

Çal (Denizli) bölgesi killerin mineralojik özellikleri ve seramik hammaddesi olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması

Investigation of mineralogical properties of Çal (Denizli) region clays and their usability as ceramics raw material

Barış SEMİZ* 

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 20070, Denizli

• Geliş tarihi / Received: 02.01.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 14.03.2024

Öz

Bu çalışmada, Çal (Denizli) bölgesinde iki farklı lokasyondan alınan kil bakımından zengin hammaddelerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi ve endüstriyel işlemlerle geleneksel seramik ürünlerin üretiminde kullanım potansiyellerinin ortaya koyulması, ayrıca arkeolojik seramik (çanak-çömlek vb.) hammaddesi olarak kullanılma potansiyelinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda fiziksel, kimyasal (X-ışını floresansı, XRF), mineralojik (X-ışını kırınımı, XRD), termal analiz (Diferansiyel Termal Analizör-Termogravimetri, DTA-TG), kıvam limitleri ve tane boyu dağılımı analiz yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca, teknolojik testler için silindirik numuneler hazırlanıp 700°C'den 1100°C'ye pişirilmiş ve tüm sıcaklıklarda birim hacim ağırlığı, su emme, tek eksenli basınç dayanımı, boy kısalması ve hacimce büzülme değerleri ölçülmüştür. İncelenen killerin (ÇL4 ve ÇL5) kimyasal ve mineralojik bileşimlerinin incelenmesi sonucunda bileşimlerinde çok büyük farklılıkların olmadıkları tespit edilmiştir. Genel olarak kuvars, kalsit ve klorit mineralleri ile kil minerali olarak illit ve kaolinit içerdikleri, ÇL4 örneğinde ise farklı olarak klorit-smektit türü tabakalı killer tespit edilmiştir. Kimyasal olarak Çal killerin ana oksitleri, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'ten oluşmakta olup ÇL4 örneğinde yüksek CaO ve kızdırma kaybı içeriğiyle karakterize edilmiştir. Fiziksel özellikleri açısından incelenen örnekler genellikle siltli kil olarak tanımlanmıştır. Plastisite indekslerinin (PI) %15-16 gibi yüksek bir değerde belirlenmesi, çalışılan killerin orta-yüksek plastik hammadde potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. ÇL4 örneğinin ÇL5 örneğine göre düşük birim hacim ağırlık ve daha yüksek su emme değerleri içerdikleri tespit edilmiştir. Tek eksenli basınç dayanımları ÇL5 örneklerinde kademeli olarak artış gösterdiği, ÇL4 örneğinde ise 800°C'den itibaren düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Teknik testler, Çal killerin tuğla ve kiremit gibi yapısal seramik ürünlerin imalatında ve ayrıca plastik killerin ilave edilmesi ile çanak-çömlek üretiminde uygun olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Jeokimya, Kırmızı kil, Mineraloji, Tuğla-kiremit, Teknolojik testler.

Abstract

This study aimed to determine the mineralogical properties of clay-rich raw materials from two different locations in the Çal (Denizli) region and to reveal their potential use in the production of traditional ceramic products through industrial processes. Additionally, it was also aimed to determine the possible use as raw materials for archaeological ceramics (pottery, etc.). In this context, physical, chemical (X-ray fluorescence, XRF), mineralogical (X-ray diffraction, XRD), thermal analysis (Differential Thermal Analyzer-Thermogravimetry, DTA-TG), Atterberg limits and grain size analysis methods were performed. In addition, cylindrical samples were prepared for technological tests and fired from 700°C to 1100°C after that, unit volume weight, water absorption, uniaxial compressive strength, firing shrinkage and volumetric shrinkage values were measured at all temperatures. As a result of the examination of the chemical and mineralogical compositions of the clays (ÇL4 and ÇL5), it was determined that there were no major differences. In general, they were found to contain quartz, calcite and chlorite minerals and illite and kaolinite as clay minerals, but in the ÇL4 sample, they were found to have different chlorite-smectite type layered clays. Chemically, the main oxides of Çal clays consist of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ and are characterized by high CaO and Loss on ignition (LOI) content in the ÇL4 sample. The samples examined in terms of their physical properties are generally defined as silty clay. Plasticity indexes (PI) at high values about 15-16% show that the clays have medium-high plastic raw materials potential. It was determined that the ÇL4 sample contained lower unit volume weight and higher water absorption values than the ÇL5 sample. It was also determined that the uniaxial compressive strengths increased gradually in the ÇL5 samples and decreased starting from 800°C in the ÇL4 sample. Technical tests show that Çal clays are suitable for the manufacture of structural ceramic products such as bricks and tiles, as well as for the production of pottery with the addition of plastic clays.

Keywords: Geochemistry, Red clays, Mineralogy, Brick-tile, Technological tests.

*Barış SEMİZ; bsemiz@pau.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Kil mineralleri, 2 μm 'den daha küçük tane boyutunda ve genellikle fillosilikat ailesinin üyesi olan sulu alüminosilikatlardır ve dünya genelinde bol miktarda bulunmaktadır. Bu doğal kaynak, gelişmiş ülkelerde endüstriyel kullanım (kâğıt kaplama, plastik ürünler, dolgu malzemesi, kauçuk ürünler, boya dolgu malzemesi, böcek ilaçları, gübreler ve toprak düzenleyici gibi) için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda killer, seramik üretiminde de ana bileşen olarak kullanılarak kaba (tuğla, kiremit, çanak-çömlek, vb.) ve ince (porselen, karo ve yer döşemesi vb.) seramik ürünlerin imalatında önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, killer, tarih öncesi medeniyetlerden günümüze kadar ev gereçleri yapımında da yaygın olarak kullanılan doğal bir malzeme olmuştur. Bugün hala seramik ürünlerin üretiminde ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Özpinar vd., 2006; Murray, 2007; Manoharan vd., 2012; Semiz, 2017; 2018).

Türkiye'de, 1950'lerden sonra şehirleşmenin hızlanmasıyla birlikte inşaat sektörü büyük bir ivme kazanmıştır. Bu süreçte kaba seramik ürünlerden olan tuğla ve kiremit üretimi de ülkemizde hızla artmaya başlamıştır. Özellikle 1980'li yıllarda bu sektör daha da gelişerek önemli noktalara ulaşmıştır (Şahin, 2001). Denizli bölgesinde de 1960'lı yılların sonunda tuğla-kiremit fabrikaları kurulmaya başlamıştır (Türktaş, 2012). Son yıllarda hafif yapı malzemeleri konusunda Türkiye'de önemli gelişmeler olmuş, yeni tesisler kurulmuş ve üretim artmıştır. Bu durumda tuğla-kiremit üretimini azaltmıştır. Denizli'de de 2000'li yılların başlarında tüm tuğla kiremit fabrikaları kapanmıştır. Denizli bölgesindeki tuğla-kiremit fabrikalarında belli dönemlerde hammadde kaynağı olarak Hançalar (Çal) bölgesindeki karasal killerin kullanıldığı bilinmektedir.

Bu çalışmanın amacı, Çal bölgesinde bulunan killerin fiziksel, mineralojik, kimyasal ve termal özelliklerini belirlemek ve bu killerin seramik endüstrisi için ham madde olarak uygunluğunu araştırmaktır. Ayrıca, incelenen killerin antik seramik üretiminde (çanak/çömlek) kullanılıp kullanılmadığına dair sorulara cevap bulmayı hedeflemektedir.

2. Materyal ve metod

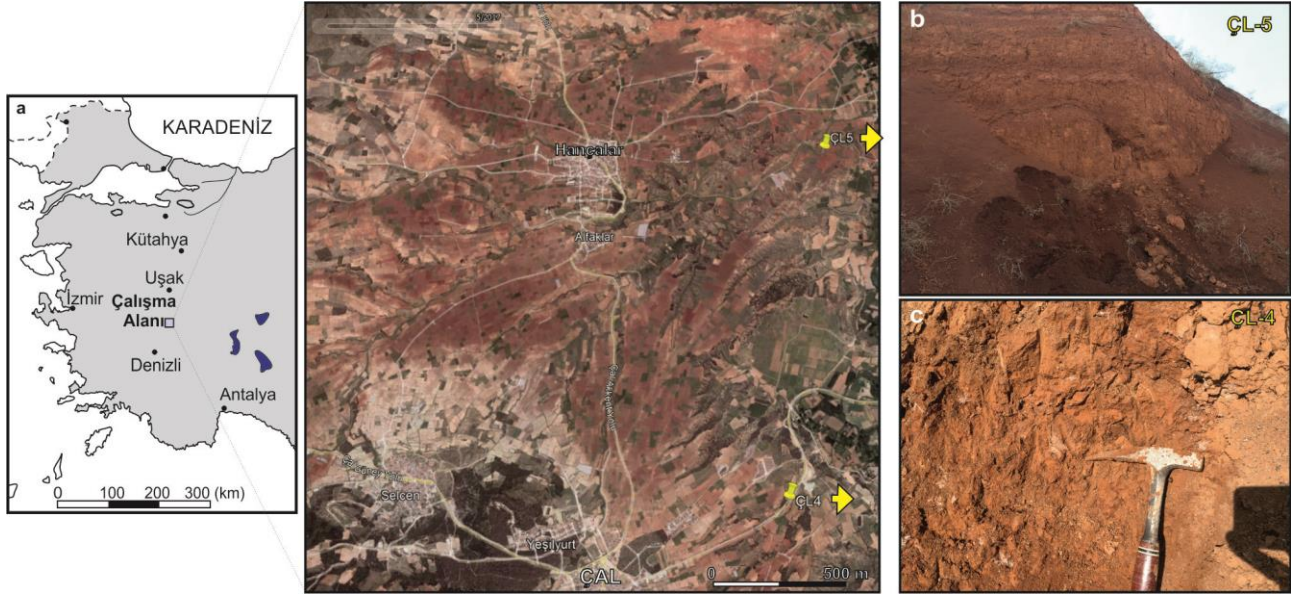
2. Material and methods

Bu çalışmada, Çal (Denizli-Batı Anadolu) ilçe merkezinin kuzeydoğusunda yer alan iki ayrı kil örneği üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 1a). Araştırma kapsamında seçilen örnekler, yerel halkla gerçekleştirilen görüşmelere dayanarak eski yıllarda geleneksel seramik (tuğla/kiremit) üretildiği söylenen ve arkeolojik yerleşim bölgelerine yakınlık gösteren alanlardan seçilmiştir. İlk örnek (ÇL4), Çal ilçe merkezi doğusundaki Süller yolu kenarından (Şekil 1c), ikinci örnek (ÇL5) ise Hançalar mahallesinin doğusundan alınmıştır (Şekil 1b). Tablo 2'de incelenen örneklerin UTM koordinatları verilmiştir.

Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği bölümü örnek hazırlama laboratuvarında analizlere hazırlık aşamaları gerçekleştirilmiştir. Örneklerin granüloметриk dağılımları, ASTM standartlarına uygun olarak yaklaşık 1 kg'lık numuneler kullanılarak belirlenmiştir. İri tanelerden (çakıl ve kum) ince taneyi (kil ve silt) ayırmak için örnekler, 62.5 μm 'lik elekten geçirilmiş ve ardından ıslak analize tabi tutulmuştur. Numunelerin tane boyu dağılımı, çakıl ve kum içerikleri elek analiziyle belirlenirken, silt ve kil içerikleri hidrometre analizleri ile belirlenmiştir. Islak analiz sonucunda elde edilen kil ve silt boyutundaki örnekler, 24 saat 65 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler halkalı değirmen kullanılarak toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen örnekler üzerinde kimyasal analizler için (X-ışını flüoresansı, XRF), mineralojik analizler için (X-ışını kırınımı, XRD), termal analizler için (Diferansiyel termal analiz, DTA-TG) ve dilatometre analizleriyle birlikte teknolojik pişirme testleri yapılmıştır.

X-ışınları kırınımı, tüm kayaç ve kil fraksiyonu analizleri Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM)'da GNR APD 2000 PRO marka model difraktometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak 40 kV ve 30 mA koşullarında yapılmıştır (Kağıt aralığı=2 teta=5-40°; step aralıkları = 0.05, integration time =2 saniye). Kil fraksiyonu analiz detayları Semiz (2018)'de verilmiştir. Örneklerinin kimyasal analizleri PAU-İLTAM XRF laboratuvarında Spectro XEPOS marka Polarize Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans Spektrometresi (PEDXRF) kullanılarak yapılmıştır. Bu analiz için Birleşik Devletler Jeolojik Araştırma Kurumu (USGS) standartları olan GEOL, GBW-7109 ve GBW-7309 referansları kullanılmıştır. Ayrıca, örneklerin toplam organik madde ve inorganik karbon miktarını tespit etmek için 550 °C'de 4 saat ve 950 °C'de 2 saat süreyle ısıtılarak kızdırma kayıpları (LOI) belirlenmiştir

(Semiz, 2018). Diferansiyel termal (DTA) ve termogravimetri (TG) analizleri Pamukkale Üniversitesi Kimya bölümü laboratuvarında bilgisayar kontrollü Shimadzu DTG-60H marka DTA cihazında yapılmıştır. Bu analizler, hava atmosferinde, 25 ila 1000 °C sıcaklıkta, 6-8 ve 10 °C/dk ısıtma hızında (β) ve referans olarak sinterlenmiş Al_2O_3 kullanılarak yapılmıştır. Dilatometre analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında Setaram marka dilatometre cihazında hava ortamında 25-1000°C arasında 10°C/dk hız ile yapılmıştır.



Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası ve kil örneklerinin arazi görünüşleri
Figure 1. Location map of the study area and field views of clay samples

Plastisite değerleri ASTM, D 4318-10'a göre Atterberg limit testleri ile elde edilmiştir. Likit limit (LL) ve plastik limit (PL) testleri Casagrande yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Casagrande, 1947). Plastisite indeksi (PI) killi malzemenin LL ve PL aritmetik farkına dayanarak hesaplanmıştır.

Numunelerin teknolojik özelliklerini belirlemek için toz haline getirilen kil örneklerinden, pişme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla silindirik kil numuneleri hazırlanmıştır. Silindirik numuneler oluşturmak üzere partikül bağlanmasını arttırmak için uygun su içeriğiyle karıştırılmıştır. Tekdüze ve optimum düzeyde sıkıştırılmış numuneler elde etmek amacıyla uygun su içeriğine yönelik bir metodoloji kullanılmıştır. İlk olarak killerin optimum su içeriği değerindeki maksimum kuru birim ağırlıkları standart proktor testi ile belirlenmiştir. Standart proktor testine göre, ÇL4 kilinin maksimum kuru birim hacim ağırlığı 1.58 gr/cm^3 , optimum su içeriği %24.0; ÇL5 kilinin maksimum kuru birim hacim ağırlığı 1.59 gr/cm^3 , optimum su içeriği ise %19.5 olarak belirlenmiştir. Maksimum sıkıştırma için su içeriği yüzdesi belirlendikten sonra kil örnekleri belirlenen optimum su içeriğiyle karıştırılarak proktor kalıbında sıkıştırılmıştır. Daha sonra 38 mm çapında ve 90 mm uzunluğunda üç numune her sıcaklık döngüsü için çıkarılmıştır. Daha sonra numuneler oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuş ve daha sonra emilen suyun uzaklaştırılması için 105°C 'de 24 saat fırında kurutulmuştur. Son olarak numuneler laboratuvar fırını kullanılarak 700 ila 1100°C arasında pişirilmiştir. Pişmiş numuneler, ISO10545-3 yönteminin önerdiği standartlara göre karakterizasyon için kullanılmıştır.

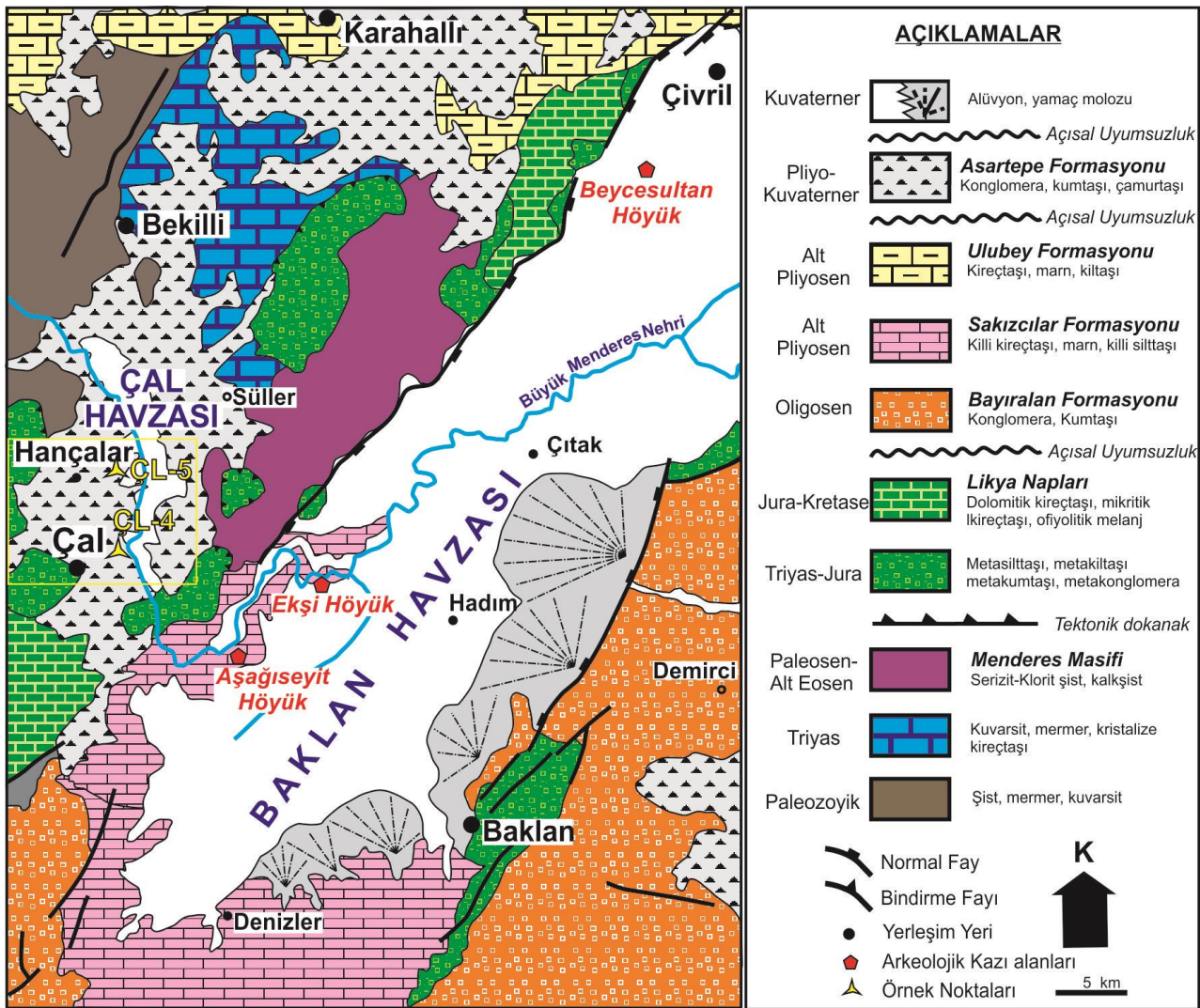
3. Jeolojik özellikler

3. Geological features

Yukarı Menderes havzasındaki karasal çökeltme Geç Tortoniyen'de, sınır fay yamacından uzağa uzanan alüvyon yelpazeleriyle yarı grabenli bir havzanın oluşmasıyla başlamıştır. Bu orijinal havza başlangıçta Baklan ve Çal havzalarını kapsamaktadır. Alüvyonlu kıvılcık yatakları ve moloz akıntısı birikintilerinin bolluğu iklimsel kuraklığı yansıtmaktadır. Erken Pliyosen'de, orijinal havzayı daha dar bir yarı graben (Çal Havzası) ve bir graben (Baklan Havzası) olarak ayıran bir riftleşme meydana gelmiştir. İlgili paleocoğrafik değişiklik, daha yüksek iklimsel nem ile örtüşürken, havzanın yeniden tektonik yapılanması su drenajını daraltmış ve göller için konaklama alanı sağlamıştır. Havzalarda kıyı çamurlarından oluşan bataklık ortamları oluşmuştur. Erken Pleyistosen'de başka bir riftleşme meydana gelmiş ve bu aynı zamanda bölgesel tektonik genişlemenin

yönünde de bir değişikliğe işaret etmiştir. Sonuç olarak, birçok yeni fay oluşmuş ve Çal Havzası, tabanı önemli ölçüde güneydoğuya doğru eğimli olan bir graben haline gelmiştir (Alçıçek vd., 2012) (Şekil 2).

Çal havzası ve çevresinde, Menderes masifi ile ilişkilendirilen Paleozoyik-Erken Tersiyer dönemine ait düşük dereceli metamorfizma özellikleri taşıyan kayalar bulunmaktadır. Bu kayalar arasında çeşitli mineral bileşenlerine sahip şistler (granatlı mikaşist, granat şist ve biyotit şist), kuvarsitler ve farklı kalınlıklardaki mermer mercer ve bantları yer almaktadır (Konak vd., 1986). Menderes masifi üzerinde, allokon konumlu olarak yer alan Likya napları, metakırıntılılardan başlayarak yukarı doğru kireçtaşlarına geçiş gösterir. Bu birimlerin üzerinde ise Baklan havzasının güney güneydoğusunda geniş alanlarda yüzeylenen Oligosen dönemine ait uyumsuzlukla gelen çakıltaşları bulunur (Konak vd., 1986). Bu temel birimlerin üzerine açılal uyumsuzlukla Geç Miyosen- Alt Pliyosen yaşlı gölsel çökeller ve akarsu ürünleri yer almaktadır. Çal havzasının kuzeyinde, Pliyosen birimler gölsel kireçtaşı ile temsil edilir (Semiz vd., 2018). Çal havzasının havza dolguları Pliyo-Kuvaterner yaşlı Asartepe formasyonu ile temsil edilmektedir. Bu birim, Çal havzasında Menderes Masifi ve Likya Napları çökelleri üzerine açılal uyumsuz olarak gelmektedir (Alçıçek vd., 2012). Asartepe Formasyonu genellikle kızılımsı, kahverengimsi ve bordomsu renklerin egemen olduğu iyi tutturulmamış konglomera, kumtaşı ve siltaşı birimlerinden oluşmaktadır. Birim içerisinde yer yer kilitaşı mercerkeride gözlenmektedir (Konak vd., 1986). Ortamsal olarak birimin alüvyal yelpaze, fluvial çökeller ve bataklık çökellerinden oluştuğu bilinmektedir (Konak vd., 1986; Alçıçek vd., 2012). Tüm birimler üzerine alüvyon örtü birimleri açılal uyumsuz olarak gelmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Çalışma alanının jeoloji haritası (Konak vd., 1986; Semiz vd., 2018)

Figure 2. Geological map of the study area (Konak vd., 1986; Semiz et al. 2018)

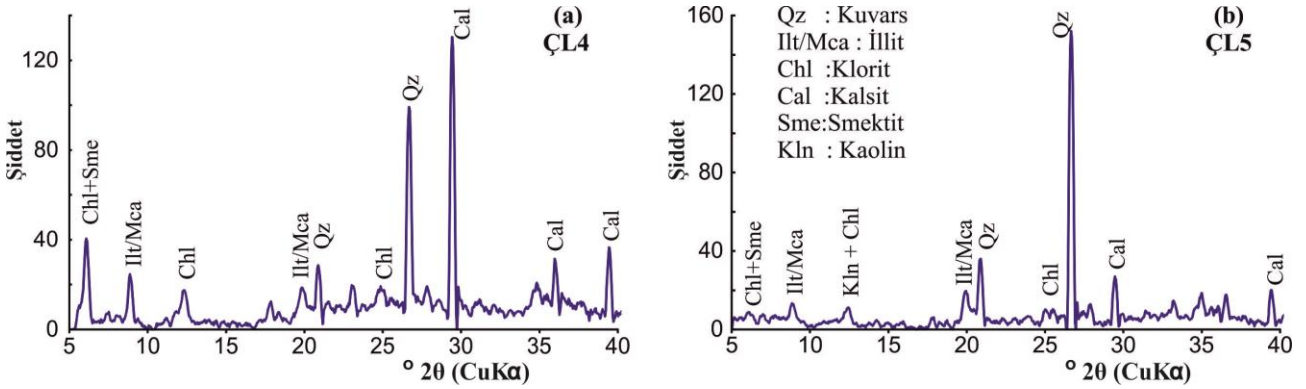
4. Bulgular ve Tartışma

4. Findings and Discussion

4.1. XRD Analizleri

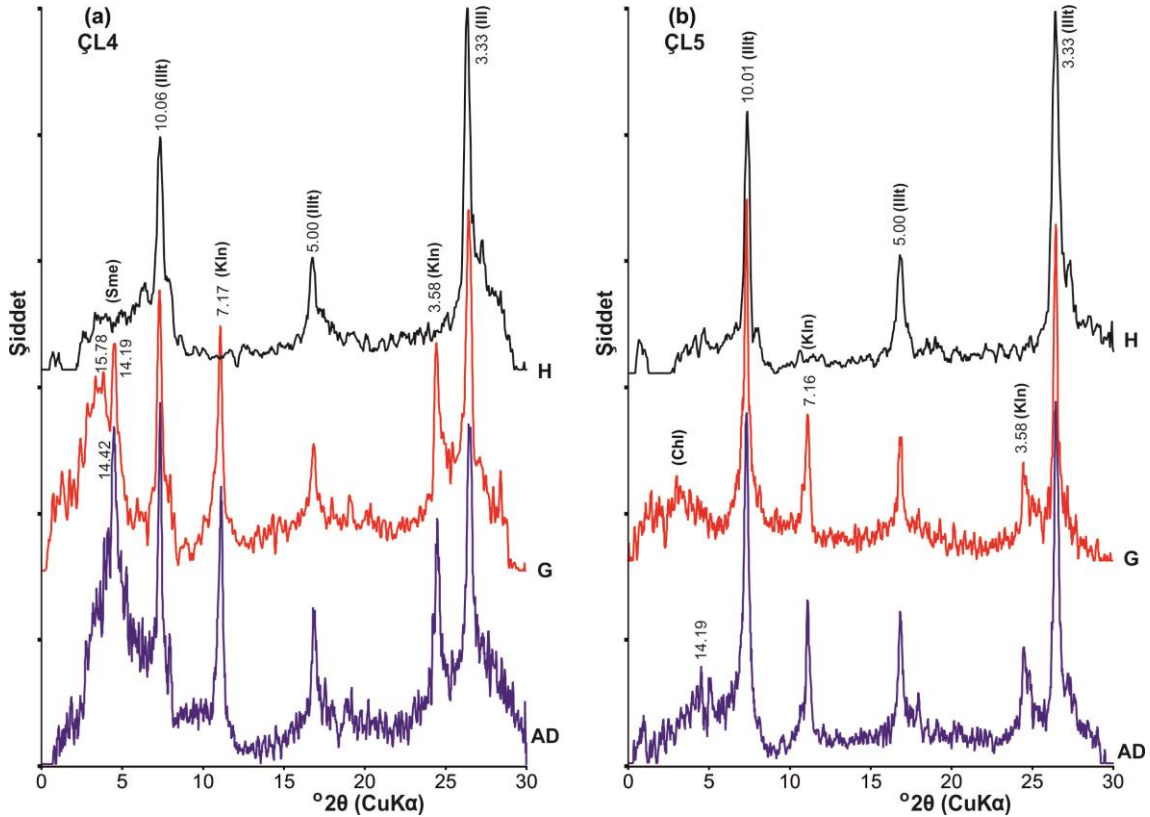
4.1.1. XRD Analyses

Kil örneklerinin mineralojik içeriği, X-ışını kırınımı ile başarılı bir şekilde belirlenebilmektedir. Bu açıdan killerde bulunan kristal bileşenleri tanımlamak için XRD analizleri kullanılmıştır. Tüm kaya analizleri sonucunda, ÇL4 ve ÇL5 numaralı örneklerin benzer bir mineralojik bileşime sahip ve kil mineralleri yanı sıra kuvars, kalsit ve klorit mineralleri içerdikleri tespit edilmiştir (Şekil 3). Değerlendirmeler sonucunda, ÇL4 örneğinin özellikle kalsit içeriğinin yüksek olduğu (Şekil 3a), ÇL5 numaralı örneğin ise daha yüksek oranda kuvars içerdiği (Şekil 3b) belirlenmiştir. Tüm örneklerin kil içeriğinin neredeyse eşit olduğu, ancak kil türleri arasında farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. Çal bölgesi killerin XRD tüm kaya fraksiyonu (Kısaltmalar için bkz. Whitney & Evans, 2010)

Figure 3. XRD fraction of whole rock of Çal region clays. (For abbreviations, see Whitney & Evans, 2010)



Şekil 4. Kil boyutu x-ışınları difraktogramları (H: 550 °C’de fırınlanmış G: Etilen glikol ile doyurulmuş, AD: Havada kurutulmuş).

Figure 4. XRD patterns of the clay fractions (H: 550 °C heated; G: glycolated; AD: air-dried)

Çal bölgesi killerin $<2 \mu\text{m}$ fraksiyonunun XRD desenleri Şekil 4'de verilmektedir. Örneklerin tüm kayaç ve kil boyu bileşenlerinin ($<2 \mu\text{m}$) yarı nicel yüzdeleri dış standart yöntemi esas alınarak hesaplanmıştır (Yalçın ve Bozkaya, 2002). ÇL4 örneğinde tespit edilen kil mineralleri %42 illit, %34 klorit-simektit ve %10 kaolen olarak ortaya konmuştur. ÇL5 örneğinde ise illit ve kaolen oranının ÇL4 örneğine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu örnekte %78 illit ve %22 kaolen içeriği belirlenmiştir.

4.2. Kimyasal analizleri

4.2. Chemical analyses

Çal bölgesi killerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de gösterilmektedir. ÇL5, yüksek oranda SiO_2 ve Al_2O_3 içermektedir (Tablo 1). Baskın oksitler (SiO_2 ve Al_2O_3) çoğunlukla kil mineralleri ve kuvars ile ilişkilidir. ÇL4 örneğinde de belirgin oranda yüksek SiO_2 (%39.7) içeriği gözlenmektedir. Demir oksit (Fe_2O_3) ana renklendirici bileşen olup pişirmeye karşı hassastır ve çoğu zaman pişirilen kilde renk ve doku açısından beklenmedik sonuçlar doğurmaktadır (Bun Kim vd., 2011; Lahcen vd., 2014; Semiz, 2017). Killerin Fe_2O_3 içerikleri genel itibariyle yüksek olup birbirlerine yakın değerlerdedir. Örneklerin yüksek demir içerikleri, hematit ve illit minerallerinin yoğunluğunun daha yüksek olmasıyla doğrulanmıştır. ÇL4 örneğinin CaO içeriklerini çok yüksek olması karbonatlı kil olarak düşünülmektedir. Bu durumda örnek içerisindeki kalsit mineralinin varlığı ile ilişkilendirilmektedir. Fakat ÇL5 örneğinde nispeten düşük CaO içeriğinin varlığı (% 5'ten az), karbonatsız killerin varlığına işaret etmektedir. Kızdırma kayıpları genel itibariyle çok yüksek olup ÇL4 örneğinde %20.1, ÇL5 örneğinde ise %10.5 civarındadır. Örneklerin yüksek kızdırma kayıpları, kil mineralleri ve hidroksitler ile ilişkilidir ve bu ilişki, termal analizler ile de doğrulanmaktadır (Semiz, 2018).

Stronsiyum (Sr), jeokimyasal olarak kalsiyum (Ca) elementine benzer ve deniz kabuğu, kireçtaşı gibi kireç içeren materyallerde bulunur. Eğer Sr miktarı killi malzemenin 400 ppm'den fazla ise, bu genellikle bu malzemenin tamamen denizel (deniz kökenli) olduğuna işaret eder. Ancak, kireçtaşı içeren karasal kaynaklarda Sr miktarı genellikle 150 ppm'den azdır. Ayrıca, karasal hammadde kullanıldığında, zirkonyum (Zr) miktarının 160 ppm'den fazla olması beklenmektedir (Akyol vd., 2013). Bu jeokimyasal belirteçler, malzemenin kökenini ve bileşimini anlamak için önemli ipuçları sağlar. İncelenen killerde Sr içeriklerinin 70.3-121.6 ppm, Zr içeriklerinin ise 227.7-239.8 ppm olması örneklerin karasal oldukları şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 1. Çal bölgesi killerin kimyasal analiz sonuçları.

Table 1. Chemical analysis results of Çal region clays.

Element	Birim	ÇL4	ÇL5	Element	Birim	ÇL4	ÇL5
SiO_2	%	39,70	51,36	Cr	ppm	168,1	112,3
TiO_2	%	0,68	0,89	Ba	ppm	228,3	291,0
Al_2O_3	%	23,12	26,85	Rb	ppm	71,1	75,0
Fe_2O_3	%	3,99	4,22	Sr	ppm	121,6	70,3
MnO	%	0,06	0,07	Y	ppm	16,7	15,1
MgO	%	1,19	0,74	Zr	ppm	227,7	239,8
CaO	%	9,03	2,78	Nb	ppm	26,9	24,5
K_2O	%	1,92	2,44	Ni	ppm	183,7	92,6
KK	%	20,1	10,5	V	ppm	122,0	123,5
Toplam		99,79	99,86	Pb	ppm	20,5	18,0
				Cu	ppm	36,9	28,0
				Zn	ppm	67,5	43,8

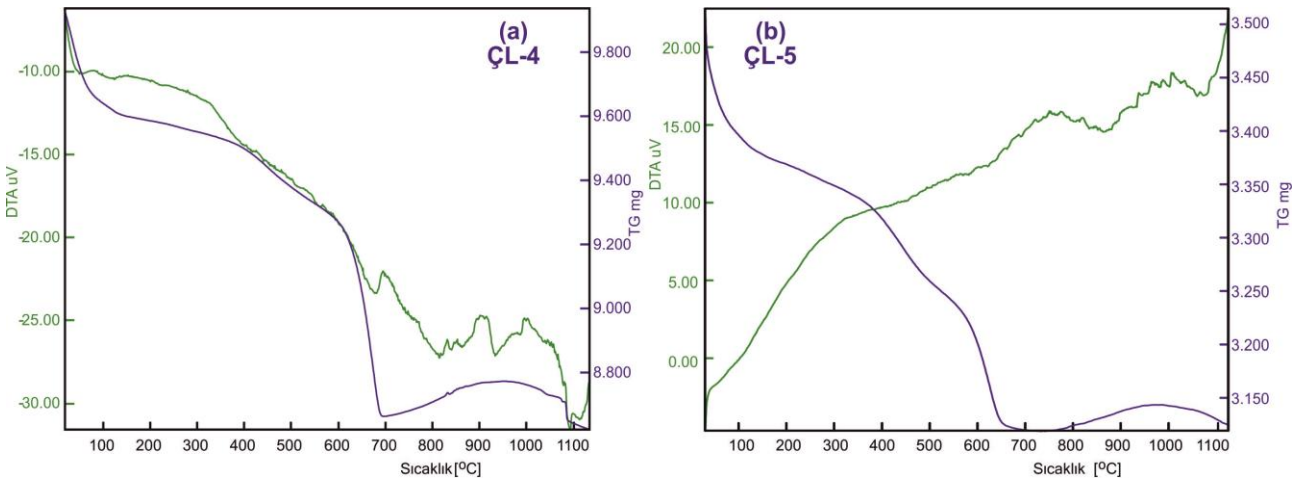
KK: Kızdırma Kaybı

4.3. Termal analizler

4.3. Thermal analyses

Termal analiz yöntemleri, killerin ve türevlerinin incelenmesi için son yıllarda sıklıkla uygulanmaktadır. Şekil 5'de iki doğal kil örneğinin DTA ve TG eğrileri (0-1100°C) gösterilmiştir. DTA analizleri mineralojik tayinlerden ziyade hammadde üzerindeki ısı değişimlerini vurgulamak açısından ele alınmıştır. Bu kapsamda, ÇL4 örneğinin DTA eğrisinde iki endotermik birde ekzotermik pik görülmektedir (Şekil 5a). 51 ve 121°C

sıcaklıklarda görülen endotermik pik kil minerallerinin adsorbe edilmiş ve ara katman suyunun kaybı ile ilişkilendirilmiştir. ÇL4 kil örneklerine karşılık gelen birinci endotermik zirve kütle kaybı %4'dür. 573°C'de küçük bir endotermik pik görülmekte olup bu durum kil yapısında hidroksil gruplarının kaybolmasıyla (kaolinitin dehidroksilasyonu) ilişkilendirilmiştir. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı ise %2.5'dir. 684°C'de ise büyük bir endotermik pik gözlenmektedir. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı 0.65 mg'dır. Bu sıcaklıktaki değişim ise örnek içerisindeki karbonat (kalsit ve dolomit) ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı %7.5'dir. 910 ve 1000°C civarlarında ekzotermik pikler gözlenmekte olup %1'lik bir kütle artışı gözlenmektedir. Bu durum da muhtemelen killerdeki yeni mineral oluşumları ile ilişkilidir. Bu küçük pikler metakaolinitten γ -Al₂O₃ spinel fazının oluşumuna bağlanabilir (Brindley & Nakahira, 1959; Çelik, 2010). Toplam örnekteki kütle kaybı %14 olarak belirlenmiştir. ÇL5 örneğinde de hemen hemen ÇL4 örneğine benzer bir termogram gözlenmektedir (Şekil 5b). ÇL5 örneğinde ilk büyük endotermik pikin 670°C civarında olduğu ve bu sıcaklıktaki kütle kaybının %12'lik olduğu gözlenmektedir. 1000°C civarında ise ekzotermik pikler tespit edilmiş olup %1 civarında kütle artışı gözlenmektedir. Mineral ayrışmasının potansiyel termal reaksiyonlarından biri olan dekarbonizasyon, büyük hacimli gaz üreten endotermik reaksiyon olarak bilinmektedir (Meseguer vd., 2010; Cultrone vd., 2004).



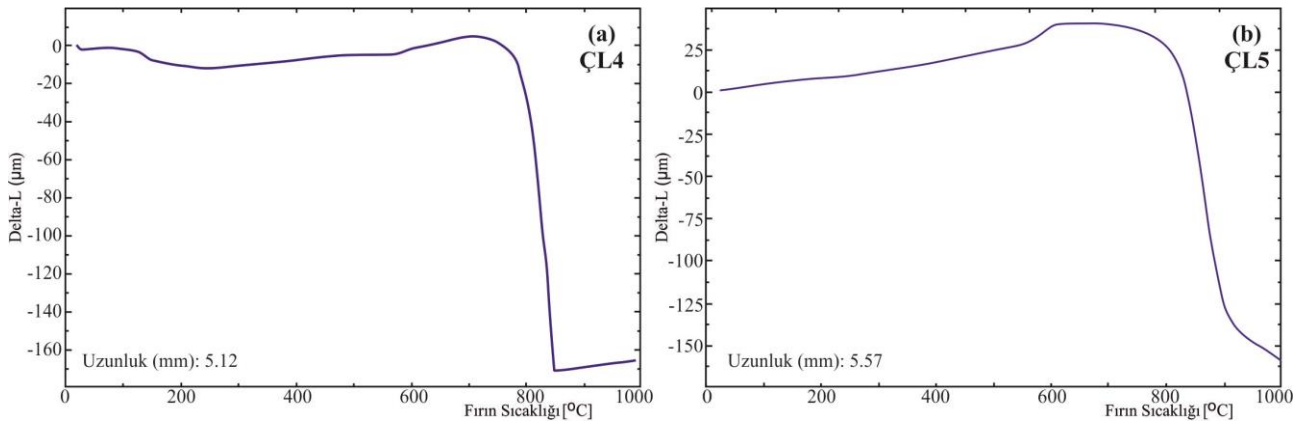
Şekil 5. Çal bölgesi killerin (ÇL4-ÇL5) DTA-TG eğrileri.
Figure 5. DTA-TG curves of Çal region clays (ÇL4-ÇL5).

4.4. Dilatometre analizi

4.4. Dilatometer analysis

Seramik pişirim sıcaklığını belirleyebilmek için yapılan dilatometrik analiz sonucu, Şekil 6'da gösterilmektedir. Bu grafikler ısıtılan kilin doğrusal büzülmesini göstermektedir. 100°C'nin altındaki sıcaklıklardaki bağıl genleşmeler, adsorbe edilen suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 100°C'de başlayıp 200°C'de biten bağıl büzülme, kil tozunun dehidrasyonundan kaynaklanmaktadır. 200°C'ye kadar olan genleşmeler ÇL4 örneğinde daha belirgin gözlenmektedir.

Yaklaşık 573°C'de ortaya çıkan ikinci genişleme, kuvarın allotropik dönüşümüne ($\alpha \rightarrow \beta$) neden olmaktadır. Bu dönüşüm ÇL5 örneğinde çok daha belirgindir. Üçüncü genişleme 850-900°C civarında gözlenmektedir. Bu durumda karbonatın kaybolması ile ilişkilidir. ÇL4 örneğinde ÇL5 örneğine göre daha dik eğri olması içerdiği bol karbonat minerallerinin varlığı ile doğru orantılıdır. Ayrıca bu değerler örneklerin pişme sıcaklığının 850°C civarında olması gerektiğini göstermektedir. Örneklerin toplam kuruma büzülmesi 170 – 160 μ m olarak tespit edilmiştir. Deney sonunda hammaddenin sinterlenmesinin 1000°C'den sonra cihaz ölçüm sınırlarına ulaştığı için sonuç elde edilememiştir.



Şekil 6. Çal bölgesi killerin (ÇL4-ÇL5) dilatometre analiz sonuçları

Figure 6. Dilatometer analysis results of Çal region clays

4.5. Tane boyu dağılımı ve kıvam limitleri

4.5. Grain size distribution and consistency limits

Killi malzemelerin plastisite özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerin başında tane boyu dağılımı gelmektedir. İncelenen kil örneklerinin kıvam limitlerinin sonuçları ve tane boyu dağılım değerleri Tablo 2'de gösterilmektedir. Tane boyu analizinden örneklerin (ÇL4 ve ÇL5) yaklaşık eşit oranlarda kum (%6.2-2.5), silt (%41.5-43.4) ve kil (%52.3-54.3) boyutu fraksiyonlarına sahip olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2). Tane boyu dağılım sonuçlarına göre örnekler siltli kil olarak sınıflanmıştır.

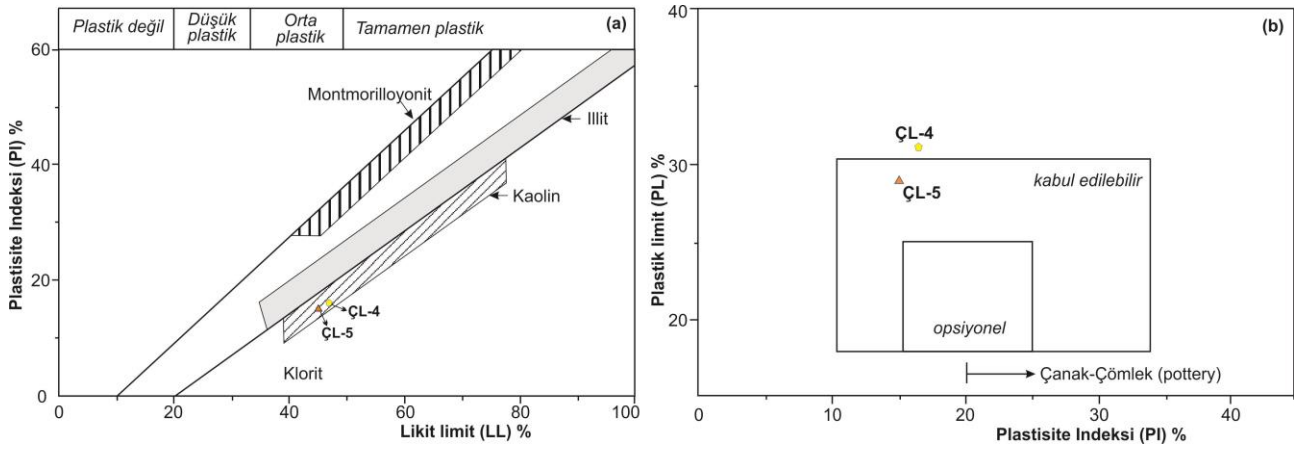
Tablo 2. Killerin UTM koordinatları, tane boyu dağılımları ve kıvam limitleri.

Table 2. UTM coordinates, grain size distributions and consistency limits of clays.

Örnek No	Koordinat	Tane Boyu Dağılımı (%)				Kıvam Limitleri (%)		
		KİL	SİLT	KUM	ÇAKIL	LL	PL	PI
ÇL4	711916 4218698	52,3	41,5	6,2	0,0	47,0	31,0	16,0
ÇL5	712176 4222420	54,3	43,4	2,5	0,0	45,0	29,9	15,0

Atterberg limitlerinin sonuçları da Tablo 2'de listelenmiş ve Holtz ve Kovacs diyagramında (Holtz & Kovacs, 1981) ve Şekil 7a ve b'de Casagrande diyagramında verilmiştir. Killi malzemelerin seramik üretimine uygun olup olmadığı Atterberg limitlerinin kesin olarak belirlenmesiyle değerlendirilmektedir. Çal bölgesi killerinin plastik değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde oldukları görülmektedir. ÇL4 kilinin plastisite indeksi (PI) %16, ÇL5 kilinin plastisite indeksi (PI) ise %15 olarak elde edilmiştir. Bu değer literatüre göre “yüksek plastik kil” olarak değerlendirilmektedir (PI > %15) (Semiz & Çelik, 2020). Örneklerin Holtz and Kovacs (1981) diyagramında orta-yüksek plastisite sınırında oldukları görülmektedir (Şekil 7a).

Seramik üretiminde kullanılan bileşimlerde likit limit değerinin literatürde tanımlanan aralıkta (%30-60) olması istenir (Semiz & Çelik, 2020). Çal killerinin değerleri %45-47 civarında olduğundan bu sınır değerler içerisinde kalmaktadır. Plastik limit değeri düşük olan killi malzemenin önemli bir teknolojik uygulaması vardır. Çünkü şekillendirme işlemlerinde plastik duruma ulaşmak için kil kütlelerinde gerekli olan minimum su içeriğini belirtir (Monteiro & Vieira, 2004). Çal killeri Casagrande diyagramında incelendiğinde ÇL4 kilinin kabul edilebilir alanın hemen üzerinde, ÇL5 kilinin ise kabul edilebilir alan içerisinde kaldığı görülmektedir. Bu killerin aynı zamanda çanak çömlek üretimine uygun bölgenin biraz gerisinde kaldıkları görülmektedir (Şekil 7b).



Şekil 7. Killerin a. Holtz and Kovacs ve b. Casagrande diyagramındaki yerleri.

Figure 7. Position of clays a. on the Holtz and Kovacs diagram, and b. on Casagrande chart

4.6. Teknolojik Testler

4.6. Technological Tests

İncelenen kil örneklerinin pişme ve teknolojik özelliklerini açıklamak amacıyla hazırlanan ve 700 ila 1100°C sıcaklıklarda pişirilmiş silindirik örnekler kullanılmıştır. Pişmiş killerin pişirme sıcaklıklarına ilişkin birim hacim ağırlığı, hacimce su emme, ağırlıkça su emme ve tek eksenli basınç dayanımı değerleri ile farklı sıcaklıklardaki renk değişimleri sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda pişirilen örneklerin sıcaklıklara bağlı olarak renklerinde belirgin değişikliklerin olmadığı görülmektedir. ÇL4 örneği pişirilmeden önce koyu kahverengimsi (7.5YR 5/6) bir renge sahip iken sıcaklığa bağlı olarak sarımsı kırmızımsı renkte gözlenmektedir. Bu örnekte sadece 1000°C sıcaklıkta kırmızımsı sarımsı renkte olduğu belirlenmiştir. ÇL5 örneği ise pişirilmeden önce kırmızımsı kahverengi (5YR 4/4) renge sahip iken pişirildikten sonra renkleri tüm sıcaklıklarda sarımsı kırmızı olarak ölçülmüştür (Tablo 3).

Tablo 3. 700 - 1100°C sıcaklık aralıklarında pişirilmiş Çal bölgesi killerin teknolojik test sonuçları ve renk değişimleri (L* – Açıklık (lightness) koordinatı (L*=0 siyahı gösterir ve L*=100 beyazdır) +a* kırmızıyı, -a* ise yeşili belirtir. +b* sarıyı, -b* ise maviyi belirtir)

Table 3. Technological test results and color changes of Çal region clays fired between 700 - 1100 °C temperature ranges (L* – Lightness coordinate (L*=0 indicates black and L*=100 indicates white) +a* indicates red, -a* indicates green. +b* indicates yellow, -b* indicates blue)

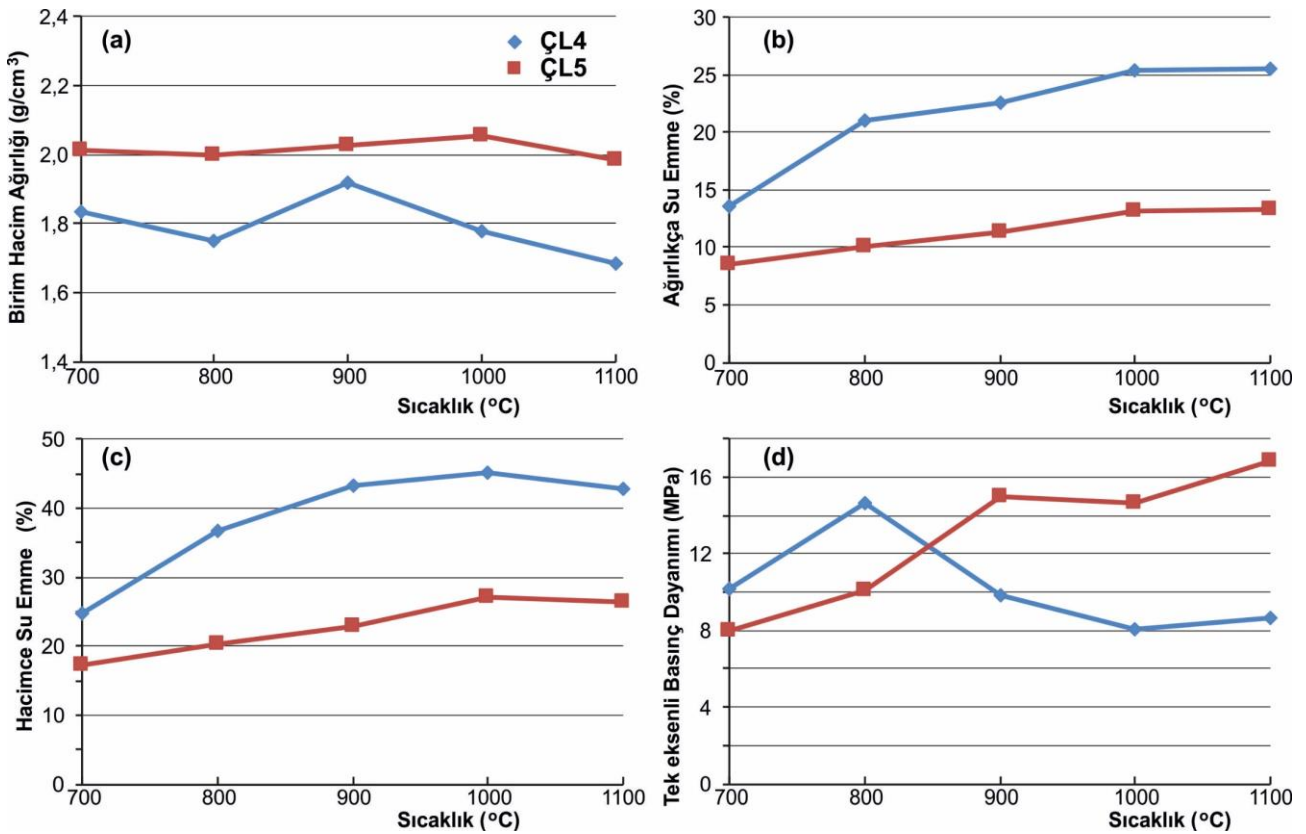
Örnek No	Sıcaklık	Birim Hacim Ağırlığı (gr/cm ³)	Hacimce Su emme (%)	Ağırlıkça su emme (%)	Tek Eksenli Basınç Dayanımı (Mpa)	Boy Kısalması (%)	Hacimce Büzülme (%)	L	a	b	Munsell	Renk
ÇL4	700 °C	1,83	24,81	13,54	10,19	0,62	11,36	55,30	17,88	24,68	5YR 5/6	Sarımsı Kırmızı
	800 °C	1,75	36,70	21,03	14,69	2,62	9,76	53,39	19,74	26,78	5YR 5/6	Sarımsı Kırmızı
	900 °C	1,92	43,30	22,57	9,85	4,13	18,29	47,83	21,06	26,30	5YR 5/8	Sarımsı Kırmızı
	1000 °C	1,78	45,23	25,44	8,03	1,46	3,61	57,28	16,18	20,05	5YR 6/6	Kırmızımsı Sarı
	1100 °C	1,68	42,85	25,48	8,66	3,11	8,40	50,26	20,12	24,44	5YR 5/6	Sarımsı Kırmızı
ÇL5	700 °C	2,01	17,30	8,59	8,00	1,61	12,19	49,40	18,83	23,88	5YR 5/6	Sarımsı Kırmızı
	800 °C	2,00	20,19	10,11	10,12	2,46	12,64	45,19	20,65	26,64	5YR 5/6	Sarımsı Kırmızı
	900 °C	2,03	22,97	11,34	14,95	4,32	16,97	45,47	19,86	23,82	5YR 5/6	Sarımsı Kırmızı
	1000 °C	2,05	27,00	13,14	14,62	3,08	4,76	44,50	17,97	21,99	5YR 4/6	Sarımsı Kırmızı
	1100 °C	1,98	26,29	13,27	16,83	3,74	8,03	43,04	19,17	22,92	5YR 4/6	Sarımsı Kırmızı

ÇL4 örneğinin birim hacim ağırlığı sıcaklıklara bağlı olarak değişiklikler gösterdiği gözlenmektedir. 700°C'de 1.83 gr/cm³ iken 800 °C'de bu değerlerin 1.75 gr/cm³ olduğu görülmektedir. Daha sonra 900°C'de sıcaklığın belirgin artış gösterdiği bu sıcaklıktan sonra kademeli olarak 1.68 gr/cm³ değerine düştüğü görülmektedir. ÇL5 örneğinde ise birim hacim ağırlıklarının sıcaklıklara bağlı olarak pek değişim göstermediği

ortalama 2.01 gr/cm^3 olduğu gözlenmektedir. 800°C 'den sonra sıcaklığa bağlı olarak 1100°C 'ye kadar kısmi bir artış olduğu belirlenmiştir (Şekil 8a). Bu sıcaklıklardaki artışın muhtemelen camsı fazın oluşmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Su emme değerleri hem hacimce hem de ağırlıkça hesaplanmıştır. İki örnek arasında su emme değerlerinde farklılıkların olduğu görülmektedir. ÇL4 örneğinin hacimce ve ağırlıkça su emme oranları sıcaklığa bağlı olarak kademeli olarak artış göstermektedir. 1100°C 'de su emme değerlerinde azda olsa bir düşüş görülmektedir. (Şekil 8b ve c). ÇL5 örneğinde de sıcaklığa bağlı olarak lineer artış gözlenmekte olup 1100°C civarında doğrusal şekilde gözlenmektedir. Genel olarak seramik uygulamalarında su emme değerleri en önemli parametredir. ISO13006-10545/98'e göre seramik karolar ağırlıkça su emme oranlarına göre 3 gruba ayrılır: düşük su emme ($< \%3$), orta su emme ($\%3$ ile $\%10$ arası) ve yüksek su emme ($> \%10$). Çal bölgesi killerde tüm pişirme sıcaklıklarında yüksek oranda su emme ($> \%10$) göstermiştir. Bu oran ÇL4 örneğinde ($> \%13$) ise belirgin şekilde daha da yüksektir. Düşük ila orta düzeyde su emmeye sahip olduklarında dayanıklılık artar. ÇL5 örneğinde bu oranın orta su emme değerine yakın olması ÇL4 örneğine göre daha dayanıklı seramik ürünlerin olabileceği şeklinde düşünülmektedir.

Çal örneklerinin tek eksenli basınç dayanımları arasında da belirgin farklılıkların olduğu görülmektedir (Şekil 8d). ÇL4 örneğinde 700°C 'den 800°C 'ye belirgin bir artış gözlenmektedir. 800°C 'den sonra ise kademeli düşüş göze çarpmaktadır. 900°C 'de basınç dayanımının 9.85 MPa civarında olması 700°C 'deki değerden bile düşük olduğunu göstermektedir. Bu durumda ÇL4 örneğinin yüksek pişirme sıcaklıklarına ulaşması seramik üretiminde sorunlara yol açacağı şeklinde yorumlanmaktadır. ÇL5 örneğinde tek eksenli basınç değerleri artan pişirme sıcaklığıyla birlikte artış göstermektedir (Şekil 8d). 700°C 'deki dayanım ile 900°C 'deki dayanım yaklaşık olarak iki kat artmaktadır. Artan sıcaklıkla mukavemet artışı, camsı fazın gelişmesi ve gözenekliliğin azalmasıyla açıklanabilir.

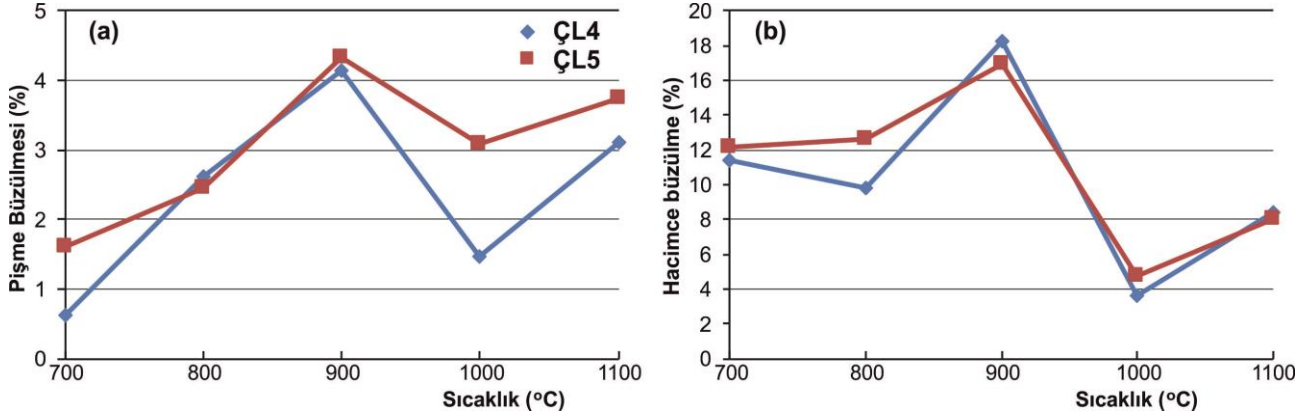


Şekil 8. Sıcaklığa bağlı teknolojik testlerin değişim grafikleri a. Birim hacim ağırlığı b. Hacimce su emme c. Ağırlıkça su emme d. Tek eksenli basınç dayanımı

Figure 8. Change graphs of technological tests depending on temperature a. Unit volume weight b. Water absorption by volume c. Water absorption by weight d. Uniaxial compressive strength

Çal killerinin potansiyel seramik malzemeleri olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek için boy kısalması ve hacimce büzülme değerleri Şekil 9'da verilmiştir. Her iki örnekteki boy kısalma ve hacimce büzülme

değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde oldukları belirgin şekilde gözlenmektedir. ÇL4 ve ÇL5 örneklerinde 700 °C'den 900°C'ye kadar kademeli olarak boy kısalma oranında artış 1000°C'de bu oranın tekrar azaldığı ve 1100°C'de tekrar artış olduğu görülmektedir. Hacimce büzülme değerlerinin 1000°C'de çok düşük oranda kalmaktadır. Pişme büzülmesi, pişirme verimliliğinin bir göstergesidir ve alüminyum-silikatlar, kaolin ve pişmiş kil için uluslararası kabul gören değer %7-10'dur (Manukaji, 2013). En büyük değişim eğilimi 900°C'nin üzerinde bulunmuş ve bunun muhtemelen daha belirgin bir sıvı faz oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 9. Sıcaklığa bağlı Çal killerin boy kısalması ve hacim büzülmesi diyagramları

Figure 9. Linear firing shrinkage and volume shrinkage diagrams of Çal clays depending on temperature

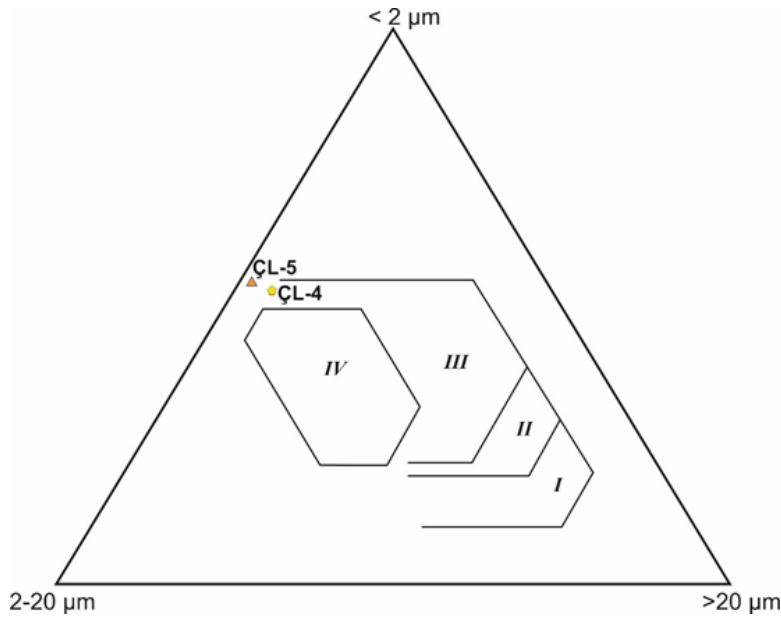
4.7. Endüstriyel kullanıma uygunluk araştırması

4.7. Suitability for industrial use research

Seramik sektöründe kullanılan killer, demir oksit (Fe_2O_3) içeriğine bağlı olarak ve pişme sonrası renklerine göre açık ve koyu renkli pişen killer olarak sınıflandırılmaktadır (Dondi vd., 2014). Bu sınıflandırma, seramik killerinin pişme sonrası renginin belirlenmesinde ve kullanım amacına uygun kil türlerinin seçilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. ÇL4 ve ÇL5 örnekleri, %3.9-4.2 oranında Fe_2O_3 içermektedir. İncelenen kil örnekleri, yüksek demir içeriği sebebiyle ince seramik üretimi için uygun değildir (Manoharan vd., 2012). Ancak, bu killi malzemeler kaba seramik ürünler (tuğla, kiremit, çanak/çömlek üretimi) için potansiyel bir hammadde kaynağı olabilirler. Ayrıca, kil örnekleri pişme sonrası renkleri açısından Yukarı Menderes Havzasındaki eski dönem antik kentlerdeki (Beycesultan, Ekşihöyük ve Aşağıseyit Höyük) arkeolojik seramik örneklerine benzerlik göstermektedir (Semiz vd., 2018).

Farklı seramik uygulamaları için killi materyallerin tane boyutlarına göre değerlendirildiği Winkler'in diyagramı üzerinde, örnekler uygunluklarına göre sınıflandırılmıştır (Şekil 10). ÇL4 ve ÇL5 örnekleri, çatı kiremiti / duvar tuğlası ile delikli ürünler arasındaki bölgede yer alır ve bu nedenle tuğla/kiremit üretimi için uygun oldukları değerlendirilir. Örneklerin genel olarak değerlendirmesi yapıldığında ÇL4 ve ÇL5 örnekleri yapısal seramik üretiminde kullanılabilir kalitededir. ÇL4 örneklerinin yüksek karbonat içerikleri ve tek eksenli basınç dayanımlarındaki değişkenlik 800°C sonrasındaki sıcaklıklarda değişkenlik gösterdiği için direk kullanımlarında sıkıntı yaşanabileceği düşünülmektedir. Kullanımları durumunda yaklaşık 850°C sıcaklık üzerine çıkılmaması gerektiği düşünülmektedir. ÇL5 örneği ise direk kullanımında tuğla-kiremit sanayinde kullanılmasında herhangi bir sıkıntı olmadığı düşünülmektedir. ÇL5 kili aynı zamanda ova kili olarak tanımlanan killerle belli oranda karıştırılması durumunda çanak çömlek üretimi içinde uygun olabileceği düşünülmektedir. Doğrudan çanak çömlek yapımı için bu killerin plastisite değerlerinin çok uygun olmadığı düşünülmektedir.

Çal bölgesindeki arkeolojik alanlarda gözlemlenen çanak çömlek parçalarının renk değişimleri incelenen killerin özellikleri ile yakınlık gösterdiği görülmüştür. Bu seramik örnekleri ile mevcut killerin karşılaştırılması hammadde olup olamayacakları konusunda bilgiler sağlayabilir. Mevcut halleri ile direk seramik üretiminde kullanılmadıkları fakat ova killeri ile karıştırılarak kullanılmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 10. Çal bölgesi killerin Winkler's üçgen diyagramı (I. Yaygın tuğlalar; II. Dikey oluklu tuğla; III. Çatı kiremiti / duvar tuğlası; IV. Delikli ürünler)

Figure 10. Winkler's triangle diagram of Çal region clays (I. common bricks, II. vertically perforated bricks, III. roofing tiles and masonry bricks, and IV. hollow products).

5. Sonuçlar

5. Conclusions

Çal (Denizli) bölgesindeki killerin kimyasal, mineralojik, termal analizleri, tane boyu dağılımı ve teknolojik test incelemeleri yapılarak, bu killi malzemelerin yapısal kil ürünleri için uygunluğu değerlendirilmiştir. Mineralojik çalışmalar, ÇL4 örneği kil minerali olarak illit, klorit-simektit türü tabakalı killeri ve az oranda kaolinit varlığını ve ÇL5 killerin ise benzer mineralojilerde olduğunu ve kil minerali olarak daha fazla illit ve kaolinit türü killeri içerdikleri tespit edilmiştir. Farklı kimyasal bileşimlere sahip iki Çal kili üzerinde yapılan çalışma, ÇL4'ün, ÇL5'den farklı olarak SiO_2 açısından düşük ve CaCO_3 açısından zengin olduğunu göstermiştir.

Seramik davranışları ÇL4 ve ÇL5 killerin birim hacim ağırlığı, ağırlıkça ve hacimce su emme, tek eksenli basınç dayanımı, boy kısalması ve hacimce büzülme değerleri ile yorumlanmıştır. ÇL4 kilindeki çeşitli parametrelerin değişimi 800 ila 900°C arasındaki sıcaklıkta gerçekleşir; ÇL5 örneği için ise önemli değişiklikler bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelir. ÇL4 ve ÇL5 örneklerinin tane boyutu ve kimyasal bileşimine göre yapısal seramik (yaygın tuğla-kiremit) üretimine uygun oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, her iki kil örneğine belli oranda karıştırılacak plastik kil karışımları ile çanak çömlek üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Acknowledgement

Yazar, laboratuvar deneylerinin yapımı sırasındaki verdikleri destekten dolayı Mustafa Necdet Asan, Taha Fırat Akçasu, Aykut Çalan, Zeynep Çiğdem Şenel'e, araziden örnek alımı sırasındaki desteklerinden dolayı Doç.Dr. Erim Konakçı (İzmir Demokrasi Üniversitesi) ve Doç.Dr. Ali Ozan (PAU)'a, makalenin ilk halini okuyarak yapıcı katkılarda bulunan Doç.Dr. Sefer Beran Çelik (PAU)'e, makaleye yapıcı eleştiri ve görüşleriyle katkı sağlayan "Dergi Editörleri ve Hakemlere" sonsuz teşekkürlerini sunar.

Yazar katkısı

Author contribution

Tüm makale ilgili yazar tarafından yazılmıştır.

Etik beyanı*Declaration of ethical code*

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar*References*

- Alçıçek, MC., Mayda, S. & Alçıçek, H. (2012). Faunal and palaeoenvironmental changes in the Çal Basin, SW Anatolia: Implications for regional stratigraphic correlation of late Cenozoic basins. *Comptes Rendus Geoscience*, 344, 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.01.003>
- Akyol, A.A., Kadioğlu, Y.K. & Şenol, A.K. (2013). Bybassos Helenistik ticari amphoraları arkeometrik çalışmaları, *Cedrus I*, 163-177. <https://doi.org/10.13113/CEDRUS/20131684>
- Brindley, G.W. & Nakahira, M. (1959). The kaolinite–mullite reaction series: II. Metakolin. *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (7), 314–318.
- Bun Kim, N., Hasmaliza, M., Shamsul, K.S., Kiyoshi, O. & Zainal, A.A. (2011). Some ceramic properties of clays from central Cambodia. *Applied Clay Science*, 53, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.017>
- Casagrande, A. (1947). Classification and identification of soils. ASCE Transactions Paper No. 2351, 901–991.
- Cultrone, G., Sebastian, E., Elerk, K., De la Torre, MJ., Cazalla, O. & Rodriguez-Navarro, C. (2004). Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 547–56. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00249-8)
- Çelik, H. (2010). Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. *Applied Clay Science*, 50, 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.005>
- Dondi, M., Raimondo, M. & Zanelli, C. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.01.013>
- Holtz, RD. & Kovacs, WD. (1981). An introduction to Geotechnical Engineering, Prentice- Hall, Inc., New Jersey, USA.
- Konak, N., Akdeniz, N. & Çakır, H. (1986). Çal-Çivril Karahallı Dolayının Jeolojisi (Geology of the Çal-Çivril-Karahallı region). MTA Report No: 8945.
- Lahcen D., Hicham, E.E., Latifa, S., Abderrahmane, A., Jamal, B., Mohamed, W., Meriam, E. & Nathalie, F., (2014). Characteristics and ceramic properties of clayey materials from Amezmit region (Western High Atlas, Morocco). *Applied Clay Science*, 102, 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.029>
- Manukaji John, U. (2013). Chemical and mechanical characterization of clay samples from Kaduna State Nigeria. *International Journal of Engineering Inventions*, 2-7, 20-26.
- Manoharan, C, Sutharsan, P, Dhanapandian, S, & Venkatachalapathy, R. (2012). Characteristics of some clay materials from Tamilnadu, India, and their possible ceramic uses. *Cerâmica*, 58, 412-418.
- Meseguer, S, Pardo, F, Jordán, MM, Sanfeliu, T, & González, I. (2010). Ceramic behavior of five Chilean clays which can be used in the manufacture of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 47, 372–377. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.056>
- Monterio, S.N. & Vieira, C.M.F. (2004). Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Applied Clay Science*, 27, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.03.002>

- Murray, HH. (2007). Applied clay mineralogy, Developments in Clay Science 2, Elsevier B.V. 180p.
- Özpınar, Y., Hancer, M., & Semiz, B. (2006). Belevi (Çal) kil yatakları, 1-3 Eylül 2006. Denizli. Çal Sempozyumu Bildiriler kitabı,188-199.
- Semiz, B. (2017). Characteristics of clay-rich raw materials for ceramic applications in Denizli region (Western Anatolia), *Applied Clay Science*, 137, 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.014>
- Semiz, B. (2018). Pamukkale (Denizli) bölgesi killerin karakteristik özellikleri ve seramik sektöründe kullanılabilirlikleri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24/6, 1237-1244. <https://doi.org/10.5505/pajes.2017.77853>
- Semiz, B., Abay, E., Dedeoğlu, F., Konakçı, E. & Ozan, A. (2018). An archaeometric investigation of Early and Middle Bronze age pottery from the upper Meander basin in southwestern Anatolia, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 18/3, 121-151. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1461625>
- Semiz, B. & Çelik, SB. (2020). Mineralogical and geochemical characteristics of Belevi clay deposits at Denizli, SW Turkey: industrial raw material potential. *Arabian Journal of Geosciences*, 13, 313. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05292-z>
- Şahin, S. (2001). Türkiye’de Tuğla-Kiremit Sanayiinin Genel Görünümü ve Çorum İli Örneği, *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 21/2, 19-41.
- Türktaş, M.M. (2012). Denizli efsaneleri, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Türk Dili Ve Edebiyatı Anabilim Dalı, 351.
- Whitney, D.L. & Evans, B.W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95, 185-187.
- Yalçın, H. & Bozkaya, Ö. 2002. Hekimhan (Malatya) çevresindeki Üst Kretase yaşlı volkaniklerin alterasyon mineralojisi ve jeokimyası: deniz suyu-kayaç etkileşimine bir örnek. Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, 19, 81-98.