İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARAKÖY (BİLECİK) YÖRESİ MİKROGRANİTİNİN JEOLOJİSİ VE SERAMİK BÜNYELERDE KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Kağan KAYACI

Anabilim Dalı : JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ

Programı : JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ

KASIM 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARAKÖY (BİLECİK) YÖRESİ MİKROGRANİTİNİN JEOLOJİSİ VE SERAMİK BÜNYELERDE KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Kağan KAYACI
(505982109)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 Temmuz 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Kasım 2007

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. Mustafa ERDOĞAN (İ.T.Ü.)**

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Ş. Can GENÇ (İ.T.Ü.)**

Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Yaşar UÇBAŞ (O.Ü.)

Prof.Dr. Mustafa YILDIRIM (Y.T.Ü.)

KASIM 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışma; İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitisü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı programında Doktora tezi olarak hazırlanmış olup, Karaköy (Bilecik) bölgesinde yer alan kaya birimlerinin ayırt edilmesi, Alt Kretase yaşlı mikrogranitlerin mineralojik, petrografik, fizikomekanik ve teknolojik özelliklerinin tespiti ve sırlı granit bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçlara yönelik olarak mikrogranitlerin çeşitli saha ve laboratuar çalışmaları yapılmıştır.

Doktora tezi olarak hazırlanan bu çalışmada, gerek saha jeolojisi, gerekse mineralojik, petrografik, teknolojik ve benzeri pek çok sorunların çözümünde, bilgi ve tecrübeleriyle beni aydınlatan, yönlendiren sevgili hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa ERDOĞAN'a sükranlarımı arz ederim. Doktora tez çalışmalarım sırasında özellikle Jeokimya ve petroloji ile ilgili konularda beni yönlendiren lisans ve lisansüstü eğitimlerim sırasında da bana her zaman her konuda destek olan, , her şeyden önemlisi insani, sıcak yaklaşımı ve davranışlarıyla beni cesaretlendiren sevgili hocam Prof. Dr. Ş.Can GENÇ'e teşekkürü bir borç bilirim. Doktora çalışmamın seramik bünye ve malzeme karakterizasyonları ile ilgili konularında beni bilgilendiren ve yönlendiren tez izleme komitemin değerli hocası Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU hocama da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Alpagut KARA'ya teşekkür ederim. Bu çalışmalar sırasında tüm mikroyapı ve termal analizleri yapabilmemde emeği geçen Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım sırasında imkanlarından faydalandığım Termal Seramik Ar-Ge laboratuarları ve fabrika çalışanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Özellikle çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimi ile beni yönlendiren, moral desteği ile beni bu çalışmanın başından sonuna kadar ayakta tutan sevgili dostum Maden Mühendisi Sayın Hayrullah KAŞIKÇI'ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Doktora eğitim hayatıma başlamama sebep olan, Türkiye seramik sektörünün duayeni ve eğitim elçisi Dr. Süleyman BODUR'a teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimim sırasında bana çok büyük destek veren, yardım ve bilgilerini esirgemeyen sevgili eşim Seramik Yüksek Mühendisi Burcu KAYACI'ya teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bugünlere gelmemde maddi ve manevi en çok emeği geçen ve haklarını asla ödeyemeyeceğim babam Cengiz KAYACI ve annem Sema KAYACI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz, 2007 **Kağan KAYACI**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİLLER LİSTESİ **ix**
SEMBOL LİSTESİ **xvii**
ÖZET **xviii**
SUMMARY **xx**

1 GİRİŞ **1**
1.1 Çalışma Yöntemi 2
1.1.1 Saha Çalışmaları 2
1.1.2 Laboratuar Çalışmaları 3
1.1.2.1 Mineralojik Analizler 3
1.1.2.2 Kimyasal Analizler 4
1.1.2.3 Fizikomekanik deneyler 4
1.1.2.4 Ph Değerleri 5
1.1.2.5 Tane Boyut Dağılımları 5
1.1.2.6 Mikroyapısal Özellikler 6
1.1.2.7 Termal Özellikler 6
1.1.2.8 Dilatometre Deneyleri 7
1.1.2.9 Spesifik Yüzey Alanı (SSA) 7
1.1.2.10 Bünyelerin Sinterleşme Davranışı 8
1.1.2.11 Mikrogranit ve Bünyelerin Teknolojik Özellikleri 8
1.2 Seramik Hammaddeleri 11
1.2.1 Kil-Kaolen Grubu 12
1.2.1.1 Killerin Sınıflandırılması 13
1.2.1.2 Kil Minerallerinin Yapısı 14
1.2.1.3 Ülkemizde ve Dünyada Başlıca Kil ve Kaolen Ocakları 16
1.2.2 Kuvars 17
1.2.2.1 Türkiye ve Dünyada Kuvars Yatakları 18
1.2.3 Alkalili Hammaddeler 19
1.2.3.1 Feldspatlar 20
1.2.3.2 Bulunuş Şekli 21
1.2.3.3 Alkalili Hammadde Kaynakları 23
1.2.4 Karbonatlar 23
1.2.4.1 Mermer 24
1.2.4.2 Dolomit 25
1.2.4.3 Manyezit 26
1.3 Seramik Karolar 27
1.3.1 Sırlı Granit Karo Üretimi 27
1.3.1.1 Preslenecek Seramik Toz Bünyenin Hazırlanması 28
1.3.1.2 Seramik Karoların Şekillendirilmeleri 31
1.3.1.3 Seramik Karoların Kurutulmaları 33

1.3.1.4 Seramik Karoların Sırlanmaları ve Dekoratif Uygulamaları 33
1.3.1.5 Pişirme ve Kalite Ayırma 35
1.4 Seramik Karo Bünyeleri İçin Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar 37

2 ÇALIŞMA SAHASININ GENEL ÖZELLİKLERİ VE BÖLGESEL JEOLOJİSİ 49
2.1 Çalışma Alanının Genel Özellikleri 49
2.2 Önceki Çalışmalar 51
2.3 Bölgesel Jeoloji 54
2.3.1 Sakarya Kıtası'nın Jeolojik Durumu ve Evrimi 55

3 ÇALIŞMA ALANININ JEOLOJİSİ, KAYA BİRİMLERİNİN STRATİGRAFİSİ VE PETROGRAFİSİ 61
3.1 Metamorfik Temel Kayaları (Trk) 62
3.2 Karaköy Mikrograniti (K_1km) 68
3.3 Kurtköyü Formasyonu (Tk) 73
3.4 Alüvyon (Qal) 76
3.5 Petrografi-Petroloji 76
3.5.1 Petrografik Özellikler 76
3.5.1.1 Granitler 77
3.5.1.2 Granit-Porfirler 84
3.5.1.3 Petrografik İnceleme Sonuçları 87
3.5.2 Jeokimyasal Özellikler 87
3.5.2.1 Yöntem 87
3.5.2.2 Sınıflama 92
3.5.2.3 Ana Element Dağılımları 94
3.5.2.4 İz ve Nadir Toprak Element Dağılımları 94
3.5.2.5 Tektonik Ortam Ayrım Diyagramları 97
3.5.2.6 Magma Kaynak Alanı ve Kökeni Üzerine Değerlendirmeler 99
3.5.3 Karaköy Mikrogranitinin Kökeni ve Oluşumu 100
3.6 Yapısal Jeoloji 102
3.6.1 Şaryajlar 102
3.6.2 Faylar 104
3.6.2.1 Karaköy Mikrogranitini Etkilemiş Olan Faylar 106
3.7 Mikrogranitin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri 112
3.7.1 Fiziksel Deneyler 112
3.7.2 Mekanik Deneyler 113

4 MİKROGRANİT KATKILI SERAMİK KARIŞIMININ HAZIRLANMASI VE İZLENEN YÖNTEM 116

5 SONUÇLAR 121
5.1 Karaköy mikrogranit hammaddesine ait test sonuçları 121
5.1.1 Karaköy mikrogranitinin Fiziksel, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri 121
5.1.2 Karaköy mikrogranitinin farklı sürelerde öğütülmüş ham hallerinin mikroyapı incelemeleri 129
5.1.3 Farklı sürelerde öğütülmüş mikrogranitlerin pişmiş hallerinin faz gelişimleri 134
5.1.4 Farklı sürelerde öğütülmüş mikrogranitlerin DTA-TG analizleri 137

5.1.5 Farklı sürelerde öğütülmüş mikrogranitlerin pişmiş hallerinin mikroyapısal incelemeleri 140
5.2 Karaköy mikrogranit hammaddesi ilaveli porselen bünyelere ait test sonuçları 155
5.2.1 Reçete hazırlama 155
5.2.2 Bünyelerin fiziksel özellikleri 156
5.2.3 Bünyelerin sinterleme eğrileri 159
5.2.4 Bünyelerin faz gelişimi 162
5.2.5 Bünyelerin DTA-TG Analizleri 164
5.2.6 Bünyelerin termal genleşmeleri 168
5.2.7 Bünyelerin mikroyapısal analizleri 171

6 TARTIŞMA VE SONUÇLAR 185

KAYNAKLAR 189

EKLER 200

ÖZGEÇMİŞ 201

KISALTMALAR

XRD : X-Işınları Difraksiyonu
DTA : Diferansiyel Termal Analiz
TG : Termal Analiz
SEM : Taramalı Elektron Mikroskop
XRF : X-Işınları Flouresans Spektrometrisi
SSA : Spesifik Yüzey Alanı
Q, Ku : Kuvars
A : Albit, (Albit-Anortit), Plajioklas
Plj, P : Plajioklas
Ms, Mus : Muskovit
KF : Alkali Feldspat
Gr : Mikrogranit
Met : Metamorfik Kayalar
Se : Serisit
Zo : Zoisit
Kal : Kalsit
LREE : Hafif Nadir Toprak Elementleri
MREE : Ortaç Nadir Toprak Elementleri
HREE : Ağır Nadir Toprak Elementleri
VAG : Volkanik Yay Granitleri
SGR : Sırlı Granit
STD : Standart
K : Kaolen
S : Sanidin
Atr. : Atritör
Dk. : Dakika
M : Müllit
C : Cam
P : Por
ISO : Uluslar arası Standart Organizasyonu
EN : Avrupa Normu
MY : Milyon Yıl

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1 : Hammaddelerin bünye üzerine etkileri ……..... 12
Tablo 1.2 : Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması ……... 14
Tablo 1.3 : Bazı saf feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi ve ergime sıcaklığı …… 19
Tablo 1.4 : Dünya alkalili hammadde rezervleri ……. 23
Tablo 1.5 : Seramik karoların ISO 13006'ya göre gruplandırılması …….... 27
Tablo 2.1 : Eskişehir-Sivrihisar civarındaki plütonlar ve yapılan yaş tayinleri …… 60
Tablo 3.1 : Granitlerde modal mineralojik bileşim ……. 77
Tablo 3.2 : Granit-porfirlerde ortalama modal mineral oranları …….. 84
Tablo 3.3 : Mikrogranite ait örneklerin % olarak ana oksit element değerleri ……..... 89
Tablo 3.4 : Mikrogranite ait diğer oksit bileşimleri ……. 90
Tablo 3.5 : Mikrogranite ait iz ve nadir toprak element analizleri …….. 91
Tablo 3.6 : Mikrogranitin birim hacim ağırlığı, su emme ve porozite deney sonuçları …… 112
Tablo 3.7 : Mikrogranit örneklerinin özgül ağırlık değerleri …….. 113
Tablo 3.8 : Mikrogranit örneklerinin tek eksenli basınç deneyi, çekme deneyi ve elastisite modülü tayini ……... 113
Tablo 3.9 : Mikrogranit örneklerinin darbeli aşınma (Los Angles) direnci deneyi sonuçları ……... 114
Tablo 3.10 : Mikrogranit örneklerinin sürtünmeli aşınma (Böhme) direnci deneyi sonuçları ……... 114
Tablo 4.1 : Hammaddelerin kimyasal analizleri …….. 119
Tablo 4.2 : Hammaddelerin rasyonel analizleri ……... 119
Tablo 4.3 : Hammaddelerin fiziksel ve pişme özellikleri …… 120
Tablo 4.4 : Standart ve mikrogranit ilaveli bünye reçeteleri ……... 120
Tablo 4.5 : Bünyelerin kimyasal analiz karşılaştırmaları …… 120
Tablo 4.6 : Bünyelerin rasyonel analiz karşılaştırmaları ……. 121
Tablo 5.1 : Karaköy mikrogranitinin kimyasal analizi …… 122
Tablo 5.2 : Karaköy mikrogranitinin rasyonel analizi ……. 122
Tablo 5.3 : Malzemenin yaş elek analizi ……. 125
Tablo 5.4 : Çamurların yoğunluk (gr/lt), pH, viskozite(sn), elek bakiye (%), kuru mukavemet (N/mm^2) ve dane boyut ölçümleri …….... 126
Tablo 5.5 : Farklı öğünme sürelerine ait yüzey alan ölçümleri ……... 126
Tablo 5.6 : Numunelerin pişme sonrası % çekme, % su emme, bulk yoğunluk (gr/cm^3) ve renk (L a b) değerleri …… 127
Tablo 5.7 : Kullanılan çamurların reolojik özellikleri ……. 156
Tablo 5.8 : Sırlı granit standart bünye ile mikrogranit ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi …….. 157
Tablo 5.9 : Sırlı granit standart bünye ile mikrogranit ilaveli bünyelerin

renk özelliklerinin mukayesesi …… 157
Tablo 5.10 : Bünyelerin birbiri ile mukayeseli % çekme değerleri ……... 162
Tablo 5.11 : Bünyelerin termal genleşme değerleri ……... 168

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	**:** Kaolinitin şematik gösterimi …….	15
Şekil 1.2	**:** Silikanın polimorfları ……	18
Şekil 1.3	**:** Bazı feldspat minerallerinin görüntüsü (a).Albit, (b,c). Ortoklas ……...	20
Şekil 1.4	**:** Feldspat grubu minerallerin üçgen diyagramda gösterimi …	21
Şekil 1.5	**:** Sırlı granit üretim şeması ……..	28
Şekil 1.6	**:** Süreksiz değirmenler ……	30
Şekil 1.7	**:** Püskürtmeli kurutucunun şematik ve çalışır gösterimi …….	31
Şekil 1.8	**:** İzostatik pres …….	32
Şekil 1.9	**:** Presleme aşamasında granül deformasyonu …….	33
Şekil 1.10	**:** Hızlı pişirim rulolu fırın ……	36
Şekil 1.11	**:** Seramik karo fırın pişme eğrisi …….	37
Şekil 2.1	**:** İnceleme alanının yerbulduru haritası ……...	50
Şekil 2.2	**:** Çalışma alanının Türkiye tektonik birimleri içerisindeki yeri ……...	55
Şekil 2.3	**:** Batı ve İç Anadolu tektonik birlikleri. KAF, Kuzey Anadolu Fayı. EF, Ecemiş Fayı ……..	56
Şekil 2.4	**:** Kuzeybatı Anadolu'da Bursa ile Eskişehir civarının sadeleştirilmiş jeoloji haritası …….	57
Şekil 2.5	**:** Kuzeybatı Anadolu'da Bursa ile Eskişehir civarının yapısal kesiti ……	57
Şekil 3.1	**:** İnceleme alanının genelleştirilmiş stratigrafi kesiti ……..	61
Şekil 3.2	**:** İyi yapraklı, yeşil renkli metabazitlerden mostra görüntüsü .	63
Şekil 3.3	**:** Bozüyük- Bilecik yolu civarında metakuvarsit ve gri fillat ardalanması …….	63
Şekil 3.4	**:** Metamorfik temel kayalarının içindeki mükemmel yapraklanmalı fillatlardan mostra görüntüsü ……...	64
Şekil 3.5	**:** Sıkça kuvars damarları ile kesilen metapelitik kayalardan mostra görüntüsü …….....	65
Şekil 3.6	**:** Bozüyük-Bilecik yolunun doğu kesiminde eski taş ocağı mevkiinde mermer ile metapelit ardalanması …….	65
Şekil 3.7	**:** Metamorfik kayalar ile dilimlenmiş olan aşırı makaslamalı ve ezik serpantinitlerden mostra görüntüsü……..	67
Şekil 3.8	**:** Karaköy mikrogranitinin genel görünümü (Resim GB'dan KD yönüne doğru çekilmiştir; Met: metamorfik kayalar) …..	69
Şekil 3.9	**:** Karaköy mikrogranitinin doğu kenarındaki fay sistemleri ...	69
Şekil 3.10	**:** Karaköy mikrogranitinin kuzey kenarında, metamorfik yöre kayalarını (Met) kesmiş olan iki mikrogranit apofizinin (Gr) görünümü ……	70
Şekil 3.11	**:** Karaköy mikrogranitini kesen bir fay boyunca gelişen killeşme zonu (Çekicin bulunduğu kesim) …….	71
Şekil 3.12	**:** Karaköy mikrogranitinde gelişmiş olan 3 yönlü eklem	

sistemleri …… 72
Şekil 3.13 **:** Karaköy mikrogranitini kesen birbirine verev duruşlu iki fay sistemi ……... 72
Şekil 3.14 **:** Karaköy mikrogranitinde granitlerle metamorfik kayalar arasındaki uyumsuz intrüsif ilişki (Sarı çizgiler metamorfik kayalardaki yapraklanmayı, kırmızı çizgi de dokanağı gösterir. Yapraklanmanın granitte devamsız oluşuna ve yapraklanma konumu ile dokanağın neredeyse birbirine dik konumlu oluşuna dikkat ediniz) …….. 73
Şekil 3.15 **:** Kurtköyü formasyonundan değişik mostra görüntüleri. a) Birim alt kesimlerindeki kırmızı renkli kırıntılı kayalar, b) kırmızı-kahverenkli kumtaşı, şeyl-çamurtaşı ardalanması, c) gölsel kireçtaşı, kiltaşı, çamurtaşı ardalanması, d) (c)'deki mostradan detay bir görüntü ve dönemsel çökeller, e) kırıntılı kayalar arasındaki kiltaşlarında oturma ve enjeksiyon yapıları ……. 75
Şekil 3.16 **:** Karaköy mikrogranitinin modal mineralojik bileşimine göre Q (kuvars)-A (Alkali Feldspat)-P(Plajioklas) diyagramında (Streckeisen, 1967) sınıflandırılması. Gri oklar Lameyre ve Bonin (1991)'e göre ana plütonik kaya serileri gidişlerini göstermektedir. A: güçlü alkali gidişi, B: zayıf alkalin gidişi, C: monzonitik gidiş, D: Kalkalkalin gidiş …… 78
Şekil 3.17 **:** Granitte plajioklas (plj), alkali feldspat (KF), muskovit (Ms), kuvars (Ku) parajenezi. Kuvarslar genellikle diğer kristallerin arasını doldurmaktadır. (Çift nikol)……... 78
Şekil 3.18 **:** Granitde katakalstik deformasyon ile kırılmış kuvars (Ku) kristali (Çift nikol) ……... 79
Şekil 3.19 **:** Granitde zonlu plajioklas kristali (Plj). Plajioklas içinde dilinim ve zonlanmalar boyunca serisite dönüşüm (Se) (Çift nikol) ……... 80
Şekil 3.20 **:** Kuvars (Ku), plajioklas (Plj), muskovit (Mus) ve alkali feldspat bileşimli granitte holokristalin hipidiyomorfik granüler doku örneği. Fotoğrafın orta-sol kesiminde plajioklastan ikincil olarak gelişen zoisit (Zo) kristalleri görülmektedir (Çift nikol) ……... 81
Şekil 3.21 **:** Holokristalen porfirik dokulu granit örneğinde, iri alkali feldispat (KF) porfiroblastı ve daha ince taneli kuvars (Ku) ile ikincil muskovit-serisit (Se) pulcukları. Alkali feldispat ikizsiz, zonsuz özelliği ve dilinimleri ile belirgindir (Çift nikol)…… 82
Şekil 3.22 **:** Granitte kuvars (Ku), plajioklas (Plj), alkali feldispat (KF), muskovit (Mus) mineral topluluğu ve holokristalen ksenomorfik granüler doku örneği …….. 83
Şekil 3.23 **:** Granitte plajioklas (Plj), kuvars (Ku), alkali feldispat (KF), muskovit (Mus), epidot (Epd) parajenezi. Epidot özşekilli formu ve birefrenjensi ile tipiktir. Kayada ikincil kalsitleşmeler (Kal)'de görülmektedir (Çift nikol) ……. 83
Şekil 3.24 **:** Granit porfirde porfiritik doku örneği. Kayada plajioklas (Plj), kuvars (Ku), alkali feldsipat (KF) ve muskovit (Mus) parajenezi görülmektedir. Plajioklaslar porfiroblastlar

halindedir (Çift nikol) …….. 85
Şekil 3.25 **:** Granit porfirlerde görülen tipik porfiritik doku örneği. Porfiroblastlar ile kayanın matriksi konumundaki kristallerin boyları arasında önemli farklılıklar vardır (Çift nikol) ……... 85
Şekil 3.26 **:** Granit porfirde porfiritik doku örneği. Kayada plajioklas (Plj), kuvars (Ku), alkali feldispat (KF), muskovit (Mus) mineralleri görülmektedir …… 86
Şekil 3.27 **:** Granit porfirlerde kuvars (Ku), muskovit (Mus), plajioklas ve alkali feldispattan oluşan (son iki mineral resimde görülmemektedir) holokristalen mikrogranüler matriksin yakın plandan görünümü. Tane boylarını şekil 3.24 ile kıyaslayınız. (Çift nikol) ……... 86
Şekil 3.28 **:** (a) Karaköy mikrogranitinin K_2O'a karşı SiO_2 diyagramında sınıflandırılması (b) Karaköy mikrogranitinin A/NK – A/CNK diyagramındaki konumu …….. 92
Şekil 3.29 **:** Karaköy mikrogranitinin (a). Cox vd (1979) ve (b). Middlemost (1994)'un toplam alkalilere karşı silika diyagramlarında sınıflandırılması (Simgeler Şekil 3.27 ile aynıdır) …… 93
Şekil 3.30 **:** (a) Karaköy mikrogranitinin Debon ve Le Fort (1983) (b) O'Connor (1965) diyagramlarında sınıflandırılması (Simgeler Şekil 3.27 ile aynıdır) ……. 93
Şekil 3.31 **:** Karaköy mikrogranitinin AFM diyagramındaki konumu (Simgeler Şekil 3.27 ile aynıdır) ……. 94
Şekil 3.32 **:** Karaköy mikrogranitinde SiO_2'ye karşı diğer ana element oksitlerinin değişim diyagramları …… 95
Şekil 3.33 **:** Karaköy mikrogranitinin kondrite normalize edilmiş nadir toprak element dağılımları……... 96
Şekil 3.34 **:** Karaköy granitinin normal mantoya (N-Type MORB) göre normalleştirilmiş örümcek diyagramı ……. 96
Şekil 3.35 **:** (a) – (b) Karaköy graniti örneklerinin Pearce vd (1984) tektonik ortam ayrım diyagramlarında sınıflandırılması ……. 98
Şekil 3.36 **:** Karaköy granitinin Harris vd (1986) Rb-Hf-Ta üçgen diyagramında sınıflandırılması …… 98
Şekil 3.37 **:** Adakit ve tipik kalk-alkali yay kayaları arasındaki sınıflama diyagramında (Drummond ve Defant, 1990) Karaköy mikrogranitinin konumu…… 99
Şekil 3.38 **:** Bağdıncık tepe ile Esemen köy arasındaki şaryaj (ok ile gösterilmiştir). Yeşil rekli birim metaserpantinitler, mor renkli birim ise metamorfik temel kayalarının diğer litolojileridir ……... 103
Şekil 3.39 **:** Serpantinitlerde deformasyon sonucu şiddetli ezilme ve makaslanma zonları. Dokanak zonundan genel görünüm (a), metaserpantinitlerde sık aralı kataklastik yapraklanma ve talk (beyaz renkli zonlar) gelişimi (b), metaserpantinitlerde ezilme, mekanik ufalanma ve fay breşi gelişimi ……. 104
Şekil 3.40 **:** Karaköy yakın dolaylarındaki faylar ve haritadaki konumları. Pzmr: mermer, Qal: Alüvyon, diğer mor renkli alanlar da metamorfik temel kayalarıdır ……. 105
Şekil 3.41 **:** Süleymaniye köyü ve dolayının jeoloji haritası. Mor

renkler: metamorfik temel kayaları, kırmızı: Karaköy mikrograniti, sarı: Kurtköyü formasyonu, gri: alüvyon …….. 106
Şekil 3.42 **:** Karaköy mikrogranitini kesen fay sistemleri (Kırmızı renkli kesim mikrogranit, mor renkli alanlar da metamorfik yöre kayalarıdır) …….. 107
Şekil 3.43 **:** Karaköy mikrograniti batı kesiminde "1" no'lu fayın uzaktan görünümü ……... 108
Şekil 3.44 **:** Karaköy mikrograniti orta-doğu kesimindeki 2, 3 ve 4 numaralı fayların mostra görünümleri ……. 108
Şekil 3.45 **:** "1" no'lu fay boyunca beyaz renkli altere, fay kili zonunun görünümü (solda) …… 109
Şekil 3.46 **:** "2" no'lu fay boyunca kalınlığı yer yer 35cm yı bulan fay kili ve fay breşi zonu (sağda) (her iki oluşum kırmızı oklarla gösterilmiştir) …….. 109
Şekil 3.47 **:** "2" no'lu fay aynasında gözlenen fay çizikleri (çizik yönü kırmızı çizgi ile gösterilmiştir) …… 109
Şekil 3.48 **:** "5" no'lu fay boyunca Karaköy mikrogranitinde gelişmiş olan kataklastik yapraklanma (kalem kataklastik yapraklanma yönünü göstermektedir) ……. 110
Şekil 3.49 **:** Karaköy mikrogranitinin doğu kenarında sergilediği yapısal unsurlar. Sarı renkli çizgi mikrogranitin ilksel intrüzif dokanağıdır. Mavi çizgi, granitin yerleşmesi ardından etkisi altında kaldığı gerilmeli tektonik rejim altında gelişen ve graniti kesen düşük açılı normal fay(Şekil 3.48), kırmızı çizgiler, 3 ve 4 no'lu faylardır. "5" no'lu fay fotoğrafta görülen ve kağıt düzlemine paralel duran dik şevdir …….. 111
Şekil 3.50 **:** Şekil 3.49'daki yeşil dikdörtgen ile işaretli alanın ayrıntılı görünümü …… 111
Şekil 3.51 **:** (a), (b), (c) Karaköy mikrogranit örneklerinin yükleme deformasyon grafikleri …… 115
Şekil 5.1 **:** Karaköy mikrogranitinin ham XRD analizi. (M: Muskovit, K: Kaolen, Q: Kuvars, A: Albit, S: Sanidin) ……... 122
Şekil 5.2 **:** Karaköy mikrogranitinin DTA-TG grafiği ……... 123
Şekil 5.3 **:** Karaköy mikrogranitinin ısı mikroskop analizi …… 123
Şekil 5.4 **:** Malzemenin yaş elek analizi grafiği ……..… 124
Şekil 5.5 **:** Farklı öğütme sürelerine ait Bet ölçüm grafiği ……. 126
Şekil 5.6 **:** Öğütülmüş çamurların tane boyut dağılımları (a) kendi hali, (b) 60 dk. öğütülmüş, (c) 120 dk. öğütülmüş, (d) 180 dk. öğütülmüş, (e) 240 dk. öğütülmüş, (f) 270 dk.öğütülmüş ….. 127
Şekil 5.7 **:** Malzemenin kendi hali, 60, 120, 180, 240 ve 270 dk. öğütülmüş halinin tane boyut dağılımı …… 128
Şekil 5.8 **:** Karaköy mikrogranitinin jet değirmende öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş …….. 130
Şekil 5.9 **:** Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 60 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş …….. 131

Şekil 5.10 **:** Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 120 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş …….. 132
Şekil 5.11 **:** Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 180 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş …….. 133
Şekil 5.12 **:** Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 270 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş …….. 134
Şekil 5.13 **:** Farklı sürelerde öğütülerek sırlı granit koşullarında pişirilmiş Karaköy mikrogranitlerinin XRD analiz grafiği (Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit-Anortit), M: Müllit) ……... 135
Şekil 5.14 **:** 270 dak. öğütülmüş malzeme ile malzemenin kendi halinin sırlı granit koşullarında pişirilmiş XRD analiz grafiği (Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit-Anortit), M: Müllit) ……... 136
Şekil 5.15 **:** 270 dak. öğütülmüş malzeme ile malzemenin kendi halinin sırlı granit koşullarında pişirilmiş XRD analiz grafiği (Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit-Anortit), M: Müllit) …….. 136
Şekil 5.16 **:** Karaköy mikrogranitinin 60 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği …… 137
Şekil 5.17 **:** Karaköy mikrogranitinin 120 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği……. 138
Şekil 5.18 **:** Karaköy mikrogranitinin 180 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği……. 139
Şekil 5.19 **:** Karaköy mikrogranitinin 270 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği …… 140
Şekil 5.20 **:** 500 büyütmeli öğütülmüş mikrogranitin kendi haline ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) …. 141
Şekil 5.21 **:** 500 büyütmeli öğütülmüş mikrogranitin kendi haline ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por)….. 141
Şekil 5.22 **:** 1000 büyütmeli öğütülmüş mikrogranitin kendi haline ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) …. 142
Şekil 5.23 **:** 500 büyütmeli 60 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) ……... 142
Şekil 5.24 **:** 1000 büyütmeli 60 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por)…… 143
Şekil 5.25 **:** 500 büyütmeli 120 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) ……... 143
Şekil 5.26 **:** 1000 büyütmeli 120 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) …….. 144
Şekil 5.27 **:** 500 büyütmeli 180 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) …….. 144
Şekil 5.28 **:** 500 büyütmeli 180 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) …….. 145

Şekil 5.29 **:** (a) 180 dk. öğütülerek pişirilmiş mikrogranitin geri saçınımlı elektron görüntüsü. (b) Numuneye ait temsili EDX analizi …….. 145
Şekil 5.30 **:** 500 büyütmeli 270 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) ……... 146
Şekil 5.31 **:** 1000 büyütmeli 270 dk. öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Albit, C: Cam, P: Por) …….. 146
Şekil 5.32 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü ve farklı kristallere ait EDX analizleri ……. 147
Şekil 5.33 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü … 148
Şekil 5.34 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü … 148
Şekil 5.35 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü … 149
Şekil 5.36 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü … 149
Şekil 5.37 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü … 150
Şekil 5.38 **:** Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü … 150
Şekil 5.39 **:** 180 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 151
Şekil 5.40 **:** 180 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 151
Şekil 5.41 **:** 180 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 152
Şekil 5.42 **:** 180 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 152
Şekil 5.43 **:** 270 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 153
Şekil 5.44 **:** 270 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 153
Şekil 5.45 **:** 270 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 154
Şekil 5.46 **:** 270 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ve farklı kristallere ait EDX analizi …… 154
Şekil 5.47 **:** 270 dk. öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 155
Şekil 5.48 **:** Sırlı granit standart ile mikrogranit ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları …….. 158
Şekil 5.49 **:** Sırlı granit standart ile mikrogranit ilaveli bünyelerin Renk L a b sonuçları ……. 158
Şekil 5.50 **:** Sırlı granit standart bünye ile SGR D002 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri …….. 159
Şekil 5.51 **:** Sırlı granit standart bünye ile SGR D003 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri …….. 159
Şekil 5.52 **:** Sırlı granit standart bünye ile SGR D004 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri …….. 160
Şekil 5.53 **:** Sırlı granit standart bünye ile SGR D005 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri……... 160
Şekil 5.54 **:** Sırlı granit standart bünye ile SGR D002, D003, D004 ve D005 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri……... 161
Şekil 5.55 **:** Sırlı granit standart bünyeye ait ham XRD analiz grafiği (İ: İllit, K: Kaolinit, A: Albit, Q: Kuvars) …… 163
Şekil 5.56 **:** Sırlı granit standart ile deneme bünyelerin pişmiş XRD

analiz grafikleri (M: Müllit, Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit, Anortit)) …….. 163
Şekil 5.57 **:** Sırlı granit standart ile SGR D005 bünyelerinin pişmiş XRD analiz grafikleri (M: Müllit, Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit, Anortit))…… 164
Şekil 5.58 **:** Standart sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği …….. 164
Şekil 5.59 **:** SGR D002 kodlu sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği …….. 165
Şekil 5.60 **:** SGR D003 kodlu sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği …….. 166
Şekil 5.61 **:** SGR D004 kodlu sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği …….. 167
Şekil 5.62 **:** SGR D005 kodlu sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği …….. 167
Şekil 5.63 **:** Standart sırlı granit bünyenin termal genleşme eğrisi ……... 169
Şekil 5.64 **:** SGR D001 kodlu granit bünyenin termal genleşme eğrisi ... 169
Şekil 5.65 **:** SGR D002 kodlu granit bünyenin termal genleşme eğrisi ... 170
Şekil 5.66 **:** SGR D003 kodlu granit bünyenin termal genleşme eğrisi… 170
Şekil 5.67 **:** SGR D004 kodlu granit bünyenin termal genleşme eğrisi… 171
Şekil 5.68 **:** SGR D005 kodlu granit bünyenin termal genleşme eğrisi… 171
Şekil 5.69 **:** (a) 500 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü…….. 172
Şekil 5.70 **:** (a) 500 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü ….. 172
Şekil 5.71 **:** (a), (b) Sırlı granit standart bünyeye ait ikincil elektron görüntüleri ……... 173
Şekil 5.72 **:** (a) 500 büyütmeli SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü …….. 174
Şekil 5.73 **:** 1000 büyütmeli SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü …… 174
Şekil 5.74 **:** SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü ……..... 175
Şekil 5.75 **:** SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü ……. 175
Şekil 5.76 **:** (a) 500 büyütmeli SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü …….. 176
Şekil 5.77 **:** 1000 büyütmeli SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü……. 176
Şekil 5.78 **:** SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü……..... 177
Şekil 5.79 **:** SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü……... 177
Şekil 5.80 **:** (a) 500 büyütmeli SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü……... 178
Şekil 5.81 **:** 1000 büyütmeli SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait

geri saçınımlı elektron görüntüsü …… 178
Şekil 5.82 **:** SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü ……..... 179
Şekil 5.83 **:** SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü ……..... 179
Şekil 5.84 **:** (a) 500 büyütmeli SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü …….. 180
Şekil 5.85 **:** 1000 büyütmeli SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü …… 180
Şekil 5.86 **:** Sırlı granit 270 dk. öğütülmüş % 16 mikrogranit ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü …… 181
Şekil 5.87 **:** Sırlı granit 270 dk. öğütülmüş % 16 mikrogranit ilaveli bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü …… 181
Şekil 5.88 **:** (a) 500 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü …… 182
Şekil 5.89 **:** (a) 500 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü ……. 182
Şekil 5.90 **:** SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü ……..... 183
Şekil 5.91 **:** SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü ……..... 183
Şekil 5.92 **:** (a) – (b) – (c) SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüleri ve Spektrum 3,4 ve 5'e ait EDX analizleri……... 184

SEMBOL LİSTESİ

n	**:** Katsayı
λ	**:** X-Işınları dalga boyu
d	**:** Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
θ	**:** Difraksiyon açısı
α_T	**:** T sıcaklığında termal genleşme katsayısı
T_0	**:** Ortam sıcaklığı
L_T	**:** İstenilen T sıcaklığında numunenin uzunluğu
B	**:** 100 gr. çamurun istenilen mikrondaki elek bakiyesi
M	**:** 100 gr. çamurun kuru ağırlığı
Qal	**:** Alüvyon
Tk	**:** Kızıldamlar formasyonu
K_1km	**:** Mikrogranit
Pzof	**:** Ofiyolitik melanj
Pzmr	**:** Mermer
Trk	**:** Metamorfik kayalar
τ	**:** Mukavemet
P	**:** Kırılma kuvveti
L	**:** Ayakların açıklığı
b	**:** Kırınım boyu
ρ	**:** Pişmiş numunenin yoğunluğu
M_3	**:** Taşan civanın ağırlığı
M_1	**:** Numunenin ağırlığı
ρ_{Hg}	**:** Civanın özgül ağırlığı
L	**:** Beyazlık
+a	**:** Kırmızılık
-a	**:** Yeşillik
+b	**:** Sarılık
-b	**:** Mavilik
pH	**:** Hidrojen iyonu konsantrasyonu

KARAKÖY (BİLECİK) MİKROGRANİTİNİN JEOLOJİSİ VE SERAMİK BÜNYELERDE KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

İnceleme alanını oluşturan Karaköy mikrograniti Bilecik ilinin güneyinde, İstanbul-Eskişehir karayolu üzerinde yer alan Karaköy beldesinin 2 km. kuzey batısında yer almaktadır. Bölgedeki temel kaya birimlerini; bazik lav kökenli metamorfik kayalar ile çökel kökenli metamorfik kayalar oluşturmaktadır. Bu kayaların içerisinde bloklar halinde mermerler ve tektonik mercekler halinde metaofiyolitler yer almaktadır. Bu metamorfikleri ilk kez bu çalışmada belirlenen Karaköy mikrogranitleri kesmiştir. Birim metamorfik temel kayaları içine intrüsif olarak yerleşmiştir. Bu birimlerin üzerine çakıltaşı-kumtaşı-siltaşı ardalanması şeklinde uyumsuz olarak Kurtköy formasyonu olarak adlandırılan karasal çökeller gelmiştir.

Karaköy mikrogranitinin ayrıntılı mineralojik-petrografik ve jeokimyasal özellikleri araştırılmış ve bu sonuçlardan elde edilen bilgiler ışığında birimin petrolojisi ortaya konmuştur. Sahadan derlenen örnekler üzerinde yapılan detaylı incelemeler ışığında Karaköy mikrogranitinin başlıca iki kayaç grubundan oluştuğu belirlenmiştir. Granit ve granit-porfir olarak ayırt edilen bu kayaçlar sadece dokusal özellikleri ile birbirlerinden ayrılmaktadır. Başlıca plajioklas, kuvars, alkali feldspat, muskovit, opak mineraller ve apatit'ten oluşan mikrogranitin detaylı ince kesit incelemeleri polarizan mikroskop ile yapılmıştır. Karaköy mikrogranitinin jeokimyasal özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla ana, iz ve nadir toprak element analizleri yapılmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda Karaköy mikrogranitinin dalmakta olan sıcak ve genç bir okyanus kabuğunun bazaltik kısmının ergimesi, bazalt-amfibolit bileşimli alt kıta kabuğunun ergimesi veya sodyumca zengin magma kalınlaşmış ada yayı kabuğundan veya dalma batma ile bağlantısız mafik bileşimli kabuğun ergimesi sonucu oluştuğu söylenebilir. Karaköy mikrogranitinden elde edilen K-Ar yaşı 125±4,2 milyon yıl olup ilk kez bu çalışma ile ortaya konmuştur. Bulunan bu yaş aralığı, hata payı da gözetildiğinde, Karaköy mikrogranitinin yaşı Barremiyen-Apsiyen (Erken Kretase) aralığına karşılık gelmektedir. Ayrıca Karaköy mikrogranitinin fizikomekanik özellikleri belirlenmiş kayacın sağlam kaya özelliklerini koruduğu belirlenmiştir. Mikrogranitin aşınma ve öğütülmeye karşı çok dirençli olduğu saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde; Karaköy mikrogranitinin seramik hammaddesi olarak sırlı granit bünyelerde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaca yönelik ilk olarak Karaköy mikrogranit malzemesi jet değirmende 20 dk. öğütülmüş, daha sonra jet değirmenden alınan malzeme 60 dk., 120 dk., 180 dk, 240 dk. ve 270 dk. sürelerde attritör değirmende öğütmeye tabi tutulmuş ve her bir öğütülmüş malzemenin Malvern mastersizer cihazında tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Ortalama tane boyutları 24 μm'dan 3 μm 'lara kadar düşürülmüştür. Farklı öğütme sürelerine bağlı olarak tüm malzemelerin termal hammadde test prosedürüne sadık kalınarak numuneleri hazırlanmış ve işletmede hızlı pişirim rulolu fırında 1200ºC-49 dk.'da pişirimleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde 270 dk. süre ile öğütülen

malzemenin en az % su emme, en fazla % çekme ve pişmiş mukavemet değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar alındıktan sonra her bir farklı sürelerde öğütülmüş malzemenin XRD, DTA-TG ve SEM mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Yapılan değerlendirmeler ışığında pişirilmiş malzemelerde kuvars, plajioklas, mullit ve cam fazlarına rastlanmış bu sonuçları DTA-TG analizleri desteklemiştir. SEM mikroyapı analizlerinde ise pişmeye bağlı olarak ikincil elektron görüntülerinde birincil müllit, ikincil müllit, kalıntı kuvars ve albit fazlarının görüntüleri alınmıştır.

En son aşamada albit, pegmatit ve killerden oluşan standart bir sırlı granit bünye içerisine albit yerine % 30 Karaköy mikrograniti, % 8, % 12, % 16 ve % 20 oranlarında Karaköy mikrogranitinin 270 dk. öğütülmüş halinden yine albit yerine kullanım araştırılmıştır. Sonuç olarak Termal Seramik bünye geliştirme test prosedürüne bağlı olarak geliştirilen sırlı granit bünyelerin reolojik, fiziksel ve pişmiş tüm testleri yapılmış sonuçlar birbiri ile mukayese edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında Karaköy mikrogranitinin kullanım oranına bağlı olarak etkin bir ergitici malzeme olduğu ve kullanım oranı arttıkça işletmelerdeki pişme sıcaklığının düşürülebileceği ve süresinin kısaltılabileceği sonuçlarına varılmıştır. Özellikle albit yerine % 8-12 oranında kullanılan 270 dk. süre ile öğütülmüş Karaköy mikrogranit malzemesinin sırlı granit bünyenin teknolojik özelliklerine etkisi oldukça iyi gözükmektedir. Geliştirilen tüm bünyelerin temassız dilatometre ölçümleri yapılmış buna bağlı olarak 270 dk. öğütülmüş mikrogranit malzeme ilaveli bünyelerin oldukça hızlı ve erken sinterleşmeye başladıkları belirlenmiştir. Bu sonuçda pişme sıcaklığının rahatlıkla düşürülebileceği veya pişme süresinin kısaltılabileceği fikrini destekler niteliktedir. Yapılan XRD, DTA-TG analizleri de pişme sonrası bünyelerde oluşan fazların sırasıyla kuvars, mullit, sanidin ve cam faz olduğunu bize göstermiştir. Yapılan SEM mikroyapı incelemelerinde geliştirilen bünyelerin sinterleşmesine bağlı olarak cam fazın arttığını, kalan kalıntı kuvars kristallerinin köşelerinin yuvarlaklaştığı ve porların küreselleştiği gözlemlenmiştir. İkincil elektron görüntüleri de bu verileri destekler niteliktedir.

THE STUDY ON GEOLOGY OF MICROGRANITE FROM KARAKÖY (BİLECİK) REGION AND ITS POSSIBLE USE IN CERAMIC BODIES

SUMMARY

The studied area; Karaköy microgranite is in the south side of Bilecik city, located in the north-west side of Karaköy town which is on the way of İstanbul-Eskişehir highway. The basement rock units in the region consist of basic lava origined metamorphic rocks and sedimentary origined metamorphic rocks. Inside of these rocks; marbles as blocks and metaophiolites as tectonic lenses exist. Karaköy microgranites determined in this study for the first time; had intruded these metamorphic rocks. It was emplaced into the unit metamorphic basement rocks as intrusive mass. Onto these units; the terrestrial settles named as Kurtköy formation; had come as konglomerate-sandstone-siltstone repeating units.

The detailed mineralogical-petrographical and geochemical properties of Karaköy microgranite were investigated and the petrology of the unit was exposed within these results' information. It was determined for the Karaköy microgranite that it was consisted of two rock group; according to the sample evalutions from the area. These two rock groups, the granite and granite-porphyry rocks can be differentiated from each other only by their texture properties. The detailed thin section studies were done under polarisan microscope for the microgranite sample consisted of plagioclase, quartz, alkaline feldspar, muscovite, opaque minerals and apatite. Major, trace and rare earth element analysis were performed to put forward the geochemical properties of Karaköy microgranite. Based on the evaluations; it can be concluded that the formation of Karaköy microgranite was the result of melting the subducting hot and young ocean crust's basaltic part or melting of the lower continent crust with a basalt-amphibolite composition or magma thicked island arc crust riched by sodium or melting the mafic compositioned crust without a connection with a subduction. It was revealed for the first time with this study that the K-Ar age of Karaköy microgranite was 125 ± 4.2 million year. Corresponding to Barremian - Aptian (Early Cretease) regarding the error share. Moreover based on the inspections on the physicomechanical properties of microgranite. It was determined that is very resistant to abrasion and milling.

In the second part of the study; the usage of Karaköy microgranite for the glazed porcelain bodies as a ceramic raw material was investigated. Directed to this aim; first of all Karaköy microgranite material was grinded in the jet mills for 20 minutes. Grinded material in the jet mill was taken to the attrition mill and grinded 60, 120, 180, 240 and 270 minutes. Particle size distributions with the Malvern Mastersizer system were done for all of the milling samples. The average grain sizes were decreased from 24 μm to 3 μm. According to the different grinding periods, the samples of the whole materials were prepared due to Termal Seramik test procedure and fired at 1200°C – 49 minutes in the fast firing production kiln. When the results were evaluated; it is determined that the material which was grinded 270 minutes;

has the minimum water absorbtion, maximum linear shrinkage and maximum flexural strenght values. After the results; XRD, DTA-TG and SEM microstructural analyses were done to the materials that were grinded at different periods. According to the evaluation results; quartz, plagioklase, mullite and glass phases were founded in the fired samples and the DTA-TG analyses had supported these results. In the SEM microanalyses due to the firing; primary mullite, secondary mullite, remainder quartz and albite phases were determined with secondary electron images.

At the final stage; in a glazed porcelain body which is consisted of albite, pegmatite and clays; in turn in order; % 30 Karaköy microgranite, 270 minutes grinded Karaköy microgranite in the ratios of % 8, % 12, % 16 and % 20 added seperately instead of albite in the recipe. The reological, physical and firing tests of developed glazed porcelain bodies were done due to Termal Seramik new body development test procedure and the results were compared with each other. According to the results; it was determined that Karaköy microgranite is an active fluxing agent due to the usage ratio and with the increasing usage ratio of the material, the firing temperature and the firing cycle were reduced. Especially in ratio of % 8-12, 270 minutes grinded Karaköy microgranite material had improved the glazed porcelain body's technological properties. The non-contact dilatometer measurements were done to whole samples and done due to the results; it is determined that the bodies having an addition with 270 minutes grinded microgranite material were started to sinter fast and earlier. This result supports that the idea of decreasing the firing temperature or reducing the firing cycle. XRD and DTA-TG analyses had showed the phases in the body after firing are; quartz, mullite, sanidine and glassy phases. In the SEM microstructural analyses; due to the developed bodies's sintering; it is observed that increasing the glassy phase, rounding the remainder quartz crystalls's corners and being spherical the pores. Also the secondary electron images had supported these data.

1 GİRİŞ

Bu çalışma; İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı programında, doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Araştırmanın amacı; Karaköy (Bilecik) bölgesinde yer alan kaya birimlerinin ayırt edilmesi, daha önce ayırtlanması yapılmamış olan istiflenmenin, düşey ve yatay değişiminin mineralojik-petrografik ve jeokimyasal yönden detaylandırılması, yapısal unsurların belirlenmesi ve bu birimler içerisinde yer alan mikrogranit malzemesinin mineralojik, kimyasal, fizikomekanik ve teknolojik özelliklerinin tespit edilmesi ve termal davranışlarının belirlenmesidir.

Bu araştırmada yapılan çalışmalar, saha ve laboratuar çalışmaları olarak iki kısımda sürdürülmüştür. Saha çalışmalarında; inceleme alanında var olan kaya birimleri ayırt edilerek, 1/25.000 ve 1/500 ölçekli jeoloji haritaları, ölçülü dikme kesitleri çizilmiş, mineralojik petrografik ve jeokimyasal incelemeler yapmak üzere sistematik örnekler alınmış, yapısal unsurlar belirlenerek jeoloji haritasına işlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca; bölgenin jeolojisinin ışığı altında, porselen karo üretiminde kullanılması düşünülen feldspat içerikli mikrogranitlerin nitelik ve nicelikleri ortaya konulmuştur. Bu amaç için, feldspat içerikli mikrogranitin mineralojik, kimyasal, termal özellikleri, tane boyut dağılımları, doku ve bileşim özellikleri ve teknolojik özellikleri (boy, çekme, su emme, renk- L a b, mukavemet gibi.) tespit edilmiştir.

Porselen seramik karolar, düşük porozite, yüksek mekanik özellik, yüksek dona dayanım ve kimyasal dayanım gibi mükemmel teknik özelliklere sahip malzemelerdir. Son yıllarda bu teknik özelliklerinden dolayı ve bunun yanında estetik özelliklerinin geliştirilmesiyle, dünya çapında porselen karo üretimi artmıştır. Porselen karonun yükselişi, 1990'lı yıllarda başlamıştır. Türkiye, bu açıdan bakıldığında diğer dünya üreticilerine göre hammadde açısından porselen karo üretiminde daha avantajlı durumdadır. Bunun sebebi; dünya feldspat rezervinin yaklaşık % 50'sinin Türkiye'de bulunmasıdır. Şu anda Türkiye'de yapılmakta olan

üretim yatırımlarının birçoğu porselen karo üretimi üzerine olmaktadır **(Zanelli ve diğ., 2004; Fiori, 2005).**

Seramik karo üretimi için kullanılan doğada bulunan hammaddeler, son ürünün oluşumunda gerekli olan fiziksel ve estetik özellikleri sağlayacak, kimyasal ve boyutsal karakteristiklere her zaman sahip değillerdir. İstenilen özellikleri sağlayabilmek için hammaddelerin ön hazırlama işleminden geçmesi gerekmektedir. Hammadde hazırlık safhalarında farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler; yaş öğütme prosesinde sürekli ve süreksiz öğütme olarak adlandırılmaktadır **(Brusa, 1994).**

Porselen karo bünyesi; kil, kuvars ve feldspatik hammaddelerden oluşan, yüksek basınç ile şekillendirilen, 1200-1220ºC'de - 40-60 dk. rejimlerde pişirilen kompleks yapılardır. Bu çalışmada porselen bünyeyi oluşturan feldspat malzemesi azaltılarak Karaköy-Bilecik mikrograniti kullanılarak seramik bünyeler oluşturulması amaçlanmıştır. Bu çalışmalar yapılırken, Karaköy mikrogranit malzemesi Termal Seramik ön kırma prosesinden geçirilerek % 90'ı 7 mm altına indirilerek bünyelere ilave edilmiştir. Aynı zamanda Karaköy mikrogranit malzemesi atritör tipi değirmende sulu olarak çok ince tane boyutlara (% 90'ı 30 mikron altı) indirilerek de porselen bünyelere katılmıştır. Tüm bu çalışmaların sonunda porselen karo bünyelerin teknolojik özellikleri ve SEM mikroyapı gelişimleri detaylı olarak incelenmiştir.

1.1 Çalışma Yöntemi

1.1.1 Saha Çalışmaları

2006 ve 2007 yıllarında yapılan saha çalışmalarında; inceleme alanındaki kaya birimleri ayırt edilerek, dokanak izleme yöntemi ile 1/25.000 ölçekli jeoloji haritası, jeolojik ölçülü dikme kesitleri çizilmiştir. Temel kayası olan Karakaya metamorfik birimleri ve mikrogranit birimlerinden mineralojik ve petrografik incelemeler için örnekler alınmıştır, ayrıca fotoğraflarla da önemli tespitler yapılmıştır. Özellikle inceleme alanımızın ana kayası olan mikrogranitin düşey ve yatay değişiminin mineralojik ve petrografik yönden ayırtlanması yapılmış ve sahanın yapısal unsurları ayrıntılı bir şekilde tespit edilerek haritalanmıştır.

Ayrıca inceleme alanımız içerisinde bulunan mikrogranitik malzemelerin karakterizasyonunu sağlamak için farklı seviyelerden yarmalar açtırılarak sistematik bir şekilde ve yığını tespit etmesi için laboratuar tipi kırıcıdan geçirildikten sonra 36 adet örnek alınmış ayrı ayrı numaralanarak paketlenmiştir. Lokasyon seçimlerinde örneklerin farklı seviyeleri ve farklı makroskopik özelliklerinin temsil ediliciliği esas alınmıştır.

1.1.2 Laboratuar Çalışmaları

1.1.2.1 Mineralojik Analizler

Karaköy mikrogranitine ait birimlerden derlenen kayaç örnekleri, ince kesit haline getirilerek petrografik-polarizan mikroskobunda incelenmiş, dokusal ve mineralojik özellikleri ayrıntılı olarak tespit edilmiştir. Sırlı granit bünye yapımında kullanılacak malzemeden (Karaköy mikrograniti) derlenen örnekler ve yeni geliştirilen bünyeler, X- Işını kırınım (XRD) yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla 63 μm boyutuna getirilmiş olan örnekler, Rigaku marka X Işınları kırınım cihazında; 2θ=5-70°, Cu K-α, 2 derece/dakika tarama hızında çekime tabi tutulmuşlardır.

Mineralojik analizde birincil yöntem X ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemidir. X-ışınları difraktometresi yönteminde kristalin fazlar difraksiyona uğratılarak Bragg kanununa göre difraksiyon açıları tespit edilir **(Cullity, 1966).**

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \qquad \textbf{(1.1)}$$

Burada, n = katsayı
λ = x-ışınları dalga boyu
d = kristal düzlemleri arasındaki mesafe
θ = difraksiyon açısı olarak verilmektedir.

X-ışınları analizinde, toz halinde yada yüzeyleri parlatılmış çok kristalli numuneler kullanılır. Analiz boyunca monokromatik x-ışınları numuneye gönderilerek yansımanın olduğu 2θ açıları kaydedilir. Bir fazın tanımlanması, numune malzemenin difraksiyona uğradığı 2θ ve buradan hesaplanan d değerleri ile referans malzemelerin verilerinin mukayese edilmesiyle gerçekleşir **(Sacmi, 2002).**

Tüm kaya ve bünyelerin XRD çekimleri Anadolu Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi laboratuarlarında, Kayaçların polarizan mikroskoptaki mineralojik ve

petrografik incelemeleri ise İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümünde yaptırılmıştır.

1.1.2.2 Kimyasal Analizler

Ana ve iz elementlerin belirlenmesi için, tüm kayaç örnekleri agat havanda toz haline getirilmiş ve torbalanmıştır. Kimyasal analizlerin ana oksit analizleri XRF yöntemi ile Seramik Araştırma Merkezinde bir kısmı da element analizleri ICP-ES yöntemiyle ACME (Analytical Laboratories Kanada)'de yaptırılmıştır.

X ışınları flouresans spektrometresi (XRF), kimyasal analiz için atomik absorbsiyon spektrofotometresine alternatif olarak geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bir atomun iç yörüngelerindeki elektronlar X ışınları bombardımanları ile daha aktif hale getirilebilir. Bunun sonucunda yörüngelerdeki elektronlardan biri komşu dış yörüngeye sıçrar. Fakat elektronlar bu kararsız durumda fazla kalmayıp kararlı alt yörüngelere inmek isterler. Bu iniş esnasında her atom elektronu kendine özgü karakteristik ikincil X ışınları yayarlar. Bu ışınlar analizör ve kolimatörler ile ayrılır ve bu ayrılan ışınlarda sintilizasyon veya gazlı sayaç yardımıyla ölçülebilir. Ölçülen bu ışın miktarı aynı zamanda elementin miktarı ile orantılı olduğu için elde edilen sonuç kantitatif bir sonuçtur **(Sacmi, 2002).**

Safsızlıkların belirlenmesinde en etkili yöntemlerden biriside analiz hassasiyeti ppm seviyesinde olan endüktif eşleşmiş plazma spektrometresidir [ICP]. Numunelerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle Ar, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. İyonizasyon sonrası açığa çıkan ışımanın (emisyon) dalga boyuna göre kalitatif ve kantitatif analiz yapılır. Kantitatif analiz için derişimi bilinen standartlar kullanılır. Numuneler genel olarak bir solüsyon halinde ve sisleştirici aracılığıyla cihaza gönderilir. Analizden önce numune ile ilgili beklenen derişimler, izin verilen sınırlar ve homojenlik özellikleri hakkında detaylı bilgi verilmelidir.

1.1.2.3 Fiziko - Mekanik Deneyler

Mikrogranit ocağında saha gözlemlerine dayanarak farklı numuneler alınmıştır. Numune alınırken özellikle alınan numunenin kaya kütlesininin özelliklerini içermesine özen gösterilmiştir. Elde edilen kaya numunelerinde dayanım ve kayaların diğer fiziksel özelliklerinin tespiti için numuneler hazırlanmıştır.

Numuneler 7x7x7 cm ebadından küp olarak TS 699 standartlarına uygun olarak hazırlanmıştır. TS 699 standartlarına uygun olarak hazırlanan deney numunelerinde birim hacim ağırlık tayini, su emme ve porozite tayini, özgül ağırlık tayini gibi fiziksel testler ve tek eksenli basınç deneyi, çekme dayanımı deneyi, elastisite modülü ve darbeli - sürtünmeli aşınma deneyleri gibi mekanik testler yapılmıştır.

1.1.2.4 pH değerleri

Mikrogranit örneklerinin kökenlerinin tespiti ve oluşum mekanizmalarında kullanılmak üzere, 100 cc saf su içerisindeki 50 gr örneğin 30, 60, 120, 240 ve 24 saat periyodlarındaki pH değerleri ölçülerek ortalamaları alınmıştır. Bu ölçümler Termal Seramik Ar-Ge laboratuarlarında var olan Metler Z-10 marka pH meter cihazında yapılmıştır.

1.1.2.5 Tane boyut dağılımları

Kırıcıdan geçirilmiş mikrogranitin tane dağılımı Retch marka 1000 Model cihaz ile yaş eleme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca Atritör marka değirmen ile farklı sürelerde yapılan yaş öğütmelere ait tane boyut dağılımları da Malvern Mastersızer (lazer difraktometresi) ile yapılmıştır.

Tane boyutu ve tanelerin morfolojisi kimyasal reaksiyonların kinetiğinde başrolü oynar. Tane boyutu ölçülecek partiküllerin moleküler yapısı, homojenliği, hangi fazda bulunduğu, isotropisi, şekli ve kullanılan dağıtıcı ortam seçilecek teknikte ve elde edilecek sonuçta son derece önemlidir.

Lazer difraksiyonu tekniği daha çok düşük açılı lazer ışın saçılımı olarak adlandırılmaktadır. Bu teknik ile 0,02 ile 3000 μm boyut aralığındaki numunelerin karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde tercih edilen standart metot halini almıştır. Metod, difraksiyon açısının partikül boyutuyla ters orantılı olduğu prensibine dayanmaktadır. Analiz süresi oldukça kısadır.

Bu yöntemde yaygın olarak hacim dağılımı fonksiyonu kullanılmaktadır. Bu fonksiyonda; killer, talk, mika gibi plaka yapısına sahip malzemelerin, küresel olduğu varsayıldığı için yanılma payı yüksektir. Hacim dağılımı fonksiyonu (D^3) ile tanelerin küresel olduğu varsayıldığı için elde edilen veriler, diğer yöntemlere göre daha yüksek hacim konsantrasyonları verir. Ancak son yıllardaki gelişmelerle yüzey dağılımı fonksiyonu (D^2) kullanılarak daha doğru ölçümler yapılması mümkündür.

Lazer difraksiyonunda analiz edilen partiküller, tüm yönleriyle ışına maruz kalırlar. Ancak saçılma paterninde x ve y boyutlarından gelen yansımalar z boyutuna göre daha baskın olur. Bilgisayar yazılımı sayesinde x ve y boyutlarından saçılan ışınlar dikkate alınarak, yüzey dağılımı fonksiyonu ile yeniden hesaplama yapılır. Bu fonksiyonla plaka yapısındaki taneler için daha doğru sonuçlar elde etmek mümkün olur.

1.1.2.6 Mikro yapısal özellikler

Kayaç ve bünyelere ait örneklerin mikro yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekrana aktarılmasıyla elde edilir. Algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Çalışılan kayaç ve bünye örneklerinin genel SEM ve Dağlanmış ikincil elektron görüntüleri ile EDS yardımıyla yapılan kimyasal analizleri Seramik Araştırma Merkezinde (SAM) SEM-Camscan S4 Series marka cihazda yaptırılmıştır.

1.1.2.7 Termal Özellikler

Hammadde ve bünyelerin ısıtılıp soğutulması sırasında meydana gelen değişimlerin tespiti ile minerallerin ısıl davranışları ve bileşimlerinin cinsi tespit edilebilmektedir. Diferansiyel termal analizde (DTA) analiz edilecek malzeme ile referans maddenin birlikte ısıtılması sırasında iki malzeme arasında sıcaklık farkı oluşur. Referans olan madde kalsine edilmiş kaolen veya α-Al_2O_3'dür. Test edilen maddenin ısı farkı referansa göre ilerde veya geride bulunması ısıl reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termik analiz cihazında bir takım pikler şeklinde kayıtlar verir. Bu piklerin, ısı dereceleri pik şekil ve alanları test edilen malzemenin ısıl davranışını, cinsini ve bazen miktarını da belirleyebilmektedir.

Termogravimetri (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazları; bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen değişimleri belirlemekte

kullanılır. Termogravimetrik analiz yaparken ısıtma, soğutma ve izotermal şartlar altında ağırlık değişimi gözlenir **(Sacmi, 2002).**

Tüm örneklerin DTA-TG incelemeleri Seramik Araştırma Merkezinde Netzsch STA 409 cihazında yapılmıştır. Analizler N_2 atmosferinde, 20-1100ºC aralığında, 10K/mm hızla yapılmıştır.

1.1.2.8 Dilatometre deneyleri

Dilatometre malzemelerin ısıl genleşme katsayılarını tayin eden elektronik kumandalı bir cihazdır. 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında hazırlanmış olan numunelerden analiz yapılmaktadır. 10ºC/dk hızla ısıtılan deney çubuğunun gösterdiği ısıl değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Bu grafikten faydalanılarak istenilen sıcaklıktaki ısıl genleşme katsayısı hesaplanabilir. Malzemenin sıcaklığını 1ºC arttırdığımızda meydana gelen uzama miktarı ısıl genleşme katsayısıdır ve α_T ile gösterilir.

$$\alpha_T = L_T\text{-Lo} / \ (\text{Lo x (T-To)}) \qquad \textbf{(1.2)}$$

Lo = numunenin ortam sıcaklığındaki boyu
To = ortam sıcaklığı
L_T = istenilen T sıcaklığındaki numunenin uzunluğu

1.1.2.9 Spesifik yüzey alanı (SSA)

Spesifik yüzey alanını tane boyutu kontrol eder. SSA bize elek analizi, lazer difraksiyonu, sedigrafi gibi diğer yöntemlerle tam olarak ölçülemeyen mikron altı taneler hakkında bilgiler verir.

Tanelerin yüzey alanı süspansiyona ilave edilen kimyasalların etkinliğini, partiküller arası reaksiyonların etkinliğini, karışımın flokülasyon-defloklasyon derecesini belirler. Mevcut yüzey alanı tozların partikül boyut dağılımı, partiküllerin şekli, yüzey özellikleri ve aglomerasyon derecesinin fonksiyonudur **(Dinger ve Funk, 1994).** Tüm öğütülmüş tozların SSA değeri azot gazı adsorbsiyonu (B.E.T.) yöntemi kullanılarak Seramik Araştırma Merkezinde ölçülmüştür.

1.1.2.10 Bünyelerin Sinterleme Davranışı

Mikrogranit ve bünyelerin sinterleme davranışları non contact dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Bu cihaza standart Termal seramik fabrikası rulolu fırınına ait fırın rejimi programı uygulanmış ve bu rejime ait malzemelerin sinterleme davranışları incelenmiştir. Pişirim programına ve süresine bağlı sinterleme başlangıç sıcaklığı ve termal genleşme değerleri otomatik olarak cihazda kaydedilmekte buda bize sinterlenme mekanizması hakkında önemli bilgiler vermektedir **(Paganelli, 2005).**

1.1.2.11 Mikrogranit ve bünyelerin teknolojik özellikleri

Mikrogranite ait stoklardan dörtleme ve harmanlama metodu ile alınan 10'ar kilogram hammaddeler laboratuar tipi kırıcıdan geçirilmiştir. Kırılan hammaddeler karıştırılarak her birinin homojenleştirilmesi sağlanmıştır. Her bir hammadde laboratuar tipi değirmenlerde sulu öğütme yapılarak öğütülmüştür. Elde edilen çamur Nüve marka FN 500 model laboratuar etüvünde kurutulmuştur. Kurutulan çamurlara % 5-6 oranında su ilave edilerek rutubetlendirilmiştir. Rutubetlendirilen her bir malzeme Gabrielle marka laboratuar tipi preste sırlı granit için 180 kg/cm^2 basınçta 5 x 10 cm ebatlarında şekillendirilmiştir.

Elde edilen test numuneleri Siti marka duvar ve yer karosu işletme fırınlarında, duvar karoları 1155ºC-36 dakika, yer karoları ve sırlı granit karolar ise 1200ºC-32 dakika pişme rejimlerinde pişirilmişlerdir. Test numunelerini pişme sonrası % çekme, % su emme, % kızdırma kaybı ve renk değerleri ölçülerek sonuçlar irdelenmiştir.

Standart sırlı granit bünye reçeteleri ile mukayeseli olarak, mikrogranit %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında kullanılarak 6 adet bünye reçetesi geliştirilmiştir. Hazırlanan reçetelerde sırlı granit çamurlarının elek bakiyesi (45 µ üzeri % 3,6-3,8) olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlardan yukarıda bahsedilen koşullarda test numuneleri şekillendirilmiştir. Test numuneleri işletme şartlarında Siti marka yer ve sırlı granit fırınlarında 1200ºC-34 dakikada pişirilmişlerdir.

Elde edilen test numunelerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar; % çekme, % su emme, kuru mukavemet (N/mm^2), pişmiş mukavemet (N/mm^2) ve renk L, a, b değerleri standart sırlı granit bünye reçeteleri ile mukayese edilmişlerdir. Bulk yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre yapılan testler sonucunda elde edilmişlerdir.

Yapılan teknolojik özelliklere ait deneyler aşağıda anlatılmıştır. Buna göre; öğütme ve çamur hazırlama: % 64 hammadde ve/veya hammaddelerin kuru tartımları ve % 26 su ile oluşan çamura, elektrolit olarak % 0,2 sodyumtripolifosfat kullanılarak hazırlanmış reçeteler, MMS markalı bilyalı laboratuar tipi değirmenlerde öğütme testine tabi tutulmuşlardır. Bu değirmenler 500 gr. kuru hammadde kapasitelidir. Öğütme amacıyla bu değirmenlerin içine % 50 1 cm. ve % 50 2 cm. çapında alubit bilya konulmaktadır. Bu değirmene toplam kuru hammadde tartımı 250 gr.(% 64 kuru hammadde) konulduktan sonra içerisine 88 gr. (% 26 su) ile 0,5 gr.(% 0,2) elektrolit (STPF) ilave edilerek öğütme gerçekleştirilmiştir. Her bir hammaddenin 63 μm elek üstü % 4,0 ± 0,1, reçetenin 45 μm elek üstü % 3,6 ± 0,2 olacak şekilde öğütmesi yapılmıştır.

$$\% \text{ Elek Üstü} = B/M \times 100 \qquad \textbf{(1.3)}$$

B= 100 gr. çamurun 63 veya 45 μm elek bakiyesi (gr.)
M= 100 gr. çamurun kuru ağırlığı (gr.)

Yoğunluk tayini: Laboratuar tipi bilyalı değirmenden çıkarılan hammadde çamuru darası 200 olan 100 cc'lik bir balon jöjeye doldurulur. Elektronik tartım cihazında tartılır. Tartılan miktar dara ile çamurun birlikte olan miktarıdır. Çamurun miktarını bulmak için dara son tartılan miktardan çıkarılır. 10 ile çarpılıp gr/lt. cinsinden çamurun yoğunluğu belirlenir.

Granül hazırlama ve rutubetlendirme: Öğütmesi tamamlanan seramik hammadde ve çamurlar Nüve marka etüvde 110ºC'de kurutulurlar. Daha sonra bu karışımlar bir havanda öğütülerek 1 mm'lik elekten elenirler. Rutubetlendirme işlemi öğütülmüş kuru karışımın üzerine havalı tabanca ile su püskürtülerek yapılır. Seramik bünye ve hammaddenin rutubeti % 5-6 olacak şekilde ayarlanır.

Şekillendirme: % 5- 6 rutubet içeren granüller Nanetti marka preste 180 kg/cm^2 basınçta şekillendirilirler. Şekillendirilmiş numunelerin eni 50 mm, boyu 110 mm, kalınlığı ise 8mm. olan tablet şeklindedir.

Kurutma ve pişirme: Şekillendirilen numuneler önce bir etüvde 110ºC'de tamamen kurutularak daha sonra pişirilirler. Pişme işlemi 1200ºC/34 dakikada yapılmıştır.

Boy ve % küçülme tayini: Pişmiş numunelerin boyları kumpas yardımıyla 0,01 hassasiyetle ölçülerek pişme küçülmesi eşitliğinden 1.4'deki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = \frac{\text{Ham boy} - \text{Pişmiş boy}}{\text{Ham boy}} \times 100 \qquad \textbf{(1.4)}$$

Su emme tayini: Pişmiş test yapılmış numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra su emme kazanına bırakılarak 2 saat kaynatılmıştır. Numuneler kazandan alınıp bir güderi yardımıyla yüzey suyu silinip tekrar tartılmıştır. Tartım sonuçlarından 1.5'deki formül yardımıyla % su emme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{\text{İkinci tartım} - \text{İlk tartım}}{\text{İlk tartım}} \times 100 \qquad \textbf{(1.5)}$$

Mukavemet ölçümü: Boyutları ölçülen kuru ve pişmiş numunelerin mukavemetleri 1.6'daki formül yardımıyla ölçülmüştür.

$$\tau = 3 \times p \times L / 2 \times B \times h^2 \qquad \textbf{(1.6)}$$

τ = Mukavemet (N/mm^2)
P= Kırılma kuvveti (N)
L= Ayakların açıklığı (mm)
b= Kırınım boyu (mm)
h= Numunenin yüksekliği (mm)

Bulk yoğunluk tayini:

Pişmiş tüm numunelerin bulk yoğunlukları ölçülmüştür. Pişmiş numunelerden 1,5-2 cm kenar uzunluğunda kare parçalar kesilir. Her birinin taşırdığı civa miktarının tespit edilmesiyle yoğunlukları bulunur. Bulk yoğunluk 1.7'deki formül yardımıyla ölçülmüştür.

$$\rho = (M1 / M3) \times \rho_{Hg} \qquad \textbf{(1.7)}$$

ρ= Pişmiş numunenin yoğunluğu (gr/cm^3)

M3= taşan civanın ağırlığı (gr)

M1= Numunenin ağırlığı (gr)

ρ_{Hg}= Civanın özgül ağırlığı (gr/cm^3)

Renk Tayini:

Renk ölçümleri Minolta CR 300 colormeter marka cihaz ile yapılmıştır. Tüm pişmiş hammadde ve bünyelerin üzerinde yapılan renk ölçümleri sonucunda L, a ve b değerleri belirlenmiştir. Burada ölçülen L, a ve b değerleri aşağıdaki renkleri ifade etmektedir.

L: Beyazlık +a= Kırmızılık, -a= yeşillik, +b= Sarılık, -b= Mavilik

1.2 Seramik Hammaddeleri

Geleneksel seramik üretiminin en önemli hammaddeleri su ile karıştırıldığında plastiklik sağlayan killer, şekillendirmede plastik olmayan ve pişirmede ergime özelliği veren feldspat, ergimeye dayanıklı olan ve bünyede iskelet görevini üstlenen silikadır **(Reed, 1998; Arcasoy, 1983).**

Kullanılan seramik hammaddeleri özlü ve özsüz olmak üzere iki grupta incelenebilir. Su ile yoğrulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli muhafaza eden hammaddeler özlü seramik hammaddeleridir. Kil ve kaolen grubu hammaddeler özlü hammaddeler olarak tanımlanırlar.

Çok ince öğütülseler bile, su ile kolayca şekil verilemeyen, şekil verilse bile şeklini kaybedip dağılan hammaddeler özsüz seramik hammaddeleridir. Kuvars, feldspatlar, talk, manyezit, dolomit, mermer ve pegmatitler bu grubu oluştururlar **(Arcasoy, 1983).**

Hammadde seçimi yapılırken, sonuçta üretimi üzerinde arzu edilen mamul maddenin teknik özellikleri üretim süreci göz önünde bulundurulmalıdır. Bütün bunlar dikkate alınarak hammadde kabul kriterleri belirlenir. Bu seçim yapılırken, hammaddenin bulunabilirliği, homojenlik, güvenilirlik ve fiyat gibi hususlar da önemlidir. Her hammadde için kullanımına karar vermeden önce, bulunduğu yerdeki rezervi iyice taranarak, kabul kriterlerine ne derece uyduğu tespit edilir.

Seçimi yapılacak hammaddeler ham seramik bünyedeki veya çamurdaki etkilerinden dolayı tercih edilirken, bazıları da pişme özellikleri açısından tercih edilirler. Genel olarak, hammadde seçim kriterleri belirlenirken, seramik reçetedeki göz önünde bulundurulması gereken olumlu ve olumsuz özellikler Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: Hammaddelerin bünye üzerine etkileri **(Sacmi, 2002)**

Hammaddeler	Çamur Hazırlama			Ham Bünyede		Kurutma			Pişme		
	Sertlik (Mohs)	Öğüt.	Vis.	Plast.	Ham Muk.	Kurut.	Kuru Küç.	Kuru Muk.	Erime (Vitri.)	Küç.	Su Emme
Killer	1	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+
Kaolenler	1-2	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-
Mermer-Dolomit	3	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-
Alkalili Hammaddeler	4-6	-	+	-	-	+	+	-	+	-	+
Kuvars-Kum	7	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-
Talk	1	-	-	+	+	-	+	+	-	+	+

1.2.1 Kil – Kaolen Grubu

Kil ve kaolen grubu hammaddelere plastik ve yarı plastik seramik hammaddeleri de denilmektedir.

Kil kavramı; sedimantolojik olarak ana kayacın aşınması ve ayrışması sonucu ya yerinde yada çökelme havzalarında birikerek oluşan, 2 mikrondan daha küçük tane boyutuna sahip sulu alüminyum silikat bileşimli kil mineralleri karışımını ifade eder. Bazı killer bir cins kil mineralinden, bazıları da birkaç cins kil mineralinin karışımından meydana gelmektedir.

Killer üzerine ilk bilimsel araştırmalar 1800'lü yılların ortalarında kimyasal analizler şeklinde başlamıştır. Ancak kimyasal analiz sonuçlarının, kilin fiziksel özellikleri hakkında büyük bir anlam taşımadığı anlaşılmıştır.

Killerin minerallerden oluştuğu fikri ilk kez **Le Chatelier (1914)** tarafından ortaya atılmıştır. Ancak bu görüş, kanıtlayacak teknik olmaması sebebiyle uzun süre benimsenmemiştir. Daha sonraki yıllarda killerin XRD analizleri yapılmış ve killeri oluşturan malzemelerin kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir **(Rinne, 1924; Diamond ve Sporks, 1968).**

Özellikle son yıllarda killerin plastiklik özellikleri ve sinterleşmeleri üzerine , bileşen ve mineral içeriklerine bağlı olarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır **(Ogwada ve Sporks, 1968; Malayoğlu ve Akar, 1995).**

1.2.1.1 Killerin Sınıflandırılması

Killer, oluştuğu kayaçla aynı yerde oluşabileceği gibi, ana kayaçtan su ile başka bir yere taşınıp çökelmiş halde de bulunabilirler. Taşınmamış killer birincil (primary) kil, taşınmış killer ise ikincil (secondary) ya da sedimanter kil olarak adlandırılır.

Birincil Killer (China Clays): En saf killerdendir. Kristal yapısı, kaolinittir ve diğer kil minerallerini genelde içermezler. Saf oldukları ve renklendirici oksitler içermedikleri için pişme rengi beyazdır ve porselen (ve kemikli porselen) yapımında beyazlık ve geçirgenlik elde etmek için tercih edilirler. Tüketimde en çok kullanım alanı dolgu, kağıt, plastik ve seramik sanayisidir **(Tuncer, 1997).**

Sedimanter Killer (Ball Clays): Çoğu killer bu sınıfa girerler. Sedimanter killer, çok değişik ve genelde birincil killere göre fazla miktarda taşınma esnasında karışan empürite içerirler. Mineral olarak kaolinitiktirler ancak kristal boyutu daha ince ve bu yüzden de birincil killere göre daha fazla plastiktirler ve ham mukavemetleri daha iyidir. Taşınma esnasında sadece su yüzeyinde kalabilen çok ince partiküller çökelmeden taşınabildiği için içerdikleri empüriteler de çok ince boyuttadır. Bu yüzden özellikle yaygın olarak kullanılan çöktürme yöntemi ile rafine etmek çok zordur.

Sedimanter killer genelde sahip oldukları değişik renklerle (gri, mavi ve siyah gibi koyu renkler) tanınırlar. Koyu renk genelde içerdikleri organiklerden gelmektedir ve kilin bu rengi pişme kalitesinin kötü olacağı anlamını ifade etmez. Özellikle demir oranı düşük ise bu tür killer beyaza yakın renk verirler.

Sedimanter killerde temel empürite kuvarstır ve bazı killerde toplam silika miktarı % 80'e kadar çıkar ki, bu % 60'ın üzerinde serbest kuvars anlamına gelir. Açıktır ki; silika içeriğine göre bu killerin plastisitesi, ham mukavemeti ve kuruma küçülmesi değişir. Organik empürite içeren sedimanter killerin genelde plastisitesi, ham mukavemeti ve kuruma küçülmesi yüksektir. Aynı zamanda deflokülasyon özellikleri de organik madde içermeyen killere göre daha iyidir. Çünkü, bazik koşullarda kompleks organik anyonlar oluşturarak, kilin deflokülasyonuna yardımcı olurlar.

Refrakter Killer: Sedimanter killer gibi, sedimanter kaolinitik killerdir ancak alkali ve toprak alkali içeriği düşük olduğundan dolayı daha yüksek refrakterlik gösterirler ve serttirler. Bu killer az plastikliği ve yüksek alumina içeriğiyle diğer killerden ayrılırlar **(Tuncer, 1997).**

Bentonitler: Bentonit, montmorillonit (ya da smektit) minerali içeren kil grubunun genel adıdır. Volkanik küllerden oluştukları öne sürülmektedir. Tane boyutu çok küçük olduğundan dolayı çok yüksek plastisite ve kuru mukavemete sahiptir. Ancak kuruma küçülmesi ve deflokülasyon problemlerinden dolayı yaygın olarak kullanılmazlar. Bunun da ötesinde, bazı kaolinitik killer montmorillonit içerdiği için tercih edilmemektedirler. Bunun nedeni, az miktarda montmorillonit (yaklaşık % 5), kimyasal bileşimi aynı olan ancak montmorillonit içermeyen bir kile kıyasla plastiklik, ham mukavemet, pişme küçülmesi ve deflokülasyon özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Kil mineralleri kristal yapıların göre bir sınıflandırmaya tabi tutulacak olursa Tablo 1.2'de görüldüğü şekilde, kristal tabakalarının oluşumuna göre sınıflandırılırlar. Bu kristal tabakaları tetraeder ve oktaeder tabakalarının birbiri ile ikili, üçlü ve dörtlü şekillerde bağlanması ile oluşur.

Tablo 1.2: Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırılması **(Sanchez ve diğ., 1990).**

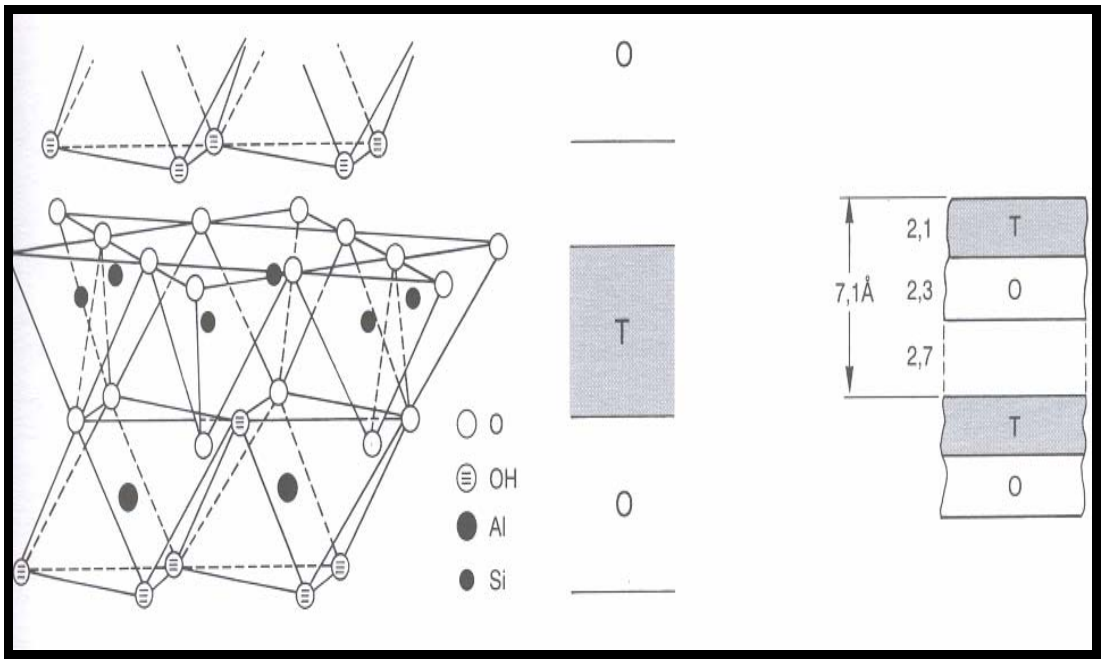
Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı Olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit, Halloysit
3 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısı Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

1.2.1.2 Kil Minerallerinin Yapısı

Kil mineralleri ince taneli hidrate olmuş alüminyum silikatları içerir ve genellikle tabakalı bir yapıya sahiptir, yapıları geniş bir aralıkta incelenir (Şekil 1.1).

Kil minerallerin kristal yapısı SiO_4 tetrahedralarından oluşan $(Si_2O_5)_n$ tabakasının alüminyum oktahedralarından oluşan $AlO(OH)_2$ tabakası ile köşelerde birleşmesine dayanır. Kil minerali olan kaolinitte Si_2O_5 ve $AlO(OH)_2$ tabakaları üst üste gelerek aradaki oksijen iyonlarıyla $Al_2(Si_2O_5).(OH)_4$ kompozisyonunu verecek şekilde birleşir. Alt yarısında Al-O, OH oktahedraları , üst yarısında Si-O tetrahedralarından oluşur. Diğer temel kil mineral yapısı $Al_2(Si_2O_5).(OH)_2$ formülündeki pirofillite yakın olan montmorillonittir. Yalnız montmorillonitte, Pirofillit yapısındaki Al^{+3} iyonlarının bir kısmı Na^+ ve K^+ iyonları ile yer değiştirmiştir. Pirofillit yapısında merkezdeki bir $Al(OH)_2$ tabakasının altında ve üstünde Si_2O_5 tabakası yer almaktadır. Buradan daha önce belirtildiği gibi kaolinitin iki tabakalı, montmorillonitin üç tabakalı yapıda olduğu anlaşılabilir.

Kil kitlelerini meydana getiren kil mineral taneciklerinin etrafını saran ve taneler arasını dolduran suya gözenek suyu, absorbe su veya serbest su denir. 100 – 110°C'de bu su kaybolur. Killer 400 – 700°C'ler arasında ısıtıldıklarında kimyasal formüllerinde gösterilen kristal sularını da kaybederler ve kristal yapılarında bazı değişiklikler meydana gelir. Kristal suyun kaybı ve yapısal değişiklikler sebebiyle meydana gelen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar DTA analizlerinde kil minerallerinin tanınmasına yardımcı olur. 900°C ve daha yüksek sıcaklıklarda kristal yapısını kaybeden kil amorf yapıya geçer. Isı karşısında su kaybı ile birlikte killerde yoğunluk azalması ve hacim küçülmesi meydana gelir.



Şekil 1.1: Kaolinitin şematik gösterimi **(Sacmi, 2002).**

Kil su karışımlarında, killer içine ilave edilen su miktarına göre farklı fiziksel özellikler gösterirler. Bu özellikler plastiklik, akıcılık, kolloidal ve tiksotropluk olarak tarif edilmiştir. Killerin plastiklik özelliği kristallerinin ince tabakalar şeklinde olmasından ileri gelir. Kil içinde üst üste dizilmiş tabakaları birbiri üzerinde kayarak kile plastiklik özelliğini verir.

Aşağıda kil ve kaolen grubu hammaddelerin seçiminde dikkat edilecek hususlar verilmiştir **(Sanchez ve diğ., 1990).**

1) Nem içeriği ve tane boyut dağılımı
2) Demir ve titan içeriği (Direkt olarak pişme rengini etkilemektedir)
3) Karbonatların kontrolü
4) Sülfat, karbon safsızlıkları ve organik madde içeriği
5) Sulu çamur yoğunluğu, viskozite ve pH
6) Plastiklik ve kuru mukavemet
7) Pişirim sıcaklıklarında pişme küçülmesi, su emme değeri ve pişme rengi
8) Isıl genleşme katsayısı tayini
9) Kil bünyesinde oluşacak reaksiyonların tespiti için DTA analizi

1.2.1.3 Ülkemizde ve Dünyada Başlıca Kil ve Kaolen Ocakları

Türkiye'deki kil yataklarının büyük bir bölümü, İstanbul'un Kilyos, Sarıyer, Kısırkaya, Ağaçlı, Beykoz ve Şile civarında toplanmıştır. Refrakter killer Zonguldak ile İstanbul arasında seramik killeri ise Söğüt – Bilecik yöresinde bulunmaktadır. Bunların dışında Osmaniye – Giresun, Azdovay – Kastamonu, Felahiye – Kayseri, Ilgın – Konya, Ardeşen – Rize'de önemli kil yatakları bulunmaktadır. Dünyada büyük kil yatakları A.B.D., Rusya, Japonya ve Fransa'dadır **(Kırıkoğlu, 1990; Güner, 1987).**

Türkiye'de literatüre geçmiş 150'nin üzerinde kaolen yatağı bulunmaktadır. Bunların yarısından çoğunda işletme yapılmış veya yapılmaktadır. İşletilen yatakların büyük bir bölümü Marmara bölgesi ile Eskişehir, Uşak ve Kütahya illerinde yer almaktadır. Büyük kaolen yatakları olarak Beykoz – İstanbul, Şile – İstanbul, Arnavutköy – İstanbul, Küreköy – Bilecik, Mustafakemalpaşa – Bursa, Sındırgı – Balıkesir, İvrindi – Balıkesir, Yenice – Çanakkale, Karaçayır – Uşak, Çan – Çanakkale, Mihalıççık – Eskişehir, Ünye – Ordu, Kütahya, Çankırı, Bolu, Amasra – Zonguldak, Devrek – Zonguldak, Konya, Afyon, Kayseri ve Nevşehir'de bulunan yataklar sayılabilir.

Toplam rezerv 10 milyon tonun üzerinde olup yarıdan fazlası seramik sanayinde kullanılabilecek kalitededir. Ülkemizdeki kaolenler sert kaolenler olup, öğütme prosesi gerektirirler. Avrupa kaolenleri gibi suda kolay açılmazlar **(Kırıkoğlu, 1990).**

Yataklar çok yaygın olduğundan ve birçok ülkede üretim yapıldığından dünya kaolen rezervi hakkında yeterli istatistiksel bilgi yoktur. 1 milyon tonun üzerinde yıllık üretim yapan ülkeler A.B.D., İngiltere, Rusya, Hindistan, Fransa, Almanya, Çekoslavakya, Çin, Japonya ve İspanya'dır.

1.2.2 Kuvars

Kuvars (SiO_2) yer kabuğunun en yaygın seramik hammaddelerinden birisidir. Fakat teknolojik özelliklere sahip, özellikle saydam kuvarsların yayılımı oldukça sınırlıdır. Mohs sertlik derecesi 7, özgül ağırlığı 2,65'tir. Kırılma yüzeyi midye kabuğu şeklinde olup, camsı ve yağımsı görünüştedir. Renksiz, beyaz veya içerdiği yabancı maddelerin varlığı ile renklidir. Bileşimi % 46,7 Si, % 53,3 O'dur **(Sacmi, 2002).**

Kuvars kristallerinin tabiatta üç ayrı polimorfu vardır.

- Kuvars
- Tridimit
- Kristobalit

Bu üç kristal şekli ısı değişimlerinde birbirlerine ve yine kendi aralarında daha farklı olan kristal yapılarına dönüşürler **(Temur, 1994).** Bu polimorfik dönüşümler Şekil 1.2'de gösterilmiştir.

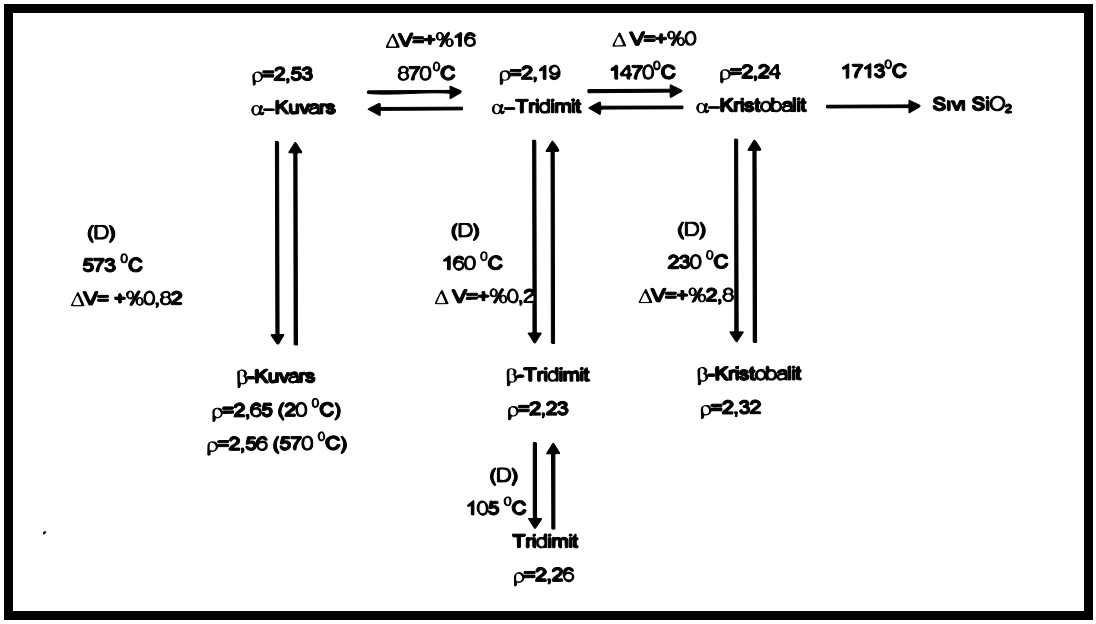
Seramik hammaddelerinin hepsi ısı karşısında hacimce küçülürler. Oysa kuvarsta bu ısıl dönüşümler sonucunda hacimce büyüme olur. Kuvarsın bu özelliğinden dolayı seramik ürünlerin pişiriminde dönüşüm sıcaklıklarındaki kritik noktalarda ısıtma ve soğutma hızlarına dikkat edilmelidir **(Cornelius ve Hurlbut, 1982).**

Oda sıcaklığında kararlı yapıda olan α-kuvars 573°C'de β-kuvarsa dönüşür. Yer değiştirme mekanizmasıyla ilerleyen bu dönüşümün gerçekleşmesi için ilave malzeme ve uzun zamana gerek yoktur. Dolayısıyla ısıtma ve soğutma aşamasında bu dönüşümün gerçekleşmesi engellenmez. Meydana gelen iç gerilmeden en az etkilenmek için fırında bu sıcaklık oldukça yavaş geçilir.

Kuvars 870°C'de çok yavaş bir şekilde kararlı tridimit fazına dönüşür. Bu dönüşüm yeniden yapılanma mekanizmasıyla geliştiğinden yüksek aktivasyon enerjisi

gerektirir. Dolayısıyla seramik ürünlerin pişiriminde bu dönüşüm gerçekleşmediğinden bu ve diğer dönüşümler problem teşkil etmez.

Kuvars, seramik bünyelerde dolgu malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bir bünyede bulunan silika, kurutma esnasında su kaçışı için boşluklar sağlayarak kurutmayı kolaylaştırır, kuruma küçülmesini ve plastikliğini düzenlemeye yardımcı olur. Aynı zamanda pişmiş bünyenin beyazlığını kontrol etmede de kullanılır. Belki de en önemli fonksiyonu, bünyenin termal genleşmesini kontrol etmesidir. Silika camsı halde çok düşük termal genleşmeye sahiptir ancak bünyede bulunan serbest silika, bünyenin termal genleşmesini ve dolayısıyla sır-çatlak dayanımını kontrol eder çünkü, serbest halde silikanın termal genleşmesi cam içindeki silikadan çok daha yüksektir.



Şekil 1.2: Silika'nın polimorfları **(Kingery ve diğ., 1975).**

1.2.2.1 Türkiye ve Dünyada Kuvars Yatakları

Türkiye kuvars yönünden çok zengin olmayıp, bugüne kadar belirlenmiş rezerv sadece 4 – 5 milyon ton kadardır. Bilinen en önemlileri Çanakkale – Ezine, Bayramiç, Biga; Aydın – Çine; Muğla, İzmir, Ankara, Kütahya ve Bitlis'de yer almaktadır.

Dünyanın başlıca kuvars üretici ülkeleri İspanya, Norveç, Şili, Hindistan, Brezilya, İtalya, Avusturya ve Belçika'dır **(Temur, 1994).**

1.2.3 Alkalili Hammaddeler

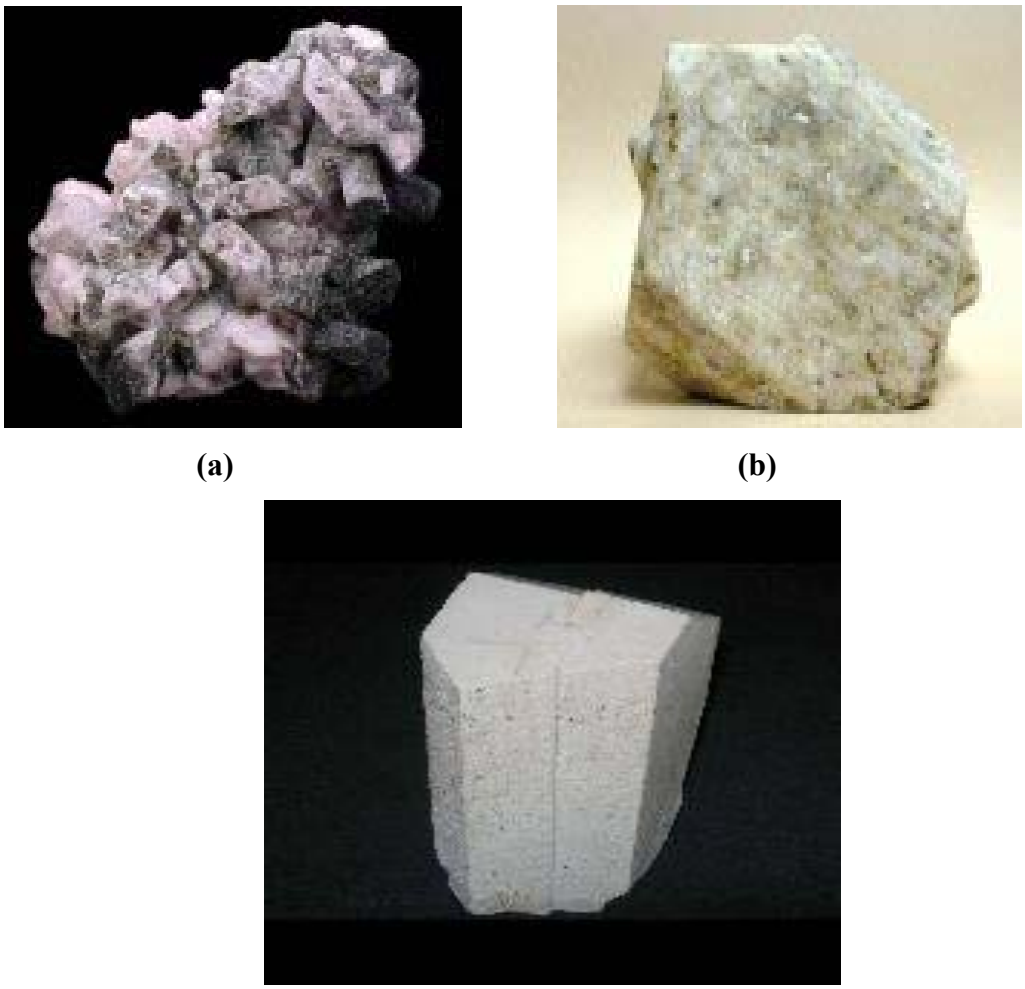
Alkalili hammadde denildiğinde; bünyesinde K_2O, Na_2O, CaO bileşikleri içeren hammaddeler aklımıza gelmektedir. Bunların asıl kaynağı feldspatlardır. Feldspatlar tabiatta saf halde bulunmazlar. Değişik minerallerle bir arada bulunarak, seramik sanayi için gerekli olan alkalili hammadde kaynaklarını oluştururlar.

Alkalili hammaddeler, düşük ergime sıcaklıklarından dolayı ergiyerek, cam faz oluşturup, uygun poroziteyi sağlamak üzere pişme sıcaklığını düşürmekte ve pişme küçülmesini artırmaktadır. Yer karosu ve sırlı granit bünyelerde sodyum ve potasyum feldspat kullanılmaktadır. Bünye içinde oluşan porlar dolgu ile kapanacağından dolayı, alkalili hammaddeler su emme üzerinde düşürücü etki sağlamaktadırlar. Sodyum ve kalsiyum feldspatın pişme esnasında yumuşama ve ergime dereceleri birbirine yakındır. Potasyum feldspatta ise yumuşama ve ergime derecesi birbirinden daha uzaktır. Bu nedenle potasyum feldspat kullanımı, daha geniş sıcaklık aralığında daha kararlı çalışabilme imkanı yaratmaktadır **(Sacmi, 2002).**

Saf feldspatların kimyasal analizleri ve fiziksel özellikleri Tablo 1.3'de sunulmuştur. Ca - Feldspat yani anortit yüksek ergime derecesinden ve nadir bulunmasından dolayı pek tercih edilmez. Ayrıca bu sektörde hiç istenmeyen mika, turmalin, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, bunların bir arada bulunmasıyla oluşan alkalili hammaddeler ticari olarak feldspat, feldspatik kum, pegmatit, nefelin siyenit, granit ve alkalili tüf olarak adlandırılarak yaygın olarak kullanılırlar. Albit ve ortoklas minerallerinin fotoğrafları Şekil 1.3'de gösterilmiştir.

Tablo 1.3: Bazı saf feldspat minerallerinin kimyasal bileşimi ve ergime sıcaklığı.

	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Kimyasal Formül	Ergime Sıcaklığı (C)
Albit Sodyum Feld.	11,8	*	*	19,74	68,8	$Na_2O.Al_2O_3.SiO_2$	1100-1225
Ortoklas Potasyum Feld.	*	16,9	*	18,4	69,7	$K_2O.Al_2O_3.SiO_2$	1150-1250
Anortit Kalsiyum Feld.	*	*	20,1	28,6	43,3	$CaO.Al_2O_3.SiO_2$	1500-1550



(a) **(b)**

(c)

Şekil 1.3: Bazı feldspat minerallerinin görüntüsü (a). Albit, (b,c) Ortoklas,

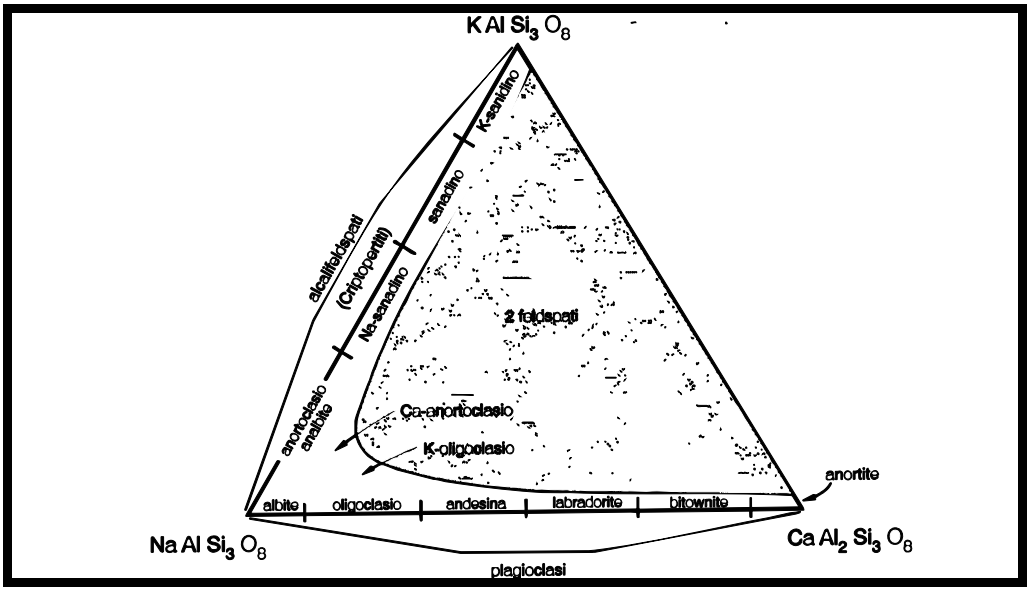
1.2.3.1 Feldspatlar

Feldspatlar, yeryüzündeki kayaçları oluşturan mineral grubunun en önemlilerinden biridir. Feldspatlar yer kabuğunun % 60' nı oluştururlar ve bu haliyle yeryüzünde en yaygın olarak bulunan bir mineral grubunun adıdır **(Smith ve Brown, 1960).**

Feldspat deyimi, İsveç dilinde '' feld '' ve '' Spat '' sözcüklerinden türemiştir ve kimyasal olarak Na-K-Ca içeren alüminasilikat kümesini kapsar. Bu grup magma kayalarının en yaygın mineralini oluşturur. Bu nedenle magma kayalarının sınıflamasında ana bileşenlerden biri olarak kullanılmaktadır. Bu mineral grubunun en bol olduğu kaya pegmatittir.

Feldspat, kimyasal bileşim bakımından bir alüminyum silikattır. Bu elementler (Al,Si) değişik miktarlarda K, Na, ve Ca ile bağlanarak bir kafes yapısı (tektosilikat) oluşturur. Feldspat grubu; köşelerinde $NaAlSi_3O_8$ (Albit), $KAlSi_3O_8$ (Ortoklas) ve

$CaAl_2Si_3O_8$ (Anortit)'ın yer aldığı üçlü bir sistem oluşturur **(Önem, 1997).** Bu üçlü diyagram Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4: Feldspat grubu minerallerin üçgen diyagramda gösterimi **(Önem, 1997).**

Feldspatlar endüstride yaygınca kullanılan bir mineral grubudur. Bu grubun ekonomik olarak kullanılan mineralleri, üçgenin köşelerine sahip olanlarıdır. 6-6,5 sertliği, yaklaşık % 90 parlaklığı, 1,52-1,54 (K-Feldspat), 1,53-1,59 (plajioklas) arasında değişen kırılma indisi, serbest silis miktarının düşük ve ince taneli olabilme özelliklerine sahip olması ile bir dolgu malzemesi olarak kullanılır.

1.2.3.2 Bulunuş Şekli

Alkalili hammaddeler, yerkabuğundaki bir çok mağmatik ve sedimanter kayacın bileşiminde büyük ölçüde bulunması dolayısıyla ticari olarak çeşitli kaynaklardan üretimi veya feldspat oranı yeterli olduğu taktirde bu kayaçların direkt olarak sanayide kullanımı mümkün olmaktadır. Alkali hammadde kaynağı olarak halen yaygın olarak kullanılan kayaç türleri şunlardır:

Pegmatitler: Potasyum feldspatın hakim mineral olarak bulunduğu ve ayrıca başka ekonomik minerallerde içerebilen kaba taneli mağmatik kayaçtır. Genellikle granit-granodiyorit bileşimli kayaçlarla ilişkili olarak bulunur. Ayrıca metamorfik provenslerde de bulunmaktadır.

Aplitler: Mineralojik olarak, damar kayacı şeklinde ve granit bileşimli bir kayaç dokusunu; ticari olarak ise, büyük ölçüde albitten oluşan feldspatik bir damar veya dayk kayacını ifade eder. Kaolinleşmiş türleri de sanayide kullanılmaktadır.

Feldspat Filonları: Granitik kayaçların kendi bünyeleri içinde veya kontakt halinde yan kayaçlarda enjeksiyon damarları halinde oluşmuş feldspatça zengin sokulumlardır. Çok zengin tenörlü Na veya K-Feldspat içerirler, impürite oranları düşüktür.

Nefelinli Siyenit: Silisçe fakir kristalin bir kayaç olup albit ve mikroklin türü feldspat ile nefelinden oluşur. Az miktarda mafik silikatler ve diğer aksesuar mineralleri içerir. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alumina içerdiği, yüksek ergitme gücü ve dar erime aralığı cam endüstrisine ideal uyum gösteren karakteristiklerdir. Bu mineralin feldspata kıyasla daha yüksek alumina ve alkali katılımı anlamına gelmektedir. Kayacın endüstriyel özelliklerini temin eden nefelin minerali $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$ kimyasal bileşimine sahip, Na/K=3/1 olan, hekzagonal sistemde kristallenen, mohs sertliği 5,5-6 ve özgül ağırlığı 2,5-2,7 gr/cm^3 olan bir mineraldir.

Alaskit: ABD'de Kuzey Carolina'da Spruce Pine'de en yaygın olarak gözlenen bir kayaç türünü ifade eder. Ancak ticari olarak farklı bileşimdeki granitik kayaçlara uygulanır. Granit-Pegmatit arası bir kimyasal bileşime sahip olduğu söylenebilir. Ortalama mineralojik bileşimi; % 45 plajioklas, % 25 kuvars, % 20 mikroklin, %10 muskovit şeklindedir.

Grafik Granit: K-Feldspatın hakim olduğu, sekonder mineral olarak kuvars içeren ve yüksek K_2O oranı istendiğinde kullanılan bir pegmatitik kayaç cinsidir.

Pertit: K-Feldspat içinde mikroskopik plajioklas büyümelerinden teşekkül eder. Grafik granit ve pegmatitlerde perlit oluşumu yaygındır ve kayaca belirgin dokusal bir özellik kazandırır.

Feldspatik Kumlar: Doğal veya işlenmiş halde feldspat veya karışımından oluşmuş kumlardır. Feldspatça zengin kayaçların erozyonu ve taşınıp depolanması sonucu oldukça zengin plaser yataklar oluşabilir ve büyük rezervler arz edebilir. Bazı pegmatitik metalik maden işletmelerinde zenginleştirme sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir. Bu tür feldspat kumları kaolinlerin yıkanması sırasında da açığa çıkmaktadır.

Altere Granitler: Granitik kayaçların atmosferik şartlar altında veya hidrotermal etkilerle belirli ölçüde alterasyonu sonucu, içerdiği feldspatlarda kaolenleşme gelişir ve kayaç bünyesindeki mafik mineralleri belirli ölçüde uzaklaştırılarak demir oksit impüritesi azalır. Saf feldspat kaynaklarının son yıllarda rezerv yönünden darboğaza girme eğilimi göstermesi neticesinde söz konusu granitlerin seramik sanayinde değerlendirilmesi yönünde çalışmalar yapılmaktadır **(YMGV, 1999).**

1.2.3.3 Alkalili Hammadde Kaynakları

Dünya alkalili hammadde kaynağı olarak granitler, pegmatitler, nefelinli siyenitler ve feldspatik kumlar itibara alınmaktadır (Tablo 1.4).

Tablo 1.4: Dünya alkalili hammadde rezervleri **(Hızal, 1997).**

KITALAR	REZERV MİKTARLARI(X MİLYON TON)
KUZEY AMERİKA	350
GÜNEY AMERİKA	200
AVRUPA	250
AFRİKA	200
ASYA	250
TOPLAM	1250

Ülkemiz için bu hammadde çeşitlerinin tamamı için toplam rezerv verilmiştir. Kaynakların bolluğu nedeniyle dünya feldspat rezervlerinde rakamsal değer bulmak mümkün olmamaktadır.

Ülkemizde Aydın-Çine bölgesinde albit ve potasyumca zengin kayaçlar bulunmaktadır. Kütahya ilinin Simav ilçesinde de potasyumca zengin pegmatitik kayaçlar bulunmaktadır. Bilecik ilinin Söğüt ve Bozüyük bölgelerinde de potasyum ve sodyumca zengin pegmatitik kayaçlar mevcuttur.

1.2.4 Karbonatlar

Karbon elementi oksijenle birleşince 4 valans elektronunu 2 oksijene bağlayıp, sağlam bir birim olan CO_2 yapma eğilimindedir. Doğada karbon üç oksijen atomu ile birleşerek CO_3^{-2} iyonunu oluşturur.

Her oksijen bağlı olduğu karbona, başka herhangi bir iyona bağlanacağı kuvvete nazaran daha sıkı tutunur. Karbon – Oksijen üçgenleri yapının ana birimi olarak kabul edilir.

Önemli susuz karbonatlar üç eş yapı grubu oluştururlar. Bunlar; kalsit, dolomit ve aragonit gruplarıdır **(Sletson ve Reed, 1988).**

Kalsit Grubu; kalsit/kalker ($CaCO_3$), manyezit ($MgCO_3$), siderit ($FeCO_3$), rodokrozit ($MnCO_3$) ve smitsonit ($ZnCO_3$).

Dolomit Grubu; dolomit ($Ca,Mg\ (CO_3)_2$) ve ankerit ($Ca,Fe\ (CO_3)_2$).

Aragonit Grubu; aragonit ($CaCO_3$), viterit ($BaCO_3$), stronsionit ($SrCO_3$) ve serüzit ($PbCO_3$).

Bunlardan mermer, dolomit ve manyezit seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.2.4.1 Mermer

Kireçtaşı, dolomit ya da dolomitik kireçtaşı gibi karbonatlı kayaçların gömülme metamorfizmasına uğraması sonucu mermer oluşmaktadır. Ana mineralojik bileşen kalsittir.

Mermerin sertliği 3,5 mohs'tur. Özgül ağırlığı 2,7-3,0 gr/lt arasında değişmektedir. İçerisindeki safsızlıklara bağlı olarak değişik renklerde bulunmaktadırlar. Bileşimi $CaCO_3$ 'tır ve 900ºC'de bozunarak CaO ve CO_2 olarak ayrışmaktadır. $CaCO_3$ geniş bir sıcaklık aralığında dekompoze olmaktadır. Hızlı rejimlerde 1000°C üzerinde bu işlem gerçekleşmektedir. $CaCO_3$ 'ın ayrışması, üretimde sırın ergimesi ve gazların çıkışı sırasında problem yaratabilmektedir.

Düşük ergime sıcaklığında dolayı seramik ürünlerde ergime sıcaklığını aşağıya çekmektedir. Özellikle duvar karosu bünyelerinde ve sır-frit reçetelerinde kullanılmaktadır.

Seramik bünyenin pişmesinde ötektik nokta oluşturup, alkalili hammaddeler gibi vitrifikasyon sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Seramik sektöründe özellikle duvar karosu bünyelerinde kullanılmaktadır. Bilindiği üzere duvar karosu bünyelerinde su emme değeri yüksektir. Mermer de pişme esnasında karbonat çıkışı sağlarken poroz bir bünye oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca düşük ergime

sıcaklığından dolayı pişme sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Duvar karosundaki serbest kuvarsla birleşerek kalsiyum silikat oluşturmaktadır.

Bünye içinde kullanılan mermerin iyi bir şekilde öğütülmesi şarttır. İri taneli ve bünye içerisinde homojen olarak dağılmamış mermer, nihai ürünün duvara döşenmesi sırasında kullanılan harcın içindeki suyu bünyesine alarak Ca $(OH)_2$ oluşturur ve hacmi yaklaşık % 20 genleşir. Böyle bir durumda duvara döşenen karo yüzeyinde sır çatlağı, sır patlaması ve ufalanması gibi hatalar görülür. İnce öğütülmüş kalsit, SiO_2 ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat oluşturduğunda artık su ile başka bir reaksiyon oluşturmaz **(Sletson ve Reed, 1988).**

Bu sebeple pişirme esnasında gaz çıkışına sebep olan bileşenlerin elenmesi veya oranlarının azaltılması komposizyonlar için ek bir gerekliliktir. Wollastonit ($CaSiO_4$) alternatif bir $CaCO_3$ kaynağıdır. Wollastonit bünyede kullanıldığında bünyedeki CaO yapısı su ile reaksiyona giremeyeceğinden dolayı nihai üründe problem yaşanmaz. Bu mineral Avrupa'da az bulunur ki bundan dolayı fiyatı çok yüksektir. 1970 yılında sentetik Wollastonit Almanya'da üretilmeye başlanmıştır ve endüstriyel ölçülerde günümüzde üretilmektedir **(Kara, 1995).**

Jeolojik yapısı itibariyle Türkiye'de çeşitli özelliklere sahip mermer yatakları mevcuttur. Batı Anadolu, Kazdağ, Istıranca, Kırşehir, Ilgaz ve Bitlis bölgelerinde yaygın bulunmaktadır. Dünyanın en önemli mermer üreticileri ise İtalya, ABD, İspanya, Yunanistan ve Brezilya olarak gösterilebilir **(Güner, 1987).**

1.2.4.2 Dolomit

Ca,Mg $(CO_3)_2$ formülü ile gösterilen dolomit 1,7'den daha düşük CaO:MgO oranına sahiptir. CaO içeriğinin artması durumunda karbonatlı dolomit ve dolomitli kireç isimlerini alır. Ticari olarak iyi kalitede bir dolomitin % 20 üzerinde MgO içermesi istenmektedir.

Teorik olarak $CaCO_3$. $MgCO_3$ 'den oluşan saf dolomit % 30.4 CaO, % 21.7 MgO, % 47.9 CO_2 içerir. Dolomitte Mg^{+2} ile Fe^{+2} yer değiştirmesi ile ankerite kadar uzanan bir seri oluşur. Dolomitlerde ayrıca Mn^{+2} ile Zn^{+2} veya Ca^{+2} ile Pb^{+2} az miktarda yer değiştirebilir.

Dolomit başlangıçta kireçtaşı olarak çökelmiş bir kayaca daha sonra Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesi yoluyla meydana gelir. Dolomitleşme olarak bilinen bu

değişimin, deniz suyu etkisiyle $CaCO_3$ çökeliminden hemen sonra gerçekleştiği varsayılırsa da bazen katılaşmadan çok sonra yer altı suları içindeki magnezyumlu iyonların dolomitleşme olayını gerçekleştirdiği bilinmektedir. Dolomit ısıtıldığında önce 800ºC civarında $MgCO_3$ daha sonra 900ºC civarında $CaCO_3$ bozuşarak CO_2 bünyeden uzaklaşır ve geriye MgO ve CaO kalır.

Mohs sertliği 3,5-4, özgül ağırlığı 2,85 gr/lt'dir. Camsı bir görünüme sahiptir. Renk genellikle pembemsi, renksiz, beyaz, gri, yeşil ve siyah olabilir. Soğuk HCl'de yavaş, sıcak HCl'de hızlı tepkime verir. Toz haline getirilmiş dolomit soğuk asitte hemen çözünür.

Türkiye'nin en önemli dolomit yatakları Gümüşhane, Kocaeli, Çankırı ve Aydın olarak gösterilebilir. Toplam rezervin yaklaşık 15,8 milyon ton olarak tahmin edilmektedir.

Dünyanın en önemli dolomit yatakları İsviçre, Kuzey İngiltere, Meksika ve ABD'de bulunmaktadır **(Güner, 1987).**

1.2.4.3 Manyezit

Manyezit $MgCO_3$ bileşimine sahip, romboedrik karbonatların kalsit grubundan bir mineraldir. Manyezit kristalin ve amorf olmak üzere iki şekilde bulunur.

Saf halde iken % 47.8 MgO ve % 52.2 CO_2'den meydana gelir. Fe^{+2} magnezyum yerine geçerek siderite kadar katı-eriyik oluşturur. Değişik oranlarda Fe^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2} elementlerinin karbonat, oksit ve silikatlarını içerebilir. Kristalin formunun rengi siyahtan beyaza kadar değişir. Mavi, yeşil veya kırmızı olanları da mevcuttur. Renk saflığı bozan bileşenlere bağlı olsa da saflığın ölçüsü olarak kullanılamaz. Manyezitin mohs sertliği 3.5-5, özgül ağırlığı 3-3.2 gr/cm^3 arasındadır.

Manyeziti kalsit ve dolomitten ayırmak güçtür. En pratik kriter, seyreltik HCl'de kalsitin köpürerek, dolomitin az köpürerek, manyezitin ise hemen hemen hiç köpürmeyecek kadar yavaş reaksiyon vermesidir **(Temur, 1994).**

Fayans bünyesine giren manyezitteki karbonat 900°C'de CO_2'e parçalanarak uzaklaşır. Bu yüzden özellikle monoporoz bünye pişiriminde 900°C'deki gaz çıkışı göz önünde bulundurulur.

Dünya ve Türkiye'de çok önemli manyezit yatakları bulunmaktadır. Dünyadaki önemli manyezit yatakları Mançurya'da, Avusturya'da, ABD'de, Urallar ve

Yunanistan'da yer almaktadır. Türkiye'de ise en önemli yataklar Eskişehir ve Kütahya yörelerindedir.

1.3 Seramik Karolar

Seramik karolar, içinde yaşadığımız konutlarda yer ve duvar yüzeylerde kaplama malzemesi olarak kullanılan inorganik malzeme içerikli ürünlerdir. Seramik karolar gelişen teknoloji ile sırlı-sırsız, yer-duvar-granit, iç mekan-dış mekan olmak üzere çeşitli sınıflarda üretilmektedir. Seramik karoların bu sınıflandırılmaları ve ayrıca fiziksel-kimyasal özellikleri, Avrupa Topluluğu'nca oluşturulmuş olan (ISO-EN) seramik karo standartlarına göre yapılmaktadır.

Tablo 1.5, imal şekli ekstrüzyon, kuru presleme ve döküm metodu ile yapılan seramik karoları sınıflandırmaktadır.

Tablo 1.5: Seramik karoların ISO 13006'ya göre gruplandırılması **(Sacmi, 2002).**

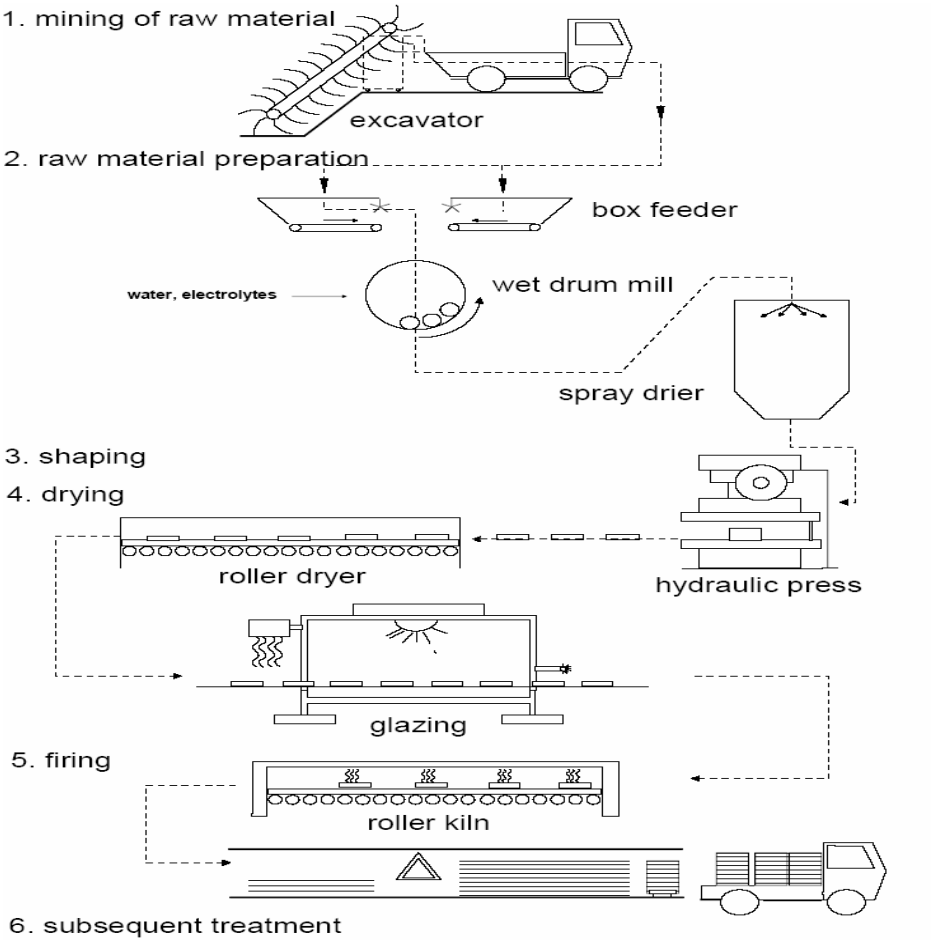
SU EMME/İMAL ŞEKLİ	GRUP I /E< % 3	GRUP II a % 3<E<% 6	GRUP II b %6<E<% 10	GRUP III E>% 10
EKSTRÜZYON	GRUP AI EN 121	GRUP AII a EN 186	GRUP AII b EN 187	GRUP AIII EN 188
KURU PRESLEME	GRUP BI a (≤ % 0,5) EN 176	GRUP BII a EN 177	GRUP BII b EN 178	GRUP BIII EN 159
KURU PRESLEME	GRUP BI b (% 0,5 - % 3) EN 176			
DÖKÜM	GRUP CI EN	GRUP CII a EN	GRUP CII b EN	GRUP CIII EN

Araştırma konumuz olan seramik karolar, EN 176 Grup BI a sınıfındaki seramik karolardır. Bu grubun en belirgin özelliği toz halinde preslenerek şekillendirilmesi, sırlı granit için su emmesinin % 0,5'in altında olmasıdır.

1.3.1 Sırlı Granit Karo Üretimi

Sırlı granit karolar , su emmesi % 0,5'in altında olan, mekanik mukavemeti yüksek ürünlerdir.

Sırlı granit karo üretimine ait genel proses akım şeması Şekil 1.5'te ana hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 1.5: Sırlı granit üretim şeması

Granit karolar sırlı ve sırsız olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Su emmesi % 0,05'in altında olan karolar sırsız granit, % 0,5'in altında olan karolar ise sırlı granit olarak tanımlanırlar. 90'lı yılların başında İtalya'da yüksek mukavemetli ve düşük su emmeli, parlatılmış ve parlatılmamış olarak sırsız granit karo üretimine başlanmıştır. 2000'li yıllara gelindiğinde ise fonksiyonel olarak seramik yer karolarının yerine kullanılabilecek, daha yüksek mukavemet ve dayanıma sahip karo arayışına istinaden sırsız granit karo bünyeler geliştirilmiş ve üretimine başlanmıştır. Günümüzde sırlı granit karolar 1200-1220°C'de, 35 – 50 dakikalık pişirme rejimlerine tabi tutulmaktadırlar **(Sacmi, 2002).**

1.3.1.1 Preslenecek Seramik Toz Bünyenin Hazırlanması

Seramik karo; altta fiziksel dayanımını sağlayan ana seramik gövde ve onun üzerine hijyenik ve dekorasyon amacıyla uygulanan camsı sırdan oluşmaktadır. Bizim burada çalışmamızı ilgilendiren seramik bünyenin hazırlanmasıdır. Bunun için

oluşturulan hammadde reçetesindeki uygun oranlardaki hammaddeler, Alkalili hammaddeler ve kuvarstan oluşan sert hammaddeler ile killerden oluşan plastik-yumuşak hammaddelerdir. Bu iki grup hammadde seramik çamur yapılmak üzere verilen reçete oranlarında karıştırılarak, içinde öğütücü bilyeler bulunan sürekli veya süreksiz değirmenlerde 45 μm. üzeri % 2,0-2,5 olacak şekilde öğütülerek, 1650-1670 gr/lt. yoğunlukta ve 15-25 sn. akma zamanına sahip çamur haline getirilirler. Daha sonra stok havuzlarındaki seramik çamur, püskürtmeli kurutucuda 450-600ºC'de kurutularak, % 5-6 rutubet içeren toz granül haline dönüştürülür. Öğütme ve püskürmeli kurutucu proseslerini daha detaylı şekilde inceleyecek olursak;

Yaş öğütme yöntemi geleneksel karo üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde bünye reçetesindeki tüm hammaddeler tartılarak bilyalı değirmenlere doldurulur, su ve elektrolit ilave edilerek öğütülür. Değirmende katı madde yüzdesi % 65-70'dir. Çamurun reolojik davranışına en uygun katı maddeyi sağlamak için kullanılacak deflokülant miktarı önceden belirlenmiştir. Şekil 1.6'da sürekli değirmenler gözükmektedir.

Bilyalı değirmen içinde çarpma ve kayma kuvvetleriyle öğütme sağlanır. İdeal öğütme için bilyalar duvarı tırmanır ve aşağı düşer. Eğer kritik dönme hızının üzerindeyse merkezkaç kuvvetiyle bilyalar duvara yapışır. Kritik dönme hızı (1.8) ve (1.9) nolu eşitlikler ile tanımlanmıştır.

$$Vc = 52{,}4 / \sqrt{r} \qquad \textbf{(1.8)}$$

$$V = 0{,}6\text{-}0{,}2\ Vc \qquad \textbf{(1.9)}$$

Vc= Kritik hız
r= Değirmenin yarıçapı
V= Değirmenin sahip olması gereken hız

Öğütmede değirmenin % 50'si bilye ile % 30-40'ı çamur ile doldurulur. Bilya kütlesi yüksek ise kinetik enerjisi büyük olacağından ($E = \frac{1}{2} mv^2$) büyük olacağından yaratacağı çarpma gücü yüksek olur. Dolayısı ile hızlı öğütme sağlanır. Bunun yanında bilya boyutu küçük ise birim hamca düşen temas sayısı artacaktır. En doğru seçim farklı boyutlarda bilye kullanmaktır. Sırlı granit üretiminde çamur değirmenlerinde flint ve alubit bilye taşları kullanılmaktadır. Değirmen cidarı ise sileks veya lastik kaplanmaktadır. Lastik astarlı değirmenlerde aşınma oranı ve gürültü daha azdır. Değirmenin iç hacmi daha fazla olmaktadır. Ancak Türkiye'de

sileks fiyatı ucuz olduğundan dolayı çoğunlukla sileks astar tercih edilmektedir **(Kara, 1995).**

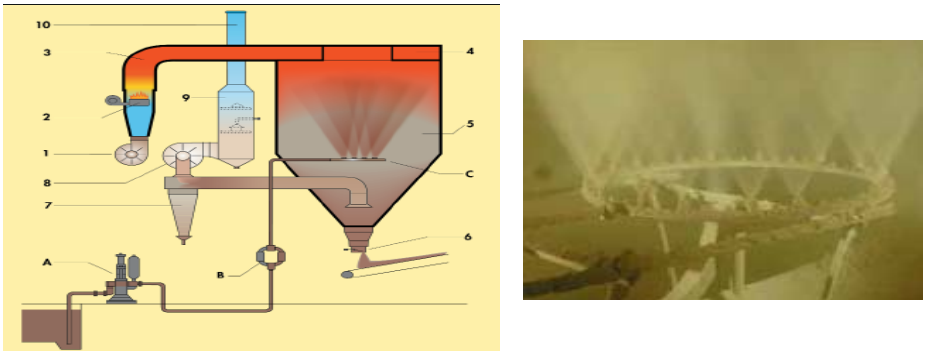


Şekil 1.6: Süreksiz değirmenler.

Öğütme performansında en önemli parametrelerden biri viskozitedir. Eğer viskozite çok yüksek olursa çarpma ve kayma hızı azalır, öğütme geç olur. Çok düşük viskozite sprey kurutucuda büyük aglomera oluşumuna neden olabilir (Arcasoy, 1983). Öğütmede birincil partiküllerin tane boyutu çok önemlidir. İyi partikül etkileşimi için 63 ve/veya 45 μm elek üzerinin belirli bir yüzde de olması istenir. Bu durumda kil ve feldspatik malzemelerin öğütüldüğünden emin olunur. Partikül boyutu küçüldüğü zaman spesifik yüzey alanı artacağından komponentlerin etkinliği artar. Değirmende hazırlanan çamur 125 veya 200 μm elekten geçirilerek kaba tanelerin uzaklaşması sağlanır. Daha sonra çamur spreylenmek amacıyla karıştırıcılı havuzlara alınır.

Püskürtmeli kurutucu sıcak ortama spreylenen çamurun sıcak hava ile karşılaştığında ani kurutulması ve küresel granüller haline getirilmesi prosesidir. Değirmenlerde öğütüldükten sonra elenen ve manyetik ayırıcılardan geçirilen çamur pompalar vasıtasıyla sprey kurutucu içine beslenir. İnce bir kanal boyunca hızlandırılan çamur, nozulda basınçla fışkırtılarak çıkarken ince damlalar şeklinde dağılır. Şekil 1.7'de görülen farklı şekilde dizayn edilmiş bir tür sprey kurutucu gözükmektedir. Burada gözüken sprey nozullar ile püskürtülen karışık akışlı sprey kurutucudur. Düşünülen buharlaşma, kurutma işleminin ilk birkaç saniyesinde olmak zorundadır. Aksi taktirde aglomere olmuş büyük granüller oluşur ve aglomereler kurutucu duvarına

yapışır. Kurutucu ortamın 400-600ºC'de tutulması ile bu ani kurutma sağlanabilir. Spreylenen çamur kurutma ortamında iyi dağıldığından ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olduğundan kurutma etkinliği oldukça fazladır. Kurutucu iyi kontrol edildiğinde 20 μm'nın üzerinde granüller elde edilir. Bu da presleme işleminde akış ve sıkıştırmanın etkin olmasını sağlar **(Sacmi, 2002).**



Şekil 1.7: Püskürtmeli kurutunun şematik ve çalışır gösterimi.

1.3.1.2 Seramik Karoların Şekillendirilmeleri

Granül toz halindeki seramik reçete, hidrolik preslerde arzu edilen ebatlardaki kalıplarla 280-320 kg/cm^2 presleme basıncı ile sıkıştırılarak şekillendirilirler.

Karoların şekillendirilmesi hidrolik preslerle kuru presleme olarak yapılır. Şekillendirilen ürünlerin yoğunluğu ve boyutsal kararlılığı fazladır. Burada boyutsal kararlılıktan kasıt, karonun piştikten sonra her yerinde eşit miktarda küçülme olması demektir. Bu da şekillendirilen karonun her yerine homojen basınç dağılımı yapmakla sağlanır. Bu amaçla son yıllarda izostatik presler geliştirilmiştir (Şekil 1.8).

Preslemenin aşamaları:

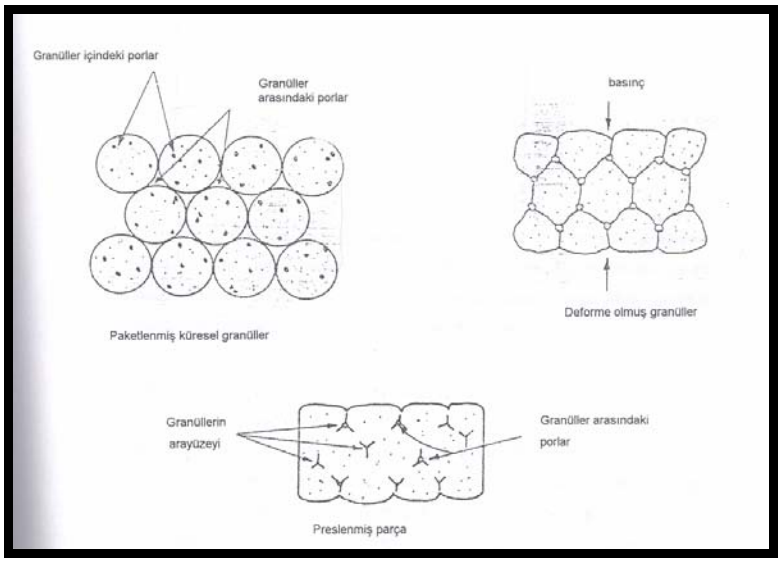
1- Kalıbın doldurulması
2- Ön presleme
3- İlk preslemeden sonra granüller arasındaki havanın çıkışı
4- İkinci sıkıştırmayla gerçek presleme
5- Karonun kalıptan çıkarılmasıdır.



Şekil 1.8: İzostatik pres

Serbest akan granüller sürgü yardımıyla kalıba doldurulur. Doldurmadan sonra alt kalıp 2 mm aşağıya düşer. Böylece kalıptaki masse seviyesi kalıp sınırının altına iner ve kenarlardan granüllerin çıkmasını önlenir. Silindirin hareketiyle üretilen basınç ile ön presleme yapılır. Bu arada tanelerin ayrışması ile plastik deformasyon başlar. Bu aşamadaki granüllerin arasındaki boşluklarda kalan hava kalıp ile bıçak arasındaki aralıklardan dışarı çıkar. Bu yüzden bıçaklara belli bir açı verilmiştir. Bulk yoğunluğa ve granüllerin davranışına göre ön presleme bir kez daha tekrar edilebilir. Ardından çok hızlı bir şekilde asıl presleme yapılır. Asıl basınç uygulandığında tüm birincil partiküller ayrışma ve plastik deformasyona uğramışlardır. Genellikle uygulanan özgül basınç 30-40 N/mm^2'dir. Gerçek preslemeden sonra basınç büsbütün bırakılmamalıdır. Çünkü preslenen karonun üzerinden ani olarak basınç kalktığında, karo elastik büyümeye maruz kalır. Bu büyüme sonucunda çatlaklar ve kenarlarda ufalanmalar oluşabilir. Bu aşamaya ejeksiyon denir. Ejeksiyon tamamlandığında alt kalıp yukarıya kalkar. Preslenmiş karonun dışarı sürülmesiyle, alt kalıp aşağıya iner ve sonraki besleme gerçekleşir.

Sıkıştırma sırasında uygulanan basınç granülleri oluşturan partiküllerin birbiri üzerinde kaymasını, yeniden düzenlenmesini veya kırılmasını sağlar. Granül deformasyonu olarak adlandırılan bu süreç sonucunda granüllerin şekli değişir ve por boyut dağılımı düzenlenerek Şekil 1.9'da görüldüğü gibi daha yoğun bir paketlenme olur. Bu sayede porozite azalarak partiküller arası temas artar **(Reed, 1998).**



Şekil 1.9: Presleme aşamasında granül deformasyonu **(Reed, 1998).**

1.3.1.3 Seramik Karoların Kurutulmaları

Şekillenen ham seramik karolar daha sonra kurutuculara girerek, bünyelerinde bulunan % 5-6 civarındaki rutubeti % 1'in altında olacak şekilde kurutulmasını sağlayarak sırlama hatlarına gidilmesini sağlarlar.

Preslenen karoların rutubeti % 5-6 civarındadır. Bu rutubetteki karonun mukavemetinin düşük olmasından dolayı sırlamadan önce bir kurutmaya tabi tutulmalıdır. Mukavemet kazanmasından başka, sırlama sırasında oluşan ham deformasyonun giderilmesi, sırın kurumasındaki problemlerden dolayı karo kurutulup , sırlama hattına 75-90°C arasında ki sıcaklıkta verilmelidir.

Karo üretiminde yaygın olarak dikey kurutucular kullanılmaktadır. Bunlarda raflara dizilen karolar dikey kurutucu içinde bir tur dönerek ilk pozisyonuna gelir ve buradan sırlama hattına verilir. Kurutma işlemi yavaş ve homojen olarak yapılmalıdır. Aksi taktirde yine karoda deformasyon ve çatlaklar oluşabilir **(Fugmann ve Reh, 1992).**

1.3.1.4 Seramik Karoların Sırlanmaları ve Dekoratif Uygulamaları

Karolar kurutucuda 70°C'nin üzerinde sıcaklıklarla ayrılırlar. Sırlama hattında yüzeyi engop ve sır ile kaplanır. Engoplamanın amacı ham karo bünyesi ile sırın reaksiyonunu önlemek ve bünyenin rengini kapatmaktır. Ayrıca engobun ısıl

genleşme katsayısı, bünye ile sırın genleşme katsayıları arasında bir değer olduğundan bünye ve sır arasında gerekli uyumu sağlayacak bir tabaka oluşturur.

Uygulamada engop için disk, kampana veya vela tercih edilirken, son zamanlarda sır uygulamaları vela veya kampana ile tercih edilmeye başlanmıştır. Kampana ile sırlama diske göre daha avantajlıdır. Disk ile uygulamada, düşük yoğunluktaki malzeme karo yüzeyine damlacıklar şeklinde atıldığından yüzeyde portakal kabuğu şeklinde istenmeyen bir görüntü oluşur. Bunun yanında vela ve/veya kampana ile sırlanan yüzeylerde sır porozitesi daha düşüktür. Kampanada kullanılan sırın yoğunluğu 1800-1900 gr/lt. arasındadır. Bu yoğunluk aralığında çalışıldığında uygulama sırasında oluşan hava kabarcıkları yok olur. Ayrıca bisküvi üzerine düşen sırdaki su içeriği az, kuru madde yüzdesi fazla olduğundan ham deformasyon azalır **(Escardino, 1983).**

Akıştırıcı ve bağlayıcılar sırın reolojik özelliklerini düzenlerken, diğer taraftan sır tabakasının ham bünyeye bağlanmasını sağlarlar. Bağlayıcı olarak genellikle Karboksi metil selülöz (CMC), akıştırıcı olarak hekzametafosfat kullanılır.

Toprak alkali oksitlerini fazla miktarda içeren fritlerde, suda çözünürlüğü sağlamak için daha az elektrolit ilave edilmelidir. Sulu karışımda bu katyonlar flokulant gibi davranarak viskoziteyi arttırırlar. Fakat çözünen bu katyonların bağlayıcılarla reaksiyona girmesiyle sırın viskozite ve bağlama gücü azalır. Bu iki etki birleştiğinde sırın reolojik davranışları değişir. Bundan dolayı sır yeni hazırlandığında çökmeden kullanılabiliyorken , kısa bir süre içinde çökmeye başlar ve bağlayıcılık özelliği de kaybolur **(Escardino, 1983).**

Tüm sırlı karoların sırlarını oluşturan ana bileşen frittir. Bazen sır hazırlanırken fritle beraber başka kristalin hammaddelerde ilave edilir. Örneğin kaolen yüzdürücü özelliğinden dolayı çökmeyi önler. Zirkonyum silikat opaklığı, Alüminyum matlığı arttırmak için kullanılır. Teknik özelliklerle ilgili düzenlemeler frit komposizyonunda yapılır. Sır için en önemli teknik özellik çatlama direnci (harkot-otoklav), asit ve baz dayanımıdır. İlk özellik sır ve masse arasındaki ısıl genleşme katsayısının uyumu ile ilgilidir. Bu özellikler hammadde oranlarındaki değişikliklerle iyileştirilebilir.

Tamamen estetik amaçlı yapılan dekoratif uygulamalar çok çeşitlidir. En yaygın kullanılan uygulamalar elek ve silindir baskı ‘dır. En fazla 7 veya 8 baskı yapılabilir. En bilinen yöntem olan elek baskı uygulamasında desen önce asetat filme hazırlanır.

Uygun elek bezi çerçeveye gerilir. Sonra deliklerin tamamı emülsiyon sürülerek kapatılır. Daha sonra hazırlanan film eleğe pozlanır. Pozlama sırasında filmdeki karanlık yerlerden ışık geçmesi sağlanarak filmdeki desen eleğe aktarılır. Böylece sadece deseni oluşturan yerdeki delikler açılmış olur. Uygulama sırasında raglenin elek üzerinde ileri geri hareketiyle elek üzerindeki pasta (boya + kurutulmuş sır + medyum) açık deliklerden sırlı bisküvi üzerine aktarılarak desen oluşumu sağlanır. Değişik desen ve renklerin kullanımıyla çok farklı görünümlerde karolar yapılabilmektedir. Bundan başka füme, kuru frit uygulaması gibi daha değişik uygulamalarda ürüne zenginlik katsın diye yapılabilmektedir **(Fugmann ve Reh, 1992).**

Son yıllarda baskı uygulamaları silindir şeklindeki silikonlarla yapılmaktadır. Bunların üzerine desen uygulamaları lazer işleme tekniği ile olmaktadır. Silikonun cinsi uygulama yapılacak ürünün rölyefli veya rölyefsiz olmasına göre değişebilmektedir. Ayrıca desenin derin veya yaygın olmasına bağlı olarak da farklı işleme teknikleri tercih edilebilmektedir **(Fugmann ve Reh, 1992).**

1.3.1.5 Pişirme ve Kalite Ayırma

Karolar kullanılan rulolu fırınlarda 1190-1220°C'ler civarında 35-50 dk.'da pişirilmektedirler (Şekil 1.10). Pişirme işleminden sonra seramik karolar kalite ayırma ve ambalajlama bölümüne alınırlar. Bu bölümde karolar yüzey kusurlarına ve diğer boyut –deforme hatası gibi fiziksel kusurlarına göre birinci, ikinci ve ıskarta olmak üzere kalite sınıflarına ayrılırlar.

Pişme, 35-50 dakikalık bir periyotta, herhangi bir refrakter malzeme desteği kullanılmaksızın yapılır. Seramik karoların pişirilmesinde hızlı pişirim rulolu fırınlar kullanılır. Bu rulolar fırının eninde, boydan boya döşenmiş silindirik boru şeklindedirler. Dönerek üzerindeki seramik karoyu fırın içinde ilerletirler. Bu röleler üzerinde seramik karolar hareket ederek 1190-1220°C'deki sıcaklıklara kadar pişerler ve daha sonra kontrollü bir şekilde soğuyarak fırının diğer ucundan çıkarlar.

Seramik bünyenin, fırında pişirilmesinde dikkate alınması gereken en önemli olay, killerden gelen organik maddelerin tamamen yakılmasıdır. Bünye örnekleri üzerinde 100°C/dak. ısıtma hızında yapılan termogravimetrik CO_2 çıkışının karbonik anhidrit çıkışının 740ºC'de başlayıp 820ºC'ye kadar devam ettiğini göstermiştir.Sırlı örneklerde yapılan testlerde de 830ºC'de 4-6 dakikalık bir periyodun organik

maddelerin tamamen bozunması için yeterli olduğunu kanıtlamıştır. Ancak seramik ürünlerin hızlı pişirilmesinde karbonat kökenli CO_2 çıkışı dışında diğer gazların da çıkabileceği düşünülmelidir. Karoların ısınması sırasında iç ve dış yüzey sıcaklıkları ölçülebilir değildir ancak hızlı ısıtma rejimi ve pişen ürünün düşük termal iletkenliği göz önüne alındığında fark önemli bir düzeyde olmaktadır. Bu da kilsi hammadde den kaynaklanan su buharı çıkışının CO_2 çıkışından hemen önce başlamasına neden olur.



Şekil 1.10: Hızlı pişirim rulolu fırın.

Yapılan çalışmalar sonucunda belirtilen tüm gazların (buhar, CO_2 ve diğerleri) çıkışından kaynaklanabilecek tüm hataların giderilmesi için 830ºC'de 8 dakikalık bir periyodun yeterli olduğu saptanmıştır. Şekil 1.11.'de fırın pişme eğrisinde bu bölgenin (B) uzun tutulduğu görülmektedir. Eğer bu bölge seramik bünyedeki organik maddelerin yeterince yanması için yeterli zaman aralığında değilse, yeterince yanmamış maddeler seramik bünyede black core hatasına sebep olurlar **(Akkurt, 2001).**

Pişme rejimi genellikle aşağıda açıklanan beş bölgeye bölünmektedir:

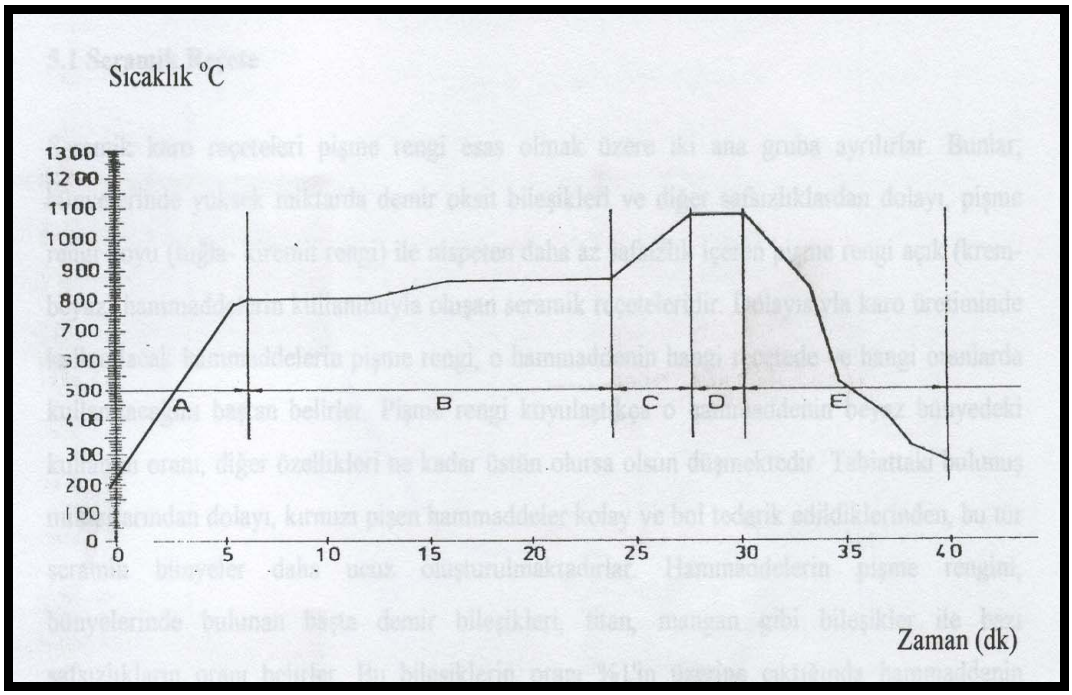
A Bölgesi: Ön ısıtma aşamasıdır ve çok hızlı sıcaklık artışı uygulanır. Karolar fırına girmelerinden yaklaşık 6-8 dakika sonra 800ºC'ye ulaşırlar.

B Bölgesi: Gazların çıkışını tam olarak bitirmek ve karonun her noktasına uniform sıcaklık dağılımı sağlamak amacıyla yaklaşık 15-18 dakika 800ºC'lerde tutulur.

C Bölgesi: 2-4 dakikalık bir süre içerisinde maksimum sıcaklığa erişilir.

D Bölgesi: Ürün yaklaşık 3-5 dakika maksimum sıcaklıkta tutulur.

E Bölgesi : 9 dakikada ürün 620-640ºC'lere düşürülür. Kuvars dönüşümünü rahat geçmesi için doğal soğutmaya bırakılır.



Şekil 1.11: Seramik karo fırın pişme eğrisi

1.4 Seramik Karo Bünyeleri İçin Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda bir çok araştırmacı seramik karolar ve bünyeleri üzerine birçok araştırma yapmışlardır. Bunlardan çalışmamıza ışık tutabileceğini düşündüğümüz bazı çalışmaların özetleri aşağıda özetlenmiştir.

Sletson ve Reed (1988) porselen bünyelerdeki mikro ve faz gelişimleri termal dilatometre, DTA, XRD, SEM ve EDS analizleri ile açıklanmıştır. Pişmiş bünyeler % 40-50 wollastonit, % 40-50 kaolin ve % 10 nefelin siyenitten oluşmaktadır. Vitrifiye olmuş bünyeler ana faz olarak cam, birincil ve ikincil anortit kristalleri ve kalıntı wollastonitten oluştuğunu göstermişlerdir.

Sanches-Soto ve diğ. (1994) kaolinit-pirofillit-illit karışımlarının öğütmeye ve müllit oluşumuna etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada kaolinit, pirofillit ve illit'ten oluşan doğal karışımın üzerine kuru öğütmenin (mekanokimyasal) etkileri araştırılmıştır. Kullanılan malzemelerin gelişimleri XRD, DTA-TG, SEM ve nitrojen absorbsiyon cihazları ile izlenmiştir. Öğütme işlemi karışımı oluşturan silikatlerden güçlü bir yapısal alterasyon oluşturarak yüzey alanı artışı, tane boyut düşüşü ve aglomerasyon gibi XRD ve SEM ile belirlenebilen etkiler yaratmaktadır. Öğütme ile DTA ve TG eğrilerinde belirgin değişimler gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda ağırlık kayıpları ve yoğunluk ve keskinlik değerlerindeki artışın gerçekleştiği 985°C'deki ekzotermik pikin varlığı DTA ile gözlenmiştir. Kaolinit, pirofillit ve illit gibi saf silikatler kullanılarak yapılan öğütme sonrası en azından 325 dk. öğütmeye kadar kaolinit ve illitin varlığına bakılmaksızın karışımdaki pirofillitin varlığı kaynaklı olarak yoğunluk ve keskinlik değerlerinde ekzotermik etkiyle artış olduğu tespit edilmiştir. Bu etki; hammaddelerden pirofillitten mullit oluşumuna termal ve mekanik davranışlar ile ilişkilendirilmektedir. Müllit oluşumuna kaolinitinde katkısı bulunmaktadır fakat öğütme sonrası artış olmamıştır. 120 dk.'dan daha uzun öğütme zamanlarında istenilmeyen kristobalit yapısı tespit edilmiş olup amorf silika kristalizasyonundan da bu kristobalitin etken olduğu düşünülmüştür.

Dondi ve diğ. (1995) porselen karo için iki farklı porselen bünye test etmişlerdir. Numuneler endüstriyel kuruluşlarda üretilmiş farklı sıcaklık ve rejimlerde laboratuar fırınlarında pişirilmişlerdir. Teknolojik (% çekme, % su emme, eğilme mukavemeti, elastik modülü, aşınma direnci) ve mikroyapısal (porozite ve por dağılımı, faz komposizyonu ve morfolojik inceleme) özellikleri incelenmiştir. 1100°C üzerinde sinterleme, porozitede, por boyutlarında, kuvars ve feldspat miktarlarındaki azalma ile gelişmektedir. Diğer taraftan % çekmede, mekanik özelliklerde, müllit ve camsı faz miktarlarında artış olmaktadır. Alüminyumca zengin olan bünyeler yüksek miktarda müllit ve düşük miktarda camsı faz içeriği göstermektedir. Bu durumda aynı eğilme kuvvetinde daha fazla Young modülüne sahiptirler. Aşınma direncinin direkt olarak eğilme mukavemeti ile bağlantılı olduğu gözükmektedir.

Manfredini ve diğ. (1995) geleneksel seramik pişirim teknolojilerinde çift pişirimden tek pişirime hızlı geçişteki değişimin üretim teknolojilerinde de önemli değişimler meydana getirdiğini belirtmişlerdir. Porselen karoların sırlanmamış seramik bünyelerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle oluştuklarını ve bünyenin

temel olarak kaolin ve/veya kaolinitik kil mineralleri, kuvars ve flux malzemelerden oluştuğunu ispat etmişlerdir. Bir porselen bünyenin kimyasal bileşiminin % 20 Al_2O_3, % 68 SiO_2 ve Na_2O+K_2O toplamının % 5,5-6 civarında olduğu gösterilmiştir.

Yıldız ve Işık (1996) Sivrihisar sepiyolitinin seramik bünyelerdeki etkisini araştırmışlardır. Küre kili, Sındırgı kaoleni, kuvars, Çine ve Simav feldspatından oluşan seramik bünyeye % 10, % 20, % 30, % 40 ve % 50 oranlarında sepiyolit ilave edilmiştir. 1000°C, 1100°C ve 1200°C'lerde ayrı ayrı tüm bünyeler pişirilmiş ve teknolojik özellikleri birbirleri ile mukayese edilmiştir. XRD ile faz analizleri yapılmış tüm bünyelerin pişmişlerinden SEM mikroyapı analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak sepiyolit artışına bağlı olarak pişme küçülmesi artmış, su emme oranlarında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Eğilme mukavemetlerinde de önemli bir değişim olmamıştır.

Aras (1998) kaolinit ve illitçe zengin seramik bünyelerde meydana gelen faz değişimlerini araştırmıştır. Geliştirmiş olduğu bünyelerde farklı sıcaklıklarda meydana gelen fazları detaylı XRD incelemeleri yaparak açıklamaya çalışmıştır.

Bedoni ve diğ. (1999) feldspatik malzemelerin porselen seramik bünyelerde kullanımını araştırmışlardır. İlk olarak hammaddelerin jeolojik oluşumları, maden yatakları incelenmiş, daha sonra malzemelerin mineralojik fazları, kimyasal bileşimleri ortaya konmuştur. Porselen seramik bünyelerin içerisine % 20 oranında eklenerek kimyasal ve teknolojik özellikler ortaya konmuştur. Sonuç olarak feldspatik kumların bünyeye beyazlık verdikleri, öğütme koşullarını iyileştirdikleri ve sodyum – potasyum feldspat yerine % 20 oranlarında rahatlıkla kullanılabilir özellikte olduğu ortaya çıkmıştır.

Sainz ve diğ. (2000) kaolinit ve alumina karışımından alınan müllitlerin XRD mikroyapısal analizlerini yapmışlardır. Müllitin mikroyapısal çalışması 1150-1700 °C sıcaklık aralığında kaolinit-α aluminanın sinterleme reaksiyonlarıyla SEM ve TEM kullanımıyla beraber XRD analizleri yardımıyla yapılmıştır. Birincil ve ikincil müllitle ilişkili iki tip morfoloji görülmüştür. Sonuçlara baktığımızda; XRD çalışmaları ikincil müllit ile ilişkili bimodal müllit kristalleri ve birincil müllit oluşumlarının 1300°C 'de saptanmıştır. 1550°C'den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan SEM çalışmalarında birincil ve ikincil müllit kristallerinin büyümeye

başladığını bize göstermiştir. Bu gelişim sürekli sıvı faz olduğunda yüksek sıcaklıklarda müllit oluşumu için tipiktir.

Chatterjee ve diğ. (2001) rulolu hızlı fırında pişmiş bünyelerin vitrifikasyonunda sodyum ve potasyum feldspat oranının etkilerinin deneysel sonuçları tartışılmıştır. Sodyum feldspat porselen karo komposizyonunda % 20'ye kadar düzenli eklemelerle potasyum feldspatın yerine eklenmiştir. Sodyum – Potasyum feldspat eşleşmesinde % 40-60 değişen sodyum feldspat XRD yöntemiyle irdelenmiştir. XRD yöntemi ile reaksiyona girmemiş feldspat mineralleri ve killer tespit edilmiştir. Sodyum ve Potasyum feldspatın kritik bir noktasında pişme küçülmesi ve mekanik mukavemet gibi fiziksel özellikler su emme minimum olmasına rağmen karo yapmak için uygun olmamıştır. Aynı zamanda minimumu su emme gösteren bu numuneler en düşük termal genleşmeye sahiptirler.

Lee ve Iqbal (2001) porselenlerde müllitin farklı şekillerinin oluştuğunu belirtmişlerdir. Birincil müllitin kilin dekomposizyonundan ikincil müllitin feldspat ve kilin, kil ve kuvarsın ve feldspatın reaksiyonlarından oluştuğunu söylemişlerdir. Alüminyumca zengin porselenlerde ince alüminyumun çözülmesiyle alınan alüminyumca zengin sıvıdan üçüncül müllit kazanılmıştır. Müllit kristallerinin hacmi, şekli ve komposizyonu lokal sıvı matriksin akışkanlığıyla kontrol edilmiştir.

Dondi ve diğ. (2002) porselen karo bünyelerin teknolojik davranışlarında magnezyum silikatlerin etkisini araştırmışlardır. Üç farklı hammadde kombinasyonunda araştırma yapılmıştır. Tipik bir endüstriyel bünye flux olarak Na-Feldspat ve magnezyum kaynağı olarak talk ve klorit kullanılmıştır. Pişmiş ürünlerin teknolojik özellikleri mukayese edildiğinde magnezyum silikat içeren bünyelerin sinterleme esnasında daha reaktif olduğu görülmüştür. Ayrıca yüksek sıcaklıkta bulunan sıvı fazın daha düşük viskoziteli ve daha fazla miktarda olduğu belirlenmiştir.

Yamuna ve diğ. (2002) kaolinitten saf mullit fazı elde etme ile ilgili araştırma yapmışlardır. 950-1350°C arasında $CaCO_3$, Na_2CO_3 ve K_2CO_3 gibi mineralizatör içeren kaolinit, sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bahsedilen sıcaklıklarda bu mineralizatörlerin etkisi XRD ve SEM analizleri ile değerlendirilmiştir. Bu komposizyonların faz oluşumu ile ilgili mukayeseli bir çalışma yapıldığında; sodyum ve kalsiyum flux içerikli numunelerde multifaz oluşumu sistemlerin oluşumu

artarken, potasyum içerikli numunelerin saf mullit fazı verdiği belirlenmiştir. Endüstriyel anlamda potasyum karbonat ilaveli kaolinitin saf mullitli bir sistem gibi davranacağı sonucuna varılmıştır. Bu sonucu, % 1-10 aralığındaki K_2CO_3 ilavesi vermektedir. Potasyum karbonat dışındaki diğer mineralizatörler kristobalit oluşumunu arttırmışlardır. % 1-5 oranında fazladan kristalin SiO_2 ilavesi, potasyum karbonat ilaveli komposizyonun sinterleme davranışını etkilememektedir. Kaolinit mineralinin amorflaşması mullit gelişimini arttırmıştır. Bu oluşumların dışında sentetik alümina ve silisyum komposizyonu mullit ve kristobalit oluşumunu arttırmaktadır. Mikroyapısal çalışmalar göstermiştir ki müllit kristallerinin şekli ve boyutu mineralizatörlerin doğasına bağlı olarak değişmektedir. Kaolinitin Na_2CO_3 ve K_2CO_3 ilaveleri ile sinterleşmesinde küresel müllit oluşumu artarken, $CaCO_3$ ilavesi ile sinterleşmesinde iğnemsi müllit kristallerinin arttığı belirlenmiştir.

Chakraborty (2003) kaolinitin müllitleşme reaksiyonlarına bağlı olarak genelde, 1250°C civarında DTA analizinde zayıf ikinci bir ekzotermik bir pik reaksiyon verdiğini belirtmiştir. Kaolinit için yeni bir dekomposizyon düzeni çalışılmıştır. Sonuç olarak, kaolinitik bir kilde müllit oluşumunun iki yüksek sıcaklık ekzoterminin oluşmasıyla meydana geldiği belirtilmiştir. Buna göre, müllitleşme reaksiyonu için tek bir katı hal reaksiyonundan başka iki eş zamanlı reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır.

Das ve Dana (2003) potasyum ve sodyum içeren porselen bünyelerin yoğunlaşma davranışındaki farklılıkları araştırmışlardır. Kil, kuvars ve feldspattan oluşan farklı miktarlarda Na_2O ve K_2O içeren tamamıyla vitrifiye olmuş porselen bünyelerin yoğunlaşma davranışları termal etkiye bağlı olarak değişmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki dilatometrik çalışma, yoğunlaşma oranında farklı davranış göstermiştir. Yoğunlaşmış numunelerin vitrifikasyon dereceleri ve farklı sıcaklıklarda ısıya tabi tutulmuş numunelerin pişme küçülmesi, su emme, bulk density ve mukavemet değerleri belirlenmiştir. Na'ca zengin feldspat içeren bünye komposiyonunun K'ca zengin komposizyona göre daha düşük sıcaklıklarda vitrifikasyona ulaştığı belirlenmiştir. Potasyum ve Sodyum içeren bünyelerin densifikasyon davranışları arasındaki fark yüksek sıcaklık dilatometresi ile belirlenmiştir. Sodyum feldspat içerikli komposizyonun yoğunlaşma oranı 1171°C'de iken, K-Feldspat içerikli komposizyonun yoğunlaşma oranı 1195°C'dir.

Mukhopadhyay ve diğ. (2003) illitik kil içeren talk katkılı stoneware komposizyonun termomekanik ve mikroyapısal özellikleri araştırılmıştır. Düşük sıcaklıkta tam vitrifikasyon sağlamak için talk, feldspat ilavesinde optimum bir nokta olduğu saptanmıştır. Kütlece % 3 talk ilavesi ile mukavemet ve yoğunluk değerlerinde artış, su emme değerlerinde düşüş olmuştur. Artan talk ilavesi ile kalıntı kuvars içeriğinde düşüş, % 3 talk ilavesine kadar termal genleşme değerlerinde azalma ve fazla miktarda talk ilavesi ile yüksek genleşmeli camsı fazın artışına bağlı olarak ters etkiler gözlemlenmeye başlamıştır. Talk ilavesi pişmiş bünyenin müllit içeriğine çok az etki etmiştir.

Traore ve Blanchart (2003) kaolinit ve kalsit karışımının gahlenit ve anortite yapısal dönüşümünü açıklamaya çalışmışlardır. Kalsit ile karıştırılmış kaolinit, 1100°C-5°C /dk. düşük sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Metakaolinitten gahlenite ve daha sonra da anortite geçiş faz dönüşümleri gerçekleşmiştir. Oysa ki mevcut faz diyagramında direkt anortite geçiş gözükmektedir. Nanokristallerin geçirimli elektron mikroskobu ve elektron difraksiyon çalışmaları dönüşüm mekanizmasının fazlar arasındaki yapısal benzerlikler ile desteklendiğini göstermiştir. Gahlenitin pseudokatmanları metakaolinitin ilk tabakaları ile büyük bir orientasyon ilişkisine sahiptir. Gahlenit kristali [001] metakaolen eksenine [001] paraleldir. Bu direkt geçiş her iki yapıdada Si tetrahedral birimleri ve 4 kat koordine olmuş Al birimlerinin varlığı ile desteklenmiştir. Ca atomları metakaolinitin ara tabaka boşluklarında ve gahlenitin ara tabakalarında kalmıştır. İkinci transformasyon aşaması süresince anortit [020] eksenine paralel olan [210] eksenine rekristalize olur. Buna göre; bu orientasyon ilişkisi yapı boyunca $[001]_G$ ve $[100]_A$ eksenlerine doğru Ca atomunun şekli ve oryantasyonu ile desteklenmektedir.

Sanchez ve diğ. (2004) feldspat mineralini, paslanmaz çelik bilyalarla plenatary değirmenlerde öğütmüşlerdir. Öğütme esnasında, numune, öğütücü bilya ve duvarlardan gelen demir ile kirlenmiş, öğütme zamanındaki artış ile birlikte amorflaşma ve ince partiküllerin aglomerasyonu artmıştır. Öğütmenin artmasıyla camsı fazda, anortoklas feldspatı albit ve anortite dönüşmüş, demir ise hematite dönüşmüştür. Öğütme zamanına bağlı olarak camsı fazda Fe, FeO, Na_2O, K_2O, Al_2O_3 komponentleri vardır. Öğütmeye bağlı olarak yüzey alanında artış gözlenmiş, daha sonra düşme eğilimine girilmiştir. Bu davranış küçülen partikül boyutundan dolayı aglomerasyon eğiliminin olmasından kaynaklanmıştır. Amorf fazın artışı ile

kristalin yapı azalmaya başlamış bu nedenle öğütme zamanına bağlı olarak camsı matrikste artış görülmüştür.

Souza ve diğ. (2004) porselen stoneware'de flux sistemlerin etkisiyle mikroyapısal değişimleri araştırmışlardır. Standart porselen stoneware karoların pişmiş mikroyapıları XRD, SEM ve TEM ile incelenmiştir. Standart stoneware bünyenin mikroyapısının; 10-1000 μm uzunluğunda mullit iğneleri, feldspat kalıntıları ve camsı matriks içerisinde kısmen çözünmüş α kuvars tanelerinden oluştuğu belirlenmiştir. Flux sistemde soda-kireç-silika camı kullanımı, plajioklas, wollastonit ve sodyum silikat kristalizasyonunu oluşturur. CaO 'ce zengin kuvars partiküllerine komşu alanlar soda-kireç-silika camı ve kuvarstan gelen silika arasındaki etkileşimin ve ötektik morfolojisinin sonucu olarak soda-kireç-silika camının sıvı oluşumunu ve sinterleşme ile densifikasyonu hızlandırdığını göstermiştir. Yapıdaki bu ilave fazlar daha akışkan bir sıvıya bağlı olarak tam bir yoğunlaşma eldesi içinde kullanılabilir durmaktadır. PbO içerikli atık cam kullanımı PbO içerikli ve soda-kireç-silika camı içeren standart komposizyon ile kıyaslandığında mikroyapıya çok daha az bir etkisi olduğu görülmüştür.

Zanelli ve diğ. (2004) porselen stoneware karoların sinterleşme mekanizmalarını araştırmışlardır. Üstün teknik performansa sahip cam bağlı porselen stoneware karolara ait sinterleme işlemi 1180 – 1240°C sıcaklık aralığında 60 dk.'dan daha az pişirme rejimlerinde gerçekleşmektedir. Ürünlerin daha iyi geliştirilmesinde ana limit; kalıntı porlar ve mekanik özellikleri kötü yönde etkileyen % 2-8 oranındaki kapalı porların belirlenmesidir. Birçok endüstriyel ve deneysel bünye reçetesi, sinterleme esnasında meydana gelen mekanizmaları anlamak amacıyla izotermal ve sabit oranlı optik dilatometre, XRD, SEM ve BET ile incelenmiştir. İlk aşamada 1000°C'nin altında yüzey difüzyonunun temel mekanizması olarak yoğunlaşmada bir azalma olur. Ara aşamada temel mekanizma olarak viskoz akış ile 1050°C'den 1200 °C'ye kadar artan oran ile bir yoğunlaşma olur. Her sıcaklıkta maksimum çekme viskoz fazın miktarı ile bağlantılı olmasa da yoğunlaşma olayı sıvı fazın viskozitesiyle ilgili gözükmektedir. Son aşamada, az çok oranda bir kabalaşma özellikle 1175°C'de kaba porların oluşmasıyla gözlemlenmektedir. Bu kritik aşamada kalıntı por miktarı artan kabalaşma oranına karşın azalan yoğunlaşma oranına bağlıdır.

Das ve diğ. (2005) duvar karosu komposizyonlarında kuvars ve kaolince zengin killerin küçülme ve mekanik mukavemet davranışlarına olan etkilerini araştırmışlardır. Hindistan'da beş farklı kil karakterize edilmiş ve bunların farklı oranlarda bünyelerde kullanımı araştırılmıştır. Yüksek kaolinitik killer içeren komposizyonlar daha iyi densifikasyondan dolayı yüksek mekanik mukavemet ve düşük su emme değerleri göstermiştir. XRD analizleri pişmiş bünyelerde (1150°C) ana faz olarak kuvars ve anortit, minör faz olarak monticellit ve müllit fazlarını göstermiştir. SEM incelemelerinde matriks içerisinde uniform dağılmış porların olduğu görülmüştür. Kuvars tanelerinin etrafında çatlak görülmemiştir.

Esposito ve diğ. (2005) nefelin siyenitin kullanımını porselen karo bünyesi karışımlarında flux malzeme olarak araştırmışlardır. Komposizyonlarda % 5, 10 ve 16 oranlarında Na feldspat nefelin siyenit sodyum feldspatla yer değiştirmiştir. Nefelin siyenitin rolünü anlamak için mikroyapı gelişimleri farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Nefelin siyenit istenilen standartlarda sinterleme zamanını azaltmasıyla sinterleme davranışını hızlandırmıştır. Mikroyapı homojen olmuş ve mekanik mukavemet artmıştır. Farklı mineralojik komposizyonlarda çok fazla miktarda camsı faz ve yüksek mukavemet değerleri alınmıştır.

Ferrari ve Gualtieri (2005) stoneware karo seramiklerin üretiminde illitik killerin etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada illit içeriği % 70'lere varan farklı sekiz adet kil hammaddesi % 35 oranında porselen karo üretiminde yaygın olarak kullanılan albit, feldspat ve kuvars içeren karışımlara ilave edilmişlerdir. Her bir kilin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve termal özellikleri ayrı ayrı karakterize edilmiştir. Bu çalışmada illitin varlığından dolayı teknolojik özelliklerdeki değişimler pişmiş ve pişmemiş bünyelerde mineralojik olarak incelenmiştir. İllitin artışı cam faz yüzdesini daha fazla erime noktasının düşüşünden dolayı daha düşük su emmenin oluşmasını tetiklemiştir. Piroplastik deformasyon ve pişme küçülmesi illit içeriğiyle azalmıştır. İllitin varlığı müllit ve kristobalit yapısının oluşumunu engellemiştir.

Gennaro ve diğ. (2005) porselen karoların teknolojik özellikleri ve sinterleşmelerinde zeolitlerin etkisini araştırmışlardır. Düşük maliyetli zeolitik kayalar flux malzeme olarak seramik bünyelerde rahatlıkla kullanılabilir özellikte durmaktadırlar. Onların erime kabiliyeti, sertliği ve yüksek katyon değiştirme kapasiteleri öğütme ve sinterleşmeyi iyileştirmektedir. Farklı mineralojisiyle beş farklı İtalyan ocağı karakterize edilmiş ve porselen stoneware bünyelerde test

edilmiştir. Yaş öğütme esnasında zeolitler çamur viskozitesini arttırmışlardır. Pişmiş bünyelerde zeolitlerin varlığı; daha az miktarlarda kalıntı kuvars ve feldspat, daha yavaş 1120-1180°C'lerde plajioklas ve kuvars çözünmeleri, daha fazla miktarda müllit ve camsı faz oluşumuna sebebiyet vermiştir.

Tulyaganov ve diğ. (2005) porselen bünye özelliklerine, Li_2O etkisini araştırmışlardır. İlk olarak standart porselen formülasyonu dikkate alınarak, artan oranlarda (% 1-7) Li_2CO_3 ilavesi yapılarak yedi farklı reçete geliştirilmiştir. Deneysel sonuçlara göre tableware porselenler için istenilen özelliklerin Li_2O miktarının % 1,5'i geçmediği formülasyonlarda görülmüştür. Bu bilginin ışığında çalışmanın ikinci aşamasında Li içeren doğal tozlar ile farklı porselen bünyeler geliştirilmiştir. Endüstriyel anlamda değerlendirildiğinde oluşturulan bu bünyelerin standart bünyeye göre 100-120°C daha düşük sıcaklıklarda olgunlaştığı ve daha iyi mekanik dayanıma sahip oldukları belirlenmiştir. Li_2O miktarının artışıyla yoğunlaşma kristalin fazda değişimler olduğu gözlemlenmiştir.

Bozkurt ve diğ. (2006) yer karosu üretiminde flux malzeme olarak trakitin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. İlk aşamada kullanılan trakit malzemesi kırılarak manyetik seperatörden geçirilmiş içerisindeki demir mineralleri biraz uzaklaştırılmıştır. Daha sonra standart bünye içerisinde albit ve pegmatit yerine % 10, % 20, % 30 ve % 40 oranlarında kullanılmıştır. En uygun oran % 20 saptanmış bu bünyede daha sonra standart bünye ile mukayeseli 1160, 1170, 1180, 1190 ve1200°C'lerde lab. tipi fırında pişirilmişlerdir. Bünyelerin faz analizleri XRD, mikroyapı analizleri ise SEM ile yapılmıştır. Sonuç olarak teknolojik önemli bir fark bulunulamamış ve trakitin yer karosu bünyelerde kullanılabilir bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

Bragança ve diğ. (2006) triaxial porselenin dayanımında kuvars tane boyunun etkisini araştırmışlardır.

Duvarcı ve diğ. (2006) zeolitik tüflerin termal davranışlarını incelemişlerdir. Doğal zeolitler fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak tuğla, seramik, granit karo gb. ısıtılmalara maruz kaldıktan sonra birçok yapısal değişime uğramaktadırlar. Bu çalışmada Manisa-Gördes ocağından alınan zeolitik tüflerin termal davranışları araştırılmıştır. Zeolitik kayalar ilk olarak 2 μ boyuta indirilmiştir. Kuru preslemeyle pellet haline getirilmiş 200-1200°C sıcaklık aralığında 30 dakika pişirilmişlerdir.

Tüfün ısıtılması 600°C'ye kadar XRD'de hiçbir yapı değişimi göstermemiştir. SEM incelemelerinde 1000°C'nin üzerinde kristal yapılarının görülmeye başlandığını 1200°C'nin üzerinde spherikal porlar oluştuğunu bize göstermiştir.

Ibrahim ve diğ. (2006) seramik bünyelerde plajioklas minerallerinin kullanımını araştırmışlardır. Kendi komposizyonlarında olmak üzere kaolin, albit ve mermer, %0-2 lif ilavesi ile karıştırılarak plajioklasın albit-anortit serisinin altı katı çözünür minerali hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar 1250-1375°C arasında pişirilip, XRD cihazı ile analiz edilmişlerdir. Numunelere beyazlık, kırılma modülü, aşınma testi ve kimyasallara dayanım testi yapılmıştır. Sonuçlara göre, en yüksek kırılma dayanımı 149 MPa ile anortit mineralinde tespit edilmiş ve bu değer yavaş yavaş düşmüş albit mineralinde ise minimum değer olan 73 MPa bulunmuştur. Beyazlık değeri de aynı şekilde düşmüştür. Aynı zamanda anortit minerali iyi bir aşınma dayanımına sahip olup oligoklas, andezin ve labrodorit mineralleri düşük aşınma dayanımına sahiptirler. Serinin tamamı ev kimyasallarına ve alkalilere karşı dayanım göstermiştir. SEM fotoğraflarına göre anortit çok ince homojen kristalin bir yapı oluştururken sodyumca zengin mineraller kaba ve poroz bir yapı oluşturmuşlardır. Genel olarak albit içerikli minerallerin daha düşük kırılma dayanımı, beyazlık ve aşınma dayanımı gösterdiği; ikincil anortitin prizmatik ve iri tanelerle eriyiğin kristalize olmasıyla oluştuğu bulunmuştur.

Kara ve diğ. (2006) yer ve duvar karosu bünye formülasyonlarında sırlama bantları ve presleme bölümlerinden gelen ham atıkların kullanımını araştırmışlardır. Sırlama ve presleme bölümlerinden ortaya çıkan atıklar işletmenin arıtma tesisindeki prosesten geçtikten sonra filter presten geçirilerek kek haline getirilmektedir. Bu kek yer ve duvar karosu bünyelerinde % 1, % 3, % 5 ve % 10 ilave edilerek işletme şartlarında pişirilerek teknolojik testlere tabi tutulmuştur. Bu test sonuçlarına göre kekin uygun işletme koşullarında kullanımında herhangi bir problem gözükmemektedir. Tüm bünyelerin XRD, DTA-TG ve SEM mikroyapı incelemeleri yapılmış tüm sonuçlar birbiri ile mukayese edilmiştir. Sonuçlar bize kekin etkili bir flux malzeme olduğunu göstermiştir.

Kara ve diğ. (2006) tek bir bünye formülasyonu ile yer ve duvar karosu bünyesi geliştirmişlerdir. Bu bünyede sadece elek bakiye, pres basıncı ve fırın rejimi ile oynanarak hem yer hem de duvar karosu bünye çalışma şartları sağlanmıştır. Bu geliştirilen bünyenin 1150°C-36 dk. ve 1200°C-34 dk. pişirilmiş örnekleri standart

bünyelerle pişme ve teknolojik özellikleri mukayese edilmiştir. Tüm pişmiş bünyelerin mikroyapısal incelemeleri SEM, faz gelişimleri XRD, termal genleşme özellikleri ise non contact dilatometre ile incelenmiştir. Sonuçlara göre geliştirilen bünyenin teknolojik ve mikroyapı özelliklerinde herhangi bir probleme rastlanılmamıştır.

Kayacı ve Kayacı (2006) Söğüt-Bilecik bölgesinde bulunan Yakacık kumlu kilinin duvar karosu bünyelerde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Yakacık kumlu kili ilk olarak laboratuar koşullarında zenginleştirilerek killi kısmı ayrılmış ve duvar karosu bünyelerde İstanbul kili yerine % 20 oranlarında kullanılarak teknolojik özelikleri standart bünye ile mukayese edilmiştir. Tüm sonuçlar bize bu malzemenin İstanbul 'da bulunan plastik killere alternatif bir malzeme olduğunu göstermiştir.

Kayacı ve diğ. (2006) Söğüt-Bilecik bölgesinde bulunan feldspatik kumun duvar karosu bünyelerde kullanım olanakları araştırılmıştır. Söğüt bölgesinde bulunan bu malzeme tek başına hazır bünye özellikleri sunmaktadır. Duvar karosu bünye içerisinde kaolen ve kil hammaddelerinin yerine % 5, % 10, % 15, ve % 20 oranlarında kullanılarak standart bünye teknolojik özellikleri yakalanmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak bünye reçeteleri içerisinde rahatlıkla % 20 oranlarında kullanılabilir özellikte olduğu belirlenmiştir.

Sidjanin ve diğ. (2006) iki tip kil malzemesi, kaolinit ve illit, karbonattan oluşan seramik yer karosu numunelerinin vikers mikro ve makro sertliklerini araştırmışlardır. Numuneler, her çeşit kil için ayrı ayrı hazırlanmış, 25 MPa basınçla kuru olarak preslenmiş 960°C ve 1050°C'de laboratuar şartlarında pişirilmiş ve mikro yapı kıyaslaması ve pişirme öncesi ve sonrası sertlik kıyaslaması için donma-ergime rejimlerine tabi tutulmuştur. Sonuçlara göre, vikers mikrosertliği pişme sıcaklığının artışına bağlı olarak arttığı, fakat beklenen mikroyapının elde edilemediği görülmüştür. Ergime ve donma olayından sonra gözlenen sonuçlar aynı çıkmıştır. Ayrıca çentik boyu etkisi de düşük yük sertlik testi dahilinde incelenmiştir. Dikkat edilmesi gereken başka bir nokta da illit karbonat bazlı kil malzemesi içeren numunelerde donma-ergime döngüsü sonucunda sertliğin artmış olmasıdır.

Tucci ve diğ. (2006) iyileştirilmiş mekanik özellikli stoneware porselen karolar için yeni bünye karışımları isimli çalışmayı yapmışlardır. Porselen stoneware karolar için endüstriyel bir bünye karışımından başlandığında flux malzeme olarak kuvvetli

akışkanlaştırıcı spodümenin yerini sodyum feldspat almıştır. Ayrıca yüksek saflıkta alumina ve kalsine boksit güçlendirici ajan olarak dikkate alınmıştır. Yüksek saflıktaki alumina bünyeye % 15 oranında, kalsine boksit ise % 20,5 oranında ilave edilmiştir. Bu kompozit malzemeler mikroyapıda belirgin bir gelişme, bulk porozitede ve por boyutunda azalma sertlik ve kırılma tokluğunda artışa sebep olmuşlardır. Ayrıca malzemelerin sinterleme başlangıç sıcaklığı uzamış, malzemenin ebatsal stabilitesi artmıştır. Tüm bu sonuçlar spodümen varlığından kaynaklı olarak sinterleme esnasında düşük viskoziteli sıvı faz oluşturması ilave edilen oksitler (mullit ve alumina) ve camsı faz arasındaki güçlü bağları desteklemesi şeklinde açıklanabilir. Sonuçlara göre, çatlama dayanımındaki artış yeni geliştirilen bünyeler ile alumina partiküllerine bağlanmıştır. Bu partiküllerin kırılma tokluğu camsı fazdan yüksek olduğundan farklı tokluk mekanizmalarının çatlağı saptırma yada durdurma gibi durumlarla, çatlak yayılmasını önlediği kanaatine varılmıştır. Sonuç olarak spodumen varlığı pişme sıcaklığı ve pişme küçülmesini oldukça azalttığı belirlenmiştir.

2 ÇALIŞMA SAHASININ GENEL ÖZELLİKLERİ VE BÖLGESEL JEOLOJİSİ

2.1 Çalışma Alanının Genel Özellikleri

Çalışma alanı 1/25.000 ölçekli topoğrafya haritasının Kütahya-İ23 b2, Bursa-H23 c3, Adapazarı-H24 d4 ve Eskişehir-İ24 a1 paftalarında yer almaktadır. Bilecik – Bozüyük devlet karayolunun doğusunda yaklaşık 120 km^2'lik bir yüzeyi kapsamaktadır (Şekil 2.1). Karaköy; Bilecik ilinin güneyinde, İstanbul- Bilecik-Eskişehir demiryolları ile İstanbul-Eskişehir karayolu üzerindedir. Bilecik'e uzaklığı 15 km., deniz seviyesinden yüksekliği ise 800 m'dir. İnceleme alanı engebeli olup deniz seviyesine göre topoğrafik yükseklik 700-900 metre arasında değişmektedir. Bölgenin belli başlı yükseltileri Pınarcıtöreni tepe (971 m.), Çamlık tepe (772 m.), Keloğlan tepe (878 m.), Yayla tepe (837 m.), Kavaklık tepe (805 m.) ve Aklaşlık tepe (819 m.)'dir. Çalışma alanında irili ufaklı birçok dere yer almaktadır. İnceleme alanında görülen belli başlı dereler karasu, Yukarıçayır dere, Karadiken dere ve Karaelmalar deresidir. Bunlardan karasu hariç birçoğu yaz ve sonbaharda kurudur. Karaköy ve civarı karasal –ılıman iklim kuşağı üzerinde yer almakta olup, yer yer ormanlarla kaplıdır.

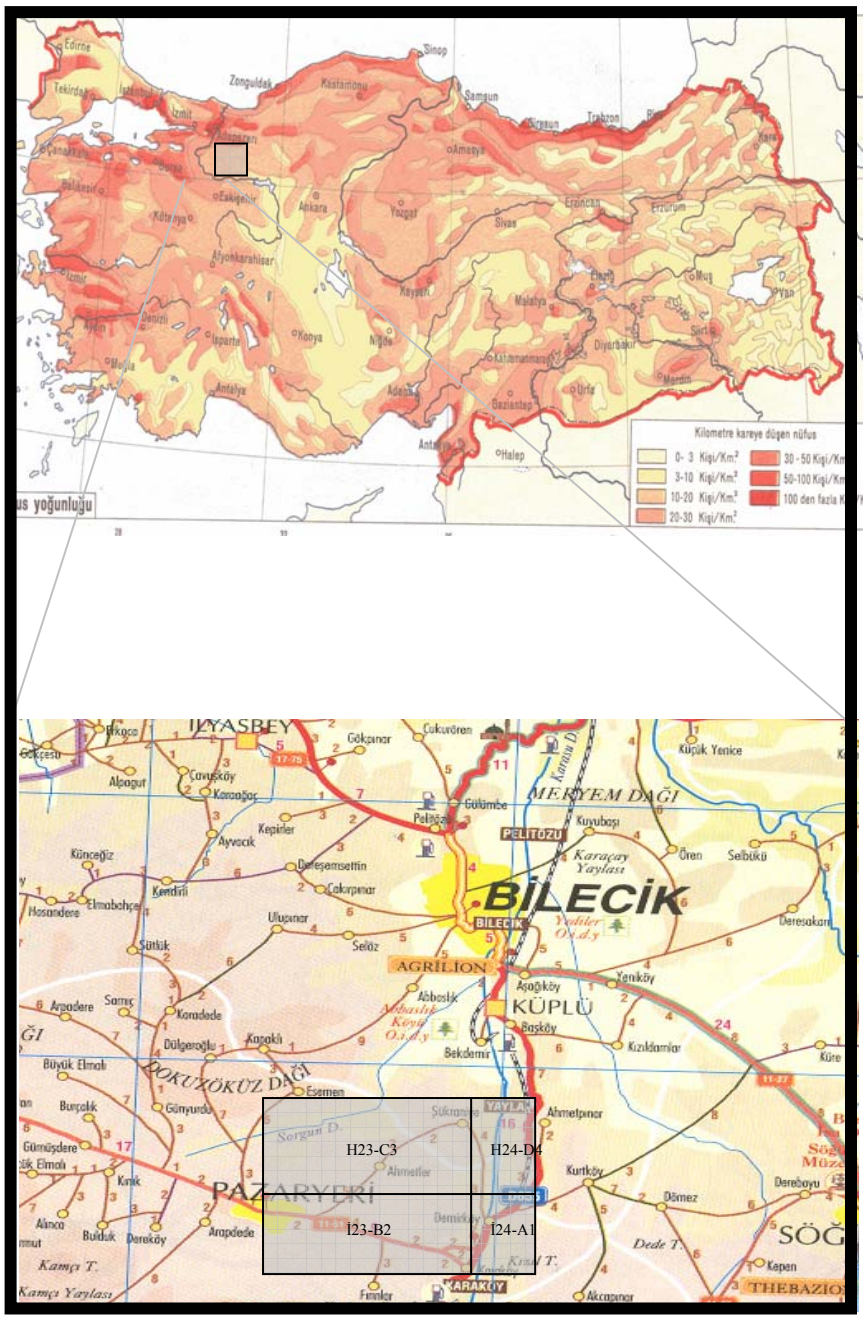
Karaköy, Bilecik ili sınırları içerisinde bulunması, su kaynakları ve farklılık gösteren topoğrafyasına paralel olarak 3 farklı iklim göstermektedir. Genellikle bölgede karasal iklim hüküm sürmektedir. Yıllık yağış toplamı 450 kg/m^2'dir. Yağış en çok ocak ve mayıs aylarında düşmektedir. Yıllık sıcaklık ortalaması 12,3°C'dir. Karlı gün sayısı 25, en soğuk ay ocak (2,5ºC), en sıcak ay temmuz (21,7°C)'dur.

Çalışma alanı orman zenginliği bakımından Türkiye'nin en şanslı yörelerinden biridir. Orman örtüsü genellikle meşe, otsu bitkiler ve makilerden oluşmaktadır. Aynı zamanda karaçam, kayın, kızılçam ve kestane ağaçları da bölgenin yaygın bitki örtüsünü oluşturmaktadır.

Bilecik ilinde buğday, arpa, çavdar, yulaf ve mısır ekimi yapılmaktadır. İlde baklagillerden yaygın olarak nohut yetiştirilmektedir. Bunu fasulye takip etmektedir.

Tarla bitkileri arasında yer alan bira yapımında kullanılan şerbetçiotu Pazaryeri ilçesinde üretilmektedir. Pazaryeri ilçesinde yetiştirilen yaş şerbetçi otu kurutularak pelet haline getirilmekte ve vakumlu ambalajlarda bira hammaddesi olarak bira sanayine satılmaktadır.

Bilecik'te doğal yapı ve eko sistemler meyvecilik için elverişli ortam oluşturmakta ve meyve yetiştiriciliği yaygın olarak yapılmaktadır. İlde meyvecilik diğer birçok tarımsal üretim dallarına göre daha yüksek gelir sağlamaktadır.



Şekil 2.1: İnceleme alanının yer bulduru haritası

Bilecik'te yaklaşık 25 çeşit sebze ve 23 çeşit meyve üretilmektedir. Ayva, nar, karpuz, üzüm ve kiraz en önde gelen tarımsal ürünlerdir. Bilecik ilinde endüstri bitkilerinden şekerpancarı ve ayçiçeği yetiştiriciliği yapılmaktadır. İpek böcekçiliği de ilde önemli bir tarımsal uğraş alanıdır.

Arıcılık ve ipekböcekçiliği ilin geleneksel tarımsal faaliyetleri arasındadır. 2005 yılı sonu itibariyle ilde toplam 9376 adet arı kovanı bulunmaktadır. Bal üretimi 132 tondur.

Bilecik'te ipekböcekçiliği kurtuluş savaşı yıllarında gerilemesine rağmen halen önemli bir tarımsal uğraş alanıdır. 2005 yılında 34615 kg yaş koza üretimi ile Bilecik Türkiye sıralamasında ilk sırada yer almaktadır.

Bilecik'te toplam 18956 adet tarımsal işletme bulunmaktadır. Bu işletmelerin % 46'sı 1-30 dekar, % 32'si 30-50 dekar, % 14'ü 50-75 dekar ve % 8'i ise 75-100 dekar arasında araziye sahiptir.

2.2 Önceki Çalışmalar

Tez çalışmasına temel teşkil edecek olan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Çoğulu ve diğ. (1965), Sakarya, Sivrihisar ve Söğüt-Bilecik dolayındaki granitlerden numune alarak yaş tayini yapmışlar bölge jeolojisi ile ilişkilendirmeye çalışmışlardır. Söğüt bölgesindeki granitin radyometrik yaşı 295 ± 5 milyon yıl olarak bulunmuştur.

Akıncı (1968), Bilecik bölgesi ve civarının jeolojisi çalışılmış, kaolin yatakları ve seramik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu riyolit ve riyolitik tüflerin hidrotermal alterasyonu sonucu kaolinize olduğu ve bugünkü kaolin yataklarının oluştuğu sonucuna varılmıştır. Etüdler sonucunda 275 000 ton kaolinize aplit, 250 000 ton kaolin rezervi tespit edilmiştir.

Altınlı (1973), 0rta Sakarya jeolojisini incelemiş ve Beypazarı granitoidlerini paleozoik granitleri adı altında toplamıştır. Doğuda Bursa ovası, batıda Nallıhan, güneyde Söğüt ilçesine kadar Ankara, Bolu, Bilecik, Bursa ve Eskişehir arazilerini kapsayan detaylı jeolojik incelemeler yapmıştır.

Ataman (1973), Mihalıççık (Eskişehir) granit kütlesi üzerine radyometrik yaş tayini yapmış ve granit kütlesinin yaşını hersiniyen (75 ± 2.5 milyonyıl) bulmuştur.

Bingöl ve diğ. (1975), Batı Anadolu'nun jeotektonik evrimini ve bölgenin litostratigrafisinden bahsetmiştir. Biga yarımadasında varolan kayaçlar aşağıdan yukarıya tanımlanmıştır. Bu istif sıralandığında permiyen öncesi yaşlı metadünit, matagabro, amfibolit, gnays, mermer, alt triyas yaşlı kireçtaşı, az metamorfik spilit ve grovak, üst triyastan genç granitler, alt jura yaşlı kumtaşı, eosen yaşlı volkanitler, nojen yaşlı kireçtaşı ve volkanosedimentlerden oluştuğu söylenebilir.

Demirkol (1977), Sakarya nehrinin orta kesiminde bulunan Üzümlü ve Tuzaklı dolayındaki çeşitli migmatit, metamorfik ve sedimanın stratigrafik istifini ayıklamıştır. Bölgenin en yaşlı litoloji birimi Söğüt metamorfikleri ile Akçasu migmatitleridir. Jurasikte Bayırköy kumtaşı ve Bilecik kireçtaşı gelmiştir. Bilecik kireçtaşı üzerine ikinci bir transgresif aşma ile üst kretase çökelleri gelmiştir. Bu çökeller Gölpazarı grubu, Vezirhan formasyonu, Üzümlü formasyonu, Boyat tüf üyesi ve Kavacık kireçtaşı üyesi olarak ayırtlanmıştır. Bunların üzerine, önce Paleosenin Kızılçay formasyonu, sonra eosenin Geçitli kireçtaşı gelmiştir.

Yılmaz (1977), Orta Sakarya bölgesinde yer alan metamorfik ve granitik kayaların kökeni ve oluşumu hakkında ayrıntılı bilgiler vermiştir. Özellikle metamorfik kayaların okyanus kökenli olduğu belirtilmiş, granitlerin ise migmatitten aplogranite değin farklı yaş ve derinliklere sahip granitik kayaçlardan oluştuğunu belirtmiştir.

Ayaroğlu (1979), Bozüyük-Söğüt (Bilecik) yöresinde bulunan metamorfitler ayırtlanmıştır. Formasyonu oluşturan kayaç birimlerinden ortognays, yeşil şist ve glokofanlı şistler orto, mikaşistler ise para kökenli olarak belirlenmiştir. Bunların bölgedeki kil ve kumlu oluşuklarla granitik bir intrüzyon ürünlerinin bölgesel metamorfizmaya uğramasıyla oluştukları ortaya konmuştur.

Yılmaz (1979), Orta Sakarya'da yaptığı çalışmada bölgede görülen kayaçları paleozoik yaşlı granitler, metabazitler ve üzerindeki örtü birimleri ile farklı bir ortamı temsil eden ofiyolit karmaşığı kayaları ile onun metamorfik eşdeğeri olan metaofiyolitler olarak ayırmış, bölgede yer alan mavi şistleri üst triyas-liyas yaşı ile Üst Kretase-Paleosen yaş aralığında düşünmüştür.

Şentürk ve Karaköse (1981), Orta Sakarya bölgesinde bulunan yeşil ve mavi şistler içeren ve geniş alanlar kaplayan ofiyalit bloklu birimin oluşumu, bu oluşumun ve bulundurulduğu yeşil ve mavi şistlerin yaşları ve yerleşme yaşları bulunmuş, bölge jeolojisine katkıda bulunulmuştur.

Okay (1984), Kuzeybatı Anadolu'da yer alan farklı zamanlarda gelişmiş değişik tipteki metamorfik kuşakları tanımlamıştır. Kuzeyde, pontidlerdeki Karakaya metamorfitleri, Karakaya metamorfitlerinin güneyindeki pontidleri toridlerden ayıran Kenet kuşağı boyunca ve peridotit kütlelerinin altında metabasit, metaçört, mermer ve fillitlerden oluşan bir yüksek basınç-düşük sıcaklık kuşağı ve daha güneyde ise üst paleozoik – üst kretase arası metaçökelleri kapsayan Afyon metamorfitleri ayırtlanmıştır. Bu üç önemli metamorfik kuşak dışında Kuzeybatı Anadolu'da gnays, amfibolit ve mermerden oluşan Uludağ masifide araştırılmıştır.

Ketin (1984), Türkiye'nin bindirmeli-naplı yapısında yeni gelişmelere bir örnek olarak Uludağ masifini seçmiştir. Masifte detaylı gözlemler ve petrografik incelemelerle dağın merkezi kısmını meydana getiren yüksek derecede metamorfizmaya uğramış A serisi ile daha düşük derecede metamorfizma geçirmiş çeşitli kayaç türlerinin oluşturduğu ve Kuzeybatıda yaygın olan Permo-Triyas yaşlı Karakaya serisi ile deneştirilebilen B serisini ayırt etmiştir.

Gözler ve diğ. (1985), Eskişehir civarının jeolojisi ve sıcak su kaynaklarını araştırmışlardır. Sivrihisar ve Mıhallıççık granitlerinin I tipi granitler olduğunu söylemişler ve bunların Üst Kretase yaşında olduklarını belirtmişlerdir.

Kibici (1990), İç Batı Anadolu'da Eskişehir ili Sarıcakaya ilçesi civarında yüzeylenen volkanik kayaçlarda yapılan petrokimyasal incelemelerin yanı sıra çevredeki diğer volkaniklerin oluşum ve kökenleri incelenmiştir. Volkanizmanın kıtasal kabuktan türediği belirlenmiştir.

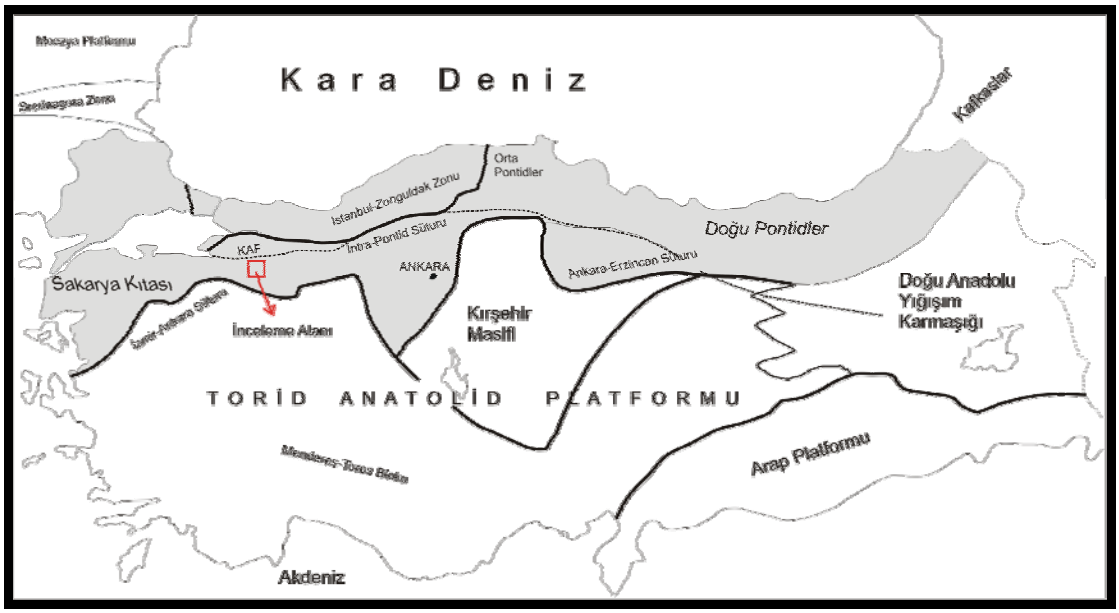
Altıner ve diğ. (1991), Kuzeybatı Anadolu'nun güneyinin jura-alt kretase stratigrafisi ve paleocoğrafik evrimi konulu çalışmalarında dört ana stratigrafik seriden bahsetmiştir. Bunlardan Bursa-Bilecik serisinin Bozüyük (Eskişehir) alanında Jura yaşlı birimler çalışılmıştır. Burada pegmatitik ve aplitik dayklarla kesilmiş yüksek alterasyonlu orta Sakarya granitine rastlanmıştır. Mudurnu-Nallıhan serisinin Beypazarı-Çayırhan alanında iki farklı bölge tespit dilmiştir. Birincisi bu alanın kuzeyinde Keltepe ve Kazağaç köyleri arasında Beypazarı'nın kuzeybatısında, ikincisi Sakarya nehrinin ana kollarından birisi olan Aladağ nehir vadisinin batı ve doğusunda yer alır. Beypazar-Çayırhan jura-alt kreatase serileri ile temsil edilmiştir. Bindirme ve normal faylanmalar görülmüştür. Olistolit, olistostrom Soğukçam kireçtaşı ve alüvyonlara rastlanmıştır.

Yılmaz (1997), ‘‘ Batı Anadolu’nun Jeolojisi’’ isimli makalesinde, Batı Anadolu’yu alt ve üst bölüm olarak iki bölüme ayırmıştır. Alt bölüm farklı tektonik varlıktan oluşan bir mozaiktir. Bunlar kuzeyden güneye; Sakarya kıtası, İzmir-Ankara ofiyolit kuşağı, Menderes masifi ve Toridler. Sakarya kıtası kıtasal kabuğun kırılmış dar bir parçasıdır. Ofiyolitik kuşaklar boyunca kuzey ve güney kesimlerinde uzanmaktadır. İzmir-Ankara ofiyolit kuşağı, Sakarya kıtası ve Toridlerin arasında Tetis okyanusunun bir artığıdır. Menderes masifi ise Gondwana’nın kuzey kenarını temsil eden bir metamorfik komplekstir.

Okay ve Göncüoğlu (2004) Karakaya kompleksinin şiddetlice deforme olmuş, kısmen metamorfizma geçirmiş Permiyen ve Triyas yaşta klastik ve volkanik serilerden oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Karakaya kompleksinin alt ve üst Karakaya kompleksi olarak iki kısımdan oluştuğu saptanmıştır. Alt Karakaya kompleksi, Paleozoik sonu veya Triyas’ta yeşilsist ve mavişist fasiyesinde metamorfizma geçirmiş mafik lav, mafik piroklastik kaya, şeyl, ve kireçtaşı ardalanmasından oluşmaktadır. Üst Karakaya kompleksi ise kuvvetlice deforme olmuş Permiyen ve Triyas yaşta klastik, volkanoklastik ve volkanik kayaçlardan oluşmaktadır.

2.3 Bölgesel Jeoloji

Çalışma bölgesi kuzeybatı Anadolu’da, Bilecik ilinin yaklaşık 25 km. güneybatısında yer almaktadır (Şekil 2.2). **Şengör ve Yılmaz (1981)**’e göre bu alan Türkiye’nin ana tektonik birliklerinden Sakarya Kıtası, **Okay (1989)**’ın Sakarya Zonu içerisinde yer almaktadır (Şekil 2.2). Sakarya Kıtası veya Sakarya Zonu kuzeyde batı Pontid’lerin Rodop-Pontid Fragmanı **(Şengör ve Yılmaz, 1981)** veya **Okay (1989)**’ın İstanbul Zonu ile sınırlanır. Bu iki tektonik birlik arasında İntra-Pontid Süturu (ya da İç Pontid Süturu) olarak adlandırılan **(Şengör ve Yılmaz, 1981)** Kenet kuşağı bulunur (Şekil 2.2). Sakarya Kıtası’nın güney sınırı ise İzmir-Ankara Sütur Zonudur. Bu zonun güneyinde Torid-Anatolid platformu yer almaktadır. Kuzeybatı Anadolu’nun genç yapısal unsurları gözetildiğinde, inceleme alanı Kuzey Anadolu Fayı ile Eskişehir Fayı arasında yer alır.

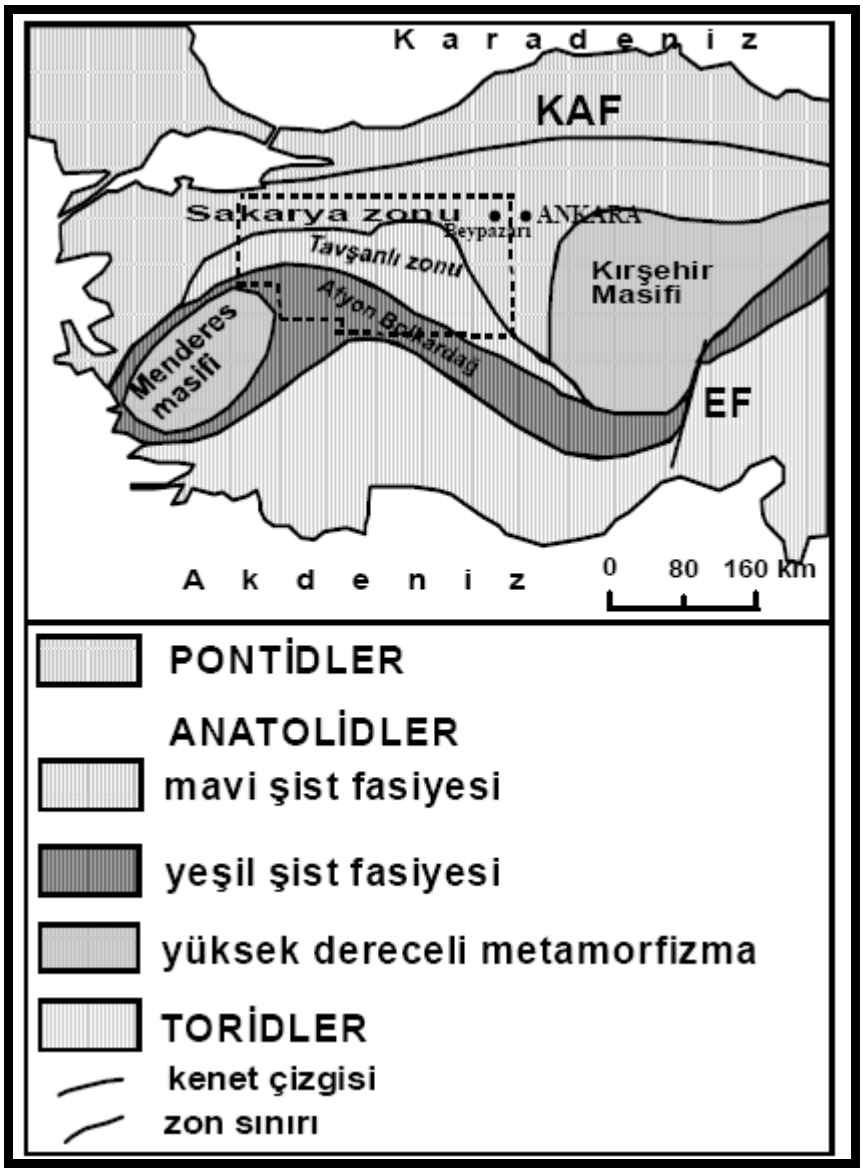


Şekil 2.2: Çalışma alanının Türkiye tektonik birimleri içerisindeki yeri **(Yılmaz vd, 1997'**den değiştirilerek alınmıştır**)**

Kuzeybatı Anadolu'da İzmir-Ankara Sütur Zonu'nun hemen güneyinde Tavşanlı Zonu bulunur (Şekil 2.3, Şekil 2.4, Şekil 2.5). Tavşanlı Zonu, Üst Kretase döneminde üzerine ofiyolit ve melanj naplarının bindirdiği pasif kıta kenarı birimleri ile dalma-batma zonuna katılmış olan ofiyolitik ve kıtasal birimlerden oluşur **(Okay, 1984, 1986).** Dalma-batma zonuna katılmak sonucunda, yüksek basınç ve düşük sıcaklık metamorfizmasına uğramış olan Tavşanlı zonu kayaları içerisinde mavişist metamorfizması gelişmiştir **(Okay, 1986; Okay ve Kelley, 1994).** Tavşanlı Zonu birimleri inceleme alanımızda görülmemektedir.

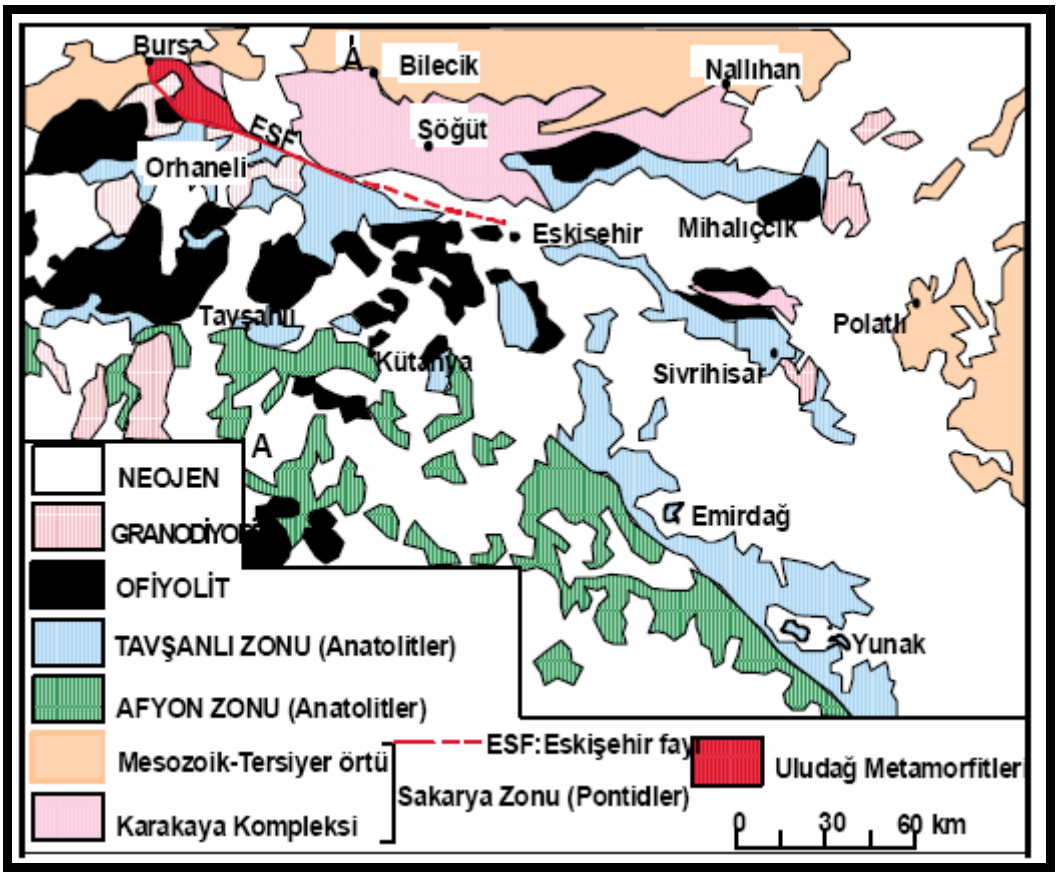
2.3.1 Sakarya Kıtası'nın Jeolojik Durumu ve Evrimi

Sakarya Kıtası'nın temelinde iki farklı metamorfik kaya topluluğu bulunmaktadır. Bunlardan ilki, bölgenin yaşlı ve gerçek temeli niteliğindedir **(Genç ve Yılmaz, 1995).** Bu topluluk Bilecik ve güneyindeki alanlarda yaygınca mostra verir **(Yılmaz, 1977)** ve ayrıca daha batı alanlarda, Yenişehir güneyinde **(Genç, 1993)** ve Uludağ'ın çekirdeğinde **(Ketin, 1984)** de gözlenmektedir. Bu topluluk Paleozoyik yaşlı metamorfik kayalar ve onları kesen 295 ±5 My yaşlı **(Çoğulu ve diğ., 1965)** granitlerden oluşur. Granitler **Yılmaz (1977)** tarafından "Söğüt Graniti" olarak adlandırılmıştır.

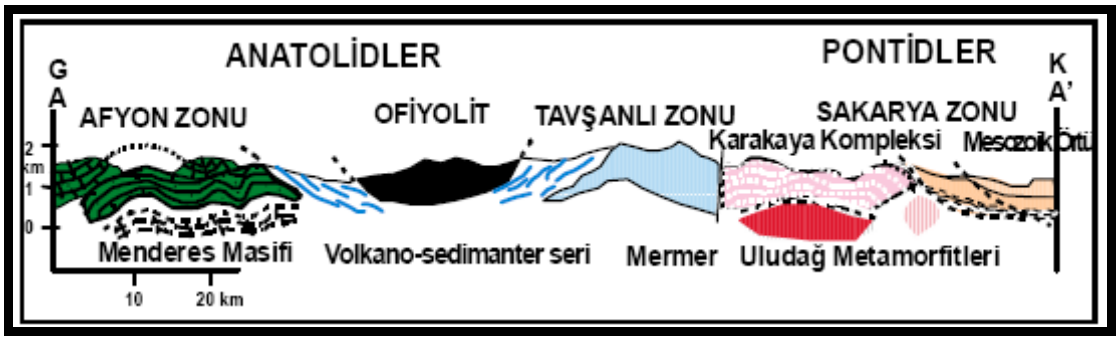


Şekil 2.3: Batı ve İç Anadolu tektonik birlikleri. KAF, Kuzey Anadolu Fayı. EF, Ecemiş Fayı **(Okay, 1984)**

Sakarya kıtasının temelinde yer alan ikinci metamorfik topluluk Triyas yaşlı metamorfik bir birimdir. Bu birim Biga yarımadasından başlayarak doğuya, Tokat masifine değin uzanır ve Türkiye jeoloji literatüründe Nilüfer birimi olarak bilinir **(Okay vd, 1990; Yılmaz ve diğ., 1997; Okay, 2000; Genç, 2004).** Nilüfer birimi yer yer bölgenin yaşlı ve gerçek temeli niteliğindeki metamorfik topluluk ile dilimlenir. Örneğin, Yenişehir güneyindeki alanlarda, Paleozoyik metamorfitleri Nilüfer birimi üzerinde tektonik dokanak ile durmaktadır **(Genç ve Yılmaz, 1995).** Uludağ civarına gelindiğinde ise bu kez Nilüfer biriminin Uludağ metamorfikleri üzerinde yer aldığı görülür **(Ketin, 1984).**



Şekil 2.4: Kuzeybatı Anadolu'da Bursa ile Eskişehir civarının sadeleştirilmiş jeoloji haritası



Şekil 2.5: Kuzeybatı Anadolu'da Bursa ile Eskişehir civarının yapısal kesiti (**Okay, 1984'**den değiştirilerek alınmıştır)

Sakarya kıtasının gerçek temeli niteliğindeki Paleozoyik yaşlı metamorfik kayaları ve granitleri üzerindeki ilk örtü birimleri Permo-Karbonifer döneminde çökelmiş feldspatik kumtaşları (Canbazkaya formasyonu, **Saner, 1977**) ve bunu izleyen üst permiyen yaşlı Derbent kireçtaşıdır (Altınlı, 1975). Bu iki çökel birim, Permo-Karbonifer döneminde Sakarya kıtasında yaygın bir karbonat platformu gelişimi olduğunu göstermektedir **(Şengör ve Yılmaz, 1981).**

Permo-Karbonifer platformu üzerinde üst Permiyen-Alt Triyas döneminde bir havzanın açıldığı bildirilmiştir **(Şengör ve Yılmaz, 1981).** Bu havza, batıda, Biga Yarımadası'nda **Bingöl ve diğ., (1973)**'nin tanıttıkları Karakaya formasyonu'nun içinde depolanmış olduğu havzadır. Karakaya kenar denizi **(Şengör ve Yılmaz, 1981)** olarak tanımlanmış olan bu havza, eski bir okyanusun (Paleo-Tetis okyanusu) dalıp-batarak tüketildiği ve bunun yay sisteminin ardında açılmış olan bir yay ardı havza olarak yorumlanmıştır **(Şengör ve Yılmaz, 1981).** Bu havza içerisinde karasal ortamdan başlayarak giderek derinleşen çökel dizileri ve bunlara eşlik eden volkanik kayalar tanımlanmıştır **(Okay ve diğ., 1990; Genç, 1993; Genç ve Yılmaz, 1995; Yılmaz ve diğ., 1997).** Karakaya formasyonu, Türkiye jeolojisinde yaklaşık 35 yıldan beri tartışılmakta olan bir topluluktur. Bu topluluk için, yukarıda belirtilen yay ardı havza modeli dışında, dalma-batma melanjı **(Tekeli, 1981),** yay önü-içi havza ve eklenir prizma modeli **(Okay ve diğ., 1990)** gibi alternatif modeller önerilmiştir.

Karakaya birimlerinden Nilüfer birimi Üst Triyas döneminde metamorfizmaya uğramıştır **(Şentürk ve Karaköse, 1981; Yılmaz, 1981; Okay ve diğ., 1990; Genç, 1993).** Metamorfizma genellikle yeşilşist fasiyesi sınırları içinde olmakla birlikte, yüksek sıcaklık yeşilşist fasiyesi ve yer yer mavi şist fasiyesi koşullarına ve hatta sınırlı bazı alanlarda eklojit fasiyesi koşullarına ulaşmıştır **(Okay ve diğ., 1990; Genç, 1993; Okay ve Monie, 1997).** Bu gelişim, en azından bazı Triyas yaşlı kayaların bir dalma-batma zonuna taşınmış olduklarını ve düşük sıcaklıklar altında derine gömüldüklerini göstermektedir.

Üst Triyas dönemindeki metamorfizma olayının ardından, Alt Jura döneminden itibaren, Sakarya Kıtası yeni bir çökelim dönemine girmiştir **(Yılmaz, 1977; Yılmaz, 1981; Altınlı, 1975).** Bu yeni çökelme döneminin ilk birimi Alt Jura yaşlı karasal ve sığ denizel kırıntılı birimlerdir **(**Bayırköy formasyonu, **Altınlı, 1975).** Bayırköy formasyonunu neritik kireçtaşı özelliğindeki Bilecik kireçtaşı izlemiş **(Altınlı, 1975)** ve bu karbonatların yaygınca çökelimi ile bölge yeniden bir karbonat platformu haline gelmiştir **(Şengör ve Yılmaz, 1981).** Neritik karbonat çökelimi Alt Kretase'den itibaren yerini giderek derinleşen havza birimlerine (çörtlü, pelajik kireçtaşları: Soğukçam formasyonu, **Altınlı, 1975)** bırakmış, bunlar da Üst Kretase'de pelajik kırmızı kireçtaşlarına (Vezirhan formasyonu, **Altınlı, 1975**) geçmişlerdir. Yine üst kretase içerisinde bir dönemde, pelajik karbonat çökelimi yerini yanal ve düşey yönde silisi klastiklerden oluşan bir türbiditik fliş istifine

(Gölpazarı grubu, **Eroskay, 1965; Saner, 1980)** bırakmıştır. Bu fliş ile birlikte, Alt Jura döneminden itibaren gelişen ve tedricen derinleşen bu denizel havza sonunda karbonat çökelme derinliği altına kadar inmiştir **(Yılmaz, 1981).** Bu havzayı **Görür ve diğ., (1983)** Neo-Tetis okyanusu kuzey kolunun açılmaya başlamasının verileri olarak ortaya koymuşlardır. Havza Kretase döneminde olgunlaşmış ve okyanus halini almıştır **(Şengör ve Yılmaz, 1981).**

Sakarya Kıtasının üst kretase birimleri, özellikle Gölpazarı grubu, Üst Kretase dönemi sonlarına doğru andezitik volkanik kayalar (başlıca tüfler) ile birlikte ofiyolitik bloklar, mavişist blokları ve çeşitli olistostromlar kapsamaya başlar **(Yılmaz ve diğ., 1997).** Bunlar, Neo-Tetis okyanusu kuzey kolunun kapanmaya başlamasının işaretçileri olarak yorumlanmıştır **(Yılmaz, 1981; Şengör ve Yılmaz, 1981).** Okyanus tabanının kuzeye, Sakarya Kıtası altına doğru dalıp batarak yutulması aynı zamanda Sakarya Kıtası üzerinde bir ada yayı volkanik kuşağı geliştirmiş ve bunun ürünleri hem Vezirhan formasyonu, hem de Gölpazarı grubu içerisinde yer almıştır. Gölpazarı grubu içerisinde yaygın blok ve olistostromların gözlenmeye başlaması ile ortam giderek sığlaşmış ve paleosen döneminde kara halini almıştır **(Şengör ve Yılmaz, 1981; Yılmaz ve diğ., 1981, 1995).** Bu dönem hemen hemen, kuzeyde İntra-Pontid süturunun, güneyde de İzmir-Ankara süturunun gelişim dönemlerine karşılık gelir. Geç Kretase-Erken Tersiyer döneminden itibaren KB Anadolu'da post-tektonik örtü birimleri gelişmiş ve bu birimlerle birlikte yeni tektonik rejimler egemen olmuşlardır.

Yukarıda kısa bir özet halinde verilen jeoloji ve evrim içerisinde değişik dönemlerde magmatik aktiviteler olmuştur. Bilecik ile Eskişehir arasındaki bölge gözetildiğinde bunlardan en yaşlısı Söğüt granitidir. Bu granit Bilecik yöresinin temelinde bulunan metamorfik kayaları kesmiş olup, radyometrik yaşı 290±5 MY (Ar-Ar, **Okay ve diğ., 2002**) ve 295±5 MY (U-Pb, Zr ve K-Ar, **Çoğulu ve diğ., 1965; Çoğulu ve Krummenacher 1967**).

Eskişehir doğusundaki Sivrihisar plütonundan 47 ile 74 milyon yıllar arasında değişen yaşlar elde edilmiştir (K-Ar, **Ataman, 1973**). Benzer şekilde, Mihaliççık granit kütlesinin Rb/Sr yöntemiyle radyometrik yaş analizlerinde 72-77 milyon yıllık değerler bulunmuştur **(Bingöl, 1971, 1974). Gözler ve diğ. (1985)** Sivrihisar ve Mihallıççık granitlerinin I tipi granitler olduğunu söylemiş ve bunların Üst Kretase yaşında olduklarını belirtmiştir. Bu verilerin doğru olduğu kabul edildiğinde, Sakarya

kıtasında, Bilecik – Eskişehir (ve doğusu) yörelerinde Üst Kretase'de plütonik bir etkinliğin varlığı anlaşılır. Bu yaşlar, İzmir-Ankara Sütur Zonunun gelişimi ile az çok yaşıttır ve bu granitler yay kökenli granitler olarak kabul edilebilir. Eskişehir-Sivrihisar civarındaki plütonların yaş tayin ölçümleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

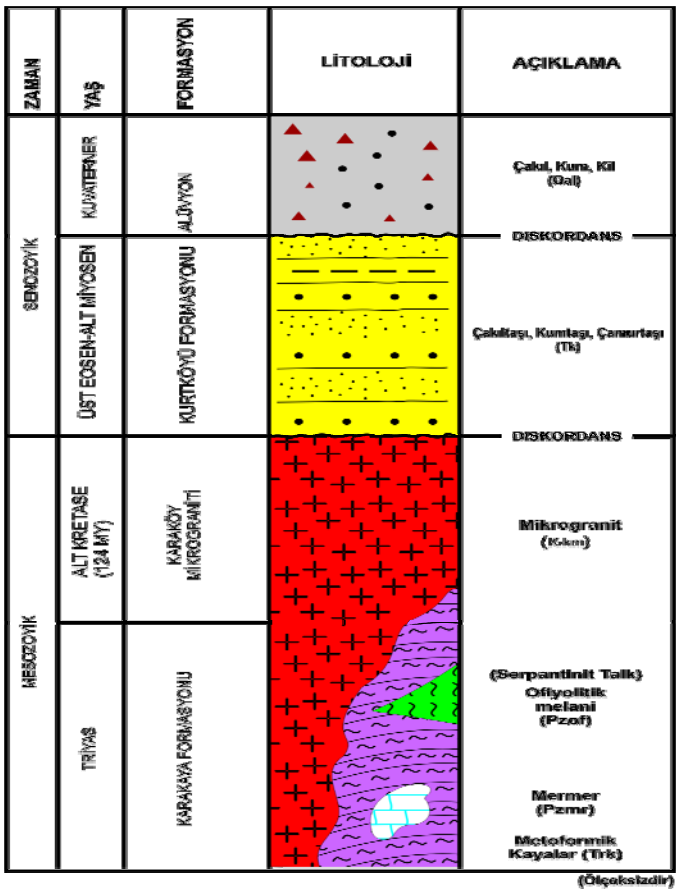
Tablo 2.1: Eskişehir-Sivrihisar civarındaki plütonlar ve yapılan yaş tayinleri **(Gautier, 1984)**

Pluton İsmi	**Yaş**	**Metod**	**Araştırıcı**
Yürükcaören Granodiyoriti	66.93 ± 4.86 MY	(zirkon) (U, Pb)	Gautier (1984)
Topkaya Granodiyoriti	65.91 ± 3.84 MY	(zirkon) (U, Pb)	Gautier (1984)
Kaymaz (Karakaya) Biyotit Graniti	84.98 ± 6.27 MY	(zirkon) (U, Pb)	Gautier (1984)
Sivrihisar Monzoniti	90.82 ± 2.14 MY 48.95 ± 4.49 MY	(zirkon) (U, Pb) (apatit) (U,Pb)	Gautier (1984)

Söğüt batısındaki Muratdere, Domaniç ve Tüfekçikonağı sokulumları 50 MY olarak **(Watanabe, Yıldırım, 2004),** daha batı, GB alanlarda yer alan Tepeldağ plütonu 44-45 MY (Rb-Sr, U-Pb, **Okay ve Satır, 2006),** Topuk plütonu 47 MY **(Haris ve diğ., 1994)** ve Orhaneli plütonu 53 MY yaşlıdır (Orta Eosen) **(Haris ve diğ., 1994; Altunkaynak, 2007).** Bu plütonlar İzmir-Ankara sütur zonu gelişiminin ardından post-tektonik olarak gelişmişlerdir **(Haris ve diğ., 1994; Genç, 1998).** Kökenleri için yay **(Delaloye ve Bingöl, 2000; Okay ve Satır, 2006),** dilim kopması (slab-break-off; **Altunkaynak, 2007; Altunkaynak ve Dilek, 2006**) gibi mekanizmalar önerilmiştir.

3 ÇALIŞMA ALANININ JEOLOJİSİ, KAYA BİRİMLERİNİN STRATİGRAFİSİ VE PETROGRAFİSİ

Bu bölümde inceleme alanında yer alan kaya stratigrafi birimleri yaşlıdan gence doğru bir sıra içinde tanıtılmaktadır. Şekil 3.1'den görüleceği üzere, inceleme alanında birbirlerinden farklı kaya-stratigrafi birimleri ayırt edilmiştir. Bunlar; a) Metamorfik temel kayaları (Karakaya karmaşığı), b) Karaköy mikrograniti, c) Kurtköyü formasyonu, d) Alüvyon ile temsil edilmektedir.



Şekil 3.1: İnceleme alanının genelleştirilmiş stratigrafi kesiti

3.1 Metamorfik Temel Kayaları (Trk)

İnceleme alanımız içerisinde metamorfik temel kayaları genellikle bazik lav kökenli metamorfik kayalar, bunlara eşlik eden çökel kökenli metamorfik kayalar, her iki kaya grubu içerisinde bloklar ve ara seviyeler halinde yer alan mermerler ve nihayet tüm bu istif içerisinde tektonik dilim ve tektonik mercekler halindeki metaofiyolitik kayalardan oluşmaktadır. Birim inceleme alanı içerisinde Süleymaniye, Demirköy, Ahmetler, Pazarcık ve Karaköy arasındaki alanlarda mostra vermektedir. Aşağıdaki paragraflarda tüm bu litolojiler ayrı ayrı tanıtılmaktadır.

Metamorfik temel kayalarının en yaygın litolojisini temsil eden metabazitler iki farklı kaya tipinden oluşmaktadır. Bunlardan ilki meta bazik lavlar, diğeri de bazik metatüflerdir. Her iki kaya grubu da yeşil ve tonlarında renkli ve yapraklıdır (Şekil 3.2). Yapraklanma bazik lav kökenli litolojilerde daha geniş aralı, bazik tüf kökenli kayalarda ise daha dar aralı ve daha iyi gelişmiştir. Lav kökenli metabazitler yer yer masif, homojen de olabilmektedir. Hatta bazı kesimlerde deforme yastık lav yapılarını andıran ilksel volkanik yapı/doku özellikleri bile tanınmaktadır. Tüf kökenli kayalarda ise açık yeşil, koyu yeşil ve beyaz renkli zonlardan oluşan bantlaşmalar yaygındır.

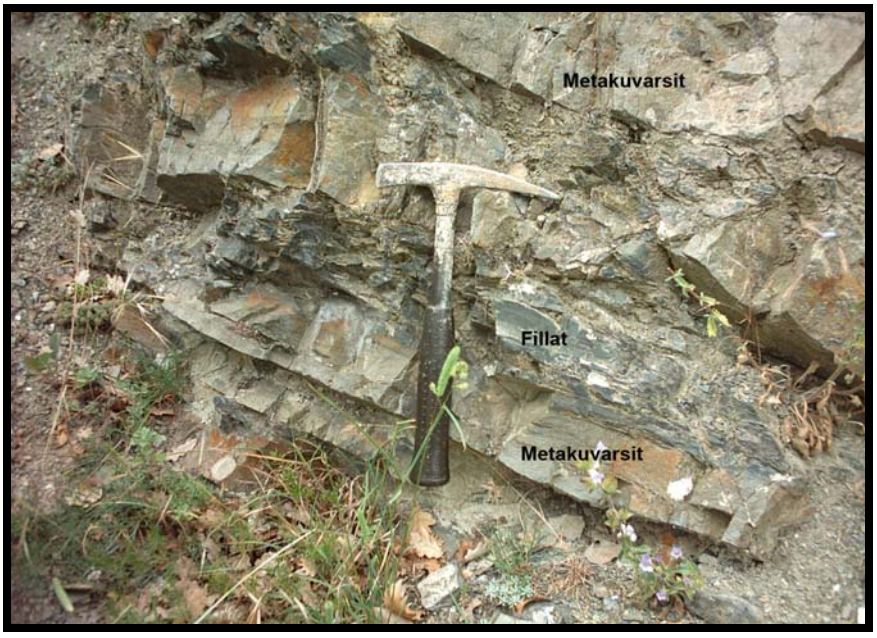
İki grup metabazitlerde el örneklerinde görülen ana mineral bileşimi aktinolit ve hornblend türü amfiboller, plajioklas, klorit ve kuvarslardır. Kuvars diğer minerallere göre çok az miktarlardadır ve genellikle tüf kökenli kayalarda ortaya çıkarlar. Kayaların yeşil rengi içerdikleri klorit ve amfibollerden ileri gelmektedir. Bazı alanlarda metabazitler içerisinde, kayanın birinci özelliklerinden vesiküler doku ve amigdaloidal doku örnekleri gözlenmiştir. Biga yarımadasında amigdallerin iri ve bol olduğu kesimler **Bingöl ve diğ. (1973)** tarafından "bademcikli" meta spilit olarak adlandırılmıştır.

Metabazik kayalar kırıntılı çökel kökenli metamofik kayalar ve metakarbonat kayaları ile yer yer ardalanmaktadır. Kırıntılı çökel kaya kökenli metamorfikler (metapelitler) mostrada genellikle gri, koyu gri-siyahımsı, boz, kahverengimsi ve sarımsı-beyaz, açık renklerde görülür. Metapelitik kayalar metabazitlere göre çok daha iyi yapraklı, mikro kıvrımlı, yer yer krenülasyon klivajlıdır. Metamorfizmaya rağmen birincil ardalanmalar hala tanınabilir özelliktedir.



Şekil 3.2: İyi yapraklı, yeşil renkli metabazitlerden mostra görüntüsü

Örneğin, Bozüyük-Bilecik karayolu yakınlarında kalın katmanlı, masif homojen, açık renkli metakuvarsitik kumtaşları ile gri renkli şeyl – silttaşı kökenli fillatlar ardalanmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Bozüyük-Bilecik yolu civarında metakuvarsit ve gri fillat ardalanması

Metakuvarsitler açık renkli ve kalın katmanlı olup, katmanlanma düzlemlerine verev duruşlu kırılma klivajlarına sahiptir. Fillatlar yeşil-boz renkli yer yer grimsi hatta koyu gri – siyahımsı renklidir. Bu kayaların hepsi birden **Okay ve diğ. (1990)** tarafından tanımlanan Hodul birimi ile benzer görülmektedir. İstifin bu kesimleri tipik olarak Karaköy ve civarında tipik olarak görülebilmektedir.

Fillatlarda tane boyları gözle görünmez derecede incedir. Yumuşak ve dağılgan olan fillatlar mükemmel yapraklıdır (Şekil 3.4). Şistler ise bunlara göre daha iri taneli ve daha geniş aralı yapraklanmalıdır. Çıplak göz ile kuvars, plajioklas, kloritlerden muskovit minerallerinden oluştuğu görülmektedir. Metapelitik kayalar sıkça kuvars damarları ile kesilir (Şekil 3.5).

Metamorfik temel kayaları içerisindeki diğer bir kaya grubu gri ve beyaz renkli mermerlerdir. Bunların kalınlıkları 30-50 cm boyutundan 30-50 metre kalınlığa kadar değişebilmektedir. Mermerler istif içerisinde yanal yönde devamsız mercekler, ince bantlar, kalın ara katkılar ve yer yer de bloklar halinde bulunur.



Şekil 3.4: Metamorfik temel kayalarının içindeki mükemmel yapraklanmalı fillatlardan mostra görüntüsü



Şekil 3.5: Sıkça kuvars damarları ile kesilen metapelitik kayalardan mostra görüntüsü



Şekil 3.6: Bozüyük-Bilecik yolunun doğu kesiminde eski taş ocağı mevkiinde mermer ile metapelit ardalanması

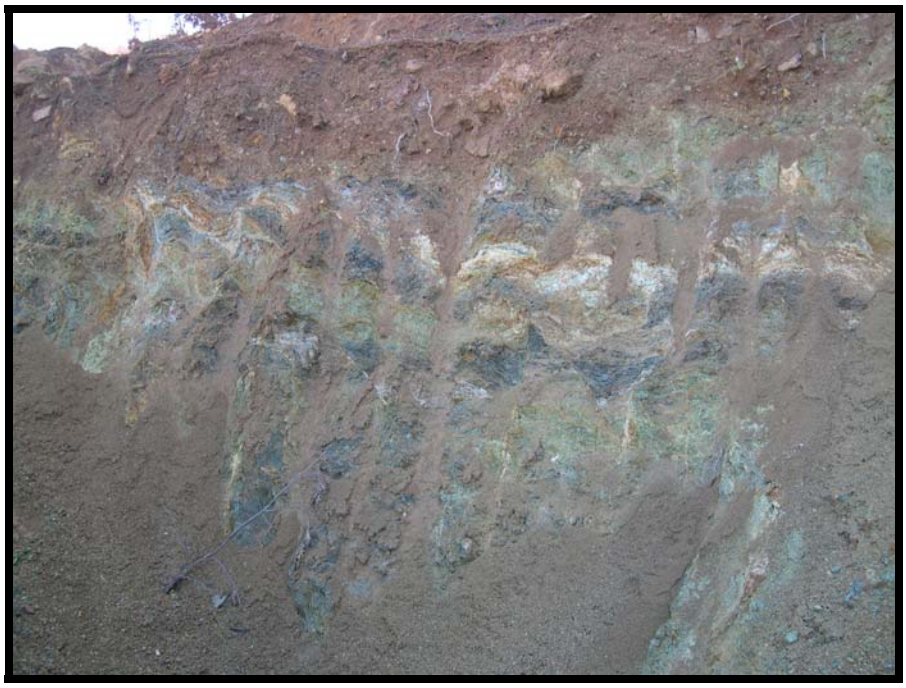
Metapelitler ile uyumlu ve geçişli olan mermer mostralarına en tipik örnek (inceleme alanı dışında olmakla birlikte) Bozüyük-Bilecik yolunun tren yolu köprüsüne yakın kesimlerindeki eski taş ocağı alanıdır. Bu kesimlerde kuvarsitik bileşimli meta kumtaşları önce grimsi fillatlara geçmekte daha sonra fillatlar karbonat bileşeninin artış

göstermesiyle birlikte giderek kalkşistlere geçmektedir. Kalkşistler ince katmanlı ve yapraklı olup grimsi renklidir. Başlıca irice kalsit kristalleri ve buna eşlik eden kuvars, klorit ve muskovitlerden oluşmaktadır. İstifte karbonat bileşeninin bağıl olarak artışı ile daha kalın mermer bantlarına ulaşılır (Şekil 3.6). Bu tür mermerlerin diğer metamorfik kayalar ile olan dokanakları ezilmiş, ufalanmış ve makaslama zonları haline gelmişlerdir. Bunun sonucu olarak da bazı mermerler birim içerisinde yuvarlak veya yuvarlağa yakın şekilli irice bloklar hali almışlardır.

Metamorfik temel kayaları içerisindeki metaofiyolitik kayalar Esemen köyü ile Bağdıncık tepe civarında yüzeylenmektedir. Birim genellikle metaserpantinit, talk şist ve klorit şistlerden oluşur. Metaserpantinitler mostrada yeşil-koyu yeşil, siyahımsı, morumsu ve açık renklerde görülür. Genellikle yapraklı olmalarına rağmen som kesimleri de vardır. Makro ölçekte makaslanmalar ve merceksel yapılar yaygındır (Şekil 3.7). Kaya, büyük makaslanma zonları ve diğer birimlerle olan dokanak zonlarında, el örneklerinde bile porfiroklastik-gözlü dokuludur. İyi yapraklı olan kesimlerinde metaserpantinitten klorit-talk şist ve bol magnetit, pirit kristalli klorit şistlere tedrici geçişler gözlenir. Talk şiste geçen kesimler açık yeşil ve beyazımsı renkleriyle tipiktir. Metaserpantinitlerin çatlaklarında, çatlakların konumlarına dik lifsi krizotil-asbest oluşumları, bazı mostralarında çatlaklar boyunca ve kayanın atmosfer ile temas eden yüzeylerinde 3-5 cm lik bir kabuk gibi magnezit oluşumlarına rastlanır. Ayrıca metaofiyolitik kayaların mostra verdikleri pek çok yerde üzerlerinde kahvemsi-pas renginde, kalınlığı yer yer 2-5 metreyi bulan lisfenitik zonlar bulunmaktadır. Lisfenitik kesimlerde birim yaygınca silis damarlarıyla biçilmektedir. Metaofiyolitler ile metamorfik kayalar arasındaki dokanak ilişkisi karmaşıktır. Bağdıncık tepe ile, Esemen köyü arasına metamorfik kayalar ile ofiyolit arasında görülen ilişkiler fay ve bindirmedir (Bkz. Jeoloji haritası).

İnceleme alanındaki metamorfik temel kayaları Biga yarımadasında "Karakaya formasyonu" **(Bingöl ve diğ., 1973),** Bilecik ile Söğüt arasında "Karasu metamorfiti" **(Yılmaz, 1977),** tarafından, Bursa-Bilecik-Eskişehir arasında "Karatepe karışığı ve Dağküplü karışığı" **(Şentürk ve Karaköse, 1981),** Yenişehir-İnegöl arasında "Dereyörük grubu" **(Genç ve diğ., 1986),** İnegöl-Bursa arasında "Sorgundere metamorfitleri**" (Genç ve diğ., 1986),** İznik-İnegöl arasında "Yenişehir metamorfik

topluluğu (Subaşı metabaziti ve Boğazköy metaofiyoliti)" **Genç (1993)** ve tüm KB Anadolu'da "Nilüfer birimi" **(Okay, 1990)** olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.7: Metamorfik kayalar ile dilimlenmiş olan aşırı makaslamalı ve ezik serpantinitlerden mostra görüntüsü

Metamorfik temel kayalarının yaşına işaret eden doğrudan bir veri bu çalışmada elde edilmemiştir. Zaten çalışmanın ana konularından biri de bu değildir. Literatürdeki mevcut bilgilere göre bu birim Alt-Orta Triyas zaman aralığında oluşmuş ve geç triyas döneminde de metamorfizmaya uğramıştır **(Okay ve diğ., 1990; Genç ve Yılmaz, 1995).**

Yukarıda verilen yazarların görüşlerine göre metamorfik temel kayalarının oluşum ortamı ve tektonik anlamının tartışmalı olduğu görülmektedir. Birim için yay ardı bir kenar havza modeli **(Şengör ve Yılmaz, 1981)** veya sürekli yitim eşliğinde gelişmiş eklenir prizma modeli **(Tekli, 1981; Okay ve diğ., 1990),** okyanus adası (seamount) modeli **(Pickett ve Robertson, 1996),** okyanusal plato modeli **(Okay, 2000; Genç, 2004)** önerilmiştir.

3.2 Karaköy Mikrograniti (K_1km)

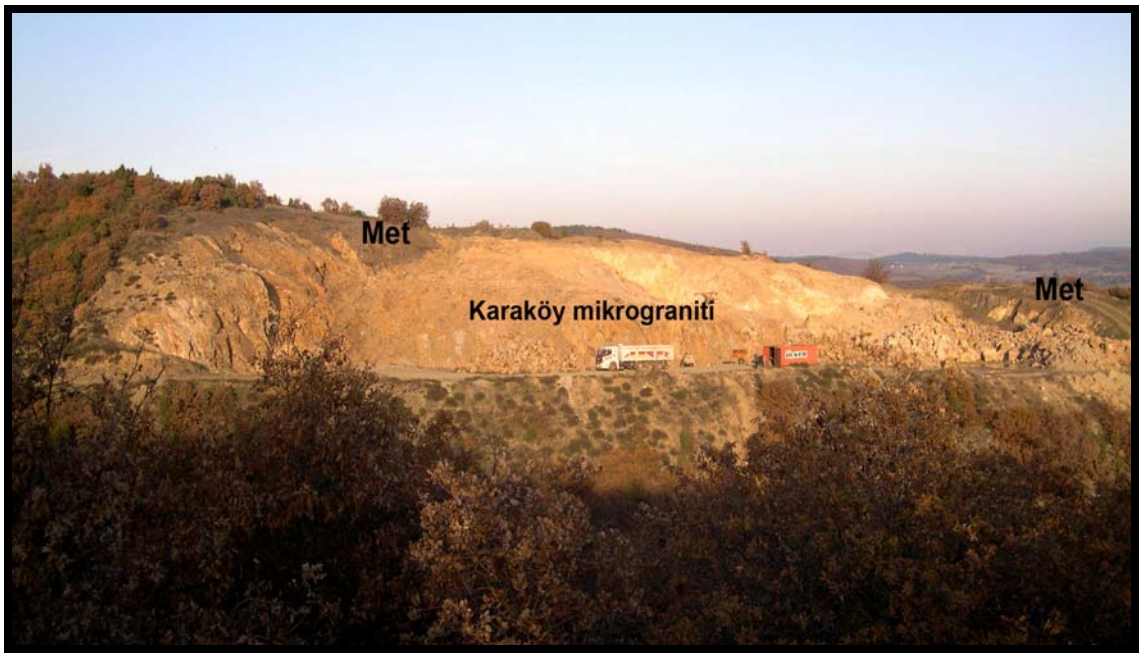
Karaköy mikrogranitinin petrografik, jeokimyasal, fiziksel ve seramik sektörü açısından özellikleri bu doktora tezinin ana konusunu oluşturmaktadır. Bu nedenle, tezde diğer kaya-stratigrafi birimleri kısaca tanıtılmış iken Karaköy mikrograniti daha ayrıntıda ve çok yönlü olarak incelenmiştir.

Bozüyük ile Bilecik yolunun Demirköy'e ulaştığı kesimin batısında kalan alanlarda, metamorfik temel kayaları içerisinde irili ufaklı granitik stok ve damarlar yer almaktadır. İlk kez bu çalışmada belirlenen Karaköy civarındaki granitik sokulum jeolojik ve petrografik özelliklerine göre "Karaköy mikrograniti" olarak adlandırılmıştır. Karaköy mikrograniti mafik minerallerce fakir, muskovitli lökogranitlerle temsil olunmaktadır.

Karaköy mikrograniti mostrada beyaz ve sarımsı renkleriyle kolaylıkla ayırt edilebilen, ilk bakışta riyolitik lavları andıran 300 x 30 metre ebatlarında küçük bir granitik stoktur (Şekil 3.8). Birim metamorfik temel kayaları içine intrüzif olarak yerleşmiştir. Metamorfik temel kayaları ile granit arasında genişliği değişken bir kontak metamorfizma zonu meydana gelmiştir. İki birim arasındaki bu intrüzif ilişki daha sonra yapısal unsurlar ile yer yer bozulmuş ve ilksel niteliğini kaybetmiştir. Özellikle granitin doğu sınırı boyunca iki farklı fay sistemi dokanağı etkilemiş ve yanal ve düşey yönde ötelenmesini sağlamıştır (şekil 3.9). Ayrıca, granit gövdesinden yöre kayalarına nüfuz etmiş irili ufaklı apofizler ve damarlar da gözlenmektedir (Şekil 3.10). Mikrogranitin kenar zonlarında metamorfik ksenolitlere rastlanmamıştır

Karaköy mikrogranitinin kuzey dokanağına yakın bir kesiminde, diğer örneklere göre nispeten daha ince taneli birkaç granit-porfir türü damarın varlığı belirlenmiştir. Mostrada çok kolay ayırt edilemeyen bu damarlar petrografik ve jeokimyasal olarak da diğerlerinden biraz farklılıklar arz eder. Porfirik granit damarları hem granitin ana gövdesini hem de metamorfik yöre kayalarını kesmektedirler.

Karaköy mikrograniti el örneklerinde beyaz, yeşilimsi, pembemsi, süt beyaz ve grimsi renklerdedir. Söz konusu bu renkler birimin kapsadığı minerallerin bolluğu ile denetlenmektedir. Örneğin, nispeten alkali feldspat bakımından zengin olan kesimler pembemsi, kloritik alterasyon gösterenlerde soluk bir yeşilimsi renk, plajioklas bakımından zengin olup biraz da altere olan



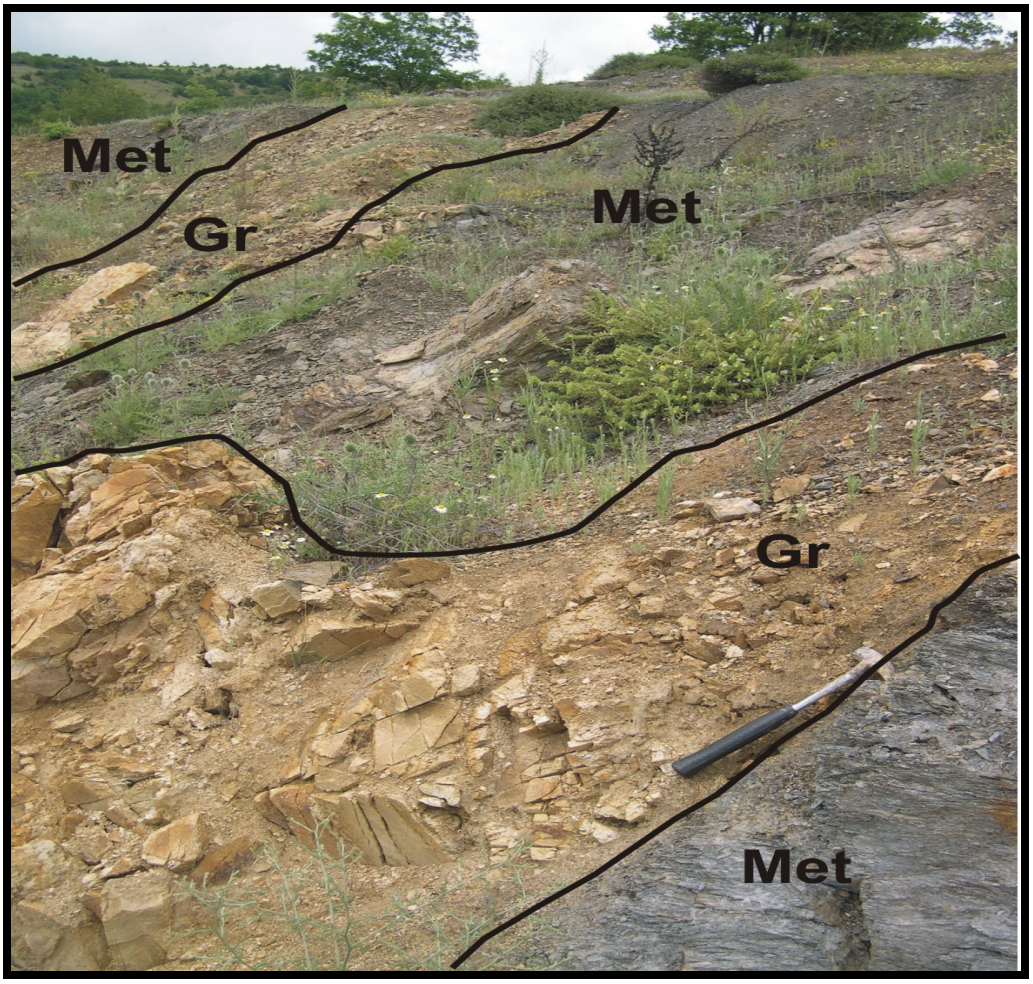
Şekil 3.8. Karaköy mikrogranitinin genel görünümü (resim GB'dan KD yönüne doğru çekilmiştir; Met: metamorfik kayalar)



Şekil 3.9. Karaköy mikrogranitinin doğu kenarındaki fay sistemleri

kesimler de süt beyaz renkli olmaktadır. Birim, içerisindeki renk farklılıklarına rağmen litolojik bakımdan oldukça homojendir. İlerideki bölümlerde de görüleceği üzere,

homojenlik birimin petrografik ve jeokimyasal özelliklerinden de anlaşılmıştır. Birime "mikrogranit" denmesinin sebebi, mostrada olağan granitlere göre daha ince taneli oluşundandır. Tane boylarının ufak oluşu ve mafik mineralleri neredeyse yok denecek kadar az içermesi sebebiyle birim ilk bakışta riyolitik lavlara benzer.



Şekil 3.10: Karaköy mikrogranitinin kuzey kenarında, metamorfik yöre kayalarını (Met) kesmiş olan iki mikrogranit apofizinin (Gr) görünümü

Birim fay ve makaslanma zonlarında alterasyona uğramış ve yer yer killeşmiştir. Fay zonlarındaki killeşmiş kesimler yer yer 40 cm kalınlığına ulaşabilmektedir (Şekil 3.11). Birbirine kabaca dik veya dike yakın duruşlu 3 ayrı eklem sistemine ile birbirine verev duruşlu iki ayrı yönde fay sistemine sahiptir (Şekil 3.12, 3.13). Eklemler boyunca kolay koparılabilir özelliktedir. Birim atmosferle temas ettiği yüzeylerinde yer yer küresel alterasyon da sergilemektedir.

Karaköy mikrograniti kabukta sığ seviyelere kadar yükselmiş epizonal granitler ile benzer özellikler sergilemektedir. Buna işaret eden veriler, granitin çeperinde kontak metamorfizma zonunun varlığı ve granitin uyumsuz bir stok niteliğinde olması, bir diğer ifade ile granitin keskin dokanaklar ile metamorfik kayaları kat etmesi (Şekil 3.14) ve metamorfik kayalardaki yapı/doku unsurlarının granitte devam etmemesidir. Ayrıca, graniti kesen porfiri damarlarının varlığı da bu görüşü doğrulamaktadır.



Şekil 3.11: Karaköy mikrogranitini kesen bir fay boyunca gelişen killeşme zonu (çekicin bulunduğu kesim)



Şekil 3.12: Karaköy mikrogranitinde gelişmiş olan 3 yönlü eklem sistemleri



Şekil 3.13: Karaköy mikrogranitini kesen birbirine verev duruşlu iki fay sistemi

Karaköy mikrograniti ilk kez bu çalışmada K-Ar (whole rock) yöntemiyle radyometrik olarak yaşlandırılmıştır. Kanada Act Labs'da yaptırılan K-Ar yaş tayinlerine göre birim 125±4,2 MY yaşlıdır ki bu da Erken Kretase'nin ortalarına (Hotriviyen-Baremiyen) karşılık gelmektedir. Bu veriye göre Bozüyük dolaylarında erken kretase yaşlı granitik kayaların varlığı ilk kez ortaya konmuş olmaktadır.



Şekil 3.14: Karaköy mikrogranitinde granitlerle metamorfik kayalar arasındaki uyumsuz intrüzif ilişki (Sarı çizgiler metmorfik kayalardaki yapraklanmayı, kırmızı çizgi de dokanak'ı gösterir. Yapraklanmanın granitte devamsız oluşuna ve yapraklanma konumu ile dokanağın neredeyse birbirine dik konumlu oluşuna dikkat ediniz)

3.3 Kurtköyü Formasyonu (Tk)

İnceleme alanı doğu kesiminde, oldukça dar bir alanda mostra veren bu birim Kurtköy ve yakın civarındaki mostralarından adlandırılmıştır. Birim karasal özellikli çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, silttaşı litolojilerinden oluşmaktadır.

Kurtköyü formasyonu, bölgedeki metamorfik temel kayalarını açısal uyumsuz bir ilişki ile örter. Birimin tabanında nispeten iri taneli bir taban konglomerası bulunur. Konglomeranın çakılları hemen hemen tümüyle metamorfik elemanlardan nadiren de granitik çakıllardan oluşur. Çakıllar iyi yuvarlaklaşmışlar fakat kötü tutturulmuşlardır.

Çakıltaşlarında kötü fakat belirgin bir tabakalanma sezilebilmektedir. Tabaka konumları çoğunlukla yatay veya yataya yakın düşük açılıdır.

Birimde kesiksiz istif izleyebilmek örtü sebebiyle mümkün değildir. İnceleme alanı dışındaki mostralarından görülebildiği kadarıyla, tabandaki konglomeralar tane boylarının incelmesi ile giderek gevşek tutturulmuş kumtaşlarına yerini bırakır. Kumtaşları orta katmanlı, yumuşak ve dağılgandır. Renkleri genellikle kırmızımsı-kahverengidir (Şekil 3.15a). Kumtaşları kahverengi, kırmızımsı ve yer yer gri renkli çamurtaşı ve silttaşları ile ardalanmaktadır (Şekil 3.15b). Bunlar kumtaşlarına benzer şekillerde, kötü tutturulmuş, yumuşak ve dağılgan özelliktedir. Bölgenin pek çok yerinde yüzeysel alterasyon ile toprak haline gelmişlerdir.

Birimin genellikle alt kesimlerini oluşturan kırmızımsı renkli kırıntılı çökel kayaları Dömez yolu üzerindeki bazı mostralarda kirli beyaz, sarımsı gölsel karbonat ve kaliş zonları kapsamaktadır (Şekil 3.15c). Gölsel karbonatların gelişmiş olduğu kesimlerde, ince katmanlı kireçtaşı ve kaliş zonları yeşil renkli, yumuşak ve dağılgan, düzgün tabakalanmalı kiltaşları da gözlenmektedir (Şekil 3.15d). İstifin bu kesimleri tipik bir gölsel karbonat-kırıntılı ardalanması şeklindedir. Kiltaşları plastik özelliktedir ve üzerindeki kaya yükü nedeniyle oturma ve enjeksiyon yapıları geliştirmiştir (Şekil 3.15e). Diğer taraftan kiltaşları kahvemsi renkli çamurtaşı ve silttaşları ile ardalanmaktadır. Kiltaşı içindeki açık ve koyu renkli bantların varlığı (Şekil 3.15c, d, e) bunların mevsimsel çökeller olabileceğine işaret etmektedir.

Kurtköyü formasyonu genellikle altere ve topraklaşmış halde görülür. Üzerinde geniş tarım alanları vardır. Bu sebepten çoğu yerlerde toprak örtüsü ile bu birimi birbirinden ayırmak güçtür.

Birimden yaş bulgusu yoktur. Ancak, MTA'nın güncel jeoloji haritalarında birime Üst Eosen- Alt Miyosen yaşı verilmiştir.



Şekil 3.15 a-e: Kurtköyü formasyonundan değişik mostra görüntüleri. a) Birim alt kesimlerindeki kırmızı renkli kırıntılı kayalar, b) kırmızı-kahverenkli kumtaşı, şeyl-çamurtaşı ardalanması, c) gölsel kireçtaşı, kiltaşı, çamurtaşı ardalanması, d) (c)'deki mostradan detay bir görüntü ve dönemsel çökeller, e) kırıntılı kayalar arasındaki kiltaşlarında oturma ve enjeksiyon yapıları

3.4 Alüvyon (Qal)

Alüvyal çökeller inceleme alanı içerisinde Karaköy ile Demirköyü arasında Karasu vadisi boyunca ve biraz daha doğuda, Pazarcık ovası içinde görülür. Genellikle tutturulmamış gereçlerden oluşan bu birim kendinden yaşlı tüm kayaların her boyuttaki malzemesini kapsar ve diğer tüm kaya birimlerini uyumsuz olarak örter. Dik yamaçların önünde gelişmiş alüvyon depoları çoğunlukla iri tane boylu birikimlerden oluşurken, daha düz ve yayvan morfolojiler üzerinde birikenler daha ince tanelidir.

3.5 Petrografi – Petroloji

Bu başlık altında, bu tezin ana konusunu oluşturan Karaköy mikrogranitinin petrografik ve jeokimyasal özellikleri ile bunlardan elde edilen bulgular ışığında birimin petrolojik tabiatı ele alınmaktadır.

3.5.1 Petrografik Özellikler

Karaköy (mikro)granitini karakterize edecek şekilde toplanan 24 adet kayaç örneği üzerinde, bu kayaçların mineralojik bileşimleri, dokusal özellikleri ve ne tür kayaçlar ile temsil edildiklerinin belirlenebilmesi amacıyla petrografik analizler yapılmıştır.

Petrografik çalışmalar İTÜ Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineraloji-Petrografi laboratuarlarında mevcut Leica marka polarizan araştırma mikroskobu ile yürütülmüştür. Kayaçların ince kesit fotoğrafları ise Avrasya Yerbilimleri Enstitüsü Sayısal Görüntüleme laboratuarında, Olympus marka BH-2 polarizan mikroskop ve buna adapte edilmiş Spot Insight görüntüleme sistemi ile alınmıştır.

Sahadan derlenen kayaç örneklerinin petrografik analizleri sonucunda bunların başlıca şu kayaç gruplarından oluştuğu belirlenmiştir;

- Granit
- Granit-porfir

Bunlar birbirlerinden sadece dokusal özellikleri ile birbirlerinden ayırt edilmişlerdir. Aşağıdaki paragraflarda granit ve granit-porfirler ayrı başlıklar altında tanımlanmıştır.

3.5.1.1 Granitler

Granitlerin başlıca mineralojik bileşimleri şu şekildedir;

Plajioklas + Kuvars + Alkali Feldspat + Muskovit + Opak mineraller ± Apatit (± epidot, klorit, zoisit, kalsit)[1]

Tablo 3.1'de bu kayalardan elde edilen modal mineral oranları, Şekil 3.16'da da bu oranlardan türetilmiş olan QAP (Streckeisen) diyagramı görülmektedir.

Karaköy Granitinin ana özelliği bunların tümünde biyotit ve hornblend gibi mafik minerallerin olmayışı, tersine muskovitli granit özelliğinde olmalarıdır. Tüm örneklerde bu özelliklerinden dolayı açık bir renk hakim olmuştur. Örnekler renk indisi bakımından lökokrat ve hololökokrat özelliktedirler.

Tablo 3.1: Granitlerde modal mineralojik bileşim

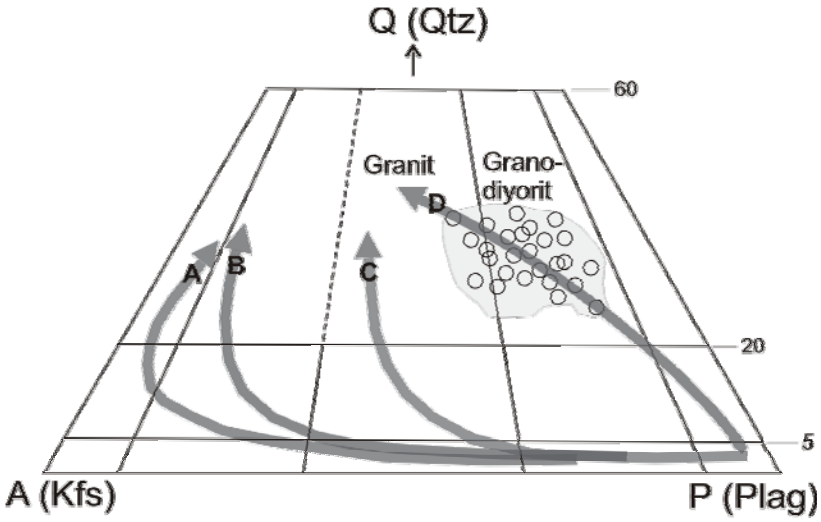
Mineral	Modal Oran (%)
Kuvars	35-40
Plajioklas	40-45
Alkali Feldispat	7-15
Muskovit	4-10
Epidot (pistasit)	0-3
Epidot (zoisit)	0-3
Opak min.	1-2
Apatit	eser
Kalsit	0-1

Granitlerin ana minerallerinden biri olan kuvarslar başlıca iki halde bulunmaktadır. Bunlardan ilkinde, kuvars kristalleri özşekilsiz, diğer minerallerle az çok eşit boylarda, düzensiz kenarlı kristaller halinde bulunmaktadır. Diğer tür kuvarslar ise genellikle daha önceden kristallenmiş olan fazların aralarındaki boşlukları doldurmuş ve bu sebeple boşlukların şeklini kazanmışlardır (Şekil 3.17). Bu türden kuvarslar "mezostasis" olarak tanımlanabilir.

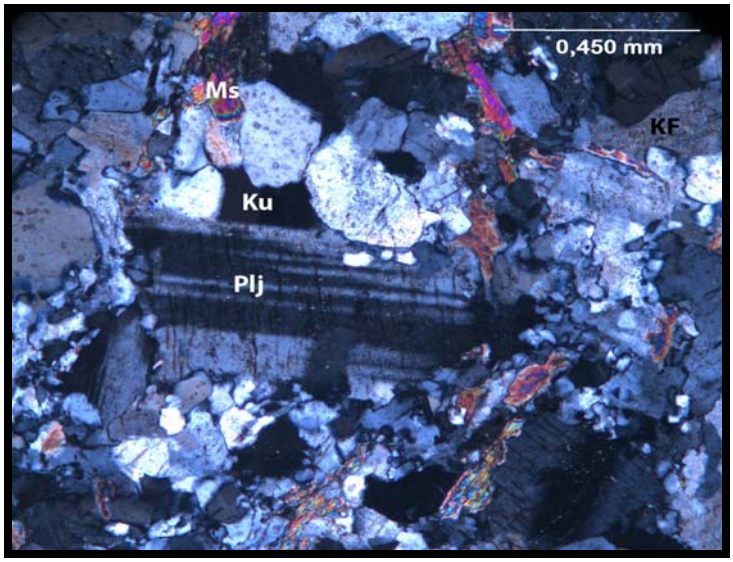
Her iki tür kuvarsların ortak özellikleri dalgalı sönme göstermeleridir. Kenarları keskin ve nettir. Bazı örneklerde çok zayıf bir kataklasisma etkisi nedeniyle kırılmış, çatlamış olanlarına da rastlanmaktadır (Şekil 3.18). Bu tür tanelerde deformasyon sonucu

[1] Parantez içerisindeki mineraller ikincil minerallerdir

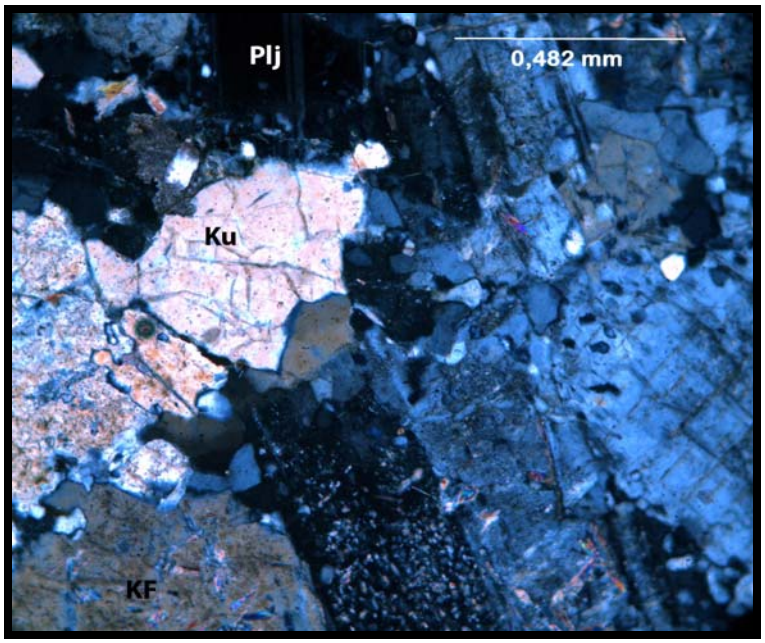
kazanılmış ikincil biaksial karakter ve kabaca 10-20°'ye ulaşabilen 2V açısı değerleri vardır. Diğer mineraller içerisinde kapantı olarak da görülebilen kuvarslar örneklerde izlenen en taze ve şeffaf-berrak kristalleri oluşturmaktadır.



Şekil 3.16: Karaköy mikrogranitinin modal mineralojik bileşimine göre Q (Kuvars)-A (Alkali Feldispat)-P (Plajioklas) diyagramında (Streckeisen, 1967) sınıflandırılması. Gri oklar Lameyre ve Bonin (1991)'e göre ana plütonik kaya serileri gidişlerini göstermektedir. A: Güçlü alkalin gidişi, B: Zayıf alkalin gidiş, C: Monzonitik gidiş, D: Kalkalkalin gidiş



Şekil 3.17: Granitte plajioklas (Plj), alkali feldspat (KF), muskovit (Ms), kuvars (Ku) parajenezi. Kuvarslar genellikle diğer kristallerin aralarını doldurmaktadır (Çift nikol)



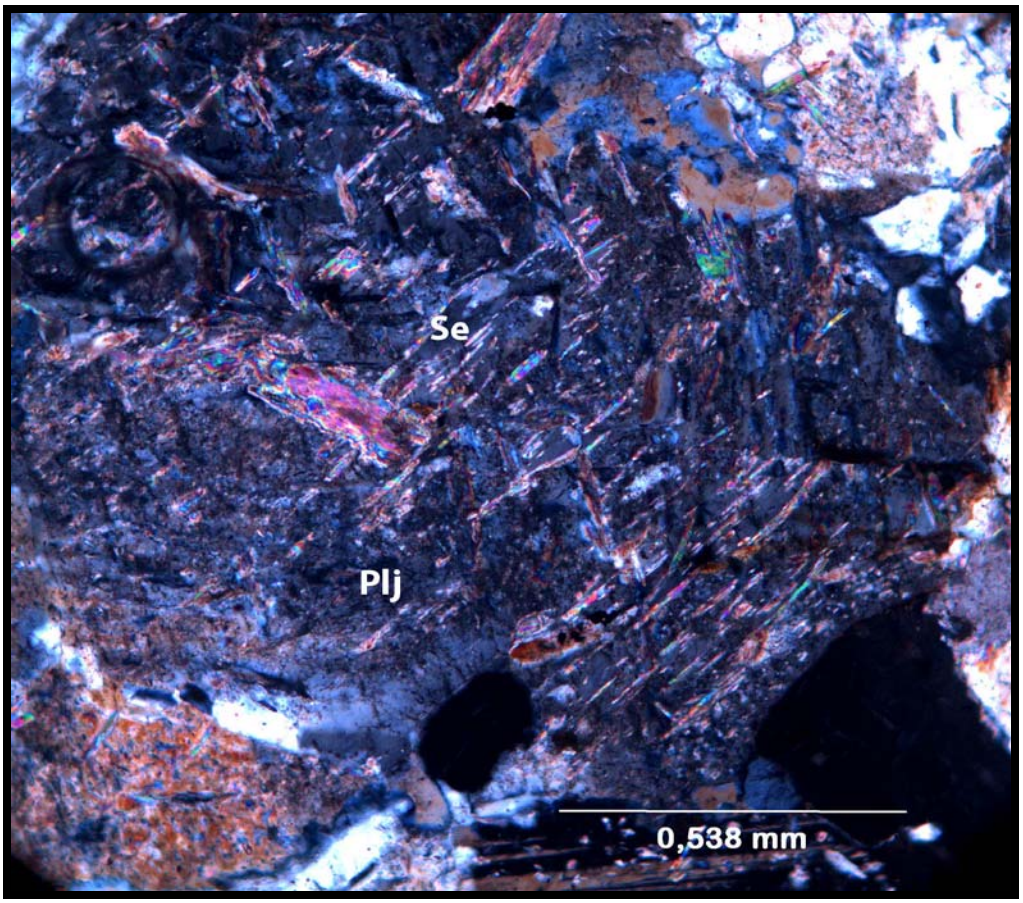
Şekil 3.18: Granitte katakalstik deformasyon ile kırılmış kuvars (Ku) kristali (Çift nikol)

Plajioklaslar genellikle yarı öz şekilli, ikizli ve zonlu özelliklerdedir (Şekil 3.17 ve 3.18). Zonlanma göstermeyen tekrarlanmalı albit ikizlenmelerinde ölçülen sönme açısı değerlerine göre oligoklas olarak tayin edilmişlerdir. Anortit yüzdeleri 12-25 arasında değişim gösterir. Plajioklaslar değişken derecelerde alterasyon sergilemektedir. Ancak alterasyona rağmen hala birincil nitelikleri çoğunlukla tanınır özelliktedir. Seyrek bazı taneleri ise tümüyle altere olmuştur. Plajioklaslarda alterasyon başlıca serisitleşme, killeşme, epidotlaşma ve nadiren kalsitleşme olarak kendini belli eder. Serisitleşme plajioklas minerallerinin çoğunlukla dilinim izleri boyunca gelişmiş olup, çift nikol altında kafes benzeri şekiller oluşturur (Şekil 3.19). Epidotlaşma ile plajioklaslar özşekilsiz zoisit kristallerine yerini bırakmaktadır (Şekil 3.20). Killeşme tek nikoldeki toprağımsı ve bulanık görünümleri ile tanınmaktadır. Son alterasyon tipi olan kalsitleşme de de plajioklas kristalleri dağınık, öz şekilsiz kalsitlere dönüşmektedir.

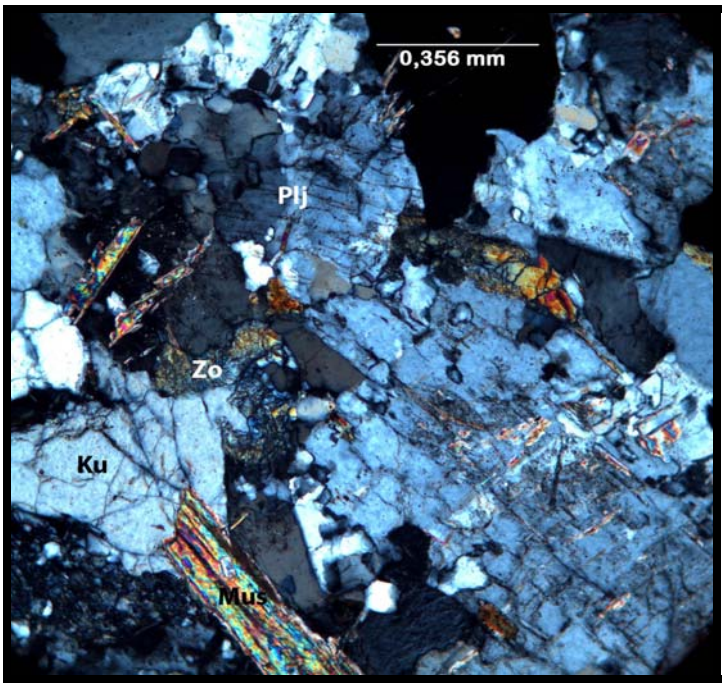
Plajioklaslardaki diğer bir önemli özellik zonlanmadır. Zonlanma devamlı ve yer yer osilatörlü tiptendir. Zonlu kristallerde her bir zonun kimyası belirlenemediği için (ki bunun için elektron mikroprob çalışmalarına gereksinim vardır) zonlanmanın normal mi yoksa ters mi olduğu belirlenememiştir. Zonlu tanelerin bazılarında genellikle kenar zonlarında bol kapantılı kesimlerin varlığı dikkati çekmektedir.

Bazı iri plajioklas kristalleri diğer minerallerin küçük kapantılarını içermekte ve poikilitik doku oluşturmaktadır. Bu kapantıların aralarında küçük plajioklasların da bulunuyor olması, granitlerde farklı evrelerde plajioklas gelişiminin varlığına işaret etmektedir.

Granitlerin diğer önemli bir feldspat türü alkali feldspatlardır. Bunlar Tablo 3.1'den de görüleceği üzere, plajioklaslara oranla oldukça az miktarlardadır. Alkali feldspatlar çoğunlukla ileri derecede alteredirler. Seyrek bazı taze kristallerinde karlsbad ikizlenmeleri, kesildiği yöne göre bir ya da iki yöndeki dilinimleri (Şekil 3.21) ve iplik-şerit türünden pertitik dokuları ile tanınmaktadır. Alkali feldspatlar optik özelliklerine göre ortoz olarak değerlendirilmişlerdir. Alkali feldspatlar çoğunlukla serisit ve kil minerallerine dönüşmüşlerdir. Bazı örneklerde mika ve kuvars kapantıları kapsarlar.



Şekil 3.19: Granitte zonlu plajioklas kristali (Plj). Plajioklas içinde dilinim ve zonlanmalar boyunca serisite dönüşüm (Se) (Çift nikol)



Şekil 3.20: Kuvars (Ku), plajioklas (Plj), muskovit (Mus) ve alkali feldspat bileşimli granitte holokristalin hipidiyomorfik granüler doku örneği. Fotoğrafın orta-sol kesiminde plajioklastan ikincil olarak gelişen zoisit (Zo) kristalleri görülmektedir (Çift nikol)

Muskovit türü mikalar granitlerin diğer bir ana mineralini oluşturmaktadır. Muskovit her örnekte değişken miktarlarda mevcuttur. Bunlar tek nikolde genellikle renksiz, nadir bazı örneklerde de soluk yeşilimsi renklidir. Genellikle çubuksu, levhamsı, lifsi ve saçaksı ve nadiren pulsu ve levhamsı formludurlar. Paralel sönmeleri, sönme konumunda sergiledikleri pırıltılı görünüm (kuşgözü yapısı) ve bir yönde mükemmel gelişmiş dilinimleri karakteristiktir (Şekil 3.17, 3.18 ve 3.20). Bazı muskovitlerde zayıf bir kloritleşme göze çarpar.

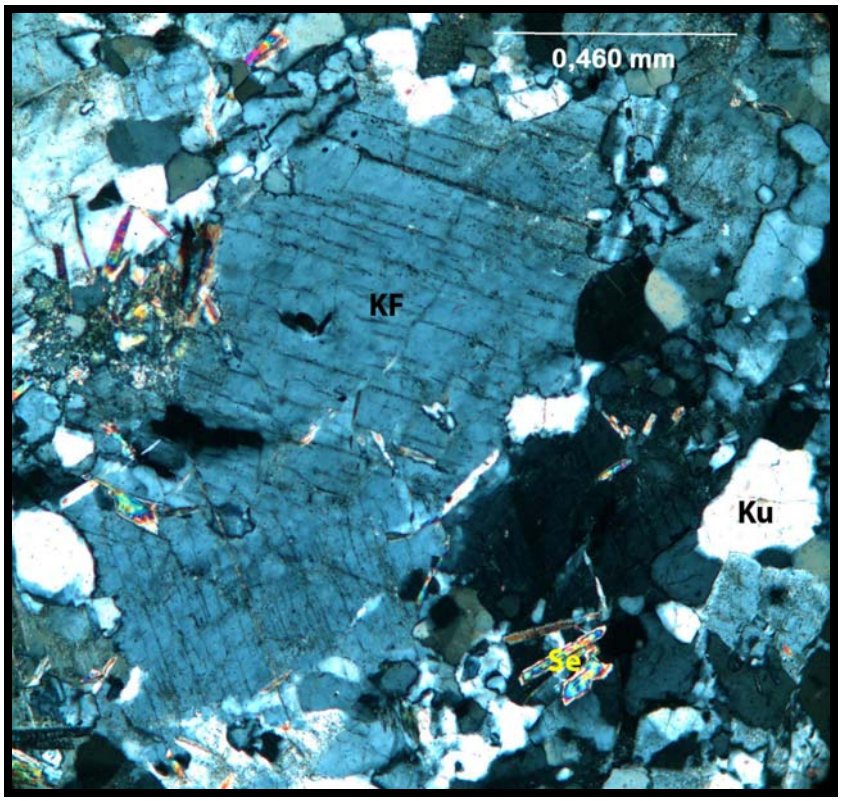
Epidotlar iki jenerasyon ve iki ayrı tür halinde gelişmişlerdir. Bunlardan ilki birincil magmatik kökenli epidotlar olup, başlıca asıl epidot (pistasit) ile temsil olunurlar. Bunlar canlı ve parlak renkleri, yüksek röliyefleri ve aynı tane içerisinde farklı renk zonları ile kendini belli etmektedir. Diğer epidotlar feldspatlardan (çoğunlukla plajioklaslardan) dönüşme yolu ile ikincil olarak gelişmişlerdir ve zoisit türüyle temsil edilmektedirler (Şekil 3.23). Zoisitler çift nikol altında sergiledikleri grimsi mavi (berlin mavisi) ve

soluk sarımsı renkleri ile tanıtmandır. Bunlar tamamen öz şekilsiz olup plajioklaslarla girik ilişkiler göstermektedir (Şekil 3.20).

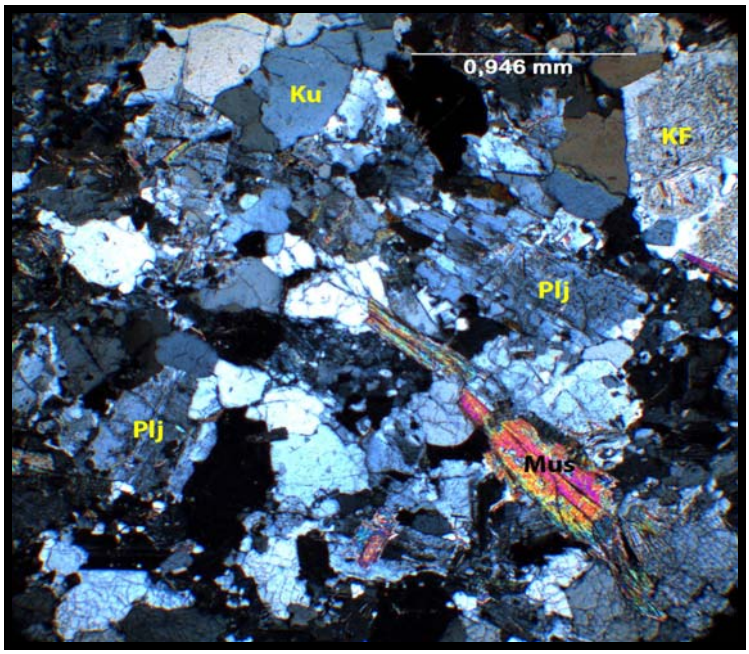
Opak mineraller miktarca az olmakla birlikte her örnekte mevcuttur. Optik yöntemlerle türleri tayin edilememiştir. Sadece pirit olmadıkları söylenebilir.

Örneklerde belirlenen tek aksesuar minerali apatitdir. Apatitler miktarca çok azdır. Altıgen formlu yüksek röliyefli ve düşük birefrenjensli taneler halinde tanınırlar.

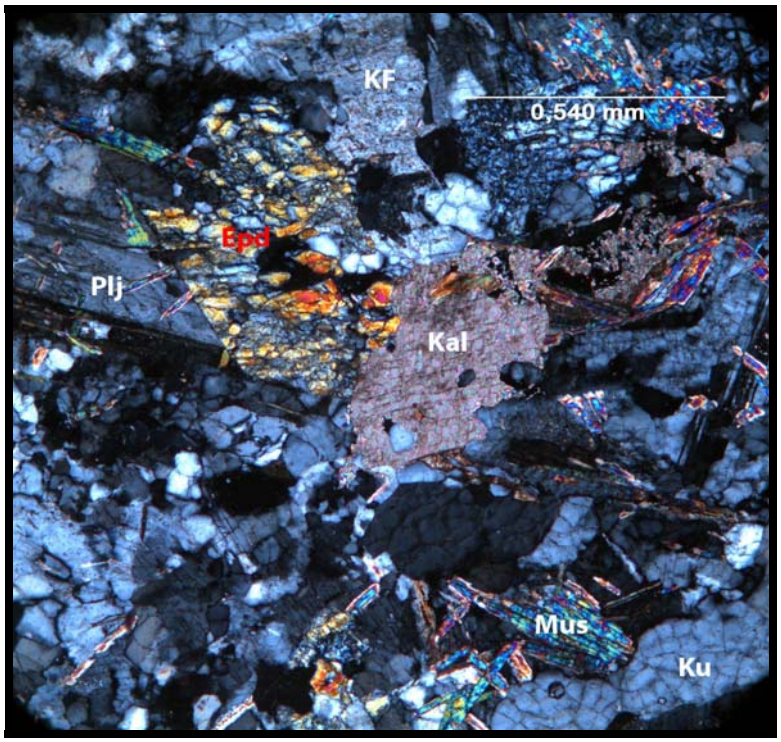
Granit örnekleri doku özellikleri bakımından birbirlerine benzerler. Örneklerin çoğunda holokristalen hipidiyomorfik-ksenomorfik granüler doku egemendir (Şekil 3.17-3.22). Az sayıdaki örnekte de holokristalen porfirik doku gözlenir. Bu tür örneklerde plajioklas ve bazı alkali feldspatlar fenokristaller halindedir. Kuvars ve muskovitler ise daha ince taneler şeklinde fenokristallerin aralarında yer almaktadırlar.



Şekil 3.21: Holokristalen porfirik dokulu granit örneğinde, iri alkali feldspat (KF) porfiroblastı ve daha ince taneli kuvars (Ku) ile ikincil muskovit-serisit (Se) pulcukları. Alkali feldspat ikizsiz, zonsuz özelliği ve dilinimleri ile belirgindir (Çift nikol)



Şekil 3.22: Granitte kuvars (Ku), plajioklas (Plj), alkali feldspat (KF), muskovit (Mus) mineral topluluğu ve holokristalen ksenomorfik granüler doku örneği



Şekil 3.23: Granitte plajioklas (Plj), kuvars (Ku), alkali feldspat (KF), muskovit (Mus), epidot (Epd) parajenezi. Epidot özşekilli formu ve birefrenjensi ile tipiktir. Kayada ikincil kalsitleşmeler (Kal) de görülmektedir (Çift nikol)

3.5.1.2 Granit-Porfirler

Bu başlık altında tanıtılan kayalar yukarıda petrografik özellikleri verilen kayaçlardan sadece dokusal özellikleri itibarıyla ayırt edilirler. Bu grupta yer alan örneklerin ortalama modal mineralojik bileşimleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Granit-porfirlerde ortalama modal mineral oranları

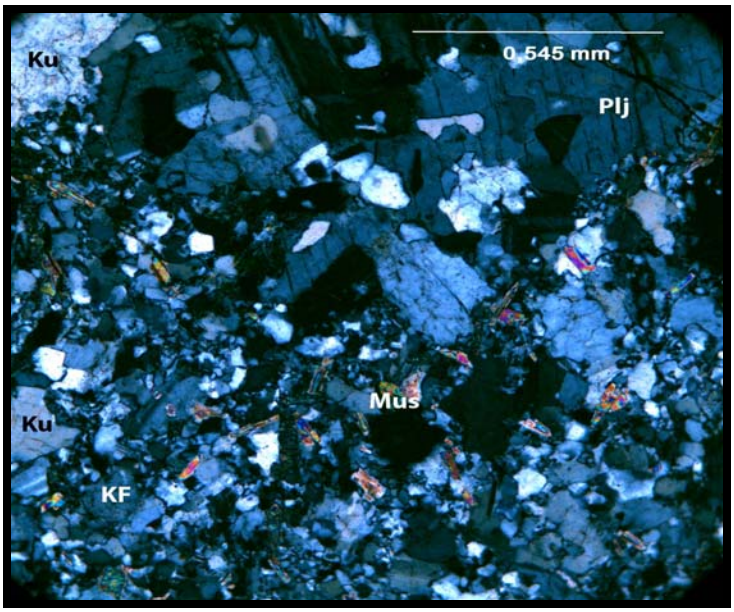
Mineral	Modal Oran (%)
Kuvars	40-42
Plajioklas	40-43
Alkali Feldspat	8-10
Muskovit	4-6
Opak min.	1-2
Apatit	eser

Mineral bileşimi bakımından granitlerle olan benzerlikleri sebebiyle ortak özellikler burada tekrar edilmemiştir. Bunun yerine, granitlerden farklı olan özellikler aşağıda sıralanmıştır.

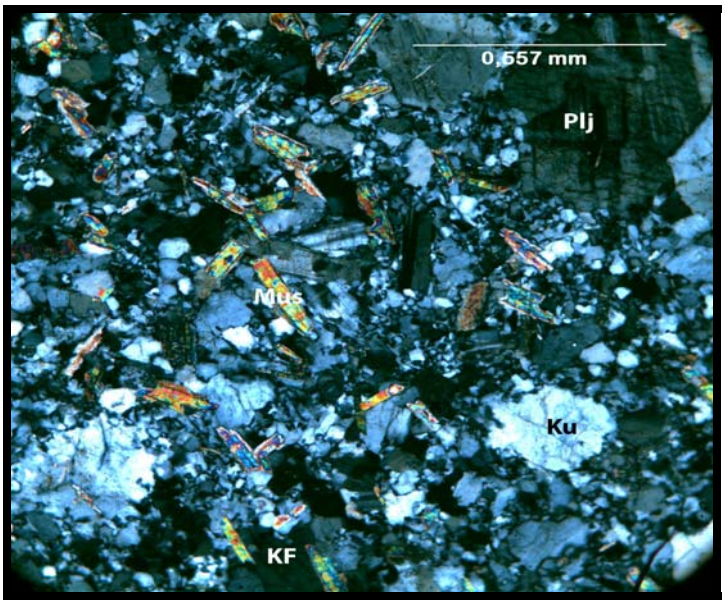
Plajioklaslar albit-oligoklas ile temsil olunur (An8-26). Bunlar genellikle kayaç içerisinde iri fenokristaller halinde yer almaktadır (Şekil 3.24). Tekrarlanmalı albit ikizlenmesi, zonlanma ve kapantı içermesi genel özelliklerindendir. Bazı iri plajioklasların kenar zonlarında korozyon ve reaksiyon dokuları gözlenmiştir. Alkali feldspatlar miktarca azdır ve genellikle fenokristal oluşturur. Karsbad ikizlenmesi, pertitik dokuları ile tanıtmandırlar. Kuvarslar çoğunlukla fenokristalleri kuşatan matriks gereci konumundadır.

Granit-porfirler ileri derecede porfiritik dokuları (Şekil 3.24, 3.25, 3.26) ile karakterize edilirler. Matriks durumundaki gereç de kaya ile aynı bileşimli olup, başlıca kuvars, plajioklas, alkali feldspat ve muskovitden oluşur (Şekil 3.27). Ayrıca hemen tümünde zayıf dereceli kataklastik etkiler gelişmiştir. Bu kayaların mineralleri kataklasisma sonucunda çatlamış, kırılmış ve çok kötü bir yönlenme kazanmışlardır. Kataklastik

etkiler en iyi kuvars kristallerinde belirgindir. Mikalar yönlenme düzlemleri boyunca birbirlerine paralel olarak dizilim gösterirler.

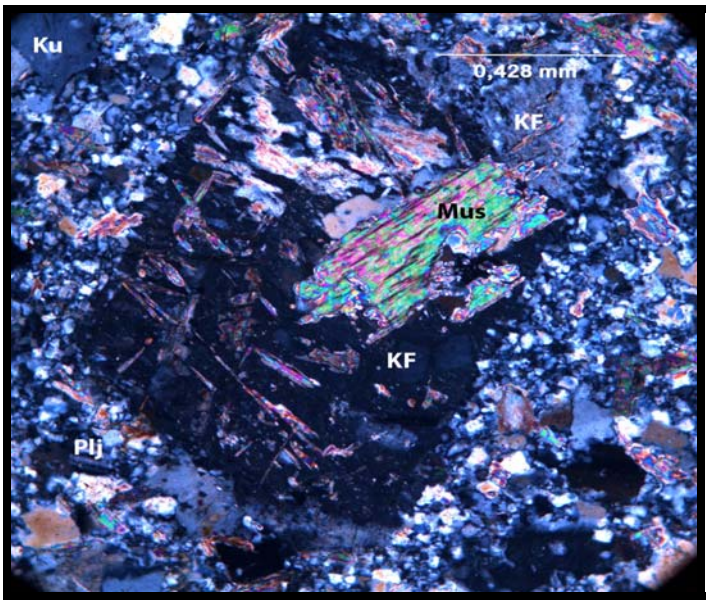


Şekil 3.24: Granit porfirde porfiritik doku örneği. Kayada plajioklas (Plj), kuvars (Ku), alkali feldspat (KF) ve muskovit (Mus) parajenezi görülmektedir. Plajioklaslar porfiroblastlar halindedir (Çift nikol)

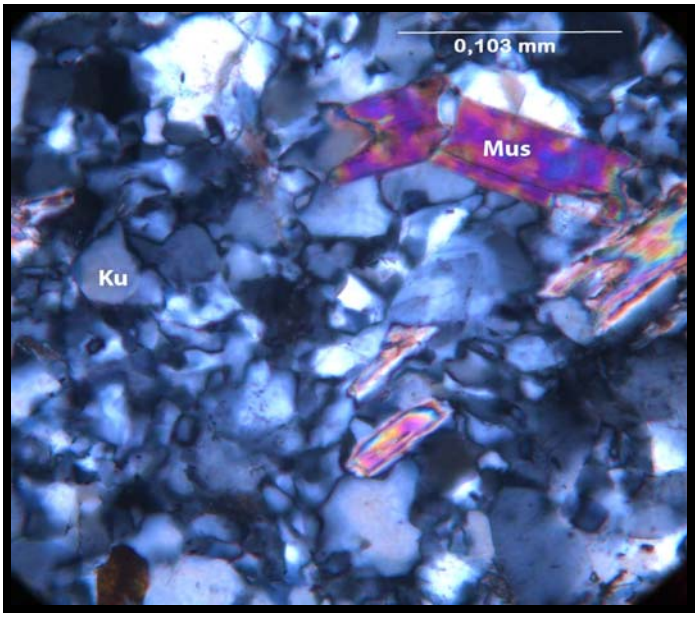


Şekil 3.25: Granit porfirlerde görülen tipik porfiritik doku örneği. Porfiroblastlar ile kayanın matriksi konumundaki kristallerin boyları arasında önemli farklılıklar vardır (Çift nikol)

Granit-porfirlerin dokusal nitelikleri bunların ya granitik gövdenin kenar zonu veya hipabisal (yarı derinlik) kayalar olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 3.26: Granit porfirde porfiritik doku örneği. Kayada plajioklas (Plj), kuvars (Ku), alkali feldspat (KF), muskovit (Mus) mineralleri görülmektedir



Şekil 3.27: Granit porfirlerde kuvars (Ku), muskovit (Mus), plajioklas ve alkali feldspattan oluşan (son iki mineral resimde görülmemektedir) holokristalen mikrogranüler matriksin yakın plandan görünümü. Tane boylarını Şekil 3.24 ile kıyaslayınız (Çift nikol)

3.5.1.3 Petrografik İnceleme Sonuçları

Karaköy mikrogranitinden elde edilen petrografik inceleme sonuçları şu şekilde verilebilir;

- Tüm kayaçlar alkali feldspata oranla plajioklas bakımından zengindir,
- Tüm kayaçlarda mafik mineral bulunmaz,
- Tüm kayaçlar muskovit içermektedir
- QAP diyagramında bunlar granit-granodiyorit olarak sınıflanırlar

Bu özellikleri bakımından (özellikle muskovit içermeleri) Karaköy graniti S-Tipi granitler ile **(Chappel ve White, 1974)** benzer özellikler sergilemektedir.

S-Tipi granitler daha önceden mevcut sedimanter kayaların kısmi ergimesi ile oluşurlar. Bu bakımdan kıtasal kabuk kökenli granitlerdir. S-Tipi granitler içerisinde "felsik S-Tipi" ve "mafik S-Tipi" olmak üzere 2 alt grup ayırdedilir **(Chappel ve White, 1974; Hine vd, 1978).** Felsik S-Tipi granitlerde muskovit yaygın görülen bir mineraldir, mafik S-Tipi granitlerde ise muskovit yerine biyotit gelişim göstermektedir. Bu petrografik ayırtlara göre Karaköy graniti "felsik S-Tipi" granit olarak sınıflandırılabilir.

3.5.2 Jeokimyasal Özellikler

Karaköy mikrogranitinin jeokimyasal özelliklerini ortaya koyabilmek amacıyla toplam 12 adet örneğin ana, iz ve nadir toprak elementleri (REE) analizleri yapılmıştır. Ayrıca 13 kadar örnek üzerinde de sadece ana element oksit analizleri gerçekleştirilmiştir. 12 örneklik analiz seti, petrografik analizleri yapılmış ve analiz edilebilecek özellikte taze ve temiz örnekler arasından seçilmişlerdir. Seçilen bu 12 örnek Termal Seramik Fabrikası ARGE laboratuarında tunsten karbid çeneli kırıcıda ezilmiş ve kırılmış, agat değirmende de toz haline getirilmiştir. Daha sonra bu örnekler ACME Laboratuarı'na (Kanada) analiz edilmek üzere gönderilmiştir. Burada yapılan analizlere ilişkin yöntem aşağıdaki paragraflarda verilmiştir.

3.5.2.1 Yöntem

Jeokimya analizleri yapılacak olan örnekler önce Termal Seramik Fabrikası ARGE Laboratuarlarında öğütülerek toz haline getirilmişlerdir. Numunelerin öğütülmesinde şu sıra ile aşağıdaki işlemler yapılmıştır; a) el örnekleri tungsten karbid çeneli kırıcıdan

geçirilerek tane boyları <0.5 cm olacak şekilde öğütülmüştür, b) elde edilen malzeme otomatik agat havanda öğütülerek 150 mesh boyutlarına getirilmiştir. Örneklerin kırılma işlemleri sırasında olası kirlenmeye azami dikkat gösterilmiş ve bu etkiler minimuma indirilmiştir. Örnekler analiz edilmek üzere Kanada'daki ACME Labs.'a toz halinde gönderilmiş ve ACME Labs.'ın belirlediği 4A ve 4B gruplarının analiz edilmesi istenmiştir.

4A paketinde ana elementler Jarrel Ash Atomcomp Model 975 ile, iz ve nadir toprak elementleri ise (4B paketi) Perkin Elmer Elan 6100 ICP-Kütle Spektrometresi ile yapılmıştır. Aşağıda her iki grup analiz için yöntemler verilmektedir.

4A paketi için, 0.2 gr örnek 1.5 gr $LiBO_2$ ile karıştırılmış ve bu karışım "muffle furnace" fırında 15 dakika süre ile 1050°C de ısıtılmıştır. Erimiş karışım hemen alınarak 100 mL % 5'lik HNO_3 (Demineralize su içerisinde ACS sınıf nitrik asit) içerisine dökülmüştür. Elde edilen solüsyon daha sonra 2 saat kadar titreşime tabii tutulmuş ve sonra polypropylene test tüplerine konulmuştur.

Hazırlanan solüsyonlar ICP Emision Spectrometresinde (Jarrel Ash Atomcomp Model 975) buharlaştırılarak şu 18 ana element oksitleri ve elementlerin okunması sağlanmıştır: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, MnO, TiO_2, P_2O_5, Cr_2O_3, Ba, Ni, Sr, Sc, Y and Zr. Ayrıca ateşte kayıp için de 1 gramlık örnekler üzerinde işlem yapılmıştır

Örneklerin analizleri sırasında onaylanmış referans gereçleri (Certified Reference Materials) de analize tabii tutulmuş ve bunlardan elde edilen sonuçlar gerçek değerleri ile karşılaştırılarak analizlerin doğruluk ve hassaslık dereceleri test edilmiştir. Gerekli görüldüğü durumlarda analizler tekrarlanmıştır. Referans malzemeleri arasında ACME Labs'ın rutin olarak kullandığı CANMET SY-4, STD SO-17 standartları da analiz edilerek, analizlerin sağlıklı olması sağlanmıştır.

REE analizleri için örnek hazırlanma işlemleri yukarıda tanıtılan yöntemlerle, ancak Perkin Elmer Elan 6100 ICP-Kütle spektrometresinde (Grup 4B) yapılmıştır. REE analizlerinde şu elementler analiz edilmişlerdir: Ba, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. 0.5 gramlık ikinci bir örnek grubu ise Aqua Regia içerisinde çözündürülmüş ve yine ICP-MS ile analiz edilerek Au, Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl ve Zn element

değerleri saptanmıştır. ICP-MS analizlerinde de yine CANMET SY-4, STD SO-17 referans malzemeleri de kendi örneklerimizle birlikte analiz edilmiştir.

Tablo 3.3: Mikrogranite ait örneklerin % olarak ana oksit element değerleri

NUMUNE NO	K.K	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	T.ALKALİ
1*	0,40	74,46	15,28	1,29	0,09	0,27	0,91	6,04	1,16	7,20
2	1,52	71,20	15,50	1,24	0,14	0,59	1,35	6,35	0,94	7,29
3	1,12	71,35	14,85	1,23	0,11	0,44	1,02	6,56	0,88	7,44
4	1,23	71,05	15,22	1,26	0,12	0,23	1,05	6,35	1,10	7,45
5*	1,10	72,28	15,77	1,41	0,13	0,43	1,39	6,53	0,84	7,37
6	0,84	74,00	15,20	0,98	0,11	0,22	0,85	6,61	1,16	7,77
7*	0,08	76,54	13,88	0,92	0,04	0,12	0,62	6,28	0,77	7,05
8	0,83	72,23	15,90	1,09	0,13	0,39	1,44	7,00	0,83	7,83
9	0,86	71,28	14,95	1,22	0,25	0,44	1,22	6,84	0,87	7,71
10	0,88	71,28	15,02	1,32	0,22	0,50	1,02	6,30	0,84	7,14
11*	1,00	75,17	15,08	0,69	0,04	0,15	0,40	6,34	1,09	7,43
12	0,52	76,15	14,20	0,57	0,05	0,09	0,62	6,69	0,79	7,48
13*	1,80	72,76	15,52	1,51	0,12	0,37	1,04	6,62	1,17	7,79
14	1,25	71,48	15,84	1,26	0,11	0,36	1,02	6,03	1,12	7,15
15	1,68	72,05	15,43	1,24	0,12	0,38	1,08	6,15	0,99	7,14
16	1,48	73,25	14,97	1,02	0,12	0,25	0,89	6,35	1,54	7,89
17*	2,00	72,01	15,15	1,21	0,11	0,42	1,44	6,59	0,99	7,58
18	1,25	71,44	15,20	1,02	0,12	0,39	1,02	6,23	0,98	7,21
19	1,45	71,68	15,47	1,36	0,11	0,38	0,98	6,45	0,94	7,39
20*	0,70	72,11	16,18	1,37	0,12	0,41	1,62	6,51	0,87	7,38
21	1,02	71,24	15,48	1,25	0,13	0,40	1,25	6,52	1,03	7,55
22*	1,80	71,95	15,21	1,32	0,11	0,42	1,45	6,65	1,01	7,66
23	0,72	75,10	15,10	0,51	0,12	0,15	0,43	6,76	1,15	7,91
24	1,53	73,01	15,60	1,11	0,10	0,32	1,08	6,10	1,23	7,33
25	1,90	71,50	14,90	1,12	0,12	0,39	1,68	7,16	1,04	8,20
26*	1,30	71,53	16,02	1,27	0,12	0,39	1,76	6,49	0,88	7,37
27	1,20	71,67	15,83	1,33	0,12	0,43	1,75	6,51	0,92	7,43
28	1,18	71,95	15,62	1,09	0,13	0,37	1,84	6,92	0,89	7,81
29*	1,20	72,19	15,80	1,15	0,11	0,39	1,85	6,19	0,90	7,09
30*	2,20	71,70	15,37	1,20	0,12	0,32	1,95	6,10	0,93	7,03
31	1,93	71,60	15,50	1,03	0,09	0,33	2,08	6,41	0,97	7,38
32	1,12	71,91	15,50	1,25	0,16	0,40	2,23	6,45	0,94	7,39
33	1,13	71,96	15,24	1,14	0,16	0,30	2,50	6,78	0,88	7,66
34*	1,60	71,48	15,53	1,62	0,12	0,45	2,19	6,08	0,89	6,97
35	1,13	71,82	15,60	1,16	0,12	0,39	1,82	6,88	0,93	7,81
36	0,77	72,65	15,90	1,16	0,11	0,34	1,74	6,45	0,95	7,40
MİNİMUM	**0,08**	**71,05**	**13,88**	**0,51**	**0,04**	**0,09**	**0,40**	**6,03**	**0,77**	**6,80**
MAKSİMUM	**2,20**	**76,74**	**16,18**	**1,62**	**0,25**	**0,59**	**2,50**	**7,16**	**1,54**	**8,70**
ORTALAMA	**1,21**	**72,43**	**15,36**	**1,16**	**0,12**	**0,35**	**1,35**	**6,48**	**0,98**	**7,46**

Tablo 3.4 : Mikrogranite ait diğer oksit bileşimleri

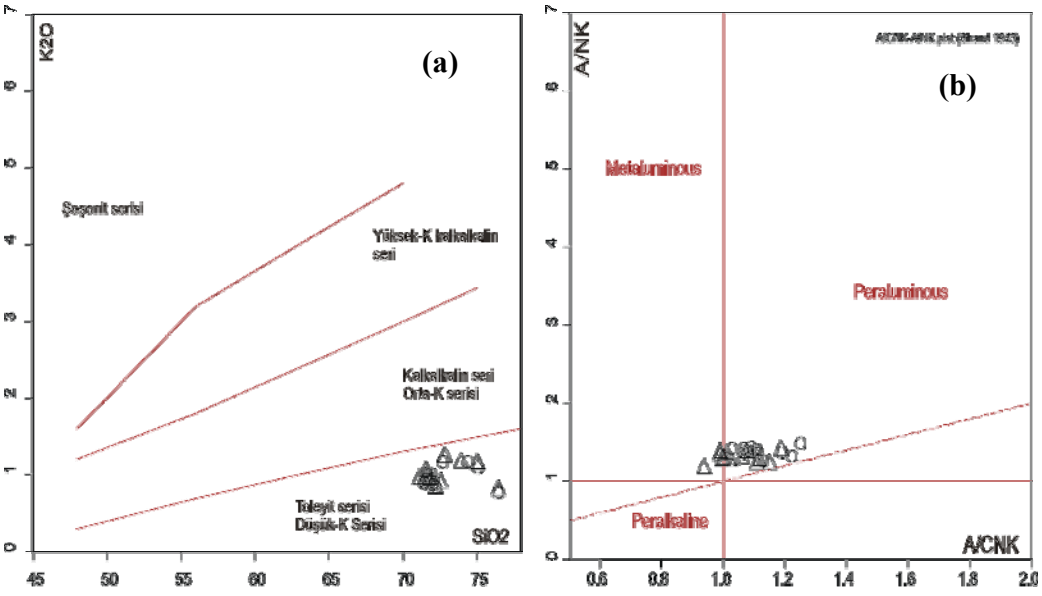
NUMUNE NO	Ba ppm	Be ppm	Co ppm	Cs ppm	Ga ppm	Hf ppm	Nb ppm	Rb ppm	Sn ppm	Sr ppm	Ta ppm
1	229,8	3	1,3	0,9	28,4	3,3	2,3	20,5	11	288,5	0,3
2	101,0	2	1,8	1,1	18,8	2,3	1,1	14,8	15	550,9	0,1
3	212,3	3	0,5	0,3	26,2	2,1	1,4	12,1	7	187,6	0,1
4	296,7	3	< 0,5	0,6	24,6	2,5	1,5	17,6	3	146,8	0,2
5	157,2	2	1,8	0,6	18,6	2,4	1,1	17,5	1	387,3	0,1
6	128,1	1	1,7	1,4	18,2	2,2	1,0	18,9	6	328,7	0,1
7	127,4	2	2,1	1,0	19,4	2,6	0,9	14,3	4	537,7	0,1
8	96,2	2	1,4	2,9	18,3	2,2	0,9	14,1	2	380,3	0,1
9	100,9	1	2,0	1,3	19,3	2,2	1,1	13,3	34	620,6	0,2
10	97,0	1	1,5	1,8	18,2	2,3	0,8	12,3	9	536,4	0,1
11	104,9	1	1,9	1,0	19,1	2,2	0,8	14,4	72	502,1	0,1
12	102,9	1	2,2	1,4	19,8	2,9	0,9	13,8	5	634,0	0,1
13	131,8	2	1,7	1,4	17,8	2,2	1,1	18,8	5	324,9	0,1
ORTALAMA	**145,09**	**1,8**	**1,7**	**1,3**	**20,5**	**2,4**	**1,1**	**15,6**	**13**	**417,4**	**0,1**
NUMUNE NO	**Th ppm**	**U ppm**	**V ppm**	**W ppm**	**Zr ppm**	**Y ppm**	**La ppm**	**Ce ppm**	**Pr ppm**	**Nd ppm**	**Sm ppm**
1	1,3	1,1	31	0,2	74,5	6,6	4,9	11,2	1,73	7,2	2,2
2	0,9	0,6	18	0,1	73	2,8	2,3	5,4	0,79	3,1	1,1
3	1,1	1,0	17	< 0,1	37,3	4,1	4,7	11,5	1,67	7,5	2,2
4	1,5	1,1	16	0,1	34,8	5,1	4,6	12,1	1,67	7,3	2,4
5	0,8	0,6	16	< 0,1	63,2	3,3	3,3	7,9	1,07	4,7	1,5
6	0,7	0,8	11	0,2	64,7	2,9	2,8	7,2	0,99	4,4	1,3
7	0,9	0,7	13	< 0,1	76,6	3,2	3,2	7,8	1,08	4,7	1,4
8	0,8	1,o	9	< 0,1	61,3	3,0	3,0	7,5	1,09	4,6	1,4
9	0,8	0,6	13	0,1	66,0	3,3	2,9	7,3	0,97	4,4	1,1
10	0,9	0,6	14	< 0,1	70,2	3,0	3,2	7,3	1,05	4,4	1,3
11	0,4	0,6	16	0,1	70,0	3,1	3,4	7,9	1,09	4,5	1,4
12	1,0	0,8	13	0,1	88,0	3,1	2,9	6,5	0,92	3,8	1,1
13	0,6	0,9	15	0,1	67,4	3,0	3,0	7,4	1,04	4,3	1,3
ORTALAMA	**0,9**	**0,8**	**16**	**0,1**	**65,2**	**3,6**	**3,4**	**8,2**	**1,17**	**5,0**	**1,5**
NUMUNE NO	**Eu ppm**	**Gd ppm**	**Tb ppm**	**Dy ppm**	**Ho ppm**	**Er ppm**	**Tm ppm**	**Yb ppm**	**Lu ppm**		
1	0,43	2,24	0,37	1,43	0,21	0,47	0,06	0,38	0,05		
2	0,37	1,00	0,14	0,60	0,09	0,22	< 0,05	0,22	0,03		
3	0,40	1,95	0,26	1,01	0,12	0,27	< 0,05	0,19	0,03		
4	0,45	2,34	0,38	1,32	0,15	0,33	< 0,05	0,25	0,03		
5	0,36	1,20	0,15	0,66	0,09	0,25	< 0,05	0,21	0,03		
6	0,33	1,14	0,17	0,68	0,09	0,21	< 0,05	0,16	0,02		
7	0,40	1,11	0,15	0,71	0,11	0,23	< 0,05	0,22	0,03		
8	0,41	1,2	0,16	0,70	0,10	0,27	< 0,05	0,17	0,03		
9	0,39	1,13	0,16	0,62	0,11	0,29	< 0,05	0,19	0,03		
10	0,36	1,21	0,16	0,64	0,09	0,25	< 0,05	0,15	0,02		
11	0,42	1,18	0,15	0,78	0,09	0,27	< 0,05	0,19	0,03		
12	0,41	1,05	0,16	0,78	0,10	0,27	< 0,05	0,19	0,03		
13	0,39	1,16	0,16	0,60	0,09	0,21	< 0,05	0,22	0,03		
ORTALAMA	**0,39**	**1,38**	**0,20**	**0,81**	**0,11**	**0,27**	**0,06**	**0,21**	**0,03**		

Tablo 3.5: Mikrogranite ait iz ve nadir toprak element analizleri

NUMUNE NO	Mo ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	As ppm	Cd ppm	Sb ppm	Bi ppm	Ag ppm	Au ppm	Hg ppm	Ti ppm	Se ppm
1	1,6	9,6	32,8	20,0	5,4	1,4	0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	0,8	0,06	< 0,1	< 0,5
2	1,2	4,0	8,8	39,0	5,6	0,9	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	0,03	< 0,1	< 0,5
3	1,6	8,9	32,1	8,0	3,1	1,4	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	1,3	0,03	< 0,1	< 0,5
4	0,9	7,3	10,9	4,0	1,5	0,8	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	1,4	0,03	< 0,1	< 0,5
5	1,6	6,3	16,0	22,0	5,6	1,5	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	1,0	0,04	< 0,1	< 0,5
6	1,5	4,7	12,4	35,0	5,2	2,7	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	1,2	0,03	< 0,1	< 0,5
7	1,2	5,0	23,3	29,0	5,8	1,0	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	1,2	0,05	< 0,1	< 0,5
8	1,2	3,3	9,3	15,0	6,2	0,5	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	0,03	< 0,1	< 0,5
9	1,6	5,8	78,3	23,0	6,2	1,0	< 0,1	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,5	0,05	< 0,1	< 0,5
10	0,9	2,9	15,7	19,0	4,2	2,0	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	0,05	< 0,1	< 0,5
11	1,0	4,0	36,2	24,0	5,7	0,8	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,5	0,06	< 0,1	< 0,5
12	1,5	5,4	13,6	28,0	6,7	1,0	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,5	0,02	< 0,1	< 0,5
13	1,5	4,9	11,4	32,0	5,2	2,3	0,1	0,1	< 0,1	0,9	0,5	0.03	4,2	3,5
ORT.	**1,3**	**5,5**	**23,1**	**23,0**	**5,1**	**1,3**	**0,1**	**0,2**	**< 0,1**	**0,9**	**1,1**	**0,04**	**4,2**	**4,0**

3.5.2.2 Sınıflama

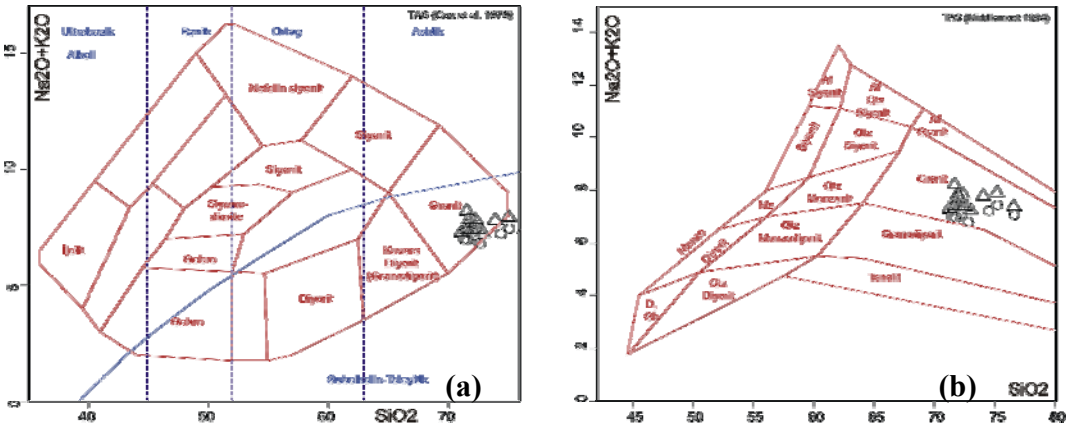
Analiz edilen 24 adet örnekte SiO_2 değerleri 71.20 % ile 76.54 % arasında değişim gösterir. Silika sınıflamasına göre tüm örneklerin asidik bileşimli oldukları açıktır. Tüm örnekler sodik bileşimlidir. Sodyum miktarı 5.62-7.16 % arasındadır. Potasyum sodyuma göre oldukça az miktardadır ve 0.77-1.23 % arasında değişmektedir. Silikaya karşı potasyum diyagramında örneklerin tümü düşük potasyumlu seri (toleyit serisi) olarak sınıflanır (Şekil 3.28a). Alüminyum değerleri oldukça sabittir ve 15.10-16.18 % arasında değişmektedir. Alümina doygunluk indeksi (alumina saturation index-ASI) değerleri 1.00-1.28 arasında olup, tüm örnekler (sadece 1 örnek dışında) peralüminyumlu karakter sergilerler (Şekil 3.28b). Peralüminyumlu karaktere sahip granitler mikalı ve çoğun muskovitli granitlerdir ve alüminosilikat mineralleri (kordiyerit, turmalin ve piralspit türü garnet) içerebilirler **(Clarke, 1981; Debon ve Le Fort, 1983).** Karaköy granitinde bu türden mineraller gözlenmemiştir, ancak hesaplanan CIPW normlarında tüm örneklerde normatif korund (0.5-3.2 %) görülmüştür.



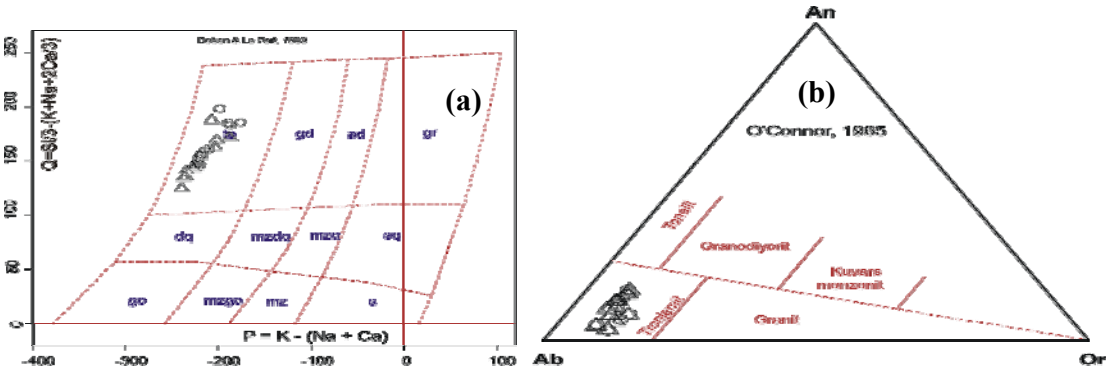
Şekil 3.28: (a).Karaköy mikrogranitinin K_2O'a karşı SiO_2 diyagramında sınıflandırılması. (b). A/NK – A/CNK diyagramındaki konumu (yuvarlak simgeler Kanada'da ACME laboratuarında, üçgen simgeler de Termal Seramik Fabrikası ARGE laboratuarlarında analiz edilen örnekleri temsil etmektedir)

Bu özellikleri itibarıyle Karaköy graniti örnekleri **Debon ve Le Fort (1983)**'un "alüminous" serisinin alt tipi olan "kuvarsça fakir" granit topluluklarına dahil olmaktadır. **Debon ve Le Fort (1983)** bu toplulukları feldspat ve muskovit bakımından ve ayrıca alkalilerce (Na ve K) zengin olarak tanımlamaktadırlar. Tablo 3.3'den görüldüğü üzere, Karaköy graniti örnekleri K_2O bakımından olmasa da Na_2O bakımından zengindir.

Örneklerin tümü bir dizi granit sınıflama diyagramlarına uygulandıklarında, genellikle granit, tonalit ve tronjemit olarak sınıflanırlar (Şekil 3.29a-b, 3.30a-b). Şekil 3.29'da görülen toplam alkali silika (TAS) diyagramında tüm granit örneklerinin sub alkalen nitelikli oldukları ve AFM diyagramında da (Şekil 3.31) bunların kalkalkalen bir trend gösterdikleri izlenir.

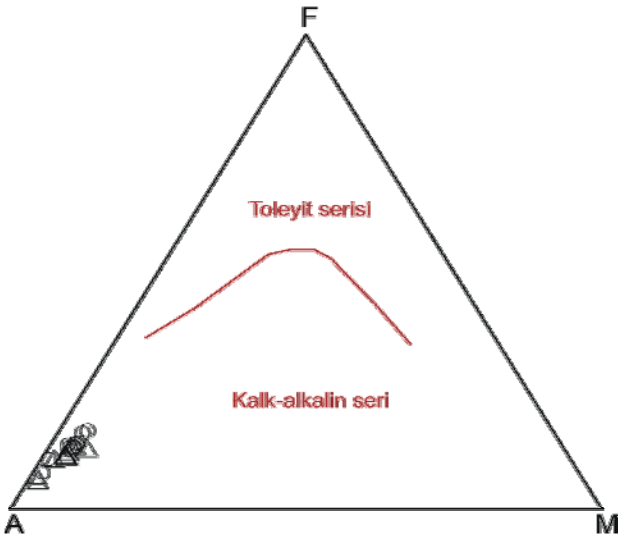


Şekil 3.29: Karaköy mikrogranitinin (a). **Cox vd (1979)** ve (b). **Middlemost (1994)**'un toplam alkalilere karşı silika diyagramlarında sınıflandırılması (Simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır).



Şekil 3.30: (a). Karaköy mikrogranitinin **Debon ve Le Fort (1983)** (b) **O'Connor (1965)** diyagramlarında sınıflandırılması (Simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır).

Örnekler Al_2O_3 miktarı ve normatif korund içeriği sebebiyle S-Tipi granitlere benzerler. Dolayısıyla, petrografik analizlerden elde edilen sonuçlar jeokimyasal analizler ile de desteklenir görünmektedir.



Şekil 3.31: Karaköy mikrogranitinin AFM diyagramındaki konumu (Simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır)

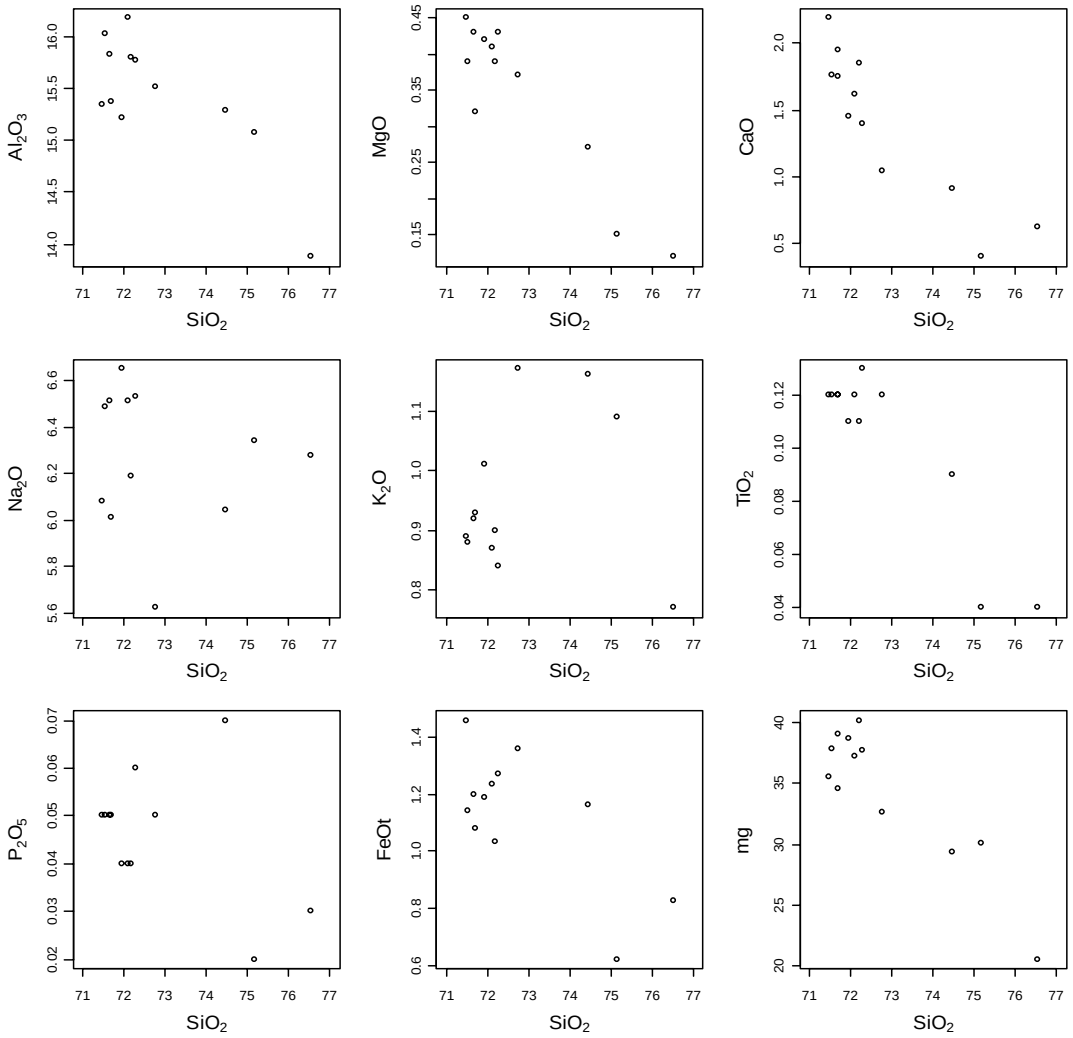
3.5.2.3 Ana Element Dağılımları

Ana element oksitlerinin SiO_2'ye karşı izdüşürüldüğü Harker tipi diyagramlarda (Şekil 3.31) Al_2O_3, MgO, Mg, CaO, TiO_2, P_2O_5 ve Fe_2O_3'in artan SiO_2 içeriği ile giderek tüketildiği görülmektedir. Bunun tersine, K_2O artan silika ile artmıştır. Na_2O'de ise sistematik bir değişim görülmemektedir. Al_2O_3, Na_2O ve K_2O'in silika ile değişim diyagramlarında, diğerlerinden farklı alanlarda görülen 3 örnek granit kütlesini kesen mikrogranüler-porfirik damarlara aittir. Harker tipi diyagramlarda sodyum dışındaki diğer elementlerin silika karşısındaki davranışları basitçe fraksiyonel kristallenme ile açıklanabilir.

3.5.2.4 İz ve Nadir Toprak Elementleri Dağılımları

Karaköy granitinin iz ve nadir toprak element dağılımları sırasıyla kondrit ve normal mantoya (N-Type MORB) göre normalize edilmiş spider diyagramlarında incelenmiştir (Şekil 3.33, 3.34). Kondrite normalize edilmiş diyagramda (Şekil 3.33) izlenen nadir toprak elementleri dağılımları şu şekildedir; LREE olarak anılan hafif nadir toprak

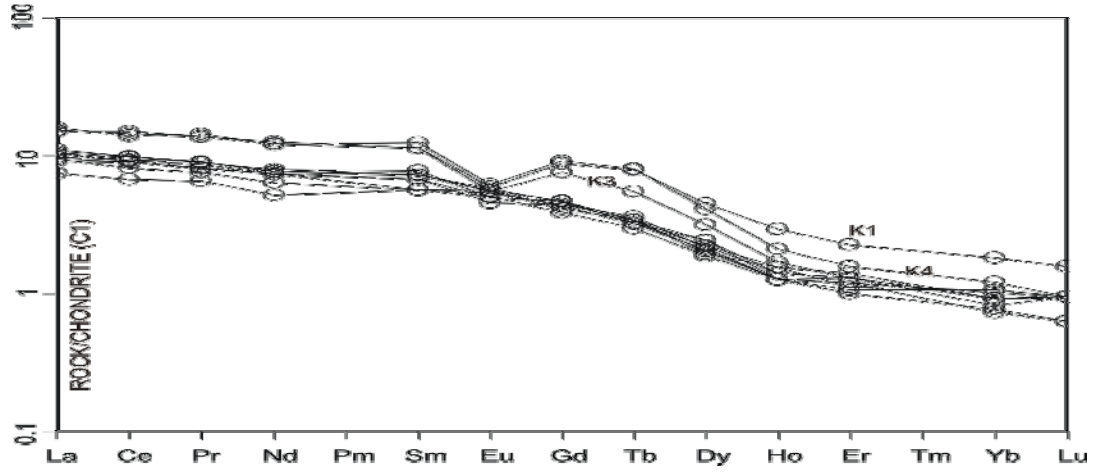
elementlerince hafifçe bir zenginleşme, MREE (ortaç nadir toprak elementleri) bakımından hafif bir tüketilme, HREE (ağır nadir toprak elementleri) bakımından da bir tüketilme söz konusudur. Ancak ana patern kötü de olsa kaşık şekilli bir örnek gibidir.



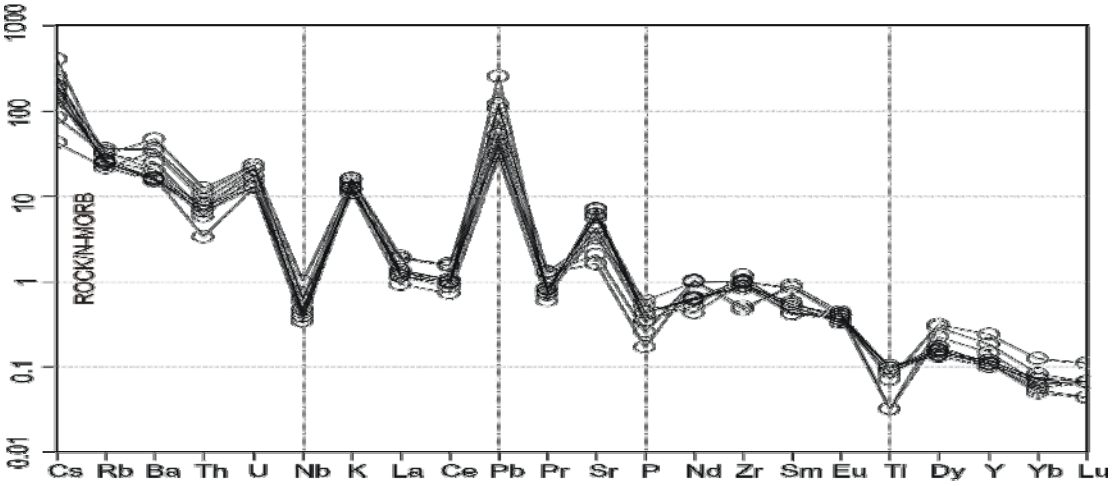
Şekil 3.32: Karaköy granitinde SiO_2'ye karşı diğer ana element oksitlerinin değişim diyagramları (Simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır)

Bu örnek genellikle amfibol fraksiyonasyonu ile gelişmektedir. HREE'lerde tüketilmelerin görülmesi kaynak alanında garnet mineralinin tutulmuş olduğu söylenebilir. Kondrite göre normalleştirilmiş diyagramda gözlenen bir diğer özellik, mikrogranit ve granit-porfirler arasında gözle görünür bir farklılığın olmasıdır. Şekilden de kolaylıkla seçilebildiği gibi K1, K3 ve K4 numaralı porfir örnekleri mikrogranit örneklerine göre LREE, MREE ve HREE bakımından biraz daha zenginleşmişlerdir.

Ayrıca granit porfir örneklerinde belirgin bir negatif Eu anomalisi de izlenmektedir. Bu anomali Eu/Eu* değerlerinden de (0.58-0.59) anlaşılmaktadır. Porfirik granitler dışındaki diğer örneklerde hesaplanan Eu/Eu* değerleri 0.82-1.17 arasında değişmektedir (9 örnek ortalaması: 0.98'dir). Bu ortalama değere göre Karaköy mikrogranitinde (porfirler dışında) negatif Eu anomalisinden söz edilemez.



Şekil 3.33: Karaköy granitinin kondrite normalize edilmiş nadir toprak element dağılımları (Normalleştirme değerleri **Boynton, 1984'den** alınmıştır; simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır)



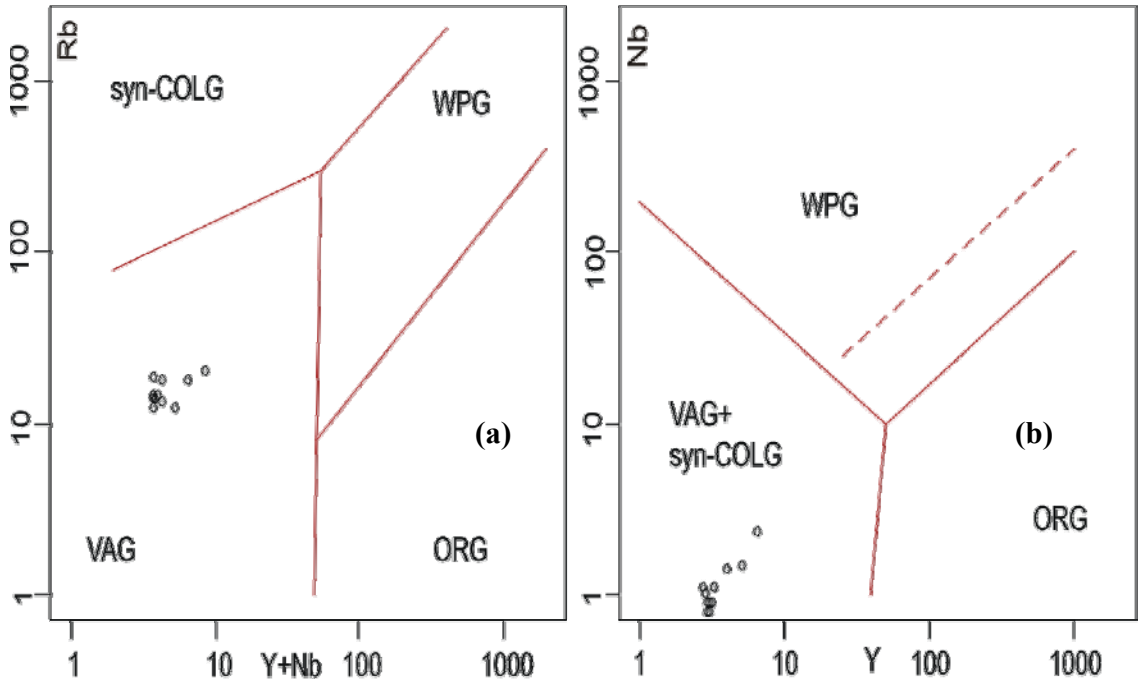
Şekil 3.34: Karaköy granitinin normal mantoya (N-Type MORB) göre normalleştirilmiş örümcek diyagramı (normalleştirme değerleri **Sun ve McDonough, 1989'dan** alınmıştır; simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır)

Örnekler normal manto'ya normalize edilerek çoklu element değişim diyagramına iz düşürüldüğünde (Şekil 3.34) görülen ana özellikler geniş iyon yarıçaplı elementlerde (LILE) (Rb, Ba, Th, U, K, Sr) belirgin bir zenginleşme, Nb ve Ta (şekilde gösterilmemiştir) elementlerinde belirgin bir negatif anomali, kurşundaki çarpıcı pozitif anomali ile titandaki negatif anomalidir. Diyagramın sağ tarafında yer alan nadir toprak elementlerinde de giderek azalan bir patern yine görülen diğer bir özelliktir.

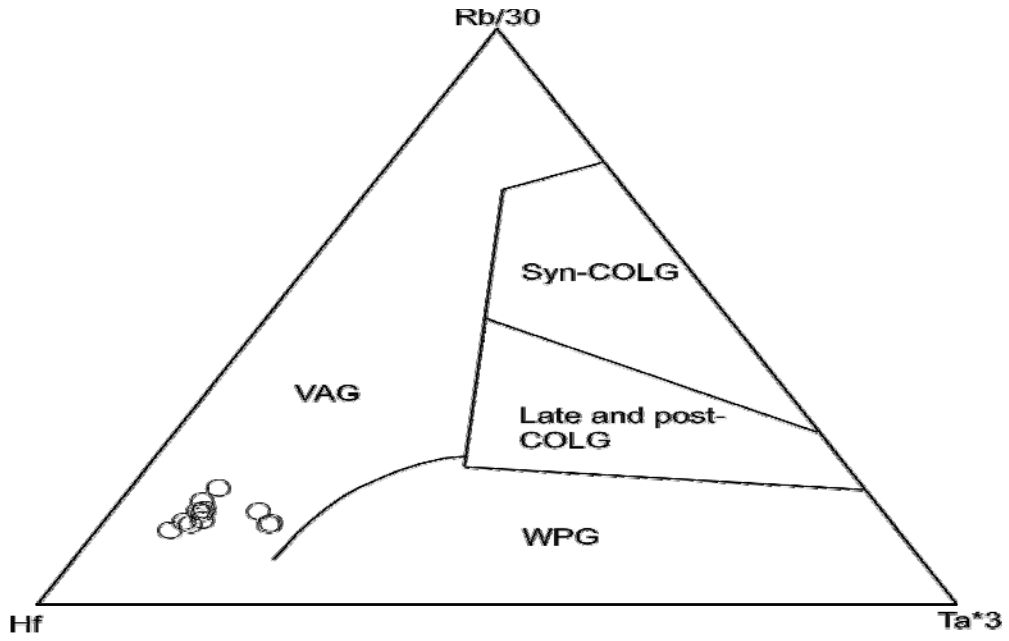
Şekil 3.34'de görülen patern, literatürde dalma-batma olayı ile ilgili magmatik provenslerde tanımlanmıştır ve kabaca ada yayı magmatizması olarak değerlendirilmektedir **(Wood ve diğ., 1979; Pearce, 1983; Arculus and Powel, 1986; McCulloch and Gamble, 1991; Yogodinzki ve diğ., 1993).** Ayrıca, diyagramın sağ tarafında, nadir toprak elementlerinde görülen tüketilme paterni ise magma kaynak alanında granat mineralinin varlığını gösterir. Kurşun (Pb) anomalisi ile örneklerin Pb içerikleri gözetildiğinde (12 örnek ortalaması 24,12) Karaköy mikrograniti Pb değerlerinin üst kabuk değerlerine (17-18 ppm, **Shaw ve diğ., 1967; Rudnick ve Gao, 2004**) yakın olduğu görülür. Buna göre magma gelişiminde kıta kabuğunun etkisi de olmuştur denilebilir.

3.5.2.5 Tektonik Ortam Ayrım Diyagramları

Karaköy graniti örnekleri literatürde kullanılagelen bir dizi tektonik ortam ayrım diyagramlarına uygulanmıştır. Bunlardan, **Pearce ve diğ. (1984)**'nin özellikle granitler için önerdikleri Rb'a karşı Y+Nb ve Nb'a karşı Y diyagramlarında (Şekil 3.35a, b) örneklerin tümü volkanik yay granitleri (VAG) ve VAG ile çarpışma ile yaşıt granitler olarak sınıflandırılmaktadır. Örnekler **Harris ve diğ. (1986)**'nin asidik kayalar için önerdikleri Rb-Hf-Ta üçgen diyagramında sınıflandırıldıklarında yine volkanik yay alanında kümelenirler (Şekil 3.36). Dolayısıyla, tektonik ayrım diyagramlarına göre Karaköy graniti volkanik yay ortamlarında gelişen granitlere benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.35 a- b: Karaköy graniti örneklerinin **Pearce ve diğ. (1984)** tektonik ortam ayrım diyagramlarında sınıflandırılması (Simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır)

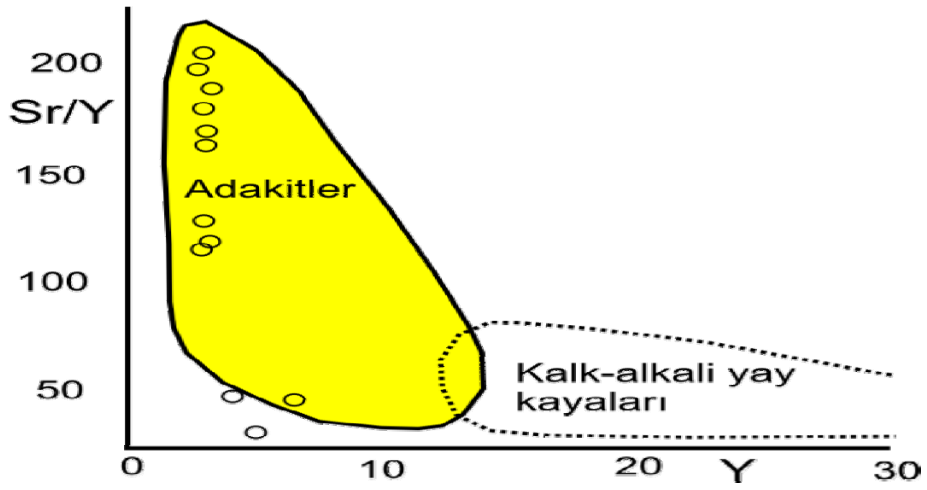


Şekil 3.36: Karaköy granitinin **Harris ve diğ. (1986)** Rb-Hf-Ta üçgen diyagramında sınıflandırılması (Simgeler Şekil 3.28 ile aynıdır)

3.5.2.6 Magma Kaynak Alanı ve Kökeni Üzerine Değerlendirmeler

Karaköy mikrogranitini veren magmanın kaynak alanı ve kökeni üzerine fikir yürütürken Şekil 3.33 ve 3.34 de görülen kondrit normalize ve normal manto normalize diyagramlar ile aşağıdaki paragraflarda verilen şekiller göz önünde bulundurulmuştur. Şekil 3.33 ve 3.34 den görülen ana özellikler, Karaköy mikrogranitinin HREE bakımından tüketilmiş olmalarıdır. Diğer taraftan Pb içeriğindeki pozitif pik ile birlikte yukarıdaki paragraflarda değinilen bazı özelliklerin ışığında magma evriminde kıtasal kabuk katkısının varlığı da açıktır.

Karaköy mikrogranitinde göze çarpan ana özelliklerden birisi, örneklerin Na_2O bakımından zengin oluşları (5.62 – 7.16 %) ve ayrıca iz elementlerden Sr bakımından zengin (146-634 ppm), Y bakımından fakir (2.9 – 6.6 ppm) oluşlarıdır. Ayrıca, düşük Fe/Mg oranları, SiO_2 > %56, Al_2O_3 > %15, yüksek La/Yb, düşük HFSE içeriği ve negatif Eu anomalisi göstermemesi (3 örnek dışında) ile Karaköy mikrograniti "Adakit" benzeri bir magmatik niteliği sergiler. Ancak onlardan MgO miktarının düşük olması (0.10-0.60 %) ile ayrılmaktadır. Adakitik kayaların ilk bakışta tanınmasını sağlayan Sr/Y'a karşı Y diyagramında (Şekil 3.37) çoğunlukla adakit, TTG olarak bilinen Tonalit-Tronjemit-Granit ve az miktarda da ada yayı kayaları alanlarında kümelenir. Örneklerin TTG ile olan benzerlikleri Şekil 3.30'daki **O'Connor (1965)** diyagramından da görülebilmektedir.



Şekil 3.37: Adakit ve tipik kalk-alkali yay kayaları arasındaki sınıflama diyagramında **(Drummond ve Defant, 1990)** Karaköy mikrogranitinin konumu

Karaköy mikrograniti adakit benzeri bir kimya sergilemekte, Na_2O bakımından da zengin bir özelliğe sahiptir. Bu iki özellik, Karaköy mikrogranitinin şu iki kökenden kaynaklanmış olabileceğini düşündürmektedir;

1) Dalmakta olan sıcak ve genç bir okyanus kabuğunun bazaltik kesiminin ergimesi,

2) Bazalt-amfibolit bileşimli alt kıta kabuğunun ergimesi,

3) Sodyumca zengin magma kalınlaşmış ada yayı kabuğundan veya dalma-batma ile bağlantısız, delamine olmuş (ana gövdesinden kopmuş) mafik bileşimli kabuğun ergimesi **(Martin ve diğ., 2005).**

Her iki kaynağın ergimesi ile Karaköy mikrograniti kimyasına benzer magmalar türetilebilir. Özellikle **Altherr ve Siebel (2002), Rapp (1995)** ve **Rapp ve Watson (1995)'**in bildirdikleri gibi yüksek sıcaklıklar altında bazalt-amfibolit bileşimli alt kıta kabuğunun kısmi ergimesi ile yüksek Na içerikli magmalar oluşabilmektedir. Bu özellik Karaköy mikrogranitinde görülmektedir. Ancak diğer taraftan, mikrogranitim muskovit içermesi magma gelişiminde kıta kabuğunun önemli miktarda katkısını, belki de iki farklı magmanın karışması olaylarının (mixing) etkin olmuş olabileceğini düşündürür.

3.5.3 Karaköy Mikrogranitinin Kökeni ve Oluşumu

Karaköy mikrogranitinden elde edilen K-Ar yaşı 125±4,2 MY olup, Söğüt granitinden sonra bölgede granitik kayalardan elde edilen en eski yaştır ve bu bulgu ilk kez bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Bulunan bu yaş aralığı, hata payı da gözetildiğinde, Karaköy mikrogranitinin yaşı Barremiyen-Apsiyen (Erken Kretase) aralığına karşılık gelmektedir. Orta Sakarya için mevcut klasik bilgilere göre, bu zaman aralığı oldukça sakin bir dönem olup, kuzey alanlarda Soğukçam kireçtaşının çökelim dönemi ile çakışır **(Altınlı, 1975; Yılmaz, 1981).** Ancak, güncel araştırmalar Eerken Kretase döneminin Sakarya kıtası için önemli olayların gerçekleştiği bir dönem olduğuna işaret etmektedir. Örneğin, **Okay ve diğ. (1998), Okay ve Kelley (1994)** ve **Haris ve diğ. (1994)** Bursa güneyi ile Eskişehir arasında yapmış oldukları çalışmalarda, 88-108 MY (Ar-Ar) mavişist metamorfizması yaşları veren kayalar bulmuşlardır. Ayrıca, daha güneydeki

Tavşanlı zonunda da 120-65 MY arasında değişen mavişist metamorfizması yaşları elde edilmiştir **(Çoğulu ve Krummenacher, 1967; Kulaksız ve Phillip, 1985).** Bunların yanı sıra izole bir garnet-amfibolit kayasından yapılan yaş tayini de 101±4 MY yaş vermiştir **(Okay ve diğ., 1998).** Bu çalışmalarda elde edilen yaşlardaki saçılmanın aletsel hatalardan veya analiz edilen örneklerin aşırı argon içeriklerinden kaynaklandığı düşünülerek bulunan Erken Kretase yaşlarına itibar edilmemiştir. Karaköy mikrogranitinden bulunan radyometrik yaş da Erken Kretase olup, büyük olasılıkla daha önce elde edilen erken kretase yaşlarının doğru olduğunu kanıtlamaktadır. Bu durumda, Sakarya kıtası güneyinde (Sakarya kıtası ile Tavşanlı zonu arasında) Erken Kretase döneminde mavişist metamorfizması oluşturabilecek bir dalma-batma olayının gerçekleştiği, bazı ofiyolitik kayaların 101±4 MY'da orijial konumundan tektonik yolla ayrılarak kıta üzerine yerleştiği ve bu esnada metamorfizmaya uğradığı yorumu yapılabilir. Yapılan bu yorum doğru ise, buradan hareket ile Karaköy mikrogranitinin orojenik bir olay ile ilgili olarak geliştiği sonucuna varılmaktadır. Bu olayın ne olduğu konusunda maalesef bu çalışmada sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir. Ancak aşağıdaki şu spekülatif yorumlar ortaya atılabilir;

a) Erken kretase döneminde mavişist metamorfizması ile birlikte kıta-kıta çarpışması meydana gelmiş ve kıta kabuğu kökenli granitik ergiyikler oluşmuştur. Karaköy mikrogranitinin açık renkli olması, muskovit içermesi ve diğer bazı petrografik özellikleri itibarıyla mikrogranitin "S" tipi granitlerle benzeşmesi böyle bir oluşumu düşündürmektedir.

b) Jeokimyasal nitelikler bakımından, Karaköy mikrograniti belirgin bir dalma-batma imzası gösteren ve kıta kabuğu ile önemli ölçüde kirletilmiş bir magmadan türemiş görünmektedir. Buna göre birim, erken kretase'de oluşmuş bir yay magmatizmasının ürünü olabilir.

c) Erken kretase'deki dalma-batma olayını takiben çarpışma ve eş zamanlı olarak kısmi delaminasyon olayları gerçekleşmiş ve astenosfer içine gömülen kütledeki mafik bileşimli alt kabuk kayaların

ergimesinden yüksek sodyum içerikli, adakit benzeri magmalar türemiştir.

3.6 Yapısal Jeoloji

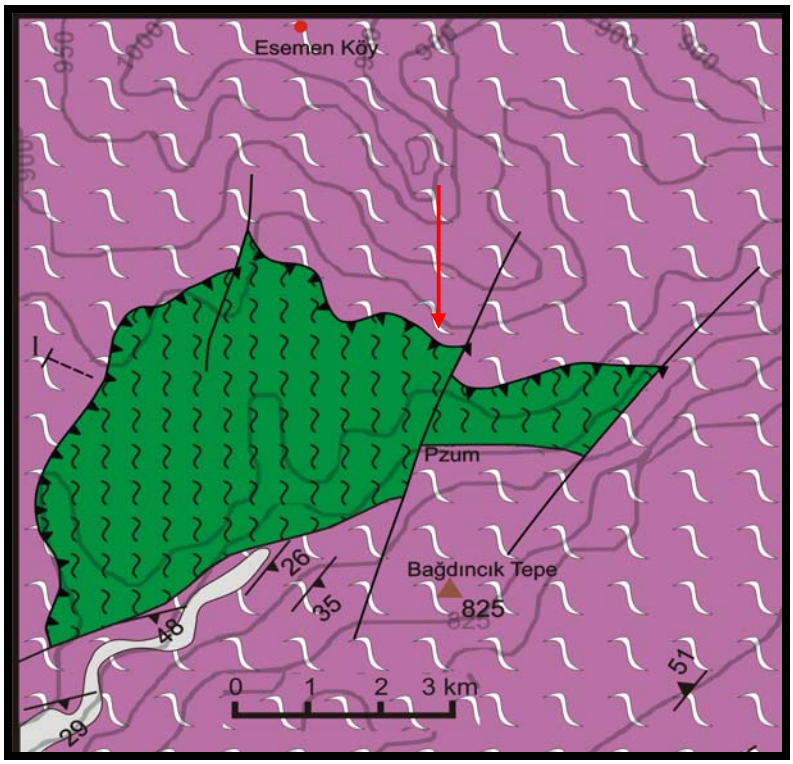
Daha önceki bölümlerde verildiği gibi, inceleme alanı Karaköy kuzeyindeki 75 km^2'lik bir alanı kapsar. Bu sebeple inceleme alanı ile yakın civarında görülen yapısal unsurlar bu başlık altında tanıtılmaktadır.

İnceleme alanı çevresinde belirlenmiş olan yapısal unsurlar şaryajlar, faylar, eklem sistemleri ve diskordanslar olarak sıralanabilir. Bunlardan diskordanslar ilgili birimlerin tanıtıldığı bölümlerde ayrıntılı olarak verildiği için bu bölümde ayrıca tanıtılmamış, diğerleri ise aşağıdaki paragraflarda ayrı ayrı verilmiştir.

3.6.1 Şaryajlar

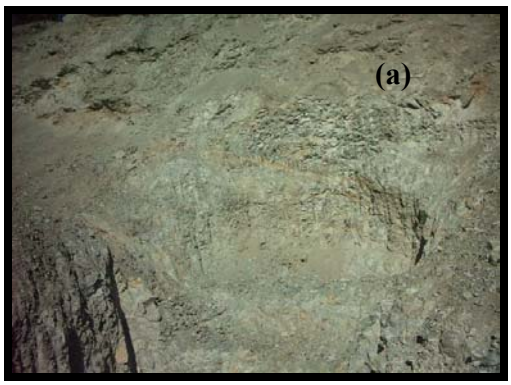
İnceleme alanında gözlenen şaryajlar başlıca metamorfik temel kayalarının içinde metaofiyolitik kayaların sınırında bulunur. En tipik görüldüğü alanlar, inceleme alanının KB kesimlerinde Bağdıncık tepe ile Esemenköy arasında bulunur. Şaryaj metaserpantinitler ile metapelitik kayalar arasında yer alır, serpantinitler kuzey yönünde diğer metamorfik kayaların üzerinde durmaktadır. Şaryaj düzlemi pek açık görülmemekle birlikte yaklaşık 40-45° ile güneye eğimlidir. Şaryajın inceleme alanı içindeki tüm uzanımı 3 km kadardır. Doğu ve güney yönünde iki fay ile kesilerek sonlanmaktadır (Şekil 3.38).

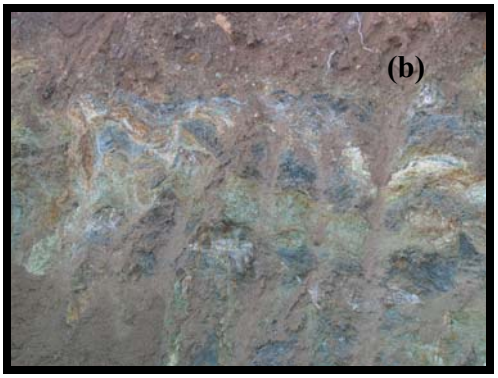
Şaryaj düzleminde küçük ölçekli devrik kıvrımlar (sürüklenme kıvrımları) gelişmiştir. Bu kıvrımların devrilme yönleri kuzeye doğrudur ve hareketin güneyden kuzeye doğru olduğunu gösterir. Ancak, şaryajın B-GB devamında gözlenen kıvrımlarda devrilme yönü batıya doğrudur. Şaryaj düzleminde şiddetli bir ezik zon gelişmiştir. Bu zondaki kayalar ezilmiş ve ufalanmışlardır. Yer yer fay kili gelişimi gözlenir. Ayrıca serpantinitlerde bu zon boyunca talklaşmalar da vardır.

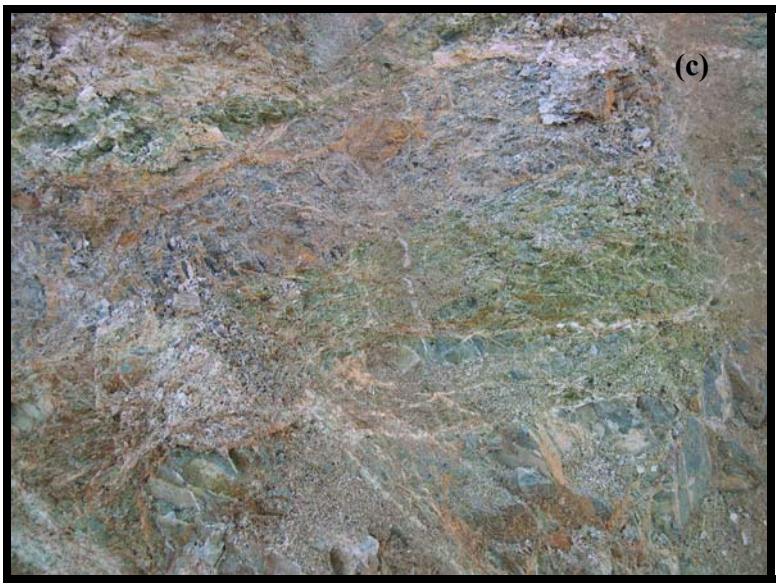


Şekil 3.38: Bağdıncık tepe ile Esemen köy arasındaki şaryaj (ok ile gösterilmiştir). Yeşil renkli birim metaserpantinitler, mor renkli birim ise metamorfik temel kayalarının diğer litolojileridir

Metaserpantinitler ile diğer metamorfik kayalar arasında görülen bu şaryaj eski bir yapıdır. Çünkü, hem serpantinitler hem de diğer kayalar topluca (bir arada) metamorfizmaya uğramışlardır. Metamorfik temel kayalarının metamorfizma yaşı geç triyas olduğuna göre, bu şaryaj için öne sürülebilecek en genç yaş geç triyas olabilir (Şekil 3.39).







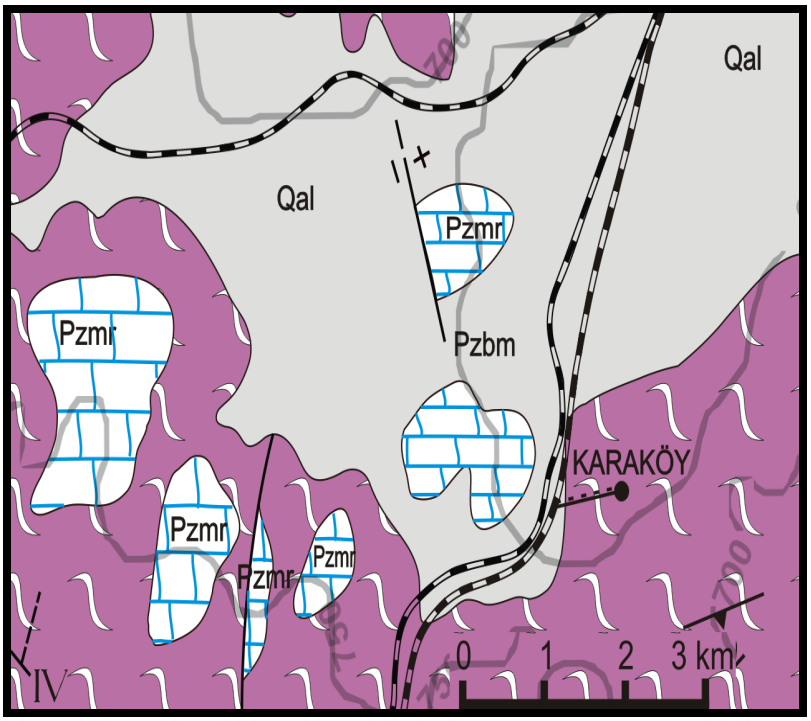
Şekil 3.39: Serpantinitlerde deformasyon sonucu şiddetli ezilme ve makaslanma zonları. Dokanak zonundan genel görünüm (a), metaserpantinitlerde sık aralı kataklastik yapraklanma ve talk (beyaz renkli zonlar) gelişimi (b), metaserpantinitlerde ezilme (c), mekanik ufalanma ve fay breşi gelişimi

3.6.2 Faylar

İnceleme alanı içerisinde yanal yönde devamlı, önemli faylara rastlanmamıştır. Toplam 6 adet fay belirlenmiş olup bunların tümü önemsiz sayılabilecek yapılardır. Bunların yanısıra, Karaköy mikrogranitini etkilemiş olan ve ölçek itibarıyla 1:25.000'lik haritaya konulamayan bazı faylar da belirlenmiştir. Bunlar ayrıca tanıtılmışlardır.

Yukarıda bahsedilen 7 fayın 4 tanesi, yukarıdaki paragraflarda tanıtılmış olan şaryajı keser konumdadır. Bunların bağıl yaş ilişkileri Şekil 3.38'den kolaylıkla görülebilmektedir. Hepsi şaryajdan sonra oluşmuşlardır. Faylardan birisi yaklaşık D-B (BGB-DKD) gidişli, toplam 3 km uzanımıdır ve metaserpantinitlerin güney dokanağını oluşturmaktadır (Şekil 3.38). Metaserpantinitleri düşürmüş, metapelitik metamorfik kayaları da yükseltmiştir. Buna göre fayın düşey atımlı olduğu söylenebilir. Metaserpantinitleri etkilemiş olan diğer 3 fay K-G'e yakın (GGB-KKD) gidişlidir (Şekil 3.38). Hepsi şaryajı kesmektedir. Ayrıca iki tanesi metaserpantinitlerin güney dokanağını oluşturan fayı da kesmektedir. Buna göre, hemen hemen K-G gidişli olan fayların diğerlerine göre bağıl olarak daha genç oldukları söylenebilir. Ancak fayların

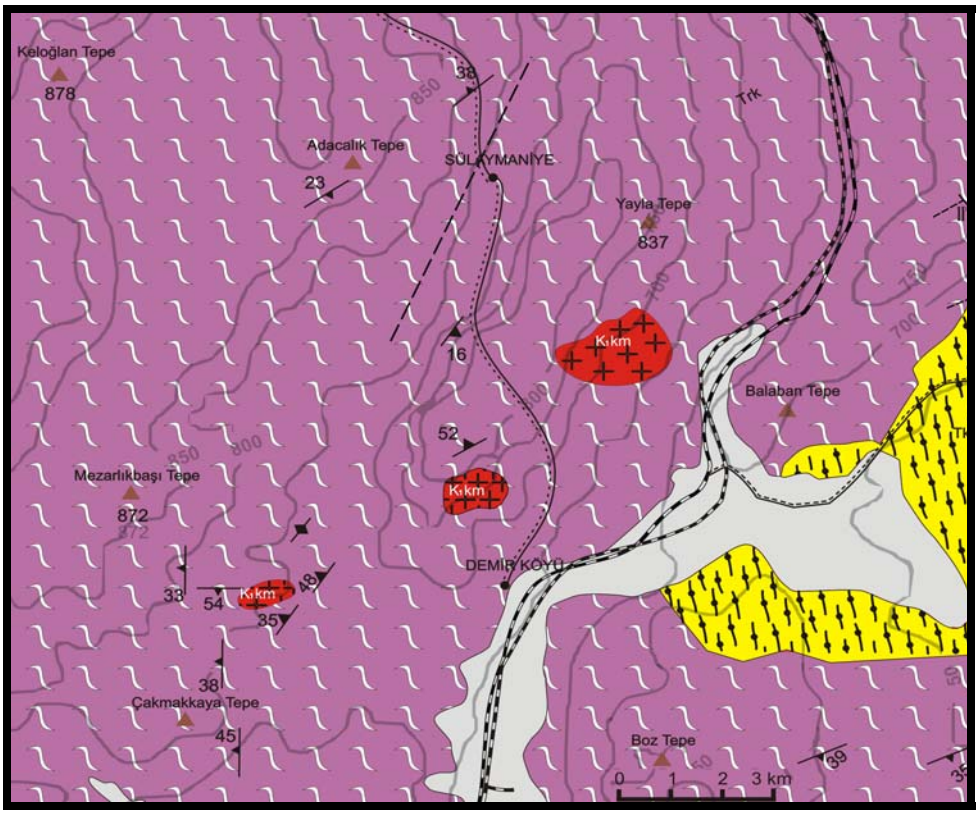
mutlak yaşları hakkında herhangi bir veri elde edilememiştir. Diğer iki fay Karaköy batı ve kuzeyinde, mermerlerin dokanaklarında gözlenir (Şekil 3.40).



Şekil 3.40: Karaköy yakın dolaylarındaki faylar ve haritadaki konumları. Pzmr: Mermer, Qal: Alüvyon, diğer mor renkli alanlar da metamorfik temel kayalarıdır

Şekil 3.40'da görülen her iki fay da mermerlerin dokanakları boyunca gelişmişlerdir. Faylardan daha güneyde olanı mermerleri diğer metamorfik kayalara göre yükseltmiştir ve kuzey ucunda alüvyon ile örtülmektedir. Diğer fay ise mermerin batı sınırındaki dik şevin önünde yer alır. Haritada alüvyonu kesermiş gibi bir izlenim verse de onunla örtülü olduğuna ilişkin saha verileri vardır.

İnceleme alanının ortalarında, Süleymaniye köyü civarında gösterilen olası fay (Şekil 3.41) tamamen morfolojik verilere göre çizilmiştir. Burada, köyün hemen KB'sında GB-KD uzanımlı çizgisel sırt ve sırtın önündeki dik şev fayın belirteçleridir. Jeolojik olarak verileri görülmeyen bu fay 3 km uzunluğundadır ve olasılıkla düşey atımlıdır. Fayın KB'daki bloku yükselmiş, GD'daki bloku da düşmüştür. Fay tamamıyla metamorfik kayalar içerisinde kalmaktadır.

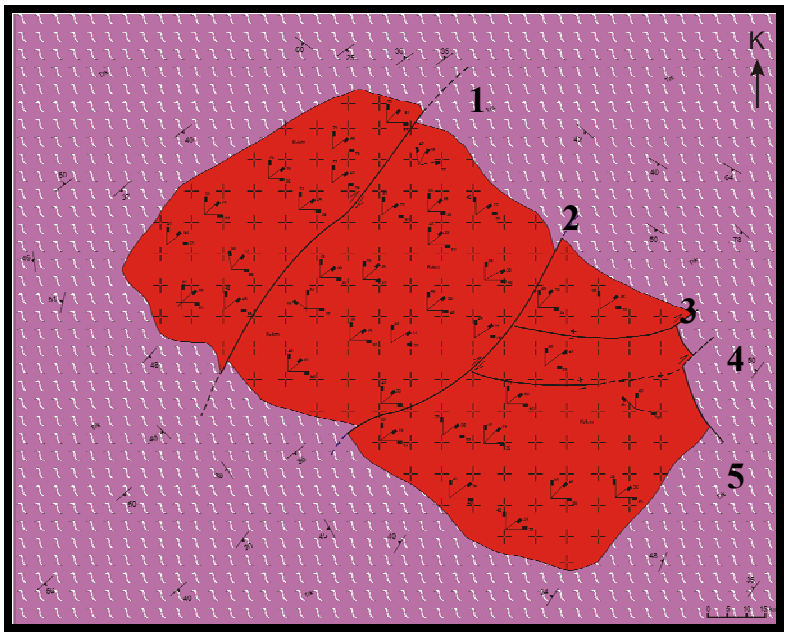


Şekil 3.41: Süleymaniye köyü ve dolayının jeoloji haritası. Mor renkler: Metamorfik temel kayaları, kırmızı: Karaköy mikrograniti, sarı: Kurtköyü formasyonu, gri: Alüvyon

Şekil 3.41'de Karaköy mikrograniti ve KD devamındaki diğer iki granitik kütlenin harita üzerindeki konumları ilginçtir. Her üç granitik gövde GB-KD uzanımlı bir hat üzerinde dizilmiş gibidir. Bu durum, bu üç gövdenin GB-KD uzanımlı eski bir kırık zonu içerisine yerleşmiş olduğunu düşündürür. Ancak bu görüşü destekler mahiyette herhangi bir veri elde edilememiştir.

3.6.2.1 Karaköy Mikrogranitini Etkilemiş Olan Faylar

Karaköy mikrogranitini etkilemiş olan faylar Şekil 3.42'de görülen ayrıntılı jeoloji haritasında gösterilmiştir.



Şekil 3.42: Karaköy mikrogranitini kesen fay sistemleri (Kırmızı renkli kesim mikrogranit, mor renkli alanlar da metamorfik yöre kayalarıdır)

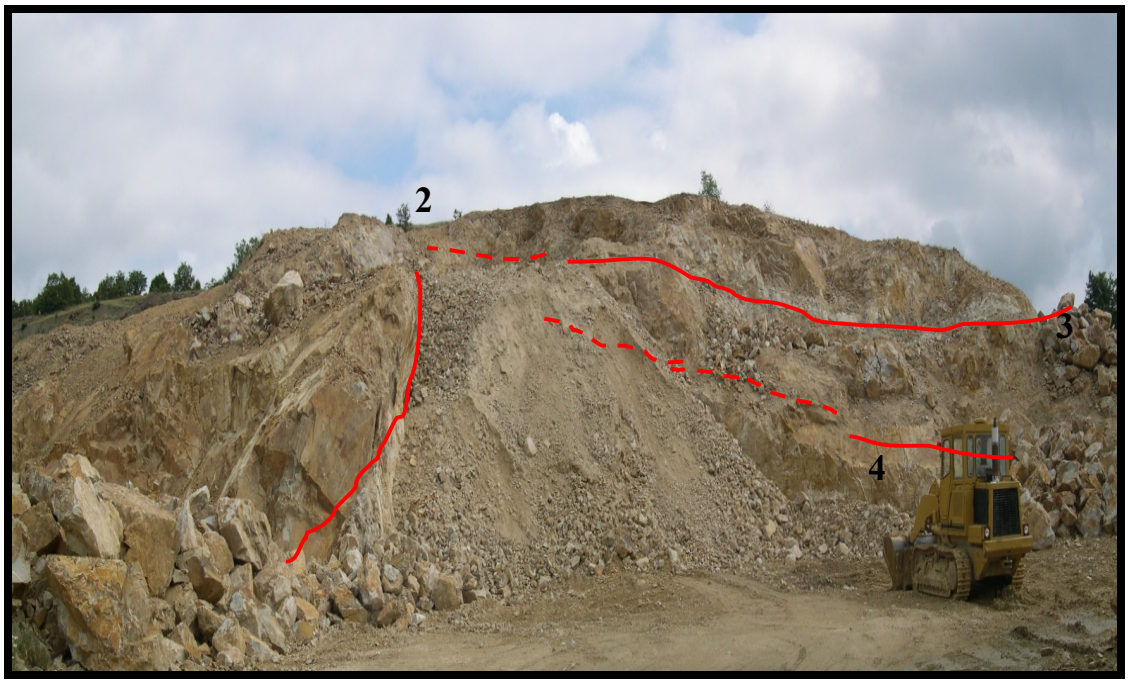
Şekil 3.42'den de görüldüğü üzere graniti etkilemiş olan beş adet fay vardır. Bunlar şekil üzerinde 1'den 5'e kadar numaralarla gösterilmiştir. Bu faylardan 1 ve 2 KD-GB uzanımlı oblik faylardır. Her iki fayın da uzanımı 50-60 metre kadardır. Benzer özelliklere sahip olduklarından bir arada tanıtılmışlardır. 1 ve 2 fayı granit mostrası içinde öncelikle dik şevler ile kendini belli etmektedir (Şekil 3.43, 3.44). Bunun yanı sıra, fay zonlarında mat beyaz renkli fay kili gelişimleri, fay aynalarındaki fay çizikleri bu faylar için belirgindir (Şekil 3.45, 3.46). Gözlenen az sayıdaki fay çiziklerine göre bu iki fayın oblik atımlı oldukları, düşey atım bileşenleri yanı sıra bir miktar da sağ yanal atım bileşenine sahip oldukları belirlenmiştir. Atım miktarı konusunda sağlıklı bilgiler elde edilememiştir. Fay düzlemleri K35-40D doğrultuludur. Eğim yönleri ve dereceleri, 1 için 75 KB ve 2 için de 68 KB'dır.

Karaköy mikrogranitini etkilemiş olan 3 ve 4 numaralı faylar D-B gidişlidirler. Fay düzlemleri pek açık ve net değildir. Görülebildiği kadarıyla düşey konumludurlar. Her iki fay da batı uçlarında 2 numaralı fay ile kesilir sonlanır. Doğuda ise granitin doğu kenarını belirleyen 5 no'lu fayı keserek metamorfik yöre kayaları içine uzanırlar ve onların içinde sonlanırlar (Şekil 3.42). 3 ve 4 numaralı faylar birbirlerine paralel konumlu olup, her ikisi de beyaz renkli fay kili zonları ile tanınmaktadır. Fay kilinin

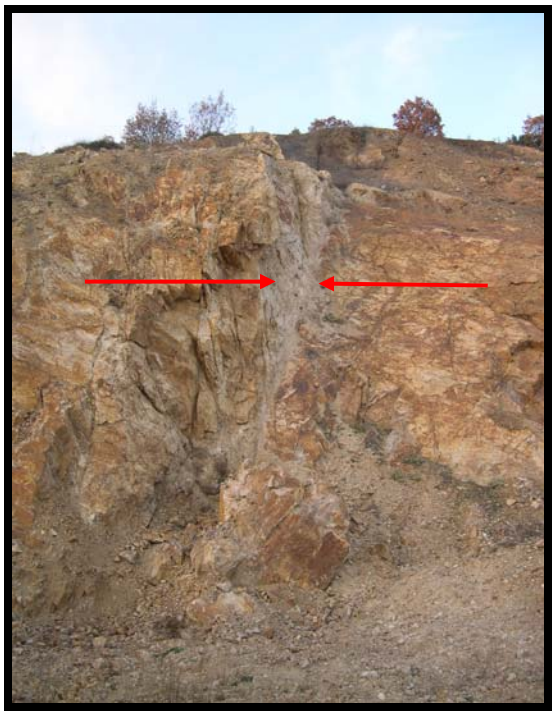
bazı yüzeylerinde kötü olarak nitelendirilebilecek çizik ve kertikler bulunur. Bunlara göre, bu iki fayın (1 ve 2 fayları ile benzer şekilde) oblik atımlı oldukları, yani hem düşey hem de yanal (sağ yönlü) atım bileşenlerine sahip oldukları anlaşılmıştır. Yanal atım miktarları 30-50 cm mertebesindedir.



Şekil 3.43: Karaköy mikrograniti batı kesiminde "1" no'lu fayın uzaktan görünümü



Şekil 3.44: Karaköy mikrograniti orta-doğu kesimindeki 2, 3 ve 4 numaralı fayların mostra görünümleri





Şekil 3.45 ve 3.46: "1" no'lu fay boyunca beyaz renkli altere, fay kili zonunun görünümü (solda). "2" no'lu fay boyunca kalınlığı yer yer 35 cm'yi bulan fay kili ve fay breşi zonu (sağda) (her iki oluşum kırmızı oklarla gösterilmiştir)



Şekil 3.47: "2" no'lu fay aynasında gözlenen fay çizikleri (çizik yönü kırmızı çizgi ile gösterilmiştir)

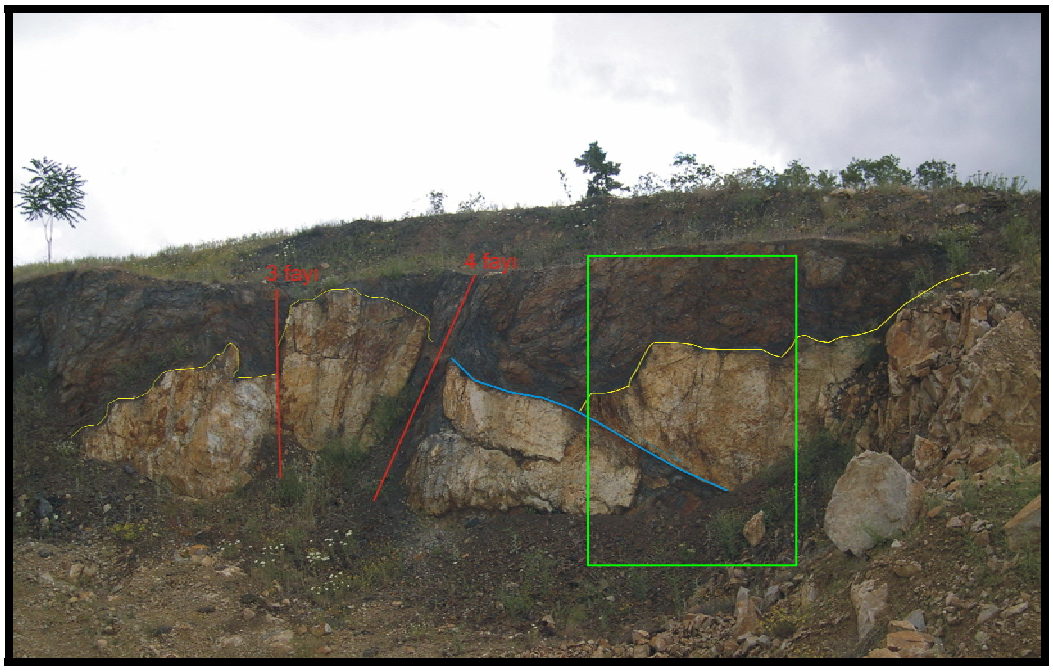
Karaköy mikrogranitinin doğu sınırı fay denetiminde şekillenmiştir. Şekil 3.42'de verilen haritadan da görüldüğü üzere, sınır "5" olarak numaralandırılan fay ile temsil olunur ve bu fay 3 ve 4 fayları ile kesilerek ötelenir. Fay zonunda granitte, dar bir zonda

mükemmel gelişmiş kırılma klivajları (kataklastik yapraklanma) gelişmiştir (Şekil 3.48). Buna göre 5 numaralı fayın ileri derecede deformasyon geliştirmiş bir fay niteliğinde olduğu, olasılıkla granitin yerleşimi döneminde gelişmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.48: "5" no'lu fay boyunca Karaköy mikrogranitinde gelişmiş olan kataklastik yapraklanma (kalem kataklastik yapraklanma yönünü göstermektedir)

Karaköy mikrogranitinin doğu kenarında belirlenen yapılar, özellikle farklı nitelikli ve yönelimli faylar granitin kompleks bir jeolojik geçmişe sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmanın konusu dışında olması sebebiyle mikrogranit üzerinde ayrıntılı bir yapısal inceleme gerçekleştirilmemiştir. Ancak, mikrogranitin doğu kenarında yapılan saha gözlemleri ışığında (Şekil 3.49'da gösterilen kesimde) granitin yerleşmesinin ardından, bir dönemde gerilmeli bir tektonizmaya uğramış olduğunu ve bu tektonik rejim altında düşük açılı normal faylar ile kesildiği (Şekil 3.49'da mavi renkli çizgi ile belirtilmiştir), daha sonra tekrar faylandığı (5 no'lu fay ile), en son evrede de 3 ve 4 no'lu faylar ile kesilmiş olduğu söylenebilir.



Şekil 3.49: Karaköy mikrogranitinin doğu kenarında sergilediği yapısal unsurlar. Sarı renkli çizgi mikrogranitin ilksel intrüzif dokanağıdır. Mavi çizgi, granitin yerleşmesi ardından etkisi altında kaldığı gerilmeli tektonik rejim altında gelişen ve graniti kesen düşük açılı normal fay (Şekil 3.50), kırmızı çizgiler, 3 ve 4 no'lu faylardır. "5" no'lu fay fotoğrafta görülen ve kağıt düzlemine paralel duran dik şevdir



Şekil 3.50: Şekil 3.49'daki yeşil dikdörtgen ile işaretli alanın ayrıntılı görünümü

3.7 Mikrogranitin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

İnceleme alanının farklı yerlerinden alınan numuneler üzerinde fiziksel ve mekaniksel deneyler yapılmıştır. Saha gözlem sonuçlarından hareketle araziden dayanım ve fiziksel deneyler için temsili örnekler alınmıştır. Numuneler 7x7x7cm ebadından küp olarak TS 699 standartlarına uygun şekilde hazırlanmıştır.

TS 699 standartlarına uygun olarak hazırlanan deney numunelerinde birim hacim ağırlık tayini, su emme, porozite, özgül ağırlık, tek eksenli basınç deneyi, çekme deneyi, elastisite modülü, darbeli aşınma (Los Angeles) direnci deneyi ve sürtünmeli aşınma direnci deneyleri yapılmıştır.

3.7.1 Fiziksel deneyler

Mikrogranit örneklerinin birim hacim ağırlık, su emme porozite ve özgül ağırlık gibi bazı fiziksel özellikleri laboratuar koşullarında belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6: Mikrogranitin birim hacim ağırlığı, su emme ve porozite deney sonuçları

Örnek No	**Kuru Birim Hacim Ağırlığı (g/cm^3)**		**Suya Doygun Birim Hacim Ağırlığı (g/cm^3)**		**Su Emme (%)**				**Porozite (%)**	
					Ağırlıkça		**Hacimce**			
	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama
1	2.64		2.65		0.30		0.79		0.79	
2	2.64		2.65		0.32		0.85		0.85	
3	2.64	**2.64**	2.65	**2.65**	0.39	**0.33**	1.01	**0.86**	1.01	**0.86**
4	2.64		2.65		0.32		0.83		0.83	
5	2.64		2.65		0.31		0.81		0.81	

Tablo 3.6 incelendiğinde mikrogranitin kuru birim hacim ağırlığının 2.64 g/cm^3, suya doygun birim hacim ağırlığının 2.65 g/cm^3, ağırlıkça su emmenin % 0.33, hacimce su emmenin % 0.86 ve porozitenin % 0.86 olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular mikrogranitin ayrışma evresini geçirmediğini ve sağlam kaya özelliklerini koruduğunu göstermektedir.

Karaköy mikrogranit örneklerinden saptanan özgül ağırlık değerleri Tablo 3.7'de gösterilmiştir. Tüm numunelerin özgül ağırlık değerleri 2.69 g/cm^3 bulunmuştur.

Tablo 3.7: Mikrogranit örneklerinin özgül ağırlık değerleri

Örnek No	**Özgül Ağırlık (g/cm^3)**	
	Örnek	Ortalama
1	2.69	**2.69**
2	2.69	
3	2.69	

3.7.2 Mekanik deneyler

Mikrogranit örnekleri üzerinde tek eksenli basınç, çekme, elastisite modülü, darbeli aşınma ve sürtünmeli aşınma deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.8, 3.9 ve 3.10'da gösterilmiştir.

Laboratuar sonuçlarına göre mikrogranitin tek eksenli basınç dayanımı 1551 kg/cm^2, çekme dayanımı 179 kg/cm^2 ve elastisite modülü 177000 kg/cm^2 dolayındadır. Bu dayanım değerlerine göre araştırmaya konu olan mikrogranit örneklerinden Deer ve Miller, 1966'ya göre yüksek dirençli kaya sınıfı grubuna girmektedir. Öte yandan Şekil 3.51 a, b, ve c'deki yükleme deformasyon grafiklerinden de açıkça görüldüğü gibi mikrogranit tek eksenli basınç zorlanması karşısında gevrek kaya davranışı göstermekte ve yenilme elastik sınırda gerçekleşmektedir.

Tablo 3.8: Mikrogranit örneklerinin tek eksenli basınç deneyi, çekme deneyi ve elastisite modülü tayini

Örnek No	**Tek Eksenli Basınç Dayanımı (kg/cm^2)**		**Çekme Dayanımı (kg/cm^2)**		**Elastisite Modülü (kg/cm^2)**	
	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama
1	1597	**1551**	176	**179**	171000	**177000**
2	1651		193		167000	
3	1440		168		193000	

Mikrogranit örnekleri üzerinde son olarak darbeli aşınma (Los Angles) direnci deneyi ve sürtünmeli aşınma (Böhme) direnci deneyi uygulanmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da gösterilmiştir. Gerek darbeli aşınma deneyi ve gerekse sürtünmeli

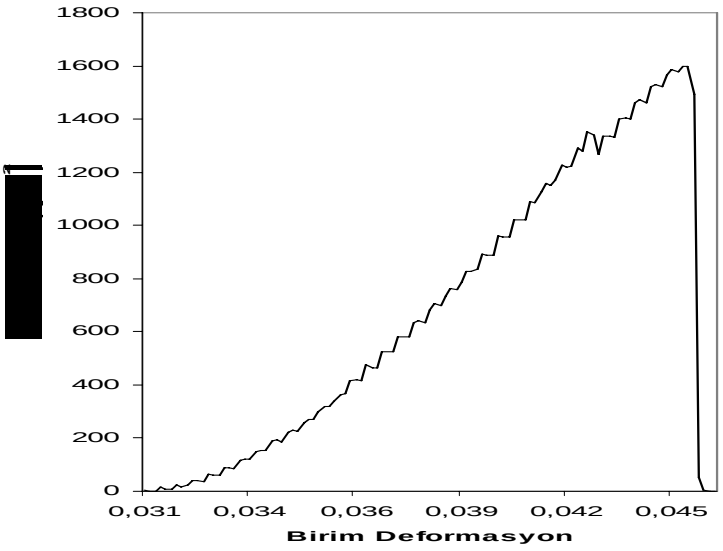
aşınma deneylerinin sonuçları mikrograniti aşınmaya ve öğütülmeye karşı çok dirençli olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.9: Mikrogranit örneklerinin darbeli aşınma (Los Angles) direnci deneyi sonuçları

Örnek No	**Darbeli Aşınma Değeri (%)**					
	100 Devir		**500 Devir**		**1000 Devir**	
	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama	Örnek	Ortalama
1	5.28		11.46		13.34	
2	6.74	**6.54**	13.27	**12.89**	14.05	**14.09**
3	7.61		13.94		14.87	

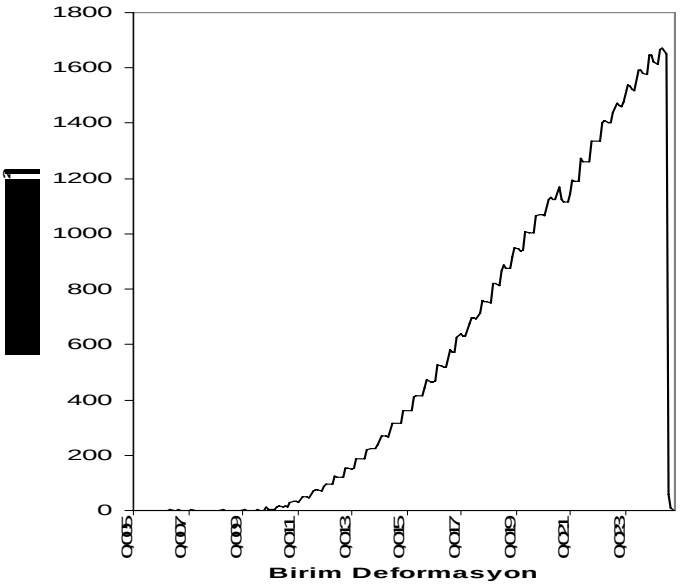
Tablo 3.10: Mikrogranit örneklerinin sürtünmeli aşınma (Böhme) direnci deneyi sonuçları.

Örnek No	**Sürtünmeli Aşınma Değeri ($cm^3/50cm^2$)**	
	Örnek	Ortalama
1	6.41	
2	5.84	**6.56**
3	7.43	



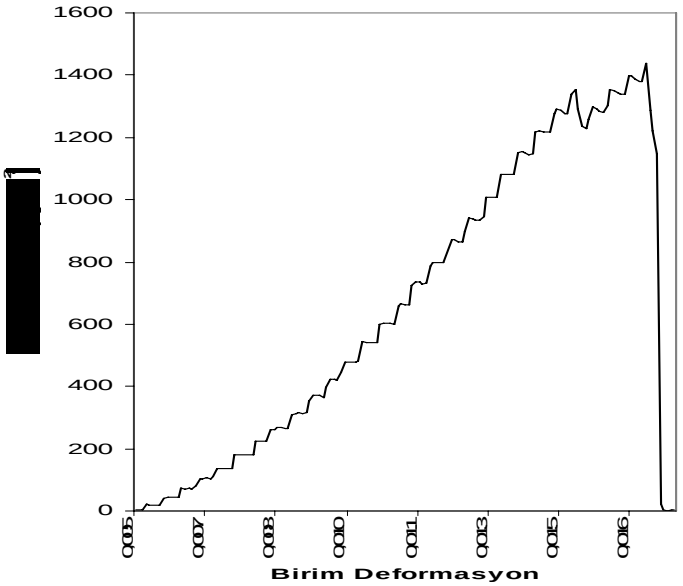
(a)

Basınç Direnci = 1597 kg/cm^2
E Modülü = 171000 kg/cm^2



(b)

Basınç Direnci = 1651 kg/cm^2
E Modülü = 167000 kg/cm^2



(c)

Basınç Direnci = 1440 kg/cm^2
E Modülü = 193000 kg/cm^2

Şekil 3.51. a, b, c: Karaköy mikrogranit örneklerinin yükleme deformasyon grafikleri

4 MİKROGRANİT KATKILI SERAMİK KARIŞIMININ HAZIRLANMASI VE İZLENEN YÖNTEM

Bu araştırmada kullanılan hammaddeler Söğüt bölgesindeki Tozman pegmatit ocağı, İstanbul – Şile bölgesi kili, Aydın-Çine bölgesi albiti ve Bilecik-Karaköy bölgesi mikrogranitinden oluşmaktadır. Hammaddelerin hepsi işletme şartlarında kullanılan hammaddelerdir.

İşletme şartlarında sırlı granit üretiminde kullanılan çamur reçetelerinin hammadde özellikleri araştırılmıştır. Kimyasal ve rasyonel analizleri çıkartılmıştır (Tablo 4.1, 4.2).

Hammadde stoklarından dörtleme ve harmanlama metodu ile alınan 10'ar kilogram hammadde laboratuar tipi kırıcıdan geçirilmiştir. Kırılan hammaddeler karıştırılarak her birinin homojenleştirilmesi sağlanmıştır. Her bir hammadde laboratuar tipi jet değirmenlerde sulu öğütme yapılarak öğütülmüş, çalışmanın konusunu oluşturan Karaköy mikrograniti aynı zamanda farklı öğütme zamanlarında laboratuar tipi atritör değirmende öğütülmüştür. Elde edilen çamurlar Nüve marka FN 500 model laboratuar etüvünde kurutulmuştur. Karaköy mikrogranitine ait atritör tipi değirmende 15, 30, 60, 120, 180, 240 ve 270 dakika sürelerde öğütülmüş tüm çamur numunelerinin kurutulmuş tozlarına ait BET ölçümleri yapılmıştır. Kurutulan çamurlara % 5-6 oranında su ilave edilerek rutubetlendirilmiştir. Rutubetlendirilen her bir malzeme Gabrielle marka laboratuar tipi preste 180 kg/cm^2 basınçta 110 x 50 x 6 mm ebatlarında şekillendirilmiştir.

Elde edilen test numuneleri Siti marka sırlı granit işletme fırınında, 1200ºC-49 dakika pişme rejimlerinde pişirilmişlerdir. Test numunelerinin pişme sonrası % çekme, % su emme, % kızdırma kaybı ve renk değerleri ölçülerek sonuçlar irdelenmiştir (Tablo 4.3).

Standart sırlı granit bünye reçetesi ile mukayeseli olarak, standart bünye reçetesindeki albit yerine % 30 oranında Karaköy mikrograniti kullanılarak alternatif bünye reçetesi geliştirilmiştir. Aynı zamanda laboratuar tipi atritör değirmende 270

dakika öğütülmüş Karaköy mikrograniti bünye reçetesine % 8, % 12, % 16 ve % 20 oranlarında ilave edilerek 4 farklı bünye reçetesi geliştirilmiştir. (Çizelge 4.4). Hazırlanan reçetelerde sırlı granit çamurlarının elek bakiyesi 45 μ üzeri % 2,0-2,4 olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlardan yukarıda bahsedilen koşullarda test numuneleri şekillendirilmiştir. Test numuneleri işletme şartlarında Siti marka sırlı granit fırınında 1200ºC-49 dakikada pişirilmişlerdir.

Elde edilen test numunelerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar; % çekme, % su emme, kuru mukavemet (N/mm^2), pişmiş mukavemet (N/mm^2) ve renk L, a, b değerleri standart sırlı granit bünye reçetesi ile mukayese edilmişlerdir. Bulk yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre yapılan testler sonucunda elde edilmişlerdir.

Hazırlanan tüm bünye reçetelerinin standart sırlı granit bünye ile mukayeseli teorik kimyasal ve rasyonel analiz hesaplamaları yapılmış, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Laboratuar tipi jet değirmende 30 dakika sürede öğütülmüş ve atritör değirmende 15, 30, 60, 120, 180, 240 ve 270 dakika sürelerde öğütülmüş, Karaköy mikrogranitine ait tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer cihazı ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan Karaköy mikrogranitinin kendi hali ve atritör değirmende farklı sürelerde öğütülmüş ve sırlı granit fırınında pişmiş hallerinin ana kristal fazları XRD (Rigaku, Rint 2000, Japan) cihazı ile belirlenmiştir. Belirlenen ana fazlar DTA-TG-DTG (Netzsch STA 409 PC/PG) analizleri ile desteklenmiştir.

Sırlı granit standart bünye reçetesindeki albit yerine % 30 oranında Karaköy mikrograniti ilave edilmiş bünye reçetesinin ve Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 270 dakika öğütülerek % 8, % 12, % 16 ve % 20 oranlarında sırlı granit reçetesine ilave edilerek hazırlanmış farklı bünye reçetelerine ait faz analizleri XRD yöntemiyle belirlenmiştir.

Farklı sürelerde öğütülerek pişirilmiş mikrogranitlerin ve geliştirilen tüm bünyelerin parlatılmış ve dağlanmış yüzeyleri altın – paladyum alaşımı ile kaplanarak geri saçılımlı ve ikincil elektron görüntüleme modelleriyle taramalı elektron mikroskobu (SEM Zeiss Supratm 50 VP) kullanılarak incelenmiştir. Dağlama işlemi test numunelerini % 5'lik hidroflorik asit (HF) içerisine oda sıcaklığında 30 saniye daldırarak yapılmıştır.

Bünyelerin sinterleme eğrileri optik non-contact dilatometre (MISURA, Expert System Solutions, Italy) ile, lineer termal genleşme analizleri ise tamamen bilgisayar kontrollü Linseis marka dilatometre cihazı ile yapılmıştır. Hazırlanan bünye reçetelerine ait ana fazlar DTA-TG-DTG (Netzsch STA 409 PC/PG) analizleri ile desteklenmiştir.

Tablo 4.1: Hammaddelerin kimyasal analizleri*

	OKSİT KOMPOSİZYONU (%)									
HAMMADDE ADI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	K.K	TOPLAM
TOZMAN PEGMATİT	74,67	15,23	0,53	0,04	0,48	0,25	4,75	3,35	0,70	100
ALBİT	69,52	18,68	0,13	0,34	0,71	0,13	9,85	0,39	0,25	100
PLASTİK KİL	56,70	26,70	2,39	1,50	0,35	0,63	0,52	1,96	9,25	100
KARAKÖY MİKRO GRANİT	72,50	15,95	0,88	0,04	0,68	0,35	6,98	1,37	1,25	100

* Kimyasal Analizler Matel A.Ş.'de XRF cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 4.2: Hammaddelerin rasyonel analizleri

	RASYONEL ANALİZ (%)			
HAMMADDE ADI	KİL MİNERALİ	SERBEST KUVARS	NA. FELDSPAT	K. FELDSPAT
TOZMAN PEGMATİT	9,56	29,81	40,15	19,81
ALBİT	5,19	8,42	83,25	2,31
PLASTİK KİL	60,1	18,32	4,36	11,61
KARAKÖY MİKRO GRANİT	7,75	23,61	58,88	7,58

Tablo 4.3: Hammaddelerin fiziksel ve pişme özellikleri*

HAMMADDE ADI	FİZİKSEL ÖZELLİKLER				PİŞME ÖZELLİKLERİ					
	LT.AĞ.(gr/lt)	VİS.(sn)	ELEK BAK.(% 63µ üzeri)	KURU MUK.(kg/cm^2)	ÇEKME(%)	SU EMME (%)	KIZD.KAYBI(%)	L	a	b
TOZMAN PEGMATİT	1510	11	4,10	1,4	2,5	8,0	1,50	75,00	3,46	8,0
ALBİT	1512	10	4,05	2,2	2,0	11,2	1,36	83,83	1,05	11,0
PLASTİK KİL	1515	12	0,50	4,5	7,6	2,5	8,30	75,74	2,00	19,08
KARAKÖY MİKROGRANİT	1520	12	4,00	3,2	4,0	4,5	2,50	61,00	6,84	11,5

- Hammaddelerin fiziksel ve pişme özellikleri Termal Seramik A.Ş. laboratuarlarında yaptırılmıştır.

Tablo 4.4: Standart ve mikrogranit ilaveli bünye reçeteleri

HAMMADDE ADI	SGR STD.	SGR D001	SGR D002	SGR D003	SGR D004	SGR D005
ALBİT	30	-	-	-	-	-
PEGMATİT A	28	28	50	46	42	38
KİL A	42	42	42	42	42	42
MİKROGRANİT	-	30	-	-	-	-
MİKROGRANİT (270 dakika öğütülmüş)	-	-	8	12	16	20

Tablo 4.5: Bünyelerin kimyasal analiz karşılaştırmaları

REÇETE ADI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	K.K	TOPLAM
SGR STD.	65,58	21,08	1,19	0,74	0,49	0,37	4,51	1,88	4,16	100
SGR D001	66,47	20,26	1,42	0,65	0,49	0,44	3,65	2,17	4,46	100
SGR D002	66,69	20,19	1,38	0,65	0,47	0,43	3,42	2,37	4,40	100
SGR D003	66,86	20,13	1,35	0,65	0,45	0,42	3,25	2,53	4,36	100
SGR D004	66,90	20,12	1,35	0,65	0,45	0,42	3,20	2,57	4,35	100
SGR D005	66,95	20,10	1,34	0,65	0,44	0,42	3,16	2,61	4,33	100

Tablo 4.6: Bünyelerin rasyonel analiz karşılaştırmaları

REÇETE ADI	Kil MİN.	S. KUVARS	NA-FELD.	K-FELD.
SGR STD.	29,41	18,53	38,10	11,11
SGR D001	30,12	22,97	30,82	12,85
SGR D002	30,32	23,63	28,93	14,02
SGR D003	30,48	24,16	27,43	14,96
SGR D004	30,52	24,29	27,05	15,19
SGR D005	30,56	24,42	26,67	15,42

5 SONUÇLAR

5.1 Karaköy Mikrogranit Hammaddesine Ait Test Sonuçları

5.1.1 Karaköy Mikrogranitinin Fiziksel, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Porselen sırlı karo üretiminde kullanılması düşünülen Karaköy mikrogranitinin kimyasal ve rasyonel analizi Tablo 5.1ve 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Karaköy mikrogranitinin kimyasal analizi

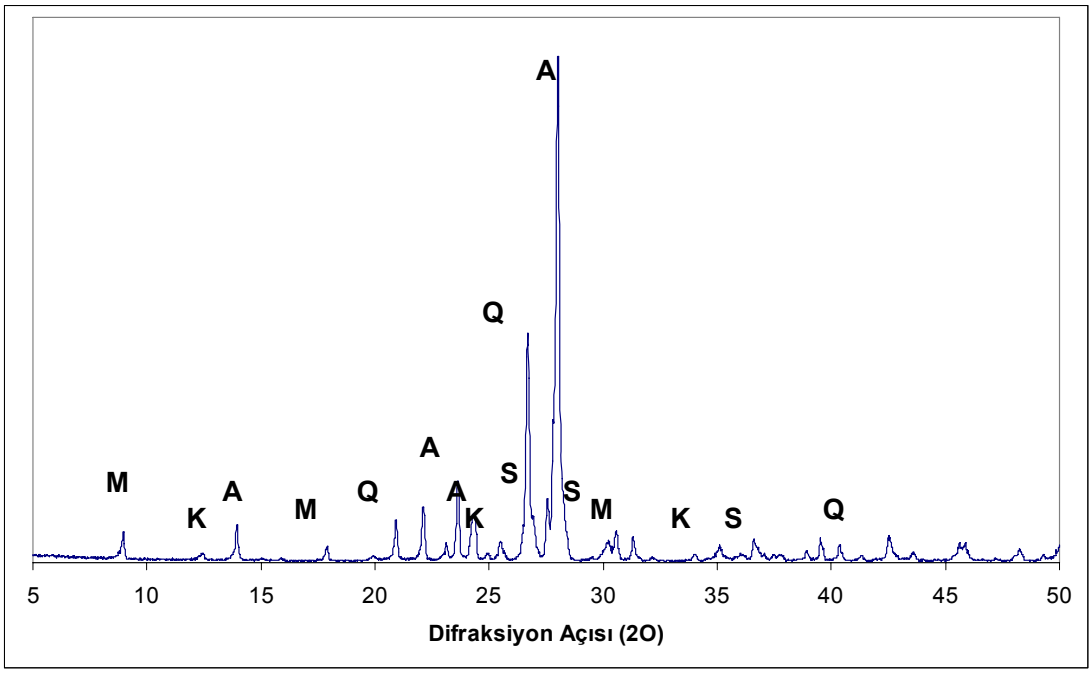
	OKSİT KOMPOSİZYONU (%)									
HAMMADDE ADI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	K.K	TOPLAM
KARAKÖY MİKROGRANİT	72,50	15,95	0,88	0,04	0,68	0,35	6,98	1,37	1,25	100

Tablo 5.2: Karaköy mikrogranitinin rasyonel analizi

	RASYONEL ANALİZ (%)			
HAMMADDE ADI	KİL MİNERALİ	SERBEST KUVARS	NA.FELDSPAT	K.FELDSPAT
KARAKÖY MİKROGRANİT	7,75	23,61	58,88	7,58

Mikrogranitin kimyasal analizi incelendiğinde; alkali ve toprak alkali toplamının % 10 civarında, demir ve titan toplamının ise % 1 civarında olduğu görülmektedir. Rasyonel analiz sonuçları da Karaköy mikrogranitinin alkalili hammadde yönünden zengin olduğunu göstermektedir.

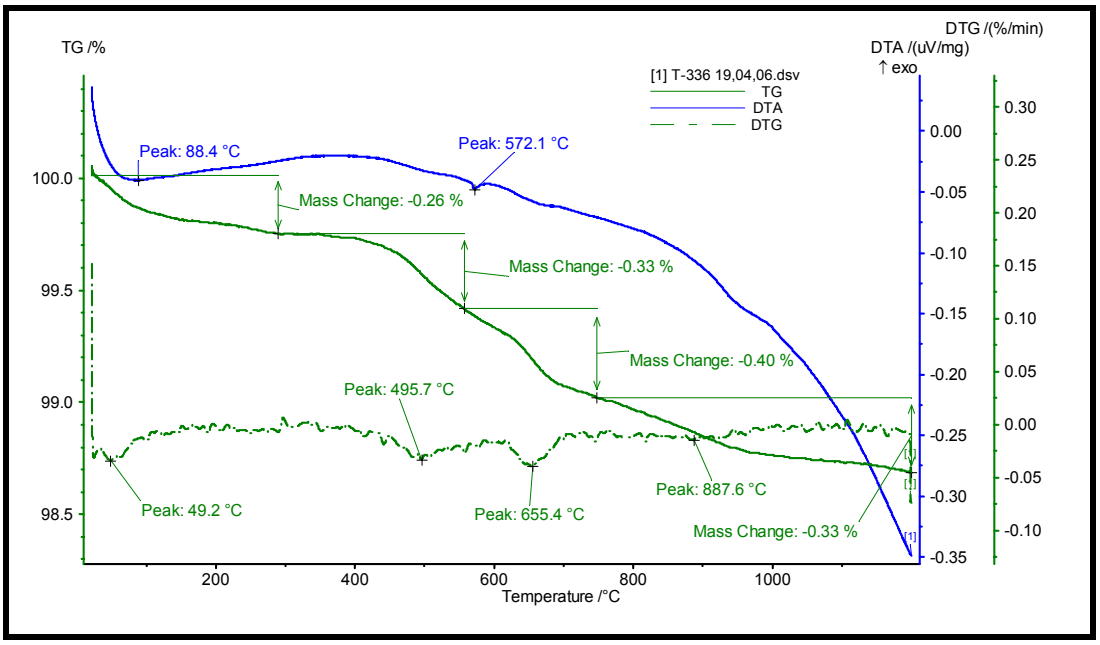
Malzemenin detaylı mineralojik analizi XRD cihazı ile yapılmıştır (Şekil 5.1). XRD. analizine göre malzeme; muskovit, kaolen, albit, kuvars ve sanidin'den oluşmaktadır.



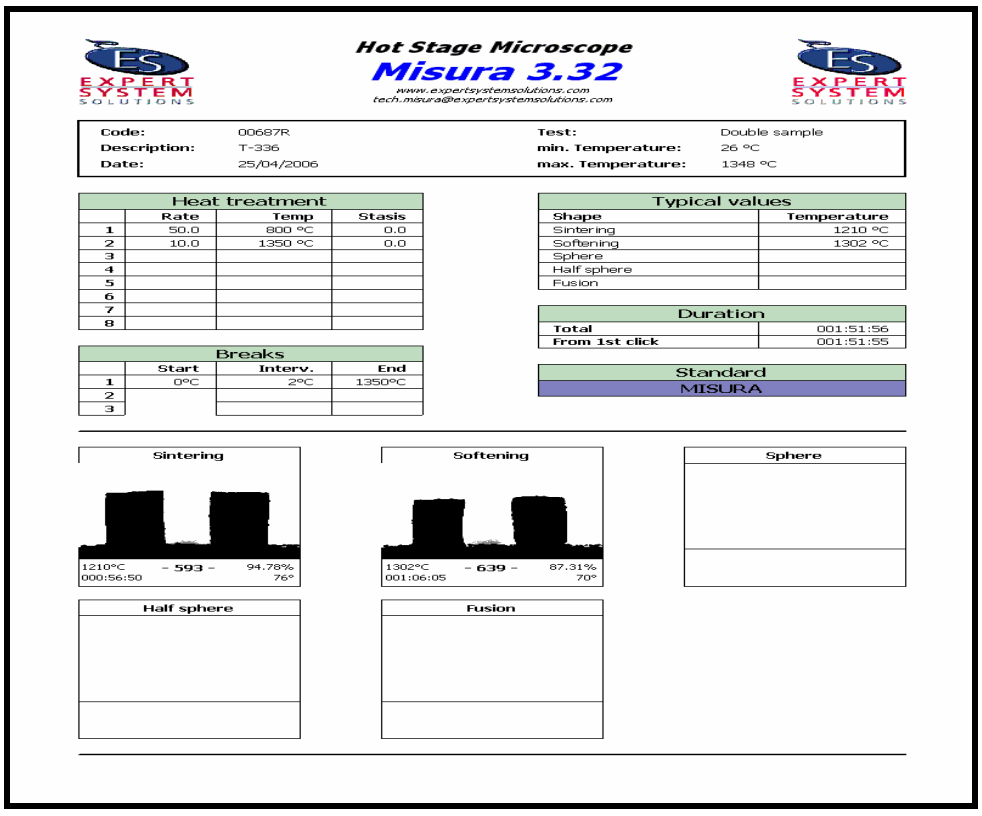
Şekil 5.1: Karaköy mikrogranitinin ham XRD analizi.(M: Muskovit, K: Kaolen, Q: Kuvars, A: Albit, S: Sanidin)

Yapılan DTA-TG analizinde 572ºC'de gözlenen endotermik pik α ⟶ ß kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Numunede kademeli olarak ağırlık kayıpları görülmektedir. Toplam ağırlık kaybı % 1,32 olarak belirlenmiştir. Bu ağırlık kayıplarının numune içerisindeki mika türü bileşiklerin kristal suyunu kaybetmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. DTA-TG analiz grafiği Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Malzemenin ısı mikroskop çalışması yapılmış olup sonuç tablosu Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Buna göre malzeme 1210ºC sıcaklıkta sinterlemeye başlamakta ve 1302ºC'de yumuşama davranışı göstermektedir.



Şekil 5.2: Karaköy mikrogranitinin DTA-TG grafiği



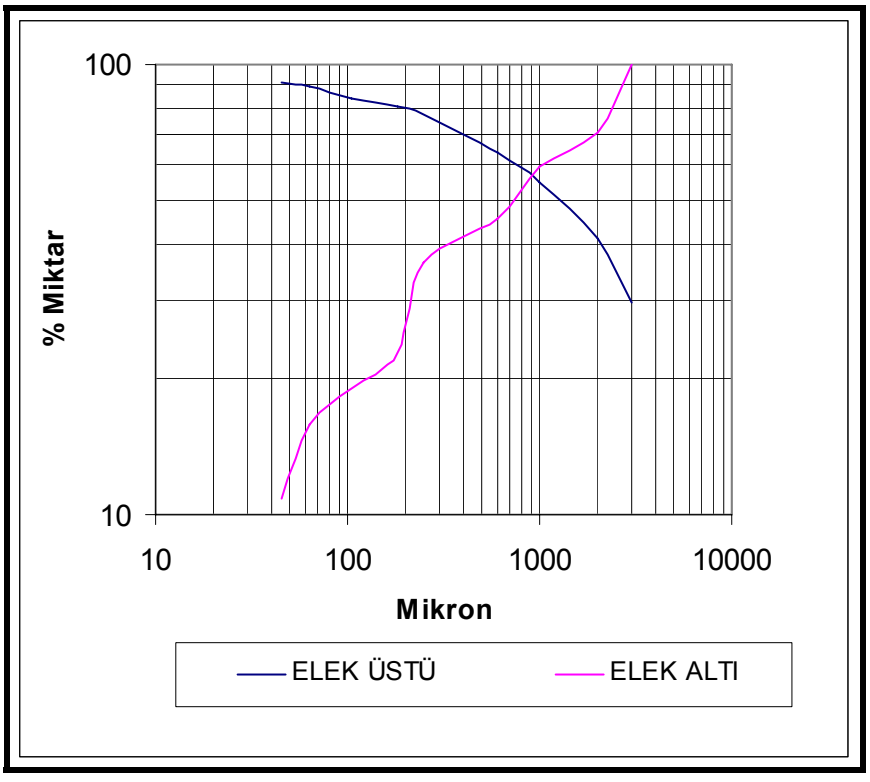
Şekil 5.3: Karaköy mikrogranitin ısı mikroskop analizi

Karaköy (Bilecik) mikrograniti ocaktan çıkarıldıktan sonra ön kırma işlemine tabi tutulmaktadır. Malzeme öncelikle çeneli kırıcıdan geçirilmekte, elendikten sonra elek

altı konik kırıcıdan geçirilmektedir. Malzemenin % 90'ı 7 mm altına indirilmektedir. Malzemenin yaş elek analizi Tablo 5.3 ve Şekil 5.4'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Malzemenin yaş elek analizi

ELEK AÇIKLIĞI(µ)		Gr	%	ELEK ÜSTÜ	ELEK ALTI
	3000	59,35	29,68	29,68	100,00
-3000	2000	22,45	11,23	40,90	70,32
-2000	1000	27,48	13,74	54,64	59,10
-1000	600	18,09	9,05	63,69	45,36
-600	250	26,90	13,45	77,14	36,31
-250	180	7,63	3,82	80,95	22,86
-180	106	6,53	3,27	84,22	19,05
-106	63	9,80	4,90	89,12	15,78
-63	45	3,83	1,92	91,03	10,88
-45		18,00	9,00	100,00	9,00



Şekil 5.4: Malzemenin yaş elek analiz grafiği

Karaköy (Bilecik) mikrogranit stoğundan dörtleme ve harmanlama metodu ile alınan hammadde numuneleri, laboratuar tipi değirmenlerde sulu öğütme yapılarak öğütülmüştür. Daha sonra çamur malzeme atritör değirmene alınarak 60, 120, 180,

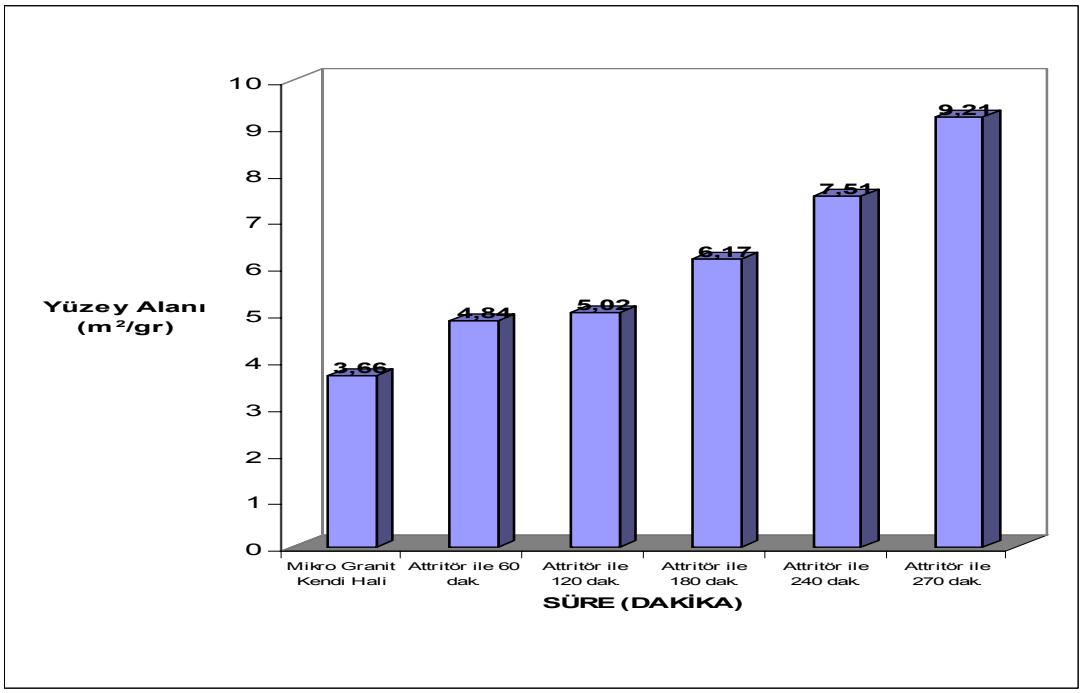
240 ve 270 dak. öğütülerek, 5 farklı numune elde edilmiştir. Elde edilen çamurların Ph, yoğunluk (gr/lt), viskozite (sn), tane boyutları (D10, D50, D90) ve kuru mukavemet (N/mm^2) ölçümleri yapılmıştır (Tablo 5.4). Daha sonra tüm çamurlar Nüve marka FN-500 model laboratuar etüvünde kurutulmuştur. Kurutulmuş tüm numunelerin BET (spesifik yüzey alan) ölçümleri yapılmış tüm sonuçlar Tablo 5.5 ve Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Kurutulan malzemelere % 5-6 oranında su ilave edilerek rutubetlendirme işlemi yapılmıştır. Retch marka 1 mm'lik elekten elendikten sonra her bir malzeme Gabrielli marka laboratuar tipi otomatik el presinde 115 kg/cm^2 basınçta, 50x100 mm ebatlarında şekillendirilmiştir.

Tablo 5.4: Çamurların yoğunluk(gr/lt), Ph, viskozite(sn), elek bakiye (%), kuru mukavemet (N/mm^2) ve tane boyut ölçümleri

AÇIKLAMA	PH	LT.AĞ.(gr/lt)	VİS.(sn)	D 10	D 50	D 90	KURU MUK.(kg/cm^2)
Jet Değ 30 Dk.	5.6	1509	10	2,66	19,43	66,25	1,30
Atr. 60 dak.	5.4	1514	10	1,82	9,52	28,55	0,70
Atr. 120 dak	5.5	1510	10	1,6	7,24	21,74	0,60
Atr. 180 Dak.	5.4	1512	10	1,41	5,72	18,06	0,90
Atr. 240 Dak.	5.4	1511	10	1,12	3,67	10,35	0,80
Atr. 270 Dak.	5.5	1512	10	0,90	2,90	11,69	0,80

Tablo 5.5: Farklı öğütme sürelerine ait yüzey alan ölçümleri

	Mikro Granit Kendi Hali	Attritör ile 60 dak.	Attritör ile 120 dak.	Attritör ile 180 dak.	Attritör ile 240 dak.	Attritör ile 270 dak.
Yüzey Alanı (m^2/gr)	3,66	4,84	5,02	6,17	7,51	9,21



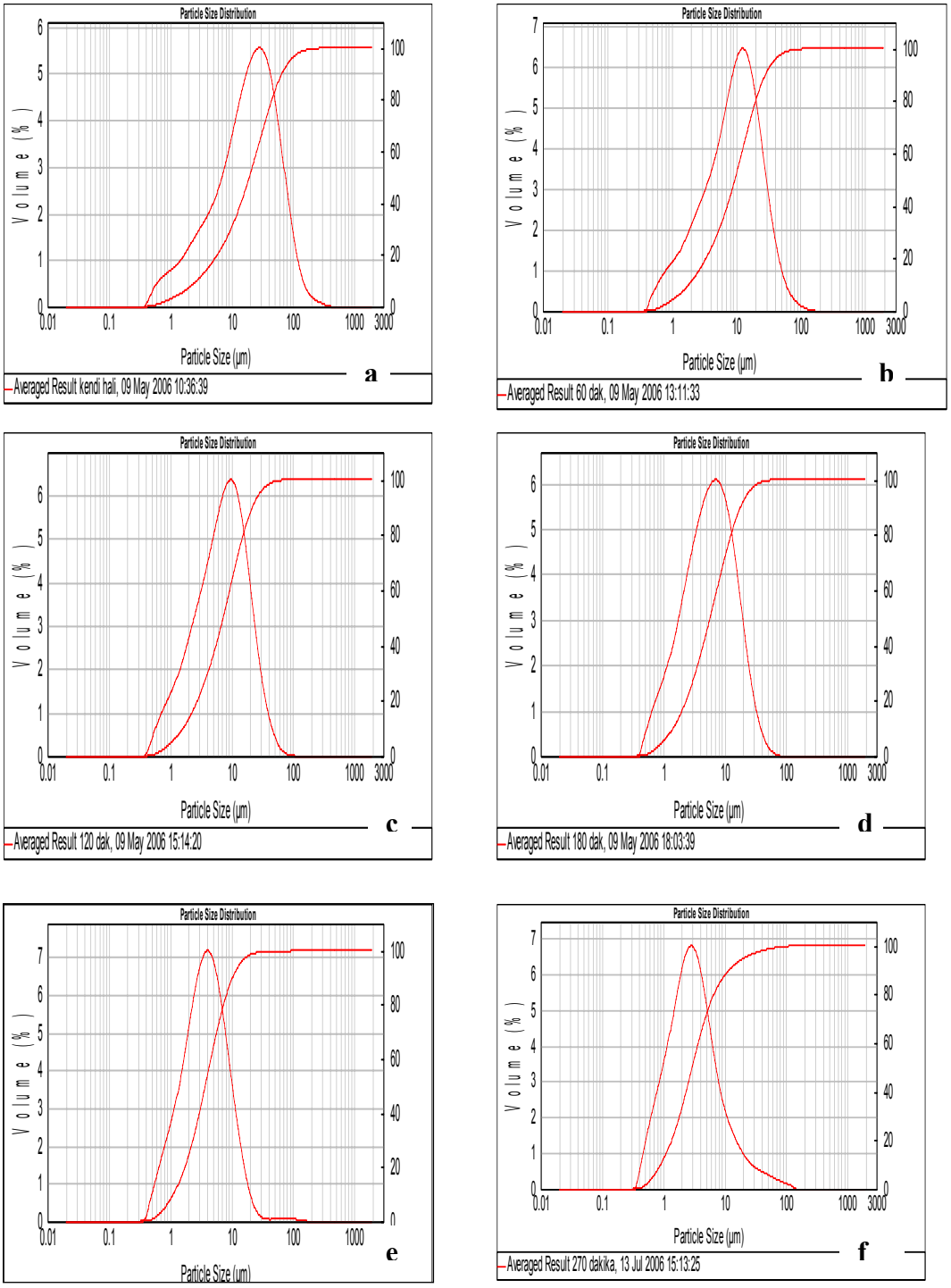
Şekil 5.5: Farklı öğütme sürelerine ait Bet ölçüm grafiği

Sonraki aşamada test numuneleri SITI marka rulolu hızlı pişirim işletme fırınında 1200°C/34 dk'da pişirilmiştir. Test numunelerinin pişme sonrası; % çekme, % su emme, bulk yoğunluk (gr/cm^3) ve renk (L a b) değerleri ölçülmüş ve sonuçlar irdelenmiştir (Tablo 5.6).

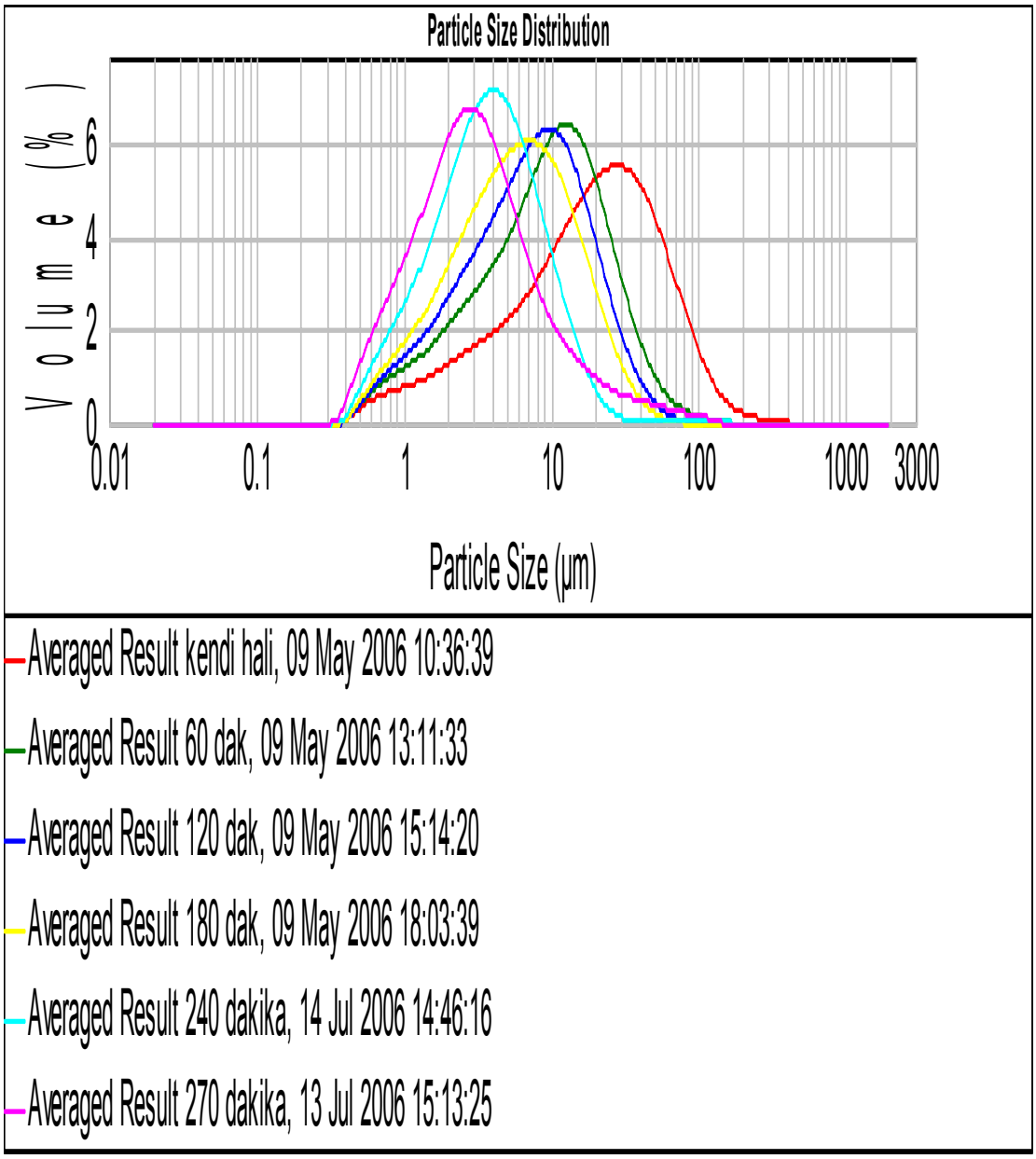
Tablo 5.6: Numunelerin pişme sonrası; % çekme, % su emme, bulk yoğunluk (gr/cm^3) ve renk (L a b) değerleri

ÖĞÜTME SÜRESİ (DAK.)	ÇEKME(%)	SU EMME (%)	BULK YOĞUNLUK(gr/cm^3)	L	a	b
Kendi Hali	6,36	5,23	2,17	59,22	7,22	9,81
60	10,81	1,83	2,42	48,40	8,07	9,54
120	12,90	1,26	2,45	48,14	9,26	10,91
180	13,18	0,21	2,48	47,91	10,43	11,68
240	14,09	0,05	2,49	48,62	11,48	12,86
270	14,82	0,02	2,52	54,00	11,27	13,47

Karaköy mikrograniti lab. tipi jet değirmende standart 20 dakika ve daha sonra atritör değirmende 60, 120, 180, 240 ve 270 dakikalarda sulu olarak öğütülmüş ve her bir süspansiyonun tane dağılımı Malvern Mastersızer 1005 model cihaz ile ölçülmüştür. Ölçülen tüm çamurların tane dağılımları Şekil 5.6 ve 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Öğütülmüş çamurların tane boyut dağılımları (a) Kendi hali, (b) 60 dk. öğütülmüş, (c) 120 dk. öğütülmüş, (d) 180 dk. öğütülmüş, (e) 240 dk. öğütülmüş, (f) 270 dk. öğütülmüş



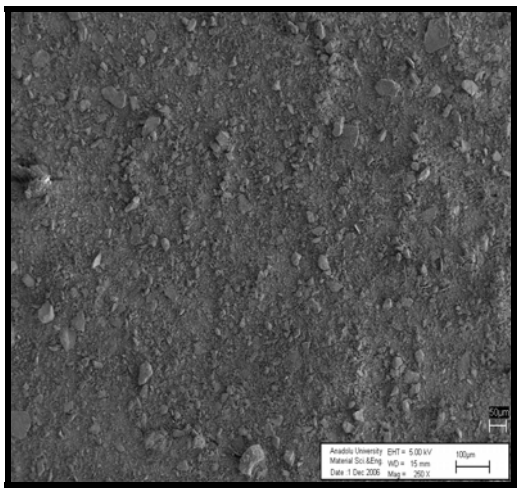
Şekil 5.7: Malzemenin kendi hali, 60, 120, 180, 240 ve 270 dak. öğütülmüş halinin tane dağılımı

Atritör çalkalama etkisine sahip bir öğütücü ortamdan oluşan bir çeşit öğütücü değirmendir. Atritörlerin en önemli özelliği sisteme verilen gücün geniş ve ağır öğütücü tankların döndürülmesi veya titreştirilmesi yerine tamamının doğrudan doğruya öğütücü ortamın karıştırılmasıyla öğütme işleminin gerçekleştirilmesidir **(Klein vd., 2005).**

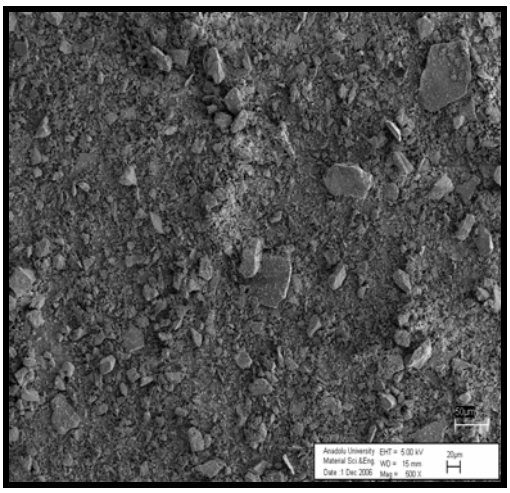
5.1.2 Karaköy Mikrogranitinin Farklı Sürelerde Öğütülmüş Ham Hallerinin Mikroyapı İncelemeleri

Kurutulmuş malzemenin kendi hali 60, 120, 180, 270 dakika öğütülmüş halinin 500x, 1000x, 1500x, 2000x ve 5000x büyütmelerdeki görüntüleri alınmıştır. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere hammaddenin kendi halinde tane boyları yaklaşık 4-80 mikron, 180 dakika öğütülmüş halinde 3-20 mikron, 240 dakika öğütülmüş halinde 2-15 mikron, 270 dakika öğütülmüş halinde ise 1-12 mikron arasında değişmektedir (Şekil 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12).

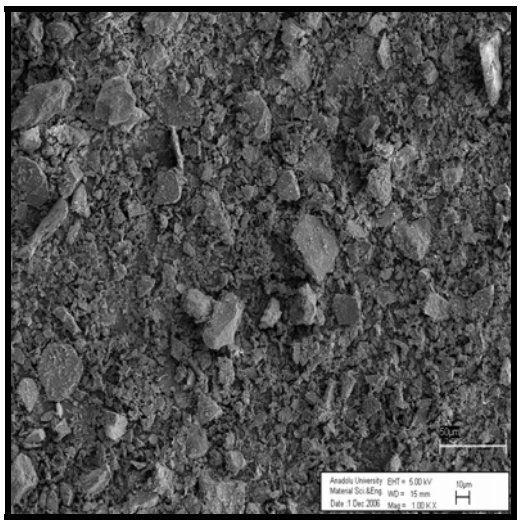
Taneler genellikle prizmatik ve geometrik şekillidirler. Çok incelmiş olanlarda (270 dk öğütülmüş) taneler aglomerasyona uğramıştır.



(a)



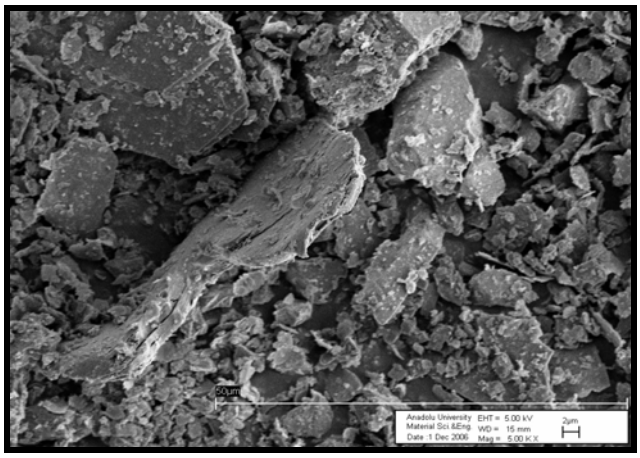
(b)



(c)



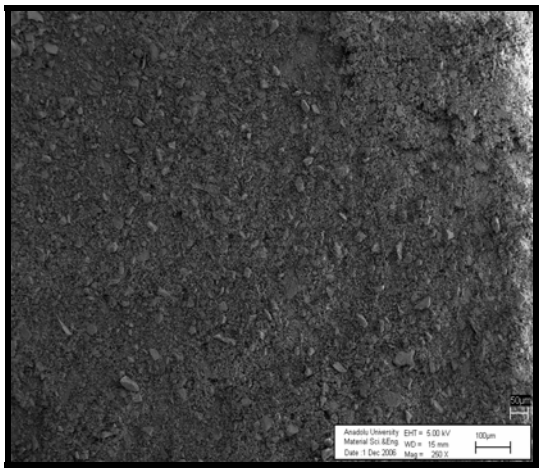
(d)



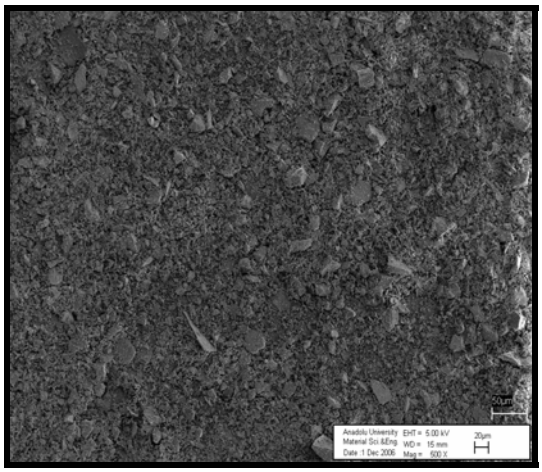
(e)

Şekil 5.8: Karaköy mikrogranitinin jet değirmende öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş

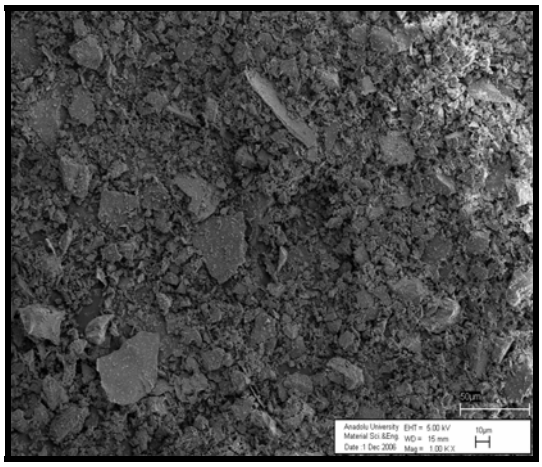
Tanelerin özellikle yapraklı ve pulcuklu olanların mika minerallerina ait olması muhtemeldir. Çünkü genellikle mika mineralleri el örneklerinde de yapraklı ve pulcuklu yapılarda gözükmektedir.



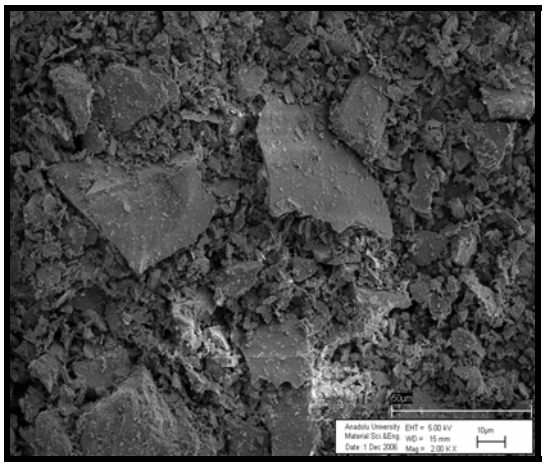
(a)



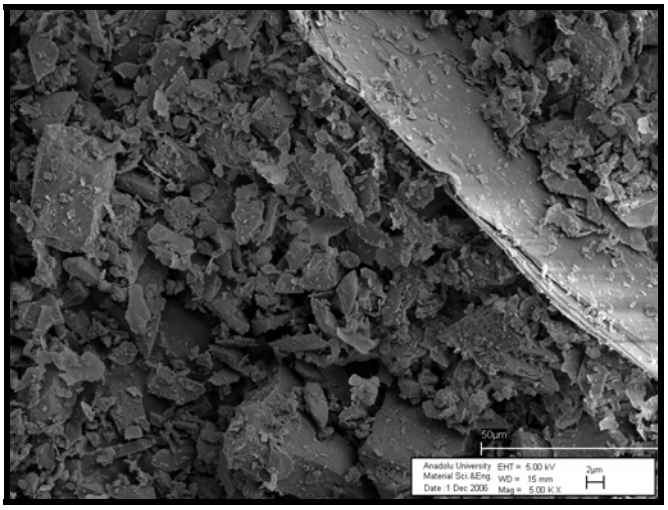
(b)



(c)

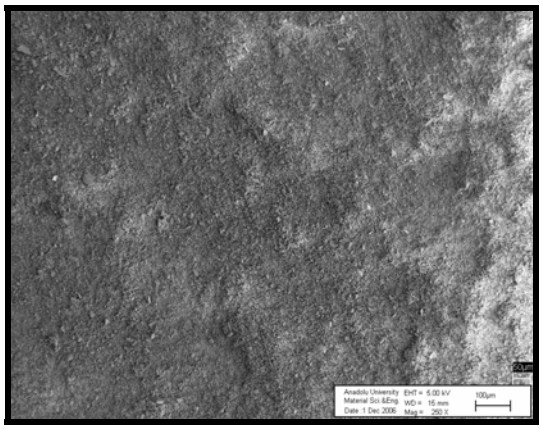


(d)

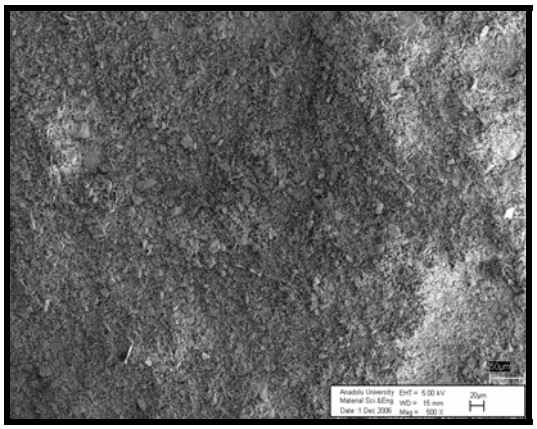


(e)

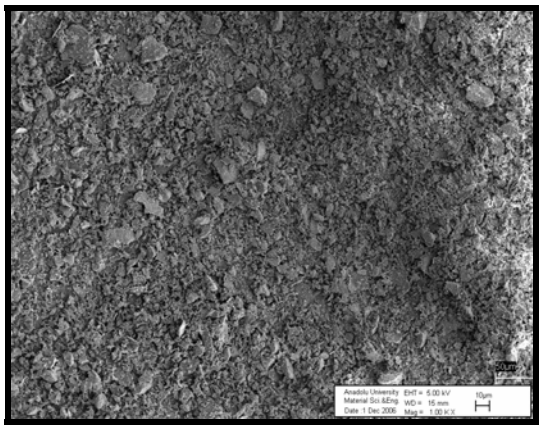
Şekil 5.9: Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 60 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş.



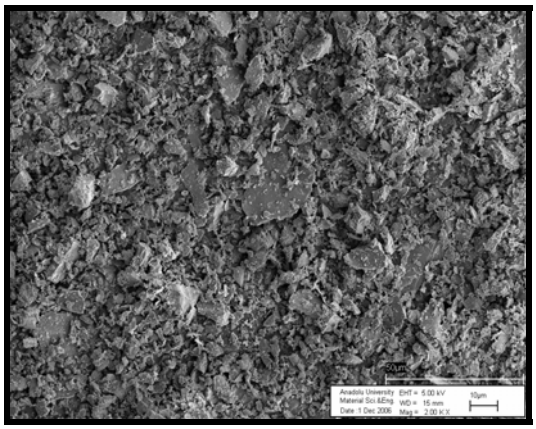
(a)



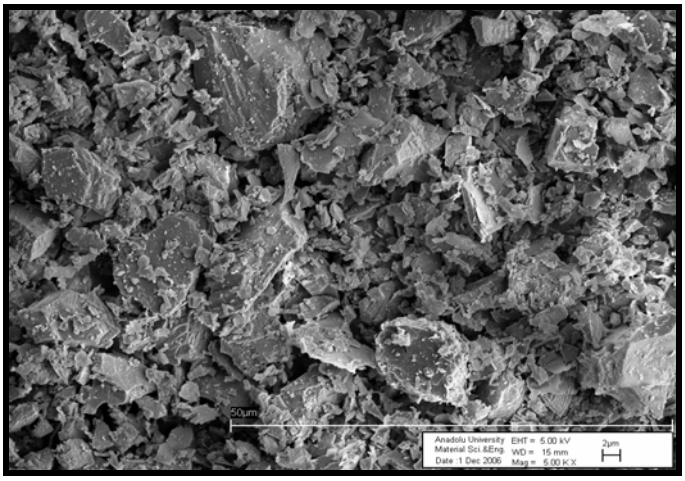
(b)



(c)

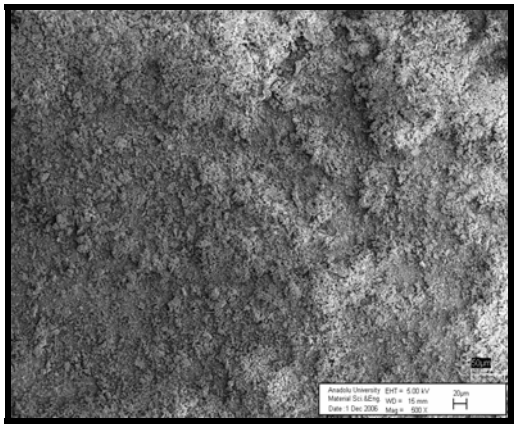


(d)

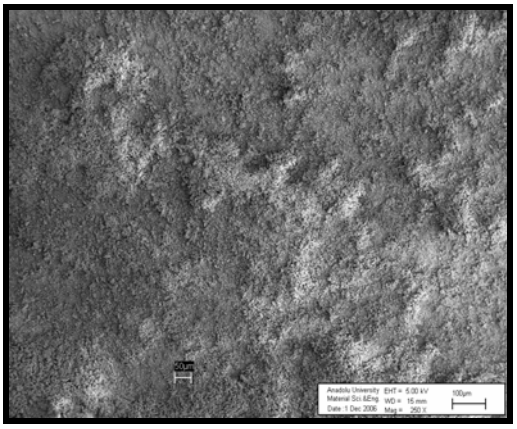


(e)

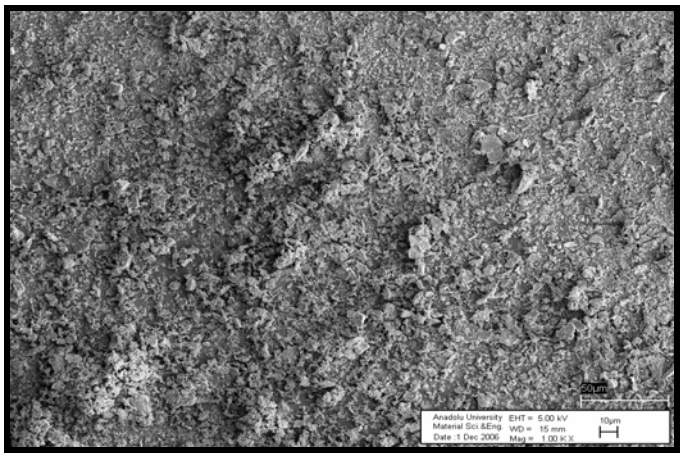
Şekil 5.10: Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 120 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş



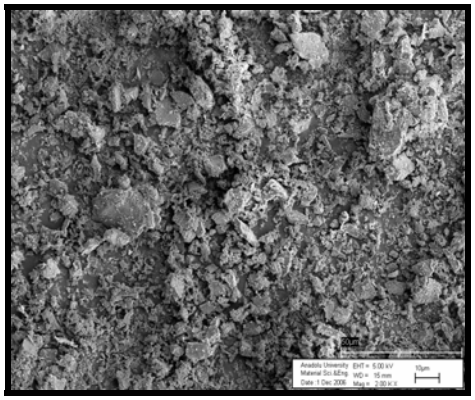
(a)

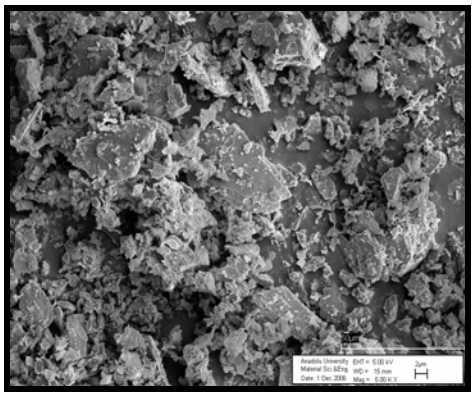


(b)



(c)

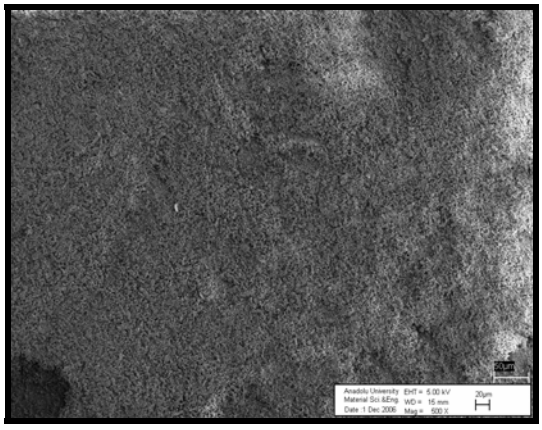


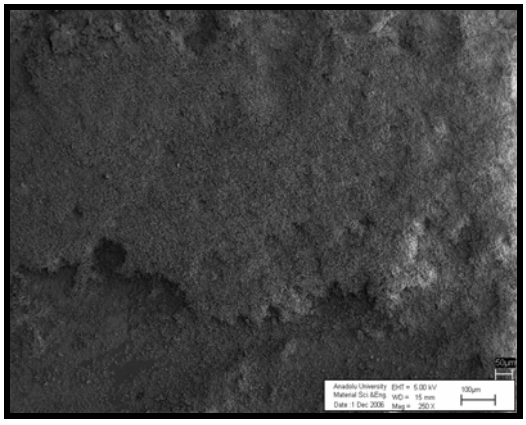


(d) (e)

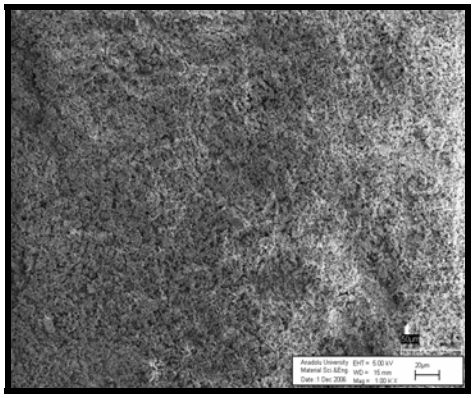
Şekil 5.11: Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 180 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş

180 ve 270 dak. öğütülmüş mikrogranit örnekleri aşırı öğünmeden dolayı geometrik şekillerini kaybetmiş tüm taneler aglomerasyona uğramıştır.

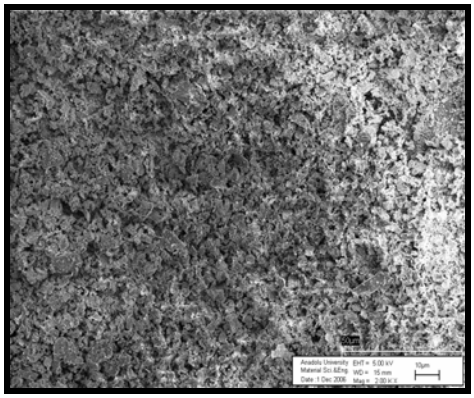




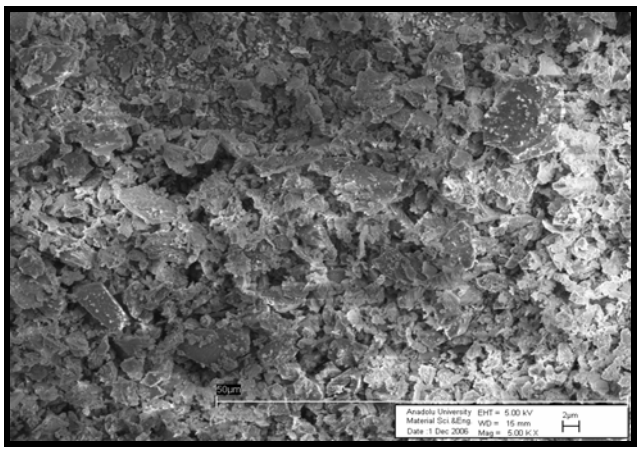
(a) (b)



(c)



(d)



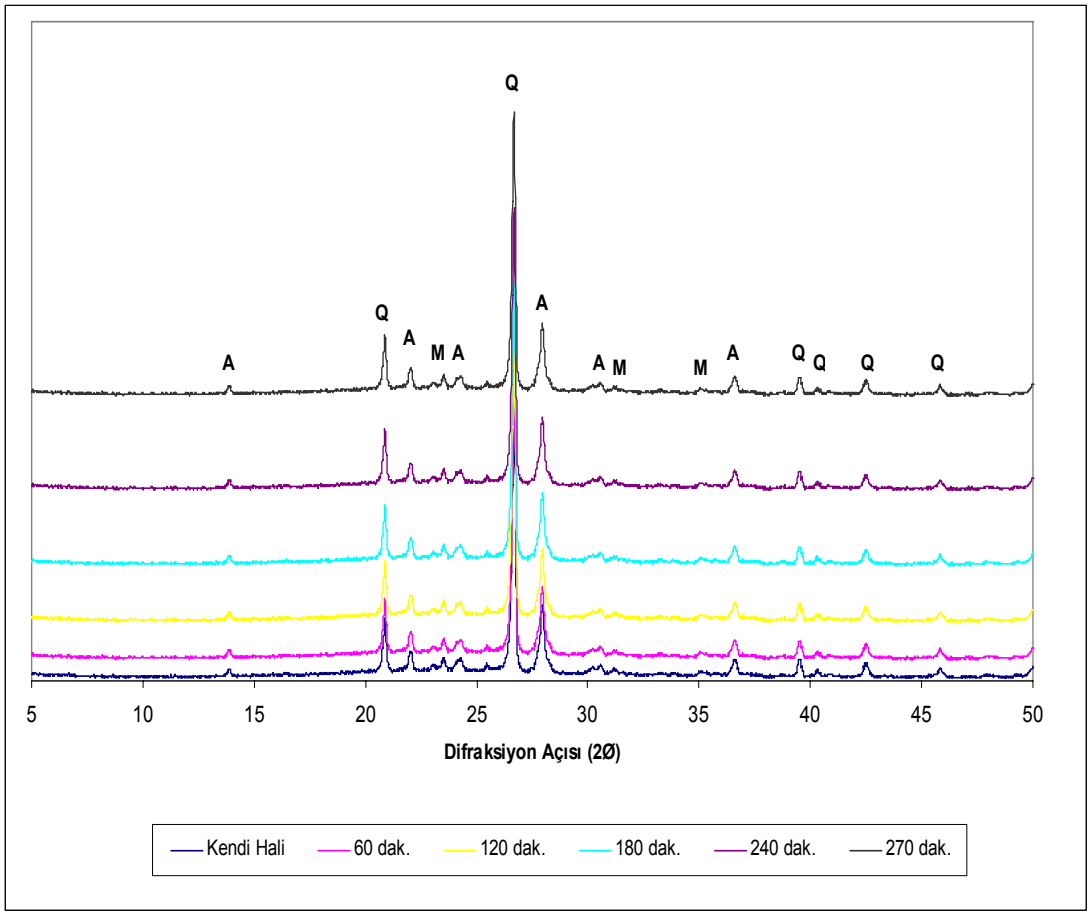
(e)

Şekil 5.12: Karaköy mikrogranitinin atritör değirmende 270 dk. öğütülmüş farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. (a) 250 defa büyütülmüş, (b) 500 defa büyütülmüş, (c) 1000 defa büyütülmüş, (d) 2000 defa büyütülmüş, (e) 5000 defa büyütülmüş

5.1.3 Farklı Sürelerde Öğütülmüş Mikrogranitlerin Pişmiş Hallerinin Faz Gelişimleri

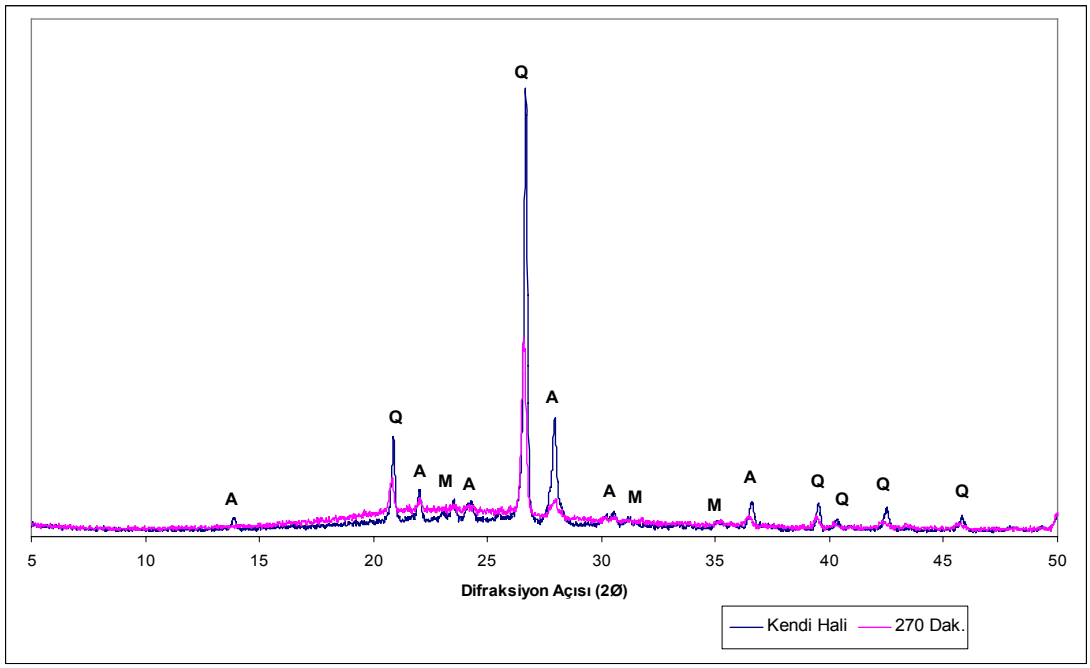
Farklı sürelerde öğütülerek sırlı granit pişme koşullarında, 1200ºC-49 dak. pişirilmiş tüm numunelerin XRD analizleri (Rigaku, Rint 2000, Japan) marka XRD cihazında yapılmıştır.

Malzemenin kendi hali ile 60, 120, 180, 240 ve 270 dak. öğütülmüş hallerinin pişmiş XRD analizleri mukayese edildiğinde; malzemede kuvars (SiO_2), mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$). ve albit ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) -anortit ($CaO.Al_2O_3.6SiO_2$), fazlarına rastlanılmıştır (Şekil 5.13, 5.14, 5.15).

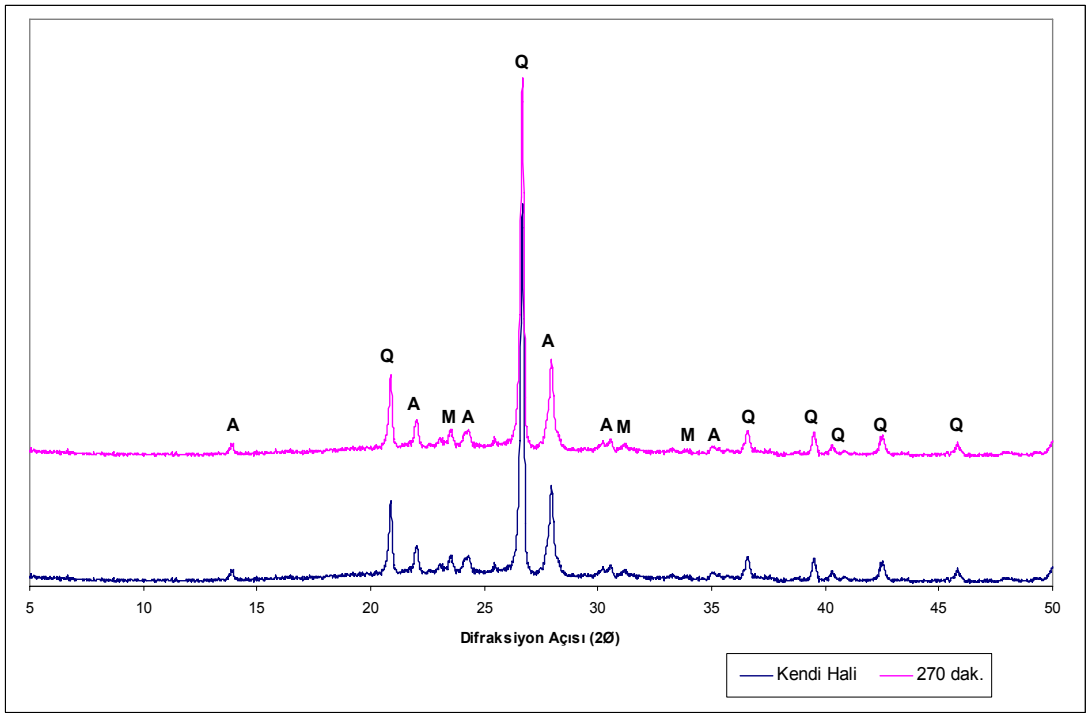


Şekil 5.13: Farklı sürelerde öğütülerek sırlı granit koşullarında pişirilmiş Karaköy mikrogranitlerinin XRD analiz grafiği (Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit,Anortit), M:Müllit)

Malzemenin kendi hali ile 270 dak. öğütülmüş halinin pişirilmiş numunelerinin XRD analizleri mukayese edildiğinde; kuvars ve plajioklas piklerinin şiddetlerinin azalmış olduğu, cam faz miktarının 270 dak. öğütülmüş numunede artmış olduğu görülmüştür (Şekil 5.13, 5.14, 5.15). Burada malzemenin kendi hali ve 270 dak. öğütülmüş hallerinin hızlı pişirim rulolu fırınlarda pişirildikten sonra elde edilmiş XRD pikleri üst üste çakıştırılarak ve ayrı ayrı gösterilerek birbiri ile mukayese edilmiştir. Burada albit ve/veya anortit fazı ayırt edilmemiş plajioklas denilerek pikler işaretlenmiştir.



Şekil 5.14: 270 dak. öğütülmüş malzeme ile malzemenin kendi halinin sırlı granit koşullarında pişirilmiş XRD analiz grafiği (Pikler birbiri ile çakıştırılmış),(Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit,Anortit), M:Müllit)

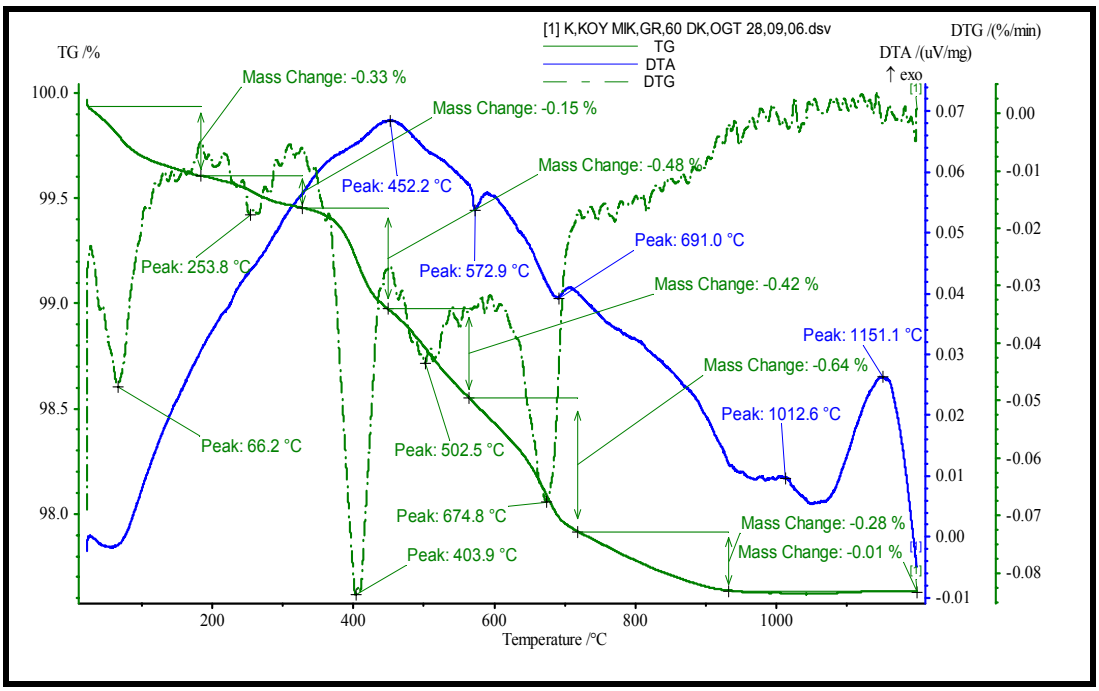


Şekil 5.15: 270 dak. öğütülmüş malzeme ile malzemenin kendi halinin sırlı granit koşullarında pişirilmiş XRD analiz grafiği (Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit,Anortit), M:Müllit)

5.1.4 Farklı Sürelerde Öğütülmüş Mikrogranitlerin DTA-TG Analizleri

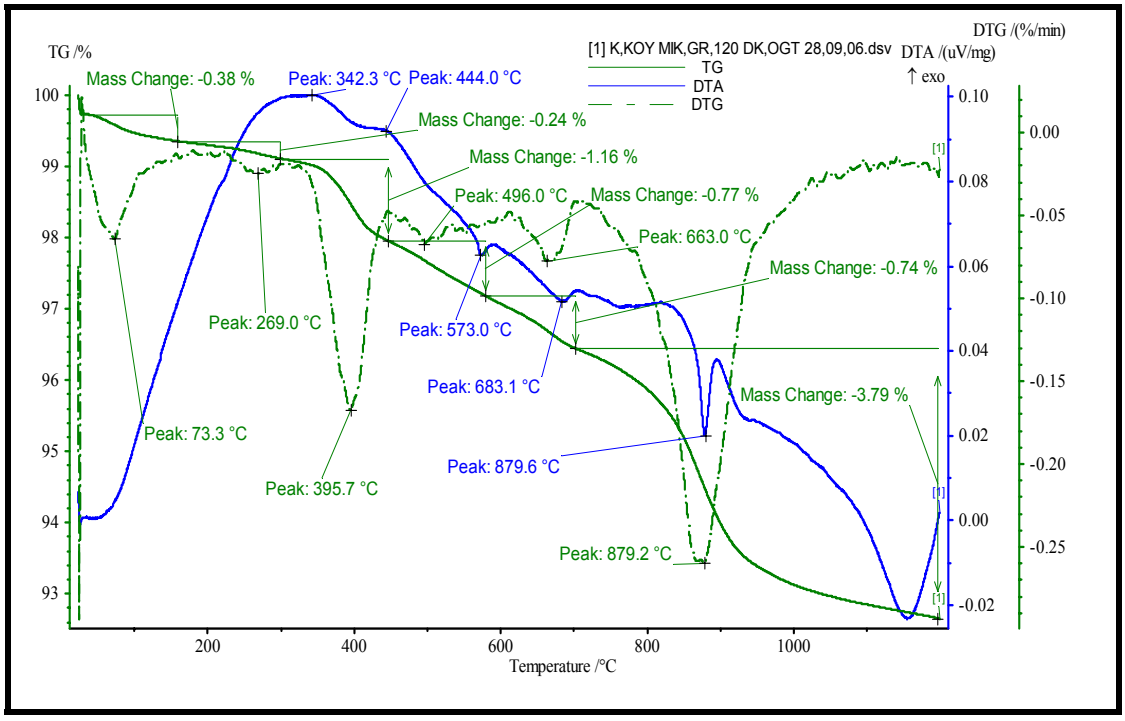
Karaköy mikrogranitinin 60, 120, 180 ve 270 dakikalarda atritör değirmende öğütüldükten sonra tabletleri basılan tüm ham numunelerin DTA-TG analizleri yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi irdelenmiştir.

Karaköy mikrogranit 60 dk. öğütülmüş numunede fiziksel su kaybı 25°C'de başlayıp 300°C'ye kadar iki aşamada gerçekleşmektedir. Bunun nedeni numunede bulunması ihtimal 3 tabakalı montmorillonit türü yapıların fiziksel suyunun daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaşmasıdır. Bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı ise toplam % 0,48 olarak tespit edilmiştir. 452°C'de DTA eğrisinde gözlenen ekzotermik pik karbonun yanmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra numunede kademeli olarak kimyasal su kaybı gözlenmektedir. Özellikle 691°C'de DTA eğrisinde gözlenen endotermik pik 3 tabakalı yapıların kimyasal su kaybından dolayıdır. 450-700°C arasında toplam ağırlık kaybı % 1,54 olarak bulunmuştur. DTA eğrisinde 573°C'de gözlenen endotermik pik α - β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. 1010-1150°C'de DTA grafiğinde gözlenen ekzotermik pikin nedeni müllit fazı oluşumundan dolayıdır (Şekil 5.16).



Şekil 5.16: Karaköy mikrogranitinin 60 dk öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği

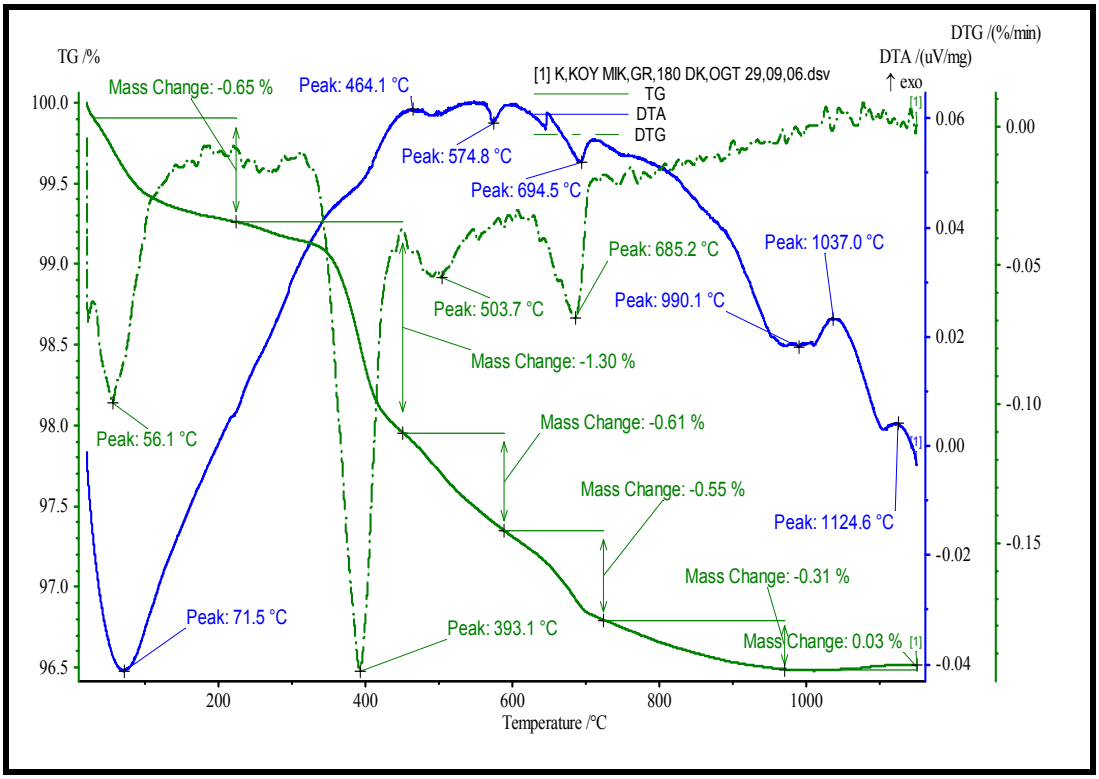
120 dk. öğütülmüş numunede fiziksel su kaybı 25°C'de başlayıp 300°C'ye kadar iki aşamada gerçekleşmektedir. 60 dk. öğütülmüş numuneden farklı olarak pik sıcaklıklarında artış görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı ise toplam % 0,62 olarak tespit edilmiştir. DTA eğrisinde 60 dk. öğütülmüş numuneden farklı olarak 342°C ve 444°C'lerde ekzotermik pikler görülmektedir. Bunun nedeni numune içerisindeki karbonların yanmasıdır. Numunedeki kristal su kaybı yaklaşık 450°C'de başlamış ve montmorillonit türü bileşiklerin kimyasal suyunu yüksek sıcaklıklarda kaybetmesinden dolayı 2 kademede gerçekleşmiştir. Bu aralıkta görülen toplam ağırlık kaybı % 1,51 olarak bulunmuştur. DTA eğrisinde 573°C'de gözlenen endotermik pik α - β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. 60 dk. öğütülmüş numuneden farklı olarak DTA eğrisinde 880°C'de endotermik pik görülmektedir. Bu sıcaklıkta numunede % 3,8 ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bu reaksiyonun numune içerisinde bulunabilecek kalsitin dekomposizyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17: Karaköy mikrogranitinin 120 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analiz grafiği

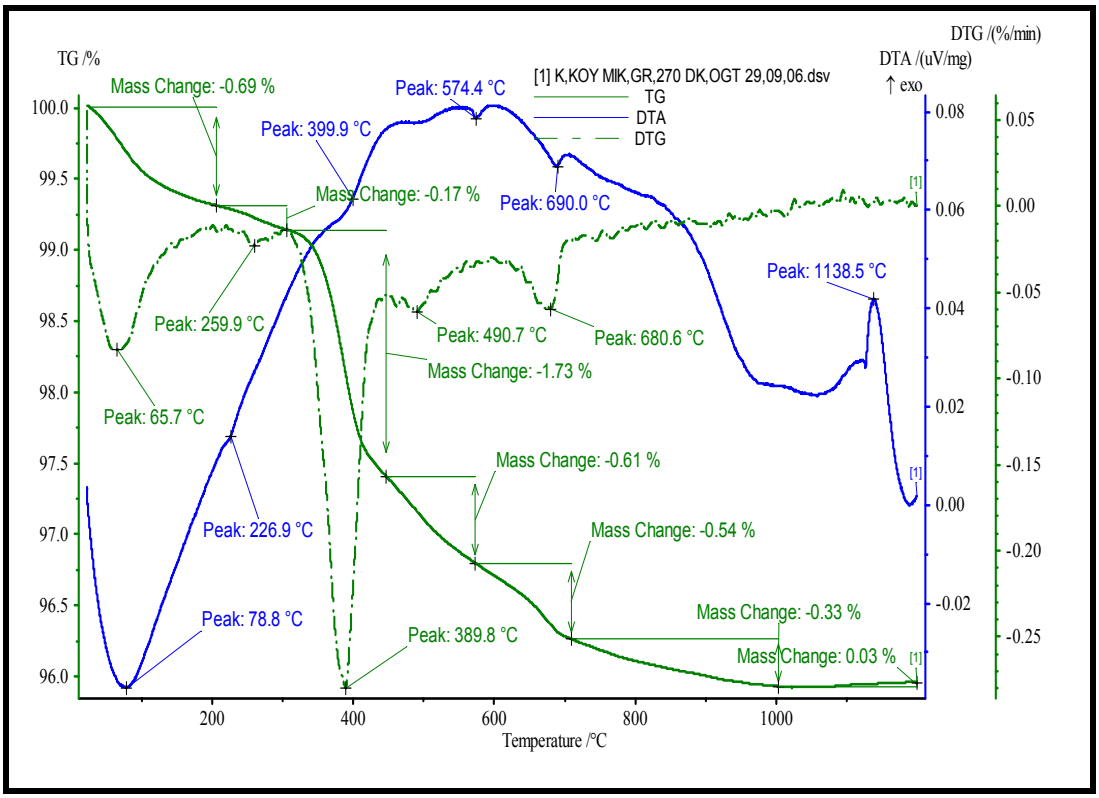
Karaköy 180 dk öğütülmüş numunede fiziksel su kaybı 25°C'de başlayıp 200°C'ye kadar devam etmektedir. Bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı % 0,65 olarak tespit edilmiştir. 464°C'de DTA eğrisinde gözlenen ekzotermik pik karbonun yanmasından kaynaklanmaktadır . Bu sıcaklıkta ölçülen ağırlık kaybı % 1,30 olarak

belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra numunede kademeli olarak kimyasal su kaybı gözlenmektedir. 450-750°C arasında toplam ağırlık kaybı %1,16 olarak bulunmuştur. DTA eğrisinde 575°C'de gözlenen endotermik pik α - β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Numunede 700°C'den sonra belirgin bir ağırlık kaybı gözlenmemiştir. 1030-1040°C sıcaklık aralığında DTA grafiğinde gözlenen ekzotermik pikin nedeni müllit fazı oluşumundan dolayıdır (Şekil 5.18).



Şekil 5.18: Karaköy mikrogranitinin 180 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği

270 dk. öğütülmüş numunede ise benzer şekilde fiziksel su kaybı 25°C'den başlayıp 300°C'ye kadar iki aşamada devam etmektedir. Bu sıcaklık aralığında kaybedilen su miktarı % 0,86 olarak tespit edilmiştir. 400°C'de DTA eğrisinde gözlenen ekzotermik pik karbonun yanmasından kaynaklanmaktadır . Bu sıcaklıkta ölçülen ağırlık kaybı % 1,73 olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra numunede kademeli olarak kimyasal su kaybı gözlenmektedir. 450-750°C arasında toplam ağırlık kaybı %1,15 olarak bulunmuştur. DTA eğrisinde 574°C'de gözlenen endotermik pik α - β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Numunede 700°C'den sonra belirgin bir ağırlık kaybı gözlenmemiştir. 1130-1140°C sıcaklık aralığında DTA grafiğinde gözlenen ekzotermik pikin nedeni müllit fazı oluşumundan dolayıdır (Şekil 5.19).

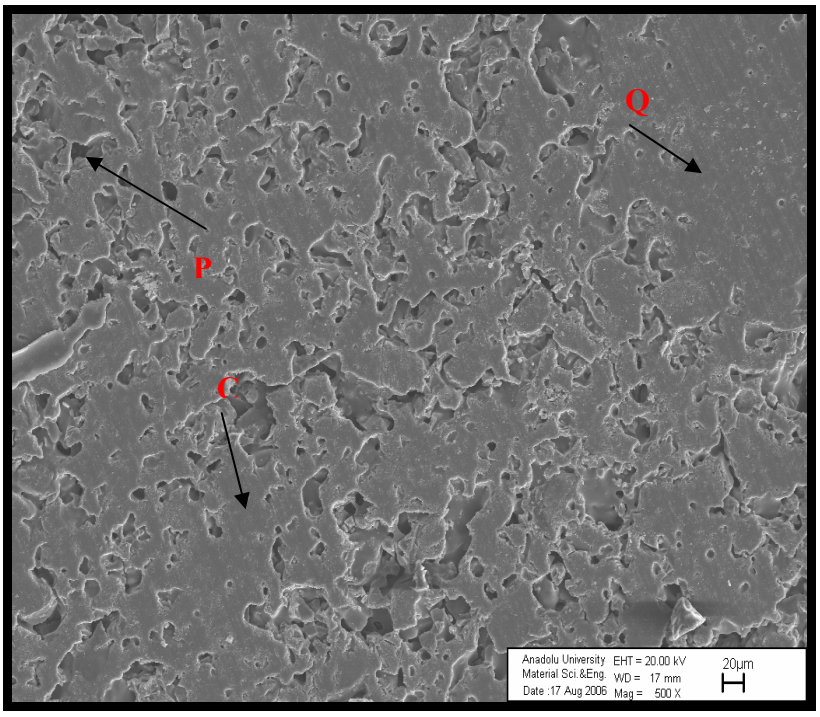


Şekil 5.19: Karaköy mikrogranitinin 270 dk. öğütülmüş halinin DTA-TG analizi grafiği

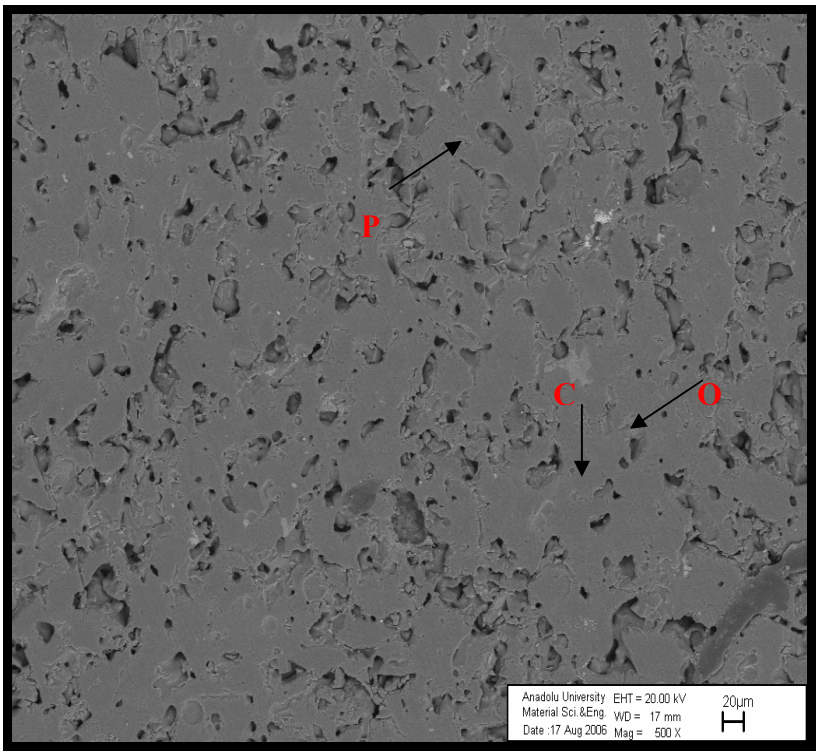
5.1.5 Farklı Sürelerde Öğütülmüş Mikrogranitlerin Pişmiş Hallerinin Mikroyapısal İncelemeleri

İşletme tipi hızlı pişirim roller fırında 1200°C / 49 dk.'da pişirilen mikrogranitin jet değirmende öğütülerek hazırlanmış kendi hali ve atritör değirmende 60, 120, 180 ve 270 dakikalarda öğütülerek hazırlanmış numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapısal analizleri yapılmıştır. Tüm mikroyapısal analizler, SEM Zeiss Supra 50 VP model cihaz ile yapılmıştır.

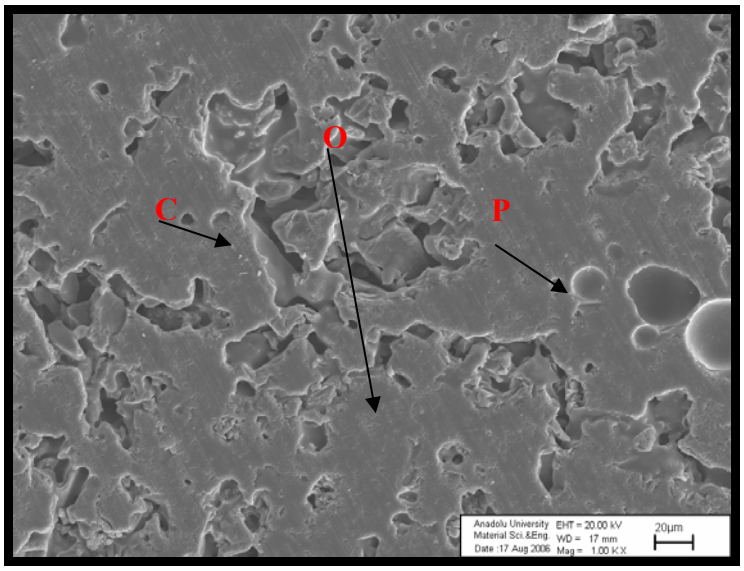
Şekil 5.20, 5.21 ve 5.22'de verilen malzemenin kendi haline ait elektron görüntülerinde; camsı faz, kalıntı kuvars fazı ve porlar görülmektedir. Görüntüde gri bölge tamamiyle camsı fazı, koyu gri bölgeler tane sınırları ergiyememeden kaynaklı olarak belirgin kalmış kuvars fazını, ve siyah bölgeler ise porları ifade etmektedir.



Şekil 5.20: 500 büyütmeli öğütülmüş mikrogranitin kendi haline ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

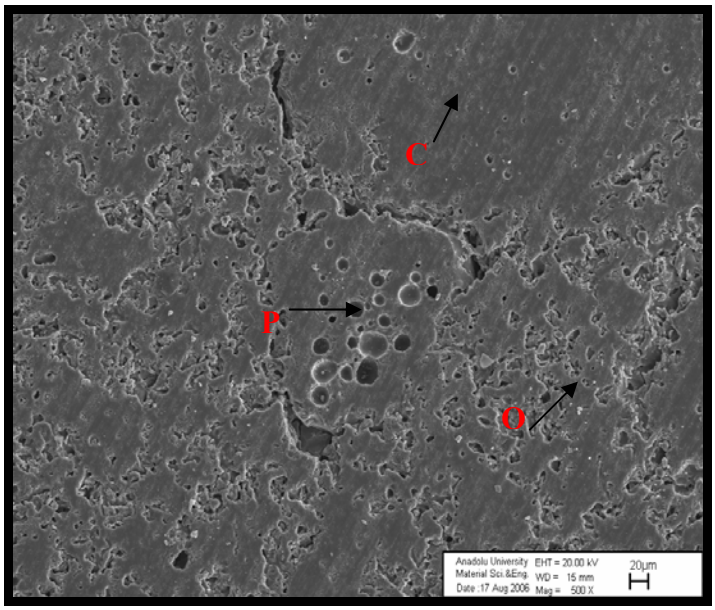


Şekil 5.21: 500 büyütmeli öğütülmüş mikrogranitin kendi haline ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

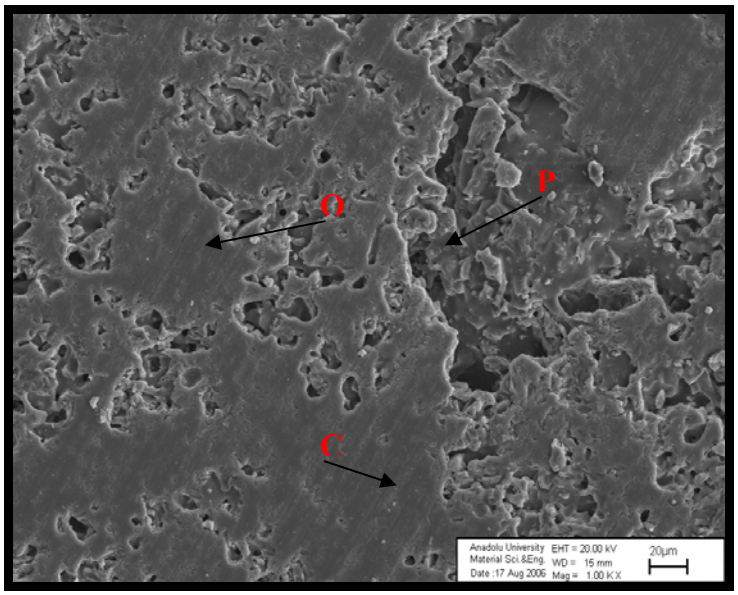


Şekil 5.22: 1000 büyütmeli öğütülmüş mikrogranitin kendi haline ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

Şekil 5.23 ve 5.24'de mikrogranitin atritör değirmende 60 dakikada öğütülmüş 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.23'de koyu gri bölgeler camsı fazı, açık gri parçacıklar kuvars fazını beyaz noktacık şeklindeki fazlar ise atomik ağırlığı yüksek Fe ve Titan gibi elementleri ifade etmektedir. Görüntüdeki siyah küresel bölgeler ise porları göstermektedir. Şekil 5.24'de 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde koyu gri bölgelerin camsı fazı, açık gri taneciklerin ise kuvars fazını temsil ettiğini görmekteyiz.

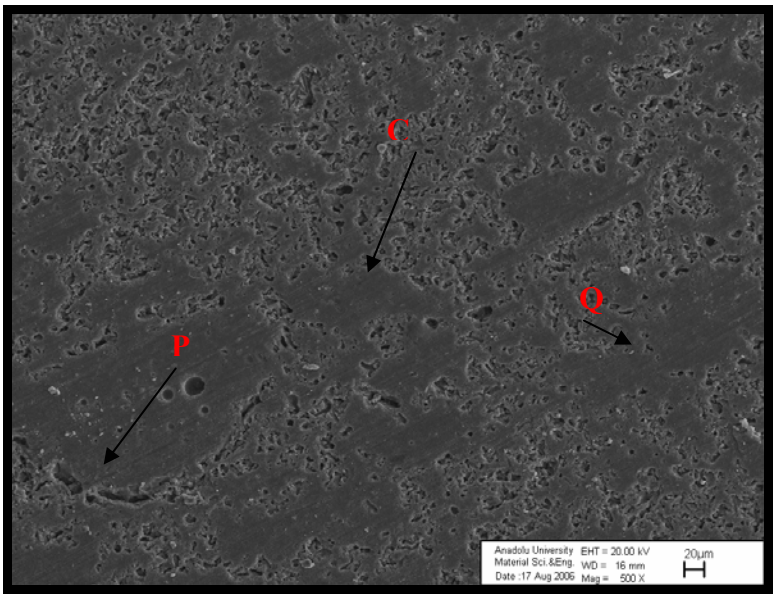


Şekil 5.23: 500 büyütmeli 60 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

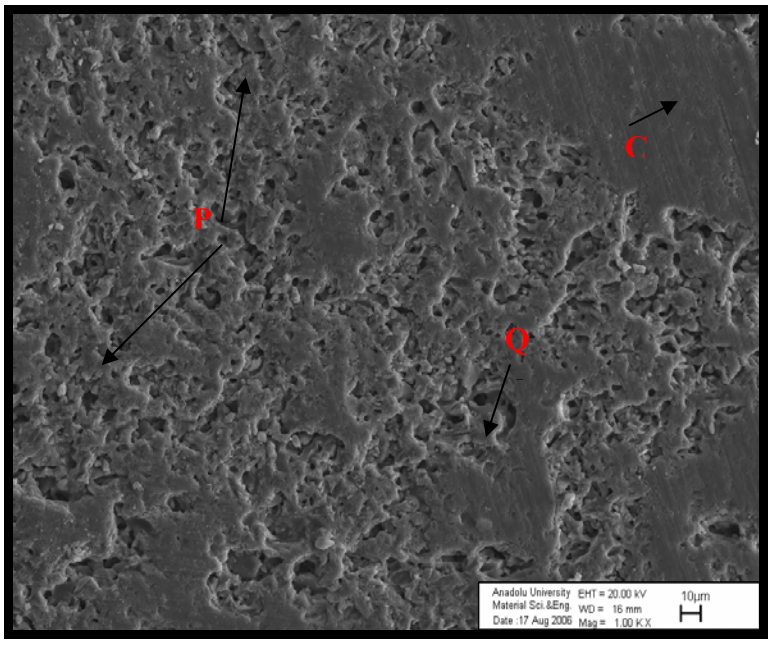


Şekil 5.24: 1000 büyütmeli 60 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

Şekil 5.25 ve 5.26'da mikrogranitin atritör değirmende 120 dakikada öğütülmüş 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.25 ve 5.26'da 60 dakikada öğütmeye kıyasla camsı fazın arttığını ve porların azaldığını görmekteyiz. Malzemenin daha fazla öğütülmesiyle, tane boyunun incelmesiyle, yüzey alanının artmasına bağlı olarak reaksiyon kinetiği artacağından malzeme daha fazla sinterleşmiştir. Kalıntı kuvars fazının ergimeye bağlı olarak miktarı azalmış ve camsı faz miktarı artmıştır.

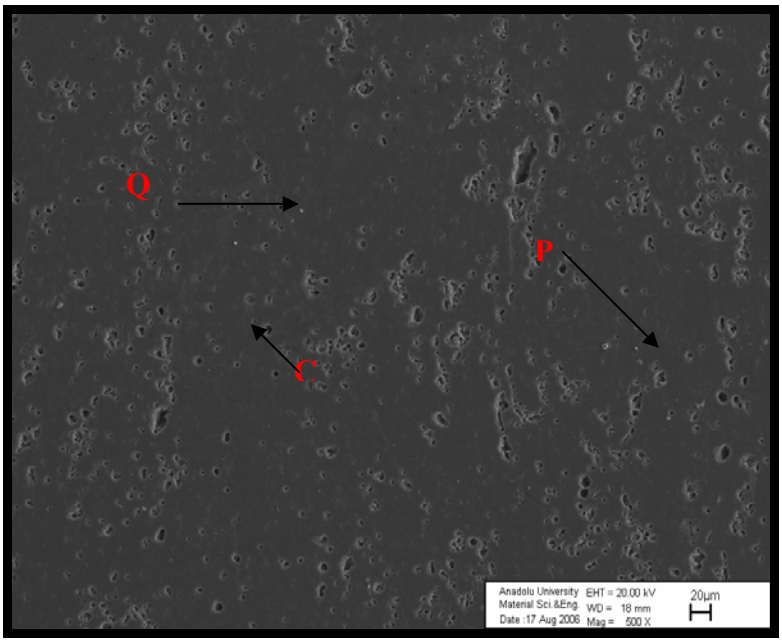


Şekil 5.25: 500 büyütmeli 120 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

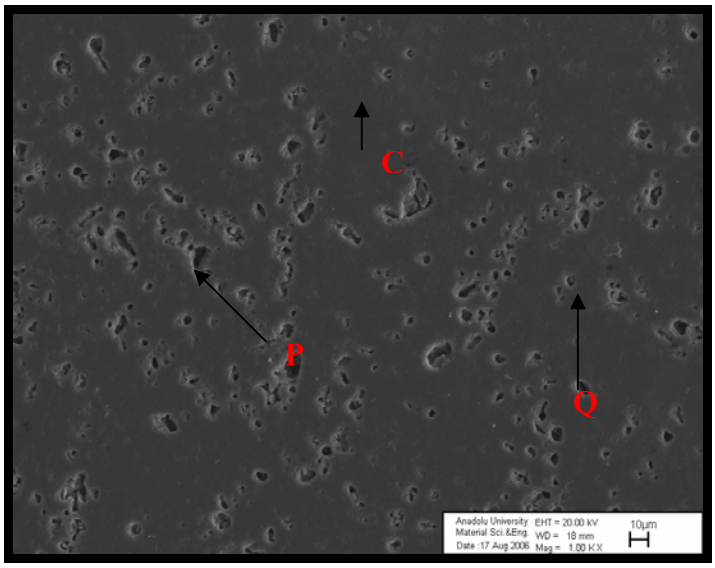


Şekil 5.26:1000 büyütmeli 120 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

Şekil 5.27 ve 5.28'e baktığımızda 180 dakika öğütülmüş mikrogranit malzemesinin, porlarının oldukça küçüldüğü, kuvars tanelerinin hem miktar hem de hacimsel olarak azaldığını ve camsı fazın arttığını söyleyebiliriz.

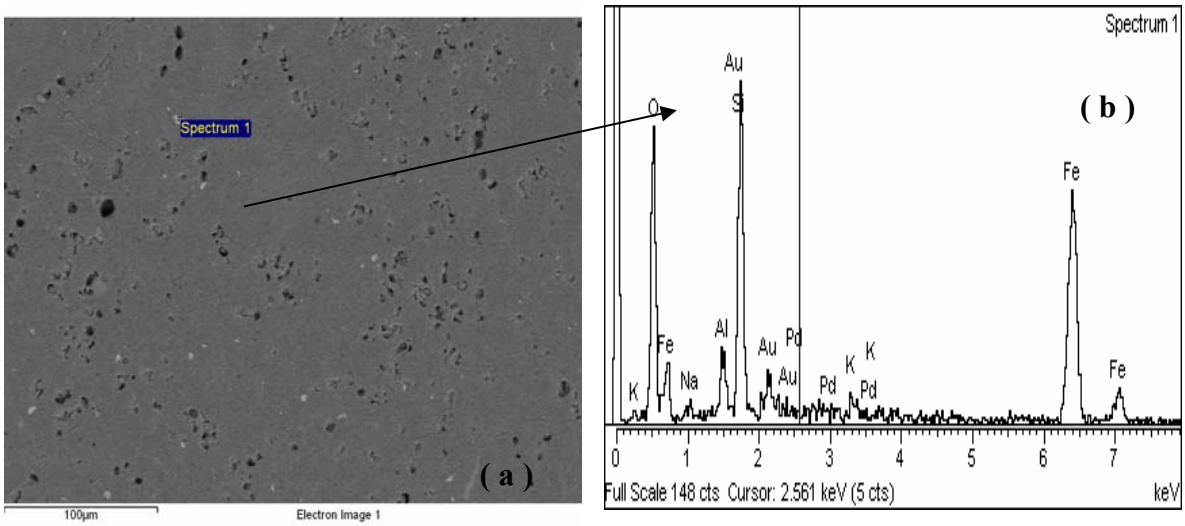


Şekil 5.27: 500 büyütmeli 180 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)



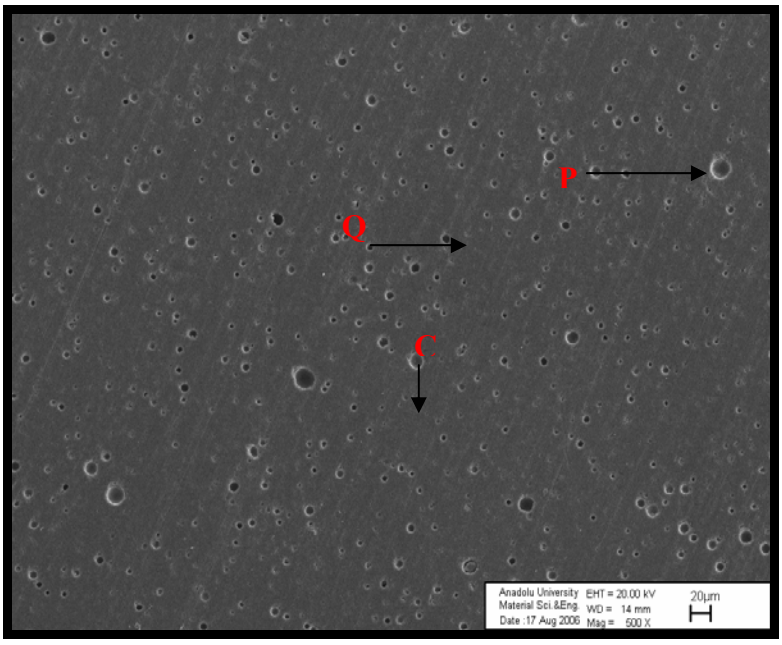
Şekil 5.28: 500 büyütmeli 180 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

Şekil 5.29'da 180 dakika öğütülmüş mikrogranit malzemesinin sırlı granit koşullarında pişmiş numunesine ait EDX analizi verilmiştir. Bu analiz incelendiğinde başlıca piklerin Al, Si, Na, K ve Fe olduğu gözlemlenmiştir.

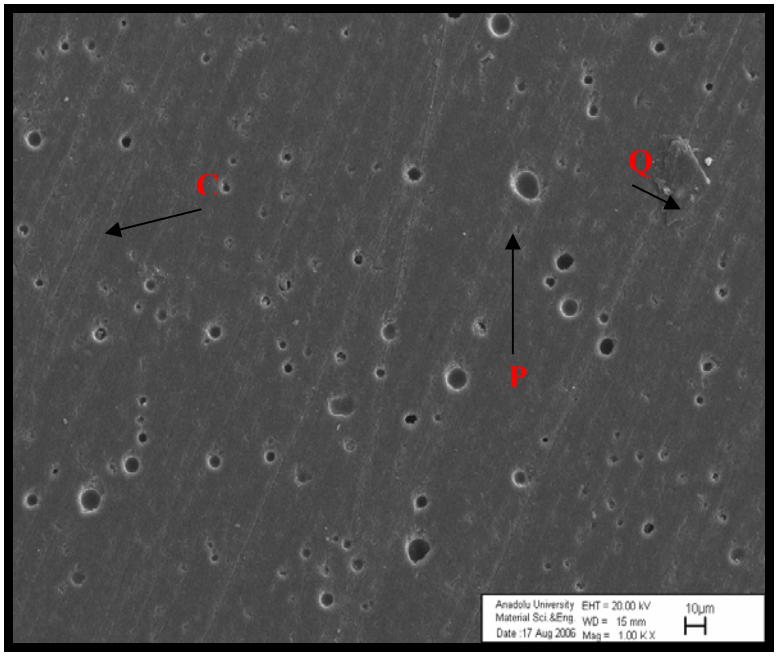


Şekil 5.29: (a)180 dk.öğütülerek pişirilmiş mikrogranitin geri saçınımlı elektron görüntüsü. (b) Numuneye ait temsili EDX analizi

Malzemeyi 270 dakika atritör değirmende öğüterek 500 ve 1000 büyütmedeki elektron görüntülerine bakarsak (Şekil 5.30 ve 5.31); yapıdaki amorf fazdaki belirgin artış kuvars tanelerindeki (neredeyse yok denecek kadar az) belirgin azalma ve aşırı sinterleşmeye bağlı olarak porların küçülüp küreselleşmesini rahatlıkla görebiliriz. Bu aşırı yuvarlaklaşma bubble oluşumuna sebebiyet vermiştir.

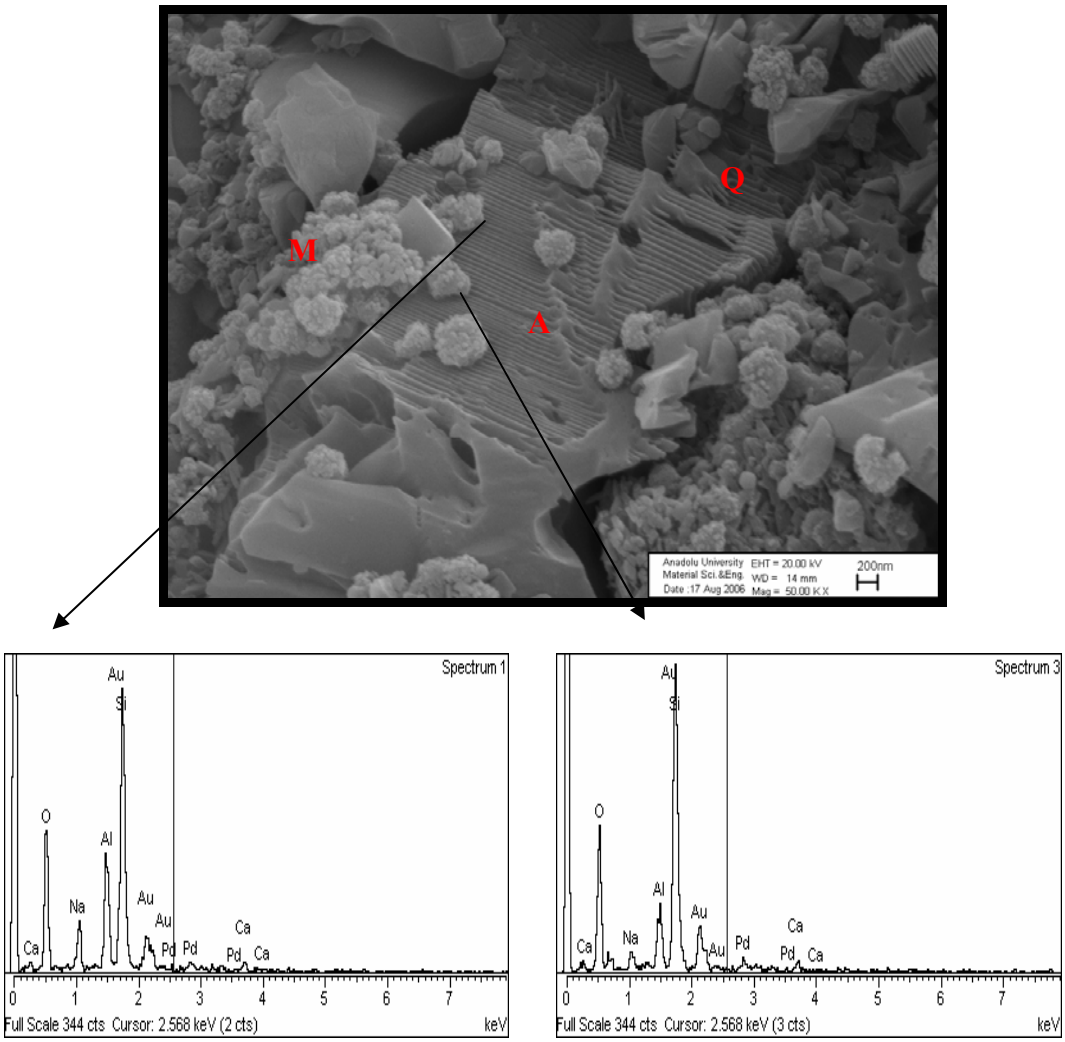


Şekil 5.30: 500 büyütmeli 270 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)



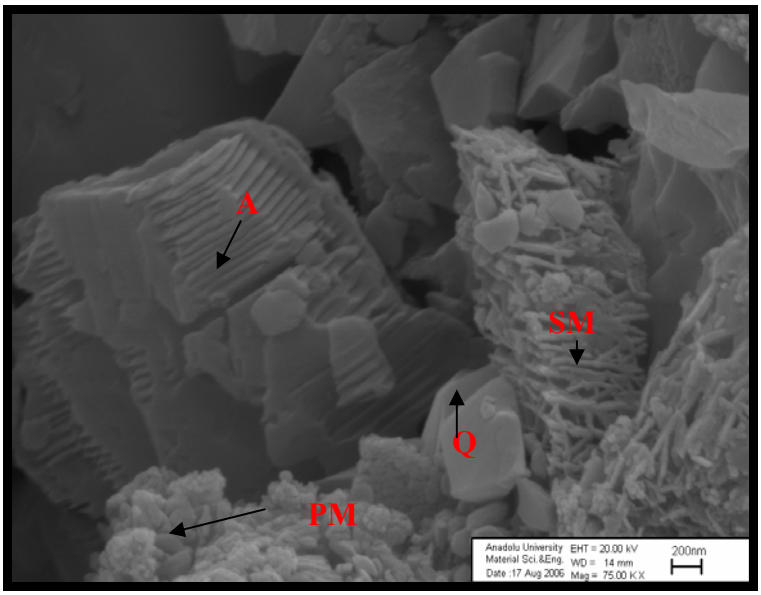
Şekil 5.31: 1000 büyütmeli 270 dakikada öğütülmüş mikrogranitin elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

Mikrogranitin jet değirmende öğütülmüş kendi halinin dağlanmış elektron görüntüsüne bakıldığında (Şekil 5.32), ergimemiş kalıntı kuvars fazını ve pişme esnasında oluşmuş müllit fazını görmekteyiz.



Şekil 5.32: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü ve farklı kristallere ait EDX analizleri (A: Albit, Q: Kuvars, M: Müllit)

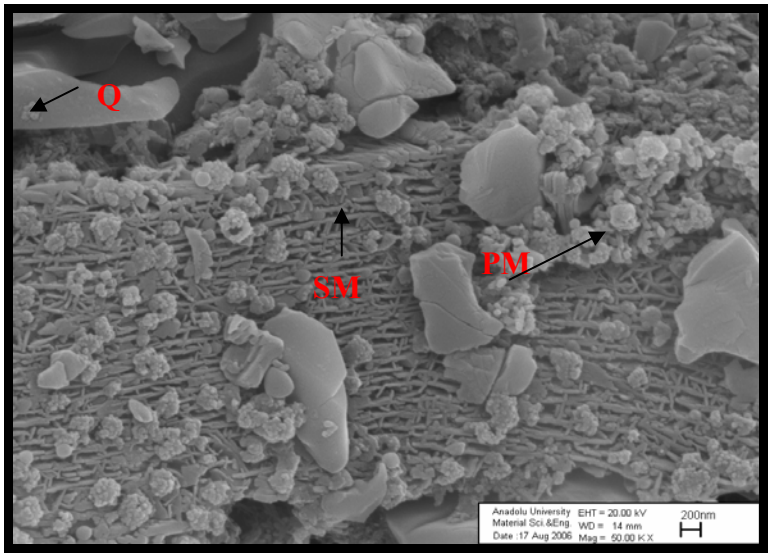
Mikrogranitin kendi haline ait şekil 5.33'e baktığımızda kuvars fazını yoğun olarak, primary müllit dediğimiz birincil küresel müllit fazını ve daha yüksek sıcaklıklarda (1200ºC'lerde) gelişen iğnemsi ikincil müllit fazını görmekteyiz **(Lee ve Iqbal, 2001).**



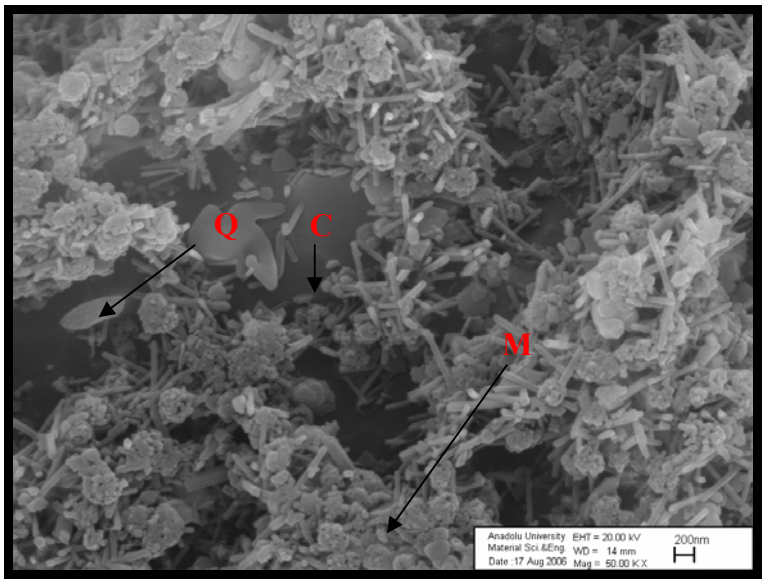
Şekil 5.33: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü (PM: Birincil Müllit, SM: İkincil Müllit, Q: Kuvars, A: Albit)

Malzemenin kendi hali olan Şekil 5.34'e dağlanmış ikincil elektron görüntüsüne baktığımızda; kuvars fazını, küresel müllit fazını ve iğnemsi ikincil müllit fazını belirgin bir şekilde görmekteyiz.

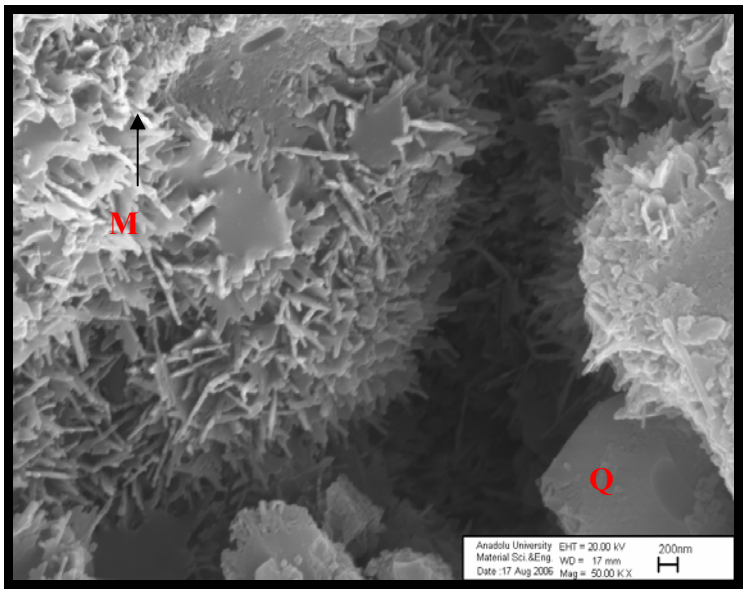
Malzemenin kendi haline ait dağlanmış diğer bir elektron görüntülerinde (Şekil 5.35, 5.36, 5.37 ve 5.38) de yine küresel müllit kristallerini ve yüksek sıcaklıkta gelişen çubuksu müllit kristallerini görmekteyiz. Aynı zamanda kristal fazların arasında gri renkli cam fazlarda görülmektedir.



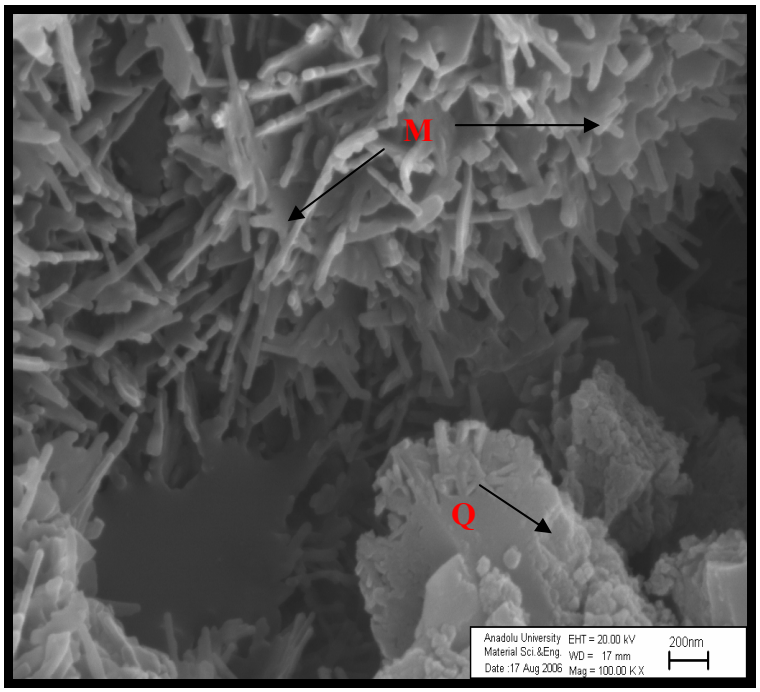
Şekil 5.34: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü (PM: Birincil Müllit, SM: İkincil Müllit, Q: Kuvars).



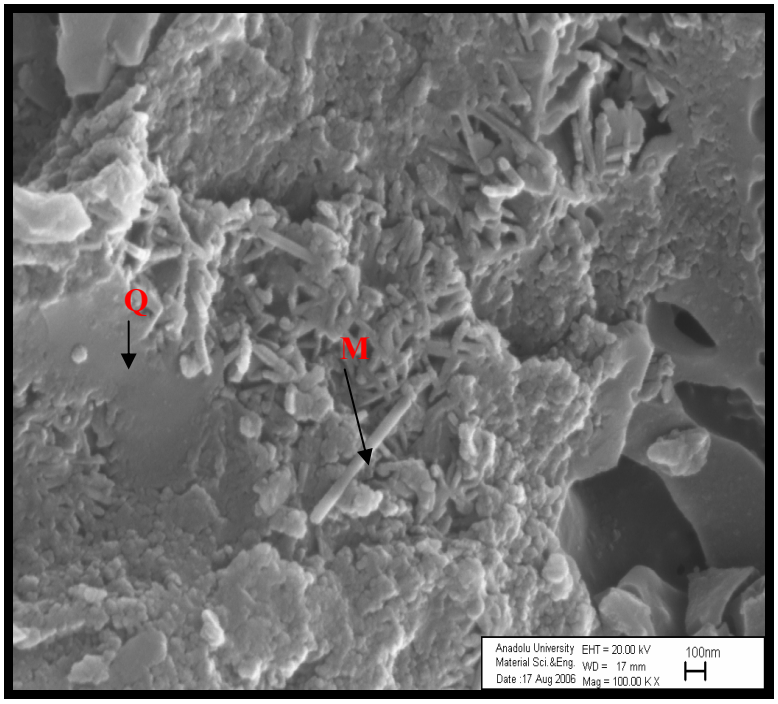
Şekil 5.35: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)



Şekil 5.36: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit)

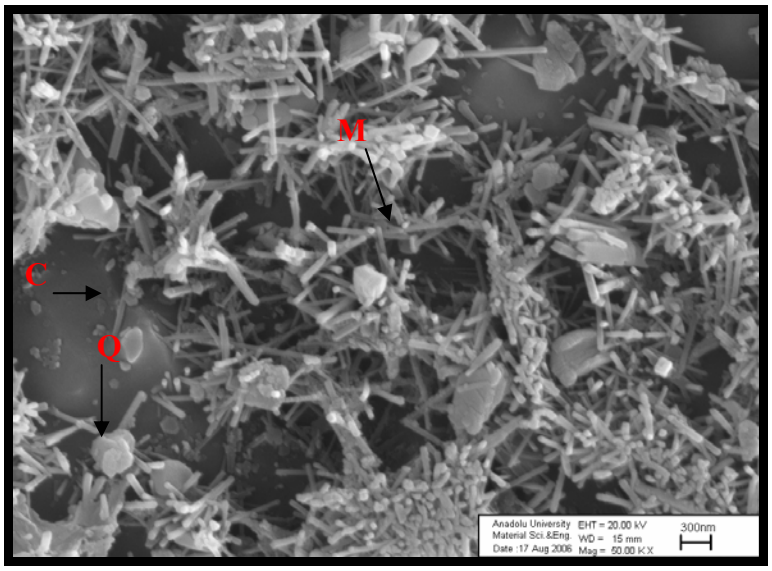


Şekil 5.37: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit)



Şekil 5.38: Mikrogranitin kendi haline ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit)

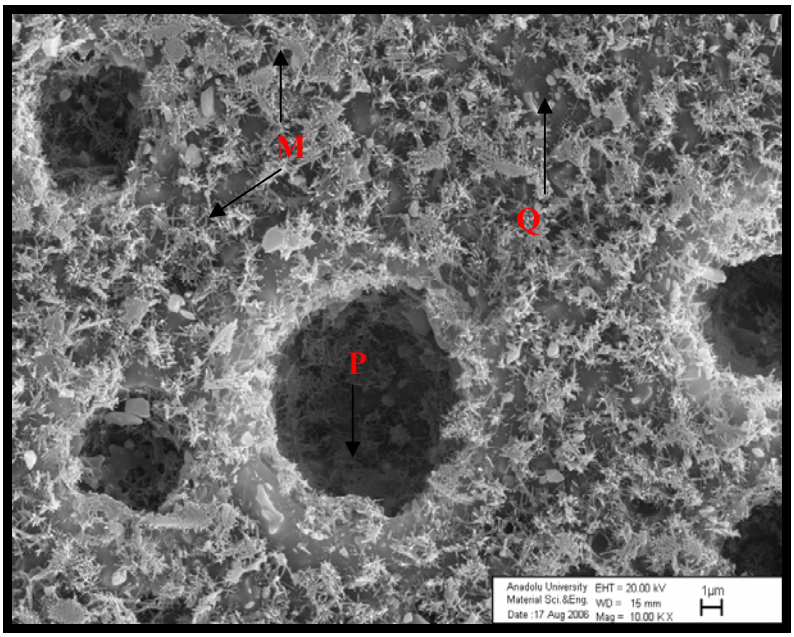
Mikro granitin 180 dakikada atritör değirmende öğütülerek dağlanmış olarak çekilen ikincil elektron görüntüsüne (Şekil 5.39) baktığımızda; öğütmeye bağlı olarak artan camsı faz, azalan kuvars taneciklerini ve birincil – ikincil müllit kristallerini görmekteyiz.



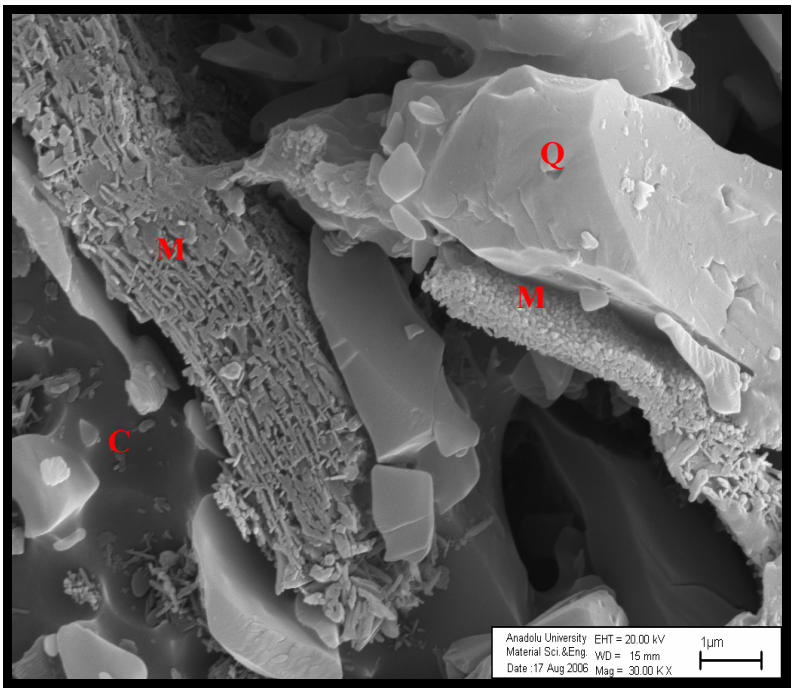
Şekil 5.39: 180 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)

180 dakikada atritör değirmende öğütülmüş mikrogranitin 1 μm'lık alanına baktığımızda porları, boyutsal olarak küçülmüş kuvars ve müllit kristallerini görmekteyiz (Şekil 5.40).

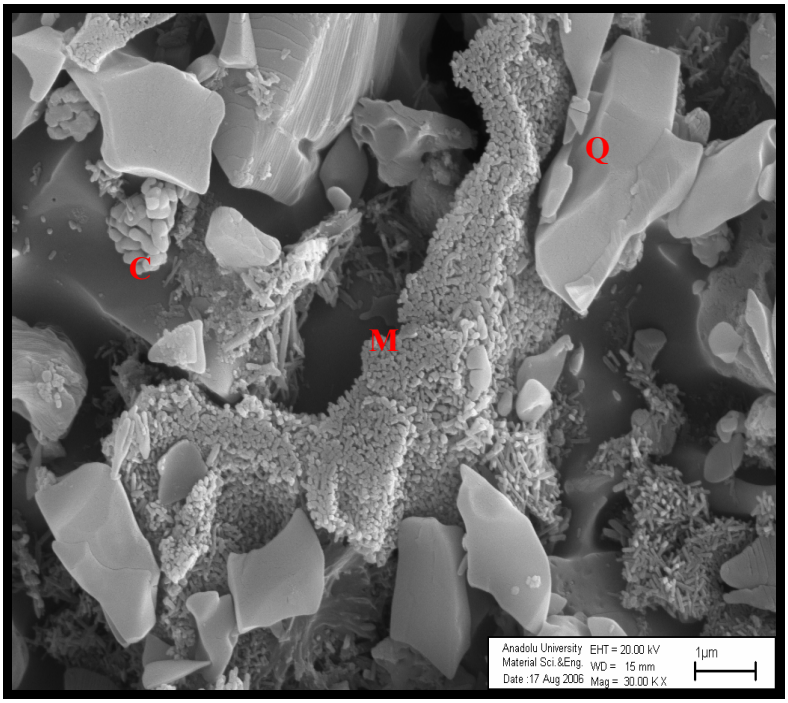
180 dakika da atritör değirmende öğütülmüş mikrogranitin diğer ikincil elektron görüntülerine baktığımızda camsı fazı, kuvars fazını ve birincil – ikincil müllit kristal fazlarını görmekteyiz (Şekil 5.41, 5.42).



Şekil 5.40: 180 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)

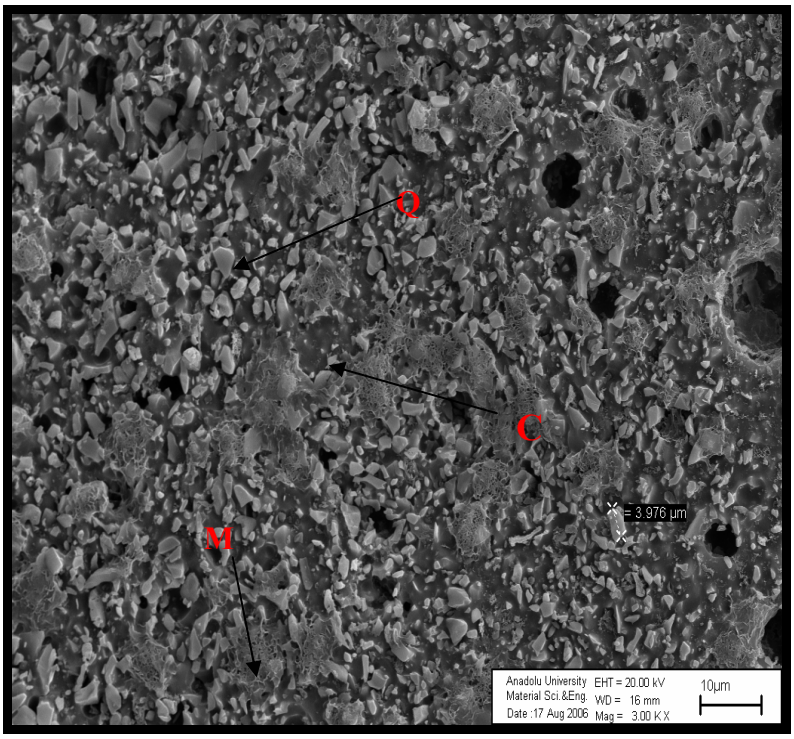


Şekil 5.41: 180 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)

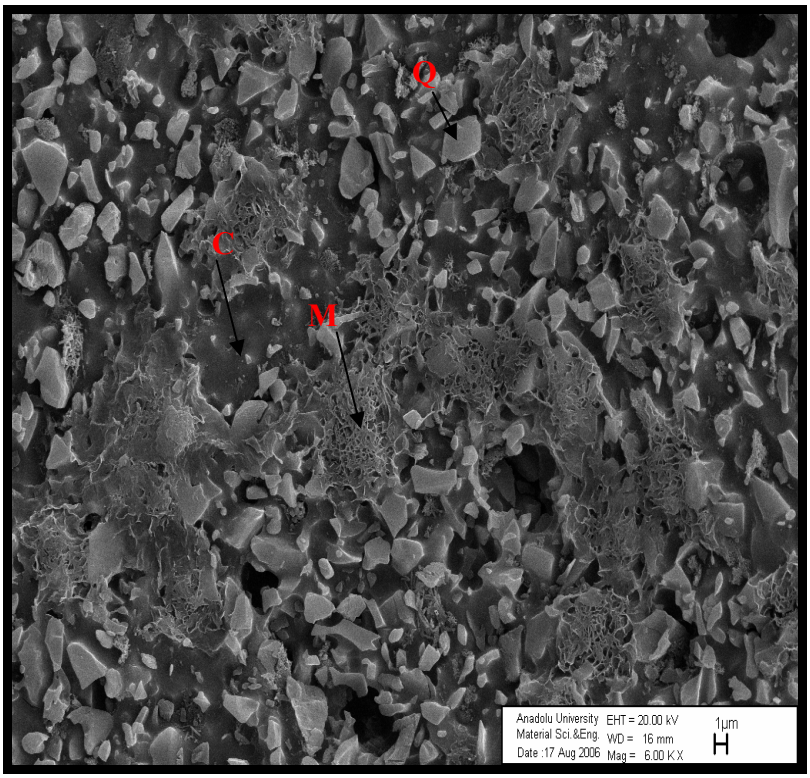


Şekil 5.42: 180 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)

Karaköy mikrogranitinin 270 dakikada öğütülerek dağlanmış elektron görüntülerine baktığımızda, kalıntı kuvars fazlarını, müllit fazlarını ve öğütme etkisiyle artmış camsı fazları görmekteyiz (Şekil 5.43 ve 5.44).

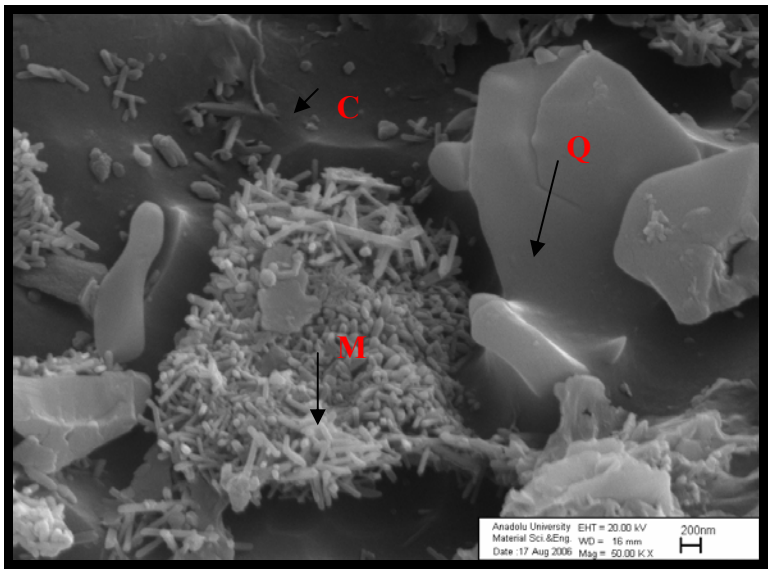


Şekil 5.43: 270 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)

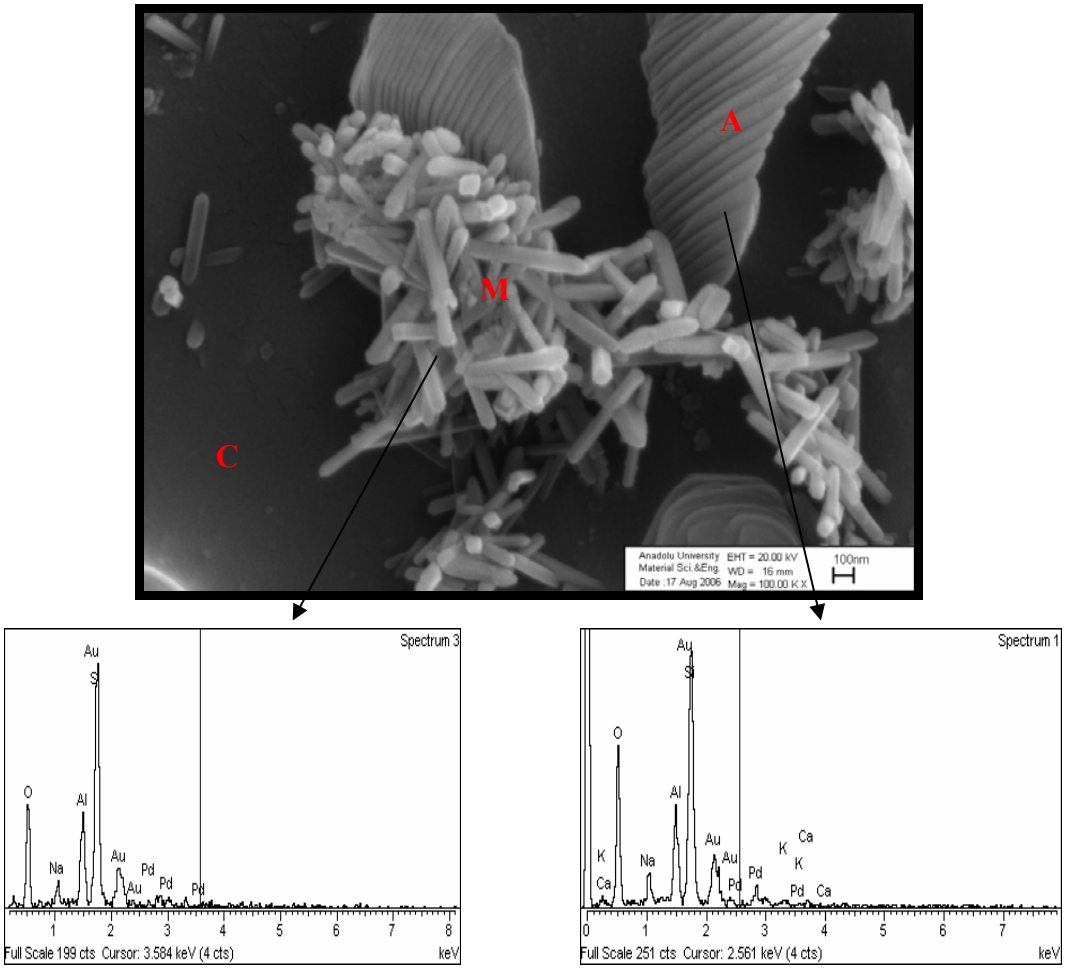


Şekil 5.44: 270 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam faz)

Şekil 5.45'e baktığımızda camsı fazı, kuvars ve müllit kristallerini birlikte görmekteyiz.

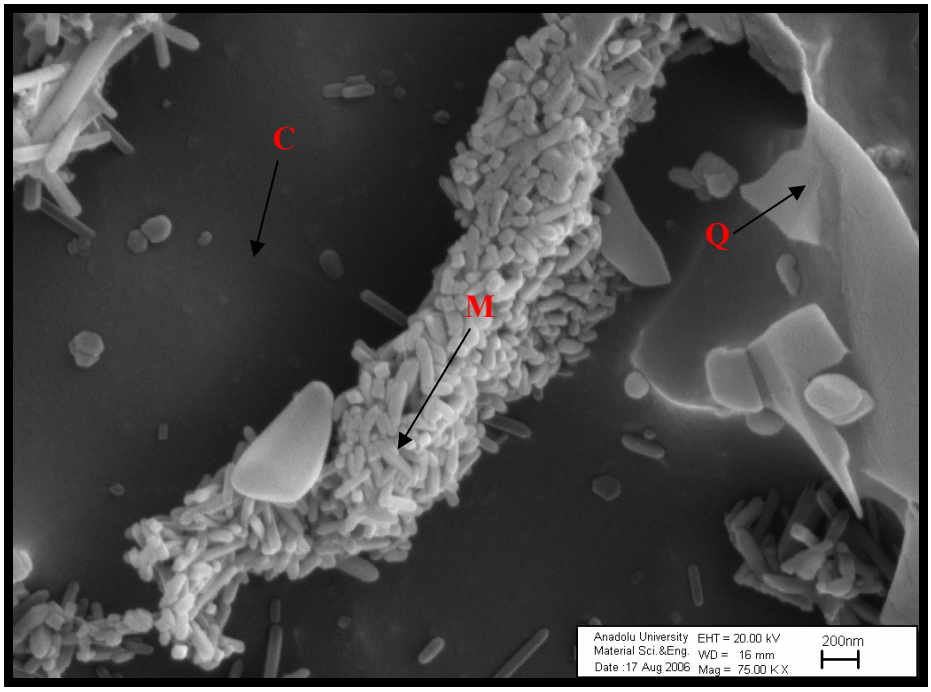


Şekil 5.45: 270 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam)



Şekil 5.46: 270 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü ve farklı kristallere ait EDX analizi (M: Müllit, A: Albit, C: Cam)

Şekil 5.46 ve 5.47'de ise kalıntı kuvars kristallerinin yanı sıra, belirgin bir şekilde çubuksu-ikincil müllit kristalleri göze çarpmaktadır. Öğütmeye bağlı olarak artan reaksiyon kinetiği, sistemi daha viskoz hale getirmekte ve malzeme fazlasıyla sinterleşmektedir. Bunun sonucu olarak da camsı fazın arttığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca tabakalı olarak görülen sistemde de hala kalıntı albit fazının varlığı görülmektedir.



Şekil 5.47: 270 dakika öğütülmüş malzemeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, M: Müllit, C: Cam)

5.2 Karaköy Mikrogranit Hammaddesi İlaveli Porselen Bünyelere Ait Test Sonuçları

5.2.1 Reçete Hazırlama

Bu çalışmada öncelikle işletme şartlarında kullanılan hammaddelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizleri yaptırılmıştır. Bu hammadde özelliklerinden yola çıkılarak standart sırlı granit bünyede albit yerine ilk olarak % 30 Karaköy mikrogranit hammaddesi konulmuş, daha sonra atritör değirmende 270 dakikaya kadar öğütülerek hazırlanmış mikrogranit malzemeden % 8, % 12, % 16 ve % 20 kullanılarak reçete çalışmaları yapılmış ve bu reçeteler standart bünye reçetelerinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Pişirme işlemleri işletme koşullarına uygun olması amacıyla işletme fırınlarında yapılmıştır.

Pişirilen test numunelerinin % çekme, % su emme ve pişmiş mukavemet (N\mm^2) değerleri incelenmiştir. Özellikle 270 dak. öğütülerek inceltilmiş mikro granit malzemesinin ilavesine bağlı olarak mukavemet değerlerinde ve pişme küçülmesi değerlerinde artış, su emme ve renk L değerlerinde ise düşüş kendisini göstermektedir.

Elde edilen reçeteler her bir bünyeye özel elek bakiye aralıklarında hazırlanmış daha sonra şekillendirilmiştir. Tüm tabletler sırlı granit bünyelerin piştiği hızlı pişirim rulolu fırınlarda pişirilmişlerdir. Kullanılan çamurların özellikleri Tablo 5.7'de gösterilmiştir.

Tablo 5.7: Kullanılan çamurların reolojik özellikleri

ÇAMUR ÖZELLİKLERİ	SGR STD.	SGR D001	SGR D002	SGR D003	SGR D004	SGR D005
Yoğunluk (gr/lt)	1655	1650	1658	1650	1648	1660
Akma Zamanı (sn.) 4 mm ford cup	11	12	11	11	10	12
Elek Bakiye 45 mik.üzeri (%)	1,6	1,7	1,6	1,7	1,7	1,6

5.2.2 Bünyelerin Fiziksel Özellikleri

Standart sırlı granit bünyeyi, mikrogranitin kendi hali ve 270 dak. öğütülmüş mikro granit ilaveli bünyeler ile karşılaştırmak amacıyla hazırlanan test numunelerine fiziksel özellikleri belirlemek için çeşitli testler uygulanmıştır.

Sırlı granit standardın çekme değeri % 6,64, su emme değeri % 0,45 iken, standart bünyeden albit çıkarılıp yerine mikro granitin kendi hali ve 270 dak. öğütülmüş halinden sırasıyla % 8, % 10, % 12, % 16 ve % 20 oranlarında kademeli olarak yapılan ilavelerden sonra su emme değerinin % 0,15'lere, çekme değerinin ise % 7,18'lere çıktığı görülmüştür. Çekmedeki artışın nedeni olarak, mikrogranit malzemesinin aşırı öğütülmeye bağlı olarak çok fazla sinterleşme gösterilebilir. Standart bünyeye göre kuru mukavemetin 2,28 N/mm^2'den 4,08 N/mm^2'ye, pişmiş mukavemetin ise 40,887 N/mm^2'den 44,231 N/mm^2'ye yükseldiği belirlenmiştir. Buradaki mukavemet artışları malzeme içerisindeki feldspatik malzemelerin varlığı ve çok incelmiş olmalarından kaynaklanmaktadır. Çünkü, çok ince feldspatik malzeme bünyeleri daha iyi sinterleştirdiğinden dolayı, daha yüksek pişmiş

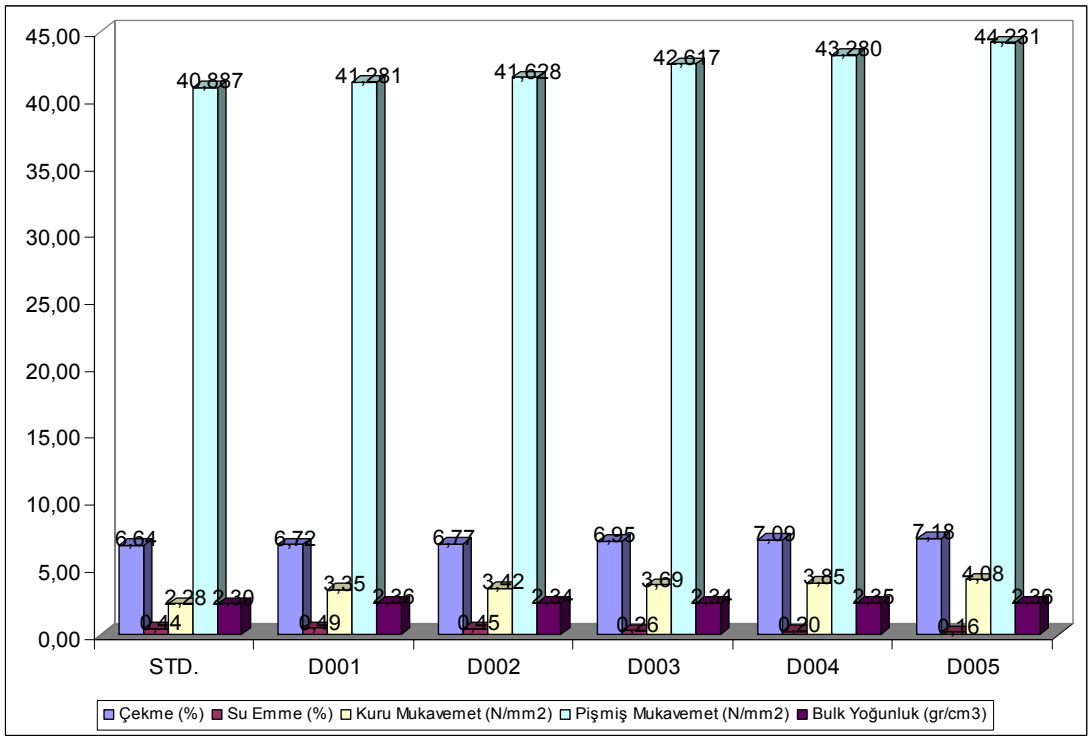
mukavemet değerlerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda mikrogranit ilavesine bağlı olarak renk L ve b değeri düşerken, a değerinin arttığı görülmüştür. Bu testlerde fırın sıcaklığı 1200ºC, süre 49 dk'dır. Bünyedeki mukavemet artışı kurutma sonrası baskı aplikasyonlarında ve pişme sonrasında paketleme aşamalarında işletmeye önemli avantajlar sağlayacağı için olumlu bir özelliktir (Tablo 5.8, 5.9; Şekil 5.48, 5.49).

Tablo 5.8: Sırlı granit standart bünye ile mikrogranit ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçlarının mukayesesi

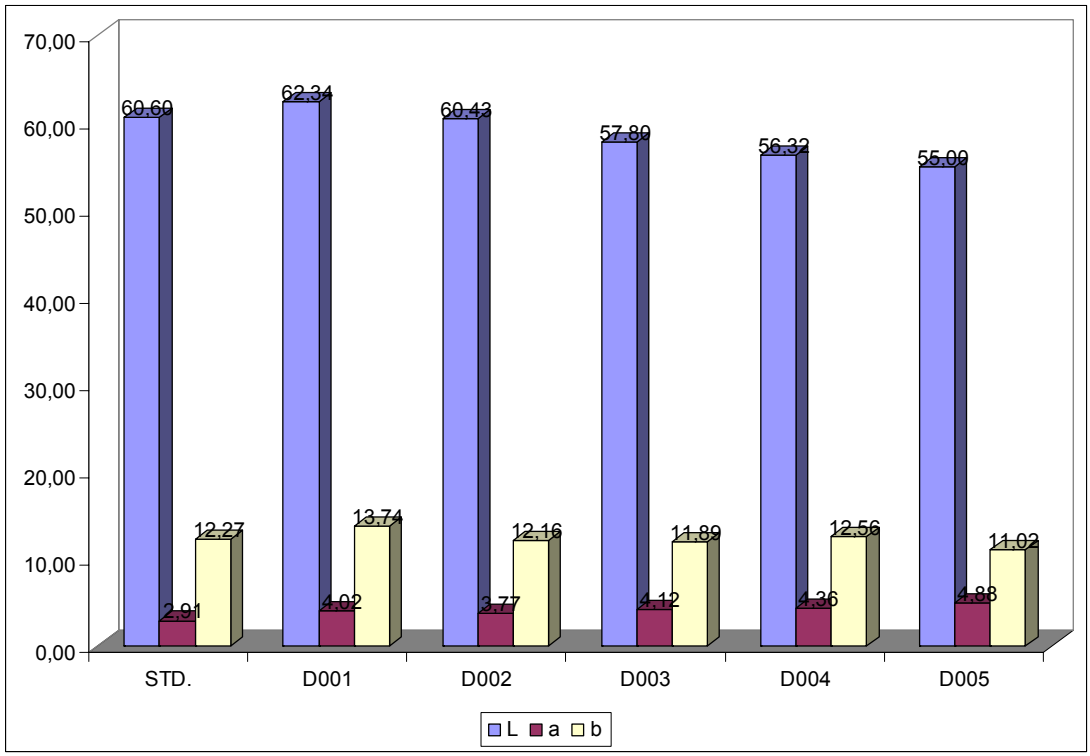
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	SGR STD.	SGR D001	SGR D002	SGR D003	SGR D004	SGR D005
Çekme (%)	6,64	6,72	6,77	6,95	7,09	7,18
Su Emme (%)	0,45	0,49	0,45	0,25	0,22	0,17
	0,42	0,50	0,44	0,28	0,19	0,16
	0,46	0,49	0,45	0,26	0,20	0,15
ORTALAMA	**0,44**	**0,49**	**0,45**	**0,26**	**0,20**	**0,16**
Kuru Mukavemet (N/mm^2)	**2,28**	**3,35**	**3,42**	**3,69**	**3,85**	**4,08**
Pişmiş Mukavemet (N/mm^2)	40,214	41,256	41,698	42,589	42,987	44,546
	41,225	41,325	41,574	42,598	42,968	44,025
	41,223	41,263	41,611	42,665	43,885	44,123
ORTALAMA	**40,887**	**41,281**	**41,628**	**42,617**	**43,280**	**44,231**
Bulk Yoğunluk (gr/cm^3)	**2,30**	**2,36**	**2,34**	**2,34**	**2,35**	**2,36**

Tablo 5.9: Sırlı granit standart bünye ile mikrogranit ilaveli bünyelerin renk özelliklerinin mukayesesi

RENK ÖZELLİKLERİ	SGR STD.	SGR D001	SGR D002	SGR D003	SGR D004	SGR D005
L	60,60	62,34	60,43	57,80	56,32	55,00
a	2,91	4,02	3,77	4,12	4,36	4,88
b	12,27	13,74	12,16	11,89	12,56	11,02



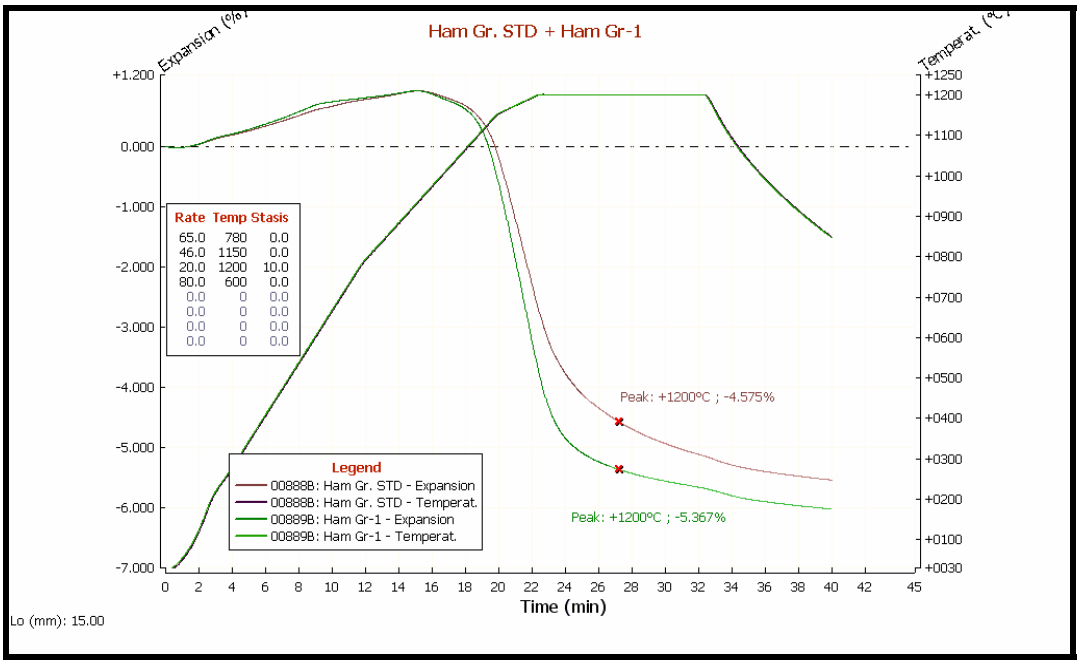
Şekil 5.48: Sırlı granit standart ile mikrogranit ilaveli bünyelerin fiziksel test sonuçları



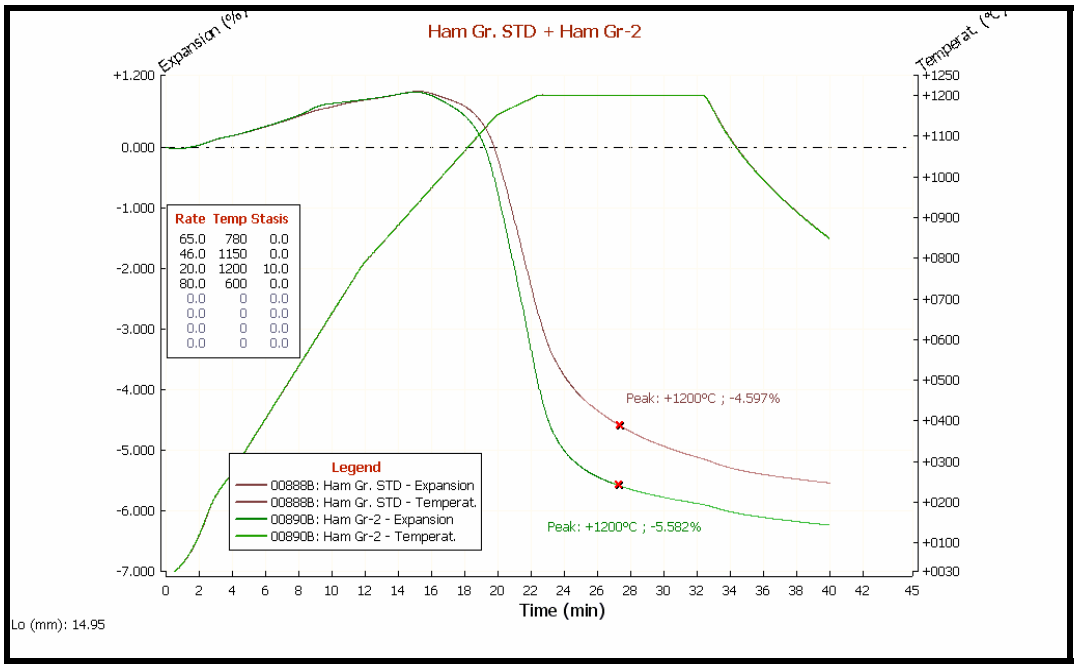
Şekil 5.49: Sırlı granit standart ile mikrogranit ilaveli bünyelerin renk L a b sonuçları

5.2.3 Bünyelerin Sinterleme Eğrileri

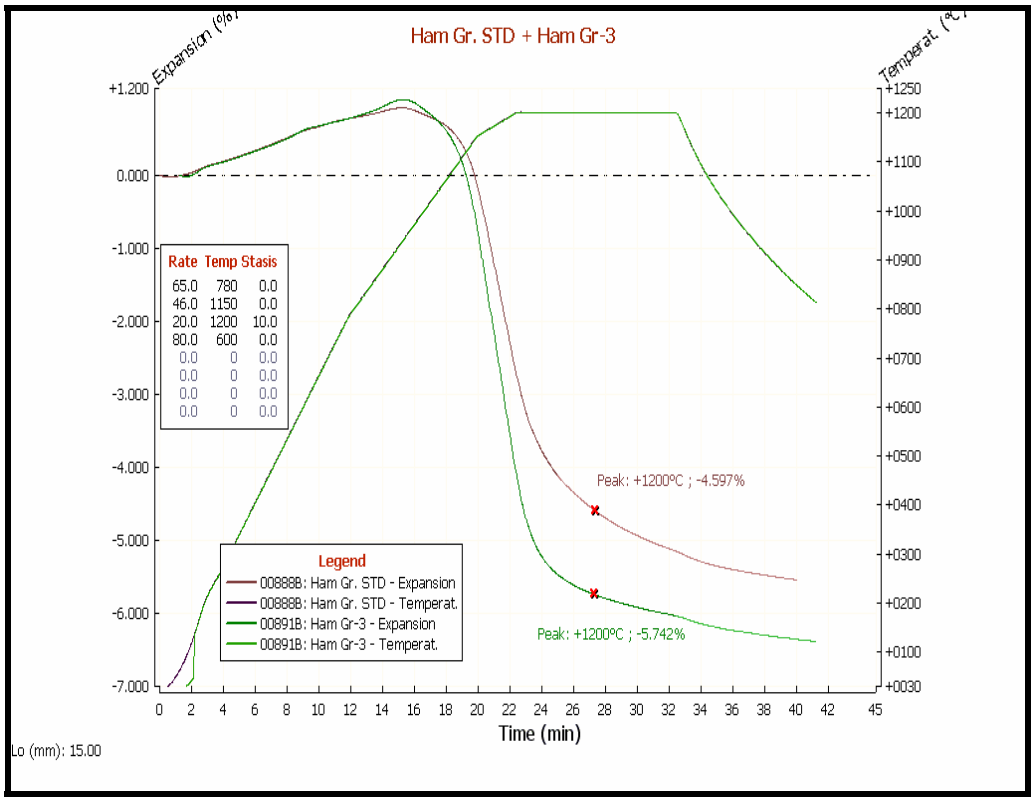
Standart sırlı granit bünyelerin Karaköy mikrogranit ilaveli bünyeler ile karşılaştırmalı non contact dilatometre ölçümleri yapılmış tüm sonuçlar birbiri ile mukayese edilmiştir (Şekil 5.50, 5.51, 5.52, 5.53, 5.54).



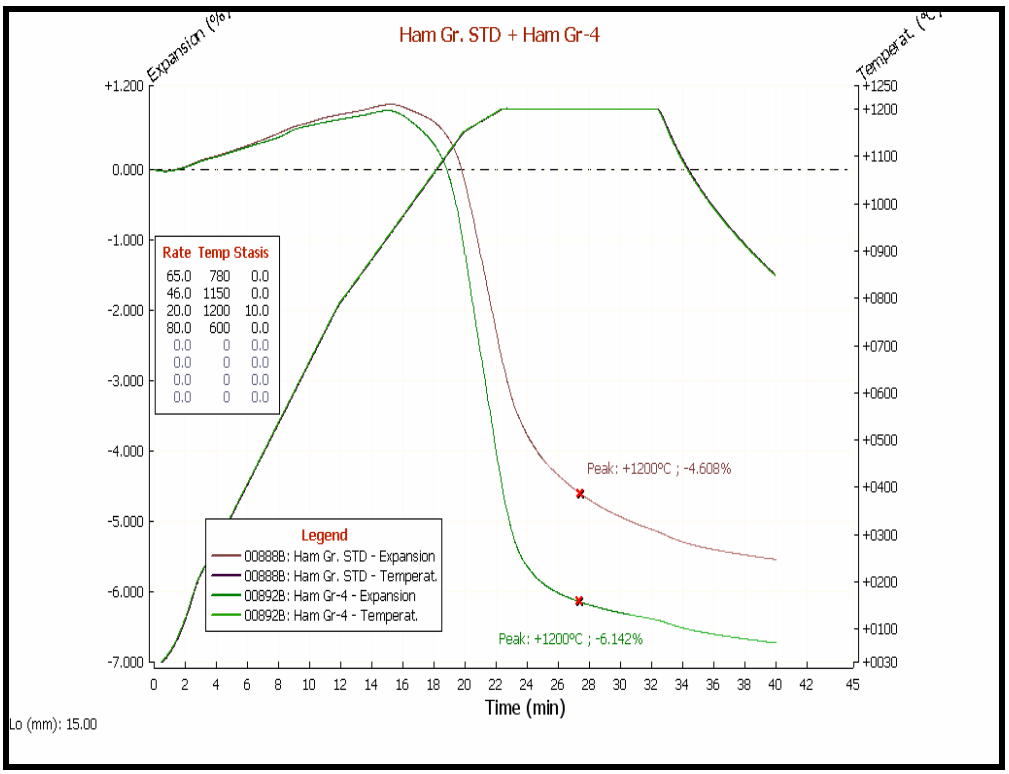
Şekil 5.50: Sırlı granit standart bünye ile SGR D002 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri



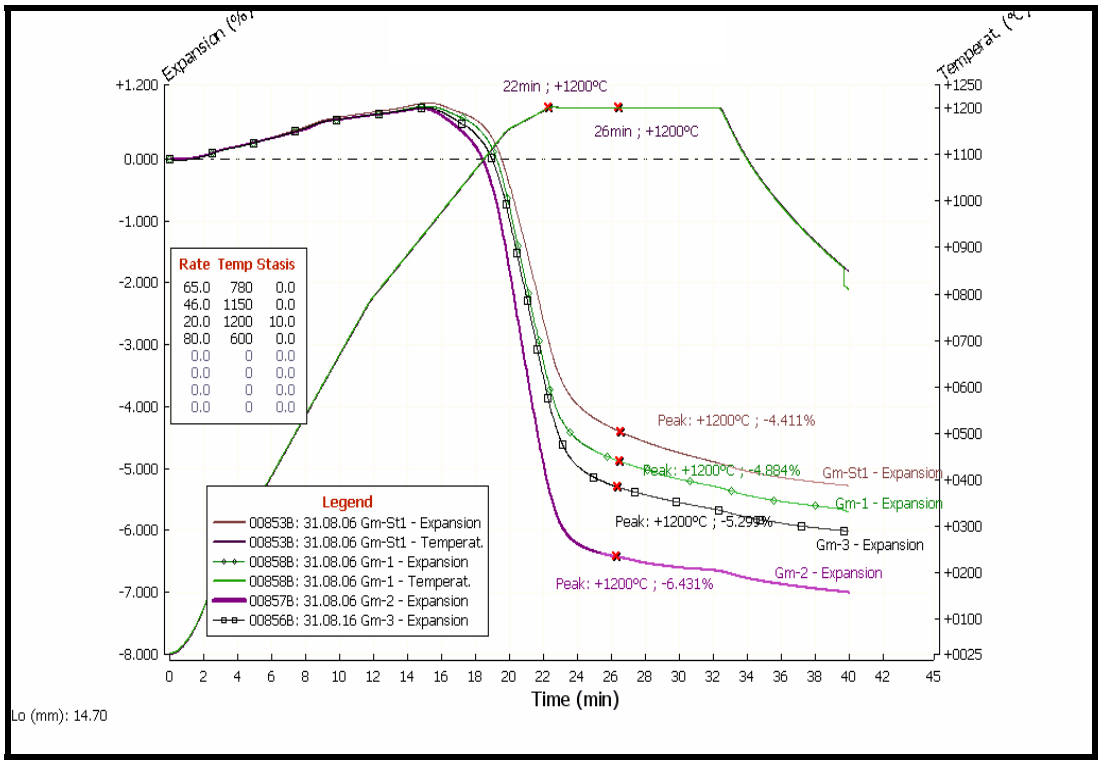
Şekil 5.51: Sırlı granit standart bünye ile SGR D003 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri.



Şekil 5.52: Sırlı granit standart bünye ile SGR D004 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri



Şekil 5.53: Sırlı granit standart bünye ile SGR D005 kodlu bünyenin sinterleşme eğrileri



Şekil 5.54: Sırlı granit standart bünye ile SGR D002, D003, D004 ve D005 kodlu bünyelerin sinterleşme eğrileri

Numunelerin endüstriyel rejimde maksimum 1200°C tepe sıcaklığında 10 dk bekletilmek suretiyle sinterlenme davranışları incelenmiştir. Firma tarafından verilen fırın rejiminde 5 dk olarak belirtilen bekleme süresi ölçümlerde 10 dk yapılarak bünye davranışı sinterlenmenin ilerleyen safhalarında da incelenmiştir. Grafikler üzerinde bünyelerin tepe sıcaklığında 5 dk ve 10 dk bekleme sonrasında gösterdikleri çekme değerleri verilmiştir.

Buradan ham GR-STD bünyesi 1200°C tepe sıcaklığında 5 dk bekleme sonrasında yaklaşık % 4,5 oranında çekme gösterirken 10 dk bekleme sonrasında çekmeye devam ederek % 5,1 oranında çekme göstermektedir. SGR D002, SGR D003, SGR D004 ve SGR D005 bünyeleri de SGR-STD bünyesi ile benzer sinterlenme davranışı göstermektedirler. Değişen % çekme değerleri grafikler üzerinde görülmektedir. Bünyelere soğuma eğrisi uygulanmadığından dolayı soğuma esnasındaki % çekme değerleri grafiklerde dikkate alınmamıştır. Tepe sıcaklığında 10 dk bekleme sonrasında, oda sıcaklığında ölçülen % çekme değerleri aşağıda tablo 5.10'da verilmiştir.

Şekil 5.54'de bünyelerin genleşme eğrileri standart bünye ile karşılaştırmalı olarak tek grafik üzerinde verilmiştir. Grafik incelendiğinde SGR D002, SGR D003, SGR

D004 ve SGR D005 bünyelerinin standart ile karşılaştırıldığında farklı çekme göstermelerinin yanında sinterlenme kinetikleri benzerlik göstermektedir. İkili grafikler incelendiğinde SGR D002 bünyesinin standart bünye ile benzer sıcaklıklarda sinterlenmeye başladığı fakat sinterlenme kinetiğinin daha hızlı olması ile birlikte daha fazla pişme küçülmesi gösterdiği görülmektedir. SGR D003, SGR D004 ve SGR D005 bünyelerinin ise standart bünyeye oranla daha erken sıcaklıklarda sinterlenmeye başladığını ve sinterlenme kinetiğinin de daha hızlı olduğunu söylemek mümkündür. SGR D005 bünyesinde sinterlenme kinetiğinin ve pişme küçülmesinin diğer bünyelere oranla daha fazla olduğu görülmektedir.

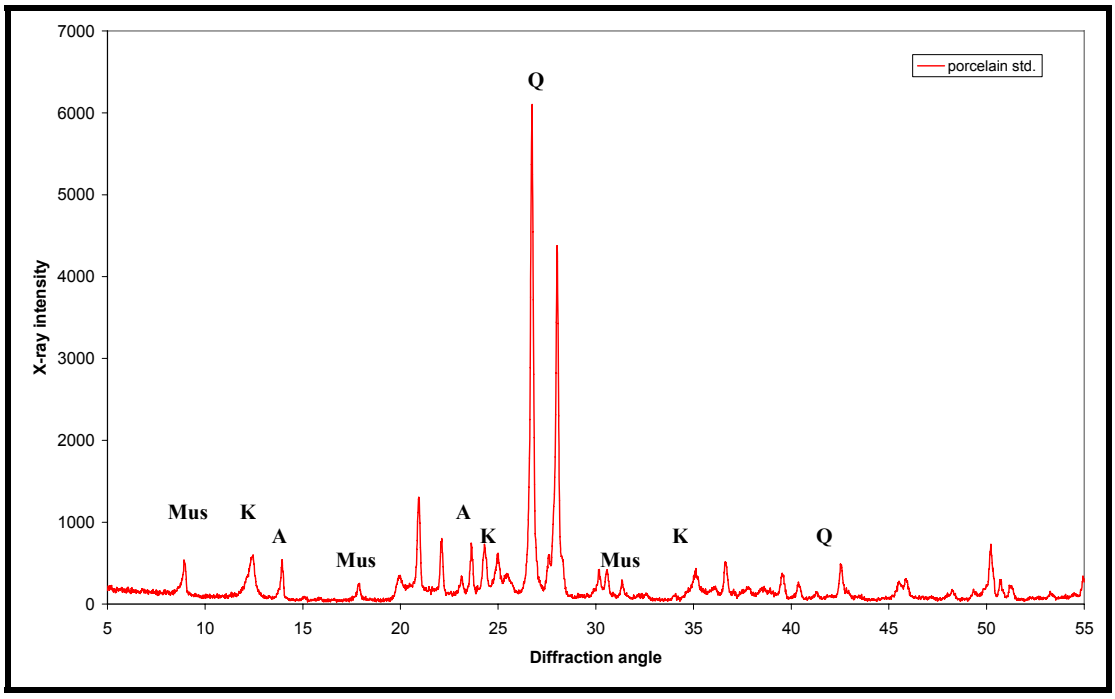
Tablo 5.10: Bünyelerin birbiri ile mukayeseli % çekme değerleri.

	SGR STD	**SGR D002**	**SGR D003**	**SGR D004**	**SGR D005**
Sıcaklık/Bekleme Süresi	1200^{o}C / 10 dk.				
% Pişme Küçülmesi	**6,2**	**7,3**	**7,4**	**7,1**	**7,4**

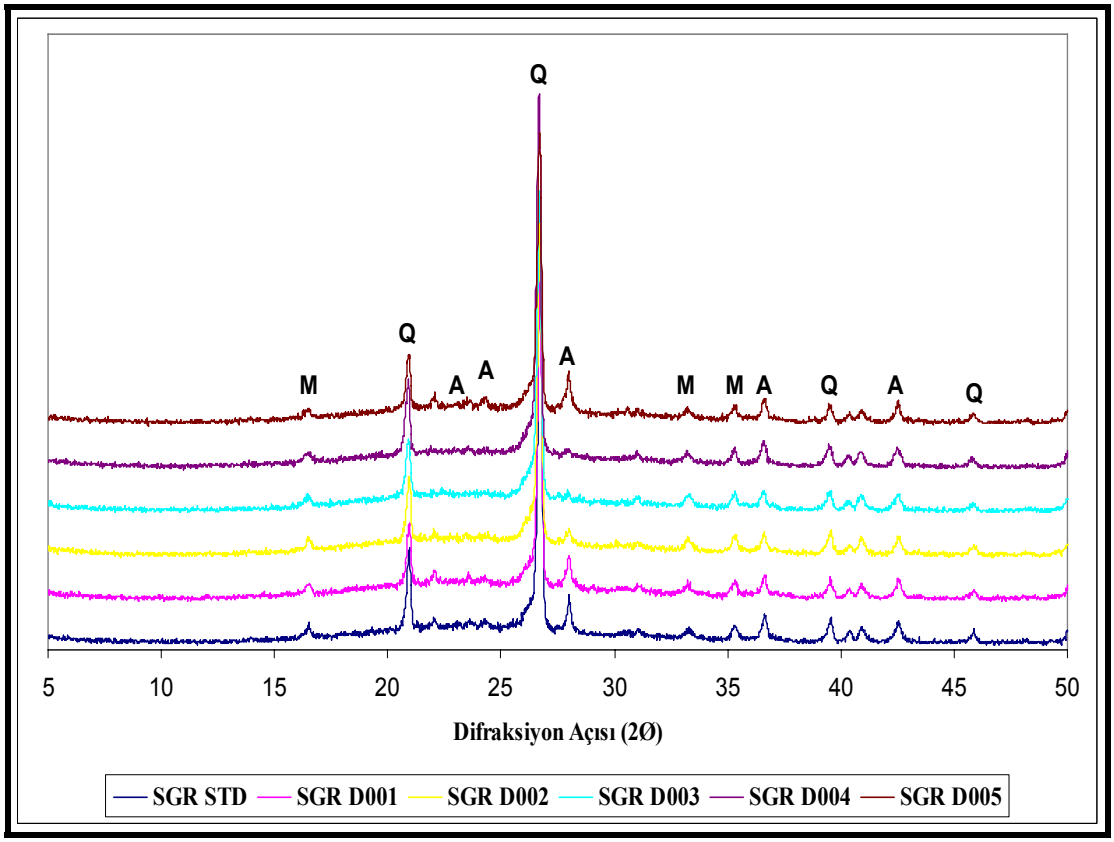
5.2.4 Bünyelerin Faz Gelişimi

Tüm bünyelerin XRD analizleri (Ragaku, Rint 2000, Japan) marka XRD cihazında yapılmıştır. Sırlı granit koşullarında 1200°C-49 dakikada pişirilmiş test numunelerinin XRD analizleri yapıldığında aşağıdaki fazlar saptanmıştır (Şekil 5.56, 5.57).

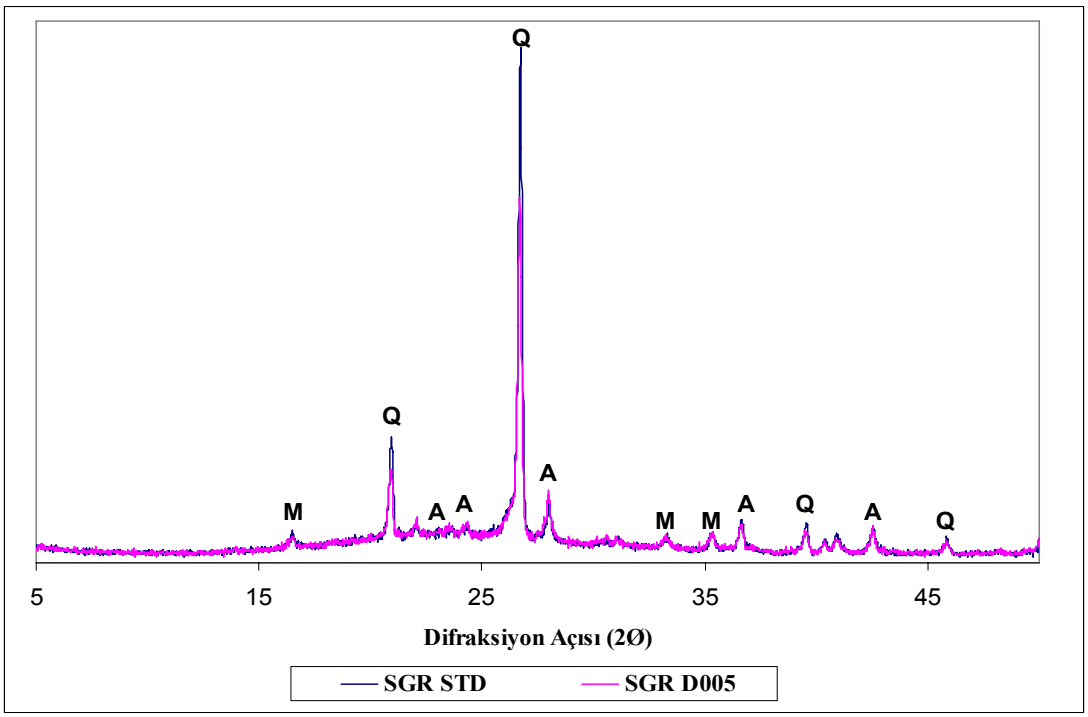
Sırlı granit ham bünyenin XRD analizine bakıldığında yapıda; muskovit, kaolinit, albit ve kuvars fazları görülmektedir (Şekil 5.55) Sırlı granit bünyelerin pişmiş faz gelişimi incelendiğinde; bünyelerde kuvars (SiO_2), Plajioklas [(albit ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), anortit ($CaO.Al_2O_3.6SiO_2$)] ve müllit ($3Al_2O_3.2SiO_2$) fazlarına rastlanılmıştır. Standart ile 270 dk. öğütülmüş mikrogranit ilaveli bünyeler mukayese edildiğinde fazla miktarda ilave edilen mikrogranitli bünyelerin kuvars pikinin altında kalan alanın azaldığı gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak da, sistemde ergime ile birlikte miktarı artan camsı faz gösterilebilir. Uygulanan hızlı pişirim rejiminde dolayı albit minerallerinin bir kısmı ergimeden yapıda kalmıştır.



Şekil 5.55: Sırlı granit standart bünyeye ait ham XRD analiz grafiği (Mus: Muskovit, K: Kaolinit, A: Albit, Q: Kuvars)



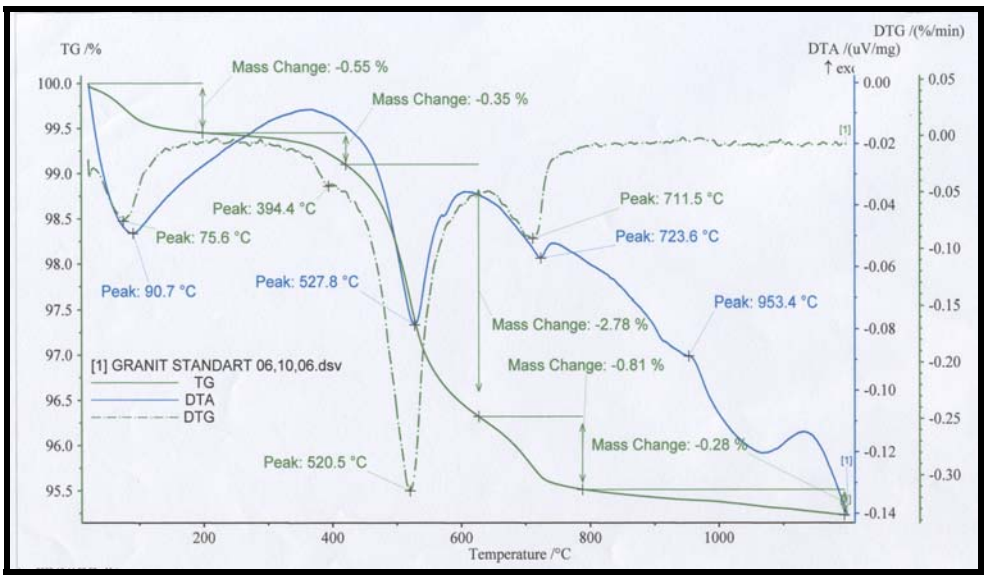
Şekil 5.56: Sırlı granit standart ile deneme bünyelerin pişmiş XRD analiz grafikleri (M: Müllit, Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit,Anortit))



Şekil 5.57: Sırlı granit standart ile SGR D005 bünyelerinin pişmiş XRD analiz grafikleri (M: Müllit, Q: Kuvars, A: Plajioklas (Albit,Anortit))

5.2.5 Bünyelerin DTA-TG Analizleri

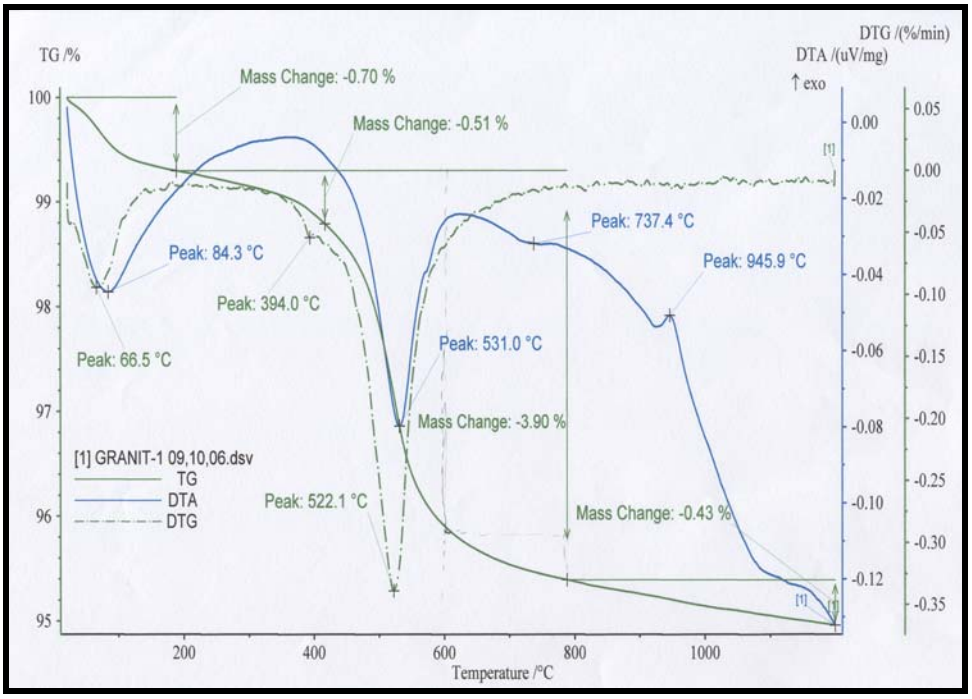
Çalışmada kullanılan tüm bünyelere DTA-TG analizi yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi irdelenmiştir (Şekil 5.58, 5.59, 5.60, 5.61, 5.62).



Şekil 5.58: Standart sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği

Standart sırlı granit bünyesi yaklaşık 90°C sıcaklık aralığında fiziksel suyunu kaybetmektedir. Mevcut nem miktarına bağlı olarak kaybedilen % su miktarı 25-

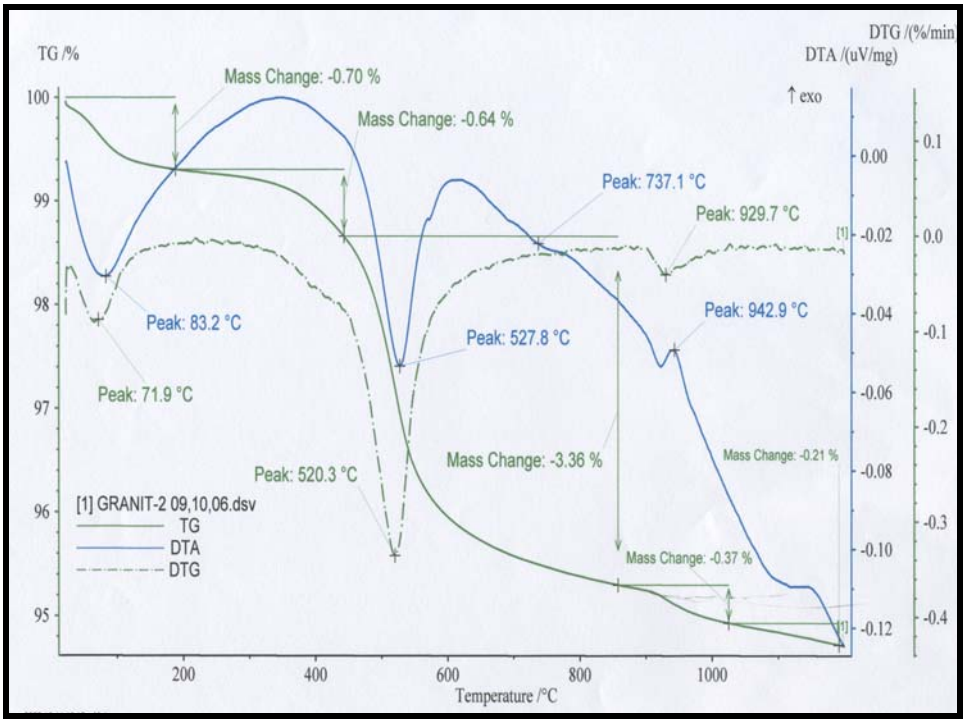
200°C sıcaklık aralığında % 0,5 olarak bulunmuştur. DTG ve DTA eğrilerinde sırasıyla yaklaşık 521°C ve 528°C sıcaklıkta görülen pikler ve TG eğrisinde aynı sıcaklıkta gözlenen ağırlık kayıpları numunedeki kil ve kaolenlerin sırasıyla kristal suyunu kaybetmelerinden kaynaklanmaktadır. Kristal su kaybı 400°C'de başlayıp 600°C'ye kadar devam etmekte olup bu sıcaklık aralığında kaybedilen ağırlık kayıpları % 2,8 olarak tespit edilmiştir. Kristal su kaybı nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybı DTA eğrisinde bu sıcaklık aralığında endotermik pik olarak gözlenmektedir. TG eğrisinde 600°C'den sonra farklı bir kademe şeklinde gözlenen ve 800°C'ye kadar devam eden yaklaşık % 0,81 ağırlık kaybı ise karbonatların bozunmasından kaynaklanmaktadır. 946°C'de DTA grafiğinde gözlenen ekzotermik pikin nedeni Al-Si-Spinel ara fazı oluşumudur.



Şekil 5.59: SGR D002 sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği

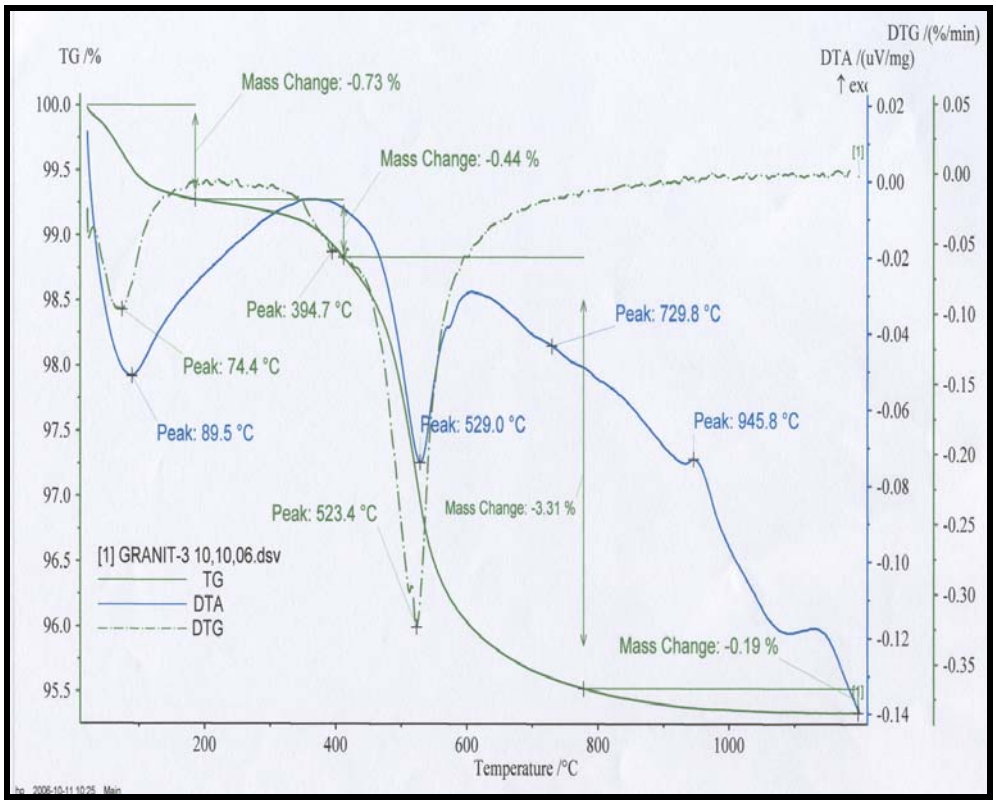
SGR D002 bünyesi ise yaklaşık 83°C'de fiziksel suyunu kaybetmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200°C sıcaklık aralığında % 0,7 olarak tespit edilmiştir. Kil ve kaolenden kaynaklanan 400-600°C'deki kristal su kaybı ve suyun dehidrasyonu sonucu DTA eğrisinde de 531°C'de endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Devam eden ağırlık kayıpları ise karbonatların dekomposizyonundan kaynaklanmaktadır.

SGR D003 bünyesi ise yaklaşık 84°C'de fiziksel suyunu kaybetmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200°C sıcaklık aralığında % 0,7 olarak tespit edilmiştir. Kil ve kaolenden kaynaklanan 400-600°C'deki kristal su kaybı ve suyun dehidrasyonu sonucu DTA eğrisinde de 528°C'de endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. 800°C'den sonra gerçekleşen % 0,49 ağırlık kaybının ise karbonatların dekomposizyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

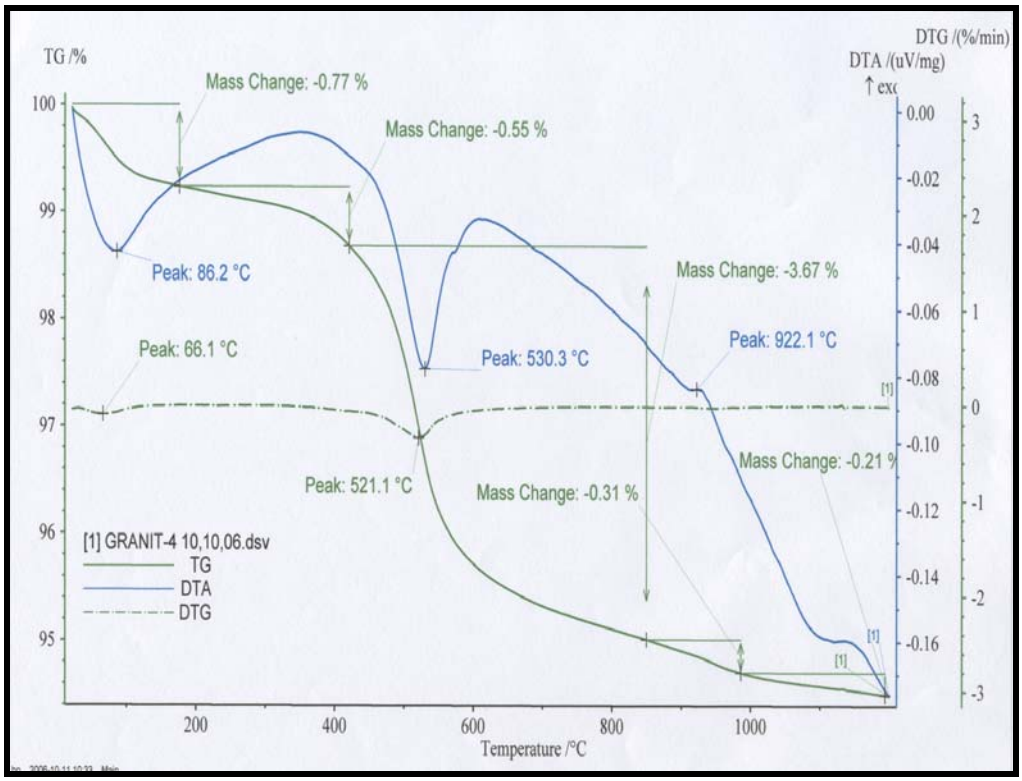


Şekil 5.60: SGR D003 sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği

SGR D004 ve SGR D005 bünyeleri ise sırasıyla yaklaşık 90 ve 86°C'de fiziksel suyunu kaybetmektedir. Kaybedilen su miktarı 25-200°C sıcaklık aralığında SGR D004 bünyesi için % 0,73, SGR D005 bünyesi için ise yaklaşık % 0,77 olarak tespit edilmiştir. Kil ve kaolenden kaynaklanan ve suyun dehidrasyonu sonucu DTA grafiğinde de 530°C'de endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir. Devam eden ağırlık kayıpları ise karbonatların dekomposizyonundan kaynaklanmaktadır. 800°C'den sonra gerçekleşen, SGR D004 bünyesi için % 0,19 ve SGR D005 bünyesi için toplam % 0,52 oranındaki ağırlık kayıplarının ise aynı şekilde karbonat bileşiklerinin dekomposizyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.61: SGR D004 sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği



Şekil 5.62: SGR D005 sırlı granit bünyenin DTA-TG analiz grafiği

5.2.6 Bünyelerin Termal Genleşmeleri

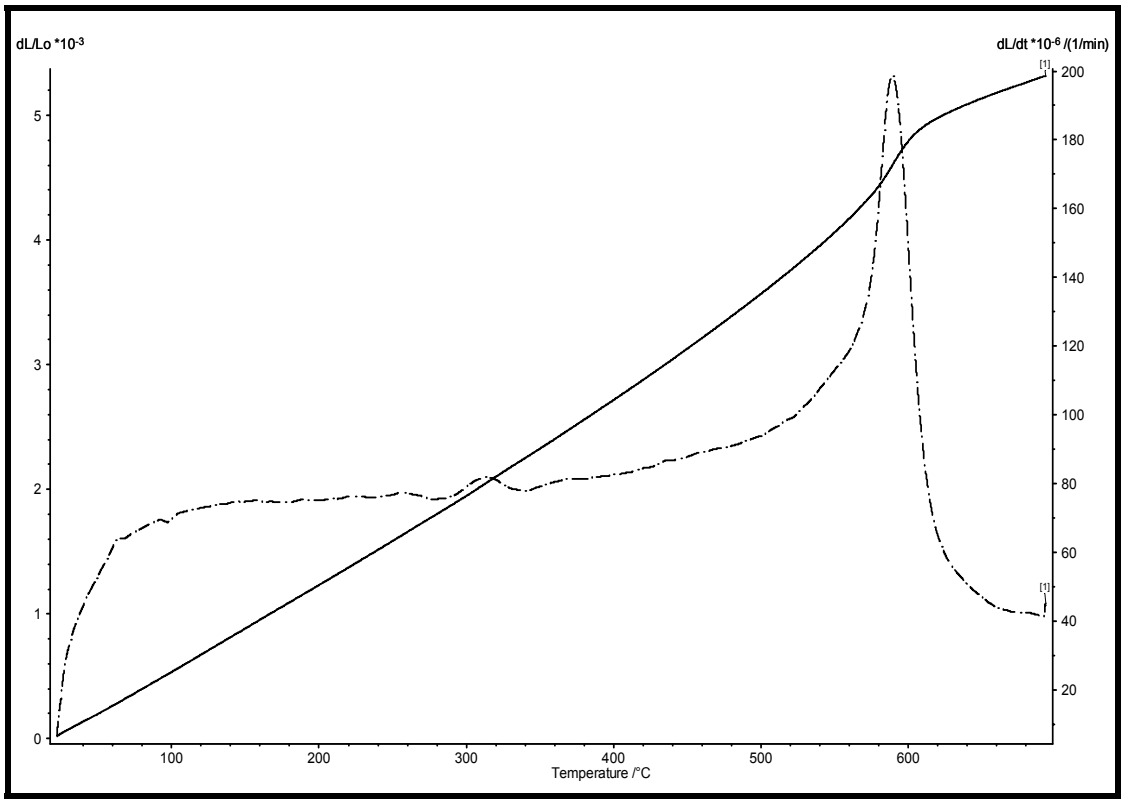
Sırlı granit için 1200ºC'de pişen test numuneleri mikro granit ilaveli bünyelerle mukayese amacıyla dilatometre cihazıyla ısıl genleşme testlerine tabi tutulmuş ve sonuçlar Tablo 5.11 'de gösterilmiştir.

Tablo 5.11: Bünyelerin termal genleşme değerleri

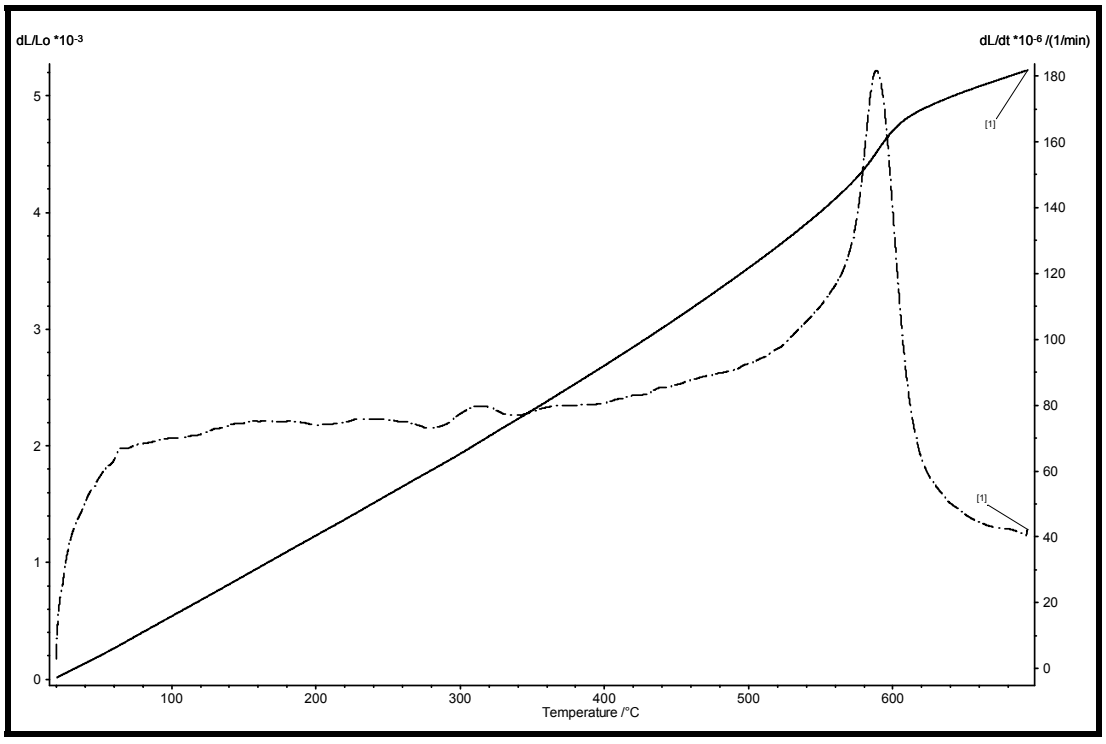
Bünye Cinsi	Termal Genleşme Katsayısı (α x 10^{-7}) (400 º C)
SGRSTD	71,40
SGRD001	70,50
SGRD002	72,70
SGRD003	73,10
SGRD004	73,30
SGRD005	73,50

Dilatometre sonuçları bize; bünyelerin serbest kuvars miktarları hakkında bilgi vermektedir. Standart ve geliştirilen bünyelerin ısıl genleşme katsayıları incelendiğinde aralarında bariz farklılıkların olmadığı görülmüştür (Şekil 5.63, 5.64, 5.65, 5.66, 5.67, 5.68). Bu nedenle tüm bünyelerin, işletme koşullarında, engop, sır ve dekorasyon uygulamalarına tabi tutulduğunda, herhangi bir probleme sebebiyet vermeyeceği görüşüne varılmıştır.

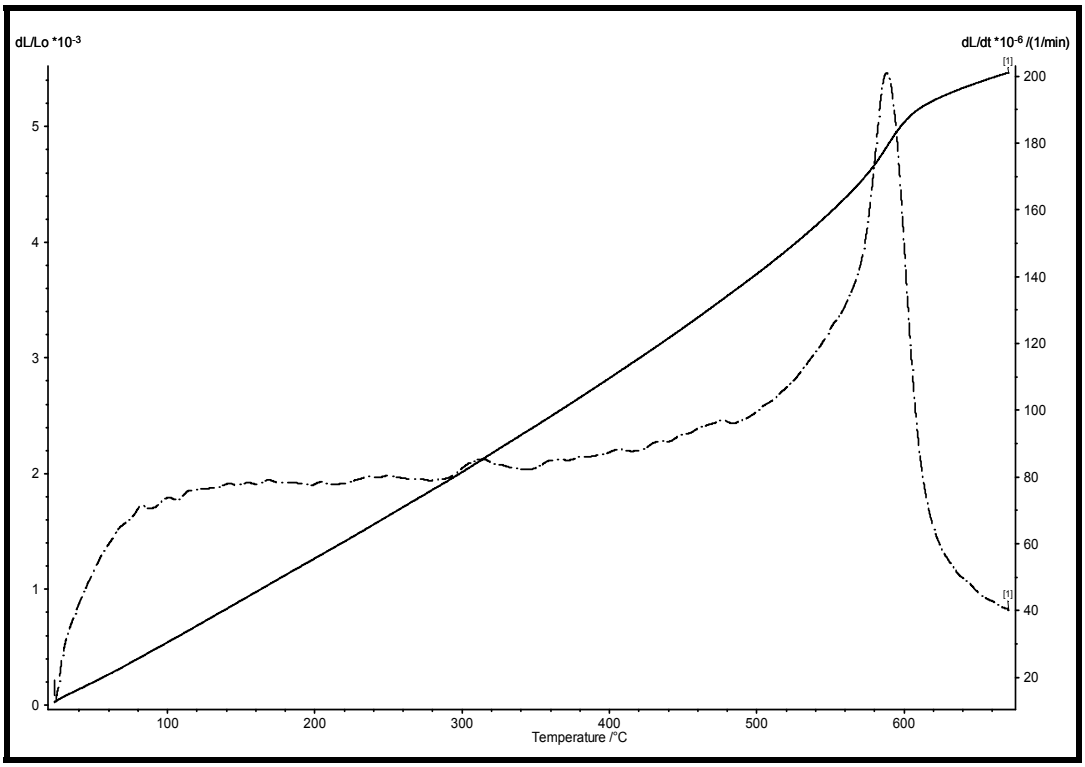
Tüm bünyeler 1200 ^{0}C/49 dak. pişirilmiş daha sonra kuvarsın davranışını izlemek amacıyla tekrar 700 ^{0}C'ye kadar dilatometre cihazında pişirilmiştir. Tüm bünyelerin yaklaşık olarak 250 ^{0}C'lerde kristobalit dönüşümünden kaynaklı çok ufak genleşmeler yaptığı ancak esas genleşmelerin α kuvars β kuvars dönüşümlerinden kaynaklandığı 570 ^{0}C'lerde çok net olarak gözükmektedir. Özellikle hızlı pişirim fırın uygulamalarında bu sıcaklıklarda ısıtma ve soğutma bölgelerinin yavaş geçilme zorunluluğu vardır. Aksi taktirde tüm bünyelerde engop ve sır uygulamalarından sonra büyük çatlaklar ve kırılmalar oluşacaktır.



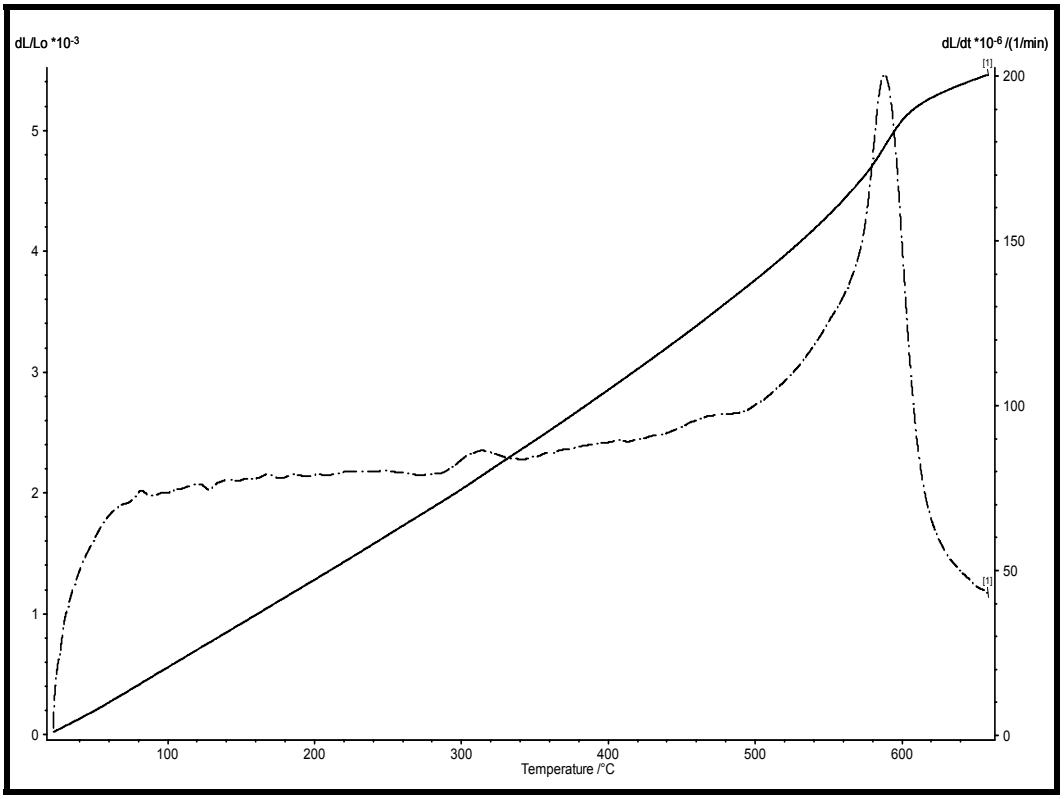
Şekil 5.63: Standart sırlı granit bünyenin termal genleşme eğrisi



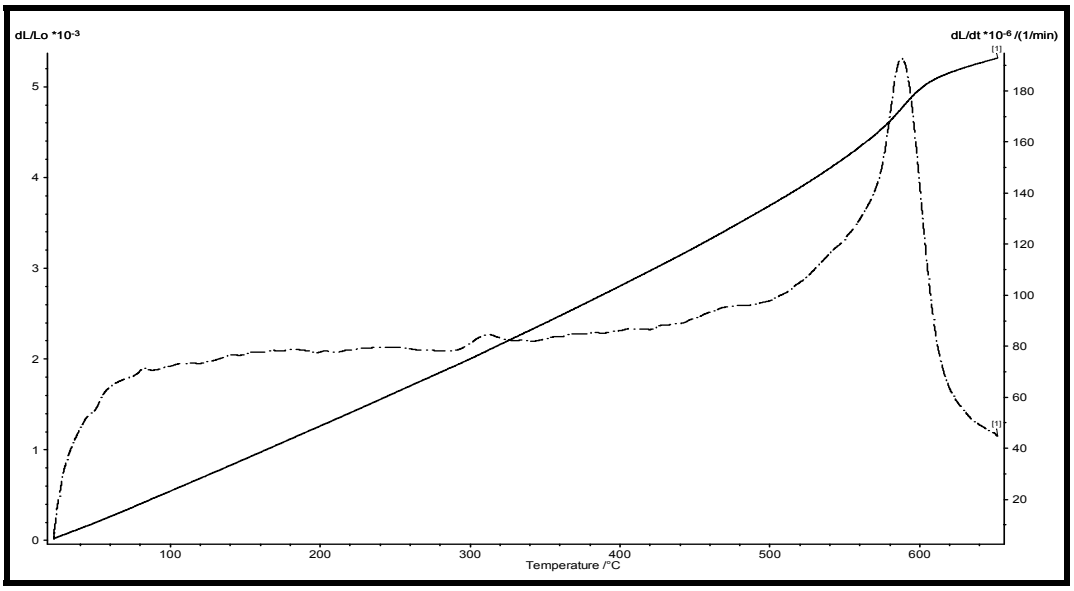
Şekil 5.64: SGR D001 granit bünyenin termal genleşme eğrisi



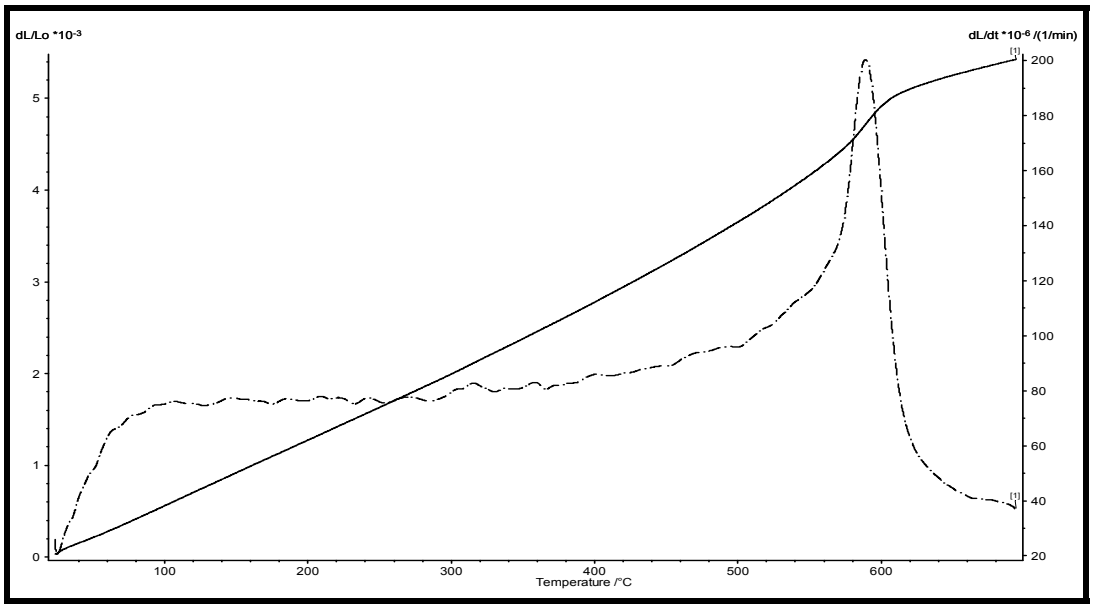
Şekil 5.65: SGR D002 granit bünyenin termal genleşme eğrisi



Şekil 5.66: SGR D003 granit bünyenin termal genleşme eğrisi



Şekil 5.67: SGR D004 granit bünyenin termal genleşme eğrisi

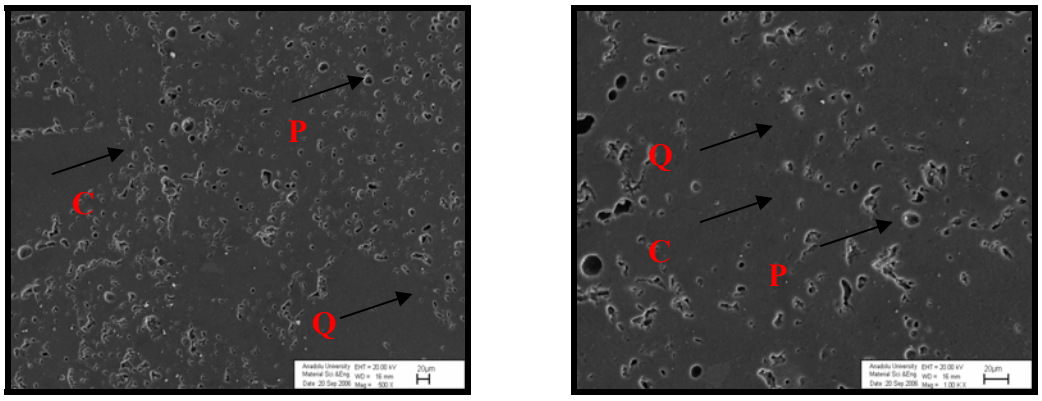


Şekil 5.68: SGR D005 granit bünyenin termal genleşme eğrisi

5.2.7 Bünyelerin Mikroyapısal Analizleri

İşletme tipi hızlı pişirim roller fırında 1200°C/ 49 dk.'da pişirilen standart sırlı granit bünye ile mikrogranit (270 dk.öğütülmüş) ilaveli bünyelerin taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapısal analizleri yapılmıştır. Tüm mikroyapısal analizler, SEM Zeiss Supra 50VP model cihaz ile yapılmıştır (Şekil 5.69, 5.70, 5.71, 5.72, 5.73, 5.74, 5.75, 5.76, 5.77, 5.78, 5.79, 5.80, 5.81, 5.82, 5.83, 5.84, 5.85, 5.86, 5.87, 5.88, 5.89, 5.90, 5.91, 5.92, 5.93, 5.94).

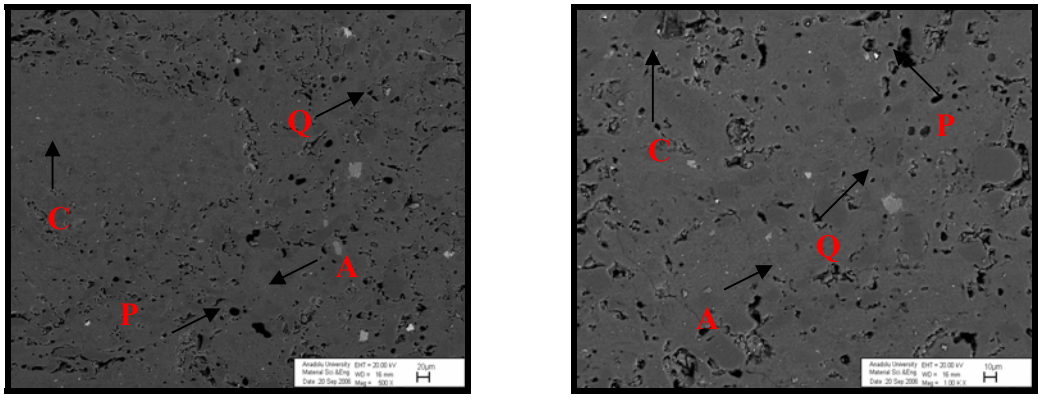
Standart sırlı granit bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde erimeden kalmış kalıntı kuvars fazları, porlar ve camsı fazlar görülmektedir. Fotoğrafta beyaz noktacık şeklinde görülen alanlar, yapıda bulunan yüksek atomik ağırlığa sahip elementleri göstermektedir (Şekil 5.69).



(a) (b)

Şekil 5.69: (a) 500 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (b) 1000 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, P: Por, C: Cam)

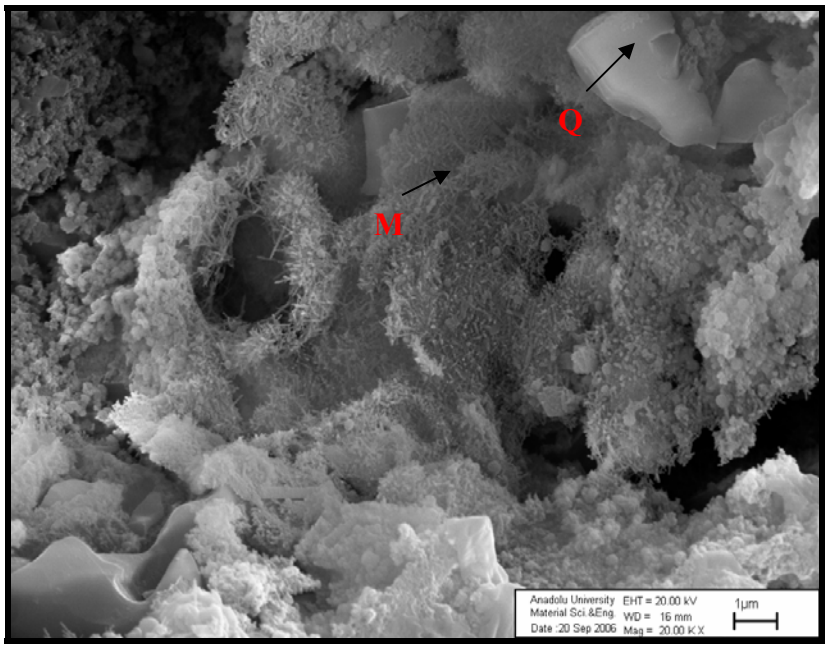
Standart sırlı granit bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli geri saçınımlı elekton görüntülerinde camsı faz, kalıntı kuvars, albit fazları ve porlar gözükmektedir (Şekil 5.70).



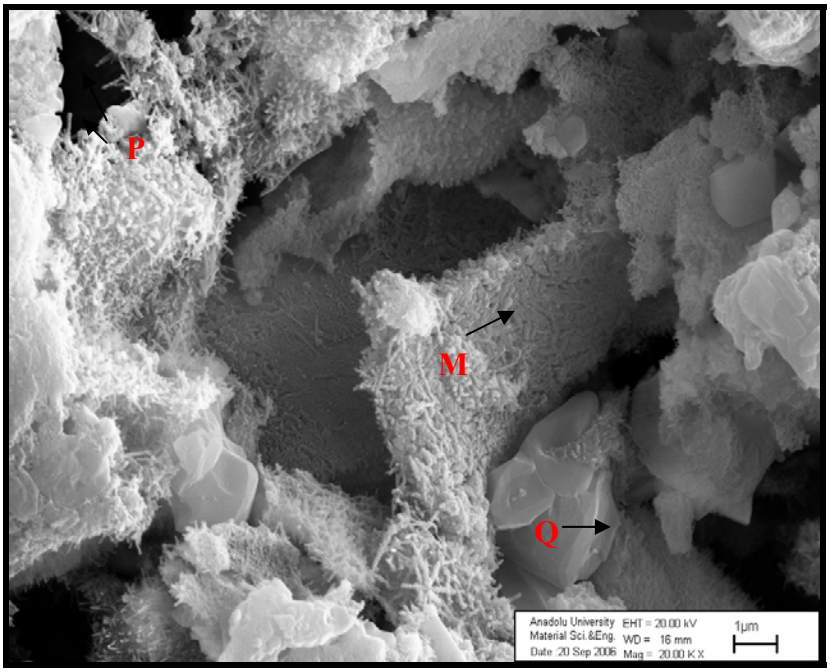
(a) (b)

Şekil 5.70: (a) 500 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli standart sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü. (Q: Kuvars, A: Plajioklas, P: Por, C: Cam)

Sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsünde gri bölge kuvars fazını, siyah alanlar porları, çubuksu yapılar ise müllit fazını ifade etmektedir (Şekil 5.71)..



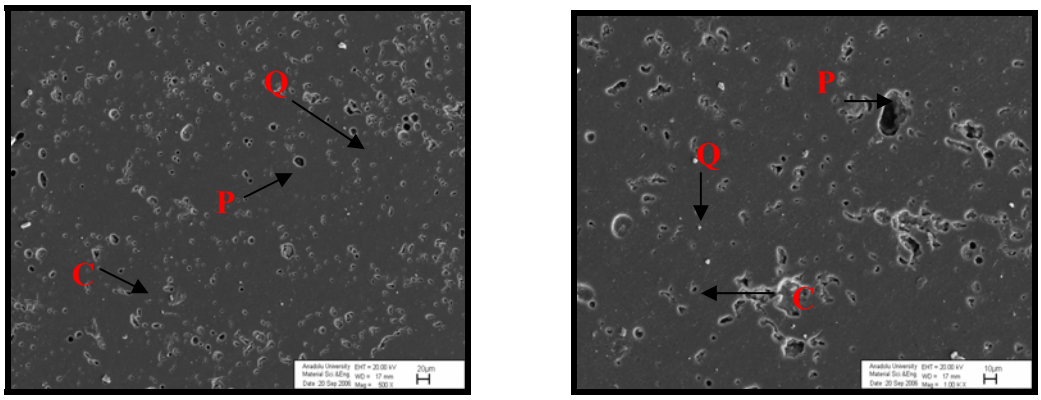
(a)



(b)

Şekil 5.71: (a),(b) Sırlı granit standart bünyeye ait ikincil elektron görüntüleri (Q: Kuvars, M: Müllit, P: Por)

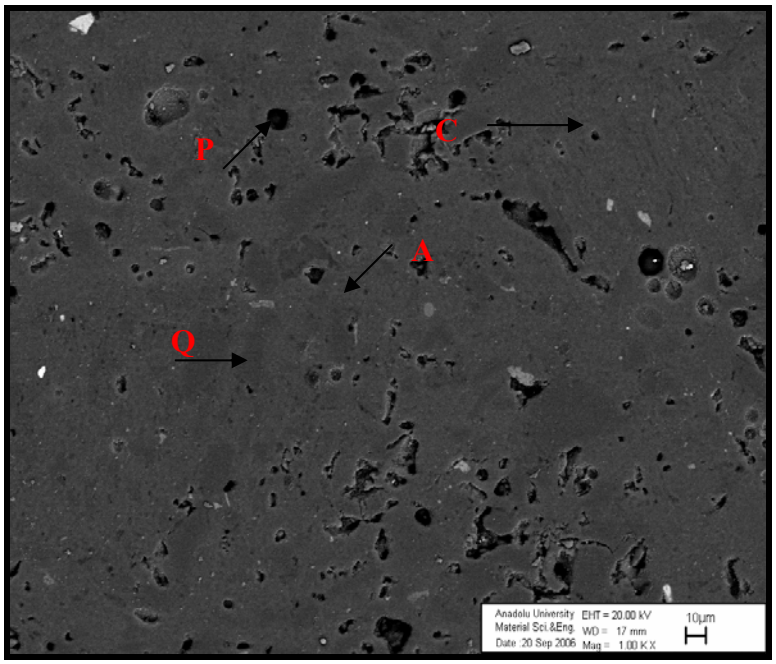
SGR D001 kodlu bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde kalıntı kuvars ve albit fazlarını, camsı fazı ve porları görmekteyiz (Şekil 5.72).



(a) (b)

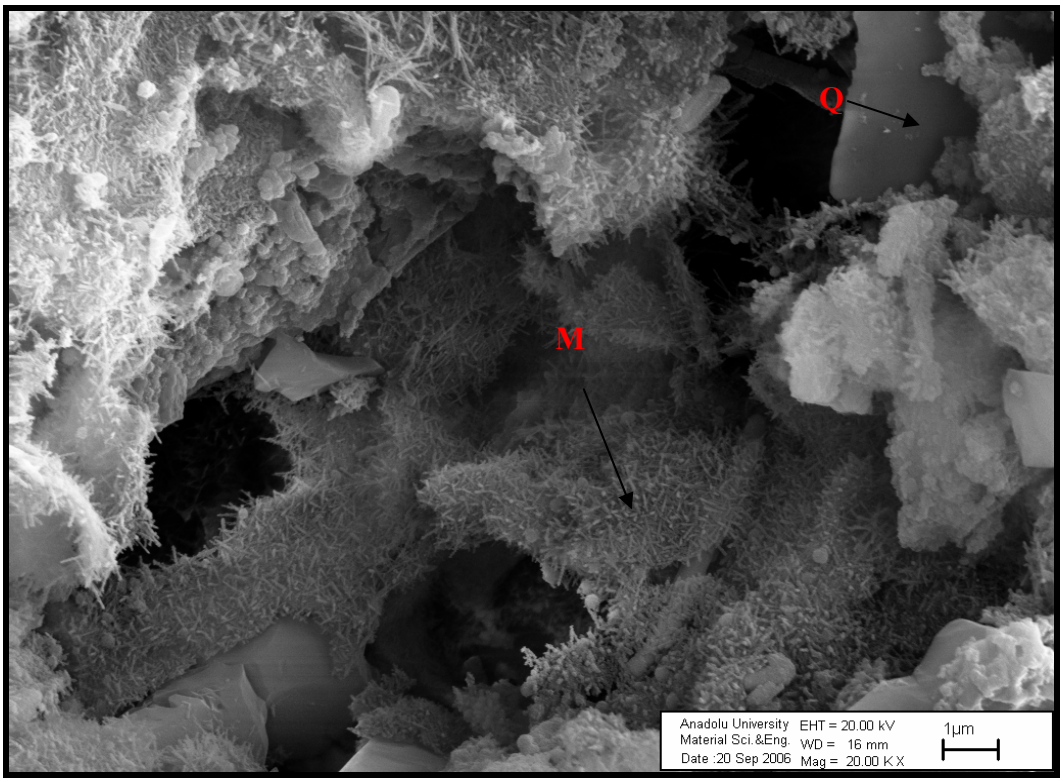
Şekil 5.72: (a) 500 büyütmeli SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (b) 1000 büyütmeli SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, P: Por, C: Cam)

SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye 1000 büyütmeli geri saçınımlı elekton görüntülerinde camsı faz, kalıntı kuvars, albit fazları ve porlar gözükmektedir (Şekil 5.73).

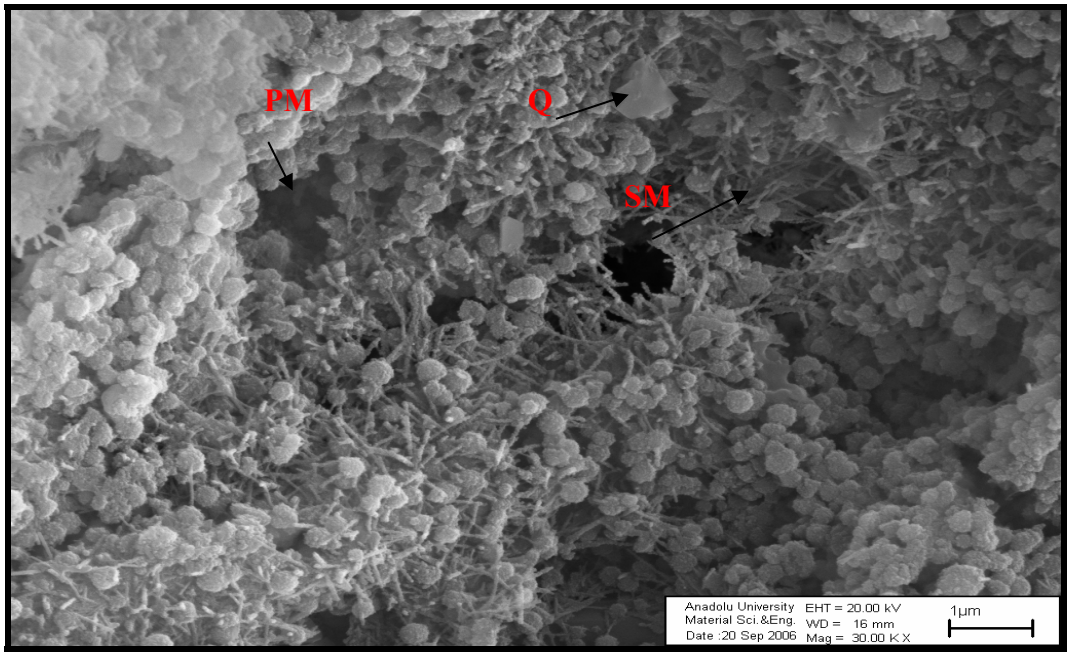


Şekil 5.73: 1000 büyütmeli SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü (Q: Kuvars, A: Plajioklas, P: Por, C: Cam)

SGR D001 kodlu bünyenin ikincil elektron görüntüsünde; ergimemiş kuvars taneciklerini ve çubuksu müllit kristallerini görmekteyiz (Şekil 5.74). Diğer ikincil elektron görüntüsünde kalıntı kuvars fazı, çubuksu ve küresel müllit kristallerini birlikte görmekteyiz (Şekil 5.75).

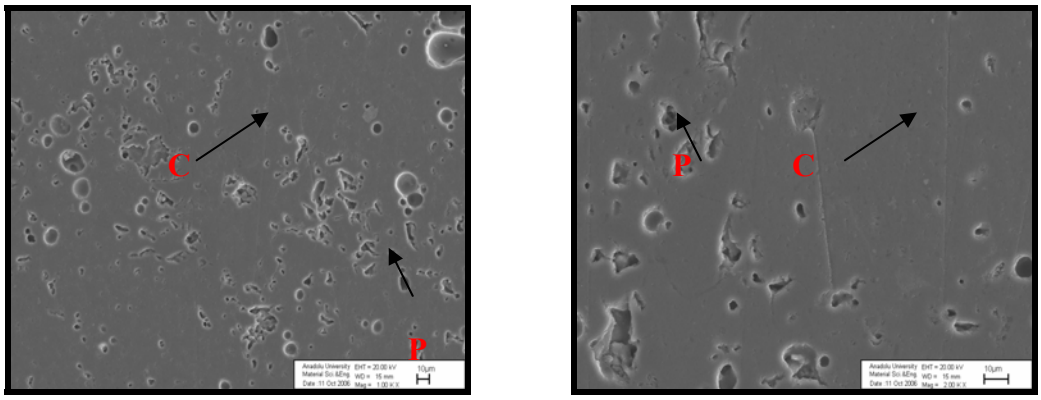


Şekil 5.74: SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (M: Müllit, Q: Kuvars)



Şekil 5.75: SGR D001 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (PM: Küresel (Birincil) müllit, SM: Çubuksu (İkincil) müllit, M: Müllit, Q: Kuvars)

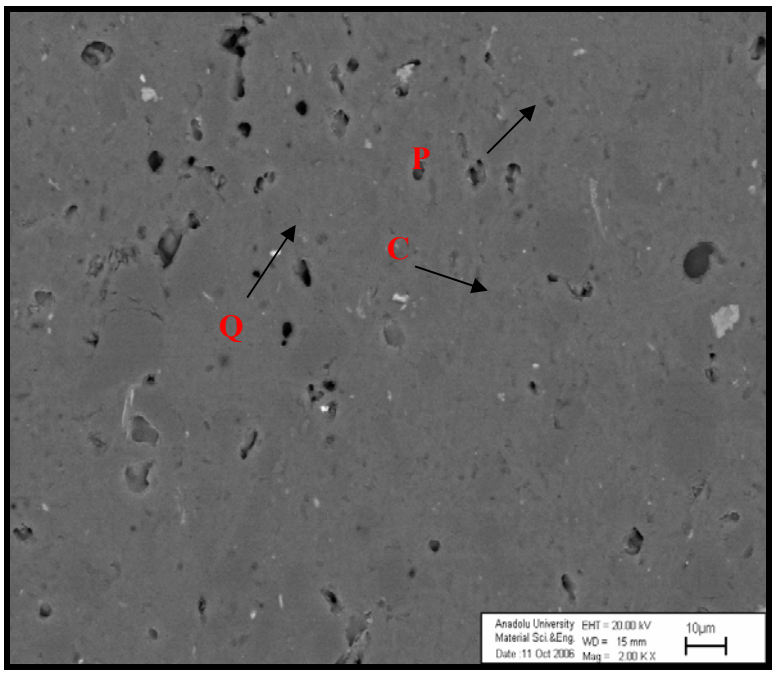
SGR D002 kodlu bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde camsı fazı ve porları görmekteyiz (Şekil 5.76).



(a) (b)

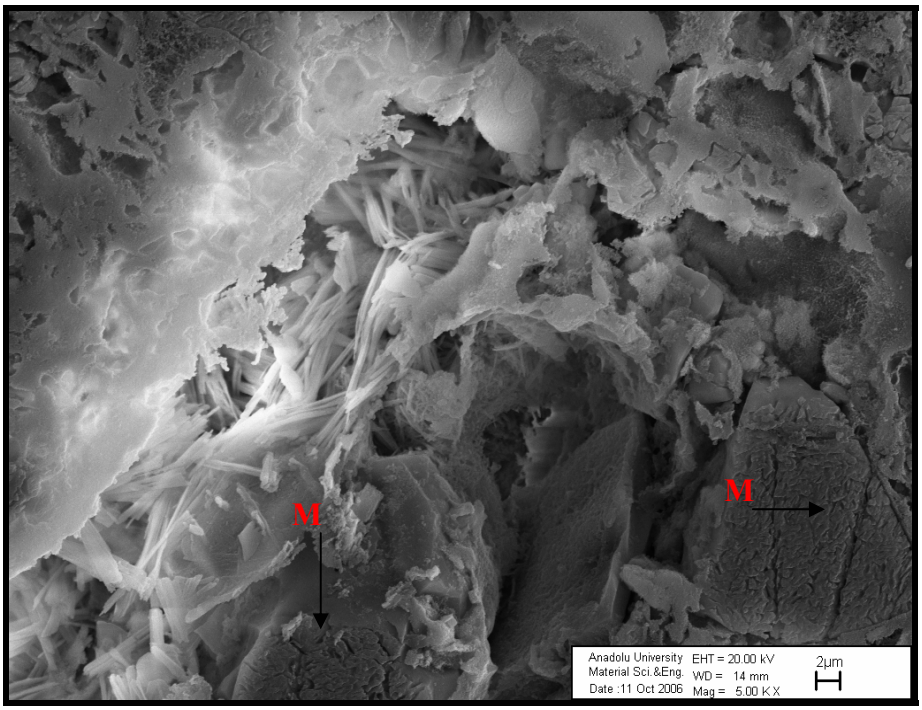
Şekil 5.76: (a) 500 büyütmeli SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (b) 1000 büyütmeli SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (C: Cam, P: Por)

SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye 1000 büyütmeli geri saçınımlı elekton görüntülerinde camsı faz, kalıntı kuvars ve porlar gözükmektedir (Şekil 5.77).

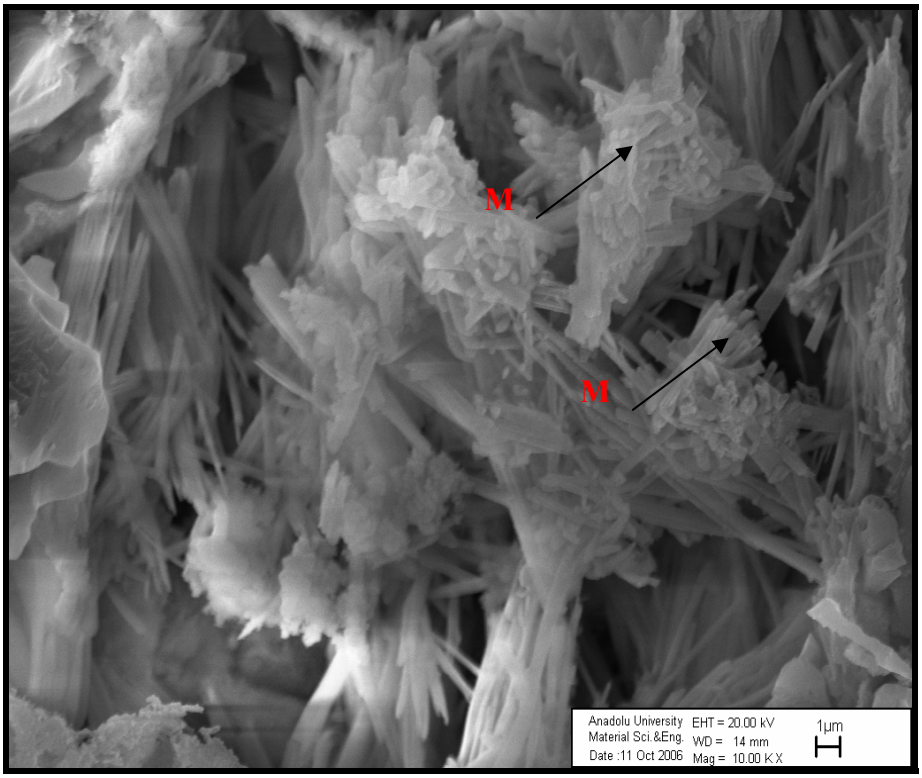


Şekil 5.77:1000 büyütmeli SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Cam, P: Por)

SGR D002 kodlu bünyenin ikincil elektron görüntülerinde de; ergimemiş kuvars taneciklerini ve çubuksu müllit kristallerini görmekteyiz (Şekil 5.78). Diğer ikincil elektron görüntüsünde kalıntı kuvars fazı, çubuksu ve küresel müllit kristallerini birlikte görmekteyiz (Şekil 5.79).

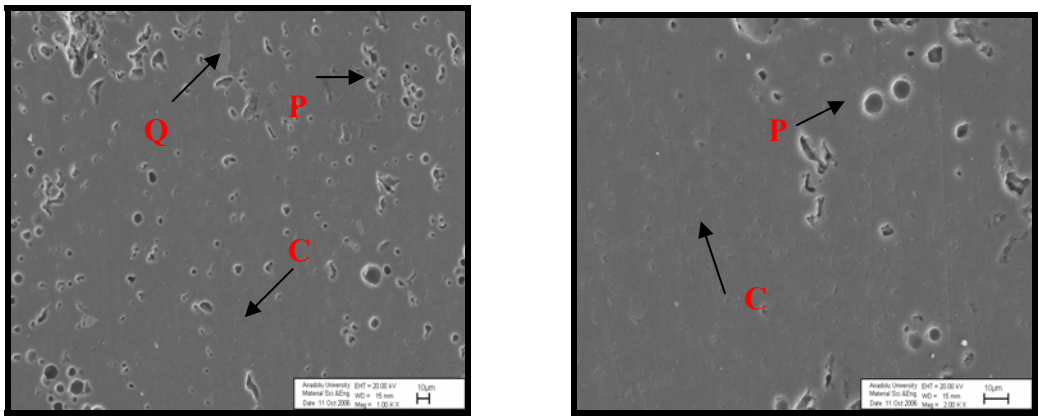


Şekil 5.78: SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (M: Müllit)



Şekil 5.79: SGR D002 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü. (M: Müllit)

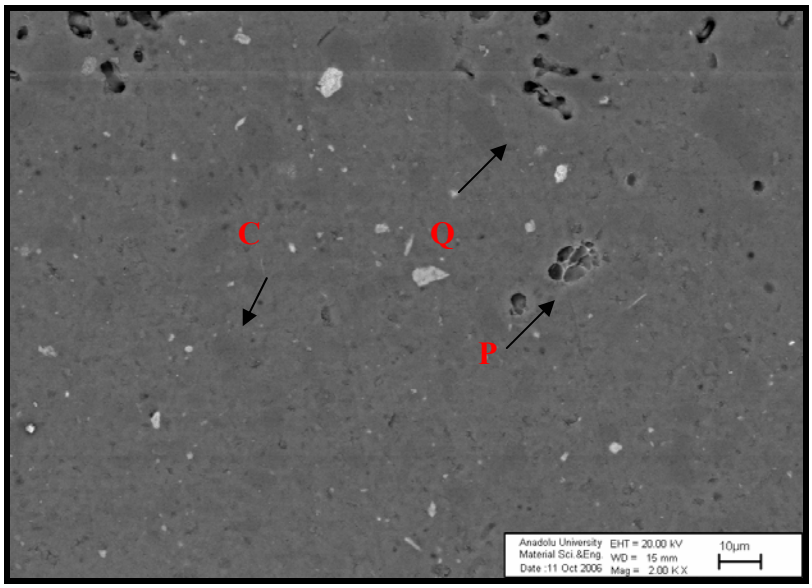
SGR D003 kodlu bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde kalıntı kuvars ve albit fazlarını, camsı fazı ve porları görmekteyiz (Şekil 5.80).



(a) (b)

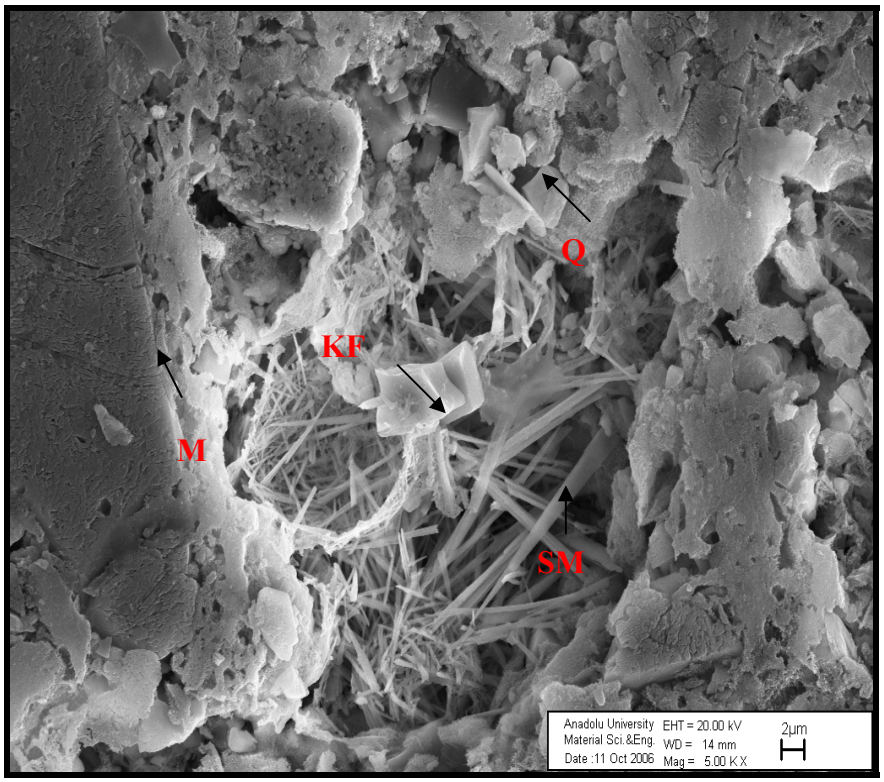
Şekil 5.80: (a) 500 büyütmeli SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (b) 1000 büyütmeli SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (Q: Kuvars, P: Por, C: Cam faz)

SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye 1000 büyütmeli geri saçınımlı elekton görüntülerinde camsı faz, kalıntı kuvars ve porlar gözükmektedir. Ayrıca beyaz küçük noktacıklar atom ağırlığı yüksek elementleri karakterize etmektedir (Şekil 5.81).

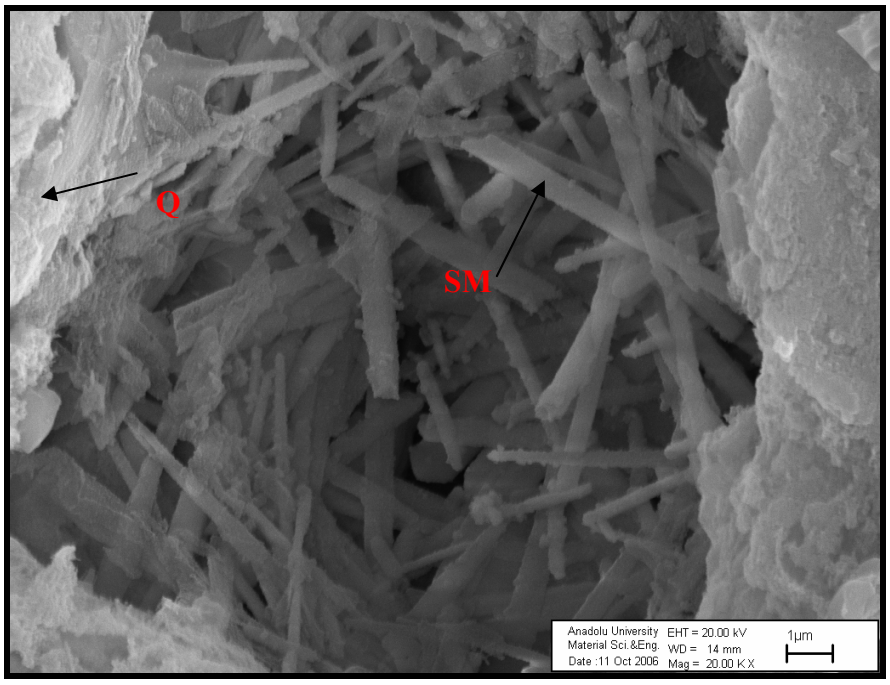


Şekil 5.81: 1000 büyütmeli SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Camsı faz, P: Por)

SGR D003 kodlu bünyenin ikincil elektron görüntülerinde de; ergimemiş kuvars taneciklerini K-Feldspat kristalini ve çubuksu müllit kristallerini görmekteyiz (Şekil 5.82). Diğer ikincil elektron görüntüsünde kalıntı kuvars fazı, çubuksu müllit kristallerini birlikte görmekteyiz (Şekil 5.83).

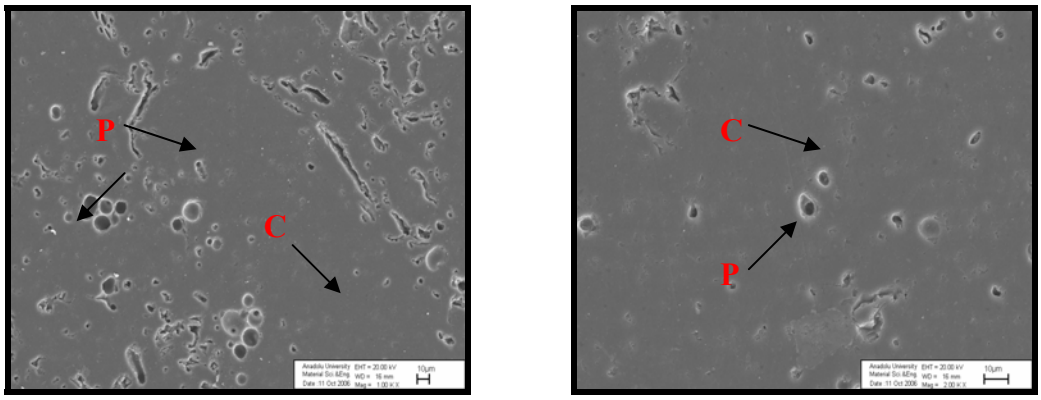


Şekil 5.82: SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (KF: Potasyum Feldspat, M: Müllit, SM: İkincil Müllit, Q: Kuvars)



Şekil 5.83: SGR D003 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (Q: Kuvars, SM: İkincil Müllit)

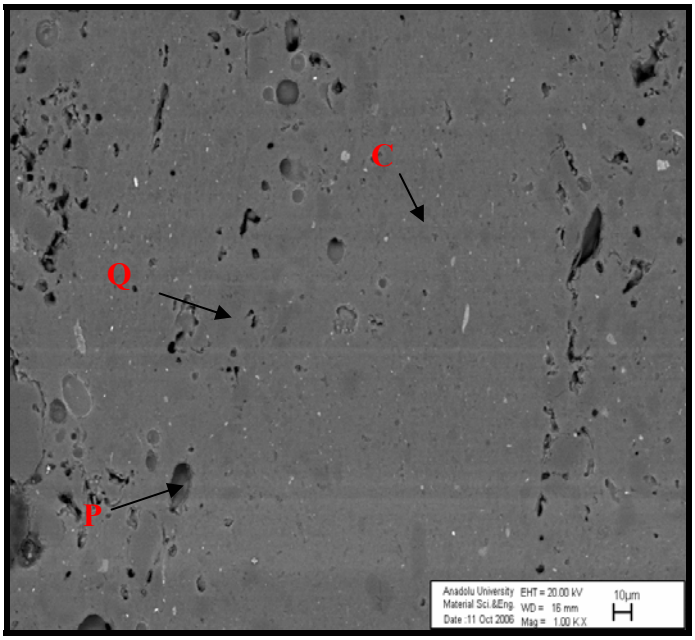
SGR D004 kodlu bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde kalıntı camsı fazı ve porları görmekteyiz (Şekil 5.84).



(a) **(b)**

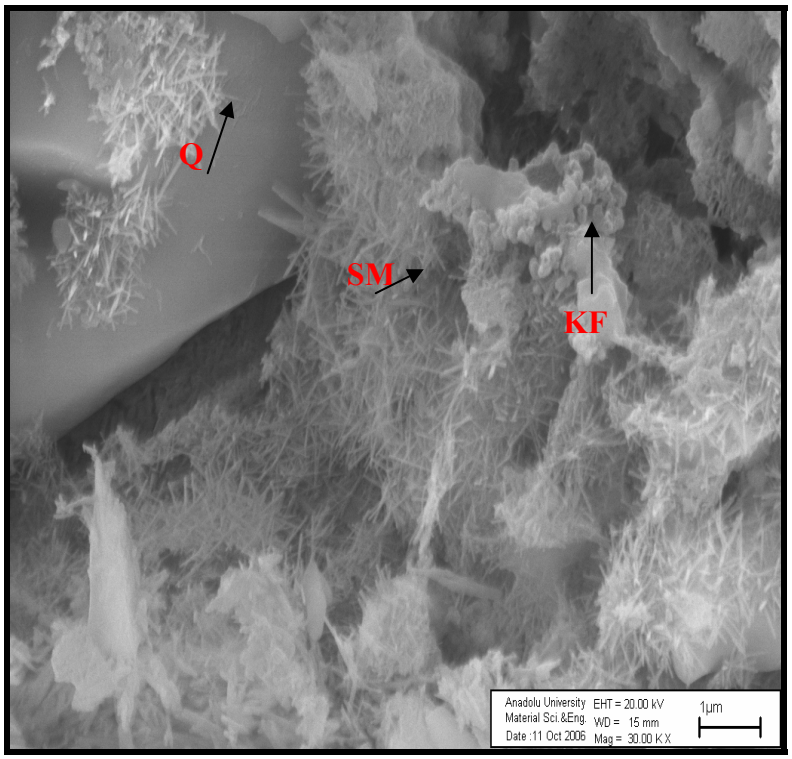
Şekil 5.84: (a) 500 büyütmeli SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (b) 1000 büyütmeli SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (C: Camsı faz, P: Por)

SGR D004 kodlu sırlı granit bünyenin 1000 büyütmeli geri saçınımlı elekton görüntülerinde camsı faz, kalıntı kuvars ve porlar gözükmektedir (Şekil 5.85).

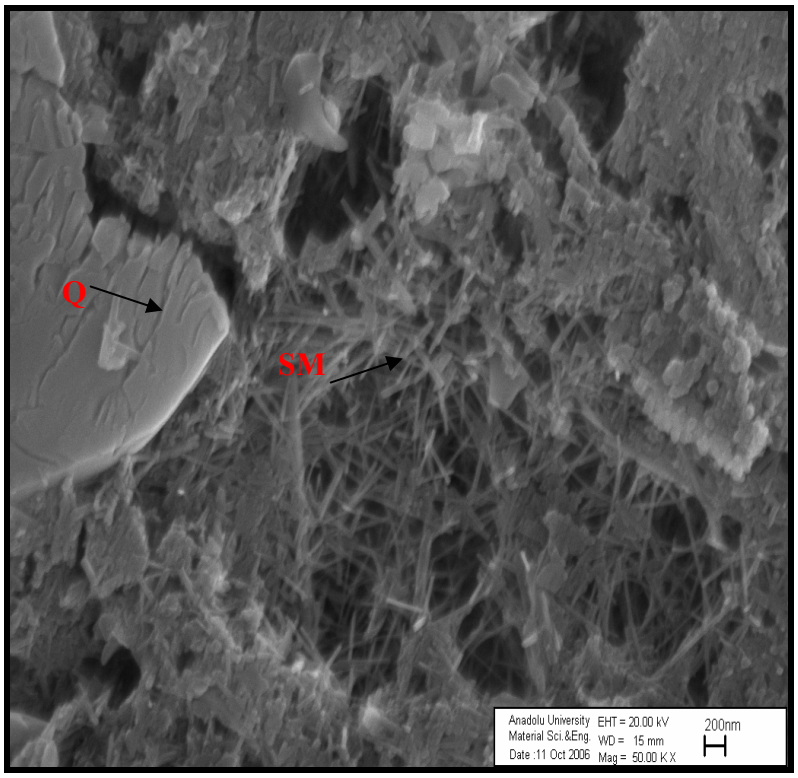


Şekil 5.85: 1000 büyütmeli SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü (Q: Kuvars, P: Por, C: Camsı faz)

SGR D004 kodlu bünyenin ikincil elektron görüntülerinde de; ergimemiş kuvars taneciklerini, çubuksu müllit kristallerini ve K-Feldspat kristalini görmekteyiz (Şekil 5.86). Diğer ikincil elektron görüntüsünde kalıntı kuvars fazı, çubuksu ve küresel müllit kristallerini birlikte görmekteyiz (Şekil 5.87).

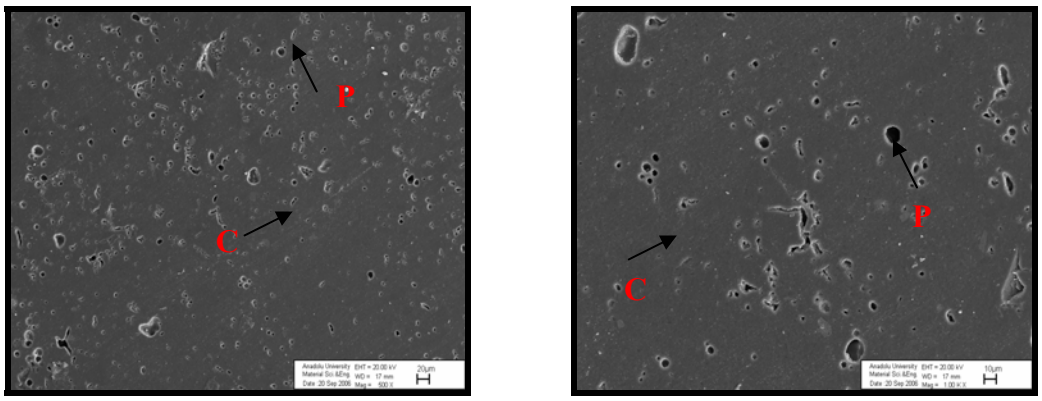


Şekil 5.86: SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (SM: İkincil Müllit, Q: Kuvars, KF: Potasyum Feldspat)



Şekil 5.87: SGR D004 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (SM: İkincil Müllit, Q: Kuvars)

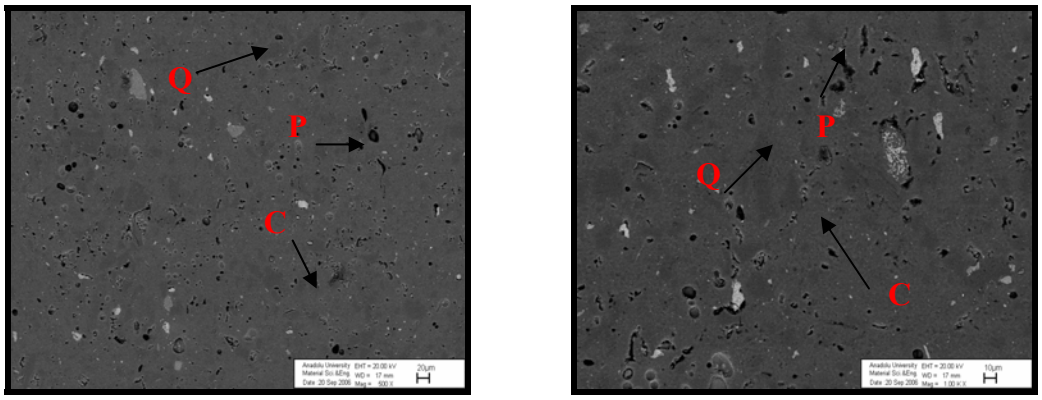
SGR D005 kodlu bünyeye ait 500 ve 1000 büyütmeli elektron görüntüsünde camsı fazı ve porları görmekteyiz. Por miktarı SGR D004 kodlu reçeteye göre daha az gözükmektedir (Şekil 5.88).



(a) (b)

Şekil 5.88: (a) 500 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (b) 1000 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait elektron görüntüsü (C: Camsı Faz, P: Por)

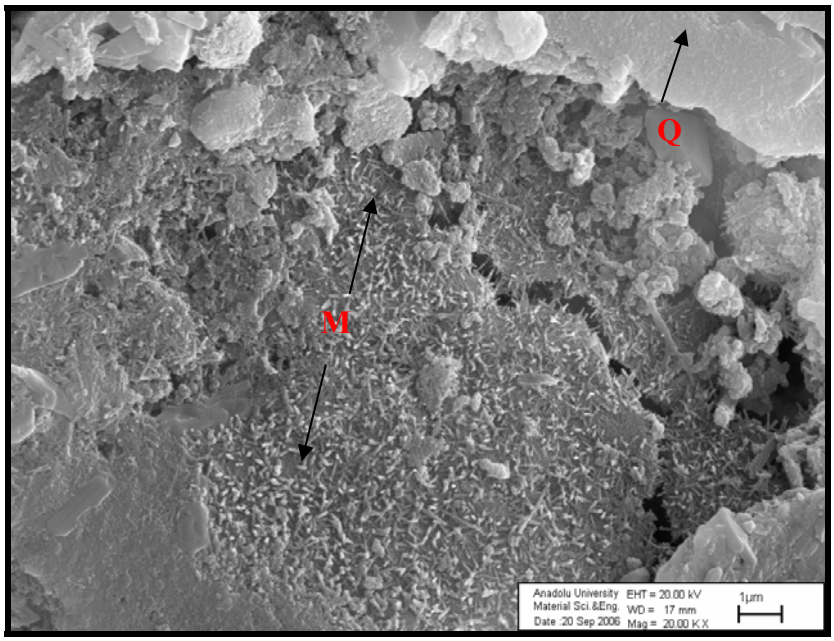
SGR D005 kodlu sırlı granit bünyenin geri saçınımlı elektron görüntüsünde koyu gri bölgeler kalıntı kuvars fazını, gri bölgeler camsı fazı, siyah bölgeler porları ve beyaz noktacıklar ise yüksek atom ağırlıklı elementleri ifade etmektedir (Şekil 5.89).



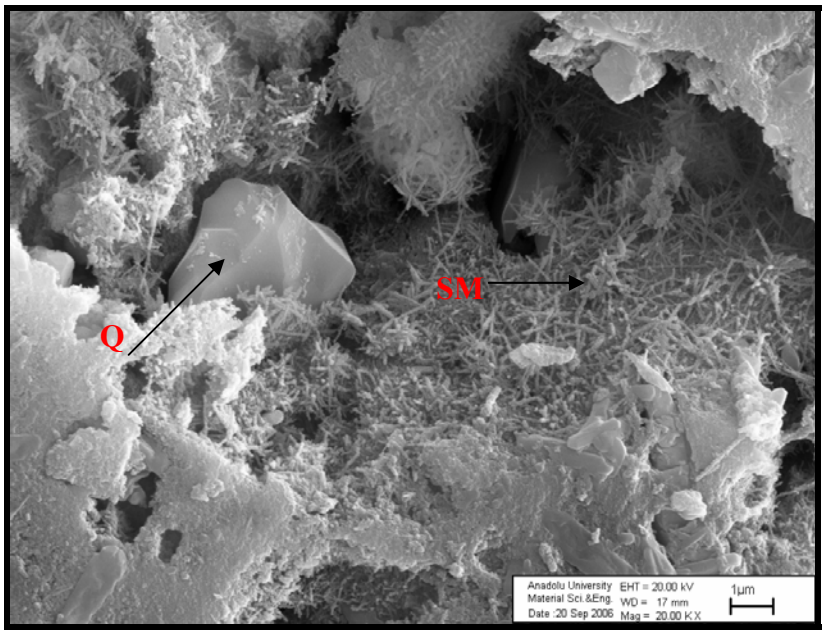
(a) (b)

Şekil 5.89: (a) 500 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü. (b) 1000 büyütmeli SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait geri saçınımlı elektron görüntüsü (Q: Kuvars, C: Camsı faz, P: Por)

SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron fotoğraflarına baktığımızda ergimemiş kuvars fazı ile, kuvars fazının üstünde oluşmuş müllit kristalleri görülmektedir (Şekil 5.90, 5.91).

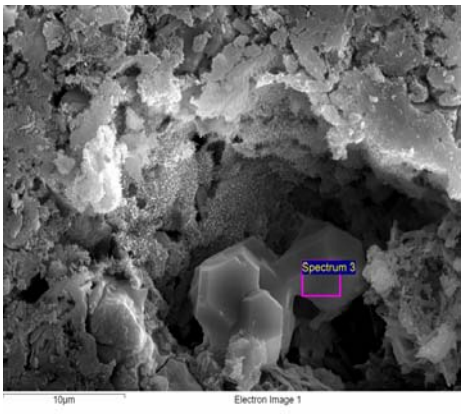


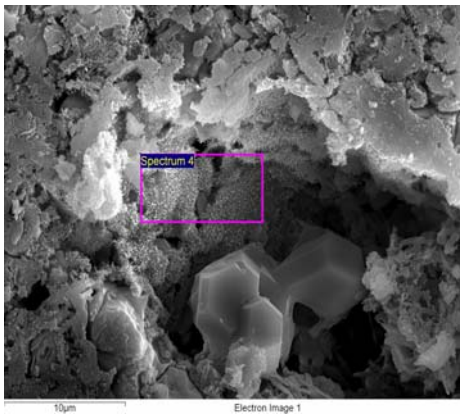
Şekil 5.90: SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (Kuvars (Q) ve Müllit Kristallerinin (M) görünümü)



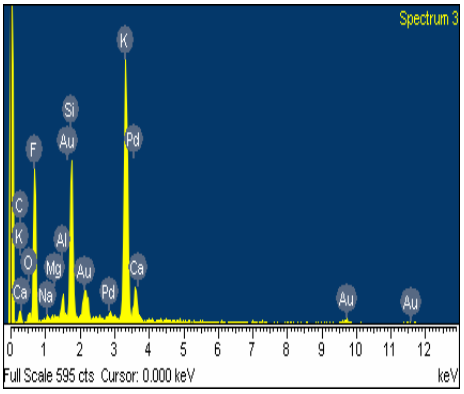
Şekil 5.91: SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüsü (Kuvars (Q) ve İkincil Müllit (SM) kristallerinin görünümü)

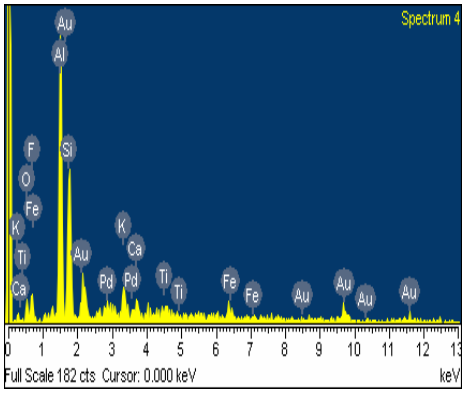
SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron fotoğraflarına baktığımızda ergimemiş kuvars fazı ile, ortoklas fazı (K-Feldspat minerali) ve oluşmuş müllit fazları gözükmektedir. Tüm bu fazlar EDX analizleri ile desteklenmiş ve tüm sonuçlar Şekil 5.92, 5.93 ve 5.94'de gösterilmiştir.

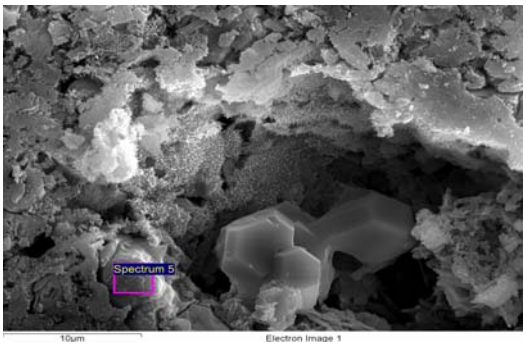




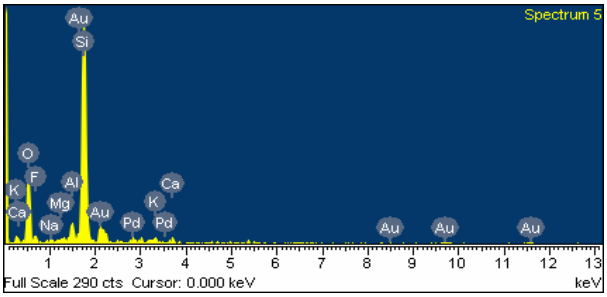
(a) **(b)**







(c)



Şekil 5.92: (a) – (b) – (c) SGR D005 kodlu sırlı granit bünyeye ait ikincil elektron görüntüleri ve Spektrum 3,4 ve 5'e ait EDX analizleri

6 TARTIŞMA VE SONUÇLAR

1. Çalışma alanımız içerisinde Triyas yaşlı metamorfik temel kayaları iki ana kaya grubundan oluşmaktadır. Bazik lav kökenli metamorfik kaya ve çökel kökenli metamorfik kayalardan oluşan temel metamorfik kayalar içerisinde bloklar ve ara seviyeler halinde mermerler ve metaofiyolitik kayalar mevcuttur. Metamorfik kayalar daha önce birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve Karakaya formasyonu olarak adlandırılmıştır. İlk kez bu çalışmada belirlenen ve Karaköy civarındaki granitik sokulum jeolojik ve petrografik özelliklerine göre Karaköy mikrograniti olarak adlandırılmıştır. Karaköy mikrograniti ilk kez bu çalışmada K-Ar yöntemiyle radyometrik olarak yaşlandırılmıştır ve yaşının 125±4/2 my olduğu saptanmıştır. Bu yaş Alt Kretase'nin ortalarına karşılık gelmektedir. Bu veriye göre Bozüyük dolaylarında Alt Kretase yaşlı granitik kayaların varlığı ilk kez ortaya konmuş olmaktadır.

2. İnceleme alanı ve çevresini kapsayan yaklaşık 50 km^2 bir alanın jeoloji haritası yapılmıştır. Daha sonra da halen seramik bünye hammaddesi olarak üretilen Karaköy mikrogranit ocağı ve dolayının 1/500 ölçekli ayrıntılı jeoloji haritası hazırlanmıştır.

3. Karaköy mikrogranitinden derlenen kayaç örneklerinin petrografik analizleri sonucunda bunların başlıca granit ve granit-porfirden oluştuğu belirlenmiştir. Granit ve granit-porfirler başlıca kuvars, plajioklas, alkali feldspat, muskovit, epidot, opak mineraller, apatit ve kalsitten oluşmaktadır.

4. Karaköy mikrogranitinin temel kayalar ile ilişkisi, kökeni, ortamı ve koşullarını belirlemek için jeokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara göre; Karaköy mikrograniti Al_2O_3 miktarı ve normatif korund içeriği sebebiyle S-Tipi granitlere benzerler. Yine tektonik ayrım diyagramlarına göre Karaköy mikrograniti volkanik yay ortamlarında gelişen granitlere benzerlik göstermektedir.

5. Karaköy mikrogranitinden derlenen örneklerin fiziko-mekanik deneyleri sonucunda kayacın ayrışma devresi geçirmediği ve sağlam kaya özellikleri gösterdiği

belirlenmiştir. Ayrıca mikrogranitin tüm aşınma deneyleri kayacın öğütülme ve aşınmaya karşı dirençli olduğunu göstermiştir.

6. Karaköy mikrogranitinin seramik hammaddesi yönünden mineralojik-petrografik, kimyasal, fiziksel ve teknolojik özelliklerini belirlemek amacıyla ocaktan sistematik örnekler alınmıştır.Yapılan kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde; alkali ve toprak alkali toplamının % 10 civarında, demir ve titan toplamının ise % 1 civarında olduğu görülmüştür. XRD analizleri incelendiğinde Karaköy mikrogranitinin muskovit, kaolen, kuvars, albit ve sanidin'den oluşmaktadır. Yapılan DTA-TG analizleride bu mineralojik komposizyonu desteklemektedir. Sonuç olarak Karaköy mikrogranitinin alkalice zengin bir seramik hammaddesi olduğu açıkca görülmektedir.

7. Karaköy mikrogranitinin ergitici malzeme olarak kullanılabilirliğine yönelik atritör değirmende farklı sürelerde öğütülerek sinterleme davranışları incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak Karaköy mikrograniti atritör değirmende 60, 120, 180, 240 ve 270 dk. öğütülerek tane boyutu inceltilmiştir. Tüm farklı sürelerde öğütülen malzemenin Malvern Mastersizer cihazında tane boyut ölçümleri yapılmış tüm sonuçlar birbiri ile mukayese edilmiştir. Ayrıca inceltilmiş malzemelerin reolojik özellikleri de incelenmiştir. Tüm inceltilmiş malzemeler Termal Seramik hammadde hazırlama test prosedürüne göre hazırlanmış ve işletme koşullarında 1200ºC-49 dk. sürelerde pişirilmiştir. Tüm numunelerin kuru-pişmiş mukavemetleri, % küçülme, % su emme, bulk yoğunluk ve renk L a b değerleri ölçülmüş ve sonuç olarak 270 dk sürelerde atritör değirmende öğütülerek hazırlanmış Karaköy mikrogranit malzemesinin çok ince boyutlara indirilmesine bağlı olarak son derece etkili bir flux malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Malzemenin % çekme değeri % 6.36'dan % 14.62'ye çıkmış , % su emme değeri % 5.23'den % 0.02'ye inmiştir. Aynı zamanda renk L değeri aşırı öğünmeye bağlı olarak açılmaya başlamıştır.

8. Farklı sürelerde öğütülmüş malzemelerin XRD ve DTA-TG analizleri yapılmıştır. Tüm sonuçlar incelendiğinde farklı sürelerde öğütülerek 1200ºC-49dk. sırlı granit koşullarında pişirilmiş mikrogranitlerin XRD analizlerinde kuvars, plajioklas ve müllit kristalleri görülmüştür. Aşırı öğünmeye bağlı olarak özellikle müllit oluşumları DTA-TG eğrilerinde 900ºC'lerden itibaren erken sıcaklıklarda oluşmaya başlamıştır.

9. SEM incelemeleri ışığında öğünme süresinin artışına bağlı olarak Karaköy mikrogranitinin cam fazında artış, kuvars ve albit miktarlarında azalış, müllit oluşumlarında artışlar görülmüştür. Özellikle aşırı öğünmeye bağlı olarak porlar yuvarlaklaşmış, kuvars kristalleri köşelerini kaybetmiş ve albit kristalleri ikizlenmeli bir şekilde kendini göstermişlerdir. Bazı ikincil elektron görüntülerinde birincil ve ikincil müllit kristallerine de rastlanmaktadır.

10. Sırlı granit standart bünye içerisine Karaköy mikrogranitinin kendi hali ve 270 dk. öğütülmüş hali % 8, % 12, % 16 ve % 20 oranlarında katılarak fiziksel, teknolojik özellikler incelenmiştir. Bu çalışma yapılırken albit tamamen reçeteden çıkarılmıştır. Albitin bünye reçetesine % 30 oranında katılarak yaptığı ergiticilik görevi Karaköy mikrogranitinin 270 dk. öğütülerek reçeteye farklı oranlarda katılımı ile sağlanmaya çalışılmıştır. Fiziksel özellikler incelendiğinde akma zamanı ve yoğunluklarda önemli bir değişiklik kaydedilmemiştir. Ancak % su emme değerleri artan mikrogranit oranına bağlı olarak % 0.44'den % 0.16'lara, % küçülme % 6.64'den % 7.18'lere kadar gelmiştir. Özellikle kuru ve pişmiş mukavemet değerlerindeki artış da küçümsenmeyecek oranlardadır. Kuru mukavemet % 90'a yakın artış göstermiştir.

11. Bünyelerin non-contact dilatometre ile sinterlenme davranışları incelenmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde artan mikrogranit miktarına bağlı olarak sinterlenme kinetiğinin daha hızlı geliştiği söylenebilir. Bu da çok önemli bir sonuçtur ki bu veriler ışığında hızlı pişirim rulolu fırının pişme süresi ve tepe sıcaklığı aşağıya çekilebilir. Bu veriler ışığında pişme süresinin % 20-25 daha aşağıya çekilebileceği söylenebilir. Tepe sıcaklığı da minimum 20ºC aşağıya düşürülebilir.

12. Bünyelerin faz gelişimleri XRD yardımıyla incelendiğinde; ana fazlar kuvars, plajioklas ve müllit olarak belirlenmiştir. Standart bünye ile artan mikrogranit ilavesine bağlı olarak bünyelerde camsı faz artmakta, albit ise kalıntı faz olarak kalmaktadır.

13. Tüm bünyelerin DTA-TG analizleri birbiri ile mukayese edildiğinde birbirine yakın davranışlar göstermektedirler. 90ºC'lerde fiziksel sular kaybedilmekte, 500ºC'lerde kil ve kaolenler kristal sularını kaybetmektedirler. 600-800ºC'lerdeki ağırlık kayıpları karbonatların bozunmasından kaynaklanmaktadır.

14. Geliştirilen tüm bünyelerin dilatometrik davranışları birbirleri ile mukayese edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında bünyelerin ısıl genleşme katsayılarının 71-73x10^{-7} arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu veriler işletme koşullarında engop, sır ve dekorasyon uygulamalarında herhangi bir probleme sebebiyet vermeyeceği görüşüne varılmıştır.

15. Bünyelerin mikroyapısal incelemeleri SEM ile yapıldığında artan mikrogranit malzemesinin varlığına bağlı olarak tüm bünyelerde camsı faz artmış, kuvars kristalleri yuvarlaklaşmış ve tüm porlar bloating olmuştur. İkincil elektron görüntüleri incelendiğinde kuvars, müllit ve K-feldspat kristalleri gözlenmiştir. Tüm kristallerin varlığı EDX analizleri ile desteklenmiştir.

16. Öğütülmüş Karaköy mikrogranitinin bünyelere ilavesi bünye reçetesi maliyetlerinin % 20-30 civarında düşmesine sebebiyet vermektedir. Burada en önemli husus albitin bünye reçetelerinden çıkarılışıdır. Bilindiği üzere albit malzemesi Çine-Aydın bölgesinden alınmakta ve bu malzemenin Bilecik'e maliyeti mal + nakliye 55 milyon/ton 'dur. Alternatif Karaköy mikrograniti'nin maliyeti mal + nakliye + öğünme (2.5 saat) 25 milyon/ton'dur. Aynı zamanda % 8 oranında bile bu öğütülmüş malzemeyi kullanmak % 30 albit kullanmakla eşdeğer durmaktadır. Kısacası bu malzemenin sırlı granit bünyelerde öğütülmeden % 30 oranında kullanımı bile bize hammadde maliyeti açısından % 300 ucuzlama getirmektedir.

17. Özellikle Karaköy mikrograniti ilave edilmiş bünyelerdeki kuru mukavemetlerdeki artış, seramik bünyeye presleme sonrası ve sırlama bantları aplikasyonları esnasında darbelere dayanım, kenar-köşe kırığında azalma gibi birçok parametrede avantajlar sağlayacaktır. Özellikle aplikasyonu fazla olan ürünlerde, seramik bünye daha fazla darbeye maruz kaldığından öğütülmüş mikrogranitin kullanımı bünyeye ilave bir dayanım kazandıracaktır.

KAYNAKLAR

Akıncı, Ö., 1968. Bilecik bölgesi kaolin yatakları ve civarının jeolojisi, kaolinlerin seramik özellikleri, *Maden Tetkik Arama Dergisi*, **18,** 67-83.

Akkurt, İ., 2001. Çanakkale civarındaki alkalili hammaddelerin seramik yer karosu üretiminde kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Altherr, R. and Siebel W., 2002. I-type plutonism in a continental back-arc setting: 606 miocene granitoids and monzonites from the central Aegean Sea, Greece. Contrib. Mineral. 607., Petrol., **143**: 397-415.

Altıner, D., Koçyiğit, A., Forinacci, A., Nicasia, U. and Conti, M.A., 1991. Jurassic – Lower Cretaceous stratigraphy and paleogeographic evolution of the southern part of Northwestern Anatolia (Turkey), *Geologica Romana,* **27**, 13-80.

Altınlı, İ.E., 1973b, Orta Sakarya Jeolojisi, *Cumhuriyetin 50. Yılı Yer Bilimleri Kongresi*, 159-192.

Altunkaynak, Ş., 2007, Collision-Driven Slab Breakoff Magmatism in Northwestern Anatolia, Turkey, *The Journal of Geology,* **115**, 63-82.

Altunkaynak, Ş. and Dilek, Y., 2006. Timing and nature of postcollisional volcanism in western anatolia and geodynamic implications. In: Dilek, Y., Pavlides, S. (Eds) Postcollisional tectonics and magmatism in the Mediterranien region and Asia. *Geological Society of American Special Paper* **409**, 321-352.

Aras, A., 1998. The change of phase composition in kaolinite and illite rich clay based ceramic bodies, *IV. Ceramic Congress Proceedings book*, Eskişehir, 53-59.

Arcasoy, A., 1983. Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, No:2, İstanbul.

Arculus, R.J., Powell, R., 1986, Source component mixing in the regions of arc magma generation. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 5913-5926.

Ataman, G., 1973. Ilıca-Şamlı (Balıkesir) granidiyoritinin radyometrik yaşı ve Kuzeybatı Anadolu granitik magması hakkında düşünceler, *Cumhuriyetin 50. Yılı Yer Bilimleri Kongresi,* 518-523.

Ayaroğlu, H., 1979. Bozüyük Metamorfitlerinin (Bilecik) Petrokimyasal Özellikleri, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, **22**, 101-107.

Bedoni, G., Carbonchi, C., Danasino, P., 1999. Feldspars and Feldspathic Sands for Porcelain Stoneware Tile, *Ceramica Acta*, **11,** 33-43.

Bingöl, E., 1971. Fiziksel (Radyometrik-Radyojenik) yaş tayini metotlarını sınıflama denemesi ve Rb-Sr ve K-Ar metotlarının Kazdağ'da bir uygulaması, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, XIV (1): 1-16.

Bingöl, E., 1974. Murat dağı merkezi kesiminin jeolojisi, mağmatik ve metamorfik kayaçların petrolojisi ve jeokronolojisi, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bingöl, E., Akyürek, B. and Korkmazer, B., 1975. Biga yarımadasının jeolojisi ve Karakaya formasyonunun bazı özellikleri, *Cumhuriyetin 50. Yılı Yer Bilimleri Kongresi*, MTA dergisi, 70-76.

Boynton, W.V., 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteroite studies. In: P. Henderson (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry, 63-114.

Bozkurt, V., Kara, A., Uçbaş, Y., Kayacı, K. and Çiftçi, M., 2006. Possible use of trachyte as a flux in floor tile production, Industrial Ceramics, Vol.26, No.2, 100-107.

Bragança, S.R., Bergmann, C.P. and Hübner, H., 2006. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain*, Journal of the European Ceramic Society*, Article in Press.

Brinkmann, R., 1971. Jungpalozoikum und alteres Mesozoikum in NW – Anatolien, *Maden Tetkik Arama Enstitüsü Dergisi*, **76**, 56-67.

Brusa, A., 1994. Continuous Grinding-A process Applicable to Tile production, *Tile & Brick International*, Volume.10, No.4, 252-257.

Boynton, W.V., 1984, Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: P. Henderson (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier, 63-114.

Chakraborty, A.K., 2003. DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region, *Termochimica Acta*, **398**, 203-209.

Chappell, B.J., White, A.J.R., 1974. "Two Contrasting Granite Types". *Pac. Geol*., **8**, 173-174.

Chatelier, H., 1914. La Silicaet Les Silicates, Herman, Paris.

Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M. and Kaviraj, A.K., 2001. Effect of Sodium and Potassium Feldspar Ratio on the Phase Development and

Microstructure of Fired Porcelain Tiles, Tile & Brick International, **17**, No.2, 104-106.

Clarke, D.B., 1981. The mineralogy of peralüminous granites: a review, *Canadian Mineralogists*, **19**, 3-17.

Cornelius, S. and Hurlbut, J.R., 1982. Mineraloji (Çeviri:İnan, K., Tanoğlu, E.), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Cullity, B.D., 1966. X-ışınları difraksiyonu, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, Gümüşsuyu, 12-22.

Çoğulu, H.E., Delaloye, M. and Chessex, R., 1965. Sur l'age de quelques roches plutoniques acides dans la region d'Eskişehir-Turquie, *Arch. Sci. Geneve*, v. **18**, p. 692-699.

Çoğulu, E. and Krummenacher, D., 1983. Problemes geochronometriques dans la partie N de l'Anatolie Centrale (Turquie). Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 47, 825-833.

Das, S.K. and Dana K., 2003. Differences in densification of K-and Na- feldspar-containing porcelain bodies, *Thermochimica Acta*, **406,** 199-206.

Das, S.K., Dana, K., Singh, N. and Sarkar, R., 2005. Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, *Applied Clay Science*, **29,** 137-143.

Debon, F., Le Fort, P., 1983, A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations, *Transactions of the Royal Society of Edinburg*: Earth Sciences, **73**, 135-149.

Demirkıran, A.Ş., Artır, R. ve Avcı, E., 2006. Zeolit katkılı porselen bünyelerde sinterleme davranışı ve bazı fiziksel özelliklerin incelenmesi, *VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi*, Sakarya, 130-135.

Demirkol, C., 1977. Üzümlu – Tuzaklı (Bilecik) dolayının jeolojisi, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, **20**, 9-16.

Diamond, R.A. and Sporks, D.L., 1968. Microstructure and pore structure of impact composed clays, *Clays Minerals*, **19,** 239-249.

Dinger, D.R. and Funk, J.E., 1994. Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing, Kluwer Academic Publishers, London.

Drummond, M.S. and Defand, M.J., 1990. A model for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. *J. Geophys. Res*. ***95***, 21503-21521.

Dondi, M, Fabbri, B., Manfredini, T. and Pellacini, G.C., 1995. Microstructure and Mechanical Properties of Porcelainized Stoneware Tiles, *4.Euro Ceramics*, **11**, 319-326.

Dondi, M., Biasini, V., Guarini, G., Raimando, M., Argnam, A. and Primo, S.D., 2002. The influence of Magnesium Silicates on Technological Behaviour of Porcelain Stoneware Tiles, *Key Engineering Materials*, Vols.206-213, 1795-1798.

Duvarcı, Ö.Ç., Özmıhçı, F., Akdeniz, Y., Balköse, S.Ü. and Çiftçioğlu, M., 2006. Thermal Behaviour of a Zeolitic Tuff, *Ceramics International*, Article in Press.

Eroskay, S.O., 1965. Paşalarboğazı-Gölpazarı sahasının jeolojisi. *İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuası*, **B30**, 135-159.

Escardino, A., 1983. Single fired ceramic wall tile manufacture, *Tile&Brick*, Volum.9, No:2, 73-77.

Espasito, L., Salem, A., Tucci, A., Gualtieri, A. and Jazayeri, S.H., 2005. The use of nepheline syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles, *Ceramics International*, **31,** 233-240.

Ferrari, S. and Gualtieri, A.F., 2005. The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Applied Clay Science*, Article in Press.

Fiori, M., 2005. New developments in the porcelain tile segment, *Ceramic World Rewiew,* **62,** 72-75.

Fiori, M., 2005. Turkey continues its rapid growth, *Ceramic World Rewiew*, **63,** 140-142.

Fugmann, K.G. and Reh, H., 1992. How to produce tiles, *Intercera*m, **11**, 1-13.

Gautier, Y., 1984. Deformations et metamorph.ism.es associes a la fermeture tethysienne en Anatolie Centrale (Region de Sivrihisar, Turquie), *Phd Thesij,* Universite de Paris-Sud, Centre d'Orsay.

Genç,Ş.C, Akıncı, H. ve Bilen, A., 1986, İznik-Uludağ (Bursa) arasında kalan alanın jeolojisi, Yayınlanmamış MTA Raporu, MTA-Ankara, 122.

Genç, Ş.C., 1993. İznik-İnegöl (Bursa) arasındaki tektonil birliklerin jeolojik ve petrolojik incelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Genç,Ş.C., 2004. a Triassic large igneous province in the Pontides, northern Turkey: geochemical data for its tectonic settings, *Journal of Asian Earth Sciences,* 22/5, 503-516.

Genç,Ş.C. and Y.Yılmaz., 1995. Evolution of the Triassic continental magrin, NW Anatolia, Tectonophysics, **243**, 193-207.

Gennaro, R., Cappeletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Dondi, M., Guarini, G., Langella, A. and Naimo, D., 2005. Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, **23,** 2237-2245.

Görür, N., Şengör, A.M.C, Akkök, R. and Yılmaz, Y., 1983. Pontidlerde Neotetisin kuzey kolunun açılmasına ilişkin sedimentolojik veriler. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, **26**, no.1, 11-20.

Gözler, M.Z., Cevher, F. ve Küçükyaman, A., 1985. Eskişehir civarının jeolojisi ve sıcak su kaynakları, *MTA Dergisi*, 103/104: 40-45.

Güner, Y., 1987. Seramik Teknolojisi, İstanbul.

Harris, N.B.W., Pearce, J.A. and Tindle, A.G., 1986. Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. In: M.P. Coward and A.C. Ries (Editors), Collision Tectonics, *Geol. Soc. Spec. Publ*., **19**: 67-81.

Harris, N.B.W., Kelley, S. and Okay, A.I., 1994. Post-collision magmatism and tectonics in northwest Anatolia. *Contrib. Mineral. Petrol*., **117**, 241-252.

Hızal, M., 1997. Potasyum Feldspatlarının Dünü, Bugünü ve Yarını, *2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.

Hine, R., **Williams, I.S., Chappell, B.W. and White, A.J.R.,** 1978, '' Contrasts Between I- and S- Type granitoids of the Kosciusco Batholith'', *J. Geol. Soc. Aust.,* V.**25**, 219-234.

Ibrahim, D.M., Aly, M.H. and Fedaly, E.E., 2006. Evaluation of Plagioclase Minerals for Use in Ceramic Bodies, *Interceram*, **55,** 76-79.

Kara,F., 1995. Seramik Proses Teknikleri Ders Notları, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.

Kara, A., Özer, F., Kayacı, K. and Özer, P., 2006. Development of a multipurpose body: Phase and Microstructural Development, *Journal of the European Ceramic Society*, **26,** 3769-3782.

Kara, A., Kayacı, B. and Kayacı, K., 2006. Re-use of muds from glazing and pressing lines of ceramic tile industry in wall and floor type formulations, *Sohn International Symposium*, San Diego, USA, 493-502.

Kayacı, K. and Kayacı, B., 2006. Utilization of Yakacık sandy clay from Söğüt-Bilecik region in wall tile bodies, *Journal of Clay Science and Technology*, **1**, 43-49.

Kayacı, K., Kayacı, B., Kaya, G., Çifci, M., Uzun, M. ve Küçüker, A.S., 2006. Bilecik-Söğüt yöresi feldspatik kumunun duvar karosu bünyelerinde kullanım olanaklarının araştırılması, *VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi*, Sakarya, 149-154.

Kırıkoğlu, M.S., 1990. Endüstriyel Hammaddeler, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlman, D.R., 1975. Introduction To Ceramics, Second Edition, Newyork.

Kibici, Y., 1990. Sarıcakaya (Eskişehir) volkanitlerinin petrolojisi ve kökensel yorumu, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, **33**, 69-75.

Klein, G., Schulze, S.Gerl, and Sachweh, J., 2005. Optimization of the Maxxmill for wet milling of ceramic slips, Interceram, **54**, No.5, 320-327.

Kulaksız, S. and Philip, W.R., 1985. Preliminary study of the southern metamorphics in the Kaymaz-Sivrihisar region. Abstracts of the 39th Annual Meeting of the Turkish Geological Society, 4.

Lameyre, J. and Bonin, B., 1991. Granites in the main plutonic series. In: J. Didier, B. Barbarin (Editörler), Enclaves and granite petrology, Amsterdam, Elsevier, 3-17.

Lee, W.E. and Iqbal, Y., 2001. Influence of mixing on mullite formation in Porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, **21,** 2583-2586.

McCulloch, M.T. and Gamble, J.A., 1991. Geochemical geodynamical contraints on subduction zone magmatism. *Earth and Planetary Science Lettres*, 102, 358-374.

Malayoğlu, U. and Akar, A., 1995. Killerin Sınıflandırılmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, *1.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Kitabı* (Ed: Köse, H. ve Kızıl, M.S.), İzmir, 125-135.

Manfredini, T., Pellacini, G.C. and Romagloni, M., 1995. Porcelainized Stoneware Tile, *American Ceramic Society Bulletin*, **74**, No.5, 76-79.

Martin, H., Smithies, R.H., Rapp, R., Moyen, J.F. and Champion, D., 2005. An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiyorite (TTG), and sanukitoid: relationships and some implications for crustal evolution, Lithos, **79**, 1-24.

Mukhopadhyay, T.K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S. and Ghatak, S., 2003. Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay, *Ceramics International*, **29,** 587-597.

Ogwada, R.A., Sporks, D.L., 1986. Crytical Evolution on the use of kinetic for determining thermodynamics on Exchange in soils, *Soil Sci.Am*., **50,** 300-305.

Okay,A.I., 1984. Kuzeybatı Anadolu'da Yeralan Metamorfik Kuşaklar. *Ketin Sempozyumu,* 83-92.

Okay, A.I., 1986. High pressure/low temperature metamorphic rocks of Turkey, In: Evans, B.W., Brown, E.H. (Eds.), Blueschists and Eclogites, *Geol. Soc.. Amer,* Memoir, **164**, 333-347.

Okay, A.I., 1989. Tectonic units and sutures in the Pontides, Northern Turkey, in A.M.C. Şengör, Ed., Tectonic evolution of the Tethyan region, *NATO ASI series*, Series C, v. **259,** 109-116.

Okay, A.I. and Monie, P., 1997. Early Mesozoic subduction in the Eastern Mediterranien: Evidence from Triassic eclogite in northwest Turkey. *Geology*, **25**, 595-598.

Okay, A.I., Harris, N.B.W. and Kelley, S.E., 1998. Exhumation of blueschists along a Tethyan suture in northwest Turkey*, Tectonophysics*, **285**, 275-299.

Okay, A.I., Siyako, M. and Bürkan, K.A., 1990. Biga yarımadasının jeolojisi ve tektonik evrimi, *TPJD Bült*. **2** (1), 83-121.

Okay, A.I., 2000. Was the late Triassic orogeny in Turkey caused by the collision of an ocean plateau? In: E. Bozkurt, Winchester, J.A., Piper, J.D.A., (Eds.), Tectonics and magmatism in Turkey and surrounding area. Geological Society of London Special Publication **173,** 25-41.

Okay, A.I., Monod, O. and Monie, P., 2002. Triassic blueschists and eclogites from northwest Turkey: vestiges of the Paleo-Tethyan subduction. *Lithos,* **64**, 155-178.

Okay, A.I. and Göncüoğlu, C., 2004. The Karakaya Complex: a review of data and concepts, *Turkish Journal of Earth Sciences*, **13**, 77-95.

Okay, A.I. and Satır, M., 2006. Geochronology of Eocene plutonism and metamorphism in northwest Turkey: evidence for a possible magmatic arc, *Geodinamica Acta*, **19/5**, 251-266.

Önem, Y., 1997. Sanayi Madenleri, Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, Türkiye.

Paganelli, M., 2002. Using the optical dilatometer to determine sintering behaviour. *American Ceramic Society Bulletin*, **81,** No.11, 25-30.

Pearce, J.A., 1983. Role of the subcontinental litosphere in magma genesis at active continental margins. In: C.J. Hawkeswort & M.J. Norry (Eds.) Continental basalts and mantle xenoliths, Shiva Publishin, Cheshire, 230-249.

Pearce, J.A., Harris, N.B.W. and Tindle, A.G., 1984. Trace-element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. Journ. of Petrology, **25**: 956-983.

Pickett, E.A. and Robertson, A.H.F., 1996. Formation of the late Palaezoic-early Mesozoic Karakaya complex in NW Turkey by PalaeoTethyan subduction-accretion. *Journal of Geological Society of London* **153**, 995-1009.

Rapp, R.P., 1995. Amphibole-out phase boundary in partially melted metabasalt, its control over liquid fraction and composition and source permeability. *J. Geophys. Res*. **100**: 891-931.

Rapp, R.P. and Watson, E.B., 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kbar: implications for continental growth and crust mantle recycling. *J. Petrol.* **36**:1-25.

Reed, J.S., 1998. Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Newyork State Collage of Ceramics, Alfred University, Newyork.

Rinne, F., 1924. Rontgenographiche Untersuchungen Cinigen Feinzerteillen Mineralier Kinsproducten und Dishten Gesteinen Zeitschr, Krist. **60**, 55-59.

Ross.C.S. and Kerr, P.S., 1931. The Kaolinite Minerals, Prob.Pub. U.S., Geol.Surv., **165**, 151-180.

Rudnick, R.L. and Gao, S., 2004, Composition of the continental crust, In: Treatise on Geochemistry, RL Rudnick, H.D. Holland, KK Turekian (Eds.), Elsevier, **3**, 1-64.

Sacmi., 2002. Applied Ceramic Technology, Volume 1, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, **318**,11-24.

Sainz, M.A., Serrano, F.J., Amigo, J.M., Bastida, J. and Caballero, A., 2000. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, **20,** 403-412.

Sanchez, E., Garcia, J. and Sanz, V., 1990. Raw Material Selection Criteria For The Production of Floor and Wall Tiles, *Tile and Brick International* **64**, 15-21.

Sanchez, E.C., Torres, E., Diaz, C. and Saito, F., 2004. Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a plenatery ball mill, *Journal of Materials Processing Technology*, **152,** 284-290.

Sanchez-Soto, P.J., Justo, A. and Rodriquez-Perez, J.L., 1994. Grinding effect on kaolinite-pyrophyllite-illite natural mixtures and its influence on mullite formation, *Journal of Materials Science*, **29,** 1276-1283.

Saner, S., 1977. Geyve-Osmaneli-Gölpazarı-Taraklı alanının jeolojisi, eski çökelme ortamları ve çökelmenin evrimi, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstanbul.

Saner, S., 1980. Batı pontidlerin ve komşu havzaların oluşumlarının levhe tektoniği kavramıyla açıklanması, Kuzeybatı Türkiye, *Maden Tetkik Arama Enstitüsü Dergisi*, v. **93/94**, 1-19.

Sidjanin, L., Rajnovic, D., Ranogavec, J. and Molnar, E., 2006. Measurement of Vickers hardness on ceramic floor tiles*, Journal of the European Ceramic Society*, Article in Press.

Shaw, D.M., Reilly, GA., Muysson, J.R., Patenden, G.E. and Campbell, F.E., 1967. An estimate of the chemical composition of the Canadian Precambrian shield, Can. J. Earth Sci., **4,** 829-853.

Smith, J.V. and Brown, W.L., 1960. Feldspar Minerals, Chapman &Hal.Ltd., London.

Sletson, L.C. and Reed, J.S., 1988. Microstructure Development In a Vitrified Anorthite Porcelain, *The American Ceramic Society Bulletin*, **67(8),** 1403-1408.

Souza, G.P., Rambaldi, E., Tucci, A., Esposito, L. and Lee, W.E., 2004. Microstructural Variation in Porcelain Stoneware as a Function of Flux System, *Journal of the American Ceramic Society*, **87 [10],** 1959-1966.

Şengör, A. M.C. and Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic Approach. *Tectonophysics*, **75**, 181-241.

Şentürk, K. and Karaköse, C., 1981. Orta Sakarya Bölgesinde Liyas Öncesi Ofiyolitlerin ve Mavişistlerin Oluşumu ve Yerleşmesi, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, **24**, 1-10.

Streckeisen, A.L., 1967. Classification and nomenclature of igneous rocks (Final report of an inquiry). Neues Jarbuch fur Mineralogie, Abhandlungen, **107,** 144-240.

Tekeli, O., 1981. Subduction complex of pre-jurassic age, Northern Anatolian, Turkey Geology, **9,** 68-72.

Temur, S., 1994. Endüstriyel Hammaddeler Kitabı, Konya.

Traore, K., Kabre, T.S. and Blanchart, P., 2003. Gahlenite and anorthite Crystillisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International*, **29,** 377-383.

TS 699., 1987. Tabi yapı taşları muayene ve deney metodları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 75s.

Tucci, A., Esposito, L., Malmusi, L. and Rambaldi, E., 2006. New body Mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics, *Journal of the European Ceramic Society*, Article in Press.

Tulyaganov, D.U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. and Ferreira, J.M.F., 2005. Influence of Lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies, *Journal of the European Ceramic Society*, Article in Press.

Tuncer, G., 1997. Türkiye seramik hammaddelerine genel bir bakış, *2.Endüstriyel hammaddeler sempozyumu*, İzmir, 100-110.

Watanabe, Y. and Yıldırım, S., 2004. Study of Hydrothermal Deposits and Metallogeny of Western Turkey, Japan-Turkey Project (Basılmamış Poster).

Wood, D.A., Jordan, J.L. and Treuil, M., 1979. A reapprasial of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings. Earth and Planetary Science Letters, **45,** 326-336.

Yamuna, A., Devanarayanan, S., Lalithambika, M., 2002. Phase-Pure Mullite from Kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*, **85 [6],** 1409-1413.

Yıldız, M.H., and Işık, İ., 1996. Sivrihisar (Eskişehir) Sepiyolitinin Seramik Bünyelerde Kullanım Olanaklarının Araştırılması, *3. Seramik Kongresi*, Türk Seramik Derneği Yayınları, No.16, 89-97.

YMGV., 1999. Türkiye Feldspat Envanteri, İstanbul Maden İhracatçılar Birliği.

Yılmaz, Y., 1977. Bilecik-Söğüt dolayındaki '' Eski temel karmaşığının petrojenetik evrimi'', (*Doçentlik tezi*), İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, 169

Yılmaz, Y., 1979. Söğüt-Bilecik bölgesinde polimetamorfizma ve bunların jeotektonik anlamı, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, **85**, 1-22.

Yılmaz, Y., 1981. Sakarya kıtası güney kenarının tektonik evrimi, *İstanbul Yerbilimleri Mecmuası*, v. **1**, no. 1-2, 33-52.

Yılmaz, Y., Genç, Ş.C., Yiğitbaş, E., Bozcu, M. and Yılmaz, K., 1995. Geological evolution of the late Mesozoic continental margin of Northwestern Anatolia, *Tectonophysics,* **243**, 155-171.

Yılmaz, Y., **Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Genç, Ş.C. and Şengör, A.M.C.,** 1997. Geology and tectonics of the pontides, In: A.G.Robinson (Ed.), Regional

and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region*, AAPG Memoir,* **68**, 183-226.

Yılmaz, Y., 1997. Geology of Western Anatolia, in: Schintler, C., Pfister, M. (Eds), Active tectonics of Northwestern Anatolia-Marmara Poly-Project. A multi disciplinary approach by space-geodesy, geology, hydrogeology, geothermic and seismology, vdf Hochschulverlag AG an der EHT, Zurich, 31-53.

Yogodzinski, G.M., Volnets, O.N., Kolosov, A.V., Seliverstov, N.I. and Matvenkov, V.V., 1993. Magnesian andesites and the subduction component in strongly calc-alkaline series at Piip Volcano, Far Western Aleutians, Journal of Petrology, **35,** 163.

Zanelli, C., Raimado, M., Dondi, M., Guarini, G. and Teneri Cavalcente, P.M., 2004. Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles, *Qualicer 2004*, 247-259.

EKLER

EK 1 : KARAKÖY (BİLECİK) MİKROGRANİTİ VE CİVARININ JEOLOJİ HARİTASI VE ENİNE KESİTLERİ

EK 2 : KARAKÖY (BİLECİK) MİKROGRANİT SERAMİK HAMMADDE OCAĞI VE DOLAYININ AYRINTILI JEOLOJİ HARİTASI

EK 3 : KARAKÖY (BİLECİK) MİKROGRANİT SERAMİK HAMMADDE OCAĞI ÖRNEK NOKTALARI HARİTASI

ÖZGEÇMİŞ

Kağan KAYACI 1972 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra, 1989 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümünden 1994 yılında mezun oldu. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği programını tamamlayarak Jeoloji Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. 1995-2001 yılları arasında Kalebodur Seramik Sanayi A.Ş.'de Araştırma-Geliştirme Laboratuar Şefliği ve Ar-Ge Proje Müdür Yardımcığı görevlerini yaptı. 2002-2003 yılları arasında Kütahya Seramik A.Ş.'de Ar-Ge Müdürlüğü görevinde bulunduktan sonra 2003 yılından beri Termal Seramik San. ve Tic. A.Ş'de Ar-Ge ve Sır-Frit-Pasta Hazırlamalar Müdürlüğü görevlerini yürütmektedir. Yurt içi ve dışındaki sempozyum, kongre ve dergilerde toplam 17 yayını mevcuttur.