'a, ayrıca Jeoloji Seramik Yük.Müh.Esin GÜNEY'a ve mikroskopik incelemelerde değerli katkılarından dolayı Dr.Yüksel ÖRGÜN'e teşekkür ederim. Ayrıca taktılardan dolayı SÖĞÜT Madencilik A.Ş. ve özellikle Jeoloji Müh. Ali DÜNDAR'a, Jeoloji Yük.Müh.Turgut KORKMAZ'a, TOPRAK Madencilik San. ve Tic.A.Ş.'den Jeoloji Müh. Musa BAYRAKTAR'a ve Yrd.Doç.Dr. Fazlı ÇOBAN'a Jeoloji Müh. Ali İSKENDERİOĞLU'na şükranlarımı sunarım. Bütün öğrenim hayatım boyunca bana karşı hiç bir özveriden kaçınmayan Ailem'e ve yüksek Lisans eğitimim süresince sürekli yakın destek ve yardımlarını gördüğüm Araş.Gör.arkadaşlarım Ahmet ÇELENLİ, Murat BUDAKOĞLU ve Ercan HACIOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

EKİM, 1994

Serpil Gül YILMAZ

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. KİL HAMMADDESİNİN TANIMLANMASI.....	5
2.1. Kil Mineralleri.....	5
2.1.1. Allofan Grubu Kil mineralleri.....	9
2.1.2. Kaolinit Grubu Mineralleri.....	9
2.1.3. Halloysit Mineralleri.....	11
2.1.4. Smektit Grubu Mineralleri.....	12
2.1.5. İllit Mineralleri.....	13
2.1.6. Vermikülit Mineralleri.....	14
2.1.7. Klorit Mineralleri.....	15
2.1.8. Sepiolit-Paligorskit-Alttapulgit Mine- ralleri.....	16
2.1.9. Karışık (Karma) Tabakalı (Mixed-Layer) Kil Mineralleri.....	17
2.2. Kil Minerallerinin Diğer Bazı Özellikleri..	18
2.2.1. İyon Değişimi.....	18
2.2.2. Kil Minerallerinin Organik Maddelerle Redüksiyonları.....	20
2.2.3. Kil-Su Karışımları ve Özellikleri.....	21
2.2.4. Kil Minerallerinin Isı Etkisiyle Değiş- mesi.....	23
2.3. Killerin Mineralojik İncelenmesi.....	24
2.3.1. X-Işınları Kırınım Tekniği (XRD:X-Ray Diffraction).....	25
2.3.2. Termik Analiz Tekniği.....	30
2.3.2.1. Diferansiyel Termik Analiz (DTA).....	31
2.3.2.2. Dilatometre.....	34
2.4. Killerin Fiziksel Özellikleri.....	37
2.4.1. Plastiklik	37

2.4.2. Yağlılık ve Yağsızlık.....	37
2.4.3. Kuruma ve Küçülme.....	39
2.4.4. Kuru Mukavemet.....	40
2.4.5. Pişme Rengi ve Ateş Kaybı.....	41
2.5. Killerin Kimyasal Bileşimleri.....	43
2.6. Kil Yataklarının Oluşumu.....	45
2.6.1. Eksojen Yataklar.....	47
2.6.2. Endojen Yataklar.....	47
2.7. Kil Yataklarında Arama ve Değerlendirme...	48
2.8. Killerin Sınıflandırılması.....	49
2.8.1. Bulundukları Yere ve Yataklarına Göre...	49
2.8.2. Ateşe Dayanıklılıklarına Göre.....	52
2.8.3. Adi Kil Cinsleri.....	52
2.8.4. Özel Kil Cinsleri.....	53
2.8.4.1. Kaolin.....	54
2.8.4.2. Plastik Bağlayıcı Kil.....	55
2.8.4.3. Refrakter Killer.....	56
2.8.4.4. Şamot Killeri.....	58
2.8.4.5. Şiferton.....	58
2.8.4.6. Bentonit.....	59
2.8.4.7. Lekeci Kili.....	60
2.8.4.8. Tuğla-Kiremit ve Çimento Killeri.....	61
BÖLÜM 3. KILIÇLI(ŞİLE-İSTANBUL) KİL YATAKLARININ JEOLOJİSİ.....	62
3.1. Giriş.....	64
3.2. Coğrafi Durumu.....	66
3.3. Önceki Çalışmalar.....	66
3.4. Genel Jeoloji.....	66
3.4.1. Paleozoyik.....	66
3.4.1.1. Siluriyen.....	66
3.4.1.2. Devoniyen.....	67
3.4.2. Mesozoyik.....	67
3.4.2.1. Triyas.....	67
3.4.2.2. Üst Kretase.....	68
3.4.3. Senozoyik.....	69
3.4.3.1. Neojen.....	69
3.4.4. Kuvaterner.....	70
3.4.4.1. Alüvyon.....	70

3.5. Volkanizma.....	70
3.6. Yapısal Jeoloji.....	71
3.7. Paleocoğrafya.....	71
3.8. Bölgedeki Kil Yataklarının Oluşumu.....	73
3.9. Kirazlıyatak Tepe Mevki (Kılıçlı)Ekonomik Kil Yataklarının İncelenmesi.....	76
BÖLÜM 4. YAKACIK-ALAN MEVKİ (SÖĞÜT-BİLECEK)KİL YATAKLARI.	88
4.1. Coğrafi Durumu.....	88
4.2. Genel Jeoloji.....	90
4.2.1. Paleozoyik.....	91
4.2.2. Mesozoyik.....	91
4.2.3. Senozoyik.....	91
4.2.3.1. Neojen (Miyosen).....	92
4.2.3.2. Kuvaterner.....	93
4.3. Yapısal Jeoloji.....	93
4.4. Bölgedeki Kil Yataklarının Oluşumu.....	94
4.5. Yakacık-Alan Mevki Killlerinin Ekonomik Jeolojisi.....	94
BÖLÜM 5. ÇALIŞMA ALANLARINDAKİ KİLLERİN LABORATUVAR İNCELEMELERİ.....	98
5.1. Numune Hazırlanması.....	98
5.2. Kimyasal Özelliklerin İncelenmesi.....	99
5.3. Mineralojik Özelliklerin İncelenmesi.....	121
5.3.1. X-Işınları İncelemesi.....	121
5.3.2. Diferansiyel Termik Analiz ve Dilatometre İncelemeleri.....	132
5.3.3. Mikroskopik İncelemeler.....	157
5.4. Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi.....	170
5.4.1. Viskozite, pH ve Litre Ağırlığı.....	170
5.4.2. Maksimal Katı Konsantrasyonu, Optimum Elektrolit Miktarı.....	179
5.4.3. Küçülme Değerlerinin Bulunması.....	182
5.4.4. Mukavemetlerin Bulunması.....	192
5.4.5. Su Emme Miktarlarının Bulunması.....	195
5.4.6. Plastisite Deneyi.....	205
5.4.7. Elek Analizi.....	216
5.4.8. Coulter Prensibiyle Tane Boyutları Analizi.....	229
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	236
KAYNAKLAR.....	242
EKLER.....	245
ÖZGEÇMİŞ.....	248

ÖZET

Bu çalışma, İstanbul'un kuzeydoğusunda, Şile'ye bağlı Avcı kuru köyünün batısında ve 7 km²'lik bir alanda yer alan kil yataklarının değerlendirilebilme olanaklarını ortaya koymak için yapılan kimyasal, mineralojik ve fiziksel araştırmalar ile sonuçlarını içermektedir. Çalışmada ayrıca Şile killeri ile, rezervleri bakımından ikinci büyük payasahip olan Bilecik-Söğüt bölgesindeki (Yakacık-Alan mevkiideki) killerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Çalışma sonucunda Şile (Kılıçlı-Kirazlıyatak tepe mevki) killeri kökensel açıdan in-sitü killer ve sedimenter killer olmak üzere iki ana tipte olduğu görüşü bir kez daha ortaya konmuştur. XRD, DTA ve dilatometre ve mikroskopik incelemeler sonucu in-sitü killerin özellikle ana kayacın yüzeysel alterasyonu sonucu olduğu, sedimenter killerin ise detritik malzemeden, özellikle Üst Kretase volkanik kayaçlarının alterasyon profilleri başta olmak üzere, çevre kayaçlardan kaynaklandığı saptanmıştır. İn-situ kilin (2.3) kil boyutundaki bileşenleri başlıca kaolinit (düzenli ve düzensiz tip) ve gibisttir. Sedimenter killerin (2.1,2.4,2.5,2.6,2.7 ve 2.8) kil boyutundaki bileşenleri ise düzensiz kaolinit, illit, düşük oranlarda dioktaedral smektit ve çok az kuvarsdan ibarettir. Şile killerinin Üst Kretase yaşlı volkanik (andezit) katkılı flişler üzerinde, Söğüt killerinin ise Permian yaşlı granit batoliti üzerine gelen Neojen yaşlı gölssel çökeller içersinde olduğu belirlenmiştir. Söğüt killeri Şile killlerinden farklı olarak, çökeltme havzalarında kısa süreli ve hızlı beslenme şeklinde kendini gösteren sedimentasyon koşullarında oluşmuşlardır. Söz konusu killerin teknolojik özellikleri incelendiğinde ise, Şile killeri özellikle yüksek demir (% 2.47-3.03) içeriği nedeniyle seramik sanayiinde kullanılmaları güçtür. Ancak seçimli üretim sonucu istenilen limitlere düşürülmesi durumunda 2.4,2.5,2.6 ve 2.7 nolu kil seviyelerinin duvar karosu, 2.1 yer karosu ve bağlama, 2.3 ise refrakter kil olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Söğüt killlerinden A-241-Y yer karosu, A,241-F ve A-241-K (kumlu kil) duvar karosu ve A-241-D döküm kili olarak kullanılabilecek niteliktedir.

THE INVESTIGATION OF THE CHEMICAL, MINERALOGICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF KILIÇLI CLAY DEPOSITS

SUMMARY

Term clay is usually used in reference fine-grained, earthy material that becomes plastic when mixed with a small amount of water. With the use of X-ray techniques clays have been shown to consist mainly of a group of crystalline substances known as the clay minerals. They are all essentially hydrous aluminum silicates. In some, Mg or Fe substitute in part for Al and alkalies or alkaline earths may be present as essential constituents. Although a clay may be made up of a single clay mineral, there are usually several mixed with other minerals such as feldspar, quartz, carbonates, and micas.

Kaolinit is a common mineral, the chief constituent of clay. Kaolinite shows little compositional variation; for $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Al_2O_3 39.5, SiO_2 44.5, H_2O 14.0 %. It is always a secondary mineral formed of by weathering or hydrothermal alteration of aluminium silicates, particularly feldspar. It is found mixed with feldspar in rocks that are undergoing alteration, in places it form entire deposits where such alteration has been carried to completion. As one of the common products of the composition of rock it is found in soils, and transported by water it is deposited, mixed with quartz and other materials, in lakes, and so on in the form of beds of clay.

The clay mineral, dickite and nacrite are of the same composition as kaolinite but differ somewhat in their structure, they are less important constituents of clay deposits. Anauxite is also assigned to the kaolinite group but has a higher Si/Al ratio than kaolinite. Halloysite has two forms: One with kaolinite composition, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, the other with composition $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The second type dehydrates to the first with loss of interlayer water molecules.

The montmorillonite group comprises a number of clay minerals composed of both dioctahedral and trioctahedral type. The outstanding characteristics of members of this

group is their capacity to absorb water molecules between the sheets, the producing marked expansion of the structure. The dioctahedral members are montmorillonite, beidellite and nontronite; the triactahedral members are hectorite and saponite.

Illite is a general term for the micaceous clay minerals. The illites differ from the micas in having less substitution of Al for Si, in containing more water, and in having K partly replaced by Ca and Mg illite is the chief constituent in many shales.

Clay is one of the most important natural industrial substances. It is available in every country of the World and Şile is the most important region for the Turkish kaolinitic clay deposits. The Turkish ceramic industry, which is developing rapidly, uses these raw materials for producing floor and wall tiles. The studied area, takes place at the West of Avcıkoru one of Şile's villages which is at the 50 km Northeast of Istanbul. Şile kaolinitic clay deposits take place inside Neogen aged, lacustrine and delta facies units which are discordant over Paleozoic crystalline basin and Upper Cretaceous flysch containing volcanic material. This sequence has 100m thickness maximum. These units contain residual clay and transported clay deposits. Residual clay sample numbered 2.3 was generated by the weathering of the volcanic rocks of Upper Cretaceous, under warm and humid climate conditions. The clays were derived particularly due to the petrographic character of the parent rock. Transported clays samples numbered 2.1, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 and 2.8) was mainly formed by transportation and deposition of detritic material in the lacustrine environment. Detritic material were supported by the surrounding rocks, mainly by the alteration profiles of Upper Cretaceous.

In the side section of mentioned basin, Neogene sequence begins with pale grey clay (2.3) and continues with coal, yellowish beige clay (2.6), yellow sand, clayey red sand and finishes with soil cover. Although in the middle section of the basin, Neogene sequence begins with lower clays (2.9) that have been formed by the alteration of the andesites forming the basement, and continues grey clay (2.8), lower coal, dark grey clay (2.7), black clay (containing coal and organic material), middle coal, beige clay (2.4, 2.5), upper coal, yellowish beige clay (2.6), sands, clay that contains yellow clay levels (2.1) and finishes with soil cover.

Clays in studied area were characterized by chemical X-ray powder diffraction, differential thermal, dilatometric, mechanical and thin section analyses. Chemical analyses are listed in Table 1 shown below. Following the heat loss (fine losses) determination, CaO, MgO analyses were done by titrimetric method using EDTA; Al_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 analyses were measured by colorimetric methods, Na_2O and K_2O analyses were done by flame photometry, SiO_2 and SO_4 by gravimetric methods. In addition, XRF analyze was applied for SiO_2 , MgO, Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 , SO_4 and CaO contents. Excepts the ones above, SO_4 determination was made with also sulphur determinator.

As it is known, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ration in pure kaolinite is about 1.3. Values smaller than this ratio show the presence of gibbsite and similar aluminium oxide and hydroxides, where higher values indicate the presence of other clays and free quartz when the clays of the investigation area was evaluated in this aspect, first of all the gibbsite content of the 2.3 numbered clay which owns 0.63 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio was proved by this method. In the other samples the mentioned ratio is greater than 1.3 and high values in the K_2O ve MgO ratios were observed. This situation shows the presence of illite, montmorillonit and free silica (quartz) in the sample. Rational analysis of the clays of the studied area were also performed. Thus free silica ratio changes between 2.07 and 17.78 % was shown by this method.

When Table 1 is examined, it can be understood that ignition losses of the samples change between 7.4 and 20.13 %. High ignition loss is related with hidroxides, organic substance and sulphur quantity. For example, 2.3 numbured clay's high ignition loss must be dependent upon it's gibbsite content which is too much, where 2.8 clay's high ignition loss depends upon high organic substance and sulphur.

The evaluation of whole rock analysis results of the clays are important not only because it gives various geological and mineralogical informations but also for it provides valuable information about other fields where they are used especially about the ceramic industry. Besides silica and aluminium which are the 2 main elementer components of the clay, the connect discovery of components which cause unpureness such as iron and sulphur, before usage is necessary. If a few examples are to be given, high silica content effects in such a way that it decreases the plasticity and free resistance. As seen in

TABLE: 1. Whole Rock Analysis Of The Şile Clay Deposits

Samples	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄
2.1	8.49	55.70	29.46	0.52	2.56	0.12	0.68	0.16	2.34	0.25
2.3	20.13	30.16	47.15	0.55	1.10	0.45	0.16	0.24	0.06	0.30
2.4	7.40	61.35	24.62	0.44	2.74	0.34	0.81	0.22	2.08	0.32
2.5	8.54	55.80	29.00	0.41	2.47	0.22	0.81	0.20	2.55	0.26
2.6	8.41	56.63	28.23	0.48	2.68	0.12	0.81	0.18	2.46	0.10
2.7	8.35	57.31	27.34	0.64	2.48	0.27	0.88	0.27	1.29	0.20
2.8	12.58	47.71	34.13	0.62	3.03	0.22	1.12	0.30	1.04	0.60
2.9	12.59	48.35	30.40	0.77	5.60	0.80	1.41	0.04	0.04	0.52

our 2.3 high Al_2O_3 and low SiO_2 and Fe_2O_3 contents show that the clays can be used as refractory clay. Although sample 2.8 can be used as binding clay, but the other samples can be used coarse ceramic clays. However the only difficulty is their (samples 2.1, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7) high iron contents. This can be improved by the application of selective mining methods during the clay production in the area or by enrichment methods containing washing. The impurities caused by oxides such as TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O and SO_4 are not out of limit needed to be abated in the ceramic industry.

Clay mineral identifications were based upon X-ray powder diffraction patterns of oriented and random aggregates of 2 μm size fraction. Because of this, they prepared air dried, furnace and with glycol. X-ray analyses were performed with a Philips (PW 1050-25) X-ray Diffractometer at 40 kV and 20 mA, with Ni-filtered $CuK\alpha$ radiation. All of the samples transported clays except 2.3 residual clay have shown similar results. The main mineralogical component in the clay levels of the investigation area is kaolinite and illite accompanies the paragenesis. In the sample the presence of dioctahedral smectite was discovered. The number of 2.3 is kaolinite and gibbsite accompanies the paragenesis with important ratio.

Differential thermal analyses (DTA) and dilatometry of samples support the conclusions from X-ray examinations. In DTA curves, without exception in all samples, while endothermic reactions are given at about $100^\circ C$ and $570^\circ C$, exothermic reactions are seen at about $960^\circ C$. The mentoneol picks show that the main clay mineral is irregular kaolinite and there are lots of coarse grained materials. Endothermic picks given between 200 and $450^\circ C$ at the curves indicate the presence of burning organic material. Besides, as a result of the investigation of TG curves. It was observed that the weight losses of the samples change between 4 and 13.3 %. Theoretical crystal water ratio of kaolinitic clays is about 14 %. As the weight loss of samples are this level, the clays are not pure kaolinitic clay.

Dilatometry curves indicate to continuous until about $560^\circ C$. After this value, there is a decrease in expansion with little angle. This shrinkage, observed as the endothermic reaction in the DTA curve, indicates kaolinite's transformation to metakaolinite furthermore, as there is also free quartz in the sampler, typical expansion at $573^\circ C$ shows the transformation from alpha-quartz to beta-quartz. In the samples clay, permanent

TABLE: 2. Physical Characteristics Of The Clay Minerals In Kılıçlı Region

Characteristics	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Viscosity (cps)	210	150	45	35	610	60	530
pH	4.47	5.62	5.35	6.35	4.04	5.67	5.17
Liter weight (g/l)	1354	1123	1270	1265	1277	1223	1289
Sieve left, 200 μ m (%)	1.5	14.4	0.6	0.2	1	0.5	0.4
Dry shrinkage (%)	8.3	9.1	5.8	6.3	8.2	0.7	13.7
Firing shrinkage (%)	9.3	14.5	5.8	6.8	8.8	7.8	11.4
Dry strength (kgf/cm ²)	48.7	15.3	27.3	28.2	21.9	36.2	59.0
Firing strength (kgf/cm ²)	541.9	-	276.4	322.0	319.0	486.1	437.0
Water absorption							
at 1150° (%)	5.2	28.7	12.6	8.0	9.7	8.5	3.8
at 1180° (%)	2.8	20.4	10.0	4.9	5.8	5.8	1.6
Kneading water	34.7	50.4	37.0	41.3	44.7	49.5	49.7
Plasticity number	36.5	51.8	39.0	43.1	46.6	52.3	52.1
Firing color (1300°C)	Yellowish beige	White	Brownish beige	Beige	Beige	Beige	Yellowish beige

expansion was observed between the temperatures 600-900°C. This shows that so the samples contain an expanding mineral. This mineral should be mica and so the samples must be named as kaolinitic clay contains illit (kaolino-illitic clay). But, the number 2.8 the proportion of kaolinite mineral is higher. however it has the lowest proportion of illite and free quartz.

The day samples numbered 2.3 shows different mineralogical, chemical and physical properties, that the others. So, the sample gives an important endothermic pick at about 320°C. The second endothermic pick at 580°C, is watched. Kaolinite has transformed into meta-kaolinite. The exothermic pick observed at 975°C shows the passage the spinel space.

Besides, the materials, which are not clay constituents, greater than 200 micron size were investigated through the binocular microscope, and then they were, also frozen in the epofix and they were investigated again using polarising microscope. It can be understood that they have similar mineralogical composition except the specimen defined as 2.3. These materials consist of quartz, quartzite, arkosic sandstone fragments, coal, iron oxide and hydroxide and mica, feldspar, fragments belonging to different magmatic and metamorphic rocks. The sample 2.3 consists largely of gibbsite and also largely of amorphous clachite with crystalline gibbsite in cavities.

In this work, physical properties of the mentioned clays have been described and the results were shown at Table 2.

When the clays are evaluated in the aspect of their physical properties shown in Table 2, it can be said that they can be used for various purposes in the ceramic sector. So, 2.4, 2.5, 2.6 and 2.7 numbered clays can be used as wall tiles, 2.1 numbered clay can be used as floor tiles and also binding clays, 2.8 numbered clay is suitable for binding clays production, and 2.3 numbered clay is suitable for refractor clays.

The second important subject of this work is chemical, mineralogical and physical characteristics of the clay deposits of Yakacık-Alan area in Bilecek-Söğüt. In the investigated area, Neogene sediments containing continental clay deposits are Miocene aged and are found discordant on Permian (Paleozoic) aged and

TABLE: 3. Whole Rock Analysis Of The Söğüt Clay Deposits

Samples	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄
A-241-Y	8.10	56.49	21.92	0.73	7.89	1.03	1.52	0.27	2.10	0.25
A-241-F	6.52	62.75	24.04	0.57	2.34	0.20	1.14	0.27	2.16	0.25
A-241-D	6.81	60.24	27.47	0.56	0.84	0.14	0.89	0.27	2.78	0.14
A-241-K	6.33	66.95	24.13	0.36	0.54	0.13	0.25	0.27	1.04	0.20

granite batholite. Transported clays were mainly formed by transportation and deposition of detritic material in the lacustrine environment. Detritic material which has been transported by flood were supported by the surrounding rocks. The clays in Söğüt were characterized by chemical, XRD, DTA dilatometric and thin section analysis. As a result of the mineralogical investigation of the clay samples were found out that the clayey constituents mainly consist of kaolinite and mica (and / or illite). On the other hand, the other materials contain mainly quartz and different magmatic and metamorphic rock fragments and partially contain feldspars, iron oxides and mica. As a result of the studies, for clay types have been identified; A-241-Y, A-241-F, A-241-D and A-241-K coded clays. The chemical analysis were given in Table 3.

As shown in Table 3, their $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (between 2.47-2.77) is greater than the clay of Şile area due to high quartz content. High silica content decreases the plasticity and fire resistance. It can be said that the clays in the studied area are more suitable for casting clays. The physical properties of the mentioned clays were determined and the results of the analyses were given in Table 4.

Of the four types of the mentioned clays, coded A-241-Y is suitable for floor tiles, A-241-F can be used for wall tiles, A-241-D can be used for casting clays, and the fourth, A-241-K is a sandy clay, can be used for wall tiles.

TABLE: 4. Physical Characteristics Of The Söğüt Clay Minerals

Characteristics	A-241-Y	A-241-F	A-241-D	A-241-K
Viscosity (cps)	30	35	51	25
pH	8.00	8.00	7.82	8.12
Liter weight(g/l)	1206	1218	1272	1116
Sieve left, 200µm(%)	20.4	18.6	2.6	53.7
Dry shrinkage (%)	3.9	5.5	4.8	6.9
Firing shrinkage (%)	6.4	8.0	77	2.4
Dry strength (kgf/cm ²)	22.3	12.5	21.0	13.5
Firing strength (kgf/cm ²)	313.6	189.3	246.0	87.7
Water absorption				
at 1150°C (%)	9.0	10.2	9.8	12.7
at 1180°C (%)	6.1	8.0	5.6	11.6
Kneeding water (%)	27.7	29.8	31.3	29.0
Plasticity numbered	29.4	31.0	32.5	30.1
Firing color (1300°C)	Reddish brown	Greyish beige	Pale greenish beige	Whitish cream

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlığın en eski uygarlık evreleri içinde en önemli olan yerleşik yaşam düzenine geçişin, tarım ve hayvancılık aşamasından sonraki en büyük aşamalarından birisi de, kilin şekillendirilip yüksek ısıda pişirilmesi yoluyla fiziksel değişikliğe uğratılarak çanak-çömlek haline getirilmesidir. Pişmiş toprağın en önemli özelliği 400 derecenin üzerinde bir sıcaklıkta piştikten sonra, artık eski plastik kil haline dönüştürülmemesi, bir başka deyişle, kırıldıktan sonra tekrar kullanılmaması ve böylece yok olmayan çöp olarak günümüze değin kalabilmesidir. Bu nedenle pişmiş toprak kaplar en yoğun ve en yaygın olarak bulunan en eski teknoloji ürünüdür (Ökse, 1993).

1920'li yıllara kadar sedimentlerin incelenmesini yapan jeologlar, kil malzemesinin tam olarak ne olduğunu gözönünde bulundurmaksızın en ince partikülleri kil olarak tarif etmişlerdir.

Kimyasal analiz sonuçlarının, kilin daha çok önemli olan fiziksel özellikleri hakkında büyük bir anlam taşımadığı anlaşılmıştır. Bir çok kil malzemesinin kimyasal analizleri, aynı kimyasal bileşimdeki iki kilin değişik fiziksel karakterde olabileceğini veya aynı fiziksel özellikteki iki kilin değişik kimyasal bileşimlerde bulunabileceğini göstermiştir. Killeri oluşturan oldukça küçük partiküllerin incelenmesi için uygun tekniklerin sınırlı olması nedeniyle, killerin temel bileşenlerinin yapısı veya tanımı, doğası üzerine fikir birliği sağlanamamıştır. Amerikalı jeolog Heinrich Ries, 1920'de kil minerallerinin; plastiklik, küçülme, pişme karakteristikleri gibi seramik özelliklerini incelemiştir. Kaolinit,

hidromika gibi killerdeki mineralleri tanımlamak için standart petrolog mikroskopunu kullanılmıştır.

1923'de C.S. Ross ve Kerr ufak kil partiküllerini, X-ışını difraksiyonu ile incelemişlerdir. 1923'de İsveç'te Hadding ve 1924'de Rinne Almanya'da killerin ilk X-ışını difraksiyon analizlerini yayımlamışlardır. Ayrıca killerin en ufak partiküllerinin, kristalin olduklarını ve incelenen numunelerin, aynı ufak mineraller grubundan oluştuklarını göstermişlerdir.

1930'da S.B. Hendrick, 1931'de W.F. Kelley, W.H. Dore ve S.M. Brown 1931'de katı kil halindeki minerallerin kristalin partiküllerinden meydana geldiğini göstermişlerdir. 1930'da Linus Pauling tarafından tabaka silikatların atomik yapısı üzerine yapılan klasik araştırmada; bir çok kil mineral yapısı ile ilgili bilgiler elde etmiştir.

Hendricks ve Teller'de, başka tabakalar arasında tabaka olarak bulunan minerallerin detaylı incelenmesine ve değerlendirilmesine imkan veren X-ışını difraksiyonu teorisini ortaya koymuştur.

W. Correns 1936'da, değişik kil minerallerinin kimyasal, optik, X-ışını difraksiyonu üzerine önemli sonuçlar yayınlamıştır. 1940'da Ardenne, kil minerallerinin incelenmesi için Elektron mikroskobu kullanarak kil partiküllerin morfolojisi hakkında bilgi vermiştir.

1971'de Diomand, 1985'de Thompson, killerin su alarak şişmesini, plastiklik özelliklerini ve sinterleşmelerini birleşen ve mineral içeriklerine bağlı olarak incelemişlerdir.

1970'de Hang ve Brindley, 1979'da Rojan, 1986'da Ogwada ve Sparks, killerin katyon değiştirme kapasitesi,

iyon değişimi gibi özelliklerinin; nem alışverişi, partikül boyut dağılımı gibi faktörlerle nasıl değiştiğini incelemişlerdir (Grim,1988).

Bu incelemeler çerçevesinde kil kavramı çok küçük kristalin tanelerden meydana gelen kil minerali veya kil mineralleri grubunu ifade eden bir anlam kazanmıştır. Kil minerallerinin bileşimini genellikle alüminyum hidro-silikatlar meydana getirmekle beraber, bir kısım kil minerallerinde alüminyum yerini magnezyum veya demir kısmen veya tamamen almaktadır. Bazı kil minerallerinin bileşiminde alkali elementler de bulunmaktadır. Bazı killeri bir cins kil minerallerinden ve bazıları da bir kaç cins kil mineralinin karışımından meydana gelmektedir. Bazı istisnalar olmakla beraber kil minerallerinin boyutunu 2 mikrondan küçük olduğuna inanılmaktadır. İncelemeler killeri ile birlikte 2 mikrondan küçük olmayan tanelerin olduğunu göstermişlerdir. Kil olmayan bu küçük taneler genellikle kuvars, feldispat, kalsit,pirit, organik maddeler ve suda zne-bilen tuzlardır.

Killerde kristalin yapı olmakla birlikte X-ışını incelemeler allofanın kristalin yapıda olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte allofan'ın ana kil minerallerinden olduğu kabul edilmektedir.

Kil bazı cins çökel kayalar ile toprakların ana bileşenlerindendir. Bu sebeple jeoloji, ziraat ve inşaat mühendisleri de kil ile yakından ilgilenmişler taşları, toprakları ve zeminleri kil içeriğine göre sınıflandırmışlardır.

Killer su ile karıştırıldıklarında plastik ve daha fazla su ilavesinde kolloidal özellik kazanır. Bu zellikleri onlara mekanik veya döküm yolu ile kalıcı bir şekil verilebilmesini sağlar. Pişirilen bu killeri sert

ve dayanıklı ürünler meydana getirir. Sulu veya diğer sıvı çözeltilerdeki kolloidal killer bazı organik hammadde-
deleri ve katyonları absorbe eder. Bu özellikleri killere endüstriyel kullanım alanı sağlamıştır (Erdoğan,1989).

Endüstriyi ilgilendiren kil minerallerinin ileriki bölümlerde tanımlaması yapılarak, özellikleri, oluşumları ve ürünleri incelenecektir.



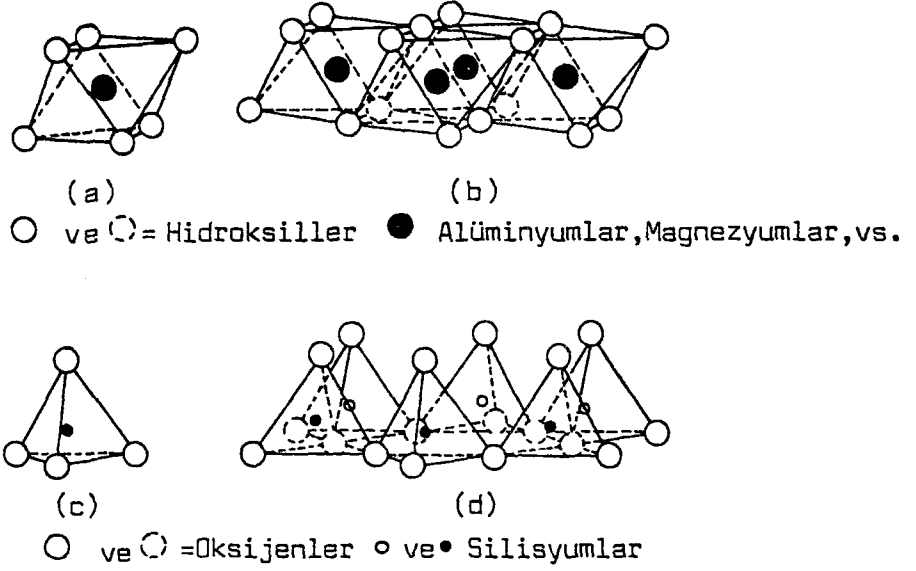
BÖLÜM 2. KİL HAMMADESİNİN TANIMLANMASI

2.1. Kil Mineralleri

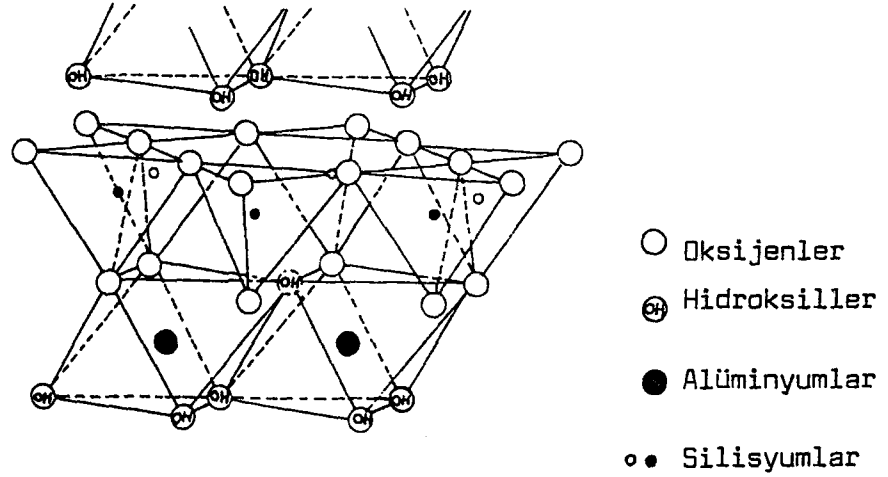
Kil mineralleri farklı iki temel yapı taşından oluşmuştur. Birinci yapı taşının geometrik şekli oktahedral (düzgün sekizyüzlü) olup, merkezde alüminyum, demir ve magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır. İkinci yapı taşının kristal şekli tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) olup, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller yer almaktadır (Şekil, 2.1 ve 2.2), (Grim, 1962).

Düzgün sekiz yüzlü yapı taşları köşelerden birbirleri ile birleşerek "gibsit veya alümina" adı verilen bir düzgün sekiz yüzlüler 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 yapı taşları merkezdeki silisyum atomları bir düzgün altıgen verecek şekilde köşelerden birbirleri ile birleşerek "Silika" adı verilen bir düzgün dörtyüzlüler tabakası oluştururlar. Tabakadaki düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde, tepeleri ise buna paralel bir başka düzlem üzerinde yer almaktadır. Düzgün dörtyüzlü yapı taşları köşelerinden bağlanarak ikili bir "Silika zinciri" de oluşturabilmektedir (Stoch, 1971).



ŞEKİL: 2.1. a)- Tek Bir Oktahedral Birim,
b)- Oktahedral Birimlerin Tabaka Yapısı
c)- Tek Bir Silis Tetrahedral
d)- Bir Hegzagonal Sistem İçinde Düzenlenen
Silis Tetrahedralin Tabaka Yapısını
Gösteren Şematik Şekiller
(Grim, 1968)



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

Kil mineralleri sınıflamasında genel bir birlikelik mevcut değildir. Ancak birçok araştırmacı tarafından kabul edilen sınıflama Grim R.E'nin 1968'de yaptığı sınıflamadır (Tablo 2.1).

TABLO: 2.1. GRİM 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, nakrit)
 - 2- Bir yönde uzamış olanlar
Halloysit 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
-

Killerin diğer bir sınıflandırmasını yapan Degans sınıflandırması Tablo 2.2'de görülmektedir.

Kil mineralleri litarütürde aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır. İzlenen sıra Grim'in sınıflandırma sırasındır.

TABLO: 2.2 . Degans'a Göre Kil minerallerinin Sınıflandırılması (Degans, 1968).

TABAKA	OKTAHEDER TABAKANIN YERLEŞİMİ	GENLEŞME	GRUP	CİNSİ	KRİSTAL KİMYASAL FORMÜLÜ
İKİ TABAKALI TABANLI MİN(1:1)	DİOKTAHEDRİK	ŞİŞMEZ	KAOLİNİT	KAOLİNİT DİKİT NAKRİT	$Al_3(OH)_8[Si_4O_{10}]$
		ŞİŞMEZ ŞİŞER	HALLOYSİT (SEPTE KLORİT)	HALLOYSİT METAHALLOYSİT	$Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}](H_2O)_4$ $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$
	TRİOKTAHEDRİK	ŞİŞMEZ	7A ⁰ -KLORİT (NORMAL-KLORİT)	BERTİERİN (KAOLİN- CHAMOSİT)	$(Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al, Mg)_6(OH)_8[(Al, Si)_4O_{10}]$
ÜÇ TABAKALI MİN(2:1)	DİOKTAHEDRİK	ŞİŞER	MONTMORİLLONİT (SMEKTİT)	MONTMORİLLONİT BEİDELLİT	$\{[(Al_2 \cdot xMgx)(OH)_2[Si_4O_{10}]]^{x-} \cdot xNox \cdot nH_2O\}$ $\{[(Al_2(OH)_2](Al, Si)_4O_{10}]\}^{x-} \cdot xNox \cdot nH_2O$
		ŞİŞMEZ	İLLİT (HİDRO MİKA)	NONTRONİT İLLİT	$\{[(Fe_2 \cdot xMgx)(OH)_2[Si_4O_{10}]]^{x-} \cdot xNox \cdot nH_2O\}$ $(K, H_3O)Al_2(H_2O)_2[AlSi_3O_{10}]$
	TRİOKTAHEDRİK	ŞİŞER	VERMİKULİT	VERMİKULİT	$(Mg, Fe)_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]Mg \cdot (H_2O)_4$
DÖRT TABAKALI MİN(2:2)	TRİOKTAHEDRİK	ŞİŞMEZ	14 A ⁰ KLORİT (NORMAL KLORİT)	KLORİT	$(Al, Mg, Fe)_3(OH)_2[(Al, Si)_4O_{10}]Mg_3(OH)_6$

2.1.1. 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 ($Al_2(OH)_6$) 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.

2.1.2. 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 özgür ağırlığı 2.61-2.68 gr/cm³'dür.

Grubun önemli üyelerini kaolinit, dikkit ve nakrit oluşturur. Dikkit ve nakritin kimyasal bileşimi kaolinitin aynıdır. Ondan farklı olarak bu mineraller monoklin, 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° - 20° ; nakrit optik negatif ve sönme açısı büyüktür. Montmorillonit ve serisit in kırma indisleri kaolinit grubundan büyüktür. Klivajı ise (001) mükemmeldir.

Kaolinit grubu minerallerde, ünite tabakalarının a ve b eksenleri istikametinde devamlı ve c eksenini 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 bağlanmıştı, 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 mevcudiyetide kaydedilmektedir. Murray and Lyons 1956'da X-ışınları incelemelerinde, Brindly ve Robinson 1946, Range 1969'da çeşitli yerlerde kaolinitin dizilimindeki benzer değişimleri bulmuşlardır. Kaolinitin en düzenli oluşumları çoğunlukla hegzagonal yada yarı hegzagonal 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.

Silisce zengin ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı bir hayli yüksek olan kaolinit mineralleri "Anauxit" olarak adlandırılmıştır. Bu tip materyelin 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.

2.1.3. Halloysit Mineralleri

$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ve $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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, dilinimleri 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 gelecek beyazlaşmaktadır. Sulu halloysit nispeten düşük sıcaklıkta ($65^\circ - 75^\circ\text{C}$) 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 kaybetmiş 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.

2.1.4. Smektit Grubu Mineralleri

Evvelce montmorillonit 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 montmorillonitin c eksenini uzunluğu silikat tabakaları arasındaki değişebilir katyonların büyüklüğüne bağlıdır. Normal şartlarda, Na gibi değişebilir

katyon ile bir molekül kalınlığındaki su tabakası olan montmorillanitin c eksenı uzunluğu 12.5 angstron, Ca^{++} katyonu ve iki molekül su tabakası kalınlığında ise c eksenı 15.5 angstrondur. Tabakalar arası polar moleküllerın hepsınin tabakayı terketmesiyle tamamen çöken montmorillonit yapısına, tekrar genişleyebilme özelliği kazandırmak zor ve imkansızdır.

Yapıda meydana gelen bazı yer değiştirmeler gözönüne 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 yapıağındaki temel unsurlarda meydana gelen bazı yeralmalar 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 çınko 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.

2.1.5. İllit Mineralleri

İllit minerallerinin yapı özellikleri genellikle mik 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 eksenı istikametinde kalınlığı 10 angstrondur.

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

Mika minerallerinde, oktaeder ve tetraeder tabakalarında Si^{+4} ve Al^{+3} yerine daha küçük değerlikli atomların almasından meydana gelen sarj 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 $(H_3O)^{+}$ 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 polarizasyon mikroskopta görülmez, smektite göre şişmez ve K ihtiva eder. Yoğunluğu 2.6-2.9 olup, sertliği 1-2 arasında değişmektedir. Rengi beyaz ve pembesidir. Elektron mikroskopunda 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.

2.1.6. 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 katyon değiştirme kapasitesi smektitinki kadardır ve bazen daha büyüktür. Vermikülitin tabii olarak bulunan Mg^{++} ve Ca^{++} gibi değişebilir katyonları Na, K, Rb, Cs, Ba, Li, H^+ ve NH_4^+ katyonlarla değiştirilebilir. Vermikülit, smektitten daha az organik madde absorbe eder.

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

2.1.7. 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 brunit tabakalarına benzer tabakaların ardalanmasından meydana gelir. Mikaya benzer tabakalar trioktahedraldir ve genel bileşimi $(OH)_4 (SiAl)_8 (MgFe)_6 O_{20}$, Brunit'e benzer tabakaların genel bileşimi $(OH)_{12} (Mg, Al)_6$ 'dır.

Klorit ünitelerin c ekseni yönünde kalınlıkları 14 angstron olarak tespit edilmiştir, c ekseni 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.

2.1.8. 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 $(OH_2)_4(OH)_2 Mg_5Si_8O_{20}$ 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 $Si_{12}Mg_9O_{30}(OH_2)_4 6H_2O$ '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 2.0-0.2'dir.

2.1.9. Karışık (Karma) Tabakalı (Mixed-Layer) Kil Mineralleri

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

Bir çok 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 besebiyle bu ünitelerin kalınlıkları diğer killerden çok büyüktür.

Karma yapıların farklı iki tipi vardır: (1) Farklı tabakalar c eksenli 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. Kil Minerallerinin Diğer Bazı Özellikleri

Killer su ile karışma, plastik olma, şekillenebilme, pişme, yağ emme ve renk giderme gibi endüstriyel önemi olan özelliklere sahiptir. Killerin, endüstriyel kullanımda gözetilen özellikleri ayrıntılı incelenmiş; geniş bir literatür ve bazı standartlar oluşmuştur. Burada kil mineralinin önemli bazı özelliklerinden söz edilecektir.

2.2.1. İyon Değişimi

Kil mineralleri, sulu çözeltiler ile muamele edildiklerinde, kristal kafesinde tuttuğu bazı değişebilir iyonların yerine çözeltilerdeki bazı iyonları absorbe ederek iyon değişimi meydana getirebilir. İyon değişimi genellikle sulu ortamda meydana gelmekle beraber bazen de sulu olmayan ortamda meydana gelebilir.

Kil minerallerinin değişilebilir katyonları çokluk sırasına göre Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ 'dır. Genellikle değişebilir anyonlar SO_4^{-2} , Cl^{-1} , PO_4^{-3} , NO_3^{-1} dır.

İyon değişimi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımında faydalanan önemli özelliklerinden.

Kil minerallerinin katyon değiştirme sebepleri:

1)- Silis ve alüminyum ünitelerinin kenarlarında dengelenmemiş elektrik yükleri olabilir (kırık bağlar) ve bu yükleri dengelemek üzere katyonlar olabilir (kırık bağlar) ve bu yükleri dengelemek üzere katyonlar absorbe edilebilir. Tane hacminin küçülmesi ile kırık bağların sayısı ve dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesi artabilir. Kaolinit ve halloysit minerallerinin iyon değiştirmesinin asıl sebebi bu kırık bağlardır. İllit, klorit ve sepiolit mineralinin iyon değiştirme kapasitesinin

büyük bir kısmını bu bağlar meydana getirir. Mant morillonit ve vermikülitin iyon değiştirme kapasitesinin yaklaşık % 20'sini bu kırık bağlar oluşturur.

2)- Kil mineralinin yapı kafesini oluşturan silis tetraederlerindeki Si^{+4} yerine Al^{+3} ün veya oktaeder tabakadaki Al^{+3} yerini Mg^{+2} olması (replacement) ile yapıda elektrik yükü dengesizliği meydana gelir. Bunu dengelemek için kafes yüzeyine anyonlar absorbe edilebilir. Montmorillonit ve vermikülit minerallerinin iyon değiştirme kapasitesinin % 80'nini kafes içindeki yük dengesizliği sebebi ile absorbe edilen iyonlar meydana getirir. İllit, klorit, sepiolit ve attapulgit minerallerinin kristal kafeslerindeki yer değiştirmeler küçük olduğundan, bunun sebep olduğu iyon değiştirme miktarıda küçüktür.

3)- Kil minerallerinin kenarlarında bazı açık hidroksil grubu olabilir ve bunların hidrojeni ile katyonlar yer değiştirebilir. Ancak bu sebeple oldukça şüphelidir. Belki normal olmayan şartlarda, hidroksillerin hidrojenin yerini katyonlar alabilir.

Katyon değişme reaksiyonlarında, katyonların değişme miktarı, katyonların tabiatına ve anyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Nitekim montmorillonitin katyon değişim kabiliyeti yüksek, kaolinitin ki ise düşüktür. Tablo 2.3. Montmorillonitin katyon değişme kabiliyeti ile tabakalar arasındaki katyonların sayısı arasında kantitatif bir bağıntı da bulunmuştur. Yapıdaki tabakalar su tarafından birbirinden ayrılarak iyonlara geçiş vermekte ve montmorillonit şişmektedir. Kaolinitte ise suya daldırılınca böyle bir şişme görülmez. Gözlemlenen küçük ölçüdeki şişme ve katyon mübadeleleri de partiküllerin yüzey etkileriyle izah edilir. İleri derecede katyon değiştirme kabiliyetinde olan zeolit gibi diğer bazı mineraller de suların yumuşatılması ve tasfiyesinde geniş ölçüde kullanılmaktadır.

TABLO: 2.3. Kil Minerallerinin Katyon Değişme Kapasitesi

Kaolinit	3-5 meq/100 gr.
Halloysit	5-10 meq/100 gr.
Halloysit	10-40 meq/100 gr.
Montmorillonit	80-40 meq/100 gr.
İllit	10-40 meq/100 gr.
Vermikülit	100-150 meq/100 gr.
Klorit	10-40 meq/100 gr.
Sepiolit-Attapulgit	20-30 meq/100 gr.
Zeolit Mineralleri	100-300 meq/100 gr.
Bazı Organik Maddeler	150-500 meq/100 gr.

(Miktar:Miliequivalent(meq)/100 gr)

Kaolinitin katyon değiştirme kapasitesinin aksine anyon değiştirme kapasitesi, tabaka yapılarının kenarındaki yer değiştiren $(OH)^-$ iyonları bulunmasından dolayı çoğu kil mineralinden daha büyük bir anyon değiştirme kapasitesine sahiptir.

2.2.2. Kil Minerallerinin Organik Maddelerle Redüksiyonları

Kil minerallerinin değişebilir katyonları ile organik bileşiklerin polar molekülleri iyon değiştirme reaksiyonları meydana getirebilir. Organik katyonlar hacim ve diğer özelliklerine göre kil mineral taneleri üzerine bir ve daha fazla molekül kalınlığında tabakalar ile örter. Organik maddelerle örtülmüş böyle kil taneleri hidrofobik ve yağ emme özelliğine sahiptir. İyonlaşmayan ve polar özelliğe sahip organik bileşikler de kil minerallerine tutunur.

Kil minerallerinden bazı organik sıvıların renklerinin giderilmesinde ve bazı organik bileşiklerin sentezinde (katalizör olarak) faydalanılır.

2.2.3. Kil-Su Karışımları ve Özellikleri

Kil-su karışımlarında, killeri içine ilave edilen su miktarına göre farklı fiziksel özellikler gösterir. Bu özellikler plastik, akıcı, kolloid ve tiksotropik olarak tarif edilmiştir. Kil-su karışımlarının fiziksel özellikleri endüstriyel ve mühendislik amaçlarla incelenmiştir.

Plastik Özellik: Endüstride ve mühendislikte plastikliğin üç anlamı vardır.

- 1)- Basınç altında kırılmadan şekil değiştirme
- 2)- Şekillenebilme
- 3)- Ekonomik değer oluşturma

Endüstride killerin bu özelliklerinden geniş ölçüde faydalanılır. Seramik sanayiinde anlamı ile killerin plastik özelliği, kilin belirli miktarda su ile karıştırıldıktan sonra, çatlamadan, kırılmadan ve yapışmadan şekillenebilmesi ve bu şeklini koruyabilmelidir. Plastik özellik kazanabilmesi için killere ilave edilen suya plastik suyu denir. Killi maddelerin plastiklik suyu miktarı, içerdikleri kil minerali ve kil olmayan maddelerin miktarına, kil minerali cinslerine, kil mineralinin tane boyu ve kristallenme derecesine, iyon değiştirme kapasitesine, değişebilir iyonların cinsine, tuz ve organik madde miktarına göre değişir.

Kaolinit, halloysit, illit ve klorit yaklaşık aynı miktarda plastiklik suyu içerir. Montmorillonit ve vermilülit grubu kil minerallerinin plastiklik suyu daha çoktur. Bu minerallerin içerdikleri değişebilir katyonların cinslerine göre de plastiklik suyu değişebilir. Sodyum montmorillonit en fazla plastiklik suyuna sahip kil mineralidir.

Tiksotropi: Plastik haldeki killler üzerine basınç uygulandığında veya titreşime maruz bırakıldığında içerdikleri suyun bir kısmını serbest su olarak terk edebilirler ve üzerlerindeki bu etki kalktığında çıkan bu suyu tekrar bünyelerine alırlar. Killerin bu özelliğine tiksotropi denir.

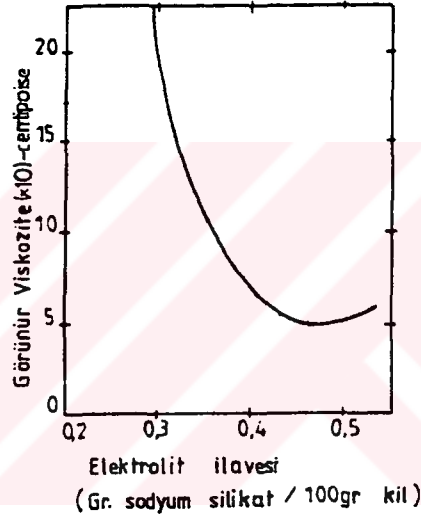
Akıcılık(Likit)Özellik: Plastiklik sınırlarını üzerinde su ilave edilen killer kendi ağırlıkları ile akabilir hale gelirler. Standart mühendislik deneylerinde likit limit aletine konan numunede açılan oyğun yirmi-beş vuruşta kapanması halinde zemin akıcı olarak nitelendirilmektedir.

Kolloid Özellikleri: Saf suya (pH=7) yüzde bir kaş nispetinde kil ilave edildiğinde, kil mineral taneleri su içinde yüzebilen küçük tanecikler halinde dağılır. Killerin süspansiyon meydana getirmesi kil mineralinin cinsine, büyüklüğüne, yapı özelliğine, değişebilir katyon içeriğine ve değişebilir katyonların cinslerine göre değişir.

Saf su (pH=7) ile karıştırılan kil mineralleri, yapıları gereği taneciklerin yüzey kenarlarında negatif elektrik yüklüdürler. Bu taneciklerin aynı cins elektrik yüklü olmaları nedeniyle birbirlerine yaklaşamazlar yani tanecikler bir araya gelip pıhtılaşamazlar (floküle olamaz). Ancak, suyun polar molekülleri sebebi ile taneciklerin kenarı da yüzeylerinde farklı yükler meydana gelebilir. Bu farklı yükler sebebi ile tanecikler bir araya gelerek floküle olabilir. Montmorillonit grubu killer suda çözünmeleri halinde suyun pH= 7.5-9'olur. Ortalama negatif yükler daha fazla olduğundan, bu negatif yükler tanelerin defülakasyonunu sağlayarak pıhtılaşmasını engeller. Kaolinit grubu killerin suda çözünmesi halinde pH=7 ve daha küçük olarak ve kil tanecik bir araya gelerek pıhtılaşacaktır. Bu grup killerin

defülakülasyonunu sağlamak için çözeltiye sodyum silikat (cam suyu) veya soda (Na_2CO_3) gibi suya hidroksil grubu veren elektrolit ilave edilir. Bu suretle de killler çok az suda bile yüzme olanağı kazanarak çok yoğun konsantasyonlarda bile akışkan bir çamur meydana getirebilir.

Killerin kolloid özelliklerinden, seramik sanayiinde döküm yolu ile şekillendirme ve boyalarda dolgu olarak kullanılmasında büyük ölçüde faydalanılır. Döküm çamuruna ilave edilecek elektrolit miktarıyla çamurun viskozitesi arasındaki ilişki Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



ŞEKİL: 2.3. Elektrolit Miktarı İle Viskozite Arasındaki İlişki (Tanışan ve Mete,1986).

Şekilden de görüldüğü gibi soda ve su cam ilavesi ile viskozite azalmakta fakat optimum bir noktadan sonra çoğalmaktadır. Bu nedenle döküm çamuru hazırlanırken bu optimum elektrolit miktarını tayin etmek gerekir.

2.2.4. Kil Minerallerinin Isı Etkisiyle Değişmesi

Killer havada kurutulmakla sertleşir ve su ile ıslatılmakla tekrar yumuşak hale gelirler. $80-160^{\circ}\text{C}$ arasında absorbe suyunu terk eder. Killer $400-700^{\circ}\text{C}$ arasında kimyasal formullerinde gösterilen hidroksil suyunu kaybeder ve bu sıcaklıklarda kristal yapılarında bazı değişiklik

meydana gelir. Su kaybı ve yapısal değişiklikler sonucu meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar D.T.A analizlerinde kil minerallerinin tanınmasına yardımcı olur. 900°C ve daha yüksek sıcaklıkta kil minerallerinin kristal yapısı tamamen çöker. Bu ve daha yüksek sıcaklıkta bir kısım killeri tamamen erir. Bir kısım killeri kısmen eriyerek, erimeyen kısımlar çimentoladığından kil ürünlerinde bir şekil deformasyonu meydana gelmez. Bazen kil mineralleri erimeden yeni kristaller meydana getirirler. Bu duruma sinterleşme denir. Isı karşısında su kaybı ile birlikte killerde yoğunluk azalması ve hacim küçülmesi de meydana gelir.

Killer içindeki yabancı maddelere göre değişik erime noktalarına sahiptir. Ayrıca uzun zaman aynı ısıda kalan killeri daha yüksek ısıya maruz kalmış gibi davranır. Erime ve pişme durumlarında killerde bir takım renk değişimleri de meydana gelir. Endüstriyel açıdan renk değişimleri sakıncalıdır. Söz konusu ısısal değişiklikler termik analiz tekniklerinde aşağıdaki bölümlerde bilgi verilecektir (Erdoğan, 1989).

2.3. Killeri Mineralojik İncelenmesi

Kil fraksiyonun ve kil minerallerinin çok küçük tane büyüklüğüne sahip olmaları; onlar hakkında bilgi edinmek kalitatif analizlerini yapmak için çok çeşitli ve birtakım özelliği olan metodların ortaya konmasını gerektirir. Genel olarak, her kil mineralinin mineralojik yapısını tam olarak açıklayabilecek bir metod ortaya konmamış olup; sağlıklı bir sonuç almak için çok kere bir kaç metodun birden uygulanması gerekir.

Kil minerallerinin teşhisleri ve kantitatif analizlerinin yapılabilmesi amacıyla, bugüne kadar geliştirilen çok çeşitli metodların hepsini burada detaylı açıklamak mümkün değildir. Bu sebeple bu tez çalışması

kapsamında yapılan mineralojik metodları ana hatları ile açıklamaya çalışılacaktır.

2.3.1. X-Işınları Kırınım Tekniği (XRD:X-Ray Diffraction)

Bugün kil minerallerinin teşhis ve tayinleri daha ziyade X-ışınları difraksiyon metodu ile yapılmaktadır. Bu metodun esası, çok kısa dalga boyuna sahip (0.01-100 Å arasında bulunan) elektromagnetik radyasyonlardan meydana gelen X-ışınlarının, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasıdır. Kristallerde atomlar belli bir düzen içinde bulunduğundan yansıyan ışınlar birbirini güçlendirir veya yok eder. Amorf cisimlerde atomlar düzensiz olduğundan, düzenli bir yansıma meydana gelmeyecektir. Yansımanın meydana gelmesi için X-ışınları belli bir açı ile dönen toz numunenin üzerine gönderilir. Atomlara çarpan X-ışınları aynı açı ile yansır, yansıyan ışınların izleri fotoğraf kartı üzerinde tespit edilir. Elde edilen eğrilerden kristallerin kenar açıları, kenar aralıkları hesaplanır. Bu hesaplamada Bragg kanuna göre d mesafesi ile 2θ açısı arasında kullanılan X-ışınlarının daga boyu bilinmek şartı ile aşağıda gösterilen formüldeki münasebet vardır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Bu formülde;

n: Kırılma sırasını

λ: X-ışınlarının dalga boyunu

d: Kristaldeki iki atomsal düzlem arasındaki mesafeyi

θ: Kristal üzerine düşen ışın ile ışının düştüğü yüzey arasındaki açıyı gösterir.

Herhangi bir killi maddedeki kil minerallerini tespit etmek için, daha önce saf kil numunelerinin X-ışını verileri tespit edilmiş ve standartı A.S.T.M kartlarının hazırlanmış olması gerekir. Elde edilen bilgilerle

standart kartlardaki bilgiler karşılaştırılarak incelenen numunenin kil mineralleri tespit edilir (Tolon,1973).

Kil minerallerinin teşhisinde d mesafesinin tayini de çok önemlidir. Çünkü mineralojistlerin çalışmaları göstermiştir ki d mesafeleri kaolinit grubu mineralleri için 7.14 Å , illit için 10 Å civarındadır. Montmorillonit için ise hidrasyon durumuna, muamele edildikleri organik madde ve ısı derecelerine bağlı olarak bu mesafe $9.4-17.7 \text{ Å}$ arasında değişmektedir.

X-ışınları tüpü tarafından neşredilen karakteristik dalga ise anodla kullanılan metalin cinsine bağlıdır. Bu amaç için genellikle kullanılan metaller molibden, bakır, nikel, kobalt ve kromdur . Difraksiyon analizi için dalga boyunun seçimi örneklerle mevcut minerallerin cinsi, örneklerin bileşimi, gerekli hassasiyet, havanın absorpsiyon durumuna göre yapılır. Bakır radyasyonu ($K\alpha 1.54 \text{ Å}$), hava ve örnek absorpsiyonundan birçok durumlarda etkilenmediği için, çoğunlukla kullanılmaktadır.

Kil numunelerinin X-ışınları ile incelenebilmesi için öncelikle kayacı oluşturan diğer minerallerden ayrılması (kil fraksiyon ayrımı), bir başka ifade ile zenginleştirilmeleri gerekir. Daha sonra ise elde edilen kil fraksiyonlarının mineralojik bileşenleri saptanır.

Kil Fraksiyon Ayrımı: Kil minerallerinin yabancı malzemelerden ayrımı için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmada tercih edilen yöntem kimyasal çözme(=karbonat, sülfat gibi mineral fazları ile organik madde), yıkama (=kararlı süspansiyon elde edilmesi) ve sifonlama (=kil fraksiyonun kazanılması) işlemlerinden oluşmaktadır.

Kil fraksiyonu ayrılacak örnekler, kayaç oluşturan mineralleri serbestleştirmek amacı ile öğütülür. Ancak, süspansiyonda kalmaya yatkın diğer minerallerin (Örn; kuvars, feldispat gibi) tane boylarının küçülmemesine engel olmak için öğütme süresi, kayaçtan kayaca değişmekle birlikte, mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. (Yaklaşık 1 mm tane boyuna indirmek yeterlidir). Bundan da istenilen oranda tartım yapılarak çalışılır. Gerçekte kil çalışması için belli bir miktar vermek güçtür. Bu örnek içindeki yabancı malzeme oranına bağlıdır. Ancak arıtma sonunda elimizde kalan miktar yaklaşık 10 gr. kadar olmalıdır(Yılmaz,1983).

Yöntemin ilk aşamasını oluşturan kimyasal işlemler, kayaçlarda genellikle bulunan ve kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen mineral fazlarını (karbonat ve sülfat gibi) çözmek amacı ile uygulanır. Karbonatları çözmek için bazı yazarlar asetik asit önerirlerse de genellikle kullanılan 12N'den 1N'e kadar hidroklorik asittir. Söz konusu yöntemde karbonatlar, hacimce % 10'luk HCl ile çözülür. Mekanik yolla karıştırılan örneğe asit ilavesi azar yapılır ve karbondioksit çıkışının bitimine değin sürdürülür. Bundan sonra gereksiz asit ilavesi, ortamın pH'nı düşürerek kil minerallerinin yıpranmasına neden olur. Aynı zamanda yıkama süresini de uzatıp zaman kaybına yol açar. Kil minerallerinin bu ortamda uzun süre kalmaması için hemen yıkama işlemine geçilmelidir.

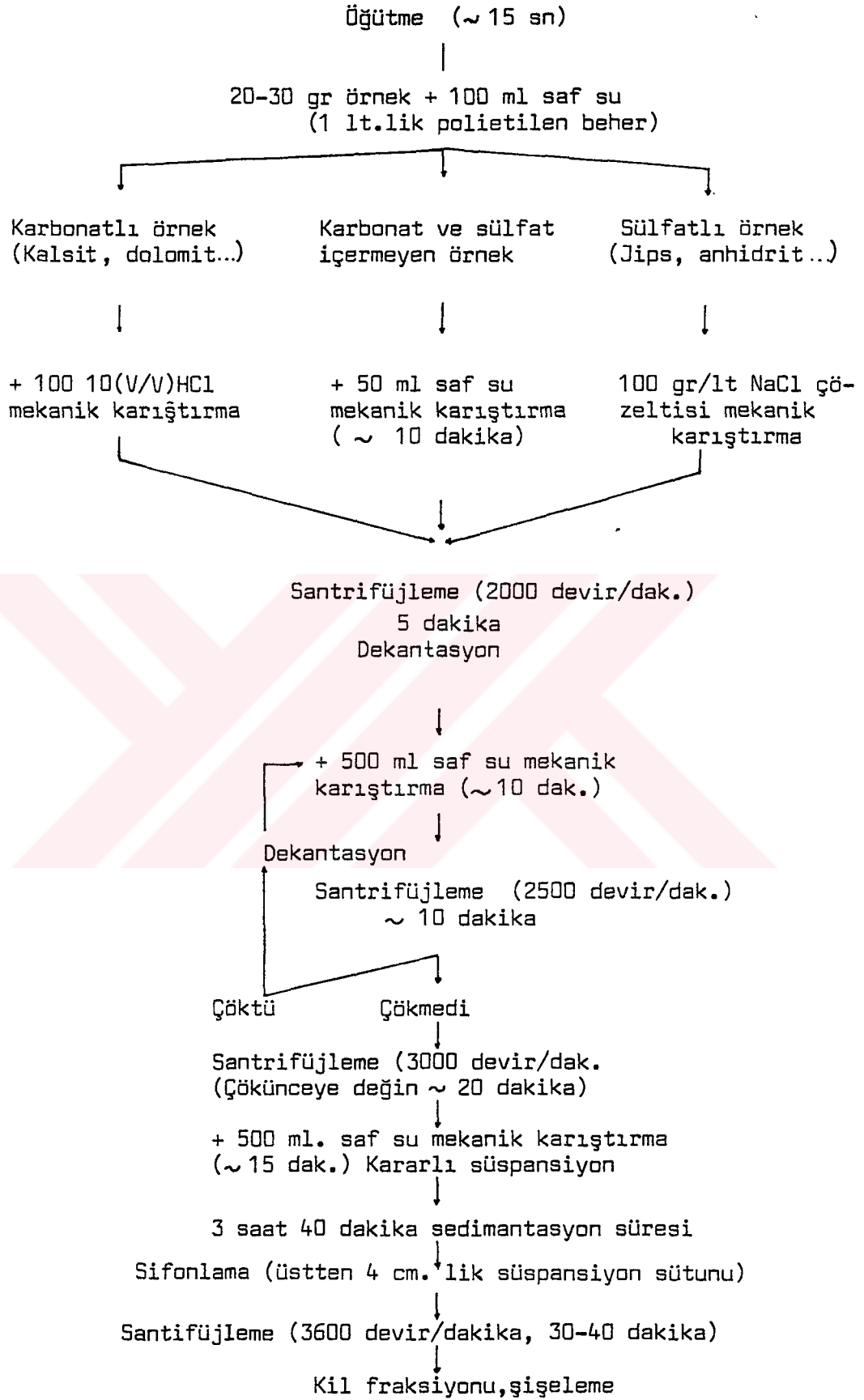
Sülfat mineralleri içeren örneklerde çözme işlemi, NaCl çözeltisi (100 gr/lt) ilave edilerek yapılır. Aynı zamanda smektitlerin Na-smektit haline dönüşmesine de neden olan bu işlemin örnekteki sülfat minerallerinin miktarına bağlı olarak tekrarlanması gerekebilir. Bazen de bu şekilde hazırlanmış ve smektitçe zengin kararlı süspansiyonların, sodyumun kuvvetli dağıtıcı (dispersan) özelliğinden dolayı yüksek devirde santrifüjleme

sonucunda da çökmedikleri gözlenebilir. Böyle durumlarda, süspansiyon $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ gibi tuzlar ilave edilerek yapraklar arası boşluklardaki Na^+ , Mg^{++} ve Ca^{++} değiştirilir ve yıkama ile yeniden kararlı süspansiyon elde edilir.

Bu mineral fazlarının dışında, zaman kayaçlarda bulunan ve kil minerallerinin süspansiyona geçmesini engelleyen organik maddenin de çözülmesi gereklidir. Bu işlem toprak örneklerinde oksijenli su (H_2O_2) veya sodyum perklorat, hidrokarbürce zengin kayaçlarda ise kloroform ($CHCl_3$) ile gerçekleştirilir.

Gerek organik, gerekse mineral fazların çözülmesi sırasında çözeltiliye geçen katyonlar, kil partiküllerinin süspansiyonda asılı kalmasını sağlayan eksi işaretli yüklerini azaltarak bunların biraraya gelip çökelmelerine (=flokülasyon) yol açarlar. Bu nedenle örneği ortamdaki katyonları uzaklaştırabilmek için bir santrifüjleme ve dekantasyondan saf su ile yıkama işlemi uygulanır. Bu işlem, 2500 devir/dakika hızla santrifüjlendiğinde çökme-yen kararlı bir süspansiyon elde edilinceye değin sürdürülür (Bkz. Şekil 2.4).

Yöntemin son aşamasında, elde edilen kararlı süspansiyondan kil tane boyundaki partikülleri içeren fraksiyonun kazanılmasıdır. Bunun için süspansiyon 3 saat 40 dak. dinlenmeye terk edilir. Bu sedimantasyon süresi sonunda süspansiyonun üstten 4 cm'lik kesimi, bir su trompu ve ayırma hunisinden oluşan basit bir sifonlama düzeneği ile alınır. Stokes yasasına göre, yalnızca kil tane boyundaki partiküllerden ($2\mu m$ 'den küçük) oluşan bir kolloidal çözeltili, 3600 devir/dakika hızla 30-40 dakika santrifüjlenerek kil çökeleği veya çamuru elde edilir. Bazen bu çökelek, kil minerallerinin yanı sıra tane boylarının küçük ve eksi yüzeyi yüklü olmalarından dolayı süspansiyonda kalabilen feldispat ve kuvarz da kapsayabilir.



ŞEKİL: 2.4. Kil Ayrım Yönteminin İş Akış Şeması

X-RD Çözömlömleri: Kil minerallerinin X-RD çözömlömleri, bunların (001) yansımalarına göre yapılır. Bu yansımalar en iyi şekilde yönlendirilmiş hazırlamalardan elde edilen diyagramlarda gözlenebileceği için kil çamu--rundan bir miktar alınarak lam üzerine konur. Bir başka lamla çamur, yüzeyi düzgün olacak biçimde çamurun üzerinden birçok kez geçirilecek şekilde çamurun nemliliği ve miktarı ayarlanır. Bazen lam üzerindeki örneğin, kuruma sonucunda çeşitli nedenlerle çatlayıp döküldüğü gözlenir. Bu gibi durumlarda çok az kil fraksiyonu içeren örneklerde çamur, saf su ilavesi ile süspansiyon hale getirilir. Bu süspansiyon düz bir lam üzerine pipetle konur ve atmosfer ortamında kurutmaya terk edilir. Ancak bu uygulama, santrifüjleme kadar olmasa bile dikey bir derecelenmeye yol açarak, yarı nicel mineralojik bileşimin saptanmasında hatalara neden olabilir(Gündoğdu ve Yılmaz,1985).

Yukarıda açıklanan biçimde her örnekten üç hazırlama yapılır.

- 1)- Normal (N) difraktogramı kayıt edilir.
- 2)- Aynı hazırlama, içinde etilen glikol bulunan bir metal kutu için de etüvde kurutulur ya da % 50 etilen glikol, % 50 saf su ile hazırlanan solüsyon örnek üzerine spreylene ve atmosfer sıcaklığında kurutulur. Böylece X-RD'de G difraktogramı elde edilir.
- 3)- 350-400°C'da bir saat fırınlanır ya da 550-600°C da yarım saat fırınlandıktan sonra F difraktogramı kayıt edilir.

2.3.2. Termik Analiz Tekniğı

Buğün termoanalitik metodlar özellikle seramik malzemelerinin çeşitli özelliklerini saptamak için kullanılan standart metodlar arasında büyük önem kazanmıştır. Kil bünyeleri ısındığı zaman çeşitli reaksiyonlar

gösterirler. Bu farklılık metodların geliştirilmesi için avantaj olup, bu tekniklerle farklı mineral tipleri kantitatif ve kantitatif olarak ayırt etmek olanağı bulunmaktadır.

2.3.2.1. Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Yöntem ilk defa 1887'de Le Chatelier tarafından tatbik edilmiştir. Fakat 1910'a kadar mineraloglar tarafından çok az kullanılmıştır. Killerin ve silikatların analizinde kullanılması ise 1935'ten sonra önem kazanmıştır. DTA yöntemi, sadece kompleks kil karışımlarında ki kil minerallerinin tanınmasında değil, aynı zamanda miktarlarının belirlenmesinde de kullanılır.

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 veriyorsa egzotermik, ısı alıyorsa endotermik reaksiyon olarak adlandırılır. Organik maddelerin yanması, yeni kristal fazların oluşumu veya amorf maddelerin kristallenmesi, egzotermik bir reaksiyondur. Killerde su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve kristal bağlı suyun kayıpları), kristal yapının bozulması, karbondioksit ve sülfürtrioksit kayıpları, endotermik bir reaksiyondur.

DTA aygıtı ile araştırması yapılacak harmanlanmış ve ön öğütülmesi yapılmış kilden bir parça alınır, toz haline gelinceye kadar inceltir. Reaksiyonların sağlıklı olması amacı ile madde 63 μ m'lik elekten geçecek şekilde hazırlanır ve kurutulur. Hazırlanan madde aygıtın platin yuvalı iki borusundan birine doldurulur. Diğer platin yuvada ise, inert olarak tanımlanan, nötr numune olarak genellikle kalsine alumina veya kalsine kaolin konur. Kil örneği ısıtıldıkça çeşitli reaksiyonlar meydana geldiği için, belirli zamanlardaki sıcaklığı, inert olarak

kullanılan ve reaksiyon göstermeyen bir örneğe göre daha düşük veya yüksektir. Sıcaklıktaki bu farklılık tek bir termometre kullanılarak kil örneği ile fırın veya inert örnek sıcaklığı arasındaki farkı ölçülür. Genellikle de termometre yerine termoeleman çifti (termokapl) kullanılır. Termokapl'ın iki bağlantısı arasında sıcaklık farkı nedeniyle oluşan elektrik akımı (mV), galvanometre ve amplifier yardımıyla bir kaydediciye aktarılarak, gerekli "diferansiyel termik analiz eğrisi" elde edilir.

İnert örneğe nazaran kil örneğinde daha düşük bir sıcaklığın oluşması endotermik bir reaksiyonun ve daha yüksek bir sıcaklığın oluşması ise ekzotermik bir reaksiyonun mevcudiyetini gösterir.

DTA eğrisindeki maksimum sıcaklık farklarını gösteren noktalara pik sıcaklık denir. Bunların şekil, büyüklük ve yerleri, sadece reaksiyon ısısı ile ilgili olmayıp, aynı zamanda ısıtma miktarı, termokaplların özelliği, örnek tutucunun tabiatı, büyüklüğü, şekli, kaydedici aletin cinsi ve alet ile ilgili diğer faktörlere bağlıdır.

DTA, montmorillonit, vermikülit, illit ve diğer mika benzeri kil minerallerinin kantitatif analizlerinde hassas bir şekilde kullanılamaz. Çünkü bunlara ait DTA eğrileri kristal şebeke suyunun çıkışına ait endotermik reaksiyonu tam olarak göstermezler.

Hammaddeler incelenirken, DTA eğrisi ile birlikte TGA (Termo Gravimetrik Analiz) eğrisi çizilir. Böylece reaksiyon sırasında absorbe suyun tamamen giderileceği ve kristal şebekedeki suyun kaybolmağa başlayacağı sıcaklık sınırlarını tayin etmek, kil örneklerini uygun şekilde artan sıcaklıklarda sabit ağırlığa kadar tartmak suretiyle mümkün olabilir.

Kaolinit mineralleri altı köşeli pilakalar şeklindedir ve ortalama tane çapı 0.1-100 μm arasında değişmektedir. Bu sebeple tanelerin yüzey alanı çok büyük olduğundan önemli miktarda su absorblar. Bu fiziksel bağlı rutubet suyu kilin ısınması sırasında 100-200°C arasında yapıdan uzaklaşır. Su uzaklaşırken ortamdaki enerji çekeceğinden endotermik pik görülür.

Kaolinitler, teorik olarak yaklaşık % 14 kristal bağlı su içermektedir. Genellikle 500-600°C arasında endotermik pik ve TGA eğrisi kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaştığını gösterir. Brindley ve Nakahira, suyun atılması ile kristal yapısının sadece bir eksen boyunca bozulduğunu ve yeni bir kristal yapının meydana gelmesine uygun olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle yapıya metakaolinit denir. Halloysit numunelerdeki su kaybı yaklaşık 450°C'de, kaolinitte hemen hemen 700°C büyük endotermik pik verir, ancak dikkat piki keskin, nakrit ise daha geniş bir pik verir. Endoterm 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.

Daha yüksek sıcaklıklarda ağırlık kaybı olmaz. Ancak 950-980°C'ta metakaolinitte düzlemlerin birbirine yaklaşması ve kristal spinel fazın oluşumu ile büzülmede hızlı artış görülür. Böylece ani olarak görülen ekzotermik reaksiyon kaolinitle birlikte halloysitte de dar, ince ve uzun olarak pikin oluşmasına neden olur.

Mika içeren kil minerallerininin DTA eğrileri çok farklılıklar göstermekte olup, değerlendirilmeleri güçtür. İllitik killerde görülen 120°C'deki endoterm reaksiyona serisitte rastlanmaz. 500-600°C arasında kaolinite

oranla daha yayvan bir minumum görülür.

Montmorillonitler de farklı DTA eğrileri vererek değerlendirilmelerini güçleştirirler. Bir kilin montmorillonit oranını kantitatif olarak belirlemek bu yüzden güçleşir. Genel olarak bu kil minerallerinde 100-250°C arasında büyük bir endotermik eğrisi görülür. Bunun arkasından 600-700°C arasında diğer bir endoterm 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.

Her kil mineralinde bulunabilen serbest kuvarsın DTA aygıtı ile de saptanması olanağı vardır. Çok küçük bir endoterm olay olan kuvarsın 575°C'deki alfa beta değişkenleri, kil minerallerinin o derecedeki kristal sularının verilmesi ile ortaya çıkan endotermiler ile örtülür. Buda gösteriyor ki, kullanılan killeri, çeşitli kil mineralleri ve kil olmayan mineraller içerebilir. Saf kil mineralleri ve belli karışımlarından önceden hazırlanmış DTA eğrileri ile, incelenen numuneden elde edilen eğriler karşılaştırılarak kilin mineral bileşimi tayin edilir(Yaman,1990).

2.3.2.2. Dilatometre

Maden biliminin tarihi incelendiğinde, dilatometre tekniği metal ve alaşımlar üzerinde kullanılışının çok eski tarihlere gittiği ve Fransa'nın bu alanda etkin bir rol oynadığı görülmektedir. Floris Osmond 1885 yılında başlattığı çelikler üzerine yaptığı çalışmalarda bu tekniği kullanmış ve 1912'de Witold Broniewski'nin de büyük katkısı ile dilatometre ile ölçüm tekniği son şeklini almıştır.

Dilatometre ile ölçüm tekniği, sıcaklığın düzenli bir şekilde arttırılan malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak boyutsal değişimlerini incelemekte kullanılır.

Sıcaklığa bağılı olarak malzemenin diğerk fiziksel ve kimyasal özellikleride değışme gösterebilir. Bu değışiklikler çeşitli ısı analiz teknikleri ile ölçülür. Bu ölçüm teknikleri şöyle sıralanabilir;

- a)- Isınan numunedeki ağırlık değışimi,
- b)- Enerji değışimini,
- c)- Boyutsal değışimi,
- d)- Kimyasal tepkimelerin sonucu oluşan ürünleri saptamakta kullanılan yöntemlerdir. Dilatasyon eğrisinden sıcaklık artışına bağılı olarak numunedeki ısıl uzama değışimi, faz değışimi, biçim bozulması, yeniden kristalleşme ve sinterleşme gözlenebilir.

Dilatometre ile analiz teknikleri farklı standartlarda hazırlanmış olabilir. Bu tez çalışmasında dilatometre analizi ise, Alman Standartına göre hazırlanmıştır. Genel olarak işletme prensipleri ve dizayn sistemleri birbirine benzerdir. Numune ısıtma hızı kontrol edilebilen yatay şeklindeki bir fırının merkezine yerleştirilir ve numunenin boyutsal değışimi silika tüp veya yüksek sıcaklıklarda, alümina tüp yardımı ile ölçü mekanizması ile mikrometreye iletilir. 1200°C'a kadar olan testlerde silika çubuk, bu dereceden daha yukarıdaki sıcaklıklar için silika zamanla vitrifikasyona uğradığından alumina çubuk kullanılır. Numune sıcaklığı, numune yanına yerleştirilen bir termokapıl ile ölçülür. Numunenin kesitleri 10mm. çapında daire veya 10 mm. kare şeklinde olabilir. Numune boyu 50 ± 0.1 mm olarak belirlenmiştir. Test'de kullanılan numunenin iki yüzeyinin paralel olması ve boyutsal değışimi iletken çubuğun numune yüzeyi ile temas sağlanması önemlidir.

Numune yerleştirme işlemi tamamlandıktan sonra gerekli elektronik ayarlar yapılarak ölçme işlemi başlatılır. Ölçüm sırasında numune sıcaklığıda kaydedilerek birim boyutsal değışim eğrisi sıcaklığa göre çizilir. Ancak

kaydediciden elde edilen eğri, test numunesi ile numune tutucusu arasındaki dilatasyon farkını göstermektedir. Bu nedenle numunedeki gerçek genleşmenin hesaplanarak saptanması gerekir. Numunenin gerçek genleşmesinin saptanmasında kullanılan, kaydediciden elde edilen dilatasyon eğrisinde yapılacak hesaplamalarda numune tutucusu silika veya alümina çubuğunda genleşmesinden doğacak faktörler gözönüne alınır. Bunun için önceden numune boyu kadar uzunlukta olan silika veya alümina test numunelerin kullanılarak kalibre edilmesi gerekir. Böylece bu hesaplamalarda gerçek genleşme değerleri, sıcaklığa karşı çizilerek gerçek dilatasyon eğrisi elde edilir(Özkan,1978).

Elde bulunan, her maddede ait test eğrileri ile karşılaştırılan dilatasyon eğrilerinden, her bir mineral ayrı ayrı tanımlanabildiği gibi, devamlı sevk edilen bir hammaddenin değişikliğe uğrayıp uğramadığı da izlenir.

Örneğin kaolinit minerali alüminyum içermesinden dolayı yaklaşık olarak 450°C 'ye kadar düşük bir genleşme gösterir. İlk olarak küçülme $500-800^{\circ}\text{C}$ arasında oluşur ve kaolinitin bünyedeki suyunun uzaklaşması ile açığa çıkan karakteristik endotermik reaksiyonuna benzer bir oluşum gözlemlenir. Böylece kaolinit, metakaolinite dönüşür. İkinci küçülme olayı, $880-960^{\circ}\text{C}$ arasında numunenin sinterleşmesi ve pişmenin başlaması ile oluşur. 950°C 'de ise sıcaklığın yükselmesi ile ince kristalin yapıda yeni kristalleşme başlar. Ancak sıcaklığın maksimum düzeyde ($\sim 1050^{\circ}\text{C}$) olmasına rağmen tam kristallenme için yeterince yüksek değildir. Bu nedenle mullit fazı bu sıcaklıkta oluşmaya başlamaz. Serbest silikat içeren killerde, genleşme eğrisinin eğimi yaklaşık 573°C sıcaklıkta artar ve α kuvars, β kuvarsa dönüşür. Eğrinin dik olması kuvars tanelerinin kaba, eğrinin erken başlayıp, yavaş yükselmesi hammaddeki ince taneli kuvarsa varlığını belirler.

Halloysit minerallerinin dilatometre eğrisi, 50°C 'ye kadar bir genleşme gösterir. Bunun arkasında, verilen suyun sebep olduğu ilk küçük küçülme meydana gelir, $50-200^{\circ}\text{C}$ arasında düşen eğri 450°C 'ye kadar oldukça paralel bir iz çizer, bu derecede eğri aniden başlayan küçülme ile dik olarak düşer. Bu nokta belirgin olarak, kaolinitin daha altında bulunur.

İllit minerali 500°C 'a kadar yavaş bir genleşme gösterir, ancak $550-600^{\circ}\text{C}$ arasında bir miktar kumun mevcudiyeti ile küçük bir anamali verir. 600°C da kaolinitteki gibi küçülme başlayacaktır, ancak organik maddelerin mevcudiyetinden dolayı genleşmenin artmasıyla denge sağlanır. Killere bazen iki farklı kil mineralini içerebilir. Örneğin illit oranının yüksek olup illitik özelliklerin hakim olduğu kaolinit içerikli illitik kil ya da bunun tam tersi illik içerikli kaolinitik bir kil olabilir. Kaolinit içerikli illitik bir kilde 500°C civarında küçülme görülür ve α kuvarsın, β kuvarsa 573°C da geçtiği gözlemlenir.

Mika minerali veya mika içeren killerin dilatometre eğrilerinden, bu mineralin illite oranla daha büyük bir genleşme gösterdiği izlenir. 180°C dolayında belirgin bir eğrinin gelişmemesi, mikanın kurumaya karşı duyarlı olmadığını gösterir. Oysa illik minerali 180°C dolayında görülen ve suyun çıkışını belirleyen küçük bir eğri değişikliği kurumaya karşı büyük bir duyarlılığı belirler.

Montmorillonit grubu minerallerin dilatometre eğrilerinde, başlangıçtaki bir genleşmeden hemen sonra $180-200^{\circ}\text{C}$ 'de düşüş görülür. Küçülmenin yol açtığı bu düşüş eğrisi, ilk su kaybını belirler. $300^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ arasında ortaya çıkan genleşmenin ardından, tekrar bir küçülme ortaya çıkar. İkinci su kaybının belirlendiği bu dereceden sonra 850°C 'da oluşan ani bir düşmenin belirlendiği

küçölme, montmorillonit doku iskeletinin parçalandığını gösterir (Arcasoy,1983).

2.4. Killerin Fiziksel Özellikleri

2.4 1. Plastiklik

Killerin plastiklik ve kaplayıcılık özelliği kristallerinin ince levhacıklar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içersinde 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. 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. Killerin plastisite suyu % 20-40 arasında değişir. Diğer taraftan plastiklik, irili ufaklı taneciklerin yanyana olmasına da bağımlıdır. Bir kilin yeteri derecede plastik olabilmesi için taneciklerin % 20'sinin 1 mikrondan küçük olması lazımdır. Bütün taneciklerin 1 mikrondan küçük olması gerekmez. Nitekim uzun müddet öğütölmüş killerin plastikliği azalır.

2.4.2. 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 açılmaay terketmekten 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 aksi özellikler taşırlar. Örneğin, bir kil parçasının yüzeyi parlak ve kaygan olmayıp pürüklü bir görünüştür. Suda çabuk açılıp dağılırlar. Az su kaldırırlar ve özsüzdürler. Bağlama özelliği zayıftır. Çünkü bir çok kum taneciğini bağlamıştır. Yüksek ısılarda ancak sinterleşmeyle yaklaşır. Kırılganlığa karşı dayanıklılık kazanırlar. Döküm kabiliyetleri yağlı killere kıyasla çok iyidir.

2.4.3. 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 mamül maddelerin içinde bazı yerler kurur, bazı yerlek ıslak kalır. Bu sırada iç gerilmeler meydana gelir. İç gerilmeler kil mamülünün 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 bünyeyi 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 killeri, fazla küçülür. Pişme küçülmesi ise kil mineralinin cinsine, mineral yapısına bağlıdır.

2.4.4. 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 mamül maddeye plastik olmayan seramik ham-maddeler karıştırılabilir.

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 yöntemide kuru mukavemeti etkiler. Yaş olarak (örneğin döküm yolu) şekillendirilen killeri, 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 mamüllerinin üretim hallerinde sıkıntı yaratır. Çünkü mukavemet düşüklüğü laboratuvar testlerinde kgf/cm^2 , olarak belirgin bir şekilde ortaya çıkmamış olabilir. Hatta kırılabilirliğin 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).

2.4.5. Pişme Rengi ve Ateş Kaybı

Killer doğada beyaz, sarı, gri, kırmızı kahverengi ve siyanimsi 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 bileşikleridir. Kilde 3 değerlikli demir bileşikleridir varsa miktarına göre sarı-kırmızı veya koyu kırmızı renk verir. 2 değerlikli demir bileşikleridir 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, redüktif 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (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 mamüllerinde pişme rengi çok önemlidir. Bilhassa saydam sır taşıyan porselenlerde beyaz yanırlı kaolin ve kaolinitik kil kullanılması gereklidir. Renkli sır kullanılan mamüllerde bile pişme renginin açık sarı ve griden daha koyu olmaması istenir. Aslında killerin içinde bulunan ana maddeler, yani kil mineralleri, feldispat, kuvars ve CaCO_3 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).

2.5. Killerin Kimyasal Bileşimleri

Kil minerallerinin tanınmasında ve endüstriyel özelliğinin tespitinde kimyasal analizlerden de faydalanılır. Kil mineralini meydana getiren asıl bileşenler SiO_2 , Al_2O_3 , MgO dur. Son iki bileşenin yerini Fe^{+2+3} ve Ti^{+4} alabilir. Benzer yer almaların sebep olduğu elektrik yükleri dengesizliği sebebi ile kristal bünyesinde Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , H^+ gibi katyonlar absorbe edilebilir. Saf killerin bileşenlerinin analizlerle tespit edilen yüzdeleri ile incelenen numuneden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak kil mineral cinsi tayin edilebilir. Saf kaolinitte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.3$ 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, feldispat 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. Mesela Fe_2O_3 ince seramik killlerinde % 1'den, diğer seramik killlerinde ise % 3'den az olmalıdır. Ayrıca seramik sanaiinde $\text{CaO}+\text{MgO}$ % 1-2'den az, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ %3 ten az olmalıdır. Çünkü killerin bileşimine giren bazı bileşikler killere olumsuz yönde tesir eder. Bu özellikler şunlardır:

1)- Serbest Silis: a- Plastikliği azaltır, b- Kuru-
ma ve pişme esnasında küçülmeyi azaltır, c- Taneler iri
ise kırılma mukavemetini azaltır, d- Birçok hallerde ref-
rakterliği azaltır.

2)- Alüminyum Bileşikler: a- Plastik olmayan alüminyum bileşikleri kilin plastikliğini azaltır, b- Kilin refrakterliğini artırır.

3)- Alkali Bileşikler: a-Çözünebilir tuzlar refrakterliği azaltır, bazıları ise plastikliği artırma eğilimindedir, b- Alkalın 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 ısını düşürürler, b-Düşük ısıda kalsiyum bileşikler kilin küçülmesini azaltabilir ve kurumasını kolaylaştırır, c- Kırmızı kengi ağırtabilir, d- Kireç havadaki nemi absorbe edebilir, e- CaSO_4 adi tuğla ve iyi kaliteli kaplama tuğlalarında en sık rastlanan çiçeklenme sebebidir.

5)- Demir Bileşikler: a- Pişme rengine tesir eder. b- Kilin refrakterliğini azaltabilir, c- Eriyebilen demir bileşiklerli mamül madde üzerinde çiçeklenmeye sebep olur. d- Pişmiş kil üzerinde görülen bariz demir lekeleri oluşturulabilirler.

6)- Titan Bileşikler: a- TiO_2 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 göbeklenme 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 yanması 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 etüd edilerek pirit içeren bölümlerin posa olarak atılması, çıkarılmış olan maddenin ise iyi ayıklanmasıdır (Erdoğan,1989).

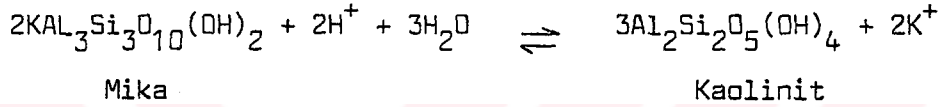
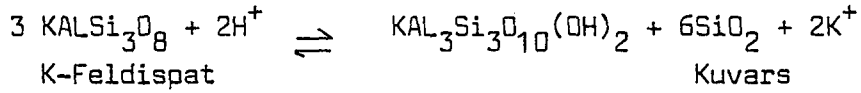
2.6. Kil Yataklarının Oluşumu

Bugün yeryüzünde görülen kil minerallerinin değişik ortamlarda, değişik şartlar altında, değişik etkilerle meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Kil mineral oluşumlarını;

- 1- Dış etkiler (exogenetic)'le meydana gelenler,
- 2- İç etkilerle (endogenetic) oluşanlar ve
- 3- İç ve dış etkilerle (biphyletic) teşekkül edenler diye üç grup altında toplamak mümkündür.

Özellikle tektonik olayların yavaşladığı, iklimin yağışlı ve sıcak olduğu zamanlarda kil oluşumlarının yaygınlaştığı gözlenmiştir. Kil yataklarının oluşumuna feldispatlar ve beraberinde bulunan kuvars, mika ve demirde zengin minerallerinin yataklanmaya değişik oranlarda katılmıştır. Gerek serbest kuvars gerekse mika ve demirce zengin minerallerin fazla olduğu kil genellikle kimyasal ayrışma şiddetinin az olduğu ortamı işaret eder. Eğer kimyasal ayrışma şiddeti yüksekse Al_2O_3 aynı ölçüde artacaktır. Bunun nedeni Al_2O_3 'ün diğer demirli, magnezumlu, mikalı ve karbonatlı bileşiklere göre kimyasal ayrışmaya karşı daha dayanımlı olmasıdır. Nitekim kil yataklarının önemli bir grubu olan kaolenin ana kayacı

olan ortaklavlar % 64.63 SiO₂, % 18.49 Al₂O₃ ve % 16.88 potasyum içermesine karşılık, yeraltı ve yerüstü suların veya termal eriyiklerin etkisiyle potasyomun tamamına yakın kısmını ve SiO₂'nin bir bölümünü kaybeder, bunların yerine bünyelerine bir miktar H₂O girer ve bileşimleri % 39.50 Al₂O₃, % 46.54 SiO₂ ve % 13.96 H₂O olan kaolinit mineraline dönüşür:



Kilin yataklandığı ortamın enerjisi, oluşan kilin kalitesini denetleyen bir etkidir. Düşük enerjili sulu ortamlarda daha kaliteli kil yatakları oluşur. Yüksek enerjili ortamlarda yataklanan killer çoğunlukla düzensiz yataklar şeklindedir. Yavaş çökme sırasında kil yatakları daha saf ve killeri daha kalitelidir.

Demir ve demirce zengin mineraller kil yataklarının kalitesini düşüren materyellerin başında gelir. Bunun yanı sıra ortoklas, muskovitten gelen K iyonu ile plajiyoklaslardan gelen Ca ve Na iyonları kilin kimyasal bileşimini ve kalitesine demir kadar etki etmez.

Bu konuda, kil yataklarının oluşumunu dış etkililerle oluşan (eksojen) ve iç etkililerle oluşan (endojen) olmak üzere sadece iki grubunu inceleyeceğiz.

2.6.1. Eksojen Yataklar

Feldispat içeren kayalardan dış alterasyon ile oluşmuş yataklardır. Bir alterasyon örtüsü halinde olup, taşvanda toprak örtüsüne geçişli ve kirlenmiş olarak, tabanda

ise ana kayaca geçişli sert silisleşmiş ve düşük kaliteli olarak ortaya çıkarlar. Feldispat minerali bakımından zengin arkoz, kumtaşı ve tüfler sık sık bu tip yatakların ana kayacı olarak ortaya çıkarlar. Tersiyer devrinin sıcak-nemli iklimi, düz peneplenler haline gelmiş bölgelerdeki granit ve porfirlerin tavan kısımlarında yaygın bir kaolinitik alterasyona sebep olmuştur. Ancak daha sonra bunların büyük bir kısmı aşınmaya ve taşınmaya maruz kalarak, kaolinitik kil yataklarını oluşturmuştur. Aşınma ve taşınma hızı killeşmeyi hazırlayan kimyasal olayların sona ermesine imkan vermezse oluşan kil yataklarının kalitesini tane inceliği, plastisite, ateşe dayanıklılık ve homojenite yönünden düşük olur.

2.6.2. Endojen Yataklar

Bu tür oluőumda hidrotermal etkinlik sonrası volkanik, magmatik olayların önemli birer etken olduğu kabul edilmektedir. Lavların ve mağmanın bazik, nötr ve asit özellikle oluşu volkanik, subvolkanik veya pl tronik derinliklerde katılaőması ve hidrotermal suların etkinliği sonucu Hipormağmatik, Piromağmatik ve Epimağmatik kil yatakların oluşmasına sebep olmaktadır.

Hidrotermal etkinlik sonucu hidrotermal kökenli kil mineralleri meydana gelir. Bu tür kil mineralleri kontakt maden yataklarında halka halinde bulunmakta veya sıcak kaynak gayserlerinin etrafında görülmektedir. Bu gibi bölgelerde görülen killeşmenin büyüklüğü ve genişliği çok değişiktir. Bateman'a göre Epitermal maden yataklarında alterasyon bölgesi dardır. Diğer yandan mezotermal damarların etrafında değişme geniş ve yaygındır.

Hidrotermal etkinlik şiddeti yüksek sıcaklık ve uzun zaman süresince oluşan alterasyon ürünleri karbonatlı ve kuvarslı kayalar hariç ana kayaca bağlı olmaktan doğrudan oluşmaktadır.

2.7. Kil Yataklarında Arama ve Değerlendirme

Kil yataklarının aranması için elverişli olan bölgeler şunlardır;

- 1)- Volkanik neojen havzalar,
- 2)- Sedimanter volkanizmaya sahne olan Ü.Kreatase yaşlı havzalar,
- 3)- Feldispatça zengin mağmatik kayaların yaygın olarak bulunduğu bölgelerdeki neojen havzaları,
- 4)- Temelinde ve kenarlarında Paleozoyik'in killi şistleri ve grovakları bulunan tersiyer havzalar,
- 5)- Linyit oluşumu yaygın olan sedimentasyon havzaları.

İnce seramik killeri ve refrakter killeri aynı havzada beraberce bulunabilir.

Tespit edilen kil arama bölgelerindeki çalışmalar sırasında dikkat edilmesi gereken noktalar ise şunlardır:

1)- Aşınma, taşınma hızı yüksek tektonik ve eprojonik hareketlerin hızlı olduğu zamanlarda, killenmeyi oluşturan kimyasal olaylar durmasa bile böyle bir dönemde oluşan primer ve sekonder killerin kalitesi düşüktür. Böyle bir ortamda oluşan killerin kullanım alanlarının oldukça dar olduğu bilinmelidir.

2)- Asit volkanit ve mağmatiklerin yaygın olduğu bölgelerde, bataklık alınmalıdır. Çünkü bu tür ortamlar yataklanmış killerin kalitesini artıracak özelliklere sahiptir. Bu bölgedeki killerin kalitesi oldukça yüksek

ve kullanım alanları oldukça geniştir.

3)- Serpantin, fillat ve killi şist gibi geçirimsiz tavan kayalar altında katılaşıp asit plütonik ve sub-vulkanik kayalarda hidrotermal kil oluşumu yaygındır. Serpantinlerin opalleşmesi ve hematitçe zenginleşmesi derinlerde kil yataklarının bulunmasına işaret sayılabilir.

4)- Kükürt, alümit ve manyezit gibi oluşumlar kil yataklarının habercisi olabilirler. Aynı bir tektonik hat üzerinde yükselen karbonik ve asitli sular bu zonda yerleşmiş granit ve andezit gibi kayalardan kül, serpantin ve bazik kayalardan da manyezit yatakları meydana getirebilir. Masif havza kontaklarında kil ve manyezit filonları birbirini takip edebilir.

5)- Ekonomik değeri olmayan sert ve kirlenmiş primer killeri, killi tüflerin yaygın olduğu yatak değiştirme sonucu kuvars, mika ve diğer yabancı malzemelerden ayrılır. Yabancı malzemelerden arınan bu killeri ikinci kez yataklanarak yumuşak ve refrakter sanayide kullanılabilecek ikincil kil yataklarını oluştururlar(Seyhan,1972).

2.8. Killeri Sınıflandırılması

2.8.1. Bulundukları Yere ve Yataklarına Göre

Killeri 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 killeri başlıca oluşumu, asitik kayalar(granit, riyolit kuvars diyoritler, vs.) içindeki çoğunlukla feldispatların

muskovitlerin ve diğ er 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 süreklenme esnasında, sekonder killer ilk saf ve temiz durumlarını kaybederek özelliklerini değ iştirirler. Araya kil minerallerinden başka bünyesinde kuvars, feldispat, 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 sınıfa 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 inceliğ i 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. Diğ er 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 plastikliğ i, pişme rengi ve ateşe dayanıkları farklı, çok çeşitli kil yatakları teşekkül etmiş olur.

Bu veriler ışığında killerin genel tanımlaması şöyle yapılabilir: Killer; ince taneli (0.05-3 mikron) yapıya sahip kil minerallerinden ve empürütelerden oluşmuş ve bazı değ işebilen iyonları içeren, belirli bir pH'ı

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 yer altı ve yer üstü suların etkisi ile bozuşması olan feldispatça zengin volkanik kayaların aşınması, taşınması ve çökmesi sonucunda kil yatakları oluşur. Bunların oluşumunda tektonik ve epirojenetik olayların rolü büyüktür.

Kil çok eski çağlarda bir çok 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 sanayii olmak üzere diğer çimento, kağıt, döküm, petrol arama ve rafinasyon, alüminyum eldesi, radyoaktif atıkların atılması, içki sanayii, ilaç ve kozmetik sanayiinde kiler kullanılmaktadır. Miktar olarak, en çok çimento sanayii 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.

2.8.2. Ateşe Dayanıklılıklarına Göre

Killer yüksek ısıda kızdırmaları sırasında gösterdikleri özelliğe göre iki ana gruba ayrılırlar, ateşe dayanıklı killer ve eriyebilen killer. Ateşe karşı dayanıklılıkları Amerikan (PCE) ve Alman (SK) standartlarına göre değerlendirilirler.

1. Ateşe Dayanıklı Killer: Yüksek ısıda katı durumlarını korurlar, ancak 1580°C üstünde seramikçi deyimiyle SK 26'nın üstünde yumuşayıp erirler. Bilhassa bünyesinde diasper, böhmit ve gipsit gibi kil mineralleri içeren bu killerde ısıya dayanıklılık 182°C 'ye kadar varabilir. ancak 1954 yılında uluslararası bir toplantıda ateşe dayanıklılık sınırı SK 22 (1550°C) olarak tespit edilmiştir. Metalik olmayan 1580°C 'de hiç bir deformasyon başlangıcı göstermeyen, ateşe dayanıklı olarak kullanılır malzemeler 'Refrakter' (Ateşe Dayanıklı) olarak bilinir. Bu malzemelerden ergime noktaları PCE15 (1435°C) nin üzerinde olan killer ise 'Refrakter kil' (Ateş kili) olarak nitelendirilir.

2. Eriyen Killer: SK 22'nin altında yumuşar ve erirler. Bu killer eritken maddeler ismini verebileceğimiz oksitler, feldispatlar, mineral kalıntıları ince dağılmış kuvars ve CaCO_3 ca zengindirler. Gerek hammadde ve gerekse mamül seramik eşya olsun SK 36 (1790°C) üstünde erime haline, çok yüksek ısıya dayanıklılık denir.

2.8.3. Adi Kil Cinsleri

Adi kil kelimesi genel bir anlam taşır. En temiz bir kaolinden en çok kirlenmiş bir adi tuğla kiline kadar bütün kil cinslerini içine alır. Seramikte büyük bir isim olan Seger'e göre dört grup altında toplamak mümkündür.

1)- İçinde hiç Fe_2O_3 bulunmayan ve yüksek Al_2O_3 ihtiva eden killler, bu gruba bütün iyi cins kaolinler girer ve porselen çamsı çanak, çömlek ince pekişmiş çinin ana hammaddesini teşkil eder.

2)- Az Fe_2O_3 , yüksek Al_2O_3 ihtiva eden killer; iyi cins süs eşyası, şamat ve adi pekişmiş çini killeri bu grupta toplanır.

3)- Al_2O_3 oranı düşük, Fe_2O_3 oldukça yüksek kil cinsleri, kırmızı pişen çanak, çömlek ve inşaat tuğlası killeri bu gruptandır.

4)- Al_2O_3 oranı düşük, Fe_2O_3 pek çok, ayrıca içinde $CaCO_3$ bulunan killer; bu grupta da çok kırmızı hatta siyaha yakın pişen ve çok düşük sıcaklıkta eriyebilen kil cinsleri toplanır. Bunlarda adi tuğla halinde ve çanak çömlek sırlamasında kullanılır.

2.8.4. Özel Kil Cinsleri

Tablo 2.4'de Killerin sınıflandırılması ve adlandırılması görülmektedir.

TABLO: 2.4. Killerin Sınıflandırılması ve Adlandırılması

Jeolojik Adlama	Endüstriyel Adlama	Ticari Adlama
Kil	-	-
Kil taşı	-	-
Kumlu kil	Beyaz Pişen Kil	Seramik Kili
Plastik Kil	Bağlayıcı Kil	Bağlayıcı Kil
Kaolin	Kaolin	Seramik, Kağıt, Sanayi Kaolini
Halloysit	-	Sanayi Kaolinleri
Ateş-Refr.Kil	Refrakter Kili	Halloysit Ref.Kil
Ateş Kili	Al-Şamot Kili	Şamot Kili
Boksitli Kil	Az-Şamot Kili	Şamot Kili
Şiferton	A ₃ -Şamot Kili	-
Bentonit	Sondaj Kili	Bentonit

2.8.4.1. Kaolin

Kaolin ismi, Çin'deki Jauchan Fa yakınlarındaki "Kauling" tepesinden gelmemektedir. Çinliler porselen yapmak için yüzlerce yıl önce bu tepeden kil üretmişlerdir. Bu nedenle kaoline "China Clay" de denmektedir. Bu terim şimdi bir kil-mineral grubu, bir kaya terimi (bir mineralden fazla olan) ve bir endüstriyel ürün ismi olarak kullanılmakta. Kaolin, takriben bileşimi $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ olan hidro alüminyum silikattır. Kaolin tabakaları, feldispatça zengin granit, gnays veya arkozun yüzeysel aşınma ya da hidrotermal değişimle alterasyona uğramasından ya da kaolinitleşmesinden oluşur. Kaolin hemde kolloidal çözeltilerin kristalleşmesinden meydana gelebilir. Kaolinin mineralojik ve kimyasal bileşimi alterasyon derecesine, tipine ve kaynak kayanın tabiatına bağlıdır. Genellikle beyaz ya da beyaza yakın renklerde, yumuşak ve plastik kil bileşiminde olup, az demir içeren, iyi dizilimli kaolinit grubu minerallerden meydana gelir. Feldispat, kuvars, gipsit, alünit gibi kil olmayan mineraller içerebilir. Gipsit gibi $(Al_2(OH)_6)$ alüminyum oksitçe zengin mineraller içerdiğinden Al_2O_3 artar.

Kaolin başlıca seramik, kağıt, çimento, refrakter malzeme üretimi, seramik izolatörler, gübre, yapıştırıcılar, zirai ilaçlar ile böcek ve sinek öldürücüleri, tıbbi ilaçlar, yemler, ağartıcı ve absorbentler, katalizörler, deterjan ve kozmatikler boyalar, lastik plastik malzemeler, tekstil boyaları ve döküm kalıpları, kurşun kalem üretimi gibi bir çok imalatda çeşitli şekilde kullanılmakta.

İtici kaolinler, % 10 kadar çok az, yada % 95 kadar çok fazla kaolinit içerebilir. Her ikisinin kalite ve miktarı da iyileştirme ile artırılabilir. Bu sebeple

öğütme, hava, su ile zenginleştirme işlemlerinden faydalanılır. Zenginleştirme için ilk işlem kaolini, feldispat, kuvars gibi diğer kil olmayan minerallerden daha ince öğütülerek serbestleşmesini sağlamaktır. Ancak opal çimento ve ince taneli kil olmayan minerallerin ayrılması güçtür. Manyetik mineraller (ince taneli demir, titan vs.), manyetik seperasyon ile ayrılır. Manyetik olmayan demiroksitler sülfürik asitle asitlendirilir ve pH=3 asitlik sağlanır. Hidrosülfat ilave edilerek demir suda sülfat haline getirilir. Pıhtılaşan kaolinden su ve erimiş sülfat süzülerek ayrılır. Diğer bazı alkalilendirme işlemleri de renk ağartmada uygulanır. Kağıt sanayii için öğütme işlemleri sodyum silikat ilavesi ile yapılır. Ayrıca kaolinler kalsine edilerek boya ve plastik üretiminde kullanılmaktadır.

2.8.4.2. Plastik Bağlayıcı Kil

Ülkemizde plastik kil, ABD'de "Ball Clay" olarak adlandırılın yüksek plastik özelliğe ve kuru mukavemete sahip killerdir. Bunların pişme ve camlaşma sıcaklığının derecesi oldukça yüksektir. Bu killerin anabileşeni kaolinite grubu mineraller (% 70 kadar) olup tali olarak illit, smektit, klorit, kuvars ve küçük miktarlarda karbonatlı madde içerirler. Piştiğinde ise açık renkli olan killeri, doğada organik madde içermeleri nedeniyle genellikle boz, gri, kahverengi, krem, vs. renkte bulunurlar. Bu organik madde içeriği ince taneli kaolinit ve diğer kil mineralleri ile birlikte kile yüksek derecede plastiklik kazandırır. Ayrıca, bu killeri az bir mikaya sahiptir ve oldukça refrakterlerdir. Genellikle kömür yatakları ile birlikte bulunurlar.

Halloysit: Kimyasal bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ olan halloysitin kaolinitten farkı daha fazla su içermesidir. Elektron mikroskopta borucuklar halinde görülür. Genellikle açık mavimsi yeşilimsi renkli olup, suyunun bir kısmını kaybetmiş metahalloysitler beyaz renklidir. Halloysit genellikle hidrotermal kökenli bir kil mineralidir. Halloysit ile birlikte alünit, gipsit, kristobalit gibi kil olmayan minerallerle bazı demir ve mangan hidroksitler silisleşmeler bulunabilir. Seramik, kağıt, boya, refrakter, beyaz çimento ve benzeri endüstrilerde kaolin gibi kullanılır. Halloysit kaoline oranla daha az bulunan bir kil türüdür.

2.8.4.3. Refrakter Killer

Genel olarak killerin ateşe dayanıklılıklarını düşüren oksitlerin özellikle hümk asidi tarafından uzaklaştırılması sonucu oluşan killer refrakter killerdir. Bu sebeple refrakter malzemeler, yüksek sıcaklık altında, kimyasal bileşimlerini ve fiziksel özelliklerini koruyan materyellerdir. Refrakter kaolinler, plastik bağlayıcı killer (ball clays), Avrupa'da şamot adı verilen yüksek kaliteli ateş killeri, şiferton ve diğer kaolinitik killerin yakılması ile elde edilen kalsine killerde bu sınıftan sayılırlar.

Mineralojik olarak başlıca; kaolinit, montmorillonit kil mikaları ve amorf killer grubu gibi kil minerallerinden oluşan killer, ayrıca, gipsit, drasper, böhmit vb. gibi diğer mineralleride kapsayabilir. Kimyasal analizleri Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 başlıca oksitler olup, bazende eser miktarlarda CaO , MgO , K_2O ve Na_2O gibi oksitlerde ihtiva edebilirler. Genel olarak alümina tenörü % 20-40 arasında olup bazen bu oran çok daha yüksek olabilir.

Refrakter malzemeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- a)- Alümina silikat refrakterler (ateş kili, şiferton, şamot, bentonit, bağlama kili, vs.)
- b)- Silika refrakter,
- c)- Alümina refrakterler,
- d)- Bazik refrakterler (magnezit, kromit vs.),
- e)- Karbon (grafit),
- f)- Özel refrakterler (Zirkon, silis karbit vs.)
- g)- Yalıtma refrakterler.

Genel olarak refrakter malzemenin kullanım amaçları ise şunlardır;

- 1- Sıcağı dayanım ve ısı yalıtımı,
- 2- Sıcaklık değışimlerine karşı dayanıklılık,
- 3- Aşınmaya ve darbelere dayanım.

Toplam refrakter malzemelerin yaklaşık % 70'i demir çelik endüstrisinde kullanılır. Bunun yanında alümina-silikat grubu refrakter demir dışı metal, cam, kireç, çimento, seramik gibi sanayii kollarında kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarında aranan özellikler ise refrakter killerde 1580°C den fazla, Al_2O_3 tenörü % 35'ten fazla Fe_2O_3 % 3'ten az, kuruma ve pişme küçülmeleri % 12'nin altında olmamalıdır. Ateş zaiyatı % 15'i geçmemelidir. Bu oran şifertonda % 30'a varabilir. Bağlama killlerinde Al_2O_3 % 32-35, Fe_2O_3 % 1-2 ısıya dayanım 1500°C 'den fazla olmalıdır.

2.8.4.4. Şamot Killeri

Kalsine edilerek suyunun çıkması, kuruma ve pişme küçülmesi azaltmış ve alüminyum oksit içeriği yükseltilmiş, az plastik veya plastik olmayan killere Avrupa'da ve ülkemizde şamot, A.B.D.'de kalsine kil denmiştir. Kaolin ve halloysit te şamotlaştırılarak refrakter hammadde olarak kullanılabilir. Hatta yüksek alüminalı alünitlerden de aynı amaçla şamot üretilebilir.

2.8.4.5. Şiferton

Karbonifer yaşlı kayalarda taşkömürü damarları ile bulunan, kaolinitten meydana gelen, uzun jeolojik yaşla beraber diyajenez etkisinden plastik özelliklerini yitirmiş, yoğun, sert ve masif halde eski bir ateş kilidir. Bunlar suyunu tamamen kaybettiklerinden kuruma küçülmesi göstermez, pişme küçülmesi çok azdır.

Ülkemizde ve Avrupa'da şiferton olarak bilinen bu kil cinsi, A.B.D.'de ve İngiltere'de flint clay, Almanya'da ise kiltaş veya şifertonlar tonstein olarak adlandırılmaktadır.

Plastik killerde, refrakter malzeme üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Çünkü tabaka tabaka görünüşlü olup, ince öğütüldüğü zaman su ile gayet güzel plastik ve yapışkan bir durum kazanır. Ateş dayanıklılığı sebebiyle özellikle şamot, ateş tuğlası sanayii için çok değerli bir hammaddedir.

Başlıca % 30-45 Al_2O_3 , % 40-50 SiO_2 , % 1-5 Fe_2O_3 içerebilen şiferton, bu oksitlerin yanında eser miktarda TiO_2 , MgO ve CaO 'da ihtiva edebilir. Ateşe dayanıklılık $1580-1805^{\circ}C$ değişir. İstenmeyen unsur Fe_2O_3 ' tir.

2.8.4.6. Bentonit

Bentonit terimi, A.B.D Wyoming eyaletindeki Kretase yaşı Fort Benton formasyonundaki killler için kullanılmıştır. Genel anlamıyla, volkanik camların devitrifikasyonu ve asit magmatik taşların hidrotermal alterasyonu ile oluşan ve iyon değiştirme özelliğine sahip killler, bentonit adı ile tanımlanmaktadır. Kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$.

Bentonit kolloidal ve plastik, çok ince taneli kil olduğu için su ile karıştırıldığında ağırlının 4-5 misli su ile balçık halinde şişer. Bu nedenle kuruma küçülmesi çok büyük olduğundan tek başına kil yerine kullanılmaz, ancak yüksek plastik ve bağlama özelliğinden faydalınılarak % 1-3 veya 4 oranında kullanılır. Su ile karıştırıldığında sabun gibi kaygan bir hal alan ve şişmeyen kille-re de şişmeyen bentonit denir. Bu bentonitler bileşimlerinde Ca^{++} katyonu bulunduran bentonitlerdir. Şişen bentonitler ise Na^+ katyonu içerirler.

Bentonitleri meydana getiren esas kil mineralleri montmorillonit grubu kil mineralleridir. Ayrıca değişen oranlarda illit ve kaolinit gibi kil mineralleri de kullanılmaktadır. Kil minerallerinden başka, ana kayadan gelen kuvars, kristobalit, feldispat, biotit ve bentonit ile birlikte oluşmuş zeolit mineraline rastlanabilir. Ayrıca prit, jips ve kalsit kristalleri de görülebilir. Bentonitler en çok görülen sarı veya sarımtırak yeşil renklerin yanı sıra beyaz, gri, siyah, pembe ve kahverenklerde olabilirler. Kullanış yerlerine göre de bentonitler aşağıdaki gibi isimlendirilebilir:

- 1)- Seramik bentoniti, bağlayıcı özelliği olan ateşe dayanıklı ve beyaz pişen bentonitlerdir.

- 2)- Dolgu bentoniti; yüksek absorpsiyon özelliği olan plastik bentonitlerdir.
- 3)- Döküm ve pelletleme bentoniti,
- 4)- Kağıt bentoniti,
- 5)- Lastik dolgu bentoniti,
- 6)- sondaj bentoniti,
- 7)- Rafine bentoniti,
- 8)- Diğer bentonitler, boya, emaye, ilaç ve kimya sanayiinin çeşitli kollarında, suyun sertliğinin giderilmesi ve temizlenmesinde, su geçirmez malzeme imalinde, hayvan yemlerinin pelletlenmesinde, yol, baraj, kanal inşaatlarında ve çimento üretimi vb. gibi yerlerde kullanılır.

2.8.4.7. Lekeci Kili

Bu terimin herhangi kimyasal ve mineral bileşimini ifade eden anlamı yoktur. Lekeci killерinin bir kısmı, bentonitlerdir ve onlar gibi smektit grubu kil mineraliyle illit ve kaolinit grubu kil minerallerinden ve impuritelardan meydana gelir. Bentonit olmayan lekeci killeri attapulgit ve sepiolit grubu kil minerallerinden meydana gelir.

Lekeci killeri bitki, hayvan ve mineral yağlarının rafine edilmesinde, alkollü içkilerin süzülmesinde ve absorbant olarak kullanılır. A.B.D'de 90'dan fazla çeşit lekeci kil üretilmektedir. Dizanteri tedavisinde, suyun saflaştırılmasında, kuru ve sulu temizlemede kullanılan sıvı ve tozlarda, fotokopi kağıtlarında, duvar kağıdı, plastikler, boyalar ve cam macunlarında kullanılmaktadır. Bazı raporlarda çimento üretiminde kullanıldığı da kaydedilmektedir.

2.8.4.8. Tuğla-Kiremit ve Çimento Killeri

Prekambriyenden Hallosen'e kadar muhtelif jeolojik yaşlarda çeşitli killi kayalar ve topraklar vardır. Bu kayalar kil, kilaşı, çamurtaşı, killi şist, şistli kil, arduvaz, meta kilaşı, killi topraklar, lösler, buzul killeri gibi çeşitli adlarla bilinmektedir. Bu gibi taş ve topraklardan tuğla kiremit ve çimento üretiminde ham-madde olarak faydalanılmaktadır.

Tuğla-kiremit killlerinde, tane boyu 3 mm den büyük tanelerin % 1'den fazla olması istenmez. Saf killerin kuruma ve pişme küçülmeleri çok olduğundan bu tip malzemenin % 60 kadarı ince kum içermesi istenirken % 25-30'dan fazla CaCO_3 istenmez. Ayrıca % 5 civarında demir bileşikleri bulunmalıdır. Çünkü ürüne güzel kırmızı renklilik kazandırır, iyi pişmiş ve dayanıklı malzeme görünümü verir, hemde pişmeyi kolaylaştırır. Tuğla kiremit killlerinde ve topraklarında suda erir tuzlar, jips, kü-kürt pirit ve mika gibi unsurların bulunması istenmez. Teknolojik olarak pişmiş ürünün belli bir standart boyuta su emme yüzdesine ve basınç dayanımına sahip olması istenir.

Çimento killeri ise, yaklaşık kimyasal bileşimi % 62 CaO , % 22 SiO_2 , % 12 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$, % 4 $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ olan hidrolik bağlayıcılara çimento adı verilir. Her ülkenin kendine göre bir standartı vardır. Ülkemizde, TSE'ye göre hazırlanmış çimento klinkerlerinde SO_3 % 2.5, Mg %4, HCl de çözünmeyen maddeler % 0.085 den çok olmamalıdır. Çimentonun ateş ziyatı % 3'den fazla alçı ile diğer yabancı madde miktarı % 3'den çok olmamalıdır. Ayrıca, çimento üretiminde kuru pişirme tekniği uygulandığı içinde, killerin öğütülebilmesi ve topraklan-maması için kuru olması gerekir(Erdinç,1989 , Lefond,1975).

BÖLÜM 3. KILIÇLI(ŞİLE-İSTANBUL) KİL YATAKLARININ JEOLJİSİ

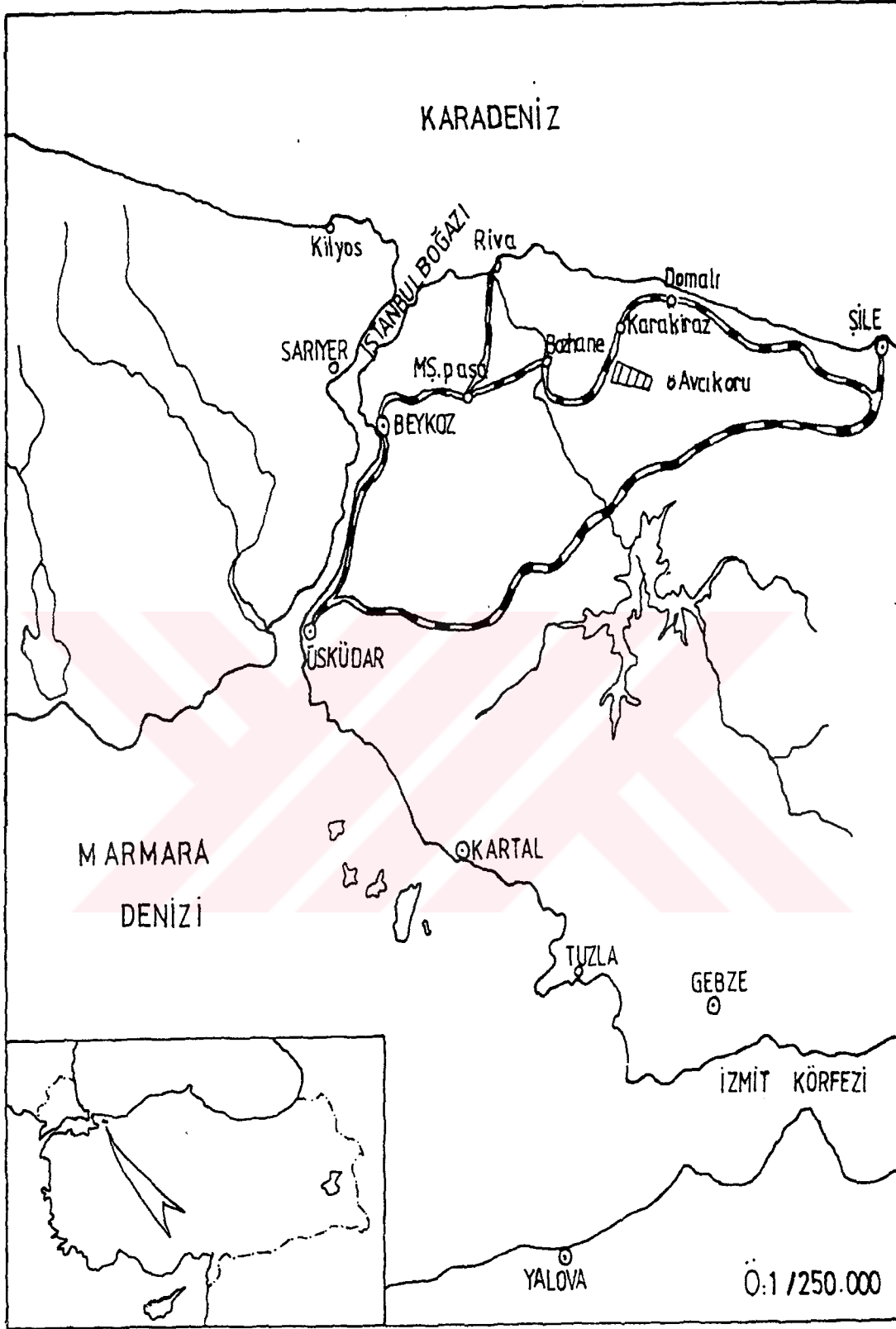
3.1. Giriş

Seramik kullanım amaçlı olarak, ülke toplam rezervinin (39.235.000 ton) % 64'lük bir payına sahip olan Şile Bölgesi, anılan rezervin büyüklüğü ile "genel jeoloji" ve "endüstriyel hammadde" konularında bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Bu çalışma ise, seramik sektöründe hammadde kullanımını denetleyen kimyasal ve teknolojik büyüklüklerin, istatistiksel analiz metodu ile "kalite" değerlendirimini esas almaktadır. Bu amaçla, İstanbul'un kuzeydoğusunda Sile'ye bağlı Avcıkoru köyünün batısında ve yaklaşık 7 km² lik bir alanda geniş bir yayılım gösteren Neojen çökeltilerin jeolojik, mineralojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, bu inceleme neticeleri çeşitli seramik sektörü üretici firmaların ürünleri ile ilgili kimyasal teknolojik büyüklükleri karşılaştırılmış ve "kalite" itibariyle dünya ülkeleri sertifikasyonları içindeki yeri araştırılmıştır. Ayrıca, ülke bazındaki rezerv miktarı (% 24) ile ikinci büyük paya sahip olan Bilecek-Söğüt Bölgesindeki Yakacık Alan mevkideki ekonomik öneme sahip killerde jeolojik, mineralojik kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiş ve Şile Bölgesi killeri ile arasındaki benzerlik ve farklılıkları ortaya konulmasına çalışılmıştır(Bölüm 4).

3.2. Coğrafi Durumu

Çalışılan saha; Kocaeli Yarımadası'nın kuzeybatısında, Şile ilçesinin sınırları dahilinde olup, idari yönden



ŞEKİL: 3.1. Çalışma Alanının Yer Bulduru Haritası
(Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki)

İstanbul iline bağlıdır. F_2C_1 paftasının bir kısmını içinde bulunduran yaklaşık 7 km²'lik bir alandır(Şekil 3.1).

İstanbul F_2-C_1 paftasında yer alan Kirazlıyatak Tepesi 211 metre yüksekliktedir. Avakoru Köyü'nün kuşucuşu 4 km batısına düşer. Şile-Üsküdar şosesinin 31 kilometresinde başlayan Nato yolu yörenin kuzeydeki Kurna-Domalı köyleriyle bağlantısını kurar. Bu ünitenin batı taraftaki Kılıçlı köyüyle toprak ham yol bağlantısı da mevcuttur.

Bitki Örtüsü: Karadeniz Bölgesine özgü tiptedir. Çalışmanın yoğunlaştığı alan çok sık ormanlarla kaplı olup, bunlar gürgen, çam, meşe, kestane, vb. ağaçları ile sık fundalıklardan oluşmuş. Bu nedenle yörede ormanlıkla uğraşan nüfus, tarım ve hayvancılıkla uğraşanlara göre daha çoktur.

İklim: Bölgede Karadeniz iklimi hüküm sürer. Yazları sıcak ve az kurak, sonbahar ılık, kışları ise bir ölçüde soğuk ve yağışlıdır. Bölgede yıllık ortalama yağış miktarı, 890 mm'dir. En yüksek sıcaklık ortalaması 26°C (Ağustos) ve en düşük sıcaklık aralaması ise 3°C (Ocak)'dır. Bölgede en fazla yağışı sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde alır. Ancak karın yerde kalma süresi genellikle bir aydan azdır.

3.3. Önceki Çalışmalar

Marmara bölgesi'nin Kocaeli Yarımadası bölümünde 19. yüzyıldan bugüne değin çok sayıda inceleme yapılmıştır. Ekonomik yöndeki araştırmalar son yıllarda daha da yoğunlaşmıştır. Bunlardan Beykoz Şile arasındaki çalışmalar kil yönünden önemlidir.

Bölge ile ilgili ilk jeoloji çalışmaları 1849'da başlamıştır. Çalışmaların tarih ve amaçları aşağıda

sıralanmıştır;

- 1849, Tchihatcheff, Gebze doğusunun jeolojisi,
1907, H.W., Kartal killlerinin seramik ve kimyasal özellik-
leri.
1943, Baykal, F., Sile bölgesinin jeolojisi,
1946, Pekmezçiler ve Ergunalp, Beykoz kil yataklarının
ekonomik niteliklerini araştırmışlardır.
1947, Okay, A.C., Şile-Riva-Alemdağ-Aydoğdağ ve Uludağlı
civarındaki bölgenin jeolojisi.
1947, İğbay, H., Hüseyinli köyü kil zuhurlarının seramik
ve kimyasal özellikleri.
1957, Erdiñ, Ş.S., Kılıçlı, Beykoz kil yatakları.
1963, Abdüsselamoğlu, Ş., Kocaeli yarımadasının 1/100.000
ölçekli jeolojisi.
1967, Kurhan ve arkadaşları, Şile-Beykoz kil yatakları
ve jeolojisi.
1971, Tahaoğlu, Şile-Ağva-Kandıra arasındaki kil yatakları.
1977, Türk, Y. ve arkadaşları, Şile Beykoz arasındaki kil
yatakları.
1979, Fuji, N., Küçüksilleli, N., İrkeç, T., İstanbul-Kuzeyba-
tı Anadolu (Şile) kil yatakları konulu çalışma
raporu.
1980, Bulut, F., Kocaeli yarımadasının metal olmayan endüst-
riyel ham malzeme olanakları.
1980, Türk, Y., Güldiken M.S., Bulut, F., İstanbul-Şile do-
layındaki refrakter kil ara raporu.
1981, Türk, Y., Güldiken, M.S., Bulut, F., İstanbul-Şile do-
layındaki refrakter kil aramaları.
1981, Güldiken, M.S., Bulut, F., Türk, Y., Sargın, O., Şile
dolayındaki refrakter kil detay raporu.
1983, Yeniyol, M., Trakya ve kuzeybatı Anadolu kil yatak-
larının mineralojisi ve endüstriyel değerlendirme-
leri araştırma raporu.
1984, Yeniyol, M., İstanbul killlerinin oluşumu.
1984, Yeniyol, M., İstanbul kil yataklarının mineralojisi
ve kimyasal bileşimi ile bileşim değişimleri.

- 1985, Arkun , O., İstanbul Şile-Avcıkoru-Karakiraz köyleri kil-kömür-kum sahaları adlı bildiri.
- 199-, Yenyol,M., Ercan, T., İstanbul kuzeyinin jeolojisi Üst Kretase volkanizmasının petrokimyasal özellikleri ve pontidlerdeki bölgesel yayılımı.
- 1993, Kırıkoğlu,M.S., Kılıçlı (Şile-İstanbul) kil yataklarının jeolojisi.

3.4. Genel Jeoloji

İnceleme alanı ve yakın çevresindeki litolojik birimlerin yaşlıdan gence doğru sırası, Paleozoyik temeli Siluriyenin kuvarstleri ile Devoniyen yaşlı kireçtaşı, killişişt ve grovaklar teşkil etmektedir. Mesozoyik; Triyasın kumtaşı ve kireçtaşı, Üst Kretase'nin taban çakıltası, volkanik katkılı filişleri ile temsil olunmuştur. Senozoyik; Neojen birimleriyle belirlenir. Bunlarda çakıl, kum, silt, kil ve linyit seviyelerinden oluşmuştur. Kuvaterner; alüvyonlarla temsil edilmiştir (Ek A1, A2). Bölge, Tersiyer öncesi çeşitli orojenez ve fazların etkisiyle kıvrımlanmış, yaşlı birimlerin genç birimler üzerinde ters faylarla bindirmesiyle yapısı karmaşık bir durum kazanmıştır. Tersiyerin son dönemlerinde ise epirojenik hareketler sahayı etki altına almıştır.

3.4.1. Paleozoyik

3.4.1.1. Siluriyen (S)

Siluriyen yaşlı kuvarsitler inceleme alanı dışında, salt Anadolu yakasında Üvezli köyü güneybatısında Dindere mevkiinde yüzeylenirler. Kuvarsitlerde taneler genellikle silisli, bazende killi ve demirli çimento ile tutturulmuş olup çok ince kum boyutunda ve genellikle 0.5mm çapındadır. Yuvarlağımsı küt köşeli kuvars, az miktarda kuvarsit taneleri, kimi zamanda feldispat ve mika ile az opak mineraller, kuvarsitleri oluştururlar. Bölgede

incelemeler yapan 1943'de Baykal, 1948'de Okay, 1951'de Altınlı, 1963'de Akartuna, 1964,1969,1978 ve 1979'da Sayar, 1973 ve 1978'de Kaya gibi araştırmacılar bu birimin yaşını Siluriyen olarak saptamış.

3.4.1.2. Devoniyen (d)

Siluriyenden sonra uyumsuz olarak kireçtaşı-killi-şist ve grovaklarının oluşturduğu Devoniyen yaşlı çökel kayalar, inceleme alanın güneydoğusunda genişçe bir alanda yer aldığı saptanmıştır. Kireçtaşları mavimsi siyah renklerde sert, konkoidal kırılmalı, ince taneli ve beyaz kalsit damarlı olup dikey olarak killi şistlere geçerler. Killi şistler genellikle yeşilimsi-kahverengi ince tabakalanmalı, az metamorf sık kıvrımlıdır. Bu birim içinde bol brokyopod ve mercan fosillerine rastlanmış ve bileşimlerinde de değişik oranlarda kuvarsı muskovit, biotit, klorit ve az miktarda opak mineralleri mevcuttur. (Yeniyol,1984). Fazla altere olmuş kesimlerde kil içerikleri artmaktadır. Grovaklar ise sarımsı yeşil renkte olup, beyaz mika içerikleri bol miktardadır. Taneleri güzel seçilebilecek iriliktedir. Belirsiz tabakalanmalı olup fosil içermezler.

3.4.2 Mesozoyik

3.4.2.1. Triyas (t)

İnceleme alanın güneydoğusunda yüzeylenen bu formasyonlar gri renteki kireçtaşları ve gevşek çimentolu kumtaşlarından oluşmuştur. Kumtaşı, Üvezli köyü doğusu ve Kalkantepe civarında yüzeylenir. Genellikle koyu ve açık kırmızı renkte olan kumtaşı içerdiği gri renkli şist parçalarından dolayı alacalı renkte görülür. Altta küçük ve köşeli taneler içeren kumtaşları çoğunlukla demir çimentoludur. Belirsiz tabakalanmalı olup gözle görülebilecek

irilikte beyaz mika pulları içerirler. Fosile rastlanmayan bu birimin yaşını 1943'de Başkal, Alt Triyas olarak saptamıştır.

Kireçtaşı çalışma alanının dışında Üvezli köyü dolayında bulunan bu birim çoğunlukta gri renkte olup kırıklı ve çatlaklı erime boşluklu; kalsit dolgular içerir. Belirsiz tabakalanmalı olup kısmen kristalize kesimler mevcuttur (Türk ve çalışma ark. , 1980).

3.4.2.2. Üst Kretase (Ükr)

İnceleme alanında ve çevresinde oldukça geniş bir yer kaplayan Üst Kretase kayaları taban çakıлтаşı ve volkanik katkılı flişlerden meydana gelmiştir.

Taban çakıлтаşı, bölgede Üvezli köyünün kuzeydoğusunda yüzeylenen bu birim Triyas kumtaşları üzerinde uyumsuz olarak bulunur. Çoğunlukla yuvarlaklaşmış, mor renkli arkoz, gri renkli kuvarsit, koyu gri-siyah renkli kumtaşı ve gri renkli kireçtaşı çakıllarının karbonatlı ve demirli çimento ile bağlanmasından oluşmuştur.

Volkanik katkılı flişler; inceleme alanı dahil olmak üzere bölgenin kuzey kesiminde Karadeniz'e yakın yerlerde Neojen formasyonları arasında dere yataklarında ve bölgenin arkasındaki Avcıkoru köyü civarında yayılım gösterirler. Volkanik katkılı flişler; spilit, bazalt, diyabaz, andezit, dasit ve piroklastik türdeki volkanik kayalar ile volkanik malzeme içeren kumtaşı, siltaşı ve marn ardalanması şeklinde fliş özellikle olan çökel kayalardan oluşur. Volkanik kayalardan en yaygın zuhur edenler andezitler ile bunların piroklastikleridir. Yaygın ve ileri derecede bozuşma gösteren bu kayaların bileşimini; başlıca feldispat, daha az oranda hornblend ve biyotit ile çok az opak mineraller oluşturur. Bu kayalarda izlenen killeşme endüstriyel önem ve boyutlardadır.

Renkleri yeşil, gri-kahverengi olup, ince-orta tabakalar içermektedir. Görünür stratigrafik kalınlıkları yaklaşık 100 m'dir. Kalınlıkları 10-90 cm arasında değişen tabakalar içerir ve tabakaların doğrultusu KB-GD yönünde eğim derece ve yönleri değişiktir. Bu birim bazı yerlerde diskordan olarak Triyas birimlerin üzerine gelir.

3.4.3. Senozoyik

3.4.3.1. Neojen(n)

Çalışma alanında ve çevresinde Neojen çok geniş yayımlı olup konglomera, kumtaşı, kum, silt ve kilden oluşan ardalanmalı birimlerle temsil edilirler. Yer yer bu birimlerle birlikte kalınlığı bazen 2 metreye ulaşabilen kömür seviyeleri de yer alır. Neojen formasyonlarının taban kayaçlarını çoğunlukla volkanik katkılı flişler oluşturur(Yeniyol,1984).Karasal sedimantasyon havzalarında çökelen bu birimlerin alt seviyelerinde genelde sakin sedimantasyon koşullarının denetiminde ince taneli malzeme çökelişi olmuştur. Bu seviyelerde egemen birimleri kil oluşukları olup bunlar Neojen öncesi penepleşmiş arazinin tabanı düze yakın ve birbirinden hafif sırtlarla ayrılmış yerel çanaklarda oluşan tatlı su göllerinden çökelmişlerdir. Bleşimleri açısından "kaolinitik kil" niteliğinde olan bu killeri ekonomik değer taşırlar. Sementler killeri, yanall olarak devamlılıkları değişen, bazen 5 metre kalınlığına kadar ulaşabilen mercek ve katman biçimlerinde yataklanma gösterirler. Bu killeri oluşumunu sonuçlandıran ana proses detrik malzemenin taşınması ve göl ortamına çökmesidir (Yeniyol,1984). Neojen sedimantasyonun başlangıç evresi ile eş zamanda etkin olmaya başlayan mekanik erozyonla havzaya kil boyutunda klastik malzeme ve kil mineralleri taşınmıştır. Bu türde malzeme başlıca daha önce volkanitler üzerinde oluşan kalıntı kil yatakları kaynaklık etmiştir. Ayrıca erozyona daha dayanıklı olan Siluriyen ve Devoniyen arazilerinden de önemli

ölçüde malzeme getirimi olmuştur. Çalışma alanının bulunduğu bölge Neojen çökellerini kapsayan incelemeler yapan 1953'de Okay, 1951'de Altınlı, 1953'de Akartuna, 1953'de Ereñtöz, 1955'de Arıç dahil karasal Neojen çökellerinin Orta Miyosende oluşmaya başlayıp, Üst Pliyosen sonlarına değin oluşumlarının devam ettiğini saptamışlardır (Yeniyol, Ercan, 1990).

3.4.4. Kuvatener

3.4.4.1. Alüvyon

İnceleme alanın kuzeyinde Karadenize dökülen derelelerin mansabında daha geniş olarak bulunur. Alüvyonlar çakıl, kum, silt ve kilden oluşmuştur. Fakat egemen lito-loji kil ve kum olup, kuvarsit, volkanik kayaç çakıllarında içerirler. Bölgede özellikle Riva, Heciz ve Karakiraz deresi vadilerinde, daha belirgindirler (Türk ve çal.ark, 1980).

3.5. Volkanizma

İnceleme alanında Neojen örtüsünün altındaki temelin büyük bir kısmını oluşturan Üst Kretase volkanitleri Karadeniz sahili boyunca daha geniş olarak yüzeylenirler. Bunlar spilit, bazalt, andezit, trakiandezit, dasit, ri-yolit lavlar ile tüf ve aglomeralar gibi ürünlerden oluşmaktadır. Bu volkanik kayaçlar bölgedeki kalıntı kil ve sedimenter kil yataklarının kendisinden türediğı ana kayaç hizmeti vermişlerdir. Bunların önemi nedeniyle Üst Kretase volkanitlerin, Pontidlerde Bulgaristan'dan küçük Kafkas'lara kadar uzanan diğer Üst Kretase volkanitleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır. Jeokimyasal çalışmaları sonuçlarına göre volkanik kayaçların genellikle kalkalkalen nitelikte, kabuksal kökenli olup, plakaların birbirlerine yaklaşmaları ile meydana gelen kompresyonel tektonik rejimde gelişen bir yitim zonundan türeyen ada yayı volkanitleri grubu içinde yer aldıkları

sonucuna varılmıştır (Bulut ve çalışma ark., 1981 , Yeniyol ve Ercan, 1990).

3.6. Yapısal Jeoloji

Çalışma alanı sınırları dışında yüzeylenen Siluriyen yaşlı kuvarsitlerde tabakalanma fazlaca belirgin değildir. Devoniyen birimleri çoğunlukla tabakalı olup doğrultuları KB-GD'dur, fakat kırıklı ve kıvrımlı yerlerde bu doğrultu değişebilir. Eğim değerleri değişik olup genellikle 40-50° olanlar çoğunluktadır. Çalışma alanı içinde de yüzeylenen Üst Kretase birimlerinde ise tabaka doğrultusu genel olarak KB-GD olup eğimleri 20-35° arasında değişir. Neojen formasyonları çoğunlukla yatay konulu olup bazen yerel olarak 15°'ye yaklaşan değerlerle GB'ya doğru eğilim gösterir.

Devoniyen ve Üst Kretase birimlerinde çalışma alanı dışında kalan yerlerde kıvrımlar vardır. Bölgede genellikle ters faylar bulunur. Yaşlı birimlerin genç birimler üzerine bindirmesiyle yapısı karmaşık bir durum kazanmıştır. Neojen formasyonlarının eski kayalar üzerinde bir örtü şeklinde bulunması nedeniyle faylanmaların belirlenmesi güçleşmektedir. Eski faylanmaların zaman zaman harekete geçmesi ile arazi güneyden kuzeye doğru bir pennele bir görünüm kazanmıştır. Bölge Hersinyen ve Alpin orojenezlerinden etkilenmiştir (Türk ve çalışma ark. ,1980,1981).

3.7. Paleocoğrafya

Çalışma alanının bulunduğu Kocaeli yarımadasının en yaşlı birimini temsil eden Ordovisiyen yaşlı birimler, transgresif Paleozoyik serisinin başlangıcıdır. Arkozların varlığı Ordovisiyen denizinin görece sığ olduğunu, arkoz serisinin üzerine gelen Siluriyen kuvarsitlerinin varlığı ise çökelme ortamının gittikçe derinleştiğini gösterir. Devoniyen yaşlı kumtaşı ve grovakların varlığı Devoniyen'de

denizin sığlaştığını, mercan fosilleri içeren kireçtaşları denizin derinleşerek sıcak ve durgun hale geldiğini belirtir. Paleozoyik birimine doğru ise bölge Hersinyen orojenezin etkisinde kaldığı saptanmıştır. Bu sebeple Siluriyen ve Devoniyen çökelleri Hersinyen Orojenezi ile denizel ortamdan kurtulmuş ve Triyas'a kadar karasal ortamda kalmışlardır.

Triyas'ın transgresif olduğu, Triyas'ın çakıltaşı ile başlamasından ve denizin giderek derinleşip çakıltaşı, kumtaşı ve kireçtaşı geçişlerinden anlaşılmaktadır. Triyas çökelleri Ladiniyen ile Virgloriyen arasında meydana gelen orojenik hareketlerle denizel ortamdan kurtulmuştur ve Üst Kretaseye kadar karasal ortamın etkisi altında kalmıştır.

Üst Kretase'nin konglomera ile başlaması, denizin yavaş yavaş derinleşip içerdiği volkanik katkılı fliş ve haritalanmış alının dışında kalan marnlı ve kumlu kireçtaşlarının varlığı, Üst Kretasenin transgresif olduğunu belirtir. Üst Kretase'deki volkanik katkılı flişin varlığı deniz içi volkanizmasının, volkanik kayaların varlığı ise yüzeysel volkanizmayı işaret eder.

Bölge Eosendeki yükselmeler sonucu denizel ortamdan karasal ortama geçmiştir. Triyastaki ilk hareketleriyle bölgeyi etkisi altına alan Alp orojenezleri, Neojende yavaşlamıştır. Bölge erozyonla peneplenli bir durum kazanmıştır. Neojen çökelleri iklimin sıcak ve yağışlı olduğu karasal ortamlarda çökelmiştir. Bu çökeller iki seviyeden oluşur. Alttaki seviyenin tabanını oluşturan killler, volkanik temelin yerinde ayrışması sonucu oluşmuşlardır. Bunlar genelde sırtların üzerinde volkaniklerle düşey geçişli olarak görülür. Yine bu seviyenin sedimanter killeri ise, temel kayaların ayrışma örtüsünün taşınarak, Neojen

göl ve bataklık ortamlarında çökelmeleri sonucunda olduğu 1983'de Yeniyol, 1985'de Arkın saptamıştır. Üst seviyeyi oluşturan beyaz kumlar, göl ve bataklık ortamlarında çökelmişlerdir. Kırmızı kumların ise demir oranı yüksek bir kaynak kayadan (Ordovisiyen), rüzgar ve yüzeysel sularla taşınarak, tepe çukur alanlarda çökerdiği sanılmaktadır.

Bölge Kuvaterner'deki yükselmeler ve alçalmalardan dolayı gölsel ortamdan kurtulmuş ve bugünkü topoğrafyasını kazanmıştır.

3.8. Bölgedeki Kil Yataklarının Oluşumu

Çalışma alanının içinde yer aldığı bölgede Üst Kretase volkanitleri, andezitler ile aglomera, lav ve tüflerden oluşan piroklastikler şeklinde olup, endüstriyel değerde kil yataklarının oluşumuna ana kayaç rolü oynamış olmaları bakımından özel bir önem taşımaktadırlar. Bu yatakların bir kısmı volkanik kayaçlarda, yerinde oluşmuş in-situ (kalıntı) kil yatakları, diğerleri ise Neojen sedimentleri ile birlikte sedimentler olarak meydana gelmiş olan kil yataklarıdır. İn-situ kil yatakları Neojen öncesi peneplenmiş olan volkanik arazinin yükseltilerinde veya bunların düşük eğimli yamaçlarında yer alırlar. Paleotopoğrafya yüzeyine paralel alterasyon örtüleri biçimindeki bu kil oluşuklarının tümü Neojen çökelleri ile örtülüdür. Volkanitlerde ekonomik boyutlarda kil oluşumunu sonuçlandıran killeşmeyi sağlayan başlıca neden yüzeysel bozuşmadır. Sıcak ve yağışlı iklim, peneplenmiş morfoloji, çok zayıf yada durgun tektonik, volkanik kayacın petrografik karakteri killeşmeyi denetleyen başlıca faktörler olmuştur. Bu koşullar altında volkanik kayaçların tüm minerallerinin özellikle feldispatların bozuşması, bazik katyonların yıkanması ve drenajı in-situ kil yataklarının oluşumunu sonuçlandırmıştır. Sözü edilen bu yataklar uzun sürede yüksek derecede yıkanması, alterasyonun boksitleşme aşamasına kadar varmış olup oluşan killeri gibsit minerali de

içerirler. Volkanitlerde kil oluşumu Üst Kretase-Neojen arasındaki zaman sürecinde meydana gelmiştir. Bu evrenin sonunda başlayan blok hareketleriyle Neojen sedimantasyon havzaları oluşmuştur. Böylece in-situ kil oluşumu büyük ölçüde yavaşlamış mekanik erozyon artmış ve havzaya detritik malzeme depolanmaya başlanmıştır. Bu arada daha önce oluşan in-situ kil yatakları büyük ölçüde aşınmıştır. Günümüzde saptanabilen in-situ kil yataklarının varlığı söz konusu erozyondan korunabilmiş olmalarına bağlıdır. Bunu sağlayan faktörlerden biri, aynı zamanda Neojen öncesi killeşmeye katkısı olan bitki örtüsü, diğeri ise kil yüzleklerinin Neojen göl suları ve çökelleri ile örtülmüş olmasıdır.

Böylece de, Neojen sedimantasyonunun başlangıç evresi ile eş zamanda etkin olmaya başlayan mekanik erozyonla havzaya taşınan kil boyutundaki klastik malzeme ve yanısıra kil mineralleri başlıca, volkanik kayaların üzerinde oluşmuş olan kil profillerinden kaynaklanmıştır. Ayrıca alterasyon ve erozyona daha dayanımlı olan Devoniyen, Karbonifer ve Eosen arazileri de kil malzemesi açısından önemli ölçüde kaynaklık etmiştir. Erozyon etkisinin göreceli olarak arttığı dönemlerde, havzaya tüm birimlerden genellikle daha iri boyutlardaki klastik malzeme taşınmıştır. Bu sebeple sedimantasyon havzasına gelen malzemenin miktarı, boyutu, bunların çökelme hızı ve pıhtılaşma (flokülasyon) farklılıkları yanında özellikle akıntı mekaniği ve suyun kimyası; sedimenter birimlerin geometrisi yayılımı, istiflenme düzeni ile litolojinin bileşimini denetleyen havza iç parametrelerdir. Havzayı çevreleyen kayaların türü, paleocoğrafyadaki yayılımları, iklim, bitki örtüsü, havza dışı koşullar olmuştur.

Sedimanter killerde ana bileşen olan kaolinit grubu minerallerinin başlangıç kaynağı in-situ kil yataklarıdır. Kaolinitin başlıca düzensiz tipte oluşu bunu kanıtlar. Mineral bileşimleri ile alterasyon ve erozyona dayanımları

göz önüne alındığında, volkanikler dışındaki kayaçların hatta bunların feldispat içeriği göreceli olarak fazla olan provakların bile Üst Kretase kayaçları ölçüsünde bir kaolinit kaynağı oluşturmadıkları açıktır. Bu kayaçlar; daha fazla killerin bileşiminde yer alan, kuvars, mika, smektit, klorit, karışık katman ve kayaç kırıntıları gibi bileşenlere kaynaklık etmiştir.

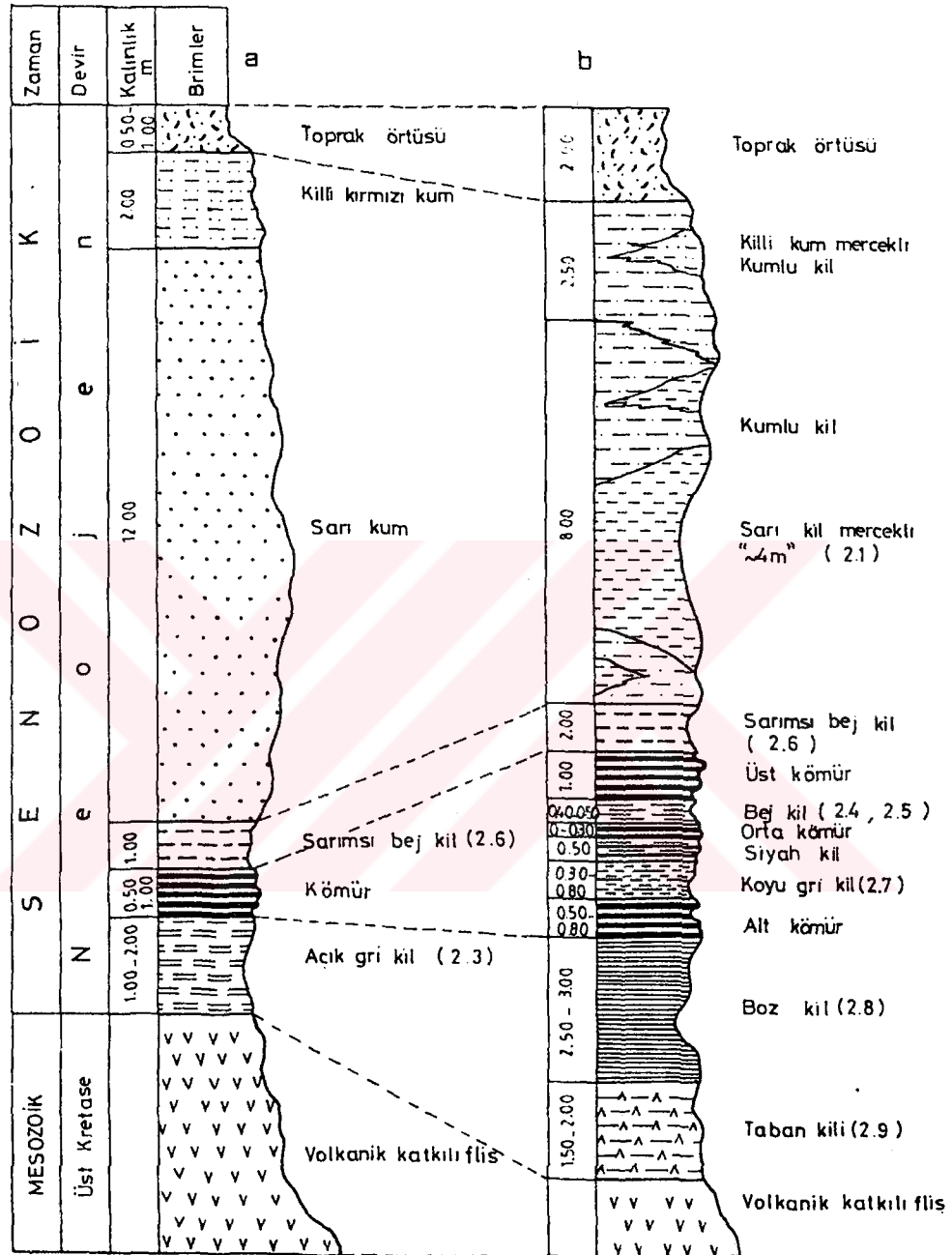
Havzaya klastik malzemenin taşınması ve çökmesi sedimenter killerin oluşumunu sonuçlandıran ana proses ise de killerin bileşiminde yer alan minerallerin varlığının tek nedeni değildir. Gerek kaolinit gerek diğer kil mineralleri daha az oranda havza içinde yeniden oluşma ile başka minerallerden dönüşme yoluyla çökme ve çökme sonrası evrelerde de oluşmuşlardır. Klastik malzeme ile birlikte karbonatlı kayaçlardan önemli miktarda bazik katyonlar (Ca^{2+} gibi) da taşınmıştır. Akıntılarla büyük ölçüde drenajı sağlanmış olmakla birlikte bu katyonlar zaman zaman ortalama alkali karakter kazandırmıştır. Ayrıca yaygın kömür oluşumu da havzada genelde asitik ortam koşullarında havzada farklı tür kil minerallerinin, çökme ve çökme sonrası evrede oluşabileceği açıktır. Gözenek arası çökeltiyle detritik kırıntı ve minerallerden, bir miktar, illit, montmorillonit (smektit), karışık katman ve kaolinit minerallerinin bu evrede oluşmuştur. Örneğin feldispat kırıntılarının tamamen bozulması ve bundan muhtemelen düzenli tip kaolinit oluşumu bu evrenin ürünüdür.

Sedimenter killerde siderit ve pirit formlarındaki demir mineralleri, diyajenetik evrede, indirgen ortam koşullarında oluşmuşlardır. Hematit ve gotit mineralleri oluşum ise geç evrede, istifin üst kesimlerinde sözü edilen sulardan ve oksidasyon koşullarda killerdeki +2 değerli demirin +3 değerli demire dönüşmesi ile ilgilidir. (Yeniyol,1984).

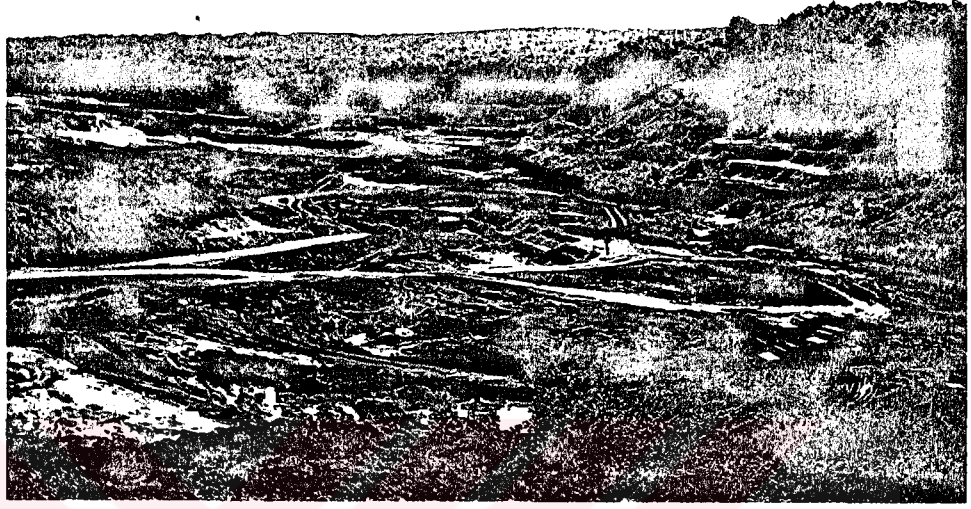
3.9. Kirazlıyatak Tepe Mevki (Kılıçlı) Ekonomik Kil Yataklarının İncelenmesi

Çalışma alanında, tabanda Üst Kretase yaşlı volkanik katkılı flişler ve bunların üzerine uyumsuzlukla gelen Neojen sedimentleri(göl, bataklık ve delta fasiyes oluşukları) temel formasyonları oluşturmaktadır. (Kırık-
oğlu, 1993). Volkanik katkı, andezitler ve bunların pi-
roklastikleri şeklinde olup sahada mevcut olan endüstri-
yel değerdeki kil yataklarının başlıca kaynağını oluşturu-
muştur. Volkanit mostralalarının ileri derecede ayrıışmış-
ları ve bu ayrıışma örtüsünün üzerine gelen Neojen sediman-
tasyonu sırasında korunarak zenginleşmesi sonucu in-situ
killerin, bunların taşınıp çökmesi ile de sedimentler
killerin oluştuğu saptanmıştır.

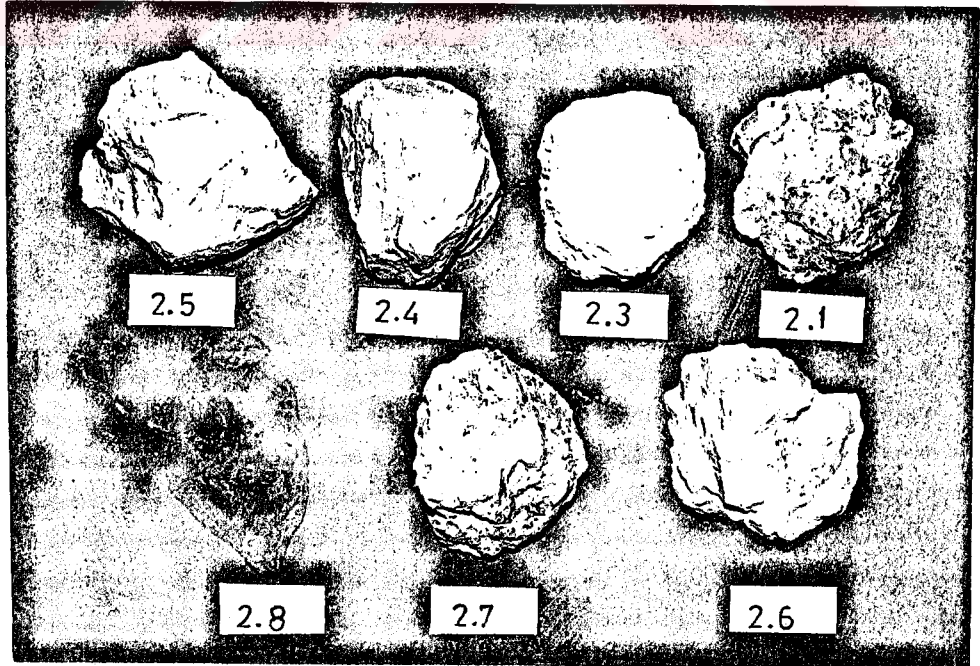
Saha gözlemlerinden ve yürütülen sondajlı araştırmalardan elde edilen bilgilerin ışığı altında hazırlanan ve Şekil 3.2'de sunulan Kirazlıyatak tepe mevki(Şekil 3.3) kil yataklarındaki birimleri, havza kenarı ve iç kesimlerinden alınan I ve II nolu stratigrafik sütun kesitlerde incelemek mümkündür (Ek.A.1). Şekil 3.2.a'da görüldüğü gibi havza kenar kesmi, en altta volkanik temelin yerinde ayrıışması sonucu oluşan 2.3 nolu in-situ kil (Şekil 3.4) ile başlar. Açık gri, konkav kırıklı olan bu kilin kalınlığı 1-2m arasında değişmektedir. Söz konusu olan kile Neojen öncesi penneplenmiş olan volkanik arazinin yükseltilerinde veya bunların düşük eğimli yamaçlarında rastlamak mümkündür. X-ray, diferansiyel termik analiz, dilatometre ve mikroskopik incelemeler sonucunda bu kilin düzenli kaolinit, gipsit mineralleri ve çok daha az oranda ise düzensiz kaolinit minerali içerdiği belirlenmiştir (Bölüm 5.3.2). Kil boyutunda ($-2\mu\text{m}$) malzeme içeriği 19.44'tür. Kaolinitin yanında gipsitin de bulunması nedeniyle yüksek Al_2O_3 (% 47.15) değerine sahiptir. Ayrıca bileşimde demirli mineral olarak siderit yer almaktadır. Siderit oluşumları yuvarlak kahverengimsi renkte ve kil içinde



ŞEKİL: 3.2. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevkinin,
a, I Nolu Stratigrafik Sütun Kesiti
b, II Nolu Stratigrafik Sütun Kesiti



ŞEKİL: 3.3. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevkideki Çalışma Ocağından Bir Görüntü



ŞEKİL: 3.4. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevkiye Ait Kil Numuneleri

dissemine haldedir. Bu içeriğe bağılı olarak gelişen Fe_2O_3 bileşeni oldukça düşük (% 1.10) değerdedir. Bu sebeple volkanitlerden ekonomik boyutlarda kil oluşumunu sonuçlandıran yüzeysel bozuşma, 2.3 nolu kilin yüksek alüminyum oksit ($> \% 35$) ve düşük demiroksit ($< \% 3$) içeriğiyle yüksek refrakter kil özelliği sunar. Üzerine gelen sedimentasyonla korunması sebebiyle de bu kilin kalitesini arttırmıştır (Şekil 3.2.a). Çünkü kil yataklarının oluşumunda üzerine gelen kömür seviyelerinin meydana getirdiği hümik asitli sular önemli rol oynamaktadır. Bu asitlerin feldispat artıklarının killeştirilmesi, kilin refrakterlik özelliği bozan unsurları eritmesi ve renkli oksitleri uzaklaştırması kilin kalitesini arttırmıştır. Bu nedenle 2.3 nolu kilin üzerinde yer alan metrik kalınlıklı ekonomik öneme sahip kömür tabakasının yer alması (Şekil 3.2.a), ayrıca bir önceki konuda da bahsedildiği gibi yüzeysel bozuşma sürecindeki yüksek yıkanma nedeniyle bileşimde Al_2O_3 oranının yükselmesi bunun yanı sıra MgO , K_2O ve Na_2O gibi oranlarının azalması in-situ kilin refrakterlik özelliğini arttırıcı unsurları olmuştur. Ancak yüksek ateş kaybı ($> \% 15$) kilin refrakterliğini olumsuz yönde etkilemesi açısından ise bir başka önemli sonucudur (Türk ve çalışma arkadaşları, 1980).

Söz edilen, bu in-situ kilinden sonra çalışma alanı sınırları içinde en geniş yayılımı gösteren Neojen istif yer alır. (Şekil 3.2) Neojen istif, Miyosen'den Pliyosen sonuna kadar dizilim sunarlar (Kırıkoglu, 1993). İstifin üyeleri Neojen öncesi peneplenmiş arazinin taban ve düze yakın ve birbirinden hafif sırtlarla ayrılmış yerel çanaklardan oluşan sedimentasyon havzasında çökelmiştir. Ancak Şekil 3.2'de de görüldüğü gibi sedimentasyon havzasında gerek kenar kesiminde gerek iç kesimlerinde kalınlık ve istiflenme biçimlerinde farklılık göstermektedir. Örneğin havzanın sıg ve kenar kesimlerine gidildikçe killi tabakaların kalınlığı azaldığı, kumlu seviyelerin ise kalınlığının arttığı görülür. Bu kesimlerde sedimentasyon

oldukça manotondur (Şekil 3.2.a). Buna karşın derin kesimlerde ise havza, kenar kesimlere göre daha karışık bir yapı sergilemektedir (Şekil 3.2.b). Özellikle kömürlü seviyelerin birden fazla tekrarlanması halinde, killi tabakalarda tekrarlanmakta daha fazla seviye ve kalınlıklara ulaşmaktadır. Nitekim kil tabaka kalınlıklarının 0.30-4m arasında değişim göstermesi bu farklılığı açıkça ifade etmektedir.

I nolu stratigrafik sütun kesitte yukarıda da bahsedildiği gibi Neojen istifin üyesi olan linyit kömürü in-situ kil üzerinde 1-2 m arasında değişen kalınlıkta yer alır. Düşük kalorili tek bir damar şeklindedir (Şekil 3.2.a). Saha içersinde mevcut olan kömür damarlarının dış görünüşü ve makro özellikleri incelendiğinde genellikle mat, kahverengi-siyah renkli olup aralarında yer yer siyah parlak bantlar olduğu izlenmiştir. Kömürleşmenin tam olmadığı yerlerde linyit odunumsu görünümündedir. Daha üstte ise istif 2.6 nolu sedimenter kil ile devam eder (Şekil 3.4). Sarımsı bej renkte olup, 1m kalınlığına sahiptir. Mineral bileşenleri incelendiğinde, kil mineralleri başlıca düzensiz kaolinit, illit ve çok az miktarda dioktaedral smektit mineralleri tespit edilmiştir. Ayrıca sedimenter killerde ana bileşen olan kaolinit grubu minerallerinin başlıca kaynağının, in-situ kil yataklarının olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü kaolinit mineralinin başlıca düzensiz tipte oluşu bunu kanıtlar. 2.6 nolu kilin boyutundaki ($-2\mu\text{m}$) malzeme içeriği de % 25.35 olarak belirlenmiştir. Kil olmayan bileşenler ise başlıca, kuvars (serbest silis parçacıkları), bozuşmuş feldispat parçaları, arkozik kumtaşları, magmatik kökenli sediment kayaç parçacıkları, mika pulçukları, fliş serisinden kopmuş kayaç parçaları, az oranda limonit ve eser halde organik parçacıklardan oluşmuştur. Bu kilin kimyasal bileşenine göre ise A.K.% 8.41, Al_2O_3 %28.23 ve Fe_2O_3 % 2.68 değerindedir.

Sözü edilen istifte 2.6 nolu kilden sonra Miyosen çökelleri sona erip, Pliyosen çökelleri 12m kalınlığından sarı kum ve daha sonra pekişmemiş kil içerikli 2m kalınlığındaki kırmızı kumla devam eder. Yüzeğe yakın yerlerde içerdikleri demiroksitleri nedeniyle kumların renkleri çeşitli tonlarda görülmektedir. Ayrıca kumlar fraklı boyutlarda, ince-kaba taneli, yer yer enerjili bir ortamda çökelmiş olduğunu kanıtlayan çapraz tabakalar içermektedir. Çalışma alanı killi kuvars kumlarının uygun tekniklerle yıkandıktan sonra kazandıkları özelliklerine göre mineralojik bileşimleri; en az % 85 kuvars en çok, % 15 kil, % 0.5 opak ve diğer bileşenler % 0.5'lik bir paya sahiptir. Kimyasal bileşim sonucu % 88-99 SiO_2 , % 0.2-10 Al_2O_3 , % 0.0-0.1 $\text{CaO} + \text{MgO}$, % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ % 0.0-0.2 ve A.K.% 0.8-10 arasındadır. Bu özellikleri ile kuvars kumlarının döküm filitre kumu olarak kullanılabilecekleri söylenebilir. Sahanın kuvars kumu olarak kullanılabilecek toplam rezervi ise zenginleştirme veriminde gözönünde tutularak 880.451 ton olarak hesaplanmıştır (Kırıköğlu,1993).

I nolu istif kili kum seviyesinden sonra 0.5-1m arasında değişen kalınlıktaki toprak oluşumla ise son bulur.

Çalışma sahasında havzanın daha iç kesimlerinde yer alan (Şekil 3.2.b' de izlenen) birimler de, temel kayaların ayrışma örtüsünün taşınarak Neojenin göl ve bataklı ortamlarında çökelmeleri sonucu oluşan Neojen sedimentleridir (Şekil 3.5 ve 3.6). Bu sedimentlerin altında koyu yeşil-mavi renkli ve 1.5-2m kalınlığındaki taban kili (2.9) ile başlamaktadır. Üst kretase andezitlerinin altere üst yüzeylerini temsil etmektedir ve dereceli olarak andezitlere geçmektedir (Kırıköğlu, 1993). Yaygın ve ileri derecede bozuşma göstermesi nedeniyle kimyasal analiz sonuçları göstermiştir ki, A.K. % 12.59, Al_2O_3 % 30.40 ve SiO_2 % 48.35'lik bileşimindedir. Ayrıca bileşiminde % 5.60 oranında Fe_2O_3 miktarı ile havzadaki en fazla demir içeriğini sahiptir. Taban kil üzerine ise 2.5-3m arasında değişen



ŞEKİL: 3.5. Çalışma Alanındaki Neojen İstiften Bir Görüntü (Şekil 3.2.b)



ŞEKİL: 3.6. Çalışma Alanındaki Neojen İstiften Bir Görüntü (Şekil 3.2.b)

kalınlıkta boz renkli 2.8 nolu sedimenter kil gelir (Şekil 3.4). Kömür tabakasının altında olması ve dolayısıyla organik madde içeriğinin artışı kilin esmer renkte olmasına neden olmuştur. Ayrıca 2.8 kili, kömür seviyesine yakın ve özellikle havzanın derin kesimlerinde olması nedeniyle ince boyutludur. Bu sebeble kil boyutundaki ($-2 \mu\text{m}$) malzeme içeriği diğer killere göre yüksek olup, % 31.55 olarak tespit edilmiştir. 2.8 kilinin ince taneli olması kile plastik özelliği kazandırmıştır. Bundan dolayı bağlayıcı kil olarak adlandırılabilir. Kil bileşenleri başlıca, düzensiz kaolinittir. Dioktaedral smektit (montmorillonit) illit bileşime değişik oranlarda katılan diğer kil mineralleridir. Kil olmayan bileşenlerin başlıcası ise kuvarstır. Genellikle çok ince taneli olup oldukça az oranda bulunur. Daha az oranda da opak mineralleri (pirit) bileşime katılır. Bunun yanısıra organik malzeme de oldukça fazla miktarda bileşimde yer alır. Söz konusu çalışma sahasında, havzanın iç kesimindeki hümik asitin etkin olduğu bataklık ortamında, asitlerin killi malzeme ve volkanik kökenli feldispatların çözmesi büyük bir çoğunluğunun düzensiz yapıda olan kaolinitik kil minerallerini meydana getirmiştir. Ortamın zaman zaman asitik özelliğini yitirmesi ise dioktaedral smektit gibi kil minerallerinin oluşumuna yol açmıştır. Ayrıca kuvars parçalarının ince boyutta olması ve hatta büyük bir kısmının erimiş olma ihtimali de asitik ortamın bir sonucudur. Rasyonel analiz sonuçlarına göre, % 81.63 oranındaki kil minerallerini ve % 10.15 oranındaki feldispat içeriğinin yanısıra % 2.07 gibi çok düşük bir oranda serbest kuvars içermesi bu durumu açıkça ifade etmektedir.

Şekil 3.2.b'de görüldüğü gibi istifte 2.8 nolu kilden sonra, kil ara tabakalı ekonomik öneme sahip üç ayrı kömür seviyesi bulunmaktadır. Alt, orta ve üst kömür olarak adlandırılan bu seviyelerden üst ve alt kömür arasındaki kil tabakaları, özellikle havza tabanının yükseldiği (havza kenarı, Şekil 3.2.a'da görüldüğü gibi) kesimde

incelip kaybolmaktadır, böylelikle alt ve üst kömür tabakaları birleşmiş ve tek bir damar şeklinde görülmektedir. Çalışma sahasında kömür amaçlı yapılan sondaj çalışmaları sözü edilen kömür seviyelerinin toplam kalınlığının 80-180 cm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu kömür tabakaların kalori değeri ise 2971-3220 k/cal/kg arasında değişmektedir. Ayrıca çalışma alanında belirlenen toplam kömür rezervi 224.509 tondur (Kırıkoglu, 1993).

Daha sonra sözü edilen istif alt kömür üstünde yer alan koyu gri renki 0.30-0.80m arasında değişen kalınlıktaki 2.7 nolu kille devam etmektedir (Şekil 3.4). Bu kilden sonra ise ekonomik değeri olmayan organik ve kömürlü siyah kil tabakası ve onunda üzerine orta kömür tabakası gelmektedir. Orta ve üst kömür tabakaları arasında istifi bej renkli, 0.40-0.50m arasında değişen kalınlıkta 2.4 ve 2.5 nolu killeri yer alır (Şekil 3.4). Alt-orta ve orta-üst kömür seviyeleri arasında yer alan killerin bileşimleri mineralojik incelemeler sonucu başlıca, düzensiz kaolinit, illit ve daha az oranda dioktaedral smektit tespit edilmiştir. Birleşimde kil olmayan başlıca; metamorfik ve volkanik kökenli (kuvars ve kuvarsit gibi) tanecikler, bol organik ve kömür parçacıkları saptanmıştır. Ayrıca demir mineralleri olarak hematit ve limonit olarak bileşimde yer alır. Ancak % 2.47-2.74 arasında değişen demir bileşikleri ise gerek bu killerin gerekse hemen hemen aynı değerlerdeki saha içindeki kil örneklerinin endüstriyel niteliklerini düşürücü bir etkeni olmuştur.

Üst kömür seviyesi sonrası ise I nolu istifte yer alan 2.6 nolu sarımsı bej renkli 1m kalınlığındaki kil gelir ve Miyosen çökel bundan sonra sona ermektedir. Açık sarı bej, sarı, kahverenginden açık kırmızıya değişen renklere sahip, ince-orta kum ara katkılı Pliyosen çökel killeri gelir. Yaklaşık 10m kalınlığına sahip olan bu çökeliler grifli tamamen mercekssel bir yapı, gösterirler. Yanal

olarak devamlılıkları değişken olup 0-4m kalınlıklarda mercek halindedir. Şekil 3.2.b.'de görülen 4m kalınlığındaki sarı renkli kil (2.1 nolu) merceği ekonomik özelliğe sahiptir. (Şekil 3.4). Başlıca kil bileşenleri, diğer sedimanter killerde görüldüğü gibi düzensiz kaolinit, illit çok az oranda dioktaedral smektit mineralleridir. Kil olmayan bileşenleri başlıca; kuvars, limonit parçaları, arkozik kumtaşları, daha az oranda organik ve kömür parçalarından oluşmaktadır. 2.1 nolu kilin kimyasal bileşimi ise % 8.49 A.K., % 29.46 Al_2O_3 , % 55.67 SiO_2 ve % 2.56 Fe_2O_3 'dir.

II nolu istifte bu kumlu kil serisinden sonra Pliyosen çökel 2m kalınlığındaki bitkisel toprak ile son bulunmaktadır. Çalışma alanında gözlenen kalınlıklar en fazla 21.60m olmuştur. Fakat çalışma alanı çökellerinin (Miyosen + Pliyosen) kalınlıkları çalışma bölgesinin en derin yerinde 100m kalınlığa ulaşmaktadır. Sahadaki Neojen çökeller gerek Miyosen gerekse Pliyosen dizilimlerin sığ göl ortamında başlayan oluşumları havzalarının tamamıyla doldurulması ve taban topoğrafyasının yükselmesine bağlı olarak delta fasiyesi koşullarında tamamlanmıştır. (Kırıkoglu, 1993). Kirazlıyatak tepe mevkinde göl yada delta ortamının belirtici olarak tespit edilen arazi done-leri olarak tabakalı kaolinitik killerin yanal süreksizliği, kumlarda derecelenme ve boylanma görülmeyişi, çapraz tabakalanma, denizel ve karasal hiçbir fosile raslanmaması, pritilerin sülfür bakımından fakir oluşunu sayabiliriz (Bulut-Güldiken - Türk, 1981).

Çalışma alanında görülen Neojen yaşlı birimler tümüyle ekonomik öneme sahip olup, toplam rezervleri ise 100.000 tondur. Bugün stok sahalarında mevcut olan rezerv miktarları, '2.1' 8000 ton, '2.3' 8000 ton, '2.4' 15.000 ton, '2.5' 4000 ton, '2.6' 6000 ton, '2.7' ve '2.8' ise 10.000'er tondur (Şekil 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10).



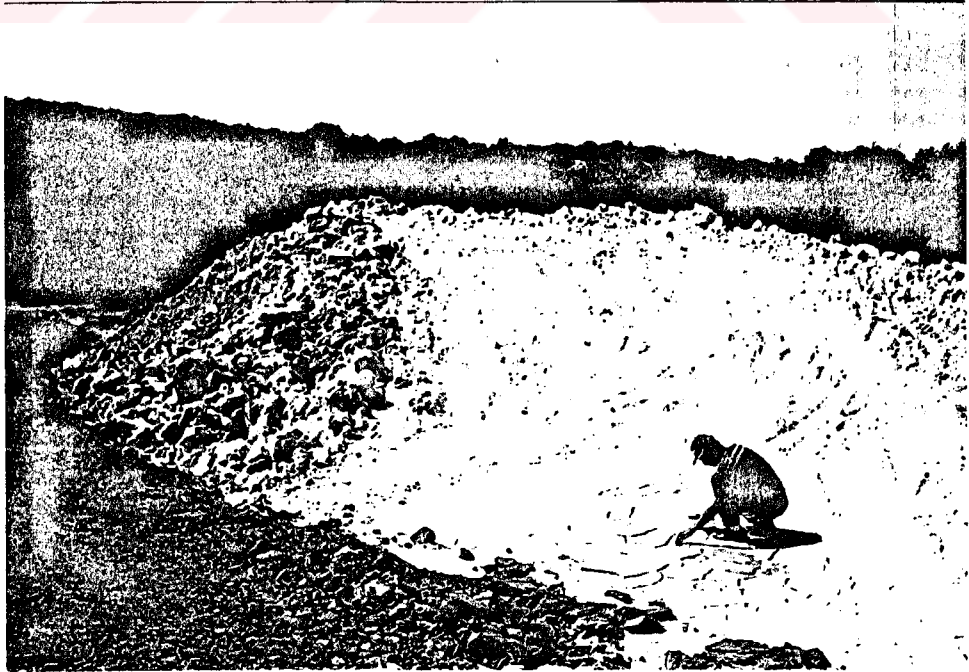
ŞEKİL: 3.7. '2.1' Nolu Kil Stoğundan Bir Görüntü



ŞEKİL: 3.8. '2.3' Nolu Kil Stoğundan Bir Görüntü



ŞEKİL: 3.9. '2.4' Nolu Kil Stoğundan Bir Görüntü



ŞEKİL: 3.10. '2.6' Nolu Kil Stoğundan Bir Görüntü

BÖLÜM 4. YAKACIK-ALAN MEVKİ (SÖĞÜT-BİLECİK) KİL YATAKLARI

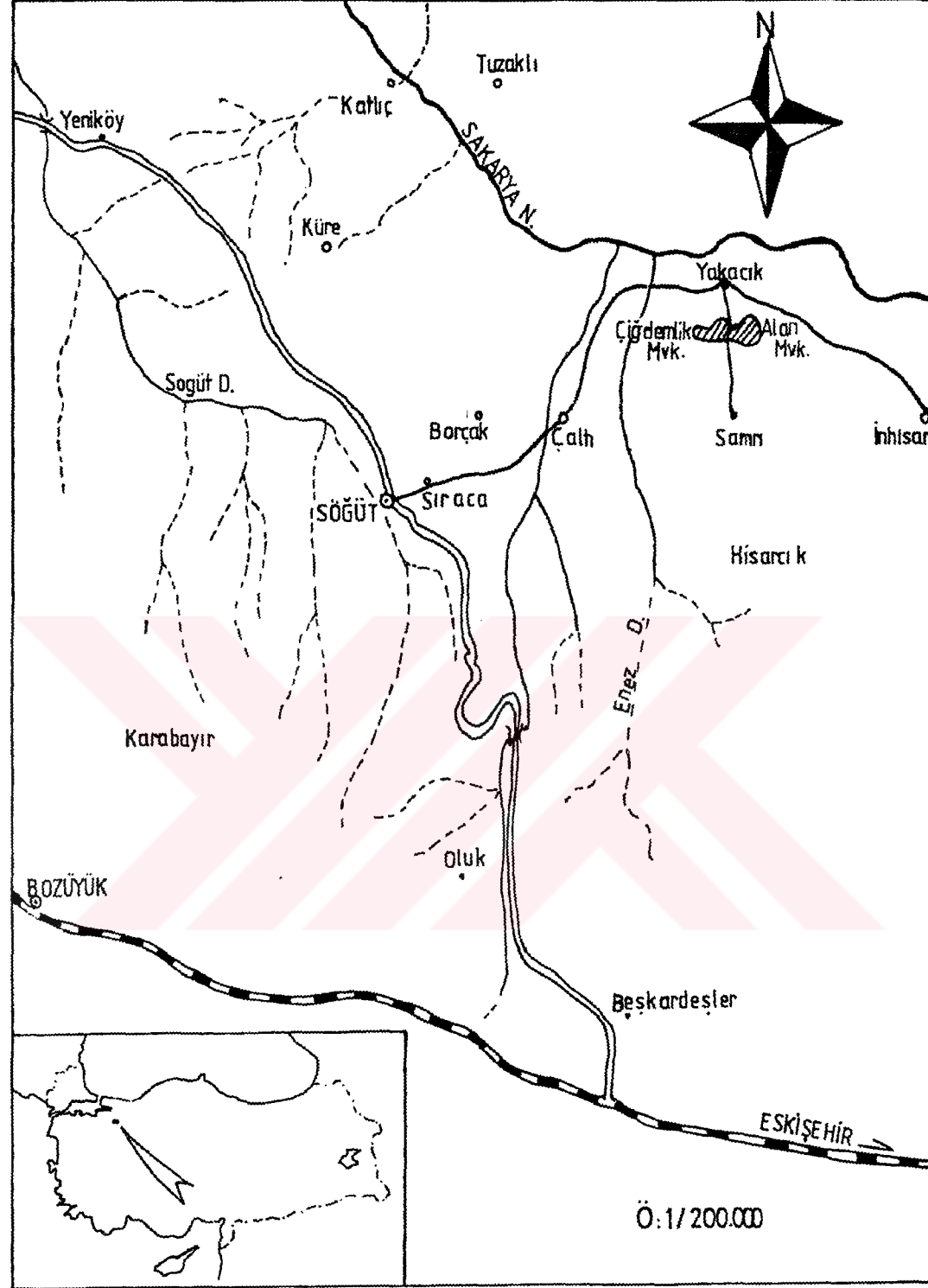
4.1. Coğrafi Durumu

Çalışma alanı coğrafi olarak Marmara Bölgesinin güneydoğusunda bulunmaktadır. Bilecik, ili Söğüt ilçesi sınırları içinde yer alan Yakacık havzası, Yakacık-Samrı yoluyla ikiye ayrılmıştır. Batı tarafından Çiğdemlik mevki, doğu tarafından ise çalışma alanı sınırları içine alan Alan mevki yer alır. Yerleşim yeri olarak Alan mevkinin kuzeyinde Yakacık ve Akçasu köyleri güneyinde Samrı köyü, güneybatısında Çaltı kasabası ve güneydoğusunda İnhisar köyleri önemli yerleşim yerleridir. Bölgedeki yükseklikleri genellikle Jura-Kretase yaşlı kireçtaşları ve granit-granodiyoritler oluşturur. En önemli akarsu çalışma alanının kuzeyinden geçen Sakarya nehridir. Birçok sulu ve kuru dere bu nehre ulaşmaktadır (Şekil. 4.1).

İklim, Marmara ve İç Anadolu iklimi arasında geçiş durumundadır. Yazları sıcak ve kurak, kışları soğuk ve yağışlıdır. Aralık-Mart ayları arasında yağış nedeniyle ocaklara ulaşmak ve çalışma yapmak güçleşmektedir.

Bölgede, orman örtüsü fakir olup bodur ağaçlardan oluşur. Bitki örtüsü çalışma alanında hemen hemen yoktur diyebiliriz. Çalışma yapılan alanlar genellikle bağcılık ve tahıl üretimi yapılan tarlalardır.

Söğüt ilçe merkezi, Bilecek iline 30 km.'lik asfalt bir yolla bağlıdır. Söğüt ilçesi ayrıca 22 km.'lik asfalt bir yolla Bozüyük ilçesine, 50 km.'lik asfalt bir yolla da Eskişehir iline bağlıdır. Söğüt ilçesini



ŞEKİL: 4.1. Çalışma Alanının Yer Bulduru Haritası
(Yakacık-Alan Mevki)

İnhisar'a bağlayan yolda yol yapım ve genişletme çalışmaları yakın bir gelecekte tamamlanmasıyla Yakacık Köyündeki Alan sahalarına ulaşmak daha kolaylaşacaktır.

4.2. Genel Jeoloji

İnceleme alanı olan Alan mevki, 1/25.000 ölçekli H24-d3, H24-c4 ve H24-c3 paftalarına işlenmiştir (Ek. B1). İnceleme alanı çok küçük boyutta (8475 m²) olduğundan yalnızca Miyosen yaşlı çökeller konu olmaktadır. Ancak Çaltı ve İnhisar mevkiileri arasında kalan çalışma sahası ve onu çevreleyen diğer kayaç birimlerinin stratigrafisi Tablo 4.1'de görüldüğü gibi yapılan incelemelerle saptanmıştır.

TABLO: 4.1. Bilecik İli, İnhisar-Çaltı Arasındaki Alanın Stratigrafisi

SENOZOYİK	KUATERNER	Alüvyon
	NEOJEN	- Tavan Çakıltası - Çakıl, Kum, Kil, Silt, Linyit ardalıması - Taban Çakıltası
MESOZOYİK	ORTA ÜST JURA	- Bilecek Kireçtaşı
	ALT JURA	- Kumtaşı
PALEOZOYİK	PERMİYEN	- Pegmatit - Granit

4.2.1. Paleozoyik

Çalışma alanı sınırının dışında kalan bölgenin temelini Paleozoyik yaşlı Granit batoli oluşturur. Granit batoliti, metamorfik kristalin şistlerin içersine diskordan olarak yerleşmiştir. Metamorfik kristalin şistler inceleme alanını çevreleyen birimler içerisinde olmayıp, Söğüt'ün doğusunda mevcuttur. Bu sebeple bu birime Söğüt Metamorfitleri denmiştir.

Granit batoliti genelde aplit, pegmatit ve kuvars damar ve daykları ile kesilmiştir. Granitler orta, iri taneli, koyu mineral içerikli ve bol çatlaklı bir kayadır. Pegmatitler ise bölgede ekonomik değere sahip olup seramik sanayiinde kullanılmaktadır.

4.2.2. Mesozoyik

Mesozoyikte, Alt Jura ve Üst Jura çökelleri ayırt edilmiştir. Jura bölgesel temeli oluşturan metamorfitler ve mağmatikler üzerine transgresif olan Alt Jura yaşlı kumtaşı ile başlar. Bunun üstünde diskordanslı Üst Jura bulunur. Üst Jura Bilecik kireçtaşı ile temsil olunur. Bu birimler Alan mevkinin güney batısında yer alan Çaltı kasabası ile Samrı Köyü ve çevresinde gözlenmiştir.

4.2.3. Senozoyik

Senozoyik, bölgede Neojen ve Kuvaterner yaşlı birimlerle temsil edilmiştir. İnceleme alanını içeren Yaka-cık havzasını ve bununla birlikte İnhisar, Çaltı havzalarının tamamını kapsayan, Neojenler, Miyosen yaşlı taban çakıltaşı, çakıl-kum-kil-silt-linyit ardalanması ve tavan çakıltaşı birimlerinden oluşmaktadır. Kuvaterner'de ise taraça ve alüvyon bulunur.

4.2.3.1. Neojen(Miyosen)

Taban Çakıltaşı: Çalışmanın esasını oluşturan Mi-yosen yaşlı gölssel çökeller, Yakacık sahasında ve diğer İnhisar ve Çaltı sahalarında da olmak üzere granit-granodiyoritler üzerine taban çakıltaşı ile gelirler. Bu birimin kalınlığı 0-25 m arasında değişmektedir. Çeşitli metamorfik şist, granit, granodiyorit, tuf ve ki-reçtaşı çakıllarının karbonatlı bir çimento ile tutturul-ması sonucu meydana gelmiştir. Kapsadığı çakılların cinsine göre çeşitli renklerde görülebilir. Taneler ya-rı köşeli ve yuvarlaktır. Bu birimin üzerine, çalışma-nın ana konusunu olan killeri de kapsayan çakıl, kum,kil silt, linyit ardalanması şeklinde devam eden seri gel-mektedir.

Çakıl,Kum,Kil,Silt,Linyit,Ardalanması: Çalışmanın ana konusunu oluşturan bu birim taban çakıltaşı üzerinde yer almaktadır. Bu birimin kalınlığı çalışma alanında ve diğer alanlarda kalınlık 10-40 m arasında değişmekte-dir. Kullanılabilir kil seviyelerinin kalınlıkları 10cm ile 200 cm arasında değişmektedir. Toplam kil kalınlığı ise 600 cm.yi geçebilmektedir. Ancak bu seviyelerin ya-tay ve dikey olarak çok kısa mesafelerde kalite deðiş-tirdikleri gözlenmektedir. Sahada mevcut olan Linyit bantlarının alt ve üst kısımlarındaki killeri genellikle daha kaliteli killerdir. Bunun nedeni ise ortamda olu-şan humik asitin demirli bileşikleri ortamdan uzaklaştı-rması olarak düşünülmektedir.

Çakıl, çakıltaşı, kum, kumtaşı, kil, kumlukil, siltli kil, silt, kili silt, kumlu silt şeklinde ve ar-dalanmalı olarak devam eden bu birimin üzerine genellik-le tavan çakıltaşı gelmektedir.

Tavan Çakıлтаşı: Çalışma sahasında, alttaki çakıl, kum, kil, silt, linyit ardalanması şeklindeki birimin üstünde yer alır. Çeşitli irilikte ve cinstе çakılların gevşek bir çimento ile tutturulmasından meydana gelmiştir. Çimento kalsittir. Sarımsı, kırmızı renkte görülmektedir. Çimentosunun sıkı olduğu yerlerde görülmeyebilir. Ancak, gevşek çimentolu olduğu yerlerde aşınmıştır. Bu birimin kalınlığı 0-10 metre arasında değişmektedir.

4.2.3.2. Kuvaterner

Havza morfolojisinde dereleri dolduran ve genellikle çevre birimlerin güncel atmosferik olaylarda parçalanması, taşınması ile oluşmuş alüvyonlardır. Kalınlıkları 0.5-3 m arasında değişen alüvyonlar Sakarya nehri-nin geçtiği kesimlerde yer almaktadır.

4.3. Yapısal Jeoloji

Yakacık kil havzasının genel özelliği temelde kristalin şistler ve bunları kesen granit batoliti oluşturmaktadır. Neojen birimleri temel üzerine diskordansla gelmiştir. Tabakalar genellikle düzensiz olup yer yer kalınlaşıp incelmektedir. Bölgede çökelme sonrası tektonik hareketler tabakaları etkilemiştir. Bu nedenle tabaka konumları sık sık bozulmuştur.

Miyosen yaşlı çökeller genellikle yatay veya yataya yakın 4-10 derecelik eğimler sunmaktadır. Ancak havza-nın durumuna göre bu eğim miktarı 20-25 dereceye kadar çıkabilmektedir. Miyosen çökelleri içinde küçük çaplı ondülasyon denebilecek kıvrımlar da gözlenmektedir.

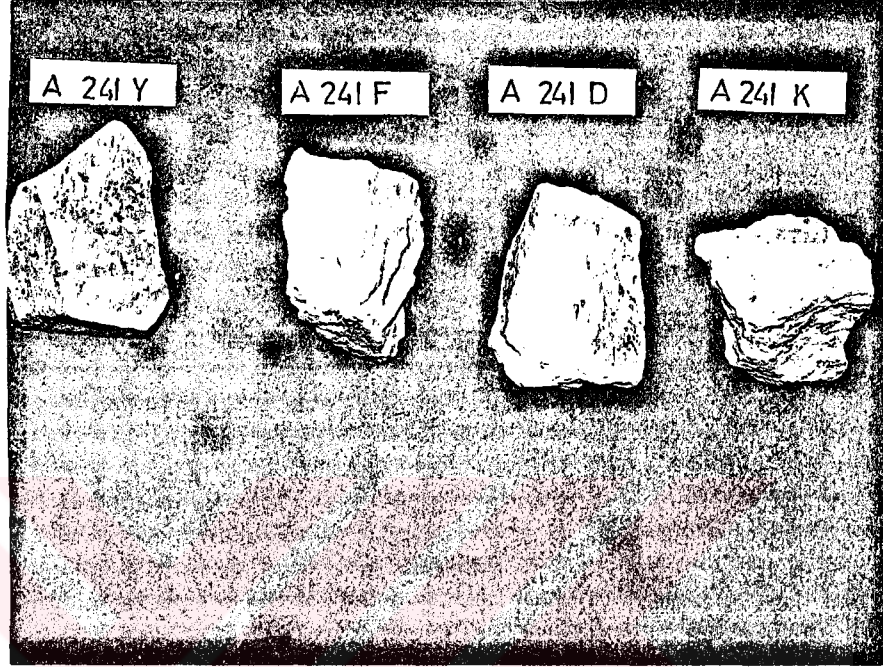
4.5. Bölgedeki Kil Yataklarının Oluşumu

İnceleme alanındaki killeri, Miyosen yaşlı göl sel çökellerin içinde yer alır. Bu killeri Miyosen'den önce var olan, metamorfik şist, granodiyorit ve volkanik tüflerin ayrışması ve çeşitli yollarla Miyosen'in göllerine taşınarak çökmesi sonucu oluşmuştur. Bu göllere gelen malzemelerin farklı kökenli oluşu ve malzemelerin gelişindeki düzensizlik killerin yan al ve dikey yönlerde çok kısa uzaklıklarda farklılıklar göstermesine neden olmuştur. Ayrıca çökme havzasında öyle şartlar hakim olmuş ki kısa süreli (sellenme gibi) çabuk dolan pH asit ortamında ve hü mik asit etkisiyle bataklığa benzer bir ortamda kil teşekkül etmiştir. Ortalama sellenme ile gelen kum, çakıl, kil ve konglomera ardalanmasında kışın yapraklarını döken ağaç yapraklı yaprakların, sporların havzada depolanmasından, sonra kömürleşmiştir. Kömür altında ki killere hü mik asit etkisiyle iyi kaliteli kile dönüşmüştür (Kalyoncuoğlu, 1985).

4.6. Yakacık-Alan Mevki Killlerinin Ekonomik Jeolojisi

Yakacık havzasının temel birimini, kristalen şistler ve bunları kesen granit batoliti oluşturmaktadır. Yerdeki feldispatca zengin kayaların ayrışmaları sonucunda taşınarak Neojenin (Miyosen yaşlı) göl sel ortamında çökmesi neticesinde killi Neojen havzalarını oluşturmuştur. Neojen çökelleri temel kayaları diskordan olarak örtmektedir. Bu göllere gelen malzemenin farklı kökenli oluşu nedeniyle, havzada farklı özelliklerde dört kil çeşidi oluşmuştur. Bunlar yerkarosu kili (A-241-Y), fayans kili (A-241-F), döküm killi (A-241-D) ve kumlu kil (A-241-K) olarak nitelendirilmektedirler. Bu birimler aslında kumtaşı ve çakıltaşı tabakalarındanda yer almaktadır.

Yakacık-Alan mevkinin 8475 m²'lik çalışma sahasında yer alan ekonomik öneme sahip kil tabakaları tabandan tavana doğru şu şekilde sıralanmıştır.



ŞEKİL: 4.2. Yakacık-Alan Mevkiye Ait Kil Numuneleri

Kumlu Kil:

A-241-K nolu kil (Şekil 4.2) krem renkli tabaka kalınlığı 0.6-7m arasında değişen, ince tane boyutlu, yumuşak bir kildir. Tabakalar düzenli olup yer yer kumtaşı ve çakıлтаşı mercikleri yerleşmiştir. Kil mineral bileşenleri başlıca; kaolinit minerali ve tali oranda illit minerali bileşime katılır. Kil olmayan bileşenler olarak ise; % 80 oranında, tane boyu genelde küçük ve biraz aşınmaya uğramış olan kuvars gelir. Ayrıca % 10 oranında altera olmuş feldispat (kaolinitleşmiş), % 3-4 oranında değişen dairesel görünümlü opak mineralleri ve % 0.5-1 civarında metamorfik kayaç parçalarından (örneğin kuvarsit) oluşur. Bileşimindeki kuvars miktarının çok yüksek olması

nedeniyle "kumlu kil" olarak nitelendirilmişlerdir. Kimyasal bileşiminin % 66.95 oranında SiO_2 içermesinde bu durumu açıkça ifade etmektedir. Ayrıca % 6.33 A.K., % 24.13 Al_2O_3 ve % 0.54 Fe_2O_3 oranları ile bileşimde yer almaktadır. Bugün söz konusu olan A-241-K nolu kumlu kil, fayans kili olarak kullanılmaktadır.

Döküm Kili:

Açık yeşilimsi beyaz renkte olan ortalama 0.5m kalınlığındaki A-241-D nolu kil (Şekil 4.2) tabakasıdır. Mineralojik incelemeler sonucu kil boyutunda bileşenleri başlıca; kaolinit minerali ve daha az oranda mika (ve/veya illit) minerali saptanmıştır. Kil olmayan bileşenleri başlıca; magmatik kökenli granit parçaları, opak mineraller (limonit) ve serbest silis (kuvars) parçalarıdır. Kimyasal analiz sonucu; % 6.81 A.K., % 60.24 SiO_2 , % 27.17 Al_2O_3 ve % 0.84 Fe_2O_3 bileşimindedir. Söz konusu kil döküm kabiliyeti nedeniyle döküm kili olarak kullanılmaktadır. Görünür + muhtemel rezervi 2375 tondur.

Fayans Kili:

A-241-F nolu kil (Şekil 4.2) açık bej renkli, 2.90-6.35m arasında değişen kalınlıktaki kil tabakalarıdır. Bu kil tabakaları genellikle düzenli yapıda olup, ancak yer yer kumtaşı ve çakıлтаşı seviyeleri içermektedir. İnce tane boyutlu ve yumuşak bir kildir. Kil boyutundaki bileşenleri ise başlıca kaolinit ve mikadır. Bu minerallerin dışında % 50 oranında farklı boyutlarda fazla aşınmaya uğramamış kuvars taneleri yer almaktadır. Ayrıca magmatik (granit), metamorfik (kuvarsit, mika) kökenli parçalar ve demir içerikli limonit mineralleri bileşimde bulunmaktadır. Fayans kili olarak kullanılmaya uygun olan bu kilin kimyasal analiz sonucu; % 6.52 A.K., % 62.75 SiO_2 , % 24.04 Al_2O_3 ve % 2.34 Fe_2O_3 bileşimindedir. Söz konusu olan fayans kilinin görünür + muhtemel rezervi ise, 56.487.25 tondur.

Yer Karosu Kili:

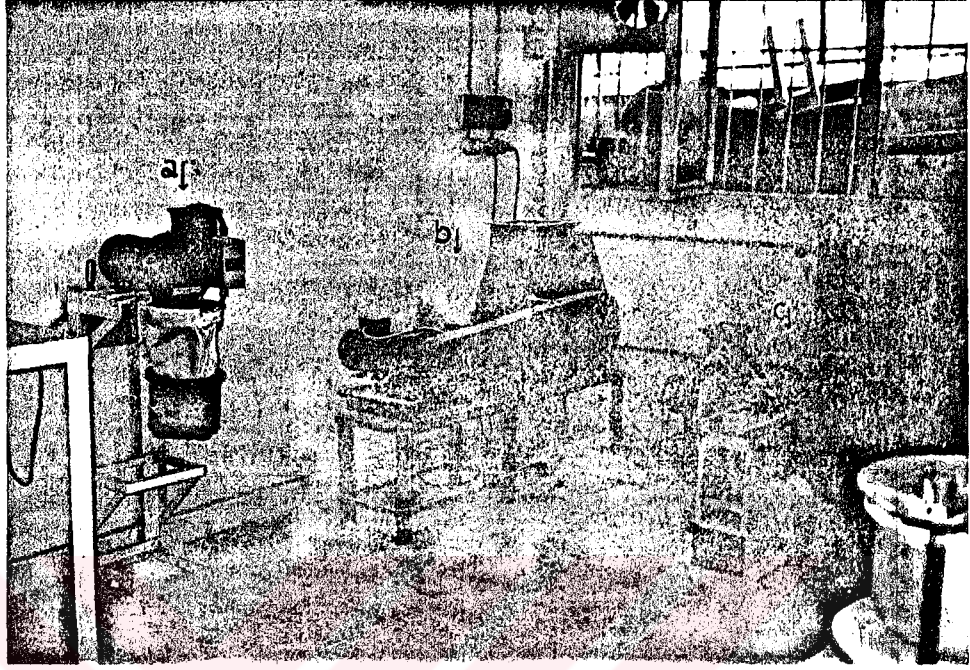
A.241-Y nolu kil (Şekil 4.2) ortalama 2m civarında olan, kızılımsı bej renkteki yer karosu kilidir. İnce taneli, az kumlu ve kısmen yumuşaktır. Tabaka aralarında yer yer kumtaşı merccekleri yerleşmiştir. Kil boyutunda kaolinit minerali başlıca bileşendir. Mika (muskovit ve/veya illit) daha az oranda kaolinit mineraline eşlik eder. Kil olmayan bileşenler, başlıca % 60 oranında farklı boyutlarda kuvars, % 25 oranında magmatik ve metamorfik kökenli kayaç parçaları (özellikle metamorfik gıst ve kuvarsit), % 5-7 opak mineraller (limonit ve hematit), % 1-2 ortoz ve tali oranda altera olmuş muskovit, kloritleşmiş amfibol ve biyotittir. Kayaç parçalarının, kuvars tanelerinin özellikle heterojen ve köşeli olması taşınan malzemenin ani sellenmeye maruz kaldığını ve çok kısa mesafeden taşındığını gösteren belirteçlerdir. Yer karosu kili olarak nitelendirilen bu kil, istifteki diğer kilerden farklı bir kimyasal bileşim sunması dikkat çekicidir. Çünkü kimyasal analiz sonucu % 8.10 A.K., % 56.49 SiO_2 , % 56.49, % 21.92 Al_2O_3 ve % 7.89 Fe_2O_3 bileşimindedir. Özellikle demir içeriğinin yüksek olması üretim esnasında lekeli pişmelere neden olabilir, bu nedenle daha iyi bir homojenizasyon ve çok ince öğütülerek kullanılması şartını gerektirir. Ayrıca yer karosu kilinde dikkat edilmesi gereken bir unsurda toprak örtünün hemen altında olmasıdır. Bu nedenle üretimde gerek toprak örtüye, gerekse kumtaşı mercceklerine dikkat edilmelidir. Söz konusu olan kilin çalışma alanındaki görünür + muhtemel rezervi ise 18121 tondur.

BÖLÜM 5. ÇALIŞMA ALANLARINDAKİ KİLLERİN LABORATUVAR İNCELEMELERİ

Killerde aranan teknolojik özellikler killerin kullanıldığı endüstri dallarına göre değişmektedir. Bu nedenle bu çalışmada incelenmesi amaçlanan Kılıçlı-Kirazlı-yatak tepe mevki ve Yakacık Alan mevki killlerine, özellikle seramik endüstrisinde uygulanan bir dizi kimyasal, mineralojik ve fiziksel deney uygulanmıştır. Bu deneysel çalışmalardan, dilatometre deneyi dahil olmak üzere tüm fiziksel incelemeler KALEMADENCİLİK Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş.'de, diferansiyel termik analiz ve kimyasal deneyler ÇANAKKALE Seramik A.Ş.'de, X-ışınları difraksiyon analizi TÜBİTAK ve Üniversite laboratuvarımızda gerçekleştirilmiştir.

5.1. Numune Hazırlanması

Laboratuvara gelen numunede ilk aranması gereken özellik, analize alınacak kısmın hammaddenin tamamının iyi bir temsilcisi olup, olmadığıdır. Aksi halde analiz sonuçları doğru değerlerinden uzak kalır. Bu sebeple bu çalışmada, hammadde stoklarından belirli aralıklarla değişik yerlerden numune alınmıştır. Alınan numune genellikle iri parçalar halinde olduğu için çeneli kırıcıdan (Şekil 5.1) geçirilerek 3-5 mm boyutuna getirilir. Kırılıp, ufalanan, numune daha sonra homojenleştirilerek, konileme-dörtleme metodu ile azaltılıp 5 kg'lık deney numunesi haline getirilir. Bu işlem yapıldıktan numunenin bir kısmı (~1 kg) şahit numune olarak arşivlenirken geri kalan malzemeye kimyasal, mineralojik ve fiziksel deneylere geçilir.



ŞEKİL: 5.1. a)-Çeneli Kırıcı, b)-Merdaneli Kırıcı, c)- "Retsch GmbH SK 1" Model Öğütücü

5.2. Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

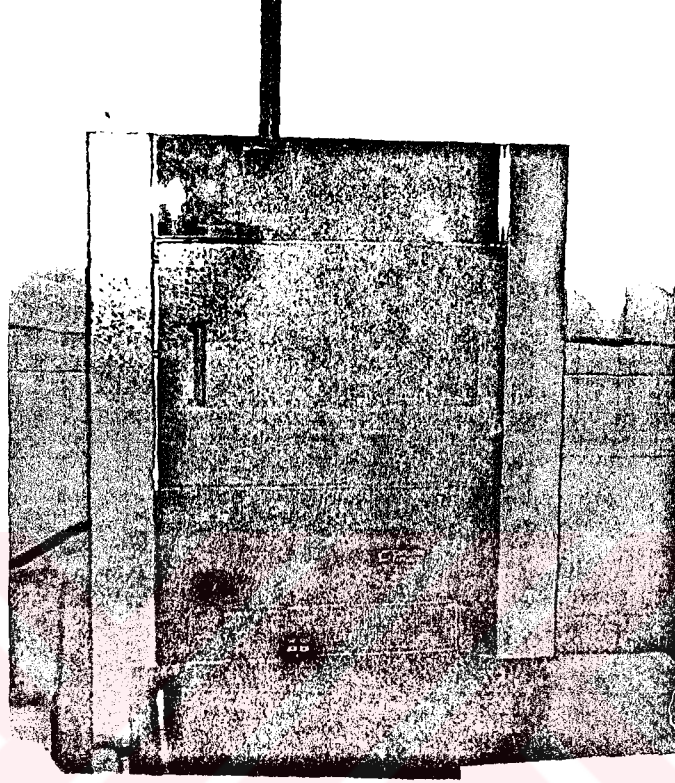
Kimyasal analiz sonuçları kil numunelerinin mineralojik bileşimi, birincil minerallerin miktarı ve kil numunelerinde bulunan diğer minerallerin doğası, miktarı hakkında bilgi verdiğiinden önemlidir (Olphen ve Fripiat, 1979).

Analize geçmeden önce kırma işlemi yapılmış kilin yeterince toz haline getirilmesi gerekmektedir. Bu sebeple killeri pulverizatörde (Şekil 5.2) öğütüldükten sonra 212µm'dan geçecek şekilde hazırlanır. Daha sonra 110±5°C'da kurutulmasıyla bünyesinde bulunan nemden uzaklaştırılır. Kuruyan malzemeden 50 gramı kimyasal analiz, 50 gramı ise fırın tecrübesi (pişme deneyi) için ayrılır.



ŞEKİL: 5.2. "Retsch" Marka Pulverizatör (Öğütücü)
Cihazı

Fırın tecrübesinde kullanılacak malzeme seramik kapsüllere sıkı bir şekilde bastırılarak yerleştirilir. Bu kapsüller "Carbolite" marka fırında (Şekil 5.3) 1300°C 'de 1 saat süre ile pişirilir. Amaç, kil malzemesinin pişme sonrasında meydana gelecek olan değişikliklerinin makro gözlemlerinin yapılmasıdır.



ŞEKİL: 5.3. "Carbolite" Marka Fırın Cihazı

Yapılan makro gözlemleri sonucu ise, Şile killерinden 2.1 ve 2.8'in sarımsı bej, 2.3 beyaz, 2.4 kahverengimsi bej, 2.5-2.6 ve 2.7'nin bej renkte piştiği, Söğüt-killерinden A-241-Y kırmızı kahverengi, A-241-F grimsi bej A-241-D açık yeşilimsi beyaz ve A-241-K'nın ise bejimsi beyaz renk ve piştiği saptanmıştır. Ayrıca Şile killерinin Söğüt killерine göre daha fazla küçülmeye uğradığı gözlenmiştir. Özellikle çatlaklı bir yüzeye sahip olan 2.3 ve 2.8 killeri en fazla küçülmeyi gösterirken, A-241-K kilisi ise en az küçülmeyi gösteren numunedir. 2.3 ve 2.8'nin küçülme miktarının yüksek olması hammaddedeki ateş kaybının yüksek olduğunu gösterir. Bu küçülmelerden 2.3 kilindeki Al_2O_3 miktarının, 2.8 kilinde ise organik

madde ve sülfat miktarlarının yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Hatta 2.8 kilinin yüzeyinde görülen siyah noktalar sülfat kirlenmesinin bir göstergesi olabilir. A-241-K kilinde küçülmenin az olması hammaddeki kil olmayan mineral (serbest silis) içeriğinin fazla olmasının bir belirtisidir. Ayrıca Şile killlerinden 2.4 ve Söğüt killlerinden A-241-Y kilinin pişme renginin diğer killere göre daha kahverengimsi tonlardadır. Bu durum 2.4 ve A-241-Y killerinin özellikle demir oranının yüksek olabileceğini gösterir.

Yukarıda bahsedilen pişme deneyinden sonra killeri, kimya laboratuvarında yaş kimyasal analiz işlemlerine alınır. Bu işlemlerin dayandığı üç temel yöntem vardır.

- i)- Ateş kaybı,
- ii)- Eritiş yapmayla " $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{CaO}, \text{MgO}$ " tayinleri,
- iii)- Alkalilerin tayinidir.

Ateş Kaybı:

Kurutulmuş numuneden 1 gr sabit tartıma getirilmiş ve tartımı alınmış platin kroze alınır. Kapaksız olarak elektrikli fırına konur, fırın 1000°C 'de bekletilir. Desikatöre alınır ve soğuduktan sonra tartılır. Aradaki fark ateş kaybını verir ve ateş kaybı % olarak aşağıdaki formüle göre verilir.

$$\% \text{ A.K} = \frac{\text{Kurutulmuş Numune} - 1000^\circ\text{C'de Yakılmış Numune Ağırlığı}}{\text{Ağırlığı}} \times 100$$

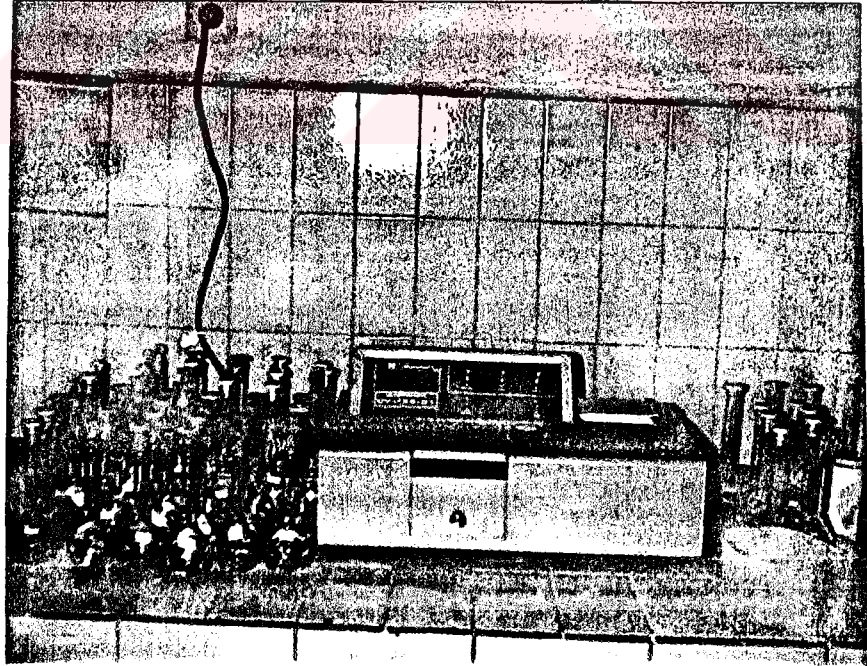
Kurutulmuş Numune Ağırlığı

Eritiş Yapmayla Elementlerin Tayini:

1 gr numuneden eritiş alınır. Eritiş için Na_2CO_3 - KNO_3 karışımı kullanılmıştır. 1 gece kum banyosunda bekletilir. Kuru kütle asitli suyla yıkanır. Çözünmeyen

kısım su ile yıkanıp krezeller ile kurutulur. Kuruyan çökelek ocakda yakılarak, 1000°C'deki fırında 1 saat tutulur. Çıkan çökelek tartılır. Daha sonra üzerine HF ile bir kaç damla H_2SO_4 ilave edilip fırına konur ve tartıldığında sadece SiO_2 miktarı hesaplanır.

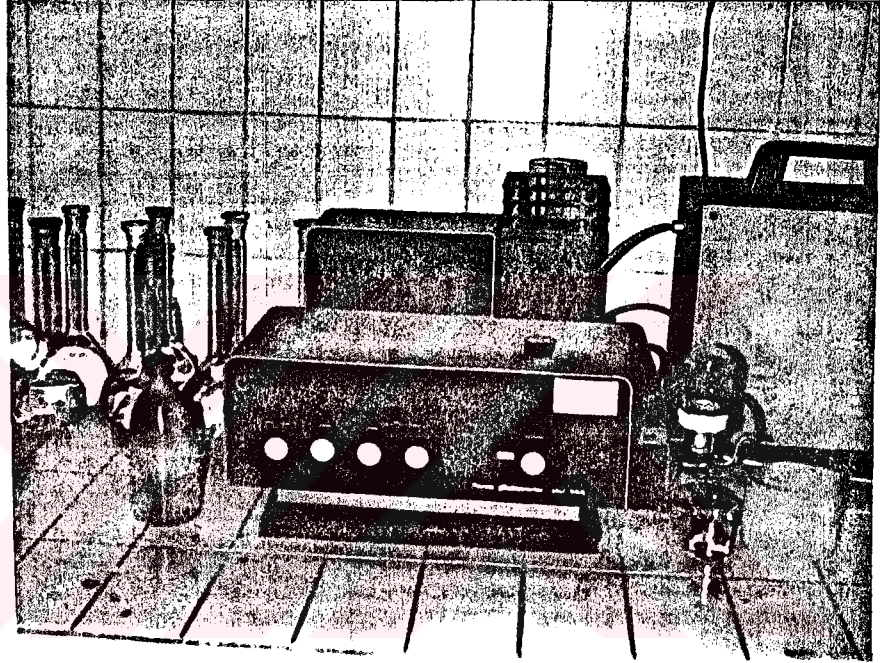
Hazırlanan eritişten ise çözülen kısım olan Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO tayinleri yapılır. Bunun için süzöntü buharlaştırılıp 500 cc'ye tamamlanır. Bu çözeltiden 100 cc alınıp R_2O_3 grubu (Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3) çöktürülür. Süzülerek ayrıldıktan sonra 1 saat 1000°C'de kızdırılır. Ayrıca çözeltiden CaO ve MgO tayinleri yapılır. CaO ve MgO EDTA ile titre edilerek tespit edilir. Fe_2O_3 ve TiO_2 miktarı ise kalorimetrik olarak spektrofotometre cihazı (Şekil 5.4) ile bulunur. Aynı çözeltiden 100 cc alınarak bu sefer $BaCl_2$ ile SO_4 $BaSO_4$ olarak çöktürülür. 1 gece bekledikten sonra 800°C'de fırında yakılır ve tartımı yapılarak SO_4 miktarı bulunur.



ŞEKİL: 5.4. Spektrofotometre Cihazı

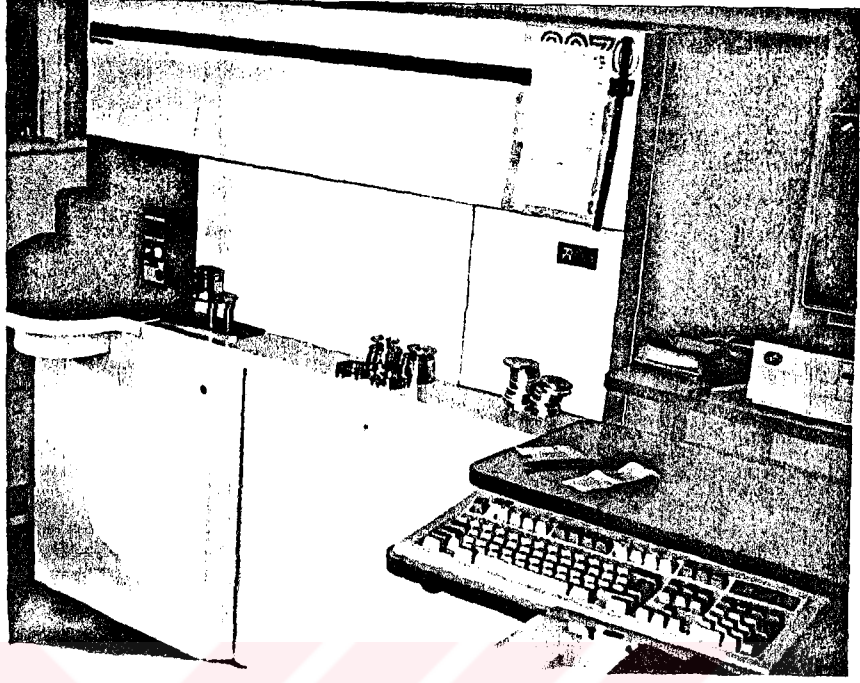
Alkali Tayini:

0.3 gr kuru numune alınır. HF ile uçurulur. Asitli suyla kalıntı yıkanarak çözelti haline getirilir. Fotometrik olarak "Flame photometer elvi 655" model cihazda (Şekil 5.5) Na_2O ve K_2O miktarı tayin edilir.

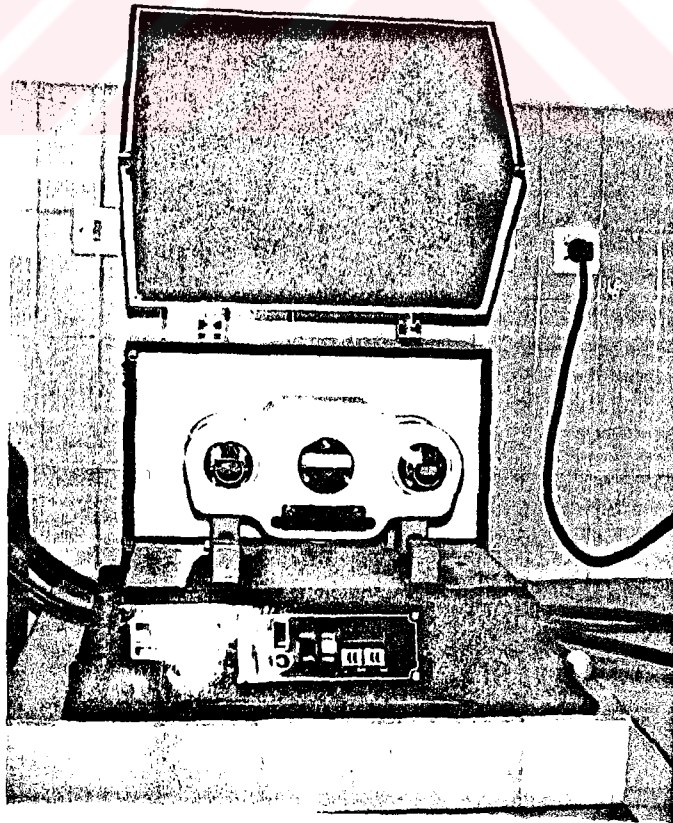


ŞEKİL: 5.5. "Flame Photometer Elvi 655" Model Cihazı

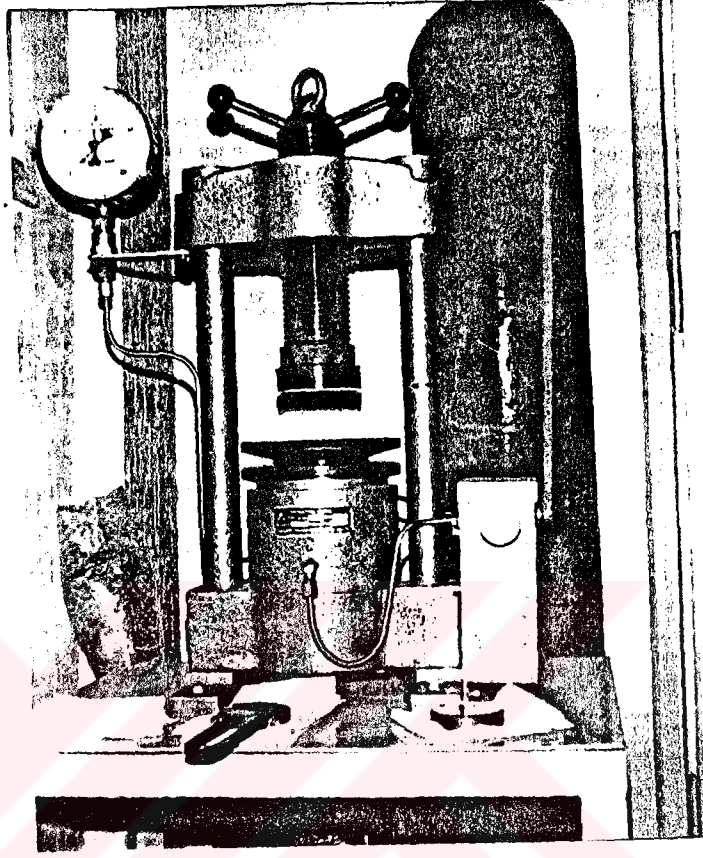
Bu cihazda yaş kimyasal analiz dışında, X-ray floresans cihazında SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 , SO_4 ve CaO oranları tayin edilerek daha sağlıklı bir sonuca gidilmiştir. Bu sistem "Sistem 3270 XRF Spektrometre" model tayin cihazı (Şekil 5.6), "Heiko Sampel Mill TI-100" model öğütücü-karıştırıcı (Şekil 5.7). "Briaueting Press" marka numune presi (Şekil 5.8) ve bilgisayar kısımlardan oluşmaktadır.



ŞEKİL: 5.6. "Sistem 3270 XRF Spektrometre" Model
Tayin Cihazı



ŞEKİL: 5.7. "Heiko Sample Mill TI-100" Model Öğütücü
Karıştırıcı Cihazı

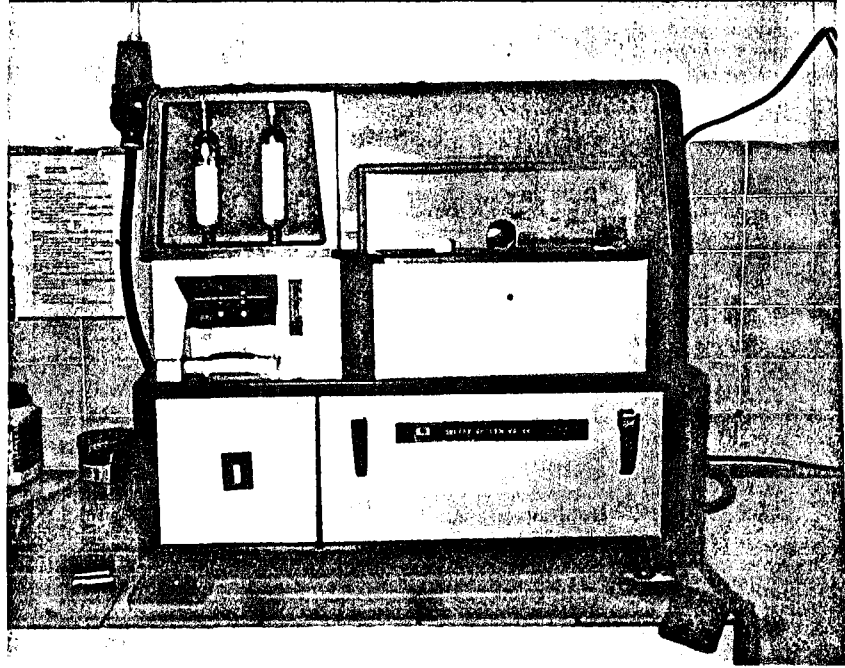


ŞEKİL: 5.8. "Briaveting Press" Marka Numune Presleme Cihazı

Ayrıca SO_4 miktarının tayininde kullanılan bir başka çalışmada "SÜlfür Determinatör S:32" model tayin cihazında yapılmıştır (Şekil 5.9).

Fırın, kaydedici ve iki tüpten (anhdronne tubes) oluşan SO_4 tayin cihazı daha çok kömür ve kil analizlerinde kullanılmaktadır.

İlk önce analizde kullanılacak öğütülmüş numune (0,2-0,4 gr) özel hazırlanmış kuvvet şeklindeki kaplara yerleştirilir. Üzerinenede toz haldeki vanadyum oksit numune üzerine ilave edilir ve fırına konur. Fırında 2600 fahrenheit sıcaklıkta pişer ve numunenin SO_4 miktarı kaydediciden okunur.



ŞEKİL: 5.9. "SÜlfür Determinatör S:32"Model Tayin Cihazı

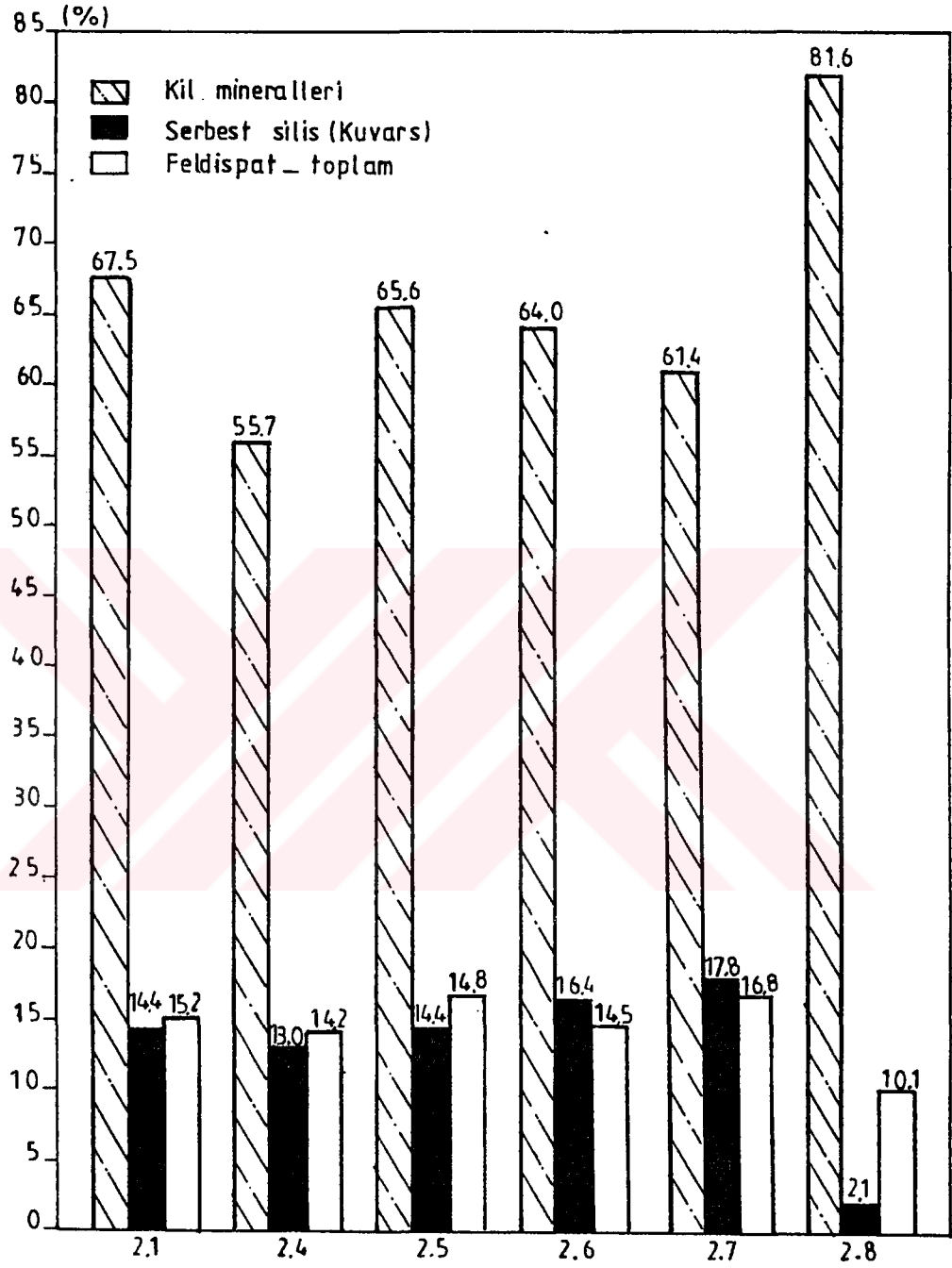
Yapılan bu çalışmada elde edilen Kılıçlı-Kirazlıyatak tepe ve Yakacık-Alan mevki killерinin tam kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir. Ancak kimyasal analiz hammadde içerisindeki metal oksitlerin miktarlarını verir. Fakat bu, metal oksidin mineralojik olarak nasıl bulunduğunu açıkça göstermez. Kimyasal analizden başka hammadde içerisinde onu teşkil eden sodyum, potasyum feldispatların, kil minerallerinin ve serbest kuvarsın da bilinmesi gereklidir. Bunun için rasyonel faktörlerden, ve kimyasal analizdeki Na_2O , K_2O , Al_2O_3 ve SiO_2 miktarlarından faydalanılarak feldispatları, kil mineralleri ve serbest kuvars, hesaplanmıştır (Tanışan ve Mete, 1986). Şekil 5.10 ve 5.11'de çalışma alanlarındaki bu killерin rasyonel analiz sonuçları verilmiştir.

TABLO: 5.1. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepesi Mevki Killerinin Tam Kimyasal Analiz Sonuçlarının % Değerleri

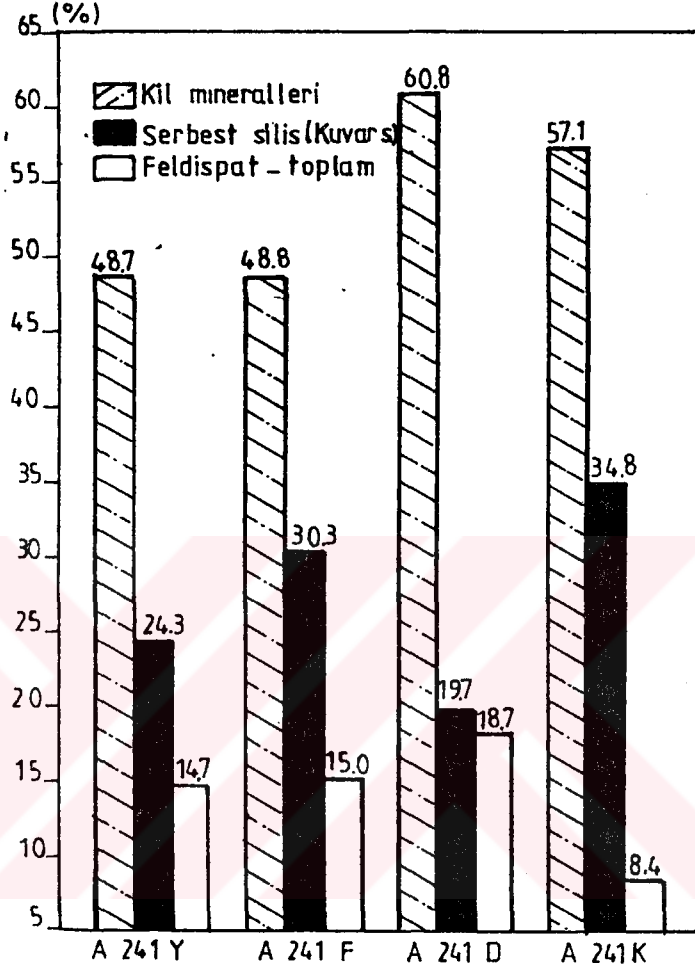
Numune No	A.K.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄
2.1	8.49	55.67	29.46	0.52	2.56	0.12	0.68	0.16	2.34	0.25
2.3	20.13	30.16	47.15	0.55	1.10	0.45	0.16	0.24	0.06	0.30
2.4	7.40	61.35	24.62	0.44	2.74	0.34	0.81	0.22	2.08	0.32
2.5	8.54	55.80	29.00	0.41	2.47	0.22	0.81	0.20	2.55	0.26
2.6	8.41	56.63	28.23	0.48	2.68	0.12	0.81	0.18	2.46	0.10
2.7	8.35	57.31	27.34	0.64	2.48	0.27	0.88	0.27	2.46	0.20
2.8	12.58	46.71	34.13	0.62	3.03	0.22	1.12	0.30	1.29	0.60
2.9	12.59	48.35	30.40	0.77	5.60	0.80	1.41	0.04	0.04	0.52

TABLO: 5.2. Yakacık-Alan Mevki Killerinin Tam Kimyasal Analiz Sonuçlarının % Değerleri

Numune No	A.K.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄
A-241-Y	8.10	56.49	21.92	0.73	7.89	1.03	1.52	0.27	2.10	0.25
A-241-F	6.52	62.75	24.04	0.57	2.34	0.20	1.14	0.27	2.16	0.25
A-241-D	6.81	60.24	27.47	0.56	0.84	0.14	0.89	0.27	2.78	0.14
A-241-K	6.33	66.95	24.13	0.36	0.54	0.13	0.25	0.27	1.04	0.20

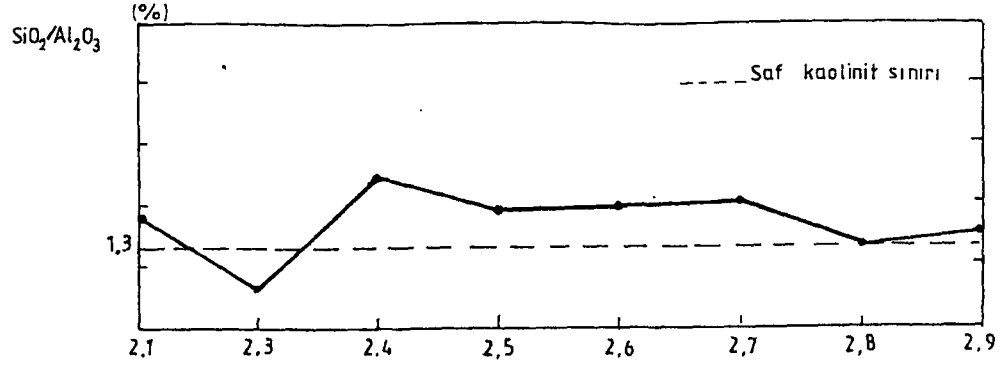


ŞEKİL: 5.10. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Killeri-nin Rasyonel Analiz Sonuçları

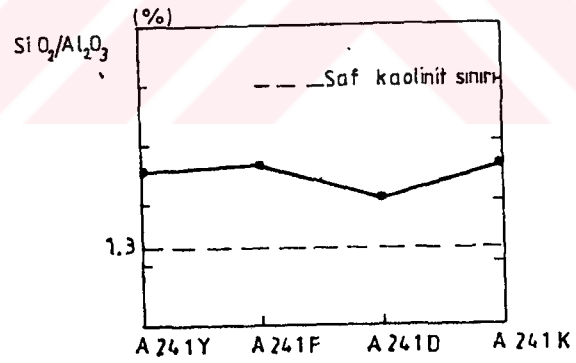


ŞEKİL: 5.11. Yakacık-Alan Mevki Killерinin Rasyonel Analiz Sonuçları

Killerin kimyasal analiz sonuçlarına göre ise saf kaolinitlerin bileşenlerinin analizlerle tespit edilen yüzdeleri incelenerek numuneden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak kil mineralleri tayin edilebilir. (Bölüm 2.5). Çünkü saf kaolinit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.3$ civarındadır. Bu orandan daha küçük değerler numunenin gipsit ve benzer alüminyum oksitler, daha büyük değerler ise diğer killeri ve serbest kuvarsın varlığını ifade eder (Erdoğan, 1989). Bu sebeple kil minerallerinin tespiti için her numunenin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlamaları yapılmış ve Şekil 5.12 ile 5.13' de grafiksel olarak gösterilmiştir.



ŞEKİL: 5.12. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Killeri-
nin SiO₂/Al₂O₃ Oranlarının Grafiği



ŞEKİL: 5.13. Yakacık-Alan Mevki Killeri-
nin SiO₂/Al₂O₃ Oranlarının Grafiği

Yukarıda bahsedildiği gibi mineralojik açıdan incelenen örneklerin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları neticesinde killerin saf kaolinit olmadığı Şekil 5.12 ve 5.13'de açıkça görülmektedir. Bu nedenle 2.3 nolu örneğin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 0.63 olması, gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) mineralinin varlığını gösterir. Gibsit mineralinin oluşumu ise aşağıda özetlenen reaksiyonlarda ifade edildiği gibidir.

Feldispatların bozuşması, bazik katyonların yıkanması ve drenajlı kaolinit oluşumunu sonuçlandırır. Uzun sürede yüksek derecede yıkanma ise alterasyonun boksitleşme aşamasına ulaşmasını sağlar. Bu aşamada, profillerde sulu ortam ve 70°C 'ye kadar olan yüzeysel koşullarda duraylı olan gibsit mineralini oluşturur. Bu mineralin oluşumu, doğrudan doğruya feldispatların bozuşması ve/veya daha önce oluşan kaolinitin desilikasyonu ile silisin ortamdan uzaklaştırılması sonucudur. Böylece çözünürlüğü silisten daha az olan alüminyum, hidroksit biçiminde reorganize olarak zenginleşmiştir (Yeniyol, 1984). Bundan ötürü 2.3 kilinin % 47.15 olan Al_2O_3 değeri yüksek, %30.16 olan SiO_2 değeri ise düşüktür. MgO , Na_2O ve K_2O yüzdeleri de diğer killere göre çok düşmüştür. Çünkü alterasyon sürecindeki yüksek yıkanma nedeniyle bu kildeki alkali oksit içeriği de düşmüştür. Ancak alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu belirli bir miktarın üzerinde ise illit veya mikanın varlığını gösterir. Magnezyumun varlığı da montmorillonitin oluşumuna yol açar. Bu sebeple diğer killerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 1.3'den büyük olması, ayrıca K_2O ve MgO oranının artması killerin kaolinit mineralinin yanısıra illit (veya mika), montmorillonit ve kil olmayan serbest kuvarsın varlığını ifade eder. Bu bilgilerin ışığı altında Tablo 5.1 ve 5.2'deki K_2O oranları incelendiğinde, 2.4 nolu örneğin % 2.55 ve A-241-D nolu örneğin % 2.78 olması illit içeriklerinin diğer killere göre daha fazla olabileceğini gösterir. Buna karşın K_2O oranı % 1.29 olan 2.8 ve %1.04 olan A-241-K killlerinde ise illitin eser halde bulunacağını gösterir. MgO oranının 2.8, 2.9, A-241-Y, A-241-F

killerinde yüksek olması ise montmorillonitin varlığı ile ilgilidir.

Tablo 5.1,5.2 incelendiğinde SiO_2 oranının Şile kilerinde % 30.16-61.35, Söğüt kilerinde % 56.49-66.95 arasında değiştiği görülmektedir. Hatta bu farklılık Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'deki rasyonel analiz sonuçlarında daha rahat izlenebilmektedir. Özellikle A-241-K kilinin silisce zengin ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 (=2.77)$ oranının bir hayli yüksek olması bu hammaddenin kaolinit ve kuvars karışımı olduğunu gösterir (Bölüm 2.1.2).

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, ateş kaybının (A.K) Şile kil örneklerinde % 7.40-20.13, Söğüt kilerinde %6.33-8.10 arasında değiştiği gözlenmektedir. Ateş kaybının yüksek olması, pişme deneyinde bahsedildiği gibi kilin Al_2O_3 ve organik madde miktarı ile ilgilidir. Bu sebeple 2.3 nolu kilin ateş kaybının yüksek olması Al_2O_3 içeriğine, 2.8 kilinin ise yüksek Al_2O_3 miktarının yanı sıra, yüksek organik madde ($\text{SO}_4 = \%0.60$) miktarına bağlı olduğu söylenebilir. Ayrıca Tablo 5.1 ve 5.2 incelendiğinde ateş kayıpları ile SiO_2 oranları arasında matematiksel bir ilişki olduğu görülmektedir. Örneğin A-241-K kilinde, artan SiO_2 oranına karşılık ateş kaybı azalmaktadır. Ancak ateş kayıplarıyla SiO_2 ve Al_2O_3 arasında matematiksel bir ifade bulunmasına karşın alkali oksitlerle ($\text{CaO}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$) arasında herhangi bir matematiksel ifade bulunamamıştır.

Killerin tam kimyasal ve rasyonel analizlerin yapılması jeolojik ve mineralojik bilgilerden başka, gerek seramik sanayi, gerek kilerin kullanıldığı alanlar bakımından kilin özelliklerinin belirtilmesi için çok önemlidir. Bu sebeple, yapılan kimyasal analizlerde başlıca iki esas elementi olan silis ve alüminyumun bilinmesinin yanı sıra kil içersinde bulunan ve saflığını bozan katılımlarında bulunması pratik olarak çok yararlıdır. Örneğin bir numunede toplam silis miktarı ne kadar az, alüminyum miktarı ne kadar yüksek olursa kil o kadar plastik olur ve

işlenmesi için o kadar fazla su gerektirir. Bu durumda Tablo 5.1 ve 5.2 incelendiğinde 2.8 nolu kilin diğer kil-lere göre daha plastik olduğu söylenebilir. Şekil 5.12 deki rasyonel analiz sonuçlarında da % 81.6 kil mineral-leri oranı ile en yüksek oranda, % 2.1 serbest silis (ku-vars) ve % 10.1 feldispat oranları ile en düşük değerde olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlar 2.8 kilindeki kil bo-yutundaki ince malzeme içeriğinin çok yüksek, kuvars ve feldispat içeriğinin düşük olması kile plastik özelliği ile birlikte yüksek kırılma mukavemeti kazandırdığı söy-lenebilir. Ayrıca alüminyum bileşikleri kilin erime nok-tasını yükseltir ve kilin refrakterliğini olumlu yönde etkiler. Şile killlerinden alüminası çok yüksek, silis oranı düşük olan bir başka kilde 2.3 nolu örnektir. Bu kilin Al_2O_3 oranının oldukça yüksek (% 47.15), SiO_2 oranının düşük (% 30.16) olması ise bu kile refrakter özellik kazandırmıştır. Ancak refrakter malzemenin kul-lanıldığı endüstri dallarında killeri pişme sonrasındaki kimyasal analiz sonuçlarına göre değerlendirilirler.

Kilin pişme sonrası bileşimlerinin % değerleri de aşağıdaki Tablo 5.3'de verilmiştir. Bunun

TABLO: 5.3. 2.3 Nolu Kilin Pişme Sonrası Bileşimlerinin % Değerleri

Numune No	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
2.3	37.76	59.03	0.68	1.37	0.56	0.20	0.30	0.07

için bu çalışmada 2.3 nolu kilin yaş kimyasal analizdeki oksit değerlerinden faydalanılarak pişmiş analizi aşğıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Pişme Sonrası Bileşimi} = \frac{\% \text{ Oksit Değeri}}{100 - \text{Kızdırma Kaybı}} \times 100$$

Refrakter killerde, alüminyum oksit, kilin refrakterliğini artıran, silis, demir, kalsiyum, alkali ve titan bileşikleri ise azaltan unsurlardır. Bu sebeple Tablo 5.3 de 2.3 nolu kili incelerken bu unsurlar gözönünde bulundurulduğunda, alüminyum oksit oranının yüksek olması, ayrıca silis oranının alüminyum oksitten, demirin % 3'den ve alkali oksitlerin, kalsiyum titan bileşiklerinin % 1'den düşük olması kilin refrakterliğini arttırıcı unsurlardır. Ancak killerde ateş kaybının % 15'den daha fazla olması refrakterliği azaltıcı bir unsurdur (Yürk ve çalışma ark.,1980). Ateş kaybının normalin üzerinde bulunması killerin karbonat, organik madde veya montmorillonit ihtiva etmelerinin bir göstergesidir. Bu durumda 2.3 nolu kilin ateş kaybının yüksek olmasının nedeni araştırıldığında, kilin saçılmış taneler halinde rastlanan, % 1.37 oranındaki demir karbonat (siderit) içeriğine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır (Bölüm 3.9).

Şile bölgesindeki diğer örneklerin demirli bileşiklerini incelendiğinde % 2.47-5.60, Söğüt killlerinde de %0.5-7.89 arasında değiştiği gözlenmiştir. Demir bileşikleri, bulunduğu oranın fazlalığına göre sözü edilen killerin refrakterliğini çokça düşürdüğü gibi kilin pişme renginde tesir ettiği görülmüştür. İnceleme alanlarına ait numunelerin 1300°C'deki pişme renklerine bakıldığında genellikle bej, sarımsı, kahverengimsi renkte olduğu, refrakter nitelikte olan kilin ise beyazımsı olarak piştiği gözlenmiştir.

Renklerdeki bu değişiklik genellikle kilin içerdiği hema-
tit ve limonit mineral kirlenmeleriyle ilgilidir. Çünkü
2.4 kili hematit minerali içermesi nedeniyle kahverengimsi
bej renkte pişerken, 2.6 kili ise limonit minerali iğerme-
si nedeniyle sarımsı beyaz renkte piştiği görülür. Ancak
kil sahasında mevcut olan 2.8 kilinde, diğer killerden
farklı bir demir mineral iğeriği söz konusudur. Çünkü sülfat
oranının yüksek olması ve pişme deneyi (fırın tecrübe-
si) sonucu yüzeyinde belirlen siyah noktaların varlığı,
pritten (FeS_2) gelen sülfat kirlenmesinin bir neticesi o-
larak düşünölmektedir (Bölüm-2.5).

Netice itibariyle söz konusu killerde, yukarıda bah-
sedildiği gibi gerek Fe_2O_3 gerekse A.K., Al_2O_3 , SiO_2 oran-
ları açısından farklılıklar gözlenmiştir. Bu durumda Şile
killerin seramik bağlama ve refrakter özelliğe sahip deği-
şik kullanım özellikleri içerdikleri söylenebilir. Çünkü
2.3 kili yüksek alüminyum, düşük silis, demir, kalsiyum,
alkali ve titan oranları ile refrakter özelliği sunar.
2.8 kilinde ise yüksek kil mineralleri oranı, düşük serbest
silis ve feldispat oranları kilin plastik özelliğini ve
kırılma mukavemetini artırır. Bu özellikler 2.8 kiline
bağlama niteliği kazandırmıştır, ancak diğer taraftan kuru
mukavemetinin, çok yüksek olması ve yüksek demir (% 3.03)
içermesi nedeniyle seramik sanayide kullanma şansında dü-
şürmüştür. 2.1, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 killlerinde de ateş
kaybının % 7.40-8.54, SiO_2 'nin % 55.67-61.35, Al_2O_3 'ün
% 24.62-29.46 arasında olması kile seramik niteliği kazan-
dırmıştır. Ayrıca seramik sanayinde killerde TiO_2 , CaO,
MgO, K_2O , Na_2O ve SO_4 bileşimleri için uyulması gereken mak-
simum sınırlar, TiO_2 % 1.0 , CaO % 1.0, Mg % 0.75, K_2O
% 2.50, Na_2O % 0.50, SO_4 % 0.50 olarak 1977'de D.P.T.
"Metal Dışı Hammaddeler" yayınında verilmiş. Bu sebeple 2.1,
2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 killlerinin Tablo 5.1 'de TiO_2 , CaO, MgO,
 K_2O , Na_2O ve SO_4 oranları bu sınırlar altında kalması da
seramik kalitesindeki killeri olduğunun bir başka gösterge-
sidir. Ancak saha içi killlerinin, genellikle kimyasal

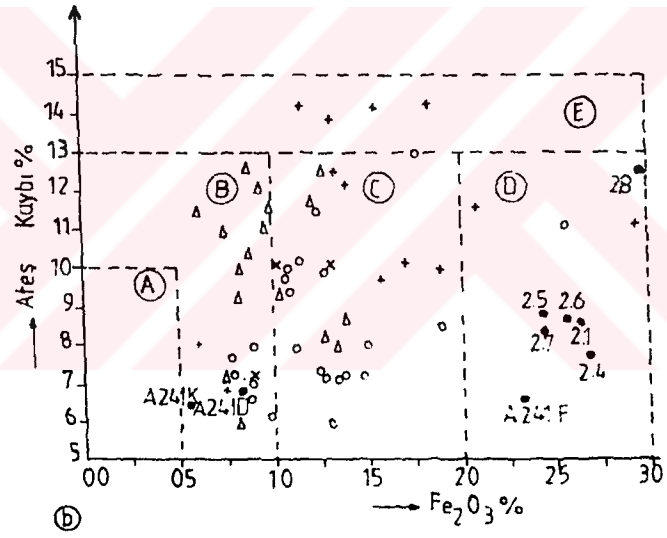
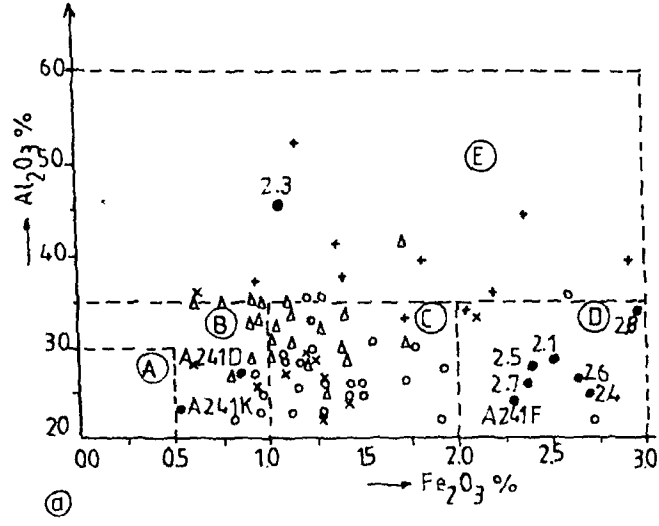
yapılarında yaklaşık % 2.5-3 arasındaki bir değerde Fe_2O_3 bulundurması, yukarıda da belirtildiği gibi seramik sanayinde kullanılmalarını güçleştirmektedir. Bağlama ve seramik killeriindeki demir katılımlarının son derece ince taneli olması halinde demir oranının istenen limitlere düşürülmesi oldukça zor gerçekleştirilmektedir. Fakat çeşitli yöntemlerle yapılan zenginleştirme çalışmaları ile istenen bu limitler sağlanarak bölgeden çıkartılan killeri seramik sektöründe kullanılabilir.

Bu çalışmada, seramik, bağlama ve refrakter kil kalitesinde olan Şile kil sahasındaki örnekleri, belli başlı kil üretici ülkelerin spesifikasyonları ile de kalite açısından mertebe karşılaştırımı da yapılmıştır (Şekil 5.14 a ve b).

TABLO: 5.4. Şile ve Söğüt Bölgesindeki Örneklerin Kil Kalitelerinin Grafikselleştirilmesi ve Bazı Ülke Spesifikasyonları ile Mertebe Karşılaştırılmasında Kullanılan Genel İşaretler

GENEL İŞARETLER

- Ⓐ İnce seramik killeri
 - Ⓑ Kaba seramik killeri
 - Ⓒ Düşük demir oksit içeren "bağlayıcı killeri"
 - Ⓓ Yüksek demir oksit içeren "bağlayıcı killeri"
 - Ⓔ Refrakter killeri
 - * ABD bağlayıcı + seramik killeri
 - * İngiltere bağlayıcı killeri
 - * Almanya bağlayıcı killeri
 - * Şile ve Söğüt bölgesi killeri
-



ŞEKİL: 5.14. Şile ve Söğüt Bölgesindeki Örneklerin Kıl Kalitelerinin Grafikselleştirilmesi ve Bazı Ülke Spesifikasyonları ile Merteye Karşılaştırılması

Şekil ayrıntılı olarak incelendiğinde, gerek Fe_2O_3 - Al_2O_3 gerekse Fe_2O_3 -ateş kaybı oranları açısından, diğer kil üretici ülke spesifikasyonları ile merteye yakınsaklığı içinde olduğu açıkça gözlenmiştir. Özellikle inceleme sahası killерinin % 20-35 Al_2O_3 oranı, diğer ülkelerin seramik-bağlayıcı kil spesifikasyonları ile iyi bir uyum içindedir. Ancak yukarıda seramik nitelikte olarak sınıflandırdığımız killерin % 2-3 mertebesindeki Fe_2O_3 oranı ile yüksek "yüksek demir içerikli bağlayıcı kil" sınıfına girmektedir. Bu durum ise daha öncede bahsedildiği gibi saha içi tuvenen killерin "Zenginleştirme Prosesi" gerekliliğini bir kere daha ortaya koymaktadır. Böylelikle demirli bileşiklerin sebep olduğu pişme rengi ve teknolojik özellikleri üzerindeki olumsuz etkisi ortadan kaldırılabilir. Şile bölgesindeki refrakter kili olarak nitelendirdiğimiz 2.3 kili ise, % 47.15 Al_2O_3 ve % 1.10 Fe_2O_3 oranları ile belli başlı kil üretici ülkelerin refrakter killeriyle eşdeğer kalitede olduğunu, fakat ateş kaybının % 15'den fazla olması refrakterliğini düşürücü bir unsur olduğu söylenebilir (Bulut ve çalışma ark. ,Watson, 1981-1982).

Söğüt Bölgesi killерide Şekil 5.14'deki üretici ülke spesifikasyonları ile karşılaştırıldığında, A-241-K ve A-241-D'nin "kaba seramik kil" A-241-F'nin ise "yüksek demir içerikli bağlayıcı kil" sınıfında yer aldığı görülmektedir. Ancak A-241-Y kilinin yüksek Fe_2O_3 oranı ile bu sınıflamalarda yer almamaktadır. Bu sebeple gerek A-241-F kili gerekse A-241-Y kilindeki yüksek Fe_2O_3 oranları nedeniyle, bu killерde de "zenginleştirme prosesi" uygulanmalıdır. Böylece bu killер seramik sektöründe kullanılabilir.

Ayrıca Şile bölgesindeki Kirazlı Tepe mevki (Kılıçlı) killерinin kimyasal bileşimleri bakımından bölgedeki Kale-Madencilik Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş.'ne ait "Şile Kil Ocağından" üretilen kil-2150 (Yer karosu)ve kil-2160 (Duvar karosu) killeri ile karşılaştırıldığında da aralarında büyük farklar görülmemiştir (Tablo 5.5).

TABLO: 5.5. Kalemadencilik Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic.A.Ş.'nin Şile Kil Ocağından Üretilen Kil Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçlarının % Değerleri (Kalemadencilik A.Ş.,1994).

Numune No	A.K.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Kil-2150	8.9	59.5	25.9	0.6	2.2	0.2	0.6	0.2	1.9
Kil-2160	8.1	58.5	27.4	0.6	2.2	0.3	0.6	0.2	2.1

5.3. Mineralojik Özelliklerinin İncelenmesi

5.3.1. X-Işınları İncelemesi

Bu çalışmada Kılıçlı-Kirazlıyatak tepe mevkiye ait killerin kil fraksiyon ayrımı, Bölüm 2'deki X-ışınları kırınım tekniği konusunda açıklandığı gibi yapılmıştır. Killerin, X-ışınları diyagramlarının elde edilmesinde ise standart prosedür olarak üç difraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Atmosferde kurutularak elde edilen normal difraksiyon paterni, spreyleme yöntemiyle etilen glikol tatbiğiyle elde edilen X-ışını paterni ve 400°C'ye kadar ısıtılmış (60 dakika) numuneden elde edilen X-ışını paterni çıkartılmıştır.

X-ışınlarının difraksiyon paternlerinin çıkartılmasında, Philips marka pw1050-25 X-ışınları difraktometre cihazı kullanılmıştır. Eğrilerin çıkartılmasında 40 Kv ve 20 mA'de CuK α radyasyonu ve Ni filtre kullanılmıştır. $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ dur. Fazlar en şiddetli pik 100 kabul edilerek, pik şiddetlerinin oranlanmasından bulunmuş ve Hanawalt Araştırma kitaplarından yorumlanmıştır. Ayrıca Olphen ve Fripiat'ın karakteristik pikleri ile kıyaslanmıştır(Olphen ve Fripiat,1979).

Şekil 5.15 ile Şekil 5.19 arasında kil numunelerinin normal halde, etilen glikolle doyurulup ve 400°C'de pişirildikten sonra olmak üzere üç durumda çıkartılmış olan X-ışınları diyagramları verilmiştir. Tablo 5.6 ile Tablo 5.10 arasında X-ışınları diyagramlarındaki piklere ait 2θ açısının d mesafeleri verilmiştir. Her numunede, diyagramlardan saptanan piklerin d mesafelerinin ait olduğu mineraller ise ASTM kartlarından saptanarak, Tablo 5.11 verilmiştir.

TABLO: 5.6. 2.1 Kili X-Işını Difraksiyon Verileri

NORMAL			FIRINLI (400°C)		
2θ	dA°	I	2θ	dA°	I
6.80°	12.98	100.00			
8.80°	10.04	100.00	8.60°	10.27	100.00
12.25°	7.21	100.00	11.90°	7.39	100.00
17.75°	4.99	40.00	17.85°	4.96	35.29
24.90°	3.57	82.59	25.00°	3.55	80.00
26.70°	3.33	60.83	26.75	3.32	58.08

TABLO: 5.8. 2.6. Killi X-Işını Difraksiyon Verileri

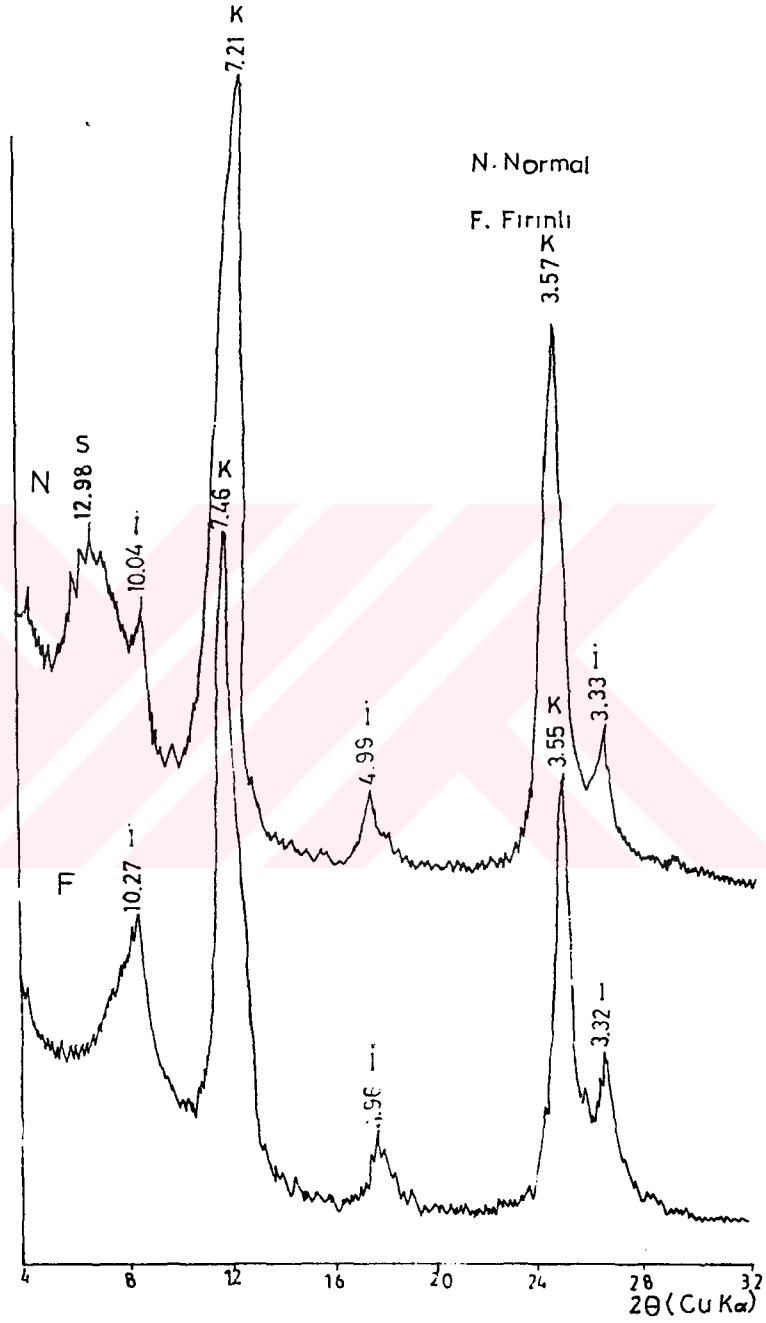
NORMAL			GLİKOLLÜ			FIRINLI(400°C)		
2θ	dA°	I	2θ	dA°	I	2θ	dA°	I
6.20	14.26	100.00	5.70	15.49	100.00			
8.80	10.04	82.71	8.85°	9.98	68.36	8.70°	10.15	75.72
12.20°	7.24	100.00	12.25°	7.22	100.00	12.10°	7.31	100.00
17.80°	4.97	56.79	17.80°	4.97	43.87	17.70°	5.00	44.66
24.85°	3.58	83.95	24.85°	3.58	93.56	24.80°	3.58	96.83
26.70°	3.33	100.00	26.65°	3.32	100.00	26.70°	3.34	100.00
37.70°	2.38	8.23	37.75°	2.38	9.01	37.60°	2.39	7.90
45.50°	1.99	9.87	45.45°	1.99	10.30	45.45°	1.99	12.25
51.10°	1.78	2.88	51.10°	1.78	4.29	51.00°	1.7	3.95

TABLO: 5.9. 2.7. Killi X-Işını Difraksiyon Verileri

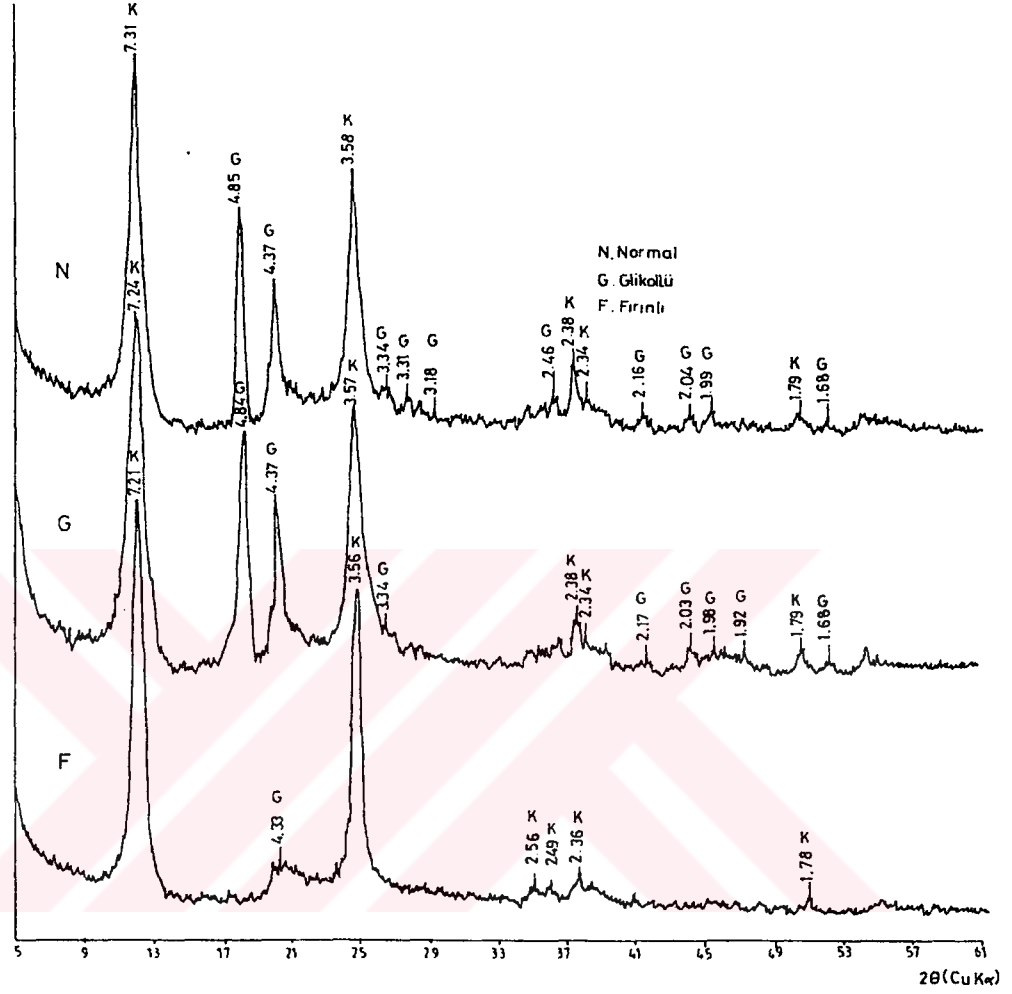
NORMAL		
2θ	dA°	I
5.90°	14.96	100.00
8.80°	10.04	100.00
12.25°	7.21	100.00
17.75°	4.99	48.50
24.85°	3.58	72.72
26.70°	3.33	56.88
37.75°	2.38	12.05

TABLO: 5.10. 2.8 Kili X-Işını Difraksiyon Verileri

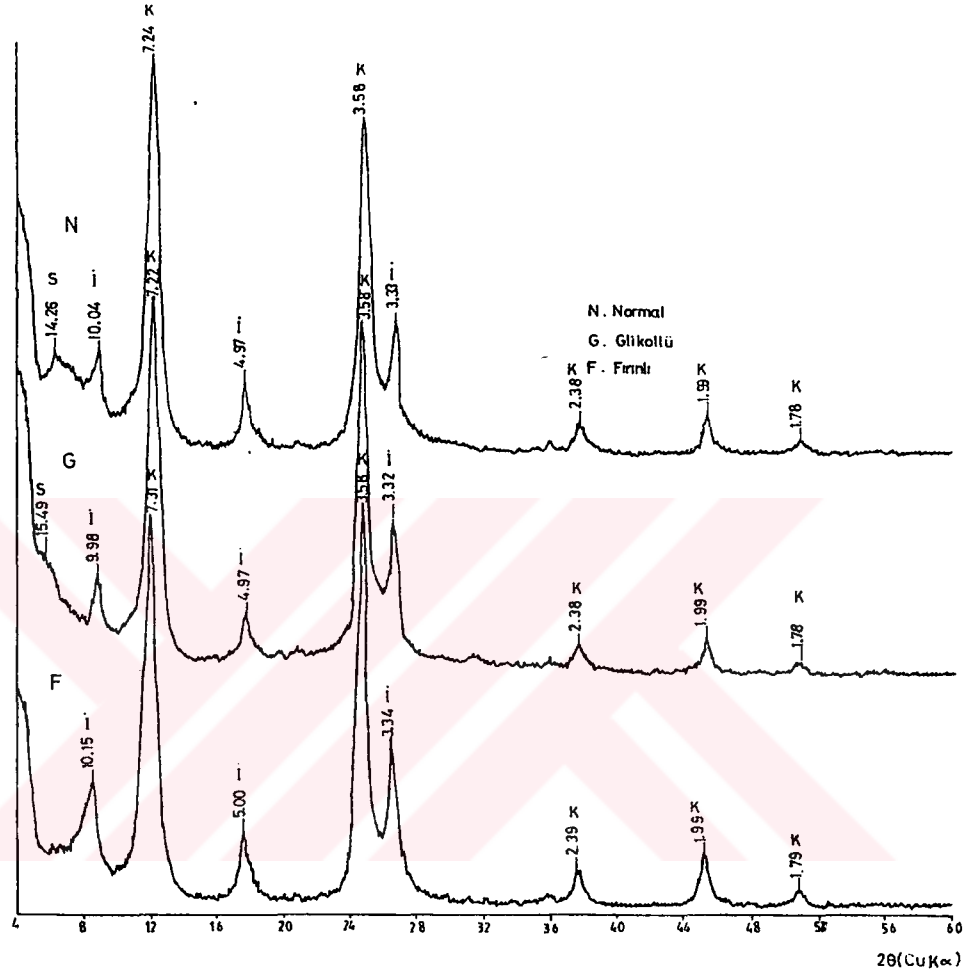
NORMAL				GLİKOLLÜ				FIRINLI (400°C)			
2θ	dA°	I	2θ	dA°	I	2θ	dA°	I	2θ	dA°	I
6.00°	14.71	100.00	5.50°	17.48	100.00						
8.75°	10.09	100.00	8.75°	10.09	85.70				8.75°	10.09	80.00
12.10°	7.24	100.00	12.15°	7.27	100.00				12.25°	7.21	91.48
17.80°	4.97	75.86	17.85°	4.96	47.14				17.90°	4.95	75.86
24.90°	3.57	72.77	24.90°	3.57	82.89				24.90°	3.58	100.00
26.70°	3.33	89.65	26.65°	3.34	100.00				26.70°	3.33	100.00
37.75°	2.38	6.84	37.75°	2.38	11.05				37.75°	2.38	8.14
45.50°	1.99	1.36	45.45°	1.99	3.94				45.50°	1.99	2.22
50.90°	1.79	2.22	50.85°	1.79	5.52				50.95°	1.79	2.96



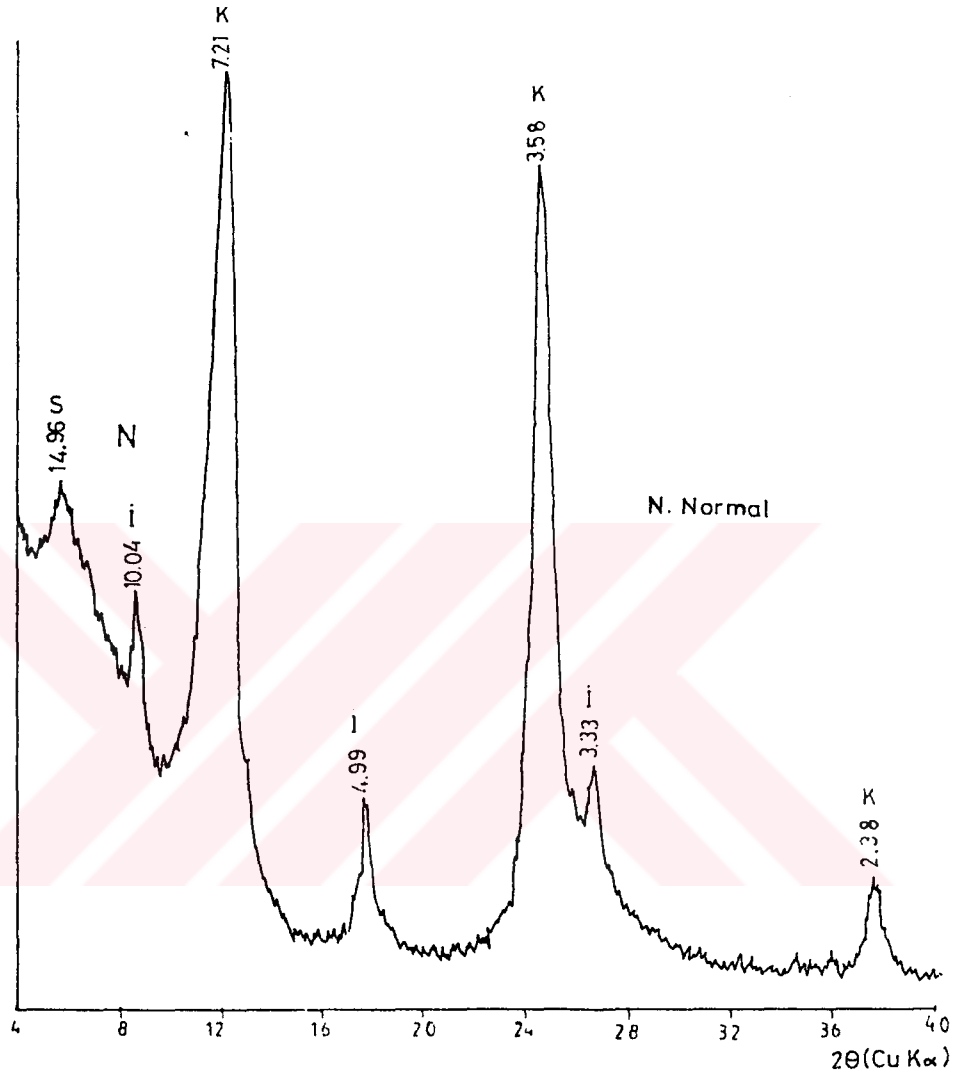
ŞEKİL: 5.15. 2.1 Nolu Kilin X-Işını Diyagramı
(K:Kaolinit, I: İllit, S:Dioktaedral smektit)



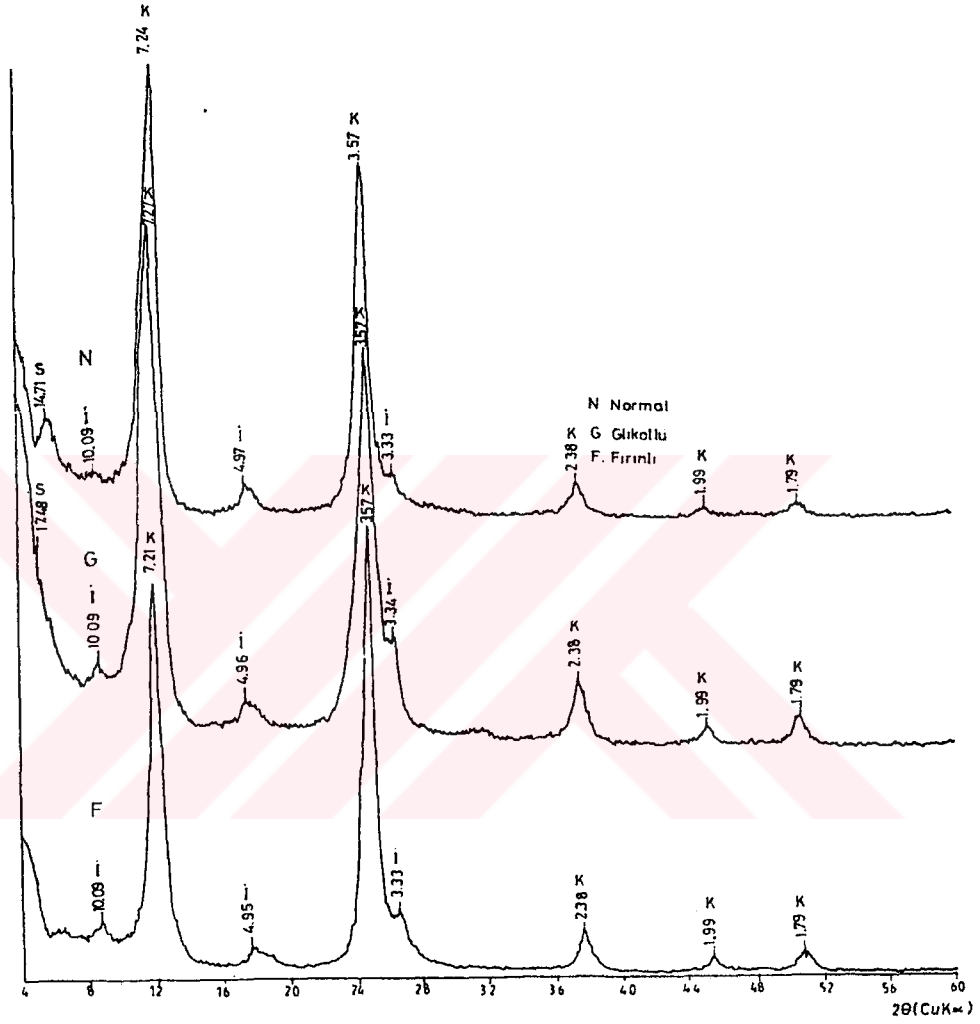
ŞEKİL: 5.16. 2.3 Nolu Kilin X-Işını Diyagramı
(K:Kaolinit, G:Gibsit)



ŞEKİL: 5.17. 2.6 Nolu Kilin X-Işını Diyagramı
(K:Kaolinit, I: İllit, S:Dioktaedral smektit)



ŞEKİL: 5.18. 2.7. Nolu Kilin X-Işını Diyagramı
(K:Kaolinit, İ:İllit, S:Dioktaedral
smektit)



ŞEKİL: 5.19. 2.8 Nolu Kilin X-Işını Diyagramı
(K:Kaolinit, İ:İllit, S:Diooktaedral
smektit)

TABLO: 5.11. X-Işını Difraksiyonu Sonucu Kil Numunelerinde Saptanan Mineraller

NORMAL		GLİKOLLÜ		FİRİNLİ (400°C)	
Mineral	ASTM Kart No	Mineral	ASTM Kart No	Mineral	ASTM Kart No
SV 2.1					
Kaolinit	14-164				
İllit	9-343			Kaolinit	14-164
Dioktaedral Smektit	13-259			İllit	9-343
SV 2.3					
Kaolinit	14-164	Kaolinit	14-164	Kaolinit	14-164
Gibsit	7-324	Gibsit	7-324	Gibsit	7-324
SV 2.6					
Kaolinit	14-164	Kaolinit	14-164	Kaolinit	14-164
İllit	2-462	İllit	2-462	İllit	2-462
Dioktaedral Smektit	13-259	Dioktaedral Smektit	13-259		
SV 2.7					
Kaolinit	14-164				
İllit	9-343				
Dioktaedral Smektit	12-231				
SV.2.8					
Kaolinit	14-164	Kaolinit	14-164	Kaolinit	6-221
İllit	9-343	İllit	2-462	İllit	2-462
Dioktaedral Smektit	13-259	Dioktaedral Smektit	13-259		

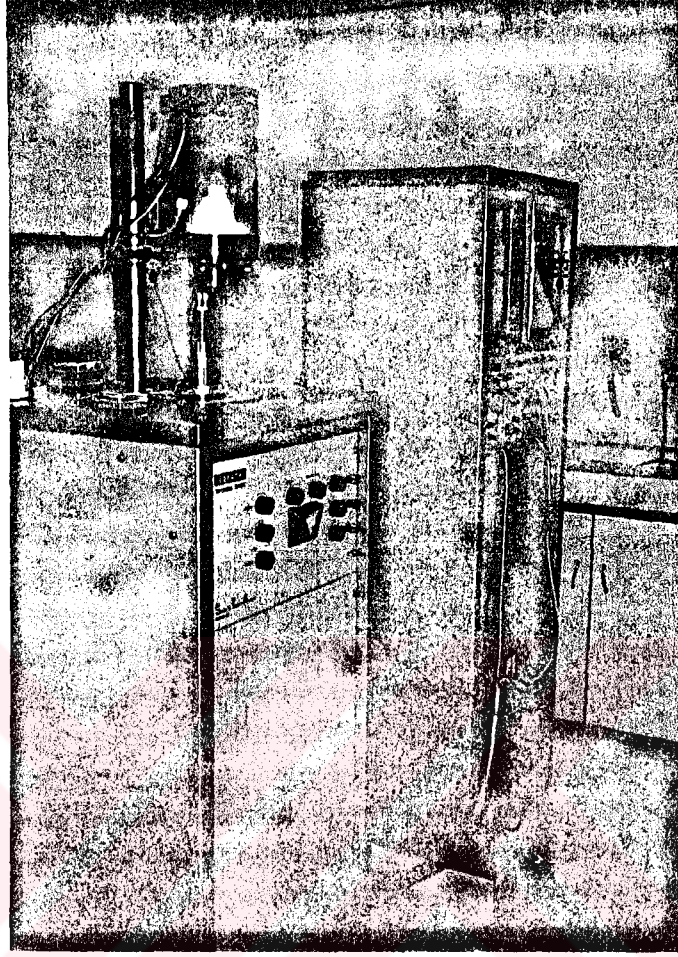
5.3.2. Diferansiyel Termik Analiz ve Dilatometre İncelemeleri

Diferansiyel termik analiz (DTA) eğrileri, killerin ısıtılma esnasında oluşan bütün enerji değişimlerini gösterirler. Eğrilerdeki pikler sırasıyla, enerji değişiminin başladığı, maksimuma ulaştığı ve sonuçlandığı sıcaklık noktalarını belirler. Ancak numunenin ısıtılması çok hızlı bir şekilde yapılmışsa, bazı pik noktaları atlanabilir.

DTA eğrileri, numunedeki bileşen veya bileşenlerin kimyasal bileşiminin ve kristal yapısının bir fonksiyonu olduğundan numunenin doğal minarolojisini yansıtır. (Olphen ve Frıpiat, 1979).

Killere uygulamada DTA yöntemi, değişik empüritelerle değişik eğriler vereceğinden, bir kaç kil numunesinin aynı yatağa ait olup olmadığı, eğrilerin karşılaştırılması ile çabuk ve güvenilir bir biçimde öğrenilebilir (Erdoğan, 1989).

Bu çalışmada kil numunelerinin DTA verilerinin çıkarılmasında NETZSCH Geratebau GmbH Model 429 markalı cihaz (Şekil 5.20) kullanılmıştır. Deneylerde sıcaklık derecesinin yükseltilmesi, dakikada 10°C arttırma hızı uygulanmıştır. Kağıt hızı saatte 120 mm, ölçüm aralığı ise 0.1mV 'dur. Son sıcaklık 1100°C olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık ölçülmesi Pt-Pt/Rh termokapılar ile yapılmaktadır. Analiz yapılan kil numunesi $63\text{ }\mu\text{m}$ elekten geçecek şekilde hazırlanıp, kurutulmuştur. Hazırlanan madde cihazdaki platin yuvalı iki borusundan birine 150 mg doldurulur. Diğer platin yuvada ise, referans olarak ısıtıldığı zaman hiç bir termal reaksiyon göstermeyen inert bir madde kullanılır. Bu deneyde ise dönüşümünü tamamen tamamlamış Al_2O_3 , referans maddesi olarak alınmıştır.



ŞEKİL: 5.20."Netzch Geratebau GmbH Model 427"Markalı
Diferansiyel Termik Analiz Cihazı

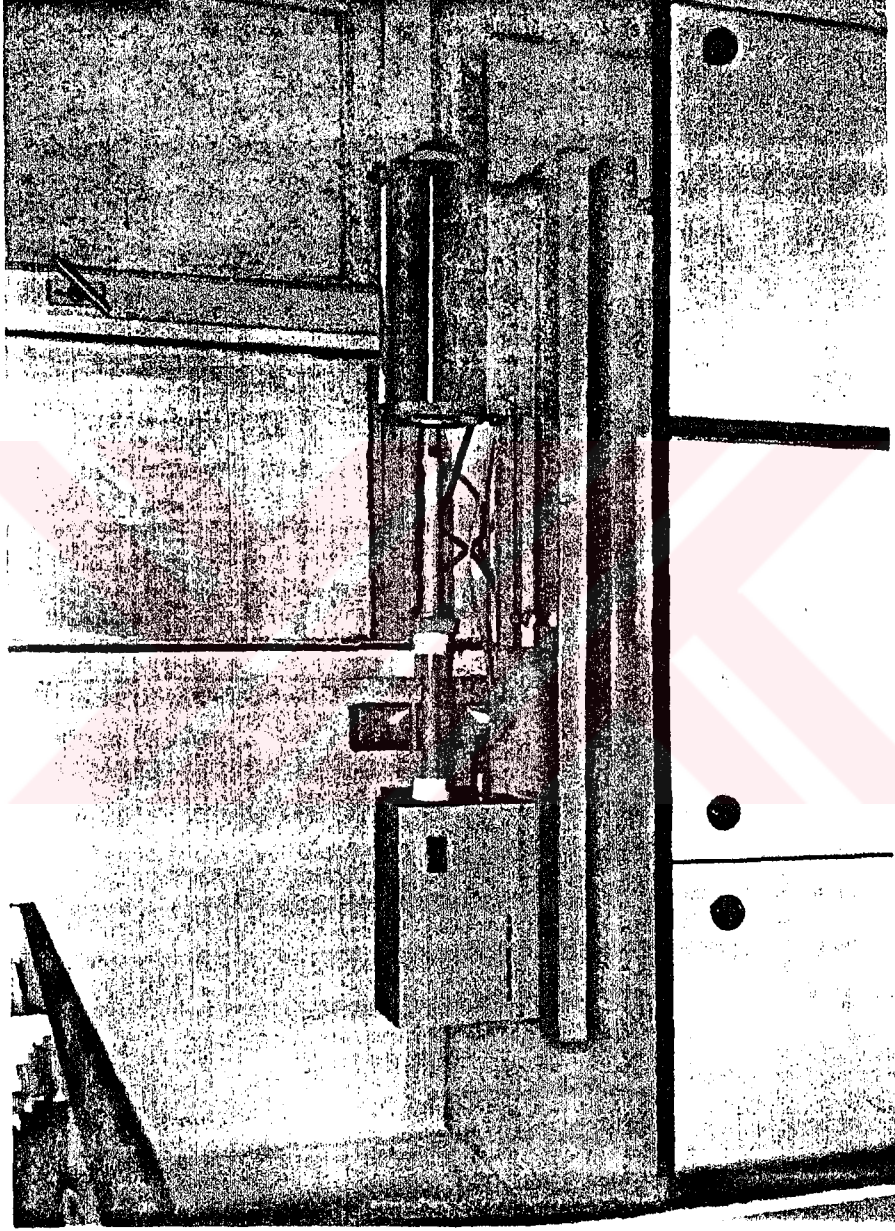
Killerin ısıtılmasıyla meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri belirlemek amacıyla yapılan DTA eğrilerinde görülen pikler ve pik aralıkları Tablo 5.12 'de verilmiştir. Ayrıca numunenin ısıtıldığında, bünyesinde oluşan reaksiyon sonucu kayıp olacak fiziksel ve kimyasal miktarlarının veya gaz çıkışı dolayısıyla olacak kayıpların gravimetrik olarak saptanması mümkün olmuştur. (Tablo 5.13). Bu türlü ağırlık kayıpları termogravimetri (TG) DTA yöntemi ile birleştirilerek mineralin tanınmasında güçlü bir analiz tekniği olarak kullanılabilir. Ancak numune bir kaç mineralden oluşmuş ve karakteristik pikler birbiri ile çakışmışsa, bu yöntem sınırlı kalabilir (Özkan ve çalışma ark.,1979). Çalışmada bu sebeple dilatometre tekniğide uygulanmıştır.

TABLO: 5.12. Kil Numunelerinin Diferansiyel Termik Analiz Eğrilerinde Görülen Pikler ve Pik Aralıkları

Numune No	Endotermik	Reaksiyonlar	Ekzotermik	Reaksiyonlar
	Pik Sıcaklığı (°C)	Pik Aralığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	Pik Aralığı (°C)
2.1	100	50-190	-	-
	560	460-645		
2.3	100	20-240		
	320	255-425		
	580	460-630	975	950-1005
2.4	100	50-150		
	560	475-610	940	900-970
2.5	100	50-170		
	570	485-610	945	910-980
2.6	100	50-160		
	570	455-610	960	910-985
2.7	100	50-140		
	560	460-610	960	900-980
2.8	120	20-180		
	570	470-640	920	900-980
A-241-K	560	430-620		
	575	430-620		
	765	710-795	975	950-1000

TABLO: 5.13. Kil Numunelerinin Termogravimetrik Eğrilerinde Görülen Ağırlık Kayıpları
(Başlangıçtaki Numune Ağırlığı:150 mg)

Numune No	Sıcaklık Aralığı (°C)	Absorbsiyon Su Kaybı (mg)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Yapıdaki Kaybı (mg)	(OH) (%)	Toplam Ağırlık Kaybı (mg)	(%)
2.1	50-460	4.6	3.1	460-645	6.4	4.3	11.9
2.3	20-255	3.0	2.0	255-425	0.8	0.2	6
				425-630	1.7	1.1	
2.4	70-475	3.1	2.1	475-610	6.5	4.3	10.4
2.5	60-485	5.1	3.4	485-610	7.9	5.3	15.3
2.6	70-455	4.6	3.1	455-610	8.2	5.5	14.7
2.7	20-460	5.2	3.5	460-610	7.4	4.9	14.9
2.8	20-470	8.1	5.4	470-640	9.5	6.3	20.0
A-241-K	105-430	0.5	0.33	430-620	4.9	3.2	7.8
				620-795	2.3	1.5	



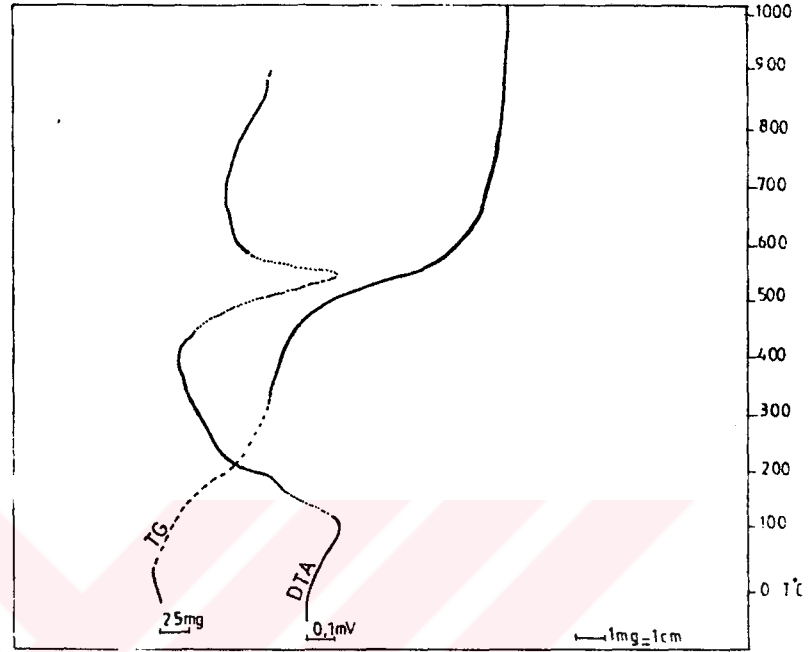
ŞEKİL: 5.21. "Netzsch Dilatometer Model 402 EP"
Markalı Cihaz

Killerin dilatometre analizleri yapılmasında ise, NETZSCH Dilatometer Model 402 EP markalı cihaz (Şekil 5.21) kullanılmıştır. Fırın, dakikada 4-5°C ısıtma hızı ile ısıtılır ve numunedeki değişimlerin ise mikrometredeki ölçümü her 4 dakikada bir alınır. Başlangıç sıcaklığı oda sıcaklığı olan 20°C'dir. Son sıcaklık ise 2.3 kil numunesinde 1200°C olup, diğer killerde 1150°C olarak uygulanmıştır. Numune ve fırın sıcaklığı iki ayrı Pt/Pt-Rh (10 %) termokapıl ile kontrol edilir. Bu deneyde ham numune saf su ile açılarak plastik hale getirilir ve 200 µm elekten geçirilir. Daha sonra bu kilden bir çubuk olarak şekillendirilip, etüvde 110°C'de kurutulur. Kuruyan çubuklar, özenle ~ 50mm uzunluğuna ve kalınlığı 10 mm kare şekline gelinceye kadar rötüşlenir. Böylece deney çubuğu analize hazır bir hale gelir.

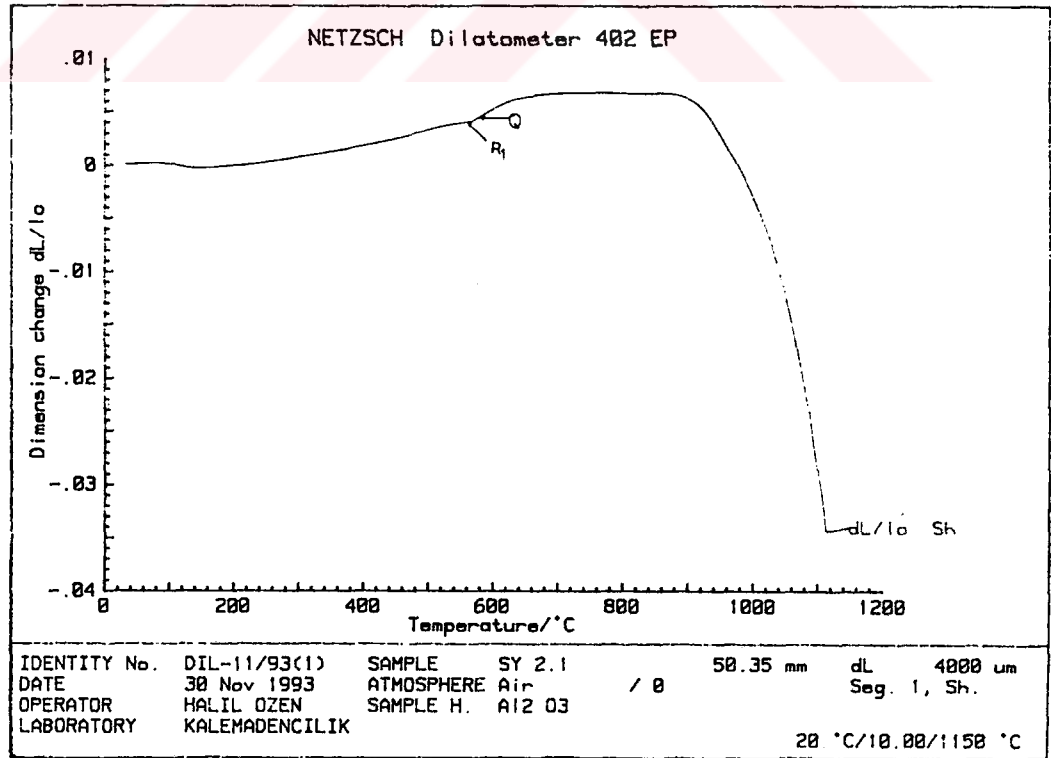
Söz konusu olan DTA ve dilatometre deney sonuçlarının yorumları aşağıda verilmektedir.

2.1 numunesinin DTA sonucu Şekil 5.22 'de incelendiğinde, 100°C civarında kilin absorbe suyunu kaybetmesi sonucu endotermik bir reaksiyon verdiği görülmektedir. Ancak bu çalışmada numuneler kurutulmuş olarak hazırlandığı için rutubet suyunun oranına bağlı olarak hem DTA eğrisinde hem de TG eğrisinde daha düşük değişimler görülmektedir (Yaman, 1990).

2.1.'in DTA eğrisinde 560°C'de ise ikinci bir endotermik reaksiyon göstermektedir. Bu sıcaklıkta kaolinitik killerde kristal bağlı sularını (OH bağlarını) kaybederek yapının metakaolinite dönüştüğü anlaşılmaktadır. Fakat yaklaşık 900°C, civarında kaolinitik tip killerde görülen ekzotermik reaksiyon eğride çıkmamıştır. Bu nedenle bu kilin DTA eğrisinin tipik bir kaolinitik kile ait olup olmadığı şüphesini yaratmaktadır. Ayrıca kilin 580°C'den düşük endotermik pik vermesi düzensiz kaolinit olduğunu (Mackenzie, 1957 , Werner, 1982) ve pikin



ŞEKİL: 5.22. 2.1 Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



ŞEKİL: 5.23. 2.1 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi

geniş eğrisi (460-640°C arasında) kaba tanelerin yoğunluk kazandığını gösterir (Arcasoy,1983).

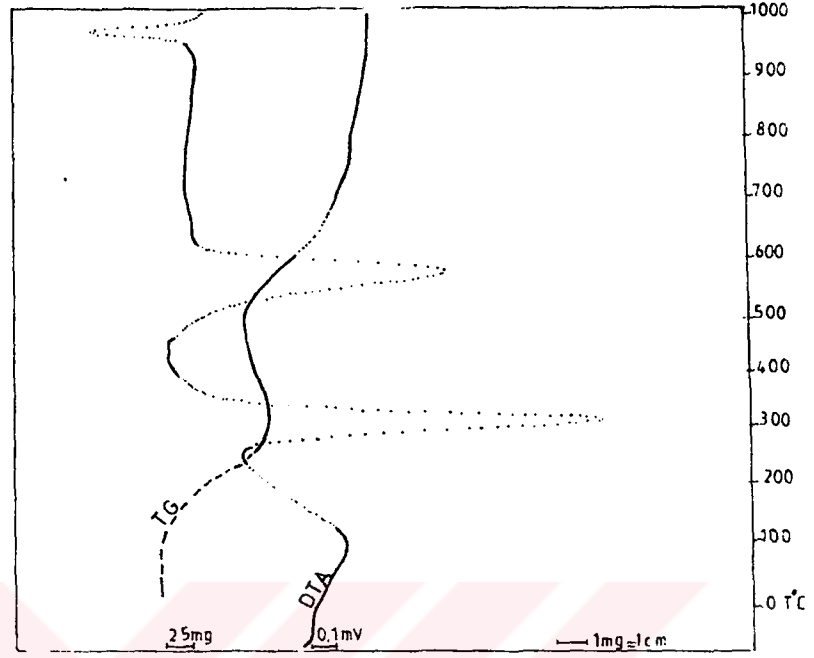
Şekil 5.22 'da izlenen TG eğrisi sonucu numunenin toplam ağırlık kaybı % 7.9 bulunmuştur. Bu TG eğrisi, sıcaklık etkisi ile malzemede meydana gelen ağırlık kaybı göstermektedir ve DTA eğrisinin türevidir. (Ülker ve çalışma ark,1993). Toplam ağırlık kaybı şu şekilde hesaplanmıştır. TG eğrilerinin başlangıç noktası ile eğrinin bitiş noktası arasındaki yatay baz doğrultusundaki mesafesi ölçülür (1 cm=1mg). Ölçülen mg cinsinden değer başlangıçtaki 150 mg'lık numune miktarına bağlı olarak ağırlık kaybı % cinsinden hesaplanır. Ancak kaolinitik tip killeri teorik olarak yaklaşık % 14 kristal bağlı su içermesine karşılık 2.1 numunesinde olduğu gibi diğer numunelerde de genelde düşük bulunmuştur. Toplam ağırlık kayıplarının bu sonuçları, numunelerin saf kaolinitik kil olmadığına bir göstergesidir.

Kilin mineralojik yapısının daha iyi araştırmak için DTA ve dilatometre eğrileri birlikte yorumlanmıştır. 2.1' in Şekil 5.23 'deki dilatometre eğrisi incelendiğinde yaklaşık 140°C'de kilin tabakalar arası suyunu kaybettiği görülmektedir. Ancak DTA eğrilerinde olduğu gibi numunelerin 110°C gibi yüksek sıcaklıkta kurutulmaları nedeniyle dilatometre eğrilerinde de fiziksel bağlı su kayıpları bir çoğunda net görülmemektedir. Bu sebeple maksimum 40°C sıcaklıkta dilatometre çubukları hazırlanmalıdır. Eğrinin 560°C civarına kadar sürekli genleştiği izlenmektedir. 560°C' den sonra ise genleşmede düşük açılı bir düşüş olmaktadır. Bu safha daha önce DTA eğrisinde endotermik reaksiyonda görülen kaolinitin metakaolinite dönüşümü, dilatometre eğrisindeki 560°C'deki ilk küçülmeye (R_1) karşılık gelmektedir. Ayrıca numune serbest kuvars (Q) içerdiğinden, 573°C'de α kuvarstan β kuvarsa geçişi eğri tipik bir genleşmeyle göstermektedir. Kilin bundan sonra 600-800°C arasında sürekli genleştiği görülmektedir. Bunun

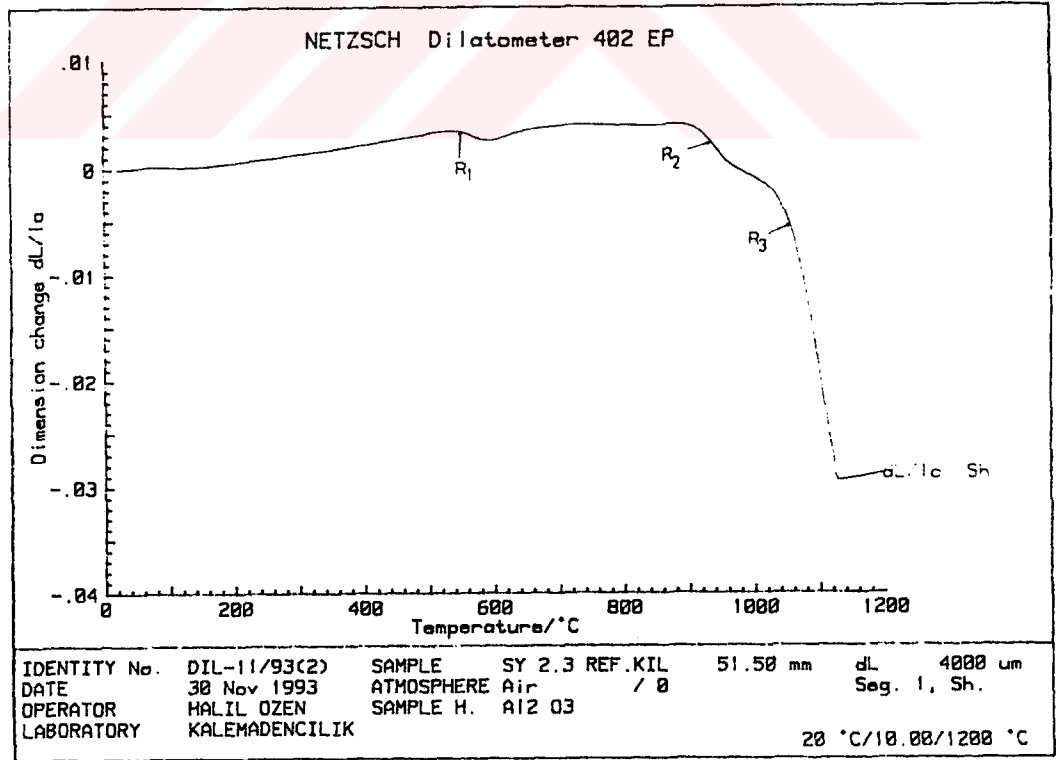
sebebi kilin, genleşen bir mineral içermesidir. Bu mineralin mika olduğu ve kilinde illit içerikli kaolinitik (kaolino-illitik) kil olduğu düşünülmektedir. Çünkü saf kaolinit kil olsaydı yaklaşık 600°C 'de kristal suyunu kaybettikten sonra aniden dike yakın bir düşme görülürdü. Kalonitin saflığı ile, bu dönüm noktasının ve düşme eğrisinin sağa doğru uzanması ters orantılıdır. Dilatometre eğrisinin $600-800^{\circ}\text{C}$ arasında bir düzlüğe sahip olması ve yaklaşık 900°C 'den sonra giderek kuvvetlenen bir küçülme eğri oluşması ise illitin karakteristik bir özelliğine işarettir. Ayrıca 140°C dolayında görülen ve suyun çıkışını belirleyen küçük bir eğri değişikliği illitin kuruma-ya karşı büyük bir duyarlılığının göstergesidir. Kaolinitlerde ise ilk endotermik pik pek fazla belirgin değildir.

2.3. numunesinin DTA eğrisi Şekil 5.24 'de incelendiğinde, 100°C civarında kilin absorbe suyunun kaybetmesi sonucunda, endotermik reaksiyon verdiği görülmektedir. Daha sonra yaklaşık 320°C 'de kil yeniden önemli endotermik bir pik göstermektedir. Bu reaksiyonun verdiği pikten, kildeki gipsitin ($\text{Al}(\text{OH})_3$) parçalanarak suyunu kaybettiği anlaşılmaktadır. 580°C 'de ise kil, kaolinitin kristal suyunu kaybetmesinden dolayı, tekrar endotermik bir reaksiyon göstermektedir. Bu sıcaklıkta kaolinit, metakaolinite dönüşür. Daha sonra, 975°C 'de meydana gelen eksotermik reaksiyon ise spinel fazına geçişin belirtisidir.

Dilatometre eğrisi incelendiğinde (Şekil 5.25),kil 525°C 'ye kadar genleşmektedir. Daha sonra kil $525-600^{\circ}\text{C}$ arasında görülebilen önemli bir küçülme piki (R_1) piki vermektedir. Bu pik DTA eğrisinde, kaolinitin kristal suyunu kaybederek metakaolinite geçtiği sıcaklık noktasına karşılık gelmektedir. Yaklaşık $600-800^{\circ}\text{C}$ arasında ise bir düzlük içermesi numunede genleşmenin olduğunu gösterir. $880-960^{\circ}\text{C}$ arasında alanda kaolinitik kilin sinterleşmeyle oluşan ikinci kısalması (R_2) görülür. 950°C 'de camsı



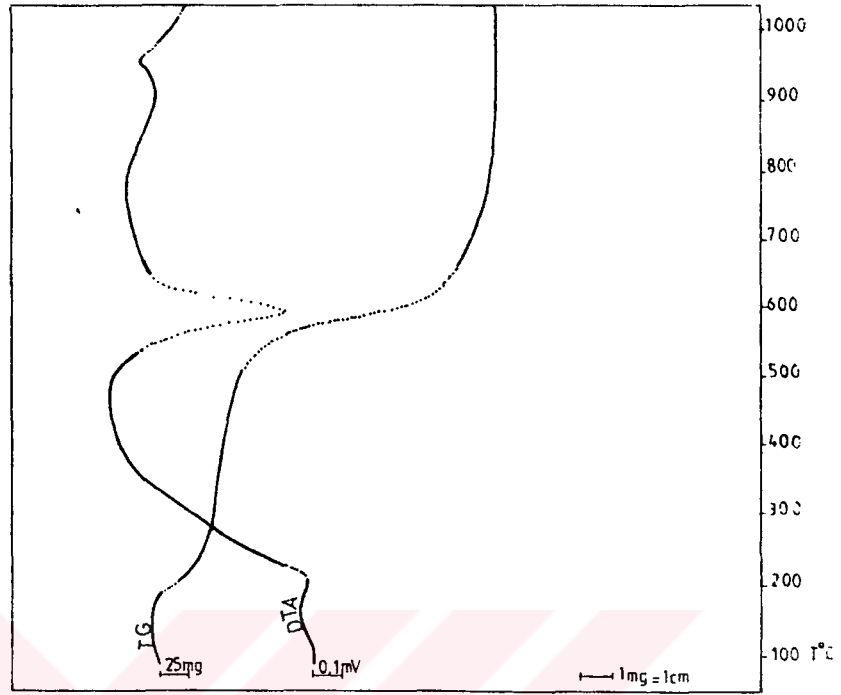
ŞEKİL:5.24. 2.3 Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



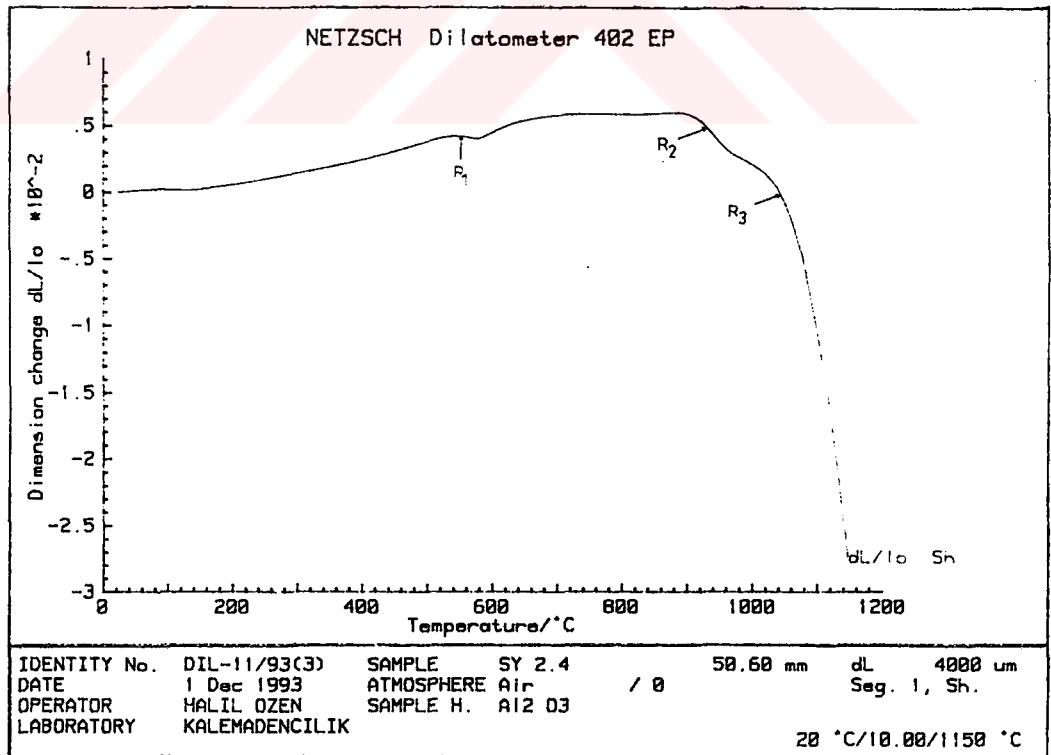
ŞEKİL: 5.25. 2.3 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi

safhadan dolayı yeniden kristallenmeyle mullit (R_3) oluşur. Bu oluşum sıcaklığın artması ile artmaktadır. Silikatın alüminayla tepkimesinden oluşan bu faz 1400°C 'ye kadar devam etmektedir. Bu sebeple 1200°C 'nin altında oluşan birincil mullit fazı küçük kristalli olup eğride izlenebilmektedir. Ancak dilatometre analizinde maksimum sıcaklık 1200°C olması $1200-1400^{\circ}\text{C}$ 'lerde oluşan büyük kristalli ikincil mullit fazına dönüşümü tamamlamak için yeterince yüksek değildir. Sonuçta DTA deneyinin dilatometre deneyinden farklı olarak 2.3 numunesinin kaolinit ve gipsit minerali içerdiğini gösterir. Dilatometre eğrisinde ise $600-800^{\circ}\text{C}$ arasında illitin karakteristik bir özelliği olan düzlük görülmektedir. Bu sebeple kaolinit gipsit içeriğinin yanı sıra illit mineralinin varlığından sözedilebilir. DTA eğrisindeki 580°C dolayındaki endoterm piki düzenli kaolinit mineralini, 980°C 'den düşük ekzotermik pik vermesi ise düzensiz kaolinitinde varlığını yansıtmaktadır (Mackenzie, 1957 , Werner , 1982). Düzenli kaolinitin yanı sıra 2.3 kilinde diğer killere oranla yüksek alüminyum oksitli olmasının başlıca sebebi, gipsit (refrakter killerde görülen) içeriğidir. Söz konusu kilin toplam ağırlık kaybı ise % 4 olarak tespit edilmiştir.

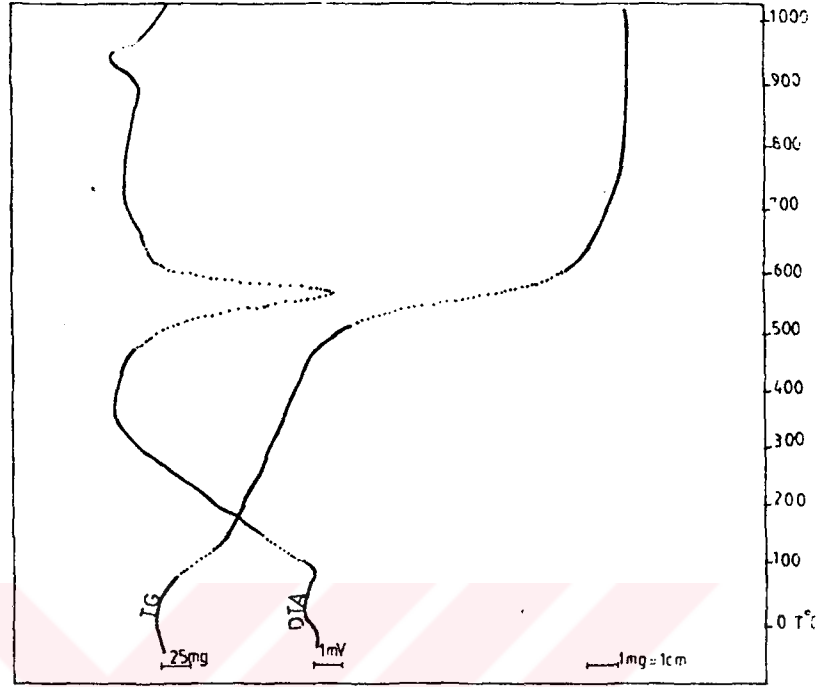
Şekil 5.26, 28 , 30 ve 32 'de DTA sonuçları incelendiğinde 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 nolu numunelerin yaklaşık 100°C civarında ilk endotermik piklerini verdikleri görülmektedir. İkinci endotermik pikleri ise, 560°C 'de, 2.4 ve 2.7 numuneleri, 570°C 'de 2.5 ve 2.6 numuneleri vermiştir. İkinci pikler kristal suyun verilmesiyle bozunan kristal yapının belirtisidir ve burada yeni yapı artık metakaolinittir. Daha sonra 2.4 940°C , 2.5 945°C , 2.6 ve 2.7 ise 960°C 'de oluşan ekzotermik reaksiyonları kaolinit mineralinin spinel faza (amorf hale) geçişini göstermektedir. Sonuçta bu killerin düzensiz kaolinitik killere ait olduğu anlaşılmaktadır. DTA eğrilerinde görülen bu değerler, literatürde verilmiş olan Smykatz - Kloss'un bazı karakteristik pikleri ile kıyaslanmıştır. Smykatz - Kloss'a



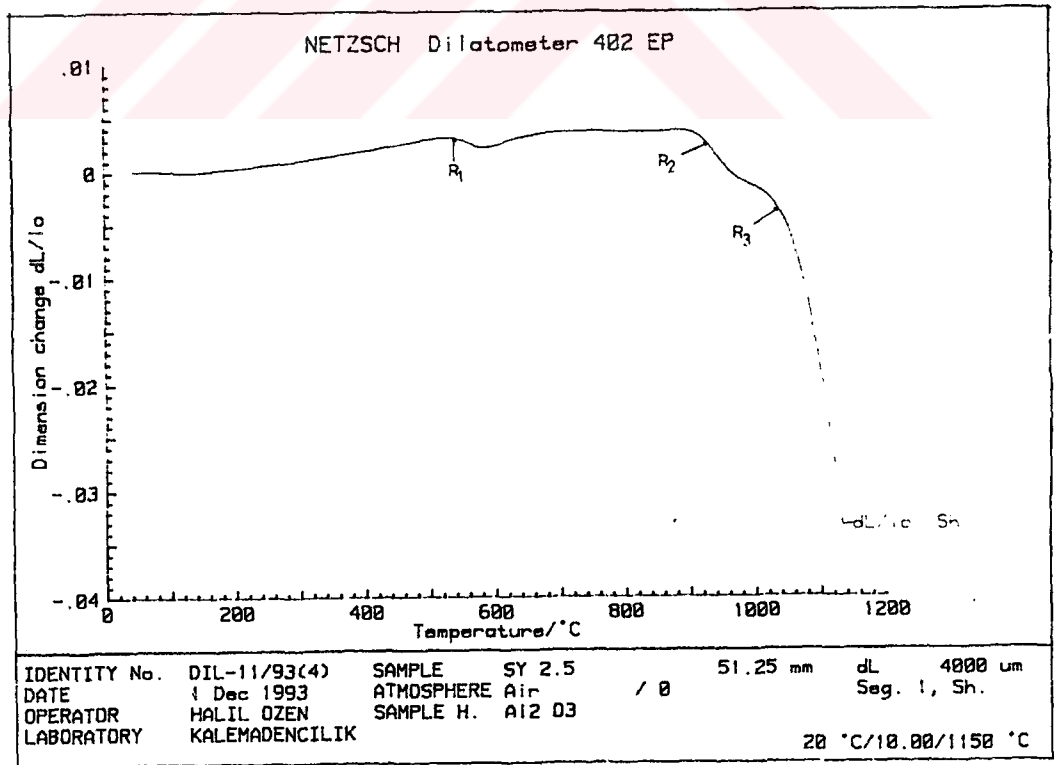
ŞEKİL: 5.26. 2.4 Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



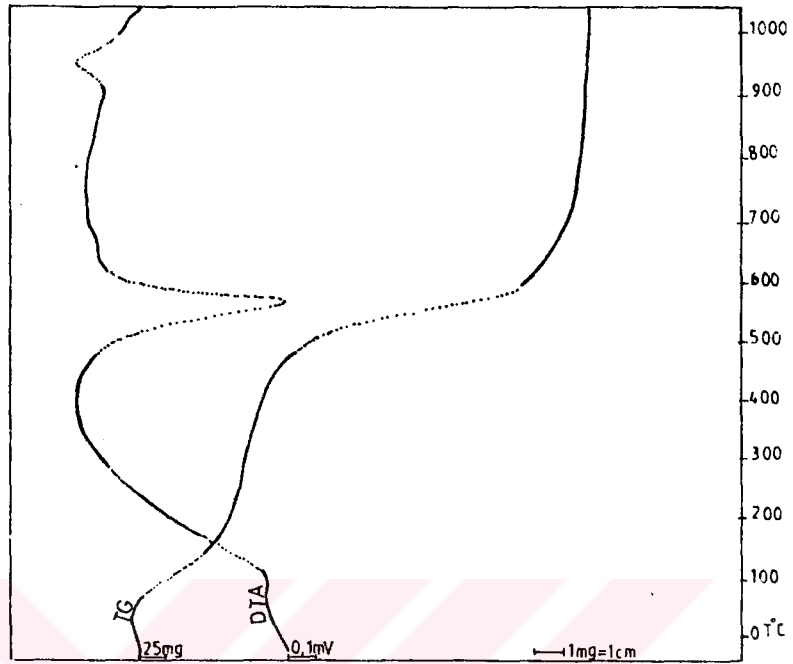
ŞEKİL: 5.27. 2.4 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



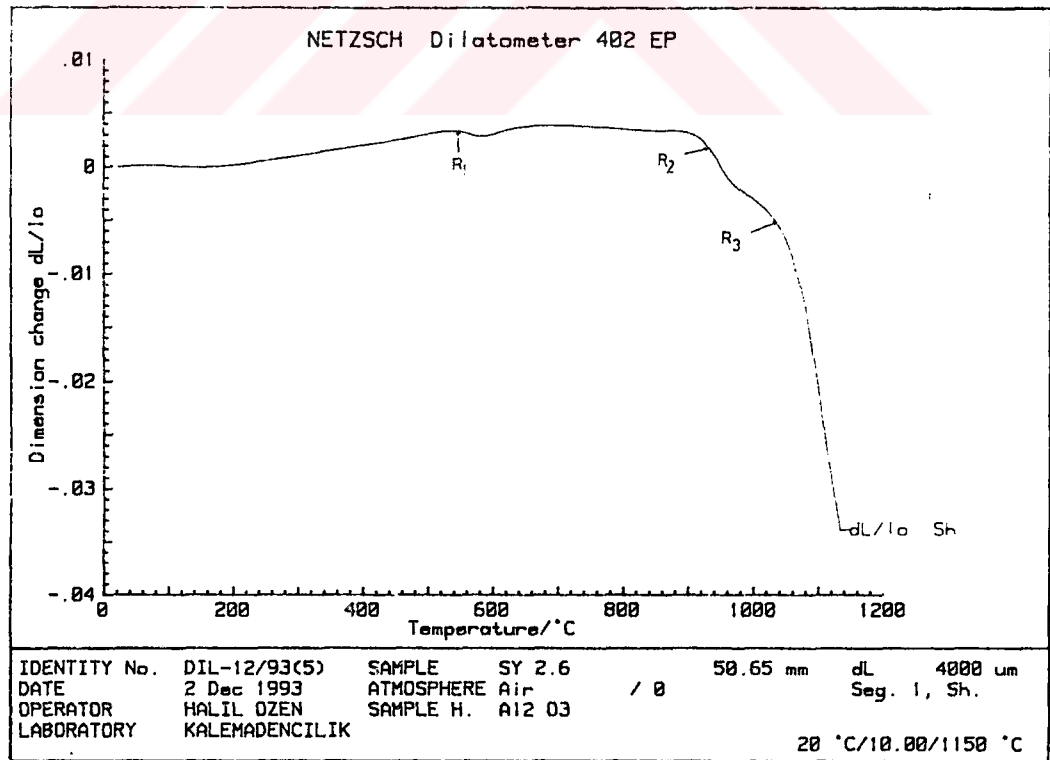
ŞEKİL: 5.28. 2.5 Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



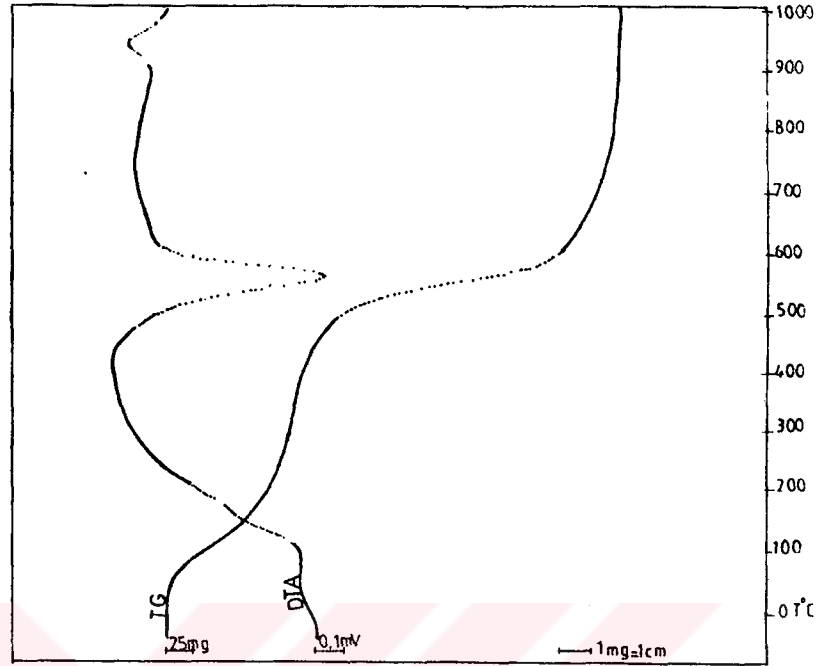
ŞEKİL: 5.29. 2.5 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



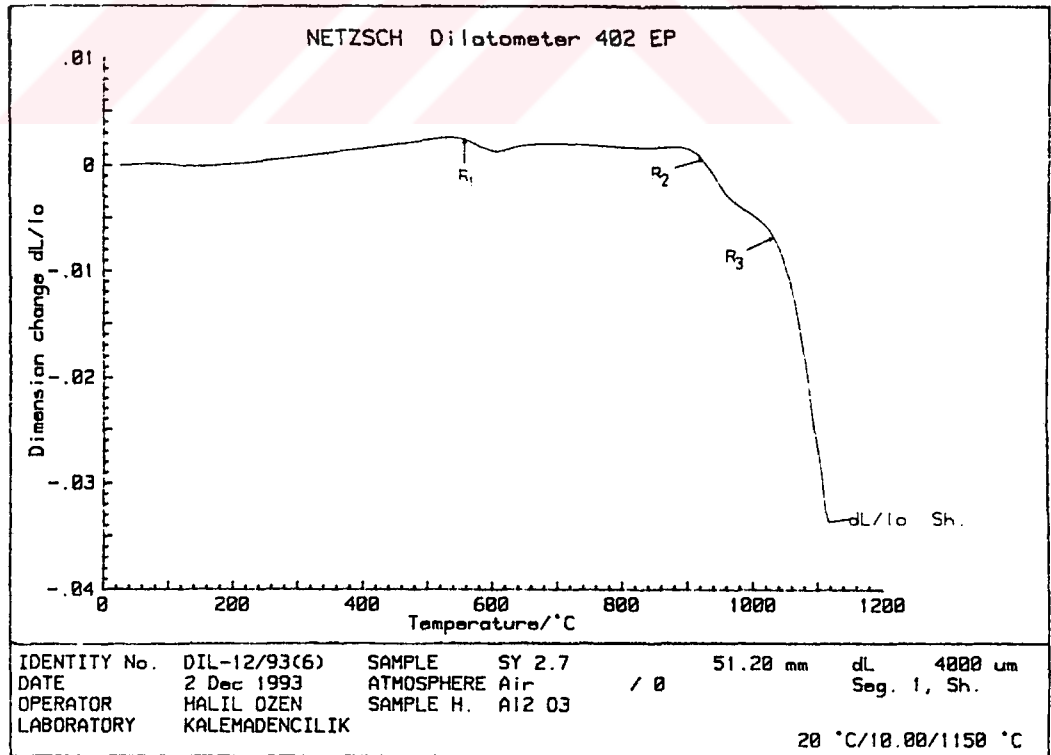
ŞEKİL: 5.30. 2.6 Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



ŞEKİL: 5.31. 2.6 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



ŞEKİL: 5.32. 2.7 Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



ŞEKİL: 5.33. 2.7 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi

göre de 800-1000°C arasında görülen küçük ekzotermik piklerin sıcaklıkları malzemedeki saflığı bozan maddelerle ya da yapının kristallenme (düzensiz) derecesiyle birlikte değişir. Bu piklerin şiddetinin yüksek çıkmaması bazı Fe taşıyıcı minerallerin içermesinden kaynaklanabilir (Werner, 1982). Ayrıca bu eğrilerin organik madde içerdiğini söyleyebiliriz. Çünkü kilin içerdiği organik maddeler 200-400°C arasında yanması nedeniyle ve Şekil 5.26, 28, ve 30, 'daki ekzotermik pikler gözlenmektedir. DTA eğrilerindeki bu ekzotermik reaksiyonlar, kilin içerdiği organik maddelerin oranı konusunda fikir verir. (Mackenzie, 1957). Örneğin 2.3 ve 2.4 numunelerinin ekzotermik piklerinin sıcaklıkları ve şiddetleri birbirinden farklıdır. 2.4 numunesinin diğer numuneye göre daha fazla Fe'li mineral ve organik madde içerdiğini ekzotermik pikinde görmek mümkündür.

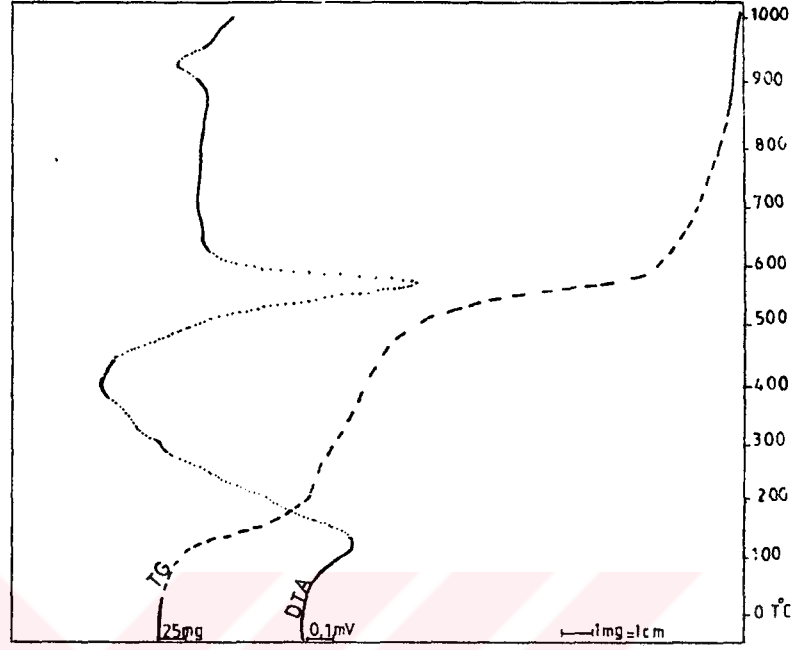
Killerin toplam ağırlık kayıpları ise, 2.4'ün % 6.9 2.5'in % 10.2, 2.6'nın % 9.8, 2.7'nin % 9.9 olarak tespit edilmiştir.

Killerin dilatometre sonuçları Şekil 5.27, 29, 31 ve 5.33 incelendiğinde kaolino-illitik killerde olduğu gibi genleşmeler yaklaşık 560°C'ye kadar devam etmiştir ve 560°C civarında kaolinitte mevcut olan ilk kısalma (R_1) başlangıcı görülmüştür. Eğri yaklaşık 573°C'de ise numunelerde bir miktar bulunan serbest kuvarsın tipik genleşmesini göstermektedir. 600-880°C arasında illitik özellik hakim olmaktadır. 880°C'de görülen şişlikler ise genellikle organik madde topluluklarının mevcudiyetini gösterir. 880-960°C arasında görülen ikinci kısalma (R_2), DTA eğrilerinde görülen kaolinitik kilin karakteristik ekzotermik reaksiyonuna karşılık gelmektedir. 950°C civarında ani düşüş numunelerin bu sıcaklıkta sinterleştiklerini, 850°C ise yeni kristalin safhaya (R_3) geçildiğini gösterir.

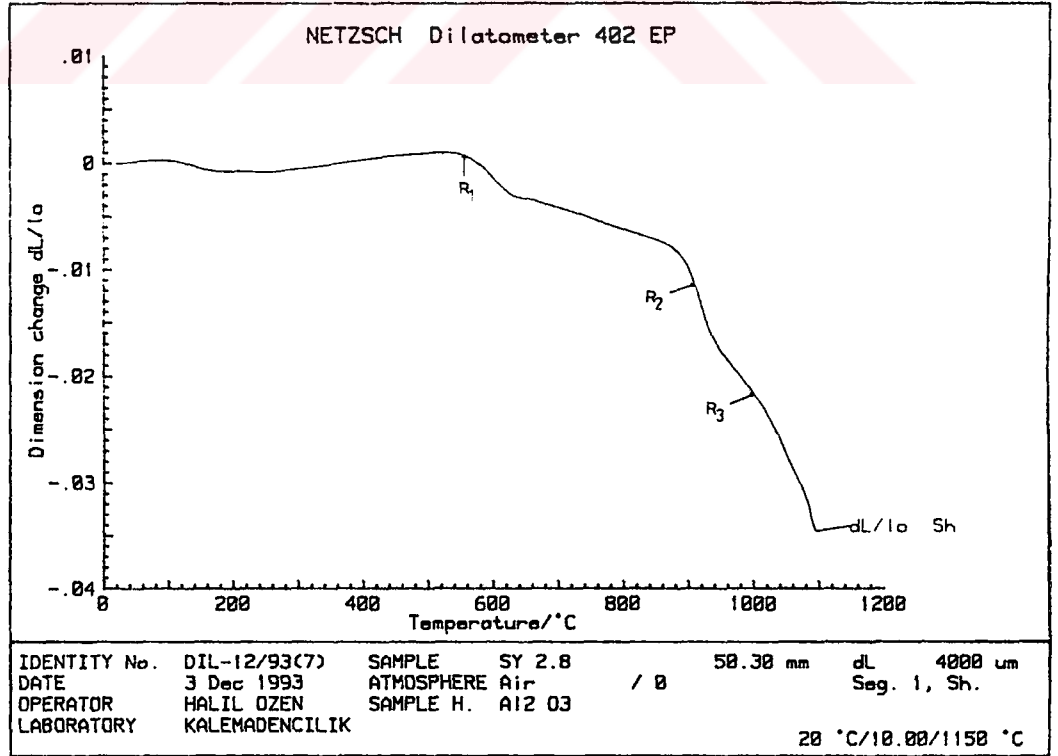
2.8 numunesinin DTA sonucu Şekil 5.34 'de verilmiştir. Eğri yaklaşık 120°C 'de tabakalar arasındaki suyunu vererek ilk endotermik reaksiyonu, 570°C 'de ise kristal suyunu vererek ikinci endotermik reaksiyonu oluşturmuştur. Daha sonra mineral yapısı değişen kilde 920°C 'de ekzotermik bir reaksiyon görülmüştür. 2.8 DTA eğrisinin diğer killerde olduğu gibi kaolinitik kile ait olacağı sonucuna varılmıştır. 2.8'in 920°C 'de görülen pik şiddetinin ve sıcaklık değerinin düşük olması, malzemenin saflığını bozan maddelerin (Fe içerikli mineral ve organik madde gibi) oranının diğer kil numunelerine göre daha yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca $200-450^{\circ}\text{C}$ 'lik alanda görülen yayvan ekzotermik pikde kilin içerdiği organik maddelerin yanması ve piritin oksidasyonu sonucu ortaya çıkmıştır (Mackenzie,1957).

2.8 numunesinin sıcaklık etkisiyle meydana gelen toplam ağırlık kaybıda % 13.3 olarak saptanmıştır. Bu değer saf kaolinitik kilin, teorik olarak % 13.96'lık kristal bağlı su içeriğine oldukça yakın bir değerde olması dikkat çekicidir.

Şekil 5.35'de dilatometre eğrisi incelendiğinde ise, $100-200^{\circ}\text{C}$ arasında numunenin DTA eğrisindeki ilk endotermik pikine karşılık gelen belirgin bir kısalma görülmektedir. Bu kısalma halloysit mineralinin karakteristik bir değişimi olabilir (Mackenzie,1957). Ancak halloysit özellikleri bakımından kaolinite çok benzediği için ayırt etmek güçtür. Dilatometre eğrisinde sözü edilen bu değişimden sonra 560°C 'ye kadar çok düşük bir açı ile genişlediği ve bu sıcaklıktan sonra ise bünyesindeki suyu kaybederek ilk kısalma (R_1) belirlenmiştir. Bu sıcaklık hemen hemen DTA eğrisindeki kaolinitin metakaolinite dönüşümüne karşılık gelmektedir. Ancak diğer killerden ayrılan bir başka farkta kilde çok az serbest kuvars (%2.1) ve düşük oranda illit içermesi sonucu eğride negatif bir eğime sahip bir düzlük oluşmuştur. Çünkü bu sıcaklık alanında kaolinit safhasındaki küçülme, illit safhasının tipik



ŞEKİL: 5.34. 2.8. Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri

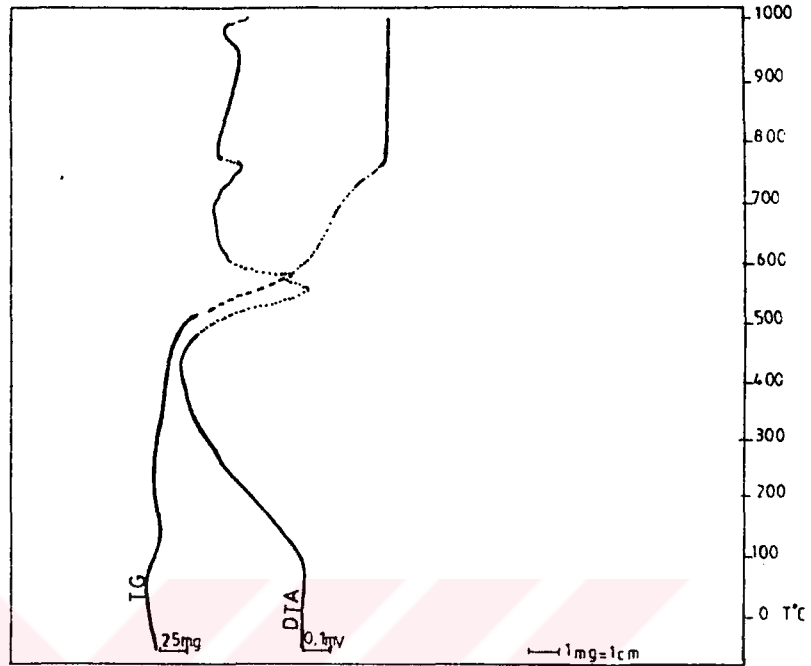


ŞEKİL: 5.35. 2.8 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi

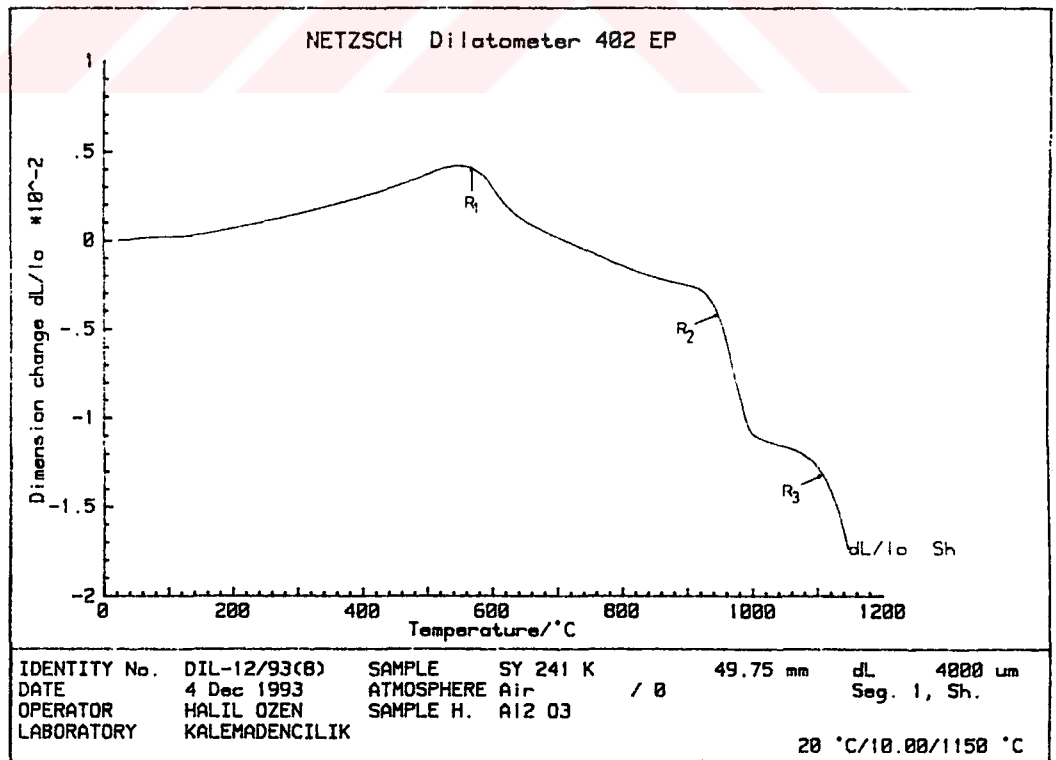
genleşmesi ile dengelenmektedir. 880°C 'ye kadar hakim olan illit genleşmesinden sonra sıcaklığın artması ile kilde erime ve pişme sonucu ikinci küçülme (R_2) belirlenmiştir. $880-960^{\circ}\text{C}$ arasındaki bu küçülme DTA eğrisindeki kaolinitik kilin ekzotermik pikine eşdeğerdir. 950°C 'den sonra ise kil mineralinin yapısının tamamen çökmesi amorf maddelerin ince kristalin yapıda yeniden kristallenmesi (R_3) başlar.

Şekil 5.36'de Söğüt bölgesine ait A-241-K numunesi incelendiğinde Şile killeriindeki gibi 560°C civarında kilin endotermik reaksiyonu kaolinitin kristal suyunu vermesi ile bozulan kristal yapının belirtisidir. Bu endotermik pikin diğerlerine göre geniş eğri ($430-620^{\circ}\text{C}$ aralığında) sunması kaba tanelerin yoğunluk kazandığını gösterir. Serbest kuvars (% 34.82) oranının çok yüksek olduğu bu kilde, çok küçük endoterm olay olan kuvarsın 573°C deki $\alpha - \beta$ değişkenlikleri, kil mineralinin o derecedeki kristal sularının verilmesi ile ortaya çıkan endoterm ile örtüldüğünü görmekteyiz. Eğride bir diğer endotermik reaksiyon 765°C 'deki illit minerali olduğu düşünülen piktir (Werner, 1974). Daha sonra DTA eğrisi 975°C deki ekzotermik bir reaksiyonla son bulmaktadır. Bu pik kaolinitin spinel faza geçişini göstermektedir.

Kilin mineralojik yapısı Şekil 5.37 dilatometre eğrisine göre şöyle yorumlanabilir. A-241-K yaklaşık 560°C 'ye kadar sürekli genleştiği görülmektedir. $500-600^{\circ}\text{C}$ arasında (575°C) ortaya çıkan ani bir genleşme hammaddenin içindeki serbest kuvarsın çok yüksek olduğunu gösterir. Çünkü kuvarsın safha değişikliği ($\alpha - \beta$ dönüşümü) ile gelişen genleşme, yapıdaki suyun uzaklaşması ile eğride meydana gelen kısalmayı aşmaktadır. Bu sebeple ilk küçülme (R_1) başlangıcı 575°C üzerindeki sıcaklığa taşınmıştır. Bu durum DTA kayıtlarındaki 573°C 'deki yüksek kuvars miktarının meydana getirmiş olduğu küçük endotermik pike karşılık gelir. $575-900^{\circ}\text{C}$ aralığında eğri negatif



ŞEKİL: 5.36. A-241-K Nolu Kilin DTA ve TG Eğrileri



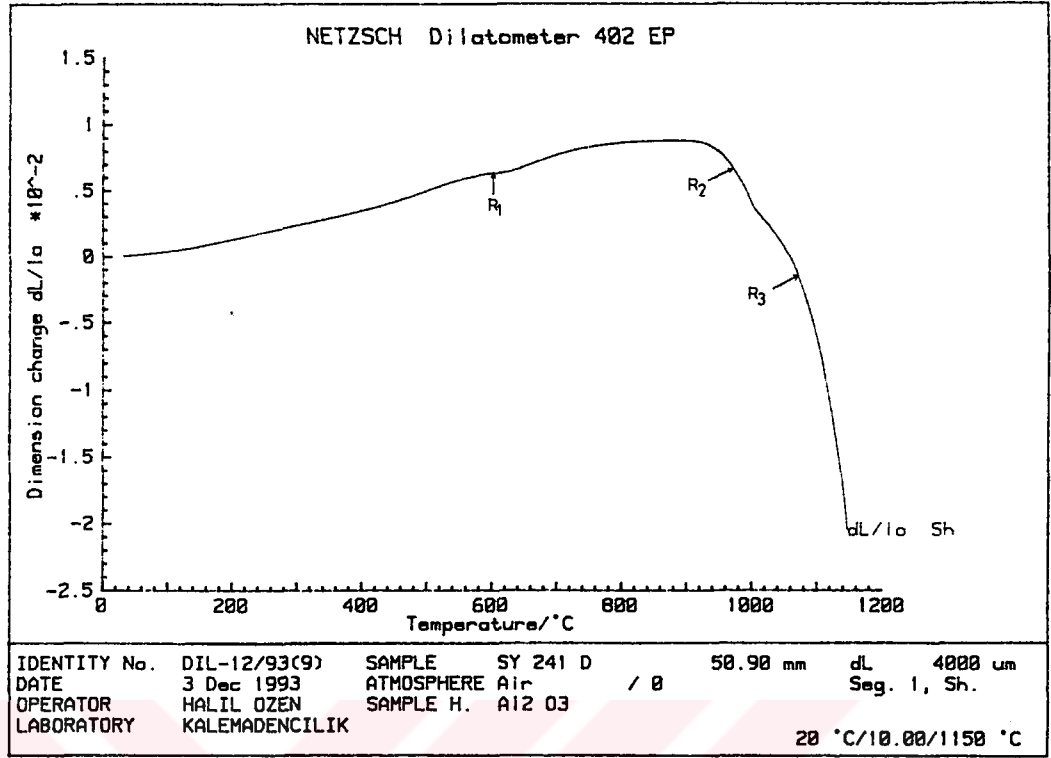
ŞEKİL: 5.37. A-241-K Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi

(aşağıya doğru) bir eğim sunması düşük oranda illit içerdiğinin bir göstergesidir. Bu dereceden sonra giderek kuvvetlenen ikinci bir küçülme eğrisi (R_2) görülür. Yaklaşık 1000°C 'de ince kristalin yapıda yeniden kristallenme (R_3) başlar. Toplam ağırlık kaybı %5.2 olarak tespit edilmiştir.

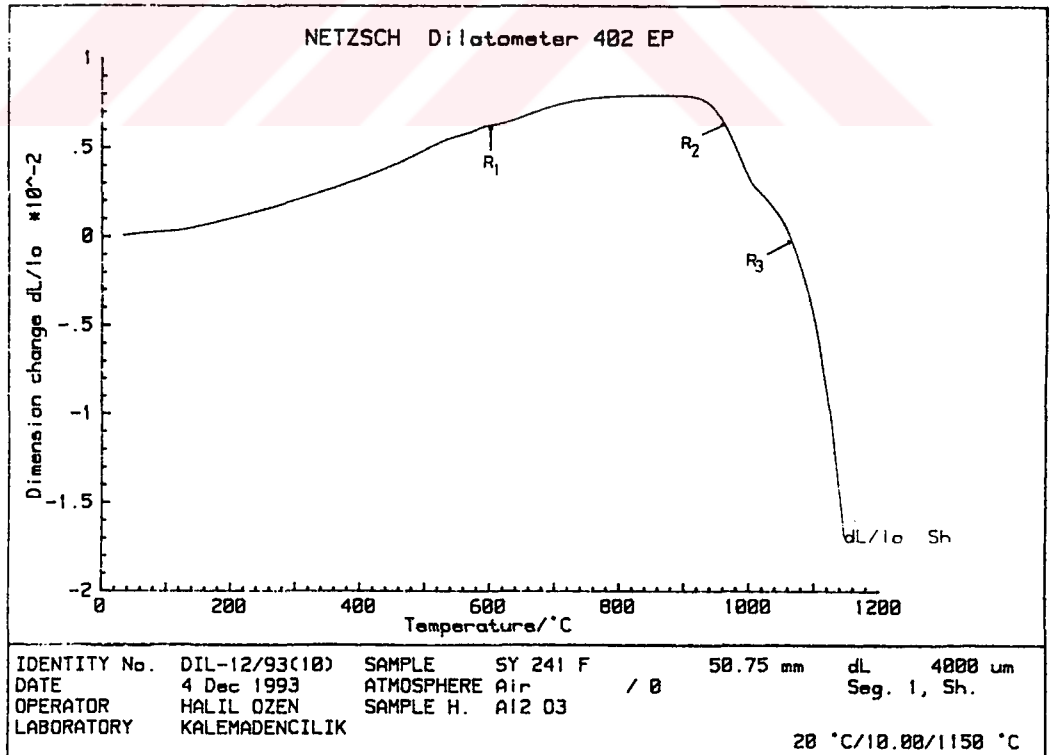
Sonuçta A-241-K kilinin kaolinitik bir kil olduğu ancak az oranda illit minerali ve çok yüksek kuvars minerali içerdiği gözlenmiştir.

A-241-D, A-241-F ve A-241-Y numunelerinin dilatometre eğrileri incelendiğinde de 600°C 'ye kadar sürekli geniştiği görülmektedir (Şekil 5.38,39 ve 40). Yaklaşık $600-920^{\circ}\text{C}$ arasında ise genişlemede düşük açılı bir düşüş olmaktadır. 920°C 'de başlayan pikteki ani düşüş, kilin bu noktada sinterleşmeyle küçüldüğünü göstermektedir. Dilatometre eğrisindeki 600°C 'de görülen düşük açılı küçülme kaolinitik kil, 920°C 'ye kadar görülen genişleme ise kilin mika içerikli olduğunu gösterir. Mika minerali veya mika içeren killerin dilatometre eğrilerinden, bu mineralin illite oranla daha büyük bir genişleme gösterdiği izlenir. 180°C dolayında belirgin bir eğrinin gelişmemesi, mikanın kurumaya karşı duyarlı olmadığını gösterir.

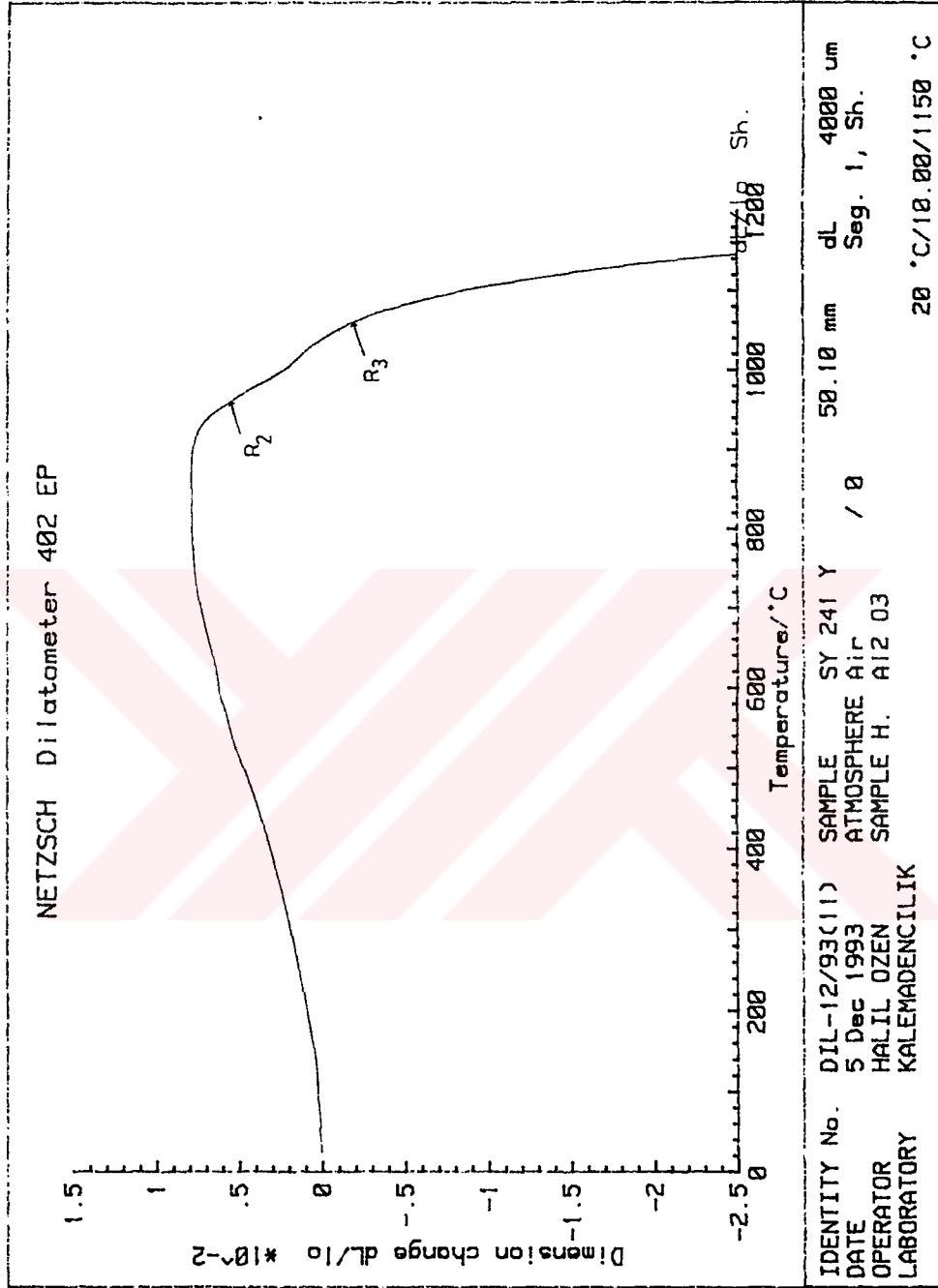
Şile bölgesinde yer alan Matel A.Ş.'nin Kılıçlı sahasındaki yer alan K-102, K-103, K-120, K-121 killерinin dilatometre analizleri incelendiğinde (Şekil 5.41,44 arası) içerik açısından çalışma alanlarına ait killерle bunlar arasında (2.3,2.8,A-241-K dışında) büyük farklar bulunmadığı görülmektedir.



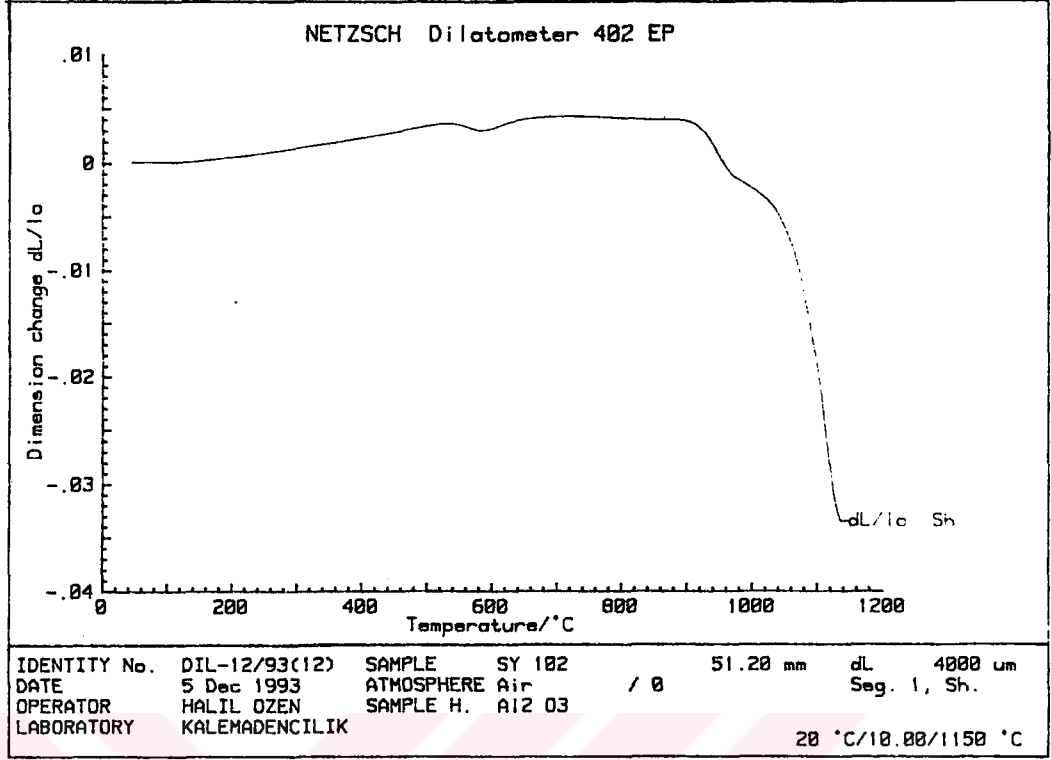
ŞEKİL: 5.38. A-241-D Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



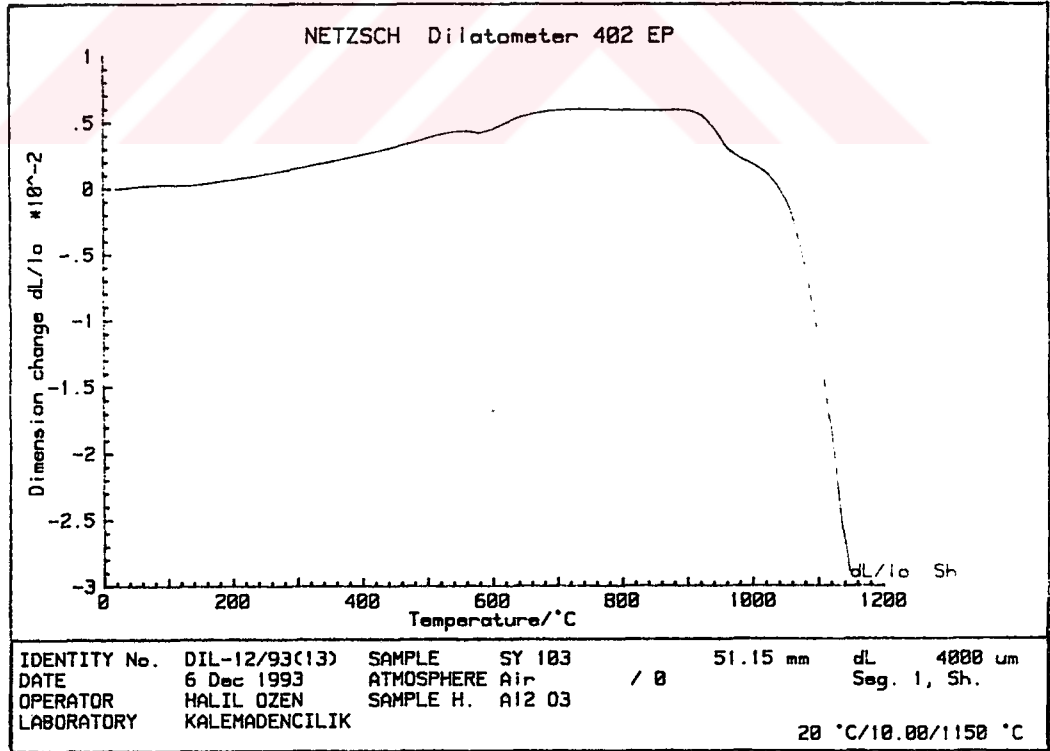
ŞEKİL: 5.39. A-241-F Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



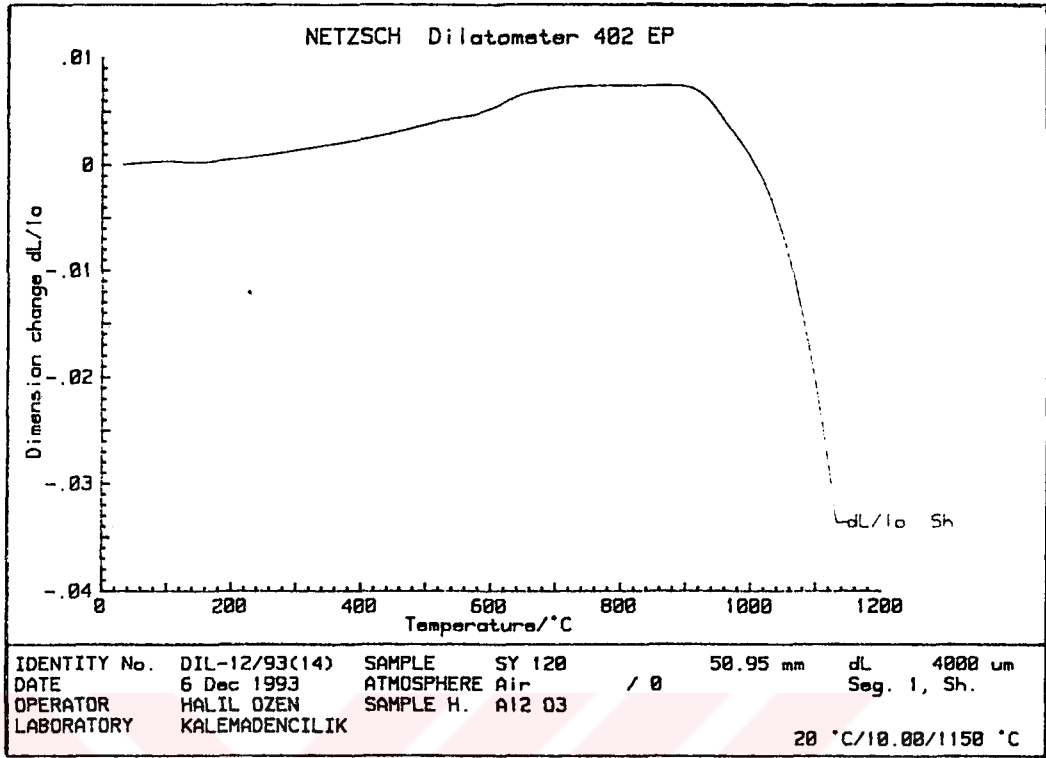
ŞEKİL: 5.40. A-241-Y Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



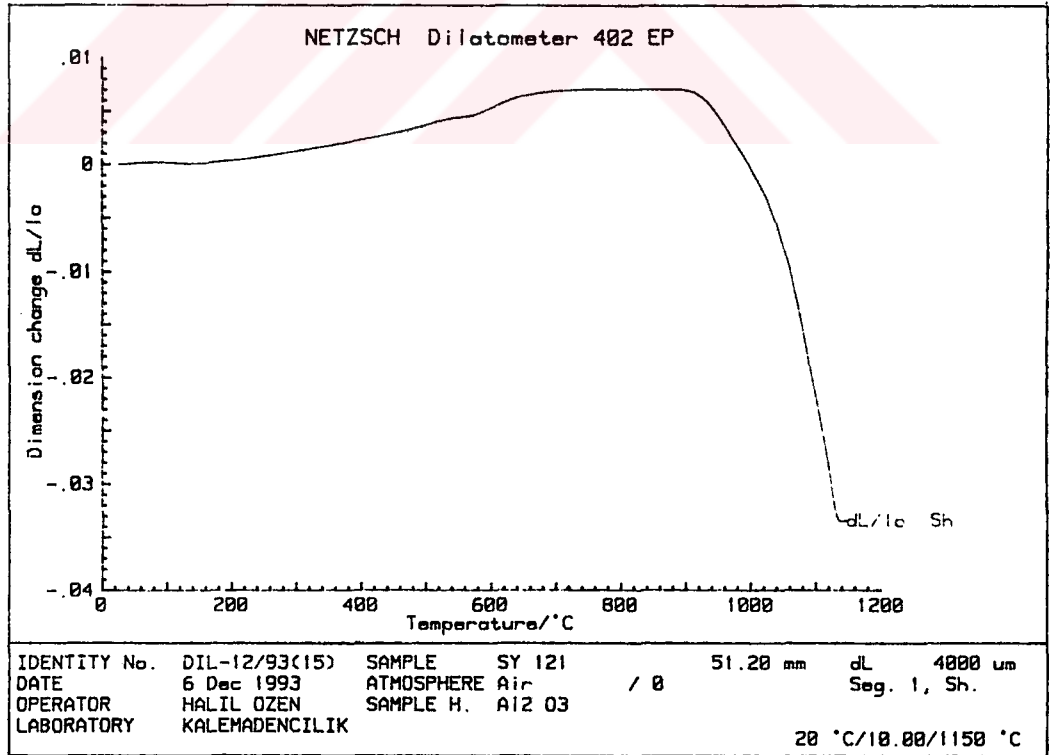
ŞEKİL: 5.41. K-102 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



ŞEKİL: 5.42. K-103 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



ŞEKİL: 5.43. K-120 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi



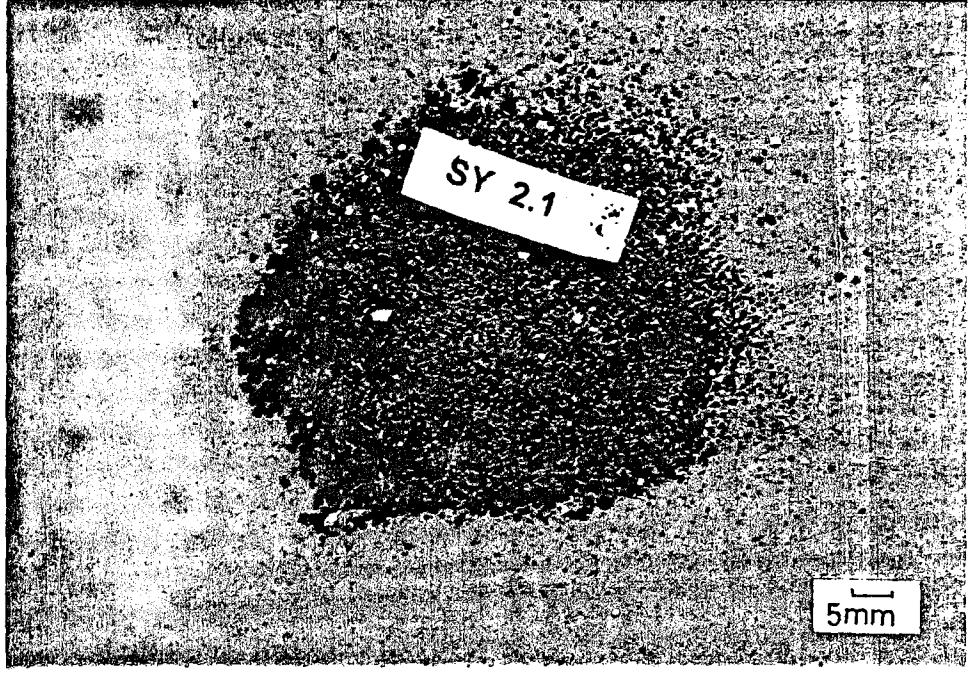
ŞEKİL: 5.44. K-121 Nolu Kilin Dilatometre Eğrisi

5.3.3. Mikroskopik İncelemeler

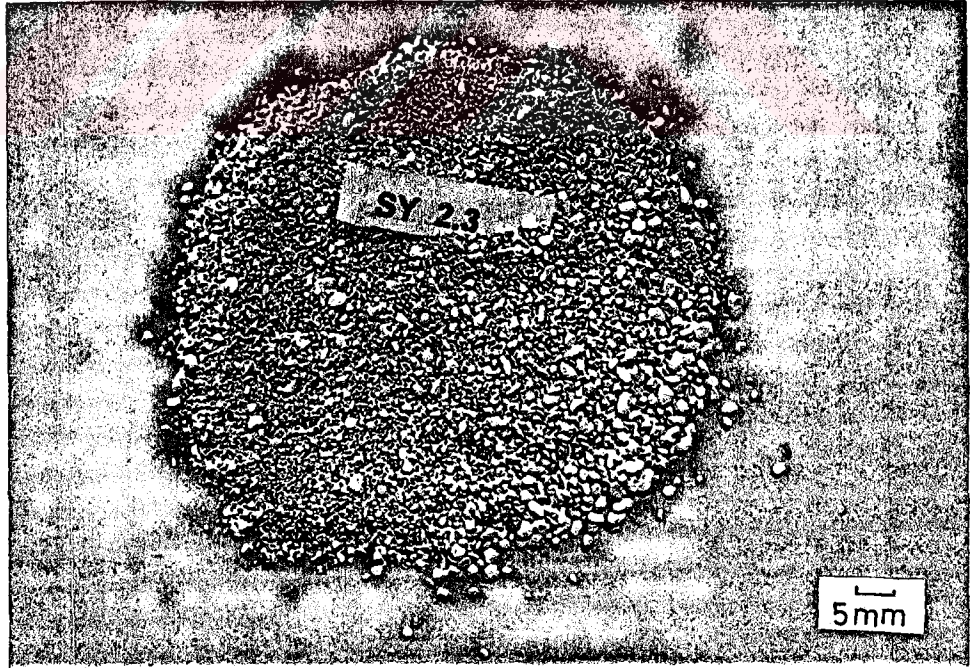
Çalışma alanlarına ait numunelerin 200 µm elek üstü kilden arındırılmış malzemenin mineralojik incelemeleri binoküler (Olympus B061) ve polarizan mikroskopla (Jamer Suift MP 3502) yapılmıştır. Bu çalışmada araziden getirilen numune kırma ufalama işlemi yapıldıktan sonra bir miktar su ile pervaneli açıcıda dağıtılır. Daha sonra malzeme 200 µm elekten geçirilir ve kalan elek üstü bakiye su ile iyice yıkanarak kilden tamamen arındırılıp, kurutulur. Böylece binoküler mikroskopta incelemeye hazır hale gelir. Ancak bu mineraller hakkında daha detaylı bilgi için özellikle organik-siz elek üstü bakiyelerinin ince kesitleri (epofiksle sertleştirilerek) hazırlanmış ve sonra polarizan mikroskopta (2.5x6.3 büyütmede) incelenmiştir. Bu çalışmada XRD ile saptanan kil boyutundaki bazı minerallerin dışındaki mineral türlerinin ayırtlanmasında yardımcı yöntem olarak faydalanılmıştır.

2.1 nolu elek bakiyesi (Şekil 5.45) binoküler, mikroskop incelemelerinde, bol kuvars, sarı renkli limonit parçaları, arkozik kumtaşı ve organik-kömür parçaları tespit edilmiştir.

2.3 nolu elek bakiyesi (Şekil 5.46) ise irili ufaklı yuvarlak tanelerden meydana gelmiş killerden oluşmuştur. Ancak yer yer kil minerallerinin çatlakları demir mineraleri girmiş metalik kompresyonlar halinde gözükmemektedir. Polarizan mikroskopla incelendiğinde de (Şekil 5.47 ve 5.48 'de) % 90-95 kil minerallerinden (kaolinit, gipsit) meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 5.47 'de ortada demir tarafında boyanmış kil minerali ve etrafında elips şeklinde kaolinit tanecikleri ve gipsitle dolmuş boksitler izlenmektedir. Bir çoğu ise ortalarında gipsit kristalleri ile amorf yapıda olan çok yüksek demir içerikli boksitlerdir (Kerr, 1977).



ŞEKİL: 5.45. 2.1 Nolu Kilin Elek Bakiyesi (+200µm)



ŞEKİL: 5.46. 2.3 Nolu Kilin Elek Bakiyesi (+200µm)



ŞEKİL: 5.47. 2.3 Nolu Kilin Elek Bakiyesinin(+200µm)
Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü
(ka:kaolinit, g:gibsit, dg:demirli
gibsit)



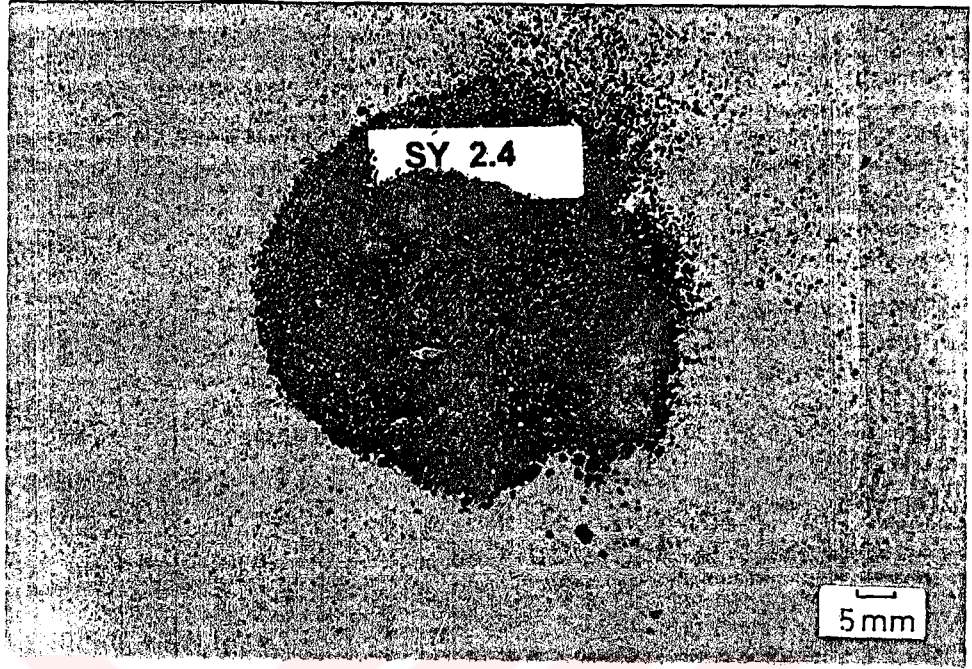
ŞEKİL: 5.48. 2.3 Nolu Kilin Elek Bakiyesinin (+200µm)
Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü
(ka:kaolinit, dg:demirli gibsit)

2.4.(Şekil 5.49) binököler mikroskopta yaklaşık %60 oranında organik-kömür parçaları, % 20 oranında kuvars ve kuvarsit tanelerinden oluştuğu gözlenmiştir. Malzemenin farklı kökenlerden geldiği belirgin halde izlenmektedir. Volkanik kökenli olan kuvars tanelerinde aşınma az ve büyük boyutlardadır. Metamorfik kökenlilerde, çok ince mikronize kuvars taneleri bir araya gelmiş ve yuvarlaklaşmış parçalardır. Bu özellik metamorfik kökenlilerin uzak mesafelerden taşındığını gösterir. Ayrıca ara ara fliš serisinden kopmuş parçalar, ve kırmızı renkli demirli (oksitlenmiş hematit) parçaları (% 20 oranında) izlenmiştir.

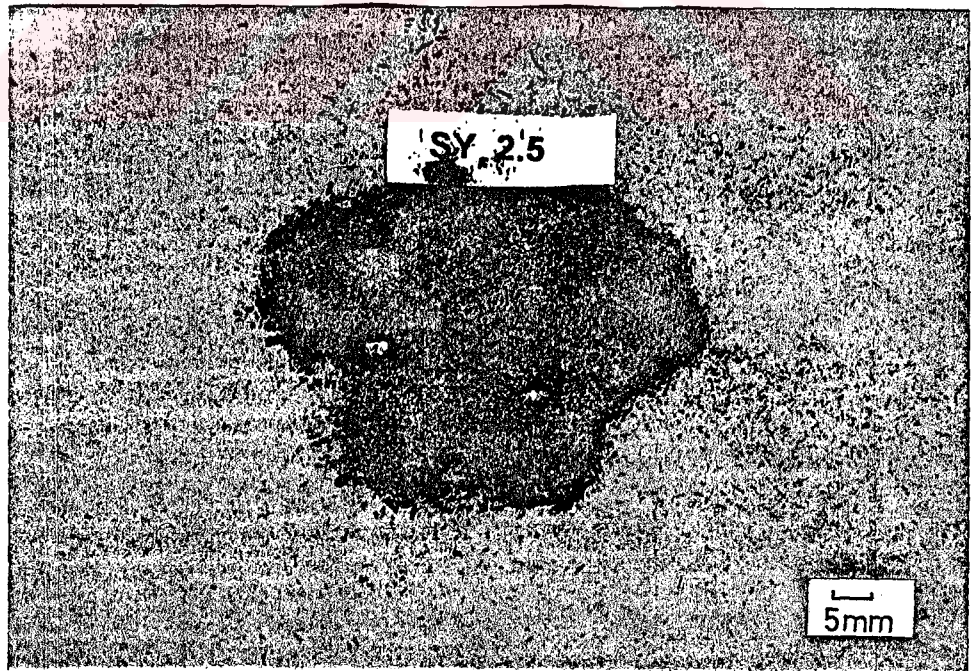
2.5. nolu elek bakiyesinde (Şekil 5.50) bol organik ve kömür içerikli olup, çok az miktarda volkanik ve metamorfik kökenli kuvars, kuvarsit tanecikleri saptanmıştır.

2.6 (Şekil 5.51) binököler mikroskop incelenmesinde serbest silis, fliš serisinden kopmuş çakıl parçacıkları metamorfik kökenli mika pulçukları, mağmatik ve volkanik kökenli kayaç parçacıkları, sedimanter kökenli limonitleri ve arkozik kumtaşları gözlenmiştir. Ayrıca metalik mineraller (demirli) kompresyonlar halinde görülmektedir. Organik parçalar ise eser halde bulunmaktadır. 2.6'nın ince kesitinin, optik mikroskop incelemelerinde de (Şekil 5.52,53) baskın olarak kuvars parçaları ve bunun yanı sıra altera olmuş (killeşmiş) feldispat parçaları, yer yer kaolinitik kil parçası, az oranda opak mineraller genellikle limonit parçaları ve mağmatik mineral içeren sedimanter kayaç parçaları gözlenmiştir. Ayrıca biyotit minerali demir alterasyonu sonucu ayrıışmış olarak saptanmıştır.

2.7 (Şekil 5.54), bol organik ve kömürlüdür. Mineral olarak sadece kuvarsit ve serbest silis (kuvars) tanecikleri (metamorfik ve volkanik orjinli taneler) içermektedir. Özellikle kuvarsitlerde metamorfik yönlenmeler saptanmıştır.



ŞEKİL: 5.49. 2.4 Nolu Kilin Elek Bakiyesi(+200µm)



ŞEKİL: 5.50. 2.5 Nolu Kilin Elek Bakiyesi(+200µm)



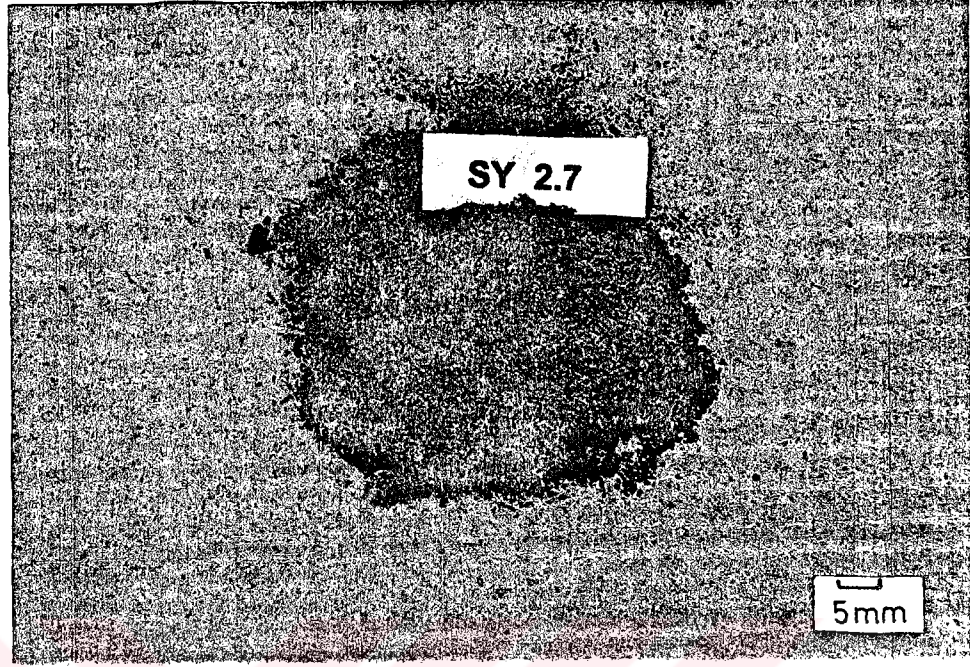
ŞEKİL: 5.51. 2.6 Nolu Kilin Elek Bakiyesi
(+200µm)



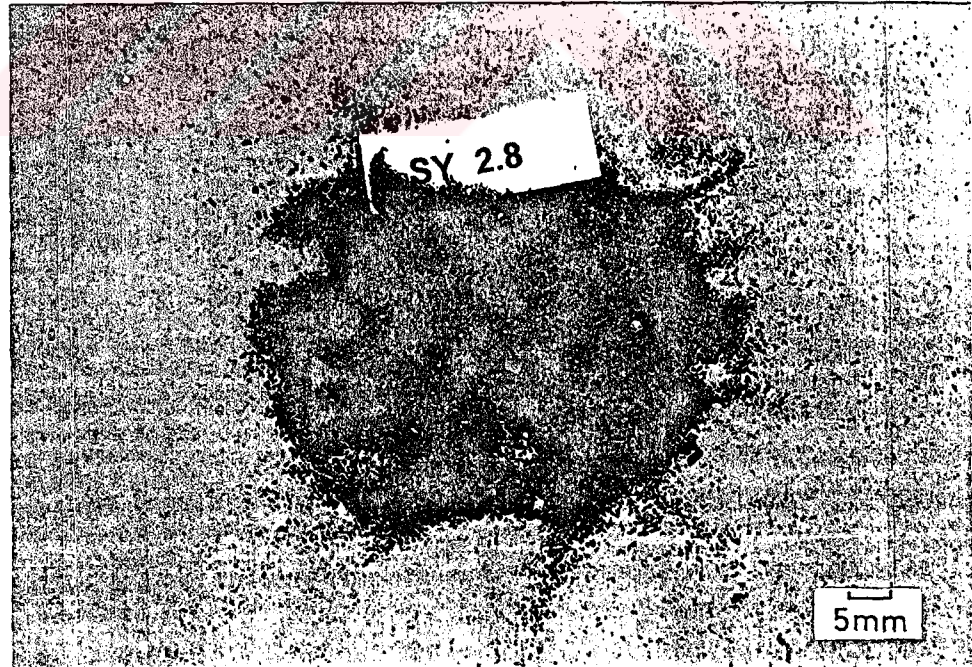
ŞEKİL: 5.52. 2.6 Nolu Kilin Elek Bakiyesinin(+200µm)
Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü
(Qz:kuvars,ka:kaolinit,o:opak mineral)



ŞEKİL: 5.53. 2.6 Nolu Kilin Elek Bakiyesinin(+200µm)
Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü
(Qz:kuvars, af:altera olmuş feldispat
op:opak mineral)



ŞEKİL: 5.54. 2.7 Nolu Kilin Elek Bakiyesi (+200µm)



ŞEKİL: 5.55. 2.8 Nolu Kilin Elek Bakiyesi (+200µm)

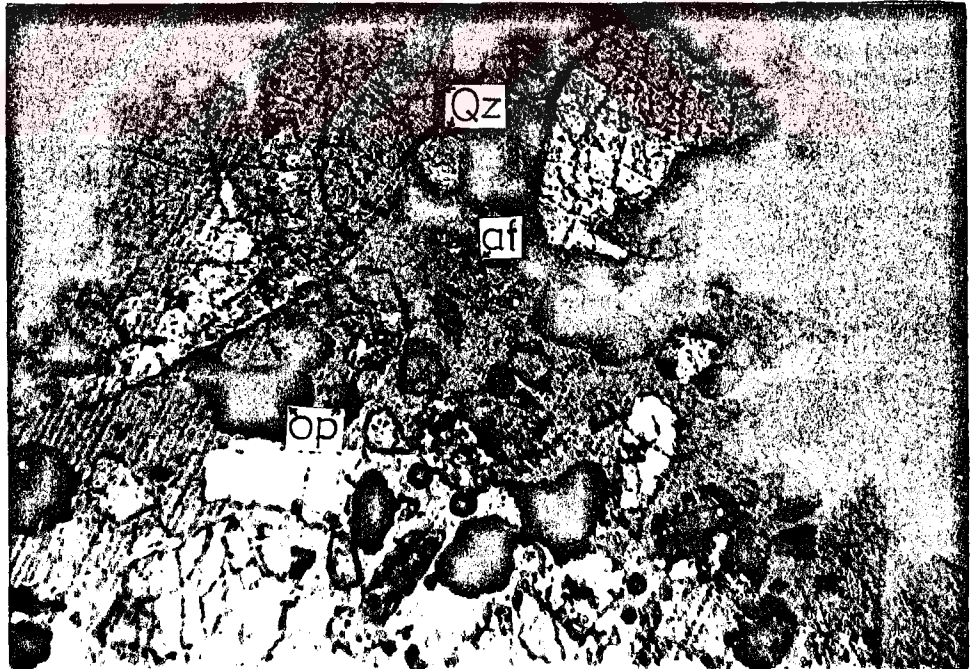
2.8 (Şekil 5.55) ise tamamen organik ve kömür içeriklidir, eser halde kuvars tanecikleri gözlenmiştir.

Yakacık-Alan mevkiye ait killerden A-241-Y numunesi (Şekil 5.56) sedimanter, magmatik kökenli kayaç parçaları yanı sıra metamorfik kayaç parçalarını içermektedir. Boyutları çok farklı olan bu tanelerin çok kısa mesafe taşınmış olduğu gözlemleniyor. Genellikle kuvars, özşekilsiz kalsit, eser halde organik parçaları izlenmektedir. Ayrıca ortam demir ile boyanmış gözüküyor. A-241-Y (Şekil 5.57) polarizan mikroskop incelemelerinde de % 60 oranında çok değişik boyutlarda kuvarsın yanı sıra, % 25 oranında magmatik ve metamorfik kayaç parçaları (kuvarsit ve şist baskın durumda), % 5-7 arasında opak mineraller (limonit ve hematit türü) ve % 1-2 oranında feldispat (ortoz) tespit edilmiştir. Tali oranda muskovit, biyotit, amfibollerin altera olmasıyla oluşmuş kloritleşme, feldispatların altera olmasıyla ise kaolinitleşme gözlenmiştir. Amfibollerin mevcudiyeti, numunenin granodiyorit kökenli olduğunun bir göstergesidir. Yer yer ikincil kuvarslarda yer almaktadır.

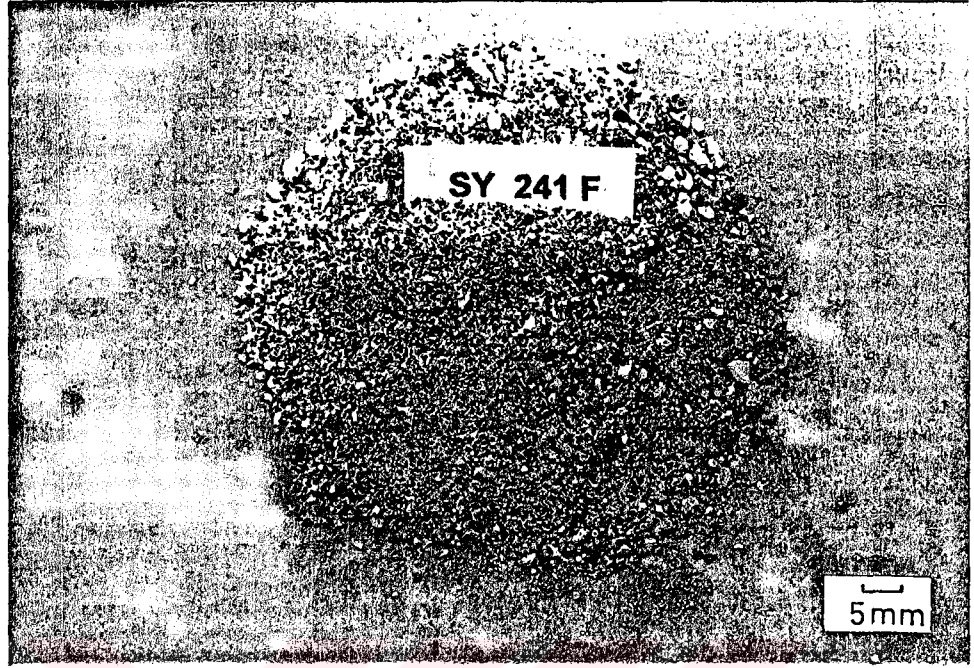
A-241-F (Şekil 5.58) binököler mikroskop incelemelerinde % 50 oranında, çok büyük ve çok küçük boyutlarda, fazla aşınmaya uğramamış kuvars taneleri görülmektedir. Ayrıca magmatik (granit), metamorfik (kuvarsit, mika) kökenli parçalar ve demir içerikli (limonitli) mineraller tespit edilmiştir. Polarizan mikroskopta da heterojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.59'da, magmatik kayaç parçalarında ayrıışmış feldispat kısımlarıyla kuvarslı kısımlar saptanmıştır. Boşluklarda kaolinit mineralleri mevcut olup, kalsiyumca sınırlanmıştır. Ayrıca küçük boyutlu konglemera türü malzeme ve yuvarlık, elipsoidal kenarlı opak mineraller gözlenmiştir. Şekil 5.60 incelendiğinde iri boyutta kuvars ve aralarında kaolinite dönüşmüş feldispat ve opak mineraller belirgin olarak izlenmektedir.



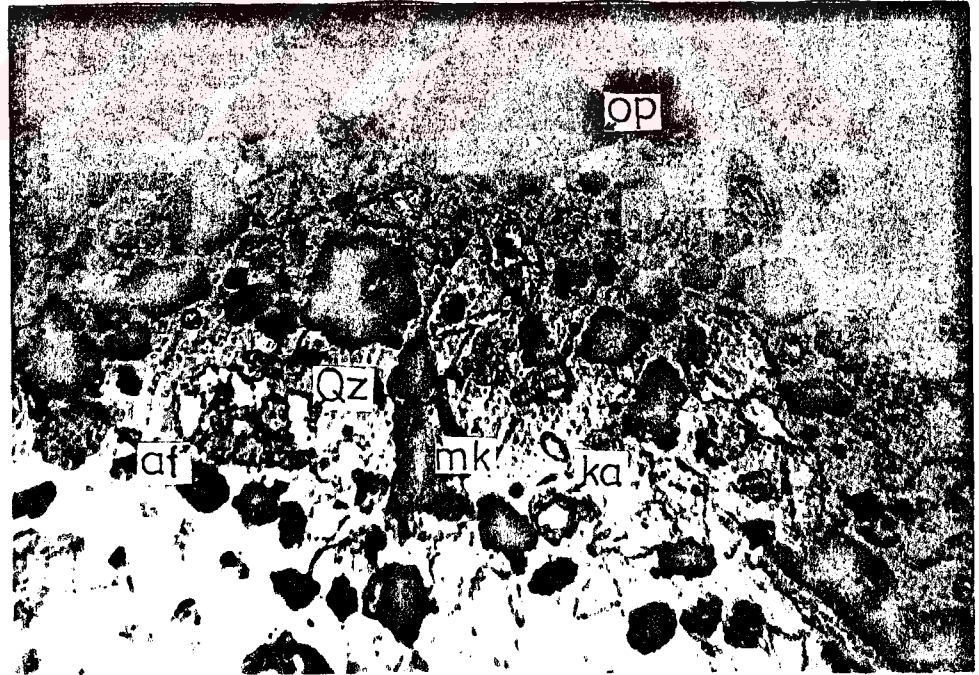
ŞEKİL: 5.56. A-241-Y Nolu Kilin Elek Bakiyesi(+200µm)



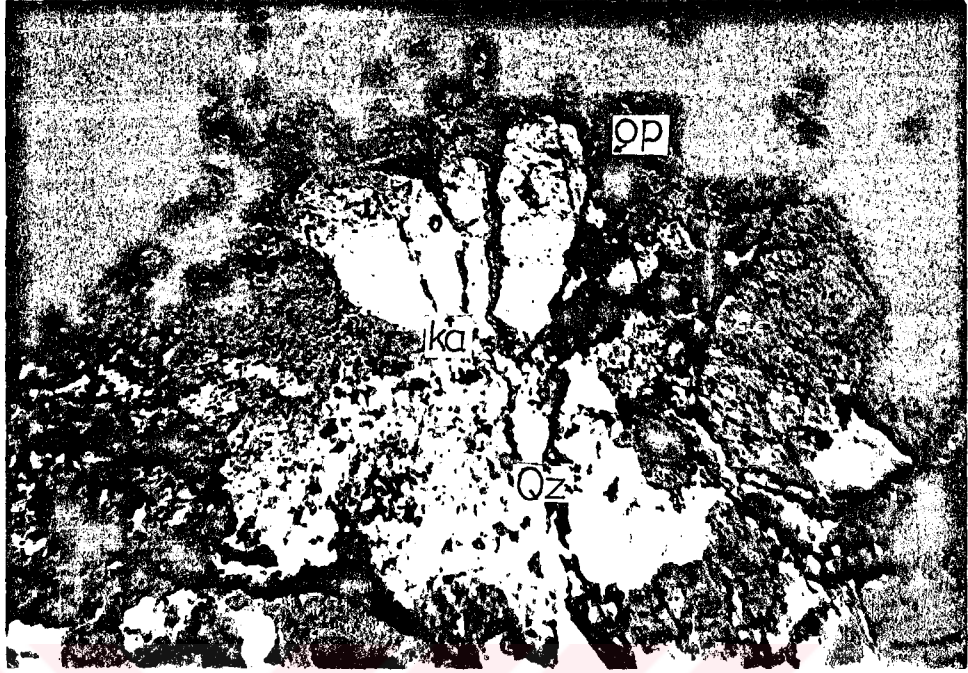
ŞEKİL: 5.57. A-241-Y Nolu Kilin Elek Bakiyesinin (+200µm) Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü (Qz:kuvars, af:altera olmuş feldispat, op:opak mineral)



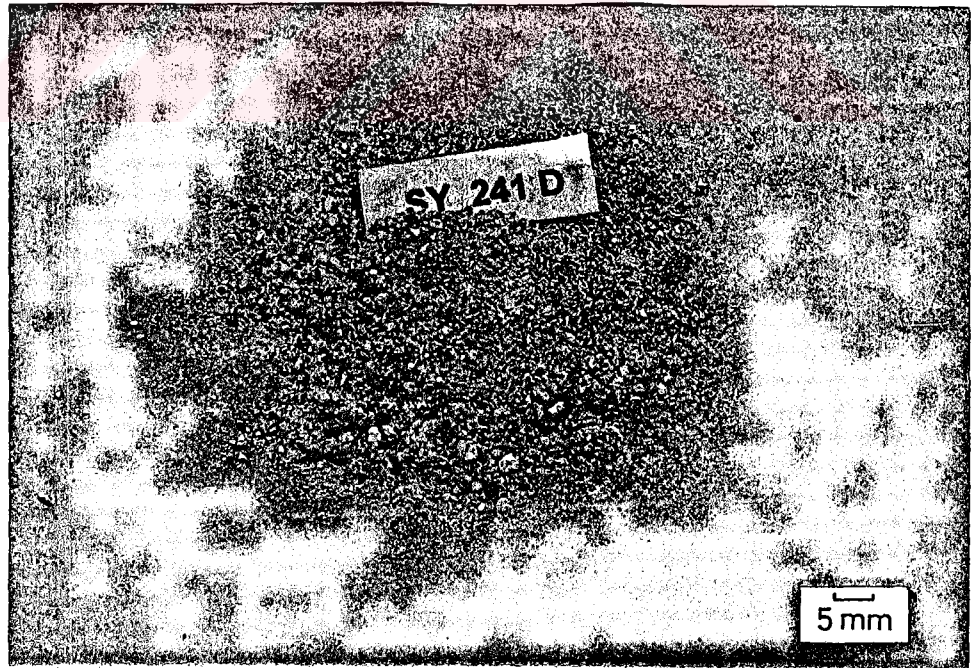
ŞEKİL: 5.58. A-241-F Nolu Kilin Elek Bakiyesi(+200µm)



ŞEKİL: 5.59. A-241-F nolu Kilin Elek Bakiyesinin (+200µm) Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü (Qz:kuvars, ka:kaolinit, af:altere olmuş feldispat, op:opak mineral, mk:mağmatik kayaç parçası)



ŞEKİL: 5.60. A-241-F Nolu Kilin Elek Bakiyesinin (+200µm) Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü (Qz:kuvars,ka:kaolinit,op:opak mineral)



ŞEKİL: 5.61. A-241-D Nolu Kilin Elek Bakiyesi (+200µm)



ŞEKİL: 5.62. A-241-K Nolu Kilin Elek Bakiyesi(+200µm)



ŞEKİL: 5.63. A-241-K Nolu Kilin elek Bakiyesinin (+200µm) Polarizan Mikroskoptaki Görüntüsü (Qz:kuvars,af:altera olmuş feldispat, op:opak mineral)

Şekil 5.61'deki A-241-D elek bakiyesi binököler mikroskopta mağmatik kökenli granit, limonit ve kuvars parçaları eşit oranlarda gözlenmiştir. Ancak granit ve limonitten farklı olarak kuvars parçaları daha küçük boyutlardadır. Ayrıca A-241-V'ye göre daha az oranda kalsit saptanmıştır.

A-241-K elek bakiyesinin (Şekil 3.62) binököler mikroskop incelemeler sonucu % 80 oranında baskın olarak kuvars izlenmektedir. Sözü edilen kuvarstaneleri fazla aşınmaya uğramamıştır. Ancak kuvarsın kuvarsitle bulunduğu durumlarda aşınmanın fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca diğer Yakacık-Alan mevkiindeki killerde görüldüğü gibi granit parçaları ve limonit yer almayıp tali oranda izlenmektedir. İnce kesit (Şekil 5.63) incelemesinde A-241-Y ve A-241-F'ye göre daha homojen bir tane dağılımı gözlenmiştir. Taneler daha küçük ve yuvarlaktır. % 80 oranında kuvarsın yanısıra % 10 kaolinitleşmiş feldispat parçaları, % 3-4 opak mineralleri (yer yer elipsoidal ve dairesel görünümlüdür) ve % 0.5-1 civarında metamorfik kayaç parçaları mevcuttur.

5.4. Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

5.4.1. Viskozite, pH ve Litre Ağırlığı

Killer kolloidal bir çözelti olduğundan su ile karışımca akışkan bir çamur meydana getirirler. Killerin bu özelliğinden seramik ürünlerin üretilmesinde çok faydalanılır. Ancak çamurun akışkanlığı kil minerallerinin cinsine, büyüklüğüne, yapı özelliğine, değişebilir katyon içeriğine ve değişebilir katyonların cinslerine göre farklılık gösterir (Bölüm 2.2.3). Bu sebeple her kil hammaddesinin istenilen akışkanlıkta çamur elde edilmesi için katılması gerekli su oranı, uygun elektrolit seçimi ve katkı oranı gibi bazı verilerin bilinmesi gerekir. Ancak seramik çamurlarında istenilen akışkanlığı asgari miktarda

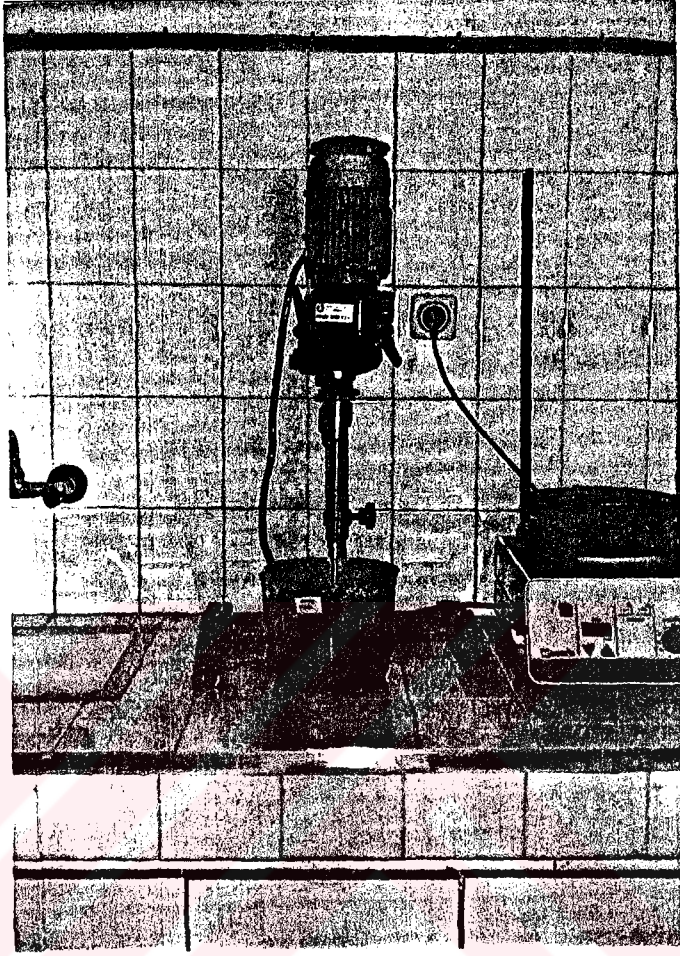
su kullanılarak elde edilmesi istenir. Bunun için su oranı düşük tutularak, akıcılığı katı partikül taneciklerinin elektrik yüklerine etki ederek, onları hareketlendiren kimyasal maddeler (elektrolit) kullanılır (Yılmaz ve Özgen, 1993). Böylece seramik ürünlerinde az su ile çalışılması, mamülün kısa sürede kurummasını sağlayarak enerji ve zamandan tasarruf yapılacaktır. Ancak diğer bir önemli konuda yer ve duvar karosu üretimi sırasında (masse hazırlamada) değirmenlerdeki çamurun istenilen yoğunlukta en kısa zamanda boşaltılması gerekir. Maliyeti düşürmesi açısından önemlidir. Bu sebeple üretim esnasında yukarıdaki bilgiler göz önünde bulundurularak seramik çamuru hazırlanır.

Bu amaçla bu çalışmada inceleme alanlarına ait kille- rin su karışımları ve özelliklerini tespit etmek için viskozite, pH ve litre ağırlıkları (çamurun yoğunluğu) ölçülmüştür. Bu ölçümlerde % 35 kuru malzeme ve % 65 deiyolize su baz alınarak aşağıdaki şekilde saptanmıştır.

Birinci etapta çeneli kırıcıdan geçirilen hammadde % 0 rutubete kadar $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulur. (Rutubet ölçümlerinde, "UltraX 2010" model cihaz (Şekil 5.65) kullanılmıştır).

Kurutulan numune su ilave edildikten sonra yaklaşık 2 saat süre ile bekletilir. Beklemedeki amaç kilin açılmasını kolaylaştırmak, pıhtılaşmayı önlemektir. Daha sonra karışım "RW 28 DX" model cihazda (Şekil 5.64) akıcı bir kıvam kazanıncaya kadar (en az 15 dak.) karıştırılır.

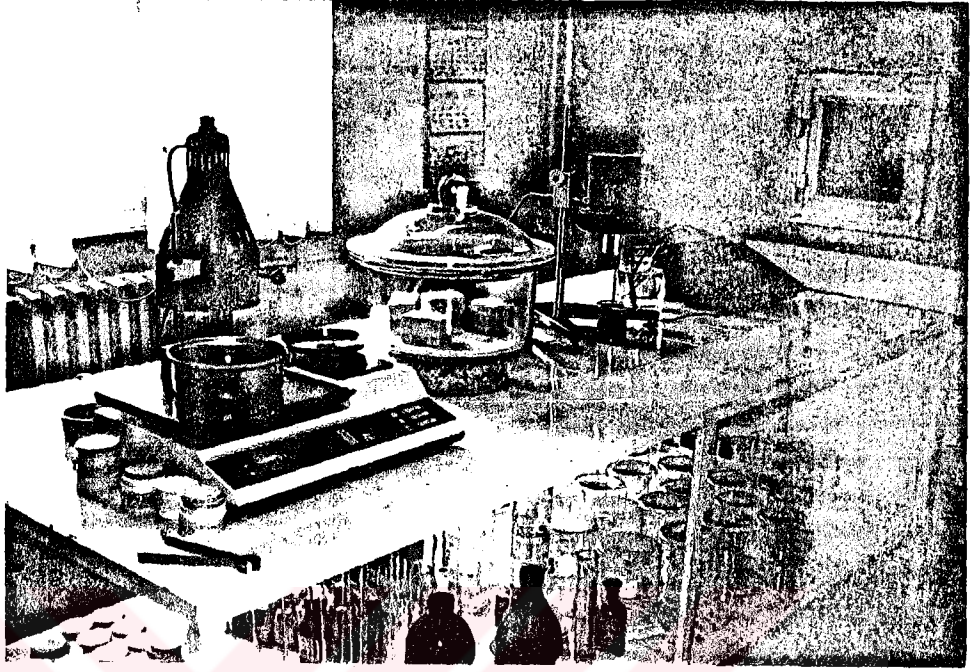
Sonra bu karışım 200 μm (ASTM standartlarına göre) elekten geçirilir ve elek altında kalan -200 μm malzeme ölçümlere (viskozite, pH, litre ağırlığı) alınır.



ŞEKİL: 5. 64. "RW 28 DX" Model Pervaneli Karıştırıcı

Viskozite ölçümlerinde, cam behere alınan -200 um malzeme "Brookfield" viskozimetre cihazıyla (Şekil 5.65), 3 nolu disk (ölçme takımı) ve 100 rpm(devir/dak) ile cps (centipoise) cinsinden viskozitesi ölçülmüştür (Tablo 5.14 ve Tablo 5.15).

Daha sonra viskozite ölçümünden çıkan malzemelerin pH değerlerini belirlemek için "WIW 539" model pH metre cihazda (Şekil 5.65) ölçüme alınmıştır (Tablo 5.14,5.15).



ŞEKİL: 5.65. a-"Ultra X 2010" Model Rutubet Ölçme Cihazı.
b-Brookfield Marka Viskozimetre Cihazı
c-"WIW 539" Model pH Metre Cihazı

pH ölçümünden sonra ise, aynı karışımların litre ağırlıklarını ölçmek için 50 cc'lik balon jojelerden yararlanılmıştır. Doldurma esnasında sıvı çamurun tam 50 cc olmasına dikkat edilmelidir. Sıvı çamurla balon joje, 0.001 gr. hassasiyetindeki elektronik terazi ile tartılır ve aşağıdaki formül vasıtasıyla gr/lt cinsinden hesaplanır (Tablo 5.14, 5.15).

$$\text{Litre ağırlığı} = \frac{B - A}{50} \times 1000$$

B : Sıvı çamur + joje ağırlığı

A : Jojenin boş ağırlığı

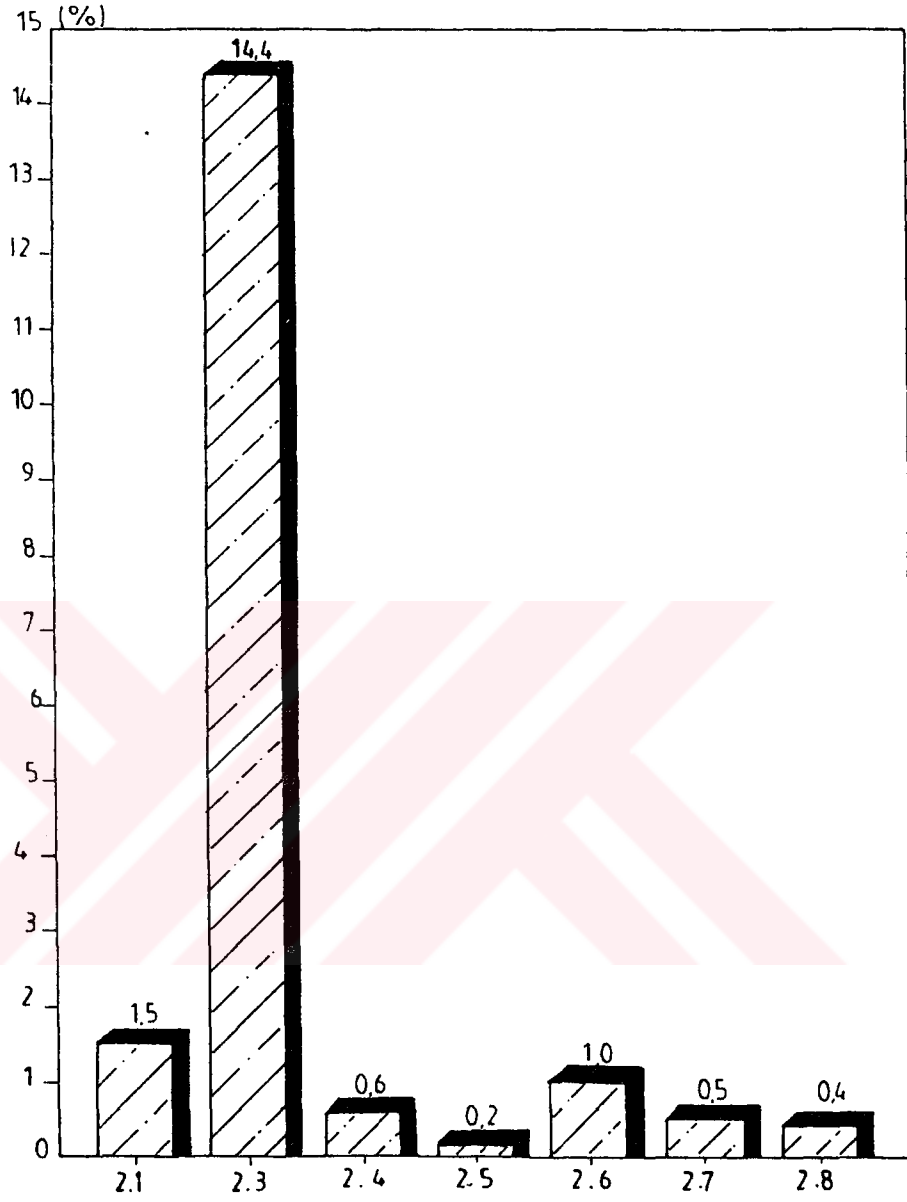
TABLO: 5.14. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Killerinin Viskozite, pH, Litre Ağırlıkları (-200 µm)

Numune No	Viskozite (cps)	pH	Litre Ağırlığı (gr/lt)
2.1	210	4.47	1354
2.3	150	5.62	1124
2.4	45	5.35	1274
2.5	35	6.35	1265
2.6	610	4.04	1225
2.7	60	5.67	1223
2.8	530	5.17	1289

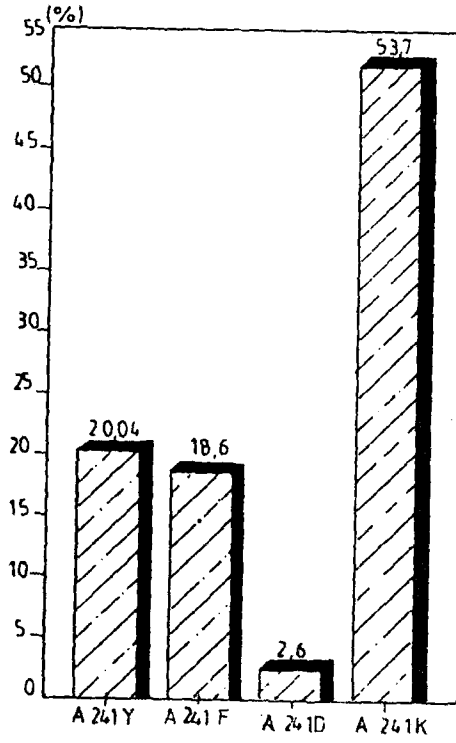
TABLO: 5.15. Yakacık-Alan Mevki Killerinin Viskozite, pH ve Litre Ağırlıkları (-200 µm)

Numune No	Viskozite (cps)	pH	Litre Ağırlığı (gr/lt)
A-241-Y	30	8.00	1206
A-241-F	35	8.00	1218
A-241-D	51	7.82	1272
A-241-K	25	8.12	1116

Ayrıca yukarıda bahsedilen ölçümlerin dışında, 200µm üstündeki elek bakiyesinin hammaddedeki yüzde miktarının saptanması, gerek jeolojik ve teknik açıdan gerekse maliyete etki etmesi açısından önemlidir. Bu sebeple, çalışma alanlarına ait killerin elek bakiyeleri(+200 µm) tespit edilmiştir. Bu işlemde + 200 µm malzeme ilk önce su ile iyice yıkanarak kilden tamamen arındırılır. Daha sonra kilden arındırılmış malzeme kurutulur ve tartımı yapılır. Elek üstünde kalan kısım ile tartılan kuru malzemeye oranlayarak elek üstünde kalan bakiyelerin yüzdesi hesaplanır Şekil 5.66 ve Şekil 5.67 'de Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe (Şile) ve Yakacık-Alan (Söğüt) mevkilerine ait + 200 µm elek bakiyeleri verilmiştir.



ŞEKİL: 5.66. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Killerinin Elek Üstü Bakiyelerinin (+200µm) % Değerleri



ŞEKİL: 5.67. Yakacık-Alan Mevki Killerinin Elek Üstü Bakiyelerinin (+200µm)% Değerleri

Yapılan bu çalışmaların bütünselliğini sağlamak için, viskozite, pH, litre ağırlığı ve elek üstü bakiyeleri açısından çalışma alanlarında bulunan killer, Kalemadencilik Endüstriyel Hammaddeler San ve Tic. A.Ş.'nin ve Matel A.Ş. nin Şile bölgesindeki sahalarından ürettikleri killerle (Tablo 5.16 ve Tablo 5.17) karşılaştırılmıştır. Tablo 3.14 de de görüldüğü gibi Kirazlıyatak tepe mevkiindeki (Şile 2.1 2.6 ve 2.8 killeriyle eşdeğer kalitede oldukları, ancak diğer killerle (2.3, 2.4, 2.5, 2.7) viskozite karakteristiği açısından farklılık sunduğu izlenmiştir.

Söğüt killeri, Şile bölgesindeki killerle karşılaştırıldığında ise, viskozite, pH ve elek bakiyeleri (-200 µm) açısından farklılık görülmiştir.

TABLO: 5.16. Kalemadencilik Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş.'nin Şile Kil Ocağından Üretilen Kil Örnekleri (-200µm)(Kalemadencilik A.Ş.,1994)

Numune No	Viskozite(cps)	pH	Litre Ağ. (gr/lt)	Elek Bakiyesi(+200 µm) %
Kil-2150	225	2.70	1280	1.0
Kil-2160	530	4.04	1281	1.6

TABLO: 5.17. Matel A.Ş.'nin Şile Bölgesindeki Kılıçlı Saha-sından Üretilen Kil Örnekleri (-200 µm)

Numune No	Viskozite(cps)	pH	Litre Ağ. (gr/lt)	Elek Bakiyesi (+ 200 µm) %
K-102	400	4.30	1302	0.1
K-103	255	4.59	1270	0.4
K-120	295	4.68	1286	0.1
K-121	185	4.24	1280	0.2

Çalışma alanlarındaki killerin düşük viskoziteyle Tablo 5.14 ve Tablo 5.15'deki killerden farklı olması, konunun başında da belirtildiği gibi çamur akışkanlığının kil mineralı cinsinin özelliğine, ayrıca kil olmayan maddelerin miktarına bağlı olarak değişir. Bu sebeple düşük viskoziteye sahip hammaddelerin üretimde kullanılabilmesi için hammaddenin kimyasal, fiziksel mineralojik ve reolojik özelliklerine göre su oranı hammaddeye katılmalıdır. Böylece istenilen akışkanlığa sahip çamur elde edilebilir. Ayrıca tablolarıda pH değerleri incelendiğinde, Şile killерinin Söğüt killерine göre daha büyük değerde olduğu görülmektedir. Killерin pH değeri, 7'den küçük olması havzada asitik ortam, 7'den büyük değerde olması ise havzada bazik ortam söz konusudur. Bölüm 2.2.3'de de açıklandığı gibi özellikle

pH değerinin 7.5-9 olan, bir ortamın hammaddeki montmorillonit grubu kil mineralleri varlığının, 7 ve daha küçük olan bir ortam ise kaolinit grubu kil mineralleri varlığının göstergesi olabilir.

Şekil 5.66 ve 5.67'de çalışma alanlarına ait killerin elek üstü bakiyeleri incelendiğinde ise, Söğüt killeri ile Şile killeri arasında gerek malzeme içeriği açısından gerekse miktarları bakımından da farklılık açıkça görülmektedir. Ancak Kirazlı Tepe mevkiindeki killerin elek üstü bakiyeleriyle Kalemadenciliğe ve Matel A.Ş.'lerine ait killler arasında büyük farklar görülmemektedir. Şile bölgesi elek üstü bakiyeleri genellikle organik-kömür, volkanik metamorfik kökenli sedimenter kayaç parçaları ve demirli bileşik içerikli olup (Bölüm 5.3.3), elek üstü yüzde miktarı ise 0.2-1.5 arasında değişmektedir. (2.3 nolu refrakter kili dışında). Fakat Şile killeri genellikle kömür tabakaları ile ardalanmalı olarak istiflendiği gibi mikro damarlar şeklinde dağılmış olabilir. Bunların aşırı artması durumunda üretiminde kaçınılmaz problem yaşanabilir. Bunun için organik miktarını kontrol etmek amacıyla elek bakiyelerinin % 3'ün altında olması istenen bir özelliktir (Oral,1988).

Söğüt Bölgesine ait killerde ise, elek üstü bakiyelerinin daha çok magmatik ve metamorfik kökenli sedimenter kayaç parçalarından oluştuğu (Bölüm 5.3.3) ve bakiyesinin ise % 2.5-54 arasında değiştiği görülür. Söğüt killlerinde kil olmayan malzemenin (kuvars gibi) çok yüksek olması kilin teknolojik özelliklerine etkilediği gibi, elek altı malzemeyide azaltan bir unsurdur. Bu sebeple seramik üretiminde gerek ürünün kalitesi açısından gerekse maliyete etki etmesi açısından bu bilgilerin dikkate alınması gerekir.

5.4.2. Maksimal Katı Konsantrasyonu, Optimum Elektrolit Miktarı

Vitrifiye seramik malzemeleri üretiminde döküm ile şekillendirme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde de iyi bir döküm çamuru hazırlayabilmek için bir önceki konuda (5.4.1'de) bahsedildiği gibi hammaddeye katılması gerekli su oranı, uygun elektrolit seçimi ve katkı oranı gibi bazı verilerin bilinmesi gerekir. Böylece şekillendirmede ortaya çıkacak hatalar minimuma indirilir. Bu sebeple bu çalışmada 2.4 nolu kilin döküm özelliğini incelemek için, maksimal katı konsantrasyonu (%) değeri ve optimum elektrolit miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Maksimal Katı Konsantrasyonu:

Bu deneyde kontrol işlemine yetecek miktarda kırılmış ve ufalanmış kil, bir mekanik karıştırıcıda saf su ile iyice açılır. 180 µm'lik elekten süzülür. Elek altı malzemeyi 60°C'de maksimum % 0.5-2 nem miktarına gelinceye kadar kurutulur. Kuruyan malzeme bu sefer SK-1 model öğütücüden (Şekil 5.1) geçirilerek 1 mm altına indirilir. Daha sonra bir behere ya da eşdeğer bir kaba deneyde kullanılacak hammaddenin yarısı kadar su konur. Mekanik karıştırıcı altında azar azar behere katı malzeme ilavesine başlanır. Bir müddet sonra çamur koyu kıvama gelmeye başlar. O zaman azar azar elektrolit (50 gr. sodyum silikat " 39 bome")+50 gr. saf su karışımı) ilavesi yapılır. Çamur akışkan bir kıvama gelince tekrar katı madde ilave edilir. Koyulaşınca, akışkan oluncaya kadar elektrolit ilavesi yapılır. Bu işlem elektrolit ilave edildiği halde akışkan olmama durumuna kadar devam eder. Gözle akışkan olmama durumu görüldükten sonra bir büret vasıtasıyla saf su ilave edilerek akışkan duruma getirilir ve kalan son katı madde de ilave edilir. Sonra bir miktar elektrolit ve su ile bu işleme çamur görünür

viskozitesi 40 (400 centipoise) civarına düşünceye kadar devam edilir. 400 cps civarında geldiği gözle görüldüğünde ise "Brookfield" viskozimetresinde, 3 nolu ölçme takımı ile 20 devir/dak. da, 5 devir sonunda ölçüm yapılır. Ölçülen değerde kaydedilir. Sonra tekrar elektrolit ilave edilir 3-5 dakika karıştırılır. Tekrar aynı şekilde ölçüm yapılır. Viskozitenin düştüğü görüldükçe belirli aralıklarla elektrolit ilavelerine devam edilir. Bu işleme elektrolit ilave ettiğimiz halde viskozitenin düşme durumunda son verilir. (Dikkat edilmesi gereken bir nokta ise, elektrolit ilavesi viskozite düşme durumu muhakkak 50 cps'in üzerinde görülmelidir. 50 cps'in altında düşmesi durumunda katı konsantrasyonun düşmüş olduğu ve işlemin tekrarı gerektiği bilinmelidir). Elektrolitle düşme durumu görüldükten sonra azar azar su ilavesiyle çamurun görünür viskozitesi 5 cps'e düşürene kadar işlem devam eder. Yukarıda çamur üzerinde yapılan her işlem kaydedilmelidir.

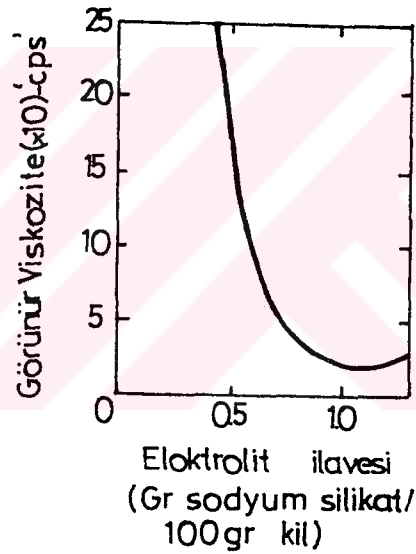
$$\% \text{ Maksimal katı konsantrasyonu} = \frac{K_{il}}{K_{il} + S_u} \times 100$$

Optimum Elektrolit Miktarı:

Maksimal solid konsantrasyonu bulunan kile eşdeğer su yine kaba alınır. Yine mekanik karıştırıcı altında, bu sefer hiç su katmadan katı madde ilavesi yapılır. Koyulaştıkça elektrolitle (50 gr sodyum silikat "39 bome"+ 50 gr. saf su karışımı) akışkan hale getirilir. İlk ölçüm daima 100 cps'nin üzerinde yapılmalıdır. Eğer 100 cps'nin altına düşürülürse 100 cps'deki değerini bulamayız. Elektrolit ilaveleri 50 cps gelinceye kadar devam eder. Fakat bu tamamen 50 cps olacak diye bir şey yoktur, civarında olabilir. Her ölçüm neticeleri ve karış elektrolitler kaydedilir. Burada dikkat edilecek husus, çamur viskozitesi 100 cps altına, 50 cps yakın olması lazım aksi halde işlem tekrar edilir. Maksimal katı konsantrasyonu

iyi bulunmuşsa, bu kendiliğinden 50 cps civarına düşme gösterecektir. İşlem sona erdikten sonra eğri çizilir. 100 cps'nin karşısına dik çıkılarak eğriyi kestiği noktadan elektrolit kısmına dik inilir. Kestiği yer kullanılan katı malzemenin optimum elektrolit miktarıdır. Buradan orantıyla 100 gr' a tekabül eden miktar bulunur.

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen yöntemlerle 2.4 kil örneğinin maksimal katı konsantrasyonu % 61, optimum elektrolit miktarı ise 0.64 g olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.68).



ŞEKİL:5.68. 2.4 Nolu Kilin Elektrolit Miktarı ve Viskozite Arasındaki İlişki

Ülkemizde seramik sanayiinde killerde uyulması gereken sınırlar ise, maksimal katı konsantrasyonu % 60-66, optimum elektrolit miktarı 0.25-1.00 cc/100 gr olarak 1977'deki D.P.T."Metal Dışı Hammaddeler" yayında verilmiştir. Bu sebeple 2.4 kiliyle karşılaştırıldığında istenilen optimum elektrolit miktarı sınırları içinde olduğu tespit edilmiştir. 2.4 kilinin sözü edilen değerde olması dö-küm kili özellikleri taşıdığını gösterir.

5.4.3. Küçülme Değerlerinin Bulunmaması

Bu deneyde, viskozite ölçümünden çıkan sıvı çamur, alçı bataryalara dökülür (Şekil 5.69). Alçı batarya içinden rahatça çıkacak duruma gelinceye kadar batarya içinde bekletilerek suyun emilmesi sağlanır. Böylece kalıptan çıkarıldığında 230x20x15 mm boyutlarındaki plastik çubuklar elde edilmiş olur (Şekil 5.70- 5.79). Bu çubukların üzerine 0.005 mm hassasiyetindeki kumpasla 10'ar cm uzunluğunda iki ayrı mesafe işaretlenir. Bu işlem tüm çubuklarda uygulanır. Daha sonra 24 saat oda sıcaklığında ilk kurutma evresine alınır. Ayrıca kurutma esnasında numude oluşacak eğimleri önlemek için üzerine bir ağırlık konabilir. İlk kurutmadan sonra 8 saat $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 'de son kurutmaya alınır. Rutubeti % 0 olan çubuklar desikatörde soğutulur. (numunenin rutubet almaması için) ve ilk işaretlenmiş noktalar arası ölçülür.

Kuru küçülme yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanır. Sonra her çubuktaki küçülme yüzdelerin ortalaması alınır.

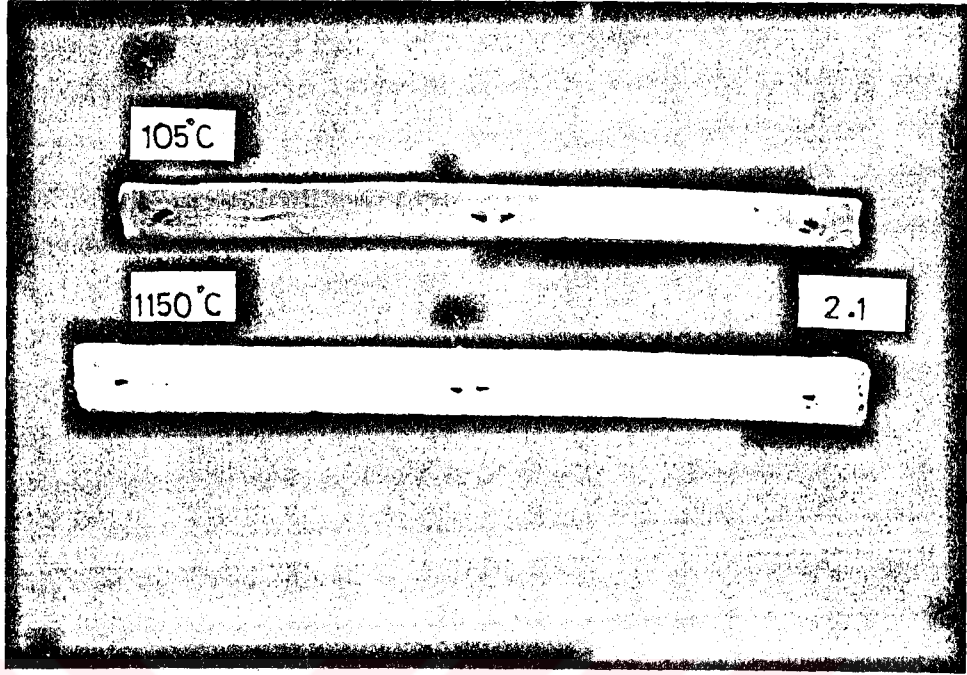
$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{(\text{Plastik uzunluk} - \text{Kuru uzunluk})}{\text{Plastik uzunluk}} \times 100$$

Pişme küçülmesinin saptanmasında ise kuru küçülmeleri ölçülen çubuklar belirlenen sıcaklıkta "Naber-RH1400" model fırında (Şekil 5.80) 1150°C sıcaklıkta 4 dakika bekletmek koşulu ile pişirilir. Sonra işaretli noktalar arası mesafeler tekrar ölçülür. Ölçüm farkı pişme küçülmesi olarak hesaplanır ve ortalamaları alınır.

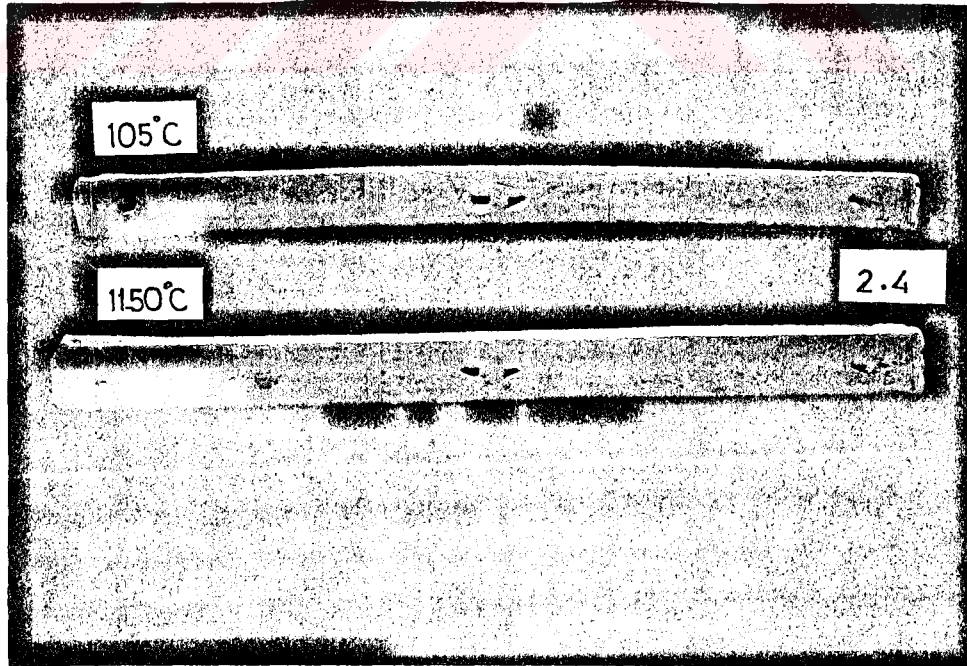
$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{(\text{Kuru uzunluk} - \text{Pişme uzunluk})}{\text{Kuru uzunluk}} \times 100$$



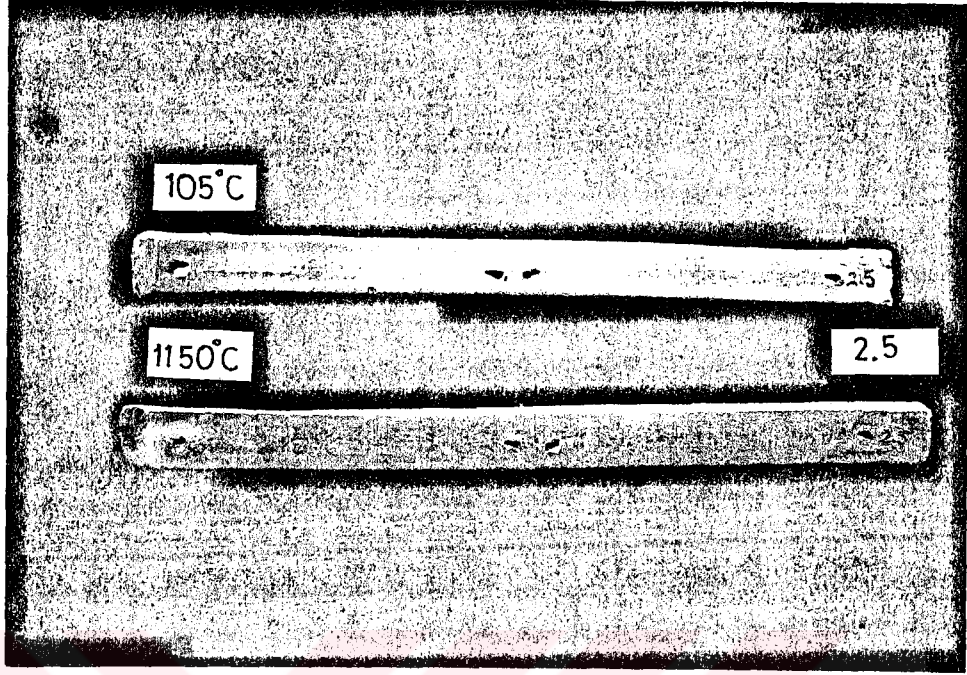
ŞEKİL: 5.69. Mukavemet Çubukların Elde Edilmesinde
Kullanılan Alçı Bataryalar



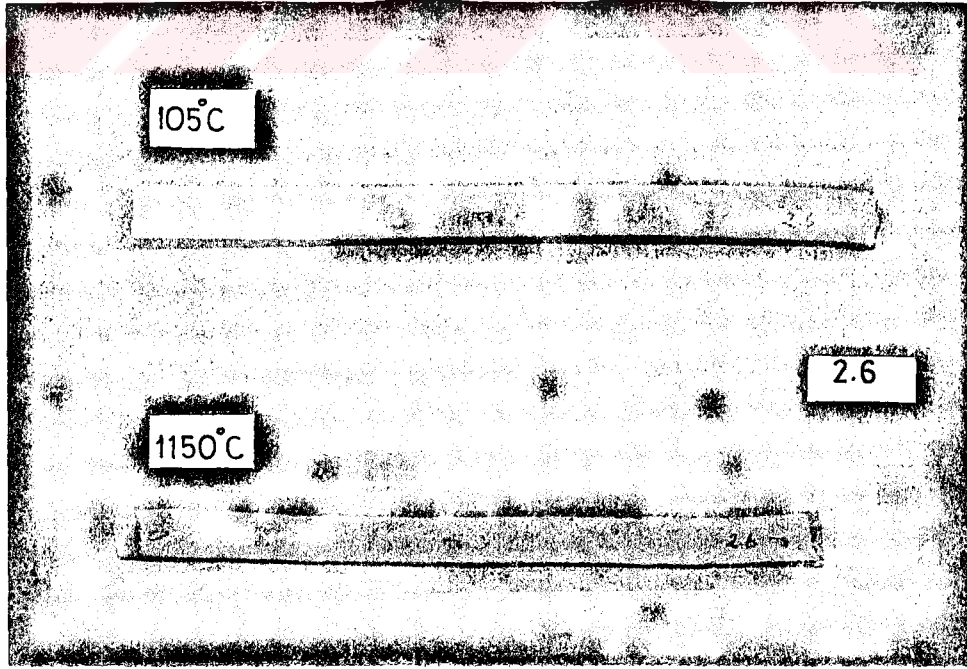
ŞEKİL: 5.70. 2.1. Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



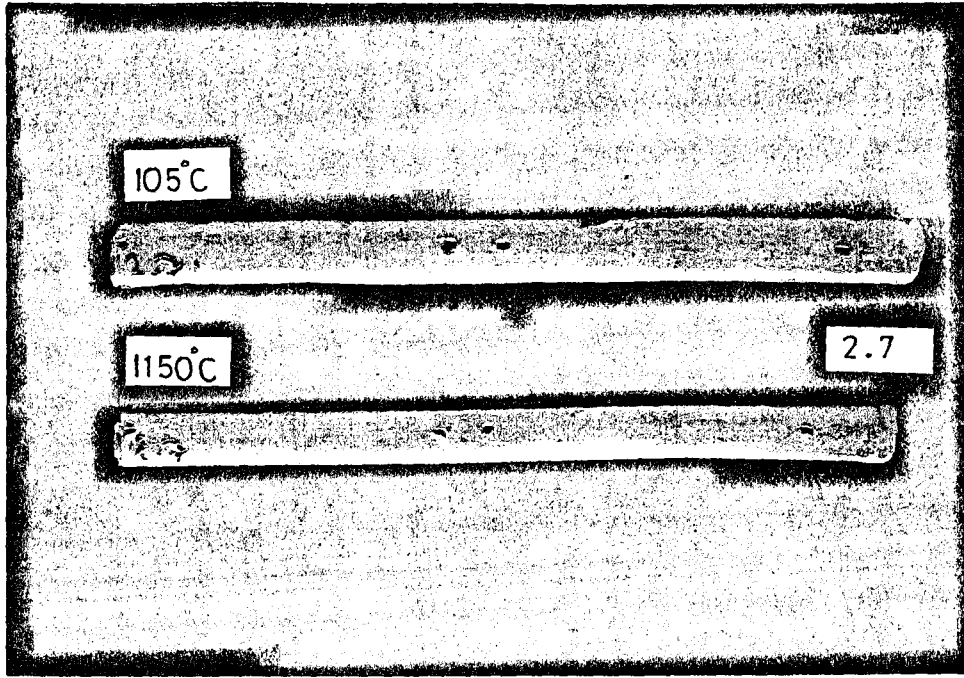
ŞEKİL: 5.71 . 2.4. Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



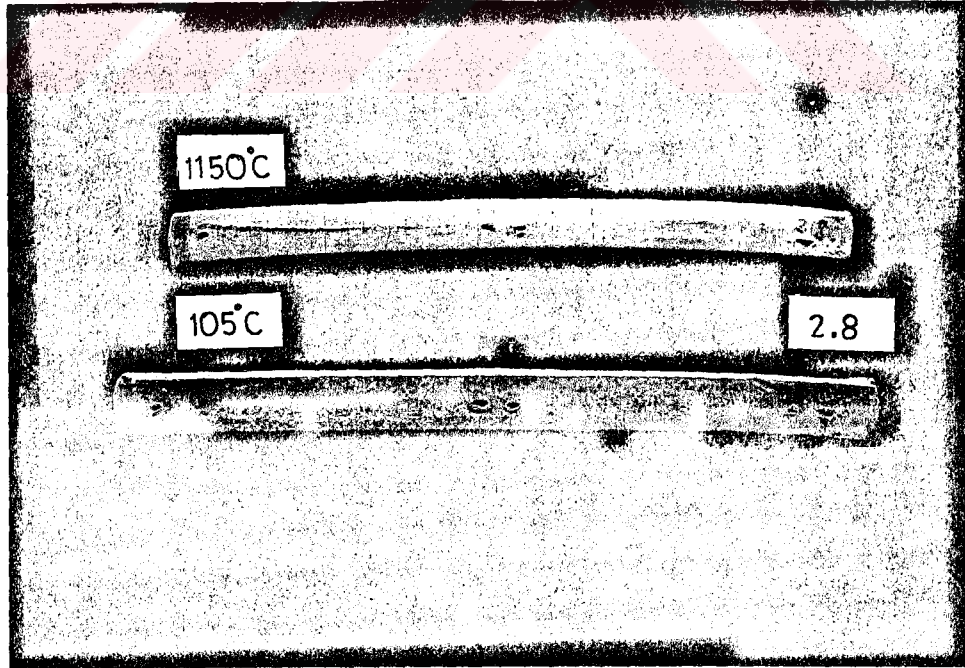
ŞEKİL: 5.72. 2.5 Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



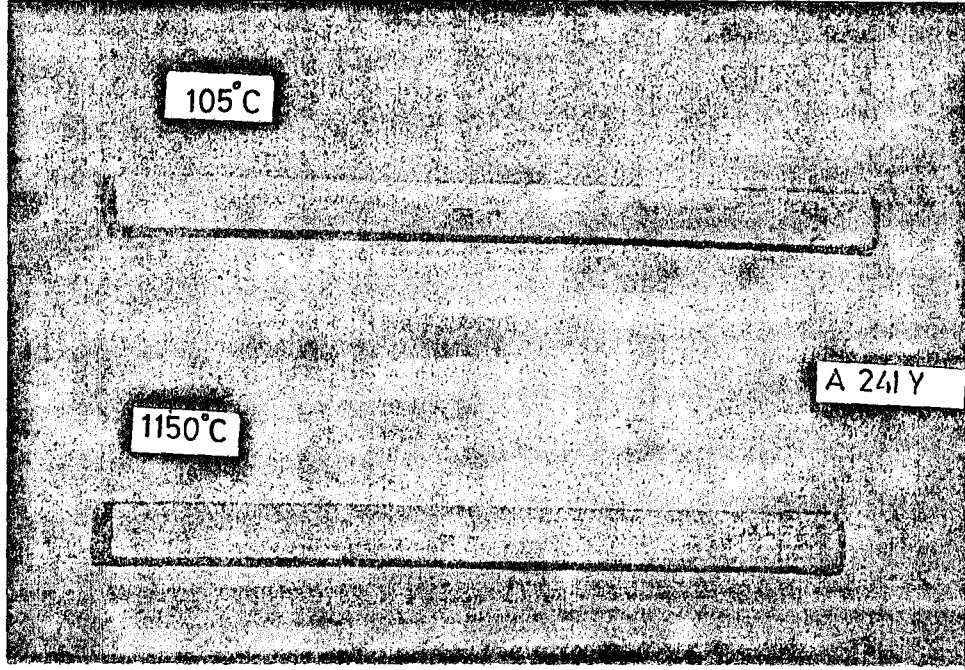
ŞEKİL: 5.73. 2.6. Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



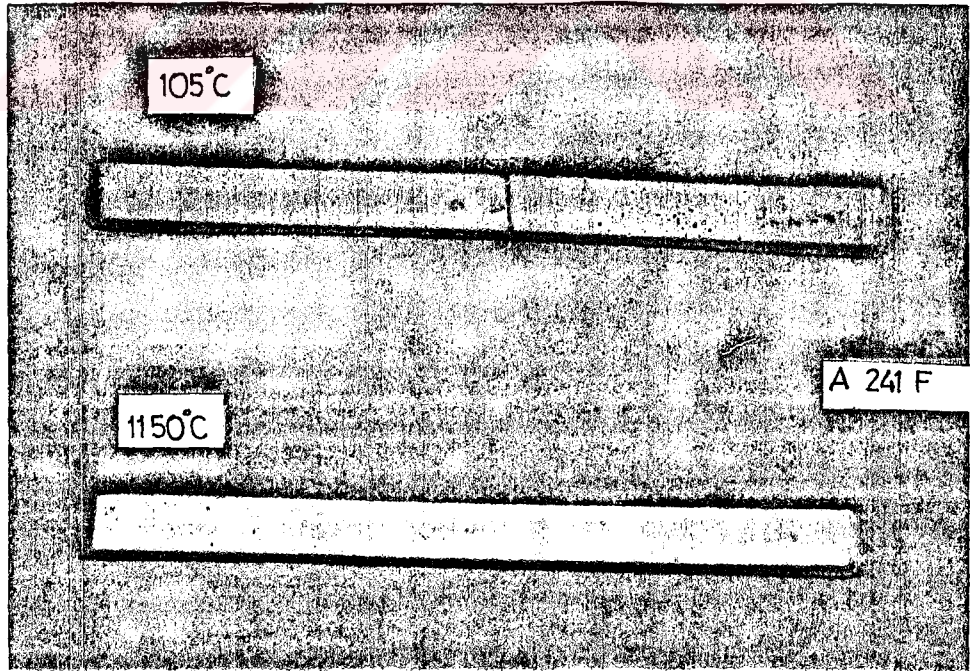
ŞEKİL: 5.74. 2.7. Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



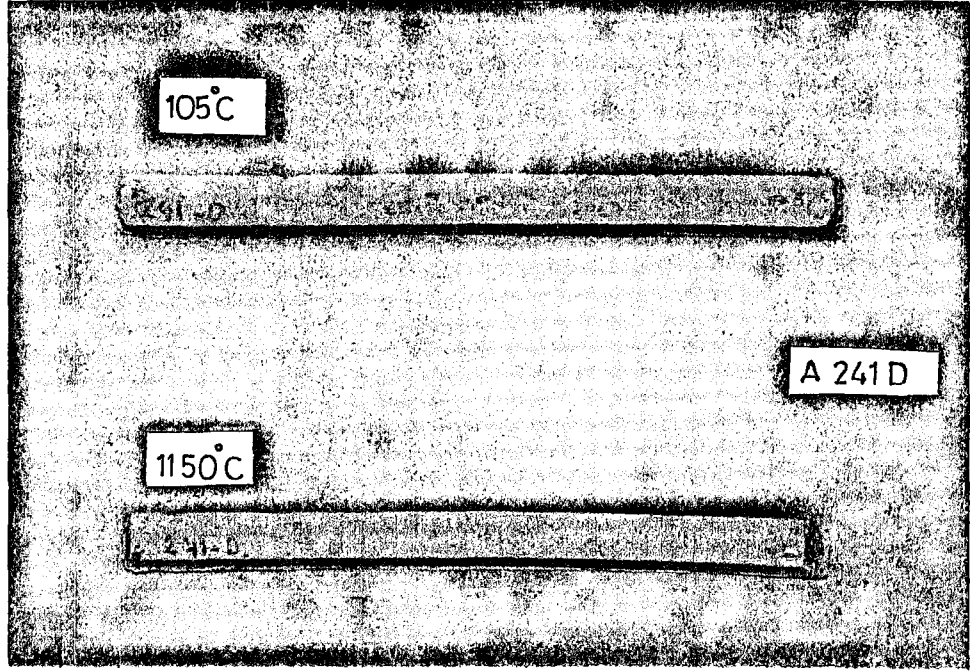
ŞEKİL: 5.75. 2.8. Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



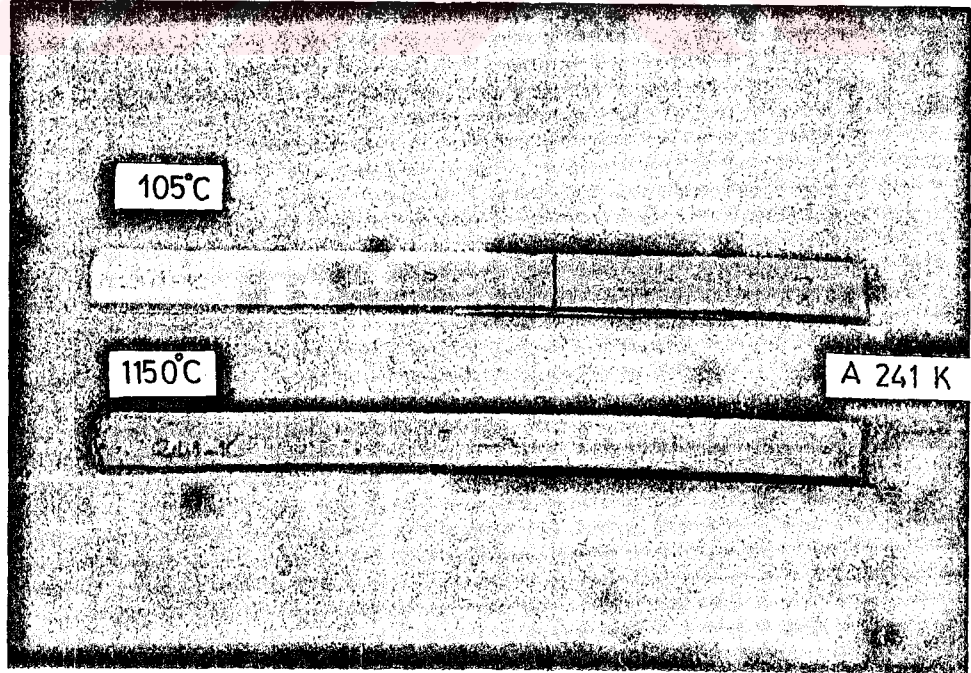
ŞEKİL: 5.76. A-241-Y Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



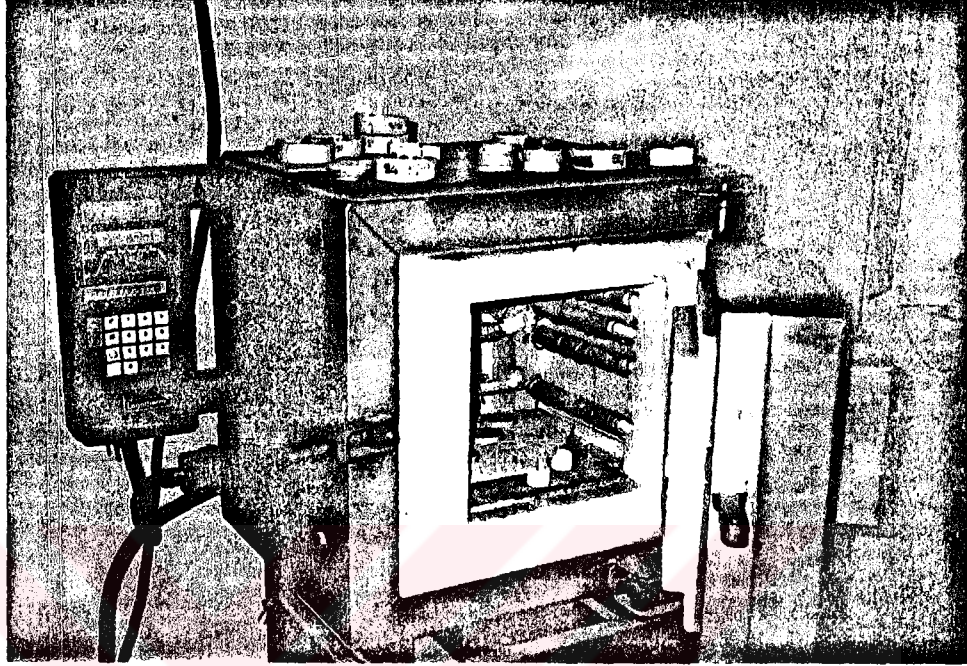
ŞEKİL: 5.77. A-241-F Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



ŞEKİL: 5.78. A-241-D Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



ŞEKİL: 5.79. A-241-K Nolu Kilin Mukavemet Çubukları



ŞEKİL: 5.80. "Naber-RH1400" Model Fırın Cihazı

Bu bilgiler ışığı altında çalışma alanlarındaki killerin kuru ve pişme küçülmelerinin % değerleri hesaplanmıştır (Tablo 5.18 ve 5.19).

TABLO: 5.18. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Killерinin Küçülme Miktarları (%)

Numune No	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Kuru küçülme (100 ± 10°C)	8.3	9.1	5.8	6.3	8.2	6.7	13.7
Pişme küçülme (1150°C)	9.3	14.5	5.8	6.8	8.8	7.8	11.4

TABLO: 5.19. Yakacık-Alan Mevki Killerinin Küçülme Miktarları (%)

Numune No	A-241-Y	A-241-F	A-241-D	A-241-K
Kuru küçülme (100± 10°C)	3.9	5.5	4.8	6.9
Pişme küçülme (1150°C)	6.4	5.7	7.7	2.4

Çalışma alanlarındaki killerin yaklaşık 110°C'de kurutulması ile meydana gelen kuru küçülmeler, Şile bölgesi killlerinde % 5.8-13.7 arasında bir küçülme gösterirken Söğüt bölgesi killlerinde 3.9-6.9 arasındaki bir değerde kalmıştır. Bu sonuçlar Şile killlerinin plastik suyunun ve tabakalar arasındaki su miktarının Söğüt killlerine göre daha fazla olduğunu gösterir. Bunun nedeni ise içerdiği kil minerali ve kil olmayan maddelerin miktarı ile kil mineral cinsinin özelliğine bağlıdır (Erdoğan, 1989). Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi 2.8 nolu kil en fazla kuru küçülmeye uğrayandır. Küçülme oranının yüksek olması bu kilin bağlama özelliğini arttıran bir unsurudur. Bu durumda 2.8 kilinin mineralojisi incelendiğinde (Bölüm 5.1) bileşiminde kil boyutunda başlıca, kaolinit diğer killere göre daha az oranda illit, diğer killere göre daha fazla oranda ise montmorillonit içerdiği gözlenmiştir. Bu sebeple küçülmeye neden olacak montmorillonit grubu kil minerallerinin yapısal özelliğinden kaynaklanan ünite tabakaları arasındaki su ve organik maddeler gibi polar molekülleri olabilen bir mineral olmasıdır (Erdoğan, 1989). Ayrıca 2.8 kilinin rasyonel analiz sonuçları (Şekil 5.10) incelendiğinden bileşiminde kil olmayan serbest kuvars ve feldispat oranlarının kil minerallerinin oranına göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Küçülmeyi arttıran bir başka nedende ateş kaybının (Al_2O_3 +organik madde miktarları) yüksek olmasıdır. Bu sebeple 2.8 kilinin kimyasal analiz

sonuçları (Tablo 5.1) incelendiğinde ateş kaybının, Al_2O_3 ve SO_4 yüzde miktarlarının fazla olduğu görülmektedir. Şile killlerinden bir başka fazla küçülmeye uğrayan 2.3 nolu örnektir. Çünkü bir kilin gipsit ve siderit mineralleri içermesi (Bölüm 5.1), dolayısıyla ateş kaybını yükselten unsurlarıdır. 2.4 kili ise en az küçülmeye uğrayandır. Çünkü bu killerin tersine kil mineralleri oranı (Şekil 5.10) ve ateş kaybı (Tablo 5.1) diğerlerine göre düşüktür. Söğüt bölgesi killlerinin küçülme miktarlarının da az olmasının nedeni düşük Al_2O_3 yüzde miktarına karşılık yüksek SiO_2 yüzde miktarlarıdır.

Killerde söz konusu olan bu küçülme oranları, kilin kalitesini belirlemesi açısından önemli bir unsurdur. Çünkü pratikte $110^{\circ}C$ 'deki kurutma plastik suyunun ve tabakalar arasındaki suyunun uçması ile meydana gelen aşırı küçülme ve çatlamalara sebep olur. Bu nedenle seramik ürünlerinde kullanılan kilin küçülmesinin istenilen standartlarda olması tercih edilir.

Pişme küçülmesi ise, kimyasal bir olaydır. Isının artması ile kristal suyunun açığa çıkması sonucunda yapının bozulmasıdır. (Bölüm 2.4.3). Tablo 5.18 ve 5.19 incelendiğinde Şile killlerinin % 5.8-14.5 arasında, Söğüt killeri % 2.4-7.7 arasında değiştiği görülmüştür. Sonuç olarak Şile killlerinden 2.1 ve 2.8 nolu örneklerin pişme küçülmelerinin % 9'un üzerinde olması bağlama kili özelliği taşıdığını gösterirken diğer killerin pişme küçülmeleri ise seramik killi özelliği taşıdığını göstermiştir.

5.4.4. Mukavemetlerin Bulunması

Killerin, kurudukça kırılmaya karşı dayanımları artmaktadır. Bu dayanıklılığın derecesine göre, malzemenin ne şekilde kullanılacağı saptanır. Örneğin yer karosu kilinde kuru mukavemet minumum 30 kgf/cm², duvar karosunda 14-17 kgf/cm² ve bağlama kilinde ise 40 kgf/cm² üzerinde olması seramik sanayinde killerde uyulması istenen bir özelliktir.

Bu deneyde kuruma küçülmesinden geçen çubuklar "Netsch 401 Bending Strength Tester" mukavemet cihazında (Şekil 5.81) kırılmaya alınır. Mukavemet çubukları, kırma aletinin iki tırnağı üzerine yerleştirilir. Orta noktasına artan ağırlıklar konularak belirli aralıkta karılır. Her çubuk için ayrı ayrı ölçüm yapıp, bu değerlerin ortalaması alınır. Kuru mukavemet aşağıdaki formülle bulunur.

$$\text{Mukavemet (kgf/cm}^2\text{)} = \frac{F_b \times L_s}{4W} : 9.807$$

$$W = \frac{b \times h^2}{6}$$

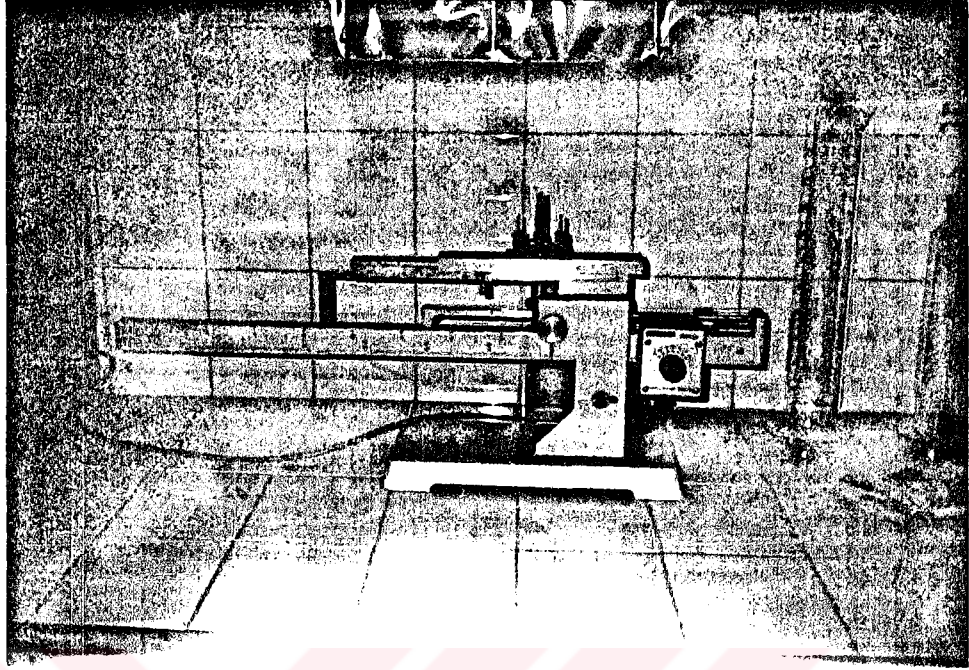
F_b = Kırılma esnasındaki bindirme yükü (Newton)

L_s = Destekler arasındaki mesafe (cm)

b = Kırılma yüzeyinin taban genişliği (cm)

h = Kırılma yüzeyinin yüksekliği (cm)

Pişme mukavemetinin bulunması için ise; 1150°C'de pişirilen çubuklar aynı kuru mukavemette olduğu gibi mukavemet cihazında kırılır ve ölçüm değerlerinin ortalaması alınır.



ŞEKİL: 5.81. "Netsch 401 Bending Strength Tester"
Model Mukavemet Ölçme Cihazı

Kirazlıyatak Tepe ve Yakacık-Alan mevki killерinin kuru ve pişme mukavemetleri yukarıda anlatılan koşullar altında hazırlanmış ve hesaplanmıştır (Tablo 5.20, 5.21).

TABLO: 5.20 Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki (Şile) Killерinin Mukavemet Miktarları (kgf/cm²)

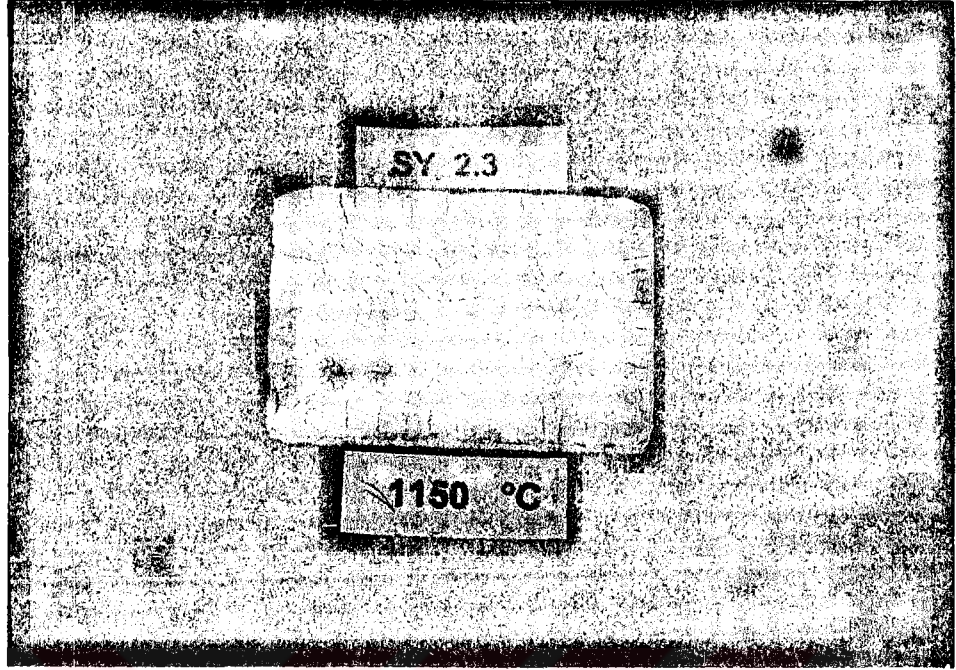
Nimune No	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Kuru mukavemet (100 ± 10°C)	48.7	15.3	27.3	28.2	21.9	36.2	59.0
Pişme mukavemet (1150°C)	514.9	-	276.4	322.0	319.0	486.1	437.0

TABLO: 5.21. Yakacık-Alan Mevki(Söğüt) Killerinin Mukavemet Miktarları (kgf/cm²)

Numune No	A-241-Y	A-241-F	A-241-D	A-241-K
Kuru mukavemet (100± 10°C)	22.3	12.5	21.0	13.5
Pişme Mukavemet (1150°C)	313.6	189.0	246.0	87.7

Yukarıda tablolarda görüldüğü gibi, Şile killерinin mukavemetleri Söğüt killерine göre daha büyük değerlerdedir. Özellikle kuru mukavemeti, 2.8'in 59 kgf/cm² ve 2.1'in ise 48.7 kgf/cm² olması bu killерin bağlama özelliğini arttıran bir unsurdur. 2.7 kili (36.2 kgf/cm²) ise yer karosu, 2.4 (27.3 kgf/cm²), 2.5 (28.2 kgf/cm²) ve 2.6 (21.9) duvar karosu üretiminde kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Yer karosunun, duvar karosuna göre yüksek mukavemette istenmesinin nedeni, yer döşemesinin duvar döşemelerine göre daha çok dış kuvvetlere maruz kalmasıdır. Şile killeri içinde refrakter özelliğe sahip olan 2.3 nolu kil ise diğerlerine göre, kuru mukavemeti çok düşüktür. Hatta pişme sonrası çok çabuk dağıldığından, pişme mukavemet değeri ölçülememiştir (Şekil 5.82).

Ancak Söğüt killeri, İstanbul killерinden çok daha düşük mukavemetlere (Tablo 5.21) sahip olmasına rağmen, bugün A-241-Y yer karosu, A-241-F ve A-241-K (kumlu kil) duvar karosu, A-241-D ise döküm kili olarak seramik sektöründe tüketilen killerdir.



ŞEKİL: 5.82. 2.3 Nolu Numune (1150°C'de Pişme Sonrası)

5.4.5. Su Emme Miktarlarının Bulunması

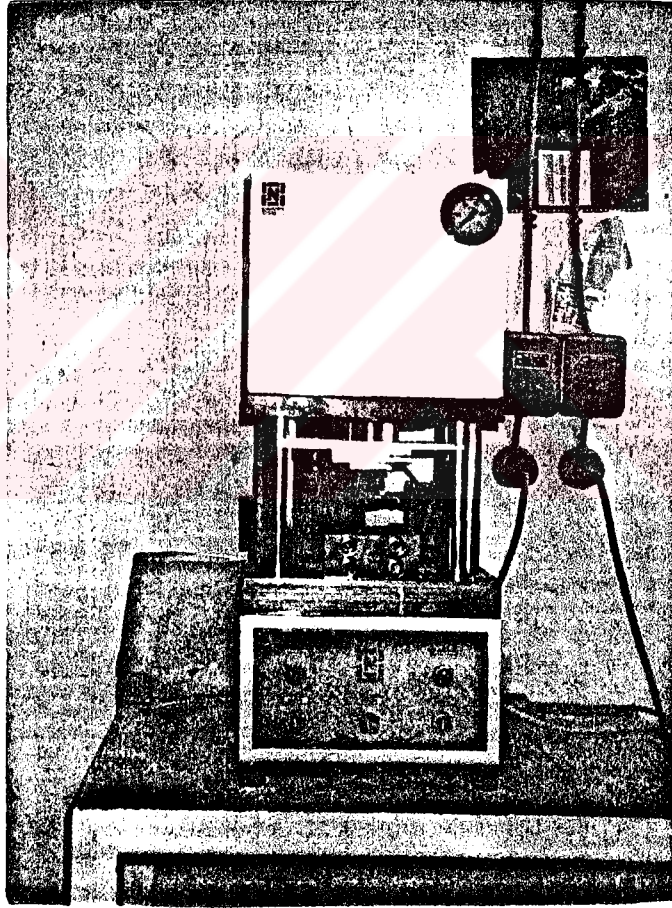
Öğütülmüş kuru numune 200 µm (ASTM kartlarına göre) elekten geçirilir. Daha sonra toz halindeki numuneye % 5-6 arasında rutubet verilir ve "Nannetti Mignon-S" preste (Şekil 5.83) 5 cm çaplı kalıp içinde 31 bar'da her bir numuneden en az dört tablet basılır. Hazırlanan tabletler Naber -RH 1400 fırında en hızlı propprogramda istenilen maksimum sıcaklıkta (duvar karosu killeri 1150°C'de, yer karosu killeri 1200°C'de, refrakter ve döküm killeri 1325°C'de) 4 dakika bekletmek koşulu ile pişirilir. Ancak bu çalışmada Şekil 5.84 ve 5.85'de görüldüğü gibi tabletler 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda pişirilmesi tercih edilmiştir. Daha sonra tabletler desikatörde soğutmaya alınır ve kuru tartımları yapılır. Tartma işleminden sonra 1 saat süre ile soğuk su içerisinde bekletilir ve aynı su kabı ile 4 saat süre ile kaynatılır. Tabletler kaynatılan suda bu sefer 12 saat su içerisinde tekrar beklemeye alınır. Böylece tabletlerin makro ve mikro gözenekleri suyu emer. Bu süre sonunda sudan çıkartılan

tabletlerin üzerindeki su damlacıkları kurulandıktan sonra yaş tartımı yapılır. Kuru ve su emmiş ağırlık farkından ağırlığa bağlı su emmesi % cinsinden hesaplanır.

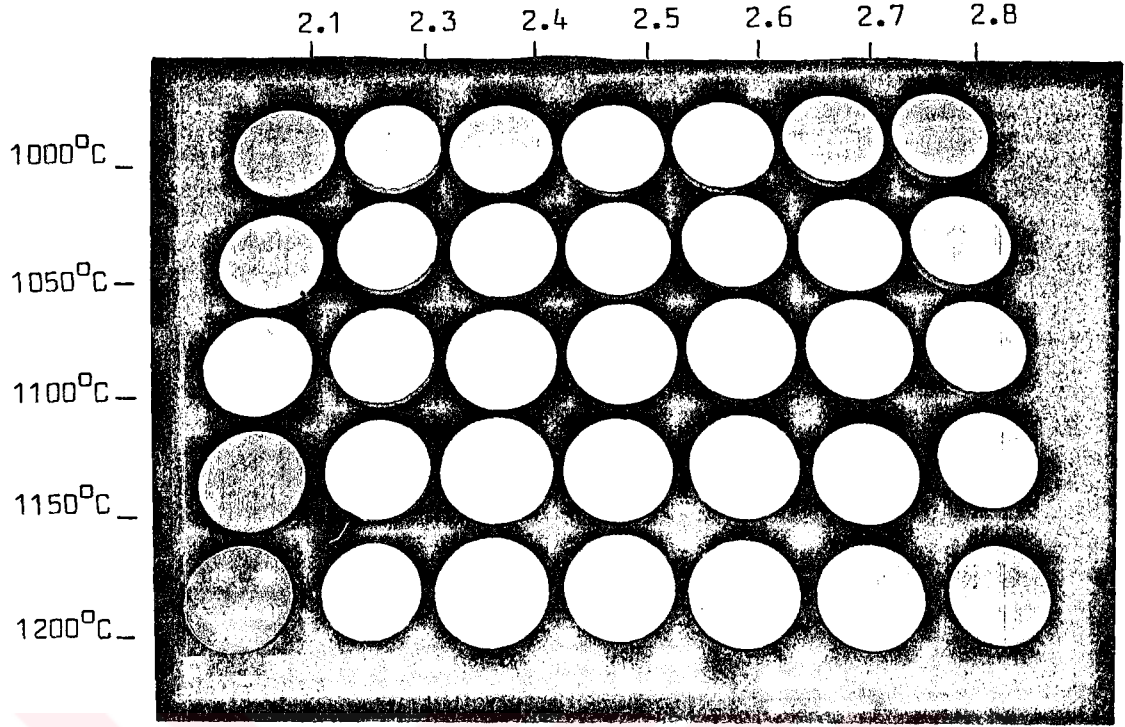
$$\% \text{ Su Emme} = \frac{B-A}{A} \times 100$$

A : Kuru tablet

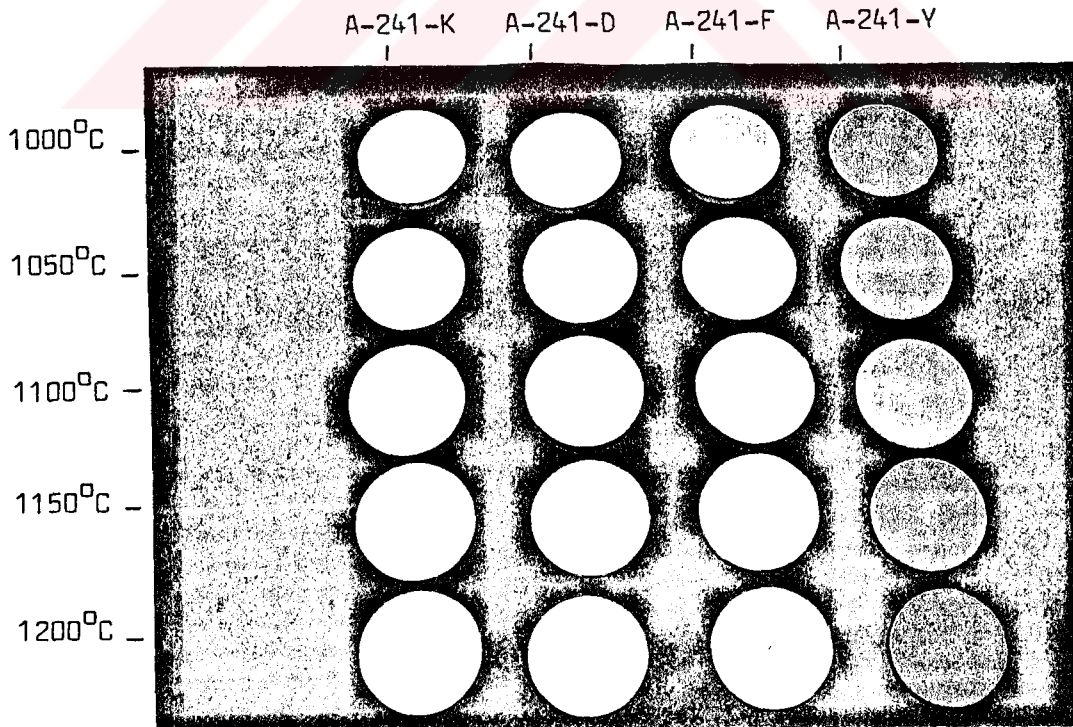
B : Islak tablet



ŞEKİL: 5.83. "Nanetti Mignon-S" Model Presleme Cihazı



ŞEKİL: 5.84. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Killerinin Su Emme Tabletleri



ŞEKİL: 5.85. Yakacık-Alan Mevki Killerinin Su Emme Tabletleri

Killerin su emme miktarları ile birlikte pişme esnasında meydana gelen küçülmelerin % değerleri Şekil 5.86 ve Şekil 5.96 arasında verilmiştir. Eğriler incelendiğinde pişme küçülmesi ile su emme miktarları arasında tersi bir orantı olduğu görülmektedir. Çünkü artan sıcaklık miktarı ile su emme miktarı azalır, küçülme miktarı ise artar.

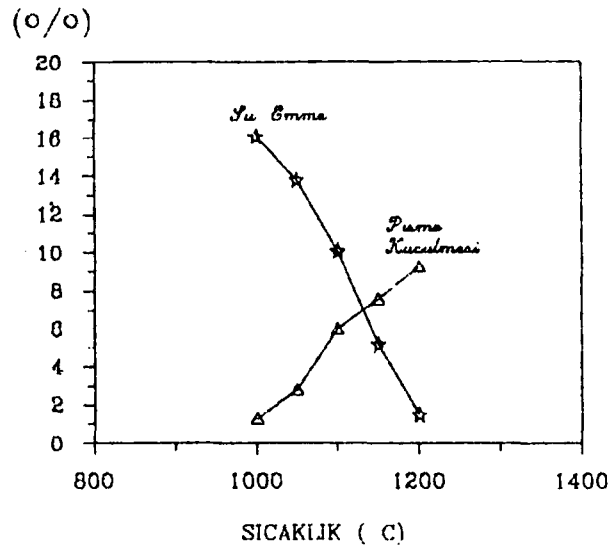
Ayrıca su emme miktarı ile rasyonel analiz sonuçları (Şekil 5.10 ve 5.11) incelendiğinde kil hammaddesinin içindeki feldispat, kuvars ve kil mineral oranlarına göre değiştiği görülmektedir. Bu sebeple kil hammaddesinde;

- i)- Alkali oranı arttıkça, su emme miktarı azalır ve küçülme miktarı artar,
- ii)- Kuvars oranı arttıkça, su emme miktarı artar ve küçülme miktarı azalır,
- iii)- Kil miktarı arttıkça, su emme miktarı azalır ve küçülme miktarı artar.

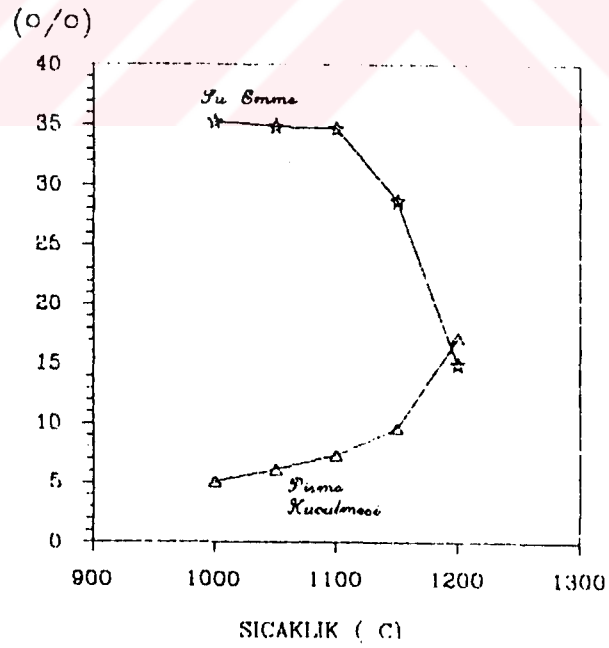
Bu bilgi ışığı altında 1200°C'de 2.8 kili en fazla küçülmeye (% 14.1) sahipken, en az da su emme miktarına (% 0.3) sahiptir (Şekil 5.92). A-241-K kil ise 1200°C'de en az küçülmeye (% 3.2) sahipken, % 11 oranı ile en fazla su emme miktarına sahip olduğu görülür.

Özellikle seramik ürünlerinde, yer karosunun 1180°C de maksimum % 3 oranında su emme miktarı istenirken, duvar karosunun 1150°C'de maksimum % 15 oranında olması ülmizde killerde uygulanması istenen bir özelliktir.

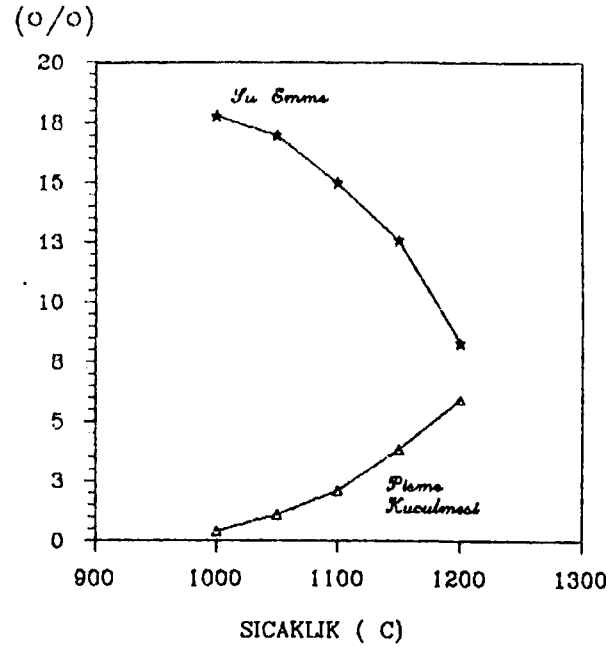
Yer karolarında su emme miktarlarının max. % 3 gibi düşük bir değerde olmasının nedeni, yer döşemelerinin suyla temasının daha fazla olmasıdır. Bu nedenle Şile killlerinden 2.1 % 2.8 ve 2.8 % 1.6 (Şekil 5.86 ve 5.92) su emme miktarlarıyla % 3.'ün altında olduğu için yer karosu, diğer killerin ise (2.3 kili hariç) su emme miktarlarının % 15'in altında olduğundan duvar karosu niteliğindedir.



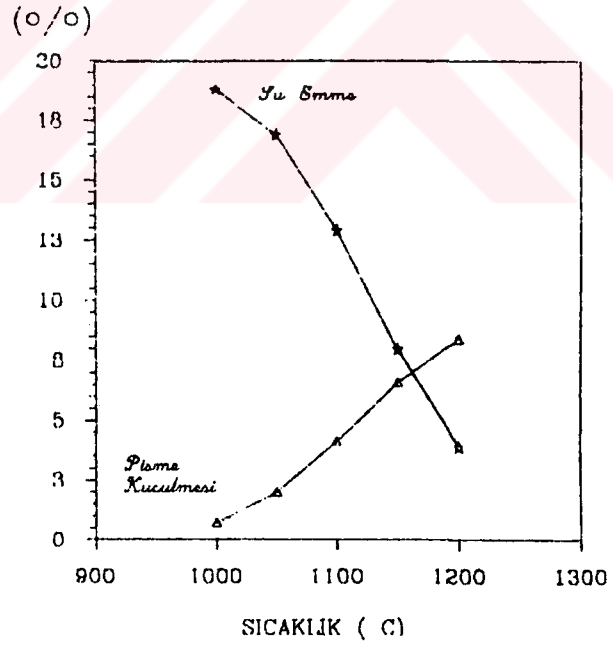
ŞEKİL: 5.86. 2.1 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği



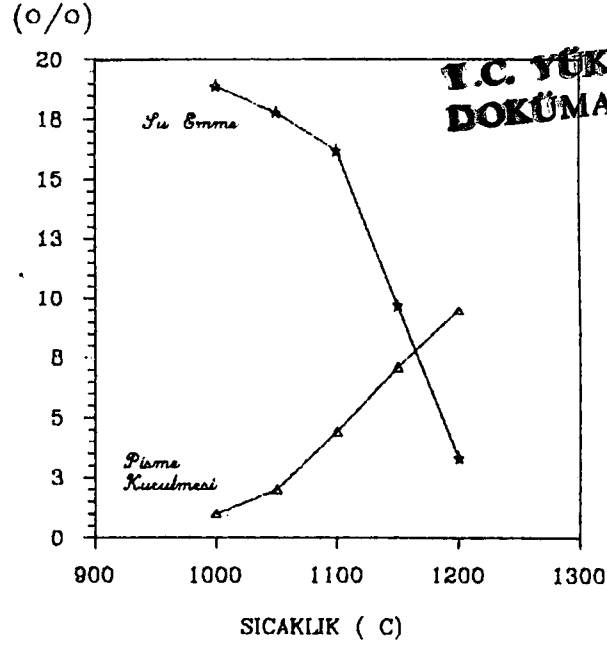
ŞEKİL: 5.87. 2.3 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği



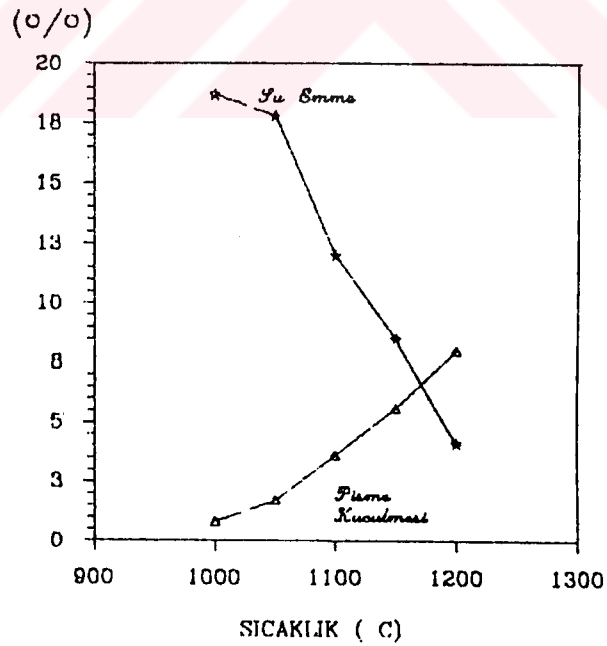
ŞEKİL: 5.88. 2.4 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği



ŞEKİL: 5.89. 2.5 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği

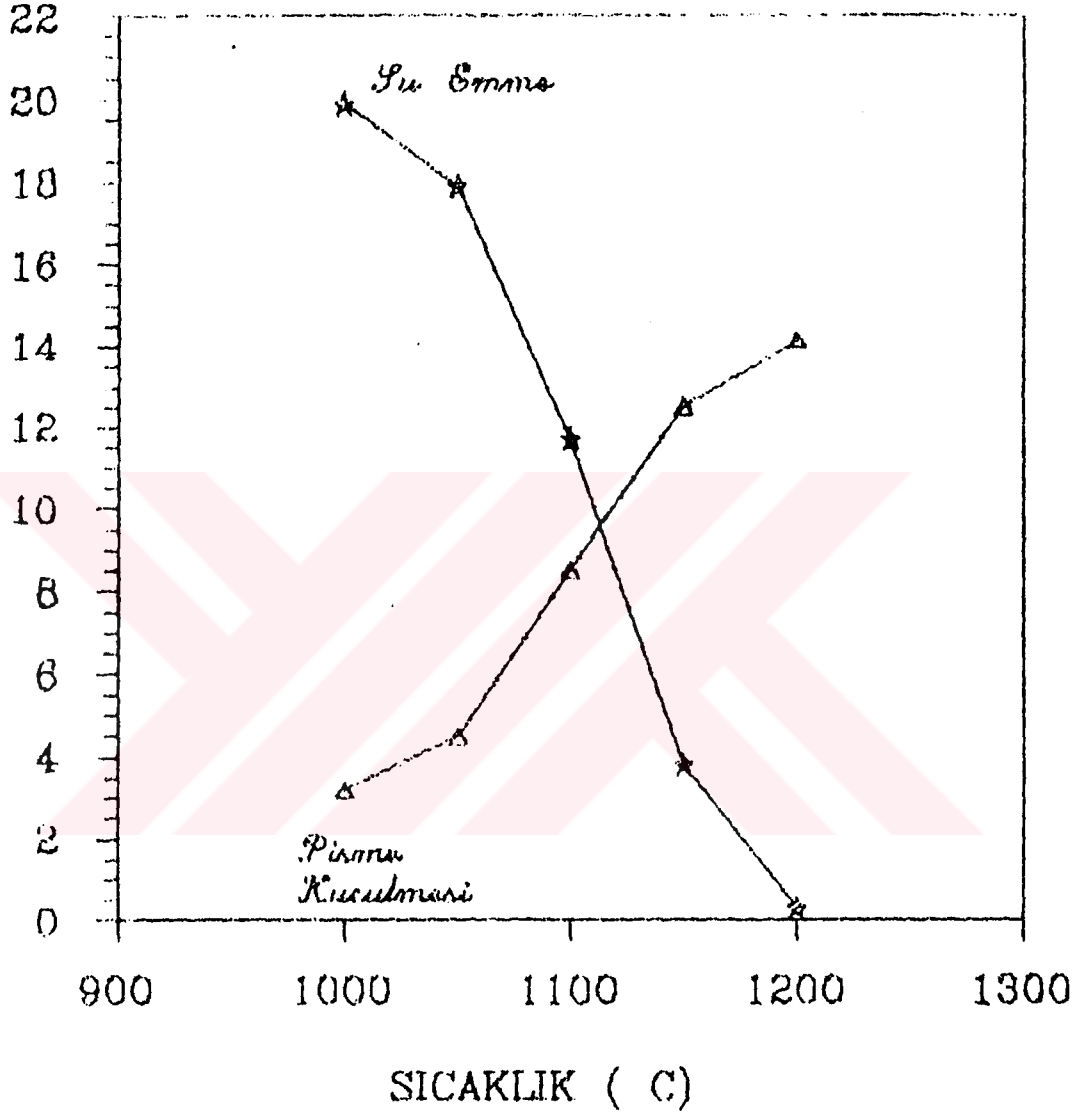


ŞEKİL: 5.90. 2.6 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği

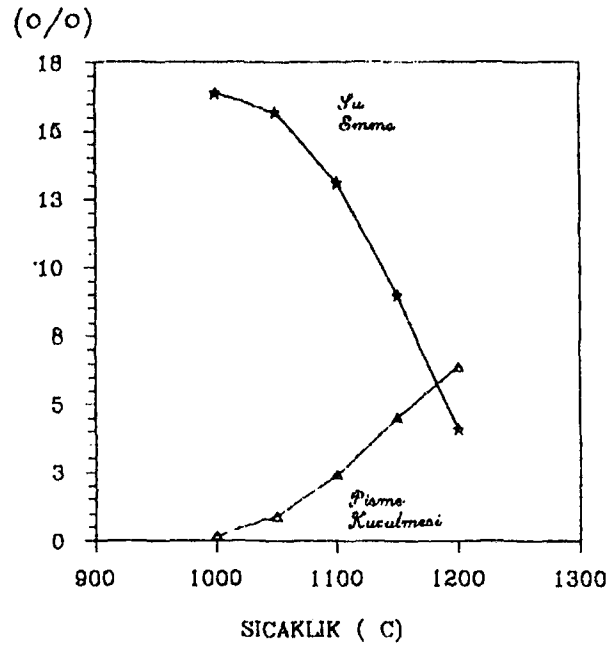


ŞEKİL: 5.91. 2.7 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği

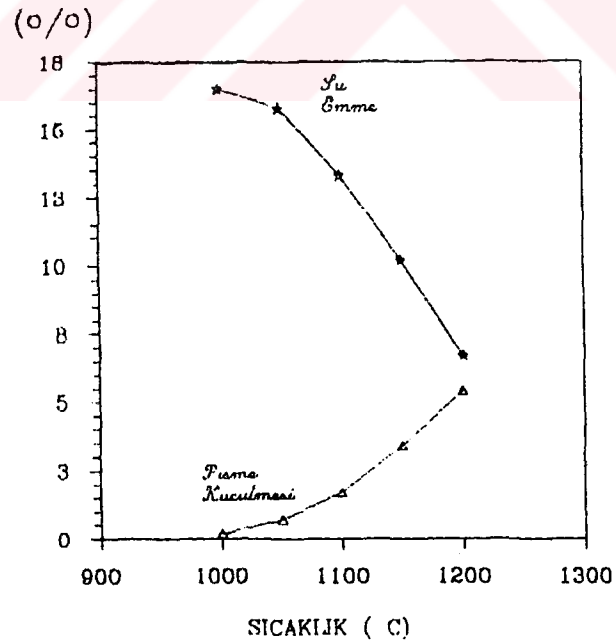
(o/o)



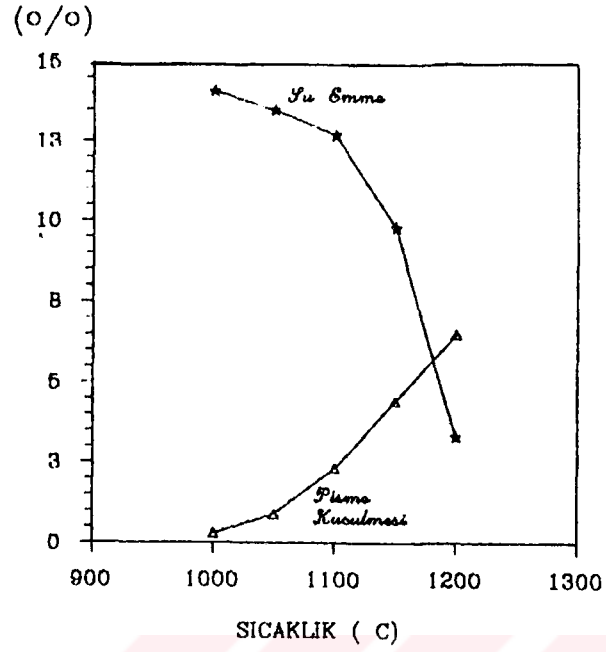
ŞEKİL: 5.92. 2.8 Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Kūūlme Miktarlarının Grafiğı



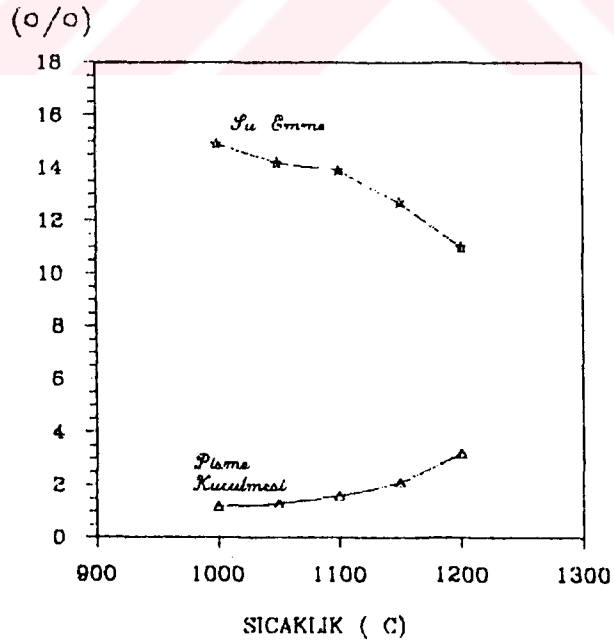
ŞEKİL: 5.93. A-241-Y Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği



ŞEKİL: 5.94. A-241-F Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği



ŞEKİL: 5.95. A-241-D Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği

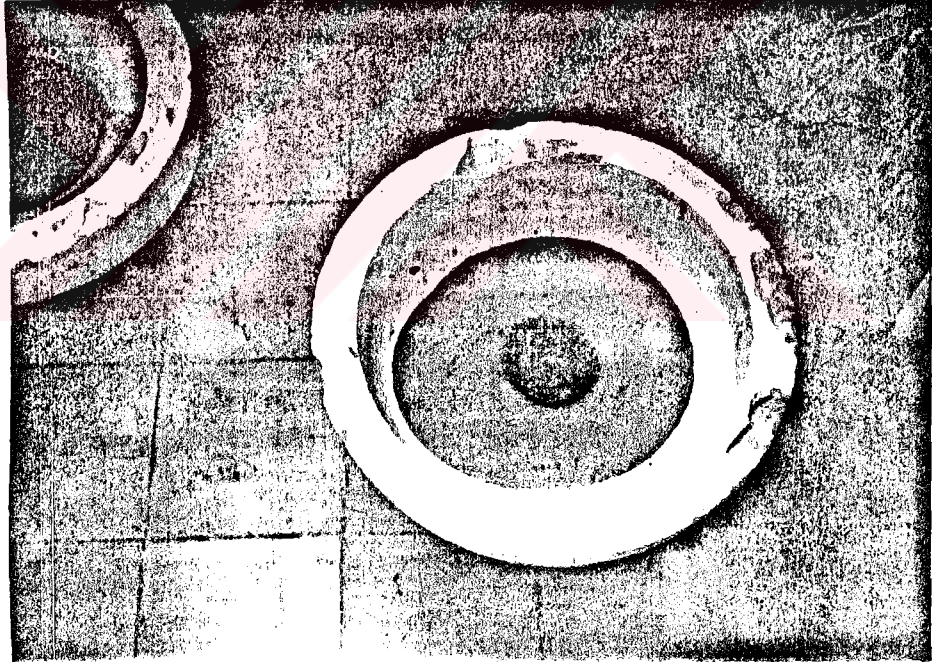


ŞEKİL: 5.96. A-241-K Nolu Kilin Su Emme ve Pişme Esnasında Meydana Gelen Küçülme Miktarlarının Grafiği

Söğüt killeri ise Şile killerine göre gerek mukavemet açısından düşük gerekse su emme miktarı bakımından yüksek olmasına rağmen, A-241-F duvar karosu, A-241-Y ise yer karosu olarak tüketilen killerdir.

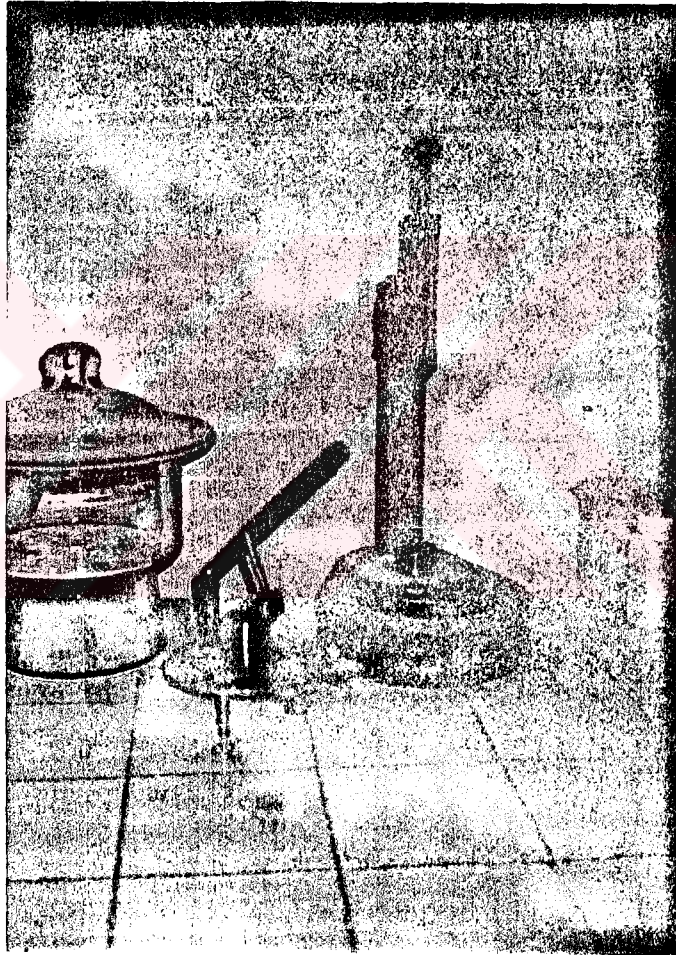
5.4.6. Plastisite Deneyi

Bu deneyde "Pfefferkorn" yöntemine göre yoğrulma (plastiklik) suyu ve plastiklik sayısı hesaplanmıştır. İlk önce su ile açılan malzeme (katı malzeme = 1000 gr), ASTM standartlarına göre No:80(180 μ m) elekten geçirildikten sonra alçı teknelere (Şekil 5.97) dökülerek yoğrularak hale gelinceye kadar suyu alınır.



ŞEKİL: 5.97. Plastisite Deneyinde Kullanılan Alçı Tekneler

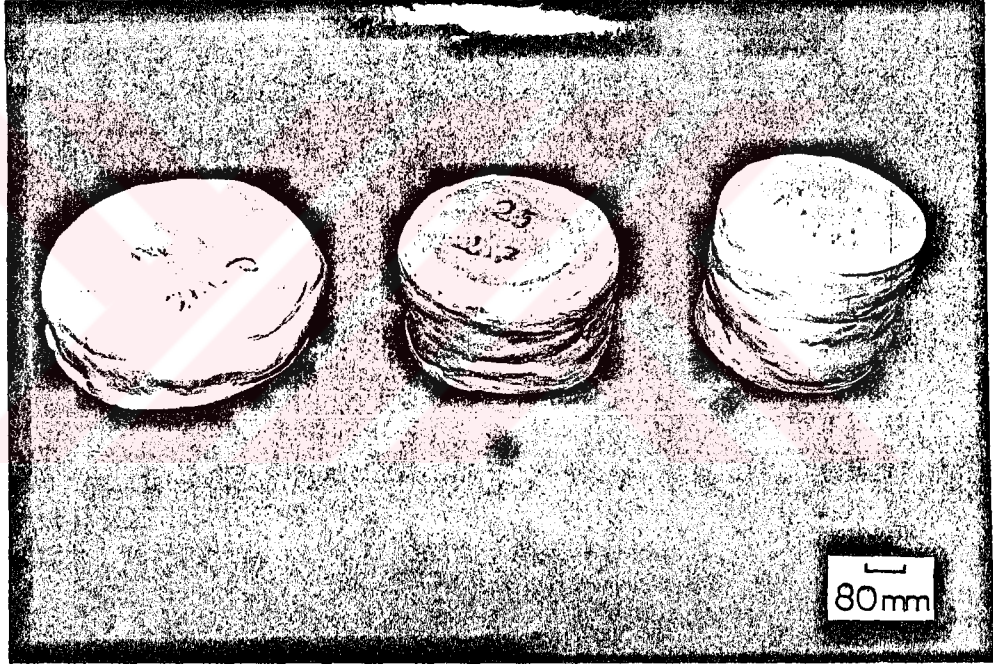
Kalıptan çıkarılan plastik kil yoğrularak homojen bir yapı olması sağlanır (içerisinde hava kabarcıklarının kalmamasına dikkat edilmelidir). Daha sonra 5 cm'lik bir kap içinde darbe ile sıkıştırılan plastik kil silindirik olarak çıkartılarak plastisite aletinin altına yerleştirilir (Şekil 5.98). Belirli yükseklikten düşen ağırlığın, aletteki skala üzerinden gösterdiği değerlere bağlı olarak düşmeler tekrarlanır.



ŞEKİL: 5.98. Pfefferkorn Yöntemine Ait Plastisite Deneyinde Kullanılan Ezme Cihazı

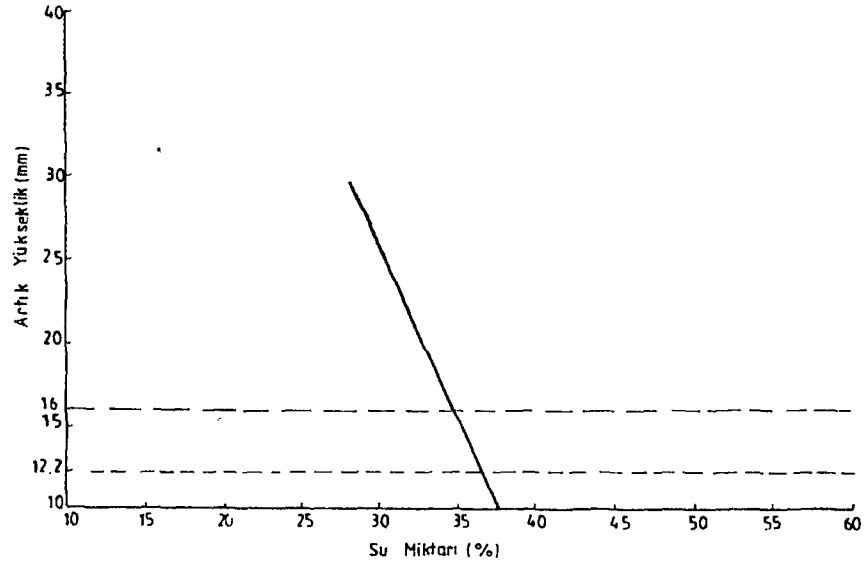
Ezilen parçalar (Şekil 5.99), yaş ve kuru olarak tartıldıktan sonra, su emme miktarları(%) olarak bulunur.

Daha sonra özel Pfefferkorn yöntemi-ne ait hazırlanmış diyagramlarda, su emme miktarlarına karşılık gelen ezilme yüksekliklerine göre grafik çizilir (Şekil 5.100 ve 5.110 arasında grafikler verilmiştir). "12.2" ezilme yüksekliğine karşı gelen değer bizim numunemizin "plastisite sayısını", "16.0" ezilme yüksekliğine karşılık gelen su miktarı ise yoğrulma suyunu (%) verir.

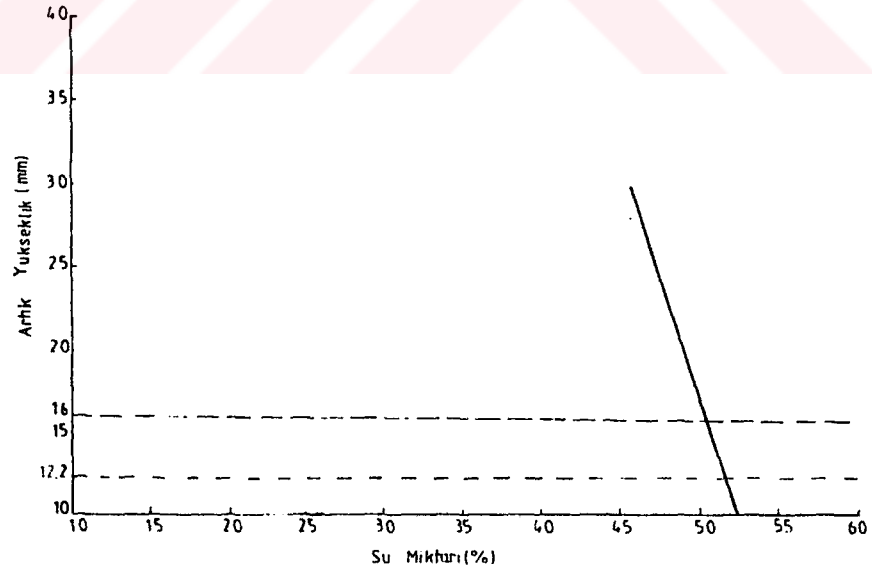


ŞEKİL: 5.99. Plastisite Deneyindeki Ezilen Numuneler

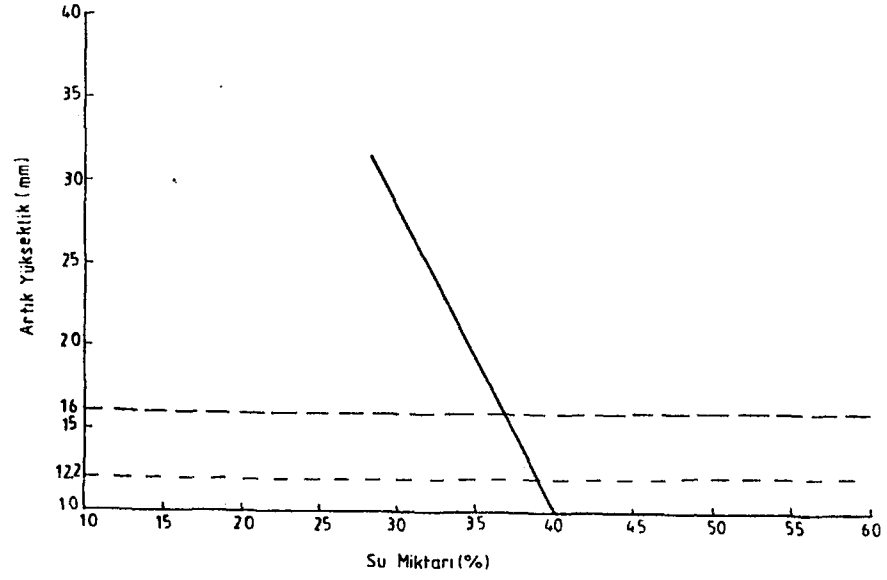
Tablo 5.22 ve 5.23'de çalışma alanlarına ait killerin yoğrulma suyu (%) ve plastiklik sayısı değerleri verilmiştir.



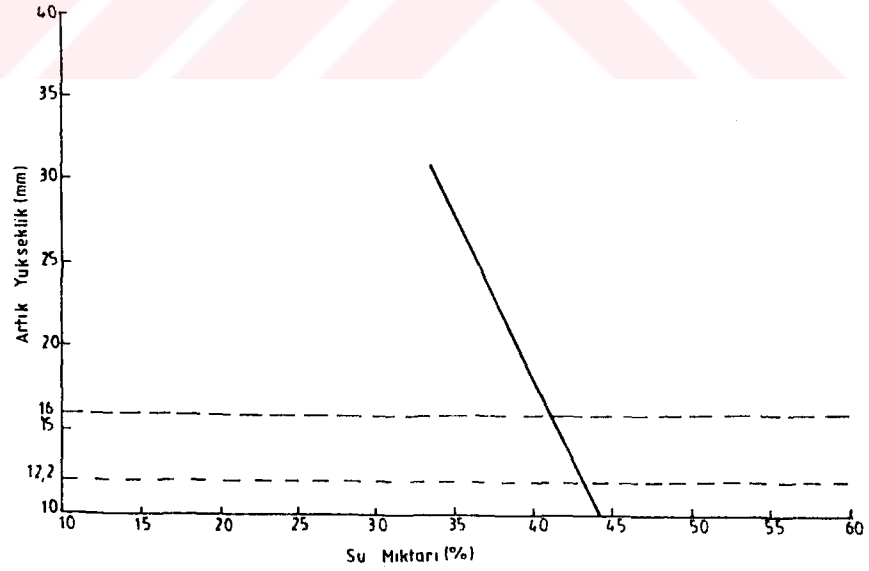
ŞEKİL: 5.100. 2.1 Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



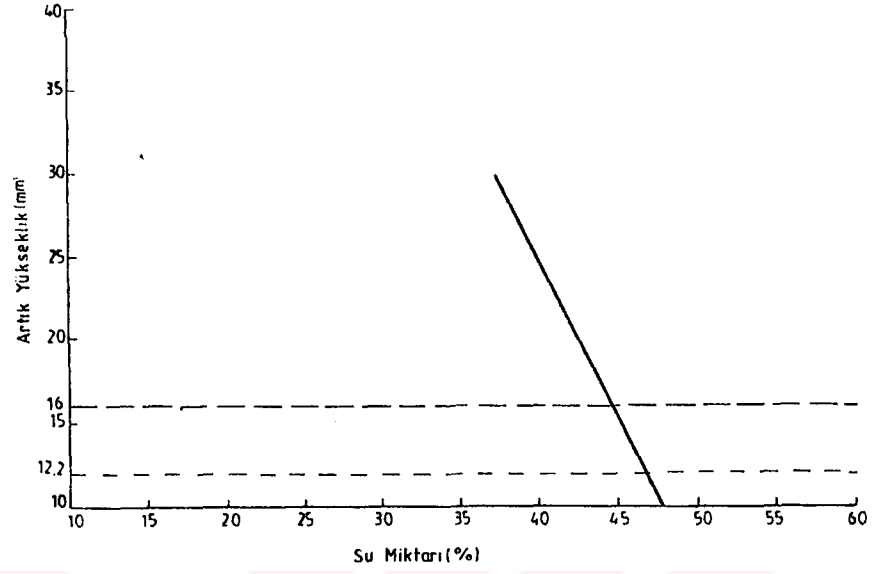
ŞEKİL: 5.101. 2.3 Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



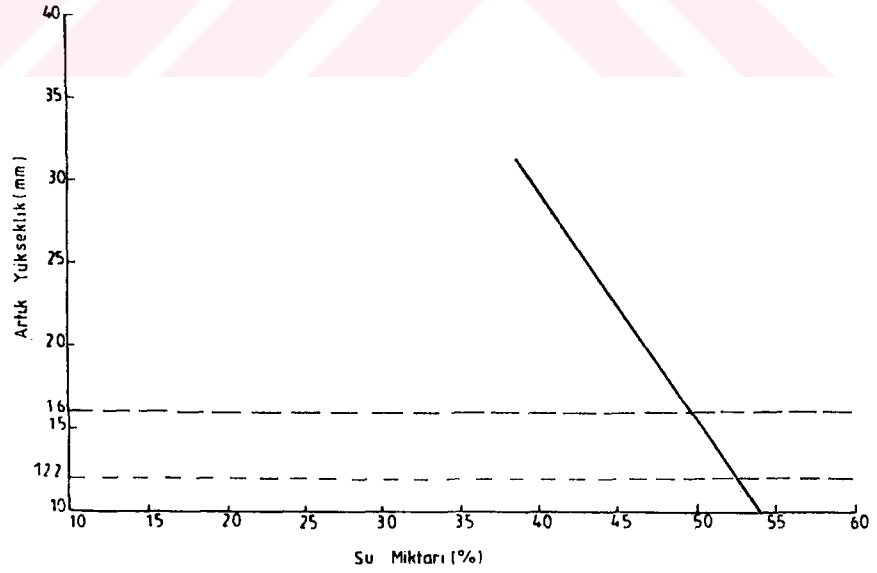
ŞEKİL: 5.102. 2.4 Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



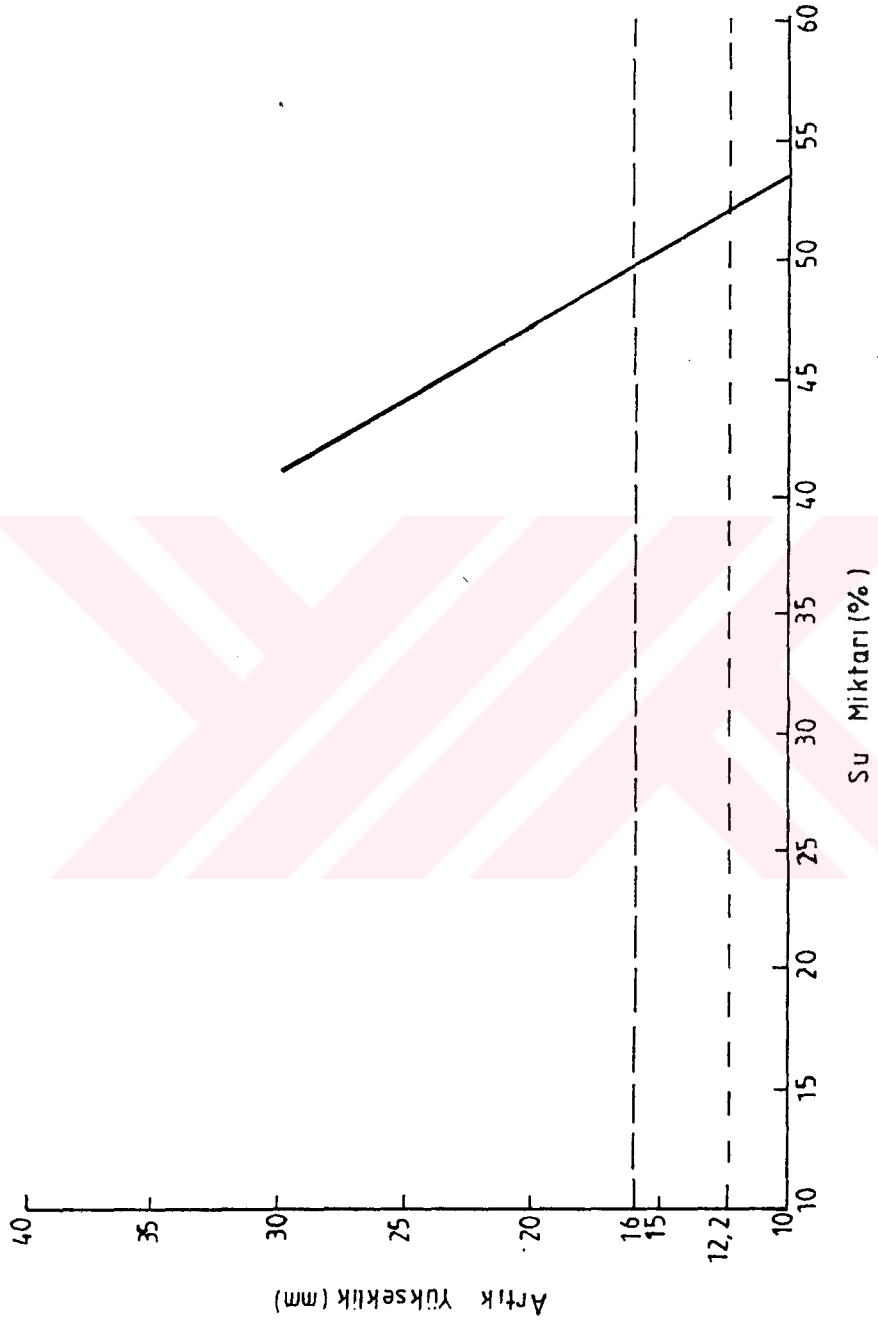
ŞEKİL: 5.103. 2.5 Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



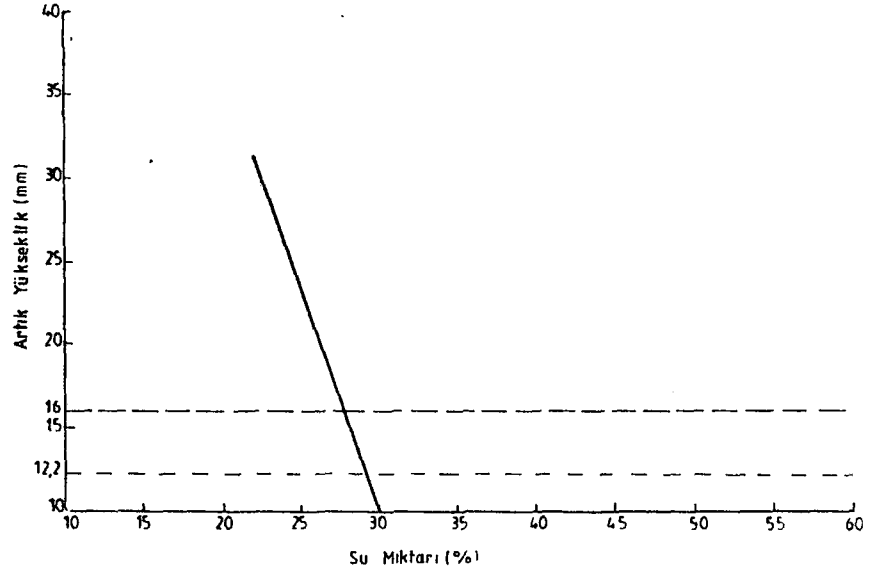
ŞEKİL: 5.104. 2.6 Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



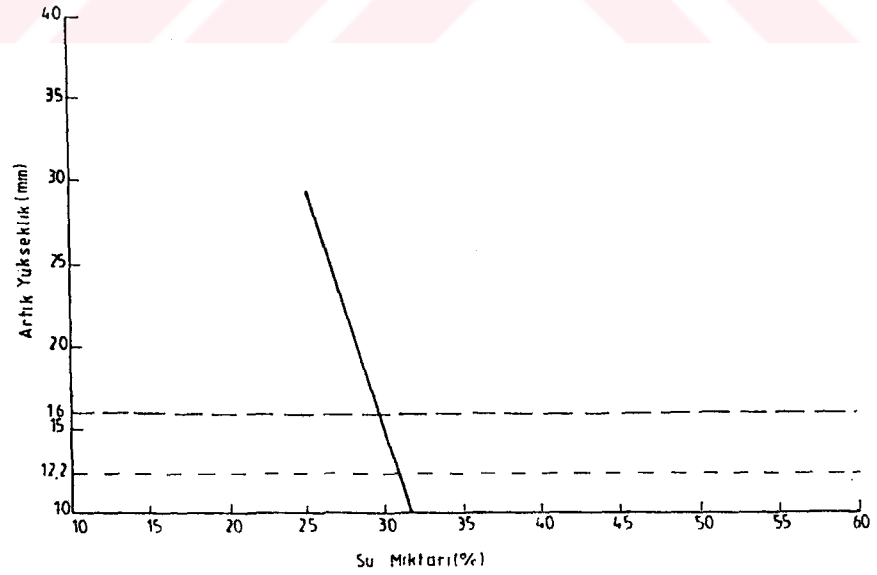
ŞEKİL: 105. 2.7 nolu Kilin Pfefferkorn yöntemiine Göre Hazırlanan Grafiği



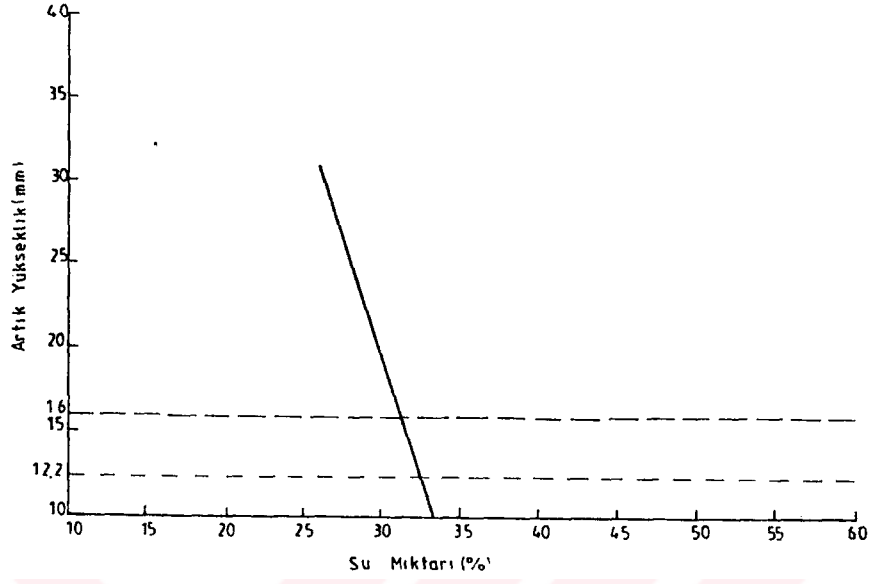
ŞEKİL: 5.106. 2.8 Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine
Göre Hazırlanan Grafiği



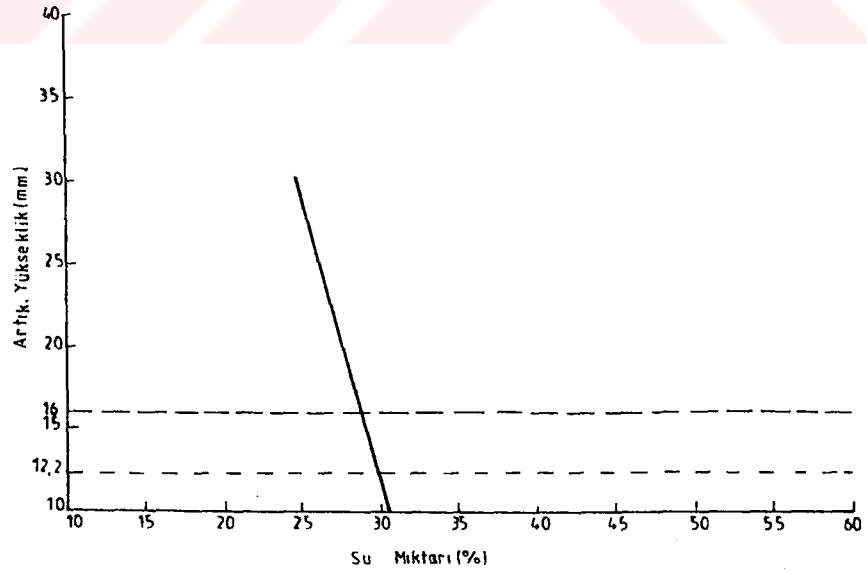
ŞEKİL: 5.107. A-241-Y Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



ŞEKİL: 5.108. A-241-F Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



ŞEKİL: 5.109. A-241-D Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği



ŞEKİL: 5.110. A-241-K Nolu Kilin Pfefferkorn Yöntemine Göre Hazırlanan Grafiği

TABLO: 5.22. Kılıçlı-Kirazlıyatak Tepe Mevki Yoğrulma Suyu (%) ve Plastiklik Sayısı Değerleri

Numune No	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Yoğrulma suyu (%)	34.7	50.4	37.0	41.3	44.7	49.5	49.7
Plastiklik Sayısı	36.5	51.8	39.0	43.1	46.6	52.3	52.1

TABLO% 5.23. Yakacık-Alan Mevki Killlerinin Yoğrulma Suyu (%) ve Plastiklik Sayısı Değerleri

Numune No	A-241-Y	A-241-F	A-241-D	A-241-K
Yoğrulma suyu (%)	27.7	29.8	31.3	29.0
Plastiklik sayısı	29.4	31.0	32.5	30.1

Killerin plastikliği kili işlenebilir bir çamur haline getirmek için verilmesi gereken su miktarı ile tayin edilir. Kil amur oluncaya kadar ne kadar su emerse o kadar plastiktir (Erđin, 1989).

Plastik olan hammaddeler şekillendirilince verilen şekli, çatlama ve kopma olmadan alırlar. Plastik olmayan veya az plastik olanlar ise koparlar veya sert kıvrımlı köşelerde çatlar. Bu sebeple killerin plastiklik yoğrulma suyunun % 20-40 arasında değişen değerlerde olması istenir.

Tablo 5.22 ve 5.23 incelendiğinde ise, 2.1, 2.4, A-241-Y, A-241-F, A-241-D, A-241-K, killerinin bu sınırlar içinde kaldığı, 2.3, 2.5, 2.6, 2.67 ve 2.8 killeri- nin ise uygun değerlere sahip olmadığı gözlenmiştir.

Ancak yoğrulma suyu yőksek olan 2.3, 2.5, 2.6,2.7 ve 2.8 killerinin yağlı kil özelliğini taşımaktadırlar. őnkő fazla su alırlar ve gő açılırlar. Yağlı killerin bağlama kabiliyeti yőksek olur.

Yağsız killer (2.1,2.4,A-241-Y, A-241-F, A-241-D, A-241-K) ise, tam tersi özelliğe sahiptirler. Bu sebeple bu killerin dőkőm kabiliyeti yağlı killere kıyasla daha iyidir.

Örneğin bir kil parçasının yőzeyi parlak ve kaygan olmayıp partikőllő bir gőrőnőřtedir. Suda abuk açılıp dağılırlar. Az su kaldırırlar ve őzsőzdőrlar. Bağlama özelliği zayıftır. őnkő bir çok kum taneceğini bağlamıştır. Yőksek ısılarda ancak sinterleşmeyle yaklaşırlar. Kırılğanlığa karşı dayanıklılık kazanırlar (Bőlőm 2.4.2).

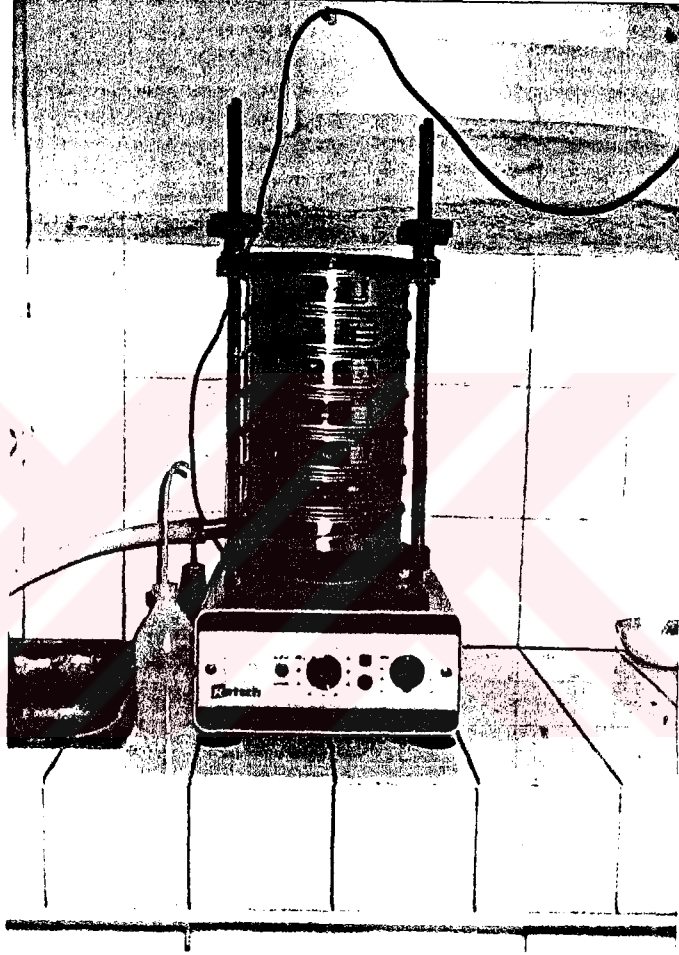
5.4.7. Elek Analizi

Elek analizi kuru ve yaş olarak iki şekilde uygulanır. Alümina, feldispat, kuvars, talk ve benzeri plastik olmayan seramik hammaddelerinin tane iriliğinin saptanmasında kuru elek analizi suda dağılan (örneğin kil gibi) hammaddelerin tane irilik testlerinde de yaş elek analizi yapılır. Bu nedenle çalışmamızda, sadece yaş elek analizi uygulanmıştır.

Yaş Elek Analizi:

Kırma ve öğütme işlemi yapılan kilden 100 gr. kuru malzeme ($100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 'de en az 5 kurutulmuş) bir kaba konur, yaklaşık 450 ml su katılarak 2 saat kilin dağılması için beklenir. Eğer akıcı bir çamur elde edilemezse 200 ml su daha katılarak pervaneli açıcıda 5-10 dakika karıştırılır. Bu çamur teste kullanılan en ince eleğe (45 mikron) aktarılır ve musluk suyu ile alttan çıkan su temiz görüne kadar yıkanır. Elekte kalan bakiye dikkatle yıkanarak karıştırma işleminin yapıldığı behere aktarılarak 450 ml su ilave edilir ve 10 dakika tekrar karıştırılır. Bakiye tekrar en ince eleğe konarak suyla yıkanır ve başka bir kaba su ile alınır. Böylece ince elek üstünde kalan toplam bakiye iki kere yıkanmış olur. Bu işlemde sonra "Retsch Vibro" model elek sallama cihazında (Şekil 5.111). tüm elekler (ASTM standartlarına göre No.75 (212 μm), No. 100 (150 μm), No.140 (160 μm). No.200 (75 μm) ve No.325 (45 μm) suyla ıslatılır ve en ince elek altta olmak üzere sırasıyla üst üstü dizilir. Yaş eleme aparatının montajıda tamamlandıktan sonra sürekli veya aralıklı titreşim ile eleme yapılır. Böylece en ince eleğe kadar bütün eleklerden bakiyenin geçmesi sağlanır. Daha sonra her eleğin altı ıslak bir süngerle silinerek elekler $100-110^{\circ}\text{C}$ 'deki etüve konur ve kurutulur (2 saat yeterlidir). Önceki sıraya göre elekler tekrar üst üste konur ve en üstekinin kapağı kapatılır, 1 dakika elek sarsıcıda bekletilir ve

eleklerin üstünde kalan kısımlar bir kağıdın üstünde, 0.001 gr hassasiyetle tartılır. Her eleğin üstünde kalan kısım ile tartılan kuru maddeye oranlayarak elek üstünde kalan bakiyelerin yüzdesi hesaplanır. Ayrıca elek bakiye yüzde toplamlarının 100'den farkı ince eleğin altına geçen yüzde hammadde olarak ifade edilir.

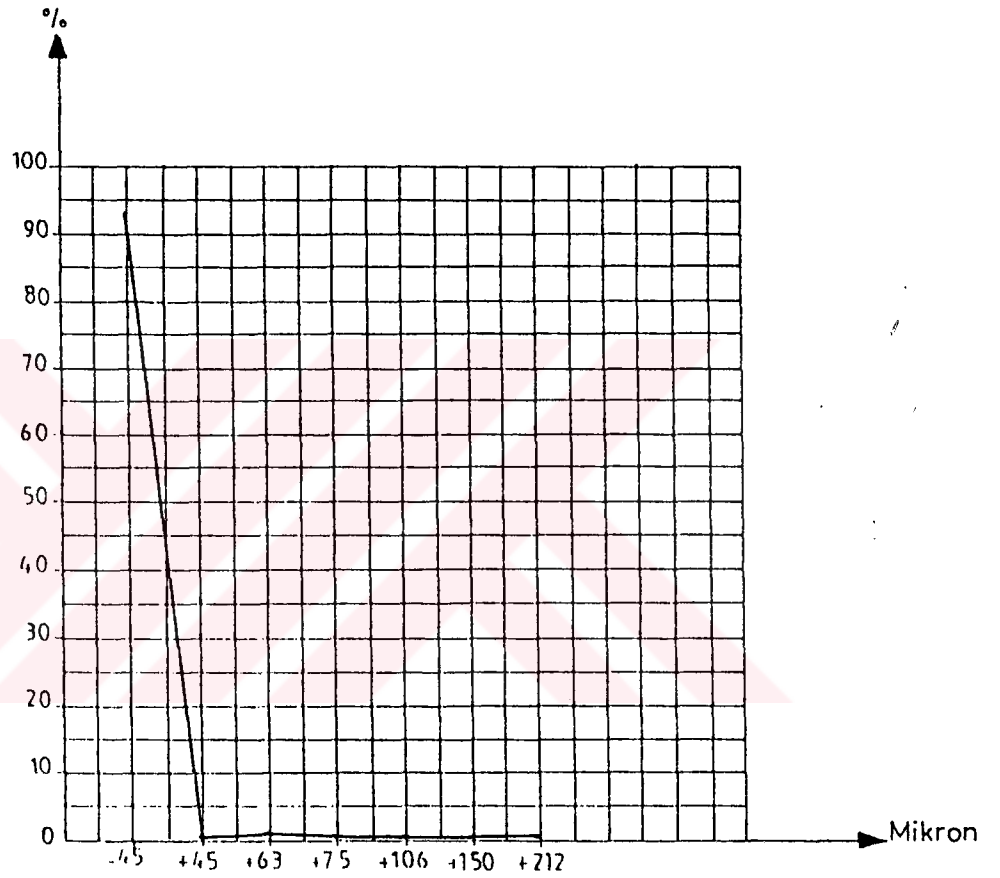


ŞEKİL: 5.111. "Retsch Vibro" Model Elek Sallama Cihazı

Bu çalışmada yapılan yaş elek analizlerin sonuçları Şekil 5.112 ve Şekil 5.122 arasında verilmiştir. Şile killерinin elek üstü bakiyelerinin, Söğüt killерine göre daha az olduğu gözlenmiştir. (Bölüm 5.4.1). Yaş elek analiz sonuçlarını birbirleriyle karşılaştırdığımızda (Şekil 5.112 ve 5.122) gerek Şile ve gerekse Söğüt kil örneklerinin eğrilerinin birbirleriyle paralellik içinde olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple eğrilerde

TABLO: 5.25. 2.1 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

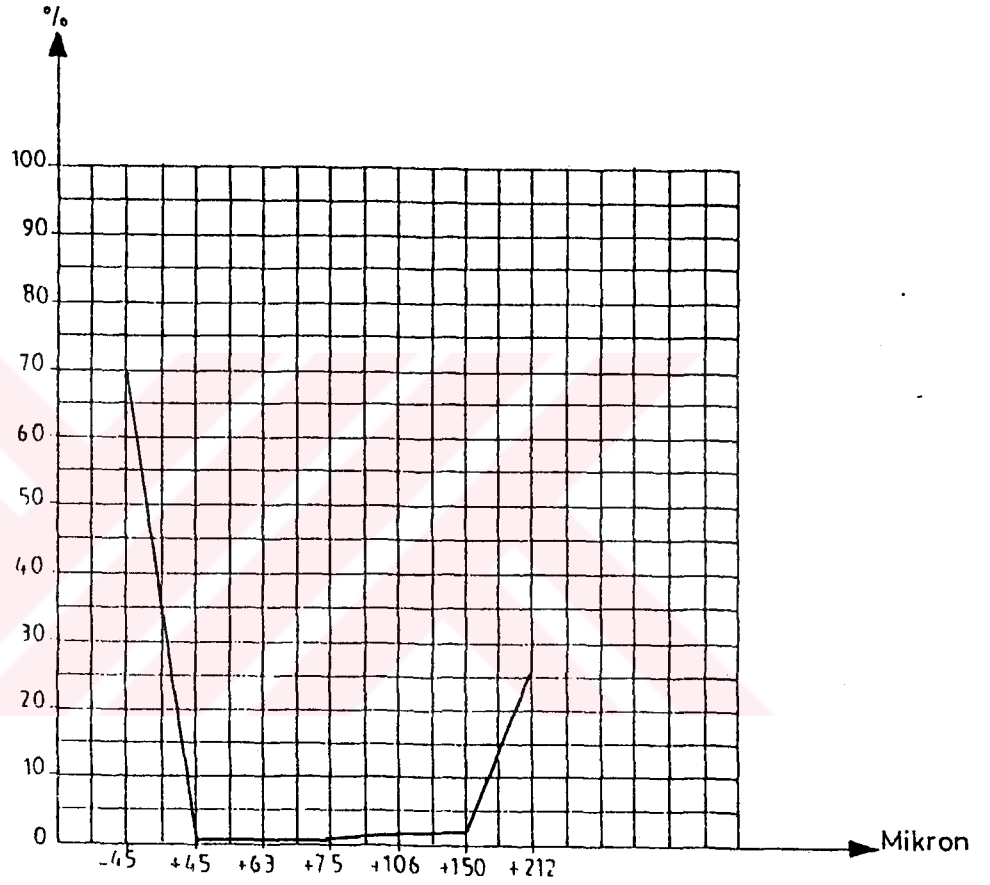
Tane boyu	+ 212 μm	+150 μm	+106 μm	+ 75 μm	+ 63 μm	+ 45 μm	- 45 μm	Toplam
%	0,7	0,2	0,2	0,1	0,9	0,3	97,7	100,1



ŞEKİL: 5.112. 2.1 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.25. 2.3 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

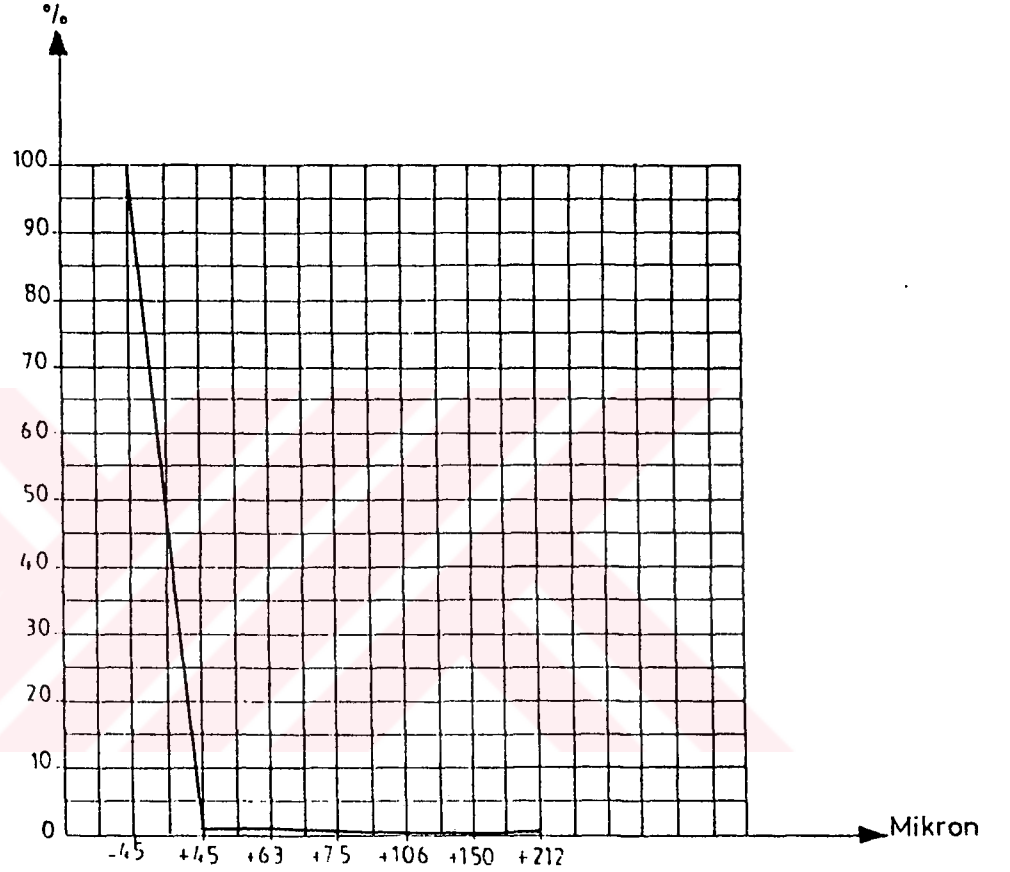
Tane boyu	+ 212 μm	+ 150 μm	+ 106 μm	+ 75 μm	+ 63 μm	+ 45 μm	- 45 μm	Toplam
%	25,5	1,6	1,2	1,0	0,5	0,7	69,4	99,9



ŞEKİL: 5.113. 2.3 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları'nın Grafiği

TABLO: 5.26. 2.4 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

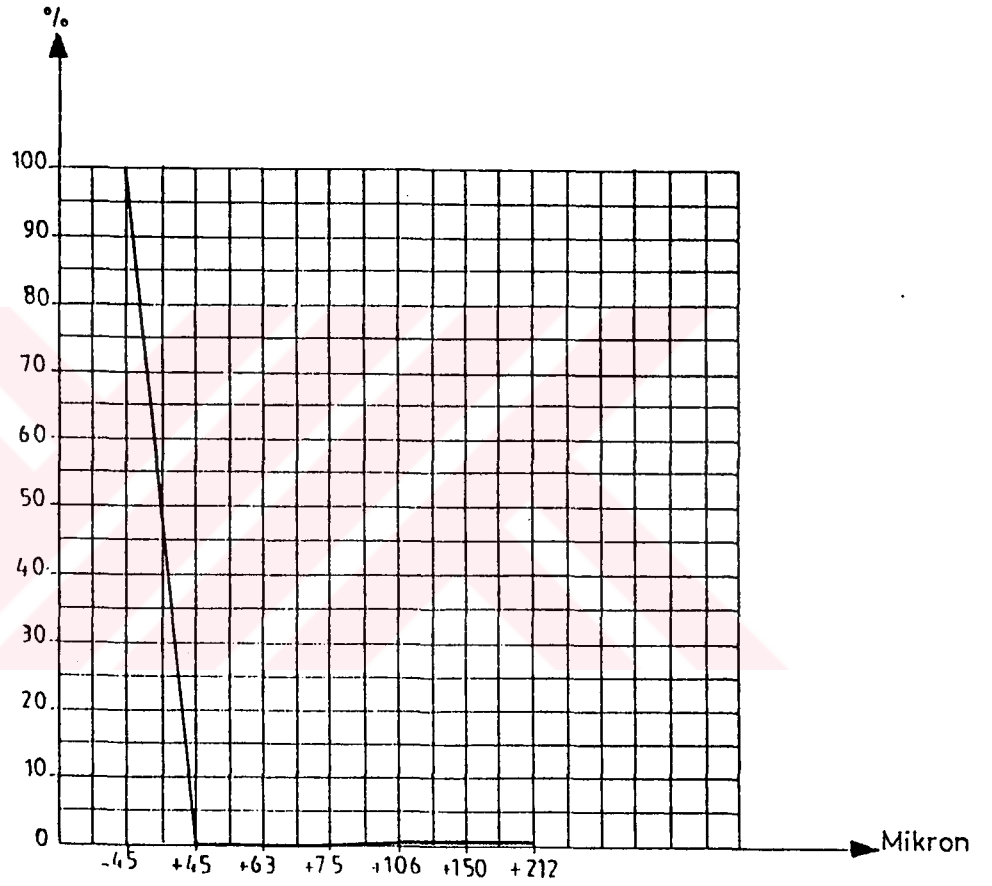
Tane boyu	+212 μ m	+150 μ m	+106 μ m	+75 μ m	+63 μ m	+45 μ m	-45 μ m	Toplam
%	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	98.9	100



ŞEKİL: 5.114. 2.4 nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.27. 2.5 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

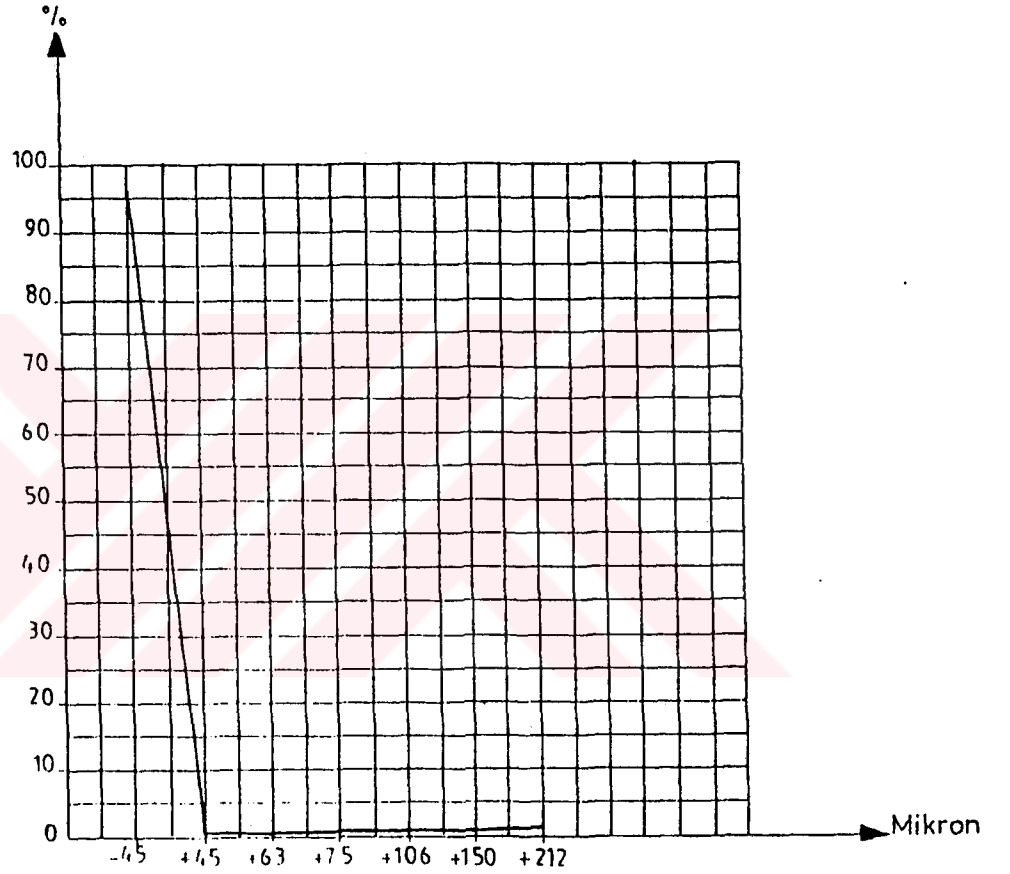
Tane boyu	+212 μ m	+150 μ m	+106 μ m	+75 μ m	+63 μ m	+45 μ m	-45 μ m	Toplam
%	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	99,6	100



ŞEKİL: 5.115. 2.5 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.28. 2.6 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

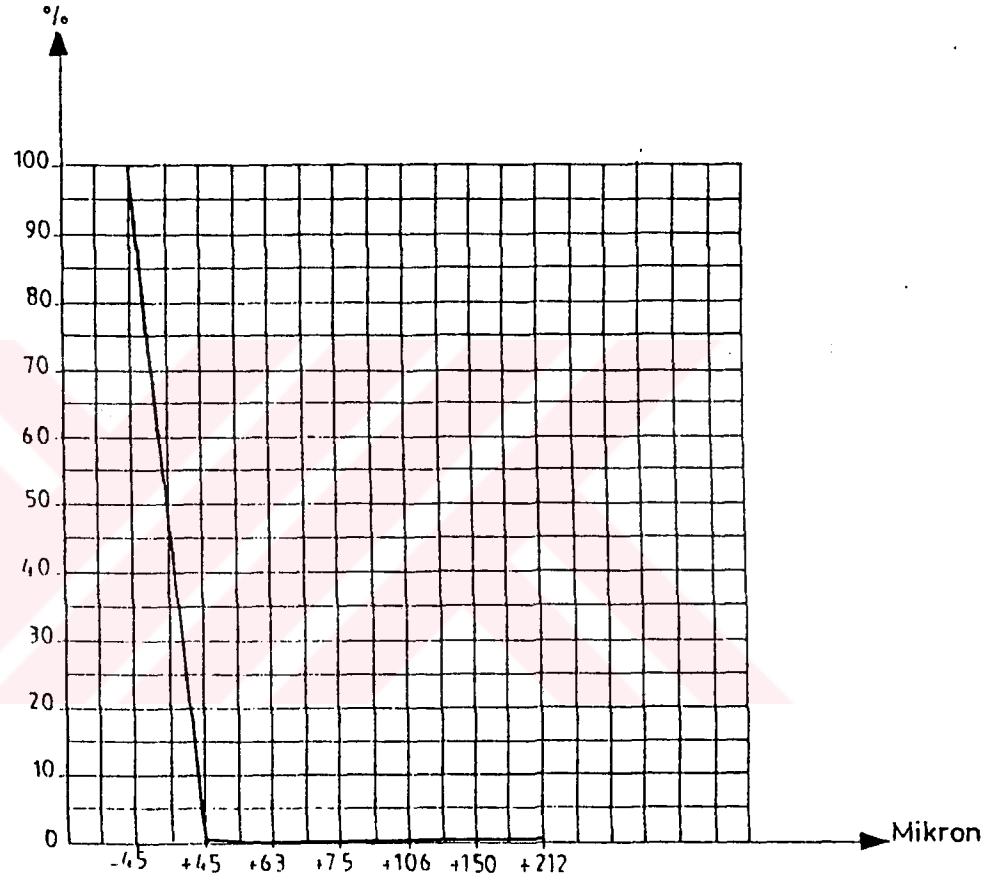
Tane boyu	+ 212 μ m	+ 150 μ m	+ 106 μ m	+ 75 μ m	+ 63 μ m	+ 45 μ m	- 45 μ m	Toplam
%	10	0.5	0.7	0.7	0.3	0.8	96	100



ŞEKİL: 5.116. 2.6 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.29. 2.7. Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

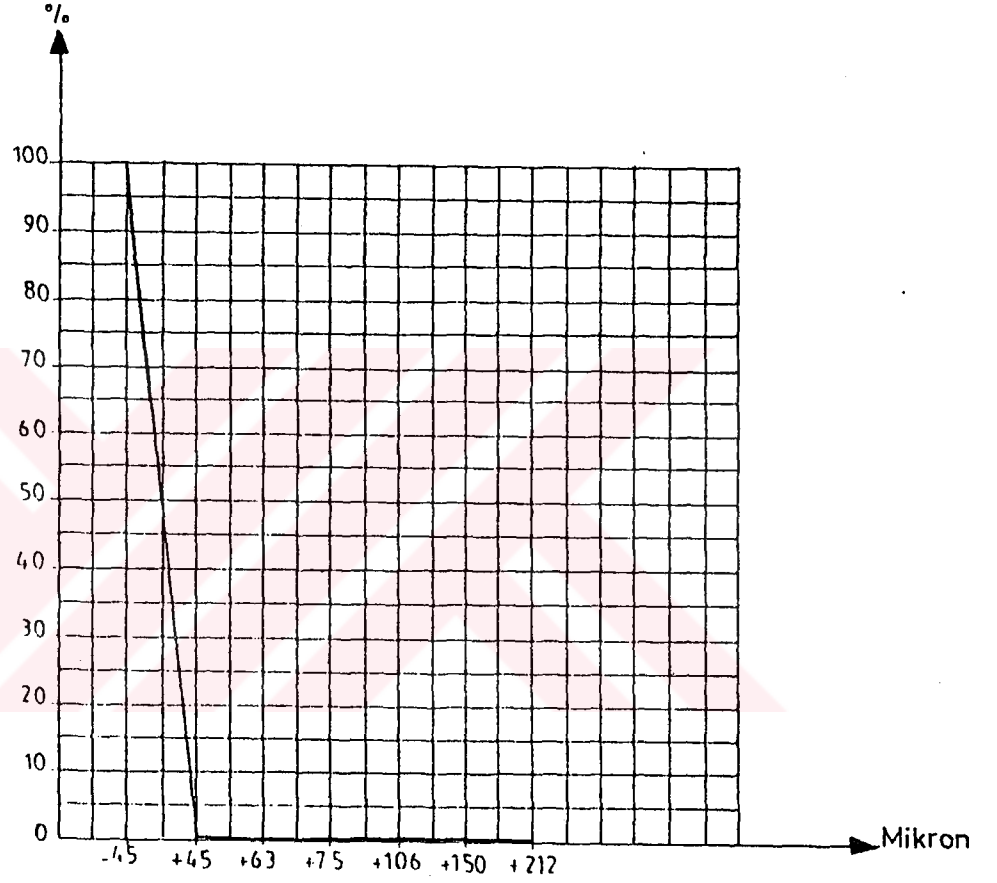
Tane boyu	+212 μ m	+150 μ m	+106 μ m	+75 μ m	+63 μ m	+45 μ m	-45 μ m	Toplam
%	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	99.7	100.1



ŞEKİL: 5.117. 2.7 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.30. 2.8 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

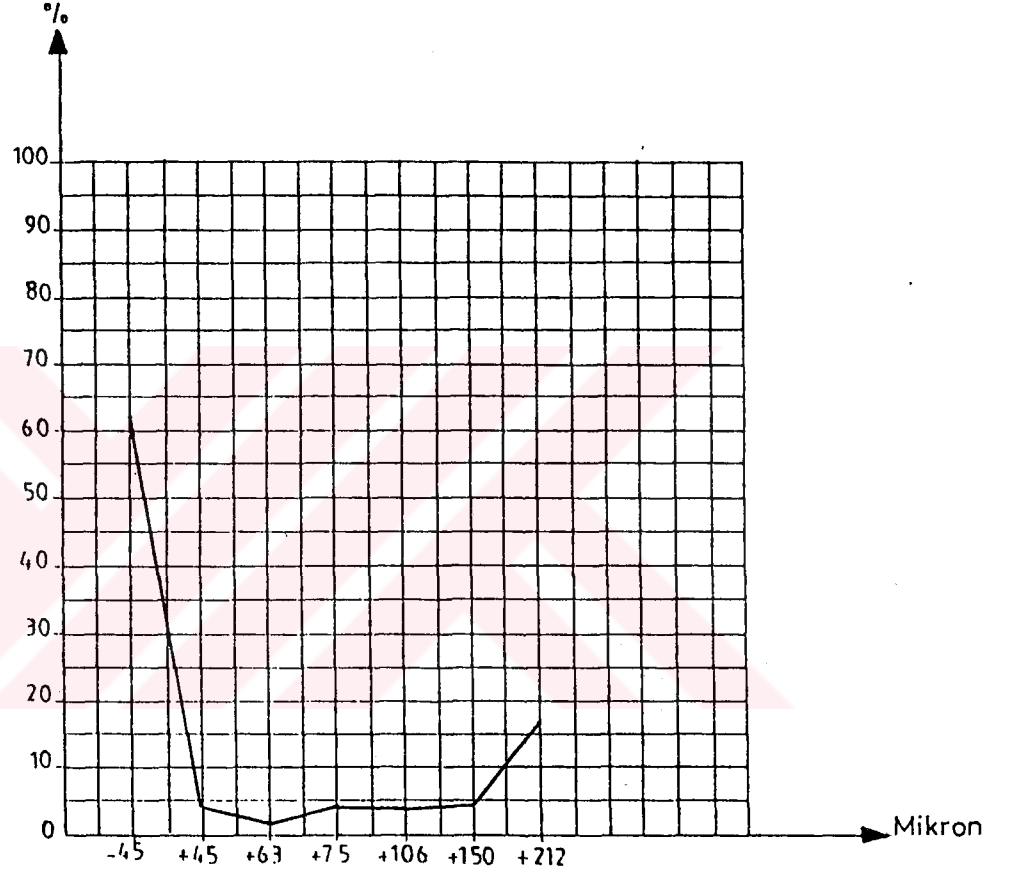
Tane boyu	+212 μ m	+150 μ m	+106 μ m	+75 μ m	+63 μ m	+45 μ m	-45 μ m	Toplam
%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	99.6	100.1



ŞEKİL: 5.118. 2.8 Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.31. A-241-Y Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

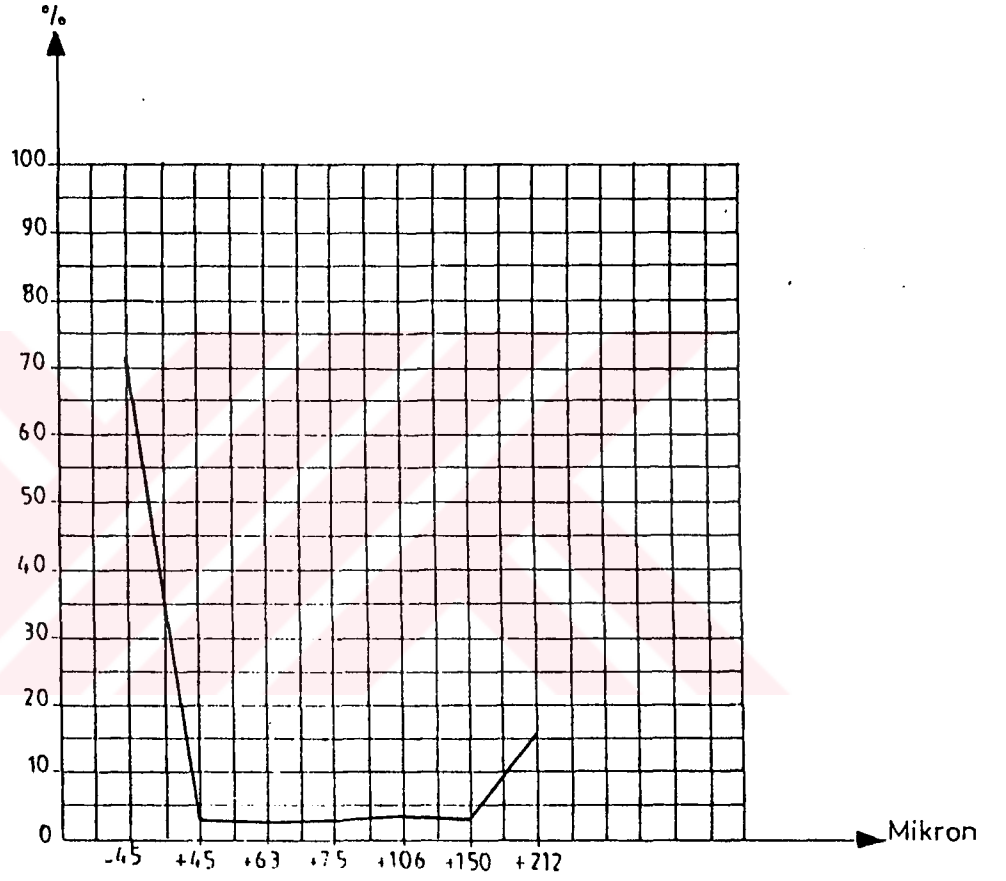
Tane boyu	+ 212 μm	+ 150 μm	+ 106 μm	+ 75 μm	+ 63 μm	+ 45 μm	- 45 μm	Toplam
%	21,5	4,1	3,8	4,0	1,4	3,4	61,8	100



ŞEKİL: 5.119. A-241-Y Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.32. A-241-F Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

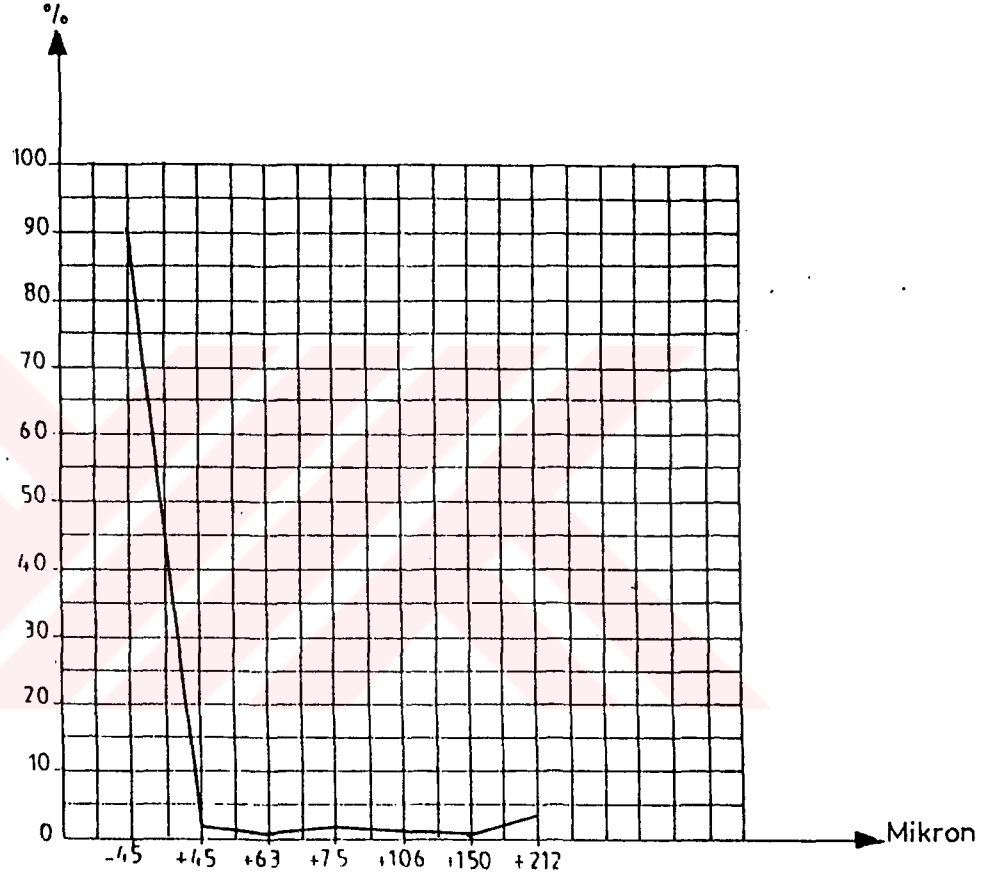
Tane boyu	+212 μ m	+150 μ m	+106 μ m	+75 μ m	+63 μ m	+45 μ m	-45 μ m	Toplam
%	15.5	2.7	3.2	2.8	2.1	2.4	71.3	100



ŞEKİL: 5.120. A-241-F Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.33. A-241-D Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

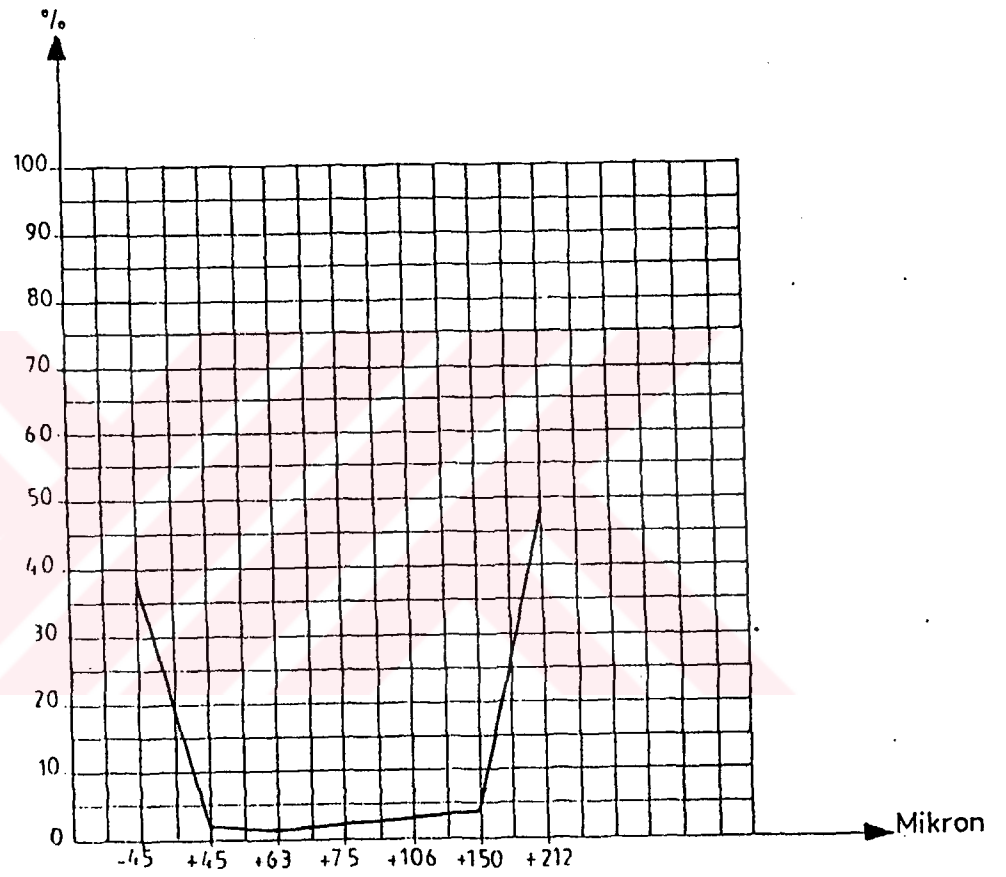
Tane boyu	+ 212 μm	+ 150 μm	+ 106 μm	+ 75 μm	+ 63 μm	+ 45 μm	- 45 μm	Toplam
%	3.8	0.7	1.0	1.3	0.9	2.0	90.2	99.9



ŞEKİL: 5.121. A-241-D Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

TABLO: 5.34. A-241-K Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçları

Tane boyu	+ 212 μ m	+ 150 μ m	+ 106 μ m	+ 75 μ m	+ 63 μ m	+ 45 μ m	- 45 μ m	Toplam
%	47.9	4.0	3.3	2.7	1.3	2.0	38.8	100



ŞEKİL: 5.122. A-241-K Nolu Kilin Yaş Elek Analiz Sonuçlarının Grafiği

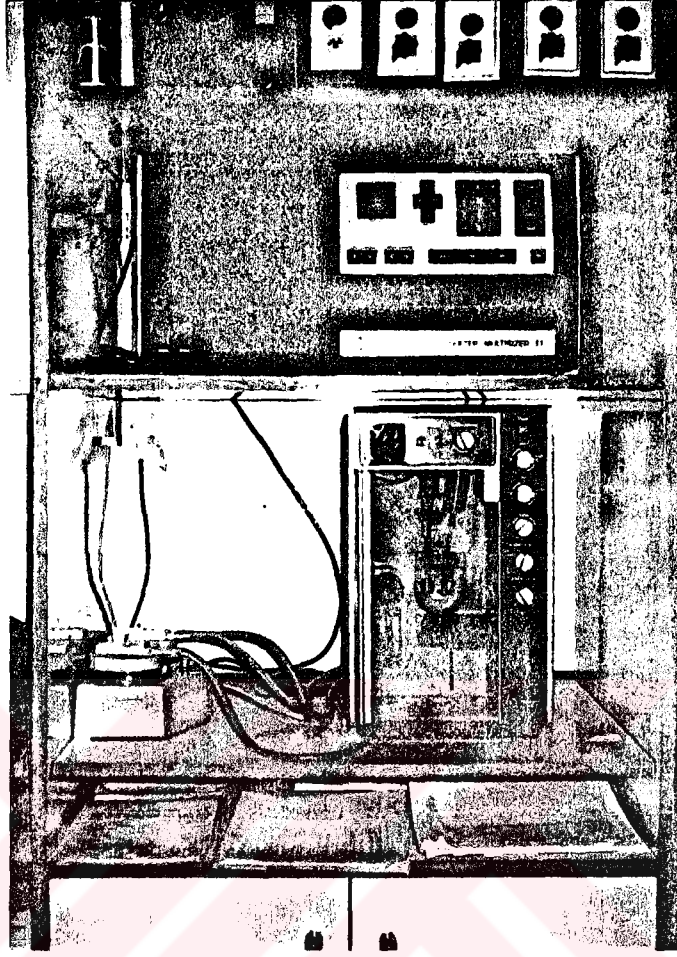
görülen bu paralellik aynı bölge içersindeki killerin aynı kökenden geldiğini gösterir ve killerin oluşumu hakkında bilgi verir. Ancak Şile killlerinden sadece 2-3 kilinin elek üstü bakiyelerinin yüzdeleri bölgenin diğer killlerine göre farklılık sunmuştur. Bu nedenle 2.3 kilin in-situ kil, diğer killerin ise, sedimenter kil örnekleri olması bu durumu açıklamaktadır.

5.4.8. Coulter Prensibiyle Tane Boyutları Analizi

Tane (partikül) boyutları, ürün kalitesini ürün performansını ve maliyet etkinliğini doğrudan etkilediği için boyut ve konsantrasyon açısından hassas, kesin ve tutarlı ölçümlere ihtiyaç vardır. Bu sebeple, COULTER Elektronik Ltd, kurucusu Wallace Coulter'in bulduğu prensiple çalışan tane boyut analiz cihazı(Şekil 5.123),metod olarak kabul edilen, diğer ölçüm yöntemlerinde olduğu gibi materyal bileşiminden, yüzey dokusundan ve kırılma indisinden etkilenmeyen bir yöntemdir.

Coulter Prensibi:

Bir elektrolit solüsyon (1000cc de iyonize su + 50gr tri sodyum fosfat) içinde incelenecek tanecikler süspansiyon halinde hazırlanır. Bu süspansiyon rutubeti % 0 olan malzemeye saf su ilave edilerek pervaneli açıcıda karıştırıldıktan sonra istenilen boyuttaki elekten geçirilir ve daha önce hazırlanmış olan elektrolit solüsyonla karıştırılır ve bir vakum kaynağı yardımıyla küçük bir açıklık (aperature) içinden bu süspansiyon çekilir. Tüpün içindeki ve süspansiyon içindeki iki elektrolit arasında anlık birer direnç değişimi olarak algılanmalarını sağlar. Bunun nedeni, tanelerin hacimleri ile doğru orantılı yarattıkları dirençtir. Dirençteki bir anlık değişimler kaydedilerek bir seri gerilim darbeleri (voltage pulse) olarak gözlenebilir. Bu vurmaların yüksekliği de



ŞEKİL: 5.123. "Coulter Multisizer II" Model Tane Boyut Cihazı

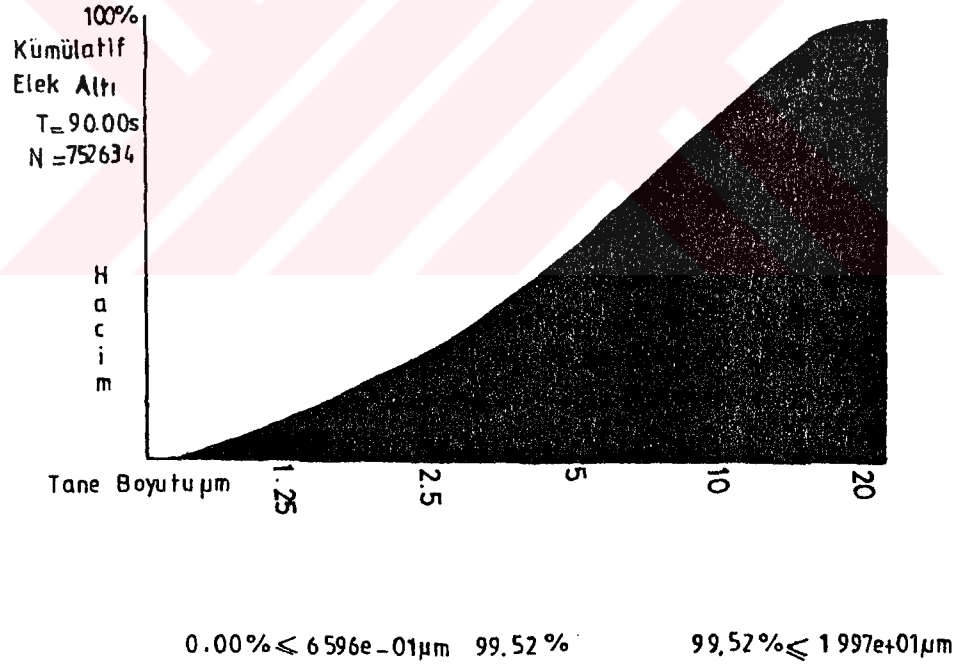
her tanenin hacmiyle doğru orantılı olacağından, parçacık boyutları doğrudan bulunur.

Bu yöntemle saniyede binlerce tane büyük bir hassasiyetle sayılır ve boyutlandırılır. Hemen hemen her tane de bu metodla incelenebilir. Ancak elektrolit seçiminde tanenin bileşimi gözönünde bulundurulur. Tane boyut analizi, 0.4-1200 μ m aralığında yapılabilir. Üst tanelerin yoğunluğuna bağlıdır. Bu aralığı elde etmek için değişik boyutlarda aperlüre tüpleri (çapları 15 μ m, 30 μ m, 50 μ m gibi) kullanılır.

Bu çalışma içinde, gerekli malzeme önce saf su ile mikserde açılıp, sonra bu malzeme 100, 63,45 ve 20 μ m luk

Retsch elek setinden ekenip, 20 μm altı Coulter 30 μm çaplı operature tüpü kullanılarak 0.6 μm seviyesine kadar "Coulter Multisizer II" cihazında ölçüm yapılmıştır (Şekil 5.123).

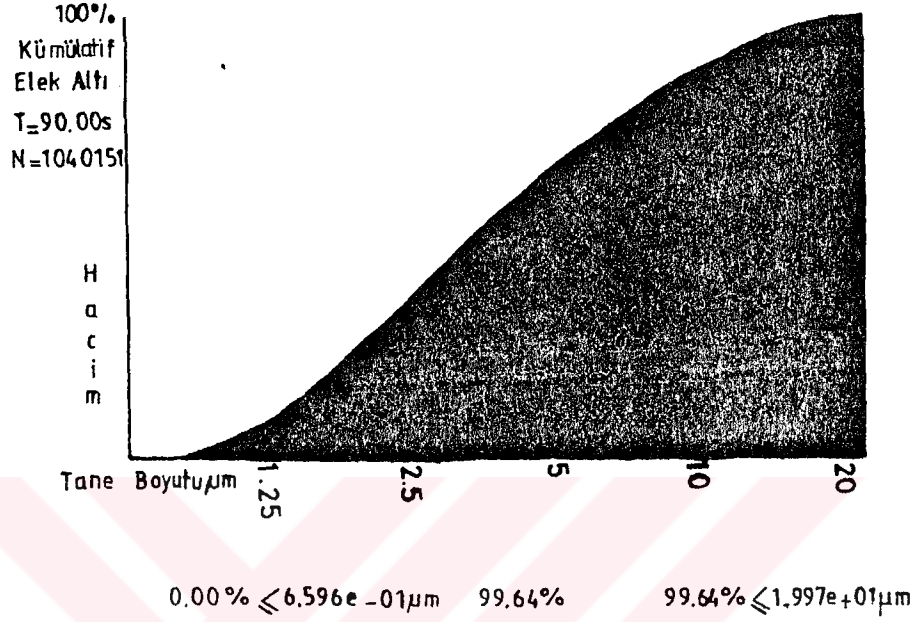
Killerin (2.3, 2.6 ve 2.8 örneklerinin) fiziksel karakterizasyonu için yapılan tane boyutu analiz eğrileri Şekil 5.123, 5.124 ve 5.125'de verilmiştir. Tablo 5.35, 5.36 ve 5.37'de ise tane boyutu çaplarının aritmetik ortalaması ve hacimler ağırlıklı bir dağılım kullanılarak hesaplanan sonuçlar verilmiştir.



ŞEKİL:5.124 . 2.3. Numunesinin Tane Boyutu Analiz Eğrisi (T:Zaman , N: Tane Sayısı)

TABLO: 5. 35. 2.3 Numunesinin Tane Boyutu aplarının Aritmetik Ortalaması ve Hacimsel Ağırlıklı Bir Dağılım Kullanılarak Hesaplanan Sonuçları

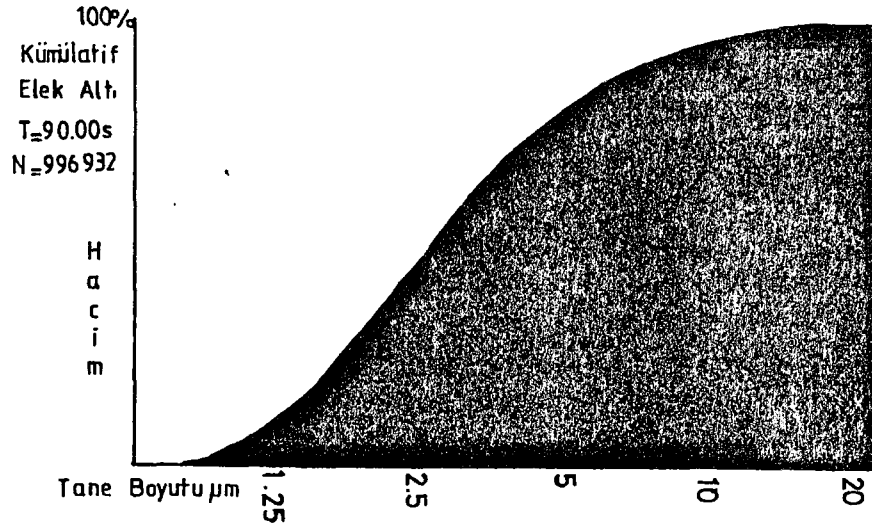
Hesaplama Aralığı 6.596 e-01 µm ile 2.294e + 01 µm (Kanal 001) (Kanal 356)		En sık ratlanan boyut : 1.442 e + 01 µm
Orta boyut : 5.207 e + 00µm		
Ortalama boyut : 6.451 e + 00 µm		
Ortalama : D (4,3)		
Spesifik Yüzey Alanı : 1.86 m ² /g		
Değişik Yüzdelere:		
% 20.00 < 2.047e + 00 µm	% 50.00 < 5.207e + 00 µm	
% 80.00 < 1.074e + 01µm	% 97.00 < 1.682e + 01 µm	
Boyut Yüzdeleri		
% 19.44 < 2.000e + 00µm	% 48.47 < 5.000e + 00µm	
% 76.94 < 1.000e + 01µm	% 99.54 < 2.000e + 01 µm	



ŞEKİL: 5.125. 2.6 Numunesinin Tane Boyutu Analiz Eğrisi (T:Zaman , N:Tane Sayısı)

TABLO: 5.36. 2.6 Numunesinin Tane Boyutu Çaplarının Aritmetik Ortalaması ve Hacimsel Ağırlıklı Bir Dağılım Kullanılarak Hesaplanan Sonuçları

Hesaplama Aralığı : $6.596e-01\mu\text{m}$	ile $2.294e + 01\mu\text{m}$
(Kanal 001)	(Kanal 256)
Orta boyut: $3.464e+00\mu\text{m}$	En sık rastlanan boyut: $3.226e+00\mu\text{m}$
Ortalama boyut: $4.931e + 00\mu\text{m}$	
Ortalama: D(4,3)	
Spesifik Yüzey Alanı= $2.16 \text{ m}^2/\text{g}$	
Değişik Yüzdeler	
% 20.00 $< 1.759e + 00\mu\text{m}$	% 50.00 $< 3.464e + 00\mu\text{m}$
% 80.00 $< 7.653e + 00\mu\text{m}$	% 97.00 $< 1.564e + 01\mu\text{m}$
Boyut Yüzdeler:	
% 25.35 $< 2.00e + 00\mu\text{m}$	% 64.94 $< 5.00e + 00\mu\text{m}$
% 87.65 $< 1.00e + 01\mu\text{m}$	% 94.64 $< 2.000e + 01\mu\text{m}$



0.00% $\leq 6.596e-01\mu\text{m}$ 100.00% 100.00% $\leq 1.997e+01\mu\text{m}$

ŞEKİL: 5.126. 2.8 Numunesinin Tane Boyutu Analiz Eğrisi (T:Zaman, N:Tane Sayısı)

TABLO: 5.37. 2.8 Numunesinin Tane Boyutu Çaplarının Aritmetik Ortalaması ve Hacimsel Ağırlıklı Bir Dağılım Kullanılarak Hesaplanan Sonuçları

Hesaplama Aralığı: $6.596e-01\mu\text{m}$	ile $2.294e+01\mu\text{m}$
(Kanal 001)	(Kanal 256)
Orta boyut: $2.739e+00\mu\text{m}$	En sık rastlanan boyut: $2.731e+00\mu\text{m}$
Ortalama boyut: $3.603e+00\mu\text{m}$	
Ortalama: D(4,3)	
Spesifik Yüzey Alanı= $2.51\text{m}^2/\text{g}$	
Değişik Yüzdelere:	
% 20.00 $< 1.611e+00\mu\text{m}$	% 50.00 $< 2.739e+00\mu\text{m}$
% 80.00 $< 5.080e+00\mu\text{m}$	% 97.00 $< 1.077e+01\mu\text{m}$
Boyut Yüzdeleri:	
% 31.55 $< 2.000e+00\mu\text{m}$	% 79.44 $< 5.000e+00\mu\text{m}$
% 95.97 $< 1.000e+01\mu\text{m}$	% 100.00 $< 2.000e+01\mu\text{m}$

Bu deneyde Şile bölgesindeki gerek in-situ kil örneği olan 2.3'ün gerekse sedimenter kil örneklerinden olan 2.1 ve 2.6 killlerinin -20 µm tane boyut dağılımlarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre kil boyutundaki (-2µm) malzeme içeriği, 2.8'in % 31.55, 2.6'nın % 25.35, 2.3'ün ise % 19.44 dür (Tablo 5.35,5.36,5.37) Killerde bu farklılığa neden olan unsurun başlıca kil mineral cinsine , büyüklüğüne ve yapı özelliğine bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir. Çünkü örneklerin kil boyutundaki bileşiği, başlıca 2.3'ün iri taneli düzenli kaolinit ve gibsit, 2.8'in düzensiz kaolinit ve tali oranda illit ve dioktaedral smektit, 2.5'nin da düzensiz kaolinit ve yanısıra daha az oranda illit ve tali oranda dioktaedral smektit olması bu durumu açıklamaktadır. Killerde bu farklılığa neden olan ikinci bir etkende kil olmayan minerallerin bileşimdeki artıştır. Örneğin sedimenter killerden havzanın en derin kesiminde ve kömür tabakasının altında yer alan 2.8 kili, havzanın üst kesimlerinde ve kum tabakalarına yakın olan 2.6 kiline göre daha ince boyutlardadır. Çünkü kuvars 26-2 µm boyutlarında yoğunlaşan bir mineraldir (Yeniyol, 1985). Bu sebeple kuvars içeriği 2.8 kiline göre daha fazla olan 2.6'nın tane boyutları daha iridir.

Bu nedenle kil, örneklerindeki tane boyut dağılımlarındaki söz konusu farklılıklar kullanıldıkları alanı ve kalitesini belirmesi açısından oldukça önemlidir. Örneğin bir kil hammaddesindeki ince tane miktarı artması o kilin seramik özelliğini (plastikliğini ve kuru mukavemetini) arttıran bir unsurdur. Bu sebeple 2.8 kili yüksek plastikliği ve kuru mukavemete sahiptir ve bağlama kili olarak nitelendirilirken, 2.6 kili seramik, 2.3 kili ise refrakter nitelikteki kil grubuna girer.

Bu amaçla tane irilik testleri seramik imalatında sık uygulanan testlerden biri olmuştur.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kil hammaddelerine gün geçtikçe talebin artması ve buna bağlı olarak kile gereksinim duyan sanayi dallarının gelişmesi ve bu hammaddelere gösterilen önemi son yıllarda fazlalaştırmıştır. Bu durumda Şile bölgesi kil yatakları seramik sanayiinin hammadde ihtiyaçlarını karşılanmasında en önemli kaynak olarak ortaya çıkmaktadır. Geçtiğimiz dönemlerde önemleri pek bilinmeyen ve kömür üretimi için hafriyat sırasında pasaya atılan gerek killeri gerekse kuvars kumu günümüzde ekonomik olarak değerlendirilmektedir. Bu sebeple bu çalışmanın başlıca amacı, konusu olan Kılıçlı (Kirazlıyatak tepe mevki) bölgesinin kömür üretimi yapılan sahasında kil yataklarının mineralojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek olmuştur. Bu bilgiler ışığı altında gerek çalışma alanının stratigrafik istifini yorumlamak ve istifte yer alan birimlerin oluşum şeklini, koşullarını ortaya koymak gerekse kullanıldıkları sanayi dallarını ve kalitelerini belirlemek mümkün olmuştur. Bu çalışmayla elde edilen önemli sonuçlar ise şunlardır. .

Söz konusu sahada killeri kökensel açıdan in-situ (kalıntı) ve sedimanter killeri olmak üzere iki ana tipte olduğu belirlenmiştir. Sahanın havza kenar kesminde yer alan 2.3 nolu kil olarak anılan in-situ kil, yerinde oluşuklar olarak Neojen öncesi peneplenmiş olan volkanik arazinin yükseltilerinde veya düşük eğimli yamaçlarında tabandaki volkaniklerin (feldispatların) bozulması, bazik katyonların yıkanması ve drenaj kaolinit oluşumunu sonuçlandırmıştır. Ancak doğrudan doğruya feldispatların bozulması ve/veya daha önce oluşan kaolinitin desilikasyonu ile silisin ortamdan uzaklaştırması sonucu ise gibsit minerali oluşmuştur. Aynı zamanda bazik katyonların ileri derecede yıkanması nedeniyle alkali bileşim içeriğini düşürmüştür.

Yüksek alüminyum oksit içeriği (% 47.15) ile refrakter özelliği sunmuştur. Ayrıca 2.3 nolu kil üzerine gelen linyitin meydana getirmiş olduğu hümik asitleri kilin refrakterliğini bozan unsurlarını eritmesi önemli rol oynamıştır. Ancak Neojen sedimentlerle örtüldükten sonra +3 demirli mineraller +2 değere indirgenmiş ve saçılmış bir biçimde 2.3 nolu kilin bileşiminde siderit (Fe_2CO_3) oluşmuştur. Bu sebeple ateş kaybı % 20.13'e çıkan 2.3 nolu bu kilde refrakterliğini azaltıcı bir unsur olmuştur.

Sahadaki sedimentar killeri ise, Neojenin ilk zamanlarında çevre kayalarından özellikle Üst Kretase kayaları üzerindeki alterasyon profillerinden aşınan ve sedimantasyon havzasına taşınan malzemenin çökmesiyle oluşmuştur. Ancak çalışma alanında çok geniş bir yayılım gösteren sedimentler killeri, havzanın sığ ve kenar kesimleri ile havzanın daha derin kesimlerinde kalınlık ve istiflenme biçiminde farklılık göstermiştir. Örneğin; havzanın kenar kesiminde (2.3 nolu in-situ kilin üzerinde) yer alan sedimentler istifte killi tabakaların azaldığı, kumlu seviyelerin arttığı görülmüştür. Havzanın daha derin kesimlerinde ise, kenar kesimlere göre daha karışık bir yapı sergilenmiştir. Yanal olarak devamlılıkları değişken olan mercekli bir yapı sunması, ayrıca kil aratabakalı üç ayrı kömür seviyesinin bulunması bu duruma açıkça ifade etmiştir. Renkleri sarı, sarımsı bej, bey, koyu gri ve boz tonlarda olup yer yer izlenen demirle (hematit ve limonit) boyanma, killere sarı, kıvılcımsı renkler vermiştir. Kömür seviyelerine yakın kesimlerde ise organik madde artışı nedeniyle esmer renk kazanmışlardır. Söz konusu olan sedimentler killeri, kil bileşeni ise başlıca; düzensiz tip kaolinit, illit ve daha az oranda dioktaedral smektit (montmorillonit) ve bu minerallerden oluştuğu ve bu minerallerin genellikle ince boyutlardan meydana geldiği tespit edilmiştir. Özellikle

kömür tabakasına yakın ve derin kesimde yer alan 2.8 nolu kilin kil boyutundaki ($-2 \mu\text{m}$) malzeme içeriği diğer kil örneklerine göre yüksek (% 31.55) olduğu tespit edilmiştir. Kil olmayan bileşenler olarak ise, başlıca kuvars, bozuşmuş feldispat, volkanik kayalık parçacıkları, arkozik kumtaşları, magmatik ve metamorfik kökenli sedimenter kayalık parçacıkları, demirli mineraller belirlenmiştir. Ayrıca kömür seviyelerine yakın kesimlerde bol organik ve kömür içeriklerinin oldukça yoğunlaştığı görülmüştür. Demir mineralleri özellikle çalışma havzasındaki killerde, alt seviyelerde siderit ve pirit formlarda yer alırken, istifin üst kesimlerinde ise hematit ve limonit mineralleri olarak bileşimde yer almıştır.

Yapılan bu çalışmada, iki ayrı istifte incelediğimiz Neojen çökelleri alttan üste doğru şu şekilde sıralanmıştır: Havza kenarında yer alan, altta açık gri renkli in-situ kil (2.3) ile başlar. Üzerine gelen sedimenter killeri sırası ile, alt kömür, sarımsı bej kil (2.6), sarı kum, kırmızı kum (killi) ve toprak örtüsü gelmiştir. Havzanın daha iç kesimlerinde yer alan istiftede, altta taban kil ile (2.9) başlar. Üzerinde boz kil (2.8), alt kömür, koyu gri kil (2.7), kömürlü (siyah) kil, orta kömür, bej kil (2.4, 2.5), üst kömür, sarı kil (2.1) ve killi kum mercekli kumlu kil gelmiş ve istif toprak örtüsüyle son bulmuştur. Çalışma alanındaki ekonomik öneme sahip kil yataklarından alınan numunelerin teknolojik analizlerin neticeleri ise şunlar olmuştur: 2.3 nolu kil (in-situ kil), $212 \mu\text{m}$ 'den elenerek yapılan analiz sonucuna göre; A.K.% 20.13, Al_2O_3 % 47.15 ve Fe_2O_3 % 1.10 bileşimde olduğu tespit edilmiştir. Al_2O_3 oranının % 35'den ve Fe_2O_3 oranının da % 3'den küçük olması kilin refrakterliğinin yüksek olduğunu göstermiştir, ancak ateş kaybının % 15'den ve bunun paralelinde pişme küçülmesinin % 12'den fazla olması ise refrakterliği azaltıcı bir unsur olmuştur. Bu durumda 2.3 kilinin kalite açısından daha sağlıklı bir değerlendirme yapılması için aynı zamanda kilin ateşe dayanıklılık sınırı tespit edilmelidir.

Çünkü refrakter killerde 1580°C'ye kadar ateşe karşı dayanıklı olması istenen bir özelliktir.

Çalışma alanında geniş bir yayılım gösteren sedimenter killerde ise 2.1, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 nolu örneklerin 212 u'dan elenerek yapılan analiz sonuçları; A.K.% 8.40-8.54, Al_2O_3 % 24.62-29.46, Fe_2O_3 % 2.47-2.74 arasında değişen bir değerde olduğu tespit edilmiştir. Sahada mevcut olan 2.8 nolu sedimenter kil ise, diğer killerden daha yüksek değerlere sahip olup, A.K.% 12.58, Al_2O_3 % 34.13, Fe_2O_3 % 3.03 olarak belirlenmiştir. A.K % 8-10, Al_2O_3 % 20-35 arasındaki bir değerde olması 2.1, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 killerinde seramik özelliğini arttıran bir unsur olmuştur. A.K. % 10-13, Al_2O_3 % 32-34 arasındaki bir değer olması ise 2.8 nolu örneği bağlama kil özelliği kazandırmıştır. Ancak Fe_2O_3 oranlarının seramik killerinde % 2'den, bağlama killerinde % 3'den fazla olması istenmeyen bir unsurdur. Bu sebeple demirin kilden arındırılması gerekir. Söz konusu killerin fiziksel özellikleri incelendiğinde ise, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 örneklerinin özellikle 1150°C'de su emme miktarları % 8-12.6, pişme küçülmeleri % 5.8-7.8 ve kuru mukavemetleri 21.9-36.2 kgf/cm² değerleri arasında tespit edilmiştir. 2.1 ve 2.8 killerinin ise 1180°C'deki su emme miktarları % 1.6-2.8, 1150°C'deki pişme küçülmesi, % 9.3-11.4, kuru mukavemetleri 48.7-59.0 kgf/cm² arasında olduğu belirlenmiştir. Bu durumda 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7 nolu örneklerin su emme miktarlarının % 15'den, pişme küçülmesinin de % 8'den küçük ve kuru mukavemetlerinin 17 kgf/cm²'den büyük değerde olması killerin duvar karosu kili özelliği taşıdığını göstermiştir. 2.1, ve 2.8 killerinde, pişme küçülmesinin % 9'dan, kuru mukavemetlerinin % 40'dan büyük değerde olması ise killere bağlama özelliği kazandırırken aynı zamanda su emme miktarlarının % 3'den küçük değerde olması killerin yer karosu kili özelliği de taşıdığını göstermiştir.

Ayrıca 2.1 ve 2.4 killlerinde yoğrulma suyu % 34.7- 37.0 ve 2.5, 2.6, 2.7 ve 2.8 killlerinin ise % 41.3-49.7 değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir. Yoğrulma suyunun % 20-40 arasındaki bir değerde olması 2.1 ve 2.4 örneklerinin seramik (döküm) kili özelliğini gösteren bir unsuru olmuştur. 2.5, 2.6, 2.7 ve 2.8 örneklerinin yüksek yoğrulma suyu değerleri ise killerin bağlama kil özelliğini taşıdığını göstermiştir. Bu çalışmada yapılan bir başka analizde, killerin döküm özelliği için gerekli olan maksimal katı konsantrasyonu ve optimum elektrolit miktarının bulunması olmuştur. Bu sebeple yoğrulma suyu % 37.0 olan 2.4 kiline uygulanmış olup istenilen sınırların içinde olması, döküm özelliğini gösteren unsurların mevcudiyetini göstermiştir.

Ancak çalışma alanındaki sedimenter killerin genellikle yüksek demir (% 2.47-3.03) içermeleri nedeniyle seramik sanayiinde kullanımları güçlük yaratabilir. Çünkü seramik ve bağlama özelliğindeki killerin demir katılımlarının son derece ince taneli olması nedeniyle demir oranının istenen limitlere düşürülmesi oldukça zor gerçekleşmektedir. Fakat çeşitli yöntemlerle yapılan zenginleştirme çalışmaları ile istenen bu limitler sağlanarak bölgeden çıkarılan 2.1 kili bağlama yada yer karosu kili olarak, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 killeri duvar karosu kili ve 2.8 kili ise bağlama kili olarak kullanılmaya uygundur denebilir.

Bu çalışmanın bir başka önemli sonucuda ülke bazındaki rezerv miktarı ile ikinci büyük paya sahip olan Söğüt bölgesinden, Yakacık-Alan mevkinin mineralojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenerek Şile bölgesindeki Kılıçlı-Kirazlıyatak tepe mevki killeri ile karşılaştırılması olmuştur.

Yakacık-Alan mevki killeri incelendiğinde Miyosen'den önce var olan metamorfik şist, granodiyorit ve volkanik tüflerin ayrışması ve çeşitli yollarla Miyosen'in göllerine

taşınarak çökmesi sonucu oluştuğu saptanmıştır. Sözkonusu olan depolanma havzasında Şile killlerinden farklı olarak depolanma havzasında öyle şartlar hakim olmuş ki kısa süreli sellenme gibi çabuk dolan pH asit ortamında kil teşekkül etmiştir. Söğüt killeri ortama sellenme ile gelen kil tabaka kalınlığının az olması, arada kumtaşı-çakıлтаşı bantları ile aralanmalı olması ve çalışılan ocağın küçüklüğü bu durumu açıkça ifade etmiştir. Ayrıca bu göllere gelen malzemenin farklı kökenli oluşu ve malzemelerin gelişindeki düzensizlik killerin yanıl ve dikey yönlerde çok kısa uzaklıklarda farklılıklar göstermesine neden olmuştur. Bu sebeple havzada farklı özelliklerde dört kil çeşidi (yer karosu "A-241-Y", fayans kili "A-241-F", döküm kili "A-241-D", kumlu kil "A-241-K") yer almıştır. Bu killerin mineralojik analizlerine bakıldığında Şile killeri gibi başlıca düzensiz kaolinit minerali içerdiği ancak farklı olarak mika içeriğinin fazla olduğu tespit edilmiştir. Sözü edilen Söğüt killерinin Şile killерine göre kil minerallerinin düşük oluşu, kuvars mineral oranlarının ise yüksek oluşu bu killerde plastikliği ve ateşe dayanımı azaltıcı etken oluşturmıştır. Bu sebeple bağlama özellikleri zayıf olduğunu göstermiştir. Ancak kuvarsın ince taneli ve homojen şekilde dağılımı sinterleşmeyi kolaylaştırıcı ve çabuklaştırıcı etkisi olduğundan bu tür killер seramik sanayii tarafından kullanılmaktadır. Özellikle döküm kabiliyetleri, Şile killерine göre çok iyi olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- ARCASOY, A., (1983), "Seramik Teknolojisi" Marmara Üniversitesi Yamin no:457, Güzelsanatlar Fakültesi Yayın no:2.
- BANK, H.N., (1992), "Seramik Karo Üretimindeki Hataların İrdelenmesi" Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı.
- BULUT, F., GÜLDİKEN, M.S., TÜRK, Y.Ş., (1981), "İstanbul İli Şile İlçesi Dolayında Yapılan Refrakter Kil Etüdüleri Detay Raporu, M.T.A.
- DEGANS, e.T., (1968), "Geochemie der Sedimente Fredimand Enke Verlag", Stuttgart.
- ERDİNÇ, H., (1989), "Kil Jeolojisi ve Teknolojisi" U.Ü. Balıkesir Mühendislik Fakültesi İnşaat Bölümü, Geoteknik Anabilim Dalı.
- GRIM, R.E., (1962), "Applied Clay Mineralogy", Mc Graw-Hill, New York.
- GRIM, R.E., (1968), "Clay Mineralogy" 2nd ed, Mc Graw-Hill, New York.
- GRIM, R.e., (1988), "The History of The Development of Clay Mineralogy" Clays And Clay Minerals Volume 36, No:2, p.97-101.
- GÜNDOĞDU, M., YILMAZ, O., (1985), "Kil Mineralojisi Yöntemleri", II.Ulusal Kil Sempozyumu Raporu, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, S.319-323.
- KALEMADENCİLİK, (1994), Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş., Marmara Bölge Müdürlüğü. Laboratuvarı, "Analiz Raporları" (Yayınlanmamış).
- KALYONCUOĞLU, M.A., (1985), "Yakacak-İnhisar-Küre Köyleri (Bilecek-Söğüt) Dolayında Yapılan Sondajlı Etüd ve Rezerv Raporu" Söğüt Seramik Sanayi A.Ş.
- KERR, P.F., PH.D., (1977), "Clay Mineral Group" Optical Mineralogy, p.237-238.

- KIRIKOĞLU, M.S., (1993), "Kılıçlı(Şile-İstanbul) Kil Yatakları Jeolojisi" VI. Ulusal Kil Sempozyumu, S.65-82.
- LEFOND, S.J., (1975), "Industrial Minerals and Rocks" AIME-New York.
- MACKENZIE, R.C., (1957), "The Differential Thermal Investigation of Clay", Mineralogical Society, London.
- OLPHEN, V.H., FRIPIAT, (1979), "Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals" Pergamon Press.
- ORAL, A., (1988), "Yer ve Duvar Karosu Üretiminde Kullanılan Hammaddelerde Aranılan Özellikler" ÇANAKKALE Seramik Fab. A.Ş., ÇANAKKALE.
- ÖKSE, A.T., (1993), "Önasya Arkeolojisi Seramik Terimleri" Arkeoloji ve Sanat Yayınları Başvuru ve El Kitapları Dizisi:1.
- ÖZKAN, O.T., ERKALFA, H., (1978), "Dilatometre Ölçüm Tekniği ve Malzeme Özelliklerinin Saptanmasındaki Yeri", TÜBİTAK Malzeme Araştırma Ünitesi Proje No:03-1402-7803, Gebze Kocaeli.
- ÖZKAN, O.T., KIRIKOĞLU, S., TAŞAR, M.S., (1979), "Seramik Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Fiziksel Test Metodları, TÜBİTAK Malzeme Araştırma Ünitesi Proje no:03-1601-7801, Gebze Kocaeli.
- SEYHAN, İ., (1972), "Kaolinit, Bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi "M.T.A., Eğitim Serisi. No:13, Ankara.
- STOCH, L., (1971), "On The Classification and Nomenclature of Clay Minerals" Mineralogia Polonica, 2, p.85-94.
- TANIŞAN, H.H., METE, Z., (1986), "Seramik Teknolojisi ve Uygulaması", C:1.
- TOLON, C., (1973), "Bazı Bölgelerimize Ait Killerin Fiziksel ve Kimyasal İncelemelerine Katkı" Doktora ve Tezi, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, S.55-56.
- TÜRK, Y., GÜLDİKEN, M.S., BULUT, F., (1980), "İstanbul-Şile Dolayındaki Refrakter Kil Etüdları Ara Raporu" M.T.A..

- ÜLKER, R., YILDIRIM, H., KESKİN- N., (1983), "Killerin Şişme Davranışına Ön Yükleminin ve Mineralojinin Etkisi" VI. Ulusal Kil Sempozyumu.
- WATSON, L., (1981), "Westerwald Clays" Industrial Minerals P.34-43, October.
- WATSON, L., (1982), "Ball and Plastic Clays" Industrial Minerals, p.23-33, August.
- WERNER SMYKATZ-KLOSS,(1974), "Differential Thermal Analysis" Application and Result in Mineralogy, p.86-87.
- WERNER SMYKATZ-KLOSS, (1982), "Improved DTA Determination of Clay Minerals" Thermal Analysis, Proceedings of the Seventh International Conference on Thermal Analysis Volume 1, S.518-524.
- YAMAN, C., (1990), "DTA Yöntemi ve Seramik Sanayiindeki Önemi" 4. Uluslararası Seramik Teknik Kongre ve Sergisi, S.422-431.
- YENİYOL, M., (1984), "İstanbul Killerinin Oluşumu" Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, Sayı:5, S.143-150.
- YENİYOL, M., (1985), "İstanbul Kil Yataklarının Mineralojisi ve Jeokimyasal Bileşim İle Bileşim Değişimleri" Refrakter Hammaddeleri, Panel ve Bildiriler, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, Yayın No:18.
- YENİYOL, M., ERCAN, T., (1990), "İstanbul Kuzeyinin Jeolojisi, Üst Kretase Volkanizmasının Petrokimyasal Özellikleri ve Pontidlerdeki Bölgesel Yayılımı, "İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fak., Jeoloji Müh.Bölümü İstanbul, M.T.A., Ankara(Yayınlanmamış).
- YILMAZ, H., (1983), "Kil Minerallerinin X-Işın Difrakto-metresi ile Tayini" Kil Mineralleri, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- YILMAZ, S., ÖZGEN, S., (1993), "Hammadde Tane Boyutunun Vilrifiye Seramik Malzemelerinin Reolojik ve Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi" VI. Ulusal Kil Sempozyumu, S.142-143.

E K L E R

EK-A-1. İstanbul Şile-Güneybatısının Jeoloji Haritası

EK-A-2. İstanbul Şile-Güneybatısının Jeoloji Kesitleri

EK-B-1. Bilecik İli İnhisar-Çaltı Arasındaki Alanının
Jeoloji Haritası ve Kesiti

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında İstanbul'da doğan Serpil Gül YILMAZ, İlk öğrenimini Üsküdar, Selimiye İlkokulunda, Orta ve Lise öğrenimini Üsküdar Burhan Felek Lisesi'nde tamamlamış, 1986 yılında İstanbul Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümüne girmiştir. 1991 Kış döneminde dönem birincisi olarak mezun olmuş ve 1990-1991 öğrenim yılında İstanbul Üniversitesi, İşletme Fakültesi, Çalışma İktisadi Enstitüsü İngilizce Hazırlık Programına devam etmiştir. 1991-1992 öğrenim yılında ise İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümüne girmiştir. Halen İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisidir.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ