

KUZEYBATI ANADOLU HALLOYSİT/KAOLİNİTLERİNİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Saruhan SAKLAR,* Haşim AĞRILI,* Okan ZİMİTOĞLU,* Bülent BAŞARA* ve Uğur KAAN*

ÖZ.- Kuzeybatı Anadolu'da Çanakkale-Balıkesir illerinde yer alan bazı halloysit, halloysit/kaolinit ve kaolinit yataklarının demirli kısımlarından alınan temsili numuneler üzerinde özütleme ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu numunelerdeki halloysitler genel olarak hidro halloysit (10 Å) yapısındadır ve bazı kısımlarında kaolinite rastlanılabilmektedir. Halloysit ve kaolinit yataklarında birincil kirlilik kaynağı olan mineraller limonit (götit) ve muskovittir. Yapılarında kuvars, feldispat, gibsit, simektit grubu kil mineralleri ve anataz bulundurulabilirler. Demir içerikleri hidroklorik veya oksalik asit özütlemesi ile ciddi oranda düşürülebilmektedir. Halloysit numunesi üzerinde TEM ve SEM analizleri yapılmış, halloysit tüplerinin silindirik şeklinde olduğu, bazı durumlarda yüzeylerinde yapısal bir özellik olarak gözenekler bulunabildiği anlaşılmıştır. Çalışılan numunelerde SEM analizleri ile 5 µm'a kadar çıkabilen tüp uzunlukları tespit edilmiş, TEM analizleri ise tüp iç çaplarının 5 nm'ye kadar düşebildiğini, çaplarının ortalama olarak 40-50 nm arasında olduklarını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Halloysit, kaolinit, karakterizasyon, özütleme

ABSTRACT.- The extraction and characterization studies were carried out on representative samples which were taken from iron bearing parts of halloysite, halloysite/kaolin deposits located in Çanakkale – Balıkesir vicinities in Northwest Anatolia. Halloysites in these samples are generally in the form of hydro halloysite (10 Å) and kaolinite could also be encountered in some parts. Minerals for primary source of pollution in halloysite and kaolin deposits are limonite (geothite) and muscovite. These minerals might contain clay minerals such as; quartz, feldspar, gibbsite, smectite and anatase in their structures. The iron content of the clays can be reduced significantly by hydrochloric or oxalic acid treatments. Transmission electron Microscope (TEM) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyses on Halloysite samples were carried out and it was noticed that halloysite tubes were in cylindrical shape, and in some cases; pores on their surfaces could be observed as a structural feature. In samples studied, tube lengths were measured up to 5 µm by means of SEM analyses, however; TEM analyses have indicated that internal diameters of tubes could decrease down to 5nm and their average diameters ranged in between 40 – 50 nm.

Key words: Halloysite, kaolinite, characterization, leaching.

GİRİŞ

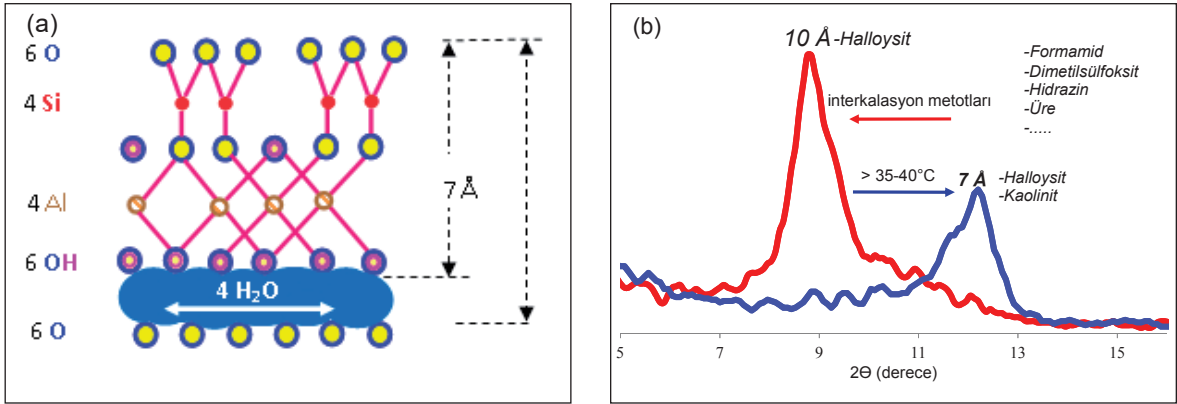
Çift tabakalı bir alümina silikat kili olan halloysit; kaolinit ile benzer özelliklere sahip olmakla birlikte farklı olarak nanometre boyutlarında silindirik yapılar içerir. Silindirik tüplerin çapları 300 nm'den küçük, uzunlukları ise 50 µm'a kadar çıkabilmektedir. Ancak bunların boyutları ve şekilleri, halloysitin bulunduğu yatak ve oluşum koşullarına göre değişiklik gösterebilmekte; çift tüpler, kısmen rulolaşmış, küremsi, çubuğumsu vb. farklı yapılara da

rastlanılmaktadır (Joussein, ve diğerleri, 2005). Halloysitler, içerdikleri nano tüplerin içlerinin çoğunlukla boş olması nedeniyle ilaç, polimer, ileri seramik gibi farklı alanlarda araştırma konusu olmaktadır (Aguzzi, ve diğerleri, 2007; Ramirez, ve diğerleri, 2009; Liu, ve diğerleri, 2009). Bu araştırmalarda temelde iki farklı amaç vardır; birincisi tüplere özel amaçlı maddeler depolayarak bunların zamanla salınımlarının sağlanması, diğeri ise katıldığı polimer veya seramiklere kuvvetlendirici özellik vermeleridir.

* Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Halloysit yer kabuğunda iki farklı yapıda bulunur (Churchman, ve diğerleri, 1972): Birincisi $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ kimyasal formülüne sahip, tabakaları arasında su ihtiva eden hidrat formudur. Hidrat halloysitlerde tabakalar arası mesafe 1 nm (10 Å) olup, aynı zamanda 10 Å yapısı olarak isimlendirilirler. Şekil 1-a'da, 2 molekül hidrat halloysitin ($2 \cdot (Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O)$) atomik diyagramı görülmektedir (Murray, 2007). Tabakalar arası su 35-40°C nin üzerindeki sıcaklıklarda geri dönüşümsüz olarak uzaklaşır ve tabakalar arası mesafe 0.7 nm'ye (7 Å) düşer. Dehidrat veya 7 Å yapısı olarak ta isimlendirilen tabakalar arası suyunu kaybetmiş halloysitlerin formülasyonları ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ve bazal XRD pikleri (7 Å) kaolinit ile aynıdır. Şekil 1-b'de Balıkesir-Gönen bölgesindeki bir halloysit madeninden alınan halloysit numunesinin, hidrat ve dehidrat

formları için 5°-15° arası XRD deseni verilmiştir. Görüldüğü gibi dehidrat halloysitler, XRD analizinde kaolinitle kolaylıkla karıştırılabilirler. Bu nedenle XRD analizi ile ayırt edilebilmeleri için interkalasyon yöntemleri gereklidir (Joussein, ve diğerleri, 2007; Nicolini, ve diğerleri, 2009). Dehidrat halloysiti hidrat halloysite dönüştüren özel reaktiflerin başında formamid gelmekte (Churchman ve Theng, 1984; Churchman ve diğerleri, 1984; Churchman, 1990) bunun dışında dimetilsülfoksit, potasyumasetat, hidrazin gibi reaktifler de kullanılabilir (Churchman ve Carr, 1973; Mellouk, ve diğerleri, 2009; Horvath, ve diğerleri, 2011). Halloysitlerin (7 Å yapı) kaolinitten ayırt edilebilmeleri için XRD, DTA, SEM gibi yöntemlerin uygunluğu araştırılmış, en kesin sonucun elektron mikroskobu ile alınabileceği anlaşılmıştır (Churchman ve Carr, 1975).



Şekil 1- Halloysitin atomik yapısı (a) (Murray, 2007) ve XRD deseni (b) (Saklar, 2011a)

Halloysit oluşumlarına Amerika, Asya, Afrika ve Avrupa'da rastlanılmakla birlikte, ekonomik değere sahip yataklar ise sadece birkaç ülkede bulunmaktadır (Uygun, 1999; Levis ve Deasy, 2002). Dünya halloysit üretiminin tamamına yakını Yeni Zelanda karşılama, oluşum özellikleri ve mineral içerikleri açısından Kuzeybatı Anadolu halloysiti ile benzerlikler göstermektedir (Murray, 2007). Kuzeybatı Anadolu halloysit yataklarının hidrotermal olarak, doğrudan düşük pH'lı, silis ve alüminyumca zengin çözeltilerden oluştuğu görüşü ileri sürülmektedir (Laçin ve Yeniyol, 2006; Ece ve Schroeder, 2007). Benzeri

sonuçlar MTA'nın bölgede yaptığı çalışmalarda da görülmektedir (Akçay ve diğerleri, 2008; Dönmez ve diğerleri, 2008; Duru ve diğerleri, 2007).

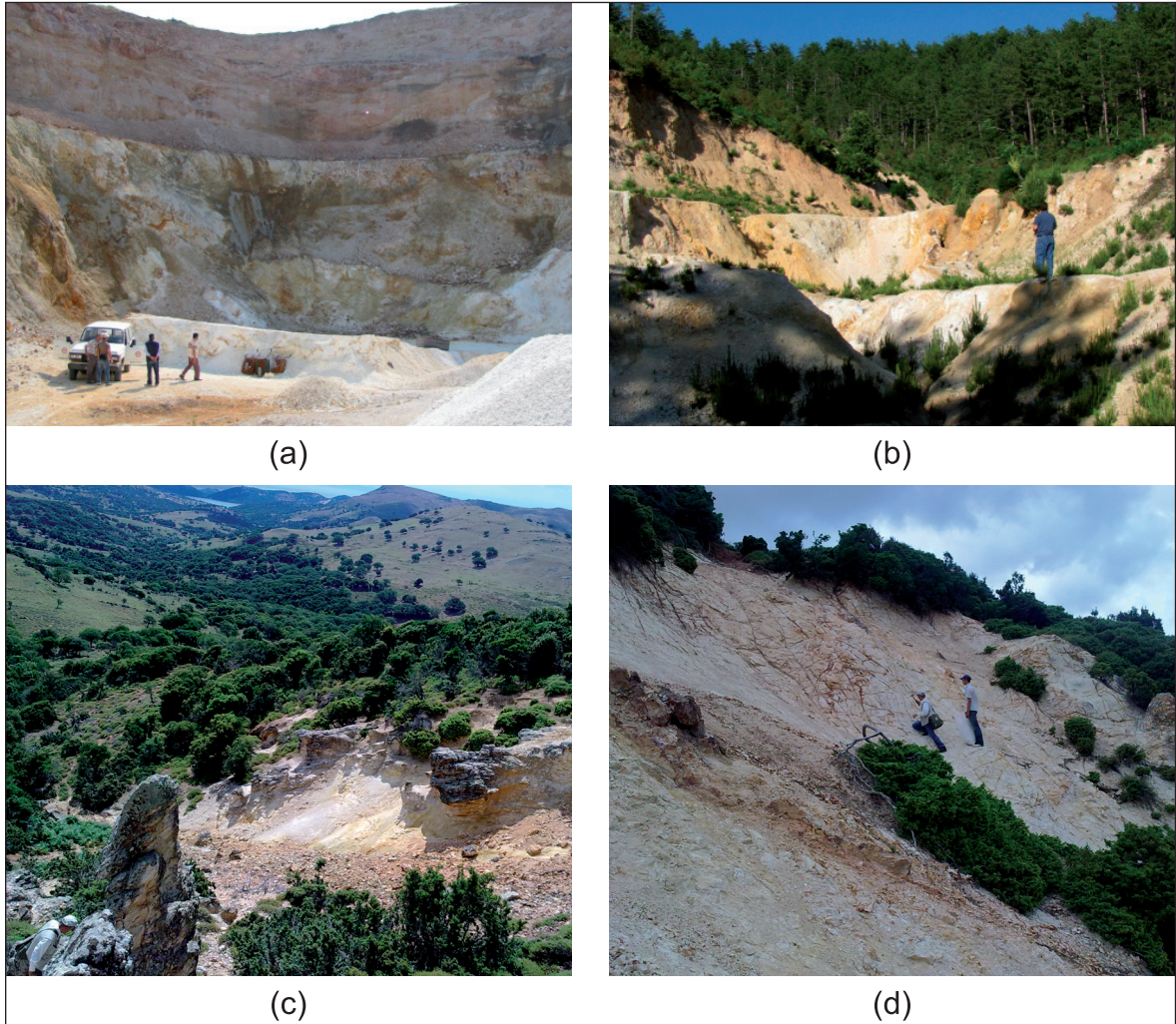
Halloysitler teorik olarak yapılarında sadece alümina, silikat ve su (%46.55 SiO_2 , %39.49 Al_2O_3 , %13.96 H_2O) içermeleri gerekirken (Anthony ve diğerleri, 1995) doğada çoğunlukla yapılarına bir miktar demir, titan, kalsiyum, potasyum ve sodyum alabilirler. Çizelge 1'de ticareti yapılan Yeni Zelanda ve Türkiye (üretim yapan özel şirket verileri) halloysitlerinin içeriklerinden de görülebildiği gibi, teorik değerlere yakın içerikteki ürünler kullanılmaktadır.

Çizelge 1- Yeni Zelanda ve Türkiye halloysitleri ticari ürün içerikleri (Imerys, 2012; Kalemaden, 2012)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	A.Z
Y.Zelanda	49.50	35.50	0.29	0.09	Eser	Eser	Eser	Eser	13.80
Türkiye	46.22	37.30	1.02	0.21	0.26	Eser	0.23	Eser	14.38

Bu çalışmada Kuzeybatı Anadolu'da yer alan Balıkesir-Gönen-Alacaoluk (BGL) halloysit yatağı, Çanakkale-Yenice-Kırıklar (ÇYK) halloysit/kaolinit yatağı ve Çanakkale-Gökçeada-Tepeköy (ÇG) kaolinit yatağının demirli kısımlarından alınan temsili numuneler üzerinde (Şekil 2) bir dizi zenginleştirme ve karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Numunelerdeki demirin uzaklaştırıl-

masının yanı sıra, kil ve eşlik eden minerallerin tanım, kristal yapı ve morfolojisi üzerinde X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ışını spektrometresi nokta analizleri (EDS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını floresans (XRF) analizleri ile bilgi üretilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2- Çalışma yapılan kil yatakları (a: Balıkesir-Gönen-Alacaoluk halloysit yatağı; b: Çanakkale-Yenice-Kırıklar halloysit/kaolinit yatağı; c-d:ÇG: Çanakkale-Gökçeada-Tepeköy kaolinit yatağı)

GENEL JEOLJİ

Çalışma alanı, Kuzeybatı Anadolu'da, Biga Yarımadasında bulunmaktadır (Şekil 3). Biga Yarımadasında Tersiyer öncesi birimler KD-GB uzanımlı tektonik zonlar şeklinde gözlenmektedir. Bu zonlar doğudan batıya İzmir-Ankara Zonu, Sakarya Zonu, Çetmi Melanjı ve Ezine Zonudur. Sakarya Zonu Paleozoyik, Mesozoyik yaşlı çeşitli metamorfik birimlerden ve örtü birimi olarak Devoniyen-Permien, Erken ve Geç Triyas yaşlarında çeşitli magmatik, sedimanter ve volkanik birimlerden oluşmaktadır. Ezine Zonu Geç Kretase metamorfik birimlerden, Çetmi melanjı ise Maestrihtiyen-Paleosen yaşlı fliş ve ofiyolitik birimlerden oluşmaktadır (Duru ve diğerleri, 2012).

Tersiyer Birimleri ise, Eosen Kuvaterner yaş aralığında ki sedimanter ve volkanik birimlerden oluşmaktadır (Ilgar ve diğerleri, 2012). Bölgede halloysit oluşumları Tersiyer yaşlı volkanik birimlerde gözlenmektedir. Volkanik birimler andezitik ve bazaltik lavlar ile bunların piroklastiklerinden oluşmaktadır.

Kuzeybatı Anadolu halloysit yatakları genelde andezitik volkanitler ile Jura yaşlı yer yer

dolomitik kireçtaşları arasındaki kısmen faylı dokanaklara yerleşmiştir ve latit, riyodasit gibi asidik volkanitlerin süperjen asidik çözeltilerin veya hipojen hidrotermal eriyiklerin etkisine bağlı olarak oluşmuştur (Uygun, 1999). Halloysitlerin andezitik tüflerin çözünme-çökeltme mekanizmasına bağlı olarak düşük pH (2-3) ortamında, fay zonları ile ilişkili hidrotermal etkiler sonucunda oluştukları da ileri sürülmektedir (Erdoğan ve diğerleri, 2012).

MALZEME VE METOT

Kil yataklarının demirli kısımlarından temsili olarak toplanılan el numuneleri (yaklaşık olarak 100 kg), nemli olmalarına karşın tabakalar arası sularının kaybolmaması için 27-29°C arasında birkaç gün bekletilerek kurutulmuşlardır. Sonraki aşamada iri kil topakçıkları konik ve merdaneli kırıcılarla <5 mm boyutuna indirilmiştir. Boyut küçültme; temsili numune alınabilmesi ve su ile dağıtmanın Denver D-12 flotasyon hücresinde daha kolay yapılabilmesi için gerekli olmuştur. Dağıtma %15-20 katı oranında 30 dk. aralıklarla kesikli olarak yapılmıştır. Dağıtılan kil yaş eleme ile farklı fraksiyonlarda hazırlanmıştır.



Şekil 3- Yer bulduru haritası

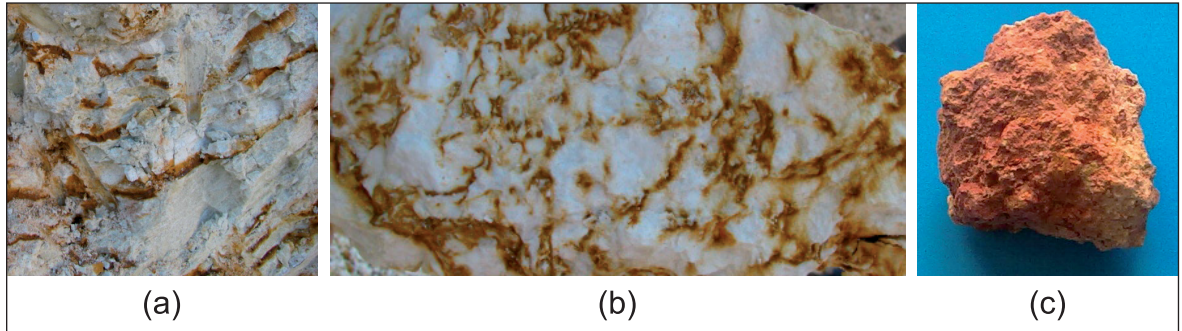
Ham numune ve tane boyu fraksiyonları için kimyasal analizler yapılmıştır. Kil içeriği açısından ÇG numunesinin 10 µm'dan ince boyutta yoğunlaştığı anlaşılmış ve bu boyutta yaş eleme ile deney numuneleri hazırlanmıştır. BGL ve ÇYK numunelerinde ise fraksiyonel bir farklılaşma bulunmadığı için nispeten iri bir boyut olan 90 µm'dan yaş eleme yapılarak deney numuneleri hazırlanmıştır. Yaş olarak elenmiş kil numunelerinin suyu süzülmuş, etüvde kurutulmuş ve çok kısa süreli öğütme ile kuru toprakların açılması sağlanmıştır. Böylece her kil yatağı için kuru ve toz haldeki temsili homojen deney numuneleri elde edilmiştir (Saklar, 2011a).

Numunelerin kil içeriklerinin XRD analizi ile daha hassas yapılabilmesi için ham numunelerin 2 µm'dan ince olan kısımları Stokes' eşitliği kullanılarak dekantasyon yöntemi ile hazırlanmıştır (Wills, 2006).

Kimyasal analizler ise Philips Axios XRF spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi

cihazı ile Cu-Kα radyasyonu, 2-70° 2θ aralığında, 40 kV gerilim ve 40 mA akım kullanılarak yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri FEI Quanta 400 MK2 cihazı ile altın/paladyum kaplı numuneler üzerinde yapılmıştır. Kristal morfolojilerinin incelenmesi için 300 kV FEI Tecnai G² F30 model geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Analizden önce numuneler etanol içinde ultrasonik banyo ile dağıtılmış ve etanol açık havada buharlaştırılmıştır.

Numunelerdeki renk verici minerallerin XRD analizi ile tespit edilebilmeleri için yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı (Master Magnet 500) ile 20000 Gauss manyetik alanda deneyler yapılmıştır. Ancak BGL ve ÇG numunelerinde sonuç alınamamış, ÇYK numunesinde ise çok az miktarda manyetik kısım elde edilebilmiştir. Bu nedenle boyama yapan minerallerin XRD analizleri için gerekli olan numuneler, bunların yoğun olduğu el örneklerinin kahverengi/kırmızı renkli kısımlardan iğne ile yontularak elde edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4- ÇYK (a), BGL (b) ve ÇG (c) numunelerinin boyama yapan mineraller içeren el örnekleri (Koyu renkli kısımlar, numuneler üzerindeki demir oksit/hidroksit boyamalarını göstermektedir)

Karakterizasyon deneyleri ham numunelerin yanı sıra, özütleme deneyleri ile temizlenmiş numuneler üzerinde de yapılmıştır. Özütleme yönteminde; belli süre (150 dk), sıcaklık (80°C) ve derişim değerlerinde (Çizelge 2), hidroklorik ve oksalik asit (HCl ve (COOH)₂) kullanılarak, boyutlandırılmış ham numunelerin Fe₂O₃ içerikleri düşürülmüştür (Saklar, 2011a).

Çizelge 2- Özütlemeye kullanılan derişim değerleri

Numune	Molarite (M)	
	HCl	(COOH) ₂
ÇYK	1.17	0.59
ÇG	0.84	0.42
BGL	1.28	0.84

Numunelerin pH değerlerinin ölçümü için; ağırlıkça %10 katı içeren, damıtık su ile hazırlanmış ve belli bir süre bekletilen (10 dk.) katı/sıvı karışımı kullanılmıştır (TS2326, 1997).

BULGULAR

Ham numunelerin (tüm kayaç) doğal pH, yoğunluk ve kimyasal içerik değerleri çizelge 3 ve

çizelge 4'de, XRD sonuçları ise şekil 5'de sunulmuştur. Her üç kil numunesi asidik özellikte olup, pH ve yoğunluk değerleri boyut ile önemli bir değişim göstermemektedir (Çizelge 3). ÇG numunesi diğer numunelere göre daha düşük pH ve daha yüksek yoğunluk değerleri almaktadır. Yüksek yoğunluğun nedeni ÇG numunesindeki silikat içeriğinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3- Ham numunelerin yoğunluk ve pH değerleri

Numune	BGL		ÇG		ÇYK	
	Ham numune	<90 µm	Ham numune	<10 µm	Ham numune	<90 µm
Yoğunluk	2.50	2.50	2.63	2.60	2.47	2.48
pH	4.80	4.85	3.50	3.70	4.15	4.10

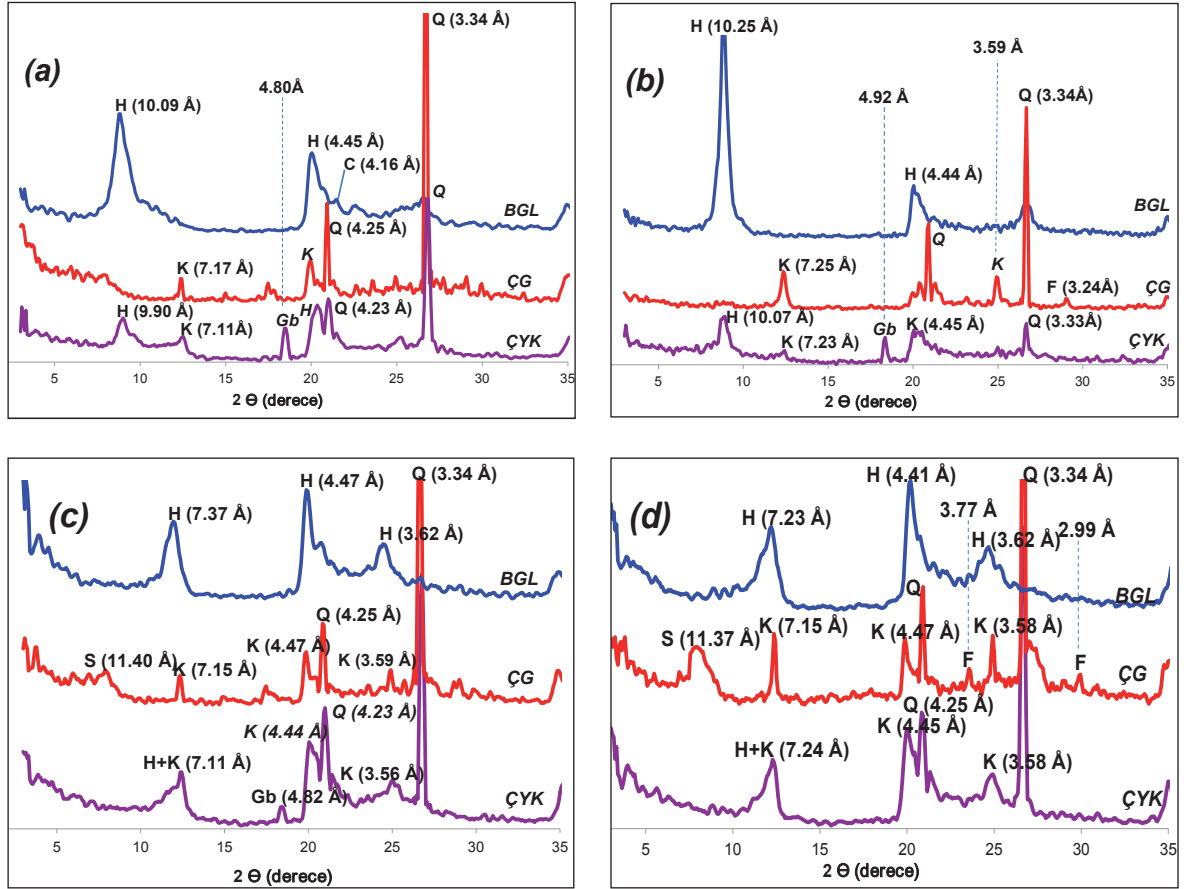
Çizelge 4- Ham numunelerin kimyasal içerikleri

Numune	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	A. Z.
BGL (ham)	44.14	0.08	0.21	37.66	0.15	0.21	0.02	0.09	2.05	0.12	15.10
BGL (<90 µm)	44.53	0.07	0.21	37.53	0.16	0.22	0.05	0.12	2.10	0.14	14.65
ÇG (ham)	66.51	0.23	0.82	18.00	0.15	3.50	0.08	0.58	2.17	1.59	6.10
ÇG (<10 µm)	60.84	0.18	0.92	22.15	0.18	3.78	0.10	0.58	2.14	1.55	7.30
ÇYK (ham)	43.77	<0.01	0.41	34.82	0.69	0.36	0.16	0.35	3.33	0.36	15.20
ÇYK (<90 µm)	43.55	<0.01	0.48	35.34	0.74	0.37	0.18	0.43	3.58	0.39	14.65

*MnO eser miktarda bulunmuştur.

BGL numunesinin kimyasal içeriği, halloysitlerin teorik içeriğine oldukça yakın olup, farklı olarak %2 oranında Fe₂O₃ içermektedir. 90 µm'dan ince olan kısmın kimyasal analiz sonuçları ham numune ile hemen hemen aynıdır. XRD sonuçları da BGL numunesinin saf bir hidrat halloysit numunesi olduğunu göstermektedir. Gerek ham numune, gerekse <2 µm için yapılan çekimlerde düzenli halloysit pikleri alınmış, ayrıca <2 µm fraksiyonunda çok geniş bir 10 Å piki elde edilmiştir (Şekil 5.a, 5.b). Şekil 5.c ve şekil 5.d'de hidrat halloysitlerin, HCl ve (COOH)₂ ile özütleme sonrasında (>60°C'de) kurutulmalarından dolayı dehidrat (7Å) yapıya dönüştükleri görülmektedir. Ayrıca halloysitlere eşlik eden minerallerden olan kristobalite, bu numunede az da olsa rastlanmıştır.

ÇYK numunesinin dehidre olmadan XRD analizinin yapılması, 10 Å halloysit ve 7 Å kaolinit piklerinin net bir şekilde görülmesini sağlamıştır (Şekil 5a). Böylece numunenin halloysit ve kaolinit içerdiği anlaşılmıştır. Çizelge 4'de, ÇYK için de ham numune ve <90 µm'luk kısım arasında ciddi bir kimyasal farklılık bulunmamıştır. <2 µm fraksiyonundaki 10 Å halloysit pik şiddeti, ham numunedeki 10 Å pikine göre daha fazladır. Diğer taraftan <2 µm fraksiyonundaki 7 Å kaolinit piki, ham numuneye göre daha küçüktür. Dolayısıyla ÇYK numunesindeki halloysit oranının kaolinitten nispeten fazla olduğu söylenebilir. Dehidre olmuş halloysitlerin HCl ve (COOH)₂ numuneleri sadece 7 Å piki verdiği için, bu difraktogramlardaki 7 Å pikleri halloysit+kaolinit olarak verilmiştir. Bu durum



Şekil 5- Ham numune (a), <2 µm fraksiyonu (b), HCl özütleme ürünü (c) ve $(\text{COOH})_2$ özütleme ürünü (d) XRD analiz difraktogramları (H:Halloysit, K: Kaolinit, Q: Kuvars, C: Kristobalit, S: Simektit kil grubu, F:Feldispat, Gb: Gibsit)

dehidre olmuş halloysitlerin XRD yöntemi ile tanımlanmasında interkalasyonun ne derece gerekli olduğunu, ayrıca hidrat formunun muhafaza edilebilmesinin tanımlamadaki önemini göstermektedir. Gibsit minerali ham numune, <2 µm ve HCl konsantrasyonunun XRD analizlerinde tespit edilmiştir.

ÇG numunesi, kaolinit piklerinin yanı sıra BGL ve ÇYK'ya göre daha geniş bir kuvars piki ile klasik silikatlı kaolinit XRD deseni vermektedir. Ham numunede elde edilen zayıf kaolinit pikine karşılık, <10 µm fraksiyonunda nispeten daha geniş bir kaolinit piki alınmaktadır. Kimyasal analiz sonuçları bunu desteklemekte; ateş

zayıtı, alümina ve silis oranları <10 µm'luk kısmın daha fazla kaolinit içerdiğini göstermektedir (Çizelge 4). Benzeri sonuçlar silikatlı kaolinit yataklarında sıkça görülmektedir (Saklar, 2011a).

Ham numunelerin boyut fraksiyonları için elde edilen özütleme ürünlerinin kimyasal içerikleri çizelge 5 ve çizelge 6'da verilmiştir. HCl veya $(\text{COOH})_2$ özütleme işleminin BGL başta olmak üzere bütün numunelerin Fe_2O_3 içeriğinde ciddi düşüş sağladığı görülmektedir. BGL ve ÇYK numunelerindeki azalan Al_2O_3 oranları, yüksek sıcaklıktaki özütleme işleminin Al^{3+} iyonlarının da çözünerek çözeltiliye geçmesine sebep oldu-

ğunu göstermektedir. Sonuç olarak Al_2O_3 içeriğindeki düşüş, Si/Al oranı arttığından SiO_2 içeriğinde kendiliğinden bir artışa neden olmaktadır. Bu sonucun ÇG numunesinde alınamamasının nedenleri; daha düşük asit derişimi kullanımı ve diğer numunelere kıyasla daha az kil içermesi olabilir.

Özütleme işlemi, şekil 4'te ki XRD sonuçlarından da görüldüğü gibi kristal yapıda bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Kristal yapıdaki farklılaşmalar ancak çok yüksek asit derişimlerinde ($> 3M$) oluşmakta, amorf yapıya dönüşüm gerçekleşebilmektedir (Mako, ve diğerleri 2006; Panda ve diğerleri, 2010).

Çizelge 5- HCl özütleme deneylerinin konsantr içerikleri

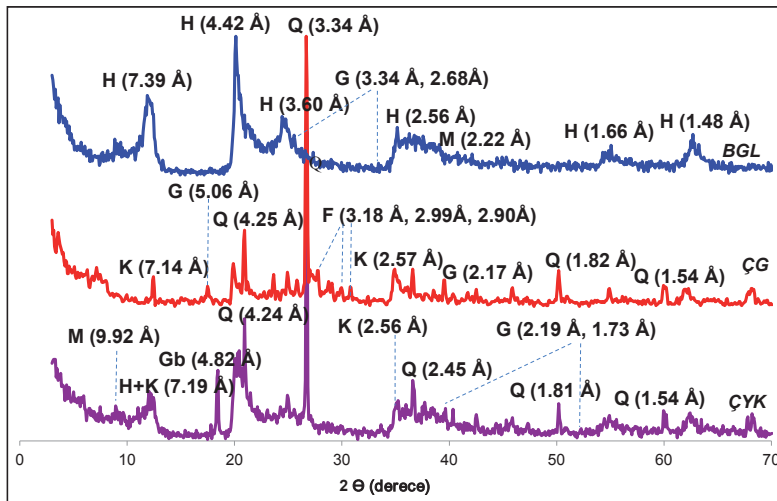
Numune	SiO_2	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	A. Z.
BGL	48.63	<0.01	0.19	35.59	0.03	0.22	0.02	0.12	0.17	0.03	14.88
ÇG	64.32	0.16	0.88	22.80	0.13	4.02	0.08	0.67	0.43	0.50	5.75
ÇYK	54.86	<0.01	0.47	30.53	0.10	0.44	0.15	0.49	1.07	0.05	11.65

Çizelge 6- $(COOH)_2$ özütleme deneylerinin konsantr içerikleri

Numune	SiO_2	Na_2O	MgO	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	A. Z.
BGL	55.51	<0.01	0.19	29.22	0.02	0.24	0.03	0.14	0.16	0.03	14.35
ÇG	65.53	0.18	0.84	21.28	0.12	3.97	0.09	0.70	0.38	0.54	6.10
ÇYK	52.99	<0.01	0.50	30.24	0.08	0.42	0.12	0.51	0.98	0.06	13.82

Boyama yapan minerallerin anlaşılabilmesi için hazırlanan numunelerin XRD analizleri şekil 6'da verilmiştir. Demir hidroksit olan limonit (götit) minerali bütün numunelerde küçük piklerle de olsa tespit edilebilmiştir. Kimyasal analizlerde

bulunan demirin birincil kaynağı limonit olmakla birlikte, yine küçük pikleri tespit edilen muskovit de ÇYK ve BGL numunelerinde bulunmaktadır. ÇG numunesinde alkali kaynağı olarak feldispat bulunmuştur. Kimyasal analizlerde karşılaşılan

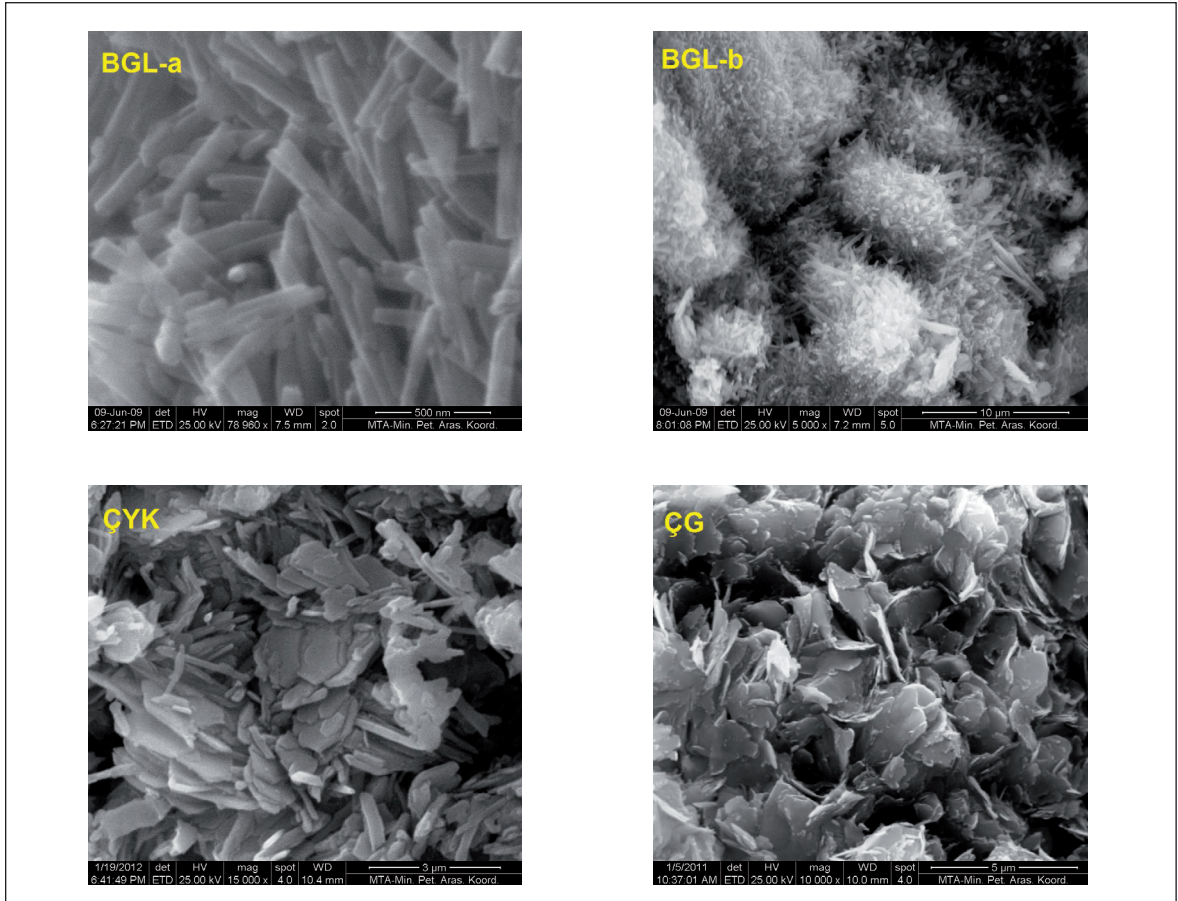


Şekil 6- Boyama yapan minerallere ait XRD analiz difraktogramları (H:Halloysit, K: Kaolinit, Q: Kuvars, G: Götit, M: Muskovit, F:Feldispat, Gb: Gibsit)

TiO₂'nin çok düşük oranlarda olmasından dolayı XRD analizinde hangi mineralden kaynaklandığı bulunamamıştır. Çünkü XRD yöntemi %5 gibi düşük oranlardaki mineralleri tespit edemeyebilmektedir (Saka, 1997). Bununla birlikte, nispeten daha yüksek TiO₂ oranına sahip, olan bir diğer Balıkesir-Gönen sülfürlü halloysit yatağında yapılan önceki çalışmalar, TiO₂ kaynağının anataz minerali olduğunu ve vermikülitin bazı durumlarda eşlik edebildiğini göstermiştir (Saklar, ve diğerleri, 2010; Saklar, 2011a).

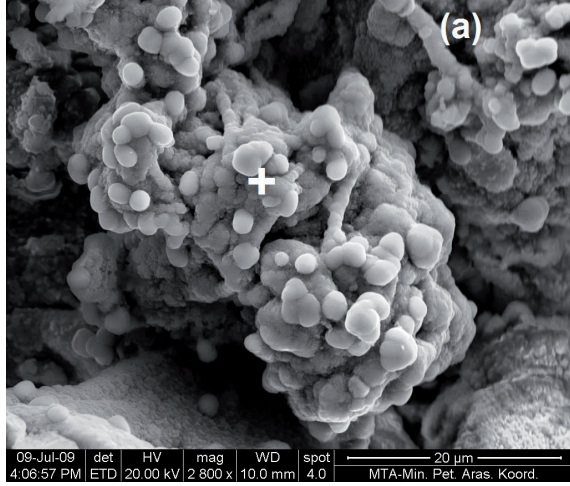
Taramalı elektron mikroskopisi sonuçları XRD sonuçlarını teyit etmektedir (Şekil 7).

BGL numunesinin tamamen silindirik tüplerden oluşan bir halloysit olduğu anlaşılmaktadır. Silindirler düzgün ve homojen bir boyut dağılımında bulunmaktadır. ÇG numunesinin analiz yapılan kısımlarının tamamında klasik kaolinit plakaları birkaç µm boyutlarında gözlemlenmiştir. ÇYK numunesinde ise kaolinit plakaları arasında halloysit tüpçükleri görülmektedir. Bir numunedeki halloysit kaolinit oranının elektron mikroskopu ile anlaşılması mümkün olmamakla birlikte, bu oran XRD yöntemi ile gerekirse interkalasyon yapılarak araştırılabilir (Joussein, ve diğerleri 2007).

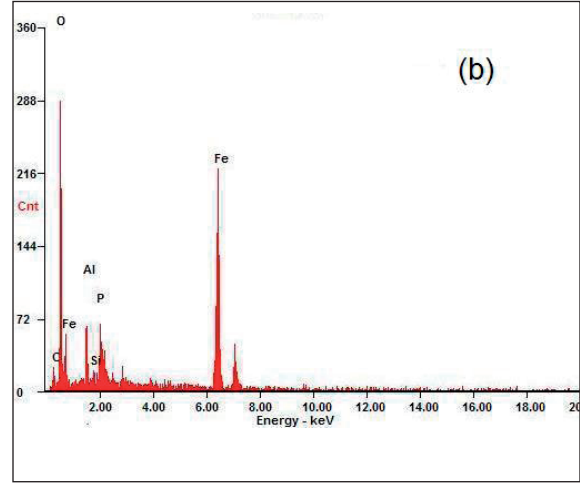


Şekil 7- Gönen, Yenice ve Gökçeada numunelerinin taramalı elektron mikroskopu görüntüleri (BGL-a: tübüler halloysit kristalleri; BGL-b: topaklanmış tübüler halloysit kristalleri; ÇYK Levhamsı kaolinit kristalleri arasında ve üzerinde tübüler halloysit kristalleri; ÇG: Levhamsı kaolinit kristalleri)

Şekil 8'de ÇYK numunesinde birkaç mikrona kadar inebilen çok küçük demir oksit topakçıkları görülmektedir. EDS noktasal analiz verileri de bunların demir oksit olduklarını göstermekte ancak hangi mineral ile ilgili olabileceğinin anlaşılmasında analiz sonuçları yetersiz kalmaktadır. Şekil 6'da sunulan XRD sonuçları bunların çoğunlukla demir hidroksit olan götit minerali olduklarını göstermektedir. ÇYK numunesinde



SEM yöntemi ile tespit edilen küçük demir oksit/hidroksit topakçıkları, diğer numunelerde XRD ve EDS analiz sonuçları ile belirlenmesine rağmen SEM ile görüntülenememiştir. Bunun sebebi, bu tip demiroksit/hidroksit minerallerinin son derece ince taneli mikron altı parçacıklar şeklinde, kil mineralleri arasında kalmış olmalarına veya halloysit tüpleri-kaolinit plakaları üzerinde yapışık olmalarına bağlı olabilir.



Şekil 8- ÇYK numunesindeki demiroksit/hidroksit minerallerinin elektron mikroskobu görüntüsü (+: EDS analiz noktası) (a) ve EDS nokta analiz grafiği (b).

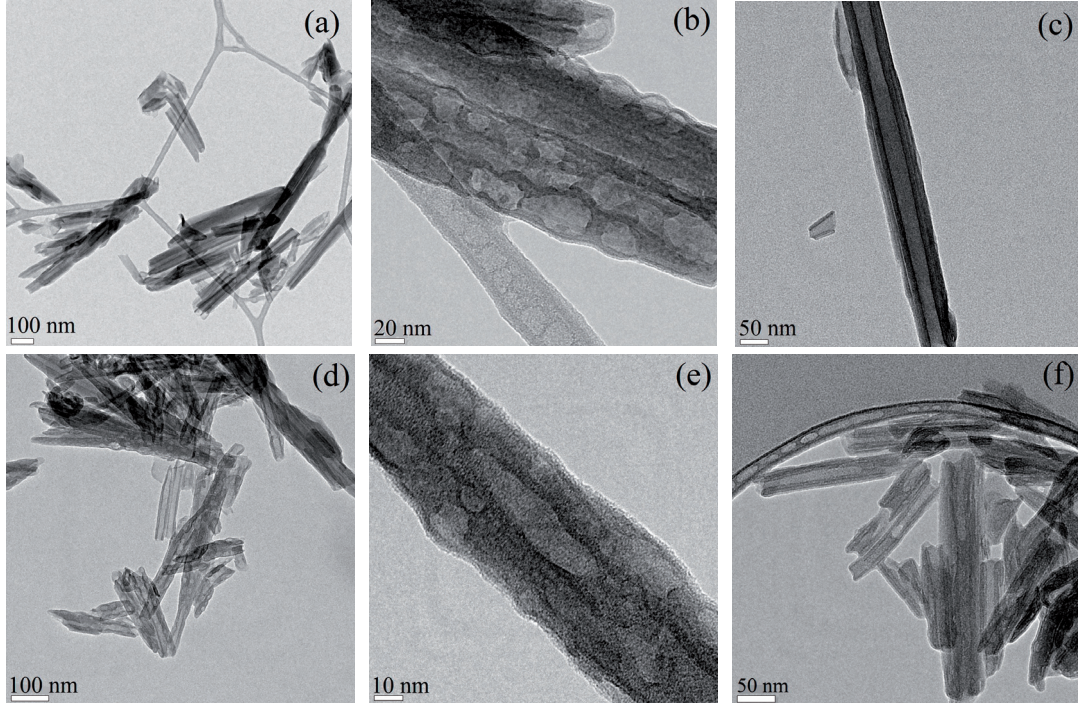
Karakteristik bir halloysit olan BGL numunesi üzerinde tüpçüklerin morfolojisinin incelenmesi için TEM analizleri yapılmıştır. Halloysit tanelerinin hemen hemen tamamının silindirik tüpçükler şeklinde olduğu ve silindirlerin içlerinin çoğunlukla boş olduğu anlaşılmıştır. İncelenen numunelerde tüp çaplarının 5 nm'ye kadar inebildiği, ortalama olarak 40-50 nm arasında değiştikleri gözlenmiştir. Tüplerin uzunluklarının SEM analizinde birkaç örnekte 5 µm'a kadar çıktığı gözlenmiştir (Şekil 7), ancak TEM sonuçları ile daha kısa tüp uzunlukları bulunmuştur (Şekil 9-10). Numunenin hidrat-dehidrat olmasından bağımsız olarak silindirik tüpler üzerinde gözenekler tespit edilmiştir (Şekil 9 b, e). Bu tür gözeneklerin karakteristik bir halloysit özelliği olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir (Churchman, ve diğerleri, 1995).

Özütleme işlemi ile elde edilen HCl ve COOH₂ konsantreleri üzerinde de TEM analizleri

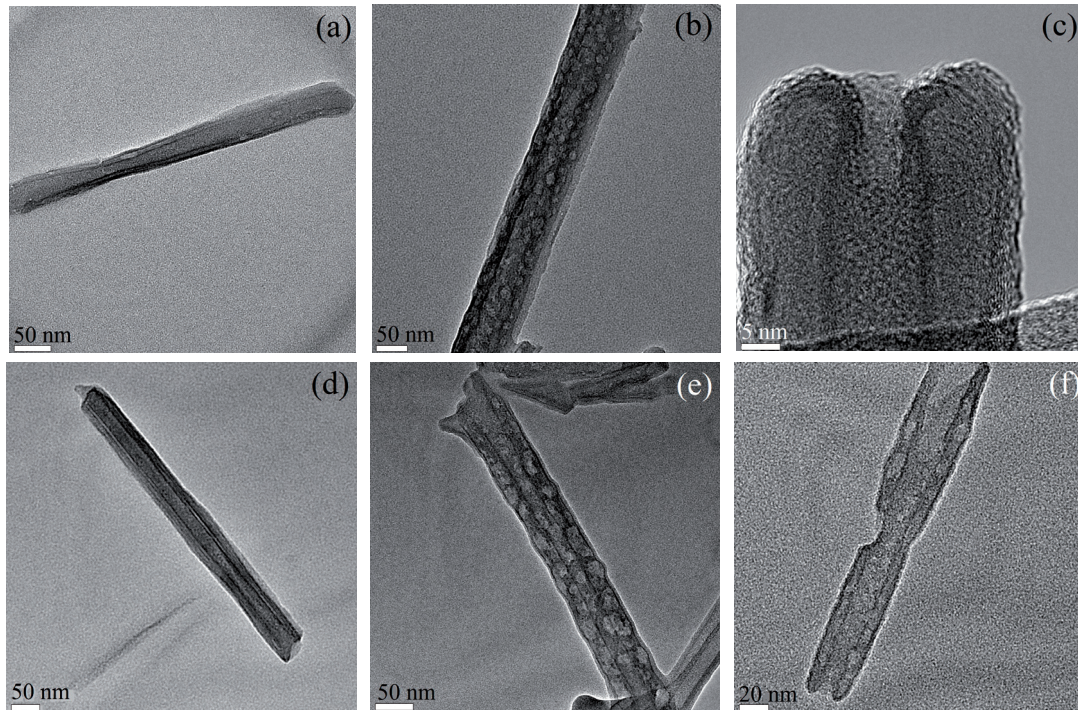
yapılmış ve şekil 10'da sunulmuştur. İlginç olarak elde edilen tüp görüntüleri daha net olup, silindirik tüplerin yüksek sıcaklık (80 °C) ve derişik asit çözeltilerinden etkilenmedikleri anlaşılmaktadır. Tüpler üzerinde bazı gözenekler bulunmakla birlikte, benzerleri şekil 9'da da görüldüğü gibi numunelerin doğal hallerinde de mevcuttur. Dolayısıyla bunların asit ile muameleden kaynaklandığı düşünülmemektedir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Kuzeybatı Anadolu'da Çanakkale-Balıkesir illerinde gözlenen halloysit, kaolinit/ halloysit ve kaolinit yatakları için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bölge halloysitleri Balıkesir-Gönen (BGL) örneğinde olduğu gibi hidrohalloysit (10Å) yapısında olup, Çanakkale-Yenice (ÇYK) örneğindeki gibi yapılarına kaolinit de girebilmektedir. Oluşum ve mineralojik özelliklerinde ki



Şekil 9- BGL numunesi hidrat (a, b, c) ve dehidrat (e,f,g) halloysit TEM görüntüleri



Şekil 10-BGL halloysit numunesi HCl (a, b, c) ve $(\text{COOH})_2$ (d, e, f) özütlemeye konsantrlerinin TEM görüntüleri

benzerlikler göz önüne alındığında, Kuzeybatı Anadolu'da bulunan diğer kaolinit yataklarında halloysitin de bulunma olasılığının olduğu söylenebilir.

Halloysit/kaolinit ayırımının tam olarak anlaşılabilmesi için elektron mikroskop incelemesi gerekli görünmektedir. Ancak kil mineralojisinde uygulamada daha basit ve genel bir yöntem olduğu için XRD analizi tercih edilmektedir. Halloysit tabakalar arası suyunu kaybedilmişse XRD analizinde interkalasyon yönteminin uygulanması gerekmektedir. Çünkü dehidrat yapıdaki halloysit minerali, kaolinitle aynı 7 Å (001) pikini vermektedir. Halloysitlerin tabakalar arası sularının 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uzaklaşabilip, kolaylıkla dehidrat yapıya dönüşebildikleri düşünüldüğünde, XRD yönteminde interkalasyonun gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bölgedeki yataklar, içerdikleri boyama yapan mineraller açısından da benzerlikler göstermektedirler. Birincil kirlilik kaynağı olarak tespit edilen götüt (limonit) özellikle ince boyutlarda ise kil yatakları üzerinde kuvvetli bir boyama etkisine sahiptir. Demir kaynağı olan bir diğer mineral muskovit, alkali içeriğine sebep olan mineral ise feldispattir. Önceki çalışmalarda çok yakın (BGL ile 100 m) kil yataklarında tespit edilen anatazin, çalışılan yataklardaki TiO₂'nin de kaynağı olduğu sanılmaktadır. Gibsit ve simektit kil grubu mineraller de yer yer rastlanılan minerallerdendir.

Kuzeybatı Anadolu halloysitleri kimyasal içerik olarak Yeni Zelanda halloysitleri ile birbirine çok yakın özelliktedir. Çalışılan numunelerde silindir çaplarının 5 nm'ye kadar düşebildiği, ortalama olarak 40-50 nm arasında oldukları bulunmuştur. SEM analizleri ile 5 µm'a kadar çıkabilen tüp uzunlukları tespit edilmekle birlikte, TEM analizleri ile 1 µm'a ulaşmayan uzunluklar bulunmuştur.

Bir diğer önemli bulgu ise halloysit tüplerinin yüksek sıcaklıkta (80°C) uzun süre (2.5 saat) derişik asit (1.28M HCl ve 0.84M (COOH)₂) ile muameleden etkilenmemeleridir. Tüpler üzerinde TEM analizleri ile her ne kadar bazı gözenekler tespit edilmişse de, bunların numunelerin işlem görmemiş doğal hallerinde de buldukları belirlenmiştir. Sonuç olarak gözeneklerin yapısal bir

özellik olduğu, bazı tüplerde olabileceği anlaşılmıştır.

KATKI BELİRTME

Bu çalışmalarda katkıları bulunan başta Jeo. Müh. Baki Günaydın ve Jeo. Müh. Turgut Çolak olmak üzere tüm MTA çalışanlarına, Bilkent UNAM, Kalemaden ve Esan'a teşekkür ederiz.

Yayına verildiği tarih, 5 Mart 2012.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C. ve Caramella C. 2007. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36, 22-36.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. ve Nichols, M.C., 1995. *Handbook of Mineralogy, Vol. II. Silica, Silicates, Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona.*
- Akçay, A.E., Dönmez, M., Ilgar, A., Duru, M. ve Pehlivan, Ş. 2008. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Bandırma H 19 paftası No 103, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 26 s. Ankara.
- Churchman, G.J. 1990. Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils. *Clays and Clay Minerals*, 38, 591-599.
- _____, Aldridge, L. P. ve Carr, R. M. 1972. The relationship between the hydrated and dehydrated states of an halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 20, 241-246.
- _____, ve Carr, R. M. 1973. Dehydration of the washed potassium acetate complex of halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 21, 423-424.
- _____, ve _____, 1975. The definition and nomenclature of halloysites. *Clays and Clay Minerals*, 23, 382-388.
- _____, ve Theng, B. K. G. 1984. Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Minerals*, 19, 161-175.
- _____, Whitton, J. S., Claridge, G. G. C. ve Theng, B. K. G. 1984. Intercalation method using formamide for differentiating

- halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 32, 241–248.
- Churchman, G. J., Davy, T. J., Aylmore, L. A. G., Gilkes, R. J. ve Self, P. G. 1995. Characteristics of fine pores in some halloysites. *Clay Minerals*, 30, 89–98.
- Dönmez, M., Akçay, A.E., Duru, M., Ilgar, A. ve Pehlivan, Ş. 2008. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Çanakkale H 17 paftası No 101, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 27 s. Ankara.
- Duru, M., Pehlivan, Ş., Okay, A.İ., Şentürk, Y. ve Kar, H., 2012. Biga Yarımadası'nın Tersiyer Öncesi Jeolojisi, s.7-74, Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, Editörler: Erdoğan Yüzer, Gürkan Tunay, MTA Özel Yayın Serisi, No: 28, Ankara
- _____, _____, Dönmez, M., Ilgar, A. ve Akçay, A.E. 2007. 1:100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları, Bandırma H 18 paftası No 102, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 50 s. Ankara.
- Ece, Ö. İ. ve Schroeder, P. A. 2007. Clay mineralogy and chemistry of halloysite and alunite deposits in the Turplu area-Balıkesir-Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 1, 18-35.
- Erdoğan, M., Gençoğlu, H. ve Mahmutoğlu, Y., 2012. Biga Yarımadası'nın Endüstriyel Hammadde Olanakları, s.273-289, Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, Editörler: Erdoğan Yüzer, Gürkan Tunay, MTA Özel Yayın Serisi, No: 28, Ankara
- Horvath, E., Kristof, J., Kurdi, R., Mako, E. ve Khunova, V. 2011. Study of urea intercalation into halloysite by thermoanalytical and spectroscopic techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 53–59
- Ilgar, A., Demirci, E.S. ve Demirci, Ö., 2012. Biga Yarımadası Tersiyer İstifinin Stratigrafisi ve Sedimentolojisi, s.75-122, Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, Editörler: Erdoğan Yüzer, Gürkan Tunay, MTA Özel Yayın Serisi, No: 28, Ankara
- Imerys Minerals Ltd. 2012, Technical Data Sheet, NZCC, http://www.imerys-ceramics.com/Upload/Fichiers/Halloysite_table1.pdf
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, G. J, Theng, B. K. G., Righi, D. ve Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals-a review. *Clay Minerals*, 40, 383–426.
- _____, _____ ve Delvaux, B. 2007. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science*, 35, 17–24.
- Kalemaden, 2012. Kaolinitler Kataloğu, Ürün no:151, <http://www.kalemaden.com.tr/kaolinit.pdf>
- Lacin, D. ve Yeni Yol, M. 2006. An example to the halloysite deposits formed associated with the andesitic pyroclastics: Soğucak halloysite deposit (Yenice-Çanakkale). *Istanbul Üniv. Yerbilimleri Journal*, 19, 1, 27-41.
- Levis, S. R. ve Deasy, P. B. 2002. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *Int. J. of Pharmaceutics*, 243, 1-2 ,125-134.
- Liu, M., Guo, B., Du, M., Chen, F. ve Jia, D. 2009. Halloysite nanotubes as a novel nucleating agent for isotactic polypropylene. *Polymer*, 50, 3022–3030.
- Mako, E., Senkar, Z., Kristof, J. ve Vagvölgyi, V., 2006. Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 362–370.
- Mellouk, S., Cherifi, S., Sassi, M., Marouf-Khelifa, K., Bengueddach, A., Schott, J. ve Khelifa, A. 2009. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Applied Clay Science*, 44, 230–236.
- Murray, H. H. 2007. *Applied Clay Mineralogy- Developments in Clay Science 2*. Elsevier, 180p.
- Nicolini, K. P., Fukamachi, C. R. B., Wypych, F. ve Mangrich, A. S. 2009. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: thermal behavior and structural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, 474–479.

- Panda, A.K., Mishraa, B.G., Mishrac,D.K. ve Singha, R.K., 2010. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 363, 98-104.
- Ramirez, S. B., Fernandez, E. V. R, Albero, J. S., Escribano, A. S., Blas, M. M. P. ve Montiel, A. G. 2009. Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, Microporous and Mesoporous Materials, 120, 132–140.
- Saka, A.H. 1997. Mineralojik analizlerde X-Işını toz kırınım yönteminin temel prensipleri ve laboratuvar Őartlarının standardizasyonu. MTA Yayını, 234 s.
- Saklar, S. 2011a. Türkiye halloysit kaynaklarının değerlendirme olanaklarının araştırılması proje sonuç raporunu, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 11467, 122 s. Ankara. (yayınlanmamış)
- Saklar, S., Ağrılı, H., Köse, A., Zimitoğlu, O. ve Aygün, A. 2010. Beneficiation of pyritic halloysite from northwestern Turkey. XIIth International Mineral Processing Symposium, 6-8 October 2010, Cappadocia, 783-792.
- TS2326, Türk Standartları, 1997. Pigmentler ve dolgu malzemeleri için genel deney metotları, Kısım-9: sulu süspansiyonun pH değerini tayini, TSE, Ankara.
- Uygun, A. 1999. KB - Anadoluda karbonat kayaları içine yerleşmiş bazı halloysit yataklarının jeolojisi ve oluşumu. MTA Dergisi, 121, 141-151.
- Wills, B. A. 2006, Wills' Mineral Processing Technology: an introduction to practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Elsevier, 441p.
-