

Kırşehir Masifi Wollastonitlerin ön Teknolojik Çalışması

S. Özkol ve S. Kulaksız

Hacettepe Üniversitesi Maden Muh. Bölümü, Ankara

ÖZET: Türkiye'de bilinen wollastonit yatakları genelde kontakt metamorfizma ürünü olup, kaynak tarama sonuçlarına göre, Uludağ Masifi civarı ile Sivrihisar yöresindekilerin ekonomik olduğu belirtilmektedir. Buna karşın ülkemizdeki yüksek sıcaklık metamorfizması geçirmiş kalsilikatik kayaç topluluğuna sahip masiflerimizde ekonomik endüstriyel hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi ve çalışması yapılmadığı görülür. Bu çalışmada Kırşehir Masifinden alınan iki ayrı tip numunenin wollastonit açısından zenginleştirme testleri yapılmış ve bu yatakların potansiyel wollastonit yatağı olup olmayacağı değerlendirilmiştir.

ABSTRACT: Known Turkish Wollastonite deposits generally is a product of contact metamorphism. According to bibliographic studies, Uludağ massive and its environment, Sivrihisar region deposits are economic. But high temperature metamorphoses calc-silicative rocks groups economically are not researched as an industrial raw materials. In this research Kırşehir Massive Wollastonite deposits two samples were studied for beneficiation and evaluated for potential deposits.

1. GİRİŞ

Wollastonit çoğunlukla kontakt metamorfizmayla oluşmuş bir kalsiyum silikat mineralidir (Ca SiO₃). Teorik olarak % 48.3 CaO ve %51.7 SiO₂ içerir. Yapısındaki kalsiyum yerine kısmen mangan, magnezyum demir veya stronsiyum girmiş olabilir (Fattah, 1994) Dünya'da bilinen Wollastonit yatakları Kuzey Amerikanın Batı sahilleri, Finlandiya, Hindistan, Meksika, Türkmenistan ve Çin'de bulunmaktadır.

Wollastonit'in kullanım yerleri, seramik ve dolgu maddesi olarak boya, plastik, ve lastik

sanayileridir. Beyazlığı ve inert yapısı nedeniyle dolgu maddesine çok uygun düşmektedir. Dünya Wollastonit üretimi 1986 dan 1993'e kadar ikiye katlanmış ve 350000 tona ulaşmıştır. Bu zaman aralığında A.B.D. ve Finlandiya'nın üretimdeki payları düşerken Çin'in payı %9'dan % 33'e çıkmıştır (Fattah, 1994). Bu üretimin büyük bir kısmı Avrupa pazanına yönelmektedir. Wollastonit'in ortalama satış fiyatı 250-600 \$/t arasında değişmektedir.

Aşağıdaki Çizelge 1'de dünyaca meşhur birkaç ticari wollastonitin kimyasal analizleri verilmiştir. Bu Çizelge de görüldüğü üzere

SiO₂ ve CaO değerleri teorik değerlere çok yakın olup bir de az miktarlarda olan diğer oksitler vardır. Bunlardan renk verici özelliğe sahip Fe₂O₃ değeri çok önemlidir. Bunun değerine göre vollastonitin kalitesi değişmektedir. I

Çizelge 1. Lappeenranta, Willsbora ve Belkapahar yataklarından gelen ticari Vollastonitlerin kimyasal analizi

	Lappeenranta	Willsbora	Belkapahar
SiO ₂ %	51.80	50.90	52.0
CaO	44.50	46.90	47.0
Al ₂ O ₃	0.44	0.25	0.14
Fe ₂ O ₃	0.22	0.55	0.31
TiO ₂	0.05	0.05	-
MnO	0.01	0.10	-
MgO	0.56	0.10	-
Na ₂ O	0.10	-	-
K ₂ O	0.01	-	-
Ateş kaybı	2.20	0.90	0.55

Kaynak: Industrial Minerals, July 1975, s. 21.

Fe₂O₃ yüzdesi 0.2 -0.5 arasındaki cevherler birinci, 0.1- 0.2 arasında olanlar da özel kalite cevher olarak sınıflandırılmaktadır (Roskill, 1990). İkinci kalite cevherlerde Fe₂O₃ yüzdesi 0.3-0.8 arasında değişmektedir. Çizelge de ateş kaybı değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Buda vollastonitin iyi özelliklerinden birisidir. Ayrıca iğnemsiz yapısı dolgu malzemesi olarak kullanılan malzemelerin mekanik dayanımını artırmaktadır.

2. TÜRKİYE VOLLASTONİT YATAKLARI

Türkiye'de bilinen vollastonit yatakları hakkında yapılan kaynak taraması sonucuna göre ülkemizde genel jeoloji, tektonik mineraloji

ve petrografi konulu bazı doktora ve yüksek lisans çalışmalarında vollastonit mineralinin kayaç bileşimlerinde yer aldığı belirtilmektedir. Fakat bu çalışmalar, buralarda bir vollastonit yatağı olabilecek nitelikte bir değerlendirmeye olanak vermemektedir.

Vollastonitin bir metamorfik kalsiyum silikat minerali olduğunu düşünürsek, yüksek sıcaklıktaki kireçtaşı kuvars karışımının metamorfizması ve granitik kayaçların kireçtaşı-mermer içine intrüzyonu sonucu kontaktlarda ve sokulumlarda tipik olarak meydana gelebilecektir. Bu sonuca göre vollastonitler yüksek sıcaklık rejyonel metamorfizma yada kontakt metamorfizma ürünü olarak meydana geleceğinden, saha çalışmaları bu yönde yönlendirilmesi ülkemiz açısından uygun düşünülmelidir.

Yukarıda belirlediğimiz oluşum koşullarına, Türkiye Vollastonit yatakları ekonomik potansiyel olarak şu sahalarda olacaktır. Kırşehir masifi, Akdağmadeni masifi, Gümüşhane-Akdağ, Çelebi-Çelebidağ, Sivrihisar, Susurluk-Çataldağ, Kozak Entrizüfü, Edremit-Kazdağ, Bandırma-Kapıdağ, Uludağ Masifi, Istranca Masifi. Yaptığımız kaynak taramasında, Alp (1979), Kalyancıoğlu (1980), Irkeç, Kırkoğlu, Demir (1985), Çakır ve Genç (1983) tarafından vollastonit yataklarının detay incelemeleri yapılmıştır.

2.1 Kırşehir Masifi Vollastonit Yatakları

Bölgenin jeolojisi Mineraloji-Petrografisi üzerinde inceleme çalışmaları yapan, Ronner, 1958, Erkan, 1976. Seymen, 1981, Bayhan, 1984, Kulaksız, 1990, Tolluoğlu, 1986 araştırmacıların çalışmalarının değerlendirilmesi yapıldığında

Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 1995, İzmir Türkiye

- a) Kontakt metamorfizma sonucu oluşan vollastonitler,
- b) Rejyonel metamorfizma sonucu oluşan vollastonitler olarak gruplanabilmektedir.

Vollastonit içeren kayalar Seymen (1981) tarafından tanımlanan Kaman grubu içinde yer alan Kalkanlıdağ ile Tamadağ formasyonu içinde kalsit ile kalk silikatik şist birimleri içinde yer almaktadır.

Tamadağ formasyonunda ise vollastonit mineral oluşumları ise Kalkanlıdağ birimlerine göre daha zengin olarak görülmektedir.

Özellikle mermer ve Kalkşist görünümünde olan kayalar ile granit kuvarşistler ve kuvarşistlerin % 10-40 'mı vollastonit teşkil etmektedir. Saha gözlemlerimize göre Potansiyel Endüstriyel hammadde yatağı olabilecek kayalar Tamadağ formasyonu içerisinde yer almaktadır. Benzer bu durum Finlandiya'da Störnoy metamorfiklerinde bulunmaktadır. Kırşehir yöresinde bu kayaç toplulukları için yapılan prospeksiyon çalışmalarında 1000*50-150 metre uzanımına sahiptirler. Kayalar, mermer görünümünde olup, açık yeşil renkli kalk silikatlı vollastonitli birimler ile yine granatlı kalk silikatik birimlere dikey yönde geçiş göstermektedirler.

2.2 Örneklerin Petrografik İncelenmesi

Makroskopik olarak kayaç, beyaz, çok açık renkte olup, yer yer masif görünüm arz etmektedir. Temiz kayaç yüzeylerinde mermer içinde vollastonit bandlar kolayca ayırd edilebilmektedir. Vollastonit band kalınlıkları 0.1-1 cm. arasında değişmekte olup, yer yer bantlar birbirine geçiş göstermektedir.

Örneklerden yaptırılan ince kesitlerin incelenmesinde, vollastonit minerallerinde hakim şistozite yönü ile, yer yer kink bandlar ve ikizlenmeler görülmektedir.

Bu tip yatağın ikinci tipinin mineral dokusu, vollastonit bandları ile birlikte vollastonitli kar topçuğu veya düzensiz yumaklar şeklinde bulunmasıdır. Bu tip yataklanmalarda vollastonit yüzde miktarı ile birlikte diopsit yüzde miktarının arttığı görülmektedir

İkinci tip mineralleşmede, vollastonit ve karbonat minerallerinin yüzde miktarları azalırken piroksen, aktinolit ve granat mineralleri yüzdeleri artmakta ve ilaveten sisteme plajiyoklas mineralleri de girmektedir.

Mineral Bileşenleri

1. Tip a grubu kayaç mineral bileşenleri: Kalsit + Vollastonit ± Diopsit ± Aktinolit ± Granat ± Opak Mineral
1. Tip b grubu kayaç mineral bileşenleri: Kalsit + Vollastonit + Diopsit + Aktinolit + Plajiyoklas ± Skapolit ± Muskovit ± Opak Mineral
2. Tip kayaç mineral bileşenleri: Kalsit + Diopsit + onblend + vollastonit + granat + plajiyoklas + klorit + opak mineral

Bandlı yapıda olan vollastonit mineralleri akma dokusu, kink band şekilleri göstermekte olup, tipik iğnemsî yapısı ipeksi parlaklığı ile kolayca karbonat minerallerinden ayrılmaktadır. Bu özellik silikatlı örneklerde gözlemlenmektedir.

Bu çalışmada ön teknolojik değerlendirme çalışma örnekleri Akpınar kazası kuzeydoğusu ile, Kaman batısında yer alan Tama

dağındaki taş ocaklarının doğu ve batımdan alınmıştır

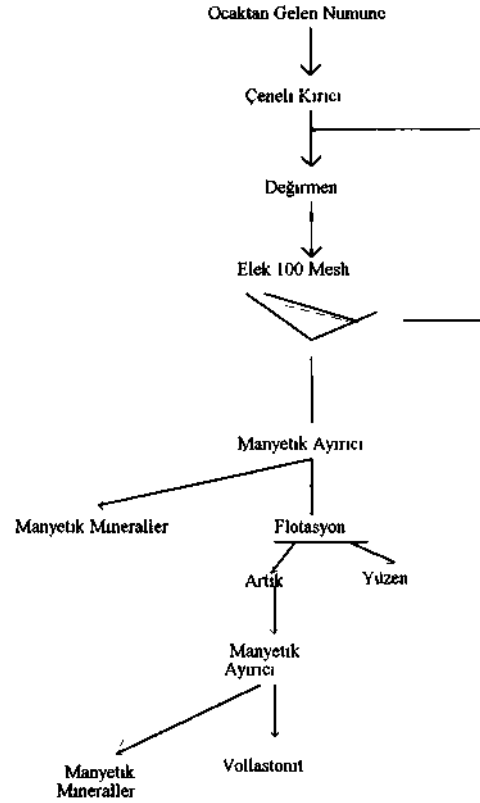
Numunelerin Zenginleştirme Akım şeması şekil 1'de verilmiştir

4. ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Bu çalışmalarda kullanılmak üzere Kırşehir masifi, Tamadağ yöresinden iki tip numune alınmış ve aynı çalışılmıştır. Bunlar mineral bileşimi açısından pek farklı olmamasına karşın, birinci tip kalsitçe, ikinci tip ise granatça zengin olan numunedir.

Numuneler çeneli kınada kırılmış, bilyalı değirmende -150 um inceliğe öğütülmüştür. Daha sonra bu numuneler manyetik ayırım ve flotasyon deneylerinde kullanılmışlardır. Manyetik ayırma deneyleri Carpco Yaş Manyetik ayırıcıda, flotasyon deneyleri ise KHD Labor flotasyon makinasında yapılmıştır. Ters flotasyon uygulanmış, yam vollastonit bastınılıp, kalsit yüzdürülmüştür. Toplayıcı olarak oleik asit, bastımcı olarak camsuyu, pH ayarlayıcı olarak KOH kullanılmıştır. Flotasyon pH, 10.5 civarında tutulmuştur.

Aşağıdaki akım şemasında numunelere uygulanan zenginleştirme işlemleri görülmektedir. Buna göre flotasyondan önce ve sonra manyetik ayırım uygulanmıştır. Flotasyonda yüzen mineraller kalsit, pulpte kalan Vollastonit mineralidir.



Şekil 1. Numunelerin Zenginleştirme Akım şeması

Bu akım şemasına göre yapılan birdizi deneyler sonucu, elde edilen en iyi Vollastonit konsantresinin kimyasal analizleri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2. Birinci tip numunenin ve elde edilen konsantrenin Kimyasal Analizi

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ateş Kaybı
Besleme	25.34	45.26	0.31	1.41	0.20	0.46	24.64
Konsantre	56.84	38.89	0.57	2.66	0.27	0.84	5.92
Artık	8.95	52.05	0.12	0.50	0.18	0.18	37.19

Çizelge 3. İkinci tip numunenin ve elde edilen konsantrenin Kimyasal Analizi

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ateş Kaybı
Besleme	46.00	32.43	0.73	0.46	5.70	5.15	3.12
Konsantre	51.22	33.45	0.4	0.23	4.43	4.12	0.87
Artık	40.05	39.94	0.40	0.32	4.22	1.37	9.99

Vollastonit konsantresinin ticari değerinin olabilmesi için SiO₂ yüzdesinin % 44' ün ve CaO yüzdesinin ise %43'ün üstünde, Fe₂O₃ yüzdesinin ise 0.8'in altında olması gerekmektedir (Roskill, 1990). Birinci tip numuneden elde edilen konsantrenin CaO yüzdesi istenen değer in alanda kalmaktadır. Bu ve ateş kaybının da yüksek olması nedeniyle bu konsantrenin ticari değeri yoktur. İkinci tip numuneden elde edilen konsantrenin de nününüm CaO yüzdesine ulaşamadığı görülmektedir. Bu konsantrenin ateş kaybı çok düşükdür. Fakat alkali yüzdeleride çok yüksekdü. Bunun nedeni ikinci tip numunede feldispatların olmasından gelmektedir.

Sonuç olarak; her iki tip konsantre de satılabilir kalitede değildi. Bu nedenle daha temiz vollastonit konsantresi elde etme çalışmalarımız devam etmektedir. Birinci tip numunede flotasyon koşulları optimize edilebilirse ticari değeri olan konsantre elde edilebilecektir. Ateş kaybının yüksek olması kalsitin tamamının yüzdürülemediğinden olabilir. Dolayısıyla kalsitin flotasyon koşulları iyileştirilirse, geriye kalacak vollastonit konsantresinin kaliteside artacaktır.

İkinci tip numuneden daha iyi bu konsantre alabilmek feldispatların kalsit ile beraber yüzdürülmesi ile mümkün olabilecektir. Çünkü satılabilir vollastonit konsantrelerinde alkali değerlerinin çok düşük olması istenmektedir.

Ayrıca, manyetik ayırım ile elde edilen manyetik üründe analiz edilmiş ve genelinde SiO₂, Fe₂O₃, MgO ve CaO 'ten oluştuğu, Al₂O₃ ve alkali değerlerinin ise çok düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle Diopsit'in kısmen Hedenbergü'e dönüşmüş olabileceği düşünülmektedir.

Frantz Manyetik Ayırıcıdan elde edilen zenginleştirilmiş püksen mineralleri Diopsit-Hedenbergit kati çözeltisi kaşırını olup ticari amaçla kullanılacak niteliktedir.

Diğer yönden manyetik ayırma ve bunun ürünü Vollastonitin %10 HCl yıkaması sonucunda (%), Vollastonitin kimyasal analizi

SiO₂: 51.04 CaO: 44.54 Fe₂O₃: 0.63
MnO: 0.043 MgO: 0.81 Na₂O: 0.4
K₂O: 0.48 TiO₂: 0.13 P₂O₅: 0.14
Ateşte Kayıp: 2.22

değerlerine ulaşmıştır. Bu yönüyle ticari teknik değerlere yakın standartlara ulaşılmış olunmasına karşın, pilot çaptaki değerler henüz denenmemiştir.

Devam eden zenginleştirme çalışmalarımızın amacı temiz bu Vollastonit konsantresinin yanında temiz bu kalsit konsantresi hatta mümkün olursa bu granit konsantresi üretmektir.

Daha önce bahsedildiği gibi son yıllarda dünyada Vollaŝtonit üretimi artmaktadır. Bu anlamda bizim de yataklarımızı değerlendirme çalışmalarımızın sürmesi doğru olacaktır. Çünkü, Vollaŝtonit'in kullanım alanları her geçen gün daha genişlemektedir.

5. KAYNAKLAR

- Alp, L., 1979, Vollaŝtonit Mesruriye Bursa, M.T.A. Rapor No, 6465.
- Bayhan, H., 1984, Kesikköprü Skarn Kuşağı'nın (Bala-Ankara) Mineralojisi ve Petrojenezi, *Yerbilimleri*, II, s. 45-57.
- Çakır, A., Genç, E., 1983, Balıkesir Susuzluk Yaylaçayır Köyü Bursa Mustafa Kemalpaşa ilçesi Paşalar Köyü Bıçkı Dere Farafar alanındaki Vollaŝtonit Madeni Etüdü M.T.A. Rapor No, 7299.
- Erhan, Y., 1976, Kırşehir çevresindeki Rejyonel Metamorfik Bölgede saptanan Isogradlar ve bunların petrolojik yorumlanması, *Yerbilimleri*, n, s.23-54.
- Fattah, H., 1994, WoUastonite, New aspects promise growth, *Industrial Minerals*, Nov. pp. 21-43.
- Irkaç, T., Yersel, G., Krnkoğlu, M., Demir, N., 1985, Çanakkale-Bayramiç Karaköy- Yeşilköy Ön Arama Raporu, M.T.A. Rapor No, 7691.
- Kalyoncuoğlu, M.A., 1980, İnegöl Tahtaköprü Demirtepe Vollaŝtonit Etüdü, M.T.A. Rapor No, 6903.
- Kulaksız, S., 1990, Tamadağ Vollaŝtonit Etüdü, H.Ü. Kütüphanesi, s. 8
- Driscoll, M., 1990, WoUastonite Production, *Industrial Minerals*, pp. 15-23.
- Power, T., 1986, WoUastonite, Performance fUler potential, *Industrial Minerals*, Jan. p. 21.
- Ronner, F., 1958, Kırşehir Masifi Jeolojisi, M.T.A. Rapor No, 2247.
- Rosköl Information Services, 1990, The Economics of Wolastonite, Forth Edition, p. 20
- Seymen, I., 1981, Kaman (Kırşehir) dolayında Kırşehir Masifinin Metamorfizması, İç Anadolunun Jeolojisi Sempozyumu, s. 12-15.
- Tolluoğlu, Ü., 1986, Orta Anadolu Masifinin Güney Batısı'nda (Kırşehir Yöresinde) petrografik ve petroteknik incelemeler, H.Ü. Fen Bilimleri Enst. Doktora Tezi s237