

# TUNELİT (STRONSİYUM BORAT) MİNERALİ ÜZERİNDE ÇALIŞMALAR

Hüseyin GÜLENSOY ve T. TEBERDAR

*İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi*

ÖZET. — Bu çalışmalarda, Türkiye'deki borat cevherlerinin yanısıra ilk defa rastlanan tunelit mineralinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri incelenmiş ve bileşimi ortaya konmuştur.

Bu çalışmalarda gene, tunelit mineralinin termik dekompozisyonu (dehidratasyonu), statik ve dinamik metotlarla incelenmiş ve bu şekilde elde edilen sonuçlar, DTA çalışmaları ve röntgenografik analizlerle de doğrulanmıştır.

Çalışmalar sonucunda, tunelit mineralinin, bünyesindeki 4 mol suyu verdikten sonra veatchite dönüştüğü tespit edilmiştir.

## GİRİŞ VE TARİHÇE

Dünya endüstrisindeki önemi gittikçe artan bor minerallerine, Anadolu'nun bilhassa kuzey-batı bölümünde bol miktarda rastlanmaktadır. Bor cevherinin tezahür sahaları, daha ziyade, Bigadiç, Balıkesir, Mustafakemalpaşa, Emet ve Eskişehir civarındır. Bu bölgelerdeki ocaklarda rastlanan borat cevherleri, çoğunlukla, kolemanit ve uleksittir. Bunlar rezerv ve tenor bakımından oldukça müsaittirler.

Adı geçen bölgelerdeki ocaklardan üretilen kolemanit ve uleksit minerallerinin yanısıra, diğer bazı bor mineralleri daha ortaya çıkarılmıştır ki, bunlar da başlıca, inyoite, meyerhoferite, tertschite ve howlite'dir. Bu tali mineraller, bor yataklarındaki ana kolemanit ve uleksit damarlarında, killer arasında, lokal olarak, ince tabakalar veya yumrular halinde bulunmaktadır.

Bu arada bazı ocaklarda, mevzii olarak, bazan bentonit yapısındaki killer ile sıkı sıkıya karışmış olarak prizmatik yapıda, bazan da kolemanit ve uleksit yanında, stronsiyum borat bileşiminde yeni bir minerale rastlanmıştır. Henüz daha Türkiye için endüstriyel bir değer göstermeyen bu mineral tunelittir.

Tunelite ilk defa Amerika'nın Kaliforniya eyaletindeki borat yataklarında 1957 yılında R.C. Erd tarafından rastlanmıştır.

R.C. Erd, tunelite ilk defa,  $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  bileşimindeki inderite ve kurnakovit gibi polimorf minerallerin yanısıra, yeşilimsi siyah montmorillonit killeri arasında rastlamıştır.

Yukarıda adı geçen bu minerallerin hemen hepsinin hidrotermal olarak teşekkül ettiği kabul edilmektedir.

Birçok ocaklarda bu mineraller, çok defa realgar ve orpiment ile karışmış durumda olup, kırmızimsı ve sarımsı renk göstermektedirler.

Esasında, bünyesinde  $\text{B}_2\text{O}_3$  ten başka  $\text{SrO}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  ihtiva eden mineraller birkaç tanedir. Bunlardan en çok tanınanları tunelit ve veatchittir. Bu iki mineral genel olarak bir arada bulunmakta ve bileşim bakımından da birbirlerine çok benzemekte iseler de, aslında tamamen farklı birer şebeke strüktürüne sahiptirler.

Tunelit aynı zamanda,  $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bileşimindeki nobleit minerali ile de bir arada bulunabilmektedir.

Amerika'da ele geçen ilk tunelit mineralinin V. Morgan tarafından yapılan analizinde bulunan sonuç aşağıdaki gibidir:

$\text{B}_2\text{O}_3$	: % 53.70
$\text{SrO}$	: % 27.71
$\text{H}_2\text{O}$	: % 18.71

Bu sonuç  $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bileşimine tekabül etmektedir. Tunelit mineralinin bileşimindeki  $\text{SrO}$ , bazan % 15 oranında  $\text{BaO}$  ile yer değiştirebilmektedir.

Tunelitin kristal yapısı üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, bu mineralin  $M \text{ O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$  borat serisinin bir üyesi olduğu ortaya konmuştur. Tunelit takdirinde  $M=\text{Sr}$  ve  $X=4$  tür.

Tunelit mineralinin kristal sistemi, diğer birçok bor minerallerinde olduğu gibi, monoklinaldır.

J. R. Clark ise, yaptığı çalışmalarda, tunelite refakat eden veatchit mineralinin de  $M^{+2}\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot X \text{H}_2\text{O}$  serisinin bir üyesi olduğunu, fakat burada veatchit için  $X=2$  değerinin gerçek olduğunu ortaya koymuştur.

Veatchit mineralinin bir de dimorfu vardır ki, buna da «p. veatchit» denmektedir.

Türkiye'deki tunelit mineraline, daha ziyade Eskişehir iline bağlı Seyitgazi ilçesinin 20 km kadar güneybatısındaki Göcenoluk mevkiindeki borat yataklarında tesadüf edilmektedir. Üzerinde çalışmalar yapılan tunelit minerali numuneleri, yukarıda adı geçen ocaklardan temin edilen çok temiz kristaller şeklindedir.

## METOT VE CİHAZLAR

### I. ANALİZ METOTLARI

A.  $\text{B}_2\text{O}_3$  tayini.— Gerek orijinal ve gerekse kalsine edilmiş olan tunelit numunelerindeki  $\text{B}_2\text{O}_3$  miktarı,

1. Asit ekstraksiyon metodu ile volumetrik olarak,
2. Chapin distilasyon metodu ile gravimetrik olarak tayin edilmiştir.

S.  $\text{SrO}$  tayini

1. Direkt olarak. Toz edilen numunenin  $\text{HF}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile buharlaştırılması neticesinde bakiye olarak kalan  $\text{SrSO}_4$  ün gravimetrik tayini ile,

2. Kompleksometrik olarak n/10 EDTA çözeltisi ile Phthaleinpurpur indikatörü muvacehesinde yapılmıştır.

C. *Kristal suyu tayini.* — Mineralin ihtiva ettiği kristal suyu, kızdırma zayıyatı şeklinde 1.0000 gr numune üzerinden tayin edilmiştir. Çok ince toz edilen tunelit numunesi,  $750-780^\circ\text{C}$  de 7 - 8 saat kızdırılmıştır. Ağırlıkça eksilme, kristal suyunu vermektedir. Tunelit numunesinde bu şekilde kristal suyu tayini gayet rahatlıkla yapılmaktadır. Fakat kolemanit numunesi için, bu numune ısıtılırken patlamalar ile sıçradığından ve dolayısıyla ağırlık kayıplarına uğradığından, yukarıda bahsedilen şekilde bir tayin yapmak imkânsızdır.

## II. DEHİDROLANMA VE TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ

Dehidrolanma çalışmaları iki metot ile yapılmıştır:

- A. Statik metot.
- B. Dinamik metot.

*A. Statik metot.* — Bu metot ile çalışırken, numune, belirli sıcaklıklarda sabit tartıma gelineye kadar ısıtılır. Sonra soğutulur ve tartılır. Böylece, numunelerin belirli sıcaklıklarda uğradığı termik dekompozisyon ve dehidrasyonların tamamı ortaya konmuş olur.

Statik metot ile çalışmalarda, istenilen sıcaklıklarda istenildiği kadar sabit kalabilecek şekilde hassas bir tarzda ayarlanmış normal bir «muffle» fırın kullanılmıştır.

*B. Dinamik metot.* — Bu metot ile çalışırken numune, doğrusal yükselen bir sıcaklıkta, muayyen zaman aralıklarında otomatik olarak tartılmaktadır. Dinamik metodu tatbik edebilmek için, Guichar'ın termik hidrostatik terazisinden faydalanılabilir. Çalışmalarımız ise, otomatik bir termogravimetric terazi ile yapılmıştır.

Termogravimetric analiz cihazı, dikey vaziyette bulunan boru şeklindeki bir elektrik fırını ile, fırın içine sarkıtılmış bir kröze tartmaya yarayan otomatik bir teraziden ibarettir. Fırının sıcaklık yükselmesi, bir varyasyon vasıtası ile, ısıtma hızı 60°C/h olacak şekilde ayarlanmıştır.

Denemeyi yapmak için, çok ince toz haline getirilen numune (1.0000 gr) bir platin kröze konur ve kröze fırına sarkıtılır. Fırının sıcaklığı saatte 60°C yükselirken, numunenin uğradığı ağırlık değişiklikleri otomatik olarak bir rekorder ile grafik şeklinde çizilir. Elde edilen grafik, % ağırlık kaybı sıcaklık grafiğidir.

Aynı termogravimetric analiz cihazından yararlanarak, sabit sıcaklıklardaki dehidrolanma (dekompozisyon) eğrilerini de elde etmek mümkündür. Bu çalışmalarda, gene otomatik olarak elde edilen grafik, % ağırlık kaybı-zaman (dakika) grafiğidir.

## III. DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZ (DTA)

Doğrusal yükselen sıcaklıklarda, numunenin uğradığı bütün dehidrasyon ve dekompozisyonların, bir ısı alışverişi ile el ele gittiği bilinmektedir.

Termogravimetric analiz cihazı ile yapılan dinamik metot çalışmaları, diferansiyel termik analiz çalışmaları ile de takip edilmiştir.

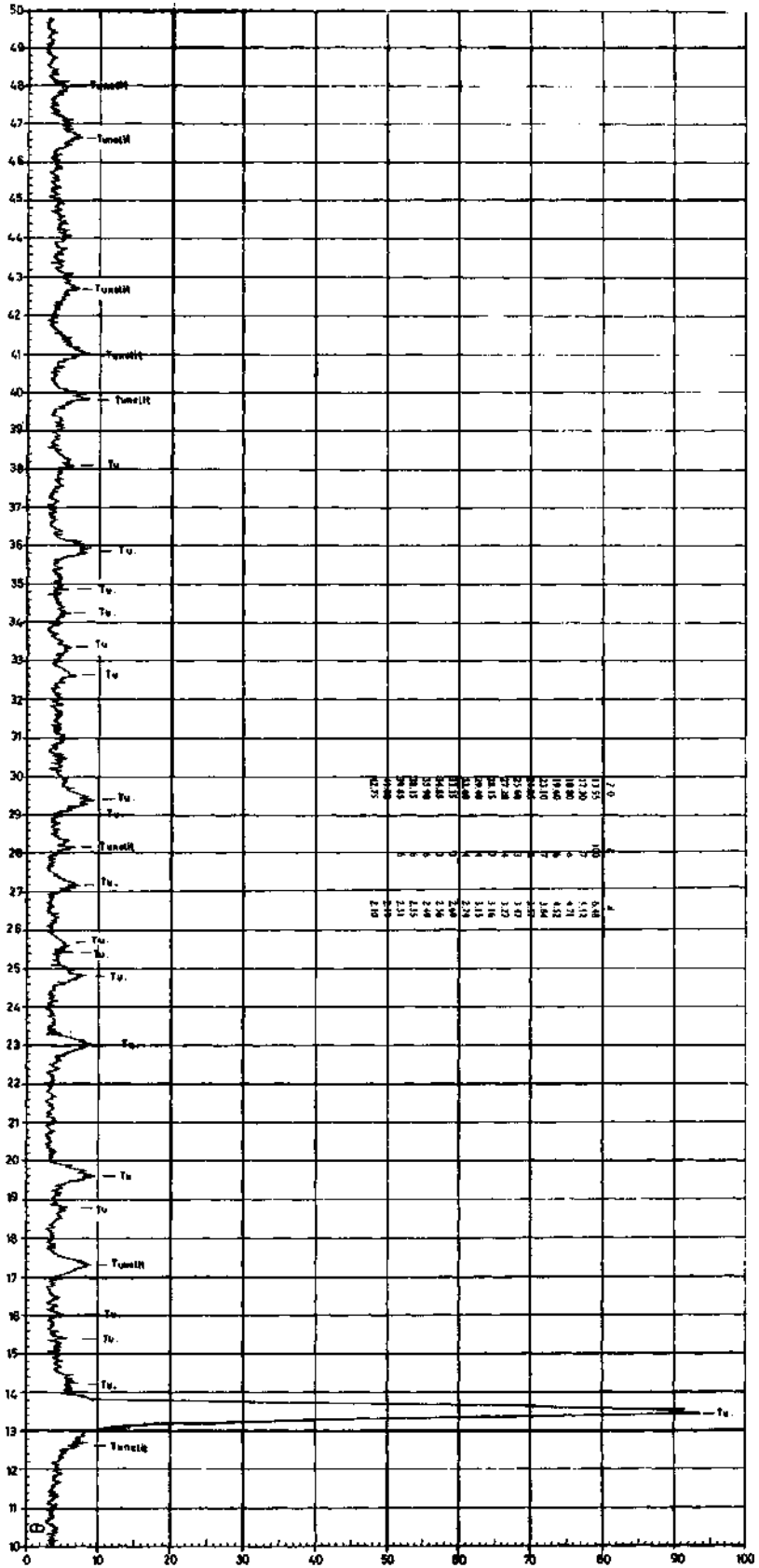
Burada kullanılan cihaz, silindirik şekilde yatay bir fırın, Pt/Pt-Rh termokupullerinden ibaret bir pirometre ve mikroamper hassasiyetinde bir galvanometreden (veya onun yerini tutan bir rekorderden) ibarettir.

İncelenecek numune, standart bir inert madde ile birlikte fırına konur. Sıcaklık yükselmesi 10°C/dakika olarak seçilmiştir.

Tunelit numunesinin bu şekilde ısıtılması ile uğradığı termik dehidrasyon ve dekompozisyonların endotermik ve eksotermik pikleri, otomatik olarak bir rekorder ile elde edilmiştir.

## IV. X-RAY ANALİZLERİ

Toz haline getirilmiş tunelit numunelerinin gerek orijinal ve gerekse dehidratize olmuş şekillerinin yapılarının incelenmesi için normal bir röntgen cihazından yararlanılmıştır. Burada «powder diffraction» metodu kullanılmıştır. Elde edilen diyagramlar otomatik bir rekorder ile çıkarılmıştır.



Şek. 1 - Orijinal tunelit mineralinin adı temperaturde powder difraksiyon X-ray diyagramı.

## NETİCELER

a. *Bileşim.*— Adı geçen ocaklardan temin edilen gayet saf tunelit kristalleri üzerinde yapılan analizler neticesinde, bu mineralin,

% 26.76 SrO

% 53.25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

% 19.98 H<sub>2</sub>O

bileşiminde bulunduğu ortaya konmuştur.

Elde edilen yukarıdaki neticelere göre, bu mineralin bileşimi: SrO • 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 4H<sub>2</sub>O veya SrB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> şeklindedir.

SrO • 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 4H<sub>2</sub>O bileşim formülünden ise, bu bileşiği teşkil eden komponentlerin teorik yüzdeleri:

% 26.95 SrO

% 54.31 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

% 18.71 H<sub>2</sub>O

olarak bulunabilir.

Aynı mineral için, V. Morgan ve J.R. Clark tarafından aşağıdaki analiz neticeleri verilmiştir:

% 27.71 SrO

% 53.70 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

% 18.71 H<sub>2</sub>O

Neticeler arasındaki ufak farklar,  $M+^2O \cdot 3B_2O_3 \cdot XH_2O$  seri formülündeki su mol katsayısının gayri muayyen olmasından ileri gelmektedir.

Üzerinde çalışılan tunelit minerali numunelerinin hiç bir şekilde CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva etmediği kesinlikle tespit edilmiştir. Bu durum, elde edilen röntgen diyagramlarında da net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Şekil 1 de, orijinal tunelit numunesinin X-ray powder difraksiyon metodu ile tespit edilen karakteristik röntgen diyagramı görülmektedir.

b. *Mineralojik ve fiziksel özellikler.* — Üzerinde çalışmalar yapılan tunelit minerali, mineralojik olarak aşağıdaki karakteri göstermektedir:

Hücre muhteviyatı.....	4 (SrO • 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 4H <sub>2</sub> O)
Yabancı muhteviyat.....	BaO (maksimum % 0.15)
Renk.....	renksiz saydam
Kristal sistemi.....	monoklinal
Yoğunluk.....	2.39 gr/cm <sup>3</sup>
Dilinim.....	100
	001
Sertlik.....	2.5

Tunelit minerali, kapalı bir kapta ısıtıldığında, pul pul dilinimlere ayrılmakta ve gümüş gibi parlak bir renge dönüşmektedir. Isıtılmaya devam edildiğinde kitle, kireç gibi beyaz bir şekil almaktadır. 780°C de ısıtılan numune sinterleşmeye başlamakta ve 800°C den sonra da erimeye başlamaktadır. Erimiş haldeki bu madde, şimdi artık tunelit değil, susuz veatchittir.

Isıtılan tunelit kristalinin (toz halinde) temperature bağlı olarak gösterdiği renk değişimi enteresandır. Şöyleki:

200°C de.....	beyaz
250°C de.....	çok hafif esmer
300°C de.....	çok hafif esmer
350°C de.....	esmerleşme hafifçe artıyor
400°C de.....	esmerleşme hafifçe artıyor
450°C de.....	bariz esmer
500°C de.....	bariz esmer
550°C de.....	bariz esmer
600°C de.....	bariz esmer
650°C de.....	azamî derecede esmer
700°C de.....	renk süratle açıldı
750°C de.....	beyaz

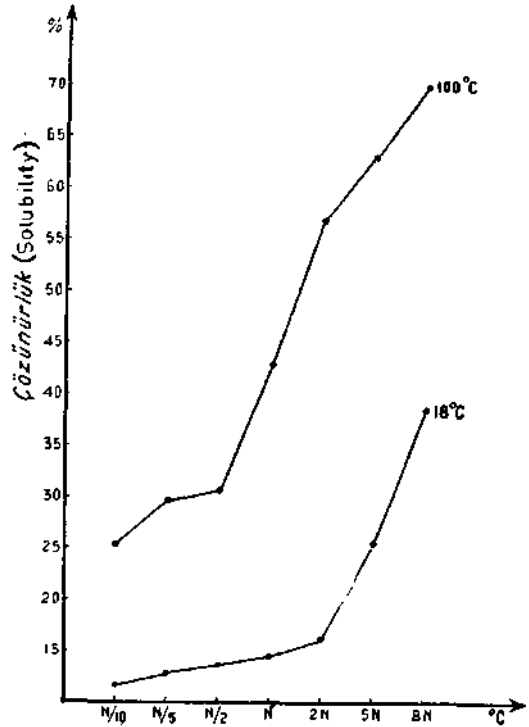
Mineralde, temperature bağlı olarak meydana gelen bu renk değişimini, ısıtılma suretiyle mineral yapısında meydana gelen modifikasyon değişikliğine bağlamak icap eder. Yani, ısıtılmak suretiyle, tunelit mineralinin bariz bir strüktür değişikliğine uğradığı kesin olarak ortaya çıkmaktadır.

c. *Kimyasal özellikler.* — Gerek toz ve gerekse iri kristaller halindeki tunelit minerali numunesi, kuvvetli anorganik asitlerde (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vb.) süratle ve kolaylıkla çözünmekte ve hiç bir bakiye bırakmamaktadır. Temperatur yükselmesinin çözünme üzerindeki etkisi müspettir.

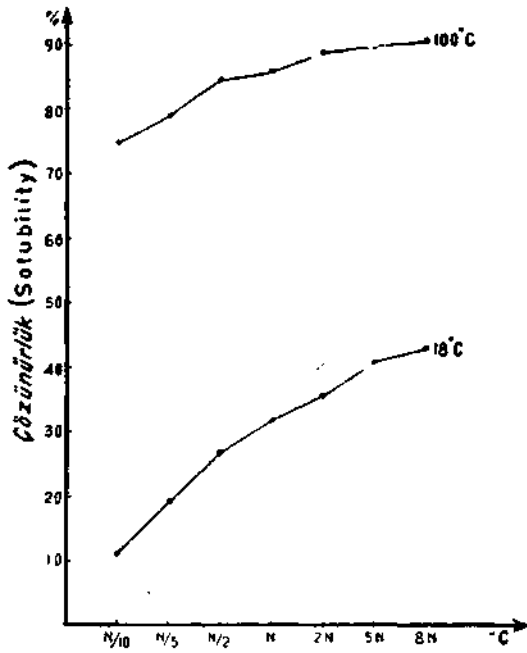
Tunelit minerali, oldukça derişik kalevi çözeltilerde de (NaOH, KOH vb.), biraz güç olmakla beraber çözünmekte ve fakat geriye jel halinde bir bulanıklık bırakmaktadır.

Orijinal haldeki tunelit numunesinin, adi temperatur (18°C) ve 100°C de muhtelif konsantrasyonlarda NaOH çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiş ve Şekil 2 deki grafik elde edilmiştir.

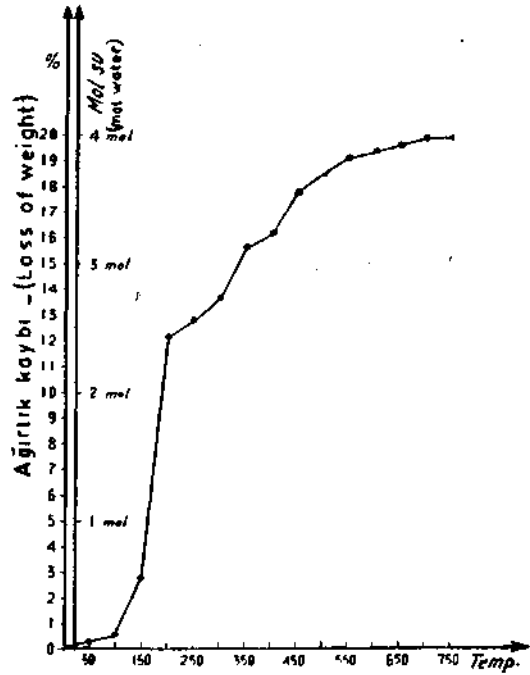
Diğer bir çalışma ile de, dehidrolanmış (yani susuz) tunelit numunesinin, gene aynı konsantrasyonlarda NaOH çözeltilerindeki adi temperatur (18°C) ve 100°C de gösterdiği çözünürlükler, orijinal tunelit numunesine nazaran çok farklıdır. Dehidrolanmış tunelit mineralinin bu şekilde tespit edilen çözünürlüğü Şekil 3 te grafik halinde görülmektedir.



Şek. 2



Şek. 3



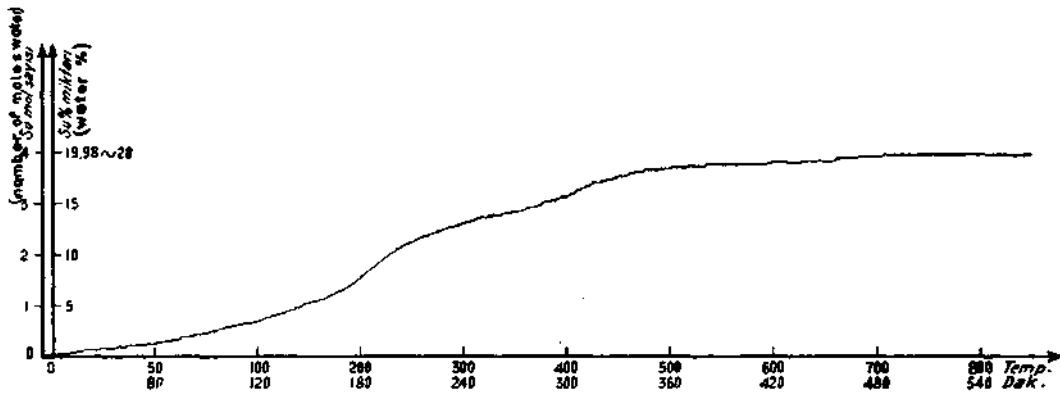
Şek. 4

#### H. TUNELİT MİNERALİNİN DEHİDROLANMASI

Her seferinde 1.0000 gr toz edilmiş tunelit minerali numunesi alınarak 50 şer derece ara ile ve her sıcaklık kademesinde beş saat müddetle kalmak üzere, 750°C'ye kadar ısıtılmış ve meydana gelen ağırlık kayıpları tespit edilmiştir (statik metot). Dehidrolanmanın üst sınırı olarak 750°C kâfidir. Çünkü, daha fazla ısıtmakla numune sinterleşmeye uğramaktadır ve zaten 750°C den yukarıda, bir ağırlık kaybına da rastlanmamaktadır. 50-750°C de yapılan statik çalışmalarda elde edilen sıcaklık—ağırlık kaybı ve sıcaklık—mol su kaybı grafikleri Şekil 4 te bir arada görülmektedir.

Dehidrolanma 250°C ye kadar 2.5 mol su vermek suretiyle nispeten hızlı vuku bulmakta, sonra yavaşlamaktadır.

Mineraldeki son bir mol su oldukça yüksek sıcaklıkta, 350-625°C de atılmakta ve bu iş biraz zor olmakta, yani zaman almaktadır. Bu durum, mineralde kalan son 1 mol suyun bünyeye çok sıkı bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir.



Şek. 5

Bundan başka, tunelit mineralinin dehidrolanması, dinamik metot ile de tetkik edilmiştir. Doğrusal olarak yükselen bir sıcaklıkta ısıtılan tunelit mineralinin uğradığı ağırlık kayıplarının bir termogravimetric terazi ile elde edilen grafiği Şekil 5'tir.

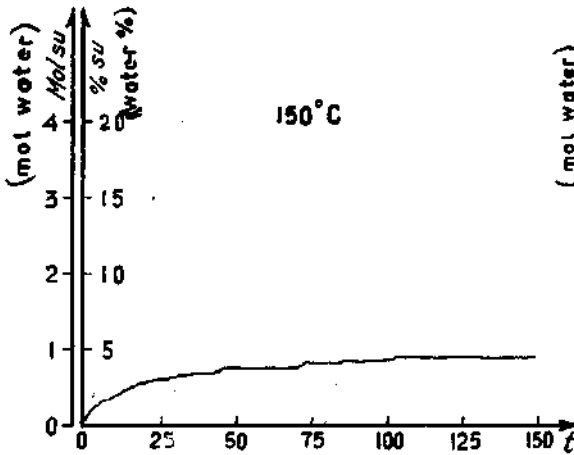
Bu grafikte de, ilk 3 mol suyun, 350°C'ye kadar olan sıcaklık yükselmesi ile bünyeden nispeten kolaylıkla atıldığı görülmektedir. Son 1 mol suyun çıkarılması ise, gene 350-625°C'de vuku bulmakta ve uzunca bir zamana ihtiyaç göstermektedir. 625°C'den sonraki numuneye ise, artık tunelit demek doğru değildir. Numune bu andan itibaren susuz veatchite dönüşmüştür. Bu dönüşme, biraz ileride bahsedilecek olan X-ray diyagramları ile de tespit edilecektir.

Tunelit mineralinin dehidrolanması esnasında, gerek statik ve gerekse dinamik metot ile elde edilen sonuçları daha da değerlendirmek ve bu arada bilhassa bazı sıcaklık aralıklarında teşekkül eden ara ürün borat hidratları tespit edebilmek için, bu mineralin sabit sıcaklıklardaki dehidrolanmaları da incelenmiştir.

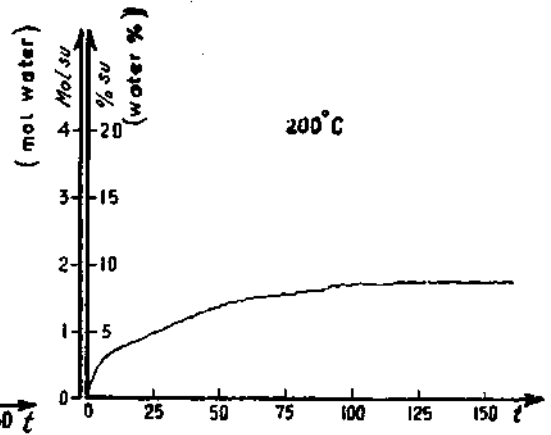
Bunun için, hassas olarak tartılan 2.0000 gr'lık toz halindeki telnit numuneleri, seçilen bir seri sıcaklıkta, sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılmıştır. Bu zaman zarfında numunenin uğradığı ağırlık kaybı, otomatik olarak, termogravimetric terazinin rekoru ile bir grafik şeklinde çizilmiştir.

Bu şekildeki çalışmalar neticesinde, 150-700°C sıcaklık aralığında, önceden tespit edilmiş belirli sıcaklıklarda, tunelit minerali için elde edilen zaman - % su kaybı (mol su kaybı) grafikleri Şekil 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ve 14'te sıra ile verilmiştir.

Yukarıdaki sıcaklıklarda elde edilmiş olan ara ürün borat hidratlarının tabiatında mevcut olup olmadıklarına dair literatürde herhangi bir kayda rastlanmamıştır. Tabiatında mevcut olup, bileşim formülleri  $SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$  şeklinde gösterilen iki mineral bilinmektedir, tunelit ve veatchit. Ancak, bu iki mineral, bileşim formülleri itibarıyla her ne kadar birbirlerine benziyorlarsa da, yapı bakımından esasında çok farklıdır.



Şek. 6

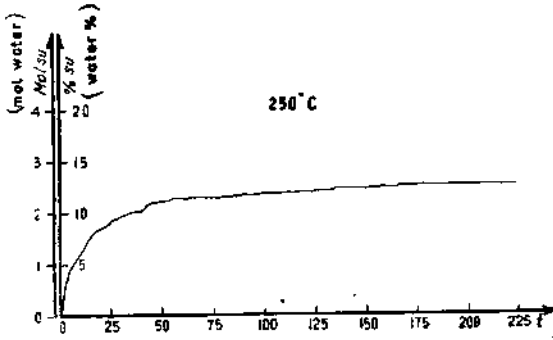


Şek. 7

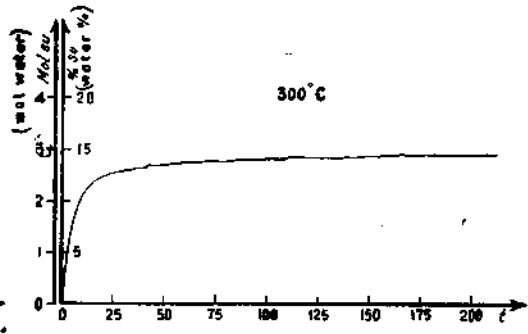
### III. DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZ

Üzerinde çalışılan tunelit mineralinin yapı hakkında gerek fiziksel ve gerekse kimyasal olarak daha fazla bilgiye sahip olabilmek için, bu mineralin diferansiyel termik analizi de yapılmıştır. Elde edilen diyagram Şekil 15'te görülmektedir.

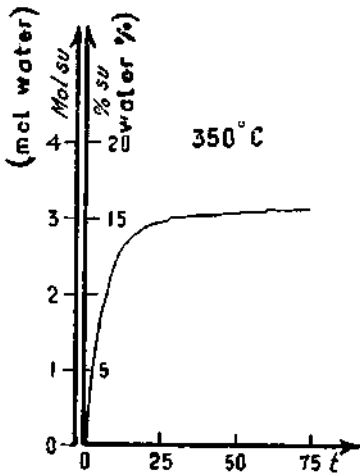




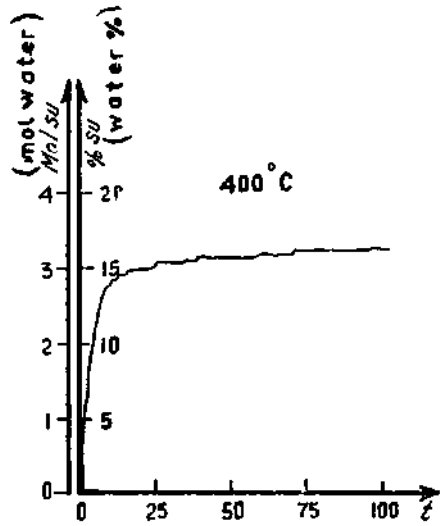
Şek. 8



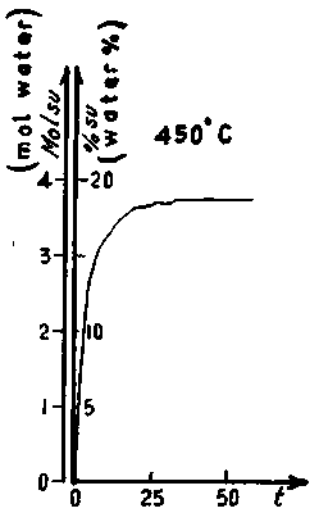
Şek. 9



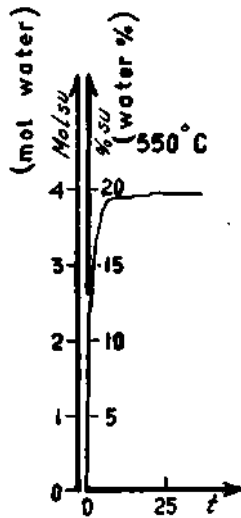
Şek. 10



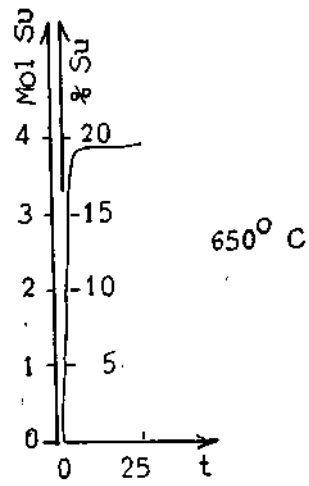
Şek. 11



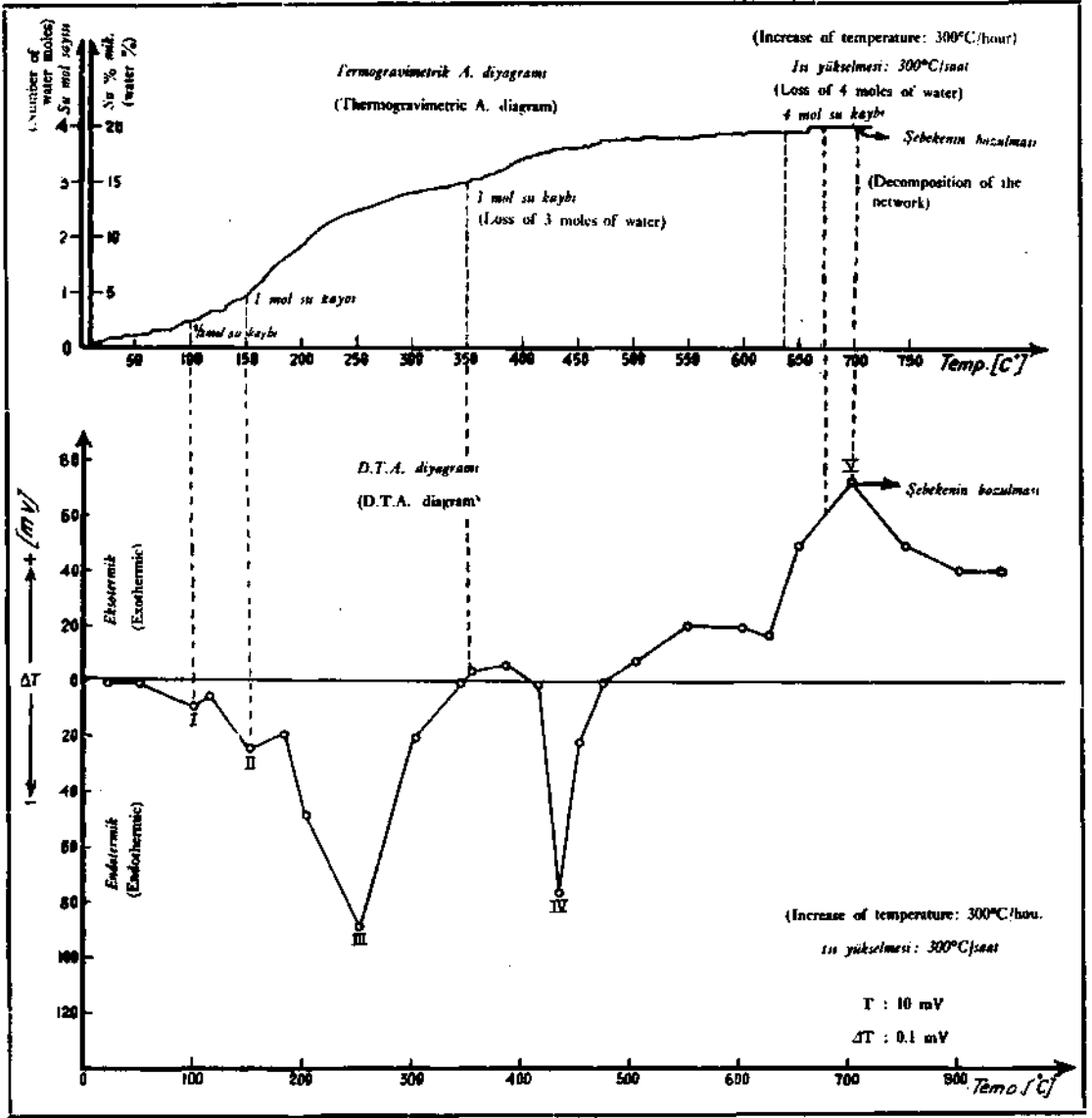
Şek. 12



Şek. 13



Şek. 14



Şek. 15

Şekil 15 te, DTA diyagramı ile termogravimetric analiz diyagramı üst üste görülmektedir. Böylece, tunelit mineralinin uğradığı dehidratasyonun ve strüktür değişiminin takibi daha net olarak mümkün olabilmektedir.

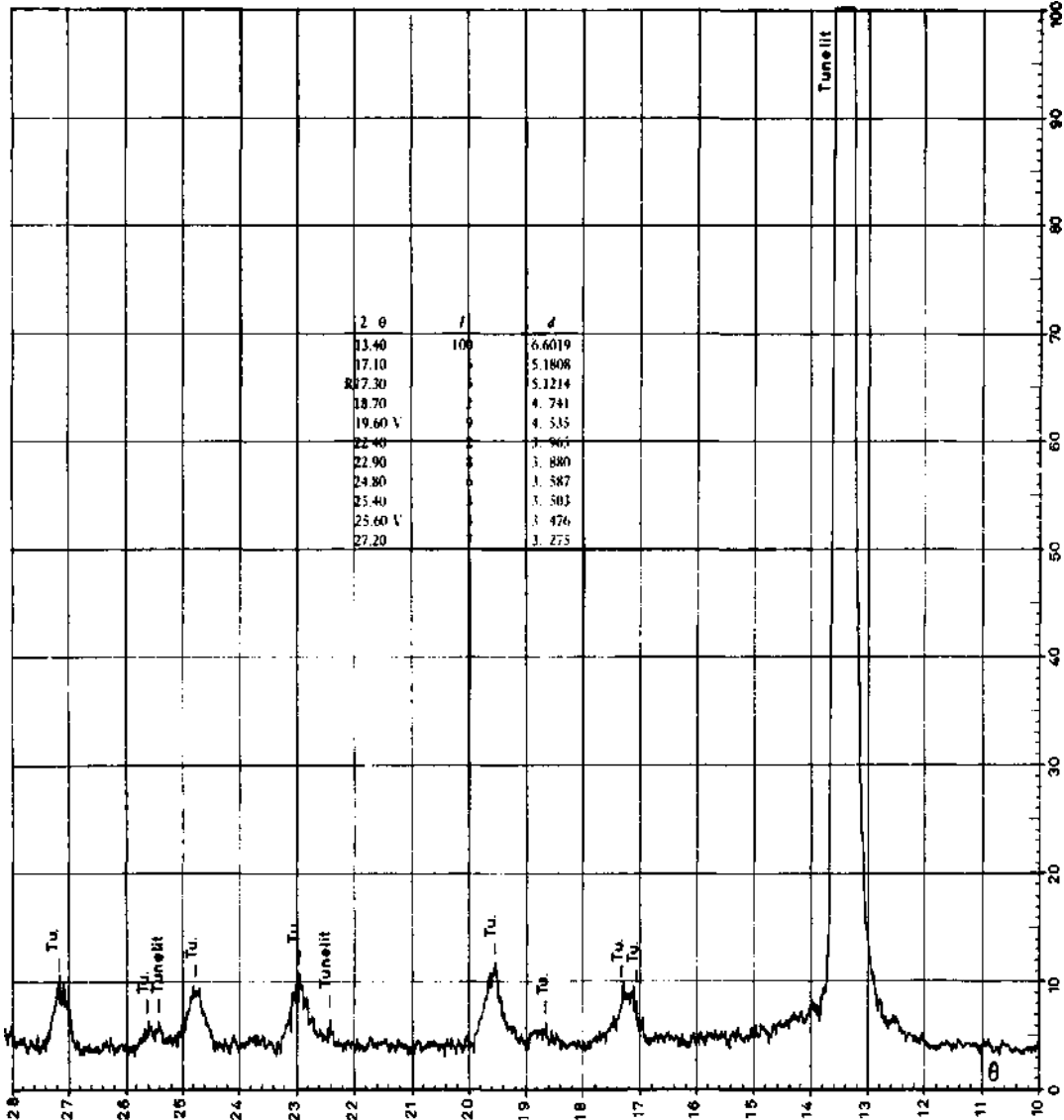
DTA diyagramı, iki endotermik ve bir de eksotermik pik ortaya koymaktadır: birinci endotermik pik, bünyedeki ilk 2 mol suyun atılmasını, ikinci endotermik pik ise 3 üncü mol suyun çıkarılmasını göstermektedir. 700°C civarındaki eksotermik pik ise, 4 üncü mol suyun bünyeden çıkarılmasından ziyade, tunelit mineralinin strüktür değişikliğine uğrayarak veatchite dönüştüğünü göstermektedir. Bu son mol su, esasında, mineralin konstrüksiyon suyu olup, mineral şebekesi bozulmadıkça mineralden ayrılmaz. Demek ki, her ne kadar 4 üncü mol suyun dehidrolanması neticesi olarak endotermik bir pik teşekkülü gerekiyorsa da, mineralde 475°C den itibaren başlayan strüktür değişmesi eksotermik olduğundan, termik farklar birbirini gidermekte ve 475-700°C de, nispeten basık şekilde bir eksotermik pik ortaya çıkmaktadır.

780°C de, numune artık sinterleşerek erimeye başlamıştır.

Aslında hakikaten, son bir mol suyun çıkarılması için tunelit mineralinin ısıtıldığı nispeten yüksek sıcaklıklarda, numunenin veatchite dönüşmeye başladığı, X-ray ile yapılan tetkiklerle de ortaya konmuştur.

#### IV. DEHİDROLANMA ÇALIŞMALARININ X-RAY İLE TETKİKİ

Yukarıda, tunelit mineralinin fiziksel özelliklerinden bahsedilirken, muhtelif sıcaklıklarda ısıtarak dehidrolanmaya tabi tutulan numunelerin renklerinin gittikçe koyulaştığı belirtilmişti. Mineralin gösterdiği bu renk koyulaşması, 600°C de azamî sınıra varmakta ve sıcaklığın biraz daha yükselmesi ile, 700°C de bu koyu renk anı olarak eski beyazlığına dönmektedir. Tunelit mineralinin bu şekilde termokromi göstermesinin sebebi, ısıtma ile paralel giden strüktürel modifikasyon değişikliğine bağlamak gerekmektedir.

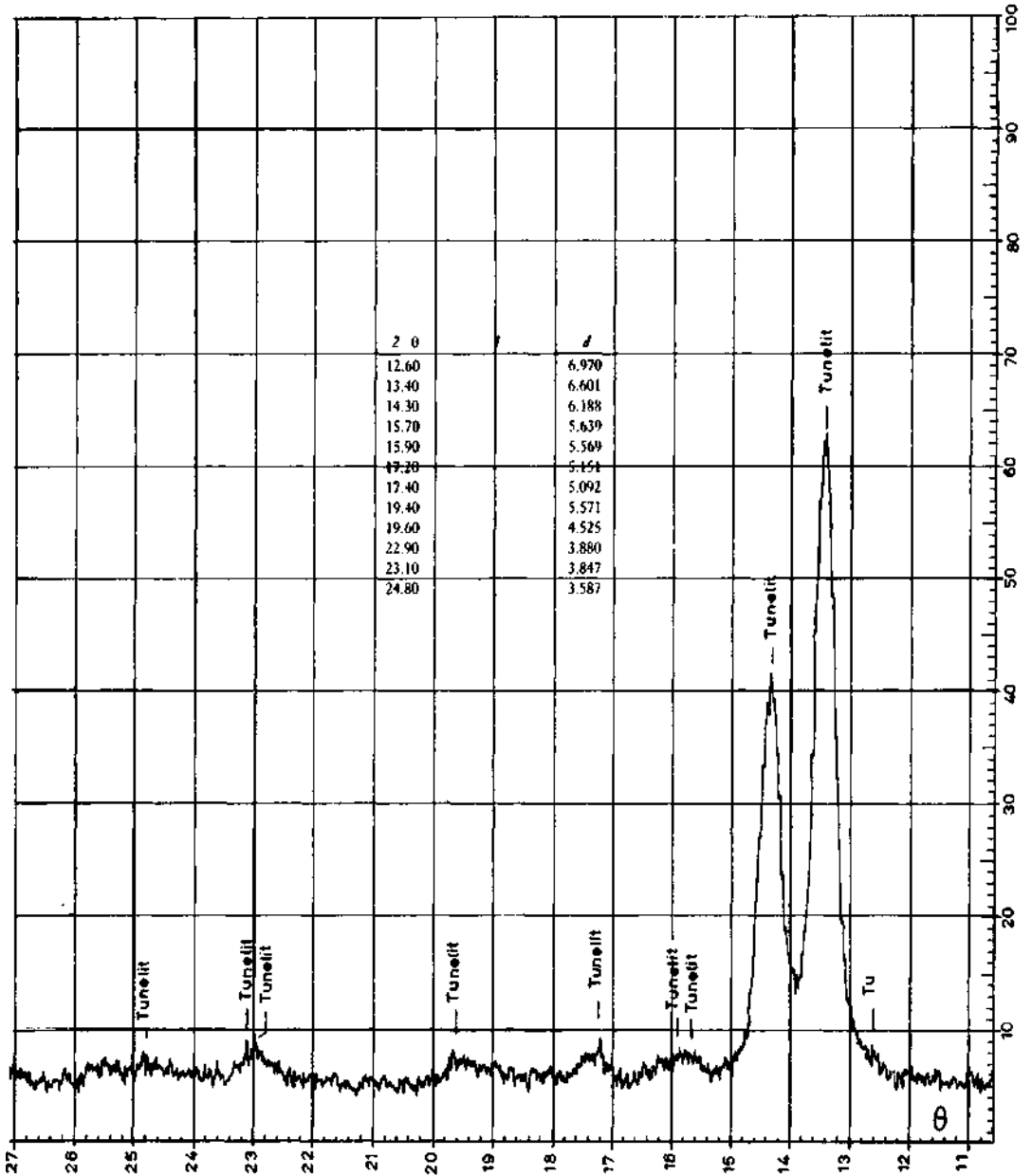


Şek. 16 - Tunelit mineralinin 100°C de X-ray diyagramı.

Bu hususu tahkik etmek ve aynı zamanda dehidrolanma esnasında mineral bünyesinde ne gibi değişimler olduğunu tespit etmek için, tunelit minerali üzerinde «Debye-Scherrer powder difraksiyon» metoduna göre X-ray çalışmaları yapılmış ve neticeler diyagramlar ile ortaya konmuştur.

Önce adi temperatürde, orijinal tunelit mineralinin karakteristik diyagramı çıkarılmıştır (Şek. 1). Bu şekilde, tunelit mineralim karakterize eden 29:13.40 mevkiinde uzun bir pik görülmektedir.

Bundan başka, diyagram üzerinde, paternleri kaydedilmiş, değişik B değerlerinde ve nispeten düşük şiddette diğer pikler de bulunmaktadır.

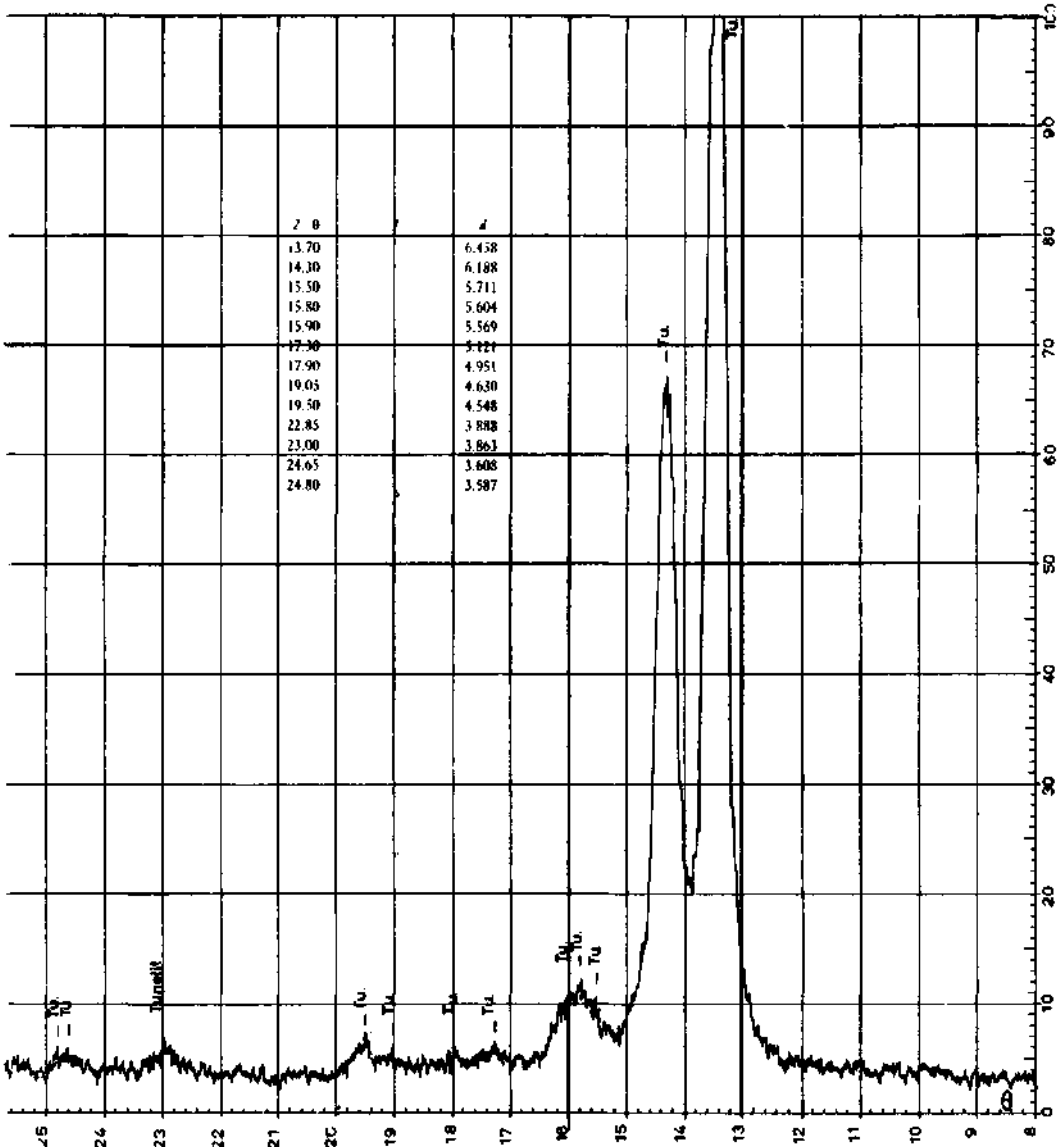


Şek. 17 - Tunelit mineralinin 150°C de X-ray diyagramı.

Bundan sonra, tunelit numuneleri, ayrı ayrı olarak, çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmış ve bilâhara, kristal teşekkülünün tamam olabilmesi için 24 saat süre ile soğumaya bırakılmış ve gayet ince öğütülmüşlerdir.

Tunelit numunelerinin bu şekilde ısıtılarak hazırlandığı sıcaklıklar, sırası ile, 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400°, 450°, 500°, 600°, 725° ve 800°C dir. Elde edilen diyagramlar Şekil 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 ve 27 de görülmektedir.

Grafiklerin incelenmesinden, sıcaklığın biraz yükselmesi sonucunda, mineralin ısı absorplaması sebebiyle, kristal hücrelerinde bir genişleme vuku bulunduğu ve dolayısıyla yüzey değişimlerinin artması ile de X ışınların difrakte olması özelliğinin fazlaştığı görülmektedir. Bu durum, 150°C ve 200°C nin diyagramlarında (Şek. 17 ve 18) görülebilir.



Şek. 18 - Tunelit mineralinin 200°C de X-ray diyagramı.

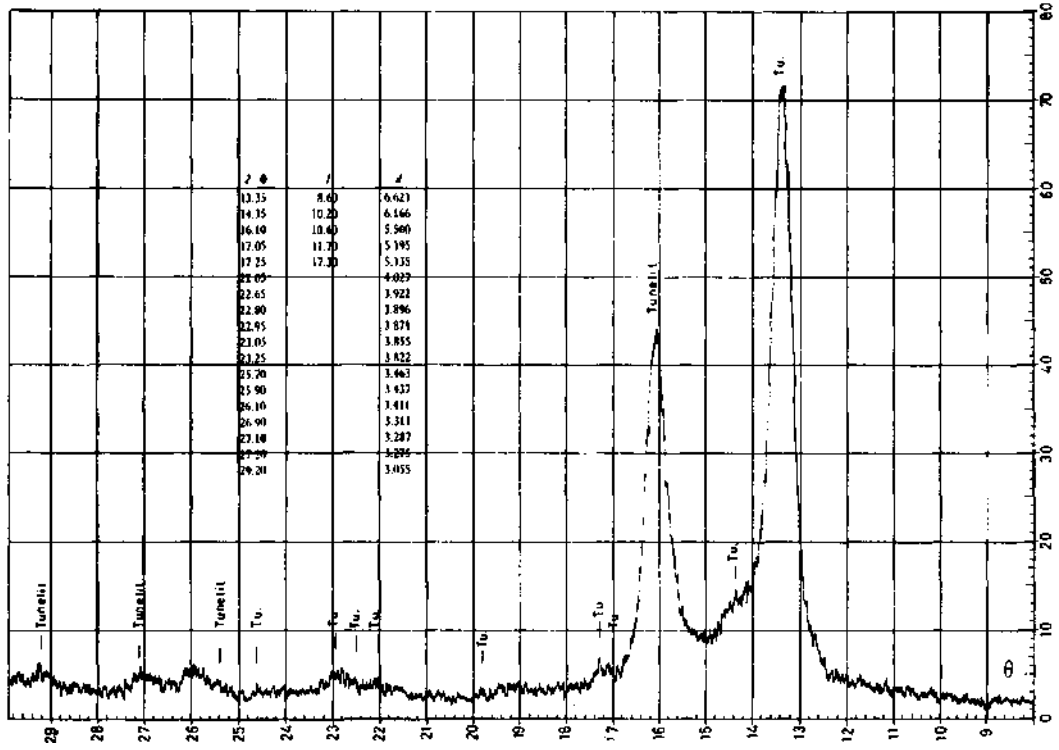
450°C de, tunelitin, 20: 13.50 mevkiindeki piki tamamen ortadan kalkmış, yani refleksiyonu silinmiştir. Bu durumdan, kristali karakterize eden kristal hücre strüktüründe esaslı bir değişimin başlamış olduğu anlaşılabilir.

600°C de ise, kristal tam bir strüktürel bozunma içindedir.

Tunelit mineralinin kristal bünyesine en fazla bağlı olan son bir mol suyun dehidrolanma temperatur aralığı olan 400-625°C de ise, orijinal tunelite ait diyagramdaki son X-ray difraksiyon piklerinin refleksleri sıfır olmaktadır. Bu son mol suyun ayrılması ile kristal şebekesi tamamen bozunmaya uğramakta ve eksotermik bir reaksiyon neticesinde, orijinal strüktür, veatchit veya p. veatchite dönüşmektedir.

725°C deki X-ray diyagramı (Şek. 26), kristal strüktürünün tamamen değişmiş olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sıcaklıkta tamamen dehidratize halde bulunan mineral, her yönüyle, veatchit mineralinin X-ray ile temin edilmiş karakteristik diyagramına benzer bir diyagram vermektedir.

800°C ye ısıtılan numunede ise, anhidrit halinde veatchit şebekesine benzeyen yeni bir kristal şebekesinin teşekkül ettiği görülmektedir. Ancak, teşekkül eden bu şebeke, son şeklini bulamamış, dolayısıyla, literatürde veatchite ait verilen şebekeden bazı küçük farklar göstermiştir.

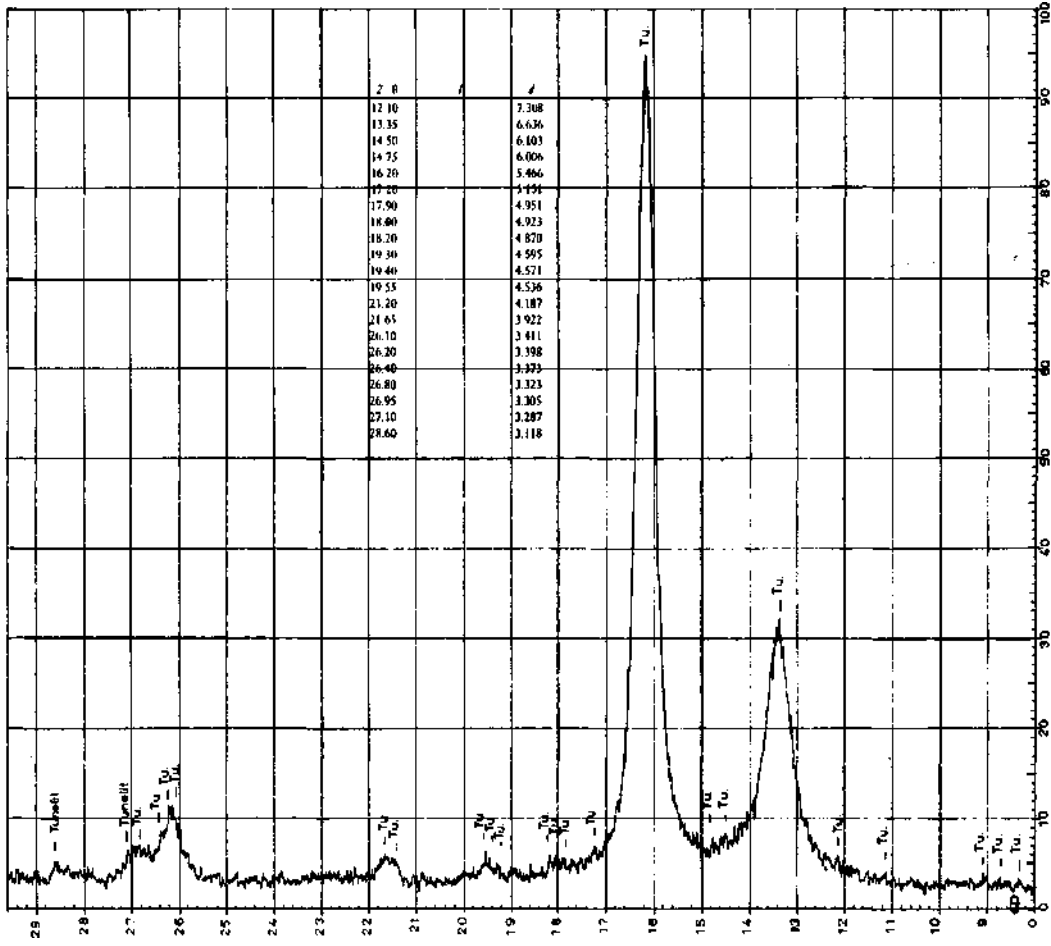


Şek. 19 - Tunelit mineralinin 250°C de X-ray diyagramı.

#### NETİCELERİN MÜNAKAŞASI

Türkiye'de, adı geçen bölgede tezahür eden tunelit mineralinin şimdilik ekonomik bir değeri yoktur.

Yapılan analizlerden elde edilen netice, Türkiye'de yeni bulunan bu bor mineralinin,  $M^{+z}O \cdot 3B_2O_3 \cdot XH_2O$  serisinin bir üyesi olduğunu ve bu mineral için  $M = Sr$  ve  $X = 4$  değerlerinin gerçek bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu suretle, bu yeni mineralin tunelit olduğu ispatlanmıştır.

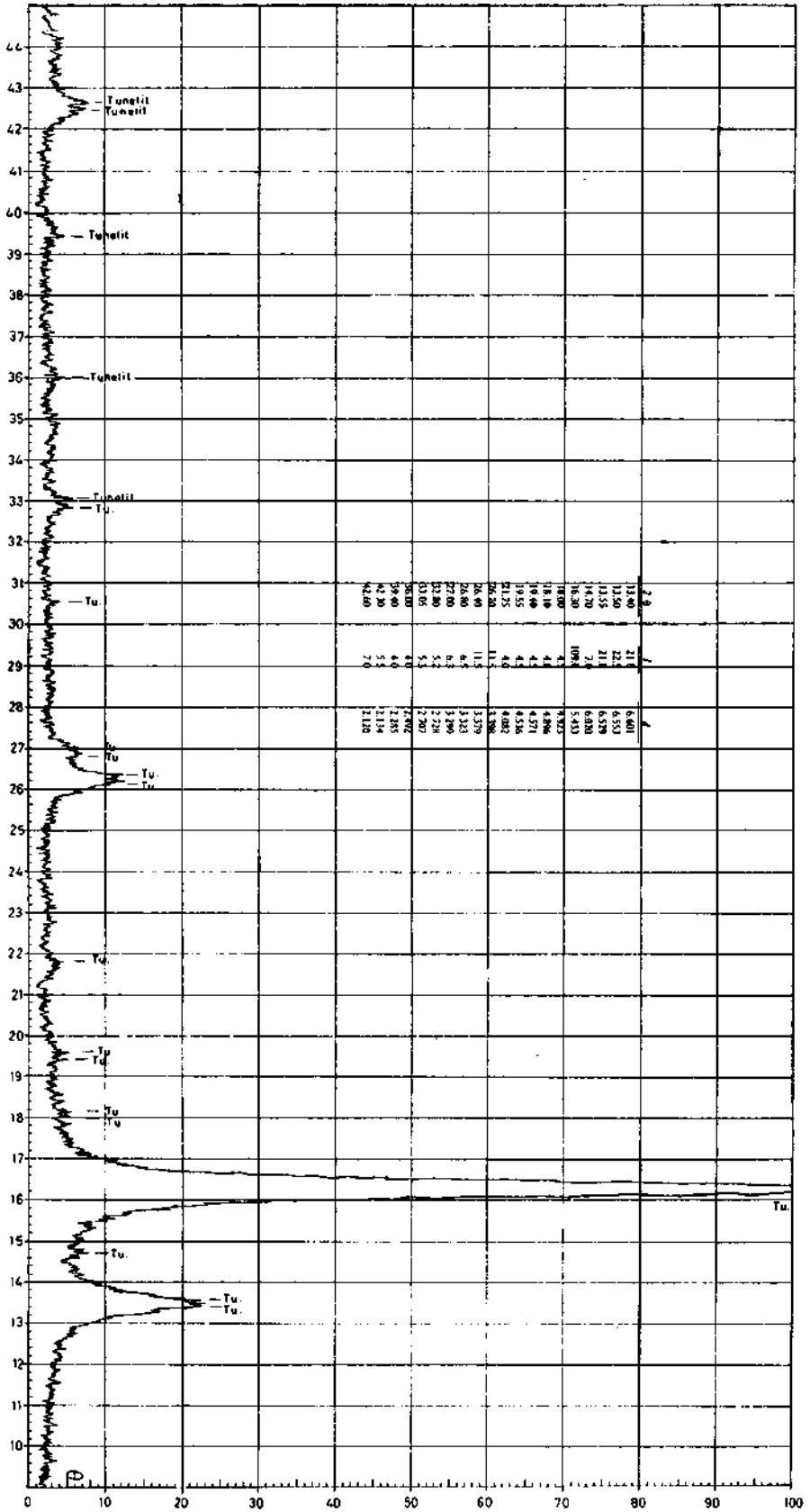


Şek. 20 - Tunelit mineralinin 300°C de X-ray diyagramı.

Tunelitin değişik metotlar ile yapılan dehidrolanmasından, bu mineralin havi olduğu ilk 3 mol suyun bünyeden oldukça kolaylıkla uzaklaştırılabildiği anlaşılmıştır. Son 1 mol suyun mineral bünyesinden çıkarılması ise, nispeten yüksek bir sıcaklıkta (350 - 625°C) vuku bulmakta ve oldukça uzun zaman almaktadır.

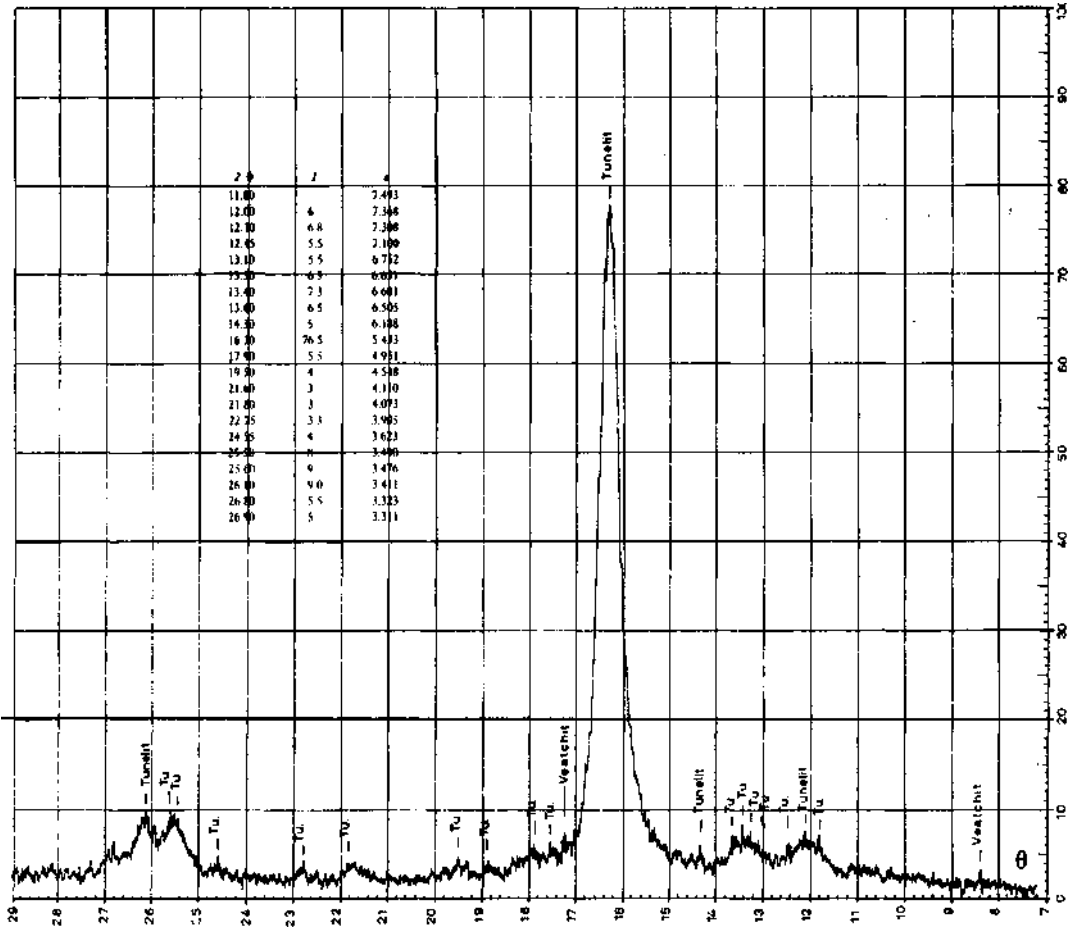
Mineralin bu şekildeki dehidratasyonu, DTA çalışmaları ile de tahkik edilmiş bulunmaktadır. DTA çalışmaları ayrıca, son bir mol suyun uzaklaştırılması ile mineralin strüktürel modifikasyona uğradığını göstermektedir.

X-ray ile yapılan çalışmalar ise, bu strüktürel modifikasyonun bulunmasını gerçekten kesinleştirmektedir. X-ray çalışmalarının ortaya koyduğu bir diğer gerçek de, tunelit mineralinin bu şekildeki dehidratasyonu sonucunda, orijinal tunelitin anhidrit veatchite dönüştüğüdür.

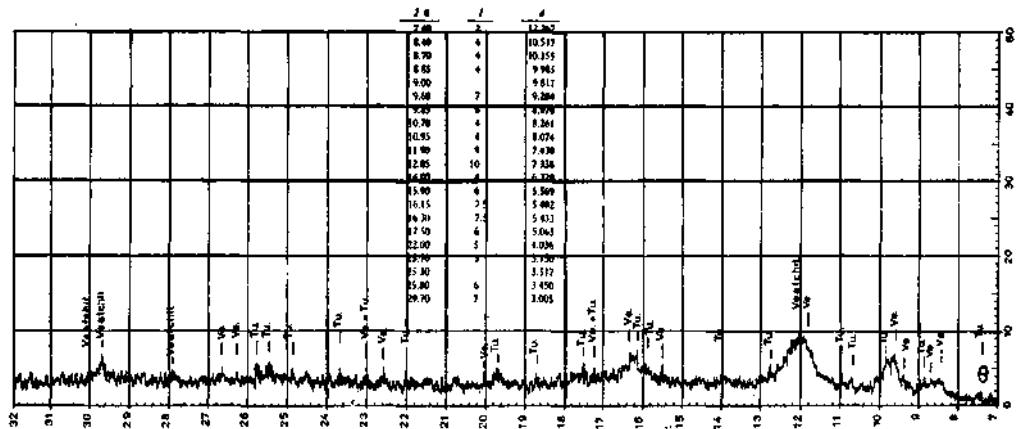


Şek. 21 - Tunelit mineralinin 350°C de X-ray diyagramı.

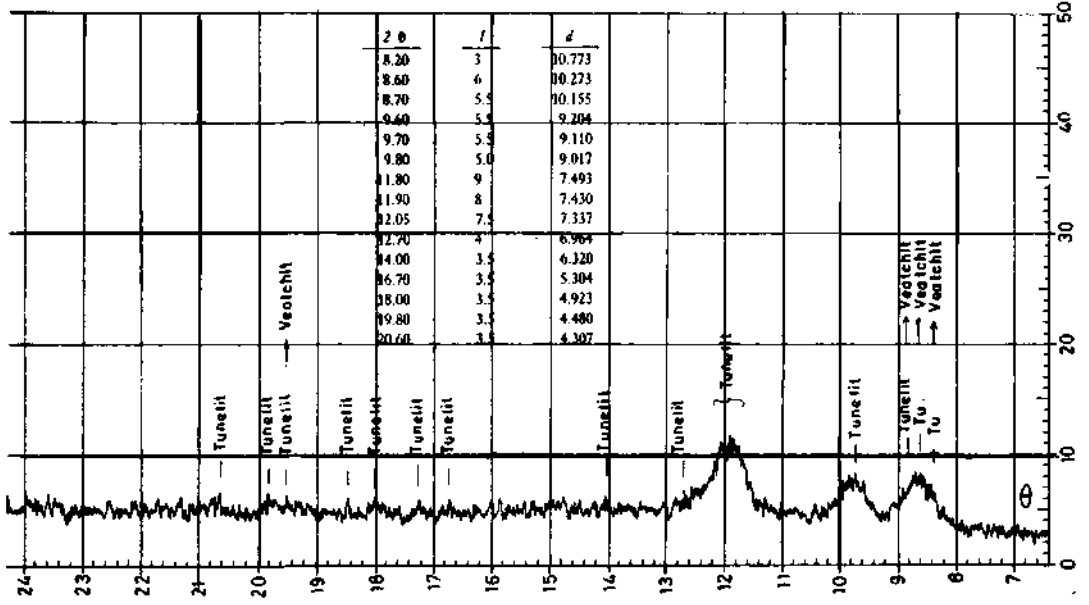




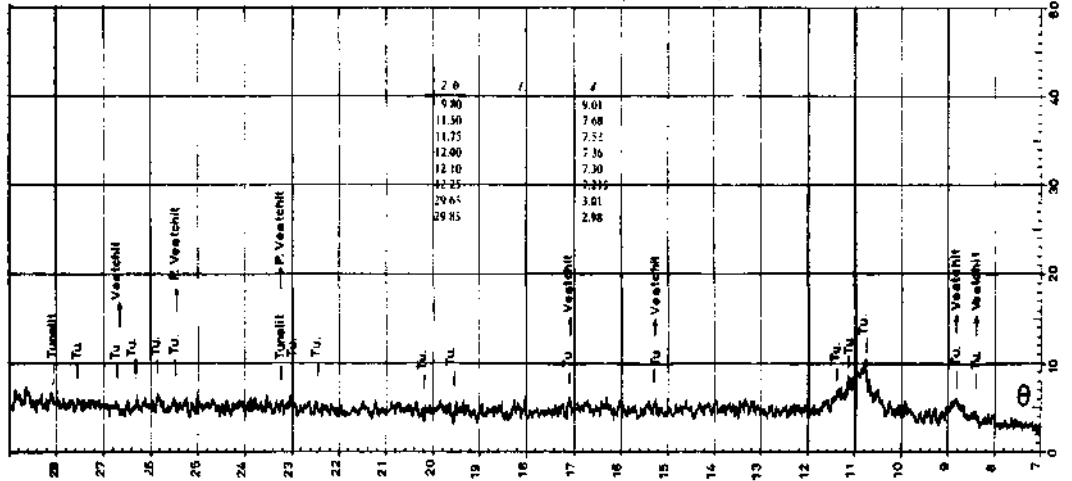
Şek. 22 - Tunelıt mineralinin 400°C de X-ray diyagramı.



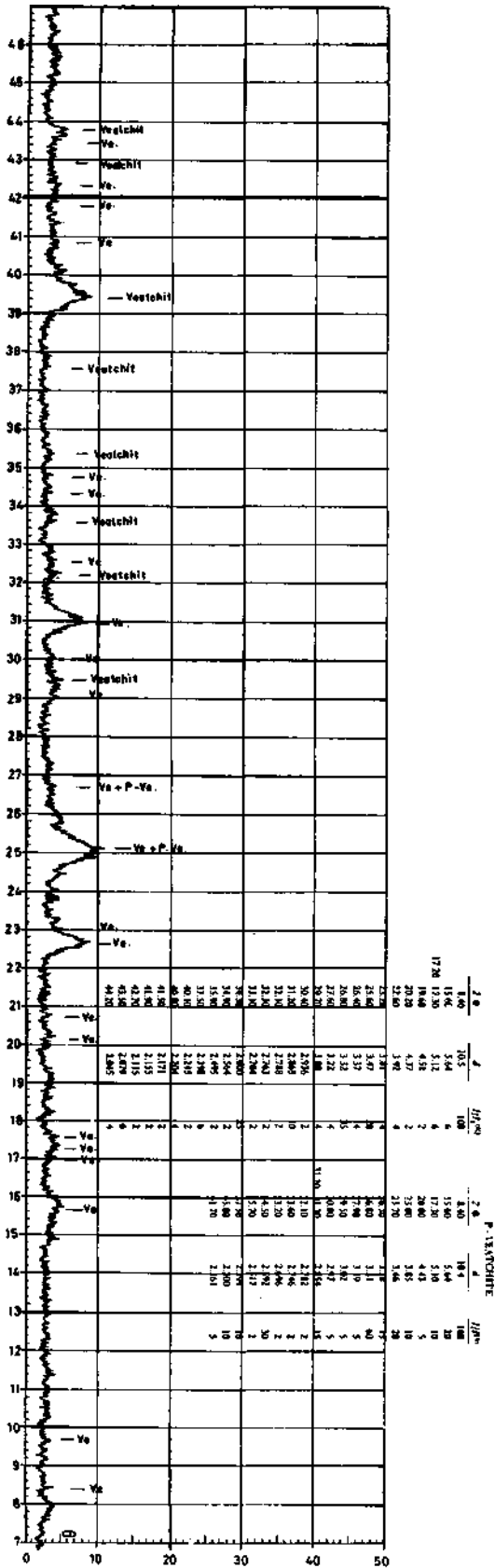
Şek. 23 - Tunelıt mineralinin 450°C de X-ray diyagramı.



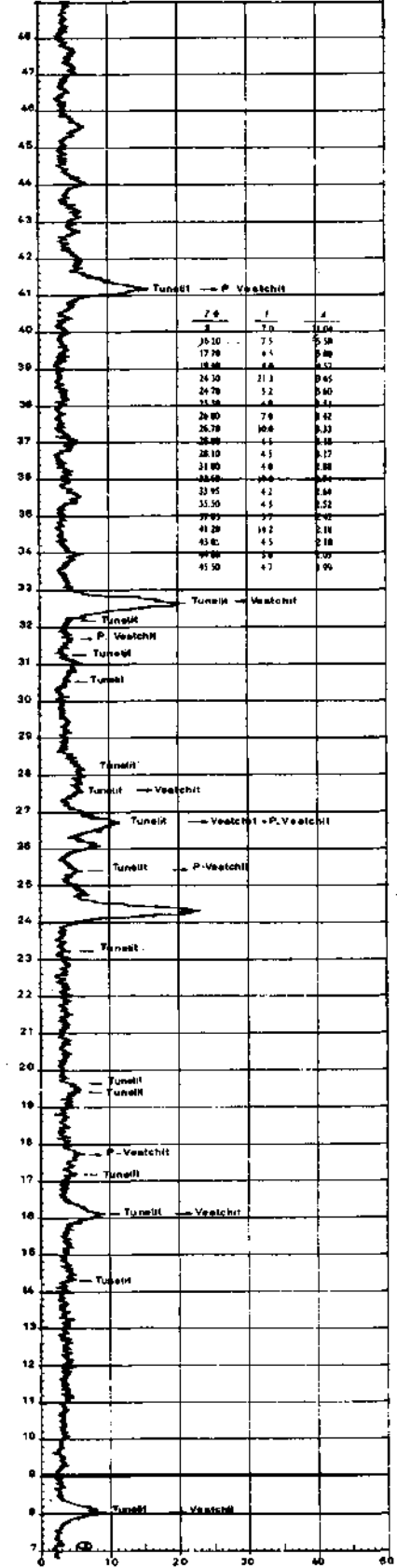
Şek. 24 - Tunelit mineralinin 500°C de X-ray diyagramı.



Şek. 25 - Tunelit mineralinin 600°C de X-ray diyagramı.



Şek. 26 - Orijinal tunelitin 725°C de veatchite ve P. Veatchite dönüşüm diyagramı



Şek. 27 - Tunnelit mineralinin 800°C de X-ray diyagramı.

## BİBLİYOGRAFYA

- ALPAR, S.R. & GÜLENSOY, H. (1961) : *Rev. Fac. Sci. İstanbul*.
- BERGER, S. (1953) : *Acta Chem. Scand.*, 7, 611-22.
- BRAITSCH, O. (1959) : *Beitr. Mineral. Petrog.*, 6, 352-356.
- CHRIST, C.L. (1960) : *Amer. Mineral.*, vol. 45, 340-44.
- CLARK, J.R. & MROSE, E. (1960) : *Amer. Mineral.*, vol. 45, 1221-29.
- (1961) : *Amer. Mineral.*, vol. 46, 560.
- (1964) : *Amer. Mineral.*, vol. 49.
- (1964) : *Zat. für anorg. and allg. Chemie*, vol. 331, 348-49.
- CONSTABLE-, F. & TUĞTEPE, M. (1950) : *Rev. Fac. Sci. hstanbul*, vol. 75, 1.
- &———(1952) : *Rev. Fac. Sci. İstanbul*, vol. 77.3.
- CUTHBERT, J.D.; MAC, W.T.; FARLANE & PETCH, H.E. (1963) : *Journal, Chem. Phys.*, 43. (1) 173-77.
- EDWARDS, J.O. & ROSS, V. (1960) : *Jour. Inorg. Nuclear Chemie*, 15, 329-37.
- ERD, R.C.; MORGAN, V. & CLARK, J.R. (1961) : *Amer. Mineral.*, vol. 47, 416.
- HERMANN, J. & LEHMANN, H.A. (1963) : *Zeit. für anorg. allg. Chemie*, vol. 323, 286-87.
- KONDRATEVA, V.V. (1966) : *U.S.S.R. Akadem. Nauk*, 5, 66-68.
- PARKERSON, R.C. (1963a) : *Naval Ordnance La., Corona (California)*, Report 583.
- (1963b) : *Naval Ordnance La., Corona (California)*, Report 585.
- RICHARD ERD, R.C.; MORGAN, V. & CLARK, J.R. (1961) : Short papers in the *Geolog, and Hydroscience*, M. 3028, Articles 147-292.
- RUMANOVA, I.M. & ASHIROV, A. (1963) : *Crystallografia*, vol. 8, 828-845.
- SMİTH, W.C. (1960) : *New York, Am. Inst. Mining Metali. Petrol Eng.*, 3d, 103-22
- TUĞTEPE, M. & SANİGÖK, Ü. (1962) : *Rev. Fac. Sci. hstanbul*, vol. 28, 98-113.
- &———(1962) : *Rev. Fac. Sci. hstanbul*, vol. 28, 114-136.