

Biga Yöresi Zeolitik Tüfitlerin Karakterizasyonu ve Duvar Karosu Bünyelerinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması

Ş.Can GENÇ^{1,2}, Kağan KAYACI², Yıldız YILDIRIM², Aykut KESKİN², Arife ÇIRPIN²

¹ İ.T.Ü., Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maslak-İstanbul

² Kaleseramik Araştırma-Geliştirme Merkezi, Çan-Çanakkale

e-posta: scangenc@itu.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-6684-4474>

Geliş Tarihi: 27.08.2019; Kabul Tarihi: 25.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler

Zeolitik tüfit; Biga
Yarımadası; Duvar
Karusu; Termal
Özellikler.

Bu çalışmada, Biga bölgesinde yayılım gösteren zeolitik tüfitlerin duvar karosu bünyeleri içerisinde kullanım olanakları araştırılmıştır. Öncelikle zeolitik doğal hammaddenin kimyasal, mineralojik ve termal özellikleri saptanmıştır. Daha sonra duvar karosu kompozisyonlarının hazırlanması amacıyla kil, kaolen, kalsit ve zeolitik tüfit malzemeleri laboratuvar tipi seramik bilyalı değirmende 30 dakika öğütülerek karıştırılmıştır. Ardından reolojik özelliklerinin saptanması amacıyla yoğunluk (gr/lt), akma zamanı (sn) ve elek bakiyesi (63 mikron) testleri yapılmıştır. Teknik özellikleri saptamak amacıyla küçülme (%), su emme (%), bulk yoğunluk (gr/cm³), kuru mukavemet (N/mm²), pişmiş mukavemet (N/mm²) ve Renk (L, a, b) özellikleri belirlenmiş olup örneklerin XRD ile mineralojik ve faz analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda zeolitik tüfitlerin duvar karosu bünyelerinde kullanılabilir bir hammadde olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca sinterlenme davranışlarını incelemek amacıyla yapılan ısı mikroskobu testlerinde zeolitli tüfitlerin geleneksel ergiticilere göre 100-150 °C daha düşük sıcaklıkta sinterlendikleri için pişmiş mukavemetin artmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda sinterlenebilen seramik gövdelerin enerji tasarrufu sağlayabileceği ve karbon ayakizini azaltabileceği öngörülmektedir.

Characterisation and Investigation of Possible Use of Biga Peninsula Zeolitic Tuffites in Wall Tiles

Abstract

Keywords

Zeolitic Tuffites; Biga
Peninsula; Wall Tiles,
Thermal Properties.

In this study, Zeolitic Tuffites in Biga Peninsula region were investigated by using in wall tile bodies. Firstly, chemical-mineralogical and thermal properties of Zeolitic Tuffites were determined and characterization studies were performed. Afterwards clay, kaolin, calcite and zeolite materials were mixed by grinding in laboratory type ceramic ball mill for 30 minutes in order to prepare wall tile compositions. Then, density (gr / lt), flow time (sec.) And sieve balance (63 micron) tests were performed to determine rheological properties. Shrinkage (%), water absorption (%), bulk density (gr / cm³), dry strength (N / mm²), baked strength (N / mm²) and Color L, a, b tests were performed on the developed structures. Mineralogical and phase analyzes were performed with XRD. As a result of the experiments, it was found out this zeolitic tuffites can be used in wall tiles. In addition, heat microscopy tests performed to investigate sintering behavior cause zeolite tuffites sintering at 100-150 ° C lower temperature than traditional fluxers, resulting in increased baked strength.. It is envisaged that ceramic

1. Giriş

Seramik sektöründe yüksek porozite, düşük yoğunluk ve göreceli olarak yüksek su emme değerine (<%20) sahip karolar duvar karosu olarak adlandırılır. Duvar karoları farklı pişirim yöntemleri ile kil, kaolen, kalsit kuvars ya da feldispatlarca yoğun hammaddelerin uygun oranlarda karıştırılıp 1100-1150°C derecelerde pişirilerek elde edilir. Kil ve kaolen plastiklik özelliğinden dolayı duvar karosu bünyelerine kuru mukavemet sağlarken kalsitin dekompozisyonu sonucu ortamda bulunan alümina silikatlar ile reaksiyona girerek anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) fazını oluşturmaktadır. Duvar karosu pişirim sıcaklıkları düşük olduğundan dolayı feldispat gibi ergitici sinterlenmeye katkıda bulunmayıp iskelet görevini görmektedirler. Dondi vd. (2002), Gennaro vd. (2007), Ergul vd. (2011), Sokolar vd. (2016), Kayacı vd. (2019a)'da yaptığı çalışmada zeolit içeren kayaçların seramik karolarda ergitici olarak kullanımını incelemişlerdir. Bu çalışmalarda zeolitik hammaddenin kolay öğünelirliğine dikkat çekmişler aynı zamanda pişme sıcaklığını da 100°C kadar düşürdüğünü saptamışlardır. Gennaro vd. (2007) zeolit kullanımının dezavantajlarını yüksek pişme küçülmesi ve Fe, Ti içeriğine bağlı olarak koyu renk problemleri olarak rapor etmişlerdir. Yüksek porozite özelliklerinden dolayı Pogrebenkov vd. (1998) seramik karo üretiminde zeolit kullanımının %20-25 oranlarını geçmemesi gerektiğine dikkati çekmişlerdir.

İnşaat vb. sektörlerin hızlı büyümesi, yurt dışına hammadde ihracatı gibi nedenlerle seramik sektöründe karo üretimi için kullanılan klasik hammaddeler rezerv olarak giderek tüketilmekte, ayrıca hammadde ocaklarında artan demir, sülfat ve organik karbon içerikleri ile sorunlu hale gelebilmektedir. Diğer taraftan, seramik fabrikalarına uzaktan getirilen hammaddeler

üzerine yüksek nakliye/navlun giderleri binmektedir. İşte bu nedenlerle Seramik fabrikaları kuruldukları alanlara yakın alternatif hammaddeler temin etmek ve/veya ellerinde bulunan yöresel hammadde ocaklarındaki malzemeleri belli işlemlerden geçirerek kullanmak durumundadırlar. Biga yarımadasında bir dönem çimento fabrikalarında tras malzemesi olarak kullanılmış olup halen atıl durumda bulunan geç Eosen yaşlı Ceylan formasyonunun “Kazmalı tuf üyesi” üzerinde yapılan çalışmalar bunların zeolit içeriklerinden dolayı iyi bir ergitici doğal hammadde olduklarını göstermiştir. Bu çalışma kapsamında, seramik sektörünün aktif olduğu Biga Yarımadasında fabrikalara yakınlık ve rezerv durumları uygun görülen bu zeolitik tüfitlerin duvar karolarında inert hammadde olarak feldispat ve feldispat alternatifi olan granitik hammaddeler yerine bünyelerdeki kullanım olanakları araştırılmıştır. Biga yarımadası genelinde bu tür bir hammaddenin seramik sektöründe kullanımının araştırılması bir ilk olup, sonuçları da avantajlı bulunmuştur.

2. Materyal ve Metot

Duvar bünye formülasyonlarında kullanılan kil Şileden, kaolen Balıkesir'den mermer ve granit Çanakkale'den ve araştırmamıza konu olan zeolitik tüfitler de Çanakkale Biga civarından temin edilmiştir.

Zeolitik tüfitlerin granitler yerine tedrici olarak artırılıp kullanıldıkları duvar bünye kompozisyonları hammadde yüzde oranlarına göre laboratuvar tipi değirmenlere girilmiş ve 63 mikron üzeri % 2-2.5 olacak şekilde öğütülmüşlerdir. Elde edilen çamurun reolojik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Zeolitik Tüfitin çamur özellikleri

Numune Adı	Zeolitik tüfit
------------	----------------

ELEKTROLİT	Na ₂ SiO ₃	%	0.48
	NaTPP	%	0.16
REOLOJİK ÖZELLİK	Çamur Litre Ağırlığı	gr/lt.	1525
	Viskozite/ T °C	sn	35
	Kaba Kum (63 µ)	%	2.39
	Öğünme Süresi 300 gr	sn	14

Daha sonra bu çamur etüvde 110°C’de kurutulmuş ve 1 mm’lik elekten elenerek %6 oranında rutubetlenmiştir. Yuvarlak şekilli (50 mm çaplı) bisküviler laboratuvar tipi preste 360 kg/cm²

3. Bulgular

3.1. Hammaddelerin Jeolojik Özellikleri

Biga Yarımadası zeolitik tüfleri Trakya ve Biga yarımadasında yayımlı olan geç Eosen yaşı Ceylan formasyonu (Siyako vd, 1989, Ünal, 1967, Dönmez vd. 2005, Genç vd. 2012, Elmas, 2012, Elmas vd. 2016, Ersoy et al. 2017) içerisindeki yeşil-mavimsi tüfitler ile temsil edilir. Zeolitik tüfit birimi Dönmez vd. (2005) tarafından “Kazmalı tüf üyesi” olarak tanımlanmıştır.

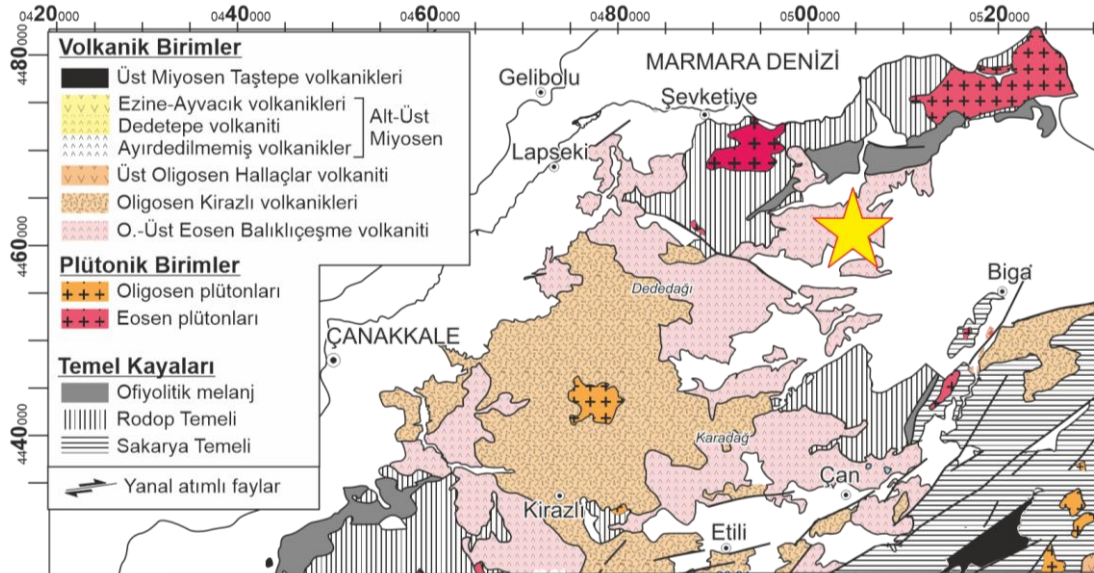
spesifik yüksek bir sıkıştırma basıncıyla şekillendirildikten sonra Kaleseramik duvar karo rulolu işletme fırınında 1135°C sıcaklıkta 58 dakika süre ile pişirilmişlerdir. Pişirilen poroz karo bünyelerine ait formülasyonlar Tablo 4’de verilmiştir.

XRD analizleri PANalytical X’Pert Pro MPD diffractometre (CuKα radyasyonu ile birlikte) kullanılmıştır. XRF analizleri ise Panalytical Axios marka cihazla pelletlenmiş örnekler üzerinde yapılmıştır. Termal Analizleri Seteram marka Labsys EVO model DTA-TG-DSC cihazıyla yapılmıştır.

Duvar karo bünyelerinin % çekme, % su emme, bulk yoğunluk ve mukavemet testleri ISO-EN 10545-3’e göre yapılmıştır. Renk L, a, b değerleri Minolta marka 3600 d Colorimeter cihazıyla ölçülmüştür.

Zeolitik tüfitler Biga Yarımadası’nda Balıklıçeşme dolaylarında Kozçeşme ile Kazmalı köyleri arasında yaygın olarak gözlenir (Şekil 1). Birim Ceylan formasyonunun türbiditik kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı litolojileri içerisinde yer alan büyükçe bir mercek halinde bulunmaktadır (Şekil 2).

Zeolitik tüfitler makro olarak yeşil-mavimsi renkli, ince-orta katmanlı, sert-sıkı ve kırılımandır. Yer yer marnımsı bir görünüm arz ederler (Şekil 2).

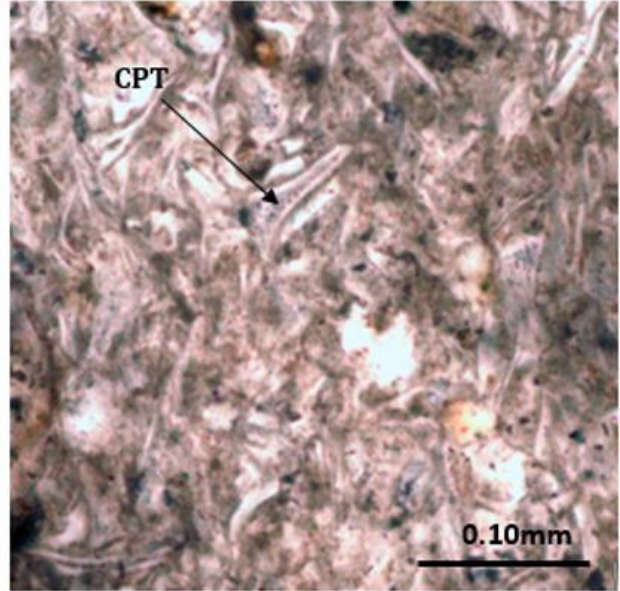
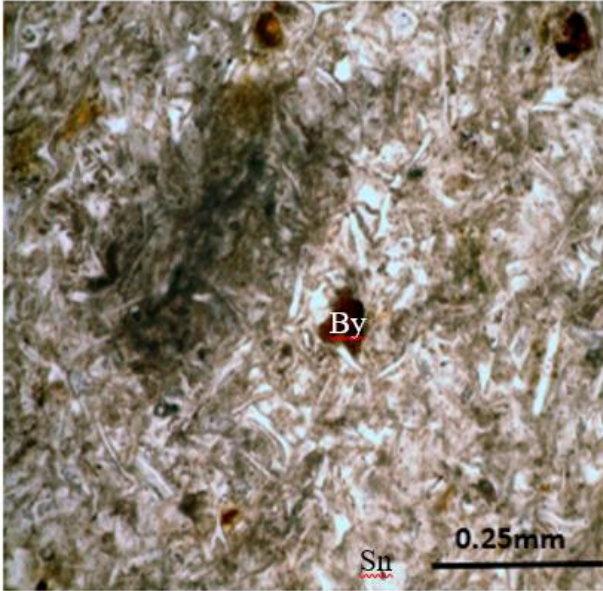


Şekil 1. Kazmalı zeolitik tüfit üyesinin yeri (sarı yıldız) ve yakın civarının jeoloji haritası (Ersoy vd, 2017’den alınmıştır).



Şekil 2. Zeolitik Tüflerin mostra görüntüsü.

Alt ve üstünde bulunan türbiditik çökellerden renkleriyle kolayca ayrılmaktadır. Petrografik olarak felsik bileşimli camı (vitrik) tüf olarak tanımlanan birim, çok yaygın olarak oval, yassı, iğ ve “Y” şekilli volkanik cam parçalarından ve bunları bağlayan volkanik kül gerecinden oluşur (Şekil 3, 4).



Şekil 3 ve 4. Yaygınca volkanik cam kırıntılarından oluşma zeolitik tüfitin mikroskop altında görünümü (By: biyotit, Sn: Sanidin, GS: cam kırıntıları). Sağda zeolitlenmiş cam kırıntılarının (CPT) yakın plan görüntüsü (her iki fotoğraf paralel nikol altında çekilmiştir).

Matriks içerisinde sedimanter bileşenlerin çok az bulunması volkanik malzemenin döküntüler halinde çökelim havzası üzerine yağdığını ve buradan itibaren sedimanter süreçlerle depolandığını gösterir. Kayacı oluşturan camı parçalar (glassy shards) bazan içten dışa, bazan da tam tersi istikamette alterasyona uğrayarak yerini klinoptilolit türü zeolit mineraline bırakmıştır (Şekil 3 ve 4). Volkanik cam’dan itibaren bu dönüşümün

başlangıçta smektitik kil, klinoptilolit, opal-CT ve mordenit şeklinde geliştiği bilinmektedir (örn., Morbidelli vd, 1999 ve buradaki referanslar). Biga örneklerinde mordenit ve opal-CT fazları gözlenmemiştir.

Zeolitlenmiş cam parçaları yanında %3-5’i geçmeyecek şekilde kuvars, sanidin ve biyotitik mika kırıntılarına da rastlanır (Şekil 3 ve 4).

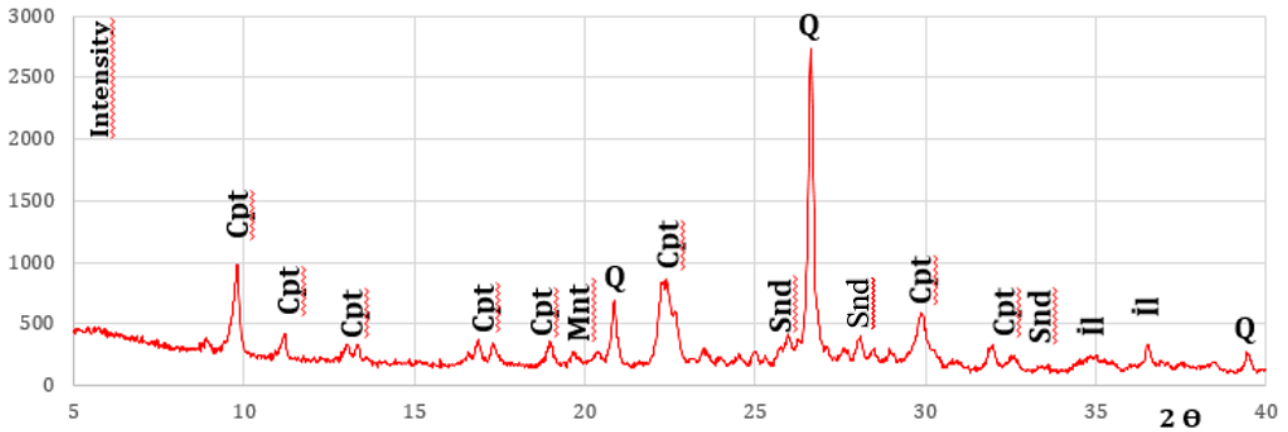
3.2. Hammadde Karakterizasyonu

Biga yarımadası zeolitik tüfitlerinden, birimin altından üstüne ve yanal yönlerdeki yayılımlarını

temsil edecek şekilde 5 adet numune toplanmış ve bunlar petrografik ve mineralojik olarak optik polarizan mikroskop, XRD ve XRF yöntemleri ile

karakterize edilmişlerdir. Petrografik incelemeler ile örneklerin egemen olarak volkanik cam parçalarından oluştuğu, yer yer kuvars, sanidin ve biyotit kırıntıları içerdiği ve bunların volkanik bir kül-çamur matriks ile çimentolanmış olduğu belirlenmiştir (Şekil 3, 4). Volkanik cam parçalarının farklı şekillerde alterasyona uğradıkları görülmüş ancak optik yöntemlerle alterasyon ürünlerinin ne olduğu tespit edilememiştir. Buna yönelik olarak doğal tüfitlerin yönlenmemiş (random) toz örnekleri üzerinde X-ışınları kırınım (XRD) çalışmaları yapılmıştır (Kayacı vd, 2019). XRD

verilerine göre, zeolitik tüfitlerin ana bileşenini klinoptilolit-Ca türü zeolit mineralidir (Şekil 5). Örneklerde klinoptilolit yanı sıra kuvars, muskovit/serisit, montmorillonit, sanidin ve az oranda dolomit de belirlenmiştir (Şekil 5). XRD bulgularından hareketle Rietveld yöntemi ile bu mineral topluluğunun modal bollukları hesaplanmış ve Tablo 2’de gösterilmiştir. Buradan da görüleceği üzere zeolitik tüfitlerde klinoptilolit miktarı %46 – 52 arasında değişim göstermektedir. % 0-2 arasındaki dolomit çökel katkı olup malzemenin tüfitik karakterini destekler.



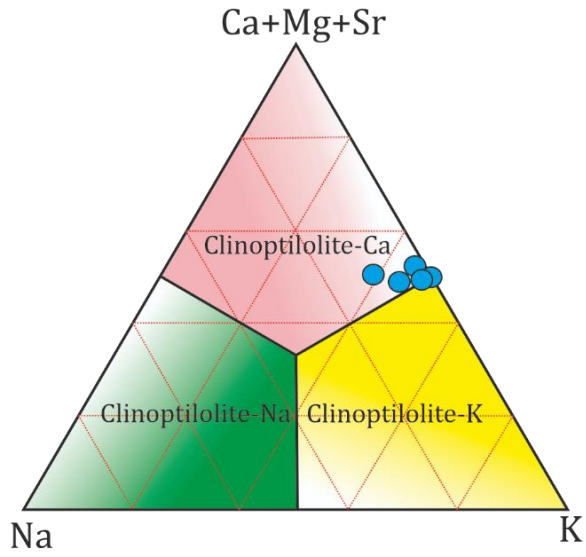
Şekil 5. Biga yarımadası zeolitik tüfitlerinin XRD paterni (Cpt: Klinoptilolit, Q: Kuvars, Snd, Sanidin, İl: İllit, Mnt: Montmorillonit)

Tablo 2. Zeolitik tüfit mineral fazlarının modal bolluk miktarları (Rietveld metodu ile tayin edilmiştir).

(%)Modal Bolluk	Mineral Bileşimi
20-23	Kuvars (Q)
46-52	Klinoptilolit (Cpt)
10-12	Montmorillonit(Mnt)
8-10	Sanidin(Snd)
1-3	Muskovit
0-2	Dolomit
1-4	Diğer

görülmür. Sadece Ör-4 numaralı örnekte Na₂O değeri diğerlerine göre biraz daha fazladır (%1.03). Kimya analizlerinden elde edilen sonuçlar Na-K-(Ca+Mg+Sr) üçgen diyagramında değerlendirildiğinde (Şekil 6) örneklerin klinoptilolit-Ca alanında ve çoğunlukla klinoptilolit-Ca ile klinoptilolit-K arasındaki sınırdaki kümelenmeleri anlaşılır. Kimyasal analizlerden hareketle ulaşılan bu sonuç XRD ile de desteklenmiştir (klinoptilolit-Ca).

Biga zeolitik tüfitlerinden alınan 5 temsilci örneğin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3’de gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında zeolitik hammaddenin genellikle üniform bir bileşime sahip olduğu

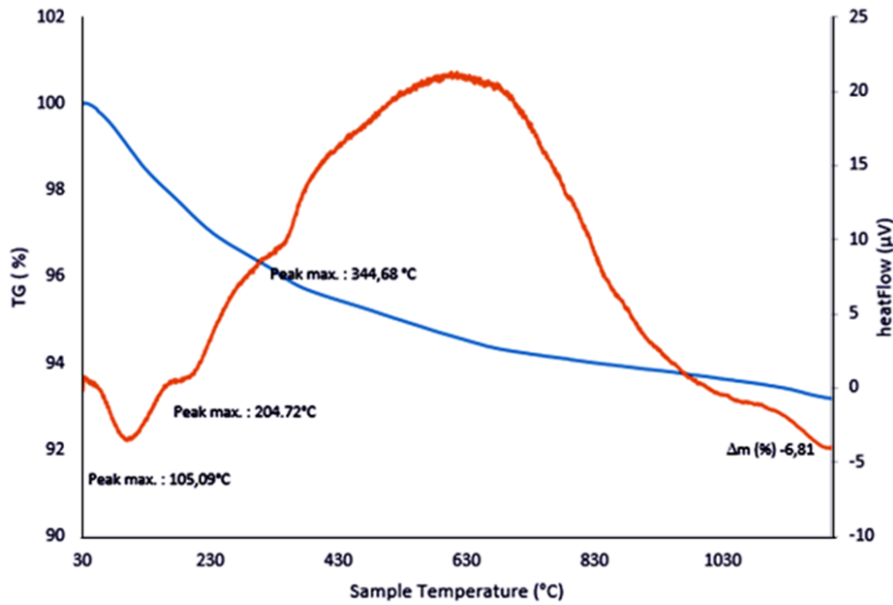


Şekil 6. Klinoptilolitlerin Ca+Mg+Sr-Na-K üçgeninde sınıflandırılması

Biga zeolitik tüfitlerinin termal davranışları DTA-TG yöntemi ile incelenmiştir. Bu analizlerden elde edilen ana bulgu Şekil 7'deki diyagramda gösterilmiştir.

Tablo 3. Biga zeolitik tüfitlerinin(Ör-1,2,3,4,5) ve reçetede yerine kullanılan granitin kimyasal analiz sonuçları (XRF ile analiz edilmişlerdir. LOI: Ateşte kayıp))

Oksitler	Örnek No					
	Ör-1	Ör-2	Ör-3	Ör-4	Ör-5	Gr
LOI	7.85	7.13	7.33	7.3	7.64	0,81
SiO ₂	68.10	68.91	68.85	69.1	68.96	78,14
Al ₂ O ₃	13.11	12.82	13.24	13	13.3	12,82
TiO ₂	0.45	0.41	0.5	0.47	0.56	0,55
Fe ₂ O ₃	1.59	1.53	1.41	1.56	1.41	0,13
CaO	3.34	3.57	2.88	3.01	2.57	0,49
MgO	1.36	1.16	1.42	1.34	1.45	0,06
Na ₂ O	0.06	0.12	0.57	1.03	0.05	2,19
K ₂ O	3.62	3.98	3.20	2.71	3.49	4,82
Total	99.48	99.52	99.4	99.52	99.43	100
SO ₄ ⁻² (Max.)	-	-	-	-	-	-
SrO ₂	eser	eser	eser	eser	eser	-
BaO	eser	eser	eser	eser	eser	-

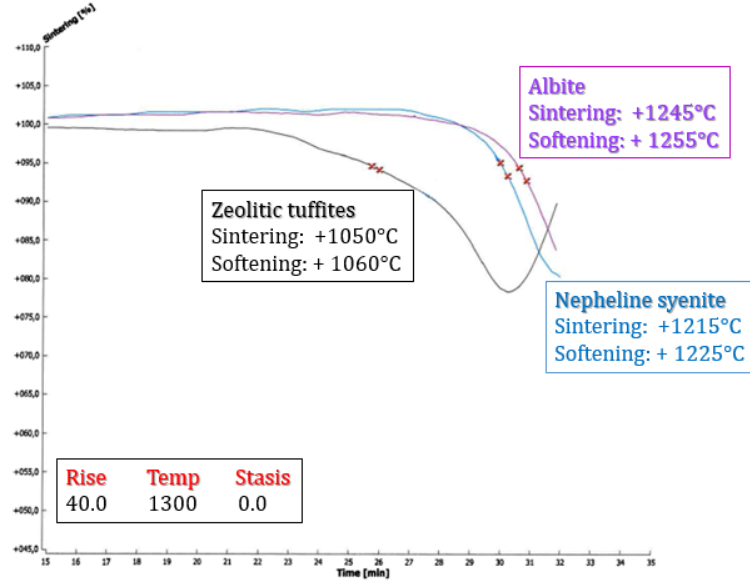
**Şekil 7.** Biga zeolitik tüfitlerinin DTA-TG diyagramı.

Biga zeolitik tüfitlerinin 30-1030°C arasındaki termal davranışı incelendiğinde sırasıyla 105, 204 ve 345°C koşullarında önemli endotermik reaksiyonlar olduğu görülür. Bunlardan ilki fiziksel olarak adsorbe edilen bünye suyunun atılmasına aittir. 204°C deki reaksiyon malzeme içerisinde bulunan killerin tabaka arası kristal sularının atılmasını, sonuncu ise klinoptilolit kristal yapısında bulunan hidroksil (OH) gruplarını atılması ile ilişkilendirilmiştir. Korkuna vd. (2006 ve oradaki referanslar) yaptıkları çalışmada doğal zeolitlerin

farklı türden su ve OH grupları içerdiğini ve bunların farklı sıcaklık koşullarında bünyeyi ve yapıyı terkettiğini göstermişlerdir. Yazarlara göre 100°C civarındaki ilk reaksiyon fiziksel olarak adsorbe edilen bünye suyunun atılmasına karşılık gelmektedir. Kristal yapıdaki OH⁻ gruplarının serbestlenmesi ise 200-400°C aralığında olmaktadır. Biga zeolitik tüfitlerinin termogravimetrik analizleri de bu bulgularla uyum içerisinde.

Biga zeolitik tüfitlerinin sinterleşme davranışları klasik ergiticiler olan albit ve nefelin siyenit ile karşılaştırmalı olarak Şekil 8’de gösterilmiştir. Misura Hsm ODHT 140.80 model Isı mikroskobu ile yapılan bu analizlerde zeolitik tüfit sinterleşme

sıcaklığının 1050°C, yumuşama (softening) sıcaklığının ise 1060°C olduğu belirlenmiştir. Bu değerlere göre Biga zeolitli tüfitleri albit ve nefelin siyenitlere göre 190 – 165°C daha düşük sıcaklıklarda sinterleşmektedir.



Şekil 8. Zeolitli tüfitlerin Sinterlenme davranışı (Kayacı ve diğ., 2019a)

3.2. Kompozisyonların Teknik Özellikleri

Standart ve geliştirilen duvar karo bünyeleri şekillendirildikten sonra işletmede hızlı pişirim rulolu fırında 1135°C – 58 dak. pişirilmiştir. Pişirilen Bünyelerin % çekme, % su emme, eğilme mukavemeti (N/mm²), bulk yoğunluk (gr/cm³) ve Renk L, a, b değerleri belirlenmiştir (Tablo 4).

Oluşturulan reçetelerde granit yerine zeolitik tüfit kullanıldığında daha uygun sonuçlar alınmış olup (Tablo 5) %20 oranındaki optimum noktada bünye en iyi teknik özellikleri sergilemiştir. Bunun sebebi de bünyede oluşan kristal fazları ile açıklanabilir.

Tablo 4. Bünye Formülasyonları (Std: Standart)

Ham madde / Formülasyon	Std	Z-01	Z-02	Z-03	Z-04
Granit	20	15	10	5	-
Kaolen	25	25	25	25	25
Kil	45	45	45	45	45
Mermer	10	10	10	10	10
Zeolitik Tüfit	-	5	10	15	20
Toplam	100	100	100	100	100

Tablo 5. Geliştirilen Bünyelerin Teknik Özellikleri

Numune	Çamur Yoğunluğu (g/lt) / Vizkozite (sn.)	Küçülme (%)	Su emme (%)	Civa yoğunluğu (gr/cm ³)	Kuru mukavemet (N/mm ²)	Pişmiş mukavemet (N/mm ²)	Renk		
							L	a	b
STD.	1650/21	-0.42	20.08	1.717	3.1	26,3	81.63	5.65	14.89
Z - 01	1647/23	-0.22	19.90	1.685	3.1	27,3	82.36	5.34	15.15
Z - 02	1647/25	-0.04	19.40	1.677	3.1	27,6	81.53	5.63	16.06
Z - 03	1645/27	0.34	19.30	1.668	3.3	28,7	80.16	5.96	17.24

Z - 04 1642/28 0.60 19.18 1.663 3.3 30,6 79.33 6.43 18.31

Tablo 6. Kompozisyonların SEGER değerleri. (RO : MgO, CaO, ZnO, SrO, BaO; R₂O: Na₂O, K₂O; R₂O₃ + RO₂ : (Al₂O₃, Fe₂O₃, Ba₂O₃) + (SiO₂, TiO₂)

Kompozisyon	RO	R ₂ O	R ₂ O ₃ + RO ₂
STD.	0,783	0,217	8,673
Z - 01	0,802	0,198	8,508
Z - 02	0,821	0,179	8,347
Z - 03	0,839	0,161	8,190
Z - 04	0,857	0,143	8,037

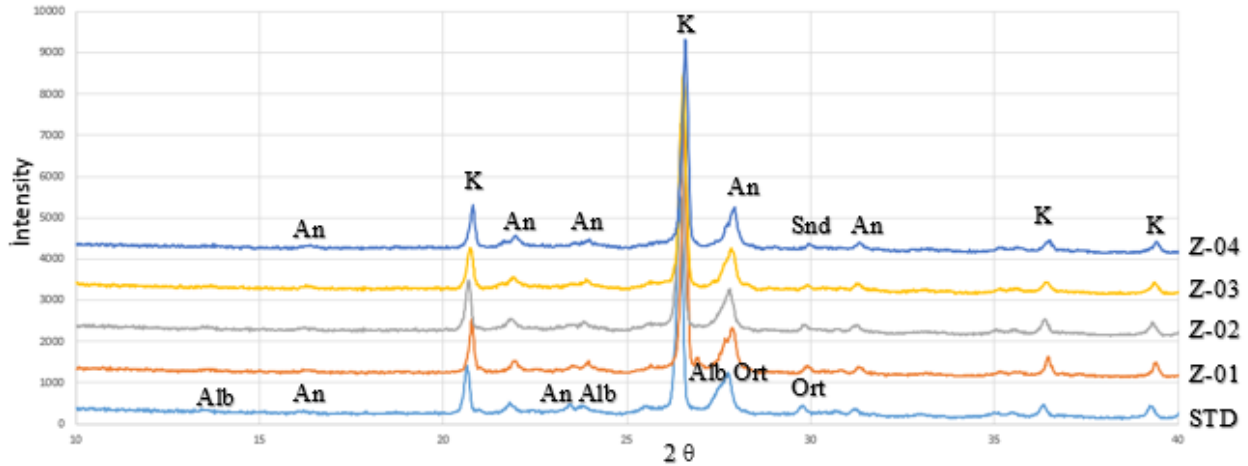
Oluşturulan 4 ayrı bünye formülasyonunun teknik özellikleri bir arada değerlendirildiğinde artan zeolitik tüfite bağlı olarak granit azaltılmış, buna paralel olarak da % su emme ve küçülme değerleri azalmıştır. Bu azalışın nedeni sinterleşmenin artışı ile açıklanabilir. Kompozisyon olarak en uygun sonuçlar Z-04 reçetesinden alınmıştır. Yeni

oluşturulan bünyelerin SEGER değerleri standart bünyeye mukayeseli olarak Tablo 6'da verilmiştir. Seger sonuçlarına bakıldığında toprak alkallerin (RO) Zeolitli tüflerin reçetede tedricen arttırılmasıyla arttığı görülmektedir, bu artış sinterlenmeyi arttırmaktadır.

3.3. Bünyelerin Faz Analizleri

Duvar karosu koşullarında pişirilmiş (1135 OC – 58 dak.) test numunelerinin XRD analizlerinde (Şekil 9) kuvars, albit, sanidin, anortit ve amorf cam fazları tespit edilmiştir. Standart, Z-01 ve Z-02 içerisinde

inert kalan albit, ortoklas ve kuvars fazlarına rastlanırken, Z-03 ve Z-04 kompozisyonlarında reçeteye granit yerine zeolitik tüfitin hakim olmasıyla birlikte Na- ve K-feldispatların yerine anortit ve cam fazın hakim olduğu gözlenmiştir.



Şekil 9. Geliştirilen bünyelerin mukayeseli XRD analizleri (Alb: Albit, K: Kuvars, An: Anortit, Snd: Sanidin, Ort: Ortoklas)

4. Tartışma ve Sonuçlar

Yapılan çalışmalar Biga yarımadasında fabrikalara yakın, hammadde bedeli düşük olan ve feldispat/granit alternatifi olabilecek Biga yöresi zeolitli tüfitlerinin varlığını ortaya koymuştur.

Genel itibariyle seramik karo üretiminde zeolit kullanımı reoloji problemleri ve pişme renginde koyuluk problemleri çıkarmaktadır (Örn., Gennaro ve diğ., 2007). Biga yarımadası zeolitik tüfitleri nispeten düşük zeolit içerikli olduklarından (%46-52 klinoptinolit), zeolit/feldispat 52/10 mertebesinde olması ve düşük kil içeriğinden dolayı (max % 12 montmorillonit), oluşturulan reçetelerde %10-20

arası kullanıldığında önemli bir reoloji problemi oluşturmamıştır. Yapılan mineralojik ve teknik mukayeseli analizler sonucunda zeolitli tüfitlerin duvar karolarında kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bünyelerin teknik özelliklerine bakıldığında kuru ve pişmiş mukavemetlerinde zeolitli tüfitlerin kullanımı sonucu belirgin bir artış olmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarında zeolitli tüfitlerin geleneksel kayalara oranla daha düşük derecede sinterlendikleri anlaşılmıştır (Kayacı ve diğ., 2019a). Duvar karosu bünye formülasyonlarında %20'ye kadar zeolitik tüfit kullanımı, inert malzeme olarak kullanılan kuvars ve granitik kayaların kullanım oranlarını azaltacak olup bu da bünye kompozisyonlarında önemli bir ekonomik avantaj sağlayacaktır. Diğer taraftan 100-150°C kadar daha düşük sıcaklıklarda sinterleşme özelliği ile hem pişmiş mukavemeti arttıracak hemde de enerji tasarrufu yapılacaktır. Bu, hem hammadde ve enerji girdileri bakımından hem de ülkemiz CO₂ salınım (karbon ayak izi) değerlerinin düşürülmesi bakımından oldukça önemli bir avantajdır.

5. Referanslar

- Dondi, M., Gennaro, M., Cappelletti, P., Cerri, G., Guarini, G., Langella, A., Naimo, D., 2002. Natural zeolites in ceramic tiles: prospects and limits. *Proceedings 10th CIMTEC, International Ceramic Congress, Florence, July 14-19, 2002*.
- Dönmez, M., Akçay, A.E., Genç, Ş.C., Acar, Ş., 2005. Biga yarımadasında orta-üst Eosen volkanizması ve denizel ignimbiritler. *MTA Dergisi*, **131**, 49-61.
- Elmas, A., 2012. The Thrace Basin: stratigraphic and tectonic-palaeogeographic evolution of the Palaeogene formations of northwest Turkey, *International Geology Review*, **54:12**, 1419-1442.
- Elmas, A., Koralay, E., Duru, O., Schmidt, A., 2016. Geochronology, geochemistry, and tectonic setting of the Oligocene magmatic rocks (Marmaros Magmatic Assemblage) in Gökçeada Island, northwest Turkey. *International Geology Review*, **1-28**.
<http://dx.doi.org/10.1080/00206814.2016.1227941>.
- Ergul, S., Sappa, G., Magaldi, D., Pisciella, P., Pelino, M., 2011. Microstructural and phase transformations during sintering of a phillipsite rich zeolitic tuff. *Ceramics International*, **37**, 1843-1850.
- Genç, Ş.C., Dönmez, M., Akçay, A.E., Altunkaynak, Ş., Eyüpoğlu, M., Ilgar, Y., 2012. Biga Yarımadası Tersiyer volkanizmasının stratigrafik, petrografik ve kimyasal özellikleri. In: Yüzer, E., Tunay, G. (Eds.), Biga Yarımadasının Genel ve Ekonomik Jeolojisi. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration, Special Publications* **28**. pp. 122-162.
- Gennaro, R., Dondi, M., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Guarini, G., Langella, A., Parlato, L., Zanelli, C., 2007. Zeolite-feldspar epiclastic rocks as floc in ceramic tile manufacturing. *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**, 273-278.
- Kayacı, K., Genc, S.C., Keskin, A., Yıldırım, Y., 2019a. Investigation of possible use of the Biga peninsula (NW Anatolia) zeolitic tuffites in porcelain tile production as an alternative fluxing agent. *Ecers'19, Abstract Book*, 574.
- Kayacı, K., Genc, S.C., Keskin, A., Yıldırım, Y., 2019b. Investigation of the use of Karadoru and Sogucak leucogranites (Biga peninsula, NW Anatolia) in porcelain tile production. *Ecers'19, Abstract Book*, 511.
- Korkuna O., Lebeda, R., Skubiszewska-Ziemia, J., Vrublevska, T., Gunko, V.M., Ryczkowski, J., 2006. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micro-porous Mesoporous Mater.*, **87**, 243.
- Morbidelli, P., Ghiara, M.R., Lonis, R., Sau, A., 1999. Zeolitic occurrences from Tertiary pyroclastic flows and related deposits outcropping in northern Sardinia (Italy). *Per. Mineral.*, **68**, 3, 287-313.
- Pogrebenkov, V.M., Mel'nik, E.D., Vereshchagin, V.I., 1998. The use of natural zeolites for tileboard production. *Glass and Ceramics*, **vol.55**, 1-2, 19-21.
- Siyako, M., Bürkan, K. A., Okay, A.İ., 1989. Biga ve Gelibolu Yarımadaalarının Tersiyer Jeolojisi ve Hidrokarbon olanakları. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*. **1(3)**, 183-199.

Sokolar, R., Sveda, M., 2016. The use of zeolite as fluxing agent for whitewares. *Procedia Engineering*, **151**, 229-235.

Ünal, O., 1967, Trakya jeolojisi ve petrol imkanları, TPAO, Rap. No: 391 (Yayımlanmamış).