

EMET-HİSARCIK (KÜTAHYA) BÖLGESİ KİLİNİN MİNERALojİK VE JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE KOLEMANİT ZENGİNLEŞTİRMESİNE ETKİSİ

Zehra Ebru SAYIN^{1*}, Tülay ALTAY² Hacer ŞENSÖZ³

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0003-1949-3127>

² Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0003-3526-6717>

³ Pamukkale Üniversitesi Kale Meslek Yüksek Okulu, Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Kale/Denizli, ORCID No : <https://orcid.org/0000-0002-2173-8974>

Anahtar Kelimeler	Öz
Bor, Lityum, Eti Maden, Kil, Saponit	<i>Çok karmaşık bir proses gerektirmeyen kolemanit zenginleştirme tesislerinden, üretim esnasında ve sonunda büyük potansiyel kaynak oluşturan kil içerikli atıklar çıkmaktadır. Bu çalışmada, Eti Maden Emet Bor İşletmesi Hisarcık kolemanit zenginleştirme tesisi katı atık killerinden alınan örneklerin kimyasal içerikleri incelenmiş ve mevcut kilin yapısal formülü tespit edilmiştir. 45 mikron tane boyutu altında kil içerikli atık %12,42 Mg ve 2352 ppm Li tenörüne sahiptir. Mg'ca zengin Li'lu bir simektit (saponit) olarak bilinen kilin su tutucu olma niteliği nedeniyle de kolemanit zenginleştirme prosesinde cevherden kilin uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Yapılan kil ayırma çalışması sonuçları değerlendirildiğinde, elde edilen saf kilin %46,82 SiO₂ ve %19,67 MgO tenörleri ile oldukça yüksek içeriğe sahip olmasının yanısıra 1776 ppm Sr, 3057 ppm As ve 2239 ppm Li tenörleri ile değeri daha da artmaktadır. Kil içerikli katı atığın saponit olması ve lityum içermesi endüstriyel kıymetini daha da arttırmaktadır. Kil içerikli katı atıkların, uygun strateji ve değerlendirme yöntemleriyle cevherden ayrılması ve ekonomiye kazandırılmasının önem taşıdığı belirlenmiştir.</i>

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES OF CLAY OF EMET-HİSARCIK (KÜTAHYA) REGION AND ITS EFFECTS ON COLEMANITE ENRICHMENT

Keywords	Abstract
Boron, Lithium, Eti Mine, Clay, Saponite	<i>Clay-containing wastes, which constitute a great potential resource, come out during and at the end of production from colemanite beneficiation plants, which do not require a very complex process. In this study, the chemical contents of the samples taken from the solid waste clays of the Eti Maden Emet Boron Operations Directorate Hisarcık colemanite beneficiation plant were examined and the structural formula of the existing clay was determined. Clay-containing waste under 45 micron grain size has 12.42% Mg and 2352 ppm Li grade. Due to the water-retaining nature of the clay known as a Mg-rich Li smectite (saponite), it makes it difficult to remove the clay from the ore in the colemanite beneficiation process. When the results of the clay separation study are evaluated, the pure clay obtained has a very high content with 46.82% SiO₂ and 19.67% MgO grades, and its value increases even more with 1776 ppm Sr, 3057 ppm As and 2239 ppm Li grades. The fact that the clay-containing solid waste is saponite and contains lithium further increases its industrial value. It has been determined that it is important to separate the clay-containing solid wastes from the ore with appropriate strategies and evaluation methods and to bring them into the economy.</i>

Araştırma Makalesi

Başvuru Tarihi

: 02.11.2022

Kabul Tarihi

: 28.04.2023

Research Article

Submission Date

: 02.11.2022

Accepted Date

: 28.04.2023

* Sorumlu yazar: zerkan@aku.edu.tr

<https://doi.org/10.31796/ogummf.1198338>



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Giriş

Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahip olan Türkiye'de bilinen bor yatakları; Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek'te olmakla birlikte (Türkiye'nin Yükselen Değeri: Bor, 2022), en yaygın rezervleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oluşturmaktadır. Bor mineralleri ile birlikte genellikle simektit kil mineralleri bulunmaktadır. Türkiye'deki bor havzaları içerik olarak incelendiğinde, borat yataklarındaki killerde % 0,17 ile % 0,58 tenör aralığında Li_2O olduğu ve bor yataklarında baskın olarak kil minerallerine bağlı (hektorit tipi simektitler) bulunduğu belirtilmiştir (Helvacı, 2018; Helvacı, Mordoğan, Çolak ve Gündoğan, 2004). Emet-Hisarçık kolemanit yatağında yapılan incelemede ise kil minerallerinin %60-90 oranında simektit (Li içerikli saponit) olduğu tespit edilmiştir (Çolak, 1995; Çolak, 1997). Çolak, Helvacı ve Maggetti (2000) çalışmalarında Hisarçık ve Espey simektitlerinin Li içerikli saponit olduğunu, Hisarçık bölgesinin % 0,56-0,58 Li_2O tenör aralığında bulunduğunu, Espey bölgesinin ise Li_2O değerinin % 0,24-0,60 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Killerin yanısıra içerikte kalsit ve dolomit gibi karbonatlar da bulunmaktadır. Bununla birlikte, lityumun alkali bir element olması doğada serbest olarak bulunmasını engellemektedir (Garrett, 2004). Genellikle iyonik bileşikler halinde yerleşmektedir (Krebs, 2006).

Killerin yüksek hızlı karıştırıcılar vasıtası ile cevherden ve birbirlerinden ayrılabilir özellikte olması nedeniyle birçok endüstri dalında kullanım alanı bulan bor cevherlerinden kil minerallerinin uzaklaştırılması yıkama-dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma yöntemi ile yapılmaktadır. Cevherin oluşumu ve zenginleştirme yöntemlerine bağlı olarak ortaya çıkan atıkların miktarı değişmektedir. İri boyutlarda bu yöntemler ile nispeten yüksek verimli bor konsantrasi elde edilirken, 3 mm altında bor verimi oldukça düşmektedir ve kil mineralleri bu grupta toplanarak atık barajlarına gönderilmektedir. Erkan, Akar ve Savaş (2004); Erkan, Akar ve Savaş (2003); Yazar (1973), çalışmalarında 3 mm altı baraj atıklarından borun geri kazanımında başlangıçta suda bekletme ve ardından yüksek hızlı mekanik karıştırıcıda kil açmanın gerekliliğine vurgu yapmışlardır.

Emet- Hisarçık konsantratör tesisinden zenginleştirme çalışmaları sırasında üç farklı çıkıştan atık ayrılmaktadır. Bu çıkışlar proses sırasına göre -25 mm kalibreli elek atığı, triyaj atığı ve yıkama ve sınıflandırma sonucu oluşan -3 mm boyutundaki baraj atığıdır. Bu atıkların içerisinde lityum, rubidyum ve sezyum elementlerinin varlığı çeşitli araştırmalarda incelenmiştir (Erdoğan, Aksu, Demirbaş ve Abalı, 1998; Helvacı ve diğ., 2004; Mordoğan ve Helvacı, 1994; Şensöz, Sayın, Savaş ve Erdoğan, 2021). Araştırmalarda atık barajlarının, katı atık stoklarının ve bundan sonra

oluşacak stokların teknik, ekonomik, çevresel yönden değerlendirilmesinin mümkün olduğu da belirtilmiştir. Bu çalışmalar ile, katı atıkların kil içeriği bakımından zengin oluşu nedeniyle kullanımının sağlanmasına yönelik çeşitli araştırmalarında yapılmakta olduğu bilinmektedir (Chanturiya, Minenko, Makarov, Suvorova ve Selivanova, 2018; Şensöz ve diğ., 2021; Zhoua, Zhoua, Wua, Petitd, Jianga, Xiaa, Lib ve Yua, 2019). Atıkların uygun şekilde depolanması ve kullanılması ile stoklamadan doğan sorunlar ve stoklama maliyeti azalacaktır. Atıkların kullanım alanlarının çeşitlendirilmesi ve ekonomiye katma değeri artırılarak verilmesinin yeni kazançlar sağlayacağı açıktır. Bu nedenle killerin içerik bakımından detaylı şekilde incelenmesi büyük önem arz etmektedir. İnce boyuttaki kilin özellikle kolemanitten uzaklaştırılması, kullanım alanlarının belirlenmesi ve zenginleştirme çalışmaları azdır. Bu amaçlarla belirlenen çalışma kapsamında, Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarçık bölgesi konsantratör tesisi kalibreli eleğinin -25 mm katı atığı incelenerek, kolemanit ile birlikte bulunan kil mineralleri, zenginleştirme prosesine etkisi ve kimyasal içerik bakımından nadir toprak elementlerinin özellikle de lityumun varlığı araştırılmıştır.

2. Materyal Yöntem

Hisarçık açık işletmesinden elde edilen ortalama % 28,50 B_2O_3 tenör değerine sahip tüvenan cevher, açık işletme yakınında bulunan Hisarçık konsantratör tesisinde zenginleştirilmektedir. Kil içeriği ileriki çalışmalarda kullanılmak üzere değerlendirildiğinden tesisten alınacak en uygun ve süreklilik sağlayacak mevkinin konsantratör girişinde yer alan kalibreli elekten geçerken ayrılan 25 mm tane boyutu altında kalan katı atık olacağı kanaatiyle kalibreli elek altında biriken stoktan tarama metoduyla numune alınmıştır. Bu katı atık numunesi %13,6 B_2O_3 içermektedir.

Atığın toplam kaya kimyasal analizi yapıldıktan sonra, yaş elek analizi yapılarak tane boyut dağılımına bağlı tenör değişimleri incelenmiştir. B_2O_3 analizi dışındaki tüm kimyasal analizler ACME Laboratuvarında (Kanada) 4 asit liçi ile ICP-ES/ICP MS cihazı ile MA270 analiz kodu kapsamında yaptırılmıştır. Numunenin B_2O_3 kimyasal analizleri ise Eti Maden Analiz Laboratuvarlarında standart analiz metodu ile tespit edilmiştir.

Atığın tüm kaya XRD mineralojik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesinde Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarında yaptırılmıştır. Analizlerin değerlendirilmesi sonucu kil mineral içeriği yüksek olan katı atığın kil ayrımı yapıldıktan sonra saf kil örnekleri üzerinde kil boyu mineralojik bileşimin belirlenmesi için kil çekimi (Normal, etilen glikollü ve 550°C de fırınlanmış)

yapılmıştır ($2\theta=2^{\circ}-30^{\circ}$). X-ışınları çözümlenmeleri Shimadzu 6000 model ve Bruker D8 Advance X-ışınları difraktometreleri kullanılarak, mineral tanımlamaları ise JCPDS (1993) kartları kullanılarak yapılmıştır.

Kil ayrımı yapıldıktan sonra numunenin kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla ana, iz ve nadir toprak element analizleri ACME Laboratuvarında (Kanada) CLYSP analiz kodu ile kil ayırma ve aseton ile yıkayarak elle toz haline getirme işleminin ardından 4 asit liçi ile ICP-ES/ICP MS cihazında MA270 analiz kodu ile yaptırılmıştır. Saf kil örneğinin kimyasal analizlerinden itibaren yapısal formülü hesaplanmıştır.

Seçilen örneklerin Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında LEO VP-1430 model taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri ile minerallerin morfolojileri ve minerallerin ilişkileri, kristal büyüklükleri belirlenmiştir. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analizleri yapılarak minerallerin yarı nicel kimyasal bileşimleri tespit edilmiştir. Örneklerin yüzey nemi uzaklaştırıldıktan sonra mineral görüntülerinin daha net olması amacıyla altın ile kaplatılmıştır. Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

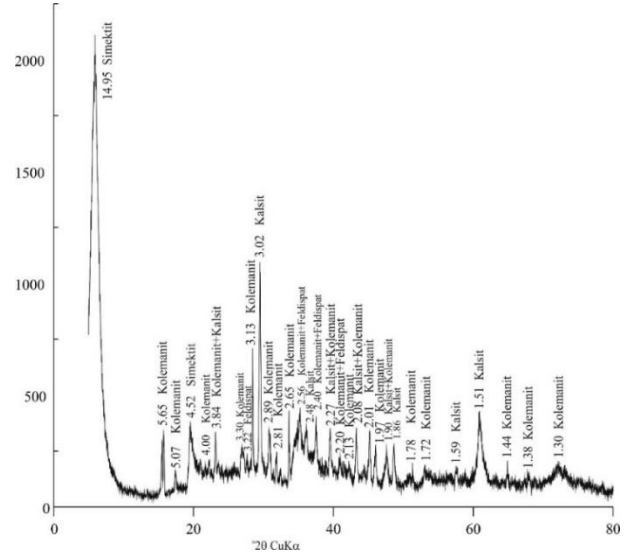
3. Bulgular

Tüm kaya XRD analizi sonucunda örneğin kolemanit ile önemli miktarda kalsit, simektit ve feldispat içerdiği belirlenmiştir (Şekil 1). Kolemanit mineralinin X-ışınları çalışmaları sonucu 3.13 \AA da karakteristik oldukça şiddetli ve kristalinitesi yüksek olan bir piki gözlenmiştir. Ayrıca kolemanit minerali için tipik olan diğer pikler 5.65 \AA , 5.07 \AA , 4.00 \AA , 3.84 \AA , 3.30 \AA , 2.89 \AA , 2.81 \AA , 2.65 \AA , 2.56 \AA , 2.40 \AA , 2.27 \AA , 2.20 \AA , 2.13 \AA , 2.08 \AA , 2.01 \AA , 1.97 \AA , 1.90 \AA , 1.78 \AA , 1.72 \AA , 1.44 \AA , 1.38 \AA ve 1.30 \AA daki pikleridir (Şekil 1). Belirtilen piklerin yanı sıra 3.02 \AA , 3.84 \AA , 2.48 \AA , 2.27 \AA , 2.08 \AA , 1.90 \AA , 1.86 \AA , 1.59 \AA ve 1.51 \AA da gelişen kalsit mineralinin tipik pikleri ile 3.22 \AA da feldispat mineraline ait pikler bu minerallerin tanımlanmasında kullanılmıştır. Simektit mineralinin 14.95 \AA ve 4.52 \AA da pikleri gözlenmiştir.

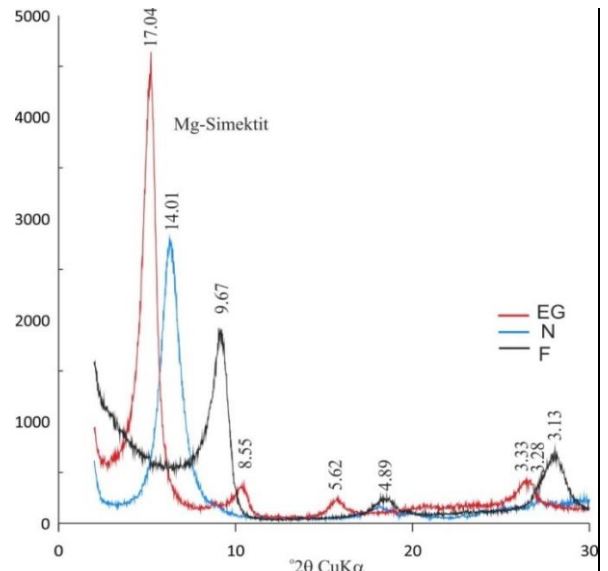
Örneğin kil boyu mineralojik analiz sonuçları incelendiğinde içeriğinin Mg simektit olduğu tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde simektitlerin normal çekimlerinde 14.01 \AA da, etilen glikollü çekimlerinde 17.04 \AA da, fırınlanmış çekimlerinde 9.67 \AA da pik verdiği gözlenmiştir (Şekil 2).

Yapılan ön çalışmalarda 4 mm tane boyutu üstünde numunenin %18'inin kaldığı ve bu kısmın %30 B_2O_3 tenörlü olduğu tespit edilmiştir (Şensöz ve diğ., 2021). Bor oksit değerinin yüksek ve değerlendirilebilir olması nedeniyle numune önce suda bekletilmiş ardından yaş elenerek 4 mm tane boyutu üstünde kalan malzeme, düşük tenörlü konsantre olarak ayrılmıştır. 4 mm tane boyutu altında kalan killi kısmın mekanik

karıştırıcıda açma/dağıtma çalışmaları ile devam edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında elenerek 4 mm tane boyutu altına geçen numunenin B_2O_3 tenörü %10 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen elek serisinde yaş elek analizine tabi tutularak elde edilen fraksiyonların içerikleri kimyasal analizler ile değerlendirilmiştir. Tablo 1'de 4 mm tane boyutu altına geçen malzemenin elek metal analizi verilmiştir.



Şekil 1. Örneğin Tüm Kaya X-ışınları Difraktogramı (Şensöz ve diğ., 2021)

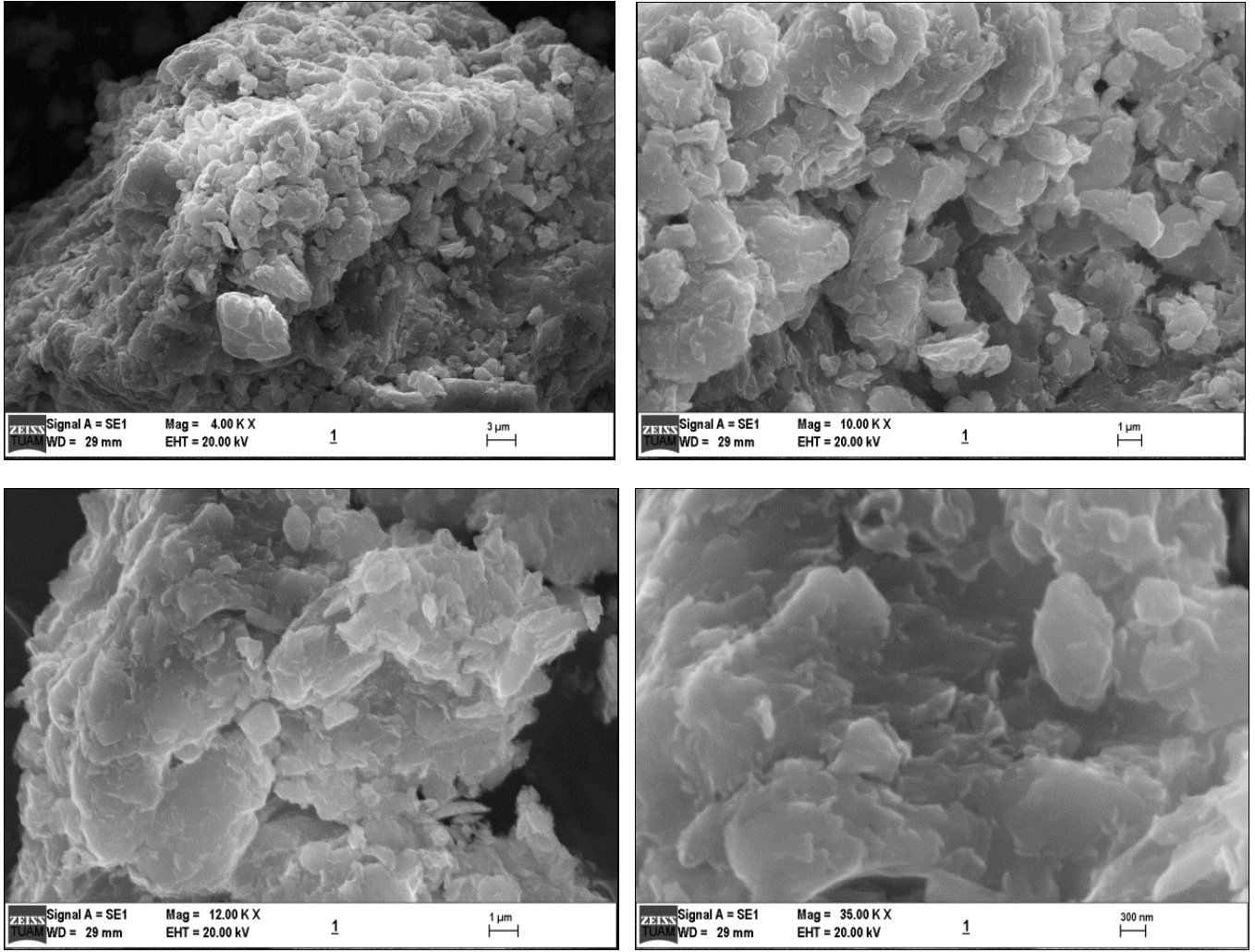


Şekil 2. Örneğin Kil Fraksiyonu X-ışınları Difraktogramı (EG: Etilen Glikollü, N: Normal, F: Fırınlanmış Çekim)

Kimyasal analizler incelendiğinde, numune içerisinde tane boyutu düştükçe lityum, rubidyum, toryum ve magnezyumun tenörlerinin arttığı tespit edilmiştir. Tesisten alınan işlem görmemiş katı atık kilden seçilen örneklerin morfolojisi ve dokusal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) incelenmiştir (Şekil 3).

Tablo 1. Numunenin Elek Metal Tablosu

Tane Fraksiyonu (mm)	Li ppm	Ni ppm	As ppm	Sr ppm	Rb ppm	Sb ppm	Fe %	Mg %	Ti %	Al %	Ca %	S %	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ag ppm	U ppm	Co ppm	Mn ppm	Th ppm
-4+2	257,2	<0,5	2.393	6.704	16,2	1,3	0,11	1,93	0,009	0,27	24,66	0,46	0,6	8,5	7,6	17	<0,5	1,7	<1	316	0,9
-2+1	344,6	3,1	3.653	6.507	29,9	1,6	0,22	2,46	0,022	0,48	22,99	0,52	<0,5	6,4	9,8	28	<0,5	1,8	<1	336	1,5
-1+0,5	1.097,8	7,2	3.517	5.217	57,3	3,6	0,49	6,65	0,045	0,99	14,43	0,52	0,9	11,6	16,9	45	<0,5	2,1	2	288	3,1
-0,5+0,212	1.914,9	9,5	3.128	3.137	63,6	4,7	0,59	10,45	0,049	1,19	7,88	0,45	0,7	10,5	19,0	46	<0,5	2,2	3	237	3,5
-0,212+0,125	1.767,4	9,9	4.559	3.562	66,9	4,6	0,59	9,46	0,050	1,21	8,90	0,51	0,9	8,4	20,5	56	<0,5	2,2	2	270	3,8
-0,125+0,063	1.661,9	8,7	6.373	3.847	73,6	5,2	0,61	9,02	0,050	1,31	8,97	0,60	1,2	7,9	24,2	72	<0,5	2,2	2	265	4,3
-0,063+0,045	2.181,8	14,9	4.037	2.135	111,4	5,9	0,88	11,65	0,077	1,78	5,32	0,52	1,7	11,8	38,5	129	<0,5	3,0	4	314	5,6
-0,045	2.352,4	13,8	3.362	1.884	116,6	5,8	0,87	12,42	0,077	1,83	4,64	0,50	1,3	10,6	34,8	118	<0,5	2,9	4	300	5,6
BM	1.825,9	18,5	4.095	3.392	81,7	5,20	0,64	9,78	0,055	1,29	8,63	0,55	1,2	8,3	24,9	49	<0,5	2,8	3	278	4,0
Tane Fraksiyonu (mm)	Cd ppm	Bi ppm	V ppm	P %	La ppm	Cr ppm	Ba ppm	Na %	K %	W ppm	Zr ppm	Ce ppm	Sn ppm	Y ppm	Nb ppm	Ta ppm	Be ppm	Sc ppm	Hf ppm	Se ppm	
-4+2	<0,5	<0,5	<10	0,01	2,1	4	140	0,08	0,17	1,6	1,7	<5	<0,5	1,7	0,6	<0,5	<5	1	<0,5	<5	
-2+1	<0,5	<0,5	<10	0,02	3,0	4	172	0,10	0,30	2,2	2,6	6	<0,5	2,6	0,9	<0,5	<5	1	<0,5	<5	
-1+0,5	<0,5	<0,5	15	0,03	4,4	7	199	0,09	0,43	3,4	7,9	8	0,6	3,0	2,1	<0,5	<5	1	<0,5	<5	
-0,5+0,212	<0,5	<0,5	20	0,03	4,3	8	95	0,10	0,45	3,3	11,8	8	0,9	2,6	2,7	<0,5	<5	3	<0,5	<5	
-0,212+0,125	<0,5	<0,5	18	0,04	5,0	10	139	0,12	0,60	4,0	10,7	10	0,7	3,0	2,6	<0,5	<5	1	<0,5	<5	
-0,125+0,063	<0,5	<0,5	21	0,05	7,2	9	176	0,12	0,75	3,9	11,3	13	0,9	3,2	2,5	<0,5	<5	<1	<0,5	<5	
-0,063+0,045	<0,5	0,5	27	0,05	6,9	24	163	0,21	0,97	5,1	15,5	13	2,0	3,6	3,9	<0,5	<5	3	0,5	<5	
-0,045	0,5	<0,5	32	0,05	7,2	12	143	0,20	0,98	5,4	15,1	13	1,7	3,8	4,1	<0,5	<5	2	0,5	<5	
BM	<0,5	<0,5	20	0,04	5,6	17	163	0,04	0,72	4,1	11,6	11	0,9	3,1	2,7	<0,5	<5	2	<0,5	<5	

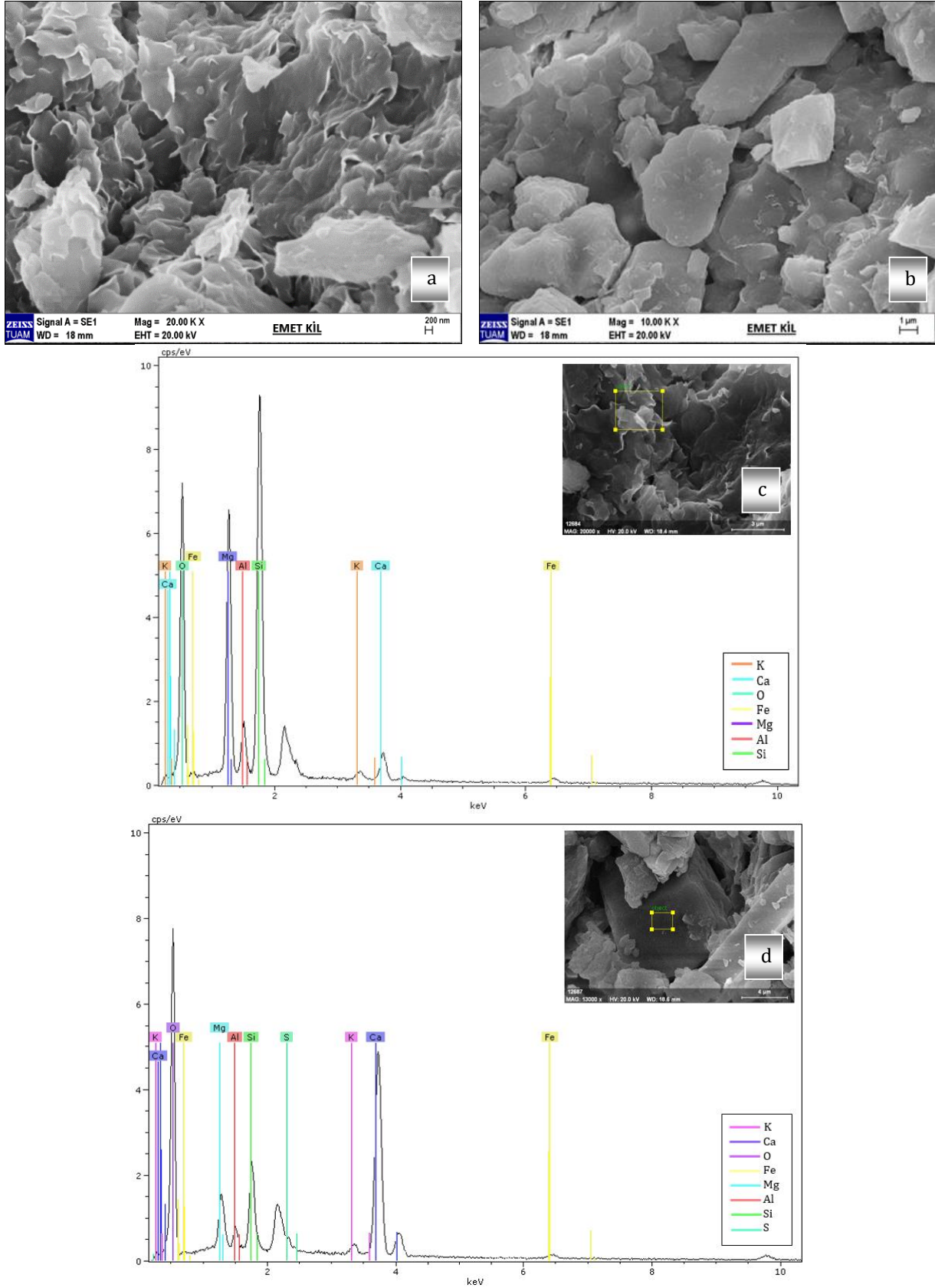


Şekil 3. Numunenin Genel SEM Görüntüleri

Şekil 4'de ise numunenin killeşme görüntüleri ve kristal haldeki kolemanit taneleri görülmektedir. Şekil 4a ve c'de mısır gevreği yapısı gösteren simektitler tespit edilmiştir. Yapılan EDS analizinde simektitin bileşiminde %63,13 SiO₂, %21,19 MgO, %8,81 Al₂O₃, %3,95 CaO, %1,99 Fe₂O₃ ve %0,93 K₂O tespit edilmiştir (Şekil 4c). Yapılan SEM incelemelerinde kolemanitlerin yarı özşekilli, özşekilli, yer yer özşekilsiz, prizmatik kristalleri tespit edilmiştir. Kristal büyüklükleri 0,5 µm ile 6 µm arasında değişmektedir. Kolemanitler de yer yer aşamalı olarak büyüme izleri gözlenmiştir (Şekil 4b ve 4d). Kolemanit üzerinde yapılan bölgesel EDS analizinde %40,84 CaO, %21,49 SiO₂, %17,43 SO₃, %16,40 MgO, %6,13 Al₂O₃, %2,4 Fe₂O₃ ve %1,48 K₂O tespit edilmiştir (Şekil 4d). Bu yarı nicel kimyasal analiz sonuçlarındaki farklılıklar etraftaki kristallerdeki saçınımlardan kaynaklanmaktadır.

Numunenin kil ayırma çalışması ile elde edilen saf kilin kimyasal analiz sonuçları Tablo 2'de, verilmiştir. Kil örneğinin analiz sonuçlarına göre Si ve Mg içeriğinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Sr, As ve Li

içeriğinin de yüksek olduğu tespit edilmiştir. Örnekte Rb, Ba ve Cs içeriğinin de yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Rb, Ba, Cs, Sr ve Li simektitin tabaka aralarında yer alabilir. Katyon değiştirme kapasitesi, tane boyu ve katyonların özelliğine göre; tek değerlikli katyonlarda Li<Na<K<Rb<Cs sırası, iki değerlikli katyonlarda ise Mg<Ca<Sr<Ba sırası ile artar. Örneğin Li içeriği 2239,4 ppm (%0,224) dir (Tablo 2). Lityum, simektitin tabaka arasına yerleşmiş veya Mg iyonunun yerine geçmiş olmalıdır. Tablo 3'de kil fraksiyonunun ana element bileşimleri ve yapısal formülü hesaplanarak verilmiştir. Tetraedrik süstitüsyon egemen olan kil örneği Mg'ca zengin Li'lu bir simektittir (saponit, Ca_{0,25}(Mg,Fe)₃((Si, Al)₄O₁₀)(OH)₂·nH₂O). Oktahedral tabaka boşlukları genellikle Mg ve daha az miktarda Fe, Al, Li ve Ti ile dengelenir. Tabaka yükü ise tabaka arasında bulunan Na, Ca ve K ile dengelenir. Toplam yük ise -0,84 dür. Saponit nispeten nadir bulunan bir simektit mineralidir. Çolak ve diğ. (2000) bölgede asidik kökenli volkanizma ürünü killerin Mg'ca zengin playa gölünde Mg'ca zengin killere dönüştüğünü söylemektedir.



Şekil 4. a) ve c) Mısır Gevreği Yapısı Gösteren Simektitin Elektron Mikroskop Görüntüsü, c) Ayrıca Simektitin EDS Analizi, b) ve d) Yarı Özşekilli, Özşekilli, Yer Yer Özşekilsiz, Prizmatik Kolemanitin Elektron Mikroskop Görüntüsü, d) Ayrıca kolemanitin EDS Analizi

Tablo 2. Kil Ayırma ile Elde Edilen Kilin Analiz Sonuçları (155,8 g/13,65 g saf kil)

İçerik	Miktar	İçerik	Miktar	İçerik	Miktar
K ₂ O, %	1,03	Ba, ppm	68,00	Se, ppm	<5,00
MgO, %	19,67	Sc, ppm	3,00	S, %	0,45
Fe ₂ O ₃ , %	1,32	Be, ppm	<1,00	Sn, ppm	1,50
Na ₂ O, %	0,04	Co, ppm	3,20	Mo, ppm	1,20
P ₂ O ₅ , %	0,11	Cs, ppm	360,10	Cu, ppm	10,80
SiO ₂ , %	46,82	Ga, ppm	4,20	Pb, ppm	29,50
TiO ₂ , %	0,12	Yb, ppm	0,39	Zn, ppm	38,00
Al ₂ O ₃ , %	3,43	W, ppm	6,10	Ag, ppm	<0,50
CaO, %	6,07	Zr, ppm	17,90	Ni, ppm	15,90
Toplam C, %	2,69	Y, ppm	3,80	Mn, ppm	263,00
Toplam S, %	0,44	La, ppm	6,70	As, ppm	3057,00
U, ppm	3,30	Ce, ppm	12,00	Cd, ppm	<0,50
V, ppm	26,00	Pr, ppm	1,31	Sb, ppm	5,70
Ta, ppm	0,30	Nd, ppm	4,90	Bi, ppm	<0,50
Th, ppm	5,70	Sm, ppm	0,85	Cr, ppm	11,00
Hf, ppm	0,50	Eu, ppm	0,19	Ti, %	0,07
Nb, ppm	4,20	Gd, ppm	0,82	Li, ppm	2239,40
Rb ppm	115,30	Tb, ppm	0,13	AZ, %	20,80
Sr, ppm	1776,00	Dy, ppm	0,72		
Lu, ppm	0,05	Ho, ppm	0,12		
Tm, ppm	0,06	Er, ppm	0,38	Toplam %	99,42

Tablo 3. Kil Fraksiyonunda Simektit Örneğinin Ana Oksit Bileşimleri ve Yapısal Formülü

	%	Tetraeder tabaka	
SiO ₂	46,82	Si ⁺⁴	3,72
MgO	19,67	Al ⁺³	0,28
CaO	6,07	Oktaeder tabaka	
Al ₂ O ₃	3,43	Mg ⁺²	2,33
Fe ₂ O ₃	1,32	Fe ⁺³	0,08
Na ₂ O	0,04	Li ⁺¹	0,07
K ₂ O	1,03	Al ⁺³	0,04
TiO ₂	0,12	Ti ⁺⁴	0,01
Li ₂ O ₃	0,22	Tabaka Arası	
AK	20,80	Ca ⁺²	0,52
Toplam	99,52	K ⁺¹	0,10
		Na ⁺¹	0,01
		Toplam Yük	
			-0,84

Formül; (Ca_{0.52}K_{0.1}Na_{0.01}) (Mg_{2.33}Fe_{0.08}Al_{0.04}Li_{0.07}Ti_{0.01}) (Si_{3.72}Al_{0.28}) O₁₀ (OH)₂, nH₂O

4. Tartışma

Atık kil incelendiğinde, başlıca gang mineralleri olarak, simektit grubu kil minerallerinin yanısıra kalsit ve feldspat minerallerinin bulunduğu belirlenmiştir. Örnek, kil fraksiyon analizi ile incelendiğinde ise kil içeriğinin Mg simektit (saponit) olduğu tespit

edilmiştir. Bununla birlikte saponitin, lityum içeren ve üretilen mineraller arasında yer aldığı bilinmektedir. Saponitçe zengin kilin modifikasyonunun ise minerallerin mevcut özelliklerini iyileştirdiği ve yeni fonksiyonel özellikler sağlayabildiği çeşitli araştırmalarda belirtilmektedir. Saponitin modifikasyonunda demir ve alüminyumun çözündürülerek ortamdan uzaklaştırılması sonucu yeni ürünler elde edilebilmektedir. Ayrıca, farklı malzemeler ile karışım haline getirilerek yeni özellikli malzemelerde elde edilebilmektedir (Spivak, Astrelın, Tolstopalova ve Atamaniuk, 2012; Vogels, Kloprogge ve Geus, 2005; Yanushevskaya, Dontsova, Aleksyuk, Vlasenko, Didenko ve Nypadymka, 2020).

Magnezyum simektit olan saponitler, magnezyum içeren volkanik kayaların ayrışma bölgesinde bulunan yaygın kil mineralleridir. Tane boyutunun <2 mikron olması, ayırt edici kristal yapısı, yüksek katyon değişim kapasitesi (80-120 me/100 g), yüksek şişme kapasitesi, yüksek özgül yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi gibi önemli özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerin yanısıra, yüksek viskozite değeri, su varlığında yüksek plastisite formuna geçmesi kurduğunda katılaşması kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir (Hover, Walter, Peacor ve Martini, 1999; Kumari ve Mohan, 2021; Murray, 2007; Polyakov ve Tarasevich, 2012; Shao ve Pinnavaia, 2010; Tarasevich, Poljakov, Ivanova ve

Trifonova, 2011; Vogels ve diğ., 2005). Saponit, kristalin yapıda, üç tabakalı (2:1) olduğundan genişleyen kafes yapısına sahiptir. Bu tabakalı killerin yük kaynaklarının büyük kısmı iyonik yer değişimi ile sağlanmaktadır ve simektitlerdeki iyonik yer değişimi alüminyum levhalarında gerçekleşmektedir. Böylece, kafes yapısından alüminyumun çıkması ve yerine magnezyumun yerleşmesi saponiti oluşturmaktadır (Chanturiya ve diğ., 2018; Kumari ve Mohan, 2021). Simektitte tabakalar arası O-O, O-kasyon, Van der Waals bağlarının bulunması ve bu bağlarında zayıf olması nedeniyle tabakalar arasında su alabilmektedir (Chanturiya ve diğ., 2018). Bu nedenler ile saponit, su ile temas ettiğinde, su tabakalar arası boşluğa girerek kil şişmesine neden olmaktadır. Kili oluşturan tanelerin yüzeylerinin su ile kaplanması (su/iyon adsorpsiyonu) ve kilin yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle kil suya maruz kaldığında kohezyon kuvvetinin etkinleşmesiyle yüksek plastiklik formuna dönüşmektedir. Saponit içerisinde bulunan katyonların iyon değiştirme mekanizmasının ise saponitin adsorpsiyon kapasitesine ciddi katkı sağladığı açıktır.

Simektit-su süspansiyonlarının araştırılması zordur. Genellikle, simektitler 0,5 µm boyutunda ince kristaller oluşturur. Düşük konsantrasyonlarda, süspansiyonlar hidrodinamik kuvvetler tarafından oluşturulan Newton özelliklerine sahipken, artan konsantrasyonlarda taneler arası etkileşimler Newton kanununa uymayan davranışı tetikler. Elektrostatik ve elektrokinetik özelliklerin neden olduğu bu etkileşimlerin çeşitliliği halen araştırılmaktadır. Saponitin, sulu süspansiyonlarda yüksek ve belirsiz elektrokinetik potansiyel değerlerine sahip olduğu bilinmesine rağmen, simektitler arasında en az çalışılanıdır (Chanturiya, Minenko, Suvorova, Pletneva ve Makarov, 2017). Belirtildiği üzere; higroskopik nem ve bunu kontrol eden adsorpsiyon kuvveti kilin plastik karakterine etki etmektedir. Böylece, bünyesine su aldığı anda plastik duruma geçen kil, kuruduğu zaman, sert bir kütle haline gelmektedir. Çalışmalarda suda bekletme ve mekanik karıştırıcıda yüksek devirde açma/dağıtma çalışmaları bu nedenler ile yapılmaktadır. Genellikle 0,001 mm (1 mikron) boyutundan küçük taneler koloidal olarak bilinmektedir. Koloidal özellik tanelerin hareket ve davranışını kontrol eden elektrik yükü ile yerçekimi kuvvetinin karşılaştırılması olarak tanımlanmaktadır. Yerçekimi kuvvetini karşılayacak derecede yüzeyinde elektrik yükü bulunan taneler, koloidal olarak nitelendirilmektedir ve bu neden ile koloidal taneler serbest taneleri birbirine bağlamakta ve içsel sürtünme artmaktadır. İçsel sürtünmesi artan taneler, daha kararlı bir hale gelmektedir. Bu durum zenginleştirme esnasında iri boyutta kolemanit tanelerinin kilden kolaylıkla yıkama dağıtmadan sonra ayrılmasını açıklarken ince boyutlara geçtiğinde bunu başaramadığından -3 mm boyutundaki kolemanit

taneleri ve kil mineralleri birlikte hareket etmektedir. Ayrıca, koloidal tanelerin yüzeyinde bulunan negatif elektrik yükü, birbirlerini ittiğinden su içinde düzensiz olarak hareket etmektedirler. Gelişmiş yaygın tabaka özelliği nedeniyle, saponit tanelerinin sulu ortamda oldukça kararlı olması, oluşan süspansiyonunda oldukça kararlı hale getirmekte olup, taneler yavaş çökme göstermektedir. Su ile temas ettiğinde kil mineralinin şişmesi (şişme indeksi değeri $I = 5 \text{ mL/2 g}$ 'a karşılık gelmektedir) ve zenginleştirme sonrası atık göletine gönderilen kil içerikli pülpün, doğal koşullar altında çökmesi uzun zaman alan jel benzeri bir kıvamda olmaktadır. Bu davranış ise özellikle ince boyutta zenginleştirmenin verimliliğini azaltmakla birlikte, atık göletinin erken dolmasına ve çevresel bozulmaya yol açabilmektedir. Zenginleştirme esnasında kilin bu yapısı nedeniyle ortaya çıkan olumsuzlukları giderecek aktif ajanlar üzerinde çalışılarak kilin baraj içerisinde çökmesi hızlandırılabilir. Bu amaçla kalsiyum alüminosilikat (CAS) reaktifi geliştirilmiştir. Kil mineral süspansiyonlarını kalınlaştırmakta, suyun %95 oranında arıtılmasını sağlamakta, büzücü özelliğinden dolayı baraj duvarlarına gelen yükü azaltmaktadır (Zubkova, Alexeev, Polyanskiy, Karapetyan, Kononchuk ve Reinmölller, 2021).

Cevher ve kil arasındaki etkileşimin değerlendirilmesi, kimyasal ve granülometrik bileşimlerinin tespit edilmesi, ardından saponit kilinin ikincil bir ürün olarak kullanılmasının incelendiği çalışmada, lityum içeriği de değerlendirilmiştir. Bu bağlamda 4 mm tane boyutu altında katı atık numunesinin ana element içeriğinde Li 1826 ppm iken kil ayırma ile 2239 ppm Li tenörüne çıkmıştır. % 9,78 Mg, % 8,63 Ca ve % 1,29 Al değerleri ise kil içeriğinin yüksek olduğunu ifade etmektedir. Katı atık numunesi kolemanit mineral içeriğinin daha öncede açıklandığı üzere belirgin miktarda olduğu tespit edilmiştir. Ancak 4 mm tane boyutu üstünün uzaklaştırılması ile %10 B₂O₃'ün altına düşmüştür. Sensöz ve diğ (2021) çalışmalarında 0,045 mm tane boyutu altına geçen malzemenin ağırlıkça %40, B₂O₃ tenörünün ise %1,57 olduğunu tespit etmişlerdir.

Analiz sonuçlarına göre Sr içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir. Sr'un konsantrasyonunun artması, kolemanit ve kalsit minerallerinde Ca iyonunun yerine yaygın olarak geçtiğini göstermektedir. Ayrıca Sr içeriğinin yüksek olması ortam tuzluluğuna işaret etmektedir (Rosell, Orti, Kasprzyk, Playa ve Peryt, 1998).

Kil örneğinin analiz sonuçlarına göre %46,82 SiO₂, % 19,67 MgO, %6,07 CaO, %3,43 Al₂O₃, %1,32 Fe₂O₃, %1,03 K₂O ve %0,04 Na₂O içermektedir. Si ve Mg içeriğinin de oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Analizlerde Sr, As ve Li elementlerinin de yüksek değerde olduğu değerlendirildiğinden, kazanımlarına yönelik çalışmaların yapılması önem arz etmektedir.

Saponitlerin kullanımı birçok endüstride önem taşımaktadır. Bir sorpsiyon malzemesi olarak kullanımı, kimyasal, zirai kimya, gıda ve tıbbi endüstrilerde oldukça yoğundur, bu konuda çeşitli araştırmalarda yapılmaktadır (Ağaoğlu, Yılmaz ve Demir, 2016; Spivak ve diğ., 2012; Yanushevska ve diğ., 2020). Eldeki doğal saponitin gerekli düzeyde modifikasyonu ile katma değeri yüksek ürüne dönüştürülmesi kuvvetle muhtemeldir.

5. Sonuçlar

Saponit, lityum içeren mineraller arasında yer almaktadır. Emet kolemanit zenginleştirme tesisi katı atığının incelendiği çalışmada, saponit kili ve bu kil içerisinde nadir toprak elementlerinden lityumun varlığı da değerlendirilmiştir. Katı atık içerisinde yer alan kolemanitin yaş eleme ile uzaklaştırılması ve ardından kil ayırma ile saponit kiline ulaşılması ve içerikte bulunan yaklaşık 2240 ppm Li'un önemine dikkat çekilmiştir. Saponit özellikleri incelendiğinde bu kıymetli kilin iki farklı amaç ile değerlendirilebileceği kanısına ulaşılmıştır. Kolemanit üretimi esnasında ikinci ürün olarak değerlendirilebileceği gibi, lityum üretiminin yapılması da söz konusudur. Lityum üretiminin günümüz üretim koşullarında nispeten maliyetli olması nedeniyle yeni kazanım yöntemlerinin araştırılmasının gerekliliği de önemle vurgulanmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 17.FEN.BİL.64 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Zehra Ebru SAYIN, çalışmanın tasarlanması, uygulanması, yorumlanması, bilgisayar ortamına aktarılması, makalenin oluşturulması; Tülay ALTAY, sonuçların hesaplanması ve yorumlanması, makalenin oluşturulması; Hacer ŞENSÖZ, numunenin alınması, hazırlanması ve deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

Ağaoğlu, Z., Yılmaz, K. ve Demir, Ö. F. (2016). Simektit ve vermikulitce zengin kurak alanlarda hububatta üre ve amonyumun üst gübre olarak kullanılması. *Çukurova Tarım Gıda Bilimleri Dergisi*, 31(3), 165-169 (Özel Sayı).

Chanturiya, V., Minenko, V., Suvorova, O., Pletneva, V. & Makarov, D. (2017). Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials. *Applied Clay Science*, 135, 199-205.

Chanturiya, V. A., Minenko, V. G., Makarov, D. V., Suvorova, O. V. & Selivanova E. A. (2018). Advanced techniques of saponite recovery from diamond processing plant water and areas of saponite application. *Minerals*, 8, 549. doi: <https://doi.org/10.3390/min8120549>

Çolak, M. (1995). The Emet and Kırka borate mines (Turkey) 1: mineralogy and chemistry of the clays, 2: ceramic applications of their tailing products. Unpubl. (PhD Thesis), University of Fribourg, Switzerland, 213.

Çolak, M. (1997). *Hisarcık-Emet kolemanit ocağı killeri*. 8. Ulusal Kil Sempozyumunda Sunulmuş Bildiri, Dumlupınar Üniversitesi Kütahya, 25-36.

Çolak, M., Helvacı, C. & Maggetti, M. (2000). Saponite from the Emet colemanite mines, Kütahya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 409-423.

Erdoğan, Y., Aksu, M., Demirbaş, A. & Abalı, Y. (1998). Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in CO₂-saturated water. *Resources, Conservation and Recycling*, 24(3-4), 275-283.

Erkan, Z E., Akar, A. ve Savaş, M. (2003). Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık baraj atıklarının değerlendirilebilirliğinin araştırılması. *Journal of Institute of Science and Technology of Balıkesir University*, 5(1):161-174.

Erkan, Z. E., Akar A. ve Savaş M., (2004). *Espey baraj atıklarının değerlendirilebilirliğinin araştırılması*. II. Bor Çalıştayı, 20.

Garrett, D. E. (2004). Handbook of lithium and natural calcium chloride. *Elsevier, Academic Press.*, 488.

Helvacı, C. (2018). *Lityum ve lityum minerallerinin kaynakları, yatakların dağılımı ve ekonomik önemi*. 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Bildiri Öz Kitabı, 265-266.

Helvacı, C., Mordoğan, H., Çolak, M. & Gündoğan İ. (2004). Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey. *International Geology Review*, 46(2), 177-190.

Hover, V. C., Walter, L. M., Peacor, D. R. & Martini, A. M. (1999). Mg-smectite authigenesis in a marine evaporative environment, Salina Ometepe, Baja California. *Clays and Clay Minerals*, 47, 252-268.

- JCPDS, (1993). *Mineral powder diffraction file databook, joint committee on powder diffraction standards*. Swarthmore, Pennsylvania, 781.
- Krebs, R. E. (2006). *The history and use of our Earth's chemical elements: a reference guide*. Greenwood Publishing Group, 422.
- Kumari, N. & Mohan, C. (2021). Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay and Clay Minerals*, 30. doi: <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>
- Mordoğan, H. ve Helvacı, C. (1994). Bor yataklarındaki killer ile bazı güncel göl sularındaki lityumun varlığı ve dağılımı. *Geosound Yerbilimleri*, 25, 185-195.
- Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Developments in Clay Science, 2, Amsterdam, Elsevier.
- Polyakov, V. E. & Tarasevich, Y. I. (2012). Ion exchange equilibria involving uncharged cations on saponite. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 34, 18-27.
- Rosell, I., Ortu', F., Kasprzyk, A., Playa, E. & Peryt, T. M. (1998), Strontium geochemistry of Miocene primary gypsum: Messinian of southeastern Spain and Sicily and Badenian of Poland, *Journal of Sedimentary Research*, 68, 63-79.
- Shao, H. & Pinnavaia, T. J. (2010). Synthesis and properties of nanoparticle forms saponite clay, cancrinite zeolite and phase mixtures there of. *Microporous Mesoporous Materials*, 133, 10-17.
- Spivak, V., Astrelin, I., Tolstopalova, N., & Atamaniuk, I. (2012). Ecological sorbent based on saponite mineral from ukrainian clay-field. *Chemistry & Chemical Technology/Chemical Technology* 6(4), 451-457.
- Şensöz, H., Sayın Z. E., Savaş, M. ve Erdoğan, Y. (2021). Emet bor üretim tesisleri atıklarının lityum içeriğinin incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 1460-1469.
- Tarasevich, J. I., Poljakov, V. E., Ivanova, Z. G., & Trifonova, M. Y. (2011). Composition, structure and thermal stability of exchangeable cations hydrates of saponite. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 33, 381-391.
- Türkiye'nin Yükselen değeri: Bor. (2022). Eti Maden. Erişim adresi: <https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>
- Vogels, R. J. M. J., Kloprogge, J. T., & Geus, J. W. (2005). Synthesis and characterization of saponite clays. *American Mineralogist*, 90, 931-944.
- Yanushevskaya, O. I., Dontsova, T. A., Aleksyk, A. I., Vlasenko, N. V., Didenko, O. Z. & Nypadymka, A. S. (2020). Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite. *Clays and Clay Minerals*, 68(5), 465-475.
- Yarar, B. (1973). *Düşük tenörlü kolemanit cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi*. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 3 Kongre TMMOB Maden Mühendisleri Odası Ankara 571 - 588.
- Zhoua, C. H., Zhoua, Q., Wua, Q. Q., Petitd, S., Jianga, X. C., Xiaa, S. T., Lib, C. S., & Yua, W. H. (2019). Modification hybridization and applications of saponite: an overview. *Applied Clay Science*, 168, 136-154.
- Zubkova, O., Alexeev, A., Polyanskiy, A., Karapetyan, K., Kononchuk, O. & Reinmüller, M. (2021). Complex processing of saponite waste from a diamond-mining enterprise. *Applied Science*, 11, 6615-6632. doi: <https://doi.org/10.3390/app11146615>