

Vermikülit: Mineraloji, Jeolojik Oluşum, Endüstriyel Kullanım ve Türkiye'deki Durumu

F Toksoy

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Jeoloji Müh. Bol, ANKARA

ÖZET: Vermikülit genellikle mika mineralleri ve kloritin alterasyonu sonucu oluşan 2:1 tabakalı fillosilikal mineraldir. Doğada; makroskopik, toprak, otojenik ve metamorfik olmak üzere dört çeşit oluşumu gözlenmiştir. Bu çalışmanın konusunu makroskopik vermikülit oluşturmaktadır. Makroskopik vermikülit trioktahedraldir ve yapısındaki izomorfik iyon değişiminin neden olduğu pozitif yük noksanlığı, tabaka arası yükler ile (genellikle Mg) dengelenir. Tabaka arası yük tipi ve yapısındaki suyun uzaklaşması x-ışınları difraktometresinde pik boylarının 14.4-9.0 Å arasında değişmesine neden olur. Tabaka arası yükü, su, gliyserol ve etilen glikol ile kolayca çözülür ve değiştirilir. Kimyası aynı olan bir vermikülit 3 boyutlu düzenliden neredeyse düzensize kadar değişen yapısal özelliklere sahip olabilir. Makroskopik vermikülitler, genellikle asidik dayk ve sillerce kesilen ultramafik kayalardaki mafik ve ultramafik minerallerin başkalaşması ile oluşur. Vermikülit oluşumunun hidrotermal mi yoksa süperjin solüsyonlar etkisine mi bağlı olduğu hala tartışılmaktadır. Doğal haldeki vermikülitin endüstriyel kullanımının sınırlı olmasına karşılık işlenmiş vermikülit özellikle ısı ve yalıtım amaçlı olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Türkiye'de makroskopik vermikülit oluşumu için gerekli koşullar özellikle ofiyolit kuşaklarında büyük çapta gelişmiştir. Bu kuşaklarda detaylı çalışmalar yapılarak bu önemli hammaddenin ülke ekonomisine katkıları araştırılmaktadır.

ABSTRACT: Vermiculite is a 2:1 type phyllosilicate, mica-like mineral. With respect to its origin, four types of the mineral, macroscopic, soil, authigenic, metamorphic are recognized. The subject of this paper is mainly macroscopic vermiculites. Macroscopic vermiculites are always trioctahedral. Isomorphic substitution creates a deficit of positive charge, compensated by interlayer cations, most commonly Mg. Nature of interlayer cations affects the swelling properties of vermiculites. So basal spacing of 14.4Å varies to 9Å on successive dehydration. Interlayer cations of vermiculite are easily exchanged and solvated by water, glycerol, ethylene glycol. Same vermiculite may have various structures from three dimensionally ordered to almost completely disordered. They occur, generally, as alteration product of mafic and ultramafic minerals in an ultramafic body intruded by dikes and sills of acidic rock. The origin is still discussed whether they are resulted from hydrothermal or supergene solution effects. In its natural state, vermiculite has little useful application, but when exfoliated it provides a low density material with excellent thermal and acoustic insulation properties. Although it is not well-known in Turkey, the geological conditions for macroscopic vermiculite formation has been realized especially in the ophiolite-belts. Detailed studies are undertaken to search the benefit for economy

1. GİRİŞ

Uzun süre bir çeşit trioktahedral mika minerali olarak bilinen vermikülit, hızlı ısıtma ile yapraklara ayrılır ve küçük kurtçuklara benzeyen bir şekil alır. Vermikülit terimi, bu özelliği kullanılarak Latince

vermiculareden türetilmiş ve 2:1 genişleyen, tabaka yükü simetrikinden büyük olan ve mikaya benzeyen mineraller için kullanılmıştır. Doğada; oluşumuna ve bulunduğu ortamlara göre, toprak, otojenik, metamorfik ve makroskopik olmak üzere dört tipine rastlanmıştır. Bunların her biri ayrı bir

çalışma konusudur. Bu çalışmada makroskopik vermikülitlerden söz edilecektir. Grüner (1934) ilk defa vermikülitin kristal yapısını çalışarak mika tabakaları arasında su moleküllerinin varlığını belirlemiştir. Hendrick ve Jefferson (1938) kristal yapısının tabaka arası iyonları sebebiyle nötr olduğunu ortaya koymuştur. Vermikülitlerin çoğunluğu ortamda bulunan fillosilikat minerallerin bozunması ile oluştuğundan, dönüşüm mineralinin özellikleri ana mineralin özelliklerine benzer veya aynıdır. Bu yüzden vermikülit için kesin tanım yapmak zordur. Ancak bir çok yazar tarafından (Velde, 1985; Calle de la Suquet, 1988; Deer ve dig., 1980) vermikülit; 2:1 tabakaları arasında Mg, Fe (Fe³⁺) veya Al hidroksit kompleksi içeren, yüksek yükü olan (0.6<x<0.9) ve genişlebilen 2:1 fillosilikat mineral olarak tanımlanmıştır. Bu tanım kesin olmamasına rağmen, mineralin kompozisyon ve fizikokimyasal özelliklerini vermektedir.

2. VERMİKÜLİT ÇEŞİTLERİ

2.1 Kil Vermikülitleri

ilk kez, toprak içerisinde vermikülit MacEvan (1948), Jackson ve diğ. (1952), Brown (1953), Hattaway (1955) tarafından tespit edilmiştir. Mineralin sedimanter kayalardaki varlığı da belirlenmiştir. Kil tipi vermikülitte çoğunlukla toprak içinde rastlandığından toprak vermikülit de denmektedir. Dioktahedral makroskopik vermikülitlerin aksine, mineralin bu tipi hem dioktahedral hem de trioktahedral olabilir, ilk ve son oluşan kil mineral topluluklarının ara safhasını oluşturan kil vermikülit, asidik ve yükseltgen koşullarda alkali ve kalsiyumca zengin minerallerin (toprak fillosilikatların) tabaka arası K'nın kristal yapısından çıkarak yerine Mg ve Ca'nın geçmesi, Fe²⁺'nin Fe³⁺'e yükseltgenmesi ile oluşmaktadır.

Vermikülitin, çoğunlukla biyotitin bozunması ile oluşumu kristal yapılarının benzerliğine bağlanmaktadır. Her ikisinde tetrahedral tabakada Si yerne farkedilir miktarda geçen Al'yi içeren aluminasilikat minerallerdir.

2.2. Otijenik Vermikülit

Denizel ortamda, deniz suyunun K⁺ içeriği ana mineralin yapısındaki K'nın uzaklaşmasını engelleyeceğinden mika ve klorit alterasyonu ile

oluşan vermikülitte rastlamak pek mümkün değildir, ilk defa Singer ve Stoffer (1981) denizel ortamda diğer sedimanter mineraller (illit, klorit, paligorskit, sepiolit) ile bulunan vermikülit tespit etmişlerdir. Bu oluşuma, yakın zamanlarda volkanik aktivenin ve metallojenik su akıntılarının yoğun olduğu bölgelerde rastlanmıştır. Vermikülitin yanı sıra, hidrotermal etkilerle oluşan talk ve serpentinin bulunması, mineralin idomorf kristal yapıya sahip olması hidrotermal orijinin göstergesi olmuştur. Tanımlanan bu vermikülitin Fe, Mg ve Si katyonları ile doymuş sıvılardaki katyonların çökmesi ile oluştuğu düşünülmektedir. Hidrotermal vermikülitin, diğer tipteki vermikülitlere oranla su içeriği daha az iken, Al'nin Si yerine geçişi daha fazladır ve tetrahedral tabakasında da Fe içerir.

2.3. Metamorflk Vermikülit

Bir çok yazar (Black, 1975; Velde, 1978, 1985; McDowell ve Elders, 1980) tarafından demirce zengin kloritin dönüşümü ile oluşan ve lavsonit içeren metasedimanlarda bulunan vermikülitler metamorfik olarak nitelendirilmişlerdir. Kloritten dönüşüm; düşük sıcaklıkta ortama alkali girişi, Fe, Mg ve bazen Al'nin ortamdan çıkışı ile gerçekleşmektedir (Black, 1975). Yapısı, biyotit ve stüliplomelaninkine benzemesine rağmen kimyası kloritinkine benzemektedir. Metamorflk vermikülit az miktarda da olsa K₂O ve CaO içerirken kloritte bu oksitler yoktur ve silisçe kloritten daha zengindir. Al içeriği ise biyotitinkinden daha fazladır.

Metamorflk vermikülitin jeolojik oluşum ortamları, glakofan-lavsonit metamorfizmasından hidrotermal zonlara kadar değişir ve pelitik kayalarda muskovit-klorit zonunda klorit üst duraylılık limitine yakın, orta ve düşük basınçta görülmektedir. Retrograt metamorfizma ürünü oluşumlar Black (1975) tarafından belirlenmiştir.

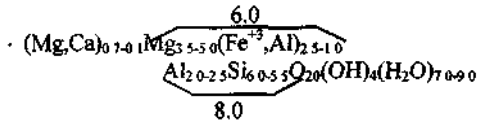
2.4. Makroskopik Vermikülit

Makroskopik vermikülit, mikanın hidrasyonu ile oluşan trioktahedral mika-benzeri bir mineraldir. Elastik olmayan, ince bükülebilir levhaları ile tipik klivaj yapısına sahip büyük levhamsı kristaller halinde, parlayan yeşilimsi-sarı, yeşilimsi-siyah, kahverengi, altın sarısı, bal sarısı ve bronz renklerde gözlenir. Mikalardan daha yumuşaktır ve sertliği Mohs ölçeğine göre J.2-2.0'dir. Erime noktası 1320-1350°C arasındadır.

3. MAKROSKOPİK VERMİKÜLİT

3.1 Makroskopik Vermikülin Mineralojisi

Kimyası: Tetrahedral tabakadaki Al'nin Si yerini alması negatif yüke, oktahedral tabakada ise trivalent Fe ve Al'nin Mg'nin yerine geçmesi pozitif yüke neden olur. Negatif yük pozitif yükten daha fazla olduğundan 2:1 fillosilikat mineralleri net negatif yüke sahiptirler. Net negatif yük, tabaka arası pozitif katyonlar ile nötr duruma getirilir. Genellikle tabaka arası katyonu olarak gözlenen Mg aynı zamanda oktahedral tabakanın temel katyonu olduğundan tabaka arası Mg, oktahedral tabakaya girmemiş başka bir indeks katyon ile değiştirilmedikçe yük dengesi belirlenemez. Tabaka arası katyonlar Mg'nin yanı sıra, Ca, Na, K, Rb, Cs, Ba, Li, H, NH₄ olabilir. Doğadaki makroskopik vermikülitlerin büyük çoğunluğu, tabaka arası katyonlarının Mg olması nedeniyle Mg-vermikülitlerdir. Katyonlar kendi aralarında değişik oranlarda yer değiştirebilirler:



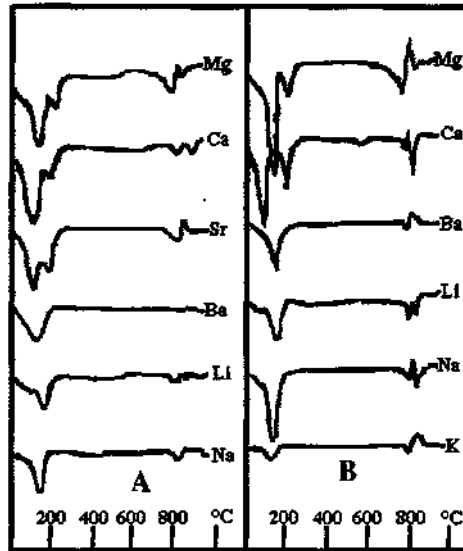
Kimyasal kompozisyonu şu değerler arasında değişebilir: %37-42 SiO₂, %10-13 Al₂O₃, %5-17 Fe₂O₃, %1-3 FeO, %14-23 MgO, %8-18 H₂O. Bunlarla birlikte %5'e kadar K₂O görmekte mümkündür.

Makroskopik vermikülitlerin kimyası, ana mika minerallerinkine çok benzemesine rağmen, mikaların vermikülitte dönüşümü sırasında kristal yapılarında farklılaşma olur. Ana mineraller ile yeni oluşan vermikülit arasında ayırtedici iki önemli özellik vardır: a) Fe⁺²'nin Fe⁺³'e yükseltgenmesi nedeniyle vermikülitlerin net negatif yükleri mikalarınkinden düşüktür (Norrish, 1973), b) Vermikülitler biyotitlere göre daha fazla oksidasyona uğrarlar. Alterasyon sırasında, ana mineraldeki alkali içeriğinin hidrat katyonlar ile yer değiştirmesi vermikülitlerdeki yüksek katyon değişim kapasitesinin sebebi olur, ancak vermikülitin yapısındaki tabaka arası Al, Fe, Mg hidroksitleri değişim kapasitesini azaltırlar. Biyotitlerde 250-260meq/100gm olan katyon değişim kapasitesi vermikülitte dönüşüm sırasında K bağlarını zayıflatan ve diğer katyonlar ile

değiştirilmesine neden olan oktahedral demirin yükseltgenmesiyle 100-260meq/100mg arasında değişen değerler vermektedir (Deer ve diğ., 1980). 0.6 ile 0.9 arasındaki tabaka yükü, temel olarak 2:1 yapılaşma sahip olan ana mineralin orjinal yüküne ve Fe²⁺ miktarına bağlıdır.

Termal Özellikleri: Vermikülitin termal özellikleri, bileşiminde içerdiği tabaka arası katyonla yakından ilgilidir ve bu da mineralin ısı karşısında davranışlarında küçük farklılıklar göstermesi demektir. Bu yüzden mineralin DTA, TGA analizlerinde'ısı karşısındaki davranışları üç aralıkta incelenmiştir.

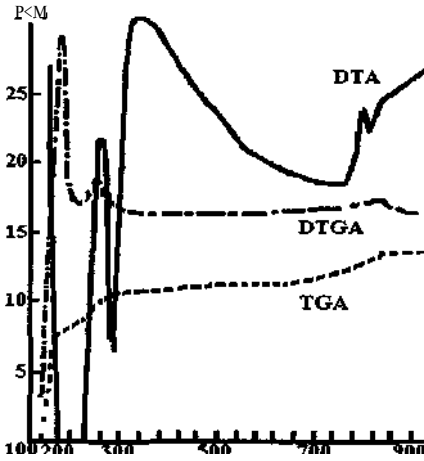
a) <350°C : Tabaka arası su kaybı 350°C'nin altında, ikisi belirgin olan üç endotermik reaksiyon ile gerçekleşir (Şekil 1). Bu pikler iki-tabaka hidrattan bir-tabaka hidrata ve bir-tabaka hidrattan anhidrata dönüşümü ifade etmektedir. Tabaka arası katyonun tipine göre verilen eğrilerde farklılaşma olur. Termal piklerin katyona göre sıcaklık düşüşü Mg²⁺>Ca²⁺>Ba²⁺>Na⁺ sıralamasındadır (Todor, 1972).



Şekil 1 Farklı katyonlar ile doyurulmuş iki vermikülit örneğinin DTA eğrileri A West Chester vermikülit, B. Macdon Country vermikülit (Todor'dae (1972) alınmıştır).

b) 350-700°C : Bu ısı aralığında tüm vermikülitler termal eğri de yatay bir çizgi verirler. Todor'a (1972) göre vermikülit bu aralıkta sabittir, reaksiyon vermez.

Bileşimden 350°C'ye kadar çıkmayan suyun, bu ısı aralığında endotermik reaksiyonla çıkması sırasında Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'ye ekzotermik reaksiyon vererek yükseltgenmesi ile bu iki reaksiyon birbirlerini dengeler ve termal eğride düz bir çizgi olarak gözlenirler (Calle de la ve Suquet 1988). Reaksiyonlardan biri diğerinden büyük olduğu takdirde düz yatay eğri gözlenemez (Şekil 2). 550°C'de biyopirobol oluşur fakat elde edilen madde hava ile temasında tekrar 2-tabaka hidrat durumuna geçer yani şişer. 550°C'nin üstünde şişme özelliğini tamamen yitiren vermikülit ve biyopirobol gözlenir.



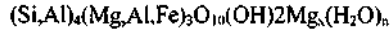
Şekil 2. Santa Olalla'dan Mg-vermikülitin DTA, GTA ve DTP eğrileri (Calle de la ve Suquet'den (1988) alınmıştır).

c) $>700^{\circ}C$: Vermikülit 800-900°C arasında bir ekzotermik reaksiyonla ayrılan iki endotermik (enstatit, forsterit, olivin vb.) dönüşmesi ve reaksiyon verir. Calle de la ve Suquet (1988) ekzotermik reaksiyonun biyopirobolün oksitlere endotermik reaksiyonları ise yapısal suyun kristal yapısından çıkması olarak yorumlamıştır (Şekil 2). Literatürde, oluşan oksitlerin orijinleri ve oluşum sıraları konusunda uyumsuzluklar vardır.

Yapısal Formül: Kimyasal analiz sonuçlarını yapısal formüle çevirmenin çeşitli yolları olmasına rağmen, vermikülitin formülü genellikle Köster'in (1977) 21 fillosilikatlar için toplam katyonik yükün birim formül başına 22 olarak kabul ederek geliştirdiği matematiksel bir yolla bulunur. Bu methodda tetrahedral katyonlar (15-16), oktahedral katyonlar

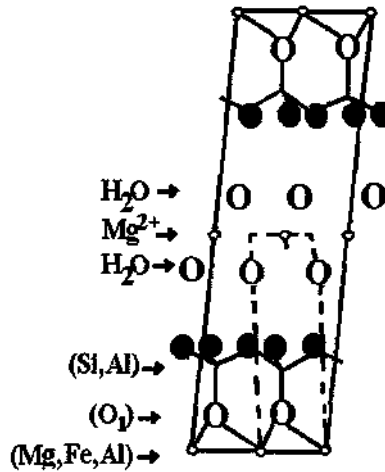
(5-6) ve tabaka arası katyonlar (0-1) olarak kabul edilmiştir (Calle de la ve Suquet, 1988).

Calle de la ve Suquet'in (1988) bu konuda yaptığı çalışmalar sonucunda elde ettiği yapısal formüller Çizelge 1'de verilmiştir. Standart vermikülitin formülü aşağıdaki gibidir:



$0.9 > x > 0.6$ x = birim formül için tabaka yükü

Kristal Yapısı: Vermikülit kristal yapısı, Mg ve Fe iyonlarınca oluşturulan oktahedral koordinatlı bir tabakanın, SiO_4 'ce oluşturulan iki adet tetrahedral tabaka arasında yer alması ile oluşturulur (Şekil 3). Bu oluşturulan 2:1 kompozit tabakalar arasına hidroksit katyonlar yerleşmiştir. Al'nin Si yerine geçişinden kaynaklanan yük farkı, genellikle tabaka arası Mg ile dengelenir. Yüzey oksijenleri ve aynı tabakadaki katyonlar birbirlerine H-bağı ile bağlanırken, su moleküllerinin oluşturduğu tabakalar birbirlerine Mg ile bağlanır.



Şekil 3. (001)'e project- edilen Mg-vermikülitin kristal yapısı (Deer ve diğ.'den (1980) alınmıştır).

Tabaka arası katyonun tipi, iyonik çapı, yükü ve oluşturdukları tabaka sayılarına bağlı olarak vermikülitin c-ekseni yönünde şişmesi 14Å ile 10Å arasında değişkenlik gösterir. Barshad (1950) vermikülitin bu özelliğini incelemiş ve Çizelge 2'de verilen sonuçları elde etmiştir. Mg dışındaki katyonlar ile doyurulan vermikülitler su, glyserol ve etilen glikol ile işleminden geçirildiğinde c-ekseni yönünde şişme miktarları değişmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 1. Farklı orijinlerden vermikülit ve filogopitlerin yapısal formülleri (Calle delà ve Suquet'den (1988) alınmıştır).

Orijin	Yapısal Formül	Yük Miktarı
Filogopit A (Madagaskar)	$K_{0.86}Na_{0.02}(Si_{2.68}Al_{1.32})(Mg_{2.59}Al_{0.15}Fe^{3+}_{0.10}Ti_{0.04})O_{10}(OH)_2$	0.88
Filogopit B (Madagaskar)	$K_{0.83}Na_{0.07}(Si_{2.77}Al_{1.17}Fe^{3+}_{0.06})(Mg_{2.19}Al_{0.48}Fe^{2+}_{0.08}Fe^{3+}_{0.06}Ti_{0.04})O_{10}(OH)_{1.35}F_{0.15}$	0.90
Vermikülit (Santa Olalla)	$Mg_{0.39}Ca_{0.02}(Si_{2.72}Al_{1.28})(Mg_{2.59}Al_{0.06}Fe^{3+}_{0.24}Fe^{2+}_{0.03}Ti_{0.08})O_{10}(OH)_2$	0.82
Vermikülit (Praysac)	$Mg_{0.25}K_{0.05}Na_{0.001}Ca_{0.0005}(Si_{2.82}Al_{1.17})(Mg_{2.36}Al_{0.20}Fe^{3+}_{0.43}Fe^{2+}_{0.004})O_{10}(OH)_2$	0.54
Vermikülit (Benahavis)	$Mg_{0.24}Ca_{0.03}(Si_{2.81}Al_{1.10}Fe^{3+}_{0.09})(Mg_{2.46}Ti_{0.11}Fe^{3+}_{0.43}Fe^{2+}_{0.03})O_{10}(OH)_2$	0.53
Vermikülit (Llano)	$Ba_{0.45}(Si_{2.78}Al_{1.22})(Mg_{2.94}Ti_{0.02}Fe^{3+}_{0.01}Al_{0.2})O_{10}(OH)_2$	0.90
Vermikülit (Malawi, Nyasaland)	$Ca_{0.30}K_{0.05}(Si_{2.89}Al_{1.04}Fe^{3+}_{0.12})(Mg_{2.53}Ti_{0.06}Mn_{0.01}Fe^{3+}_{0.41})O_{10}(OH)_2$	0.65

Çizelge 2. Farklı katyonlar ve sıvılarca doyurulmuş vermikülitin bazal refleksiyon d(001) değerlerindeki değişimler (Barshad'dan (1950) değiştirilerek alınmıştır).

Doyurulan katyon	Mg	Ca	Ba	H	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs	
iyonik çap (Å)	0.65	0.99	1.35	0.30 [†]	0.60	0.95	1.33	1.48	1.48	1.69	
Katyon yükü	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	
Bazal refleksiyon d(001)Å	Su ile işlemden geçirilmeden önce	14.33	15.07	12.56	14.33	12.56	12.56	10.42	11..24	11..24	11.97
	Su ile işlemden geçirildikten sonra	14.47	15.41	15.41	-	15.07	14.76	10.57	11..22	11..22	11.97
	Gliyerol ile işlemden geçirildikten sonra	14.33	14.18	14.33	-	14.33	14.33	10.64	11..22	11..22	11.97

[†] Kovalent çap

Net tabaka yükünün daha büyük ve kristallenme derecesinin daha iyi olması nedeniyle makroskopik vermikülitlerin kristal yapısını çalışmak diğer tip vermikülitlerin yapısını çalışmaktan daha kolaydır. Ana mika minerallerinin bileşimindeki tabaka arası K, pisödo-hekzagonal boşlukları doldurarak sıkıca kapatılır ve bu da mikalarda düzenli kristal yapısına sahip olmalarına neden olur. Bunun aksine,

vermikülitlerin bileşiminde tabaka arası K olmadığından düzenli istiflenmeye çok nadiren rastlanır (Çizelge 3). Tabaka arası katyonların büyüklükleri uygun olmadığından tabakaların birbirlerine göre durumlarını ve pisödo-hekzagonal boşlukların şekillerini bozarlar. Bu da vermikülitlerde genellikle yarı-düzenli kristal yapısına neden olur (Calle de la ve Suquet, 1988).

Çizelge 3 Tabakaların modeli: Planer latis parametreleri, b değeri, yanyana tabakalar arası nakil (Calle de la ve Suquet'den (1988) derlenmiştir)

Planer istifleme modeli	d(001) (Å)	Latis XOZ	Tx	Ty	b (Å)	Düzenli (O) / Yarı-düzenli (S-O)
V1 (Mg)	14.30	a=5.348Å c=14.41Å β=97°	-a/3	±b/3	9.260	S-O
V3 (Ca)	14.92	a=5.331Å c=15.03Å β=96.83°	-a/3	0	9.262	O
(Na)	14.83	a=5.355Å c=14.93Å β=96.56°	-a/3	0	9.280	O
V5 (Ca)	14.66	a=5.346Å c=14.73Å β=93.53°	-a/6	±b/6, +b/2	9.256	S-O
V7 (Mg)	13.8	a=5.333Å c=13.8Å β=90°	0	?	9.258	S-O
Va (Sr)	11.85	a=5.337Å c=11.98Å β=98.57°	-a/3	?	9.242	S-O
Vb (Li)	12.20	a=5.345Å c=12.23Å β=94.19°	-a/6	?	9.259	S-O
Vc (Na)	11.85	a=5.334Å c=11.85Å β=90°	0	±0.307	9.233	S-O
Vd (Ba)	12.2	a=5.330Å c=12.22Å β=93.67°	-0.78	?	9.227	S-O
Ve (Sr)	12.15	a=5.336Å c=12.15Å β=90°	0	?	9.245	S-O

V₁, V₃, V₅, V₇: 2-tabaka hidratlar

V_a, V_b, V_c, V_d, V_e: 1-tabaka hidratlar

VermikülMn Oluşumu ve Durayhğı; Toprak vermikülitlerin, hiç kuşkusuz fillosilikat minerallerden hava ile temas sırasında dönüşümle oluştuğu bilinmesine rağmen makroskopik vermikülitlerin oluşumu ve durayhğı konusunda cevaplanamayan birçok soru vardır; "hangi koşullarda biyotit vermikülitte dönüşür?", "vermikülit hidraterraal koşullarda durayh mıdır?" gibi. Barshad (1948) ve Basse« (1959) tarafından oda sıcaklığında yapılan deneylerde biyotitin vermikülitte

dönüşümü gözlenmiştir. Yapılan deneylerde Mg'nın tabaka arası K'yı kristal yapısından çıkararak onun yerine geçişi ve K'nın ise çözeltiliye geçişi izlenmiştir. K'nın çözeltideki konsantrasyonu arttığında biyotitin vermikülitte dönüşümü yavaşlar ve dengeye ulaşıldığında reaksiyon sona erer. Vermikülitte dönüşüm tamamlanmadan reaksiyon bitirse biyotit-vermikülit aratabakah mineral oluşur (Basse«, 1959). Biyotit ve vermikülit miktarları eşit olan mineral hidrobiyotit olarak tanımlanmıştır. Vermikülitin oluşabilmesi için daha fazla sulandırılmış çözeltiliye

2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997 İzmir Türkiye

gereksinim vardır. Deneylerden şu sonuçlar çıkarılmıştır: a) Biotitin vermikülitte dönüşümü düşük konsantrasyon, düşük sıcaklık ve kısa zaman aralığında kolayca olabilmektedir. Bu sonuç biyotitin süperjin koşullarda vermikülitte dönüştüğünü göstermektedir, b) K konsantrasyonu 0.04 molar geçtiğinde Mg konsantrasyonu 1 molar ve hatta sıcaklık 100°C olsa dahi dönüşüm durmaktadır.

Hidrotermal koşullarda vermikülitin oluşumu ve duraylılığı Roy ve Romo (1957), Bassett (1959) ve daha birçok yazar tarafından incelenmiştir. Roy ve Romo (1957), vermikülitte yaklaşık 700 atmosferik basınçta 150°C'den 800°C'ye kadar 25°C ve 50°C'lik artışlar uygulayarak hidrotermal koşullarda işlemden geçirmiştir. Vermikülitteki ilk değişikliğin 300°C'de sistemden su çıkışı ile olduğu saptanmıştır. Isı 300°C'yi aştığında oktahedral Mg tabaka arasına geçmeye meyillendir ve tabaka aralarındaki bağlar kuvvetlendirir. Bu değişim pisödo-kloritin oluşumuna neden olur. Bu değişim, vermikülitin hidrotermal koşullarda oluşamayacağını bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Isı 550°C'ye çıktığında oktahedral tabakadaki bağlar iyice zayıflar ve mineralin yapısında 10.4Å'e kadar çökme ile en belirgin değişim olur. Fakat çöken malzeme atmosferik koşullarda şu eklendiğinde tekrar 14.4Å'a kadar şişer. 650°C ve 700 atm basınçta işlem yapıldığında, tekrar şişme özelliği olmayan talk kalır. Talk ile birlikte enstatit ve tanımlanamayan bir madde oluşur. 750°C'de ise talk bozulur ve geriye enstatit, forsterit, spinel kalır.

Bassett (1959), deneyleri ile Roy ve Romo'yu (1957) desteklemiş ve ısının 200°C, basıncın 700 atm olduğu koşullarda vermikülitin varlığını sürdürmeyeceği, dolayısı ile hidrotermal koşullarda oluşamayacağını belirtmiştir. Buna ek olarak, Roy ve Romo (1957) kuru ve hidrotermal koşullarda ısı karşısındaki su kaybının farklı olduğunu belirtmiştir. Bu sonuçlar Komarneni ve Roy (1981) tarafından da doğrulanmıştır.

3.2. Makroskopik Vermikülitlerin Jeolojisi

Vermikülitler, çoğunlukla mikalardan (filogopit, biyotit), klorit, piroksen ve benzeri minerallerden ikincil olarak oluşurlar. Mikalar makroskopik vermikülitlerin oluşumunda en çok rastlanan ana minerallerdir. Daha öncede belirtildiği gibi mikadan vermikülitte dönüşüm tabaka arası K'nın Mg ile yer değiştirmesi ile olmaktadır. K-Mg değişim

reaksiyonu çift yönlüdür. Yani K'nın varlığında vermikülit çöker (collapse) (Grüner, 1939; Barshad, 1948, 1950; Calle de la ve diğ., 1976). Çok nadiren olsa, K'nın atomik çapı küçük olması nedeniyle pisödo-hekzagonal boşluklara kolayca gireceğinden vermikülitin bileşiminde K görmek mümkündür.

Makroskopik vermikülitlerin oluşumları farklı yazarlar tarafından; a) hidrotermal sıvılar, b) süperjin sıvılar, c) metasomatik etkiler, d) yeraltı sularının etkilerine dayandırılmıştır. Fakat bu faktörlerin etkileri hala tartışılmakta ve özellikle hidrotermal ve süperjin etkiler üzerinde durulmaktadır. Kulp ve Brobst (1954) Kuzey Karolina'da yaptıkları çalışmada vermikülitlerin süperjin sıvıların etkileriyle ile filogopitin dönüşümünden oluştuğunu açıklarken Hadley (1949) yine Kuzey Karolina'ın farklı bir alanından yaptığı incelemelerde, vermikülitin pegmatitlerle kesilen ultramafik ana kayalar içerisinde hidrotermal etkilerle oluştuğunu ileri sürmüştür. Arazi ve laboratuvar çalışmaları tek bir faktörün vermikülit oluşumu için yeterli olamayacağını göstermiştir. Çünkü arazide gözlenen özelliklerin tümü tek bir etkenle açıklanamamaktadır. Laboratuvar çalışmaları, vermikülitin hidrotermal koşullarda oluşamayacağını gösterirken, mineralin yüksek sıcaklık mineralleri ile birlikte gözlenmesi, yaklaşık 100 m derinliklerde dahi oluşumuna rastlanması, genellikle pegmatit ve felsik dayaklara yakın olması hidrotermal etkilerin varlığını ortaya koymaktadır. Süperjin sıvı etkilerini destekleyen faktörlerde vardır. Mesela; deneylerin oda sıcaklığında biyotitin kolayca vermikülitte dönüştüğünü ve süperjin sıvının düşük konsantrasyonda dahi olsa içerdiği K'nın vermikülit oluşumunu engellediğini göstermesi, derinliğin artması ile biyotit ve filogopitin artması önemli verilerdir. Bazı bölgelerde, ana kayacın dış kısımlarını tamamen vermikülit oluştururken iç kısımlarda doğru dönüşümün azalması ve iç kısımlarda alterasyondan etkilenmemesi süperjin oluşumu desteklemektedir.

Vermikülitin jeolojik oluşumu, ana kayacın tipine ve orijinine bağlı olarak sınıflandırılmıştır, ilk sınıflama ana kayacın tipine göre Bassett (1963) tarafından yapılmıştır: a) Ultramafik ve mafik ana kayacın Ekonomik değeri olan ve en yaygın gözlenen vermikülit oluşumları ultramafik ve mafik kayalardandır. Bu oluşumda vermikülit ana kayacın içerisinde dağınık olarak gözlenmektedir. En önemli

vermikülit yatakları Transvaal, Palabora (Afrika), West Chester, Tigerville (Kuzey Karolina), Libby, Montana (Amerika) bu gruba girmektedir. Vermikülitin ultramafik kayalardan metasomatik etkiler ile gelişen biyotit ve filogopit damarlarının düşük sıcaklıktaki hidrotermal sularla bozulmasıyla oluştuğu belirtilmiştir, b) Metamorfik ana kayalar: Özellikle gnays ve şist olmak üzere tüm metamorfik birimlerde vermikülit oluşumlarına rastlanabilir. Bu tip vermikülit oluşumunda, ana kayalar içerisinde pegmatit ve dayklar yer almasına rağmen ultramafiklerde olduğu gibi zonlanma gözlenmez, c) Karbonat ana kayalar: Magnesit, mermer ve kalsit ana kayaların dış kısımlarında oluşan vermikülitin bileşimini oktahedral tabaka ve tabaka arasını tamamen dolduran Mg oluşturur. Ana kayaların iç kısımları genelde altere olmamıştır ve tamamen filogopit içerirler. Bunların süperjin etkiler ile oluştuğu düşünülmektedir, d) Granitik ana kayalar: Çok nadiren olsa granitik kayalarda süperjin etkiler ile oluşan vermikülit görmek mümkündür. Vermikülitleşmenin tamamlandığı kristaller az olmasına karşılık çoğunlukla biyotit-vermikülit aratabakalı olarak gözlenir.

Bassett sınıflamasında ilk gruba giren Palabora vermikülit, alkalin intruzif kayalardan oluşan magmatik kompleks (piroksenit, siyenit ve ultramafik pegmatoidler) içerisinde oluşmuştur (Palabora Mining Co. Staff, 1976) ve karbonatit yatakları ile yakından ilgilidir. Kompozisyonu tamamen diyopsit olan piroksenit, hidrotermal etkiler ile filogopite dönüşmüştür. Daha sonra, süperjin sıvıların filogopit üzerindeki etkisi ile vermikülit oluşmuştur. Bu dönüşüm, filogopit içeren kayalarda gözeneklilik, geçirgenlik, eklem ve çatlakların yoğun olduğunun göstergesidir. Süperjin oluşumu düşündüren nedenlerden biri de vermikülitte en fazla 50 m derinlikte rastlanmasıdır.

Libby (Montana) vermikülit, sayısız siyenit daykı ile kesilen ojit piroksenit ana kayacından oluşmuştur (Bassett, 1959). Buna göre silika ve alkalilerce zengin hidrotermal sıvılar etkisi ile ojitlerler tremolit-aktinolit ve biyotite dönüşmüştür. Daha sonraki aşamada ise, biyotit süperjin etkiler ile vermikülitte dönüşmüştür. Süperjin etkileri destekleyen faktörler şunlardır: a) Bölgenin yükseklik ve topografyası süperjin sıvıların derinlere kadar süzülmesine uygundur. Süzülen sıvılar ojit ve ojitten dönüşen minerallerden Ca ve Mg'yi çözerek içine alır. Daha sonra Mg ve Ca biyotitin tabaka arası K'nın yerine

geçerek hidrobiyotit ve vermikülitin oluşmasını sağlar. Arazi gözlemleri, altere olmamış piroksenit ve biyotit bloklarının vermikülit oluşumları içerisinde dağınık bloklar halinde varlığını ortaya koymuştur. Altere olmamış piroksenit blokları, hidrotermal etkilerden uzak kaldıklarının göstergesidir. Bununla birlikte altere olmamış biyotit bloklarının varlığı ise hidrobiyotit ve vermikülitin biyotitten dönüştüğünü kesin olarak belirler. Biyotit ve piroksenit bloklarının birarada bulunmaması dönüşümlerin 2 aşamada olduğunu desteklemektedir.

Morel'e (1955) göre bazı veriler vermikülitleşmenin yeraltı suyunun ana kayaç içerisinde dolaşımı ile gerçekleşmesi ihtimalini çürütmektedir. Mesela; a) Altere olmamış filogopitin, oluşumunu tamamlamış vermikülit ile birarada bulunması, b) Derinlerde filogopit ile vermikülitin yeraltı suyunun dolaştığını gösterir hiçbir ip ucu olmamasına rağmen birlikte bulunmaları, c) Yüzeye yakın bölgelerde altere olmamış filogopitin vermikülit ile çevrelenmesi ve herikisinde de magnezit damarlarının bulunması (bu veri meteorik suların yüzeyden süzülmediğini göstermektedir), d) Vermikülit çoğu kez apatitçe zengin damarcıklar etrafında oluşum göstermeleri (apatitler magmatik sıvıların alterasyondan sorumlu olduğunun göstergesidir), e) Vermikülitleşmenin tamamlandığı alanların hava etkisi ile değişim göstermeyen pegmatitik diyopsitlerce çevrelenmesi. Bu bulgular nedeniyle vermikülit oluşumunda hem magmatik hem de süperjin suların etkilerinin varlığı düşünülmektedir.

Diğer taraftan, Gevers (1948) pegmatit ve alkalin daykların yakınlarındaki vermikülitlerin daha iri olduğunu vurgulayarak vermikülitin biyotitten hidrotermal alterasyon ile oluştuğunu savunmuştur.

Kısacası, ultramafik ve mafik kayalardan; a) hidrotermal etkilerle uralitleşme, b) metasomatizma ile biyotitleşme, c) süperjin etkiler ile vermikülitleşmenin olduğu söylenebilir (Toksoy, 1996).

3.3. Makroskopik Vermikülitin Ticari Tanımı

Bassett (1959) ekonomik değeri olan, biyotit ve hidrobiyotit ile birlikte bulunan vermikülitler için "vermikülit yatağı" ve "vermikülit" terimlerini kullanmıştır. Vermikülit yatağının en azından %30-50'si vermikülit olmalıdır. Yapraklandırma işlemi

2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 19971-mır 7 urkiye

sırasında, hidrobiyotit ve vermikülit bileşimindeki su buhara dönüşür. Yapısında su olmayan biyotit diğer minerallerden çıkan buharın kaçışını engeller ve yapraklanmayı hızlandırır. Hidrobiyotitin yapısındaki biyotit de aynı işlevi görür. Teorik olarak saf vermikülit, genişletme işlemi ile 20-40 kat genişlebileceği söylendiği halde pratikte ocaklardan çıkarılan vermikülitler 8 ile 12 kat arasında genişlebilmektedir. Genleşme ile birlikte yığın yoğunluklarda büyük bir azalma olur. Mesela; 640-690 kg/m³ yığın yoğunluk 56-192 kg/m³'e kadar düşebilir. Genleşen vermikülitin %90 havadır (Harben ve Kuzvart, 1996).

Uygulanan ısı ve kristal tabaka büyüklüğüne bağlı olarak yapraklanma derecesi değişir ki bu da vermikülit yataklarının kalitesinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Cevher gövdesinin büyük ve masif olması gerektiği gibi üretim ve pazarlama alanlarına da yakın olmalıdır. Ayrıca dekapaj imkanı kolay olmalıdır.

Çeşitli kompozisyonlarda oluşabilen vermikülitlerin ticari özelliği olan yataklardan birkaç tanesinin kimyasal bileşimi Çizelge 4'de verilmiştir. Fakat kimyasal kompozisyonun genleşme özelliğinin saptanmasında bir önemi yoktur.

Çizelge 4. Ticari değeri olan vermikülitlerin kimyasal analizleri (Wt%) (Harben ve Kuzvart'dan (1996) alınmıştır).

	Enoree (ABD)	Louisa, Virjinya (ABD)	Güney Afrika	Brezilya	Çin	Kovdor (Rusya)
Li ₂ O	-	0.01	0.03	-	-	-
Na ₂ O	-	1.72	0.80	0.10	1.61	0.03
K ₂ O	4.42	6.63	2.46	0.50	5.97	2.56
MgO	20.04	16.38	23.37	23.60	24.22	21.39
CaO	0.75	1.12	1.46	3.80	0.93	0.20
BaO	0.12	-	-	0.20	-	0.03
MnO	0.07	0.14	0.30	-	0.05	-
FeO	-	-	1.17	-	1.54	3.56
Al ₂ O ₃	17.36	12.85	12.08	10.20	12.68	10.01
Cr ₂ O ₃	0.50	0.23	-	-	-	0.20
Fe ₂ O ₃	8.45	8.80	5.45	5.80	4.60	1.90
SiO ₂	38.66	38.34	39.37	45.10	41.20	43.05
TiO ₂	-	1.66	1.25	0.70	1.38	1.00
H ₂ O (toplam)	8.71	10.66	11.20	10.20	5.82	15.70
TOPLAM	98.61	99.34	98.97	100.00	99.99	99.40

Vermikülit kalitesi belirlenirken çeşitli sınıflamalar yapılmaktadır. Bu sınıflamalar tüketici/üretici ülkelere göre değişmektedir. Türkiye'de kaliteyi belirleyen ve TSE tarafından da standardize edilen, tane boyuna göre yapılan sınıflama esas alınmaktadır (Çizelge 5).

Karşılaştırma için ABD'de, ham vermikülitin yığın yoğunluk ve tane boyuna göre yapılan sınıflama Çizelge 6'de ve genleşen vermikülit için yapılan sınıflama ise Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 5. Vermikülitin tane boyu dağılımına göre sınıflaması (TSE'den alınmıştır)

Kare gözlü elek üzerinde biriken miktar, ağırlıkça %							
Elek göz açıklığı							
Sınıflar	9.50 mm	4.75 mm	2.36 mm	1.18 mm	0.60 mm	0.30 mm	0.15 mm
1	30-80		80-100				
2	0-10			90-100			
3		0-10	45-90		95-100		
4			0-10		90-100	60-98	90-100
5				0-5			

Çizelge 6 Amerika'da kullanılan, saf vermicülitin tane boyu ve yoğunluğuna göre yapılan sınıflama (Harben ve Kuzvart'dan (1996) alınmıştır).

Sınıflar	Tane boyu (um)	Yoğunluk (Kg/m ³)
1	6,680-1,700	800-1,040
2	2,360-1,180	800-1,040
3	1,700-425	800-1,040
4	600-212	720-1,040
5	-425	640-800

Çizelge 7. Amerika kullanılan, genişmiş vermicülitin sınıflaması ve yoğunluğu (Harben ve Kuzvart'dan (1996) alınmıştır).

Sınıf	I	2	f	3	4	5
Elek göz açıklığı	Elek üstünde biriken miktar (%)					
9.05 mm	0-10					
4.75 mm	30-60	0-5				
2.36 mm	65-95	20-80	0-10			
1.18mm	85-100	75-99	20-60	0-5		
600 mm		90-100	65-95	15-65	0-10	
300 mm			75-98	60-98	10-50	
150 mm			90-100	90-100	55-85	
Yoğunluk (Kg/m ³)	64-112	64-128	80-128	96-160	128-176	

Üretim Methodu ve Teknolojisi: Mevcut vermicülit ocaklarında açık ocak işletmeciliği ile üretim gerçekleştirilmektedir. Ocaklara en yakın bölgede kurulan cevher zenginleştirme ünitesinde zenginleştirme işlemi yapıldıktan sonra genişleştirme işlemi uygulanır. Ocaktan çıkarılan cevher primer kırıcıdan geçirildikten sonra yaş elek yöntemi ile harmanlama yapılarak fraksiyonlarına ayrılır.

Harmanlama işleminden sonra konsantreler toplanır, kurutulur ve boyutlarına ayrılarak genişleştirme ünitesine gönderilir. Genişleştirme ünitesinde, 900-1000°C'de düşey fırınlarda 4-8 saniye bekletilerek, ani ısı etkisiyle genişleştirilir ve genişlememiş kısımlar harmanlama ile genişlenenlerden ayrılır. Elde edilen genişmiş ürün, torbalanarak pazarlanmaya hazır hale getirilir.

Satış Şekilleri : Vermicülit, "vermicülit" (genleştirilerek yapraklarına ayrılmış) veya "vermicülit konsantresi" (işlenmiş ve boyutlandırılmış) olarak pazarlanır. Torbalanan ürün "dökme tip" veya "ambalaj tipi" olmak üzere iki şekilde piyasaya sürülür.

Vermicülit farklı isimlerle de piyasaya sürülmektedir; madensel mantar, absorbite, mika paletler, exflor gibi.

ASTM (The American Society for Testing of Materials) vermicülitin test edilmesi ve spesifikasyonları için 3 grup belirlemiştir: a) C-516: gevşek dolgu yalıtım malzemesi, b) C-332: beton agregası, c) C-35: sıva agregası.

3.4. Endüstride Kullanım Alanları

Vermicülitin ham iken kullanımı oldukça az olması nedeniyle endüstride daha çok genişleştirilmiş hali tercih edilmektedir. 1950'li yıllara kadar vermicülit sadece inşaat sektöründe, ısı yalıtım özelliğiyle dolgu malzemesi ve blok olarak kullanılırken, hafif agregalar halinde alçı ve sıvalarda kullanılmıştır. 1950'lerde fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çalışılması ile vermicülitin diğer alanlarda da kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Günümüzde, en fazla vermicülit tüketimine sahip olan ABD, genişleştirilmiş vermicülit çoğunlukla inşaat ve tanım alanlarında kullanılmaktadır: Akustik

ve ısı yalıtımının önemli olduğu durumlarda gerekli olan hafif yapı malzemelerinin yapımında geliştirilmiş vermikülit portland çimento ile birlikte kullanıldığında iyi sonuç vermektedir. Bununla beraber, bu hafif yapı malzemeleri tavan ve duvar dekoratif süslemelerinde, yüzme havuzu tabanlarında da kullanılmaktadır. Ham veya geliştirilmiş vermikülit içeren alçı ve karışımlar; dökümhane ve çelik fabrikalarında hafifliği, yalıtım özellikleri, erime özelliğinin olmaması, kolay uygulanması ve ucuz maliyeti sebebi ile tercih edilen ateşe dirençli muhafaza elemanı olarak kullanılır.

Vermikülitin dolgu malzemesi olarak kullanımı daha yaygın ve çeşitlidir. Örneğin, petrol rafinerileri, çimento fabrikaları ve güç santrallerinde tavan, duvar ve taban yalıtımında kullanılır. Yapılarda, ateşe dayanıklı panel duvar ve beton duvar olarak kullanıldığı gibi ara duvar bölmeleri arasında ve dış cephelerde dolgu malzemesi olarak kışın su kaybını önlemede kullanılır.

Genleştirilmiş vermikülit, dolgu malzemesi olarak ve başka bağlayıcılar ile birlikte akkor halindeki sıcak dökümlerin taşınmasında, erimiş metalin üzerinin örtülmesinde kullanılır. Erimiş malzemeyi paketlemek ve taşımakta kullanıldığı gibi kimyasalların taşınmasında kullanılan sıcak borular ve buhar borularının yalıtımında da vermikülit kullanılmaktadır (Potter, 1991,1992).

Tarımda da önemli yeri olan vermikülit, bahçelerde, spor sahalarında, golf sahalarında, parklarda ve daha birçok alanda toprağı düzenleyici olarak kullanılır ve gübre işlevini görür. Büyük tarım sahalarında da kullanılabileceğı gibi bu alanlarda gübre kullanmak daha ekonomik olmaktadır. Kuru iklim bölgelerinde tarımda önemli bir yeri vardır (Evans, 1993; Santos, 1978).

Petrol sektöründe, sondaj çamuru yapımında kullanıldığıda bilinmektedir (Berker, 1992).

Yapı malzemelerinde izolasyon amaçlı kullanıldığı gibi, buzdolabı, otomobil ve uçaklarda da izolasyon için kullanılır. Yangın söndürücüler, filtreler, soğutucu depolar, yer muşambaları, dielektrik komilatörler, motor yağları, plastik ürünler, duvar kağıtları, dış cephe boyaı, ateşe dayanıklı film yapımında da vermikülit kullanılmaktadır (Berker, 1992).

3.5. Dünyada Vermikülit

Rezervler: Dünyada önemli vermikülit rezervleri Güney Afrika Cumhuriyeti (GAC), Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Rusya ve Avustralya'da bulunmaktadır. Bunların dışında Arjentin, Brezilya, Çin, Mısır, Hindistan, Meksika, Kanada, Bulgaristan, Şile, Finlandiya, Fransa, Japonya, Kore, Cezayir, İspanya, Sri Lanka, Tanzanya, Kazakistan, Türkiye, Uganda ve Zimbabve'de de vermikülit yatakları vardır. Vermikülit rezerv miktarı hakkında detaylı bilgi elde etmek mümkün olmamakla birlikte dünya vermikülit rezervinin 50 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Potter, 1994). ABD dünya rezervinin %50'sine yani 25 milyon tonuna sahiptir ve en büyük rezervi Libby, Montana'da bulunmaktadır. Dünyadaki en büyük vermikülit yatağı olan Palabora'ya sahip olan GAC, dünya rezervlerinin %40'mı yani 20 milyon tonunu elinde bulundurarak ikinci sırada yer almaktadır. Dünya vermikülit kaynaklarının 200 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir ve dağılımı Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Dünya vermikülit kaynakları (Erseçen'den (1992) alınmıştır).

	Rezerv (short ton)	Rezerv Bazı (short ton)
ABD	25 000 000	100 000 000
Güney Afrika Cumhuriyeti	20 000 000	80 000 000
Diğer Ülkeler	5 000 000	20 000 000
Dünya Toplamı	50 000 000	200 000 000

Üretim ve Tüketim: Dünyanın en büyük iki vermikülit üreticisi GAC ve ABD dünya ham vermikülitinin yaklaşık olarak 3/4'nü yani 560.000 ton/yıl'mı üretmektedir. Dünya vermikülit üretiminin diğer 1/4'lük kısmını ise Rusya, Brezilya, Japonya ve az miktardaki üretimleri ile diğer ülkeler gerçekleştirmektedir (Potter, 1995) (Çizelge 9).

ABD üretimde ilk sırayı aldığı gibi vermikülit tüketiminde de birincidir. Tüketimde ikinci sırayı İngiltere alır. Çizelge 10'da ABD'nin sattığı ve kullandığı vermikülit miktarları verilmiştir.

Talep: Dünya vermikülit talebi, ülkelere dağılımı Çizelge 11'de özetlenmiştir.

Çizelge9.Dünya vermikulit üretimi (Potter'den (1991, 1992, 1994, 1995) derlenmiştir).

Ulkeier	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
ABD	320000	316000	282000	315000	284860	287580	274877	275784	263084	209000	180000	190000	190000	177000	171000
Güney Afrika	190601	182641	153034	173759	184070	193657	228863	209177	224500	220311	214656	170399	211143	223478	221748
Japonya	17000	17 000	17 000	17000	17233	17233	17000	17000	15000	15000	15000	14000	14000	14000	15000
Brezilya	14307	14 059	9 877	9157	8945	14150	16825	16000	18000	23340	11031	11615	14541	16000	16000
Arjentin	3277	3 354	3 951	4451	4887	5207	952	19300	15000	-	-	-	-	-	-
Hindistan	3624	2 068	2411	1953	2716	4933	2 439	4052	3075	-	-	-	-	-	-
Kenya	-	-	-	-	1515	2544	3887	3700	2400	-	-	-	-	-	-
Avustralya	-	-	-	-	615	657	1409	1165	1200	-	-	-	-	-	-
Meksika	596	522	399	506	350	220	161	191	200	-	-	-	-	-	-
Mısır	730	280	300	325	50	90	320	236	100	-	-	-	-	-	-
Zimbabve	-	-	-	-	6	6	6	6	6	-	-	-	-	-	-
Rusya	-	-	-	-	130000	140000	150000	-	150000	95000	850002	60000	50000	40000	40000

Not: (-) veri bulunamamıştır.

Çizelge 10. Amerika'da geliştirilmiş vermikulit üretim ve tüketimi (Potter'den (1991,1992, 1994) derlenmiştir).

	Miktar (x10 ³ short ton)							
	1986	1987	1988	1989*	1990	1991	1992	1993*
Agregalar ⁷	133	131	113	90	44	29	21	20
izolasyon [^]	59	57	62	37	34	33	32	50
Tarım ⁵	58	62	71	61	57	62	77	55
Diğer	3	2	3	7	7	13	10	10
Toplam	253	252	249	195	142	136	140	135

*Tahmin edilen. ⁴Sıva, alçı ve karışım (akustik, ateşe dayanımlı, dekoratif amaçlı kullanımlar dahil).

⁷Dolgu malzemesi, blok, yüksek ısı yalıtımı ve paketleme izolasyonunda kullanımlar.

⁵Gübre ve toprak düzenleyici olarak.'Endüstriyel alandaki diğer kullanımlar (Not 1 short ton=9.0718x10³ metrik tons).

Toksoy.F.

Çizelge 11. 2000 yılında Dünya vermikülit konsantresi talep özeti (1000 short ton) (Erseçen'den (1992) alınmıştır).

Ülkeler	1983	2000 yılında On		Muhtemel 2000	Muhtemel Ort. Yıllık büyüme hızı (1983-2000) %
		görülen Aralık			
		Alt sınır	üst sınır		
ABD Toplam	282	350	550	450	2.7
Kümülatif	-	5 400	7 000	6 300	-
Diğer Ülkeler Toplam	213	250	420	320	2.4
Kümülatif	-	4 000	5 300	4 500	-
Dünya Toplam	495	600	970	770	2.6
Kümülatif	-	9 400	12 300	10 800	-

Fiyat: Vermikülit fiyatları tane boyu, kullanım alanı, madenin pazara uzaklığına bağlı olarak değişir.

Bir fikir vermek amacıyla ABD'deki 1980-1991 yılları arasındaki ortalama fiyatlar Çizelge 12'de verilmiştir.

Çizelge 12. ABD, 1980-1991 yılları konsantre vermikülit fiyatları (Erseçen (1992) ve Evans'dan (1993) derlenmiştir).

	Yıllar											
	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991 (Haziran)
Vermikülit yıllık ortalama fiyatı (FOB - \$/ton)	6973	8188	8288	9446	10000	10318	10852	10924	11151	11041	10200	134-204

3.6. Türkiye'de Vermikülit

Rezerv: Türkiye'de vermikülit yataklarının varlığı fazla bilinmemekle birlikte jeolojik çalışmalar sırasında ofiyolit kuşaklarında vermikülit oluşumlarına rastlanmıştır. Şimdiye dek, saptanan en önemli vermikülit yatakları Sivas-Yıldızeli ve Malatya bölgelerindedir. Malatya bölgesindeki zuhurlar Aras (1984) tarafından etüt edilmiştir ve farklı bölgelerdeki yeni çalışmalar tarafımızdan başlatılmıştır. Aras (1984) Malatya vermikülitlerinin genleşme oranlarının oldukça düşük (yaklaşık 2-3 kat) olduğunu ve ekonomik değere ulaşmadığını belirtmiştir ki bu kesin yargıya varmak yanlış olabilir. Çünkü 4-8 saniyedeki ani ısı ile genleşme deneylerinde, deney koşullarının yetersiz olması mineralin gerçek genleşme katsayısı vermemeş olabilir. Rezerv hesapları bu zuhurlarda 6-7 milyon

ton muhtemel rezervin olduğunu göstermektedir. Sivas-Yıldızeli'ndeki vermikülit oluşumunun Türkiye'deki bilinen en büyük ve işletilen tek vermikülit yatağı olduğu ifade edilmektedir. Şimdiye dek Türkiye'de rastlanan vermikülit oluşumlarının hepsi alkali damar kayalar veya intrüzifleri ile kesilen ultramafik ve mafik kütleler içersindedir. Daha evvelde belirtildiği gibi, tüm dünyada ki ekonomik vermikülit oluşumlarının hemen hepsi bu tür ana kayalar içersindedir.

Orta Anadolu'daki ofiyolit kuşaklarında, granitik kayalar ve felsik dayklar ile kesilen ultramafik ve mafik kayaların içersinde gözlenen vermikülit örneklerinde, tarafımızca yapılan çalışmalarda üç faktörün ortamı etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. Buna göre. a) hidrotermal etki ile piroksenlerde uralitleşme, b) mafik kayaların felsik dayklarla kesilmesiyle ortama metasomatik sıvıların

girmesi ve biyotitlerin oluşması, c) ortamın yoğun süperjin solüsyonların etkisinde kalması ile biyotitlerin vermikülitte dönüşmesi ele alınmaktadır (Toksoy, 1996).

Üretim ve Tüketim: Türkiye'de vermikülit üretimi söz konusu değildir. Vermikülit üretimi olmadığı gibi tüketimide yok denecek kadar azdır. Tüketilen miktarın tümü ithal edilmektedir ve 1980-1993 yılları arasındaki ithalat miktarları Çizelge 13'te verilmiştir. Çizelgedende görüleceği gibi ithal edilen miktarlar birkaç ton ile birkaç yüz kg arasında değişmektedir. Kısacası vermikülit Türkiye'de gerek üretim gerekse tüketim açısından fazla önem kazanmamıştır.

Çizelge 13. Türkiye'nin vermikülit ithalatı (HDTM verileri).

Yıllar	Miktar (ton)	Fiyat (\$)
1980	-	-
1981	0.03	27
1982	-	-
1983	-	-
1984	11.0	11569
1985	-	-
1986	2.050	2 295
1987	3.0	6 483
1988	0.005	6
1989	-	-
1990	-	-
1991	-	-
1992	-	-
1993	3.4	?

4. SAĞLIĞA ETKİLERİ

Davis'in (1993) yaptığı çalışmalar vermikülitin sağlığa olumsuz bir etkisi olmadığını ortaya koymuştur. Ancak, zaman zaman vermikülit ile birlikte bulunabilen tremolit-aktinolit asbestiforma sahip ise bunlar sağlığa zararlı olabilmektedir.

Vermikülit ile aynı amaçla kullanılabilen fakat asbestiform gibi kanserojen yan etkileri olan mineraller yerine, sağlığa olumsuz hiçbir etkisi olmayan vermikülit kullanmak daha doğru olacaktır.

loksoy.F.

Bununla beraber, endüstride perlit ile aynı işi gören vermikülit sağlık yönünden perlitten daha avantajlıdır. Çünkü perlitin toz oranı vermikülitte göre çok daha fazladır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Oluşumları ve fizikokimyasal özelliklerine göre dört ana grupta incelenen vermikülitlerin makroskopik olanları hem oluşumları hem de endüstrideki kullanımları açısından önemlidirler.

Bünyesinde su içeren ve ferromagnezyum bileşiminde olan makroskopik vermikülitler şişme özellikleri ve büyük mika tipi kristalleri olması nedeniyle önem taşımaktadırlar. Kristallerinin büyük olması kimyasının, fiziksel yapısının, kristal yapısının ve tabaka arası katyonlarının belirlenmesinde büyük kolaylık sağlamaktadır ki bu da ekonomik değerlerinin olup olmadığını araştırmada önemli bir faktördür. Tabaka arası katyonu olarak çoğunlukla Mg görülür, bu da mineralin şişme özelliğini artırması açısından önemlidir. Çünkü c-ekseni yönündeki pik boyları iki-tabaka hidrat vermikülitlerinkine eşittir ve etilen glykol, gliyserol ve sudan etkilenmez.

Vermikülitler ikincil olarak, ortamda daha önce bulunan ferromagnezyum minerallerin (çoğunlukla biyotit, filogopit) dönüşümleri ile oluştuğundan, kimyasal ve fiziksel özellikleri başlangıç minerallerinkini taşır. Bu yüzden ki vermikülitlerin orijin ve oluşumları problem teşkil etmektedir. Bu amaçla deneyler yapılmış ve vermikülit oluşumu için alkali içeriği düşük çözeltilerin gerekliliği ortaya konmuştur. Hidrotermal koşullarda yapılan deneyler ise, vermikülitin 300°C sıcaklık ve 700 atm basınçta duraylı olmadığını yani bu koşullarda oluşamayacağını göstermiştir.

Deneylerin süperjin oluşumu öngörmesi ve hidrotermal oluşumu çürütmesine karşın, arazi gözlemlerinin bazıları süperjin etki ile açıklanamamaktadır. Tam tersine süperjin oluşum ile açıklanamayan fakat hidrotermal oluşum ile açıklanamayan durumlarda vardır. Bundan şu sonuç çıkarılabilir; süperjin ve hidrotermal sıvılar tek başlarına değil, ana kayacı birlikte farklı zamanlarda etkilemiş olabilirler. Bunun yanı sıra, bu heriki etkenlede açıklanamayan fakat metasomatizma ile açıklanamayan oluşumlar olabilmektedir. Kısacası,

vermikülit oluşumunda tüm etkenler gözönünde bulundurulacak, elde edilen veriler değerlendirilmelidir. Türkiye'deki vermikülit örneklerinde tarafımızdan yapılan incelemelerde kısaca şu etkilerin varlığı düşünülmektedir: a) Hidrotermal etkiler ile ultramafik ve mafik kayalarındaki diyopsidik piroksenlerde uralitleşme olması, b) Ana kayaların alkali intrüzyonlarca kesilmesi ile alkali içeriği yüksek metasomatik sıvıların ortama girerek biyotitleşmeye neden olmaları, c) Süperjim etki ile biyotitin vermikülitte dönüşümü. Bu konuda çalışmalar devam etmekte olup henüz bitmemiştir

Dünyaki endüstriyel kullanımı oldukça yaygın olan vermikülit, 1989'dan sonra önemini yitirmeye başlamıştır 1992'de vermikülit pazarında meydana gelen olaylar olumsuzluklara neden olduysada Amerika'nın en önemli vermikülit üreticisi olan W.R. Grace and Co. adlı firmanın yine aynı yıl 3 ayrı genişletme tesisini kapatması ve pazardan kısmen çekilmesi, vermikülitte olan ilginin bir miktarda olsa canlanmasını sağlamıştır (Hindman, 1993). Vermikülitin son yıllardaki tüketiminin azalmasını etkileyen faktörlerden birisi, ikame maddelerinin vermikülit yerine kullanılmaya başlanmasıdır. Ancak gelişen teknoloji ile küçük taneli vermikülitlerinde kullanıma kazandırılmasıyla, vermikülit 1970'lerdeki önemini yeniden kazanabilir.

Türkiye'de bilinen yataklardan üretime geçilemediği gibi, geliştirme çalışmaları da yürütülmemiştir. Bilinen yatakların dışında bilinmeyen ve jeolojik çalışmalar sırasında rastlanan yataklarda vardır. Türkiye'nin bu kapsamda yapması gereken jenez yönelik çalışmaları arttırarak oluşumunu ve rezerv-tenör-kalite gibi parametreleri kesin olarak ortaya koymaktır Ayrıca, pilot üniteler kurularak mevcut cevherlerin sınıflandırması yapılabilir ve elde edilen sonuçlar ekonomik sınırlar içinde kalırsa yerinde kurulacak tesisler ile ülke ekonomisine yarar sağlanabilir. Perlit ile aynı işlevi görmesine rağmen vermikülit, Türkiye'de kullanılmaya teşvik edilebilir. Çünkü; vermikülitin ısısal özellikleri perlite göre daha iyidir ve toz oranı daha azdır. Vermikülitin toz miktarının perlite göre daha az olması ve kanserojen hiçbir yan etkisi olmaması nedeniyle sağlık koşulları açısından vermikülit önemlidir.

Çok geniş ve ekonomik değeri olan Sivas-Yıldızeli vermikülit rezervinin bir süre özel sektör tarafından işletildiği bilinen Türkiye'de, vermikülit yataklarının ekonomik açıdan önemli olabileceği gibi jeolojik

açıdan da pek çok soruya ışık getirebileceği unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

- Aras, A. 1984. Malatya-Darinde-Kuluncak-Darın vermikülit zuhuru jeoloji raporu, MTA Rap. No. 1725.
- Barshad, I 1948. Vermiculite and its relation to bioite as revealed by base exchange reactions. X-ray analyses, diffethermal curves, and water content. American Mineralogist, 33, 655-678
- Barshad, I 1950. The effects of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. American Mineralogist, 35, 225-238.
- Bassett, W.A. 1959. The origin of vermiculite deposit at Libby, Montana. American Mineralogist, 44, 282-299.
- Bassett, W.A. 1963. The geology of vermiculite occurrence. Clays and Clays Minerals, 10, 61-69.
- Berker, E. 1992. DPT VI. Beş Yıllık Kakinma Planı ÖİK Raporu, Yapı-Endüstri Hammaddeleri, 141-157.
- Black, P.M. 1975. Mineralogy of New Caledonian metamorphic rocks, IV sheet silicates from Onegoa district. Contribution to Min. Petr., 49, 269-284.
- Brown, G. 1953. The dioctahedral analogue of vermiculite. Clay Min. Bull, 6, 195-210.
- Calle, C. de la, Dubernat, J., Suquet, H., Pezerat, H., Gaultier, J.P. and Mamy, J. 1976. Crystal structure of two layer Mg-vermiculites and Na, Ca-vermiculites; Bailey, S.W. (ed.) Proc. Int'l Clay Conf., Mexico, 1975, Applied Publishing Ltd., Illinois, 201-209.
- Calle, C. de la, Suquet, H. 1988. Vermiculite In: Bailey, S.W. (ed.), Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 19, 455-496
- Davis, J.M.G. 1993. In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents; Guthrie, G.D., and Mossman, B.T. (eds.) Healty Effects of Mineral Dusts, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 28,480 p.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. 1980. An Introduction to Rock Forming Minerals. 12th Ed. Longman, London, 528 p.
- Ereşen, S. 1992. Dünya'da ve Türkiye'de Vermiculite : MTA Genel Müdürlüğü Yayinlari, 19 p.

- Evans, A.M., 1993. Ore Geology and Industrial Minerals : An Introduction. 3rd Ed. Blackwell Scientific Publications, London, Edinburg, Boston, 390 p.
- Gevers, T.W. 1948. Vermiculite at Loolekop, Palabora, North East Transvaal. Trans. Geol. Soc. S. Africa, 133-173.
- Grüner, J.W. 1934. Structures of vermiculites and their collapse by dehydration. American Mineralogist, 19, 557-575.
- Grüner, J.W. 1939. Ammonium mica synthesised from vermiculite. American Mineralogist, 24, 428-435.
- Hadley, J B 1949. Preliminary report on corundum deposits in Buck Creek peridotite, Clay Country, "North Carolina. U.S. Geol. Surv. Bull., 948-E, 103-128
- Harben, P. W., Kuzvart, M. 1996. Industrial Minerals, Global Geology. Ind. Mins. Inf. Ltd. Metal Bulletin, Pic, 462 p., London.
- Hattaway, J.C. 1955. Studies of some vermiculite type clay minerals. Clays and Clays Minerals, 74-86.
- Hazine ve Dış Ticaret Müsteşarlığı İstatistikleri, 1993.
- Hendnck, S.B., Jefferson, M.E. 1938. Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays. American Mineralogist, 23, 863-875.
- Hindman, J.R. 1993. Vermiculite. A Rewiev of 1992 Activities, Mining Engineering, 725 p.
- Jackson, M.L., Hzeung, Y., Corey, R.B., Evans, E.J., Vanden Heuvel, R.C. 1952. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments: II. Chemical weathering of layer silicates. Proc. Soil. Amer.. 16, 3-6.
- Komarneni, S., Roy, R. 1981. Hydrothermal transformations in candidate overpack materials and their effects on Cesium and strontium sorption. Nucl. Technol., 54, 118-122.
- Köster, H.M. J 977. Die Berechnung kristalchemischer Strukturformeln von 2:1 Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenumtauschkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten. Clay Minerals, 12, 45-54.
- Kulp, J.L., Brobst, D.A. 1954. Notes on the dunite and the geochemistry of vermiculite at the Day Book dunite deposit, Yancey Country, North Carolina. Economic Geology, 49, 211-220.
- Toksoy, F.*
- \MacEvan, D.M.C. 1948. The identificatin and estimation of montmorillonite group of minerals, with special reference to soil clays. Jour. Soc. Chem. Indus., 65, 298-304
- McDowell, S.D., Elders, W.A. 1980. Authigenic layer silicate minerals in Borehole Elmore I, Salton Sea geothermal field, California, U.S.A. Contrib. Mineral. Petr., 74, 293-310.
- Morel, S.W. 1955. Biotite in the basement complex of Southern Nyasaland. Geological Magazine, 92 (3), 241-255.
- Norrish, K. 1973. Factors in the weathering of mica to vermiculite. In: Proc. Int'l Clay Conf, Madrid, 1972, J.M. Serratos (ed.). Division de Ciencias, CSIC, Madrid, 417-432.
- Palabora Mining Company Limited Mine Geological and Mineralogical Staff, 1976. The geology and the economic deposits of copper, iron and vermiculite in the Palabora Igneous Complex : a brief review. Economic Geology., 71, 177-192.
- Potter, M.J. 1991. Vermiculite. Ceramic Bulletin, 70(5), 887-888.
- Potter, M.J. 1992. Vermiculite. Ceramic Bulletin, 71(5), 820.
- Potter, M.J. 1994. American Ceramic Society Bulletin, 73(6), 137-138.
- Potter, M.J. 1995. Vermiculite. US Bur. Mines Annual Review, 1994, 5.
- Roy, R., Romo, L.A. 1957. Weathering studies: I New data on vermiculite. Jour. Geol., 65, 603-610.
- Santos, P.S., 1978. Recent Developments in Applied Clay Mineralogy. In Mortland, M.M., and Farmer, V.C. (eds.). Developments in Sedimentology, International Clay Conference, 1978, Elsevier/North-Holland Inc., 427-436.
- Singer, A., Stoffer, P. 1981. Hydrothermal Vermiculite from the Atlantis II Deep, Red Sea. Clays and Clay Minerals, 29(6), 454-458.
- Todor, D.N. 1972. Thermal Analysis of Minerals, Abacus Press, 256 p.
- Toksoy, F. 1996. Mineralogy, Geological Occurrence and Usage of Vermiculites: Ms. Sei. Seminar in Geological Engineering, Middle East Technical University, Ankara, 50 p. (yayımlanmamış).
- TSE, Türk Standartları, Vermikülit Gevşek Dolgu Malzemesi Olarak Isı Yalıtında Kullanımı, 11 p.
- Velde, B. 1978. High temperature metamorphism vermiculites. Contr. to Mineral. Petr., 66, 319-323.
- Velde, B. 1985. Clay Minerals (Physico-Chemical Explanation of their Occurences). Developments

2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997 İzmir Türkiye

in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam, Oxford,
New York, Tokyo, 427 p.