

TÜRKİYE HUNTİT VARLIĞI VE EKONOMİSİ

M. Bayram YÜCEL*

1. Tanımı ve Özellikleri

Huntit; bir kalsiyum magnezyum karbonat minerali olup, karbonatlar sınıfı altında dolomit grubu içerisinde yer almaktadır. Kimyasal formülü $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ olup, molekül ağırlığı 353,03 gr'dır (%15,88 CaO, %34,25 MgO ve %49,87 CO_2) (Çizelge 1).

Huntit, ilk kez 1943 yılında Faust tarafından Amerika Nevada Currant Creek'teki karbonatlı volkanik tüflerde bulunmuştur. Başlangıçta fiziksel görünüm itibariyle manyezit olarak düşünülmüş fakat alev testinin kalsiyum sonucunu vermesi nedeniyle detay çalışma yapılmıştır. Devam eden süreçte, 1948 yılında Currant Creek yataklarının mineralojisini ve petrolojisini çalışan Faust ve Callaghan tarafından manyezit ve dolomitin farklı bir oluşumu olarak düşünülmüştür. O dönemde manyezit ve dolomitin meteorik sularla tepkimesinden son ürün olarak ortaya çıktığı kabul edilmiştir. Nihayetinde 1950 yılında Dr.T.S.Lovering tarafından alınan bir örnekle yeni bir mineral olarak tanımlanmıştır. Huntit minerali; Amerikalı mineralog Walter Frederick Hunt (1882-1975)'in anısına sonradan isimlendirilmiştir (T.Faust, 1953).

Tarihsel süreçte, baskın beyaz renk özelliğinden dolayı kullanımını ortaya koymak için, antik Mısır resim ve figürlerindeki boyaların analizlerinde beyaz pigment içeriklerinin huntit olduğunun tespitine dair bir çalışmayı (Uda vd., 2000) örnek gösterebiliriz.

2. Endüstriyel Kullanımı

Alev geciktirici katkı hammaddesi konusunda çalışmalar öne çıkmakta olup; boya, plastik, polimer, özel lastik, ilaç vb. endüstriyel sektörlerde kullanılmaktadır.

Saf huntit 600 °C'de dekompoze olmaktadır (Kangal, 2004). Endotermik reaksiyon sonucu; ısıyı emer, alevi ve yüzey sıcaklıklarını azaltır.

Ayrıca her türlü duman ve yanabilir gazları seyreltir. Huntit-hidromanyezit; mineral esaslı alev geciktiriciler için magnezyum içeren bir kaynaktır. Yaklaşık 250°C'de su buharı ve karbondioksiti serbest bırakarak endotermik bozuşma başlar; kalsiyum ve magnezyum oksitli katı son ürün olarak sonuçlanır.

Çizelge 1- Huntit Mineralinin Özellikleri (Kangal, 2004).

Keşfeden	1943-Faust.
Fiziksel Görünüş	Manyezite benzer.
Fiziksel Özellik	Beyaz ve limon beyazı renk. Mohs sertliği 1-2, dağılgan bir mineraldir.
	Yoğunluğu 2.696 g/cm ³ (4 °C'de). Suda gözenekli hal alır.
	Soğuk asitlerde kolayca çözünür.
Optik Özellik	İnce kesitte renk vermemektedir.
Kimyasal Özellik	Formülü: $\text{Ca Mg}_3(\text{CO}_3)_4$, bileşimi itibariyle dolomit manyezit arasında, yapısında "Si, Fe, Sr, Ba, Ti, B, Al ve Mn" bulunabilir.
Jeolojik Özellik	Dolomit veya manyezit içeren kayaların yüzeysel ayrışması veya alterasyonu sonucu oluşmaktadır. Manyezit ve dolomit bileşikleri kadar duraylı değildir. Paleoseller, spaleotemler şeklinde yatakları. Huntit, hidromanyezit ve manyezit içeren yataklar Mg/Ca oranı 500'e varan göllerde çökeltmeler şeklindedir.

Karşılaştırmalı görülebilmesi için diğer mineral esaslı alev geciktiricilerin bozuşma sıcaklıkları çizelge 2'de verilmiştir.

Huntit-hidromanyezit vb. mineral esaslı ve çevreci alev geciktirici ürünlerin kullanım gereksinimlerinin önemini ortaya koyan bir örnek olarak, 2015 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde gerçekleşen 1.345.500 kayıtlı yangında; 3.280 sivil ölümü, 15.700 sivil yaralanması ve 14,3 milyar dolar maddi kayıp oluştuğunu vurgulamak yerinde olacaktır (NFPA.org 2017).

Kompozit malzemelerin termal stabilitesinin artırılmasına yönelik literatürde birçok teknolojik çalışma mevcuttur.

* Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara.

Çizelge 2- Alev Geciktirici Minerallerin Bozuşma Sıcaklıkları (Hewitt ve Hull, 2017).

Mineral	Kimyasal Formülü	Bozuşma Sıcaklığı(°C)
Alüminyum Hidroksit(ATH)	Al(OH) ₃	180-200
Magnezyum Hidroksit	Mg(OH) ₂	300-320
Kalsiyum Hidroksit	Ca(OH) ₂	430-450
Hidromanyezit	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O	220-240
Huntit	CaMg ₃ (CO ₃) ₄	400-420
Hidromanyezit-Huntit Karışımı(60:40)		220-240
Nesquehonite	MgCO ₃ .3H ₂ O	70-100
Magnezyum karbonat subhidrat	MgO.CO _{2(0,96)} .H ₂ O _(0,3)	340-350
Böhmit	AlO(OH)	340-350

2.1. UltraCarb

Huntit mineralinden endüstriyel ürün üretimi henüz Türkiye’de yapılmamaktadır. Ancak; “UltraCarb” (huntit-hidromanyezit levhası) olarak adlandırılan ürün işletmecisi firma tarafından İngiltere’de üretilmektedir.

Huntit-hidromanyezit hammadde içerikli üretilen UltraCarb; Polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorit (PVC) gibi polimerler ve kauçuklarda alev geciktirici dolgu malzemesi olarak kullanılan endüstriyel bir üründür. UltraCarb’ın alev geciktirici ve reolojik özelliklerine ek olarak, sahip olduğu yüksek parlaklık ve nötr beyazlık özelliği nedeniyle de, özellikle yüzey kaplama uygulamalarında titanyum oksit için ideal bir genişletici görevi gördüğü belirtilmektedir (LKAB Minerals, 2018; Likya Minerals Madencilik, 2018).

2.2. Portafill H5 (Fonksiyonel Doldurucu ve Genişletici)

Portafill H5, sulu ve solvent bazlı formülasyonlarda etkili bir reoloji modifikatörüdür. Değişik tiplerdeki yapıştırıcı ve dolgu macunlarında etkilidir. Eşsiz ince tanecik boyutu ve tabaka morfolojisi, oldukça parlak kombinasyon seviyelerinde mükemmel reoloji kontrolü sağlar. Yeterli yüzey işlemi, reçine sistemi ile optimum uyumluluk sağlayacaktır (Sibelco Hellas S.A., 2018).

2.3. Securoc C (Fonksiyonel Doldurucu ve Genişletici)

Alev ve duman geciktirici özelliklere sahip, hidromanyezitten elde edilen çok ince taneli ürün, tabakalı yapılar için bir dolgu malzemesidir. Aynı zamanda, halojen içeren polimerlerde, etkili bir asit süpürücü olarak çalışır. ATH’nin uygun olmadığı 200 °C’yi aşan işlem sıcaklığı gerektiren uygulamalarda kullanılır. PVC, kloropren tel ve kablo bileşiklerinde ve PVC/NBR köpüklerinde uygulama alanı bulmaktadır (Sibelco Hellas S.A., 2018).

3. Maden Yatakları ve Rezervleri

Türkiye’de Denizli/Çameli, Burdur/Salda ve Isparta/Eğirdir, Yunanistan’da Kozani Havzası, ABD’de Currant Creek önemli yataklardır. Ülkemizde çoğunlukla Denizli bölgesinde yer almaktadırlar. Çardak-Çameli bölgesinde işletilmekte olan Suçatı yatağı katmanlı tip bir çökel yataktır.

2016 MİGEM verilerine göre huntit, huntit-hidromanyezit ve huntit-hidromanyezit-manyezit cevherleşmeleri bazında yaklaşık 8 milyon ton görünür rezerv mevcuttur (Çizelge 3). Bu rezervin muhtemel ve mümkün potansiyeli de dikkate alındığında, 2010-2015 yıllarına ait ortalama 25.000 ton/yıl gerçekleşen huntit-hidromanyezit ham cevher ihracına karşın kaynakların yeterli olduğu mevcutta gözükmemektedir.

Çizelge 3-Türkiye Huntit Rezervleri (MİGEM, 2016).

Sahalar	Cevher	Rezerv(ton)
Burdur	Huntit	750.000
Denizli	Huntit	104.500
Denizli	Huntit	2.718.000
Denizli	Huntit-Hidromanyezit	2.746.000
Denizli	Huntit-Hidromanyezit-Manyezit	1.700.000
Toplam		8.018.500

4. Cevher Üretimi

Ülkemiz'de huntit-hidromanyezit ham cevherinin tamamına yakını Likya Minerals Madencilik Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi tarafından üretilmektedir (Şekil 1). Üretimi yapılan hammadde %65-70 hidromanyezit, %15-30 huntit ve %10-20 oranında dolomit ve manyezitten oluşmaktadır.

1997-2001 yıllarında 2.000 ton/yıl olan üretim, 2002-2004 yıllarında 4.000 ton/yıl, 2005 yılında ~6.000 ton/yıl olarak, 2010 yılından sonra ise ~25.000 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir (ÖİK Raporu 2006; MİGEM, 2017).

5. Türkiye Dış Ticareti ve Fiyat Gelişimi

Birleşmiş Milletler sektörel tasnifi olan ISIC Rev.3 (International Standard Industrial Classification, Third Revision) sınıflandırmasında, huntit minerali; C kategorisinin 14. bölümünde yer almaktadır.

Bu sektör için GTİP (Gümrük Tarife İstatistik ve Pozisyon) numarası henüz verilmediği için bu mineralin ihracında manyezit ve dolomite ait GTİP numarası (6815.91) kullanılmaktadır.

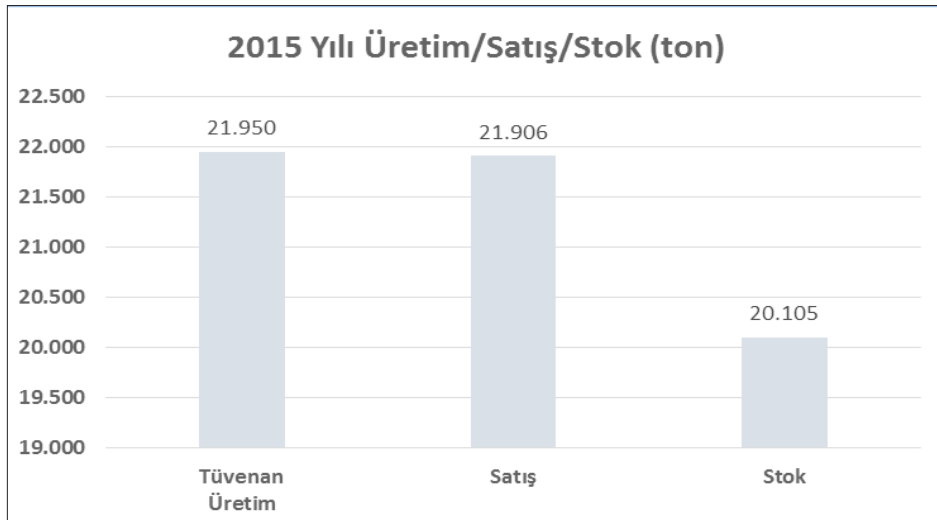
Türkiye huntit-hidromanyezit hammadde üretiminin tamamı ihraç edilmekte ve endüstride alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Birçok ülkeye satışı yapılan ürünün ana ithalatçısı İngiltere olup, Türkiye'nin huntit-hidromanyezit ithalatı bulunmamaktadır.

Huntit-hidromanyezit cevherinin fiyatı (FOB); 1997 yılında 40£/ton, 2005 yılında da 46£/ton olarak gerçekleşmiştir. 30 Aralık 2016 tarihi merkez bankası kuru(1 £=4,34 TL) baz alınıp; kur dönüşümü yapıldığında cevher satış fiyatının 2016 yılı için 38 £/ton olarak gerçekleştiği gözükmektedir (Şekil 2).

6. Dünyada Durum

Dünyadaki önemli huntit-hidromanyezit üreticileri; LKAB Minerals ve Sibelco Europa'dır. LKAB Minerals şirketi; Yunanistan'daki LKAB Minerals Greece ve Türkiye'deki Likya Minerals Madencilik Tic. Ltd. Şirketinden ithal ettiği huntit-hidromanyezit hammaddesini; Sibelco Europa ise, Yunanistan Sibelco Hellas'tan ithal ettiği huntit-hidromanyezit hammaddesini alev geciktirici (flame retardant) ürün olarak pazara sunmaktadır (Çizelge 4).

Yunanistan'daki magnezyum karbonatlar; Batı Makedonya'da Kozani-Aiani-Servia



Şekil 1-Huntit Ham Cevher Üretimi (MİGEM, 2016).

bölgesinin Neojen havzasında kalın horizonlar şeklinde bulunmaktadır. Cevherin ana mineralleri; huntit [$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$], hidromanyezit [$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{2,4}\cdot\text{H}_2\text{O}$] ve az miktarda dolomit, aragonit, kalsit, kil mineralleri, silika ve feldispattır.

Yunanistan'ın huntit rezervleri 4 milyon ton olarak belirtilmiştir (Tsirambides ve Flippidis, 2012).

İran'da ise; Güney Horasan'dan Afganistan'a kadar uzanan ofiyolit zonunda en büyük rezervin olduğu bilinmektedir. 1993 yılında 40.000 ton tahmini olmak üzere 1994 yılında da 65.000 ton ham huntit cevheri üretim değeri bilinmektedir (ÖİK Raporu, 2006). Günümüzdeki üretim değerleriyle ilgili veri elde edilememiş olup; Horasan ve Yezid eyaletlerinde işletmeler mevcuttur (National Geoscience Database of IRAN, 2017).

7. Alev Geciktirici Sektöründe Huntit-Hidromanyezit

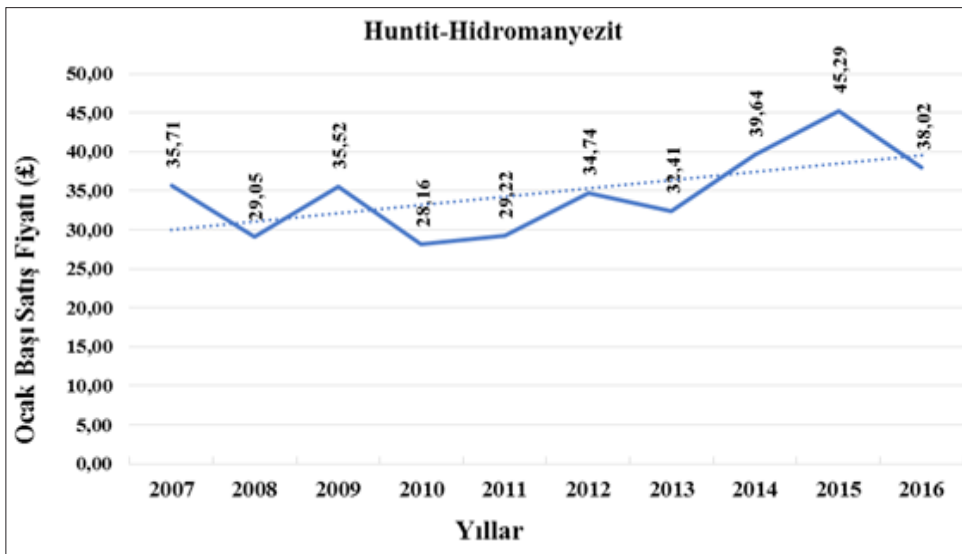
Alev geciktirici dolgu maddesi pazarında en önemli ürünler, alüminyum hidroksit, organofosfor, antimuanoksit ve bromlu kimyasallardır. Alüminyum hidroksit {alümina

trihidrat (ATH)} miktar bazında pazarın önemli kısmını oluşturmakta olup 1970'lerden bu yana kullanılmaktadır.

ATH'nin yanısıra mineral esaslı alev geciktirici katkı malzemesi olarak bilinen doğal brusit ve sentetik magnezyum hidroksit, endotermik ayrışma ile etkisiz gaz açığa çıkarırlar. Genel olarak bu tür ilaveler çevre dostu olarak kabul edilmektedirler. Bunun dışındaki halojen bazlı alev geciktiriciler aşındırıcı buhar ve duman üretmektedirler. Bu olumsuz yönleri nedeniyle plastik endüstrisinde halojen bazlı alev geciktiricilerin yerini 1980'lerin sonunda kullanılmaya başlanan mineral esaslı huntit-hidromanyezit gibi ürünler almaktadır (Kangal, 2004).

2016 yılı için alev geciktiricilerde global tüketiminin 2,25 milyon ton/yıl'dan fazla olduğu bilinmekte, %38'lik pay ile alüminyum hidroksit en büyük payı almaktadır. Halojen içerikli bromlu, klorlu kimyasallar ve birlikte yaygın olarak kullanılan antimuanoksidin toplam payı da %31'dir. Organofosfor %18'lik payı alırken, diğer alev geciktiriciler %13'lük paya sahiptir (Şekil 3).

Huntit-hidromanyezit ise %13'lük bu payın içerisinde yer almaktadır. Son yıllarda



Şekil 2- Huntit-Hidromanyezit Fiyat Gelişimi (MİGEM, 2016).

Çizelge 4- Yunanistan'ın Huntit Üretimi(ton) (USGS, 2013; European Comission, 2017).

Yıllar	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Huntit Üretimi (ham cevher)	16.370	19.600	10.650	16.350	23.800	24.200	15.200

devamlılığı olan halojensiz alev geciktiricilere yönelimin olması, huntit-hidromanyezit esaslı ürünlerin pazardan alacağı payın artmasını da beraberinde getirecektir.

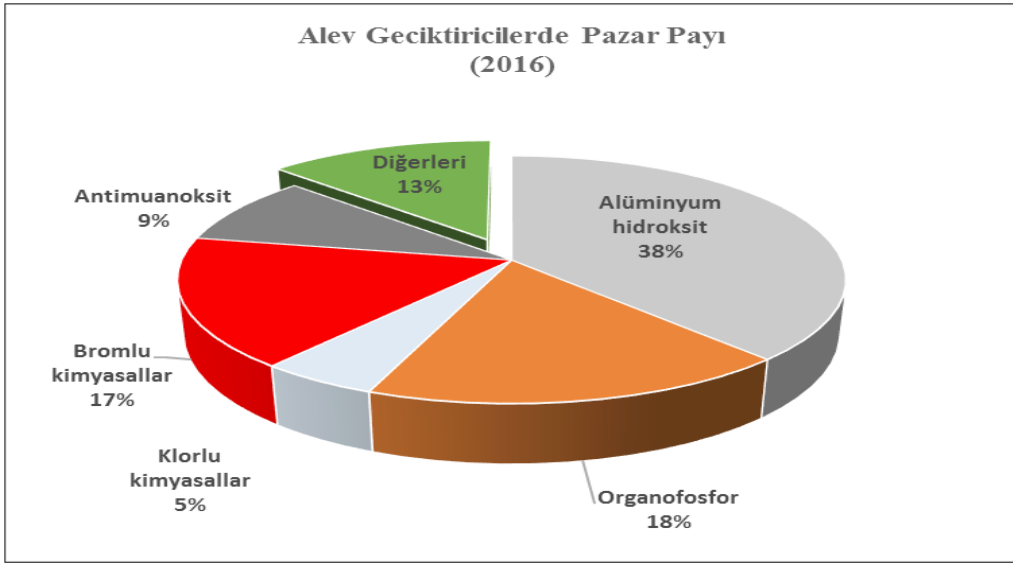
Alev geciktiricilerin %85'i plastiklerde, kalanı ise tekstil ve kauçuklarda kullanılmaktadır. 2016 yılında Asya ülkelerinin tüketimdeki payı %52'tir. %26'lık pay ile Çin'in tüketimdeki baskınlığı dikkate değer olup; Batı Avrupa, Kuzey Amerika, Japonya ve Çin'in tüketimde yaklaşık %77'lik bir payı temsil etmesi, pazar hedeflerinin de aynı ülkeler olması gerekliliğini ortaya koymaktadır (Şekil 4).

Elektronik sektöründe alev geciktiricilerin

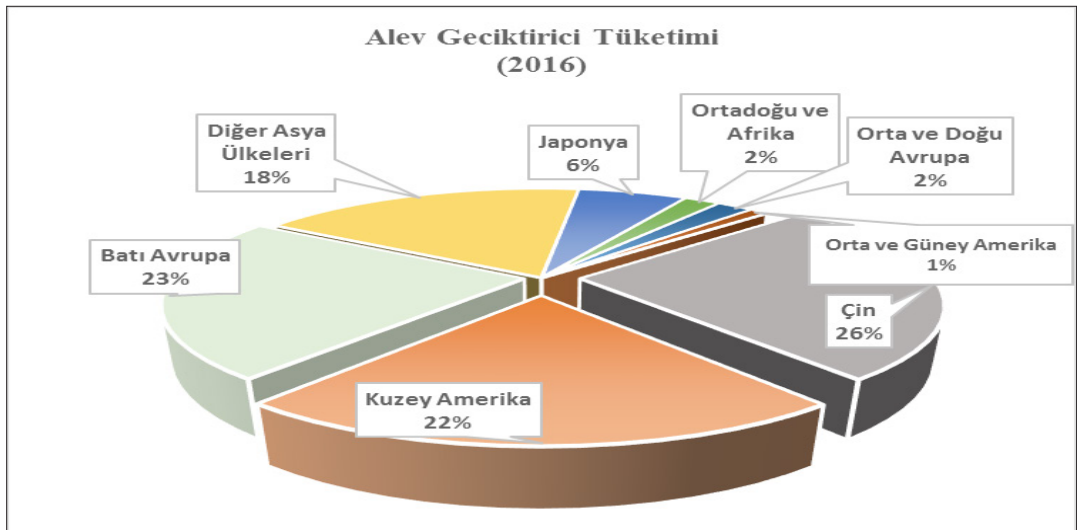
tüketimi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Sektörde 2021 yılına kadar yıllık %3,1 oranında büyüme gerçekleşeceği tahmin edilmektedir (Flameretardants-Online, 2018).

8. Değerlendirme

Her gün dünyanın birçok yerinde meydana gelen yangınlar birçok insanın ölümüne ve maddi kayıplara; ayrıca sanat eserleri gibi nadir ürünlerin de zarar görmesine neden olmaktadır. Yangınlar nedeniyle küresel GDP'nin (Gayri Safi Hasıla) %1'i oranında mali kayıplar oluştuğu tahmin edilmektedir. Batı Avrupa'da yangın kaynaklı ölüm oranlarının



Şekil 3- Küresel Pazarda Alev Geciktiricilerin Payları (Flameretardants-Online, 2018).



Şekil 4- Dünyada Alev Geciktiricilerin Tüketim Oranları (Flameretardants-Online, 2018).

2008-2010 yılları ortalamasına göre genelde 0,5-1,5/100.000 oranında; bazı Doğu Avrupa ülkelerinde ise bu oranın 5≥/100.000; Rusya'da ise 8/100.000 olarak gerçekleştiği istatistiki olarak bilinmektedir (Bulletin World Fire Statistics, 2014/29).

Bu nedenle; günlük yaşamda karşılaştığımız yangın risklerine karşı kullandığımız araç-gereçlerin yangına karşı iyi korunması gerekmektedir. Bu ürünlerin "yanabilirliği" en önemli dezavantajı olup, alev geciktiricilerin eklenmesi ile yangına karşı zararlar engellenebilmektedir. Gerek maddi kayıpların gerekse canlıların yaralanma ve ölümlerinin önüne geçebilmek için yaşamsal alanda kullandığımız ürünlere eklenen alev geciktiriciler giderek önem kazanmaktadır (ÖİK Raporu 2006).

Mineral esaslı alev geciktiriciler sınıfında teknik olarak iyi özellikler gösteren huntit-hidromanyezit; ATH ve magnezyum hidroksite göre biraz daha iyi performansa sahiptir. Huntit-hiromanyezit tek başına ya da diğer mineral bazlı alev geciktiriciler (ATH gibi) ile birlikte kombinasyon yapılarak PVC, halojensiz tel ve kablo uygulamalarında kullanılmaktadır. Plastiklerdeki mühendislik gelişmeleri de huntit-hidromanyezit mineralinin ticari uygulamalarda daha fazla kullanılabilirliğini artırabilecektir.

Halihazırda 2,25 milyon ton'un üzerinde her yıl tüketilen alev geciktiriciler; plastik sektöründe, elektronik cihazlarda, inşaat materyallerinde ve tekstilde kullanılmaktadır. Küresel ihtiyacın % 30'u inşaat sektöründe olup; sıklıkla EPS, XPS, PVC, PUR gibi yalıtım köpüklerinde; ayrıca kauçuklarda, boya ve vernik katkılarında kullanılmaktadır. Elektronik sektöründe ise; boardlarda, bilgisayarlarda, telekomünikasyon cihazlarında kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten poliamid, epoksi ve polikarbonat gibi mühendislik plastiklerinde yararlanılmaktadır. Diğer kullanıldığı sektörler ise tel, kablo ve otomotiv endüstrisidir (Ceresana, 2018).

2015 yılı için 6 milyar doların üzerinde pazar hacmi olan alev geciktiricilerin, yıllık %4,9 büyüme ile 2025 yılında 4 milyon ton miktar ve yaklaşık 12 milyar dolar değere ulaşacağı tahmin edilmektedir (Additives for Polymers 2017).

Küresel olarak ~6 milyar dolarlık pazar

hacminde; bromlu kimyasallar, organofosfor ve antimon oksit yaklaşık %78 değere sahiptir. %6 klorlu bileşikler, %7 ile alüminyumtrihidrat (ATH) daha küçük pay alarak yer almaktadır. Yaklaşık %9 payda ise diğer alev geciktiriciler yer almaktadır (Roskill 2015). Huntit-hiromanyezitin henüz yüksek bir pazar payı oluşmuş değildir. Halojen içerikli ürünlerin çevre duyarlılığı nedeniyle kullanımının önümüzdeki süreçte azalacağı öngörülmekte olup, buna dayalı olarak huntit-hidromanyezitin alacağı pazar payı da artabilecektir. Huntit-hidromanyezitin 2007-2016 yılları arası ocak başı ortalama 35 £/ton olan ham cevher satış fiyatı, katma değeri yüksek ürün üretim gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Huntit-hidromanyezit'in Türkiye ve Yunanistan'da işletilebilir maden işletmeleri olması ve alev geciktiricilerin küresel tüketiminde %25'lik pay ile yer alan Avrupa pazarına yakınlığı avantaj olarak değerlendirilebilir. Alev geciktirici pazarından Ar-Ge kapsamında nitelikli ürünler eldesi ile değer bazında yüksek pay alma stratejisi yerinde olacaktır.

9. Değerlenen Belgeler

Additives for Polymers. January 2017: 10-11. Global flame retardant market projected to reach US\$11.96 billion by 2025.

Ceresana. <https://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/flame-retardants/ceresana-market-study-flame-retardants> 2018.

European Commission. <http://europa.eu/> 2017.

Faust, G. T. 1953. Huntite, CaMg3(CO3). A New Mineral, American Mineralogist, 4-23.

Flameretardants-Online. <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market> 2018.

Hewitt, F., Hull, T. 2017. Mineral Filler Fire Retardants. 329-354.

Kangal, O. 2004. Göller Bölgesi Huntit Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Alev Geciktirici Hammadde Üretimine Yönelik Kullanılması. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Likya Minerals Madencilik. www.lkabminerals.com 2017.

LKAB Minerals. www.lkabminerals.com 2018.

MİGEM 2016. MİGEM. Ankara.

MİGEM 2017. MİGEM. Ankara.

- National Geoscience Database of IRAN. <http://www.ngdir.ir/MiningInfo/MineMinerals.asp> 2017.
- NFPA.org. National Fire Protection Association: www.nfpa.org 2017
- ÖK Raporu. 2006. Madencilik Endüstriyel Hammaddeler Alt Grubu Özel İhtisas Komisyon Raporu. Ankara.
- PINFA 2017, Ekim. Flame Retardants in Electric and Elektronik Applications.
- Roskill. <https://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/8449/a01D000000X0j5MMAR/Presentation 2015>
- Sibelco Hellas S.A. www.sibelcohellas.gr 2018.
- The Geneva Association. Bulletin World Fire Statistics, Nisan 2014/29: 1-18.
- Tsirambides, A., Flippidis, A. 2012. Energy Mineral Resources of Greece. www.researchgate.net/publication/281554998 2012.
- Uda, M., Sassa, S., Taniguchi, K., Nomura, S., Yoshimura, S., Kondo, J., Iskander, N., Zaghoul, B. 2000. Touch-free in situ investigation of ancient Egyption pigments. Springer-Verlag, 260-263.
- USGS. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/2013/myb3-2013-gr.pdf> 2013.