



Pamukkale (Denizli) bölgesi killerin karakteristik özellikleri ve seramik sektöründe kullanılabilirlikleri

Characteristics of clays from Pamukkale (Denizli) region and their usability in ceramic sector

Bariş SEMİZ^{1*}

¹Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
bsemiz@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 17.03.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 05.05.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.77853

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Pamukkale (Denizli) bölgesinin kuzeydoğusunda yüzeyleyen Asartepe (LE2) ve Kızılburun (LE3 ve LE4) formasyonlarından alınan üç adet kil örneğinin fiziko-kimyasal, mineralojik ve termal özelliklerini incelemek için X-ışını floresans, termal analiz, X-ışını kırınımı, Atterberg limitleri ve tane boyu analizi yöntemleri kullanılmıştır. Farklı birimlerden alınan bu killerin kimyasal ve mineralojik bileşimleri arasında çok büyük farklılıkların olmadıkları tespit edilmiştir. Mineralojik olarak, kırmızı killerin (LE2) kuvars, az oranda hematit, kil minerali olarak ise illit, az oranda kaolinit, klorit/simektit ve klorit içerdiği belirlenmiştir. Marnlı killerin ise (LE3 ve LE4) kuvars, kalsit ve piroksen içerdikleri kil minerali olarak da illit ve az klorit, kaolinit ve klorit/simektit içerdikleri tespit edilmiştir. Kimyasal bileşim açısından, kırmızı killer yüksek miktarda SiO₂ (%52.0), Fe₂O₃ (%7.7) ve Al₂O₃ (%19.2) içermekte marnlı killer ise daha az oranda SiO₂ (%40.1-44.5) ve Al₂O₃ (%12.7-14.0) ve yüksek oranda CaO (13.2-16.5) ve MgO (%3.6-3.8) içerdikleri gözlenmektedir. Tüm kil örneklerinin kızdırma kayıplarının (%14.2-17.7) yüksek olduğu belirlenmiştir. Endüstriyel uygunluk değerlendirmeleri kırmızı killerin yaygın tuğla imalatı için yeterli özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, marnlı killer ince cidarlı delikli ürünlerin imalatı için yeterli özelliklere sahip olup, bazı değişikliklerle yaygın tuğla imalatında da kullanılabilirler.

Anahtar kelimeler: Kırmızı kil, Marnlı kil, Kil, Tuğla, Seramik

Abstract

X-Ray fluorescence, thermal analyses, X-Ray diffractions, Atterberg limits, and particle size analyses are used to determine mineralogical, physico-chemical, and thermal properties of three clays from the Asartepe (LE2) and Kızılburun (LE3 and LE4) formations from northeastern of the Pamukkale (Denizli) region. There are no significant differences between the samples with respect to their chemical and mineralogical compositions. Mineralogically, red clays (LE2) comprise mainly quartz and small amount hematite, illite as clay minerals, and chlorite, kaolinite and chlorite/smectite as minor clay minerals. Marl clays (LE3 and LE4) were also rich in quartz, calcite, and pyroxene minerals, illite and a small amount of chlorite, kaolinite and chlorite/smectite as clay minerals. Chemically, red clays consist of high amount of SiO₂ (%52.0), Fe₂O₃ (%7.7) and Al₂O₃ (%19.2) and marly clays have also lower SiO₂ (%40.1-44.5), Al₂O₃ (%12.7-14.0), and higher CaO (13.2-16.5) and MgO (%3.6-3.8) compositions. LOI (%14.2-17.7) contents of the all clay samples are high. As a result, in industrial suitability point of view, characteristics of red clays are suitable for common brick manufacturing. However, marly clays have favourable properties for thin-walled hollow brick production and can be used for manufacturing of common brick with some modification.

Keywords: Red clay, Marly clay, Clay, Brick, Ceramic

1 Giriş

Killer, yeryüzünde bol miktarda bulunan ve genellikle 2 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip sulu fillosilikatlar olarak bilinmektedir. Killer çoğunlukla sedimanter ortamlarda oluşabildiği gibi mafik magmatik ve metamorfik kayalarda (hem hidrotermal minerali olarak hem de alterasyon ürünü olarak) da oluşabilmektedirler. Sedimanter kökenli killerin yaygın olarak kullanımı, atmosferik koşullara karşı yüksek dirençli olmaları, yer yüzeyine yakın çökeldikleri için işletilmesinin kolay olması ve düşük fiyatları gibi geniş kapsamlı özelliklerinden dolayıdır [1]. Killer, insan hayatı için çok önemli bir rol oynamakta olup ekonomik değerleri birçok dalda, tarımda, mühendislik dallarında (jeoloji ve inşaat) ve çevre çalışmalarında tanınmaktadır [2]-[4]. Gelişmiş ülkelerde killerin endüstriyel kullanımı, kâğıt için kaplama ve dolgu renklendiricisi, boya için dolgu malzemesi, kauçuk ve plastikler, böcek ilacı, kozmetik, kalem sanayi, ilaç, gübre ve toprak düzelticiler ve aynı zamanda seramikte de ana bileşen olarak birçok uygulamaya sahiptir [1],[5],[6]. Killer, bol miktarda bulunan ve çoğunlukla ev gereçleri yapmak için tarih öncesi medeniyetler tarafından kullanılan doğal malzemelerdir. Günümüzde halen tuğla, porselen, sıhhi tesisat, yer döşemesi ve

çatı kiremitleri gibi seramik ürünlerinin imalatında ve ayrıca çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Geleneksel ve modern seramik üretiminin temelini oluşturan hammadde seçimi, nihai ürün tasarımında hayati bir rol oynamaktadır. Nihai ürün, kimyasal ve mineralojik bileşimlerinden ve tane boyu dağılımlarından büyük ölçüde etkilenmektedir [7]. Bu nedenle, doğal kil materyalinin bu özelliklerinin bilinmesi, endüstriyel uygulamalarla ilişkili daha uygun ham kilin seçiminde yararlı bilgiler sağladığı için büyük önem taşımaktadır.

Türkiye'de seramik sektörü, 1990 yılından beri hızla büyümekte olan en önemli ekonomik pazarlardan biridir [8]. Ege bölgesinde (Afyon, Turgutlu-Manisa, Karacasu-Aydın vb.) geleneksel çanak-çömlek ve tuğla üretimi için halen kullanılmakta olan kırmızı pişen kil yatakları yaygın olarak görülmektedir [8]-[11].

Denizli bölgesinde kırmızı pişen kil yatakları geniş alanlarda görülmektedir. Fakat bu alanlarla ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Killi malzeme, yerel seramik üreticileri için birincil materyal olmasına ve hatta antik çanak çömlek üretiminde de kullanılmış olmasına rağmen, Denizli

bölgesinden killi malzemenin kalitesi ve potansiyel kullanımını ile ilgili ilk çalışma Semiz [12] tarafından yapılmıştır.

Bu çalışmada, Pamukkale kuzeyinde yer alan killerin seramik endüstrisi için ham madde olarak uygunluğu ve/veya uygulanabilirliği ve bunun yanı sıra antik seramik üretiminde kullanılıp kullanılmadığı araştırılmıştır. Bu kapsamda, incelenen killerin fiziksel, mineralojik, kimyasal ve termal özellikleri açısından özellikleri de araştırılmıştır. İncelenen örnekler, tarihi kaynaklardan ve seramik sektöründeki yerel halk ve modern işverenlerle yapılan görüşmelerden elde edilen bilgiler ışığında [1] arkeolojik yerleşim bölgelerine yakınlıkları ve [2] geleneksel seramik üretim noktaları ile olan ilişkilerine göre seçilmişlerdir. Son olarak, incelenen kil örneklerden elde edilen mineralojik ve kimyasal bulgular Semiz [12] tarafından bu bölgeden alınan TR2 örneğinde elde edilen bulgular ile karşılaştırılmıştır.

2 Materyal ve metot

Bu çalışmada kullanılan üç farklı kil örneği, Pamukkale mahallesinin kuzeydoğusunda yer alan Güzelpınar mahallesi ve çevresindeki iki farklı lokasyondan alınmıştır (Şekil 1). LE2 örneği Güzelpınar köyü doğusundan, LE3 (alt seviye) ve LE4 (üst seviye) örnekleri ise Irlıganlı-Güzelpınar yolu kenarından alınmıştır (Şekil 1). Örnek lokasyonlarının UTM koordinatları Tablo 1'de verilmiştir. Örneklerdeki organik madde ve bitki kalıntılarını en aza indirmek için yüzeylemelerin 10-50 cm arasındaki bölümü kaldırılmış ve bu seviye altından örnekler alınmıştır. Örnekler, Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Örnek Hazırlama Laboratuvarında analize hazırlanmış hale getirilmiştir.



Şekil 1: Kil örneklerinin arazi görünüşleri.

Alınan örneklerin kum, silt ve kil içeriği gibi granülometrik fraksiyonlarının belirlenmesi amacı ile elek analizi deneyi yapılmıştır. Elek analizi, her numuneden yaklaşık 1 kg üzerinde ve ASTM (American Society for Testing and Materials) standartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araziden alınan

killi malzemenin kum ve çakıl içeriğinden kil ve silti ayırmak için 62.5 µm'lik bir elekten geçirilerek ıslak analizi yapılmıştır. Örneklerin tane (kum ve çakıl) boyu dağılımı, bir elektrikli çalkalayıcı kullanılarak elek analizi yöntemi ile silt ve kil içeriğinin belirlenmesi için ise, hidrometre analizleri yapılmıştır. Numuneler (kil ve silt boyu) 65 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve kurutulmuş örneklerin bir kısmı kimyasal ve mineralojik analizler için tungsten karbid hazneli halkalı değirmende toz haline getirilmiştir. Toz numuneleri kullanılarak mineralojik (X-ışını kırınımı, XRD), kimyasal (X-ışını flüoresansı, XRF) ve termal (Diferansiyel Termal Analiz, DTA-TG) analizler yapılmıştır.

Örneklerinin tüm kaya ana ve iz element analizleri Pamukkale Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü XRF Laboratuvarında Spectro XEPOS marka Polarize Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresi (PEDXRF) kullanılarak yapılmıştır. XRF analizi için GEOL, GBW-7109 ve GBW-7309 olarak anılan Birleşik Devletler Jeolojik Araştırması (USGS) standartları kullanılmıştır. 6.25 gr toz haline getirilmiş numune ile 1.4 gr wax (M-HWC) karıştırılarak preslenmiş bir disk elde etmek için 18N'de otomatik preste preslenmiştir. Örneklerin toplam organik madde ve inorganik karbon içeriklerini tespit etmek için 550 °C'de 4 saat boyunca ve 950 °C'de 2 saat boyunca bekletilmiş ve kızdırma kayıpları (LOI) tespit edilmiştir [13].

X-ışınları kırınımı (XRD) tüm kayaç (TK) ve kil fraksiyonu (KF) analizleri Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde GNR APD 2000 PRO difraktometre cihazında, CuKα, 40 kV ve 30 mA koşullarında (2θ:5-70°; step aralıkları: 0.05; integration time:2 saniye) yapılmıştır. Kil fraksiyonu eldesinde örneklerden karbonat %10'luk hidroklorik asit (HCl) kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Karbonat uzaklaştırıldıktan sonra kil, saf suyla ardıışık yıkama yapılarak serbestleştirilmiştir. Örneklerin <2 µm fraksiyonu 1000 rpm'de 10 dk. santrifüjlenerek süspansiyon elde edilmiş daha sonra elde edilen süspansiyondan 20 dk. sürede ve 5000 rpm dönme hızında santrifüj ile ayrılmıştır. XRD kil fraksiyonu çözümlenmelerinde kullanılmak üzere cam slaytlara sıvama yöntemi ile yönlendirilmiş örnekler hazırlanmıştır. Bu slaytların X-ışını difraktogramları, hava ile kurutulmuş (N), 24 sa. boyunca etilen-glikol buharına maruz bırakılmış (G), ve 4 sa. boyunca 550 °C'ye ısıtılmış (F) olarak 2-40° aralığında çekilmiştir. XRD analizleri sonucunda, yarı kantitatif yöntemler harici standart metodu Brindley [14] temel alınarak hesaplanmıştır. XRD-bulk ve kil fraksiyonu tahminlerinde mineral yoğunluğu faktörleri ve yansımalar mm olarak ölçülmüştür. Bu yöntemde, dolomit ve kaolinit, etilen glikolasyon modelinden tüm kayaç ve kil fraksiyonu için referans olarak alınmıştır [15]. Kil minerallerinin tanımı ağırlıklı olarak (001) bazal yansıma değerlerine göre yapılmıştır [16].

Tablo 1: Örneklerin UTM koordinatları, tane boyu dağılımları ve kıvam limitleri.

Örnek No	Koordinat	Tane Boyu Dağılımı (%)				Kıvam Limitleri (%)		
		KİL	SİLT	KUM	ÇAKIL	LL	PL	PI
TR2	688802 4201442	27.5	39.9	32.6	0.0	49.1	21.0	28.1
LE2	695361 4205518	18.5	44.5	31.7	5.3	45.7	20.0	25.7
LE3	693666 4201031	35.4	50.8	12.9	1.0	55.1	24.7	30.3
LE4	693666 4201031	30.5	56.2	11.9	1.5	67.0	25.6	41.5

Diferansiyel termal (DTA) ve termogravimetri (TG) analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında tamamen bilgisayar kontrollü Shimadzu DTG-60H marka DTA cihazında yapılmıştır. Ölçümler hava atmosferinde gerçekleştirilmiş ve sıcaklık 25 ila 1000 °C arasında belirlenmiştir. Referans malzemesi olarak oldukça sinterlenmiş Al₂O₃ kullanılmıştır. Isıtma hızı (β) 6-8 ve 10 °C min⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Düşük ısıtma oranları, ardışık bozunma aşamalarını ayırt etmeye, başlangıç ve son faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemeye yardımcı olmuştur.

Plastisite değerleri ASTM, D 4318-10'a göre Atterberg limitleri, likit limiti (LL), plastik limit (PL) ve plastisite indeksi (PI) ile elde edilmiştir. Likit limit testi Casagrande yöntemine göre Casagrande aparatı ile gerçekleştirilmiştir [17]. Plastisite indeksi, killi malzemenin LL ve PL aritmetik farkına dayanarak hesaplanmıştır.

3 Jeolojik Özellikler

Denizli Havzası, yaklaşık 70 km uzunluğunda ve 50 km genişliğinde BKB-DKD doğrultulu grabende bulunmaktadır (Şekil 2). Havzanın temel kayaları, Paleozoyik-Mezozoyik yaşlı ve otokton konumlu Menderes masifine ait metamorfik kayalar ve Likya napları ile temsil edilmektedir [18]. Temel kayaları üzerine uyumsuz olarak egemen çakıltaşı ve çakıllı kumtaşlarından oluşan Oligosen yaşlı Bayıralan Formasyonu gelmektedir. Bu birim, Denizli Grubu olarak adlandırılan ve Kızılburun, Sazak, Sakızcılar ve Kolankaya Formasyonlarını içeren sedimenter birimler tarafından uyumlu olarak üzerlenmektedir [19]-[21]. Neojen yaşlı Denizli Grubu genç Kuvaterner birimleri tarafından uyumsuz olarak örtülmüştür.

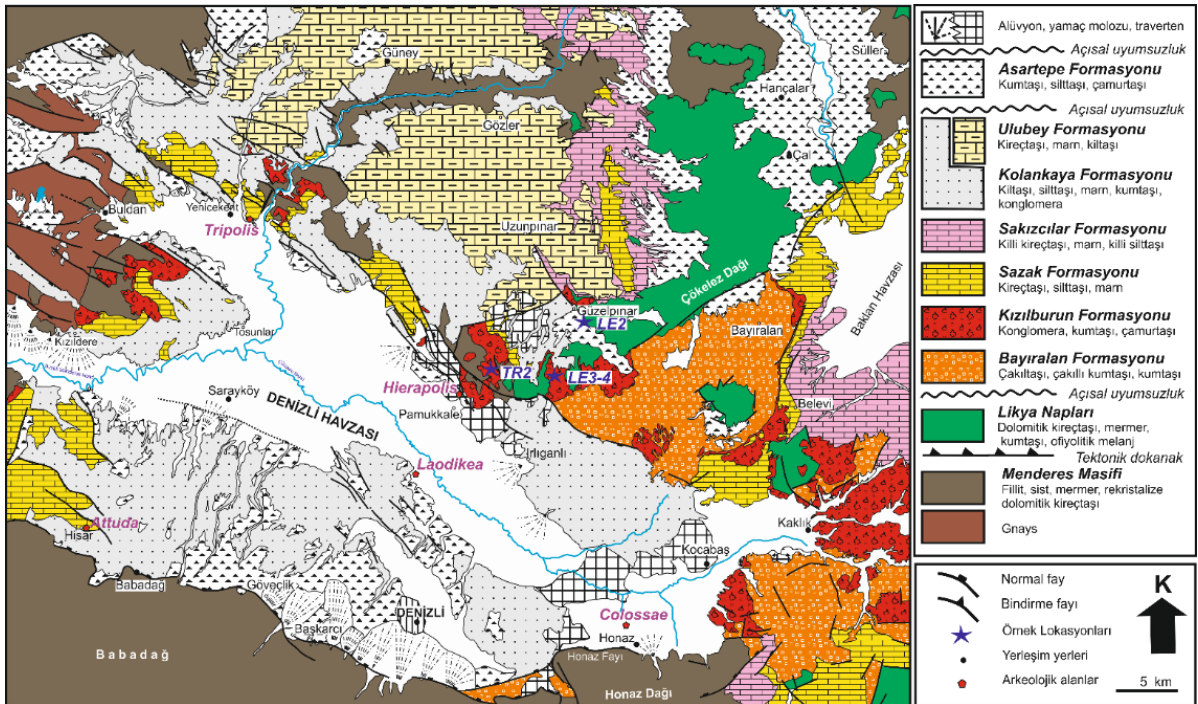
Kızılburun Formasyonu (Erken-Orta Miyosen) uyumsuz olarak temel birimlerin üzerine gelmekte ve Sazak Formasyonuna doğru geçiş göstermektedir [19],[20]. Formasyon, kırmızımsı renkli çamurtaşı ile ardalanmalı çakıltaşları, tane destekli konglomeralar, kumtaşı ve üste doğru kıltaşı ve silttaşından

oluşmaktadır. Üst kesimlerine doğru tane boyu incelmekte ve karbonat miktarı artmaktadır. Pamukkale bölgesinden alınan marnlı killer (LE3 ve LE4) bu formasyonun üst kesimlerindeki ayrılmış kırmızı renkli çamurtaşlarına karşılık gelmektedir. Sazak Formasyonu (Orta Miyosen), Kızılburun Formasyonunu uyumlu olarak üzerler ve kireçtaşı, marn, laminalanmış ve organikçe zengin çamurtaşları, kıltaşı ve killi kireçtaşından oluşmaktadır. Kolankaya Formasyonu (Orta-Geç Miyosen) alttaki formasyonlar üzerine uyumlu olarak gelmekte ve laminalı çamurtaşı-silttaşı ve marn, marn-kıltaşı ardalanması, kumtaşı, çamurtaşı ve killi kireçtaşından meydana gelmektedir [19]-[21]. Denizli Havzasının kuzey kesiminde bulunan Ulubey Formasyonu (Geç Miyosen-Geç Pliyosen), kıltaşı ve marn ardalanmaları içeren gösel kireçtaşlarından oluşmaktadır [20]-[22]. Asartepe Formasyonu (Kuvaterner) kırmızımsı, kahverengimsi renkte kumtaşı, silttaşı ve çamurtaşı düzensiz ardalanmasından oluşmakta ve Neojen yaşlı Denizli Grubu'nu aşılal uyumsuzlukla örtmektedir. Güzelpınar yakınlarından alınan kırmızı renkli kil (LE2) bu formasyon içerisinde bulunmakta ve ayrılmış kırmızı kumtaşı olarak tanımlanmıştır.

4 Tartışma ve bulgular

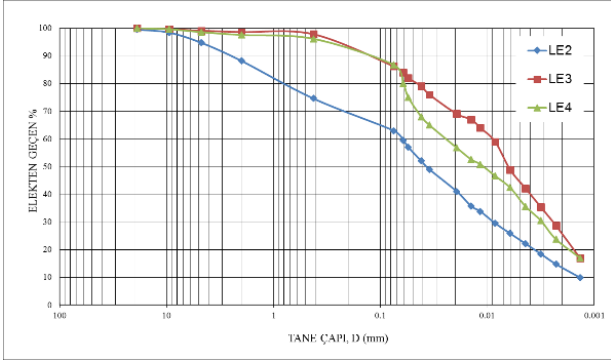
4.1 Tane boyu dağılımı ve plastisite

Tane boyu dağılımı ve tane şekli, killi malzemenin kalıplama özellikleri ve seramik mukavemeti için en önemli parametreler arasında gelmektedir [23]-[25]. Killi malzemelerin plastisite özelliklerini etkileyen çeşitli faktörler vardır. Tane boyu dağılımı bunlardan en önemlilerinin başında gelmektedir. Kil örneklerinin plastisitesi tane boyu dağılımından neredeyse anlaşılabilir. Pamukkale bölgesindeki killerin tane boyu dağılımları ve kıvam limitleri Tablo 1'de özetlenmiştir. Kil (<2µm), silt (2-60 µm) ve kum (>60 µm) fraksiyonları ASTM standardına göre belirtilmiştir.



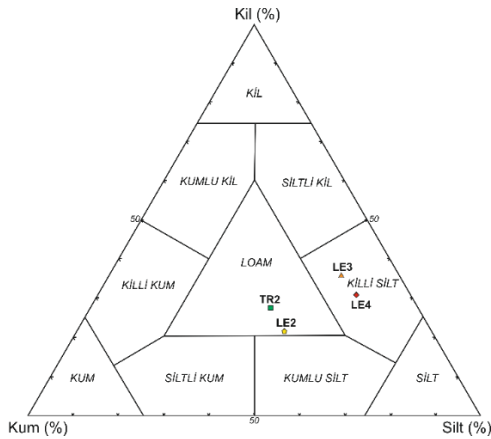
Şekil 2: Yer bulduru ve jeoloji haritası [20].

Granülometre analizinden, Güzelpınar köyü yakınlarından alınan LE2 örneğinin kum (%31.7) içeriğinin yüksek olduğu en az oranda kil (%18) içerdiği görülmektedir (Şekil 3). Güzelpınar yolu boyunca alınan örnekler (LE3 ve LE4) birbirine yakın özelliklerde ve yaklaşık eşit oranda kum, silt ve kil boyu fraksiyonlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu örnekler %30.5-35.4 kil, %50.8-56.2 silt ve %11.9-12.9 kum içermektedir. Tüm örneklerin karşılaştırılmasında LE3 örneğinin en yüksek kil ve en düşük kum içeriğine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3: Örneklerin tane boyu dağılım eğrileri.

Örneklerin tane boyu dağılım sonuçları kum-silt-kil üçgen diyagramında görülmektedir (Şekil 4). Analiz edilen numuneler geniş bir tane boyu dağılım aralığındadır. LE2 örneğinin Loam alanına düştüğü görülmektedir. Bu örneğin Semiz [12] tarafından Pamukkale bölgesinden alınan TR2 numaralı örnek ile yakın tane boyu dağılımında olduğu görülmektedir. LE3 ve LE4 örnekleri ise killi silt olarak sınıflanmaktadır (Şekil 4). Seramik uygulamaları için uygun olan kil açısından zengin malzemeler, bazı durumlarda siltli kil ve killi silt olarak, hatta kumlu kil, kumlu silt ve loam olarak sınıflandırılmaktadır [12],[25],[26].

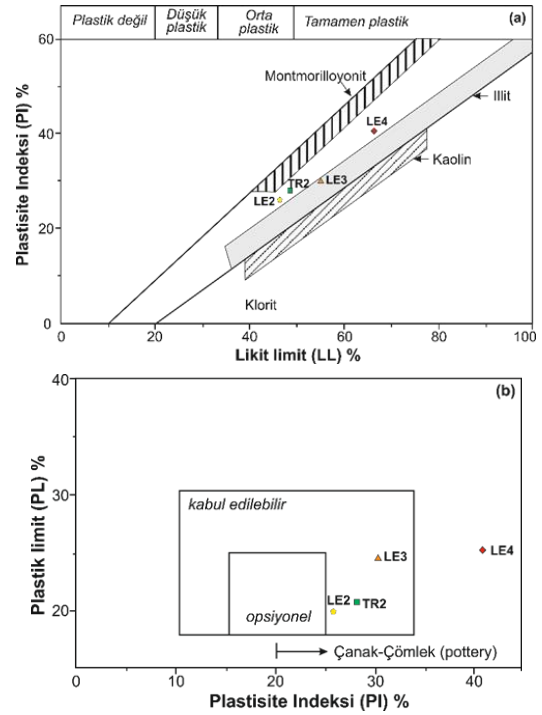


Şekil 4: Örneklerin tane boyu sınıflama diyagramındaki dağılımları.

Seramik hammaddesi olarak kullanılacak killerin üretimi ve üretim süreçlerinin belirlenmesinde plastisite, en önemli parametrelerden biridir [2]. Jeolojik oluşumun kaynağı, tane boyu dağılımı, kimyasal ve mineral bileşimi, safsızlıklar (killi olmayan mineraller) ve organik madde gibi plastisite özelliklerini etkileyen farklı faktörler vardır [27]-[29]. Özellikle kil fraksiyonunun plastisitede büyük rolü vardır. Numunelerin plastisitesindeki (PL) farklılıklar genellikle tane boyu dağılımı

verilerinden de anlaşılabilir [29]. Bu nedenle tane boyu analizi, killi malzemenin plastisitesi ve seramik uygunluğu hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır. Tablo 1'den anlaşıldığı üzere, LE3 ve LE4'ün plastisitesinin, yüksek miktarlarda kil fraksiyonlarının varlığına bağlı olduğu açıkça görülmektedir. LE2 örneği %18.5 kil içeriğine sahip olduğundan, bu numunenin diğer örnekler (LE3 ve LE4) göre daha düşük plastisitede olduğu görülmektedir. Killi malzemenin yüksek plastisitesi, yüksek kil fraksiyonunun varlığına bağlıdır ve düşük plastisite, kil fraksiyonunun azalması ve daha fazla miktarda silt ve kumdan kaynaklanmaktadır.

Örneklerin kıvam limitleri (likit limiti ve plastisite indeksi) Holtz ve Kovacs [30] (Şekil 5a) ve Casagrande [31] diyagramlarında (Şekil 5b) çizilmiştir. İncelenen örneklerin orta plastiklik ile illitik kil bölgesine yakın alanına girdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, LE3 ve LE4 numuneleri tamamen plastistik alanında ve sırasıyla illitik bölge içerisinde ve yakında yer almaktadır (Şekil 5a). Casagrande diyagramında örnekler kabul edilebilir alan içerisinde yer almakta ve çanak-çömlek (pottery) üretimi için uygun görünmektedir (Şekil 5b).

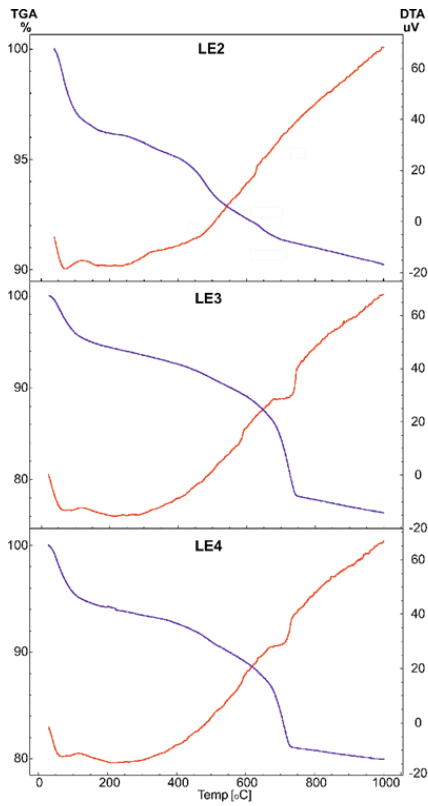


Şekil 5: Örneklerin. (a) Holtz and Kovacs ve (b) Casagrande diyagramında gösterimi.

4.2 Termal analizler

Kimyasal analiz ve XRD gibi diğer tekniklerle birleştirilen termal analiz, malzemenin ısı davranışını ortaya koymak amacıyla sıklıkla uygulanmaktadır. Üç örneğin TG ve DTA eğrileri (0-1000 °C sıcaklık aralığı) Şekil 6'da verilmektedir. LE2 numunesinin DTA eğrisinde iki endotermik pik görülür. Sıcaklık 67 °C'de endotermik zirvesi adsorbe suyun çıkarılması şeklinde yorumlanmaktadır. LE2'deki birinci endotermik zirve kütle kaybı %3.6'dır. Bu sıcaklığın üzerinde DTA eğrilerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. LE2 örneğinde toplam kütle kaybı %9.76'dır.

LE3 ve LE4 örneklerinin DTA ve TGA eğrileri birbirlerine çok benzer olup üç ardışık endotermik pik görülür. Birinci endotermik pik yaklaşık 66 °C'de olup kil minerallerinin adsorbe suyun kaybı ile ilişkili olabilir. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı sırasıyla %4.7 ile %5.8 olarak tespit edilmiştir. Yaklaşık 300 °C sıcaklıkta ortaya çıkan ikinci endotermik zirve, kil yapısından hidroksil gruplarının kaybolmasından (kaolinitin dehidroksilasyonu) kaynaklanmaktadır. Üçüncü endotermik pik ise 706 °C civarında gözlenmektedir. Numunedeki karbonat (kalsit ve dolomit) ayrışmasına göre 750 °C'nin üzerinde başka bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Mineral ayrışma olası termal reaksiyonlarından sadece bir tanesi olan dekarbonasyon, geniş hacimli gaz üreten ve geniş tepkilere yol açan güçlü bir endotermik reaksiyondur [33],[34]. Tüm numunelerde önemli bir ekzotermik pik gözlenmemiştir. Bu örneklerdeki toplam kütle kaybı ise sırasıyla %23.55 ile 20.01'dir.



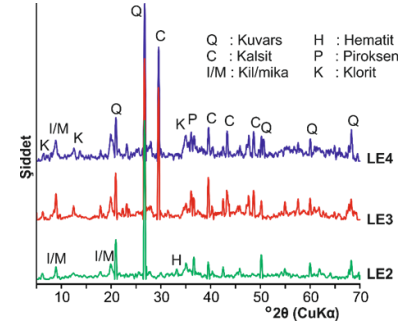
Şekil 6: Örneklerin DTA-TG eğrileri.

4.3 XRD analizleri

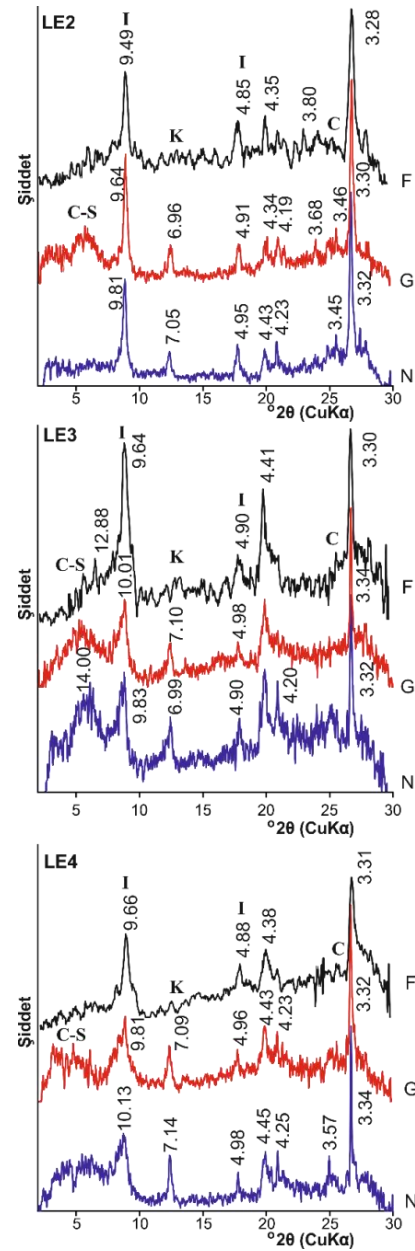
Örneklerinin mineralojik içerikleri, X-ışını kırınımı kullanılarak toz tüm kayaç ve kil fraksiyonu için (Şekil 7 ve Şekil 8) belirlenmiş ve mineralojik yüzde dağılımları ile Tablo 2'de verilmiştir.

Yapılan XRD tüm kaya analizleri sonucunda LE2 numaralı örnekte kil minerallerinin yanı sıra kuvars, klorit ve az oranda da hematit tespit edilmiştir. LE3 ve LE4 numaralı örnekler ise benzer mineralojik bileşimlerde olup kil mineralleri yanı sıra kuvars, kalsit ve piroksen içeriklerine sahip oldukları belirlenmiştir (Tablo 3; Şekil 7). İçeriklerinin değerlendirilmesi sonucunda LE2 numaralı örnekte daha yüksek oranda kuvars içeriğine sahip olduğu LE3 ve LE4 örneklerinde ise yüksek oranda kalsit ve piroksen içerdikleri belirlenmiştir. Tüm örneklerinin kil içeriklerinin ise yaklaşık eşit olduğu görülmektedir. TR2 numaralı örnekle karşılaştırıldıklarında ise

LE2 numaralı örneğin benzer mineralojide sadece daha az oranda kuvars içerdiği görülmüştür.



Şekil 7: Örneklerin XRD tüm kaya fraksiyonu.



Şekil 8: Örneklerin kil fraksiyonu X-ışınları difraktogramları (N: Havada kurutulmuş, G: Etilen glikol ile doyurulmuş, F: 550 °C'de fırınlanmış) (I: illit; K: Kaolinit; C: Klorit; C-S:Klorit-Simektit).

Tablo 2: Örneklerin mineralojik bileşimleri (C-S:Klorit-Simektit).

Örnek No	Tüm Kaya					<0.002 mm Fraksiyon				
	Kuvars	Kalsit	Piroksen	Klorit	Hematit	Kil	İllit	Simektit	Kaolin	C-S
TR2	57	2			10	31	8	0	1	21
LE2	33	1		12	5	49	36	0	6	7
LE3	18	14	12	15		42	22	0	7	12
LE4	18	12	14	12		44	24	0	10	10

Tablo 3: Örneklerin kimyasal bileşimleri.

Element	Birim	TR2	LE02	LE03	LE04
SiO ₂	%	65.09	52.00	40.12	44.46
TiO ₂	%	1.06	0.91	0.66	0.73
Al ₂ O ₃	%	13.87	19.17	12.71	13.95
Fe ₂ O ₃	%	5.72	7.65	5.46	6.15
MnO	%	0.07	0.11	0.07	0.07
MgO	%	1.38	1.58	3.61	3.75
CaO	%	2.90	1.20	16.45	13.16
Na ₂ O	%	0.54	0.53	0.56	0.50
K ₂ O	%	1.64	2.55	1.93	1.98
P ₂ O ₅	%	0.13	0.08	0.16	0.21
KK		7.4	14.20	17.70	14.80
Toplam		99.8	99.97	99.43	99.76
Cr	ppm	556.6	214.7	176.5	209.5
Ba	ppm	175.1	401.0	334.0	406.0
Rb	ppm	59.9	99.3	103.8	109.5
Sr	ppm	80.1	87.0	279.0	212.4
Y	ppm	26.8	32.8	22.4	25.8
Zr	ppm	565.0	367.5	255.6	250.8
Nb	ppm	16.1	20.9	18.4	20.8
Th	ppm	10.6	14.9	15.0	15.9
Ni	ppm	158.9	98.1	185.7	214.8
V	ppm	111.7	163.1	101.3	115.8
Hf	ppm	10.0	7.7	4.3	6.0
Pb	ppm	18.9	18.5	20.5	22.3
Ta	ppm	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,0
Co	ppm	29.5	27.1	22.7	41.6
U	ppm	< 0,5	< 1,0	1,1	0,4
W	ppm	2,2	5,1	2,6	4,0
Ga	ppm	12,2	22,5	15,7	15,7
Cu	ppm	21,4	33,7	22,7	28,2
Zn	ppm	47,8	74,3	94,5	104,1
Se	ppm	0,4	0,1	0,4	< 0,5
As	ppm	9,6	13,1	10,5	10,9
Ge	ppm	0,7	0,7	1,1	< 0,5
Sn	ppm	15,4	17,3	15,1	16,2
La	ppm	53,5	< 2,0	15,8	< 2,0
Nd	ppm	47,1	76,9	73,0	87,2
Hg	ppm	1	1,3	< 1,0	1,5

Kil fraksiyon analizleri sonucunda LE2 numaralı örnekte tespit edilen kil mineralleri fazla oranda illit ve daha az oranda klorit, kaolenit ve klorit-simektittir. İllit minerali normal, etilen glikollü ve fırınlanmış çekimlerinde 9.49 Å, 4.85 Å, 3.28 Å 'da oldukça şiddetli pik verdiği gözlenmiştir. TR2 numaralı örnekte de tespit edilen killerin büyük oranda illitten oluştuğu görülmektedir.

LE3 ve LE4 örnekleri benzer şekilde kil içeriklerine sahiptir. Bu killerde illit oranı LE2 örneğine göre daha az, kaolenit ve klorit-simektit içeriği ise daha fazla ve klorit içeriği ise birbirine yakın değerdedir. Daha az oranda gözlenen klorit mineralinin 7.05 Å, 4.35 Å ve 3.50 Å 'de normal, etilen glikollü ve fırınlanmış çekimlerde pik verdiği gözlenmiştir. Kaolenit minerali, normal çekimde 7.05 Å 'daki pik ile tanımlanmıştır. Buna göre %22-24 oranında illit, %12-15 oranında klorit, %7-10 oranında kaolenit ve %10-12 oranında da klorit-simektit içerdikleri belirlenmiştir (Şekil 8).

4.4 Kimyasal analizler

Üç farklı sahadan alınan örneklerin kimyasal bileşimleri XRF analizi ile incelenmiş ve sonuçları Tablo 3'te gösterilmektedir. Örnekler ana bileşenler olarak SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃, daha az oranda ise Na₂O, K₂O, MgO, CaO ve TiO₂ içermektedirler. Örnek LE2, yüksek oranda SiO₂ ve önemli miktarda Al₂O₃ içermektedir. LE3 ve LE4 benzer kimyasal bileşimlerine sahip olup esas olarak SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'den oluşmaktadır. Numune LE4, LE3'e kıyasla, bir miktar daha fazla SiO₂, Al₂O₃, MgO ve TiO₂ içermekte ve daha az oranda Na₂O ve CaO içermektedir.

LE3 ve LE4 yüksek karbonat ve ferromagnezyen mineral içeriklerini işaret eder şekilde önemli miktarda yüksek CaO ve MgO içeriklerine sahiptirler. Bu durumda bölgedeki karbonatça zengin birimlerden geldiği düşünülen yüksek kalsit içeriğiyle uyumlu görülmektedir. LE2 örneğinin nispeten düşük CaO

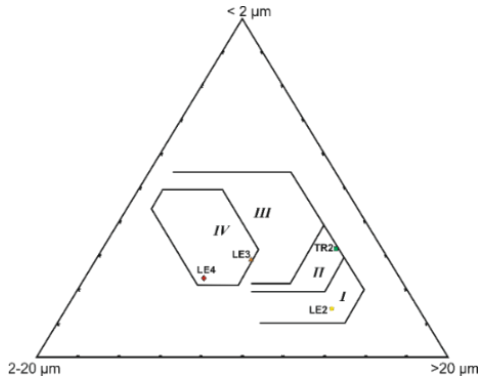
içeriği (%5'ten az), karbonatsız killerin bir göstergesidir [32]. Bu durum pişme sırasında anortitik plajiyoklasların oluşumunu sağlayabilir ve aynı zamanda ham tuğlanın büzülmesini önlemektedir [4]. Örnek LE2'deki yüksek oranda tespit edilen SiO₂ içeriği kuvars mineralinin bol olması ile ilişkilidir. Ayrıca, LE2'nin yüksek Al₂O₃ içeriği ise kil mineral miktarının, K₂O ile birlikte değerlendirildiğinde özellikle illitin diğer örneklerden daha yüksek oranda içerildiğini ifade eder. Örneklerin Fe₂O₃ içerikleri genel itibarıyla yüksek bulunmuştur. LE2'nin Fe₂O₃ içerikleri, LE3 ve LE4'den daha yüksektir. Bu durumda örnekte tespit edilen hematit mineralinin varlığı ile açıklanabilmektedir. Kızdırma kayıpları genel itibarıyla çok yüksektir. Örneklerin kızdırma kayıpları, kil mineralleri, hidroksitler ve organik madde varlığı ile ilişkilidir ve bu, termal analizle doğrulanmaktadır.

4.5 Endüstriyel kullanımı

Seramik killeri, özellikle demir oksit içeriklerine bağlı olarak, pişme sonrası renkleri temel alınarak açık renkli ve koyu renkli pişen killer olarak ayrılırlar [35]. Kilce zengin malzemenin Fe₂O₃ içeriğine göre yapılan sınıflamada, (1) >%5 Fe₂O₃ içerenler kırmızı pişen killer (red firing clays), (2) %1-5 Fe₂O₃ içerenler esmer yanan killer (tan-burning clays) ve (3) <%1 Fe₂O₃ içerenler ise beyaz pişen killer (white firing clay) olarak ayrılmaktadır. Ayrıca, bu sınıflamada içerdiği 63 µm'den büyük tane bileşenin olması ve içerdiği karbonat oranlarına göre alt sınıflara ayrılmaktadır. LE2 örneğimiz yüksek Fe₂O₃ içeriği ve az karbonat içeriğinden dolayı kırmızı killer (red clays) olarak, LE3 ve LE4 örnekleri ise yine yüksek Fe₂O₃ içeriği ve yüksek karbonat içeriklerinden (>%10) dolayı marnlı kil (marly clay) olarak sınıflandırılabilirler [35]. Benzer şekilde Semiz [12] tarafından incelenen TR2 örneği de kırmızı killer olarak sınıflandırılmıştır.

Killi malzemeler, yüksek demir içeriğinden dolayı ince seramik üretiminde kullanılamazlar [4]. Bununla birlikte, incelenen örnekler yapısal seramik ürünler için hammadde olarak düşünülebilir [1]. Ayrıca, bu killi malzemeler fırınlama sonrası renklerine göre Denizli Bölgesi'nden antik kentteki arkeolojik seramiklere benzerlik göstermektedir [12].

Çeşitli seramik uygulamaları için killi materyallerin uygunluğunu tane boyuna (<2 µm, 2-20 µm ve > 20 µm) göre değerlendirmek için geliştirilen Winkler's diyagramı üzerinde örnekler değerlendirilmiştir. Bu diyagramda kullanımı uygun alanlar (I) duvar için dolu/yaygın tuğlalar (II) dikey delikli/oluklu tuğla (III) çatı kiremiti/duvar tuğlası ve (IV) delikli ürünler (ince cidarlı ve delikli tuğla) olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 9).



Şekil 9: Örneklerin Winkler's üçgen diyagramına göre tane boyu sınıflaması.

LE2 numaralı örnek yaygın tuğlalar alanında kalmakta olup tuğla yapımı için uygun görülmektedir. TR2 örneği ise verilen değerlere göre LE2 örneğine yakın alandaki dikey delikli tuğla üretimi için uygun alanda görülmektedir [12]. LE3 ve LE4 örnekleri ise delikli ürünler alanında yer almakta olup endüstride kullanımları uygun olarak görülmektedir.

5 Sonuçlar ve öneriler

Pamukkale (Denizli) bölgesindeki killerin mineralojik, kimyasal, termal ve granülo-metrik incelemeleri, yapısal kil ürünleri için uygunluklarını değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Mineralojik çalışmalar, LE2 örneği için kuvars, az oranda kalsit ve hematit içerdikleri kil minerali olarak ise illit ve az oranda klorit, kaolinit ve klorit-simektit türü tabakalı killerin varlığını ve LE3 ve LE4 killerin ise benzer mineralojilerde olduğunu ve kuvars, kalsit ve piroksen ile kil minerali olarak illit, klorit, kaolinit ve klorit-simektit türü killeri içerdikleri tespit edilmiştir.

Bu killi malzemenin karakteristikleri, endüstriyel uygulamalar için bazı ön tahminlere olanak sağlamıştır. LE2 killeri nispeten düşük Al₂O₃ içerikleri ve yüksek K₂O ve CaO içerikleri sebebiyle seramik ve tuğla üretiminde kullanılabilirler. LE3 ve LE4 killeri ise Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içerikleri ve düşük K₂O, CaO içerikleri ile daha yüksek seramik pişme davranışına sahiptir. LE3 ve LE4 örneklerinin tane boyu ve kimyasal bileşimine göre ince cidarlı delikli tuğlaların üretimine uygun oldukları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra LE2 örneklerinin ise duvar için dolu/yaygın tuğla üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. LE3 ve LE4 örneklerinin kimyasal bileşimi ve tane boyu dağılımları yaygın tuğla üretimleri için uygun olmadığı fakat tane boyunda yapılacak bazı değişiklikler ve akışkan malzemelerin eklenmesi sonucunda daha geniş kullanım alanlarının olacağı düşünülmektedir.

Kil örneklerinin yüksek demir içeriğinden dolayı ince seramik üretiminde kullanılmaları pek uygun görünmemektedir. Ayrıca, incelenen killer yapısal seramik ürünler için hammadde olabilecekleri gibi antik seramik üretiminde de kullanılmış olabilirler. Antik seramik olarak kullanıldıklarının belirlenmesi için bölgedeki antik alanlardaki seramik örnekleri ile karşılaştırılmalarında fayda vardır.

6 Teşekkür

Yazar, araziden örneklerin alınmasında katkı sağlayan Uzman Mustafa Bilgin'e, laboratuvar deneylerinin yapımı sırasındaki desteklerinden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Sefer Beran ÇELİK (PAÜ), Mahir KUTANİS ve Hasan İŞMEN'e, DTA analizlerini gerçekleştiren Dr. Öğr. Üyesi Sevil SÖYLEYİCİ'ye, XRD-tüm kayaç ve kil fraksiyonu çekimlerini sağlayan Prof. Dr. Ömer BOZKAYA (PAÜ) ile çekimleri gerçekleştiren İrem Ganiz ve Ömer Faruk ÖZKAYA'ya, makaleyi değerlendiren ve katkıda bulunan Doç. Dr. Emel ABDİOĞLU YAZAR (KTÜ) ve dergi hakemlerine teşekkürlerini sunar.

7 Kaynaklar

- [1] Konta J. "Clay and man: clay raw materials in the service of man". *Applied Clay Science*, 10(4), 275-335, 1995.
- [2] Murray HH. "Applied clay mineralogy", *Developments in Clay Science* 2, Elsevier B.V. 180 p 2007.
- [3] Mohmoudi S, Srasra E, Zargouni F. "The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: Optimization of ceramic properties". *Applied Clay Science*, 42(1-2), 125-129, 2008.

- [4] Manoharan C, Sutharsan P, Dhanapandian S, Venkatachalapathy R. "Characteristics of some clay materials from Tamilnadu, India, and their possible ceramic uses". *Cerâmica*, 58 (347), 412-418, 2012.
- [5] Guggenheim S. In: Brady, J., Mogk, D.W., Perkins, D. (Eds.), *Teaching Mineralogy. A workbook published by the Mineralogical Society of America* (406 pp.), 1997.
- [6] Chang LLY. *Industrial Mineralogy; Materials, Processes, and Uses*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2002.
- [7] Kitouni S, Harabi A. "Sintering and mechanical properties of porcelain prepared from Algerian raw materials". *Cerâmica*, 57(344), 453-460, 2011.
- [8] Celik H. "Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry". *Applied Clay Science*, 50(2), 245-254, 2010.
- [9] Özkan İ, Çolak M, Oyman RE. "Characterization of waste clay from the Sardes (Salihli) placer gold mine and its utilization in floor-tile manufacture". *Applied Clay Science*. 49(4), 420-425, 2010.
- [10] Söylemez M, Demir A, Onar AF. "Pişme sıcaklığının tuğlanın bazı fiziksel özelliklerine etkileri". *CBÜ Fen Bilimleri Dergisi*. 7(2), 71-80, 2011.
- [11] Özkan İ. "Ceramic properties of a Turkish clay in the Aydın region". *Journal of Ceramic Processing Research*, 15(1), 44-47, 2014.
- [12] Semiz B. "Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia)". *Applied Clay Science*, 137, 83-93, 2017.
- [13] Heiri O, Lotter AF, Lemcke G. "Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results". *Journal of Paleolimnology*, 25(1), 101-110, 2001.
- [14] Brindley GW. "Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Monograph 5. Mineralogical Society, 411-438, London, 1980.
- [15] Yalçın H, Bozkaya Ö. "Alteration mineralogy and Geochemistry of the upper Cretaceous volcanics around Hekimhan (Malatya), central east Turkey: an example for the seawater-rock interaction". *Bulletin of Faculty of Engineering Cumhuriyet University, Earth Science*, 19(1), 81-99, 2002.
- [16] Moore DM, Reynolds RC. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford (332 pp), 1997.
- [17] Casagrande A. Classification and identification of soils. ASCE Transactions Paper No. 2351, 1947.
- [18] Okay Aİ. "Denizli'nin güneyinde Menderes masifi ve Likya naplarının jeolojisi". *Bulletin Mineral Research Exploration*, 109, 45-58, 1989.
- [19] Şimşek Ş. Denizli-Kızıldere-Tekkehamam-Tosunlar-Buldan-Yenice alanının jeolojisi ve jeotermal enerji olanakları. Mineral Res. Expl. Direct. Turkey (MTA), Scientific Report No: 7846, 85. Ankara, Turkey, 1984.
- [20] Sun S. Denizli-Uşak Arasının Jeolojisi ve Linyit Olanakları. General Directorate of Mineral Research and Exploration Institute of Turkey (MTA), Ankara, Scientific Report No: 9985, 92, 1990.
- [21] Alçiçek H, Varol B, Özkul M. "Sedimentary facies, depositional environments and palaeogeographic evolution of the Neogene Denizli Basin, SW Anatolia, Turkey". *Sedimentary Geology*, 202(4), 596-637, 2007.
- [22] Erten H, Sen S, Görmüş M. "Middle and late Miocene Cricetidae (Rodentia, Mammalia) from Denizli Basin (southwestern Turkey) and a new species of Megacricetodon". *Journal of Paleontology*, 88(3), 504-518, 2014.
- [23] Murray HH. "Traditional and new applications for kaolin, smectite, palygorskite: a general overview". *Applied Clay Science*, 17(5-6), 207-221, 2000.
- [24] Ekosse GE, Ngole V, Sendze Y, Ayonghe SN, "Environmental mineralogy of unconsolidated surface sediments associated with the 2001 landslides on volcanic cones, Mabeta New Layout, Limbe, Cameroon". *Global Journal of Environmental Studies*, 4(2), 11-122, 2005.
- [25] Diko ML, Ekosse GE, Ayonghe SN, Ntasin EB. "Physical characterization of clayey materials from tertiary volcanic cones in Limbe (Cameroon) for ceramic applications". *Applied Clay Science*, 51(3), 380-384, 2011.
- [26] Dondi M, Fabbri B, Laviano R. "Characteristics of the clays utilized in the brick industry in Apulia and Basilicata (Southern Italy)". *Mineral Petrologica Acta*, 35, 181-191, 1992.
- [27] Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G. *Handbook of clay science. Developments in Clay Science*, vol. 1. Elsevier Ltd., 2006.
- [28] Hajjaji W, Moussi B, Hachani M, Medhioub M, Lopez-Galindo A, Rocha F, Labrincha JA, Jamoussi F. "The potential use of Tithonian-Barremian detrital deposits from central Tunisia as raw materials for ceramic tiles and pigments". *Applied Clay Science*, 48(4), 552-560, 2010.
- [29] Ngun BK, Mohamad H, Sulaiman SK, Okada K, Ahmad ZA. "Some ceramic properties of clays from central Cambodia". *Applied Clay Science*, 53(1), 33-41, 2011.
- [30] Holtz RD, Kovacs WD. "An introduction to Geotechnical Engineering", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, 1981.
- [31] Casagrande A. "Plasticity chart for the classification of cohesive soils". *Transactions, American Society of Civil Engineers*, 113, 901, 1948.
- [32] Milheiro FAC, Freire MN, Silva AGP, Holanda JNF. "Densification behavior of a red firing Brazilian kaolinitic clay". *Ceramics International*, 31(5), 757-763, 2005.
- [33] Cultrone G, Sebastian E, Elerk K, De la Torre MJ, Cazalla O, Rodriguez-Navarro C. "Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks". *Journal of the European Ceramic Society*, 24(3), 547-56, 2004.
- [34] Meseguer S, Pardo F, Jordán MM, Sanfeliu T, González I. "Ceramic behavior of five Chilean clays which can be used in the manufacture of ceramic tile bodies". *Applied Clay Science*, 47(3-4), 372-377, 2010.
- [35] Dondi M, Raimondo M, Zanelli C. "Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification". *Applied Clay Science*, 96, 91-109, 2014.