

KOLEMANİT MİNERALİNİN KARBONDİOKSİTLİ SULARDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ VE JEOLJİK OLUŞUMU HAKKINDAKİ ARAŞTIRMALAR

Hüseyin GÜLENSOY ve Mehmet Muhtar KOCAKERİM

İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul

ÖZET. — Bu çalışmada, kolemanit mineralinin gerek orijinal ve gerekse bir seri sıcaklıkta kalsine edilmiş bulunan örneklerinin CO₂ li sulardaki çözünürlükleri incelenmiştir.

Çözünürlük çalışmalarında değişken olarak zaman, sıcaklık ve pH alınmıştır.

CO₂ li sulardaki çözünürlüklere karşılaştırma olarak, distile sudaki çözünürlükler de paralel olarak incelenmiştir.

Hidrate bor minerallerinin genel olarak $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CaCO}_3 + 2y\text{H}_3\text{BO}_3 + [(z-3y)+n] \text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilebilen çözünürlüklerine sıcaklık ve pH ın doğru orantılı olarak tesir ettiği saptanmıştır, $z \rightarrow 0$ a karşılık olan kalsine mineraller için, kristal yapıdaki B₂O₃ çözünmesinin, orijinal minerale nazaran daha yüksek bir değer gösterdiği de ortaya konmuştur. Ayrıca bir CaCO₃ (kalsit) mineralinin değişik toplanımlarındaki borik asit çözeltilerindeki çözünürlükleri de incelenmiş ve yukarıdaki reaksiyonun ne derecede iki yönlü olabileceği saptanmaya çalışılmıştır. Çalışmalar sonunda, hidrate bor minerallerinin hidrotermal oluşumlarına ait var olan bir teori, deneysel olarak bir kere daha sağlanmıştır. Buna paralel olarak, bilhassa kolemanit ocaklarında rastlanan psödomorf kalsit oluşumlarının oluş sebepleri de açıklanabilmektedir.

Ayrıca, bor cevherlerinden borik asit ve boraks üretilmelerine esas teşkil eden reaksiyonların kimyasal yürüyüşlerine ışık tutacak sonuçlar da ortaya konmuş bulunmaktadır.

I. GİRİŞ VE TARİHÇE

Yerkabuğunun yüzde itibariyle çok küçük bir kısmını teşkil etmesine rağmen, bor minerallerinin çeşitleri çok fazladır. Bugüne kadar saptanmış bulunan bor minerallerinin sayısı 50 yi geçmektedir. Ancak, büyük rezervler halinde olanları sayılı olup, bunlardan bir tanesi de kolemanittir.

Sözü edilen 50 den fazla mineralden, uleksit, kolemanit, pandermit, tinkal gibi çok bilinenler dışındakilerin hemen hepsi, adı geçen minerallerin yataklarında yerel oluşumlar halinde ve karışık mineraller olarak bulunmaktadır.

Bor minerallerine, özellikle kolemanite, yeryüzünün sınırlı bölgelerinde rastlanır. Bu bölgelerden biri de Batı Anadolu'dur. Türkiye'deki kolemanit oluşumlarını başlıca dört bölgede toplamak mümkündür:

1. Bursa ili Mustafakemalpaşa ilçesi Kestelek mevkiinde,
2. Balıkesir ili Bigadiç ilçesi civarında,
3. Kütahya ili Emet ilçesi civarında,
4. Eskişehir ili Seyitgazi ilçesi Kırka mevkiinde.

Bahsedilen bu kolemanit cevherleri üzerinde kimyasal, jeolojik ve köken olarak değişik ve ilginç çalışmalar yapılmıştır (1-6, 14, 19-22, 25).

Diğer önemli bazı bor mineralleriyle birlikte kolemanitin de çeşitli asitlerdeki çözünürlükleri ile bu çözünmelerin mekanizması ve çözünme reaksiyonlarına ait fiziko-kimyasal etütler etraflı bir şekilde ortaya konmuştur (9-13, 15, 24, 26, 31-36).

Asitlerdeki çözünürlüğün yanı sıra, kolemanitin sudaki çözünürlüğü de incelenmiştir (1, 16, 28).

Bor minerallerinin bazik ortamlardaki çözünürlükleri de bazı araştırmalara konu teşkil etmiştir (5, 6, 18, 27).

CO₂ kapsayan çözeltilerdeki kolemanit çözünürlüğü hakkında yapılan araştırmalar sınırlıdır. Bunlardan birinde, kolemanit cevherindeki B₂O₃ yerine CO₂ sokularak H₃BO₃ üretilmesi hedef tutulmaktadır (4). Kolemanit yerine uleksit kullanılarak, adı geçen bu mineralin karbon-dioksitli sulardaki çözünürlüğü etraflı bir şekilde incelenmiştir (7).

Diğer bir araştırmada ise, kolemanit deniz suyu içinde CO₂ ile reaksiyona sokularak boraksa dönüştürülmeye çalışılmaktadır (16). Araştırmacı bu tip bir çalışmada, 5°C de verimin % 75 civarında olduğunu belirtmektedir.

Çeşitli bor minerallerinin ve bu arada kolemanitin EDTA çözeltilerindeki çözünürlükleriyle ilgili bir başka ilginç çalışma da vardır (8).

Mustafakemalpaşa ilçesinin 27 km kadar doğusunda bulunan Kestelek mevkiindeki kolemanit cevheri yataklarında rastlanan ve yerel tabirle «kefekeleşmiş» adı verilen numunelerin analizlerinde, bunların tamamen CaCO₃ bileşiminde olduğu saptanmıştır. Bu numuneler, dış görünüş itibariyle iri monoklinal kristallerden ibarettir. Halbuki, bilinen kalsit (CaCO₃) minerallerinin kristal sistemleri heksagonal ve rombusaldır (kalsit ve aragonit gibi). Sonuç olarak, ocaklardaki bu oluşumların psödomorf yapıda birer kalsit numuneleri olduğu böylece anlaşılmış bulunmaktadır.

İlk görünüşte, uzun jeolojik zamanlar boyunca kolemanit kristallerinin doğal CO₂ li sularla teması sonunda, monoklinal dış görünüşü aynı kalarak, bileşiminin 2CaO.3B₂O₃.5H₂O dan CaCO₃ a dönüştüğünü söylemek mümkündür. Ancak, böyle bir görüşün kuvvet kazanabilmesi için, kolemanitin CO₂ li sulardaki çözünürlüğünün ayrıntılı bir şekilde bilinmesine gerek vardır.

Kolemanit için bu çözünmeyi



şeklinde göstermek mümkündür. Görüldüğü gibi reaksiyon iki yönlüdür.

Reaksiyonun iki yönlülük derecesini anlayabilmek, bu sayede psödomorf kalsit numunelerinin oluşumlarını açıklayabilmek ve bu arada bor minerallerinin jeolojik oluşlarına ışık tutabilmek için bu çalışmalara girişilmiştir. Bu maksatla, orijinal ve bir seri sıcaklıkta kalsine edilmiş olan kolemanit numuneleri, değişik zaman ve sıcaklık şartlarında CO₂ li sularda çözüldürülmeye çalışılmıştır.

Çalışmalara esas teşkil eden kolemanit numunesi İ.Ü. Kimya Fakültesi Sinaî Kimya Kürsüsü koleksiyonundan, karşılaştırmalı çalışmalarda kullanılan mermer (kalsit) ise A.Ü. Fen Fakültesi Jeoloji Bölümü koleksiyonundan temin edilmiştir.

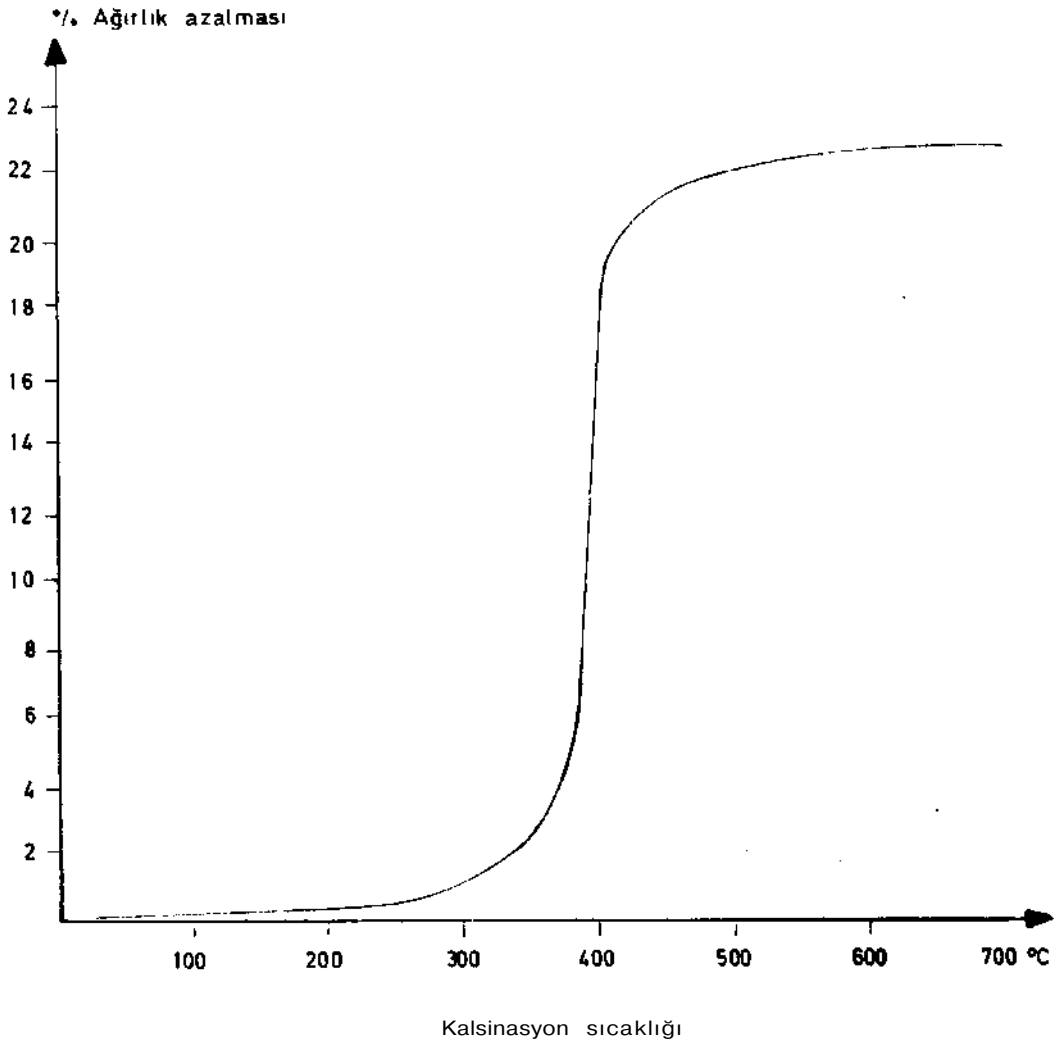
Çalışmalarda kullanılan çok temiz kolemanit minerali numuneleri ile mermer, araştırmalara girişmeden önce bir kere daha analiz edilmiş; kolemanitin % 27.29 CaO, % 50.80 B₂O₃, % 21.79 H₂O, mermerin ise % 55.92 CaO, % 43.94 CO₂ bileşiminde bulunduğu saptanmıştır. Bu bileşimdeki kolemanitte B₂O₃/CaO oranı ağırlıkça 1.86 dir.

II. KALSINASYON ÇALIŞMALARI

METOT VE CİHAZLAR

Kalsinasyon çalışmaları «statik metot» ile yapılmıştır. Bunun için de numuneler, tespit edilen belirli sıcaklıklarda tamamen sabit bir ağırlığa gelinceye kadar ısıtılmışlardır. Bu tip çalışmalar için bir mufla fırını amaca yeterli gelmektedir.

Bu çalışmalardaki asıl amaç, çalışmalar için kalsine materyeller temin etmek ve termik dekompozisyon ile çözünürlükler arasındaki bağıntıyı ortaya çıkarabilmektir. Yoksa adı geçen mineralin termolizi birçok çalışmalarda etraflica incelenmiş bulunmaktadır (1, 30).



Şek. 1 - Kolemanitin kalsinasyon eğrisi.

Kalsinasyon sıcaklıkları 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700°C olarak seçilmiş ve yeterli görülmüştür.

Şekil 1 de kolemanitin sıcaklığa bağlı olan su kaybı (dolayısıyla ağırlık azalması) bir grafik halinde verilmiştir.

Kalsinasyonun ilerlemesi sonunda bünyeden atılan su dolayısıyla geri kalan kütlelerin bileşimi değişmektedir. Elde edilen kalsinasyon ürünlerinin CO₂ li sulardaki çözünürlüklerinin ne yönde gelişme gösterdiklerinin karşılaştırmalı tartışmasını yapabilmek için, bir seri sıcaklıkta kalsine edilmiş olan ürünlerin sahip oldukları bileşim bir tablo halinde gösterilmiştir (Tablo I).

Tablo I - Kolemanitin kalsinasyon ürünlerinin % bileşimleri

° C Sıcaklık	% CaO	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
Orijinal	27.28	50.81	21.91
50	27.28	50.81	21.91
100	27.29	50.84	21.86
150	27.30	50.85	21.84
200	27.32	50.90	21.74
250	27.40	51.03	21.48
300	27.61	51.42	20.73
350	27.95	52.06	19.51
400	33.39	62.19	3.61
450	34.79	64.81	0.31
500	34.84	64.89	0.21
550	34.93	65.07	—
600	34.93	65.07	—
650	34.93	65.07	—
700	34.93	65.07	—

III. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI

METOT VE CİHAZLAR

1. Distile sulardaki çözünürlük: Orijinal ve kalsine numunelerin, ICO meşlik elekten geçecek şekilde öğütüldükten sonra, 1.0000 gramının, pH ı belli ve sabit (pH=5.5) olan 100 ml distile sudaki çözünürlükleri tespit edilmiştir. Belirli bir karıştırma hızı ile adi sıcaklıkta ve belli bir süre için yapılan çözme denemelerinden sonra, çözünmeyen kısmın süzülerek tartılmasıyla 1.0000 gram numunenin çözünen % miktarları saptanmıştır. İstenildiğinde bu değerler «mgr» numune/100 ml H₂O» şeklinde de ifade edilebilir.

2. CO₂ li sulardaki çözünürlük: Bu çalışmalar da aynen yukarıdaki gibi, fakat CO₂ ile doymuş bir ortamda yapılmıştır. Bu şekildeki çalışmalar, adi sıcaklıkta ve 50°C deki çözeltilerde, bir, iki ve üç saatlik süreler için yapılmıştır.

3. Aynı çözünürlük çalışmaları, pH=12 olan 100 ml NaOH çözeltilinde, CO₂ li ve CO₂ siz ortamlarda, hem adi sıcaklıkta ve hem de 50°C de tekrarlanmıştır.

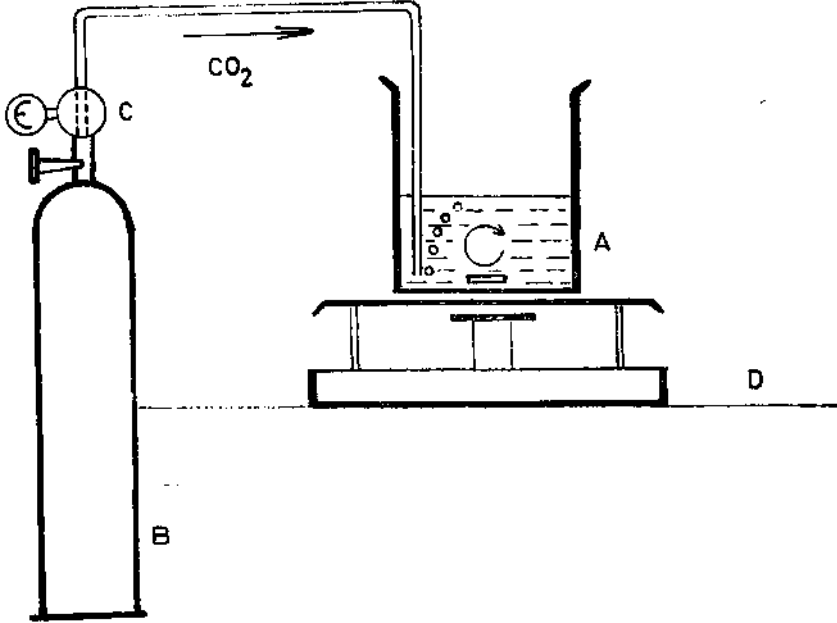
4. Çözünmenin iki yönlülüğünü tespit için, 1.0000 gramlık mermer numunesi % 1, % 2, % 3, % 4 ve doymuş H₃BO₃ çözeltilerinin 100 ml sinde çözülmeye çalışılmış ve bu denemelerde değişken (parametre) olarak zaman ve sıcaklık alınmıştır.

5. 1, 2 ve 4 şıklarında yapılan çalışmalarda ele geçen çözeltilerin pH lan tespit edilmiştir.

6. CO₂ li sularda yürütülen çözme çalışmalarında ele geçen çözeltilerdeki CaO ve B₂O₃ miktarları tayin edilmiştir. Benzer şekilde 4 şıkında yapılan denemelerden ele geçen çözeltilerdeki CaO miktarı da saptanmıştır.

- a. CaO tayini: Numune çözeltisi NH_3 ile kalevilendirilmiş ve tayin, di sodyum EDTA ile kompleksometrik olarak yapılmıştır.
- b. B_2O_3 tayini: Mannitol kullanılarak ayarlı bir NaOH çözeltisiyle titre edilerek yapılmıştır.

CO_2 li sulardaki ve keza bazik çözeltilerdeki çözünürlük çalışmaları, Şekil 2 de görülen bir aygıtla yürütülmüştür.



Şek. 2 - Çalışmalarda kullanılan aygıt.

A- Reaksiyon kabı; B- Karbondioksit bombası; C- Gaz regülatörü; D- Mançetik karıştırıcı.

SONUÇLAR

I. Distile sulardaki çözünürlük

Bu çalışmalar sadece adi sıcaklıkta ve bir saatlik sürede yapılmıştır. Yükselen kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kalsine kolemanit numunelerinin 1.0000 gramının 100 ml distile sudaki (pH=5.5) çözünürlüklerinin % değeri ile ele geçen çözeltilerin pH değerleri Tablo 2 deki gibidir.

Tablo 2 - Distile suda kolemanitin çözünmesi

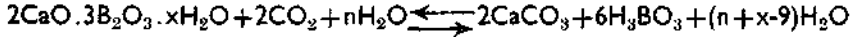
°C	pH	Çözünen numune miktarı (%)
Orijinal	9.08	5.50
50	9.14	6.78
100	9.14	6.80
150	9.14	6.88
200	9.14	7.14
250	9.08	7.38
300	9.08	8.80
350	9.08	15.68
400	9.08	26.54
450	9.14	38.00
500	9.14	39.00
550	9.14	39.00
600	9.14	39.00
650	9.14	39.00

2. CO₂ li sulardaki çözünürlük

A. *Adi sıcaklıkta yürütülen çalışmalar.* — Orijinal ve kalsine kolemanit numunelerinin adi sıcaklıkta CO₂ li sulardaki çözünürlüğüne ait neticeler, Tablo 3 te verilmiştir. Bu tablodaki değerler, bir saatlik süreyle yapılan çözünürlük denemelerine aittir.

Tablonun incelenmesinden, numunelerin bir bütün olarak çözümlerinin kalsinasyon sıcaklığı ile orantılı olduğu görülmektedir. Ancak, kalsine kolemanit numunelerinin çözünürlüklerinin daha ziyade mineral bünyesindeki B₂O₃ lehine olduğu, tablodaki 6 ve 9 uncu kolonların incelenmesinden kolaylıkla anlaşılabilir. Yine, tablodaki 10 uncu kolon, bu hususu bir kere daha net bir şekilde ortaya koymaktadır. Nitekim, orijinal numunede 1.86 olan B₂O₃/CaO oranı, 450°C den itibaren kalsine edilmiş numunelerde 15.50-17.50 değerine erişmektedir. Bütün bunlar, kalsinasyonun ilerlemesiyle numunedeki B₂O₃ ün çözeltiliye geçtiğini, CaO in ise, CO₂ ile CaCO₃ şeklinde bağlanarak katı fazda kaldığını kanıtlamaktadır.

Aynı çalışmalar, çözünme süresi iki ve üç saat olacak şekilde tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar hemen hemen aynı gibidir. Çünkü belirli ve değişmeyen bir hacimde çalışılması sonunda, çözeltilide belli bir doygunluğa ve



denkleminde göre de bir dengeye erişilmektedir.

Diğer taraftan, Tablo 3 ile Tablo 2 nin karşılaştırılmasından genel olarak CO₂ li sulardaki çözünürlüğün daha yüksek olduğu, fakat aradaki farkın kalsinasyon sıcaklığı ile doğru orantılı olmadığı ortaya çıkmaktadır.

Tablo 3 - Kolemanitin adi sıcaklıkta bir saat süreyle çözünmesi

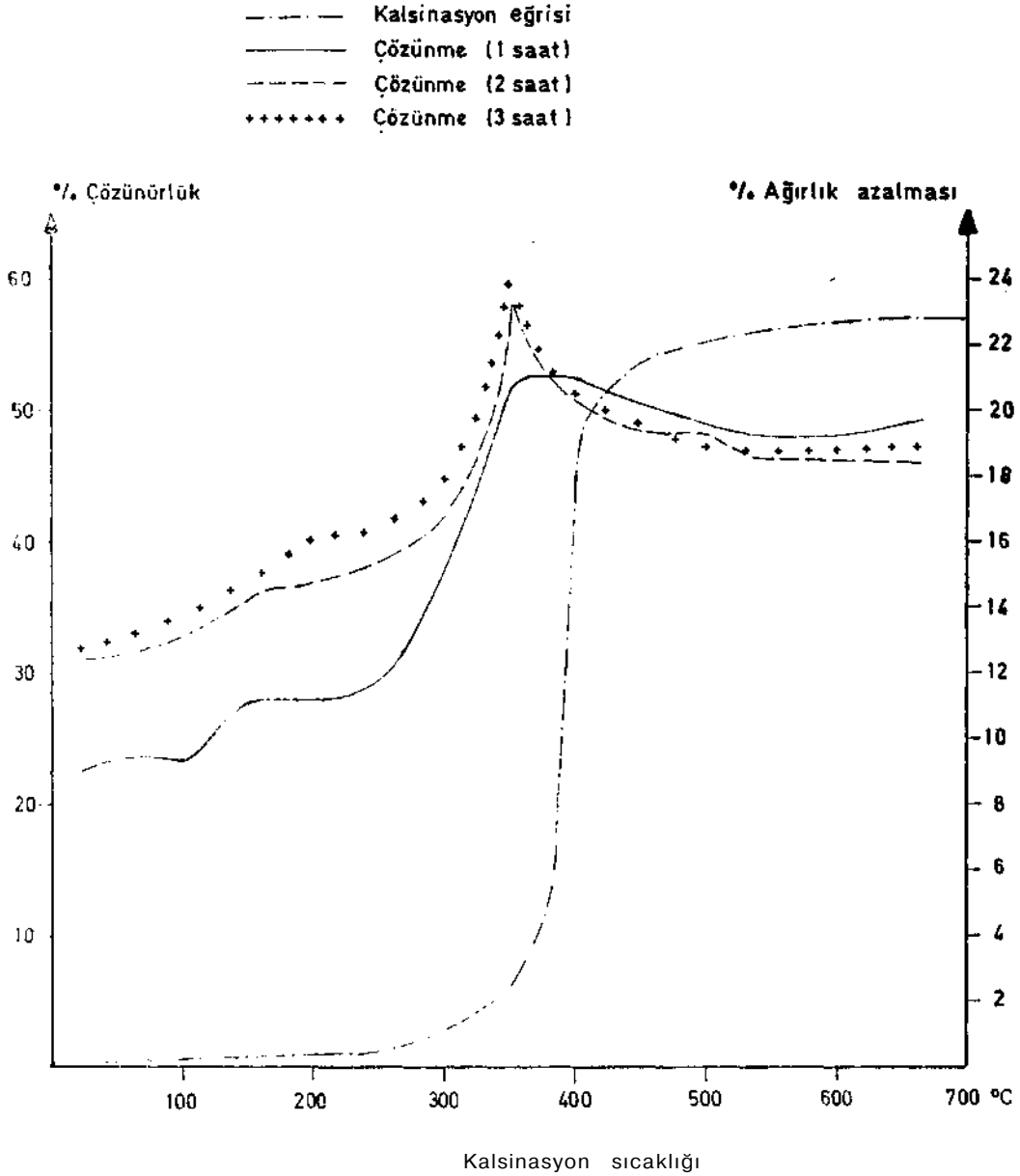
°C	Çalışma sonundaki pH	Çözünen numune miktarı (%) [*]	Numunedeki CaO miktarı (mg)	Çözeltiliye geçen CaO miktarı (mg)	Numunedeki CaO in çözünmesi (mg)	Numunedeki B ₂ O ₃ miktarı (mg)	Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ miktarı (mg)	Numunedeki B ₂ O ₃ ün çözünmesi (%)	Çözeltilide B ₂ O ₃ /CaO oranı ^{**}
Orijinal	6.5	22.50	272.78	84.12	30.84	508.12	121.87	23.98	1.45
50	6.4	23.50	272.78	79.63	29.19	508.13	97.49	19.00	1.22
100	6.3	23.06	272.90	44.86	16.44	508.35	94.01	18.49	2.09
150	6.3	27.78	272.96	49.35	18.08	508.47	107.94	21.23	2.19
200	6.3	27.42	273.24	72.90	26.68	508.98	100.98	19.84	1.38
250	6.3	29.23	273.95	75.15	27.43	510.31	135.80	26.61	1.81
300	6.4	38.31	276.06	56.08	20.31	514.18	208.92	40.63	3.72
350	6.1	51.82	279.48	45.98	16.45	520.61	355.16	68.22	7.72
400	6.3	52.02	333.88	61.69	18.47	621.93	564.08	90.70	9.14
450	6.2	49.79	347.93	38.69	11.12	648.11	602.38	92.94	15.57
500	6.1	48.32	348.37	34.99	10.04	648.94	612.83	94.43	17.51
550	6.2	47.47	349.31	34.99	10.02	650.68	612.83	94.18	17.51
600	6.2	47.89	349.31	35.89	10.27	650.68	612.83	94.18	17.07
650	6.2	48.74	349.31	67.29	19.26	650.68	584.97	89.90	8.69

Kullanılan distile suyun PH ı 5.5 tir.

* Çözünürlüğü gösteren rakam, çalışma şartlarındaki 1 gram numunenin çözünen kısmının yüzdesidir.

** Numunelerdeki B₂O₃/CaO oranı 1.86 dir.

Şekil 3 te, numunelerin CO₂ li sularda zamana bağlı olan çözünürlük değerlerinin, kolemanitin kalsinasyonu (dekompozisyonu) ile ilgisi ortaya konmuştur. Bu eğrilerden, kolemanitin tam bir bozulmaya uğradığı sıcaklık aralığında çözünürlüğün en yükseğe eriştiğini görebilmek mümkündür.



Şek. 3 - Kolemanitin adi sıcaklıktaki çözünürlüğü ve kalsinasyon eğrisi.

B. 50°C deki çalışmalar. — Orijinal ve kalsine kolemanit numunelerinin 50°C deki CO₂ li sulardaki çözünürlüğüne ait sonuçlar, Tablo 4 te verilmiştir. Tablodaki değerler bir saat süreyle yapılan çözüme denemelerine aittir.

Tablo 3 ile Tablo 4 ün karşılaştırılmasından, 450 C ye kadar kalsine edilmiş kolemanit numunelerinin CO₂ li sulardaki çözünürlüğünün, çözücünün sıcaklığı ile artma gösterdiği dikkati çekmektedir. 450°C den daha yüksek sıcaklıklardaki kalsine numuneler için aynı şey söylene-
mez.

Yine bu tabloların karşılaştırılması, 50°C deki çözünmenin bir miktar daha B₂O₃ lehine olduğunu göstermektedir (tablolardaki son kolonların karşılaştırılması).

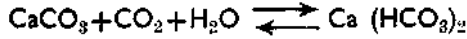
Şekil 4 teki grafik, kalsine kolemanit numunelerinin CO₂ li sulardaki çözünürlüğünün, çözücü sıcaklığına göre olan karşılaştırmasını vermektedir.

Çözme işlemi süresinin iki veya üç saat olmasının, çözünme neticeleri üzerinde fazlaca bir etkisi olmamaktadır.

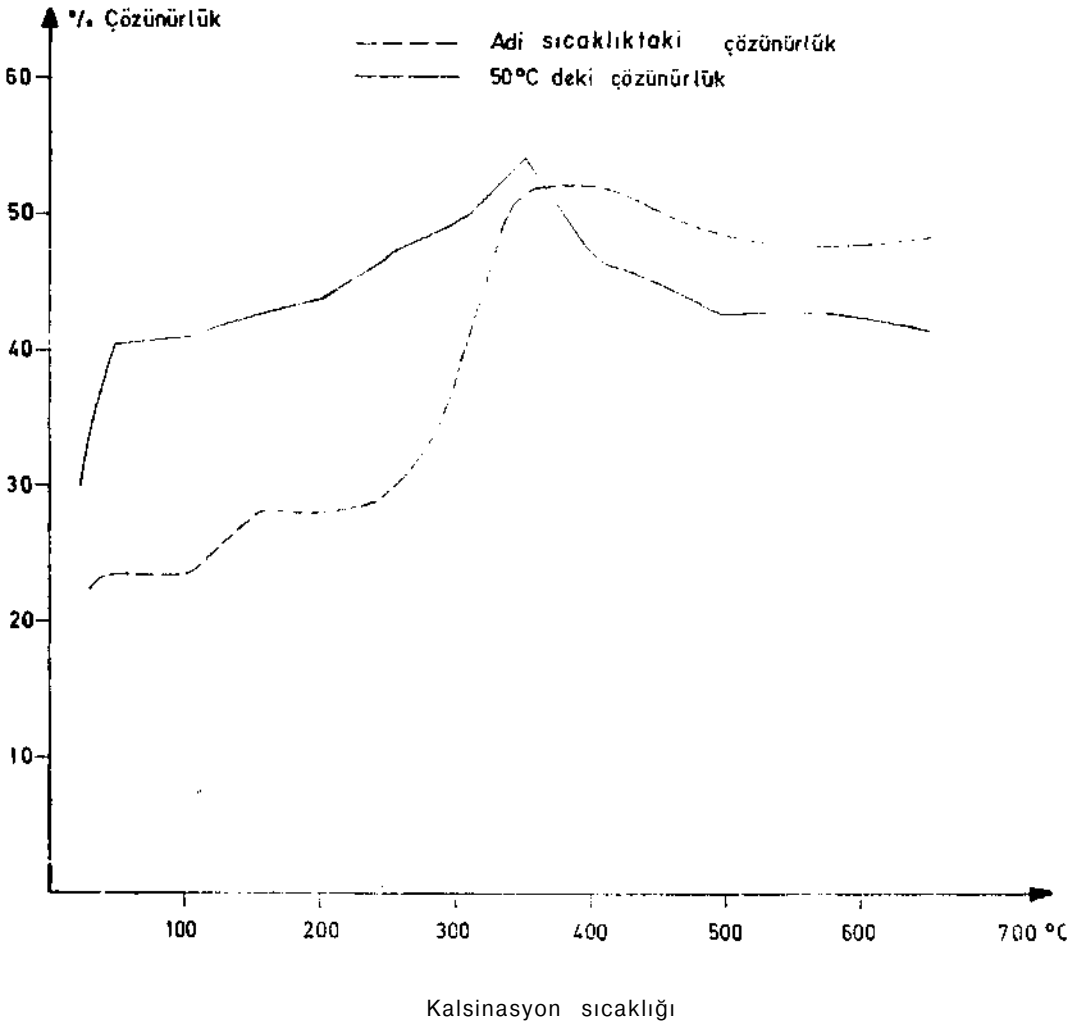
Ancak çözünmenin, 50°C deki CO₂ li sularda da B₂O₃ lehinde çok daha yüksek bir oranda geliştiğini belirtmek yerinde olacaktır. Nitekim Şekil 5 ten de bunu anlamak mümkündür.

Şekil 5, üç saatlik bir çözünme süresi boyunca mineraldeki B₂O₃ ve CaO komponentlerinin kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olarak uğradıkları çözünmeyi göstermektedir.

Ancak burada şunu da gözden uzak tutmamalıdır. Her ne kadar B₂O₃ e oranla CaO in çözünürlüğü çok düşük bir düzeyde kalıyor gibi gözüküyorsa da, aslında, çözeltilere geçen Ca⁺⁺ iyonları, ortamda mevcut CO₂ ile CaCO₃ haline dönüşmektedir. Çözeltilerin pH değerlerinin de dikkate alınmasıyla analiz sonuçlarında çözülmüş gibi görünen CaO in aslında,



dengesine göre, teşekkül etmiş olan bikarbonat olması gerekmektedir.



Şek. 4 - Kalsine kolemanitin değişik sıcaklıklarda CO₂ li sularda çözünürlüğü.

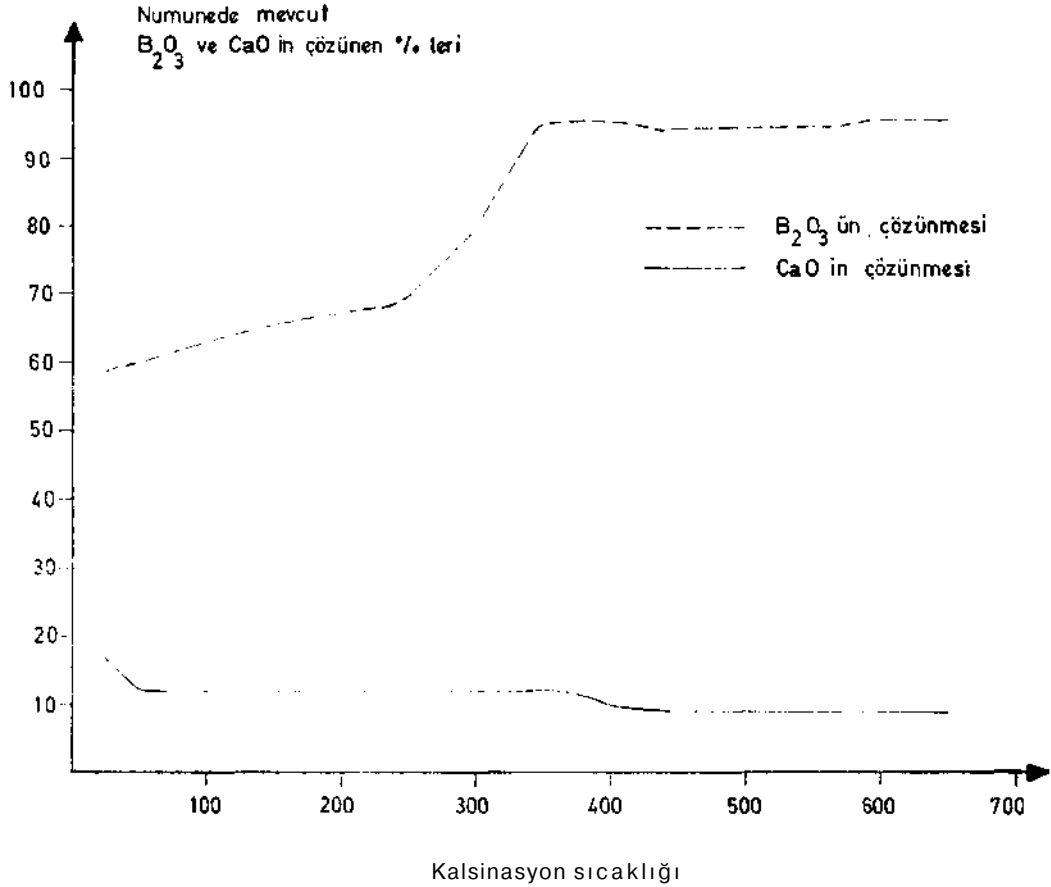
Tablo 4 - Kolemanitin 50 C de bir saat süreyle çözünmesi

°C	Çalışma sonunda pH	Çözünen numune miktarı (%) [*]	Numune-deki CaO miktarı (mg)	Çözeltiliye geçen CaO miktarı (mg)	Numune-deki CaO in çözünmesi (%)	Numune-deki B ₂ O ₃ miktarı (mg)	Çözeltiliye geçen B ₂ O ₃ miktarı (mg)	Numune-deki B ₂ O ₃ in çözünmesi (%)	Çözeltilide B ₂ O ₃ /CaO oranı ^{**}
Orijinal	5.8	30.00	272.78	47.11	17.27	508.12	299.50	58.94	6.36
50	5.5	40.69	272.78	33.65	12.33	508.13	306.42	60.30	9.11
100	5.8	41.27	272.90	33.65	12.33	508.35	320.34	63.01	9.52
150	5.8	42.62	272.96	33.65	12.32	508.47	334.27	65.74	9.93
200	5.5	43.74	273.24	33.65	12.31	508.98	344.37	67.76	10.25
250	5.7	46.97	273.95	33.65	12.28	510.31	354.47	69.46	10.53
300	5.7	49.23	276.06	33.65	12.19	514.18	410.88	79.91	12.21
350	5.6	53.93	279.48	33.65	12.04	520.61	494.44	94.97	14.69
400	5.5	46.59	333.88	33.65	10.08	621.93	598.90	96.30	17.80
450	5.5	44.82	347.93	33.65	9.67	648.11	612.83	94.56	18.21
500	5.4	42.48	348.37	33.65	9.66	648.94	619.80	95.51	18.42
550	5.4	42.90	349.31	33.65	9.63	650.68	619.80	95.25	18.42
600	5.4	42.21	349.31	22.43	6.42	650.68	626.76	96.32	27.94
650	5.4	41.29	349.31	22.43	6.42	650.68	626.76	96.32	27.94

Kullanılan distile suyun pH ı 5.5 tir.

* Çözünürlüğü gösteren rakam, çalışma şartlarındaki 1 gram numunenin çözünen kısmının yüzdesidir.

** Numunelerdeki B₂O₃/CaO oranı 1.86 dir.



Şek. 5 - Kalsine kolemanitin 50 C deki CO₂ li sularda çözünmesinde, numunede mevcut B₂O₃ ve CaO in çözeltiliye geçen % miktarları.

3. Kristallerin çözünmeleri

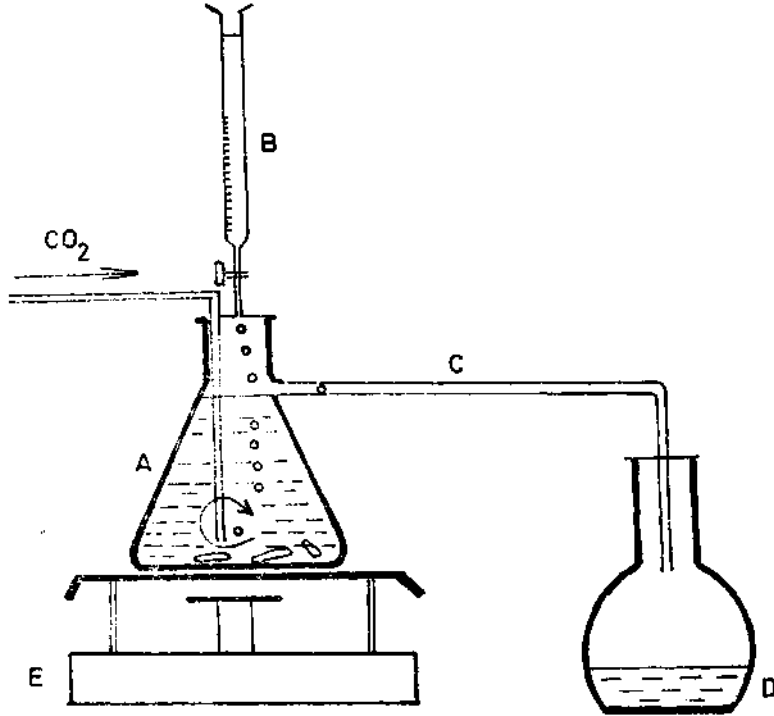
Yukarıdaki çalışmalara paralel olarak, bu defa birer gram büyüklüğünde kristallerle çözme denemeleri yapılmıştır. Uygulanan çözme metotları ve kullanılan aygıt aynıdır. Bir, iki ve üç saat sürelerle adi sıcaklıkta ve 50°C de çözme denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5 te verilmiştir.

Tabloların incelenmesinden, kolemanit kristallerinin çözünmesinin sıcaklık ve zamanla doğru orantılı olduğu anlaşılmaktadır. Bu çözünürlük de, yine bariz bir şekilde B_2O_3 lehine olmaktadır. Çünkü orijinal kristallerde 1.86 olan B_2O_3/CaO oranı, çözümlerde daha yüksek bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

4. Sürekli çözünme denemeleri

Buraya kadar yapılan maksimum üç saatlik çözünme denemeleri, şartların uygun olduğu koşullarda, kristallerin tamamen çözünebileceği kanaatini uyandırmıştır. Bunun için de, Şekil 6 da görüldüğü gibi bir aygıtlarla kolemanit kristalinin tamamen çözünmesini hedef tutan ve adi sıcaklıkta yürütülen çalışmalara girişilmiştir.

Yaklaşık 5 gram büyüklüğündeki bir kristal A kabına konur. B besleyicisinden saatte 50 ml' lik bir hızla distile su akıtılır. Karbondioksit bombasından temin edilen CO_2 akımı sabit bir hızla A kabına gönderilir. Sabit bir hızla karıştırılan A kabı kapsamının C borusundan taşan miktarı, devamlı olarak D kabında toplanır. D kabına önceden bir miktar NaOH konur, 1 litre hacminde olan D kabı dolunca, yerine yenisi konur ve kap kapsamındaki B_2O_3 miktarı tayin edilir.



Şek. 6 - Sürekli çözünme denemesinin yapıldığı aygıt.

A - Reaksiyon kabı; B - Distile su rezervi; C - Taşma borusu; D -Toplanma kabı; E - Manyetik karıştırıcı.

Bu şekildeki bir çalışma, A kabındaki 5 gramlık kristalin B_2O_3 kapsamının tamamen D kabına taşınmasına kadar başarıyla yürütülmüştür. Çözünme adı sıcaklıkta yapılmıştır. Çözünmenin tamamlanmasından, yani, A kabına konan kristalin B_2O_3 kapsamının tamamının D kabına taşındığı saptandıktan sonra, A kabında, kristaldeki CaO miktarına eşdeğer bir $CaCO_3$ kütlesinin kaldığı da ayrıca analitik olarak ortaya konmuştur.

Şöyleki,	Gram
Tartılan kolemanit kristali	4.996
Kristalin CaO kapsamı 4.996×0.2727	1.363
Tekabül eden $CaCO_3$ miktarı $1.363 \times 100/56$	2.434
A kabında tartılan $CaCO_3$	2.450

Böyle bir çalışma, paralel olarak uleksit minerali ile de yapılmış ve yine, kristalin, yerini tamamen $CaCO_3$ a terk ederek çözüldüğü gözlenmiş bulunmaktadır (7).

Sürekli çözünme denemelerine ait sonuçlar, Tablo 6 da verilmiştir.

Böylece, gerek kolemanit ve gerekse uleksit minerallerinde CO_2 li sularda ve CO_2 miktarı yeterli olduğu hallerde, bir asidik anhidrit olan B_2O_3 yerine diğer bir asidik anhidrit olan CO_2 in geçebileceği saptanmıştır. Netice olarak, bor mineralinin zamanla $CaCO_3$ a dönüşebildiği kesinlikle söylenebilir.

Tablo 5a - Kolemanit kristallerinin adı sıcaklıkta CO_2 li sularda çözünürlüğü

(saat)	Çalışma Süre sonunda pH	Çözünen numune miktarı (%) [*]	Numune- deki CaO miktarı (mg)	Çözeltiye geçen CaO miktarı (mg)	Numune- deki CaO in çözünmesi (%)	Numune- deki B_2O_3 miktarı (mg)	Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı (mg)	Numune- deki B_2O_3 'ün çözünmesi (%)	Çözeltide B_2O_3/CaO oranı ^{**}
1	4.9	0.71	272.78	5.61	2.06	508.12	13.93	2.74	2.48
2	5.6	3.34	272.78	11.22	4.11	508.12	27.86	5.48	2.48
3	5.5	4.84	272.78	11.22	4.11	508.12	31.34	6.17	2.79

Tablo 5b - Kolemanit kristallerinin 50 C de CO_2 li sularda çözünürlüğü

Müddet (saat)	Çalışma sonunda pH	Çözünen numune miktarı (%) [*]	Numune- deki CaO miktarı (mg)	Çözeltiye geçen CaO miktarı (mg)	Numune- deki CaO in çözün- mesi (%)	Numune- deki B_2O_3 miktarı (mg)	Çözeltiye geçen B_2O_3 miktarı (mg)	Numune- deki B_2O_3 ün çözün- mesi (%)	Çözeltide B_2O_3/CaO oranı ^{**}
1	5.4	1.36	272.77	5.61	2.06	508.12	10.35	2.04	1.84
2	5.5	4.94	272.78	15.70	5.75	508.12	34.82	6.35	2.22
3	5.7	5.52	272.78	17.94	6.58	508.12	41.78	8.22	2.33

Kullanılan distile suyun pH ı 5.5 tir.

* Çözünürlüğü gösteren rakam, çalışma şartlarındaki 1 grm numunenin çözünen kısmının yüzdesidir.

** Numunelerdeki B_2O_3/CaO oranı 1.86 dir.

Tablo 6 - Kristallerin sürekli çözünmesi

Kristalin cinsi	Kristalin ağırlığı (gr)	Kristalin kapsamı (mg)		Çözünen B ₂ O ₃ miktarı (mg)			Çözünen toplam B ₂ O ₃ miktarı (mg)
		CaO	B ₂ O ₃	Birinci hafta	İkinci hafta	Üçüncü hafta	
Kolemanit	4.996	1372	2682	505	985	1030	2520
Uleksit	5.009	692	2149	2143	—	—	2143

5. Bazik ortamdaki çözümler

Bütün bunlara paralel olarak, pH= 12 olan ortamda, CO₂ li ve CO₂ siz şartlarda, iki saat süreyle benzer çalışmalar yürütülmüştür. Bu şekildeki çalışmalarda değişken olarak sıcaklık alınmış ve çözünme denemeleri hem adi sıcaklıkta ve hem de 50° C de yapılmıştır. Bahsedilen şartlarda, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen çözünürlük sonuçları, Tablo 7 de verilmiştir. Tablodaki % değerleri, 100 ml çözücüde çözünmeye uğrayan bir gram maddenin % miktarıdır.

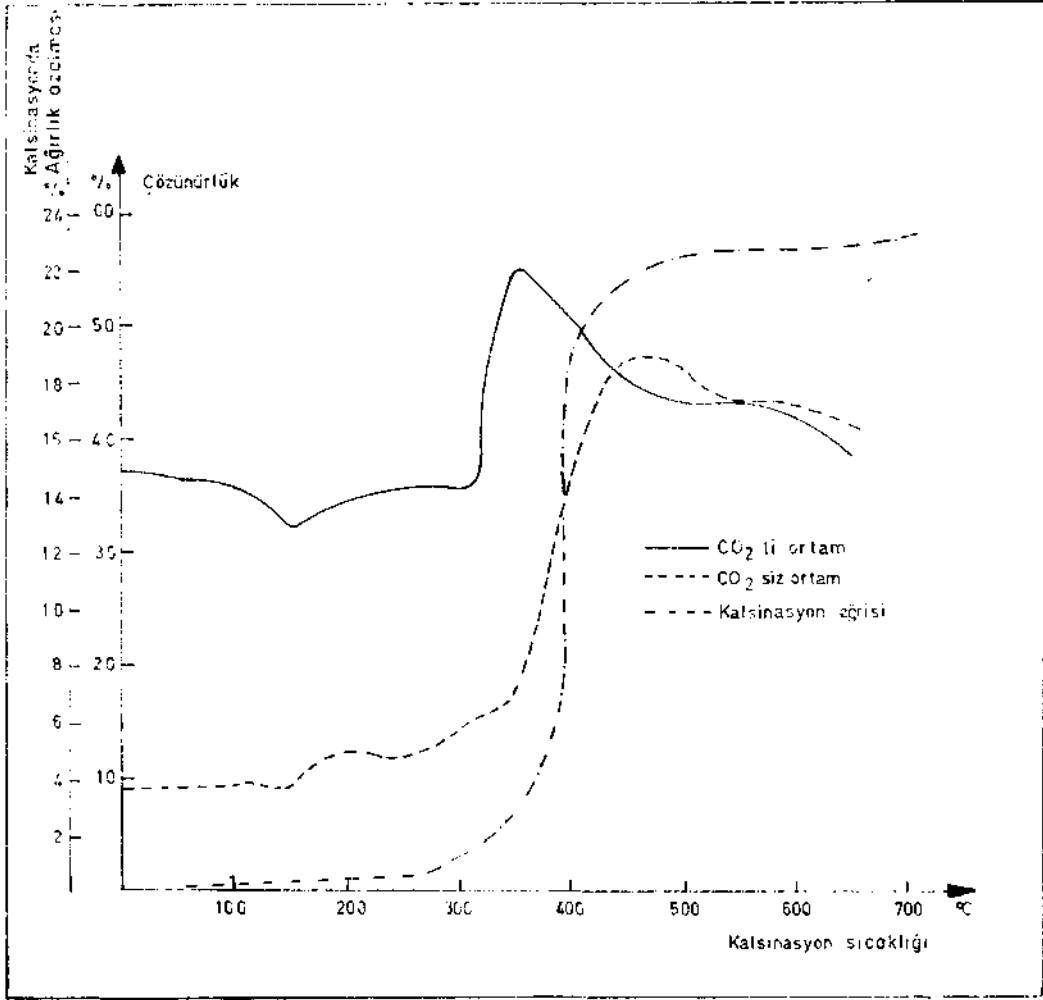
Tablo 7 - Kolemanitin bazik ortamlardaki çözünürlüğü

Kalsinasyon sıcaklığı °C	100 ml çözücüde çözüldürülen bir gram numunenin çözünen % si			
	Adi sıcaklıkta CO ₂ siz ortamda	Adi sıcaklıkta CO ₂ li ortamda	50°C de CO ₂ siz ortamda	50° C de CO ₂ li ortamda
Orijinal numune	8.93	36.93	15.28	44.40
50	9.02	36.50	15.32	42.10
100	9.67	35.90	16.32	41.13
150	9.09	32.65	13.29	41.07
200	12.74	34.60	16.40	40.46
250	11.94	35.26	13.44	47.55
300	14.97	35.89	15.78	48.33
350	17.83	54.64	21.17	53.99
400	37.06	49.85	45.56	46.00
450	47.49	44.50	56.34	40.33
500	46.55	42.79	50.57	40.96
550	43.70	43.20	50.30	40.00
600	42.80	42.59	49.60	40.27
650	41.10	38.60	50.20	40.23

Tablodan çıkarılan genel bir sonuç, düşük kalsinasyon sıcaklıklarından, CO₂ li ortamdaki çözünürlüğün daha fazla olmasına rağmen, kalsinasyon sıcaklığının yükselmesiyle bu farkın ortadan kalktığıdır.

Ayrıca, sıcaklığın çözünme üzerinde pek belirli etkisi olduğu da söylenemez. Bununla beraber, Şekil 7 deki grafik, kolemanitin, gerek CO₂ li ve gerekse CO₂ siz ortamlardaki çözünürlüğünün en yüksek değerinin, mineralin yapısının şiddetle bozunmaya uğradığı sıcaklığı (350-400°C) tekabül ettiğini göstermektedir.

Bu durum oldukça önemlidir. Çünkü, daha önce yapılan bazı çalışmalarda da aynı kalsinasyon sıcaklığındaki ürünün, katı faz kimyasal reaksiyonlarına girme bakımından en yüksek bir aktivite gösterdiği saptanmıştır (8).



Şek. 7 - Kolemanitin bazik ortamlarda çözünürlüğü ve kalsinasyon eğrisi.

6. Borik asitteki (H₃BO₃) çözümler

Genel olarak



şeklinde yürüyen CO₂ li sulardaki çözünmenin iki yönlülük (reversibl) derecesinin açıklığa kavuşturulması için, «Çözünürlük Çalışmaları» kısmının hemen başında açıklanan şekilde, her seferinde tartılan 1.0000 gram numunenin değişik yüzdelerdeki H₃BO₃ çözeltilerinde çözülmesine çalışılmıştır. Denemelerde değişken olarak zaman ve sıcaklık seçilmiştir. Sonuçlar Tablo 8 de verilmiştir.

Tablo 8, 30 dakikalık bir çözünme süresinin sonuçlarını vermektedir. Paralel olarak yapılan diğer bir çalışmada, çözünme süresi 60 dakika olarak tespit edildiğinde, çözünme sonuçlarında kayda değer bir değişiklik ortaya çıkmadığı gözlenmiştir.

Tablonun incelenmesiyle borik asidin konsantrasyonunun çözünme üzerinde bariz bir şekilde etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 8 - Mermerin H₃BO₃ teki çözünürlüğü

H ₃ BO ₃ konsantrasyonu (g/100 ml su)	pH		Çözünen numune miktarı (%)	Çözeltide	
	Çözücü	Çözelti		CaO (mg)	CaCO ₃ (mg)
1	4.9	7.2	4.41	26.67	44.00
2	4.4	6.85	7.91	44.30	79.00
3	4.0	6.70	12.92	72.90	130.00
4	3.8	6.48	18.07	102.63	183.00
Doymuş	3.8	6.55	15.07	85.27	152.00

Ele geçen çözeltilerin pH larının, kullanılan çözücü pH larından daha yüksek olması da ayrıca dikkati çekmektedir. pH lar arasındaki fark 2.0-2.5 kadardır. Bu fark da, mermer fazından çözeltilere geçen Ca⁺⁺ iyonlarından ileri gelmektedir.

Çözücünün sıcaklığının 50°C ye yükseltilmesi, mermer (kalsit) mineralinin borik asitteki çözünmesine ters yönde tesir etmiş, yani çözünürlüğü adi sıcaklıktakine oranla hissedilir derecede azaltmıştır. Bunu, mermerin 50°C de borik asit çözeltilerindeki çözünürlük değerlerinin verildiği Tablo 9 dan da görebilmek mümkündür.

Tablo 9 - Mermerin 50 C deki H₃BO₃ teki çözünürlüğü

H ₃ BO ₃ konsantrasyonu (g/100 ml su)	pH		Çözünen numune miktarı (%)	Çözeltide	
	Çözücü	Çözelti		CaO (mg)	CaCO ₃ (mg)
1	4.9	7.00	3.66	20.75	37.00
2	4.4	6.70	6.40	35.89	64.00
3	4.0	6.55	9.69	54.39	97.00
4	3.8	6.35	14.97	83.56	149.00
Doymuş	3.8	6.50	11.65	65.61	117.00

Halbuki, kolemanit mineralinin CO₂ li sulardaki çözünürlüğü sıcaklık ile doğru orantılı idi.

Paralel olarak yapılan diğer çalışmalarda, çöktürülmüş CaCO₃ ile bileşimi belli kireçtaşı numuneleri de kullanılmış, fakat mermerdekinden pek farklı sonuçlar ortaya çıkmadığı saptanmıştır.

NETİCE

1. Kolemanit mineralinin kalsine şekillerinin orijinal hale oranla CO₂ li sularda daha yüksek bir çözünme gösterdiği saptanmıştır. Çözünmenin B₂O₃ lehine en yüksek olduğu sıcaklık 450-600°C dir. Bu sıcaklık aralığında kolemanit, 2CaO.3B₂O₃ bileşiminde anhidrit bir kalsiyum borat kütlesi gibidir. Hal böyle olunca da, kolemanitin jeolojik oluşumu hakkında şöyle bir görüş ileri sürmek mümkündür:

Bilindiği gibi, bor elementi magmatik kaynaklıdır. Magmanın ana kısmının katılaşmasından sonra, nispeten daha asitli olan son kısım magmanın evvelce kristallenmiş, olan ana magmanın çatlaklarına girmesiyle ilk bor mineralleri (bor kapsayan silikatlı mineraller, turmalin, aksinit vb. gibi) oluşmuştur (17).

Bu şekilde oluşan ilk bor mineralleri ise, daha sonra CO_2 li suların tesiriyle çözünüp, bünyelerindeki B_2O_3 ü aynı sulara verebilirler. Bu CO_2 li sular, geçtikleri yerlerde rastladıkları CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 vb. minerallere de tesir ederek bunları bikarbonatlar halinde ve çözülmüş olarak bünyelerine alabilirler. Böylece, H_3BO_3 ve $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ vb. gibi çözülmüş tuzları birlikte kapsayan suların belirli birikme bölgelerinde göller meydana getirmeleri ve bu göllerin de zamanla buharlaşması sonunda, bilinen yapıdaki hidroborat mineralleri oluşmuş olabilir.

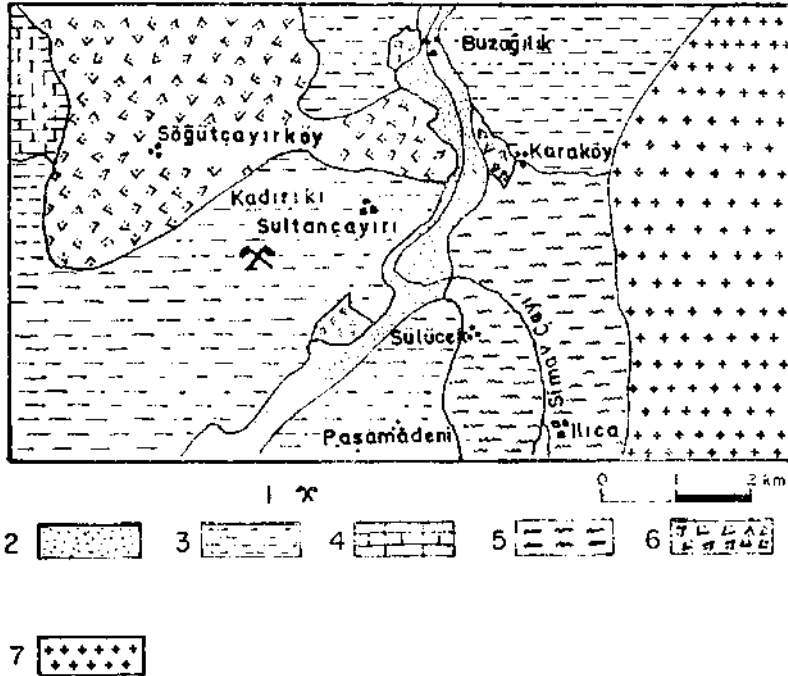
CO_2 kapsayan çözücü suların sıcaklıklarının daha yüksek olması, çözünürlüklerin fazla olmasını, dolayısıyla de ileri sürülen bu şekildeki mineral oluşumlarının daha-da hızlı olmasını temin edebilecektir.

Bilindiği gibi bor mineralleri, genellikle Senezoyik yaşlı tabakalarda oluşmaktadır. Bor minerallerinin oluşum sahalarında ayrıca volkanik taşlara da rastlamak mümkündür. Daha ziyade dasit ve andezit yapısında olan bu volkanik taşların en üstünde bozulmuş kireçtaşları bulunmaktadır ki, bu kireçtaşlarının yukarıda açıklanan tarzda çözünmeye uğrayarak bor minerallerinin bünyelerine kalsiyum komponenti olarak girmeleri de beklenebilir.

Stratigrafik bakımdan bor yataklarının en üst tabakasını kireçtaşı, sonra sırasıyla marn, volkanik killer, taban marnları, volkanik tüfler ve andezitler teşkil etmektedir.

Hidrate bor minerallerinin oluşumlarına ait ileri sürülen bu görüşte yer alan ve volkanik kütlelerdeki bor elementinin çözünmesinden oluşan borik asitli sulara, yeryüzünün bazı bölgelerinde bugün dahi rastlamak mümkündür. Sıcak su kaynakları şeklinde ortaya çıkan bu tezahürün en tipik örneği olarak, İtalya'nın Toskana eyaletindeki «soffioni» ler zikredilebilir (29).

Hidrate bor minerallerinin (kolemanit, pandemit, uleksit vb.) hidrotermal oluşumlarının tamamlanması Tersiyerde olmaktadır (17).

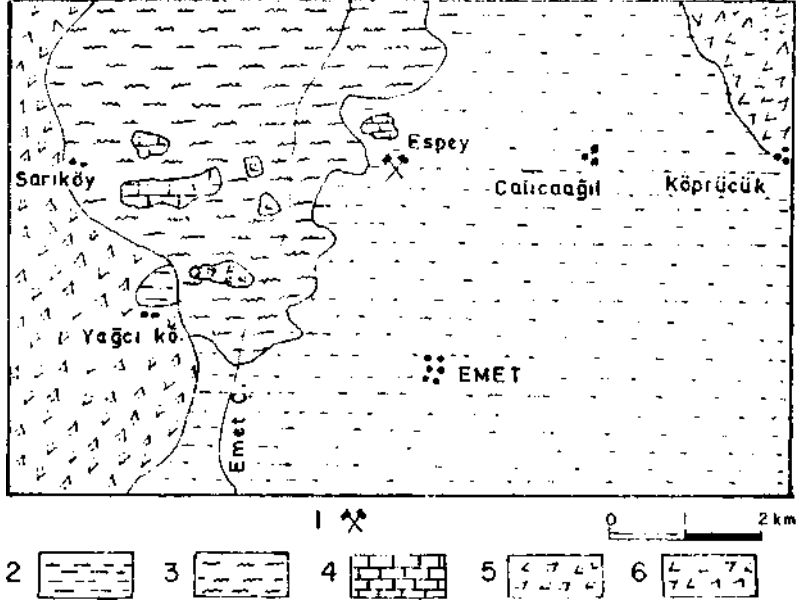


Şek. 8 - Sultançayırı mevkiindeki pandemit cevheri ile çevresinin jeolojik durumu (23a).

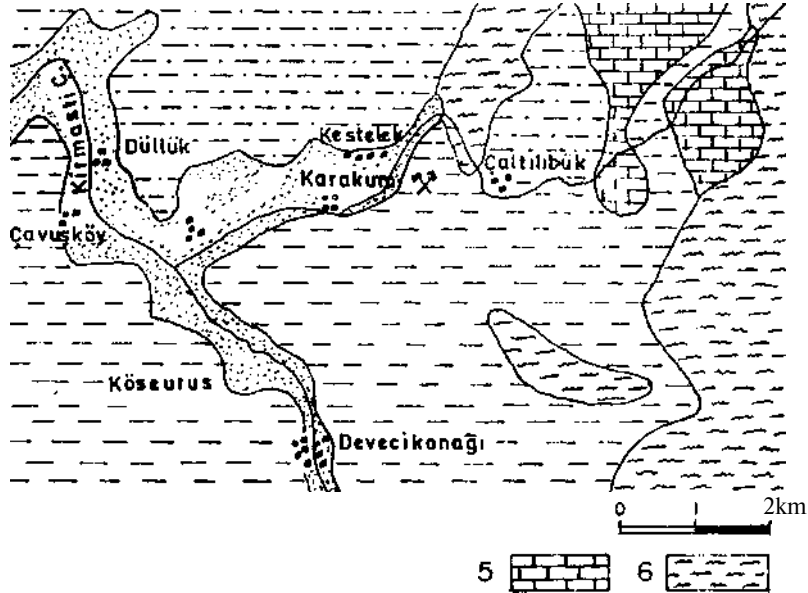
1 - Maden ocağı; 2 - Alüvyon; 3 - Neojen; 4 - Kireçtaşı, dolomitik mermer; 5 - Kristalin şist; 6 - Bazalt, andezit, dasit, riyolit; 7 - Granit.

Şekil 8, 9, 10 ve 11 de verilmiş bulunan jeoloji haritalarında da, kolemanit ve diğer minerallerin (özellikle uleksit) gerçekten Neojen sahalarında görüldüğü gözden kaçmamaktadır.

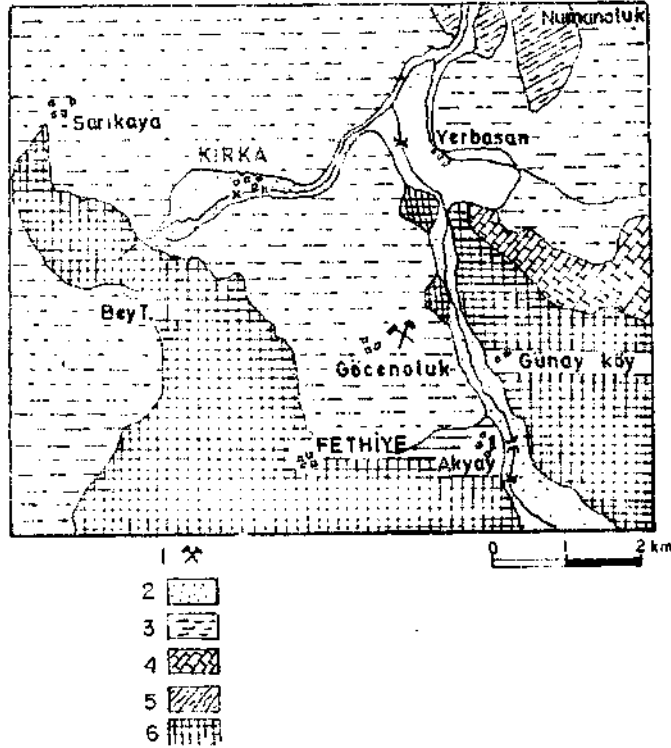
2. Oluşumu bu şekilde açıklanabilen hidrate bor mineralleri, süregelen jeolojik devirlerde, CO₂ li sularla sürekli temas neticesinde, yeniden çözünmelere uğrayarak, bünyesindeki B₂O₃ ü CO₂ ile değiştirmişlerdir. Bunu kesinlikle ifade edebilmek mümkündür. Bunun sonucu olarak da, bor cevherlerinin yanı sıra, bilhassa Kestelek bölgesinde «kefekteleşmiş» adı verilen oluşumlar ortaya çıkmıştır.



Şek. 9 - Emet civarındaki kolemanit cevheri ile çevresinin jeolojik durumu(23b).
I - Maden ocağı; 2-Neojen; 3-Mikaşist; 4-Mermer; 5-Dasit; 6-Andezit.



Şek. 10 - Kestelek'teki kolemanit cevheri ile çevresinin jeolojik durumu (23c).
I - Maden ocağı; 2 - Alüvyon; 3 - Neojen; 4 - Miyosen; 5 - Orta Triyas gri renkli kalker; 6 - Serpantin.



Şek. 11 - Göcenoluk mevkiindeki kolemanit cevheri ile çevresinin jeolojik durumu (23d).

- 1 - Maden ocağı; 2 - Pleyistosen - Holosen, alüvyon; 3 - Neojen; 4 - Permo-Karbon ve Mesozoyik, rekristalize olmuş kalkerler; 5 - Permo-Karbon ve Mesozoyik, yeşil şistler; 6 - Neojen, çoğunlukla efüviz riyodasitik kayalar.

CO₂ li sularla devamlı temas sonunda, bor cevherleri (bunlardan bilhassa kolemanit) zamanla tamamen CaCO₃ bileşimindeki kalsite dönüşmektedir. Ancak, normal kalsit minerali heksagonal sistemde iken, böyle bir dönüşme sonucu oluşmuş olan kalsit, monoklinal yapıdadır. Yani kefeleşmiş bor cevheri oluşumları aslında, psödomorf kalsit numunelerinden başka bir şey olmamaktadır.

3. Bazı ortamda yürütülen CO₂ li sulardaki çözünürlük çalışmaları, kolemanitten (ve keza diğer kalsiyum borat minerallerinden) boraks (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) üretilmesindeki ana reaksiyonlara ışık tutar niteliktedir.

4. Sadece CO₂ ve H₂O yardımıyla şartlar gerçekleştirilebildiğinde, kalsiyum borat cevherlerinden H₃BO₃ üretilbileceği ortaya konmuştur.

5. Çalışmalar,

$$x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow x\text{CaCO}_3 + 2y\text{H}_3\text{BO}_3 + [(z-3y) + n]\text{H}_2\text{O}$$
 reaksiyonunun, değişmeyen ortamlarda belirli bir zaman sonra geriye dönümlü olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, çözücü rolü gören CO₂ li suyun devamlı olarak tazelenmesi sayesinde, yukarıdaki reaksiyonun tamamıyla sağ taraf lehine geliştirilebilmesi mümkün olmaktadır.

BİBLİYOGRAFYA

- 1 — ALPAR, S.R. & GÜLENSOY, H. (1961): *İst. Üniv. Fen. Fak.* 26. 3-4, 153-65.
- 2 — CONSTABLE, F.H. & TUĞTEPE, M. (1952): *İst. Üniv. Fen. Fak.* 17-A, 191-5.
- 3 — ÇAKALOZ, T. (1969): *TBTAK Proje.* MAG-158, Ankara.
- 4 — BAYKARA, H. & METİN, L (1971): *TBTAK 3. Bilim Kong.*, Ankara.
- 5 — DEMİRCİOĞLU, A. (1971): M.T.A. Enstitüsü, Ankara.
- 6 — (1973): Türkiye'deki bor minerallerinden: Hidroborasit. *M.T.A. Derg.*, no. 80, Ankara.
- 7 — GÜLENSOY, H. & KOCAKERİM, M. (1978): Uleksit mineralinin karbondioksitli sulardaki çözünürlüğü. *M.T.A. Derg.*, no. 89, Ankara.
- 8 — & SAVCI, H. (1976): Bazı kalsiyum mineral ve preparatlarının EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri. *M.T.A. Derg.*, no. 86, Ankara.
- 9 — İMAMUTDİNOVA, V.M. (1967o): *Zh. Prikl. Khim.* 40 (II), 2593-6.
- 10 — (19675): *Zh. Prikl. Khim.* 40 (II), 2596-8.
- 11 — (1970): *Zh. Prikl. Khim.* 43 (2), 425-8.
- 12 — & BIRKCHUROVA, A.Kh. (1967): *Zh. Prikl. Khim.* 40 (7), 1616-8.
- 13 — & VLADYKINA, A.N. (1969): *Zh. Prikl. Khim.* 42 (5), 1172-5.
- 14 — İNAN, K.; DUNHAM, A.G. & ESSEN, J. (1973): *Inst. Mining Met. Trans.*, sect. B. 82.
- 15 — KIM, G.E.; BEREMZHANOV, B.A. & KARAZHANOV, N.A. (1973): *Tr. Inst. Khim. Nefti. Prir. So/ei.* 5, 19-23.
- 16 — LAWRENCE, L. (1974): *Ger. Offen.* 2. 337, 505, (Cl. C 01 b).
- 17 — Madencilik Mecmuası (1970): 9. sayı: 2-3, 9-13.
- 18 — MARDENKO, V.K.; KARAZHANOV, N.A. & KALACHEVA, V.G. (1974): *Zh. Prikl. Khim.* 47 (27), 439-41.
- 19 — MEIXNER, H. (1952): *Portsch. Mineral* 31, 39-42.
- 20 — (1953o): *Hochschule Leoben.* 98, 86-92.
- 21 — (1953b): *Petrog.* 3, 445-55.
- 22 — M.T.A. Enstitüsü (1965): Türkiye borat yatakları. *M.T.A. Yayınl.*, no. 125, Ankara.
- 23 — Genel Jeoloji Servisi paftalarından.
 - a. Bandırma. 36-4. (K. Erguvanlı. 1948-50).
 - b. Beyce. 54-4. (G. Sağıroğlu, 1947, G. Zeschke, 1953 ve Holzer. 1953-4).
 - c. Bursa. 37-3. (A. Can Okay, 1948 ve K. Erguvanlı, 1954).
 - d. Eskişehir. 55-4. (Colin, 1954).
- 24 — MUNN, A.I.; RADİNOVA, M.A. & LUKONINA, Z.N. (1959): *Tr. Inst. Khim. Nauk.* 36, 96-118.
- 25 — MURDOG, T.G. *M.T.A. Yayınl.*, sayı 15855. Ankara.
- 26 — NAURUZOVA, G. Kh. & BEN'KOVSKII, V.G. (1973): *Tr. Inst. Khim. Nefti. Prir. Solei. S.* 41-53.
- 27 — SOLVEY et Cie. Belg. Appl. 797, 137. 21 Mar. 1973.
- 28 — SPIRYAGINA, A.I. (1953): *Inst. Galurjii*, 80 (7), 77-83.

- 29 — TEREM, H.N. (1973): *Morg. Sinaî Kimya*. 169-70.
- 30 — Türkiye Kimya Dergisi. (1975): Cilt 3, no. 2, 141-56.
- 31 — ZDANOVSKII, A.B. & IMAMUTDINOVA, V.M. (1956): *Zh. Prikl. Khim.* 40 (17), 12-15.
- 32——(1963a): *Zh. Prikl. Khim.* 36 (8), 1675-80.
- 33——(1963b): *Zh. fiz. Khim.* 37 (5), 1095-9.
- 34——(1965): *Sb. State/.* 12-17, 17-21.
- 35——& LYAKHASKAYA, E.I. (1959): *Ministerstvo. Khim.* 36, 96-118.
- 36——; STREZHNEVA, I.I. & TKACHEV, K.K. (1973): *Zh. Prikl. Khim.* 40 (12), 2659-63.