

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde belirlenen yeni kaolen sahaları

Aytaç TULUKÇU¹, Ümit AYDIN²,
Hamdi KIRBAŞ³, Mehmet YILMAZ³,
Kubilay TEMİZER³, Burak ARSEVEN³ ve
Güneş Can KARACA³

ÖZ

Başta seramik sanayinin ana hammaddelerinden biri olan kaolenin en önemli minerali kaolinit olup, alüminyum hidrosilikat bileşimli bir kil mineralidir. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibarıyla, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolenler oluşmaktadır.

Sektörde sıkça kullanılan hem beyazlığı hem de kuru bağlama dayanımı ile dikkati çeken Ukrayna killerinin tedarikinde son dönemdeki Ukrayna- Rusya savaşı nedeni ile aksamalar olmaktadır.

Ülkemizde % 15-37 Al₂O₃ tenörlü 89 milyon ton kaolen potansiyeli vardır. İmpürite sorunları nedeni ile işletilebilir iyi kaliteli seramik kaoleni rezervi 35 milyon tondur. Ülkemizde kaolen rezervleri çok değilse de seramik ve çimento sektörlerindeki gelişmelere paralel olarak yapılan üretimler göz önüne alındığında yeni yatakların bulunması gerekmektedir.

1. Giriş

MTA Maden Etüt ve Arama Dairesinin 2017-2022 yıllarında Doğu Karadeniz'de yürütmüş olduğu projeler kapsamında metalik maden çalışmaları yapılırken ilk defa 2 farklı ilde iki farklı kaolenleşme tespit edilmiş ve % 25'den fazla Al₂O₃ içeren bu kaolenlerin, MTA adına buluculukları alınmıştır.

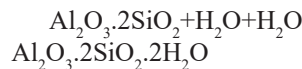
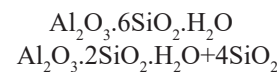
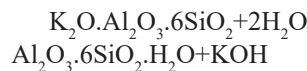
Bayburt-Merkez-Darıca sahasında, ortalama % 25,02 Al₂O₃ içeren yaklaşık 6,3 milyon ton, Artvin-Merkez-Erenler ruhsat sahasında ortalama % 25,32 Al₂O₃ içeren yaklaşık 4,9 milyon ton kaolen kaynağı tespit edilmiştir. Ancak, henüz tam teknolojik çalışmaları tamamlanamamıştır.

Seramik sektörünün kaolen açısından darboğazda olduğu bu dönemde tespit edilen iki farklı kaolen kaynağının, MTA tarafından tam teknolojik çalışmaları yapılarak kullanım alanlarının geliştirilerek sektöre sunulması gerekmektedir.

Kaolen, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolinit [Al₂Si₂O₅(OH)₄] olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloisiddir. Kaolinit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir.

Literatürde çoğunlukla, Kaolen ve kil aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır. Kaolen, beyaz, plastik, yumuşak kil türü olup, çok küçük tane boyutu (2µm) ile temsil edilir. Kaolenin yoğunluğu 2,62 gr/cm³ ve sertliği 1,5-2 arasındadır. Kalsine edilmiş kaolenin yoğunluğu ise 2,63 gr/cm³, sertliği 6-8 arasında olup kırılma indisi 1.62'dir. İdeal bileşiminde % 46,5 SiO₂; % 39,5 Al₂O₃ ve % 14,0 H₂O bulunmaktadır. Ancak, temel yapıcı eleman olan alüminyumun azalması halinde, bileşime az oranlarda demir, kükürt ve potasyum girer. Potasyum varlığı (K₂O) bir miktar alünit içerdiğini gösterir, bu da ısı işlemde ateş kaybının artmasına neden olduğu için istenmeyen bir durumdur. Kaolen 200 °C'de higroskopik suyunu kaybeder, 1000 °C'de ise mullit (3Al₂O₃.2SiO₂) ve silise (SiO₂) dönüşür.

Kaolen terimi altında çeşitli genetik modellerle oluşmuş kaolen türleri ve kaolinitik killer yer almaktadır. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibarıyla, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolenler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al₂O₃ içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaolinitini oluşur.



Kaolinit

Bu oluşum modeline göre altere olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu Kaolinit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp,

¹ Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Orta Anadolu II. Bölge Müdürlüğü, Konya

² Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Doğu Akdeniz Bölge Müdürlüğü, Adana

³ Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Ankara

taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu Kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur. Bu birliktelik literatürde kavram kargaşası yaratmakta olup, bunu verilen sınıflamalarda görmek mümkündür.

Kaolen; başta granit ve diğer magmatik/volkanik kayaların yerlerinde bozunmaları sonucu oluşan ve ana minerali Kaolinit olan bir kil grubudur. İlk defa Çin'in Jiangxi bölgesinde, M.Ö. 3000 yıllarında "Kau-Ling" isimli bir Çinli tarafından bulunmuş ve ismi kayaç adı olarak verilmiştir.

Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolenleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S , CaO , MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta ya da suların tesiri sonucunda çeşitli bileşenlere dönüşmektedir. Silikanın (SiO_2) orijinal kayaç bünyesinde belirli bir kısmı Al_2O_3 ile birleşerek kaoliniti meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır.

Kaolenleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında, silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde; demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılmayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolenleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin, bünyeden yoğun olarak atılması halinde, kaliteli kaolen cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolenler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden; süzülebilir kaolen niteliği kazanmaktadır.

Fe_2O_3 : Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolen içinde olmaması istenilen en önemli kriterlerden birisidir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolenleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır.

Alkaliler ve Al_2O_3 : $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, kaolen oluşumunda feldspatların bozunması sonucunda kaolenleşme olmaktadır. Feldspat $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ (Potasyum) ve $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K_2O ve/veya Na_2O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolenleşmeyi belirleyen Al_2O_3 oranı da o kadar artacaktır.

İdeal Kaolen Bileşimi: $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ olup kaolinitte;

SiO_2 (Silika)	% 46.54
Al_2O_3 (Alüminyum Oksit)	% 39.50

H_2O (Su)	% 13,96
% 100,00	

Kaolen içindeki Al_2O_3 haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al_2O_3 oranının idealden (%39,50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması anlamına gelmektedir.

SO_3 (Kükürt) ve Alunit: Kaolenleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementer S varsa; H_2SO_4 (Sülfürik Asit) oluşacaktır. Kaolenleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K_2O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılmamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda çözünür halde bulunan;

$\text{Al}_2\text{O}_3.2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 'den çözülen Al^{+3} , suda çözünen $\text{Si}(\text{OH})_4$ ile birleşerek kaoliniti oluşturur. Ortama K geldiği zaman K mevcut $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile birleşerek alunit $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2.12\text{H}_2\text{O}$ 'yu oluşturacaktır. Bu nedenle kaolenin bileşiminde alunit varsa K_2O oranı ile SO_3 'den dolayı ateş zayıyatı yüksek çıkmaktadır.

FeS_2 (Pirit): Kaolenleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucunda bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolenleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) görülmektedir.

Ortamda K atılımı olması halinde SO_4 'ün belirli kısmı kalacağı için kaolenlerde alunit olması (maksimum %0,5'e kadar SO_4) normal sayılmakta olup, SO_4 'ün tamamının ortamdan atılmadığını göstermektedir.

Kaolenler seramik ve kağıt sanayilerinin en önemli hammaddesidir. Ayrıca, kaolenler kristalleşme derecesine, parlaklığına, beyazlığına, örtücülüğüne, film dayanımına, viskozitesine ve tane şekline göre (bu özellik düzgünlüğü, optik ve reolojik özellikleri kontrol eder) sanayide çeşitli alanlarda değerlendirilir. Özellikle halloysitler, doğada kaolenlere nazaran az bulunur ve seramik sanayinde özellikle sır malzemesi olarak kullanılır. Türkiye'de kullanılan kaolenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli ürün standartları reçeteler (seramik fabrikalarının kendi seramik ürününe göre hazırlamış olduğu, alüminyum, demir, titan, kükürt gibi önemli kimyasal bileşimlerdeki farklılıklar) halinde kullanıcılar tarafından hazırlanmıştır ve bu standartlar hemen hemen dünyadaki kullanıcıların standartlarına benzerdir. Kaolenin kağıt, porselen, sıhhi tesisat gibi kullanım alanlarında beyazlık, serbest silis, aşındırıcılık gibi bazı fiziksel parametreleri, kimyasal

bileşimleri kadar önemli olmaktadır. Kaolenin kullanım alanları, işlevleri ve bazı temel özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Kaoleni kaliteli yapan en önemli unsur onun Al_2O_3 yüzdesi, beyaz rengi ve demir içeriğinin olmayışı ya da çok çok az oluşudur.

Çizelge 1- Kaolenlerin Kullanım Alanları.

Kullanım Alanı	Başlıca Özellikleri
Kağıt Sanayi	% 90-100 saf kaolinit minerali aranırken, kesinlikle kuvars minerali içermemesine dikkat edilmelidir. Ayrıca, parlaklık en az % 85, tane boyutu % 80 < 2µm ve Brookfield viskozitesi < 7.000 cps olmalıdır.
Seramik Sanayi	Genellikle % 75-80 kaolinit minerali içeren kaolenler tercih edilir. Pişme rengi, viskozitesi, sürtünmeye dayanıklılığı, Fe_2O_3 ve TiO_2 oranlarının çok düşük olması ve % 83-91 oranında parlaklık istenir.
Boya Sanayi	Su bazlı iç ve dış cephe boyalarında ve yağ esaslı, özellikle sanayi boyalarında titanyum oksit (anorganik pigment), öğütülmüş kalsit tozu ve talk ile birlikte kaolen kullanılır. Su bazlı iç cephe plastik ve lateks boyalarında kalsine edilmiş ve lamine olmayan (delaminated) mineral yapısına sahip kaolenler kullanılır. Bu gruptaki boyalar % 50 ila % 70 arasında pigment içerir. Yarı parlak ve parlak su bazlı boyalarda kullanılan kaolenin % 98’i 2 µm’den daha büyüktür. Lateks boyalarda pigmentler, bağlayıcı reçinelerle beraber, daha iyi örtücülük sağlayan ve binder’in kırılma indisine yakın kırılma indisi değerine sahip (>1,50) kaolen kullanılır.
Plastik Sanayi	Güçlendirici ve maliyet düşürücü katkı malzemesi olarak özellikle vinillerde ve polyesterlerde kullanılır. Kaolenin en önemli kullanım alanı (PVC) kaplanmış teller ve kablolardır. Kalsine kaolen ve silika yüzey modifiye edilmiş kaolenler PVC’lerin elektrik direncini arttırmak için kullanılır, çünkü onlar hidrofobik özelliğe sahiptir.
Mürekkep Yapımı	Litografik, offset ve flexografik baskı tekniklerinde ince film içeren yüksek yoğunluktaki mürekkeplerde kaolen kullanılır. Mürekkep filmi 5 ile 15 µm arasında değişir ve parlaklığı korumak için ince taneli kaolen (0,2 – 0,5 µm) renklendirici pigment ile beraber kullanılır.
Lastik Sanayi	Maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak en çok kullanılan sert kaolenin tane boyutu ortalama 0,2 µm’den küçük ve yumuşak kaolenlerin ortalama tane boyutu 1.0 µm’den küçüktür. Lastik sanayinde istenilen kaolenin sudaki pH’sı 4,5 – 5,5 arasındadır, ayrıca Fe, Mn ve Cu gibi elementlerin çok düşük sınırlar içinde olması istenir.
Cam Elyaf Yapımı	Isı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Cam elyafın ana hammaddeleri silis, kaolen ve kireçtaşı ile birlikte borik asit, soda ve sodyum sülfatır. Alüminyum camlarda erime ısısını düşürür, kristalize olmayı önler, suda ve diğer kimyasallarda çözülebilirliği azaltır. Cam elyaf üretimi için kaolende % 37 Al_2O_3 , % 44 SiO_2 , en fazla % 1 Fe_2O_3 , % 2 Na_2O ve % 1 H_2O istenmektedir.
Diğer Alanlar	İzolasyon: Kaolen lateks, sodyum silikatlı duvar kağıdı yapıştırıcılarında, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda ve epoxy bazlı yapıştırıcılarda, daha iyi viskozite elde etmek, kolay uygulanabilmesi ve kolay yayılabilmesi için kullanılır. Kataliz: Özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde kataliz olarak kullanılır. Pek çok katalizler yüksek ısı ve basınç altında çalışırlar, bu nedenle kaolenler yüksek ısı şartlarına uygundur. Katalitik konverterlerin (kordiyorit) imalatında talk veya sepiyolit ve kaolen karışımı kullanılır. İlaç: Bazı ilaçlarda adsorpsiyon özelliğinden dolayı kaolen kullanılır. Kalsine edilmiş kaolen (% 90’ı 2µm altı) diş macunlarında kullanılır. Ayrıca, otomobil ve metal parlaticılarında oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde kaolen kullanılır.

Maden kanununa göre bir kaolen sahası kapatabilmek için kaolenin en az % 25 Al_2O_3 içermesi gerekir.

Ülkemizdeki en kaliteli kaolen yatakları İstanbul-Şile-Kilyos, Balıkesir-Sındırgı-Ayvalık-İvrindi-Gönen, Kütahya-Altıntaş-Emet, Konya-Doğanhisar, Nevşehir-Avanos, Eskişehir-Mihalıççık, Giresun-Bulancak yörelerinde bulunmakta olup, 2019-2021 yılları arasında MTA Genel Müdürlüğü'nün Bayburt ve Artvin yöresinde yaptığı çalışmalarla bu kaolen yataklarına iki yeni saha kazandırılmıştır.

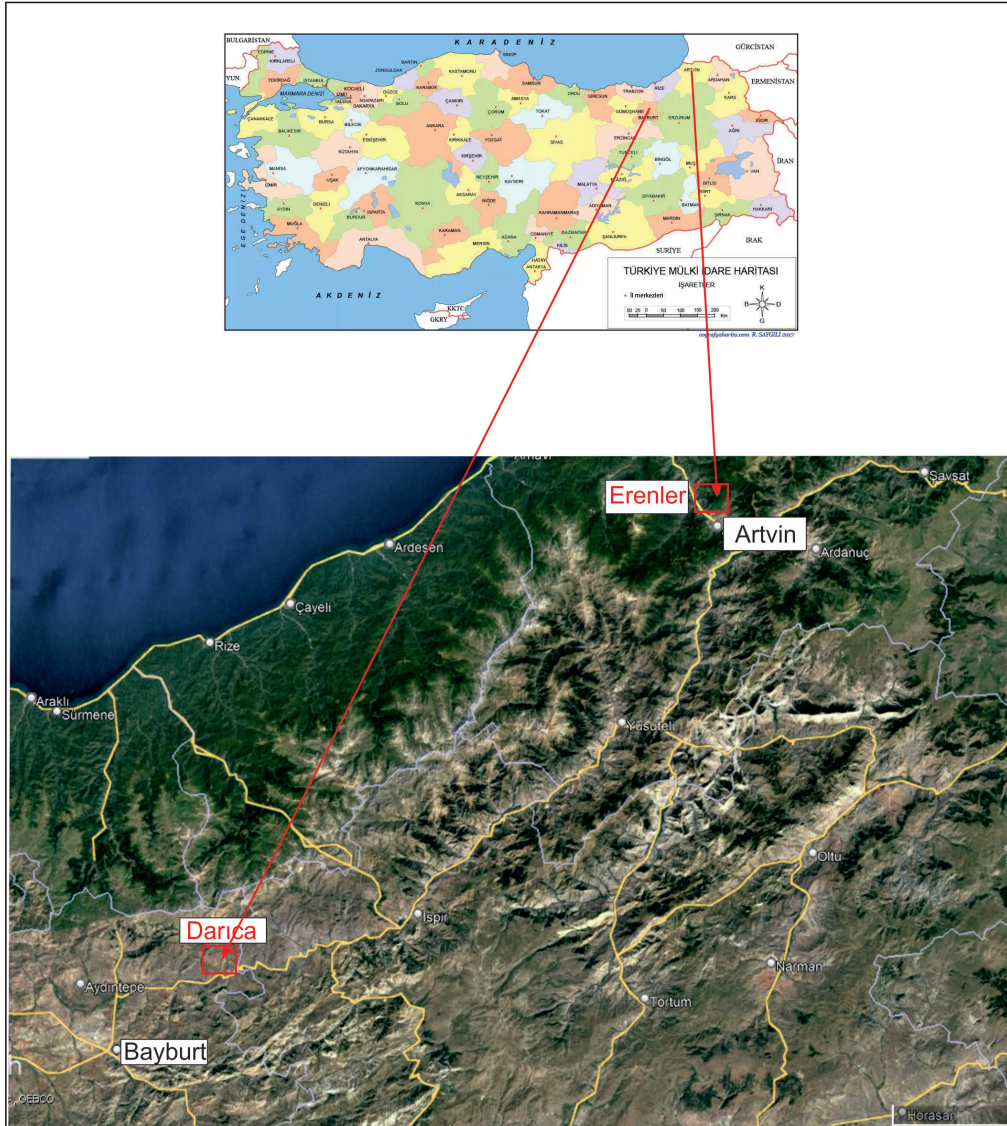
Ülkemizdeki seramik fabrikaları kaliteli kaolen karakterinde olan yaklaşık % 29,5 Al_2O_3 içeren Ukrayna kili ile Bulgaristan kaolenlerini düşük kaliteli (% 15-19 Al_2O_3) kaolenlerle paçal olarak kullanmaktadır.

2022 yılında yaşanan Rusya-Ukrayna Savaşı Karadeniz'in bölgesel güvenliğini ve uluslararası ticaretini olumsuz yönde etkilemiş olup, seramik sanayinin ihtiyacı olan kaolen tedarikini sektöre uğratmıştır. Sektör kaolen ihtiyacını yerli kaynaklardan sağlamaya yönelmiştir.

MTA'nın 2019 ve 2021 yıllarında Doğu Karadeniz Bölgelerinde yapmış olduğu metalik maden arama çalışmalarında metalik maden yanında iki farklı sahada kaolen varlığı tespit edilmiş, sondajlarla yayılımı belirlenmiş ve kaolen buluculuğu alınmıştır.

2. Bayburt-Merkez-Darıca Sahası

Bu sahalardan ilki Bayburt-Merkez-Darıca Sahası'dır (Şekil 1). Sahadaki çalışmalar 2017-2019 yılları arasında yürütülmüştür.



Şekil 1- Çalışma sahaları yer bulduru haritası.

Ruhsat sahasının hemen hemen tamamını Lütesiyen yaşlı, andezit, ojit andezit, bazalt, aglomera, lapilli-litik-kristal tüflerle ara seviyeli epiklastikler ile bunları kesen ve yer yer ara seviyeler oluşturan dasit, andezit, bazalt, mikrodiyorit, diyorit porfirlerden, ince taneli kuvars monzodiyoritlerden oluşan Kabaköy Formasyonu oluşturur (Şekil 2, 3).

Kabaköy formasyonunu kesen granodiyoritler Kaçkar granodiyoriti olarak tanımlanmıştır. Çalışma alanında Çakırbağ köyünün doğusunda, Gümüşlü tepe ve Çakırbağ köyünün batısında olmak üzere iki farklı intrüzif kayaç gözlenmiş ve bunlar haritalanırken Kaçkar granitoyidi 1 ve Kaçkar granitoyidi 2 olarak ayrıtlanmıştır (Şekil 2, 3).

Volcano-tortullar içerisine sokulan granitoyid karakterli intrüzif kayalar, Çoruh Nehri'nin kuzeyi boyunca D-B uzanımlı bir hidrotermal alterasyon zonunun gelişmesine neden olmuştur. Hidrotermal alterasyon zonu çalışma alanında sarı-sarımsı beyaz rengi ile dikkat çekmektedir (Şekil 4).

Kaolen cevherleşmesi hidrotermal yataklanmanın tipik bir örneğidir. Kaolenler, feldspatça zengin magmatik kayaçların hidrotermal alterasyonu ile oluşurlar. Bir kaolen ne kadar açık renkli ise (beyaz, bej, krem) o kadar kalitelidir, diğer bir tabirle alümina değeri o kadar yüksek olur.

Darıca Köyü'nün güneyinde yer alan kaolen yatağı kendisini oluşturan magmatik kayaçlardan diyoritler-andezitler içerisinde gelişmiştir. Kaolen yatağı sahada KD-GB yönlü uzanımına sahip olup, batıya doğru genişlemektedir. Kabaca 1,5 km K-G, 1 km'de D-B

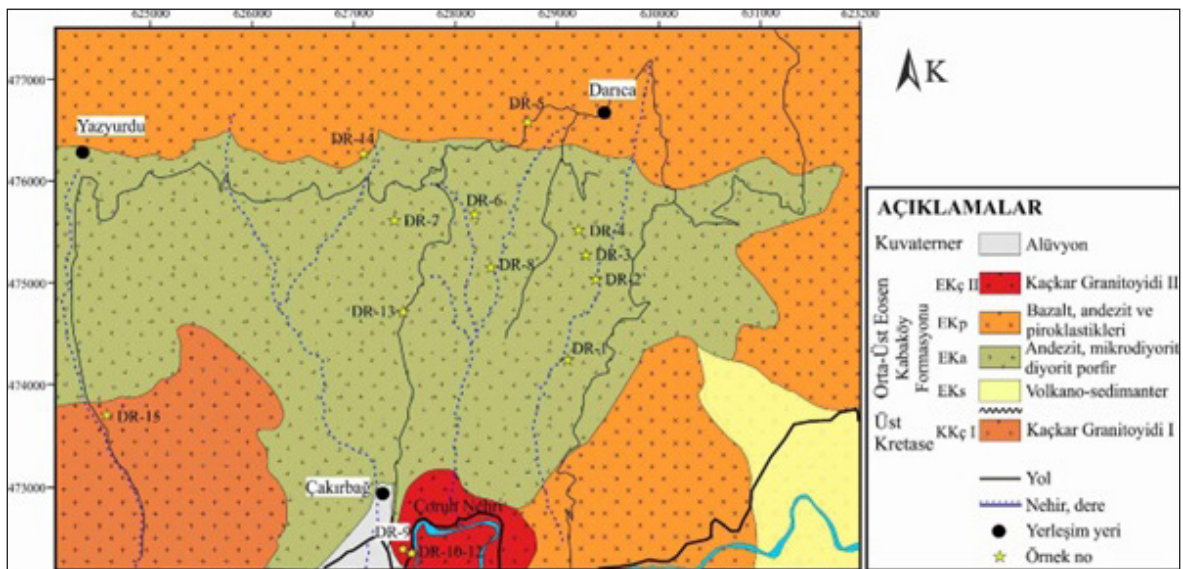
yönlü uzanım sunmaktadır. Ancak ruhsat sahasındaki kaolenler demirli ve alunitli sulardan dolayı her yerde aynı kalitede değildir.

Kaolene yönelik 2019 yılında 86 lokasyonda toplam 5.546,90 m sondaj yapılmış ve sondajlardan 2541 adet kimyasal ve 127 adet X-RD analiz numunesi derlenmiştir.

X-RD analiz sonuçlarına göre cevher minerali kaolinit olup, kaolinite kuvars, jips, plajiyoklaz, jarosit, klorit grubu mineraller, vermikülit, dolomit, alkali feldspat, pirit, hematit, manyetit, illit, mika (muskovit, paragonit), montmorillonit, zeolit grubu mineraller de eşlik etmektedir.

Kaolenlere yönelik yapılan 86 adet sondajın genelinde Al_2O_3 oranları % 18,00-23,00 arasında, Fe_2O_3 oranları % 5,00-8,00 arasında, TiO_2 oranları % 0,50-1,50 arasında, SO_3 oranları % 0,30-5,00 arasında, ateş zayıyatı ise % 6,00-10,00 arasında değişmekte olup, maden kanununa göre kaynak hesabında % 25 Al_2O_3 içeriğine sahip seviyeler hesaplamaya katılmıştır.

Kaolenleşmenin yayılım sunduğu farklı mostralardan 2 adet tam teknolojik amaçlı numune alınmıştır. Bunlardan ilki olan BANTT-1 teknolojik numunesinin alımında kaolenleşmelerin kalitesini etkileyen demir kirlenmesinin az ve orta olduğu seviyelerden; BANTT-2 teknolojik numunesinin alımında ise kaolenlerde alunitleşmenin ve demir kirlenmesinin en fazla olduğu alanlardan numune alımına özen gösterilmiştir.



Şekil 2- Çalışma alanının jeoloji haritası.

ZAMAN	SİSTEM	SERİ	KAT	FORMASYON	LİTOLOJİ	SİMGE	AÇIKLAMALAR	
Senozoyik	Kuvaterner	Holosen					Alüvyon, yamaç molozu	
							Paleojen	Eosen
	EKç II	Dolerit dayığı Kaçkar Granitoyidi II Granit, diyorit, tonalit, gabroporfir (U-Pb: 46 My)						
	EKa	Andezit, mikrodiyorit, diyorit porfir						
Meso-zoyik	Kretase	Üst				KKç I	EKs	Kumtaşı, kiltası, killi kireçtaşı ve volkaniklastikler
							KKç I	Kaçkar Granitoyidi I Granit, monzodiyorit, tonalit, granodiyorit

Şekil 3- Çalışma alanı ve yakın çevresinin stratigrafik kolon kesiti (EKç II U-Pb yaşı Kaygusuz ve Öztürk, 2015; EKp Ar-Ar yaşı Arslan vd., 2013'den alınmıştır).

BANTT-1 numunesinde yapılan tam teknolojik analizlerde, numune suda dağılmamış, plastik özelliklerde olup, plastiklik suyu % 31,26, kuruma küçülmesi % 3.12, eğilme dayanımı ise 5.04 kgf/cm² değerlerini vermiştir. Aynı numune 1150 °C'de sinterleşme göstermiş olup, pişmiş numunede toplam doğrusal küçülme % 11.47, pişmiş numunede eğilme dayanımı ise 250.8 kgf/cm² değerini vermiştir.

BANTT-1 numunesinin ön teknolojik testleri de yapılmıştır. Buna göre numune 1150 °C'de

kahverengi, 1300 °C'de grimsi kahverengi, 1430 °C'de ise koyu kahverengi pişme göstermiştir. Aynı numune 1550 °C'de sinterleşme göstermiş, 1300 °C'de erime başlangıcı, 1430 °C'de ise erime ve köpürme göstermiştir.

BANTT-2 örneği de aynı sıcaklık derecelerinde aynı özellikleri göstermiştir.

Her iki tam teknolojik numunesinin alımındaki amaç, ruhsat sahasındaki kaolenlerin tümünün



Şekil 4- Darca Köyü güneyinde D-B uzanımlı hidrotermal alterasyon sonucu oluşmuş kaolenleşmeler.

kullanımına yöneliktir. Ancak alınan bu iki tam teknolojik numune yüzey numunesi olması sebebiyle ruhsat sahasındaki kaolen cevherleşmesinin tümünü yansıtmamaktadır.

Maden yönetmeliğinin 5.maddesine göre bir kayacın kaolen olarak değerlendirilebilmesi için Al_2O_3 değerinin en az % 25 olması gerekmektedir.

Kaolen için saha genelindeki Al_2O_3 değerleri, litolojik süreklilik ve korele edilebilirlik durumları değerlendirilerek zonlar oluşturulmuştur.

Log-olasılık grafiği, verilerin dağılımlarında oluşan kümelenmeleri ortaya koymak için hazırlanmıştır. Veriler incelendiğinde 3 adet belirgin kümelenme gösterdiği gözlemlenmiştir. Verilerin Log-olasılık grafiğinde göstermiş olduğu kümelenmeler ile Al_2O_3 değeri % 23,6 üzeri olan değerlerin sınır tenör değeri olarak alınması sonucunda saha ortalamasının %25,02 Al_2O_3 olduğu görülmüş ve kaynak tahmin çalışması yapılmıştır.

Toplam 86 adet sondajdan, 20 adet sondajın Al_2O_3 değerinin % 23,6'nın altında kaldığı, 15 adet sondajın ise korele edilebilirlik ve etki mesafesi dışında kaldığı görülmüştür. Buna göre 51 adet sondaj verisi ile kaynak tahmini çalışması yapılmıştır.

Veri tabanı oluşturulması sırasında veri doğrulama, geçişleme işlemi yapılmış ve 51 adet sondaj değerlendirilmiştir. Kaolen için korele edilebilir etki mesafeleri ve jeolojik limit tenör olan % 23,6 üzerindeki veriler birlikte değerlendirilerek 51 adet sondaj 10 ayrı jeolojik katı model oluşturulmasında kullanılmıştır.

İstatistiksel çalışmalar tüm sahadaki Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 analiz verileri üzerinden yürütülmüştür. Ham özet istatistikleri incelendiğinde, tüm sahadaki Al_2O_3 verilerinin ortalaması % 21,8, Fe_2O_3 verilerinin

ortalaması % 6,11, TiO_2 verilerinin ortalaması % 0,81 ve SiO_2 verilerinin ortalaması ise % 53,64 olarak hesaplanmıştır.

Kaynak tahmini çalışmalarında kimyasal analiz sonuçları ile hazırlanan mevcut veri tabanlarından hareketle 3 boyutlu modelleme programında oluşturulan jeolojik katı modeller ve sonrasında oluşturulan blok modeller kullanılmıştır. Sahadaki kaolen kaynağı tahminine yönelik “Ters Uzaklık” yöntemi ile kaynak tahmini çalışması yapılmıştır. Hazırlanan katı model üzerinden endüstri pratikleri göz önünde bulundurularak alternatif blok modelleri oluşturulmuş ve oluşturulan 3 boyutlu blok modelin bir örneği tematik gösterim ile beraber aşağıda verilmiştir (Şekil 5).

3 boyutlu (3D) modelleme programı kullanılarak yapılan kaynak tahmini çalışması sonucunda ortalama % 25,02 Al_2O_3 içeren yaklaşık 6,3 milyon ton kaolen kaynağı tahmin edilmiştir.

3. Artvin-Merkez-Erenler Sahası

İkinci kaolen sahası ise Artvin-Merkez-Erenler Sahasıdır (Şekil 1).2022 yılında buluculuk alınan saha polimetal cevherleşme ile iç içe olan kaolen cevherleşmesidir.

Doğu Pontidler’de Geç Kretase yay magmatizmasının ilk asidik evresini temsil eden Kızılkaya formasyonu sahada en yaşlı birim olarak gözlenmektedir. Kızılkaya formasyonu şarabi renkli ve *Globotruncana*’lı karbonatlar içermesinden dolayı derin deniz ortamına işaret etmektedir. Formasyonunun yaşının mikritik kireçtaşlarından alınan fosil örnekleri ile Santoniyen yaş aralığında olduğu kabul edilmektedir. Birim içerisinde volkanoklastik seviyelerin varlığı nedeniyle stratigrafik bir seviye olarak tanımlanır. Birimin üst

kesiminde, volkanizma duraksamış ve bordo renkli mikritik kireçtaşları, asidik piroklastlar üzerine tedrici geçişli olarak gelmiştir. Kızılkaya formasyonu, Erenler formasyonu üzerine bindirmeyle gelir (Şekil 5).

Dasit, dasitik tuf ve tüflerden oluşan seviyeler Kızılkaya formasyonunun dasit-dasitik tuf üyesi olarak ayrılmıştır. Genellikle açık renkli, sarımsı gri, beyazımsı sarı renklerde yer yer düzgün tabakalanma ve breşik yapı göstermektedirler. Breşik yapı karakteristiktir. Dasitler bol eklemlidir, epidotlaşma, killeşme, limonitleşme, serizitleşme, kloritleşme ve silisleşmeler şeklinde görülen hidrotermal alterasyonları yaygındır. Riyodasitik ve dasitik tüfler açık sarı ve beyaz renktedir. Riyolitik ve dasitik lavlar ve bunların piroklastikleri, inceleme alanında birbirinden ayırlamayacak şekilde girift durumdadırlar.

Kendinden önceki tüm birimleri kesen Eosen yaşlı genç asidik kayalar çalışma alanının güney batısında yüzlekler vermektedir. Açık gri beyazımsı bej renkli, genç asidik dayklardan oluşmaktadır (Şekil 6).

2019 yılında devam eden sondajlı maden arama çalışması esnasında sondaj lokasyonunun birinde dar bir alanda kaolen olabilecek killer gözlemlenmiştir.

2020 yılında sondajlardan alınan X-RD örneklerinin bir kısmının analizinden yüzeyleyen killerin kaolen olduğu tespit edilince, o zamana kadar yapılan sondaj karotları ve fotoğrafları

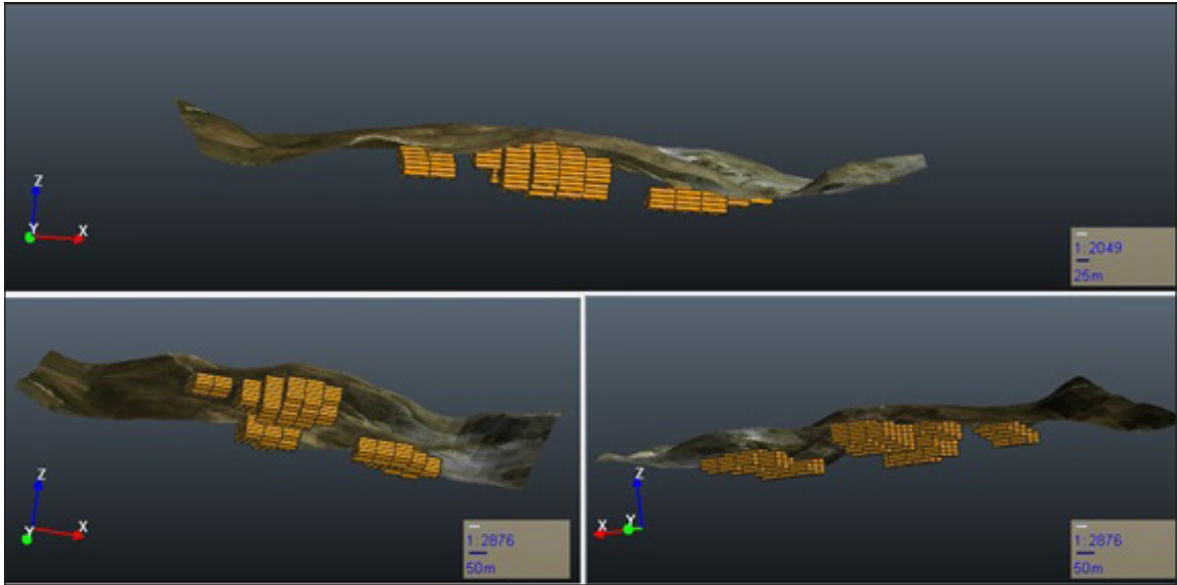
incelenmiş, kaolen olabilecek seviyeler belirlenmiş ve bu seviyelere denk gelen jeokimyasal analiz numunelerinden majör oksit analizleri istenmiştir.

Bazı sondajlarda metalik cevherleşme içermeyen seviyelerden numune alınmadığı ve kuyulara ait sandıklardan numune alma imkânı olmadığı için, kaolen içeren bazı seviyelerin analizleri değerlendirmeye alınmamıştır.

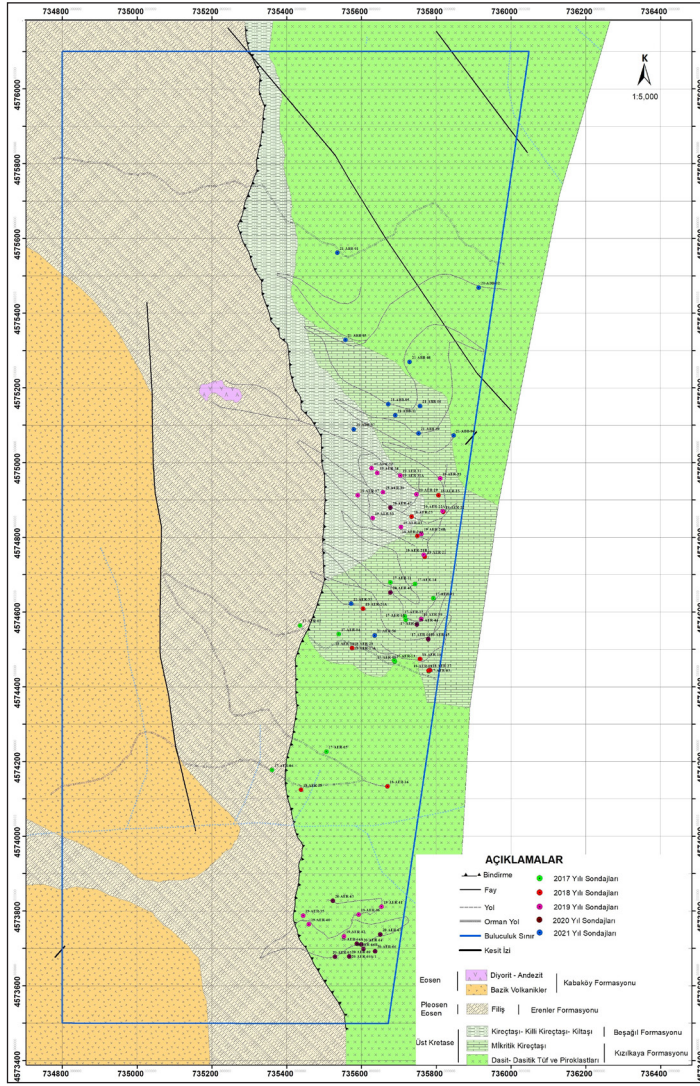
Ruhsat sahasındaki cevher, ana minerali kaolinit olan kaolen cevheridir. Erenler kaolenlerinin genelde beyaz-kirli beyaz-gri renkli, bazı seviyeleri kayaç parçalı, dağınık, iyi kalitede olduğu görülmektedir (Şekil 7).

Artvin ili Merkez/Erenler sınırlarında bulunan 201400301 no.lu ruhsat sahasında 51 adet sondajdan 27 adet sondaja ait kimyasal analiz sonuçları değerlendirilmiş, 2 adet sondaj için Al_2O_3 değerinin % 23'ün altında kaldığı, geriye kalan 25 adet sondaj verisinin ise Al_2O_3 değerinin % 23'ün üzerinde olduğu görülmüştür. Bu zonlar yer yer 57 m'ye kadar ulaşmaktadır.

Bu sonuçlara göre 25 adet sondaj verisi ile kaolene yönelik olarak düşey yönde kesitler alınmış sahadaki cevherleşmelere ait 3 boyutlu katı modeller oluşturulmuştur (Şekil 6). Al_2O_3 verileri ile oluşturulan zonlara ait jeolojik katı modeller incelendiğinde cevherleşmenin 2 seviyede olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 8). Yüzeyle çok dar bir alanda yüzeyleyen kaolenlerin derine doğru inildikçe Al_2O_3 oranları % 25'in üzerinde 2 zon oluşturmaktadır.



Şekil 5- Sahadaki kaolen cevherleşmesine ait tematik görünüm (Y: Kuzey).



Şekil 6- Çalışma alanının 1/5.000 ölçekli detay maden jeoloji haritası.



Şekil 7- Erenler sahasından tespit edilen beyaz-kirli beyaz renkli kaolenler.

Kaolenleşmenin ya Kızılkaya formasyonunun dasit, dasitik tüflerinden ya da Eosen ve sonrası yaşlı dasitik dayk ve tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. Yaklaşık D-B uzanımları vardır. Derinlere doğru kalitesi artmaktadır. Ancak ruhsat sahasındaki kaolenlerle birlikte Au, Ag, Cu, Pb, Zn cevherleşmesi de olduğu için her seviye aynı kalitede değildir.

İşletme esnasında farklı seviyelerden X-RD, kimyasal analiz numunesi ile teknoloji numuneleri alınarak, kaolenin kullanım alanlarının araştırılması gerekmektedir.

Cevherleşme altındaki tüm birimleri kesen dasit, dasitik tüflerin hidrotermal alterasyonu ile geliştiği için, bazen dikey dayklar, bazen yatay devam eden birimler halinde gözlemlenmektedir. Sondajlardan geçen kesitler incelendiğinde kaolenlerin yatağa yakın bir konumda olduğu gözlemlenmiştir.

Yüze yakın örneklerde montmorillonit ilk mineralken derinlere doğru montmorillonite kuvars, klorit minerali, anataz, jarosit, amorf malzeme, plajiyoklaz, karışık tabakalı kil minerali, (illit/montmorillonit), sepiyolit, kaolinit, pirit, rutil mineralleri de eşlik etmektedir.

Daha derinlerde ise ana mineral kaolinit olup, kaolinite karışık tabakalı kil minerali, mika mineralleri, paligorskit, illit, plajiyoklaz, klorit, pirit, sfalerit, galen, kalsit mineralleri eşlik etmektedir.

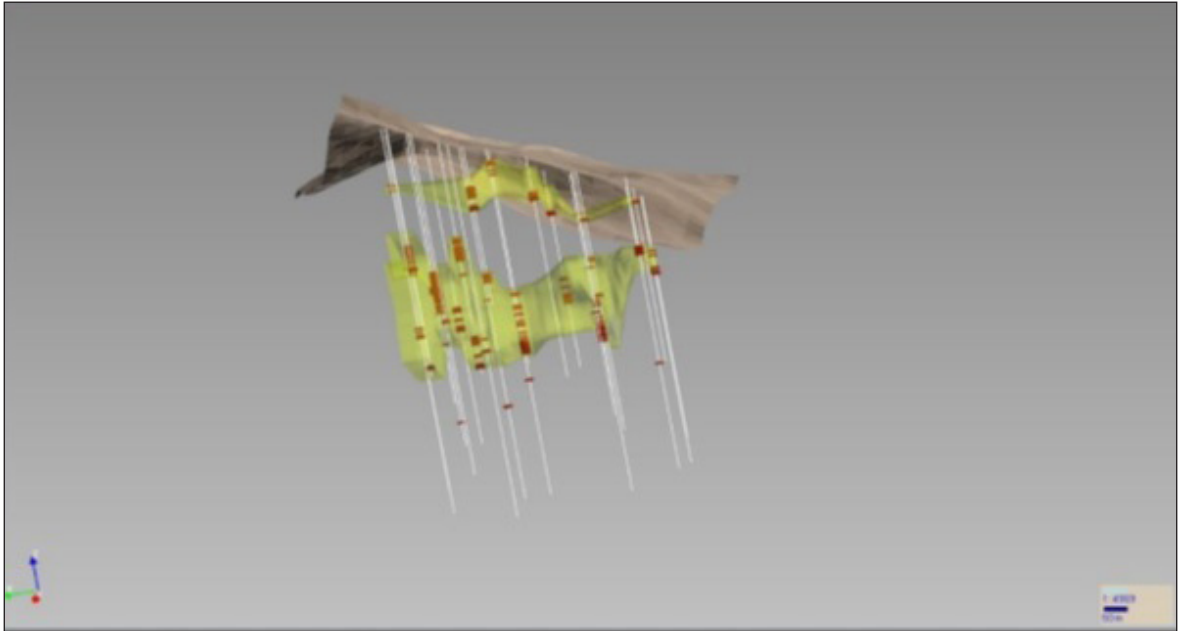
Kaolen için saha genelindeki Al_2O_3 değerleri, litolojik süreklilik ve korele edilebilirlik durumları değerlendirilerek zonlar oluşturulmuştur.

Ruhsat genelinde yapılan özet istatistik çalışmaları sonucunda sahada % 23 Al_2O_3 ve üzeri seviyelerde kaolen cevheri kabul edilerek saha ortalamasının % 25,08'in üzerinde olduğu görülmüş ve 3 boyutlu modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Toplam 27 adet sondajdan, 2 adet sondajın Al_2O_3 değerinin % 23 değeri altında kaldığı tespit edilmiştir, korele edilebilir etki mesafeleri değerlendirildiğinde ise 25 adet sondaj verisi ile kaynak tahmini çalışması yapılmıştır.

Log-olasılık grafiği, verilerinde dağılımlarında oluşan kümelenmeleri ortaya koymak için hazırlanmıştır. Veriler incelendiğinde 4 adet belirgin kümelenme gösterdiği gözlemlenmiştir. Verilerin Log-olasılık grafiğinde göstermiş olduğu kümelenmeler ile Al_2O_3 değeri % 23'ün üzerinde olan değerler jeolojik limit tenör olarak alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Veri tabanı oluşturulması sırasında veri doğrulama, geçerleme işlemi yapılmış ve 25 adet sondaj değerlendirilmiştir. Kaolen için korele edilebilir etki mesafeleri ve jeolojik limit tenör olarak % 23'ün üzerinde olan veriler birlikte değerlendirilerek 25 adet sondaj iki ayrı jeolojik katı model oluşturulmasında kullanılmıştır.



Şekil 8- Topoğrafya üzerine işlenmiş katı modelin görünümü ve kaolen seviyeleri (Y:Kuzey, Yeşil:Katı model, Kahverengi: Topoğrafya, Kırmızı: Kaolenli seviyeler).

Kimyasal analiz sonuçlarına göre yüzeye yakın alanlarda Al_2O_3 oranının %20-25 civarında iken derinlere inildikçe % 30-35'lere kadar çıktığı görülmüştür.

Ruhsat sahasındaki kaolenlerle birlikte Au, Ag, Cu, Pb, Zn cevherleşmesi de olduğu için her seviye aynı kalitede değildir.

İşletme esnasında farklı seviyelerden X-RD, kimyasal analiz numunesi ile teknoloji numuneleri alınarak, kaolenin kullanım alanlarının araştırılması gerekmektedir.

İstatistiksel çalışmalar tüm sahadaki Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 analiz verileri üzerinden yürütülmüştür. Ham özet istatistikleri incelendiğinde, tüm sahadaki Al_2O_3 verilerinin ortalaması % 21,07, Fe_2O_3 verilerinin ortalaması % 2,83, TiO_2 verilerinin ortalaması % 0,27 ve SiO_2 verilerinin ortalaması ise % 57,65 olarak hesaplanmıştır.

3 boyutlu (3D) modelleme programı kullanılarak yapılan kaynak tahmini çalışması sonucunda ekonomik sınır tenör % 24 Al_2O_3 olarak kabul edildiğinde ortalama % 25,32 Al_2O_3 içeren yaklaşık 4,9 milyon ton kaolen kaynağı tahmin edilmiştir.

Ülkemiz 2014 yılında yaklaşık 117.310 ton kaolen ve kaolinitik kil ihraç ederek 4 milyon dolar gelir elde etmiştir. Diğer yandan 442.300 ton ithal ederek üretici ülkelere 60 milyon dolar ödemiştir.

Ülkemizde % 15-37 Al_2O_3 tenörlü 89 milyon ton kaolen potansiyeli vardır. İmpürite sorunları nedeni ile işletilebilir iyi kaliteli seramik kaoleni rezervi 35 milyon tondur. Ancak son yıllarda seramik ve fırın teknolojilerindeki gelişmeler nedeni ile seramik üretim tesislerinin yakınlarındaki düşük kaliteli kaolen, kaolenize tüfler ve alkali tüflerde özellikle renkli pişen seramik ve yer karosunda kullanılmaktadır.

4. Sonuçlar

Ülkemizde kaolen süzen tesisler konusunda büyük bir boşluk olup, kâğıt ve seramik sektöründe kaolen ihtiyacına yönelik yeni tesisler kurulması gerekmektedir.

Ülkemiz kaolen rezervleri çok değilse de seramik ve çimento sektörlerindeki gelişmelere paralel olarak yapılan üretimler göz önüne alındığında yeni yatakların bulunması gerekmektedir.

Özetle teknolojik olarak kil süzme ve homojenleştirme tesislerinin gelişen seramik sektörüne paralel olarak artması ile birlikte üretim yapılmayan yatakların kalitesini artırmaya yönelik çalışmalara hız verilmelidir.

MTA Maden Etüt ve Arama Dairesinin Doğu Karadeniz'de yürütmüş olduğu projelerde metalik maden çalışmaları yapılırken 2 farklı ilde iki farklı kaolenleşme ilk defa tespit edilmiş ve MTA adına buluculukları alınmıştır.

Bayburt-Merkez-Darıca ruhsat sahasında, ortalama % 25,02 Al_2O_3 içeren yaklaşık 6,3 milyon ton, Artvin-Merkez-Erenler ruhsat sahasında ortalama %25,32 Al_2O_3 içeren yaklaşık 4,9 milyon ton kaolen kaynağı tespit edilmiştir.

Erenler sahasının bazı seviyelerinin yüksek Al_2O_3 içermesinden dolayı buradaki kaolenin kâğıt ve seramik sektöründe kullanım alanlarının araştırılması gerekmektedir.

Ukrayna-Rusya savaşından kaynaklı, Ukrayna kilinin tedarikinin zorlaşması nedeniyle seramik sektöründe yerli kaynak arayışına doğru bir yönelme vardır.

Seramik sektörünün kaolen için darboğazda olduğu dönemlerde tespit edilen bu kaolen kaynakları sektör tarafından kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Ukrayna killeri porselen karo bünyelerinde, sahip oldukları yüksek plastiklik özellikleri ile bünyelerin kuru mukavemet değerini arttırmaları ve yüksek beyazlık değeri nedeni ile tercih edilmektedir.

Bayburt ve Artvin killerinin porselen karo bünyelerinde ithal bir kil olan Ukrayna kili yerine kullanılabilirliğinin MTA tarafından tam teknolojik çalışmalar yapılarak kullanım alanlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Değinen Belgeler

Arslan, M., Temizel, İ., Abdioğlu, E., Kolaylı, H., Yücel, C., Boztuğ, D., Şen, C. 2013. 40Ar39Ar dating, whole-rock and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of post-collisional Eocene volcanic rocks in the southern part of the Eastern Pontides (NE Turkey): implications for magma evolution in extension-induced origin. Contributions to Mineralogy and Petrology, 166, 113-142.

Kaygusuz, A., Öztürk, M. 2015. Geochronology, geochemistry, and petrogenesis of the Eocene Bayburt intrusions, Eastern Pontide, NE Turkey: implications for lithospheric mantle and lower crustal sources in the high-K calc-alkaline magmatism. Journal of Asian Earth Sciences, 108, 97-116.