

## KLİNOPTİLOLİT (DOĞAL ZEOLİT): ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI VE TÜRKİYE AÇISINDAN ÖNEMİ

Bahri ERSOY

AKÜ Mühendislik Fakültesi, AFYON

### ÖZET

Zeolitler; tectosilikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Klinoptilolit ise bir tür doğal zeolit minerali olup tipik birim hücre formülü  $(Na)_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$ 'dur. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar K, Ca ve Mg'dur. Kristal yapıda temel birim olan  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (Secondary Building Unit) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi boşluk sistemi denilen iki boyutlu kanalları ve oyukları oluşturur. Bu kanal ve oyuklara değişebilir katyonlar ve su molekülleri yerleşmiştir. Katyonların iyon değiştirme kapasitesi 2.1-5.3 miliekivalan/gr olup iyon değiştirme özelliğine sahip diğer kil minerallerine göre 2-10 kat daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Klinoptilolit yapısındaki bu kanallar ve değişebilir katyonlar sayesinde iyon değiştirici, adsorban ve daha az oranda katalizör olarak uygulama alanlarına sahiptir.

Klinoptilolitin uygulama alanlarından bazıları şunlardır : Radyoaktif atıklardan Cs ve Sr uzaklaştırılması , atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, içme suyunda ve atık sularda pis kokuya neden olan toksik özelliğe sahip amonyumun uzaklaştırılması, atık gazlardan  $SO_2$ ,  $CO_2$  ve  $NO_x$  gibi kirletici gazların tutulması, ayrıca tarım sektöründe gübreleme ve toprak hazırlama işleminde, kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak ve hayvan yemi üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada klinoptilolit (doğal zeolit) minerali ve kullanım alanları genel olarak tanıtılmakta ve ülkemizde bulunan klinoptilolit yatakları ve bunlardan faydalanabilme imkanı hakkında genel bir değerlendirme yapılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler** : Klinoptilolit, Çevre sorunları, Ekonomik fayda

## **CLINOPTILOLITE (NATURAL ZEOLITE): PROPERTIES, USE AND THE IMPORTANCE FOR TURKEY**

### **ABSTRACT**

Zeolites are hydrated aluminium silicates with an alkaline and alkaline earth element in their crystal structure. Clinoptilolite is a kind of zeolite mineral with a typical cell formula of  $(Na)_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$ . In addition to Na, the cations K, Ca, and Mg are frequently found in the zeolitic structure. The fundamental units  $SiO_4$  and  $AlO_4$  are combined to form the 4-4-1 rings called the secondary building unit (SBU). Combination of SBU's in various form lead to the formation of channels and pores of the zeolite structure. Ion exchangeable cations and zeolitic water molecules take place in these channels. The ion exchange capacity of clinoptilolite is 2.1-5.3 meq/gr which is 2-10 larger than other clay minerals. That the channels and exchangeable cations of clinoptilolite makes it eligible for an excellent absorbent.

Some of the examples clinoptilolite used are the removal of Cs from radioactive wastes, elimination of heavy metal ions from wastewater, removal of toxic compounds such as ammonia from waste and drinking waters, capture of waste gases  $SO_2$ ,  $CO_2$ , and  $NO_x$ , remediation of soil, filling material in the production of paper, and additive in the animal food.

In this study, the properties of Clinoptilolite mineral (Natural Zeolite) and its applications are outlined. The possibilities of utilization of Clinoptilolite deposites in Turkey are discussed.

**Key Words:** Clinoptilolite, Environmental problems, Economic profit

### **1.GİRİŞ**

Zeolit kelimesi literatürde ilk kez İsveçli araştırmacı Crönstedt (1756) tarafından kullanılmıştır. Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır [1]. Zeolitler, Doğal ve Sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine "Doğal Zeolitler", laboratuvar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ile tesbit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine "Sentetik Zeolitler" denir [2]. Şu ana kadar bilinen 50 tane doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit

minerali vardır [3]. Günümüzde sentetik zeolitlerin ,yukarıda ifade edilen şartların kontrolü ile istenilen vasıfta elde edilebilmeleri bu grup zeolitlerinin ticari anlamda doğal zeolitlere göre çok daha ön planda olmasını sağlamıştır. Bu durum doğal zeolit ticareti yapan kuruluşları ürün kalitesini geliştirme ve farklı kullanım alanları bulma konusunda daha detaylı ve sistematik araştırmalara sevk etmiştir.

Klinoptilolit halen dünyada ve Türkiye’de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir [4]. Genelde yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için madencilik açısından kolay işletilebilir özelliktedir. Ayrıca doğal zeolit mineralleri arasında sahip olduğu üstün özellikleri (yüksek iyon değiştirme kapasitesi, adsorptif özelliği vb.) en fazla araştırma konusu olmuş mineral de yine klinoptilolittir.

Bu çalışmada klinoptilolit mineralinin genel anlamda kristal yapısı, özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili bilgiler verilmekte ve ülkemizdeki klinoptilolit yataklarının ulusal ekonomimize ve çevresel problemlerimize katkısına yönelik bir değerlendirme yapılmaktadır.

## 2. TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

### 2.1 Kristal Yapısı

Klinoptilolit yedi gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan Höyländit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil bir doğal zeolit mineralidir ve tipik birim hücre formülü  $(Na_6) [Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$ ’dur [1]. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar Ca, K ve Mg’dur. Kristal yapıda temel birim olan  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  tetrahedralleri (Şekil 1.a) birleşerek ikincil yapı birimi (Secondary Building Unit, SBU) diye ifade edilen “kompleks 4-4-1” halkalarını (Şekil 1.b) oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesiyle sekizli(sekiz adet  $TO_4$  tetrahedral içeren, T: Si veya Al, O: Oksijen) ve onlu (on adet  $TO_4$  tetrahedral içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur (Şekil 2). Merkle ve Slaughter (1968) Şekil 2’de model görüntüsü verilen klinoptilolitin kanal yapılarını (yönlerini ve boyutlarını) ortaya koymuşlardır [5]. Buna göre onlu halkalı “A” kanalı ve sekizli halkalı “B” kanalı birbirlerine ve c eksenine paralel olup “C” kanalı ise a eksenine paralel ve “A” ve “B” kanalları ile kesişmektedir. “A” kanalı  $7.2 \times 4.4 \text{ \AA}$ , “B” kanalı  $4.7 \times 4.1 \text{ \AA}$  ve “C” kanalı ise  $5.5 \times 4.0 \text{ \AA}$  boyutlarındadır. Kristal yapıdaki toplam boşluk

hacmi yaklaşık %34 olup Si/Al oranı ise 2.7-5.3 arasındadır. Yapıdaki her bir  $AlO_4$  tetrahedrali bünyeye bir negatif yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen değişebilir özellikteki bir veya iki değerlikli kationlarla dengelenir [1]. Kationların yerleşim yerleri Alberti (1975) ve Koyama ve Takeuchi (1977) tarafından incelenip ortaya çıkartılmıştır [6,7].

## 2.2. Kristalografik, Optik ve Termal Özellikleri

Klinoptilolit birim hücre parametreleri  $(Na, K)_6 [Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$  formülü için  $a:17.62 \text{ \AA}$ ,  $b:17.91 \text{ \AA}$ ,  $c:7.39 \text{ \AA}$  ve  $\beta:116,267^\circ$  olup monoklinik sistemde kristallenir. 010 düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir. Mohs sertliği 3.5 civarında olup renksiz veya briket kırmızısı rengindedir [2].

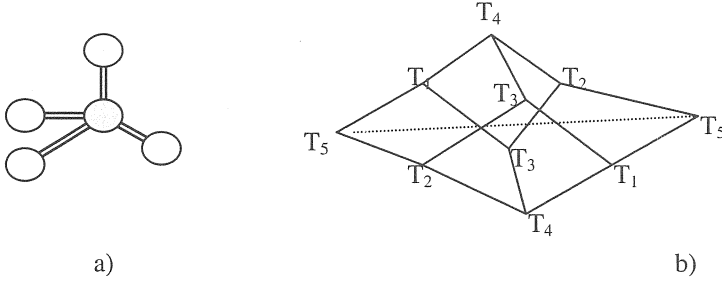
Klinoptilolit bünyesindeki su miktarı %27'ye kadar çıkmakta olup bu su molekülleri 350 – 400 °C civarında yapıyı terkeder [8,9]. Kristal yapı ise 750 °C'ye kadar stabilitesini koruyabilmektedir [10].

## 3. KULLANIM ALANLARI

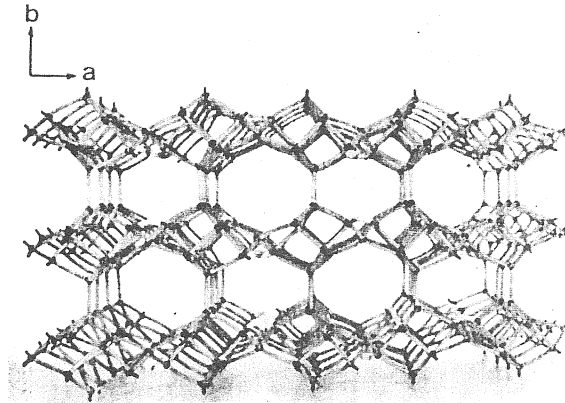
Klinoptilolit mineralinin kullanım alanları temelde sahip olduğu dört ana özelliğe dayanmaktadır. Bunlar; iyon değiştirme (ion-exchange), adsorptif, moleküler elek ve katalizör özelliğidir. Kullanım alanlarına ilişkin daha detaylı bilgiler Ersoy (2000) tarafından verilmiştir [38].

### 3.1 İyon Değiştirme Özelliğine Dayalı Kullanım Alanları

Klinoptilolit kristal yapısındaki kanallara yerleşmiş olan kationlar (özellikle  $Na^+$  ve  $Ca^{++}$ ) yüksek iyon değiştirme kapasitesine (1.8-2.5 meq/gr) sahip olup kentsel ve sanayii sıvı atıkları içerisinde kirletici özellikteki birçok inorganik ve organik kationlarla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. Bu özelliği ile doğal zeolitler içerisinde iyon değiştirme özelliği bakımından en çok inceleme ve araştırma konusu olmuş mineraldir. Başlıca radyoaktif atıklardan Cs ve Sr'un uzaklaştırılması [11,12], içme suyunda ve atık sularda pis kokuya neden olan toksik özelliğe sahip amonyumun ( $NH_4^+$ ) uzaklaştırılması [13,14], özellikle maden ve metalurji tesisleri atık sularındaki  $Pb^{++}$ ,  $Co^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Hg^{++}$  gibi ağır metallerin uzaklaştırılması [15,16] ve gaz halindeki organiklerin tutulması [17] işlemlerinde kullanılmaktadır.



Şekil 1. a) Zeolitlerin (Klinoptilolit) en küçük yapı birimi olan  $TO_4$  tetrahedrali (T: Si veya Al, O:Oksijen; Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.) b) Klinoptilolitin ikincil yapı birimi olan kompleks 4-4-1 halkası ve halkaların bağlantışı.



Şekil 2. Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görüntüsü.

### 3.2 Adsorptif Özelliğine Dayalı Kullanım Alanları

Klinoptilolit yapısındaki kanal ve oyuklar bünyede %34'lük bir boşluk hacmi oluşturmakta ve buda önemli bir yüzey alanını (doğal halde  $34 \text{ m}^2/\text{gr}$ , asit ile aktive edilmiş halde  $380 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) ifade etmektedir. Ayrıca kristal yapıdaki oksijen atomları, su molekülleri ve katyonlar polar özellikteki moleküller ve iyonlar ile ion-dipol ve dipol-dipol etkileşimlerini oluşturmaktadırlar. Dolayısıyla klinoptilolit sahip olduğu mikrogözenekli ve yüksek yüzey alanlı yapı ve yukarıda ifade edilen etkileşimler sayesinde adsorptif özellik kazanmaktadır [1]. Adsorptif özelliğine dayalı olarak başlıca dehidrate halde doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında [1,18], atık baca gazlarındaki  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$  ve  $NH_3$  gibi kirletici

gazların tutulmasında [1,19,20] su adsorpsiyonu/desorpsiyonu kabiliyeti sayesinde ısı depolayıcı olarak [4], kapalı yerlerde ve hayvan ağıllarında kötü kokuların giderilmesinde [21] kullanılmaktadır.

### **3.3 Moleküler Elek ve Katalizör Özelliğine Dayalı Kullanım Alanları**

Klinoptilolit yapısındaki belirli boyutlara sahip kanallar bir çok molekül ve iyon için moleküler elek vazifesi görürler. Ayrıca bu kanallar klinoptilolite şekil seçimli katalitik özellik de vermektedirler. Örneğin dallanmış zincirli ve düz zincirli iki farklı organik bileşik birbirinden ayrılabilen ve zincir konumları değiştirilebilmektedir. Kanallardan başka yapıya katalitik özellik kazandıran diğer unsurlar ise yapıdaki hidroksil ve hidrojen iyonları ve katyonlardır [1,22]. Klinoptilolitin bu iki özelliği ile ilgili kullanım alanları diğer iyon değiştirme ve adsorptif özelliklerine bağlı kullanım alanlarından çok daha düşük seviyede olup bu özellikte en çok kullanım alanı bulan ve ticari açıdan önemli olan zeolitler, yüksek saflık ve homojeniteye sahip sentetik zeolitlerdir. Bunun yanında klinoptilolit ile de bu alanlarda bazı çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan önemli olanları gaz karışımlarının ayrılması [23,24], farklı zincir yapısına(dallanmış, düz) sahip organik bileşiklerin ayrılması [25], ksilenin izomerizasyonu, toluenin hidrodemetilizasyonu, metanolün dehidrasyonu ve n-bütenin izomerizasyonu [3,26] işlemlerdir.

Klinoptilolitin bunlardan hariç tarım sektöründe gübreleme ve toprak hazırlama işlemlerinde [27], kağıt sektöründe dolgu maddesi olarak [28], inşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak [29] ve hayvan yemi üretiminde katkı maddesi olarak [30] kullanılmaktadır.

## **4. Dünyada ve Türkiye’de Klinoptilolit ve Diğer Doğal Zeolit Mineralleri**

### **4.1 Dünyadaki Klinoptilolit ve Diğer Doğal Zeolit Yatakları ve Üretimi**

Dünyada zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayaçlarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla beraber en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünyadaki doğal zeolit rezervleri konusunda kesin bir bilgi olmamakla beraber başlıca Küba,

Çin, eski SSCB, Kanada, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Slovakya, Macaristan, Bulgaristan ve Türkiye'nin önemli rezervlere sahip olduğu söylenebilir [31].

1997 yılı verilerine göre dünyadaki doğal zeolit üretiminin yıllık 3 milyon tondan fazla olduğu ifade edilmektedir. Dünyadaki önemli doğal zeolit üreticisi ülkeler ve üretim miktarları tablo 1'de verilmiştir [32,33]. Bu firmaların pazar payını teşkil eden en önemli doğal zeolit minerali ise yine klinoptilolittir. Tablo 1'de gösterilmeyen ancak küçük miktarlarda üretimi olan ülkeler ise Arjantin, Avustralya, Almanya, Endonezya ve Türkiye'dir.

**Tablo 1 . Dünyadaki Doğal Zeolit Üreticisi Ülkeler ve 1997 Yılı Tahmini Üretim Miktarları**

Ülke	Doğal Zeolit Üretimi (ton)
Çin	2.500.000
Küba	500.000-600.000
Japonya	140.000-160.000
ABD	30.100
Macaristan	10.000-20.000
Slovakya	12.000
Eski SSCB	10.000
Kanada	4.000
İtalya	4.000
Bulgaristan	2.000
Güney Afrika	1.000-2.000

#### 4.2 Türkiye'deki Klinoptilolit ve Diğer Doğal Zeolit Yatakları

Ülkemizde tesbit edilmiş olan klinoptilolit ve diğer doğal zeolit yatakları aşağıda tablo 2'de verilmiştir. Bunlar arasında en önemli olanları Balıkesir-Bigadiç ve Manisa-Gördes yöreleridir. Manisa-Gördes'de MTA tarafından detaylı rezerv etüdüleri yapılmış ve 18 milyon ton görünür ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tesbit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinin ise yaklaşık 500 milyon ton rezerve sahip olduğu tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin (diğer doğal zeolit mineralleri de dahil) 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [31].

**Tablo 2.** Türkiye'nin doğal zeolit yatakları (DPT,1996).

Yöre	Zeolit türü
Balıkesir- Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Emet-Yukarı yonca ağaç	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit ve Erionit
Polatlı,Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççik	Analsim
Bahçelik, Gölpazarı ,Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü,Hasayaz	Analsim

### 4.3 Dünyada ve Türkiye'de Doğal Zeolit Madenciliği

Gerek dünyada ve gerekse ülkemizde bulunan zeolit yatakları genelde yüzeye yakın ve düzgün bir yataklanmaya sahip oldukları için kolay işletilebilir özelliktedir [4, 34]. Geleneksel açık ocak maden işletme yöntemiyle üretim yapılır. Yüzeye çok yakın olan yataklarda dekapaj yapılmazken belirli bir derinlikte oluşan cevherlerin üzerindeki örtü tabakası kaldırılır. Sonra gerektiği takdirde patlatma ile ama genelde cevherin yumuşak olması nedeniyle doğrudan ekskavatörle cevher alınır ve cevher hazırlama tesisine nakledilir. Burada piyasaya sürülecek ürün standartlarına göre “kırma + kurutma (gerekirse) + eleme” veya “kırma + kurutma + öğütme + eleme” işlemlerinden geçirildikten sonra tane sınıfına göre granül veya toz halinde veya peletlenerek paketlenip satışa sunulmaktadır [32, 33, 35]. Zeolitlerin kullanım alanlarına göre ufalanarak tane sınıflarına ayrılması büyük önem taşımaktadır. Zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılacakları zaman 0.84-.50 mm, 0.60-0.40 mm, 0.60-0.17 mm gibi yakın boyut gruplarında sınıflandırılmaktadır. Adsorban olarak kullanılacakları zaman 0.50 mm, 0.30 mm, 0.17 mm ve 0.14 mm'lik eleklerle sınıflandırılarak kullanılır. Dolgu malzemesi olarak kullanılacakları zaman boyutlar daha da küçülerek mikronize boyutlara inilmektedir. Ülkemizde İNCAL şirketi tarafından üretilen ürünler 0-1 mm, 1-1.25 mm, 2.5-4 mm, 4.6-8 mm ve +8 mm olarak sınıflandırılmakta ve daha sonra 25'er kg'lık torbalarla paketlenerek satışa sunulmaktadır [35].



Zeolit cevherleri özellikle bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamaktadır. Ancak, kuvars, feldspat, kil mineralleri, mika ve kalsit içerebilen düşük kaliteli zeolit mineralleri kırma ve eleme işlemleri sırasında zenginleştirilebilir [31].

## 5. SONUÇ

1992 yılı verilerine göre dünyada uluslar arası çapta klinoptilolit ve doğal zeolit ticareti yapan 20 civarında şirket bulunmaktadır [22]. Bunların büyük bir kısmı Amerika ve Japonya'da diğerleri ise İtalya, Güney Afrika ve diğer Avrupa ülkelerindedir. Şirketlerin bu alandaki faaliyetleri 80'li yıllarda başlamış olmasına karşın klinoptilolitin endüstriyel anlamda kullanılmaya başlaması 70'li yıllara dayanmaktadır. Bu anlamda ilk yıllardaki en önemli uygulama 1975 yılında Minnesota(Amerika)'da kentsel atık suların artırılması için kullanılmıştır. Halen işletilmekte olan bu tesiste günde yaklaşık 2.400.000 litre atık su 0.3-0.84 mm boyutlu klinoptilolitlerin(toplam 90 ton) bulunduğu kolonlardan geçirilerek temizlenmektedir [4]. Bunun yanında başta Japonya, Amerika ve Rusya'da olmak üzere tarım sektöründe, inşaat sektöründe, kağıt sanayiinde ve hayvan yemi üretiminde yıllardır kullanılmakta olduğu bilinmektedir [27-30].

Ülkemizde ise bol miktarda klinoptilolit rezervi bulunmasına rağmen bunların değerlendirilmesine yönelik ciddi manada çalışmalar son birkaç yıldır yapılmaktadır [36,37]. Günümüzde özellikle nüfusun hızla arttığı ve sanayileşmenin sürekli geliştiği ülkelerde içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, atık suların yeniden değerlendirilebilir hale getirilmesi veya çevreye zarar vermeyecek hale getirilmesi, hava kirliliğinin önlenmesi gibi çevresel problemler, o ülkeler için çözülmesi gereken en önemli problemlerin başında gelmektedir. Türkiye de bu problemleri yaşayan ülkelerden biridir. Dolayısıyla ülkemizdeki klinoptilolit yataklarının başta atık suların temizlenmesi konusu olmak üzere içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, tarım sektöründe gübre sanayiinde kullanımı, hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanımı konularında bilhassa pilot çapta çalışmaların yapılması ve birebir uygulanabilirliğinin ortaya konması gerekmektedir. Böylece hem atıl vaziyetteki bu kaynaklar değerlendirilmiş olur ve hem de ülkemizdeki çevresel problemlerin çözümüne katkı sağlanmış olur.

**6. KAYNAKLAR**

1. Breck, D. W. "Zeolite Molecular Sieves" John Wiley, New York, p.771, 1974.
2. Flanigen, E.M. "Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective" In: "Introduction To Zeolite Science and Practies(eds: H.Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen)" Elseiver, Amsterdam, p.572, 1991
3. Gottardi, G. And Galli, E. "Natural Zeolites" Springer-Verlag, Berlin, p.409, 1985.
4. Mumpton, F.A. " A new Industrial Mineral Commodity" ; in: "Natural Zeolites : Occurence,Properties and Use (eds:L.B. Sand and F.A. Mumpton)" Pergamon Press,Oxford, pp.1-27, 1978.
5. Merkle, A.B. and Slaughter M. " Determination And Refinement Of The Structure Of Heulandite" Am. Min., 53, 1120-1138, 1968.
6. Alberti, A. " The Crystal Structure Of Two Clinoptilolites" Tscherm. Miner. Petr. Mitt., 22, 25-37, 1975.
7. Koyama, K. And Takeuchi, Y. "Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability" Z. Kristallogr., 145,216-239, 1977.
8. Carey, W.L. and Bish, D.L. " Calorimetric Measurement Of The Enthalpy Of Hydration Of Clinoptilolite" Clays and Clay Min., vol.45, no.6, 826-833, 1997.
9. Armbruster, T. And Gunter, M.E. " Stepwise Dehydration Of Heulandite-Clinoptilolite From Succer Creek,Oregon, U.S.A: A Single Crystal X-Ray Study At 100 K" Am. Min., vol.76, 1872-1883, 1997.
10. Barrer, R.M. and Makki, M.B. " Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite" Can. Jn. Of Chemistry, vol.42, 1481-1487, 1964.
11. Ames, L.L. "The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite" Am.Min.,45, 689-700, 1960.
12. Ames, L.L. "Cation Sieve Properties of The Open Zeolites Chabazite, Mordenite, Erionite and Clinoptilolite" Am. Min.,46, 1120-1131, 1961.
13. Hlavay, J., Vigh, G., Olaszi, V. And Inczedy, J. "Ammonia And Iron Removal From Drinking Water With Clinoptilolite Tuff" Zeloites, vol.3, july, 1983.
14. Bernal, M.P. and Lopez-Real, J.M. " Natural Zeolites And Sepiolite As Ammonium And Ammonia Adsorbent Materials" Bioresource Technology, 43, 27-33, 1993.
15. Chelischev, N.F., Martynova, N.S., Fakina, L.K. and Berenshtein, B.G. "İon Exchange Of Heavy Metals On Clinoptilolite " Dokl. Akad. Nauk. SSRR, 217, 1140-1141, 1974.

16. Blanchard, G., Maunaye, M. And Martin, G. "Removal Heavy Metals From Waters by Means Of Natural Zeolites" *Water Res.*, vol.18, no.12, pp. 1501-1507, 1984.
17. Barrer, R.M., Paradopoulos, R. and Rees, L.V.C., "Exchange Of Sodium in Clinoptilolite by Organic Cations" *Jn. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, 2047-2063, 1967.
18. Wearout, J.D. "Purification of Gases by Adsorption" U.S. Patent 3, 594, 983, Jan., 1, P.27, 1971.
19. Triebe, R.W. and Tezel, F.H. " Adsorption Of Nitrogen And Carbonmonoxide On Clinoptilolite" *The Can. Jn. Of Chem. Eng.*, vol. 73, october, 1995.
20. Sirkecioğlu, A., Altav, Y. And Erdem-Şenatalar, A. " Adsorption Of H<sub>2</sub>S And SO<sub>2</sub> On Bigadiç Clinoptilolite" *Sep. Sci. and Tech.*, 30(13),2447-2762, 1995.
21. Torii, K. "Utilization of sedimentary zeolites in Japan" Seminar on the occurence,origin and utilization of sedimentary zeolites in the Circum-Pacific Region, U.S.-Japan Cooperative Science program, Menlo Park, Cal., July 1974.
22. Griffiths, J. "Zeolites Cleaning Up" *Industrial minerals*, pp.19-33, January, 1987.
23. Ackley, M.W., Giese, R.F. and Yang, R.T. " Clinoptilolite: Untapped Potential For Kinetic Gas Separations" *Zeolites*, vol. 12, 780-788, 1992.
24. Abrudean, M., Baldea, A. And Axente, D. " Hydrogen Recovery From Hydrogen-Nitrogen Mixture By Selective Adsorption On Natural Clinoptilolite" *Zeolites*, vol.5, 211-212, 1985.
25. Barrer, R.M., Paradopoulos, R. And Rees, L.V.C. "Exchange Of Sodium Clinoptilolite by Organic Cations" *Jn. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, 2047-2063, 1967.
26. Woo, H.C., Lee, K.H. and Lee, J.S. " Catalytic Skeletal Isomerization Of n-Butenes To iso-Butene Over Natural Clinoptilolite Zeolite" *Applied Cat. A : General*, 134, 147-158, 1996.
27. Yamagata " Effect Of Zeolite As Soil Conditioners" Internal Report Of Agricultural Improvement Section, Yamagata, Prefectural Government, 1967.
28. Zieklite "Study On Natural Clinoptilolite As Fillers İn Papers" *Technology On Paper And Pulp*, 24, 2-6, 1974.
29. Bush, A.L. " National Self-Sufficiency in Lightweight Aggregate Resources" *Minutes*, 25<sup>th</sup>. Ann. Meet. Perlite Inst., Colorado Springs, Colo., April, 18-23, 1974.
30. Pond, W.G. And Yen, T.G. " Effect of Supplemental Carbadox, an Antibiotic Combination, or Clinoptilolite on Weight Gain and Organ

- Weights of Growing Swine Fed Maize or Rye The Grain Sources” Nutrition Reports International, Vol.5, No. 4, April 1987
31. DPT Yedinci beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu raporu, “Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt-1”, pp.179-199, Ankara 1996.
  32. Griffiths, J. , “Zeolites Cleaning Up” Industrial minerals, January, pp.19-33, 1987.
  33. Virta, R.L., “Mineral Industry Surveys” U.S. Geological Survey, Annual Review, July. 1998.
  34. Esenli, F., “Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve jeokimyasal İncelenmesi” Doktora Tezi, İTÜ Fen Bil. Ens.,İstanbul, 1992.
  35. Bayraktar, Y., Kişisel Görüşme, 1999.
  36. Kurama, H. “Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması” Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Eskişehir, 1994.
  37. Sirkecioğlu, A. “Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin  $NH_4^+$  Değişimi ve  $CO_2$  Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu ” Doktora Tezi,İTÜ Fen Bil. Ens., İstanbul, 1993
  38. Ersoy, B. “Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit İle Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması”, Doktora Tezi , İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, 2000.