

## Vollastonit: Bir Gözden Geçirme

*Wollastonite: A Review*

Serhan HANER<sup>1</sup>, Dilek ÇUHADAROĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Çünür, ISPARTA

<sup>2</sup>Bülent Ecevit Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, ZONGULDAK

Geliş (received) : 25 Eylül (September) 2012

Düzeltilme (revised) : 05 Aralık (December) 2012

Kabul (accepted) : 07 Ocak (January) 2013

### ÖZ

Vollastonit, dünyadaki ulusal ekonomilerin çeşitli dallarında birçok kullanım alanına sahip metalik olmayan bir mineraldir. 1970'lere kadar dekoratif bir kayaç olarak kullanılan vollastonit, 1980'lerden beri ürünlerdeki asbestin yerini de alarak seramik, plastik, kauçuk, boya, kaplama, metalurji gibi pazarlarda da kullanılmaya başlamıştır. Kendine özgü klivaj özelliklerinden dolayı, kırma ve öğütme esnasında levhamsı ya da iğnemsiz kırılım gösterir. Bu tanecik morfolojisinin yapıya yüksek mukavemet katması, onu birçok pazarda oldukça önemli bir başarıya ulaştırmıştır. Avustralya Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği (NOHSC) ve Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı'nın (IARC) hazırlamış olduğu raporlarda, kanserojen etkisinin bulunmadığı sonucuna varılması, vollastonitin diğer endüstriyel mineraller ve fiberlerin yerine kullanılmasına neden olmuştur. Bu derlemede vollastonitin özellikleri, oluşumu, üretimi ve tüketimi, kullanım alanları, teknolojisi hakkında bilgiler verilmiş, toksikolojisi ve epidemiyolojisi hakkındaki çalışmaların sonuçları özetlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** CaSiO<sub>3</sub>, Kalsiyum metasilikat, Vollastonit.

### ABSTRACT

*Wollastonite is an inosilicate mineral, which is used in the different branches of the national economies in the world. Until 1970s wollastonite had been used as a decorative graywacke; however, from 1980s wollastonite has started to be used in many industries such as ceramics, plastic, rubber, paint, coating, metallurgy by taking the place of the asbestos in the products. Because of its unique cleavage properties, wollastonite breaks down during crushing and grinding into lathlike or needle-shaped particles of varying acicularity. This particle morphology imparts high strength, making it of considerable importance in many markets. In the reports of National Occupational Health and Safety*

S. Haner

E-Posta: serhanhaner@sdu.edu.tr

*Commision (NOHSC) and the International Agency for Research on Cancer (IARC), it has been pointed out that there is no cancerogenic effect on the human body. Accordingly, this consequence gives way to the replacement of industrial minerals and fibers with the wollastonite. In this review, the information about the occurrence, the product, the consumption and the characteristics of wollastonite, its scope of use and technology are provided. In addition, the results of the studies about the toxicology and the epidemiology of the wollastonite are summarized.*

**Key Words:**  $CaSiO_3$ , Calcium metasilicate, Wollastonite.

## GİRİŞ

Vollastonit doğal olarak oluşmuş bir kalsiyum metasilikattır ( $CaSiO_3$ ). Metalik olmayan, iğnemsî (iğne uçlu) kristal yapıya sahip, alkalın (pH 9.8), beyaz renkli bir mineraldir. Vollastonitin ticari olarak kullanımını ortaya çıkartan ana sebep, kristal yapısı ve kimyasıdır (Ciullo, 1996; Kogel vd., 2006).

Vollastonitin çok sayıdaki kendine özgü özellikleri, gün geçtikçe artan birçok uygulama alanında kullanımına yol açmıştır. Bu özellikleri sayesinde seramiklerde, plastikler ve boyalar için dolgu malzemesi olarak, termal ve elektriksel yalıtkanlarda, sırlar için ergitici ile ıslatma ajanı ve metal ergitici olarak kullanılmaktadır (Springer, 1994).

Vollastonit madenciliği, muhtemelen ilk kez 1933 yılında, mineral yün üretiminde kullanılmak için Kaliforniya’da (ABD) yapılmıştır. Önemli miktarda ticari üretimine 1950’lerde ABD’nin Willsboro yatağında başlanmıştır. O zamandan beri özellikle seramik endüstrisinde büyük ölçüde kullanılmaktadır (IARC, 1997).

Çoğu vollastonit madeninde istenmeyen mineralleri uzaklaştırmak için yaş proses, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ve/veya ağır ortam ayırması gibi zenginleştirme yöntemleri uygulanarak yüksek saflıkta, ticari kalitede vollastonit elde edilebilmektedir.

Vollastonit, CaO ve  $SiO_2$  kaynağı, düşük kızdırma kaybı, düşük yağ absorpsiyonu, çok düşük nem absorpsiyonu ve iğnemsî morfolojisi için kullanılmaktadır (Ciullo, 1996).

## VOLLASTONİTİN TANIMI

Vollastonit İngiliz mineralog ve kimyacı William Hyde Wollaston’a (1766-1828) izafeten isimlendirilmiştir. Vollastonit kalsiyum, silisyum ve oksijenin bileşiminden oluşmuş bir kalsiyum metasilikattır. Vollastonit yararlı bir mineral olmasına rağmen, ticari olarak kullanımı kısa bir geçmişe sahiptir.

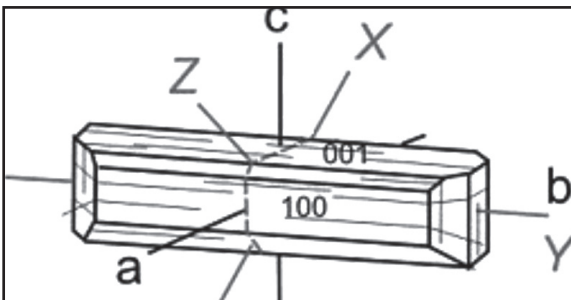
- 1700’lerin sonlarında: “tabular (kesme) billur - (table spar)” adıyla anılan mineralin kendine özgü karakteristik özellikleri bilimsel topluluklarca bilinir hale geldi.
- 1822: Tabular billur minerali, mineraloji ve kristallografi alanındaki katkılarından dolayı William Hyde Wollaston’un şerefine “Vollastonit” olarak yeniden adlandırıldı.
- 1933: Vollastonitin ilk endüstriyel kullanımı için Kaliforniya’da madenciliğe başlandı.
- 1953: NYCO’nun Willsboro’daki orijinal tesisi inşa edildi ve ticari üretime başlandı.
- 1967: Finlandiya ve Meksika’da ticari vollastonit üretimine başlandı.

- 1970: Hindistan'da ticari vollastonit üretimine başlandı.
- 1975: Afrika'da ticari vollastonit üretimine başlandı.
- 1980'lerin başları: Çin'de ticari vollastonit üretimine başlandı (Can, 1991; Sariiz, 1992; Virta, 2001; Dumont, 2004; Kogel vd., 2006; Maxim vd., 2008).

## JEOLOJİ

### Vollastonitin Mineralojisi, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Vollastonit, piroksen grubunun bir üyesidir. Kristal yapısı zincir  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$  bileşimindedir. İki dörtyüzlünün aktif oksijenleri bir tarafta, üçüncü dörtyüzlünün aktif oksijeni diğer tarafta yer alır. Bu düzen mineralin dilinimi, yassı kristal şekli, lifsel dokusu ile uyum gösterir. Zincirler Ca atomları ile bağlanırlar. Ca atomları çarpık sekizyüzlüsel koordinasyon gösterirler. Vollastonit kristalleri yassıdır ve b eksenine paralel doğrultulu uzanmıştır. En fazla {001} pinakoidine ve {100} prizma yüzeylerine rastlanır. Genellikle masif, lifsel topluluklar halindedir (Şekil 1). Birleşme düzlemi {100} olan ikizler gösterir (Kumbasar, 1977).



Şekil 1. Vollastonit kristali (ICL, 2012).

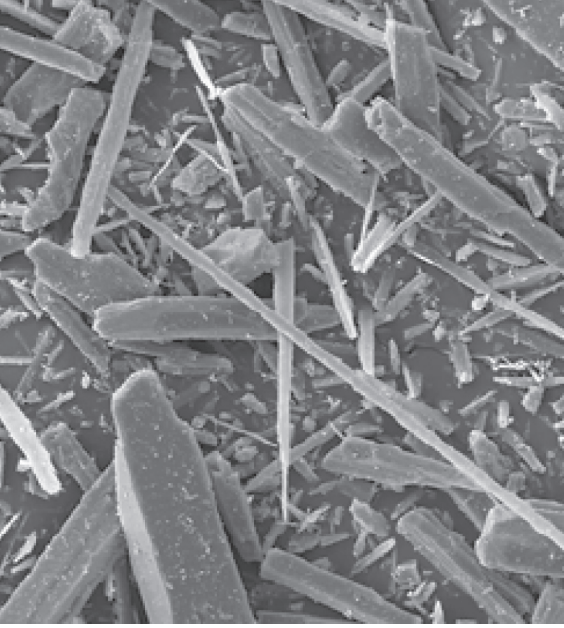
Figure 1. Wollastonite crystal (ICL, 2012).

Teorik kompozisyonu, % 48.3 CaO ve % 51.7  $\text{SiO}_2$ 'den oluşmaktadır. Nadiren saf olarak bulunur. Genelde magnezyum, manganez, demir ve stronsiyum içermektedir. Kontak metamorfik kireçtaşları ve volkanik kayalarda andradit, granat, diyopsit, tremolit, epidot, apatit, sfen, plajyoklas feldspat, kalsit ve kuvarsla beraber bulunur (Sariiz, 1992; Virta, 2001; Dumont, 2004; Kogel vd., 2006).

Vollastonit aslında kimyasal olarak inerttir ancak hem hidroklorik asitte hem de diğer güçlü inorganik asitlerde dekompoze olabilir. Asetik asit gibi organik asitlerden, çok az etkilenebilir (Kogel vd., 2006).

Vollastonitin bazıları kısa dalga ve uzun dalga ultraviyole ışık altında floresans özellik verir ve pembe-turuncudan başlayarak yeşil-turuncuya kadar ve daha nadir olan mavimsi yeşile kadar renk değiştirirler (Sariiz, 1992; Kogel vd., 2006). Vollastonit fosforesans özellik de gösterebilir.

Vollastonitin kırma ve öğütme işlemleri esnasında, kendine özgü dilinim özelliklerinden dolayı, iğne şekilli parçacıklar oluşur. Ürünlere yüksek mukavemet katan bu parçacık morfolojisi, birçok pazardaki en önemli başarı sebebidir. Şekil 2'de seramik uygulamalar için kullanılan ticari bir vollastonitin parçacık morfolojisi görülmektedir. Parçacıkların iğnemsiliği onların boy/çap oranı ile tanımlanır. Vollastonit düşük boy/çap oranlı (genel olarak 5:1 ya da daha az) ve yüksek boy/en oranlı (genellikle 12:1 ya da daha çok) olarak pazarlanır. Başka bir deyişle, çapları  $2.5 \mu\text{m}$ 'den küçük ve  $40 \mu\text{m}$ 'den daha büyük aralıklarda olabilir (Kogel vd., 2006).



Şekil 2. Ticari bir vollastonitin parçacık morfolojisi (250x) (NYCO, 2012).

Figure 2. The particle morphology of a commercial wollastonite (250x) (NYCO, 2012).

Saf vollastonit parlak ve beyazdır. Safsızlıkların tip ve miktarına göre gri, krem, kahverengi, soluk yeşil ya da kırmızı renklere olabilir (Virta, 2001). Ticari vollastonit genellikle 85 - 95 arasında G.E. (General Electric reflectometer) parlaklığına sahiptir. Vollastonitin parlaklığının ölçümünde Hunter metodu da kullanılmaktadır.

Vollastonitin uygulama alanının belirlenmesinde, 1000 C°'ye kadar ısıtıldığında bünyesinden uzaklaşan uçucu madde miktarı (Kızdırma Kaybı-LOI), bir diğer önemli özelliktir. Ticari vollastonit ürünler 0.5 - 2.0 aralığında kızdırma kaybına (LOI) sahiptirler.

Kaplama endüstrisinde kullanımının başlıca sebebi, pH'ının yüksek (9.9) olmasıdır. Çizelge 1'de vollastonitin seçilmiş özelliklerinin bazıları listelenmiştir.

Çizelge 1. Seçilmiş vollastonit özellikleri (Anon., 2001; Kogel vd., 2006).

Table 1. Selected wollastonite properties (Anon., 2001; Kogel vd., 2006).

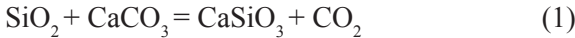
Kristal sistem	Monoklinik veya Triklirik
Kristal yapısı	Bıçak şekilli kütleler; iğnemsiz
Renk	Beyaz, bazen krem, gri ya da çok uçuk yeşil
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	İnci gibi camsı
Mohs sertliği	4.5 - 5.0
Özgül ağırlık	2.87-3.09 gr/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	1540 C°
Pseudo-vollastonite geçiş noktası	1200 C°
Termal genişleme katsayısı (mm/mm/C°)	6.5 * 10 <sup>-6</sup>
Ateş kaybı (1000 C°)	0.5 - 2 %
pH	10 - 11

## Oluşumu

Magma yerkabuğundan yükselir ve yerleşirken, etrafını çevreleyen yantaşları etkiler ve onlarla reaksiyona girerek kendisi de etkilenir. Yantaşların maruz kaldığı değişimlerin en büyük sebebi magmadan gelen yüksek sıcaklıktır. Örneğin killi şistler sularını kaybeder ve kısmen pişerlerken, kalkerli formasyonlar mermerleşmektedirler. Magma ile uzun süre kontakt halinde kalan kayaçlarda kimyasal değişimler ve hatta erimeler olur. Zira magmasal sıvılar ve uçucu elemanlar yantaşlara süzülerek yeni elementler ilave ederler. Böylece kalkerler silikatlı kayaçlara (taktit veya skarn), marn ve killer ise amfibollü kayaçlara dönüşürler. Magmanın yantaşlar üzerinde meydana getirdiği değişimlerin tümüne kontakt metamorfizma (değme başkalaşımı) denir. Skarnlar, magmadan kireçtaşlarına silikat, alüminyum, demir ve

manganez transferi ile oluşmuştur (Çoğulu, 1973; Genç, 1992).

Vollastonit magmatik kayalar ile kalkerlerin kontaklarında ısıl metamorfizma ürünü olarak oluşur. Eşitlik 1 ile vollastonit oluşumu tanımlanmaktadır.



Silika + kireçtaşı = vollastonit + karbondioksit

Düşük sıcaklıklarda, kuvars ve kalsit, kararlı bir birleşme oluşturacaktır. Sıcaklığın yaklaşık 400 - 450 C°'ye yükselmesiyle birlikte reaksiyon başlamaktadır.  $1 \cdot 10^5$  Pa atmosfer basınç altında gerçekleşen bu reaksiyon kalsit veya kuvars ergiyiği bitinceye kadar devam eder. Vollastonit formasyonu ile CO<sub>2</sub> yayılımından dolayı basınç yükselir, böylece reaksiyonun devam edebilmesi için yüksek sıcaklık ihtiyacı daha da artar (950 C°'ye kadar olabilir). Bu sırada, CO<sub>2</sub> gazının doğal kırık ve çatlak zonlarına kaçma eğiliminden dolayı basınç azalır. Bu basınç düşüşü ile reaksiyon düşük sıcaklıklarda devam eder. Fakat basınç yükseldiğinde reaksiyon sıcaklığı birdenbire artmaz. Tersine reaksiyon ve kalsit oluşumu gerçekleşir.

Vollastoniti oluşturan diğer sebep, nadiren yüksek miktarda karbon içeriği olan ergimiş kayadan (magma) vollastonitin direkt kristalleşmesidir. Bu magmaların kökeni tartışmalıdır ancak geçerli olan düşünce, magmanın muhtemelen alt kabuk ve üst manto kökenli olmasıdır (Andrews, 1970; Fattah, 1994; DPT, 2001; Virta, 2001; Kogel vd., 2006).

## DÜNYA VOLLASTONİT REZERVLERİ VE FAALİYETLERİ

Dünya vollastonit kaynakları tam olarak hesaplanmamıştır. En büyük rezervler ve küresel vollastonit üreticileri Çin, Finlandiya, Hindistan, Meksika, Kanada ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır (Çizelge 2, Şekil 3). Diğer önemli vollastonit kaynakları Avustralya, Kanada, Şili, Fas, Kenya, Namibya, Kuzey Kore, Pakistan, Sırbistan, Güney Afrika, Sudan, Tacikistan, Türkiye ve Özbekistan'da bulunmaktadır (Maxim ve McConnell, 2005; IMF, 2010; Virta, 2011).

Dünya görünür vollastonit rezervleri tahmini 90 milyon ton, muhtemel rezervleri tahmini 270 milyon ton civarındadır. Ancak çoğu büyük yatak, tetkik edilmediği için kesin rezerv miktarı tahmin edilememektedir (Virta, 2011; Virta, 2012).

Şekil 4 ve 5 incelendiğinde, 1990 yılına göre kullanım alanı ve tüketim miktarı hızla artan vollastonitin 2010 yılındaki üretimi yaklaşık olarak % 48'lik bir artış göstermiştir. Ayrıca dünya vollastonit üretimi verileri incelendiğinde, son 2 - 3 yıla kadar birçok ülkenin vollastonit üretiminin bulunmadığı da görülmektedir (Virta, 2011).

Dünya vollastonit üretimi ve satışı birbirine yakın seyretmektedir. 2010 yılı işlenmiş vollastonit satışı tahmini olarak 490.000 ton civarındadır (Virta, 2011).

Çizelge 2. Başlıca vollastonit üreticisi ülkeler, şirketler ve bunlara ait yatakların rezerv ve içerikleri (Kuo, 2011; Wolkem, 2005; IBM, 2005; IMY, 2011; Geo, 2011; Jilin, 2011; Nordkalk, 2012; Teir vd., 2005).

Table 2. Major wollastonite producer countries, companies and reserves and components of their owned deposits (Kuo, 2011; Wolkem, 2005; IBM, 2005; IMY, 2011; Geo, 2011; Jilin, 2011; Nordkalk, 2012; Teir vd., 2005).

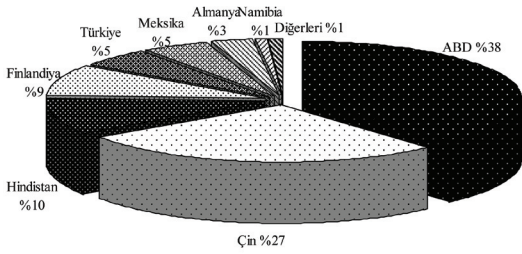
Nokta Adı	Ülke / Şirket	Yatak / Yer	Rezerv (x10 <sup>6</sup> ton)	İçerik
1	ABD / NYCO Minerals Inc.	Lewis / Essex County-New York	5.4 (M)	% 60 vollastonit, % 30 granat, % 10 diyopsit
2	ABD / R.T. Vanderbilt Company, Inc.	Harrisville / Lewis County-New York	0.9 (M)	% 90 vollastonit
3	Kanada / Canadian Wollastonite	St. Lawrence / Ontario	9.6 (M)	% 42 vollastonit, % 25-40 diyopsit/hedenberjit, % 10 albit, % 5 kuvars
4	Meksika / Minera Roca Rodando	Pilares / Hermosillo-Sonora	50 (G)	> % 50 vollastonit
5	Hindistan / Wolkem India Ltd.	Sirohi, Udaipur, Swaroop Ganj, Amliya, Belka, Khera / Rajasthan	2.49 (G) 9.9 (M)	> % 90 vollastonit
6	Çin / Jilin Shanwei Wollastonite Mining Co., Ltd.	Changwaizi / Panshi-Jilin	1.5 (M)	-
7	Finlandiya / Nordkalk Corp.	Ihalainen / Lappeenranta	10 (M)	% 25 vollastonit

G: Görünür, M: Muhtemel



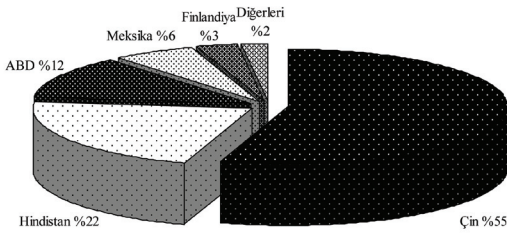
Şekil 3. Başlıca vollastonit üretilen yatakların konumu.

Figure 3. The location of major wollastonite deposits.



Şekil 4. 1990 yılı dünya wollastonit üretimi (366.000 ton) (Springer, 1994).

Figure 4. World production of wollastonite in 1990 (366.000 tonnes) (Springer, 1994).



Şekil 5. 2010 yılı dünya wollastonit üretimi (540.000 ton) (Virta, 2011; Alexandra, 2011).

Figure 5. World production of wollastonite in 2010 (540.000 tonnes) (Virta, 2011; Alexandra, 2011).

### Amerika Birleşik Devletleri

New York'ta iki önemli wollastonit üreticisi şirket bulunmaktadır. Bunlar NYCO Minerals A.Ş. ve R.T. Vanderbilt A.Ş.'dir.

New York Essex'teki Adirondack Dağları'ndaki NYCO Minerals A.Ş. tarafından işletilen Lewis Yatağı % 60'a kadar wollastonit % 30 granat ve % 10 diyopsit içermektedir. Bu yatak ortalama % 49 wollastonitten oluşmaktadır. NYCO Minerals A.Ş.'nin mevcut diğer rezervleri Oak Hill (ortalama % 45 wollastonit) ve Deerhead'ta (ortalama % 25 wollastonit) bulunmaktadır. NYCO Minerals A.Ş.'ye göre,

bu üç yatakta toplam 6 milyon ton rezerv vardır. Bu yatakların hepsi, anortozit intrüzyonu ile Prekambriyen döneme ait silisli karbonatların metamorfizma ve metazomatizma kontaklı ile oluşmuşlardır.

Şirketin Willsboro'daki wollastonit işleme tesisinde yan kayaç olan granat ve diyopsit manyetik ayırma ile uzaklaştırılmaktadır. Yüksek boy/çap oranına sahip ürünler üretmek için jet değirmenler kullanılmaktadır. NYCO Minerals A.Ş. tarafından üretilen ticari wollastonitlerden bazıları Çizelge 3'te verilmiştir. NYCO Minerals A.Ş. 2004 yılında 34.8 milyon dolarlık satışa ulaşmıştır.

Diğer ticari önemi olan wollastonit yatağı New York Lewis'teki Gouverneur Bölgesi'nde, R.T. Vanderbilt A.Ş. tarafından işletilmektedir. Bu yatak siyenit intrüzyonu ile Prekambriyen döneme ait silisli karbonatların metamorfizma ve metazomatizma kontaklı ile oluşmuştur. Bu yatakta granat bulunmamaktadır. Bu cevher % 90 wollastonit yanında mavi kalsit, grafit, prehnit, manyetit ve diyopsit içermektedir. R.T. Vanderbilt A.Ş. tarafından üretilen ticari wollastonitlerden bazıları Çizelge 4'te verilmiştir.

Diğer yataklar, Amerika Birleşik Devletleri'nin batısında yaygın olarak bulunmaktadır. 1990'ların sonunda, American Wollastonite Mining Company (bugünlerde Previa Resources Ltd. olarak bilinir) Tonopah, Nevada yakınlarındaki bir yatak için değerlendirme ve yatırım araştırmaları arayışındaydı. Bu yatakta % 60 wollastonit içeren boy/çap oranı 16:1 olan 1 milyon tondan daha fazla rezerv tespit edilmiştir. 10 metrik tonluk bir pilot tesis yapım aşamasındayken, 2005 yılında bu girişim durdurulmuştur (Kogel vd., 2006; NYCO, 2012; Vanderbilt, 2012).

## Kanada

Kanada'da ekonomik öneme sahip yataklar Nova, Scotia, Quebec, Ontario ve British Columbia'da bulunmaktadır (Dumont, 2004).

Quebec'te bulunan Orleans Resources Inc. 1990'larda ana üretici konumundaydı. Fakat 2000'li yıllarda başlayan ciddi teknik sıkıntılardan ve satış problemlerinden dolayı üretim durdurulmuş ve tesis demonte edilmiştir. Ülkede, 2005 yılından itibaren yalnızca bir yatak

aktif olarak Canadian Wollastonite Company tarafından değerlendirilmeye başlanmıştır. Şirketin iş ortağı arayışı devam etmektedir.

Quebec, Ontario ve British Columbia'daki yataklarda arama çalışmaları yoğunlaştırılmıştır. Jeolojik açıdan önceliği olan, mermer ve kalk-silikat kayaçlarla beraber bulunan anortozittir (Kogel vd., 2006). Yatakların birçoğunda asgari boy/çap oranınının 8:1 olduğu rapor edilmiştir (Can, 1991; Sarız, 1992; Kogel vd., 2006).

Çizelge 3. NYCO Minerals A.Ş. tarafından üretilen ticari vollastonitler (Ciullo, 1996; NYCO, 2012).

Table 3. Commercial wollastonites product by NYCO Minerals Inc. (Ciullo, 1996; NYCO, 2012).

Ürün	Parlaklık (G.E.)	<325 Mesh (%)	Medyan Part. Ebadi (µm)	Yağ Abs. (lbs./100 lbs.)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Nem (%)	K.K. (%)	Kullanım Alanı
10 Wollastocoat®	93	100	4	25	3.2	0.15	0.5	Boya ve kaplama
M400Wollastocoat®	92	99.9	8	21	1.8	0.1	0.5	
Nyad® 325	90	99	14	21	1.5	0.2	0.5	Boya ve kaplama, inşaat
Nyad® 400	92	99	8	22	1.8	0.05	0.5	
Nyad® 1250	93	100<400	4	27	3.2	0.25	0.5	
Nyad® G	82	99<100	55	35	0.4	0.02	0.5	
Aspect®3000	87	99.9	7	45	2.2	0.1	6.3	
Nyad® M100	79	90<100	55	20	0.6	0.05	0.47	İnşaat
Nyad® MD200	85	99<200	20	20	1.1	0.05	6.3	
Nyglos® M30	80	99<100	38	31	0.35	0.1	6.3	
Nycor® R	81	75<200	70	30	0.3	0.02	0.5	İnşaat, metalürji
Nyad® 5000	94	100<400	3	30	4.3	0.12	0.5	Seramik
Ultrafibe® M20	80	98<200	24	30	0.8	0.1	0.47	
Ultrafibe® 4W	92	99.9	7	55	2.9	0.1	0.5	Sürtünmeli ürünler



Çizelge 4. R.T. Vanderbilt A.Ş. tarafından üretilen ticari vollastonitler (Ciullo, 1996; Vanderbilt, 2012).

Table 4. Commercial wollastonites product by R.T. Vanderbilt Co. (Ciullo, 1996; Vanderbilt, 2012).

Ürün	Parlaklık (G.E)	<325 Mesh (%)	Medyan Part. Ebadı (µm)	Yağ Abs. (Ibs./100 Ibs.)	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Nem (%)	K.K. (%)	Kullanım Alanı
Vansil® W-10	87	97.3<200	20	19	1.6	0.5	1.5	
Vansil® W-20	87	98	12	20	2.4	0.5	1.5	Aşındırıcı,
Vansil® W-30	87	99.9	4.5	21	3.7	0.5	1.5	seramik,
Vansil® WG	89	80<200	---	40	---	---	0.5	boya ve
Vansil® HR-325	89	99.95	2.3	40	---	---	0.5	kaplama,
Vansil® HR-2000	89	95<200	14	46	---	---	0.5	plastik

### Meksika

Vollastonitin bilinen üreticileri Zacatecas ve Sonora eyaletlerinde yoğunlaşmıştır (Kogel vd., 2006). Zacatecas eyaletinin La Blanca yöresinde granat ile birlikteki vollastonit yatağının 30 milyon ton görünür, 40 milyon ton muhtemel ve 53 milyon ton da mümkün rezervi vardır. Morelas'ta 200.000 ton rezervli başka yataklar da bulunmaktadır (Can, 1991). Meksika genelinde 2010 yılındaki vollastonit üretiminin 32.400 ton olduğu tahmin edilmektedir (Virta, 2011). Vollastonit üretimi bilinen diğer eyaletler Chiapas, Durango, Morelos ve Tabasco'dur.

Minera Roca Rodando (NYCO), Pilaes yatağındaki vollastonit madenini işletmektedir. Bu yatak, Kretase çağı granitik kayaların etrafını çeviren Paleozoik kalsitik mermerler ve kuvarsitlerin birbiri ardına konumlanmasıyla oluşmuştur.

### Finlandiya

Nordkalk Corp., kireçtaşı ve vollastonit üretimi yapmaktadır. Rettig 2002 yılında Nordkalk'ın hisse sahibi olmaya başlamış ve hissesi zaman içerisinde artmıştır (Virta, 2011). Daha sonra Rettig Group, 2010

yılında Nordkalk'ın tamamını satın almıştır (Nordkalk, 2012). Nordkalk dünyanın beş büyük vollastonit üreticisinden birisidir (Virta, 2011). Şirket, Lappeenranta'daki zengin oluşumlardan vollastonit üretimi yapmaktadır. Kendine özgü flotasyon tekniği ile safsızlıklar uzaklaştırılarak, yüksek saflıkta ve kararlı ürünler elde edilmektedir. Kullanım alanına göre farklı boyutlarda üretilen ürünler, seramik, metalurji, plastikler, boya ve kaplama sanayinde kullanılmaktadır (Nordkalk, 2012).

### Hindistan

1969 yılında Belkapahar vollastonit yatağı, Rajasthan'ın Udaipur Bölgesi'ndeki Khila köyü yakınlarında keşfedilmiştir. Bu yatak % 96 vollastonit yanında az miktarlarda kalsit, granat, diyopsit ve kuvars içermektedir. Bu yatağın görünür rezervinin yaklaşık olarak 50 milyon ton olduğu hesaplanmıştır ve muhtemel rezerv de yaklaşık 200 milyon tondur (Kogel vd., 2006).

30 yıldan daha uzun bir süredir vollastonit madenciliği ile uğraşan Wolkem India Ltd., bugünlerde dünyanın en büyük vollastonit üreticilerinden biri konumundadır (Wolkem, 2005). Rajasthan'ın Sirohi bölgesinde bulunan

madende 175.000 ton/yıl üretim yapılmaktadır (Virta, 2011).

## Çin

19 vilayette yaklaşık 50 yatak keşfedilmiştir. Bunlardan 30 yatak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Vollastonit yatakları Jilin, Yunnan, Jiangxi, Qinghai ve Liaoning vilayetlerinde yoğunlaşmıştır. Kaynaklar yaklaşık 130 milyon tondur. (Kogel vd., 2006). Çin, seramik ve metalurjik uygulamalarda kullanılan toz boyutundaki vollastonitte egemen durumdadır. Son zamanlarda yüksek boy/çap oranlı (yüksek kaliteli) vollastonit üretimi yapmaktadır.

2004 yılında S&B Industrial Minerals S.A. (S&B) ve Jilin-Shanwei Wollastonite Mining Co., Ltd. girişim ortaklığı için bir antlaşma imzalanmıştır (Virta, 2004).

## Diğer Ülkeler

Vollastonitin diğer küçük üreticileri Şili'de Estudios y Proyectos Mineros Ltda., Türkiye'de Kalemaden, Fas'ta Morocco Minerals Co., Kenya'da Ati River Mining Ltd. ve Güney Afrika'da Namaqua Wollastonite (Pty) Ltd.'dir (Kogel vd., 2006).

Türkiye'de kaliteli vollastonit yatakları bulunmaktadır. MTA Genel Müdürlüğü kayıtlarına geçmiş bulunan Türkiye'deki bilinen vollastonit yatakları Bursa (muhtemel rezerv 1.078.600 ton), Balıkesir (mümkün rezerv 500.000 ton) ve Çanakkale illerinde bulunmaktadır (DPT, 2001). Ancak vollastonit konusunda detaylı bir rezerv tespit çalışması yapılmadığından bu yatakların ekonomikliğı konusunda bilgi verilememektedir.

2010 yılı Nisan ayında üretime başlamış olan Namaqua Wollastonite (Pty) Ltd.'in (Güney Afrika), 2014 yılı hedefi 23.000 ton/yıl'dır (Alexandra, 2010).

İlave olarak çok az miktarlarda vollastonit üreticilerinin Pakistan ve Kuzey Kore'de olduğu raporlanmıştır. İşlenmemiş vollastonit yataklarının Sırbistan, Çek Cumhuriyeti, Polonya, Bağımsız İngiliz Milletler Topluluğu, Litvanya, İsveç, İspanya, Fransa, İtalya, Yunanistan, İsviçre, Namibya, Küba, Yeni Zelanda, Avustralya ve Japonya'da olduğu belgelenmiştir (Kogel vd., 2006).

## UYGULAMA ALANLARI

Vollastonitin ana pazarları seramikler, plastikler ve kauçuk, asbest yerine kullanım, metalurji, boyalar ve kaplamalardır. Bu pazarlarda tüketilen vollastoniti, yüksek boy/çap oranlı vollastonit ve öğütülmüş ya da toz boyutunda olan vollastonit olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür.

Yüksek boy/çap oranına sahip vollastonit (boy/çap, 10:1 ile 20:1 arasında olan), özellikle plastikler ve kauçuk (toplam tüketimin % 19 - 25), asbest yerine (% 20 - 25), az miktarda da boya ve kaplamalar (yaklaşık % 2 - 5) gibi çeşitli uygulamalarda fonksiyonel dolgu malzemesi ve takviye malzemesi olarak kullanılır. Bu uygulamalarda, vollastonit, ilave sertlik, eğilme mukavemeti, darbe dayanımı sağlamaktadır. Plastiklerde, yüksek boy/çap oranına sahip vollastonit son ürünlerin elektriksel özelliklerini, ısı ve boyutsal kararlılığını geliştirebilir.

Vollastonitin öğütülmüş boyutta olanları (toz boyutunda) hem kalsiyum oksit hem de silisyum dioksit kaynağı olarak kullanılabilir.

Bu tip vollastonitin tüketim diliminin en önemli pazarını seramikler (% 40 - 45) ve metalurji (% 12 - 15) oluşturur (IARC, 1997).

### Seramikler

Vollastonitin seramiklerde özellikle de seramik beyaz eşyalarda (whitewares) kullanımı uzun bir geçmişe sahiptir. Vollastonit genellikle seramik karolarda, sağlık gereçlerinde, sofa eşyalarında ve sanatsal ürünlerde kullanılmaktadır. Seramik karolarda da ana kullanım alanını duvar karosu oluşturmaktadır. Bu uygulamada, vollastonit, boyutsal homojenlik, düşük küçülme ve eğilme, mukavemet, düşük nem yayılımı ve hızlı pişme sağlamaktadır (Kogel vd., 2006).

1993'te seramik sektöründeki vollastonit tüketimi yaklaşık olarak 150.000 ton olmuştur. Bu tüketim değeri o yıllardaki toplam dünya üretiminin yaklaşık olarak % 42'sine karşılık gelmektedir. Seramik sektöründe vollastonit en fazla duvar ve yer karosu bünyelerinde ve sırlarında, az miktarda da sağlık gereçleri, toprak ürünleri (earthenware) ve özel uygulamalarda kullanılmaktadır (IARC, 1997).

Sağlık gereçlerinde, vollastonitin iğnemi şeklinin bünyede ham mukavemeti geliştirdiği, su buharının daha hızlı çıkışına izin verip kurumayı çabuklaştırdığı ve florin yayılımını azaltmada katkıda bulunduğu kanıtlanmıştır. 2000 yılında verilmiş bir patente, vollastonitin kurutulmuş haldeki sağlık gereçleri bünyesinin darbe direncini % 40'tan daha fazla arttırdığı ve kuruma ile virtifikasyon sıcaklığını düşürdüğü iddia edilmektedir (Kogel vd., 2006; Robinson ve Craig, 2000).

Vollastonitin, seramik ürünlerin mineralojik ve kimyasal özelliklerine birçok katkısı vardır.

1. İğnemi yapısı sayesinde, pişirilmemiş kil bünyelerini, yüksek hızlı presleme tekniğine daha dayanıklı hale getirir.
2. Pişmemiş karoların nem çıkışına yardımcı olur, dolayısıyla nem genişlemesinin tekrarlanmasını azaltır.
3. Pişmiş ürün deformasyondan kurtulur ve yüksek darbe direnci gösterir. Böylece kırılma azalır.
4. Duvar karosu yüzeyine iyi akustik özellikler kazandırır.
5. Vollastonit düşük ısıl genişleme katsayısına sahiptir. Bu özelliği, bünyesindeki diğer minerallerin çoğu zaman neden olduğu küçülmeyi önler.
6. Vollastonitin CO<sub>2</sub> yayılımının çok düşük (% 1'in altında) olması, geleneksel bünye mineralleri ile kıyaslandığında çok avantajlı bir durumdur.
7. Düşük gaz içeriği, sıra yüzeyindeki beneklerin (pinhol) azalmasını sağlar ve ergime esnasındaki kabarmayı azaltır.
8. Vollastonit alkali elementler ya da safsızlıklar bulundurmadığı için mükemmel bir izolatördür.
9. Düşük bir sinterleme sıcaklığına (991 - 1196 C°) sahiptir.
10. Ürüne beyazlık ve parlaklık kazandırır (Springer, 1994).

### Metalurjik Uygulamalar

Düşük sıcaklıklarda ergime özelliği olan vollastonit, sac yapımında uygulanan sürekli döküm işlemi için önemli bir katkıdır. Vollastonit, cüruf şartlandırıcı olarak da kullanılmaktadır (Kogel vd., 2006).

Örneğin, bir rafınasyon potasından ergimiş çelik refrakter tandış içine döküldüğü zaman, ergimiş bir haldeki yüzeyin sürekliliği sağlanıncaya kadar vollastonit ilave edilir. Bu işlem, hava ile teması olan metal yüzeyinin oksitlenmesini önlemek, çeliğin yüzey hatalarını en aza indirmek, kalıbın çeperini yağlamak ve metalik kalıntıların emilimini sağlamak için yapılır. Vollastonit, kaynak toz formülasyonunda yanma karakteristiklerini geliştirmek ya da kıvılcımı engellemek için de kullanılır. Metalurjik kullanımlar için üretilen vollastonit, az miktarda ve nadir kullanılmaktadır (Fattah, 1994; Springer, 1994; IARC, 1997).

Metalurjik uygulamalarda kullanılan vollastonit genellikle düşük boy/çap oranlı ya da toz (45 ya da 75 µm) boyutundadır (Kogel vd., 2006).

### Asbest Yerine Kullanımı

Sağlık risklerinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'da asbestin yerine vollastonit kullanılmaktadır. Asbestin en geniş kullanımı beton boru dökümünde mekanik mukavemet kazandırmak içindir. Yüksek boy/çap oranlı vollastonitin uzun dilinim parçacıkları, bu uygulamadaki asbestin taklidini yapabilmektedir (Springer, 1994). Son 20 yılda, vollastonitin çimento üretiminde, belirli sürtünmeli ürünlerde ve ateşe dayanıklı duvar levhasında kısa lifli asbest yerine kullanımı yaygın bir hale gelmiştir. İnşaat ve yalıtım levha uygulamalarında, yıllık yaklaşık 35 - 40 bin ton yüksek boy/çap oranına sahip vollastonit tüketilmektedir. Vollastonit yaygın olarak iç ve dış mekanların duvar levhası uygulamalarında, çatı kiremitleri, kayraklar, özel şekilli yalıtım malzemeleri ve dış cephe

kaplamaların yanı sıra refrakter dışındaki yüksek ısıya dayanıklı yalıtkan levha uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Vollastonit fren pistonu, fren balatası ve debriyajlar gibi sürtünmeli ürünlerde önemli bir katkı maddesidir. Kuzey Amerika'da, sürtünmeli ürünlerin formülasyonundaki asbestin yerine, vollastonit (yüksek boy/çap oranlı) ve fiberler (metalik ile organik) kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nin dışındaki ülkelerde, vollastonit, contalardaki asbest yerine de kullanılmaktadır (IARC, 1997).

### Plastik Uygulamalar

Plastik, vollastonitin en fazla uygulama alanlarından biridir ve büyük bir pazara sahiptir (Degryse ve Elsen, 2003). Vollastonit tamamlanmış malzemenin özelliklerine katkı sağladığı için plastik dolgu maddesi pazarında diğer beyaz dolgu maddeleriyle rekabet edebilmektedir. Bu endüstride bir dolgu malzemesi olarak vollastonitin popülerliği düşük su emme, düşük reçine gereksinimi, ısıl kararlılık, ısıl iletkenlik, kimyasal saflık gibi takviye edici özelliklerine bağlıdır (IARC, 1997). Vollastonit kullanılarak en yüksek kalitede dolgu maddelerinin elde edilir. Dolgu maddelerine beyazlık ve yüksek parlaklık kazandırmasının yanı sıra bu ürünlerin çekme, çarpma ve eğilme özelliklerini de geliştirir. Seramiklerde olduğu gibi küçülmeyi azaltır. Aşınma direncini ve kaymayan zemin döşemesindeki sürtünmeyi artırır. Vollastonit, talk ya da karbonat dolgu malzemeleriyle kıyaslandığında çok düşük su emilimine sahiptir ve reçine karışımlarından etkilenmez. Plastikleştirici akışkanları absorblamaz. Plastik yüzeyindeki düşük su

emilimi sayesinde suya ve lekelenmeye karşı direnç kazandırır. Düşük elektrik iletkenliği yalıtkan plastiklerin üretimine olanak sağlar. Örneğin, polipropilende, % 40 vollastonit katkısı ile çok faydalı elektriksel yalıtım özelliklerine sahip bir malzeme elde edilir (Springer, 1994).

Vollastonitin hem termosetler hem de termoplastiklerde uygulamaları mevcuttur. Örneğin, termoplastiklerde, naylon6, naylon6/6, poliyester, sıvı kristal polimerler, mühendislik reçineleri gibi poliamidler içeren vollastonit; termosetlerde ise, fenollü kalıp bileşenleri, epoksiler, poliüretanlar, poliüre ve bazı doymamış poliesteleri içeren vollastonit kullanılır. Şu anda daha ucuz olması nedeniyle plastiklerde, kısa öğütülmüş cam elyafı, mika ve talk gibi dolgu malzemelerinin kullanımı vollastonite göre daha yaygındır (IARC, 1997).

### **Boya ve Kaplama Uygulamaları**

Kaplamalarda, yüksek parlaklıktaki vollastonitin kullanımına, ilk kez Amerika Birleşik Devletleri pazarında (1950'lerin başlarında) başlanmıştır. O zamanlarda vollastonit sadece 3:1 - 20:1 aralığında boy/çap oranına sahip, saf beyaz renkteki iğnemsî bir katkı maddesiydi. Bu mineralin iğnemsî özelliği, boya kaplamalarının mekanik mukavemetini, kötü hava şartlarında aşınmaya karşı dayanımı gibi özelliklerini geliştirmeye yardımcı olmaktadır. Ayrıca çatlama, kılcal çatlak ve zamanla oluşabilecek diğer hatalara karşı çok iyi direnç sağlamaktadır (IARC, 1997). Vollastonit beyaz rengi (çok safken), düşük yağ absorpsiyonu, yüksek pH'larda (9.9) kararlı oluşu ve iyi ıslatma kabiliyeti gibi özelliklerinden dolayı, renk, akışkanlık ve küf direnci gibi özelliklerin gerektiği kaplamalara katılmaktadır.

Vollastonit son zamanlarda, dış cephede kullanılan hem yağ hem de su bazlı emülsiyon boyalarında ve lateksler ile yol işaretleme boyalarında katkı ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (IARC, 1997). Boya dolgu malzemesi olarak kullanılan vollastonitin, beyaz renk ve parlaklık özellikleri sayesinde solgun boyalara açık parlak renkler kazandırılmaktadır. Vollastonitin süspansiyonlardaki kuvvetli bazik özelliği, iyi bir metal astar boyası bileşeni olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Polivinil asetat boyalarında asetik asit zamanla ayrışır ancak vollastonit özellikle asitli ortamlarda boyayı korur ve stabilize eder. Vollastonitli dış cephe boyaları, kendi kendini temizleme özelliğine sahiptir. Özel tane yapısı ile hava şartlarına karşı direnci geliştirir. Özel boyalarda vollastonitin aşındırıcı ya da yalıtım özellikleri kullanılır (Andrews, 1970; Fattah, 1994; Springer, 1994).

### **Diğer Uygulamaları**

Vollastonit, düşük miktarlarda, cam ve fiberglas endüstrisinde, enerji tüketimini azaltmak için kireçtaşı ve silika yerine katılmaktadır. Ek olarak, aşındırıcılarda, kaynak elektrotlarında, toprak şartlandırıcı ve bitki gübresi olarak, kağıtta dolgu malzemesi olarak ve yol malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Vollastonitin yeni bir kullanım alanı da sentetik kemik implantlarıdır. Kemik kayıplarında kullanılan bu implantlar  $\beta$ -vollastonit (genelde  $\alpha$ -vollastonitten sentetik olarak üretilmiş form) içermektedir. Bu implantlar, kemik dokusuyla hızlı bir şekilde güçlü bağlar kurduğu için, omur protezlerinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

## SENTETİK VOLLASTONİT

Sentetik vollastonit üretiminde çeşitli yöntemler içeren çok sayıda patent mevcuttur. Bu konudaki anahtar sayılabilecek patentler Çizelge 5'te listelenmiştir.

ABD, Danimarka, İtalya, Almanya ve Rusya sentetik meta silikatlar üretmektedirler. Sentetikler çoğu zaman sulu olup susuz tiplerinin hiçbiri doğal vollastonitin kristal yapısında değildir.

Danimarka'da sentetik kalsiyum meta silikatlar ülkede çok bulunan tebeşir ve kumdan elde edilir ve "Synopal" ticari adını alırlar. Tebeşir ve kum, eritken rolü gören az miktarda dolomit ile çamur halde karışır. Bu çamur 1560 C°'de kavrulur. Katılaşınca elenir ve ikinci bir fırında 1250 C° sıcaklıkta tekrar kavrulur. Nihai ürün hemen hemen köşeli, beyaz renkli ve opak olup % 50 kadar vollastonitten ibarettir. Ayrıca yanında gehlenit ve akarmanit de vardır. Sentetik üretilen "Synopal" mozaik yapımına, yer ve çatı kaplamalarındaki kullanıma uygundur.

İtalya'da sentetik vollastonit "Wollanita" diye bilinir ve silis kumu, tebeşir ve dolomitten Danimarka'dakine benzeyen bir teknikle üretilir. "Wollanita" yol malzemesi, aşındırıcı olarak ve geleneksel seramiklerde kullanılır (Anon, 1991; Can, 1991).

Sentetik vollastonitler  $\text{CaSiO}_3$  -  $\text{FeSiO}_3$  sisteminde bir katı solüsyon meydana getirirler. Bu

Çizelge 5. Sentetik vollastonit üretiminde anahtar patentler (Anon., 1991).

Table 5. Key patents for synthetic wollastonite production (Anon., 1991).

Patent	Üretim Yöntemi	Sahibi
U.S. 3.926.647 (1975)	Döner Fırın Kalsinasyonu	Rheinische Kalksteinwerke
U.S. 3.967.967 (1976)	Hidrotermal Proses	Reinbold A Strick
U.S. 3.966.884 (1976)	Düşük Sıcaklık Kalsinasyonu	Bureau de Recherches Geologiques et Minieres Dyckerhoff
U.S. 4.047.968 (1977)	Fosfat Cüruf Kalsinasyonu	Cement
U.S. 4.443.550 (1984)	Cam Ergitme/ Katılaştırma	Nippon Sheet Glass Co.

kombinasyonda bazen silis yerine titan geçebilir. Bu takdirde vollastonitin pseudovollastonite dönüşüm ısısı artar. Vollastonitin seramikte kullanılabilmesi için fırınlama esasında hacim değişikliği olacağından titan elementinin karışımında olması istenir (Can, 1991).

## TEKNOLOJİ

### Yatakların Araştırılması ve Tespiti

Ticari vollastonit yataklarının araştırılmasına, istenilen lokasyon, mineraloji ve asgari tonaj gibi hedef parametrelerin tanımlanmasıyla başlanmaktadır. Daha sonra bölgedeki bilinen yatakları, madencilik

bölgelerini ve vollastonit oluşumuna elverişli diğer jeolojik alanları kapsayan bir araştırma planı geliştirilir.

Araştırma hedefleri belirlendiğinde, öncelikle seçilmiş bölgelerin jeolojik keşfi gerçekleştirilir. Mevcut jeolojik haritalara dayanarak yankayaç litolojisini ve hava fotoğraflarını kullanarak yankayaç litolojisinin jeolojik haritalandırmasını yapılır. Daha sonra akarsu çökelti örneklerinin (örneğin garnet ve diyopsitle ilişkili) ya da arazi numunelerinin hem mineralojik, fiziksel hem de kimyasal analizi içeren çeşitli araştırma teknikleri kullanılır. Vollastonitçe zengin kayaçlar gravimetrik, elektriksel ya da manyetik özellikler göstermedikleri için, bölgesel keşif esnasında, jeofiziksel teknikler nadiren kullanılır.

Nemli iklimlere sahip bölgelerde bulunan vollastonitçe zengin kayaçlar, kötü hava şartlarına karşı düşük direnç göstermelerinden dolayı çevresine göre belirgin olmayan yer şekilleri oluşturmaktadır. Bu gibi bölgelerde, vollastonit tabakalarını takip etmek için jeomorfolojik özellikler kullanılabilir. Çok kaba taneli ya da kuvars ile kirlenmiş (ya da her ikisi) vollastonit, kimyasal hava şartlarına uzun süre maruz kaldıktan sonra değişmeden kalabilmektedir.

Daha sonra, ayrıntılı bir jeolojik inceleme yürütülür. Bu jeolojik incelemeler jeolojik haritalamayı, karotlu sondajları ve yarmaları kapsamaktadır. Araştırmanın bu aşaması esnasında alınan vollastonit örneklerine kimyasal analiz (x-ray fluorescence, XRF) ve mineralojik analiz (x-ray diffraction, XRD) uygulanır. Ek olarak, kızdırma kaybı, parlaklık ve boy/çap oranı belirlenir. Seçilmiş örneklerden elde edilen ince kesitlerin petrografik incelemesi de yararlı olabilir.

Eğer bir önceki araştırma safhasından olumlu sonuçlar alınır, ne oranda pazarlanabilir ürünler üretilebileceğini ek analizlerle belirlemek için, yataktan temsili alınan malzemenin yığın numunesini çıkarmak gereklidir. Yığın numunesi karot sondaj numuneleri gibi aynı testlere tabi tutulur. Analitik sonuçlara dayanılarak, standart ticari şartnamelere uygun malzeme geliştirmek için, yığın numuneleri üzerinde laboratuvar ölçekli zenginleştirme çalışmaları yapılır. Laboratuvar ölçekli test çalışmasında, elle ayıklama, kırma, eleme, çakıllı ya da bilyalı değirmende öğütme, flotasyon, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı, koyulaştırma, filtrasyon, kurutma, çakıllı ya da jet değirmende öğütme gibi adımların kombinasyonunu içeren uygun zenginleştirme yöntemi belirlenir. Zenginleştirilmiş ürünlere XRD, XRF, yüzey alanı, yığın yoğunluğu, yağ absorpsiyonu ve partikül boyut dağılımı analizleri yapılır. Bir de her bir ürünün taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları çekilir (Kogel vd., 2006).

### **Madencilik**

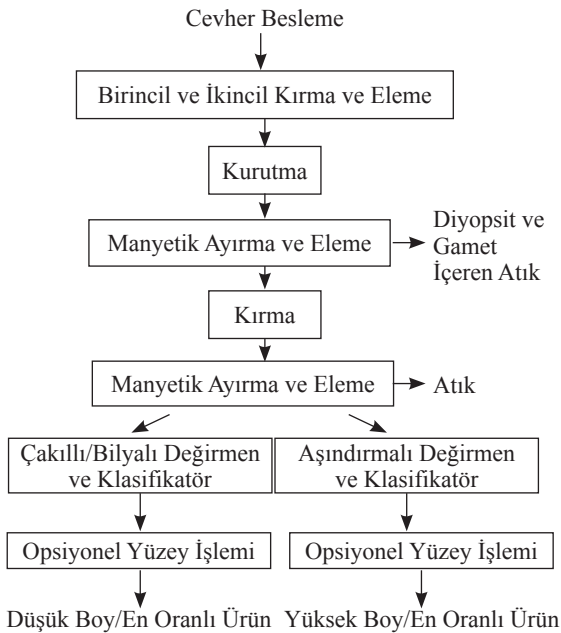
Vollastonit yatakları açık veya kapalı işletilebilmektedir. Vollastoniti parçalamak için delme ve patlatma gerekmektedir. Örneğin New York, Essex County'deki vollastonit yataklarında her iki madencilik yöntemi de uygulanmaktadır. Fox Knoll yatağında açık işletmecilik 1951 yılında başlamıştır (Kogel vd., 2006).

Türkiye'de Çanakkale Seramik Fabrikası tarafından 1988 yılına kadar açık işletmecilik yöntemiyle cevher kafaları izlenerek üretim yapılmıştır. Üretilen cevher ocakta triyajla (ayıklama ile) zenginleştirilmiştir (Sarıöz, 1992).

## Proses

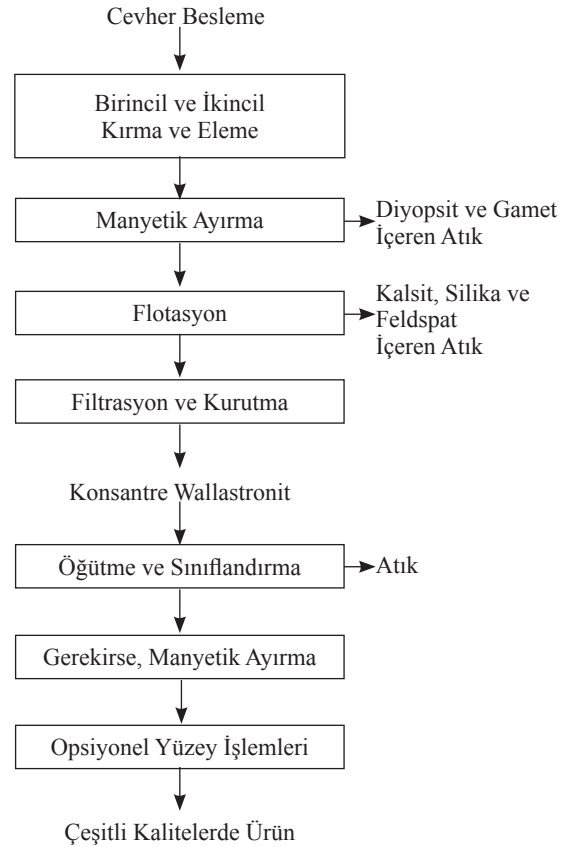
Vollastonit yatakları granat ve diyopsit içeriğinden dolayı çoğunlukla beyaz renkli değildir. Bu safsızlıkların uzaklaştırılması gereklidir. Bu minerallerin her ikisi de zayıf manyetik olduğu için, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanarak vollastonitten uzaklaştırılabilirler. Vollastonit çoğunlukla büyük miktarda kalsiyum karbonat ile birlikte bulunur ve bu mineral flotasyon ile uzaklaştırılmalıdır.

Şekil 6'da ve 7'de, kuru ve yaş yöntemlerle vollastonit zenginleştirme işleminin genel akım şeması görülmektedir. NYCO New York'ta kuru metot, Meksika'da yaş metot kullanmaktadır (Kogel vd., 2006).



Şekil 6. Vollastonit prosesi (kuru).

Figure 6. Wollastonite processing (dry).



Şekil 7. Vollastonit prosesi (yaş).

Figure 7. Wollastonite processing (wet).

## EKONOMİK FAKTÖRLER

### Talep ve Tüketim

Vollastonitin 2010 yılı ABD satışlarından yola çıkılarak, % 30 - 35 plastikler ve kauçuk, % 20 - 25 seramikler, % 10 - 20 metalürjik uygulamalar, % 10 - 15 boya, % 10 - 15 sürtünmeli ürünler, % 10 - 15 çeşitli uygulamalarda tüketildiği tahmin edilmektedir.

Dünya çapındaki vollastonit satışları seramik uygulamalar için muhtemelen % 30 - 40, polimerler (plastikler ve kauçuk) için % 30 - 35, boya için % 10 - 15'e tekabül etmektedir.



Geriye kalan satışlar inşaat, sürtünmeli ürünler ve metalürjik uygulamalardan oluşmaktadır.

Dünyadaki otomobil sanayi ve çelik talebi diğer vollastonit pazarlarından daha önce küresel durgunluktan kurtulmaya başladığı için, 2009 yılına kıyasla 2010 yılında yerel piyasadaki satışların dağılımı yavaş yavaş plastik ve metalürjik uygulamalara doğru kaymış olabilir. 2009 ve 2010 yıllarını kıyasladığımızda, vollastonitin yapıstırıcı, dolgu malzemeleri, seramikler, boyalar, sıva ve çatı kaplamaları gibi ürünlerde kullanımında önemli bir fark yoktur. 2010 yılında Avrupa'daki vollastonit satışlarındaki gidişat büyük olasılıkla ABD'deki ile benzerdir. Asya'da bütün pazarlardaki büyüme muhtemelen daha tekdüzedir.

Vollastonit, seramiklerde, sır ve bünye çatlağını önler ve sır hatalarını azaltır. Metalürjik uygulamalarda, kalsiyum oksitin bir kaynağı ve cüruf şartlandırıcısıdır. Boya sektöründe, bir pH tamponlayıcı olarak rol oynar. Plastiklerde, gerilme ve eğilme mukavemetini geliştirir, reçine tüketimini azaltır, yüksek sıcaklıklarda ısı ve boyutsal kararlılığı artırır. Vollastonit yer karolarında (asbest yerine), sürtünmeli ürünlerde, yalıtkan pano ve panellerde ve çatı kaplama ürünlerinde kimyasal ve fiziksel direnci geliştiren bir hammaddedir (Virta, 2011).

### Fiyatlar

İğnemsli vollastonitin, 2012 yılı ABD fabrika teslim fiyatı 200 mesh için 210 - 240 \$/ton, 325 mesh için 220 - 250 \$/ton, yüksek boy/çap oranlı (15:1 - 20:1) vollastonit için 444 \$/tondur. 2012 yılı Çin'in Limanda Bordo'ya teslim fiyatı (FOB) 200 mesh için 80-90 \$/ton, 325 mesh için 90 -

100 \$/tondur (Indmin, 2012). Hawley (2010), vollastonitin plastik uygulamalar için, tonunun 600 - 1800 dolardan satıldığını, seramikler için, 200 - 450 dolar olduğunu belirtmiştir. Asıl fiyatlar, satıcı ve alıcı arasındaki sözleşme koşullarına bağlı olduğu için, bu fiyatlar sadece genel bilgi olarak kullanılmalıdır (Virta, 2011).

### TOKSİKOLOJİ VE EPİDEMİYOLOJİ ÇALIŞMALARI

Vollastonit ile ilgili mesleki tehlikeleri tanımlamak için birçok çalışma yapılmıştır. Genel olarak bu çalışmalarda, vollastonitin akciğerlerdeki etkilerine odaklanılmıştır. Akciğer lifleri üzerindeki etkileri (pulmoner fibrozis), akciğer kanseri ve mezotelyum etkileri, negatiftir (IARC, 1997). Bu çalışmalar (i) hücrelerle ilgili/mekanistik, (ii) biopersistans, (iii) hayvan (kanser ve diğer incelemeler) ve (iv) insan çalışmalarını kapsamaktadır.

#### (i) Hücrelerle ilgili mekanistik çalışmalar

Hücrelerle ilgili mekanistik çalışmaların çoğu vollastonitin kötü etkiler (örneğin, sitotoksiste, iltihap ve mezotelyal hücre çoğalması) yaptığını göstermektedir. Fakat vollastonitin bu kötü etkileri fiberlerin diğer tiplerinin etkilerinden önemli derecede daha az zehirli ve kısa sürelidir.

#### (ii) Biopersistans çalışmaları

Biopersistans çalışmaları, vollastonitin ciğerden hızlı bir şekilde temizlendiğini ve biopersistans özelliğinin diğer birçok mineral fiberden daha kısa sürdüğünü göstermektedir.

*(iii) Hayvan çalışmaları*

Fareler ve yakın türleri üstünde yürütülmüş birbirinden farklı çalışmalarda, vollastonitin fibrosis ve kanser açısından negatif olduğu saptanmıştır. Yalnız vollastonit dikkate değer iki istisnada kötü etkiler üretmiştir. Bu iki çalışma istisnai sınırlar içinde kalmıştır ve yapılmış olan çok sayıdaki çalışma, kanser sonuçlarının negatif olduğunu göstermiştir (WHO, 2006; Maxim ve McConnell, 2005).

Hayvan çalışmaları bazı kurumlar tarafından bir grup olarak değerlendirilmektedir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer - IARC) 1997 yılında, deney hayvanlarındaki kanserojenlik bulgularını yetersiz olarak sınıflandırmıştır. Bunun anlamı ise, araştırmalar referans gösterilerek kanserojen etkinin varlığı veya yokluğu hakkında yorum yapılamayacağıdır. Bu sınıflandırma, daha önce (1987) IARC tarafından alınan, hayvanlar üzerinde yapılan vollastonit deneylerinin kanserojen etkisi hakkında sınırlı kanıtlara sahip olduğu kararını hatırlatmaktadır.

Son zamanlarda Avustralya Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği (National Occupational Health and Safety Commission - NOHSC) tarafından vollastonitin kanserojenliği konusu yeniden incelenmiştir. Bu incelemede daha kesin ve güvenilir hayvan verileri değerlendirilmiştir. Yeterli sayıdaki bu bulgularla, denek hayvanlarındaki vollastonit fiberlerin zehirsiz olduğu ve kanserojen olmadığı sonucuna varılmıştır.

*(iv) İnsan çalışmaları*

Vollastonite maruz kalan grupların mesleki yönden ölüm oranı ve hastalıklılık durumunu

içeren birkaç epidemiyolojik çalışma vardır (Hanke vd., 1984; Huuskonen vd., 1982). Çalışmalar, meslek icabı vollastonite maruz kalmanın kansere neden olmadığını, ancak yüksek derecede maruz kalındığında kanser dışında bazı etkileri olabileceğini göstermiştir. Vollastonite mesleki olarak maruz kalındığında, bronşitte belirsiz bir artış, ciğer fonksiyonunda azalma ve sınırlı pnömokonyoz bulgusu saptanmıştır. Ayrıca vollastonit düşük düzeyde zehirli etkiye sahiptir ancak yüksek derecelerde maruz kalındığında plevral ve doku içi değişimlere sebep olmaktadır.

IARC, doğal vollastoniti Grup 3 (sınıflandırma insanlar üstündeki kanserojen etkisiyle alakalı değil) içine dahil etmiştir.

NOHSC, vollastonit liflerinin insanlar için zehirli veya kanser yapıcı etkisinin olmadığını belirtmiştir.

Alman İş Yerindeki Kimyasal Bileşiklerin Sağlık Tehlikelerini Araştırma Komisyonu (The German Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area - MAK Commission) değerlendirmesinde, "Bütün ihtimallere nazaran vollastonit liflerinin kanser yapıcı herhangi bir etkisi bulunmamaktadır" denilmektedir. (Kennedy, 1990; Maxim ve McConnell, 2005).

**SONUÇ**

Vollastonitin kanserojen etki taşımayışı ve birçok endüstri alanında ürünlere kattığı çok sayıdaki avantaj sayesinde üretimi ve tüketimi her geçen gün artmaktadır. Ne yazık ki ülkemizde bulunan bu değerli hammaddenin üretimi yapılmadığı gibi rezervi konusunda da sağlıklı bir bilgi bulunmamaktadır. Çanakkale Seramik

Fabrikası A.Ş.'nin 11.12.1979 tarihine kadar işletmiş olduğu (yaklaşık 10 yıl) Balıkesir ili, Kepsut ilçesi, Serçeören köyündeki wollastonit cevheri sadece triyajla (elle ayıklama) bile seramik endüstrisinde kullanılabilir kaliteye gelebilmektedir.

## KATKI BELİRTME

Değerli katkı ve önerilerinden dolayı Yrd. Doç. Dr. Bülent HANER'e (Bülent Ecevit Üniversitesi) teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Alexandra, F., 2011. Supply situation report- Wollastonite struggles to get back top re-crisis levels: *Industrial Minerals*. May. (<http://www.mineralnet.co.uk/>)
- Alexandra, F., 2010. Top stories: South Africa rejoins wollastonite supply: *Industrial Minerals*. March. (<http://www.indmin.com/>)
- Andrews, R.W., 1970. Wollastonite. London: Institute of Geological Sciences, Her Majesty's Stationary Office.
- Anon., 1991. Synthetic Minerals: Potential Materials from Ontario Resources. *Industrial Minerals*, 45.
- Anon., 2001. Wollastonite. (<http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all>)
- Can, G., 1991. Wollastonit yataklarının jeolojisi, madenciliği ve dünya üretimi. *Jeoloji Mühendisliği*, 39, 55-62.
- Ciullo, P.A., 1996. *Industrial Minerals and Their Uses*, Noyes Publications. New Jersey, 607 p.
- Çoğulu, H.E., 1973. Petrografi ve Petroloji. İTÜ Matbaası, Gümüşsuyu, Sayı:94, 318 s.
- Degryse, P., Elsen, J., 2003. *Industrial Minerals,- Resources, Characteristics and Applications*. Leuven University Pres, Belgium, 120 p.
- DPT, 2001. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, No:2611, 204 s.
- Dumont, M., 2004. Wollastonite. *Canadian Minerals Yearbook*, No:60, 5 p.
- Fattah, H., 1994. Wollastonite-New aspects promise growth. *Industrial Minerals*, 21-43.
- Genç, S., 1992. Mineraller, Kayaçlar, Jeolojik Yapılar ve Saha Jeolojisi. KTÜ Basımevi, Sayı:118, 221 s.
- Geo, 2011. Geologydata.info. (<http://www.geologydata.info/index.htm>)
- Hanke, W., Sepulveda, M.J., Watson, A., Jankovic, J., 1984. Respiratory morbidity in wollastonite workers. *British Journal of Industrial Medicine*, 41 (4), 474-479.
- Hawley, G.C., 2010. Wollastonite: Mining Engineering, 62 (6), 84-86.
- Huuskonen, M., Tossavainen, A., Koskinen, H., Zitting, A., Korhonen, O., Nickels, J., Korhonen, K., Vaaranen, V., 1982. Respiratory morbidity of quarry workers exposed to wollastonite (Abstract). In *Proceedings of the International Conference on Occupational Lung Diseases*, Chicago, Park Ridge, IL: American College of Chest Physicians, 76.
- IARC, 1987. Silica and some silicates. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to humans, 42.
- IARC, 1997. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 68, 283-305.
- IARC, 2013. International Agency for Research on Cancer. (<http://www.iarc.fr/>)
- IBM, 2005. Indian Bureau of Mines. (<http://ibm.nic.in/index.htm>)
- ICL, 2012. Imperial College London. (<http://www3.imperial.ac.uk/>)
- IMF, 2010. International Monetary Fund. Washington, DC, Kenya: Poverty Reduction Strategy Paper, 10/224, 201 p.

- IMY, 2011. Indian Minerals Yearbook ([http://ibm.nic.in/imyb2010\\_prelims.pdf](http://ibm.nic.in/imyb2010_prelims.pdf))
- Indmin, 2012. Industrial Minerals, (<http://www.indmin.com/>)
- Jilin, 2011. Jilin Shanwei Wollastonite Mining Co., Ltd. (<http://www.china-wollastonite.com>)
- Kennedy, B.A., 1990. Surface Mining (2<sup>nd</sup> Edition). Published by Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Maryland, 1177 p.
- Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., 2006. Industrial Minerals & Rocks (7<sup>th</sup> Edition). Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Colorado, 1507 p.
- Kumbasar, I., 1977. Silikat Mineralleri. İTÜ Matbaası, Gümüşsuyu, 170 s.
- Kuo, C.S., 2011. In Minerals yearbook. U.S. Geological Survey. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf>)
- Maxim, L.D., McConnell, E.E., 2005. A review of the toxicology and epidemiology of wollastonite. *Inhalation Toxicology*, 17, 451-466.
- Maxim, L.D., Niebo, R., LaRosa, S., Johnston, B., Allison, K., McConnell, E.E., 2008. Product stewardship in wollastonite production. *Inhalation Toxicology*, 20, 1199-1214.
- NOHSC, National Occupational Health and Safety Commission. (<http://www.nohsc.gov.au/>)
- Nordkalk, 2012. Norkalk Corporation. (<http://www.nordkalk.com/mine>)
- NYCO, 2012. (<http://nycomineral.com/>)
- Robinson, S.M., Craig, D.B., 2000. Reinforcement of ceramic bodies with wollastonite. United States Patent, No:6 037 288, 16 p.
- Sarız, K., 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, 443 s.
- Springer, J., 1994. Ontario wollastonite: uses, markets and Ontario's potential as a future producer. *Industrial Mineral Background*, 17, 22.
- Teir, S., Eloneva, S., Zevenhoven, R., 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 46, 2954-2979.
- Vanderbilt, 2012. R.T. Vanderbilt Company, Inc.. (<http://www.rtvanderbilt.com/>)
- Virta, R.L., 2001. Wollastonite. In Minerals yearbook, U.S. Geological Survey. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/860401.pdf>)
- Virta, R.L., 2004. Wollastonite. In Minerals yearbook, U.S. Geological Survey. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/wollamyb04.pdf>)
- Virta, R.L., 2011. Wollastonite. In Minerals yearbook, U.S. Geological Survey. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/myb1-2010-wolla.pdf>)
- Virta, R.L., 2012. Wollastonite. In Minerals yearbook, U.S. Geological Survey. (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/myb1-2011-wolla.pdf>)
- WHO, 2006. WHO Workshop on Mechanisms of Fibre Carcinogenesis and Assessment of Chrysotile Asbestos Substitutes World Health Organization. ([http://www.who.int/ipcs/publications/new\\_issues/summary\\_report.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/summary_report.pdf))
- Wolkem, 2005. Wolkem India Ltd. (<http://www.wolkem.com/>)