

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRKA BORAKS MADENİ KİLLERİNİN VE
İŞLETME ATIKLARININ LİTYUM İÇERİĞİ
AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sercan AKYILDIZ

Temmuz, 2015

İZMİR

KIRKA BORAKS MADENİ KİLLERİNİN VE İŞLETME ATIKLARININ LİTYUM İÇERİĞİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Ekonomik Jeoloji Programı

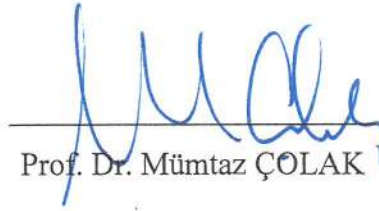
Sercan AKYILDIZ

Temmuz, 2015

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SERCAN AKYILDIZ, tarafından Prof. Dr. Mümtaz ÇOLAK yönetiminde hazırlanan 'KIRKA BORAKS MADENİ KİLLERİNİN VE İŞLETME ATIKLARININ LİTYUM İÇERİĞİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ' başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mümtaz ÇOLAK

Danışman

Doc. Dr. Yfrah Merlagoğlu



Jüri Üyesi



Yard. Doc. Dr. İbrahim Gündoğan

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans tezi kapsamında hazırlanmıştır. Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bu çalışmayı yöneten ve yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Mümtaz ÇOLAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sürecinde Erasmus programıyla Southampton Üniversitesi'nde danışmanlığımı yapan Prof. Dr. Martin Palmer'a ve laboratuvar çalışmalarında katkıda bulunan Dr. Matthew Cooper'a teşekkür ederim.

Dokuz Eylül Üniversitesi'nde yaptığım çalışmalarda yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen; Prof. Dr. Cahit HELVACI, Prof. Dr. Bahadır YAVUZ, Yard. Doç. Dr. İbrahim GÜNDOĞAN, Araş. Gör. Dr. Cumhur KOCABAŞ ve kimyager Nedim TATARİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi destekten hiçbir zaman kaçınmayan, varlıklarını her zaman arkamda hissettiğim babam İbrahim AKYILDIZ, annem Çiğdem AKYILDIZ, kardeşim Arman AKYILDIZ'a ve bu süreçte beni hiç yalnız bırakmayarak destek olan değerli dostlarıma TEŞEKKÜR EDERİM.

Sercan AKYILDIZ

KIRKA BORAKS MADENİ KİLLERİNİN VE İŞLETME ATIKLARININ LİTYUM İÇERİĞİ AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZ

Birçok endüstriyel alanda kullanımı olan ve enerji sektöründeki önemi daha çok artan lityumun, Kırka Boraks İşletmesi killlerinde ve işletme atıklarındaki varlığı günden güne önem kazanmaktadır. Bu amaçla Kırka boraks yatağı boraks zonunda yer alan killerden, zenginleştirme öncesi ayrılan killerden ve zenginleştirme sonrası atık havuzundan olmak üzere üç adet örnek alınmıştır. Bu örnekler üzerinde kimyasal ve mineralojik analizler yapılmıştır. Boraks zonundan alınan kil örneğinde 1650 ppm lityum, katı atıkta 1570 ppm lityum, atık havuzdan alınan örnekte ise 980 ppm lityum saptanmıştır. Mineralojik incelemelerde Kırka killlerine (simektit) dolomit eşlik etmektedir. Lityumun kil mineralleri içerisinde mi yoksa dolomit içinde mi olduğu bu çalışmada ortaya konulmuştur. SEM çalışmalarında dolomitlerin nodüller ve killer ile eş boyutta olduğu gözlenmiştir. Kil ve dolomit birbirinden santrifüj yöntemiyle ayrılmış ve XRD çekimleriyle kontrol edilmiştir. Ayırma işlemi sonucunda, lityumun kil içerisinde zenginleştiği 3165 ppm, dolomit içerisinde ise 475 ppm olarak olduğu saptanmıştır. Bu durum ayırma işleminde dolomit içerisinde bir miktar kilin kaldığını göstermektedir. Kil örneklerinden lityum kazanımı için farklı oranlarda kalsit-jips mineralleriyle karıştırılarak kavurma-su liçi yapılmıştır. Maksimum lityum değeri, kilin jips ile 5:1 oranında karıştırılarak yapılan kavurma-su liçinde 2638 ppm Li çözeltiye geçmektedir.

Anahtar kelimeler: Lityum, simetrit, boraks, Kırka, dolomit, atık, kavurma-su liçi

THE EVALUATION OF THE CLAYS AND THE TAILINGS OF KIRKA BORAX MINE THROUGH LITHIUM CONTENTS

ABSTRACT

Lithium, which is used with many industrial applications and getting important in energy sector, exists in the Kırka Borax clays and the tailings of industry with a remarkable increase day by day. For this purpose, samples were collected from clays in the borax zone, clays which were separated before enrichment and tailing pool. Chemical and mineralogical analyses were performed on the samples. Lithium was determined as 1650 ppm in borax zone, 1570 ppm in solid waste and 980 ppm in tailing pool. In the mineralogical experiments, it was figured out that the Kırka clays are dolomitic clays. It has been demonstrated that lithium is in the clay minerals or dolomite in this study. Dolomite has been seen nodular and co-size with clays in SEM experiments. Clays and dolomite were separated with centrifuge process and were controlled by XRD experiments. As a result of the separation process, Lithium was determined 3165 ppm in the clays with a significant enrichment and 475 ppm in dolomite. This indicates that an amount of the clay remains in dolomite. For the purpose of recovery of lithium from clay samples, the clays were mixed with different amounts of calcite-gypsum and roasting-water leach method was practised. The highest amount of Li was determined, with a mixture of smectite-gypsum roasting water leach in 5:1 ratios, 2638 ppm in the solution.

Keywords: Lithium, smectite, borax, Kırka, dolomite, tailings, roasting-water leach

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 Çalışma Alanının Yeri.....	1
1.2 Amaç.....	2
1.3 Önceki Çalışmalar.....	2
BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE METOT.....	7
BÖLÜM ÜÇ – GENEL JEOLojİ	11
BÖLÜM DÖRT – BOR.....	18
4.1 Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri.....	18
4.1.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).....	18
4.1.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	19
4.1.3 K Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	19
4.1.4 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).....	19
4.1.5 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	20
4.1.6 Pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	20
4.2 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları.....	20
BÖLÜM BEŞ – LİTYUM.....	22
5.1 Lityumun Doğada Bulunuşu.....	22
5.2 Lityumun Kullanım Alanları.....	22
BÖLÜM ALTI – KIRKA BORAKS İŞLETME TESİSLERİ ZENGİNLEŞTİRME PROSESİ.....	24

BÖLÜM YEDİ – MİNERALOGİ.....	26
7.1 Toplam Kaya.....	26
7.2 Kil Mineralojisi.....	26
7.3 Atığın Mineralojisi.....	27
7.3.1 AI Örneğinin SEM Çalışmaları.....	28
BÖLÜM SEKİZ – JEOKİMYA.....	30
8.1 Southampton Üniversitesi’nde Yapılan Çalışmalar.....	30
8.1.1 HF / HNO ₃ / HClO ₄ Çözündürmesi.....	30
8.1.2 HNO ₃ Çözündürmesi.....	31
8.1.3 NH ₄ Cl Çözündürmesi.....	32
8.2 Dokuz Eylül Üniversitesi’nde Yapılan Çalışmalar.....	32
8.2.1 Atık.....	32
8.2.2 Kil Fraksiyonu Ayırma Çalışmaları.....	33
8.2.3 Dolomit Ayırma Çalışmaları.....	34
8.2.4 Simektit ve Dolomit Örneklerinin Lityum İçerik Analizleri.....	35
BÖLÜM DOKUZ – LİTYUM ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI.....	36
9.1 Kireçtaşı-Jips Kavurma Su Liçi Metodu.....	36
9.2 Örnekler Üzerinde Uygulanan Kavurma Su Liçi Metodu.....	36
BÖLÜM ON – SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
KAYNAKLAR.....	40

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Yer bulduru haritası.....	1
Şekil 2.1 Laminallı boraks cevheri.....	7
Şekil 2.2 Zenginleştirme öncesi ayrılan dolomitik kil içerikli atık (AI).....	8
Şekil 2.3 Atık havuzuna boşalım.....	8
Şekil 3.1 Tam ve eksik bor çökelimine göre borat yataklarının sınıflaması ve havzalardaki mineral fasiyeslerinin dağılımı.....	13
Şekil 3.2 Batı Anadolu’da yer alan Kırka borat yatağına ait yer bulduru haritası. (A) Batı Anadolu borat yataklarının konumu. (B) Kırka borat yatağının stratigrafik kolon kesiti.....	15
Şekil 3.3 Göcenoluk borat yatağının mineralojik ve sedimanter modeli 2 µm’den küçük tane boyutuna ayrılan örneğin XRD grafiğı.....	17
Şekil 7.1 Hektorit yapısı.....	27
Şekil 7.2 AI örneğinin XRD grafiğı.....	28
Şekil 7.3 AI örneğinin SEM görüntüleri.....	29
Şekil 8.1 2 µm’den küçük tane boyutuna ayrılan örneğin XRD grafiğı.....	34
Şekil 8.2 2 µm’den küçük tane boyu ayrıldıktan sonra dipte kalan örneğin XRD grafiğı.....	35
Şekil 9.1 A karışımının 900°C’de pişme sonrası XRD grafiğı.....	37

TABLÖLER LİSTESİ

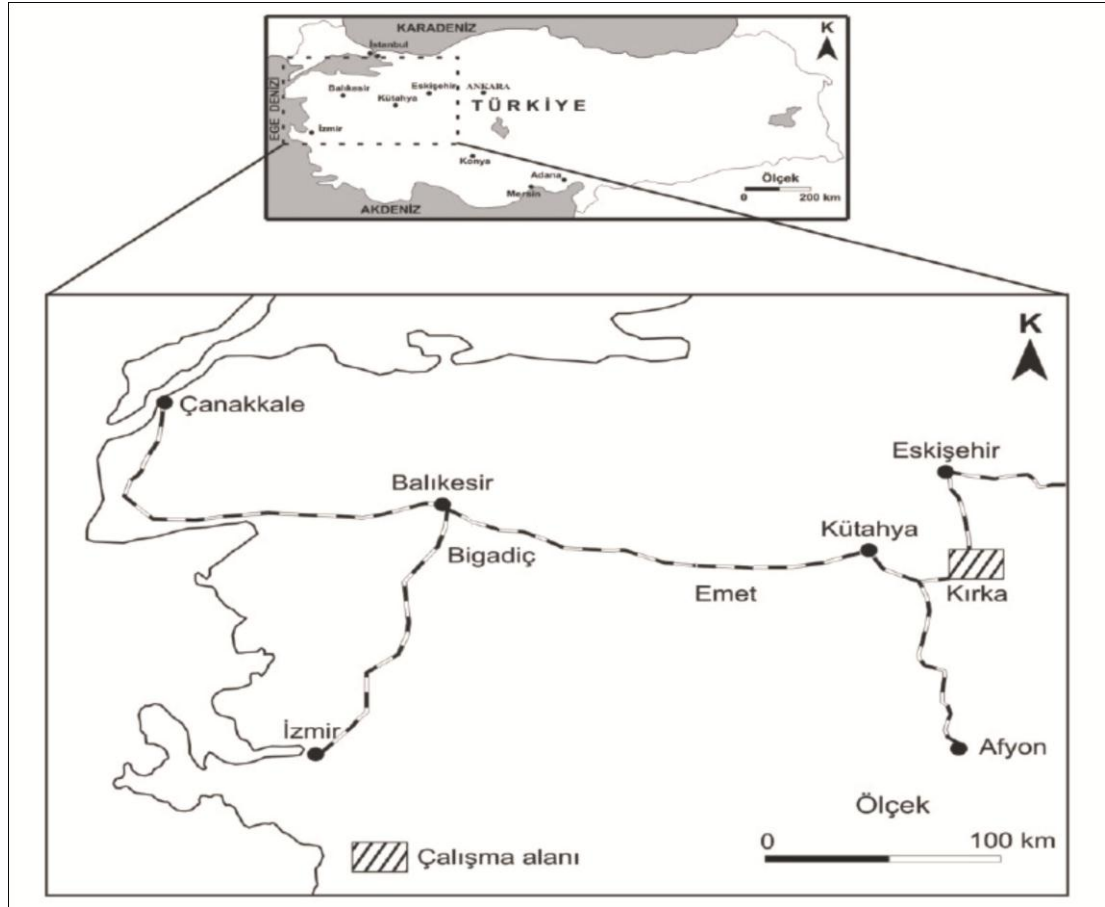
	Sayfa
Tablo 8.1 HF / HNO ₃ / HClO ₄ çözündürmesi sonucunda ICP-MS yöntemiyle analiz edilen Lityum ve iz element değerleri.....	31
Tablo 8.2 HNO ₃ çözündürmesi sonucunda ICP-MS yöntemiyle analiz edilen Kalsiyum ve Lityum değerleri.....	31
Tablo 8.3 NH ₄ Cl çözündürmesi sonucunda ICP-MS yöntemiyle analiz edilen Kalsiyum, Magnezyum ve Lityum değerleri.....	32
Tablo 8.4 Kırka Boraks İşletme atıklarının kimyasal içerikleri.....	33
Tablo 8.5 Santrifüjle ayırma işlemi sonucu ayrılan örneklerin Lityum değerleri.....	35
Tablo 9.1 Kavurma su liçi metodu için alınan örnek oranları.....	36
Tablo 9.2 Karışımların kavurma sonucu su içerisinde çözündürmesini gösterir Lityum içerikleri.....	38

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Çalışma Alanının Yeri

Çalışma alanı, Eskişehir ilinin Seyitgazi ilçesi Kırka beldesinde yer alan ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı Kırka Bor İşletmesi'dir.



Şekil 1.1 Yer bulduru haritası

1.2 Amaç

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, Kırka (Eskişehir) boraks madeni killeri ve işletme atıklarının lityum içeriği açısından değerlendirilmesi, lityumun kil mineralleri içerisinde mi yoksa dolomit içerisinde mi olduğunun tespit edilmesi, dolomitik killerin mineralojik yapılarının ortaya konması ve lityumun killerden zenginleştirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Önceki Çalışmalar

Ataman ve Baysal (1978), Türkiye'deki bor yataklarında 15 çeşit bor minerali olduğunu ortaya koyarak, bu minerallerin Neojen yaşlı sığ göl ortamlarında otojenik olarak oluştuğunu belirtmişlerdir.

Crocker ve Lien (1988), Nevada killlerinden kavurma-su liçi yöntemiyle lityum çökeltme deneyinden %84' lük verim elde etmişlerdir.

Mordoğan ve diğer. (1994), Kırka bor yatakları killерinin lityum tenörünün yaklaşık %0,30 olup bu değerin büyük bir potansiyel kaynak olduğunu belirtmişlerdir.

Mordoğan ve diğer. (1994), Kırka bor yatakları killерinden kavurma-su liçi yöntemiyle lityum çökeltme deneyinden %77' lik verim elde etmişlerdir.

Çolak, M. (1995), “*Emet ve Kırka Bor madenlerindeki killерin 1) kimyası ve mineralojisi 2) atık ürünlerinin seramik uygulaması*”, başlıklı doktora tezinde Emet ve Kırka bor yataklarındaki killерin ve atıkların mineralojisi, kimyası ve değerlendirilmesi konusunu çalışmıştır.

Helvacı ve Orti (1998), Miyosen kolemanit-üleksit havzalarının sedimantolojik ve diyajenetik incelemesini yapmışlar, borat havzalarının kenarlarında Ca-boratlardan, merkezde ise Na-boratlardan oluştuğunu ve nodüler kolemanit ile nodüler üleksitin

birincil olduğunu belirtmişlerdir. Makroskobik olarak ikincil kolemanitlerin üleksitin yerini almasının lokal olduğunu ve bunun kesin olarak erken veya geç diyajenez sonrası oluşumuna kanıt olmadığını ifade etmişlerdir.

Floyd ve diğer. (1998), Batı Anadolu Miyosen borat yataklarının, magmatizma ile eş yaşlı alkali trakibazalt-trakiandezit lav topluluğundan yaygın bir orta-yüksek kalkalkalin ignimbiritik volkanizmasıyla ayrıldıklarını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada Kırka borat yataklarıyla bölgedeki ignimbiritler arasında genetik bir ilişki kurulmuştur.

Helvacı ve Alonso (2000), Türkiye ve Arjantin’de bulunan borat yataklarını karşılaştırmış, Miyosen boyunca her iki ülkede volkanizma, gerilmeli havzalar ve kimyasal çökelime uygun eksojenik süreçlere benzer olayların hüküm sürdüğünü açıklamışlardır. İki ülkenin borat yataklarının stratigrafik, mineralojik ve ekonomik yönden farklılıklar gösterdiği ayrıntılı bir şekilde yine bu çalışmada belirtilmektedir. Araştırmacılar, Türkiye ve Arjantin’de borat yataklarını başlıca tüflü silttaşı, tüflü kiltası, kireçtaşı ve travertenden oluşan gölsel-volkanoklastik diziler ile aralanmalı olduğunu belirtmişlerdir. Kalsiyum karbonat fasiyesleri (kireçtaşı, çörtlü kireçtaşı vb.) Türkiye borat yataklarında yaygın ve fazla miktarda gözlenirken, Arjantin borat yataklarında bu fasiyeslere daha seyrek olarak rastlanmaktadır. Araştırmacılar, her iki ülkede de esas bor minerallerinin kolemanit, üleksit ve boraks olduğunu belirtmişlerdir. Mineralojik açıdan değerlendirildiğinde, borat birlikteliklerinde iki ülkede farklılıklar gözlenmiştir. Türkiye’de havlit, inyoit, meyerhofferit, tunelit, terujit, kahnit gibi diğer borat mineralleri eser miktarda gözlenirken, kolemanit minerali üleksit, probertit ve hidroborasit ile ilişkilidir. Arjantin’de ise kolemanit minerali inyoit, hidroborasit ve üleksit ile ilişkilidir (Helvacı ve Alonso, 2000). Boraks, bor endüstrisi için gerekli olan çok önemli bir mineraldir ve Kırka yatağı ve Arjantin yataklarında oluşum şekilleri farklıdır. İstif, çevre kayaçlar ve cevher gövdesinin iç dokuları bu yataklarda farklılıklar göstermektedir (Helvacı ve Alonso, 2000). Batı Anadolu (Türkiye) borat yatakları yüksek tenörlü borat cevherleri içermekte ve yıllardır Dünya’nın borat ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamakta

iken Arjantin yatakları daha küçük oluşumlardır ve düşük tenörlü borat cevherleri içermektedirler (Helvacı ve Alonso, 2000).

Helvacı (2003), Türkiye borat yataklarının jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası üzerine oldukça ayrıntılı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Aynı zamanda Miyosen gölssel ortamında çökelen bor minerallerinin çakıltası, kumtaşı, kıltaşı, şeyl, marn, kireçtaşı ve tuf aralanmalı istifte; çamurtaşı, kıltaşı, şeyl ve tüfler içinde oluştuğunu belirtmiştir.

Helvacı ve Orti (2004), Kırka borat yatağında merkezde (Na) boraks, ortada (Na-Ca) üleksit ve kenar bölgede (Ca) kolemanit şeklinde sistematik olarak yanall dizilim gösterdiğini, ayrıca merkezde Na-boratu Mg-boratu üzerlediğini ve bu minerallerin hepsinin birincil olduğunu belirtmişlerdir.

Helvacı ve diğer. (2003), Kırka boraks madenindeki hektorit tipindeki killerin yanı sıra dolomitin baskın mineral olarak killlerle birlikte bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Helvacı ve diğer. (2003), Batı Anadolu Neojen havzalarında lityum varlığını araştırmak amacıyla Türkiye borat havzalarından alınan kil örneklerini incelemişlerdir. Analiz değerlerine göre borat yataklarından alınan killerdeki lityum değerleri (Li_2O) %0.17 ile %0.58 arasında değişmektedir. Araştırmacılar lityumun başlıca evaporatik formasyonlarla ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Bigadiç borat yataklarında gözlenen hektorit, lityumun absorbe edilmesine neden olmaktadır. Kırka boraks madeninde de hektorit tipi simektit gözlenmektedir. Araştırmacılara göre, borat yataklarından ölçülen lityum konsantrasyonları, kil çeşitleri ve miktarlarıyla pozitif korelasyon söz konusudur. Ancak yüksek lityum içeriğini açıklamak için bu tek başına yeterli değildir. Fosilleşmiş göllerden beslenen yüksek lityum konsantrasyonuna sahip çözeltilerin aynı zamanda bor kaynağı olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, Türkiye borat yataklarının çoğunda lityumun tespit edilmesi, evaporatik ortamlarda oluştuğunu göstermektedir. Lityum elementi, sodyum elementi ile yakından ilişkilidir. Yüksek lityum içerikleri güncel göl suları ve borat yataklarında (boraks ve üleksit içeren) görülmektedir. Araştırmacılar, orta-batı Anadolu Neojen volkanizmasının dalma-batma zonları boyunca geliştiğini ve Neojen

göllerine Li, B, Mg ve Na’u getiren çözeltileri etkilediğini belirtmişlerdir. Bu şekilde Orta-Batı Türkiye’deki lityum dağılımının İzmir-Ankara suture zonunun güney kısmında yoğunlaştığı sonucu elde edilmiştir.

Helvacı ve diğer. (2003), Kırka boraks madeni kollarındaki Li_2O değerlerinin ağırlıkça %0,09 – %0,65 aralığında değiştiğini, atıklarının ise ağırlıkça %0,32 değerinde Li_2O içerdiğini tespit etmişlerdir.

Büyükburç ve Köksal (2005), Bigadiç bor yatakları kollarından kavurma-su liçi yöntemiyle Lityum çökeltme deneyinden %88’lik verim elde etmişlerdir.

Zorlu (2006), Kırka (Eskişehir) bor yatakları çevresinde, bitki ve toprak örneklerinden kimyasal analiz sonucunda B, Li, Sr, Cu, Zn, Mn, Ni ve Co içeriklerini saptayarak bölgedeki biyojeokimyasal anomalileri incelemiştir ve bitki ile toprakta bulunan element içeriklerini karşılaştırarak bu anlamda kılavuz olabilecek bitkileri saptamıştır.

Şahin (2009), Kırka (Eskişehir) borat yataklarından almış olduğu örnekler üzerinde yapmış olduğu XRD analizlerinden çalışma alanında kil (simektit, illit, kaolinit ve klorit), mika, karbonat (kalsit, dolomit, aragonit), kuvars, feldispat, opal C-T, zeolit (kliniktilolit, analsim) ve borat (inyoit, kolemanit, üleksit, borax, kernit, probertit ve tunellit) mineralleri tespit edilmiştir. Na/Ca-Mg/Ca, Na/Ca-Sr/Ca ve Mg/Ca-Sr/Ca diyagramları üzerinde, dolomit ve kalsitlerin tatlı suyun evaporasyonu sonucu alkalın göllerde olabileceğini ortaya koymuştur.

Koç ve diğer. (2012), Kırka borat yataklarının ayrıntılı jeokimyasal ve teknolojik özelliklerini çalışmışlardır. Araştırmacılar, Kırka boratlarının içerdiği ana ve eser element bolluklarının ve bu elementlerin jeokimyasal eğilimlerinin örnekten örneğe farklılıklar gösterdiğini ve bu farklılıkların beslenme rejiminde ve kaynağındaki değişiklerin etkisiyle çökelme ortamındaki fizikokimyasal şartların değişkenliğini ile açıklanabildiğini belirtmişlerdir. Koç ve diğer. (2012)’ye göre Kırka yatağında zenginleşme gösteren Se, Cs, Sr, Li ve As gibi eser elementler çökelme ortamına

malzeme veren etkenlerle ilgili bazı veriler ortaya koymaktadır. Bu çalışma ile özellikle bu elementlerin volkanik aktiviteye baēlı gelişen hidrotermal alterasyon ve volkanik gazlar ve sıcak sularla sedimanter döngüye katılımı sürecinin dikkate alınması gerektiēi vurgulanmıştır.

Şengüler ve Izladı (2013), Neojen yaşlı çökeller ile kaplı olan Eskişehir grabeninin stratigrafik istifini ortaya koymuş ve sismik yansıma etüdü ile kömür çökelim alanını araştırmışlardır. Bu çalışmada elde edilen sismik yansıma kesitleri ve bölgedeki sondaj verileri denestirilerek kömür-kil giriş-çıkış zonu belirlenmiştir. Araştırmacılar, bölgede devam eden sondaj çalışmalarından elde edilen veriler ile sismik kesitlerden yapılan jeofiziksel yorumların örtüştüēünü belirtmişlerdir.

Özdemir ve diēer. (2014), Kırka borat yataēından aldıkları bitki ve toprak numunesini incelemiş ve örneklerde bor elementine rastlamışlardır. Ayrıca bu çalışmada bitkiler ve toprakta bulunan bor deēerleri istatistiksel olarak irdelenmiş, 3 bitki türünün (*Puccinellia intermedia*, *Genista aucheri* ve *Pinus nigra*) topraktaki bor deēerlerini yansıttığı ve bunların biyojeokimyasal zenginleştirme ve çevresel izleme için indikatör olarak başarıyla kullanılabileceēi açıklanmıştır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOT

İnceleme alanından alınan örnekler; boraks zonunda yer alan killler, zenginleştirme öncesi ayrılan killler (AI) ve atık havuzundan alınan örneklerden (AII) oluşmaktadır (Şekil 2.1 – 2.3).



Şekil 2.1 Laminalı boraks cevheri



Şekil 2.2 Zenginleştirme öncesi ayrılan dolomitik kil içerikli atık (AI)



Şekil 2.3 Atık havuzuna boşalım (AII)

Bu örnekler üzerinde X-ışını difraksiyonu (XRD), kimyasal analiz ve taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri yapılmıştır.

Örnekler üç farklı kimyasal çözündürme yoluyla Southampton Üniversitesi Laboratuvarı'nda kimyasal ve mineralojik analizleri yapılmıştır. 0,1 gram örnekte HF/HNO₃/HClO₄ çözündürmesi, HNO₃ çözündürmesi ve NH₄Cl çözündürmeleri sonucunda ICP yöntemiyle lityum değerleri ölçülmüş ve XRD analizleri yapılmıştır.

Dokuz Eylül Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda, Boraks madeni işletmesinin iki tür atığı olan; (AI) boraksın konsantratöre girmeden önce kilden ayrılması sonucu ortaya çıkan ve (AII) konsantratör sonrası ortaya çıkarak atık havuzunda biriktirilen örnek üzerinde kimyasal analizler yapılmıştır. Bu analizlerde; majör oksit tayini için örneklerden 0,25'er gram alınarak 1000°C'de lityum-tetaborat (Li₂B₄O₇) çözündürmesi, Bor analizi için 1 gram örnekten HCl-HNO₃ çözündürmesi yapılarak atomik absorpsiyon yöntemiyle analizler gerçekleştirilmiştir.

Zenginleştirme öncesi alınan kil örneği santrifüj yöntemiyle kil ve dolomite ayrılmıştır. Ayırma işlemleri XRD analizleri ile kontrol edilmiştir. Santrifüj yöntemiyle ilgili detaylı bilgi Bölüm 8.2.2 ve Bölüm 8.2.3'de açıklanmıştır.

Kil ve dolomite ayrılan örneklerden ACME-Kanada laboratuvarlarında kimyasal analizler yaptırılmış ve lityumun kil içerisinde zenginleştiği, dolomit içerisinde de bir miktarına rastlandığı görülmüştür. Bu durum dolomit içerisinde bir miktar kilin kaldığını göstermektedir.

Ayrıca, zenginleştirilmiş kil örnekleri üzerinden lityum kazanımı analizleri yapılmıştır. Farklı oranlarda simektit – jips (CaSO₄) ile karıştırılarak 900°C' de 2 saat süreyle kavrulmuş ve örnek ACME - Kanada laboratuvarlarında ICP yöntemiyle analizi yaptırılmıştır.

ACME-Kanada laboratuvarlarında örnek çözündürmesi: 0,25 gram örneğin HNO_3 - HClO_4 -HF asitleri ilave edilip ısıtılarak kuruluğa gidilmesi ve kalıntının HCl'de çözündürülerek ICP yöntemiyle analiz edilmesi tekniğiyle yapılmaktadır.

Boraks zonunda yer alan killerden Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu incelemeler sonucunda dolomitlerle killerin eş boyutta olduğu ve dolomit kristallerinin birleşerek nodüller oluşturduğu gözlenmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

GENEL JEOLojİ

Türkiye'de bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze kadar saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Borat yataklarını oluşturan playa göllerindeki tortulların litolojisi, birbirlerinden az çok farklılıklar göstermesine karşın, genellikle çakıltası, kumtaşı, tuf, tüfit, kıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur.

Borat yataklarının oluştuğu düzeylerin alt ve üst kesimleri kireçtaşı ve kıltaşları ile sınırlanırlar. Borat içeren havzalardaki tortullar, yatay ve düşey fasiyes değişimlerine bağlı olarak açık bir devirsellik gösterirler.

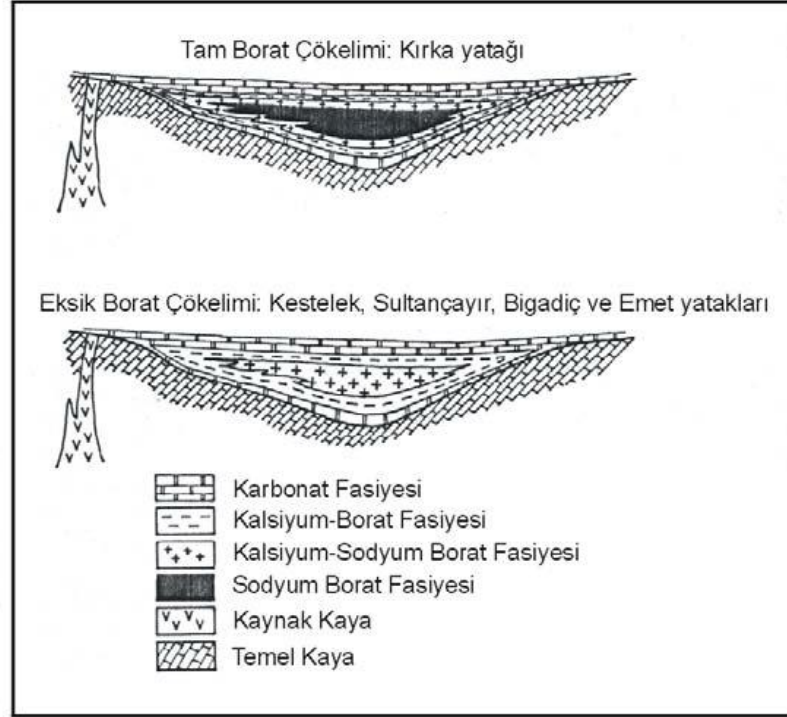
Borat yataklarını oluşturan playa göllerinin çevresinde volkanik faaliyetler çok yaygın olup, genellikle kalkalkalen karakterli ve asitten baziğe kadar değişen volkanitlerin yanı sıra, tortullarla ardalanmalı olarak bulunan piroklastik kayalar gözlenir. Tüm borat bölgelerinde volkanik kayaların bulunması, borat oluşumu için volkanizmanın gerekli olduğunu ve bor getiriminin ortaç ve asidik volkanik kayalara bağlı olduğunu ortaya koyar. Diğer taraftan borat havzalarındaki tortulların büyük bir bölümünün volkanik kayalardan türemiş gereçler içermesi bu varsayımı destekler yönde değerlendirilebilir (Helvacı, 2004).

Batı Anadolu'da yer alan KD-GB, K-G ve KKD-GGD gidişli Neojen havzaları egemen olarak Miyosen; D-B gidişli havzalar ise üst Miyosen ve Kuvaterner tortullar ile doldurulmuştur. Bu havzalar batıdan doğuya birbirine koşut dizilim göstermektedir. Neojen havzaların sınırları çoğunlukla büyüme fayları ile sınırlandırılmış, tortul dolgu kalınlığı ve yayılımı bu faylarla denetlenmiştir (Helvacı ve Yağmurlu, 1995). Helvacı (1983), Kırka yöresi dışında kalan tüm Batı Anadolu borat yataklarında egemen mineralin kolemanit olduğunu, kolemanitin çökmesinden sonra Na-Ca boratların çökeldiğini belirtmişlerdir.

Batı Anadolu borat yataklarının Tersiyer başında tüm bölgeyi etkileyen volkanizma, büyüme fayları ve grabenlerin etkilediği playa göllerinde oluştuğunu öne süren Helvacı (2001) bor minerallerinin çökeliminde İnan (1975)'a benzer şekilde önce Ca, sonra sırasıyla Ca-Na ve Na-boratların çökeldiğini açıklamıştır. Buna benzer çalışmalar Yalçın (1988), Yalçın ve Baysal (1991), Helvacı (2003), Helvacı ve diğer., (2004), Helvacı (2004), Zorlu (2006), Şahin (2009) tarafından da gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda farklı olarak bölgedeki yatağın mineralojik bileşimleri ortaya konmuş, Batı Anadolu'da yer alan diğer yataklarla (Bigadiç, Kestelek, Emet, Sultançayır) karşılaştırılmış, cevherleşmenin volkanizmayla olan ilişkisi ve borun kökeni yorumlanmış, trona gibi evaporitik minerallerin parajenezde bulunmaması üzerinde durulmuştur.

Batı Anadolu yer alan tüm yataklardaki boratların, karbonatlı tortulların çökmesini izlemesinden ve kalsiyumlu evaporitlerin ilk önce oluşmasından dolayı, tüm havzalarda ilk çökelen bor mineralleri Ca-boratlardır. Çökelin ilerlemesi ve buharlaşmanın hızla devam etmesiyle, Na-Ca boratlar çökmeye başlamaktadır (Helvacı, 2005). Bor yataklarını oluşturan en önemli minerallerin $\delta^{11}\text{B}$ değerleri (boraks, üleksit ve kolemanit), bu mineralleri oluşturan çözeltilerin pH'ından çok bunların mineralojilerine bağlıdır (Helvacı, 2005). $\delta^{11}\text{B}$ değerlerine göre, boraks, üleksit ve kolemanit minerallerinin her üçünün de çözeltiden ilksel olarak çökelebileceği, kolemanitin üleksite göre daha düşük, boraksın ise üleksite göre daha yüksek pH değerlerinde çökeldiği tespit edilmiştir. Ortamın ve Na konsantrasyonunun uygun olduğu bazı yataklarda, çözeltiler Na-Ca borat alanından Na-borat alanına, Kırka örneği gibi diğer yataklarda ise tersine dönerek tekrar Ca-borat çökeline neden olmaktadır. Buna göre Türkiye'deki Kırka yatağı dışındaki tüm yataklar eksikli bir borat istifi sunmaktadır. Kırka yatağı, ender rastlanan ve borat minerallerinin çökimini eksiksiz yansıtan bir örnek oluşturmaktadır (Helvacı, 2005). Bu noktadan hareket ederek, borat yatakları Helvacı (2005) tarafından Ca-borat yatakları (Emet, Bigadiç, Kestelek, Sultançayır), Na-borat yatağı (Kırka) olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Havzalarda çökelim sırasında, genel olarak fasiyes değişimleri gözlenmekte ve kalsiyum borat fasiyesi (kolemanit) havza kenarını,

kalsiyum-sodyum borat fasiyesi havza içini ve sodyum borat fasiyesi havza ortasını temsil etmektedir (Şekil 3.1).



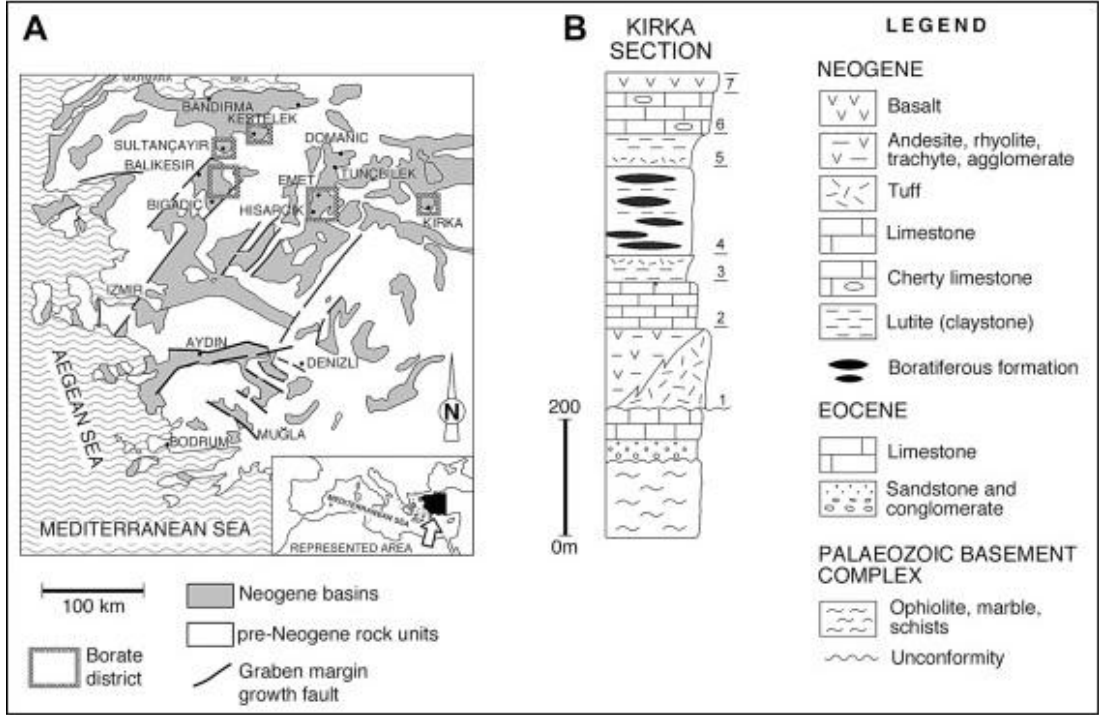
Şekil 3.1 Tam ve eksik bor çökelimine göre borat yataklarının sınıflaması ve havzalardaki mineral fasiyeslerinin dağılımı (Helvacı, 2005).

Bilinen en büyük yataklardan biri olan Kırka borat yatağı bugüne kadar jeolojik ve mineralojik yöntemlerin uygulandığı birçok araştırmanın konusu olmuştur. Araştırmalar sonucunda Kırka borat yatağının oluşumu ile ilgili görüşler ortaya konulmuştur. Arda (1969), borat yatağının 1/5000 ilk jeolojik haritasını yapmış ve çevre kayalardan yağmur sularıyla göl ortamına taşınan borun çökelerek yatak oluşturduğunu ileri sürmüştür. Batı Anadolu borat yataklarının stratigrafisi ve mineralojisini konu eden ilk çalışma Özpeker (1969)'e aittir. Araştırmacı, Batı Anadolu borat cevherleşmelerinin Neojen yaşlı göl tortulları içerisinde volkanik faaliyetin son evrelerinde oluştuğunu ve Kırka borat yatağında boraksın birincil olarak ortaya çıktığını belirtmiştir. Ayrıca bu çalışmada 200 km²'lik bir alanda 1/25000 ölçekli jeolojik harita yapılmış ve stratigrafisi belirlenmiştir. Yatağı mineralojik ve kökensel açıdan araştıran Baysal (1972; 1973) ise borat minerallerinin değişik fizikokimyasal koşullar altında, göl sularında birincil olarak çökelerek eksalatif sedimanter yatakları

oluşturduğunu ortaya koymuştur. Araştırmacıya göre, yatakların genç sedimanlarla örtölüp gömülmesinden sonra sıcaklık ve basınç koşulları ve aynı zamanda gözenek suyunun bileşimi ve hidrostatik basıncı değişmiş, bu yeni fizikokimyasal koşullar altında kararlı durumunu koruyamayan birincil boratlardan itibaren de ikincil borat mineralleri gelişmiştir. Baysal (1974), Kırka bölgesinde gözlenen kil minerallerinin Mg-montmorillonit türünde olduğunu belirterek, DTA eğrilerinin Kaliforniya'daki hektorit ile benzerlik gösterdiğini belirtmiştir.

Kırka borat yataklarında, killi seviyeler mineralojik açıdan incelendiğinde; bor minerallerinin yanı sıra az miktarda kuvars, K-feldispat, plajiyoklas ve bol miktarda dolomit ve simektit (Li içerikli hektorit) bulunmaktadır (Çolak, 1995).

Kırka borat yataklarındaki Neojen volkano-sedimanter istif, Mesozoyik yaşlı ofiyolit karmaşığı ile Paleozoyik yaşlı metamorfik karmaşığı üzerine uyumsuz olarak oturan fosilli Eosen kireçtaşları üzerine uyumsuz olarak gelmektedir. Diğer kesimlerde temeldeki karmaşık üzerine doğrudan doğruya Miyosen tortulları gelmektedir. Bu bölgedeki Neojen istif, Eosen fosilli kireçtaşları üzerine gelen tüfler ve volkanik kayalar ile başlamakta, üste doğru alt kireçtaşı, marn ve tuf, kilaşı-borat zonu, üst kilaşı, tuf, marn ve ince kömür bantları ile çört düzeyleri içeren üst kireçtaşı ve bazalt birimlerini kapsamaktadır (Şekil 3.2) (İnan, 1972; Helvacı, 1977; Sunder, 1980; Helvacı ve Orti, 2004). Yalçın (1988), Neojen istifini, İdrisyayla volkanitleri (andezit, riyolit ve volkanik breş), Karaören formasyonu (zeolitli tüfler), Sarıkaya formasyonu, Türkmendağı bazaltı ve Fethiye formasyonu olmak üzere beş litostratigrafik birime ayırmıştır. Yalçın ve Baysal (1991), borat yataklarının dolomitli kireçtaşı/marn içerisinde bulunduğunu, havzanın kuzeybatısının Ca-boratlara ile güneybatısının ise Na-Ca ve Na-boratlara temsil edildiğini belirtmişlerdir.



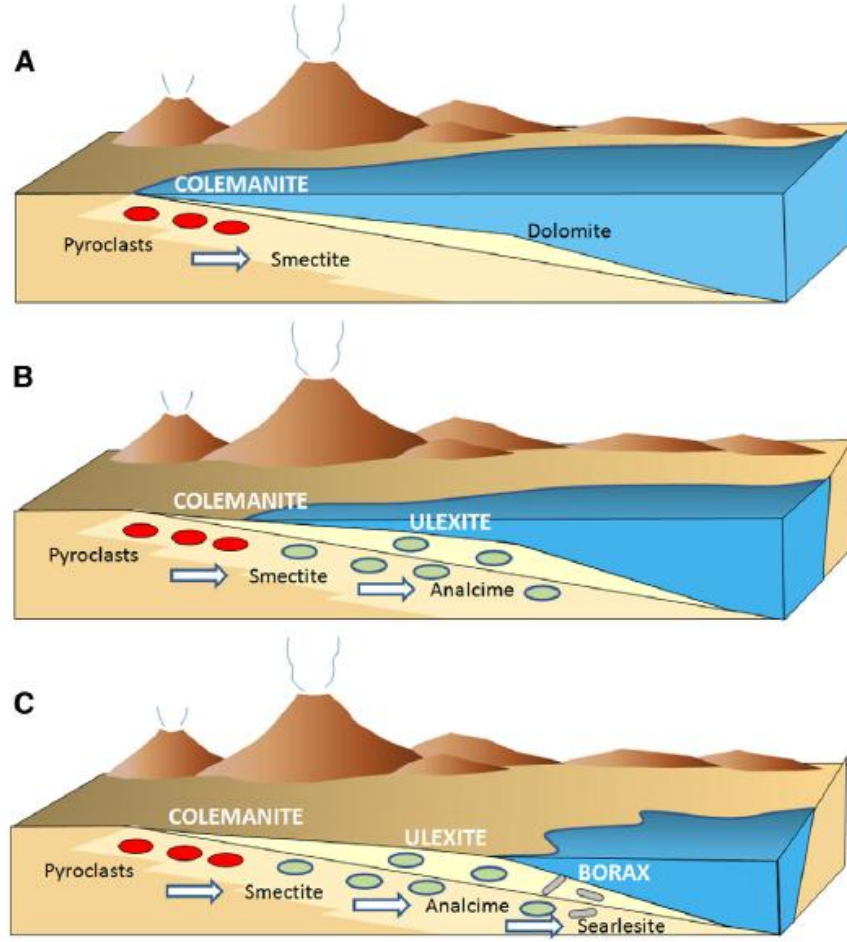
Şekil 3.2 Batı Anadolu’da yer alan Kırka borat yatağına ait yer bulduru haritası. (A) Batı Anadolu borat yataklarının konumu. (B) Kırka borat yatağının stratigrafik kolon kesiti. Neojen kaya birimleri: 1: Tüf, 2: Alt kireçtaşı, 3. Üst kil, marn ve tüf 4: Borat birimi, 5: üst kil, tüf, marn ve kömür bantları, 6: Üst çörtlü kireçtaşı, 7: Bazalt (İnan ve diğer. 1973; Helvacı 1977; Sunder 1980; Helvacı ve Orti, 2004).

Kırka bölgesinde Sarıkaya ve Göcenoluk yakınlarında iki ayrı yatak bulunmaktadır (Garcia-Veigas ve Helvacı, 2013). Göcenoluk bölgesinde sadece küçük ölçekli kolemanit yatakları yer alırken, boraks Sarıkaya yatağında yoğun olarak işletilmektedir. Göcenoluk yatağında yapılan sondajlarda kalın dolotaş, tüf ve üç adet borat içeren birim kesilmiştir. En yaygın borat minerali olan üleksit (Ca-Na borat) derine doğru probertit’e geçiş yapmaktadır. Boraks (Na-borat) ise sadece orta borat zonunda gözlenmektedir. Az miktarda gözlenen kolemanit (Ca-borat) ve hidroborasit’e (Ca-Mg borat) ise mineralize olmuş birimlerin tabanlarında ve/veya en üst kesimlerinde rastlanmaktadır. Göcenoluk istifinin, stratobolit ve traverten gibi karbonatların çökeldiği sıg, geçici ve alkalın bir göl ortamını temsil ettiği düşünülmektedir. (Garcia-Veigas ve Helvacı, 2013). Araştırmacılar, genel olarak Helvacı ve Orti (2004) tarafından önerilen Sarıkaya istifinin zonlanmış sedimanter modelinin Göcenoluk içinde kullanılabilir olduğunu söylemişlerdir. Helvacı ve Orti (2004) tarafından Sarıkaya için önerilen modelde kalsiyumca zengin sulardan

sodyumca zengin sulara doğru bir çökelim gerçekleşmiştir. Bu çalışmada önerilen Göcenoluk modelinde ise, göl kenarlarında bulunan borat mineralleri içindeki karbonatlar, başlıca göl çekilmesi ve su tablası düşüşünü takiben oluşmuşlardır (Şekil 3.3). Modeller arasındaki temel farklılıklar, Sarıkaya borat çökellerinin sualtı ortamında gerçekleşmiş olması ve Göcenoluk istifinde yoğun bir şekilde gerçekleşen karbonat oluşumlarıdır (Garcia-Veigas ve Helvacı, 2013). Araştırmacılar, Göcenoluk sedimanter modelinde, borat ve otojenik minerallerin dağılımı için 4 ayrı fasiyes kuşağı önermişlerdir:

- (1) Altere olmamış piroklastik sedimanlar daire şeklinde çevrelenmiştir,
- (2) Tüflerin magnezyumca zengin kil minerallerine (smektit) dönüşümüyle karakterize edilmiş dar kenar kuşağı,
- (3) Sığ göl karbonatları ve oluşuk içi üleksit ile birlikte altere tüflerin bulunduğu orta kuşak,
- (4) Evaporasyonun ileriki aşamaları boyunca konsalide olmamış karbonat çamurlarının içinde gelişen boraks iç zonu,

Boratlara içeren başlıca diyajenetik süreçler, üleksitten sonra probertit ve kolemanitten sonra hidroborasit çökelimidir. Na- Ca borat minerallerinin derinlerdeki dağılımı gömülme boyunca üleksitin probertite dönüştüğünü göstermektedir. Gölü çevreleyen playa ortamında magnezyumca zengin yer altı sularından desteklenen erken diyajenetik mekanizmaların göstergesi olan hidroborasitten kolemanit dönüşümleri farklı derecelerde gözlenmektedir.



Şekil 3.3 Göcenoluk borat yatağının mineralojik ve sedimanter modeli (Garcia-Veigas ve Helvacı, 2013). Borat mineralleri çökeliminin yanıl dağılımı göstermektedir (A: kolemanit; B: üleksit; C: boraks).

Evaporatik çökelim ortamlarında çökelim sırası; kalsit, dolomit, jips, anhidrit, halit ve Potasyum – Magnezyum tuzları şeklinde olmaktadır. Kırka borat yataklarının oluşumu sırasında suyun sodyumca zenginleşmesinin yanında lityum da zenginleşmektedir. Bu zenginleşmenin sonucu olarak ortamdaki killler lityumu absorbe etmektedirler.

BÖLÜM DÖRT

BOR

Bor, atom numarası 5 olan ve B kimyasal sembolüyle gösterilen bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunda yer alır ve metal olmayan tek elementtir. Doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmaz.

Bor, doğada ortalama olarak karasal sularda 0,1 ppm, yer kabuğunda 3 ppm ve deniz suyunda 4,6 ppm oranlarında bulunan ender bir elementtir. Borun ekonomik olarak kabul edilebilecek konsantrasyona ulaştığı sayılı miktarda lokasyon vardır. Konsantrasyonun yüksek olduğu yerlerde ise genelde yersel bir volkanik aktivite (bor kaynağı olarak), göl gibi bir su kütlesi (bor bileşiklerini çözen), evaporasyon koşulları (çökelme noktasında çözeltiyi konsantre eden) ve üstüne gelen koruyucu tortul tabaka (kolay çözülebilen bor minerallerini koruyan) yer alır (Helvacı, 2004).

4.1 Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri

Doğada çok fazla mineralin yapısında bulunan Bor minerali ekonomik anlamda Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum ve Hidrat bileşikleri halinde görülür. Bor minerallerinden ticari öneme sahip olanlar; Boraks, Hidroborasit, Kernit, Kolemanit Pandermit ve Üleksit'dir.

4.1.1 Boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Bor endüstrisi için en önemli mineraldir. Kolay kırılabilir ve suda rahatlıkla çözünür. Çözünürlüğü ve çözelti miktarı su sıcaklığı ile birlikte artar. Büyük boraks rezervleri, Boron (ABD), Kırka (Türkiye) ve Tincalayu'da (Arjantin) yer alır (Helvacı, 2004).

Doğada genellikle renksiz ve saydam olarak gözlenir ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. B_2O_3 içeriği % 36,6 dır. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkı

tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur (Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, 2001).

4.1.2 Kernit ($Na_2B_{14}O_7 \cdot 4H_2O$)

Kırka ve Tincalayu'da az miktarlarda bulunur, ancak Boron'daki rezervin üçte biri kadar rezerve sahiptir ve borakstan daha yüksek B_2O_3 (%51) içerir (Helvacı, 2004).

Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Soğuk suda az çözünür (Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, 2001).

4.1.3 Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$)

Sodyumsuz fiberglas endüstrisinde tercih edilen ve kullanılan kalsiyumlu borattır. Kolemanitin bir kısmı, Türkiye'den düşük maliyetle B_2O_3 sağlanması nedeniyle, Avrupa'daki kimya fabrikalarında borik asit üretmek için kullanılmaktadır. Türkiye, yüksek tenörlü kolemanitin dünyadaki başlıca kaynağıdır. ABD, Death Valley bölgesinde önemli rezervlere sahip olmasına karşın, günümüzde sadece sınırlı miktarda üretim yapmaktadır. Arjantin'de sınırlı miktarda yüksek oranda su içeren inyoit üretilmekte olup, kolemanitin Türkiye ve Kuzey Amerika dışındaki büyük yataklarının varlığı bilinmemektedir (Helvacı, 2004).

Monoklinik sistemde kristallenir. B_2O_3 içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır (Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, 2001).

4.1.4 Üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$)

Yüzey veya yüzeye yakın kesimlerde, playa tipi göllerde, dünyada Kuvaterner'den günümüze kadar gelişen bataklıklarda bulunan, yumuşak, yaygın olarak pekleşmemiş ve lifsi kristal toplulukları şeklinde bulunan yaygın borat

mineralidir. Pamuk topları veya “papas” Güney Amerika ve Çin’de büyük miktarlarda üretilmektedir. Neojen yaşlı üleksit yatakları, Türkiye’de, ABD’deki Boron ve Death Valley’de yer alan yataklardan üretilmektedir. Üleksit bu yataklarda iyi pekleşmiş, sert, daha yoğun ve genel olarak daha iyi tabakalanmıştır. B_2O_3 içeriği %43’tür (Helvacı, 2004).

4.1.5 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$)

Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği %50,5’tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tünellit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek’te oluşmuştur (Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, 2001).

4.1.6 Pandermit ($Ca_4B_{10}O_9.7H_2O$)

Beyaz renkte ve masif olarak oluşmuş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında Pandermit gözlenmektedir. B_2O_3 içeriği %49,8’dir (Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, 2001).

4.2 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri, endüstrinin değişik kesimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Borların böylesine yaygın kullanım alanlarına sahip olması, ham ve rafine edilmiş ürünleri üretiminin son yıllarda hızlı biçimde artmasına neden olmuştur. 21. yüzyıldaki teknolojik gelişmelere paralel olarak üretim artışının da giderek artacağı kesindir. Günümüzde çok yaygın olarak evlerde ve endüstride kullanılan temizleyiciler ile cam ve seramik yapısında da yaygın biçimde kullanılan borların tüketimi nüfusun artması ve dayanıklı malların kullanımı ile yakından ilgilidir. Bu açıdan borun sanayideki tüketiminin sürekli bir artış eğiliminde olması kaçınılmazdır (Helvacı, 2005). Endüstrinin çeşitli dallarında kullanılan bor ürünleri, fiberglas, tıp

uygulamaları ve eczacılık maddeleri, nükleer reaktörlerde koruyucu olarak, suni gübre yapımı, fotoğrafçılık, cam ve emaye gibi geleneksel endüstrilerin başlıca temel hammaddelerini oluşturmaktadır (Helvacı, 2005). Boratların ana kullanım yeri cam endüstrisidir. Bütün Dünya’da bor kullanımının %42’si cam endüstrisindedir. Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korumaktadır (Helvacı, 2005). Seramik sanayisinde bor mineral ve ürünleri çoğunlukla seramik sıırı ve porselen emaye yapımında frit üretimi aşamasında kullanılmaktadır. Emayelerin akışkanlığı ve doymunlaşma ısını azaltan bor oksit %20’ye kadar kullanılabilir. Emaye asite karşı dayanıklılığı arttırmaktadır (Helvacı, 2005).

Kimi bor ürünleri, mükemmel ergime maddeleri olmaları nedeniyle, metal arıtma ve çelik üretiminde; atomik reaktörlerde, geç ateşlemeli sigortalarda, radyo lambalarında ve güneş bataryalarında çokça kullanılan vazgeçilmez maddelerdendir. Temel hammaddeleri bor bileşikleri olan “kübik boryum nitrid”, elmaştan daha sert olan “borazon” ticari adıyla bilinen maddenin yapımında; “boryum nitrid” termik izolatör olarak; “bor karboit” dayanıklı malzemelerin yapımında; “bor triklorit”, “bor triflorür” ve bor esterleri ise çeşitli dayanıklı sanayi üretimlerinde örneğin petrol rafinerilerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, diboran (B_2H_6), pentaboran (B_5H_9), dekaboran ($B_{10}H_{14}$) ve alkali boronlar (sodium borohidrit) gibi bor bileşikleri geleceğin potansiyel jet ve roket yakıtları olarak görülmektedir (Helvacı, 2004).

Bilimsel çalışmalar, bor ve bor bileşiklerini, hidrojen depolama ve üretiminde kullanılan bir enerji kaynağı konumuna getirmiştir. Bu nedenle, borun, hidrojen ve yakıt pili teknolojileri üzerine önemi giderek artmıştır. Hidrojen, bir bor bileşiğı olan sodyum bor hidrürden hiçbir zararlı yan ürün oluşmaksızın üretilebilmektedir. Sodyum bor hidrür, ayrıca yakıt pilleri için potansiyel yakıt konumundadır. Bor kimyasalları özellikle füze yakıtı olarak ve sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Helvacı, 2005).

BÖLÜM BEŞ

LİTYUM

Lityum en düşük yoğunluğa sahip metal olup, periyodik tabloda hidrojen ve helyumdan sonra gelmektedir. Atom numarası 3 olup, atom ağırlığı 6.941'dir. Lityum ismi Yunanca'da taş anlamına gelen "lithos" isminden gelmektedir. Bu ismin verilmesinin nedeni lityumun bir mineral kaynağında keşfedilmesi, ancak diğer önemli IA grubu elementleri olan sodyum ve potasyumun bitkisel kaynaklarda keşfedilmesidir (Büyükburç, 2003).

5.1 Lityumun Doğada Bulunuşu

Lityumun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu yaklaşık %0,006 oranında olup, deniz suyunda da yaklaşık 0,1 ppm lityum olduğu sanılmaktadır. Lityumun doğadaki ana kaynakları killeri, mineraller ve salamuralar (tuzlu yer altı suları) olup, ticari ölçekte üretim mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır. Yaklaşık 150'den fazla lityum mineralinin varlığı bilinmesine rağmen, bunların çok azının ticari olarak önemi bulunmaktadır. Ticari olarak öneme sahip lityum mineralleri; spodümen, lepidolit, petalit ve amblygonit'tir (Sailer, 2000).

5.2 Lityumun Kullanım Alanları

Lityumun çok çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulunmakta olup; seramik, cam, alüminyum, yağ, eczacılık ve pil sektörü bunlar içerisinde en önemlilerindendir. Ayrıca çeşitli metallerle alaşımlar da oluşturmaktadır (Li-Al, Li-Mg alaşımları).

Seramik sektöründe lityum karbonat ya da mineral olarak kullanılan lityum, erime sıcaklığının ve ısı genleşme katsayısının düşmesini sağlarken, akışkanlığı da arttırmaktadır. Ayrıca lityum kullanılması ile daha toksik bileşiklerin kullanılmasının önüne geçilmektedir.

Amerika'da piroseramik sektörü lityum talebinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır.

Yüksek enerji yoğunluğu, düşük kütle ve diğer çevresel ve performans özellikleri lityumun, ikincil (şarj edilebilen) pil sektöründe taşınabilir elektronik cihazlardan araçlar için güç sağlayıcı olmasına kadar geniş bir aralıkta kullanımını sağlamaktadır. Lityumun şu anda kullanımının artacağı düşünülen en önemli sektör pil sanayisi olmasına rağmen yapılan çeşitli araştırmalar termonükleer füzyon reaksiyonlarında lityumun kullanılabileceğini göstermiştir. Bu tür bir kullanımın yaygınlaşması neticesinde lityuma olan talebin çok artacağı ve şu andaki lityum üretim kapasitelerinin yeterli olmayacağı ön görülmüştür (Büyükburç, 2003).

BÖLÜM ALTI

KIRKA BORAKS İŞLETME TESİSLERİ ZENGİNLEŞTİRME PROSESİ

Tüvenan tinkal cevheri, bor türevleri tesisine beslenmek amacıyla, konsantratör tesisinde ön zenginleştirme işleminden geçirilmektedir. Açık ocaktan çıkarılıp kamyonlara yüklenen cevher ilk olarak 40 x 40 cm'lik ızgaraya boşaltılmakta, elek altı malzeme de tekrar kırma ve eleme işlemlerinden geçirilerek tane boyutu 25 mm'nin altında olacak şekilde stok alanında depolanmaktadır. %25 civarında B₂O₃ içeriğine sahip olan tinkal cevheri, %30-32 konsantrasyona getirilmesi amacıyla stok sahasından bantlı sistemle konsantratör tesisine gönderilmektedir. Buradaki amaç, cevherin boyutlarını küçülterek kırma-eleme, yıkama ve susuzlandırma işlemleriyle birlikte bulunduğu killerden ayırmaktır.

Konsantratör tesisi girişinde tüvenan cevher, kırıcı ve eleklerden geçirilerek 10 mm boyutunun altına indirilmektedir. Daha sonra boyutu küçültülen cevher, su ile karıştırılarak scrubber (dağıtıcı)'e verilmektedir. Burada killer dağılarak ince taneler haline gelmekte, tinkal taneleri ise daha iri kalmaktadır. Daha sonra elekler, hidrosiklonlar ve klasifikatörler vasıtasıyla kil ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Alınan bu ürün santrifüjlerle susuzlandırılarak %7,5 nemli konsantre tinkal üretilmektedir. Üretilen bu ürün işletme içindeki ve Bandırma'daki fabrikaların hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Bor türevleri tesislerinde ise, konsantre tinkal yüksek sıcaklıktaki (98°C) su içerisinde çözünmesi özelliğinden yararlanılmaktadır. Çözme tankına alınan konsantre tinkal, buhar ve eşanjörler (farklı sıcaklıklardaki akışkanlar arasında ısı transferi sağlayan sistem) ile daha önceden 98°C'ye getirilen su içerisinde çözündürülür. Sonrasında çözelti, içerisinde bulunan kili, çözeltiden ayırmak amacıyla 1 mm açıklıktaki elekten geçirilir ve elek üstü (+1 mm) malzeme, atık olarak atılır. Elek altı ise tinkere yollanarak flokülasyon işlemine tabi tutulur. Floküle edilen kil minerallerinin dibe doğru çöktürülmesi sağlanır. Üst kısımdan alınan nispeten berrak çözelti, basınçlı filtrasyon işlemine tabii tutularak tam anlamıyla berrak, süzölmüş çözelti elde edilir. Bu çözelti kristalizatöre beslenerek ani soğutma

ile boraks pentahidrat kristali oluşturulur. Üretilen kristaller susuzlandırma ve kurutma ekipmanları ile katı sıvı ayrımı yapılarak Boraks Pentahidrat (Etibor-48) ürünü elde edilir (Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi, 2010).

BÖLÜM YEDİ

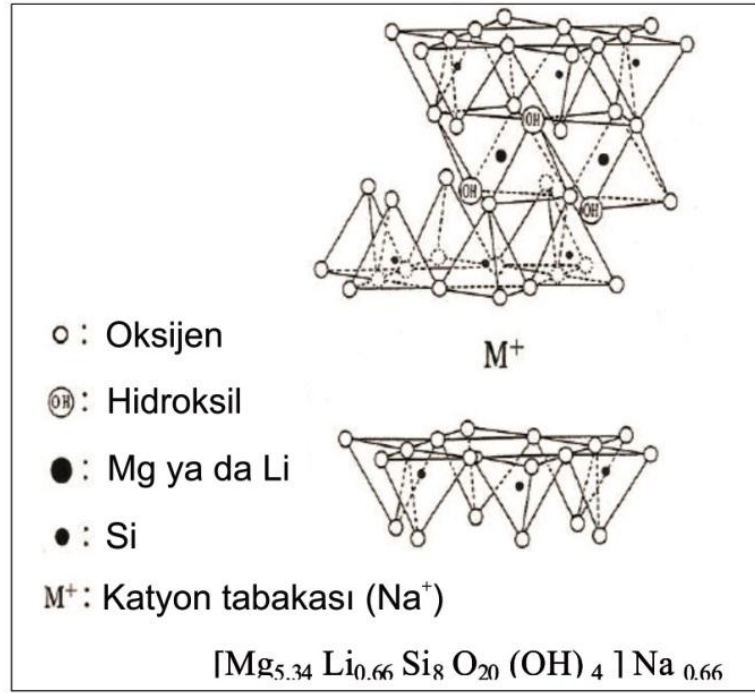
MİNERALOGİ

7.1 Toplam Kaya

Kırka atık havuz örneği: iki grup olarak sınıflandırılabilir. Birincisi; deşarj borusu yanındaki iri taneli (1-2 mm) malzeme, ikincisi de daha uzak noktadaki çok ince taneli ($<2 \mu\text{m}$) malzemedir. İri taneli malzemenin mineralojik bileşimi; dolomit, boraks, K-feldispat, kuvars, üleksit ve az miktarda simektit'ten oluşmaktadır. Atık malzemenin ortalama bileşimi; (%41-45) dolomit, (%24-28) kuvars, (%10-14) üleksit ve (%18-21) kil minerallerinden meydana gelmektedir. Madendeki diğer mineraller ise kuvars, K-feldispat, plajiyoklas, strontianit, tünellit ve kolemanit'tir (Çolak, 1998).

7.2 Kil Mineralojisi

Boraks zonundaki kil fraksiyonu ($<2 \mu\text{m}$) baskın olarak hektorit'tir (Şekil 7.1). Boraks zonunun üst kısmındaki kil fraksiyonu %10-20 oranında illit ve simektit'ten oluşmaktadır. Boraks zonunun üst kısımlarında az oranda klorit bulunmaktadır. Simektitlerin büyük çoğunluğu dioktahedral ve trioktahedral'dir (genellikle trioktahedral) (Çolak, 1998).

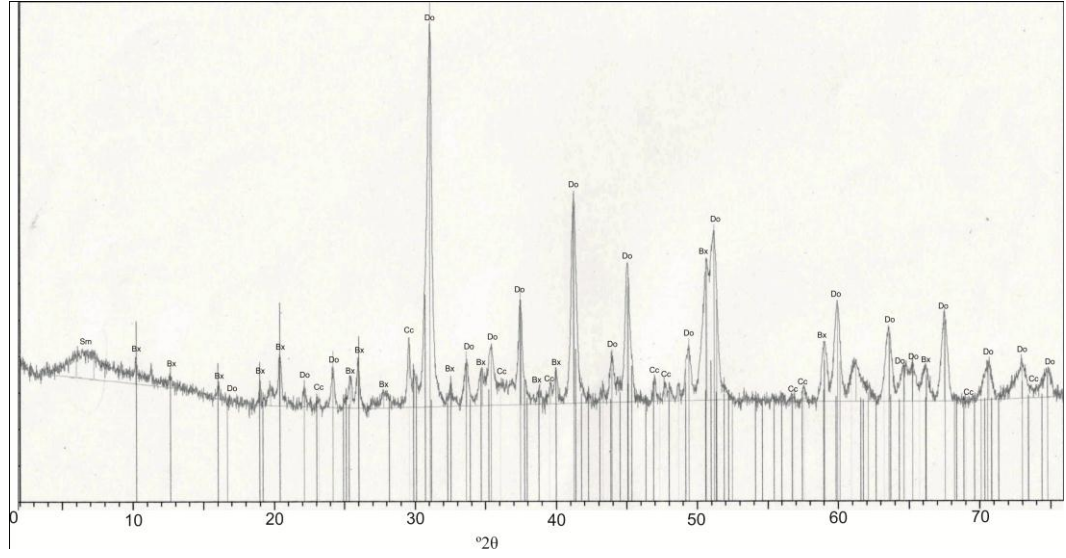


Şekil 7.1 Hektorit yapısı (Haraguchi, 2012)

İnce taneli karbonatlı kil örneklerinde genellikle hektorit tipli simektit baskındır (Çolak, 1998).

7.3 Atığın Mineralojisi

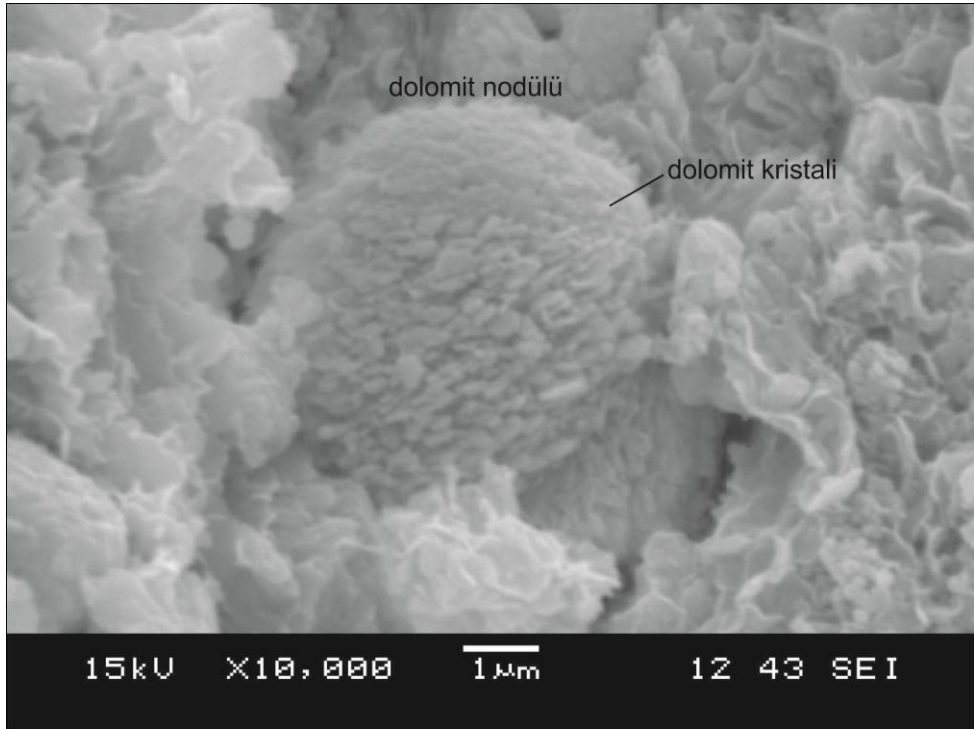
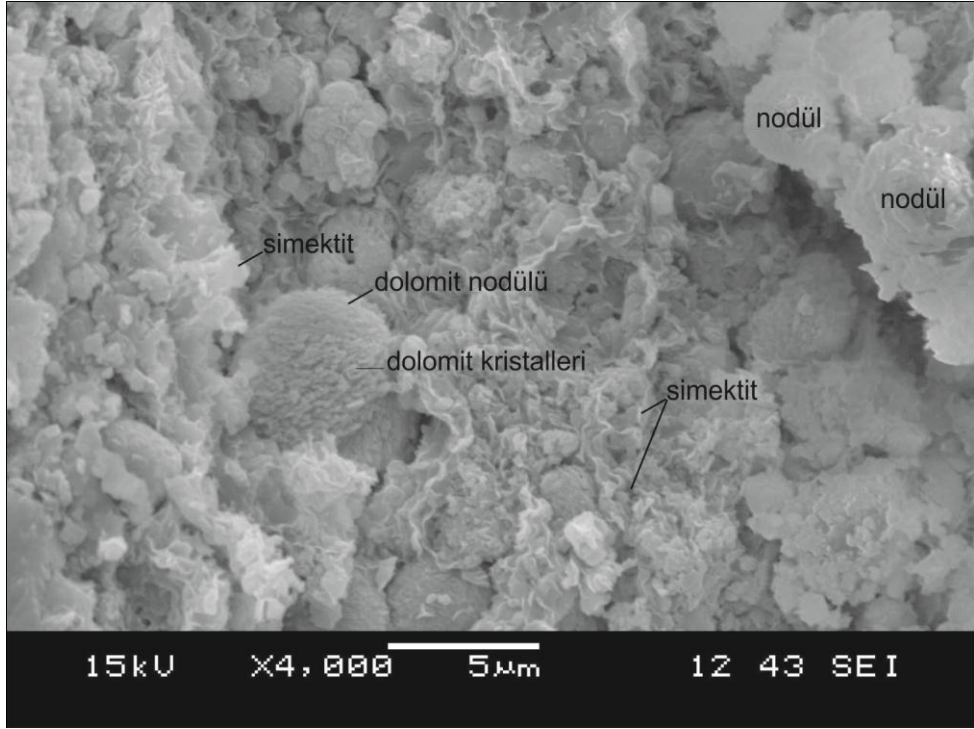
Boraks işletmesinde başlıca iki tür atık ortaya çıkmaktadır. Birincisi boraksın konsantratöre girmeden önce kilden ayrılması sonucu ortaya çıkan atıktır (AI). Diğeri ise konsantratör sonrası ortaya çıkan ve atık havuzunda biriktirilen atıktır (AII). AI ve AII örneklerinin toplam kaya mineralojik incelemeleri sonucunda örneklerin baskın olarak dolomit içerdiği daha sonra ise simektit, boraks ve kalsit içerdiği saptanmıştır (Şekil 7.2). Kimyasal analiz sonuçlarına Jeokimya başlığı altında tekrar değinilecektir.



Şekil 7.2 AI örneğinin XRD grafiği (Bx: Boraks, Cc: Kalsit, Do: Dolomit, Sm: Simektin).

7.3.1 AI Örneğinin SEM Çalışmaları

SEM çalışmalarında AI atığında baskın olan dolomit ve simektitin morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Şekil 7.3’de verilen SEM görüntüsünde dolomit tane boyutunun da kil tane boyutu olan 2 µm’a yakın olduğu fakat nodüler dolomitleşme nedeniyle dolomitlerin 4-5 µm boyutunda olduğu görülmektedir. Görülen topaklanmanın ortamın pH’ına bağlı olduğunu söylemek zordur. Genellikle bor yataklarını oluşturan gölsel alanlarda pH baziktir. Bor yataklarının oluşumu için pH’ın 8,5-11 arasında olması gerekir (Helvacı, 2004). Dolomitin topaklanmasını sağlayacak asidik bir ortam olsaydı, killerin de topaklanması (flokülasyon) gerekirdi. Bu oluşumun başka nedenlerden dolayı oluşmuş olması araştırılmalıdır.



Şekil 7.3 AI örneğinin SEM görüntüleri.

BÖLÜM SEKİZ

JEOKİMYA

8.1 Southampton Üniversitesi'nde Yapılan Çalışmalar

19.08.2013 tarihinde Eskişehir Kırka Boraks Madeni'ndeki 3 farklı prosesten alınan yaklaşık 5'er kilogramlık örnekler şu şekildedir: (1) Boraks zonunda yer alan killer, (2) zenginleştirme öncesi ayrılan killer (AI) ve (3) atık havuzundan alınan katı örnek (AII).

5'er kilogramlık örneklerden bütünü temsil edecek şekilde 50'şer gramlık örnekler ayrılmıştır. Southampton Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılan bütün analizlerde agat havanda el ile öğütülen bu örnekler kullanılmıştır.

8.1.1 $\text{HF} / \text{HNO}_3 / \text{HClO}_4$ Çözündürmesi

Yaklaşık 0,1 gram tartımı alınan örnekler 1 ml HNO_3 eklendikten sonra kapalı kaplarda ısıtılarak kuruluğa gidilmiş ardından 1 ml HF ve 0,25 ml HClO_4 ilavesiyle 130°C 'de 12 saat kapalı kaplar içerisinde ısıtılmıştır. Bu işlemin sonunda kapaklar açılarak örnek kuruyana kadar 130°C 'de ısıtılmıştır. Kuruyan örneğe 6M HCl eklenerek tekrar kuruluğa gidilmiştir.

6M HCl ile 2 kez çalkalanıp yıkanan örnek önceden darası alınmış kaba aktarılacak saf suyla 30 ml ye tamamlanmış ve ana solüsyon oluşturulmuştur. Ana solüsyondan alınan 1 ml örnek 13 ml'ye %3'lük nitrik asit ile tamamlanarak seyreltilmiştir. Seyreltme faktörü hesaplanarak ICP-MS yöntemiyle analiz edilen lityum ve iz element değerleri aşağıdaki Tablo 8.1'de belirtilen şekildedir.

Tablo 8.1 HF / HNO₃ / HClO₄ çözündürmesi sonucunda ICP-MS yöntemiyle analiz edilen lityum ve iz element değerleri.

Örnek (0,1 g)	Li (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)
1	1647,95	80,14	8723,73	310,35	38,01
2	1570,00	89,68	9283,20	249,29	44,34
3	979,47	54,83	4333,69	335,46	26,31

8.1.2 HNO₃ Çözündürmesi

Yaklaşık 0,2 gram alınan örnekler teflon kaplara konularak 5 ml 3M HNO₃ eklenmiş ve yaklaşık 80°C’de 12 saat ısıtılmıştır. Kuruyan örneklerle 5 ml HNO₃ daha eklenerek kapağı kapalı şekilde 2 gün 100°C’de ısıtılmıştır.

Sıvı örnekler, tüplere koyularak 5 dakika 2200 rpm’de santrifüj işlemi uygulanarak sıvı kısım başka bir kaba aktarılmış, katı kısma saf su eklenerek çalkalanmış ve santrifüj işlemi tekrar uygulanmıştır. Sıvı kısım tekrar alınan örnekte bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen sıvı örnekler seyreltilerek ICP-MS yöntemiyle lityum ve kalsiyum tayinleri yapılmıştır.

Seyreltme faktörü hesaplanarak ICP-MS yöntemiyle analiz edilen lityum ve kalsiyum değerleri Tablo 8.2’de belirtilen şekildedir.

Tablo 8.2 HNO₃ çözündürmesi sonucunda ICP-MS yöntemiyle analiz edilen kalsiyum ve lityum değerleri.

Örnek (0,2 g.)	Ca (mg)	Li (ppm)
1	39,19 -> 195950 ppm	2006,0
2	39,25 ->196250 ppm	1985,5
3	14,48 ->72400 ppm	1165,5

8.1.3 NH_4Cl Çözündürmesi

Yaklaşık 0,1 gram alınan örneklere, 1 ml 1M NH_4Cl ilave edilerek 30 dakika ultrasonik banyo işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden sonra örnekler oda sıcaklığında 12 saat bekletilmiştir.

Darası önceden alınmış kaplara, sıvı örnekler boşaltılmış, dipte kalan katı örneklere tekrar 1 ml 1M NH_4Cl ilave ederek çalkalanmış ve 5 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır. Sıvı kısım alınarak kaba eklenmiş, katı kısma 1 ml 1M NH_4Cl eklenerek 4 kez santrifüj işlemi uygulanmıştır.

0,5 ml sıvı örnek alınarak %3'lük HNO_3 ile yaklaşık 20 ml' ye tamamlanmıştır. Seyreltme faktörü hesaplanarak ICP-MS yöntemiyle analiz edilen kalsiyum, magnezyum ve lityum değerleri Tablo 8.3'de belirtilen şekildedir.

Tablo 8.3 NH_4Cl çözündürmesi sonucunda ICP-MS yöntemiyle analiz edilen kalsiyum, magnezyum ve lityum değerleri.

Örnek (0,1g.)	Ca (mg)	Mg (mg)	Li (μg)
1	0,487	0,969	18,60
2	0,437	1,032	21,33
3	0,323	0,625	56,20

8.2 Dokuz Eylül Üniversitesi'nde Yapılan Çalışmalar

8.2.1 Atık

Mineraloji başlığı altında bahsedilmiş olan boraks işletmesine ait iki tür atığın; boraksın konsantratöre girmeden önce kilden ayrılması sonucu oluşan atık (AI) ve konsantratör sonrası ortaya çıkarak atık havuzunda biriktirilen atık (AII) kimyasal analiz sonuçları Tablo 8.4'deki gibidir.

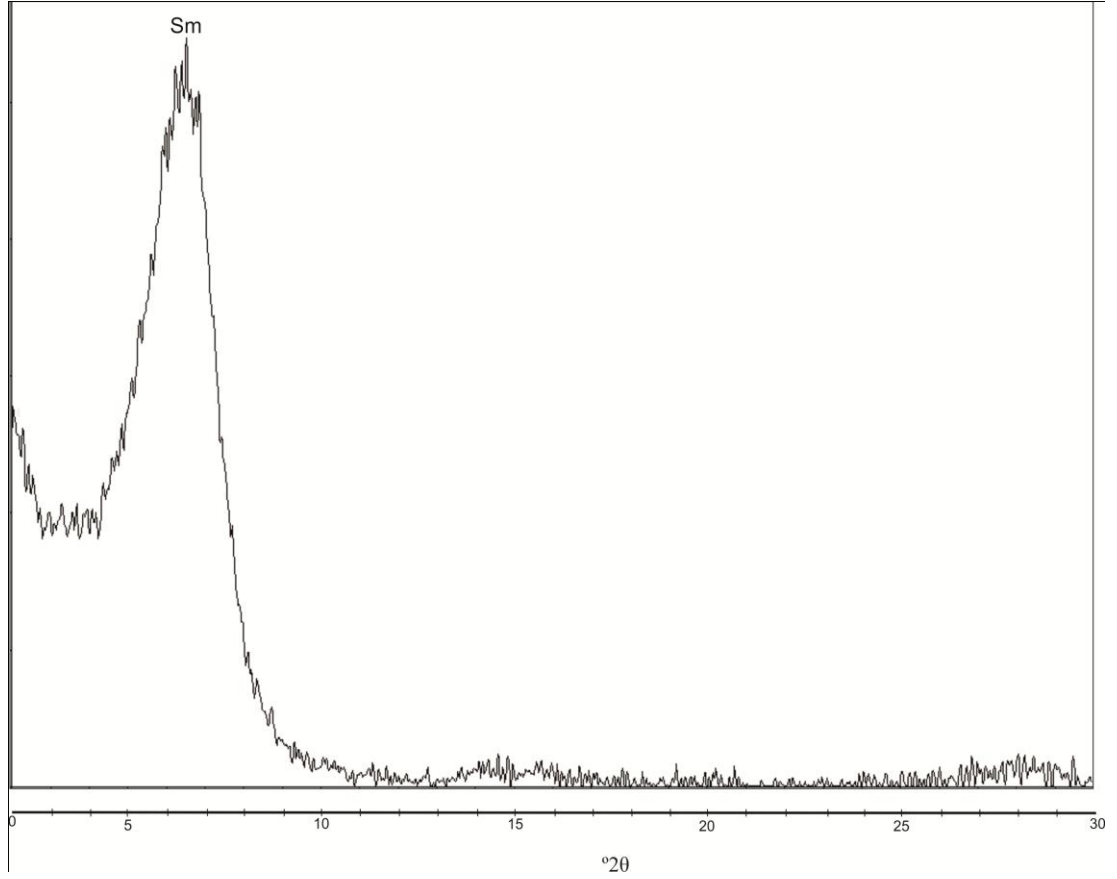
Tablo 8.4 Kırka Boraks İşletme atıklarının kimyasal içerikleri.

	AI (%)	AII (%)
SiO ₂	14,281	8,782
TiO ₂	0,088	0,020
Al ₂ O ₃	0,521	0,665
Fe ₂ O ₃	0,153	0,181
MnO	0,015	0,016
MgO	13,461	11,704
CaO	20,737	9,711
Na ₂ O	3,763	9,622
K ₂ O	0,210	0,195
B ₂ O ₃	7,14	15,80
Kızdırma Kaybı	39,33	43,28

8.2.2 Kil Fraksiyonu Ayırma Çalışmaları

SEM çalışmalarında saptanan tane boyutundan yola çıkarak santrifüj yöntemiyle kil fraksiyonu ayrılmıştır. Bu ayırma işlemi öncesi aşağıdaki işlemler sırasıyla gerçekleştirilmiştir:

- Beher içerisine su ile birlikte konulan zenginleştirme öncesi ayrılan kil örneği 45 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir.
- Beher içerisinde 1 gün bekletilen örnek bir kez daha 45 dakika ultrasonik banyodan sonra 63 µm elekten geçirilmiştir.
- 63 µm altı örnek santrifüj aracılığıyla 20 dakika 4000 devirde döndürülmüş, üzerindeki suda çözülmüş boraksı uzaklaştırmak amacıyla dökülmüştür. Daha sonra üzerine saf su ilave edilmiş, 2 dakika 45 saniye sürede 1000 devir sonunda kil fraksiyonu ayrılmıştır. Ayrılan kil fraksiyonu XRD aracılığıyla kontrol edilmiş ve başka mineral olmadığı saptanmıştır (Şekil 8.1).



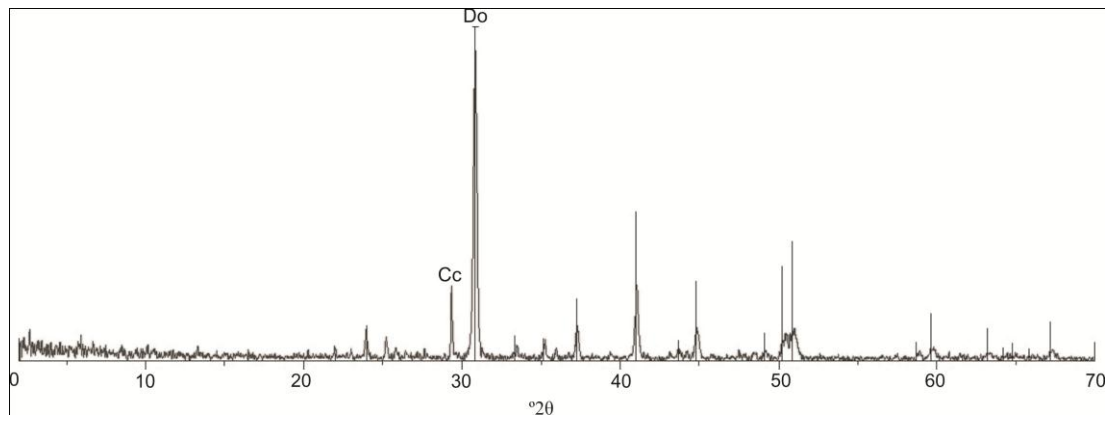
Şekil 8.1 2 μm 'den küçük tane boyutuna ayrılan örneğin XRD grafiği (Sm: Simektit)

8.2.3 Dolomit Ayırma Çalışmaları

Kil fraksiyonuna ayırma santrifüj yöntemine paralel olarak dolomiti ayırma işlemi için aşağıdaki işlemler sırasıyla gerçekleştirilmiştir:

- Beher içerisine su ile birlikte konulan zenginleştirme öncesi ayrılan örneği 45 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir.
- Beher içerisinde 1 gün bekletilen örnek bir kez daha 45 dakika ultrasonik banyodan sonra 63 μm elekten geçirilmiştir.
- 63 μm altı örnek santrifüj aracılığıyla 10 tur 20 dakika 3000 devirde döndürülmüş, her turun ardından suda çözülmüş kısım dökülerek yeni su eklenmiştir.
- Ardından 2 tur 10 dakika 3000 devirde döndürülmüş, her turda çözülmüş kısım dökülmüş ve su ilave edilmiştir.

- 25 tur 2 dakika 45 saniye 1000 devirde döndürülerek her turun sonunda çözölmüş kısım dökölerek su ilave edilmiştir.
- Son olarak 5 tur 2 dakika 45 saniye 750 devirde döndürölerek her turun sonunda çözölmüş kısım dökölüş ve su ilave edilerek dolomitin ayrılması sağlanmıştır. Bu işlemin sonucunda dipte kalan malzemenin saflığı XRD aracılığıyla kontrol edilmiş ve örneğin dolomitçe zenginleştiğı ortaya konulmuştur (Şekil 8.2).



Şekil 8.2 2 µm'den küçük tane boyu ayrıldıktan sonra dipte kalan örneğin XRD grafiğı (Do: Dolomit, Cc: Kalsit).

8.2.4 Simektit ve Dolomit Örneklerinin Lityum İçerik Analizleri

Santrifüj yöntemiyle ayrılan dolomit ve simektit örneklerinin lityum içerik analizleri ACME-Kanada laboratuvarlarında ICP-MS cihazıyla yaptırılmıştır (Tablo 8.5).

Tablo 8.5 Santrifüjle ayırma işlemi sonucu ayrılan örneklerin lityum değerleri.

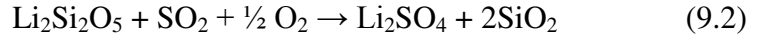
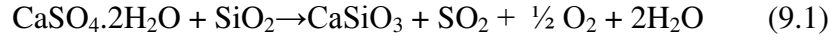
Örnek	Li (ppm)
Dolomit	475
Simektit	3165

BÖLÜM DOKUZ

LİTYUM ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

9.1 Kireçtaşı-Jips Kavurma Su Liçi Metodu

Bu metot Li içerikli kil, jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve kireçtaşının (CaCO_3) birleşiminden oluşmaktadır. Karışımı hazırlama; kırma, öğütme ve pelet hale getirme işlemlerinden oluşmaktadır. Pelet haline getirilen örnekler $\sim 900^\circ\text{C}$ 'lik fırında pişirilir. Kavurma sırasındaki ana reaksiyon aşağıda verilen kimyasal denklikteki gibidir:



Sülfat kaynağı olan jipsin bu denklemdeki faktörü lityum silikatu lityum sülfata dönüştürmektir. Kireçtaşı ikinci denklikteki reaksiyonun geri tepkimesini azaltmak için kullanılmaktadır. Serbest haldeki SiO_2 , lityum sülfatla tepkimeye girme eğiliminde olup lityum sülfatı lityum silikata geri dönüştürür. Lityum sülfatın sudaki çözünürlüğü düşük sıcaklıklarda bile yüksektir. Bu sebeple örnek kavrulduktan sonra suda çözündürülerek lityum elde edilir (Lien, 1985).

9.2 Örnekler Üzerinde Uygulanan Kavurma Su Liçi Metodu

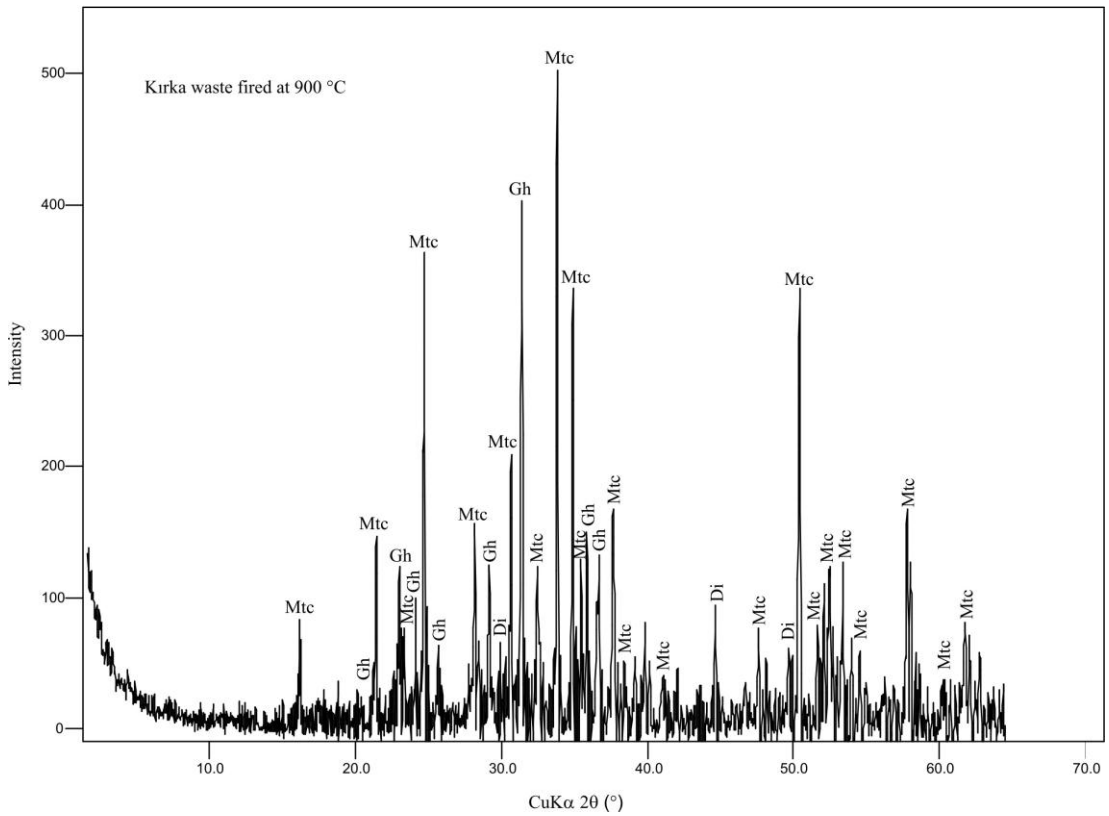
Bu çalışmada, kireçtaşı-jips kavurma su liçi metodu uygulanarak Tablo 9.1'deki verilen oranlarda karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlarda Kırka Bor İşletmesi atığından zenginleştirilen simektit kullanılmıştır.

Tablo 9.1 Kavurma su liçi metodu için alınan örnek oranları.

	A	B	C
Simektit	5	5	5
CaSO_4	1	2	2
CaCO_3	-	-	1,5

A karışımı; 5 birim Simektit, 1 birim CaSO_4 'dan, B karışımı; 5 birim Simektit, 2 birim CaSO_4 'dan, C karışımı; 5 birim Simektit, 2 birim CaSO_4 ve 1.5 birim CaCO_3 'dan oluşmaktadır. Karışımların farklı oranlarda hazırlanmasının sebebi, lityum zenginleştirilmesindeki karışım faktörlerinin karşılaştırılmasıdır.

Karışımlar öğütüldükten sonra 900°C 'de 2 saat süresince pişirilmiştir. Pişirilen A örneğinde; Montisellit, Gehlenit ve Diopsit mineralleri saptanmıştır (Şekil 9.1). Bu kavurma işleminde oluşması beklenen lityum sülfatlı fazın, lityum içeriğinin çok az miktarda olması nedeniyle XRD 'de gözlenememiştir. Simektit 900°C 'de bozulmuştur (Şekil 9.1).



Şekil 9.1 A karışımının 900°C 'de pişme sonrası XRD grafiği (Mtc: Montisellit, Gh: Gehlenit, Di: Diopsit).

Pişirme sonucu kavrulan örnek suda çözündürülerek lityumun suya geçmesi kimyasal analizle kontrol edilmiştir (Tablo 9.2).

Tablo 9.2 Karışımların kavurma sonucu su içerisinde çözündürmesini gösterir lityum içerikleri.

Karışım	Li (ppm)
A Karışımı	2501
B Karışımı	2638
C Karışımı	1911

Tablo 9.2’de verilen sonuçlara göre en yüksek lityum çözünmesi B karışımında olmaktadır. Bu karışımlarda simektit içerisinde bulunan lityumun serbest hale geçip jips formülünde bulunan kükürtle reaksiyona girerek Li_2SO_4 ’ın oluşturulması ve bu Li_2SO_4 ’ın suda çözünerek lityumun çözeltiye geçmesi sağlanmaktadır. Bu işlemde sonra lityumun klorla çöktürülmesi işlemi uygulanarak lityum kazanımı sağlanmaktadır.

BÖLÜM ON

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

SEM’de yapılan çalışmada dolomit tane boyunun simektit tane boyuna yakın olduğu, ancak nodüler şekilde bulunması nedeniyle santrifüj yöntemiyle simektit’ten ayrılabilceğı düşünölerek santrifüjle 2 µm’den küçük tane boyu ayırma işlemi tercih edilmiştir.

Santrifüj yöntemiyle Simektit ve Dolomit ayrımı yapılarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerde ayrılmanın gerçekleşip gerçekleşmediğı XRD ile kontrol edilmiştir.

Ayrılan örneklerin lityum analizleri yapılarak lityum zenginleşmesinin 3165 ppm’le simektit’te olduğu saptanmıştır.

Ayrılan simektit; jips ve kalsit ile farklı oranlarda karıştırılarak kavrulmuş ve en fazla lityum kazanımının 5-1 oranında olduğu (2638 ppm) ortaya konulmuştur.

Yüksek lityum konsantrasyonları için evaporitik havzalar içerisinde daha detaylı çalışmalar yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Arda, T. (1969). *Kırka-Sarıkaya boraks yatağının jeolojik etüdü*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Derleme no.4158 (Yayımlanmamış).
- Ataman, G., ve Baysal, O. (1978). Clay mineralogy of Turkish borate deposits. *Chemical Geology*, 22, 233-247.
- Baysal, O. (1972). Tunellite, a New Hydrous Strontium Borate from the Sarıkaya Borate Deposits in Turkey. *Bulletin of The Mineral Research and Exploration Institute*, 79, 22-29.
- Baysal, O. (1973). Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının oluşumu. *Türkiye Madencilik Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 255-277.
- Baysal, O. (1974). Kırka borat yataklarındaki kil mineralleri üzerine ön çalışma. *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 17, 17-30.
- Büyükburç, A. (2003). *Lityum: gelecekte önemi artacak mı?*. ETİ Holding A.Ş. AR-GE Dairesi Başkanlığı.
- Büyükburç, A. ve Köksal, G. (2005). An attempt to minimize the cost of extracting lithium from boron clays through robust process design. *Clay and Clay Minerals*, 53, 3, 301-309.
- Crocker, L. ve Lien, R. H., (1988). Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays, *Bureau of Mines, Bulletin* 691.
- Çolak, M. (1995). *The Emet and Kirka borate mines (Turkey) 1: Mineralogy and chemistry of the clays, 2: Ceramic applications of their tailing products*. Doktora Tezi, Fribourg Üniversitesi, İsviçre.

- Çolak, M. (1998). Brick-tile application of the Kırka (Eskişehir-TR) borax mine tailing products with the Turgutlu (Manisa-TR) clays. *4th International Symposium on Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development*.
- Floyd, P.A., Helvacı, C., ve Mittwede, S.K. (1998). Geochemical discrimination of volcanic rocks, associated with borate deposits. *An Exploration Tool Journal of Geochemical Exploration*, 60, 185-205.
- Haraguchi, K. (2012). Development of soft nanocomposite materials and their applications in cell culture and tissue engineering. *Journal of Steem Cells and Regenerative Medicine*, 8, 1.
- Helvacı, C. (1977). *Geology, mineralogy and geochemistry of the borate deposits and associated rocks at the Emet Valley, Turkey*. Doktora Tezi, Nottingham Üniversitesi, İngiltere.
- Helvacı, C. (1983). *Türkiye borat yataklarının mineralojisi*. Ankara: Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları.
- Helvacı, C. (2001). *Türkiye borat yatakları*. Ankara: Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları.
- Helvacı, C. (2003). Türkiye borat yatakları: Jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü D.5, 1, 4-41.
- Helvacı, C. (2004). Türkiye borat yatakları: Jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. 5. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 11-27.
- Helvacı, C. (2005). Borates. *Encyclopedia of Geology, Elsevier*, 3, 510-522.
- Helvacı, C., ve Alonso, R.N. (2000). Borate deposits of Turkey and Argentina: A summary and geological comparison. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 9, 1-27.

- Helvacı, C., Mordoğan, H., Çolak, M., Gündoğan, İ. (2003). Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey. *International Geology Review*, 45, 177-190.
- Helvacı, C., ve Orti, F. (1998). Sedimentology and diagenesis of miocene colemanite-ulexite deposits. *Journal of Sedimentary Research*, 68, 5, 1021–1033.
- Helvacı, C., ve Orti, F. (2004). Zoning in the Kırka borate deposit, western Turkey primary evaporitic fractionation or diagenetic modifications?. *The Canadian Mineralogist*, 42, 4, 1179-1204.
- Helvacı, C., ve Yağmurlu, F. (1995). Geological setting and economic potential of the lignite and evaporite-bearing Neogene basins of Western Anatolia, Turkey. *Israel Journal Earth Sciences*, 44, 91-105.
- İnan, K. (1972). Newborate district, Eskişehir-Kırka province Turkey. *Trans. Inst. Mining and Metall.*, 81, 163-165.
- İnan, K. (1975). Sulu bor mineral yataklarının oluşum modeli. *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 18, 165-168.
- İnan, K., Dunham, A.C., ve Esson, J. (1973). Mineralogy, chemistry and origin of Kırka borate deposit, Eskişehir Province, Turkey. *Trans. Inst. Mining Metall., Applied Earth Science*, B-82, 114-123.
- Koç, Ş., Birey, M., Koçak, İ. ve Yavuz, B. (2012). *Kırka (Eskişehir) borat yatağının mineralojik, jeokimyasal ve teknolojik özellikleri*. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Ankara.

- Lien, R.H. (1985). Extraction of lithium from a montmorillonite-type clay. *US Bureau of Mines Report of Investigations*, 8967.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu (2001). *Kimya sanayi hammaddeleri*. (Cilt II), s.12
- Madencilik Türkiye Dergisi (2010). *Kırka bor işletme tesisleri*, 30-39.
- Mordoğan, H., Akdağ, M., ve Helvacı, C. (1994). Düşük tenörlü lityumlu killerden H₂SO₄ liçi ve kavurma-su liçi ile lityum kazanımı. *Geosound Yerbilimleri*, 24, 141-150.
- Özdemir, Z., Zorlu, S., Akyıldız, M., ve Eryılmaz, Y. (2014). Determination of indicator plants for boron in the Kırka (Eskişehir/Turkey) boron deposit area. *International Journal of Geosciences*, 5, 77-84.
- Özpeker, I. (1969). *Batı Anadolu borat yataklarının mukayeseli jeenetik etüdü*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Sailer, M. (2000). Lithium takes charge. *Industrial Minerals*, 390, 37-47.
- Sunder, M. (1980). Sarıkaya (Kırka-Eskişehir) borat yataklarının jeokimyası. *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 2, 19-34.
- Şahin, T. (2009). *Kırka (Eskişehir) borat havzasının mineralojisi ve jeokimyası*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Beytepe, Ankara.
- Şengüler, İ. ve İzladı, E. (2013). Eskişehir grabeninin Neojen stratigrafisi ve sismik yansıma etüdü ile kömür çökeli alanının araştırılması. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 146, 105-116.

Yalçın, H. (1988). *Kırka (Eskişehir) yöresi volkanosedimanter oluşumlarının mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Beytepe, Ankara.

Yalçın, H. ve Baysal, O. (1991). Kırka (Seyitgazi-Eskişehir) borat yataklarının jeolojik konumu, dağılımı ve oluşumu, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi* 113, 93-104.

Zorlu, S. (2006). *Kırka (Eskişehir) Bor yatakları çevresindeki biyojeokimyasal anomalilerin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.