

DOĞAL VE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİTİN KARAKTERİZASYONU

ASLIHAN ANTER

Yüksek Lisans Tezi

FİZİK Anabilim Dalı

ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. ÖZGÜR ALVER

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2021

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilenno.lu
proje kapsamında desteklenmiştir*

ÖZET

DOĞAL VE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİTİN KARAKTERİZASYONU

ASLIHAN ANTER

FİZİK Anabilim Dalı

ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2021

Danışman: Prof. Dr. ÖZGÜR ALVER

Bu çalışmada Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolit numunesi incelenmiştir. Gördes klinoptilolitinin kimyasal formülü $[(Na_{0,5}K_{2,5})(Ca_{1,0}Mg_{0,5})(Al_6Si_{30})O_{72} \cdot 24H_2O]$. Doğal potasyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum hidrate alumino-silikat mineralidir. Doğal ve H_2SO_4 asit çözeltisi ile hazırlanan 0,25M; 0,50M; 1,00M; 1,50M; 2,00M; 2,50M ve 5,00M modifiye formlarının karakterizasyon işlemleri X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve X-ışınları floresans (XRF) spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Klinoptilolit asit çözeltisi ile modifiye edildiğinde zeolitin yer değiştiren katyonları ve alüminyum gideriminden dolayı, zeolitin kimyasında değişimler meydana gelmiştir. Si/Al oranındaki artışla birlikte H_2SO_4 asit etkili olmuştur. Gördes klinoptilolitinin asitle modifiye işlemlerinden sonra kimyasal bileşimlerinin ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Zeolit, Klinoptilolit, XRD, XRF.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF NATURAL AND MODIFIED CLINOPTILOLITE

ASLIHAN ANTER

Department of PHYSİCS

Programme in ATOMIC and MOLECULAR PHYSİCS

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2021

Supervisor: Prof. Dr. ÖZGÜR ALVER

In this study, a clinoptilolite sample belonging to the Manisa Gördes region was examined. The chemical formula of Gördes clinoptilolite is $[(Na_{0,5}K_{2,5})(Ca_{1,0}Mg_{0,5})(Al_6Si_{30})O_{72} \cdot 24H_2O]$. It is a natural potassium, calcium, magnesium, sodium hydrated alumino-silicate mineral. Characterization processes of 0,25M; 0,50M; 1,00M; 1,50M; 2,00M; 2,50M and 5,00M modified forms prepared with natural and H_2SO_4 acid solution X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectroscopy analyzed by the method. When clinoptilolite was modified with acid solution, changes occurred in the chemistry of the zeolite due to the displaced cations and aluminum removal of the zeolite. With the increase in Si/Al ratio, H_2SO_4 acid became effective. It is aimed to examine the chemical compositions and properties of Gördes clinoptilolite after acid modification.

Keywords: Zeolite, Clinoptilolite, XRD, XRF.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım kıymetli ve saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Özgür ALVER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda bilgi birikimiyle yol gösteren, çalışmam boyunca fikir aldığım ve desteğini hiç esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Burcu ERDOĞAN' a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana yardımcı olan ve destekleriyle daima yanımda hissettiğim aileme teşekkürlerimi sunuyorum.

ASLIHAN ANTER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

ASLIHAN ANTER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Araştırması	2
2. ZEOLİTLER.....	5
2.1. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri	6
2.1.1. Zeolitlerin iyon değişim özelliği.....	7
2.1.2. Zeolitlerin adsorpsiyon özelliği	7
2.1.3. Zeolitlerin moleküler elek özelliği.....	8
2.2. Doğal Zeolitlerin Kökeni	8
2.2.1. Doğal zeolitlerde su kimyasının rolü	9
2.2.2. Doğal zeolitlerde sıcaklığın rolü	9
2.2.3. Doğal zeolitlerde basıncın rolü.....	9
2.3. Doğal Zeolitlerin Türleri	10
2.3.1. Analsim.....	11
2.3.2. Şabazit	12
2.3.3. Lomantit.....	12
2.3.4. Filipsit	13

2.3.5. Mordenit.....	13
2.3.6. Höylandit.....	14
2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları	15
3. KLİNOPTİLOLİT	22
3.1. Giriş	22
3.2. Klinoptilolitin Temel Yapısı ve Özellikleri	22
3.3. Klinoptilolitin Katyon Konumları.....	25
3.4. Klinoptilolit ve Höylandit Arasındaki Ayrım.....	26
4. X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ	28
4.1. X-Işınları	28
4.2. X-Işınlının Emisyonu	28
4.2.1. Sürekli x-ışınları	29
4.2.2. Karakteristik x-ışınları	30
4.3. X-Işını Difraksiyon Yöntemi (XRD).....	35
4.3.1.X-ışını difraksiyon deneyleri	38
4.4. X-Işını Floresans Yöntemi (XRF)	39
4.4.1. Dalga boyu ayırmalı cihazlar (WDXS, WDS).....	40
4.4.2. Enerji ayırmalı cihazlar (EDXS).....	41
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	42
5.1. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Hazırlanması.....	42
5.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Bileşenlerinin Bulunması.....	42
5.3. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Birim Hücrelerindeki Atom Sayılarının Bulunması ve Si/Al Oranları.....	44
5.4. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin XRD Verileri	46
5.4.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin x-ışınları difraksiyon desenleri	46
5.5. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Birim Hücre Parametreleri ve Hacimleri.....	48
6. SONUÇ	49
KAYNAKÇA.....	51

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Türkiye’ de bulunan zeolit yatakları ve türleri	10
Tablo 2.2. Zeolitlerin sınıflandırılması	11
Tablo 3.1. Klinoptilolit yapısı özellikleri	24
Tablo 4.1. Yaygın kullanılan x-ışını dalga boyları.....	34
Tablo 5.1. Manisa Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşenleri	43
Tablo 5.2. Doğal klinoptilolitteki metal oksitlerin birim hücredeki atom sayıları.....	44
Tablo 5.3. Manisa Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunesinin birim hücredeki atom sayıları	45
Tablo 5.4. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücre parametreleri ve hacim değerleri.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. (a)Zeolitin yapısı, (b) Doğal bir zeolitin dört yüzlü temsili. Ana yapı [SiO ₄] ⁻⁴ - ve [AlO ₄] ⁻⁵ birbirine bağlı oksijen köprüleri ile oluşturulan tetrahedraldir.	6
Şekil 2.2. Bir zeolitin yapısı;	8
Şekil 2.3. Analsim kristal yapısı	12
Şekil 2.4. Şabazitin kristal yapısı.....	12
Şekil 2.5. Lomantitin kristal yapısı.....	13
Şekil 2.6. Filipsitin kristal yapısı	13
Şekil 2.7. Mordenitin kristal yapısı.....	14
Şekil 2.8. Höyländitin kristal yapısı	14
Şekil 3.1. Klinoptilolitin yapısı.....	23
Şekil 3.2. Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü	23
Şekil 3.3. Klinoptilolit türleri.....	24
Şekil 3.4. Klinoptilolit katyon konumları	25
Şekil 4.1. X-ışınları tüpü.....	29
Şekil 4.2. Farklı voltajlarda sürekli x-ışını spektrumu.....	30
Şekil 4.3. Karakteristik x-ışınlarının meydana gelişi.....	31
Şekil 4.4. K, L, M serileri	31
Şekil 4.5. Molibdenin (Mo) 35kV’ de şematik spektrumu	32
Şekil 4.6. Bakır için sürekli ve karakteristik x-ışınları spektrumu	32
Şekil 4.7. Elektron enerji seviyelerinin şematik gösterimi	33
Şekil 4.8. İki karakteristik çizgi için ν ve atom numarası arasındaki Moseley bağıntısı	35
Şekil 4.9. Bir kristalden x-ışını difraksiyonu.....	36
Şekil 4.10. X -ışını toz difraksiyon düzeni	38
Şekil 4.11. Floresans x-ışını spektroskopisi	40
Şekil 4.12. Dalga boyu dağılmalı spektrometre, şematik düzeni.....	41
Şekil 4.13. Enerji dağılımlı spektrometre, şematik düzeni	41
Şekil 4.14. Enerji ayırmalı X-ışını floresans spektrometre; uyarma, (a) bir Coolidge tüpüyle, (b) bir radyoaktif maddeyle yapılmıştır.....	41

Şekil 5.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numularine ait X-ışınımı difraksiyon desenleri K=Klinoptilolit, F=Feldspat, O=Opal, I=İllit 47



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 5.1. Bruker D8 XRD cihazı	46
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alpha
β	: Beta
γ	: Gama
μ	: Mü
λ	: Dalga boyu
$\text{\AA}$	: Angstrom
h	: Planck sabiti
ν	: Frekans
XRF	: X-ışınları Floresans
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
IMA	: Uluslararası Mineraloji Birliği

1. GİRİŞ

Zeolitler 1750’li yılların ortalarından beri bilinmesine rağmen, 1950’lerin başlarından önce bildirilen zeolit oluşumlarının çoğu; başta bazalt lavlar olmak üzere volkanik kayaların eklem ve gaz boşluklarındaki dolgular olduklarıdır. Son yıllarda zeolitler; düşük dereceli metamorfik kayalarda ve çeşitli tortul kayalarda kaya oluşturan önemli bileşenler olarak tanınmıştır. Tortul kayalardaki zeolitlerin büyük bir kısmı; ince kristalden olup mikroskobik veya yarı mikroskobik kristaller olarak bulunur ve bu nedenle, mineral koleksiyoncuları için çok az ilgiye sahiptir. Bununla birlikte, büyük hacimlerdeki bu tip tortullar büyük jeolojik öneme ve ekonomik potansiyele sahiptir [1].

20.yüzyılın ikinci yarısında yeni analitik yöntemlerin geliştirilmesi zeolit araştırmalarına önemli ivme kazandırmıştır; bu teknikler, yaygın olarak bulunan tortul kayalarda büyük miktardaki zeolitlerin tanımlanmasını ve özellikle Batı Amerika’nın tuzlu, alkali göllerinin sedimanları içinde bulunan zeolitlerin belirlenmesini sağlamıştır [2-4]. Jeolojik ve hidrolojik ortamlar dikkate alındığında, sedimanter kayalardaki zeolit oluşumları : a) tuzlu alkali göller; b) alkali topraklar ve yer yüzeyleri; c) derin deniz sedimanları; d) açık hidrolik sistemler; e) hidrotermal alterasyon ürünleri; f) gömülme diyajenezli veya düşük -metamorfik ortamlardır [5].

Akan veya sızan yeraltı suyu; camsı materyallerin hidrolizi veya çözünmesi ile kimyasal olarak değiştiğinde tefra kayaçlarında zeolitik alterasyon oluşabilir. Yeraltı suyuna salınan hidroksil iyonları çoğaldığında, kil mineralleri veya palagonit oluşur ve çözelti, artan bir şekilde alkalileşir ve akış yolu boyunca Na, K, Si bakımından zenginleşir. Katyon / hidrojen oranının ve diğer iyonik faaliyetlerin göreceli yüksek olduğu yerlerde kil minerallerine ek olarak veya kil minerallerini ornatarak zeolit mineralleri kristalleşir [6].

Zeolitler tortul kayalarda bulunan en yaygın otijenik silikat minerallerinden birisi olup farklı litoloji, yaş ve tortul ortamı kayalarda oluşur. Tortul kayalarda yirmi tür zeolit bulunduğ bildirilmiş olup bu zeolitlerden sadece sekizi, yaygın olarak zeolitik kayaların ana bölümünü teşkil eder. Bu mineraller; şabazit, analsim, eriyonit, klinoptilolit, höylandit, mordenit, lomonit, ve filipsittir [1].

Bu çalışmanın amacı, Manisa -Gördes yöresinden temin edilen klinoptilolit türü zeolitin doğal ve asit konsantrasyon işlemlerinden sonra spektroskopik olarak nasıl etkilendiğini ortaya koymaktır.

1.1. Literatür Araştırması

Chen ve Srubar [7] (2020), sülfürik asit ile modifiye edilen klinoptilolit numunesinin özelliklerini incelemişlerdir. Bulunan sonuçlarda Si/Al oranının doğal numunenin 3,70 iken modifiye klinoptilolit oranının 4,49 olarak bulmuşlardır. Asitle aktivite edilmiş numunenin çoğu katyonlarının çıkarıldığı tespit edilmiştir.

Çakıcıoğlu-Özkan ve Becer [8] (2019), yaptıkları çalışmada asitlerin doğal zeolit yapılarına olan etkilerini incelemişlerdir. Asitle yapılan modifiye işlemlerde mikro gözenek yüzey alanının ve hacminde artış olduğunu tespit etmişlerdir. Si/Al oranlarında da artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Silva M, ve ark. [9] (2019), doğal zeolitin asit işlemlerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmanın XRD verilerine bakıldığında doğal klinoptilolit numunesinin piklerine göre, asitle modifiye edilen numunelerinde pik değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Asitle modifikasyonunda alüminyumun yapıdan uzaklaştığı Si/Al oranının artırdığı sonucuna varmışlardır. Zayıf asitlerin malzeme üzerinde minimum etkiye sahip olduğu ancak sülfürik, nitrik ve hidroklorik asitlerin önemli yüzey modifikasyonu olduğunu göstermektedir.

Xiaoyu Wang ve ark. [10] (2016), sülfürik asitle modifiye edilmiş doğal zeolitin yüzey etkilerini X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile incelemişlerdir. Asit konsantrasyonu yükseldikçe Na, Ca, Mg katyon oranlarının %'indeki değişikliklerde atomik oranlarının sıfıra yaklaştığı tespit edilmiştir. Bu yapıdaki katyonların çoğunun asit ile uzaklaştırılabileceği gösterir. Asit çözeltisinin konsantrasyonu yükseldikçe Al oranının azaldığı görülmüştür. Al, O, Si, zeolit yapısını oluşturan ana elementleri olduğunu saptamışlardır.

Ali Shokrolahzadeh ve ark. [11] (2017), sülfürik asit kullanarak klinoptilolit modifikasyonu ile su örneğinden arsenik uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Örneklerin x-ışını kırınimleri sonucunda belirgin piklerle zeolitin klinoptilolit olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca x-ışını floresans yöntemi ile elde edilen doğal ve modifiye zeolit numunelerinin

yapısındaki elementlerin bileşimleri ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir. Si/Al oranlarının doğal zeolite göre modifiye zeolitte arttığı saptanmıştır.

Abatal Mohamed ve ark. [12] (2019), farklı Si/Al oranlarına sahip asit modifiye klinoptilolit sulu çözeltilerden kurşun adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 0,1M; 0,2M; 0,5M ve 1,0M H₂SO₄ çözeltileri hazırlanmıştır. Asitle modifiye işleminden sonra yapının kristalliklerinin azaldığını tespit etmişlerdir. Doğal zeolitten gelen Na⁺, Ca⁺², K⁺, ve Mg⁺² iyonlar, artan asit konsantrasyonu ile önemli ölçüde azaldığı ve Si/Al oranlarında bir artışa neden olan asitle modifiye edilmiş zeolit elde etmişlerdir.

Eddy Herald ve ark. [13] (2003), doğal zeolitin karakterizasyonu ve asit aktivasyonu, gözenekli malzeme olarak yapısını iyileştirmek için çalışma yapmışlardır. Asitle modifiye işlemleri HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve HPO₄ kullanılarak uygulanmıştır. Kimyasal aktivasyonun etkisi Si/Al oranını arttırmakta, yüzey alanını arttırmakta ve bazı metal bileşenlerini azaltmaktadır sonucuna varmışlardır.

Hakze Chon ve Gon Seo [14] (1976), asitle modifiye edilen klinoptilolit adsorpsiyon özellikleri ve kristal yapıları incelenmiştir. HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ ile hazırlanan numunelerin asit konsantrasyonu arttıkça Si/Al oranlarının arttığı, XRD verileri incelendiğinde doğal klinoptilolite göre pik değerlerinde düşüşler yaşandığı gözlemlenmiştir.

L.I. Bel'chinskaya ve ark. [15] (2016), asidik ve bazik alanların doğal alüminosilikatlar (klinoptilolit, nontronit, glokonit) üzerindeki oranı, asidik ve bazik formları, metilbutanol dönüşümünün reaksiyonundaki numunelerin katalitik aktivitelerine göre incelemişlerdir. Numuneler 2M H₂SO₄ ve 2M NaOH ile modifiye edilmiştir. Son zamanlardaki görüşlere göre, asit işlemi sonucunda numuneden katyonlar uzaklaştırılır. Asit modifikasyonu ile gözenek boyutunun artırılması ve sonuç olarak, killerin spesifik yüzeyini artırılması ve iyon değişim işlemlerinin gerçekleşmesi incelenmiştir. Doğal klinoptilolit SiO₂ oranı % 68,1 iken H₂SO₄ ile modifiye edilen numunenin oranı %86,4'e yükseldiği, Al₂O₃ oranları % 12,3'den 7,2'ye düştüğü görülmektedir.

Miadlicki, ve ark. [16] (2021), sülfürik asit ile modifiye edilen klinoptilolit α -pinene izomerizasyonunu için etkili bir katalizör olup olmadığını incelemişlerdir. XRF ile yapılan elementel analizin sonuçlarına bakıldığında doğal klinoptilolit Si %'si 31,86 ve Al %'si 5,32, asit konsantrasyonu arttıkça Si %'si arttığı ancak Al % oranının azaldığı

tespit edilmiştir. Katyon (K, Mg ve Ca) değerleri ise asit konsantrasyonu arttıkça azalma kaydettiği gözlenmiştir. XRD verileri incelendiğinde çok yüksek bir asit konsantrasyonu (1M'nin üzerinde) klinoptilolit kristal yapısını yok etmektedir.



2. ZEOLİTLER

Zeolitler 1756 yılında, İsveçli bir mineral bilimci olan Freiherr Cronstedt tarafından, düzgün yapılı kristallerden oluşan bir numune incelediğinde keşfedilmiştir. Bu yeni mineralleri Yunanca εοiv ve λiθoo kelimelerinden oluşan “zeolit” olarak adlandırdı, “kaynar taşlar” anlamına geliyordu [17].

Ancak zeolitlerin ne işe yarayacakları ilk zeolit mineralinin keşfedilmesinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff’un araştırmaları sonucunda ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise içlerine kabul etmediklerini gözlemlemişlerdir. Zeolitler, molekülleri boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı McBain tarafından 1932’de "moleküler elek" olarak adlandırılmışlardır [18].

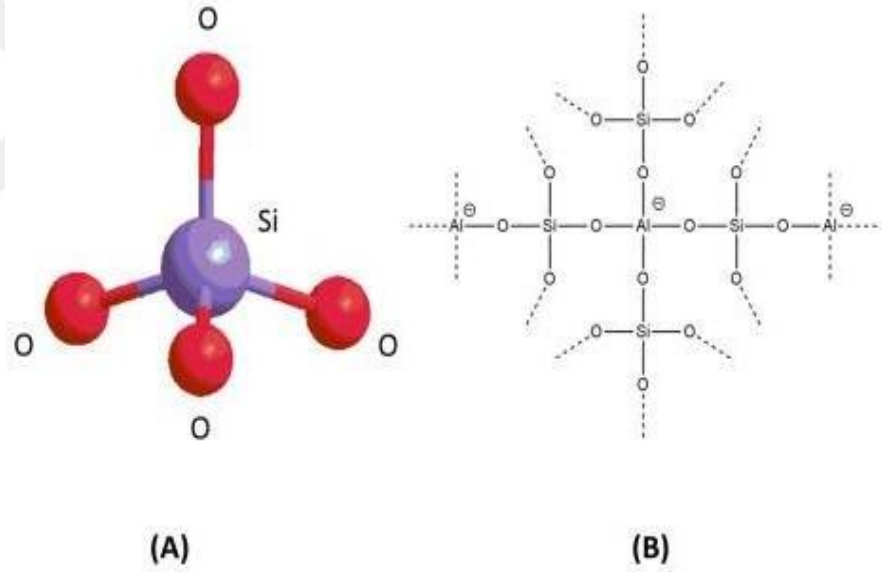
Takip eden yirmi yılda, Londra’daki profesörler R.M. Barrer ve Japonya’daki J. Sameshima laboratuvarlarından zeolit minerallerinin dehidrasyonu, adsorpsiyonu ve iyon değişimi özellikleri hakkında birçok bilgi ortaya çıktı. Bu çalışmaların çoğu, o zaman bilinen zeolitlerin en ilginç adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu görünen zeolitler şabazit ve mordenit üzerine odaklandı. Bu zeolitlerin veya bu konudaki herhangi bir zeolit nadirliği, doğal malzemelere dayanan büyük ölçekli endüstriyel işlemlerin gelişmesini engellemiştir. Zeolitler, deneysel amaçlar için bazalt oyuklarında yeterince bol bulundu, ancak ticari bir operasyonu destekleyecek kadar büyük miktarlarda bu hacimlerde kazançlı bir şekilde çıkarılmalarının mümkün olmadığı ortaya çıktı.

Doğal zeolitlerin bulunmaması, kimyagerlerin bu ilgi çekici malzemelerin sabit bir şekilde tedarik edilmesinin bir yolu olarak senteze dönmesine neden olmuştur. 1949 yılında, Barrer’in daha önceki yenilikçi deneylerine dayanarak, New York’da Union Carbide firmasında Milton ve arkadaşları zeolit sentezinde deneylere başladı. Her ne kadar ilk deneyleri oksijen ve azotun havadan ayrılmadaki potansiyeli nedeniyle şabazit yapmayı amaçlasa da, bu minerali sentezlemeye yönelik erken girişimler başarısız oldu [19]. Bununla birlikte üretilen, adsorpsiyon ve moleküler elek özelliklerine, şabazit’lerden daha iyi görüldüğü tamamen yeni bir zeolit, Linde A tipi zeolit olarak belirlenmiştir ve şu anda en önemli sentetik moleküler elek sorbentidir [20]. Elde edilen bu sentetik türü, üretim tekniği ve laboratuvar şartları bakımından kolaylıkla elde edilebilmesine rağmen üretim maliyeti yüksek olmaktaydı. Ayrıca geniş kullanıma yetecek ölçüde üretim sağlanamamaktaydı. Bunun üzerine yapay zeolit üretim çalışmaları terk edilmeyerek

geliştirilmiştir ve günümüzde sanayinin birçok dalında başarı ile kullanılır duruma getirilmiştir [21].

2.1. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

Zeolitler Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ gibi alkali ve toprak alkali metal katyonlarını içeriğinde bulunduran sulu alüminosilikat minerallerdir. Zeolit kristal yapısı SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerin birbiri ile bağlantılı kanallar ve gözeneklerin birleşiminden meydana gelir [22]. Bu birleşimler aradaki potasyum, sodyum, baryum ve kalsiyum iyonları ile bağlanarak ortası kanal gibi açık olan bir yapı oluşturur. Tetrahedral (silika) yapı, iki tetrahedrallerin merkezinde silis ve alüminyum köşelerinde ise oksijen atomları bulunur. Boşluklardaysa potasyum, sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi katyonlar bulunmaktadır. Zeolitlerin temel yapısı ve kimyasal şekilleri Şekil 2.1’ de verilmiştir[23].



Şekil 2.1. (a) Zeolit yapısı, (b) Doğal bir zeolitin dört yüzlü temsili. Ana yapı $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ birbirine bağlı oksijen köprüleri ile oluşturulan tetrahedraldır..

Zeolit kimyasal yapı formülü:

$$x[(\text{M}_1^+, \text{M}_2^{++}).(\text{AlO}_2)].y.\text{SiO}_2.z\text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada M^+ tek değerlikli katyon, M^{++} iki değerlikli katyonu ifade etmektedir. $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ mol oranı, (y/x) zeolit çeşidine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [24].

2.1.1. Zeolitlerin iyon değişim özelliği

Zeolitlerin katyon değişim özelliği bilinen en önemli özelliklerinden biridir. Uygulanan birçok iyon değişim uygulamaları bulunmasının yanısıra, iyon değişimi yoluyla zeolitlerin katalizör ve adsorban olarak kullanıldıkları uygulamalardaki özellikleri ve performansları da etkilenebildiğinden iyon değişimi zeolit araştırmaları arasındaki yerini ve önemini korumaktadır.

Zeolit yapısındaki kanallara (boşluklara) giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali katyonlar yapıya zayıf bağlarla bağlanmış olduklarından zeolit içinde yer aldığı solüsyondaki katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu sebeple zeolitler etkili iyon değiştirici olarak kullanılabilirler.

İyon değiştirme kapasitesi temel olarak zeolit yapısı içinde bulunan Al miktarının bir fonksiyonudur ve Al miktarı yükseldikçe yapıda daha çok yük eksikliği ortaya çıkacaktır. Elektriksel nötralizasyon için yapının ihtiyaç duyduğu alkali ve toprak alkali atomu sayısı artacaktır. Zeolit iyon değiştirme kapasitesi, boyutuna, katyon türlerinin cinsine, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine, yüküne, sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne bağlıdır [25].

2.1.2. Zeolitlerin adsorpsiyon özelliği

Adsorpsiyon ya da tutunma, çözülmüş katı maddeler ile sıvı ve gaz maddelerin atomlarının yüzeye tutunması ile ilgili fiziksel ve kimyasal bir kuvvettir [26].

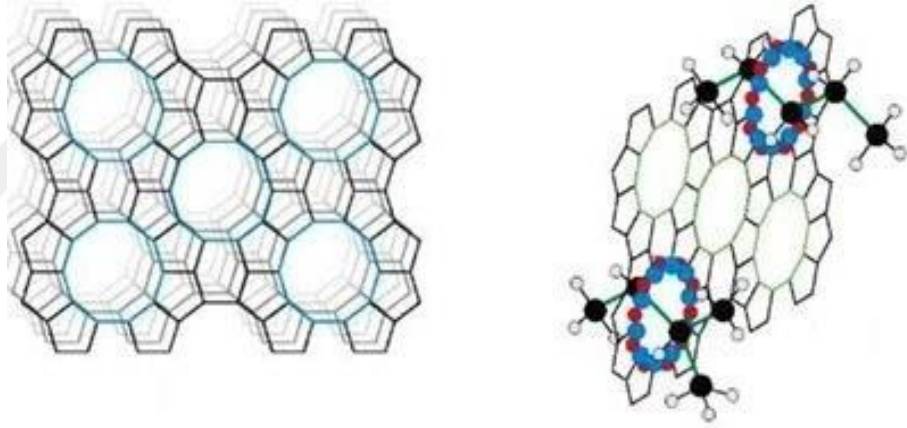
Düşük silisyum oranına sahip zeolitler asite duyarlı değildir. Yüksek silisyum içeriğine sahip zeolitler ise bazik çözeltilerde duyarsız olmalarına rağmen kaynar mineral asitlerine duyarlıdır. Düşük silisyum oranına sahip zeolitler hidrofilik yani nem tutucu özelliğine sahipken, yüksek oranda silisyum içeren zeolitler hidrofobik yani su tutmama ya da suyu uzaklaştırma özelliğine sahiptir.

Adsorpsiyon, iyon ve kataliz değiştirme uygulamalarında önemli bir faktöre sahip olan katyonların derişimi, konumlanması ve değiştirilmesindeki seçicilik, önemli ölçüde Si/Al oranlarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Si/Al oranındaki artış ile asit bölge konsantrasyonu azalmasına rağmen, alüminyum içeriğindeki azalışa bağlı olarak asit direnci ve proton aktivite katsayıları da artış gösterir [27].

2.1.3. Zeolitlerin moleküler elek özelliği

Moleküler elekler, moleküllerin boyut ve biçimlerine bağlı olarak bir bileşiği veya karışımı oluşturan bileşenlerini ayırmayı sağlayan, normalde 0,2-2 nm arasında değişebilen düzenli bir gözenek sistemi bulunduran malzemelerdir.

Moleküler elekler, çeşitli kompozisyon ve formlarda, moleküllerin boyutlarına yakın gözenek boyutlarına sahip, gözenekli malzemelerdir. Moleküler örnekler; Zeolitler, aktif karbonlar, porlu cam ve kömürleri içerir. Zeolitler; sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi IA ve IIA grubu elementi ve yüksek derecede kristalin alüminasilikat olan moleküler elekleridir. Şekil 2.2’de zeolit, moleküler elek gibi davranır; yapıdaki boşluklardan moleküller geçebilir. Moleküler elekler katalizörler ve seçici sorbentler olarak kullanılır [28-29].



Şekil 2.2. Bir zeolitin yapısı;

2.2. Doğal Zeolitlerin Kökeni

Zeolitler; volkanik ve ufalanmış camları, alüminosilika jellerini ve diğer zeolit, simektit, feldispar, kaolinit, ve feldispatoitler gibi alüminosilikat minerallerini de kapsayan çeşitli birincil materyallerden kaynaklanabilmektedir. Volkanik cam, zeolitlerin en büyük kaynağıdır. Volkanik cam; çözülme-çökelme işlemiyle zeolitleri oluşturmak için tepkimeye girer ve jele benzeyen bir malzeme ara geçiş safhasını oluşturur. Altere asidik perlit araştırmasında da gösterildiği gibi; camın tepkimesi karmaşık ve çok aşamalı bir süreci kapsayabilir [30]. Onların çalıştıkları perlitteki erken diyajenetik safhalar; camdan simektite, klinoptilolite ve K-ca zengin alüminasilikat jeline benzer bir faza kadar devam eden bir dizi uyumsuz çözülme tepkimelerini kapsamıştır. Daha sonraki

tepkimler sonucunda klinoptilolit + mordenit oluşmuş ve jele benzer faz kristalleşerek K-feldispara dönüşmüştür.

Erken oluşan Zeolitler, genellikle diğer zeolitlere dönüşmektedirler. Bu tepkimeler; fiziksel – kimyasal ortamda yaşanan değişikliklerden veya sadece daha az istikrarlı aşamadan daha çok istikrarlı bir aşamaya geçiş için yeterli sürenin bulunmasından kaynaklanabilir. Filipsit, mordenit, şabazit ve klinoptilolitini yerini analsim veya K-feldispar alırken, analsimin yerini lomontit, K-feldispar veya albit alabilir [31].

2.2.1. Doğal zeolitlerde su kimyasının rolü

Zeolitler ve kil mineralleri; aynı ilksel alüminosilikat malzemelerden oluşabilir. Zeolit veya kil mineralinden hangisinin oluştuğu ise; H^+ , alkali ve alkali toprak iyonları, H_4SiO_4 ve $Al(OH)_4^-$ gibi çözünmüş türlerin faaliyetlerine bağlıdır. Zeolit oluşumu için tek başına en önemli gerekli şart; yüksek $(Na^+ + K^+ + Ca^{+2}) / H^+$ oranıdır. Böylece, Zeolitler başlıca alkali ortamlarında oluşmakta ve nispeten saf, büyük zeolit birikintileri; tuzlu ve yüksek alkali göllerin çoğunlukla volkanoklastik çökellerinde bulunmaktadır.

Yapı dışı katyonların doğası ve oranları; hangi katyonlu zeolit türlerinin oluşacağını belirlemede büyük öneme sahiptir. Örnek olarak , analsim ve lomontit gibi tek iyonlu Zeolitler; sırasıyla Na^+ veya Ca^{2+} 'nın bulunmadığı durumlarda oluşmaz. Termal suların katyon bileşiminde meydana gelen değişikliklerin; Ca 'ca zengin zeolitlerinmi yoksa $(Na+K)$ 'ce zengin zeolitlerin oluşup oluşmayacağını tespit etmede önemli role sahip olduğu görülmektedir [32].

2.2.2. Doğal zeolitlerde sıcaklığın rolü

Sıcaklık, tepkime hızlarında ve oluşacak zeolit çeşitlerinde büyük bir öneme sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda tepkime hızları artar ve zeolitlerin denge alanları, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak önemli ölçüde farklılık gösterebilir. Lomontit, analsim ve wairakit gibi daha az suya sahip zeolitler, yüksek ısıda, klinoptilolit, şabazit ve stilbit gibi daha fazla suya sahip olan zeolitlere göre daha istikrarlıdır.

2.2.3. Doğal zeolitlerde basıncın rolü

Zeolitler, düşük özgül ağırlıklı ve açık yapıları bulunan su içeren maddelerdir, bu sebepten dolayı basınca karşı hassastırlar. Yüksek basınç; yüksek özgül ağırlığı olan, yani daha az su oranına sahip zeolitleri meydana getirir. Bu sebeple , bir kaya sütunundaki

dikey basınç-ısı gradyanında yüzeyden derinlere doğru zeolit türlerinin içerdiği su miktarlarının azaldığını belirten dikey zonlaşmayı görmek mümkündür [33].

2.3. Doğal Zeolitlerin Türleri

Tortul birikintilerde çok fazla zeolit çeşidinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bunlardan en yaygın olanlar analsim, höylandit, klinoptilolit, filipsit, ve lomontittir. Daha az bulunan zeolit türleri ise eriyonit, natrolit, şabazit, mordenit ve vairakit yer alır.

Merlionit, filipsite çok benzer bir yapıda olup K'ca zengin, düşük silikalı bir zeolittir. Her ikisinin de x-ışını sapma yapıları birbirine çok benzemektedir. Son zamanlarda elde edilen bilgilere göre dağılımları ve ana kayalarının büyük ölçüde değişiklik gösterdiği bilinmekte olup bileşimsel sınırları ileride yapılacak araştırmalarda muhtemelen genişletilebilecektir [34].

Zeolitlerin en yüksek yoğunluklarına genellikle camca zengin volkanoklastik birikintilerde rastlanmaktadır. Düşük silisli zeolitler, mafik volkanoklastik birikintilerinde en yaygın görülürken yüksek-silikalı zeolitler, silisli volkanoklastik birikintilerinde görülmektedir. Türkiye' de bulunan zeolit yatakları ve türleri Tablo 2.1' de verilmiştir [35].

Tablo 2.1. Türkiye' de bulunan zeolit yatakları ve türleri

Bulunduğu Şehir	Türü
Manisa -Gördes	Klinoptilolit
Balıkesir- Bigadiç	Klinoptilolit / Analsim
Yalova -Çınarcık	Klinoptilolit / Mordenit
Kütahya-Emet-Şaphane	Klinoptilolit / Analsim
İzmir- Urla	Klinoptilolit
Eskişehir-Kırka	Klinoptilolit / Analsim / Filipsit
Afyon – Sandıklı	Şabazit / Flipsit
Ankara -Polatlı	Analsim
İstanbul-Şile	Mordenit
Kapadokya bölgesi Tuzköy-Kayseri	Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit

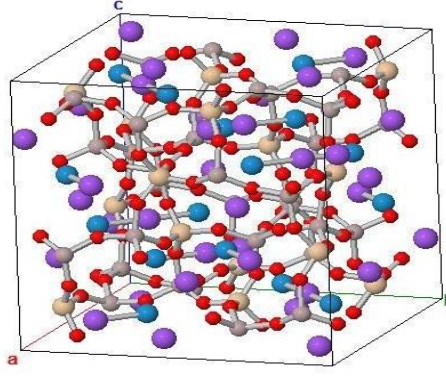
Zeolitler yapısal özelliklerine göre 7 gruba ayrılabilir . Bu sınıflandırma kristal yapı görünüşü esasına dayanmaktadır. Üç harfli bir kodlama ile adlandırılan sınıflama yöntemidir. Höylandit ve klinoptilolit mineralleri özdeştir ve her iki zeolit içinde kod “HEU” olarak isimlendirilmiştir. Gruplar ve içinde bulunan Zeolitler Tablo 2.2.’de verilmiştir [36].

Tablo 2.2. Zeolitlerin sınıflandırılması

Grup	Zeolit
Analsit	Analsit , Lömandit
Natrolit	Natrolit, Tomeorit ,Edingtonit
Şabazit	Şabazit, Omelinit, Erionit
Flipsit	Flipsit, Gismandit
Hölandit	Hölandit, Klinoptilolit, Stilbit
Mordenit	Mordenit, Ferrierit, Daşhiardit
Fojasit	Fojasit, Linde A

2.3.1. Analsim

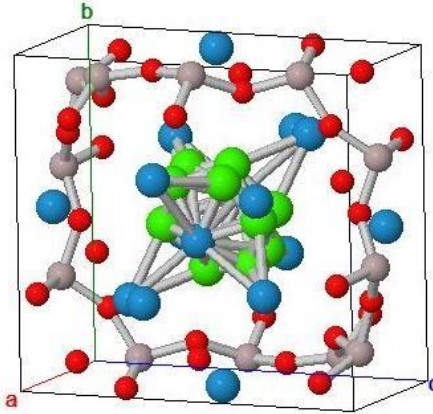
Analsim beyaz, gri veya renksiz tektosilikat bir zeolit mineralidir Şekil 2.3. Birim hücre parametreleri $a=13,723\text{\AA}$, $b=13,723\text{\AA}$, $c=13,686\text{\AA}$, $\alpha=90,000^\circ$ $\beta=90,000^\circ$ ve $\gamma=90,000^\circ$ ’dir [37]. Analsim, kübik kristal yapısında hidratlı sodyum, alüminyum silikattan oluşur. Kimyasal formülü $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’ dir [38]. Moleküler ağırlığı 220,15 g/m’ dir [39]. Kimyasal bileşenleri %54,19 SiO_2 ; %23,16 Al_2O_3 ; %14,08 Na_2O ; %8,20 H_2O ’dur [40].



Şekil 2.3. Analsim kristal yapısı

2.3.2. Şabazit

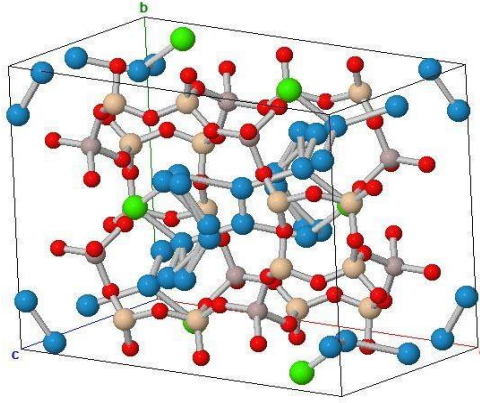
Şabazit zeolit grubunun, trigonal kristal yapıdaki tektosilikat mineralidir. Şekil 2.4. Birim hücre parametreleri $a=9,420\text{\AA}$, $b=9,420\text{\AA}$, $c=9,420\text{\AA}$, $\alpha=94,280^\circ$, $\beta=94,280^\circ$ ve $\gamma=94,280^\circ$ 'dir [41]. Doğada renksiz, beyaz, turuncu, pembe ve sarı renkte bulunabilir. Kimyasal formülü $(\text{Ca}, \text{K}_2\text{Na}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dır. Şabazitin yaklaşık %46,43'ünü SiO_2 , %19,33'ünü Al_2O_3 , %10,04'ünü Ca, ve %22,82'sini H_2O oluşturur [42].



Şekil 2.4. Şabazitin kristal yapısı

2.3.3. Lomantit

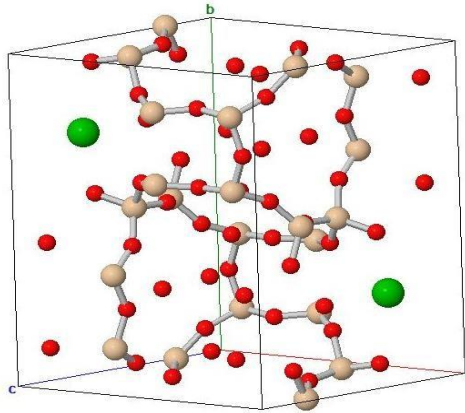
Lomantit monoklinik kristal sisteme sahip zeolit mineralidir Şekil 2.5. [50]. Birim hücre parametreleri $a=14,705\text{\AA}$, $b=13,071\text{\AA}$, $c=7,452\text{\AA}$, $\alpha=90,000^\circ$, $\beta=112,121^\circ$ ve $\gamma=90,000^\circ$ 'dir. Kimyasal formülü $\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Genellikle kalkerli kayalarda, hidrotermal birikintilerde bulunur. Dünya çapında bulunan yaygın bir mineraldir [51].



Şekil 2.5. Lomantitin kristal yapısı

2.3.4. Filipsit

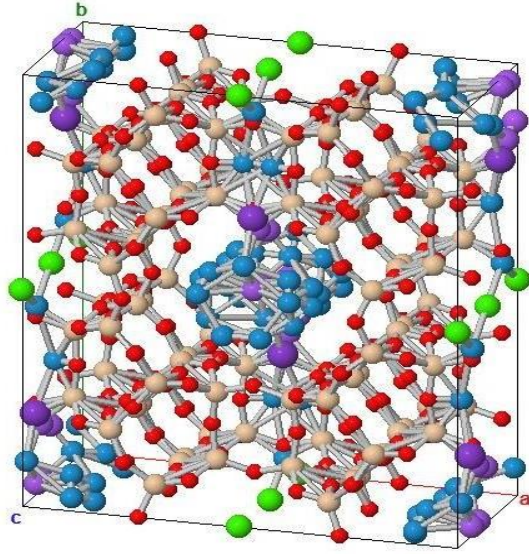
Filipsit monoklinik kristal yapıya sahiptir Şekil 2.6. Birim hücre parametreleri $a=9,869\text{\AA}$, $b=14,130\text{\AA}$, $c=8,709\text{\AA}$, $\alpha=90,000^\circ$ $\beta=124,740^\circ$ ve $\gamma=90,000^\circ$ 'dir [48]. Kimyasal formülü $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, özgül ağırlığı $2,2\text{ g/cm}^3$ olan filipsitin toplam boşluk hacmi %30' dur [49].



Şekil 2.6. Filipsitin kristal yapısı

2.3.5. Mordenit

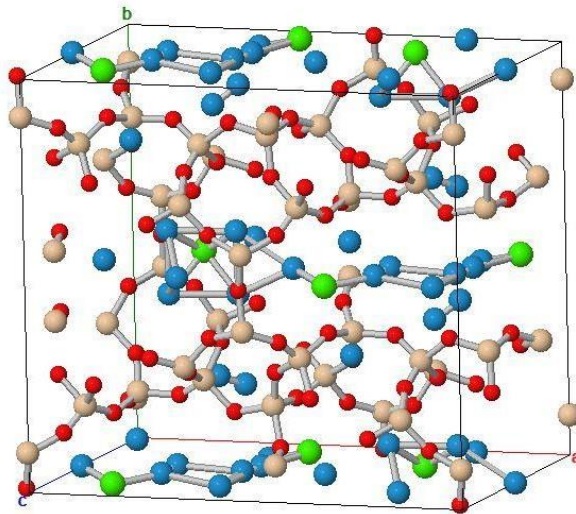
Mordenitin kristal yapısı ortorombiktir Şekil 2.7. Birim hücre parametreleri $a=18,096\text{\AA}$, $b=20,473\text{\AA}$, $c=7,515\text{\AA}$, $\alpha=90,000^\circ$ $\beta=90,000^\circ$ ve $\gamma=90,000^\circ$ 'dir [45]. Mineral kararlı bir yapıya sahiptir. Kimyasal formülü $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dir [46]. Molekül ağırlığı $874,11\text{gm}$ ' dir. Mordenit minerali kararlı bir yapıya sahiptir. Havanın oksijenle zenginleştirilmesinde ve endüstriyel birçok alanda kullanım alanları vardır [47].



Şekil 2.7. Mordenitin kristal yapısı

2.3.6. Höylandit

Höylandit, zeolit grubunun en yaygın ve en bilinen tektosilikat mineralidir. Monoklinik kristal yapıya sahiptir Şekil 2.8. Birim hücre parametreleri $a=17,730\text{\AA}$, $b=17,820\text{\AA}$, $c=7,430\text{\AA}$, $\alpha=90,000^\circ$ $\beta=116,330^\circ$ ve $\gamma=90,000^\circ$ 'dir [43]. Volkanik kayalar, metamorfik kayalar, derin deniz çökeltileri gibi çeşitli jeolojik ortamlarda bulunur. Kimyasal formülü $(\text{Ca},\text{Na})_{23}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'dir. Höylandit mineralinin bileşenleri, %56,78'ini SiO_2 , %16,91'ini Al_2O_3 , %7,09'nu Ca, %1,38 NaO_2 ve %16,59'unu H_2O oluşturur [44].



Şekil 2.8. Höylanditin kristal yapısı

2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Son 25 yıldan fazla sürede doğal zeolitler, onların belirgin katyon- değişirme, adsorpsiyon, moleküler eleme özellikleri ve onların yüzeye yakın sedimenter tortullardaki bollukları sebebiyle çeşitli tarım ve çevre uygulamaları için incelenmiştir. Doğal Zeolitler, toprak iyileştiricisi, yavaş gübre salıcısı, böcek ve ot öldürücüleri taşıyıcısı ve hayvan yemlerinde besin katkıları olarak kullanılmıştır [52].

Su temizlemek için doğal zeolitleri kullanan birçok teknoloji; Zeolitlerin eşsiz katyon değişim özelliklerini temel almışlar ve suda çözünmüş atık katyonlar Zeolitlerin katyonlarıyla yer değiştirilmesi yöntemiyle sulardan uzaklaştırabilmiştir. Sulardaki insan ve hayvan sağlığı üzerine etki eden pek çok katyondan başlıcası NH_4^+ dır. Zeolitin yerdeğiştirebilir alanında olan H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , ve K^+ gibi biyolojik olarak kabul edilebilir katyonlarla yer değişimi ile amonyum iyonu, uzaklaştırılabilmektedir. Klinoptilolit, mordenit, filipsit ve şabazit gibi birçok doğal zeolit çok seçimli katyonların arasında bile NH_4^+ 'u bulup yer değiştirebilir [53].

Zeolitlerin önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon özelliği ve buna bağlı olarak moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok farklı sanayi alanlarında kullanılmalarına sebep olmuştur. Son zamanlarda oldukça önemli bir değere sahip sanayi hammaddesi durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birkaçının kullanım alanları: enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji, kirlilik kontrolü , ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölüme ayrılabilir.

Kirlilik Kontrolü: Zeolit minerallerinin sahip olduğu iyon değişirme kapasitesi ve adsorpsiyon özellikleri sebebiyle kirlilik kontrolünde zamanla artarak kullanılmaktadır. Göl ve göletlerde biyolojik artıkların sebep olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolit olan klinoptilolit etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi : Doğal Zeolitler Cs^+ ve Sr^{2+} gibi radyoaktif katyonların Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , ve Pb^{2+} gibi ağır metallerin uzaklaştırılması için iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Radyoaktif Cs^+ ve Sr^{2+} nükleer güç istasyonlarının sirküler suyunda veya nükleer güç istasyonundaki bir kazadan sonra çevresel kirleticiler olarak bulunabilir.

Ağır veya geçiş metal katyonları birçok kaynakların atık sularında ör: elektro kaplama sanayi, fotografik materyal işlemleri, tabakhane işlemleri, kok kömürü üretim sanayi veya en azından demir ve manganez olarak kuyu suyunda görülmektedir. Atık sulardan bu potansiyel zararlı katyonları uzaklaştırmak için kullanılan zeolitçe zengin materyal; uygun katyon değişimin seçiciklerine ve kimyasal, fiziksel, termal kararlılıklarına göre seçilmelidir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır [54].

Atık Suların Temizlenmesi : Endüstriyel, tarımsal ve şehrsel atık sulardan kaynaklana kirliliklerin uzaklaştırılması ve yüksek kalitede içme suyu için giderek artan ihtiyaçlarla dünya karşı karşıyadır. Arıtma; değişik oranda kirlilik içeren atık sular ve de birçok doğal kaynaktan içme suyu sağlanmasında gerekli olmaktadır. Bu kirlilikler; çözünmüş veya koloidal inorganik ve organik maddeler veya asılı katı maddeler veya mikroorganizmalar gibi birçok büyük tanecikleri içeren değişik biçimlerde bulunabilir.

Su temizlemek için doğal zeolitleri kullanan birçok teknoloji; Zeolitlerin katyon değişim özelliklerini esas almışlardır ve suda çözünmüş atık katyonlar Zeolitlerin katyonlarıyla yer değiştirilmesi yöntemiyle sulardan uzaklaştırabilmiştir. Sulardaki insan ve hayvan sağlığı üzerine etki eden pek çok katyondan başlıcası NH_4^+ 'tür. Zeolitin yerdeğiştirebilir alanında olan H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ve K^+ gibi biyolojik olarak kabul edilebilir katyonlarla yer değişimi ile amonyum iyonu, uzaklaştırılabilmektedir. Birçok doğal zeolit klinoptilolit, mordenit, filipsit, ve şabazit gibi çok seçimli katyonların arasında bile NH_4^+ 'u seçip yer değiştirebilmektedir.

Birkaç mg/l konsantrasyonda bile çok toksik olabilen ve endüstriyel atıklarda sık sık bulunabilen geçiş metalleri: Cu^{+2} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} içinde klinoptilolit ve mordenit seçicidir. Japonya ve ABD' de pek çok şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir [55].

Baca Gazlarının Temizlenmesi : Kömür ve petrol kullanan tesislerin bacalarından yayılan SO_2 , CO_2 , CO , NH_3 , H_2S , NO_x gibi hava kirliliğine neden olan gazlar, zeolitlerin adsorplama özelliği kullanılarak havadan ayrılmaları sağlanmaktadır. Mordenit ve klinoptilolit minerallerinin bu amaçla kullanımında olumlu sonuçların ortaya çıktığı yapılan çalışmalarla desteklenmiştir. Klinoptilolitin bu gazları adsorplamasında etkili

olan özellikleri, elektronegatiflik değeri, gaz moleküllerinin polar özelliği, molekül çapları, klinoptilolitte bulunan katyon tipi, ortamın sıcaklığı ve basıncıdır.

Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi : Denize bulaşan petrol, deniz suyunda çözünmüş, dağılmış veya parçacıklara tutunmuş, sedimente, kıyıda ve kayalıklara tutunmuş halde bulunur. Petrol sızıntılarının toplum üzerindeki ekonomik, çevresel ve sosyal etkileri felaket boyutlara varmaktadır. Bu sebeple petrol sızıntılarının Zeolitler tarafından temizlenmesi yeni gelişen bu alanda önemli bir yere sahiptir.

Uygulamada aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş malzeme uygulanmaktadır. Hazırlanan bu malzemenin adsorplama özelliği kullanılarak deniz yüzeyindeki petrol adsorplanmaktadır. Malzemenin yağ adsorplama kapasitesi 0,97 gr' dır.

Oksijen Üretimi : Hava; Dünya'yı çevreleyen azot ve oksijenden oluşmuş gaz kütesidir. Oksijenin azalması önemli sorunlardan su ve hava kirliliğine yol açmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir.

Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir

Çöp Depo Alanları : Endüstriyel atıkların çöp depo alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zemin oluşturacak astar malzemenin geçirimsiz ve sağlam bir yapı olması istenir. Zeolit ve kireç gibi malzemelerin kimyasal, fiziksel ve mekanik olarak iyileştirilerek, çöp depo alanlarında geçirimsiz malzeme olarak kullanılmaktadır. Kil malzemelerinin geçirgenliği az yapıdadır.

Killerin asitlerden etkilenmesi ve zamanla şişerek jelleşmeleri sebebiyle sorunlar çıkabilmektedir. Yapılan incelemeler klinoptilolit türü zeolitlerle bentonit türü killerin birlikte kullanılmalarının hem daha ince astar malzemesi elde etmeyi, hem de zemin kararlılığını olumlu etkilediği göstermiştir. Aynı zamanda düzensiz çöp depolarındaki önemli sorun, bu alanlardan sızan sızıntı suyun zaman geçtikçe toprağı ve yer altı suyunu

kirletmesidir. Zeolit filtre görevi görerek sızıntı yapan sulardaki zararlı iyonları tutmaktadır.

Enerji : Dünyada gittikçe artış gösteren enerji ihtiyacı; petrol ve kömürün yanısıra güneş enerjisi ve nükleer enerji gibi ve araştırılıp geliştirilmekte olan farklı kaynaklardan elde etmeye çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüşümünde doğal zeolitlerden ve sentetik zeolitlerden yararlanılmaktadır.

Kömür ihtiyacının zamanla artması kolay ve kaliteli işletilebilir rezervlerin az sayıda olması, kükürt bakımından zengin ve yerin alt katmanlarında bulunan kömür yataklarının işletilmesini zorunlu hale getirmektedir. Bu tür maden işletmelerinde, kömür yer altında yakılarak gaz haline getirilip elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu uygulamada zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için ihtiyaç duyulan oksijenin üretilmesinde ve yanma esnasında meydana çıkan SO₂ gazının yanında hidrokarbonların ve patlayıcı özellikteki azot oksitlerin temizlenmesinde kullanılabilir. Fakat yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂ 'in uzaklaştırılmasında kullanılır. Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alma ve verme özelliklerinden faydalanılarak şabazit ve klinoptilolit üzerinde yapılan çalışmalarda, küçük yapıların klimatize edilmesi ve ısıtılması, yani güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak Zeolitlerin kullanılması uygun görülmektedir. Burada genellikle, doğal zeolitlere göre sentetik Zeolitler kullanılır. Bunun nedeni ise etkin gözenek çapları ve adsorpsiyon kapasiteleri doğal zeolitlere göre daha yüksektir. Petrol ve gaz içeren alanların bulunması ve paleoortam koşullarının tespit edilmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, gaz üretimi ve petrol ile bunların rafine işlemlerinde bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Tabii gazlardan CO₂ ve su klinoptilolit, şabazit ve mordenit, kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafine işleminde faydalanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

Tarım ve Hayvancılık: Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu absorbe etmek içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH değerlerini arttırmak amacıyla uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Doğal zeolitler, su tutma ve yüksek iyon değiştirme özellikleri sebebiyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil açısından fakir topraklarda yaygın şekilde

kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek NH_4^+ seçicilik sebebiyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla NH_4^+ 'ün bitkiler tarafından daha etkili şekilde kullanılmasına ve gübre tasarrufuna olanak sağlamaktadır. Klinoptilolit zeoliti nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında ortaya çıkan sertleşme ve pışmeyi de önlemektedir. Aynı zamanda fazla sulama sebebiyle ortaya çıkan mantar hastalıklarının da engellendiği tespit edilmiştir.

Doğal zeolitlerin adsorplama kapasitesi yüksekliği ve iyon değiştirme özelliğinden dolayı tarımsal mücadele de ilaç taşıyıcı olarak faydalanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kation değiştirme ve seçim özelliklerinden bitkiye besleyici iyonların aktarılmasında yararlanılmaktadır. Beslenme zincirlerinde yer alan Cu^{+2} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} gibi istenmeyen bazı ağır metal kationlarının tutulmasında da faydalanılabilir. Topraktaki radyoaktif kirlenmede klinoptilolit etkin bir biçimde kullanılmaktadır. Yemlerine zeolit ilave edilen domuz, geviş getiren hayvanlar ve tavukların normal yemlerle beslenen hayvanlara göre sağlıkları bozulmadan ağırlıklarının artışı tespit edilmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları mordenit ve klinoptilolittir. Özellikle klinoptilolit ile hazırlanan gübreler zengin içerikli ve çok daha kısa sürede kullanılabilir. Zeolitler kullanılarak hayvan barınaklarında nem içeriğinin kontrolü ve koku giderimi ile daha sağlıklı koşul oluşturulmaktadır. Doğal Zeolitler, özellikle klinoptilolit durgun su kütlelerinde biyolojik artıkların sebep olduğu kirliliğin temizlenmesinde etkili biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

Maden Yataklarının Aranması : Volkanik çökeller üzerinde gelişmiş topraklar, zeolitçe zengin bir mostraya yakın topraklar ya da tuzlu, alkalın bir gölün kenarındaki volkanik malzemeden türemiş topraklarda Zeolitlerin oluşması beklenir. Zeolitler maden yataklarının oluşumunda ve aramalarında kullanılabilir. Japonya'da tüflü kum taşlarındaki uranyum madenleşmesinin hōlandit-klinoptilolitli oranlarına bağımlı olduğu tespit edilmiştir. Ülkemizde yer alan zeolitli tüflerin durumu ise borat oluşumları ile ilişkili olduğudur.

Metalürji : Metalürji ve kimya endüstrilerin neden olduğu kükürt bileşikler, arsenik, kurşun, kadmiyum, çinko gibi ağır metal içeren partiküller hava kirliliği gibi çevre sorunlarına yol açmaktadır. Ham maddelerden üretim yapan metalürji endüstrisi

atmosfere kükürt dioksit salınımı gerçekleştirir. Doğal Zeolitler tarafından zararlı gazlar adsorbe edilmektedir. Doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliğinden yararlanılarak metalürjik ve madencilik çalışmalarında ortaya çıkan atık sular arıtılabilmektedir. Doğal zeolit ve CaCO_3 karışımı ile pirometalurjik işlemler sonucu oluşan SO_2 , CO_2 gibi zararlı gazları %90 oranında yok edebilmektedir.

Diğer Kullanım Alanları

Kâğıt Endüstrisi : Beyaz ve ışığı kırma indeksi yüksek olan zeolit cevherleri, kâğıt sanayisinde dolgu maddesi olarak günden güne daha fazla tüketilmektedir. Klinoptilolit zeoliti iyi kalitede beyaz kâğıt yapımı için kullanılmaktadır. Zeolitlerin kâğıt sanayisinde günden güne artan kullanım sebebi, kaolene göre ucuz olmaları, üretilen kâğıdın daha tok olması, daha kolay kesilebilen ve mürekkebi daha az dağıtan özellikte olmasıdır.

İnşaat Sektörü : Doğal ve sentetik Zeolitler mineral katkı maddeleri olarak çimento üretiminde kullanılmaktadır. Katkıların puzzolonik aktiviteleri; mikro boşluk doldurucu özelliğinden kaynaklı, harcın geçirimsizliğini iyileştirdiği, bunun sonucunda da dayanım ve dayanıklılığa önemli katkı sağladığı bilinmektedir. Katkıların kullanımı sonucunda betonda su / çimento oranı önemli derecede azalabilmekte, puzzolonik reaksiyonlar sonucunda betonda daha yüksek dayanım ve dayanıklılık, kaliteli ve daha yoğun bir hamur iç yapısı oluşmaktadır.

Kil minerallerinin miktarı ve türü agregat stabilitesini ve agregatlaşmayı etkiler. Yüksek yüzey alanına sahip killer agregat stabilitelerini önemli düzeyde arttırmaktadır. Genleştirilmiş zeolitlerin aşınmaya karşı dayanıklılığı ve sıkışma oranı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregat oluşturulmaktadır.

Zeolitli tüfler, yüksek gözenekli, homojen, sıkı -sağlam ve hafif yapıdadırlar. Hafif oluşları ve kolay kesilip işlenebildikleri için yapı taşı olarak kullanılmaktadırlar. Güney Meksika'da çoğu bina %90 mordenit ve klinoptilolit ihtiva eden zeolitik tüflerden oluşmuş taşlardan yapılmışlardır. Volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin içeriğinde zeolitin bulunduğu ve yıllardır pek çok ülkede yapı taşı olarak kullanıldığı ortaya çıkmıştır.

Sağlık Sektörü : Doğal zeolitler sağlık sektöründe farklı biçimlerde kullanılmaktadır. Vücuttaki kurşunun temizlenmesinde, sindirime yardımcı olarak toksik metallerin atılmasında ve kanın arıtılmasında kullanım alanları bulunmaktadır.

Klinoptilolit, tıbbi kullanımlar için en yaygın kullanılan zeolit çeşididir. Klinoptilolit, yara tedavisi, bağırsak temizliği, karaciğer hastalıkları, toksikoloji, besin intoleransı ve pH dengesi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Deterjan Sektörü : Bazı ülkelerde, deterjanların bileşimindeki fosfatın çevre kirliliğine yol açması nedeniyle kullanımı kısıtlanmaktadır. Bu sebepten dolayı deterjanlardaki fosfat yerine sentetik zeolitler katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin de deterjan sektöründe kullanılabilmesi için araştırmalar yapılmaktadır [56].



3. KLİNOPTİLOLİT

3.1. Giriş

Klinoptilolit olarak adlandırılan zeolit minerali yaygın olarak 2-20µm büyüklüğünde ve diğer ince taneli minerallerle karışmış şekilde tipik mikroskopik kristaller oluşturur. Doğal bir zeolit olan klinoptilolit, yüksek katyon değişim kapasitesi, adsorpsiyon özelliği ve farklı fiziksel özellikleri vardır. Klinoptilolit dünyada ve ülkemizde günümüzün en yaygın doğal zeolit türü olarak bilinmektedir. MTA raporlarına göre Türkiye'deki klinoptilolit ve diğer zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık olarak 50 milyar tondur [57]. Tuzlu-alkalen göl yatakları ile ayrılmış volkanik tüflerde yüksek miktarlarda bulunmaktadır.

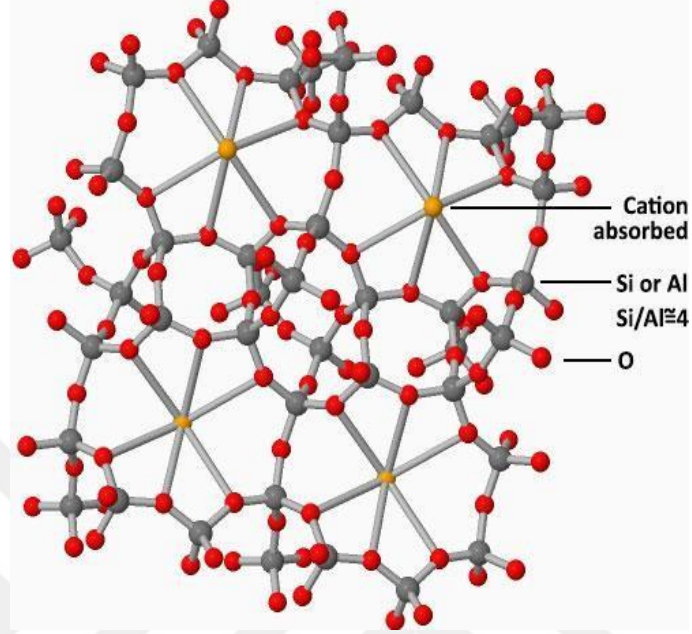
Klinoptilolit, 1932 yılına kadar belirgin bir mineral türü olarak bahsedilmemiştir. Bu tarihten önce Pirsson tarafından; Wyoming, Hoodoo Dağları'nın ayrılmış bazalt gözenek dolgularında bahsedilen levhamsı materyal, Nova Scotia'daki mordenit ile kimyasal benzerliğine dayanılarak "mordenit" olarak sınıflandırılmıştır. Kimyasal benzerliklerine rağmen Prisso, Wyoming'deki höylandit ile mordenit arasındaki kristalografik benzerliğin farkına varmıştır [58].

Schaller , klinoptilolit ile mordenit arasındaki kimyasal benzerliğe ve esasen klinoptilolit in eğik sönmeli ve monoklinik sisteme sahip olmasına dayanarak klinoptilolit adını önermiştir. Klinoptilolit ve mordenit arasındaki kimyasal benzerlik, her iki mineralin de kristal yapıları çözülmeden önce, mordenit grubu içerisinde aynı sınıf içinde yer almalarına sebep olmuştur [59]. Bazı çalışmalar Schaller'in klinoptilolit adını önermesinden sonra, XRD verilerine bağlı olarak klinoptilolit in sadece silisce zengin bir höylandit olduğu sonucunu ortaya koymuştur [60].

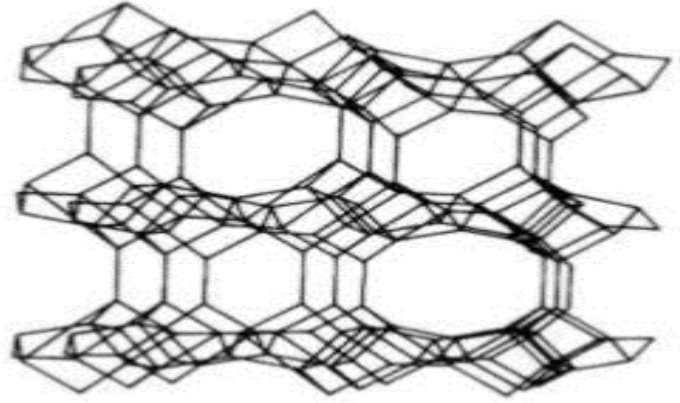
3.2. Klinoptilolit in Temel Yapısı ve Özellikleri

Klinoptilolit, göller ve deniz sularında milyonlarca yıldır bulunan volkanik küllerin devirikasyonu (cam bir materyalin kristal bir materyale dönüşmesi gibi) ile oluşan doğal bir zeolittir ve bütün zeolitler içinde en çok araştırılan ve en yararlı olarak kabul görmüş olanıdır [55]. Çok basit teknikler kullanılarak yüksek saflıkta elde edilmesi kolay olduğundan ticari olarak büyük ilgi görmektedir. Karakteristik klinoptilolit kayları, %60 - % 90 oranında klinoptilolit, geri kalan kısımda ise feldspar, kil ve kuartz içermektedir.

Zeolit çeşitleri arasında klinoptilolit en yüksek Si/Al oranına sahiptir [61]. Klinoptilolitin tetrahedral yapısı Şekil 3.1 de verilmiştir [62]. Kristal yapısı ise Şekil 3.2.' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Klinoptilolitin yapısı

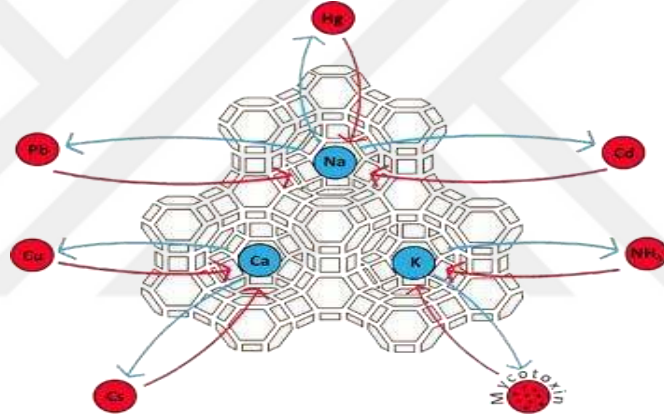


Şekil 3.2. Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü

Klinoptilolitin birim hücre formülü $(\text{Na},\text{K})_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ olarak verilmektedir[63]. Klinoptilolit mineralinin temel yapı birimi TO_4 (T:Si veya Al, O:Oksijen) tetrahedralleridir. Bu tetrahedrallerin birleşmesiyle ikincil yapı birimi SBU: Secondary Building Unit diye ifade edilen kompleks 4-4-1 tabakaları oluşmaktadır. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesiyle sekizli ve onlu halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar meydana gelmekte ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı

tamamlanmış olmaktadır. Jeolojik oluşum sırasında SiO_4 tetrahedrallerindeki bazı Si atomlarının Al ile yer değiştirmesi sonucu yapıda pozitif yük eksikliği meydana gelmektedir. Bu yük eksikliğini gidermek için , yapıya iyon değiştirme özelliğine sahip Na^+ , K^+ , Ca^{++} ve Mg^{++} gibi katyonlar yerleşmektedir [57].

Klinoptilolit düşük pH'lı ortamlara diğer zeolitlere oranla daha dayanıklıdır ve bunun yanında hava ortamında 700°C ' ye ulaşan ısısal kararlılığa sahiptir. Klinoptilolit 700°C ' ye kadar kristal yapısını korumaktadır. Klinoptilolit, yapısında oldukça fazla açıklığa sahip olup, gözenek hacmi toplam hacmin %35'ini oluşturmaktadır [64]. Klinoptilolit içeriğindeki baskın elementlere göre 3 çeşitten oluşur. Bunlar, Clinoptilolite-K, Clinoptilolite-Na, ve Clinoptilolite-Ca 'dır Şekil 3.2. Bu elementler katyon değişimi işleminde, ağır metaller, toksinler, amonyak gibi elementlerle yer değiştirir.



Şekil 3.3. Klinoptilolit türleri

Klinoptilolitinin yapısal özellikleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir [63].

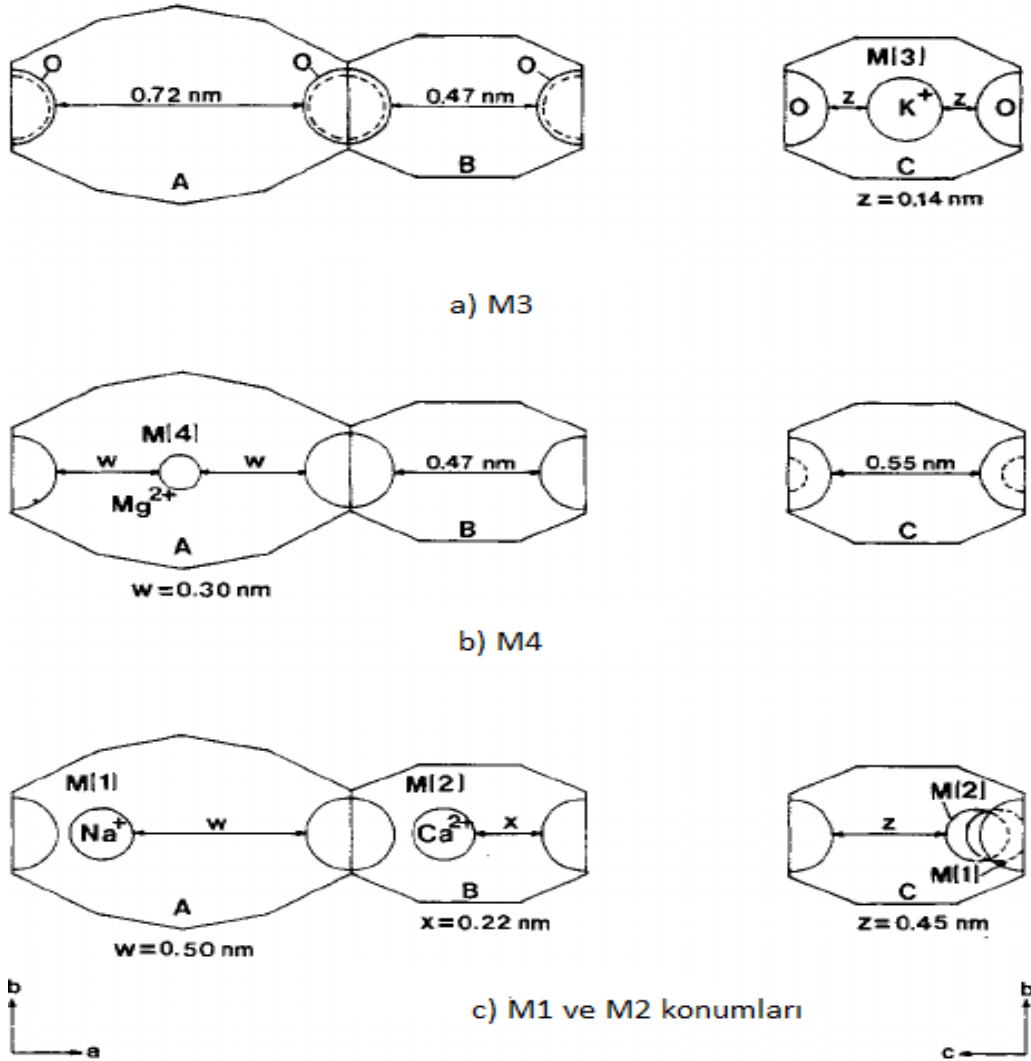
Tablo 3.1. Klinoptilolitinin yapısal özellikleri

Gösterimi	CLN
Kimyasal	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Formül	
Ampirik Formül	$\text{Na}_{0.85}\text{K}_{4.72}\text{Ca}_{0.04}\text{Sr}_{0.37}\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{Al}_{6.52}\text{Si}_{29.38}\text{O}_{72} \cdot 24(\text{H}_2\text{O})$
Hücre Boyutları	$a=17,688\text{\AA}$, $b=17,902\text{\AA}$, $c=7,409\text{\AA}$, $\beta=116,5^\circ$
Hücre Hacmi	$V=2099,57\text{\AA}^3$
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$C 2/m$, $C 2$, Cm
Molekül Ağırlık	2830,35 g

3.3. Klinoptilolit Katyon Konumları

Klinoptilolit yapısında toplam üç tane kanal vardır. Bu kanallardan A kanalı 10, B kanalı 8 ve C kanalı ise yine 8 dörtyüzlü yapının birleşmesiyle oluşmuştur. A ve B kanalları birbirine paralel olup C kanalı ise bu iki kanala diktir. Eliptik yapıdaki 8 ve 10 dörtyüzlü yapılar düzlemsel olmayan ve kolaylıkla boyutlandırılmayan yapılar meydana getirmektedir.

Klinoptilolit kristal yapısındaki Al/Si oranı 2,8-5,4 arasında olup boşluk hacmi %35'dir. Yapıdaki AlO_4 tetrahedrallerin neden olduğu negatif yük, kanallarda bulunan bir veya iki değerlikli katyonlarla sağlanır[65]. Katyonların konumları Şekil 3.4.'de Koyama, Sugiyama ve Takeuchi tarafından belirlenip oluşturulmuştur.



Şekil 3.4. Klinoptilolit katyon konumları

Klinoptilolit kristal yapısında 4 çeşit kation konumu vardır. Bunlar M1, M2, M3 ve M4 konumlarıdır. M1 kation konumunda, beş su molekülü ve iki oksijen atomu c eksenine paralel A kanalında bulunmaktadır. M2 kation konumunda ise yine beş su molekülü ve iki oksijen atomu, B kanalında yer almaktadır. A, B kanalları ile C kanalının kesişim noktasında bulunan M1 ve M2 kation konumları Na^+ ve Ca^{++} iyonları tarafından işgal altındadır. M3 konumu ise K^+ iyonu işgali altında, C kanalının ortasında yer alıp üç su molekülü ve altı oksijen atomu tarafından çevrilidir. M4 kation konumu, A kanalının simetri merkezinde bulunup, işgal oranı az olan Mg^{++} iyonu tarafından işgal edilmekte olduğu ve 6 su molekülü tarafından çevrili olduğu görülmektedir [66].

3.4. Klinoptilolit ve Höylandit Arasındaki Ayrım

İki zeolit türünü birbirinden ayırmak için birçok yöntem önerilmiş, fakat birçoğu, termal stabilite, yer değiştirebilen kation ve kimyasal yapıya dayandırılmıştır. Bu iki türü birbirinden ayırmak için kullanılan diğer yöntemler: termo-gravimetrik analiz veya farklı tarama kalorimetrisi, proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ve optik özellikleridir [67].

Klinoptilolit ve höylandit, XRD verilerine dayanarak kolaylıkla birbirinden ayırt edilemez. Bazı araştırmacılar höylandit birim hücre parametrelerinin klinoptilolitten değişik olduğunu, ama birim hücre parametrelerinin su içeriğindeki değişikliklere duyarlılığının hangi zeolit numunesi olduğunu güçleştirdiğini göstermiştir.

Bazı araştırmacılar klinoptilolit ve höylandit ayrımını dört yüzlü (tetrahedral) yapı kimyasını inceleyerek aralarındaki farkı ortaya koyan bir ölçüt olduğu sonucuna varmıştır [68]. Yayınlanan bazı yazılarda ise höylandit ve klinoptilolit arasındaki farkı ortaya koymak için yapı dışı ve yapı içi bileşimler oranlarının kullanılması önerilmiştir. Mumpton klinoptiloliti ($\text{Na}_{1.4} \text{Ca}_{0.1} \text{K}_{0.30}$) 'a yakın yer değiştirebilir kation bileşimi olan, Si/Al oranı 4.25-5.25 arasında olan ve höylandite benzer bir yapısı bulunan zeolit olarak tanımlamıştır [69].

Bir başka yöntem ise termal stabilitelerine göre üç gruba ayrılmışlardır. Tip 1 höylanditler, ısıtma esnasında geri dönüşü olmayacak şekilde B fazına geçen ve 450 °C'ye kadar ısındıktan sonra yapısı tamamen yok olan mineraller olarak tanımlanmaktadır. Tip 2 höylanditler bir B fazına geçebilir veya geçmeyebilir ve 450 °C'de sadece kısmen yok

olur. Tip 3 höylanditler ya da klinoptilolitler bir B fazına geçmez ve genellikle $\approx 650^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yapısını korur [70].

Uluslararası Mineraloji Birliğinin (IMA) Yeni Mineraller ve Mineral Adları Alt Komisyonu Zeolit Alt Komitesi; zeolit terimlerini yönlendiren birkaç kural önermiştir. Zeolit mineral türleri sadece Si/Al oran yapısına bağlı olarak ayırt edilmeyecektir. Höylandit ve klinoptilolit konusunda bir istisna bulunmaktadır: “*Höylandit, belirgin höylandit yapı topolojisi ve Si/Al < 4.0 oranı bulunan zeolit mineral türü olarak tanımlanırken klinoptilolit, aynı yapı topolojisi bulunan ve Si/Al oranı ≥ 4.0 olan mineral türü olarak tanımlanmıştır*”[71].

4. X-IŞINI SPEKTROSKOPİSİ

X-ışını spektroskopisi metotları birkaç çeşittir ve birçok yönden optik spektroskopiye benzer. Bu bakımdan, X-ışınlarının yayımı (emisyonu), soğurulması (absorpsiyon) ve saçılmasına (difraksiyon) dayanan analiz yöntemlerinin kantitatif ve kalitatif analizlerde oldukça geniş bir kullanım sahası bulunur [72].

4.1. X-Işınları

X-ışınları 1895 de Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedildi. O zaman henüz mahiyeti bilinmiyordu. 1912 yılında da X-ışını difraksiyonu keşfedildi. X-ışınları kısa dalga boylu ($0,24-1,2\text{\AA}$), yüksek enerjili (10-50 keV) elektromanyetik dalgalarıdır. X-ışını fotonunun enerjisi

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

şeklinde verilir, difraksiyon için uygun x-ışınlarının dalga boyu ise,

X-ışınları

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{10^{-8}} = 12,4 \times 10^3 \text{ eV} \quad (4.2)$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12,4}{E(\text{keV})} \quad (4.3)$$

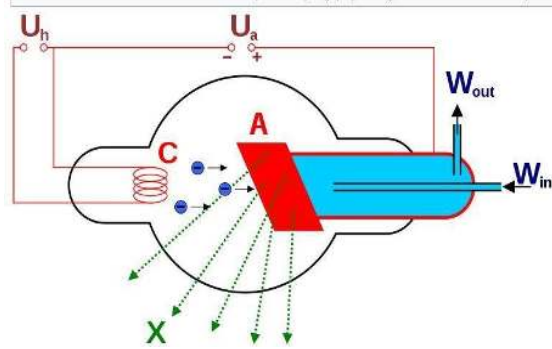
şeklinde verilir. Burada h Planck sabiti, ν frekans ve λ dalga boyudur. X-ışınları, örgü sabiti $\sim \text{\AA}$ mertebesinde olan kristal yapıları belirlemede kullanılır. Başka bir deyişle kristalografide $\lambda = 0,5 - 100 \text{\AA}$ dalga boylu x-ışınları kullanılır.

X-ışını difraksiyonu, periyodik olarak dizilen kristal atomlarından saçılan x-ışını demetinin belirli doğrultularda birbirlerini kuvvetlendirmesi, diğer doğrultularda ise yok etmesidir. X-ışını difraksiyonunda genellikle Cu, Co, Mo hedefler kullanılır. Çünkü bunların erime sıcaklıkları ve ısı iletimleri yüksektir. Bu sebepten dolayı kolay soğutulurlar. Ayrıca bu hedeflerin çekirdek kütleleri büyük olduğu için, çekirdek x-ışınlarını saçmaz, x-ışınları elektronlar tarafından difraksiyona uğrattılır [73].

4.2. X-Işınlının Emisyonu

Analitik amaçlarla kullanılan X-ışınları üç biçimde elde edilir. Birincisi yüksek enerjili bir elektron demeti ile bir metal hedef bombardıman edilir Şekil 4.1. İkincisi

flüoresan X-ışınları (ikincil ışınlar) elde etmek için maddeye X-ışınları (birincil) gönderilir. Üçüncüsü ise X-ışını emisyonu olan bir radyoaktif kaynak kullanılır .



Şekil 4.1. X-ışınları tüpü

Şekilde gösterilen havası boşaltılmış katot ışınları tüpünün katodundan salınan elektronlar, yüksek voltaj altında ivmelendirilirler. Elektronların hızı, anoda çarptıkları anda maksimumdur, yani $V_e = V_{max}$ olur ve enerjileri;

$$E_{el.} = eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{1}{2}mV_{max}^2 \quad (4.4)$$

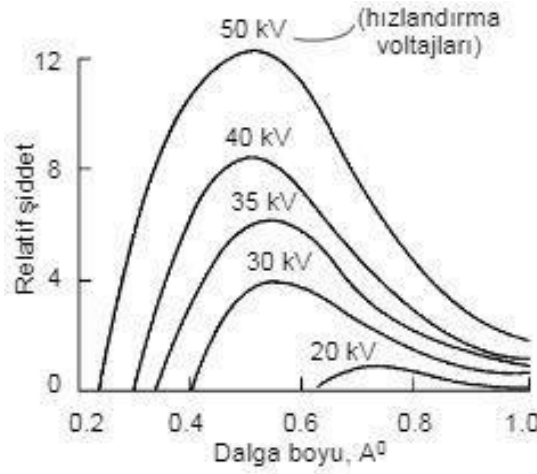
olur. Elektronlar anoda çarpınca bu enerjilerinin %98-99 unu ısı şeklinde kaybederler, %1-2 si ise x-ışınlarına dönüşür. Böylece, hedef anot x-ışını kaynağı olur. X-ışını kaynakları, ultraviyole ve görünür ışın veren kaynaklarda olduğu gibi, hem sürekli hem kesikli spektrum verirler. X-ışınlarını sürekli ve karakteristik x-ışınları olarak ikiye ayırırız [72].

4.2.1. Sürekli x-ışınları

Anoda çarpan elektronlar enerjilerini,

$$E_{el.} = eV = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3} + \dots \quad (4.5)$$

şeklinde çok sayıda çarpışma sonunda bitirirlerse çok farklı dalgaboylarında x-ışınları oluşur. Bu x-ışınları spektrumuna, sürekli x-ışınları veya beyaz x-ışınları denir. Sürekli x-ışınları spektrumu, hızlandırılmış elektronların hedef madde tarafından kademeli olarak (birçok çarpışmadan sonra) durdurulmasıyla meydana gelen x-ışını spektrumudur.



Şekil 4.2. Farklı voltajlarda sürekli x-ışını spektrumu

x-ışınlarının minimum dalga boyu,

$$\lambda_{min}(\text{\AA}) = \frac{hc}{eV} = \frac{12,4 \cdot 10^3}{V(\text{Volt})} \quad (4.6)$$

ve sürekli x-ışınlarının şiddeti,

$$I_{sürekli} = A i Z V^m \quad (4.7)$$

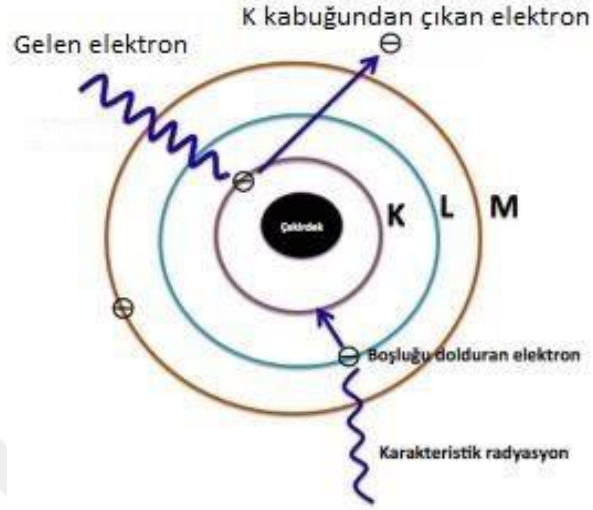
şeklinde verilir. Burada A sabit bir katsayı, i tüp akımı, Z hedef metalin atom numarası, V tüp voltajı, m=2 dir [73].

4.2.2. Karakteristik x-ışınları

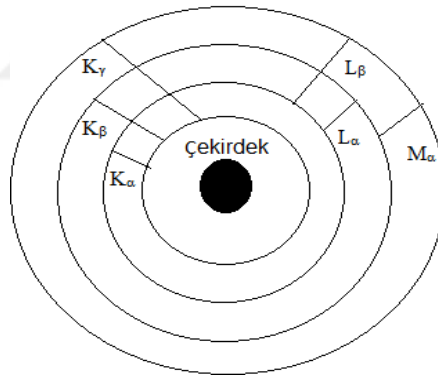
Uygulanan gerilim belli bir voltajdan (V_{kritik}) büyük olduğu zaman hızlandırılmış elektronlar, hedef metal atomlarının iç yörünge elektronunu uyarırlar. Bu elektronların tekrar yerlerine dönmesi veya bunların yerlerinin dış kabuk elektronlarınca doldurulması esnasında K,L,M serisi keskin çizgili (pikli) karakteristik x-ışınları yayınlanır Şekil 4.3. K çizgileri x-ışını difraksiyonunda kullanılır. Başka bir deyişle, karakteristik x-ışınları, hedef atomların enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Bu sebepten dolayı her element için $V_{kritik}, \lambda_{\alpha}, \lambda_{\beta}$ farklıdır, yani bu ışınlar hedef maddeler için ayırt edici bir özelliktir ve madde tayininde kullanılır. $\lambda_{\alpha} < \lambda_{\beta}$ ve $E_{\beta} > E_{\alpha}$ dir.

X-ışını spektrumunun karakteristik çizgilerine sebebiyet veren elektronik geçişler K serisi $K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}$, L serisi $L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}$, Mserisi $M_{\alpha}, M_{\beta}, M_{\gamma}$ 'dır Şekil 4.4. α, β ve γ alt indisleri baş kuantum sayılarındaki değişimleri gösterir, şiddetle ilgili değildir. Dış

kabuklara elektron geçişlerine küçük ΔE 'li, yani uzun dalga boylu x-ışını radyasyonu eşlik eder. İç kabuklara elektron geçişlerine ise büyük ΔE 'li, yani kısa dalga boylu x-ışını radyasyonu eşlik eder.

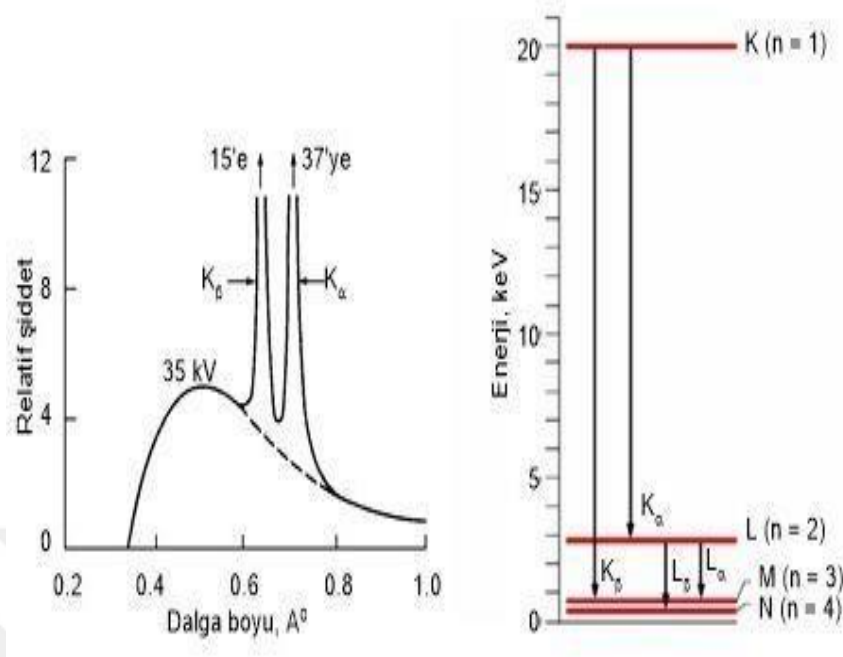


Şekil 4.3. Karakteristik x-ışınlarının meydana gelişi

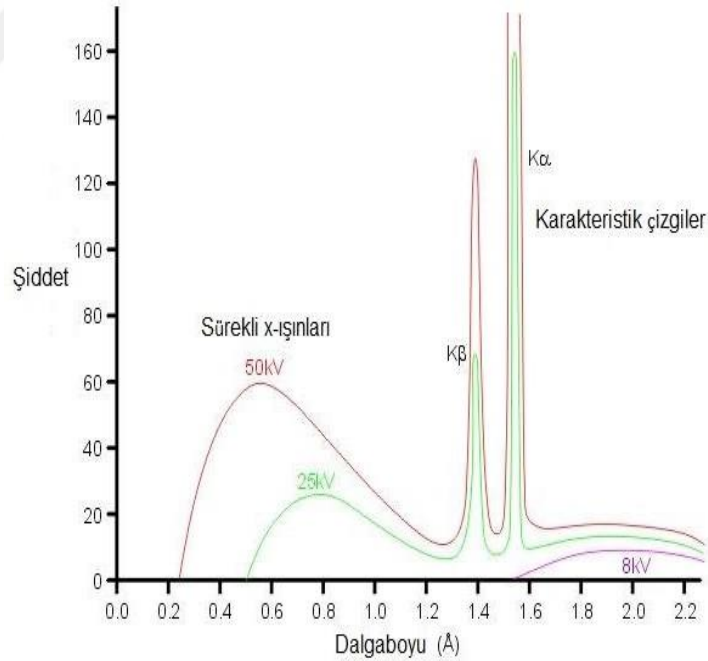


Şekil 4.4. K, L, M serileri

Şekil 4.5.' de Molibden hedef için 35kV da şematik x-ışınları spektrumu gösterilmiştir. Şekil 4.6' da bakır hedef için farklı voltajlarda x-ışınları spektrumu gösterilmiştir.

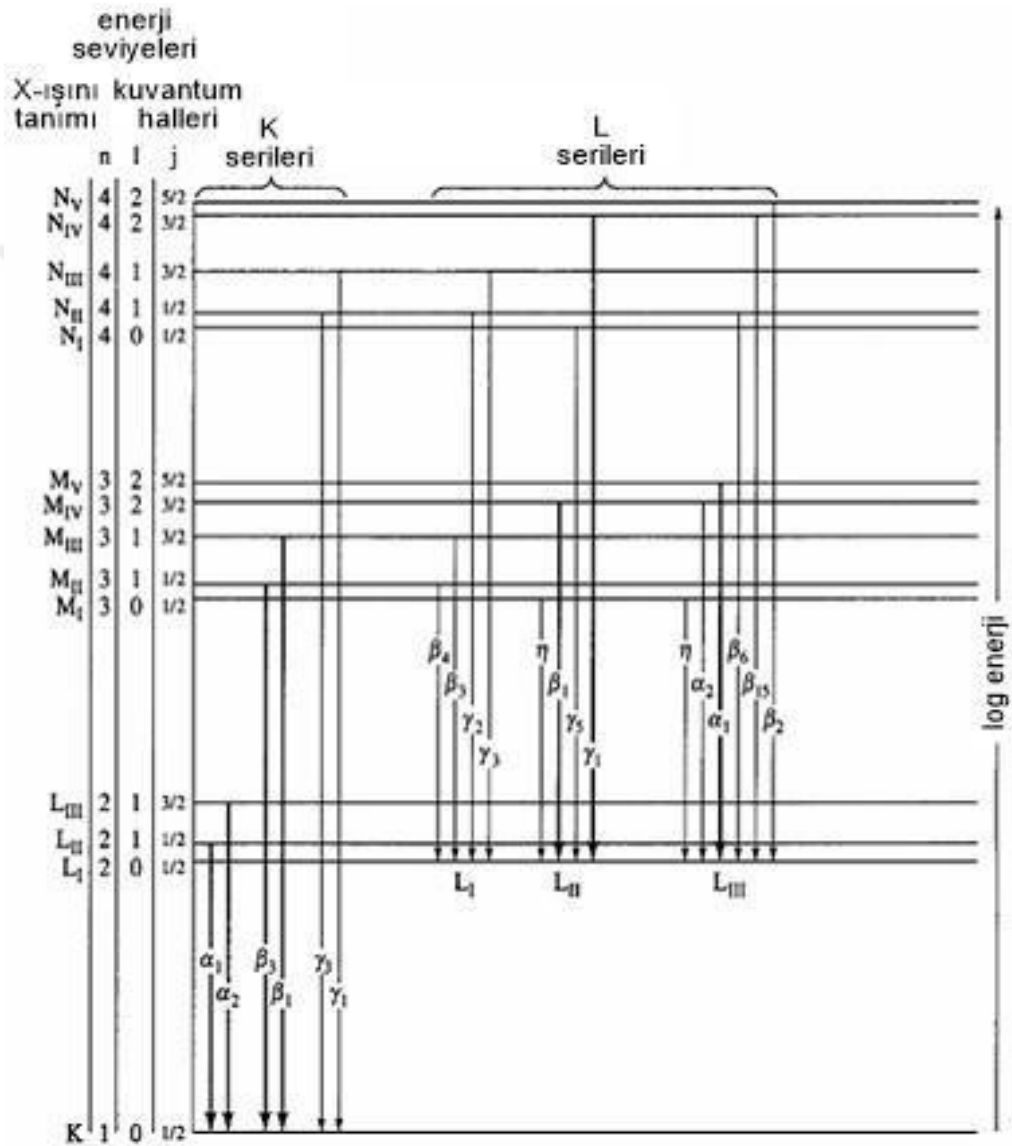


Şekil 4.5. Molibdenin (Mo) 35kV' de şematik spektrumu



Şekil 4.6. Bakır için sürekli ve karakteristik x-ışınları spektrumu

X-ışını difraksiyonunda sadece K çizgilerini kullanmak faydalıdır. K serisinde birkaç çizgi vardır, karakteristik enerji seviyeleri Şekil.4.7' de gösterilmiştir. Bunların içinde en güçlüleri $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ ve $K\beta_1$ dir. K spektrumunda $K\alpha_1$, ve $K\alpha_2$ ye bir duplet denir, benzer şekilde $K\beta_1$ ve $K\beta_2$ de bir başka duplettir. α_1 ve α_2 bileşenleri her zaman

$$\frac{I_{K\alpha_1}}{I_{K\alpha_2}} = 2 \text{ hedeften bağımsız} \quad \frac{I_{K\alpha_1}}{I_{K\beta_1}} = 3,5-6 \text{ hedefe bağlı} \quad (4.8)$$


Tablo 4.1’de yaygın anod (hedef) maddeler için Å cinsinden karakteristik dalgaboyu değerleri verilmiştir. Parantez içinde verilen sayısal değerler relatif şiddetlerdir, ort ise ortalama dalgaboyudur.

Tablo 4.1. Yaygın kullanılan x-ışını dalga boyları

Element	K α (Ort)	K α_1 (100)	K α_2 (50)	K β_1 (15)
Cr	2,29100	2,28970	2,29361	2,08487
Fe	1,93736	1,93604	1,93998	1,75661
Co	1,79026	1,78897	1,79285	1,62079
Cu	1,54184	1,54056	1,54439	1,39222
Mo	0,71073	0,70930	0,71359	0,63229

Herhangi bir karakteristik çizginin şiddeti hem tüp akımı i ye hem de uygulanan V voltajının o çizgi için uyarım voltajını geçtiği V_K kritik voltajının miktarına bağlıdır. Bir K çizgisi için şiddet,

$$I_{K-\text{çizgisi}} = Bi(V - V_K)^n \quad (4.9)$$

şeklinde verilir. Burada B bir orantı katsayısı, i tüp akımı, V tüp voltajı, V_K K uyarım voltaj ve $n \sim 1,5$ dir. Karakteristik çizgiler çok dardır, çoğunun genişliği $0,001\text{\AA}$ dan daha azdır. Genellikle monokromatik (tek dalgaboylu) ışın kullanıldığı için, yüksek şiddetli ve dar K çizgileri x-ışını difraksiyonunu mümkün kılar.

Emitörün (hedef maddenin) atom numarası artarken, herhangi bir özel çizginin dalgaboyu küçülür. Hedefin atom numarası z ile çizgi frekansının karekökü $\sqrt{\nu}$ arasında lineer bir bağıntı vardır. Bu bağıntı,

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad (4.10)$$

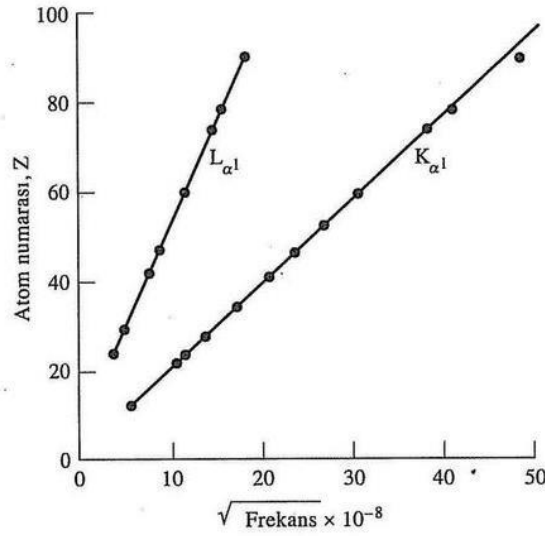
şeklinde Moseley Kanunu ile ifade edilir şekil 4.8. burada C ve σ sabitlerdir. Karakteristik çizginin dalga boyu ise,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (4.11)$$

bağıntısından,

$$\lambda = \frac{1}{C(Z - \sigma)^2} \quad (4.12)$$

şeklinde bulunur.



Şekil 4.8. İki karakteristik çizgi için $\sqrt{\nu}$ ve atom numarası arasındaki Moseley bağıntısı

4.3. X-Işını Difraksiyon Yöntemi (XRD)

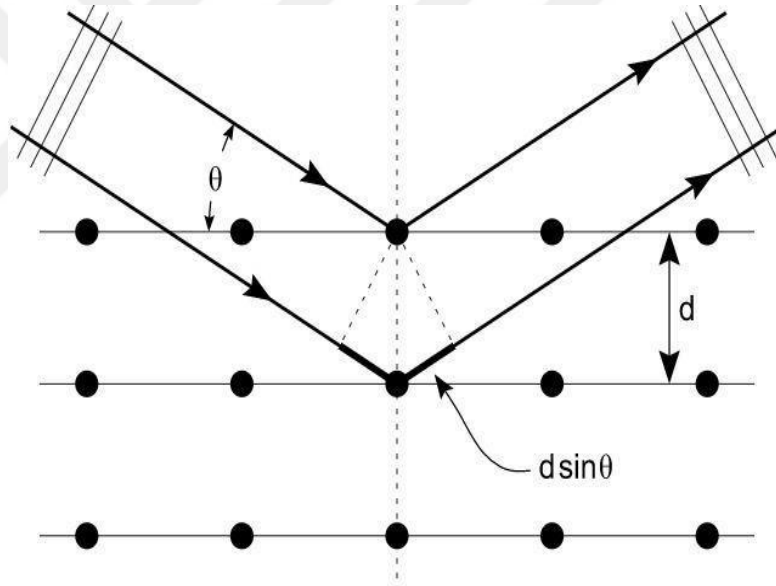
Atomlar, dalga boyu 5000Å civarında olan görünür ışıkla çözünemeyecek kadar birbirine yakın oldukları için, kristal yapı görünür ışıkla görüntülenemez. Deneyler, kristallerdeki atomlar arası mesafenin 10^{-8} cm (yani 1Å) mertebesinde olduğunu göstermiştir, bu sebepten kristal üzerine buna yakın uzunlukta dalgaboyuna sahip olan bir dalga gönderilerek, difraksiyon olayı gözlenebilir. Kristal örgü tarafından bu dalgaların difraksiyonu sonucu oluşan difraksiyon desenleri incelenerek, kristaldeki atomların periyodik sıralaması hakkında bilgi elde edilebilir. Bu sebepten dolayı, kristallerin atom koordinatları, birim hücresi, a, b, c, örgü sabitleri, α , β , γ açıları, düzlemler, doğrultular, yapı bozuklukları, zor-zorlanmalar gibi çeşitli özellikleri, dalgaboyları kristalin atomları arasındaki uzaklıklar mertebesinde olan ve kristal atomları ile etkileşmesi sağlanan dalgaların difraksiyon desenleri incelenerek belirlenebilir ve bilinmeyen kristal yapılar tayin edilebilir .

X-ışınlarının kendine özgü enerjileri vardır ve madde ile etkileşirler. Bu etkileşme ya saçılma ya da enerji soğurulması şeklinde gerçekleşir. Saçılma işlemi bir numuneden difraksiyon datası elde etmede en önemlisidir, fakat her iki işlem de kısa ve uzun sürelerde insan sağlığını etkileyen ikincil bir radyasyona neden olur.

Saçılma olayında, x-ışınlarını saçan atomun çekirdeği değil, atomun elektronlarıdır. X-ışınları bir elektromanyetik dalga olduğu için, x-ışınlarının madde ile etkileşmesinde, ışın atomun yanından geçerken ışının elektrik alanı atomun elektronlarını etkiler ve

titreşim yapmalarına (ivmelenmelerine) sebep olur. Titreşen (ivmelenen) elektronlar elektromanyetik ışıma yaparlar. Bu ışıma, kendinin kaynağını oluşturan ışımla aynı frekanslıdır ve koherent (uyumlu) özellik gösterir ve compton saçılması sonucu oluşan koherent özellik göstermeyen ışımadan farklıdır. Titreşen bütün elektronlardan çıkan ışımlar bir araya gelerek tek bir merkezden çıktığı kabul edilebilen güçlü bir ışıma oluştururlar. Kristalde çok sayıda atomun var olduğu düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışımlar üst üste binerek difraksiyon olayını gerçekleştirirler.

X-ışınlarının bir kristalden difraksiyona uğraması için belirli geometrik şartların sağlanması gerekir. Bu şartları ifade etmenin bir metodu, 1913'te Bragg tarafından verilen difraksiyon şartıdır. Bu şartları kullanarak, kristal birim hücresinin büyüklük, şekil ve yönelimi gibi yapısal detaylarını bulmak için difraksiyon desenini analiz edebiliriz.



Şekil 4.9. Bir kristalden x-ışını difraksiyonu

Şekil 4.9. da görüldüğü gibi, kristallerin atomik tanzimini göz önüne alalım. Tek renkli, yani tek dalga boyulu x-ışınları kristale gönderildiği zaman, her atom x-ışınlarını bütün doğrultularda saçacaktır. Her kristal düzlemi gelen x-ışınının $10^{-3} - 10^{-5}$ ini yansıtır. Ortak bir dalga cephesinden çıkarak (hkl) düzlemlerine bir θ açısında gelen PE ve OA ışınlarını göz önüne alalım. Burada belirtilmesi gereken önemli nokta şudur: saçılan ER ve CS ışınları (hkl) düzlemleri ile aynı θ açısı yapar, oysa ışığın düzlem ızgara

vasıtasıyla difraksiyonu durumunda, gelen ışık demetinin açısı difraksiyona uğrayan ışık demetinin açısına eşit değildir. OAQ ve PER ışınları tarafından katedilen toplam yol aynı olduğundan dolayı, bunlar birbiri ile aynı fazda saçılacaklardır ve QR yine ortak bir dalga cephesi olacaktır. Buna ilaveten, OCS yolunun PER yolundan $BCD=2BC=2d\sin\theta$ kadar daha büyük olduğu görülebilir. Eğer OCS'nin S noktasına QR ile aynı fazda varması gerekirse, o zaman bu yol farkı λ dalgaboyunun tam katı olmalıdır, yani

$$2d\sin\theta=n\lambda. \quad (4.13)$$

Bu, Bragg yasasıdır. Difraksiyonu sağlayacak uygun θ açısı λ ya ve düzlemler arası mesafeye yani kristalin örgü sabitine bağlıdır. (4.13) eşitliğinde, $n=1,2,3\ldots$ değerlerini alır ve yansımanın mertebeleri olarak adlandırılır. N ne kadar büyük ise yansıyan ışının şiddeti o ölçüde küçüktür. Bu sebepten $n=1$ alınabilir. Bu kanunun yorumu şunu verir :

i) Gelen demet, yansıtıcı düzlemin normal ve difraksiyon demeti aynı düzlem içindedir.

ii) Gelen demet ile difraksiyon demeti arasındaki açı 2θ dır ve difraksiyon açısı olarak adlandırılır.

iii) $2d\sin\theta=\lambda \Rightarrow \sin\theta=\frac{\lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow \lambda \leq 2d$ olmalıdır. Bu eşitlik, görünür ışığın kristalde difraksiyona uğramasının sebebini açıklar, çünkü $d \sim \text{\AA} \Rightarrow \lambda \sim 2\text{\AA}$ olmalıdır, fakat görünür ışığın dalga boyu $\lambda=4000-7000 \text{\AA}$ mertebesinde dir.

iv) Difraksiyon, sadece periyodik yapıda olan kristallerde gözlenir. Sıvı, gaz ve amorf yapılarda gözlenmez.

v) Difraksiyon şiddetleri, belli bir λ ve d için sadece θ 'nın belli değerlerinde en büyük olmalıdır. Bu sebepten, kullanılan x-ışınlarının dalga boyunun ve deneysel olarak gözlenen difraksiyon açısının bilinmesi, bir kristalin düzlemleri arasındaki mesafe hakkında bilgi sağlayabilir, yani λ belli ise θ açısı ölçülür ve (4.13) eşitliğinden eşdeğer paralel atomik düzlemler arasındaki d mesafesi hesaplanır. Böylece, birim hücrenin büyüklüğü, şekli ve yönelimi, tek renkli (monokromatik) x-ışınlarını kullanarak yapılan herhangi bir difraksiyon deneyinden belirlenebilir.

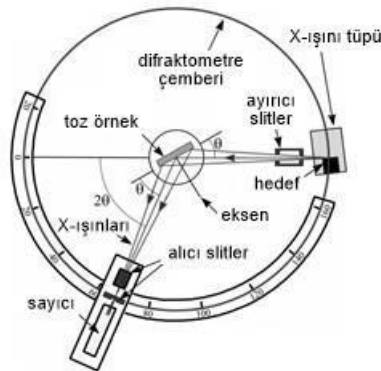
vi) λ dalgaboyu bilinen x-ışını kullanarak θ açısını ölçüp kristal içindeki muhtelif düzlemlerin d mesafesini tayin edebiliriz bu strüktür tayinidir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve θ açısını ölçerek kullanılan radyasyonun λ dalgaboyunu hesaplayabiliriz. Bu x-ışınları spektroskopisidir.

vii) Difraksiyonun yansımadan farkı; difraksiyonun tek noktadan olmaması, yol farkının olması, gelen ve saçılan ışın şiddetlerinin farklı olmasıdır [73].

4.3.1.X-ışını difraksiyon deneyleri

Eğer tek renkli bir x-ışını demeti, tek bir kristal üzerine düşerse, o zaman bir Bragg difraksiyonu için, ya θ ya da λ 'nın değerler aralığını sağlaması gerekir, yani $2d\sin\theta=\lambda$ difraksiyon şartının sağlanması için θ ve λ uyuşmalıdır. Bu uyuşmanın sağlanması için rastlantı gerekir. Bunun için θ veya λ nın değişmesi gerekir. Böyle düzenlemeleri sağlayacak çeşitli yollar, farklı x-ışını difraksiyonu metodlarının temelini oluşturur. Toz metodunda ve dönen kristal metodunda, tek renkli bir x-ışını demeti (λ sabit) içine sırasıyla toz haline getirilmiş kristal ve bir tek kristal konur ve θ değişkendir. Laue metodunda ise, tek bir açıda gelen (θ sabit) çeşitli dalgaboylarında x-ışınları kullanılır ve λ değişkendir.

Toz metodunda, tek renkli x-ışınları şekil 4.10'da görüldüğü gibi çok ince toz haline getirilmiş veya çok ince taneli polikristal bir numune üzerine düşürülür. Eğer rastgele yönelmiş olan çok sayıdaki küçük kristalcikten difraksiyona uğrayan demeti göz önüne alırsak, o zaman yansıma veren herhangi bir kristalcik, gelen demetle 2θ açısı yapan bir difraksiyon demeti meydana getirecektir ve bu sebepten dolayı, böyle bütün demetlerin meydana getirdiği geometrik yüzey, tepesi numunede olan 2θ yarı açılı bir koni oluşturacaktır [73].



Şekil 4.10. X-ışını toz difraksiyon düzeni

4.4. X-Işını Floresans Yöntemi (XRF)

Herhangi bir element x ışını tüpünde hedef olarak kullanılır ve yeterli derecede yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilirse karakteristik bir çizgi spektrumu elde edilir. Bu spektrumun en şiddetli çizgileri $K\alpha$ ve $K\beta$ karakteristik çizgileridir. Bu aynı karakteristik çizgiler, eğer element yeterli derecede yüksek enerjili x-ışınlarıyla bombardıman edilirse de ortaya çıkar bu olaya floresans denir.

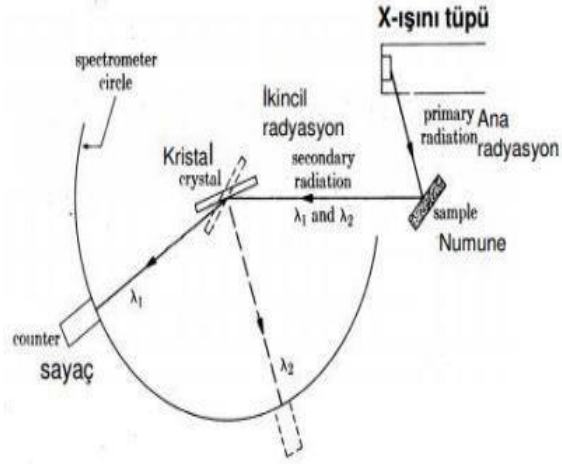
Bu olaylar kimyasal analiz metodunun temelini oluşturur. Eğer analiz edilecek numune içinde bulunan elementlerin elektron veya x-ışını bombardımanı ile kendi karakteristik çizgileri yayımlanırsa, bu radyasyonu analiz ederek ve bu özel dalga uzunluklarının tespitiyle hangi elementlere sahip olduğu söylenebilir. Analiz, bir x-ışını spektrometresinde, radyasyonu, d latis düzlemleri mesafesi bilinen bir monokristalde difraksiyona uğratmak suretiyle yapılır. Bragg kanununa göre, kristalin her bir açısall durumu için yalnız bir tek dalga uzunluğu yansır ve bu radyasyonun şiddeti uygun bir sayıcı ile ölçülebilir.

Karakteristik çizgileri uyarmak için kullanılan duruma göre iki cins x-ışını spektroskopisi mümkündür:

Numune, x-ışını tüpünde hedef yapılır ve elektronlarla bombardıman edilir. Bu uygulanan ilk metottu. Moseley tarafından karakteristik dalga uzunluğu ve atom numarası arasındaki çalışmalarda kullanılmıştı. Bu metot dezavantajları nedeniyle bazı araştırma durumları dışında kullanılmamaktadır.

Numune x-ışınları tüpünün dışına konur ve x-ışınlarıyla bombardıman edilir. Birinci radyasyon Şekil 4.11. numunenin ikincil floresan radyasyon yaymasına neden olur ve bu bir spektrometrede analiz edilir. Floresan analiz olarak bilinen bu metot çok kullanılmaktadır. X-ışını floresansı, atom sayıları oksijenden daha büyük ($>>8$) olan elementlerin kalitatif çalışmalarında çok kullanılır; ayrıca bu elementlerin yarı kantitatif ve kantitatif tayinlerinde de uygulanabilir bir yöntemdir.

X-ışınları floresans spektroskopisi yöntemi ile gaz, sıvı ve katı haldeki numuneler incelenebilir. Katı numuneler öğütülerek toz haline getirildikten sonra yüksek basınç altında preslenerek tablet haline getirilir. Çözeltilerin incelemek için metalik hücrelerde örnek bölmelerine yerleştirilir. Gaz numunelerin analizi için basınca dayanıklı kaplar kullanılmaktadır.



Şekil 4.11. Floresans x-ışını spektroskopisi

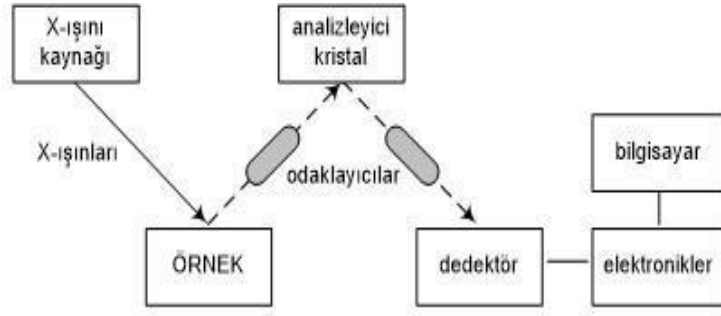
Analiz yöntemine göre x-ışınları spektrometresi iki yöntemle yapılır. Birincisi dalga boyu dağılımlı spektrometre, ikincisi enerji dağılımlı spektrometre cihazları aracılığıyla yapılmaktadır.

4.4.1. Dalga boyu ayırmalı cihazlar (WDXS, WDS)

Örnekten yayılan radyasyon veya karakteristik ışınım, düzlemler arası mesafesi bilinen tek kristal tarafından difraksiyona uğrattılır. Difraksiyona uğrayan ışının şiddeti detektör veya sayaç tarafından ölçülür Şekil 4.12. Bu cihazlarda kaynak olarak coolidge tüpü kullanılmasının nedeni, x-ışını demetini paralel hale getirirken değişik dalga boylarına sahip radyasyon fiziksel olarak dağıldığı için büyük bir enerji kaybı yaşanmasıdır. Radyoaktif kaynaklardan yayılan X-ışını fotonlarının enerjisi coolidge tüpüne göre 10^{-4} kat daha zayıftır; ayrıca monokromatörde de zayıflama olacağından ışının saptanması ve doğru olarak ölçülmesi çok zorlaşır veya olanaksız hale gelir. Dalga boyu ayırmalı cihazlar tek-kanallı veya eş zamanlı olmak üzere iki çeşittir.

Tek kanallı cihazlar el ile veya otomatik olarak çalışır. El ile çalışan tipleri birkaç elementin kantitatif tayini için yeterlidir. Bu uygulamada kristal ve detektör θ ve 2θ açılarına ayarlanarak yeterli sayıda sayım alınır.

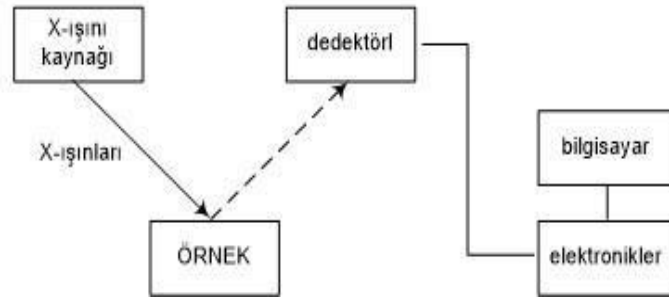
Çok kanallı cihazlar büyük ve pahalı sistemlerdir, 24 tane elementin aynı anda analizine olanak sağlarlar [74].



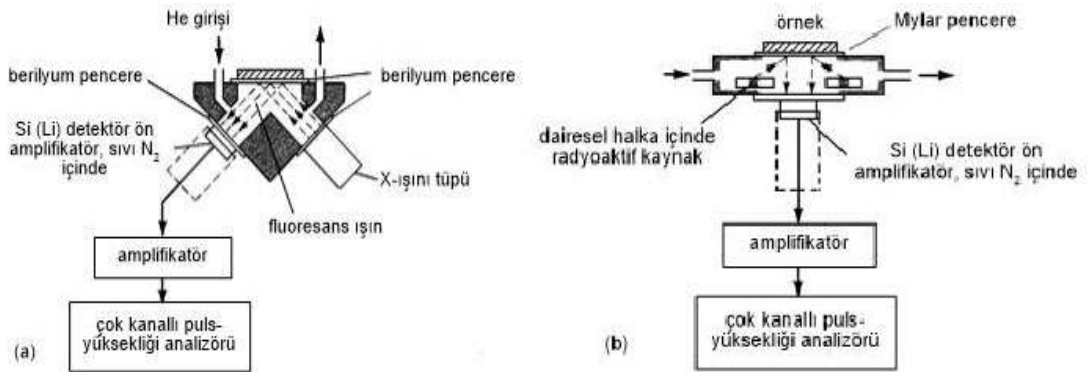
Şekil 4.12. Dalga boyu dağılmalı spektrometre, şematik düzeni

4.4.2. Enerji ayırmalı cihazlar (EDXS)

Bu cihazlarda difraksiyon olmamaktadır. Numuneden çıkan radyasyondaki çeşitli dalga boylarına sahip ışınlar, Si(Li) sayaç ve çok kanallı analizör (MCA) ile enerjileri bazında saptanır. Sayaç gelen ışının enerjileri ile orantılı “Pulse” lar üretir, MCA ise bu “Pulse” ları dalga boyu veya enerji bazında ayırır.



Şekil 4.13. Enerji dağılmalı spektrometre, şematik düzeni



Şekil 4.14. Enerji ayırmalı X-ışını floresans spektrometre; uyarma, (a) bir Coolidge tüpüyle, (b) bir radyoaktif maddeyle yapılmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Doğal, değiştirilmemiş klinoptilolit doğal olarak etiketlendi. Modifiye klinoptilolit örneklerinin isimleri kullanılan asit konsantrasyonuna göre verilmiştir: 0,25M H₂SO₄ çözeltisi ile modifiye edilmiş klinoptilolit 0,25M. Diğer numuneler asit konsantrasyonuna göre 0,50M; 1,00M; 1,50M; 2,00M; 2,50M ve 5,00M olarak adlandırılmıştır.

5.1. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Hazırlanması

Bu tez de kapsamında incelenen doğal klinoptilolit Manisa Gördes bölgesinden temin edilmiştir. Bu zeolit numunesi öğütülerek elenmiştir. Balon jojelere 5,05 gr klinoptilolit numuneleri konuldu. Sülfürik asit (%95-%98) ile farklı molaritelerdeki 0,25M; 0,50M; 1,0M; 1,5M; 2,00M; 2,50M ve 5,00M lık asit çözeltileri numune üzerine eklenerek deiyonize su ile 100 ml olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler 60 °C’de 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda kalmıştır. Uygulanan işlemlerin sonucunda asit çözeltileri süzülerek kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5’er defa doğal numune ise 2 defa yıkanmıştır. Modifiye işlemi sona erdikten sonra oda sıcaklığında kuruyan modifiye formlar havanda dövülerek etüvde 110 °C’ de 24 saat fırınladı. Bünyelerine aldıkları moleküler haldeki suyun buharlaşması ve mikrogözeneklere dolu olan su moleküllerinin buharlaşmasına imkân sağlayacaktır. Fırınlama işlemi bittikten sonra tek tek numuneler tüplere konularak ölçüm yapılmaya hazır halde desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir.

5.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Bileşenlerinin Bulunması

Doğal ve modifiye edilen tüm numuneler ARUM laboratuvarı X-ışınları bölümünde bulunan Panalytical ZETIUM marka XRF cihazı ile tayin edilmiştir.

XRF sisteminde hassas kantitatif analizlerin yapılabilmesi için 21 adet standart içeren (Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, HfO₂, K₂O, MgO, Mn₂O₃, Na₂O, NiO, P₂O₅, PbO, SiO₂, SO₃, SrO, TiO₂, V₂O₅, ZnO, ZrO) özel kalibrasyon seti kullanılmaktadır. Bu kalibrasyon programı ile oksitli bileşiklerin (mineral, çimento, cam sanayi, seramik hammadde vb.) ppm derecesinde gerçek kantitatif analizleri yapılabilmektedir. Numune hazırlığında kullanılan eritiş cihazı ve pres makinası ile çok geniş bir çeşitlilikteki numunelerin analizleri gerçekleştirilebilmektedir.

Doğal ve modifiye edilen tüm numunelerin kimyasal bileşenleri Tablo 5.1 'de verilmiştir. X-ışını floresans analiz sonuçlarına göre doğal klinoptilolit numunesinde %68,831 SiO₂, %13,228 Al₂O₃, %4,628 K₂O ve %1,889 oranında CaO bulunduğu belirlenmiştir. Gördes yöresinin doğal ve modifiye klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analiz verilerine göre Si ve Al oksit oranlarının diğer oksit bileşenlerine göre fazla olduğu belirlenmiştir. Tablodaki verilere göre düşük oranlarda Na₂O, MgO, NiO, SrO, TiO₂ ve MnO bileşenlerinin de olduğu tespit edilmiştir. İncelenen diğer çalışma örneklerinde, klinoptilolit numunesinin katyonları K⁺, Na⁺, ve Ca⁺ olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.1. Manisa Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşenleri

Bileşen%	Doğal	0,25M	0,50M	1,00M	1,50M	2,00M	2,50M	5,00M
SiO ₂	68,831	74,648	76,251	79,313	79,756	79,454	80,334	80,613
Al ₂ O ₃	13,228	10,441	10,059	10,169	9,592	9,476	9,259	8,492
SO ₃	-	-	0,018	0,034	0,020	0,042	0,080	0,564
K ₂ O	4,628	3,718	2,963	2,254	1,986	1,713	1,652	1,338
Na ₂ O	0,576	0,208	0,180	0,143	0,199	0,131	0,164	0,194
MgO	0,536	0,432	0,438	0,541	0,439	0,404	0,404	0,465
CaO	1,889	0,672	0,525	0,556	0,630	0,593	0,571	0,530
NiO	0,013	0,014	0,032	0,012	0,022	-	-	0,015
SrO	0,038	0,020	0,015	0,009	0,015	0,013	0,013	0,010
TiO ₂	0,072	0,090	0,094	0,073	0,065	0,083	0,094	0,074
MnO	0,012	0,025	0,016	0,020	0,017	0,018	-	0,012
Fe ₂ O ₃	1,005	1,175	1,113	1,168	1,182	1,115	1,130	1,033
K.K	9,096	8,499	8,292	5,644	6,070	6,638	6,288	6,640
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5,203	7,149	7,580	7,799	8,314	8,384	8,676	9,492

Asit ile modifiye edilmiş klinoptilolit formlarının, molarite artışına bağlı olarak doğal numunedeki SiO₂ bileşenin arttığı, Al₂O₃ ve diğer oksit bileşenlerin ise azaldığı görülmüştür

5.3. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Birim Hücrelerindeki Atom Sayılarının Bulunması ve Si/Al Oranları

Metal oksitlerin ve atomların yüzde oranları ve mol ağırlıklarına göre, birim hücrede yer alan her bir metal oksite bağlı bulunan oksijen sayıları Tablo 5.2.' de hesaplanmıştır.

Tablo 5.2. Doğal klinoptilolitteki metal oksitlerin birim hücredeki atom sayıları.

Oksit türü	%Ağ.(m)	Mol ağ. (s)	Mol sayısı n=m/s	Oksijen sayısı n x formüldeki oksijen sayısı
SiO ₂	68,831	60,1	1,145	2,290
Al ₂ O ₃	13,228	102	0,129	0,389
Fe ₂ O ₃	1,005	159,6	0,006	0,018
TiO ₂	0,072	79,9	0,000	0,002
CaO	1,889	56	0,033	0,034
MgO	0,536	40,3	0,013	0,013
Na ₂ O	0,576	62	0,009	0,009
K ₂ O	4,628	94,2	0,049	0,049
Toplam	90,765			2,806

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücredeki oksijen sayısına bağlı K katsayı hesaplanarak, numunelerin birim hücrelerindeki atom sayıları hesaplanıp Tablo 5.3'te verilmiştir. Birim hücredeki atom sayıları, her bir hücrede 72 oksijen atomunun olduğu kabul edilerek hesaplanmıştır [75].

Tablo 5.3. *Manisa Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunesinin birim hücredeki atom sayıları*

Klinoptilolit	Doğal	0,25M	0,50M	1,00M	1,50M	2,00M	2,50M	5,00M
Atom								
Si	29,389	31,039	31,378	31,548	31,780	31,869	31,977	32,277
Al	6,655	5,116	4,878	4,766	4,504	4,479	4,343	4,006
Fe	0,323	0,368	0,344	0,349	0,354	0,336	0,338	0,311
Ti	0,023	0,028	0,029	0,021	0,019	0,025	0,028	0,022
Ca	0,865	0,299	0,231	0,237	0,269	0,255	0,243	0,227
Mg	0,341	0,267	0,268	0,320	0,260	0,241	0,239	0,277
Na	0,476	0,167	0,143	0,110	0,153	0,101	0,126	0,150
K	2,521	1,972	1,556	1,144	1,009	0,876	0,839	0,683
Si/Al	4,415	6,067	6,433	6,618	7,055	7,115	7,362	8,055

Birim hücredeki Si/Al oranları 4' den büyük ise numune klinoptilolit eğer 4'ten küçük ise höylandittir [68]. Diğer bir çalışmaya göre Si/Al oranı 4,59'dan büyük ise klinoptilolit, küçük ise höylandittir. Bizim çalışmamızda bulduğumuz doğal klinoptilolit numunesinin Si/Al oranı 4,415'dir.

Asit ile modifiye edilmiş klinoptilolit formlarının Si/Al oranlarının asit molarite artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür. 0,25M için 6,0670; 0,50M 6,4326; 1,00M 6,6185; 1,5M 7,0559; 2,00M 7,1152; 2,50M 7,3626 ve 5,00M 8,0555 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan Si/Al oranları çeşitli doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinden elde edilen Si/Al oranları ile uyumludur[7;10].

5.4. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin XRD Verileri

Bu tez çalışmasında doğal ve modifiye zeolit numunelerinin XRD analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi laboratuvarında bulunan Bruker D8 Advance XRD cihazı yardımıyla, $\text{CuK}\alpha$ ışınımında incelenmiştir. X-ray enerji çalışma düzeni 3KeV -30KeV aralığındadır.



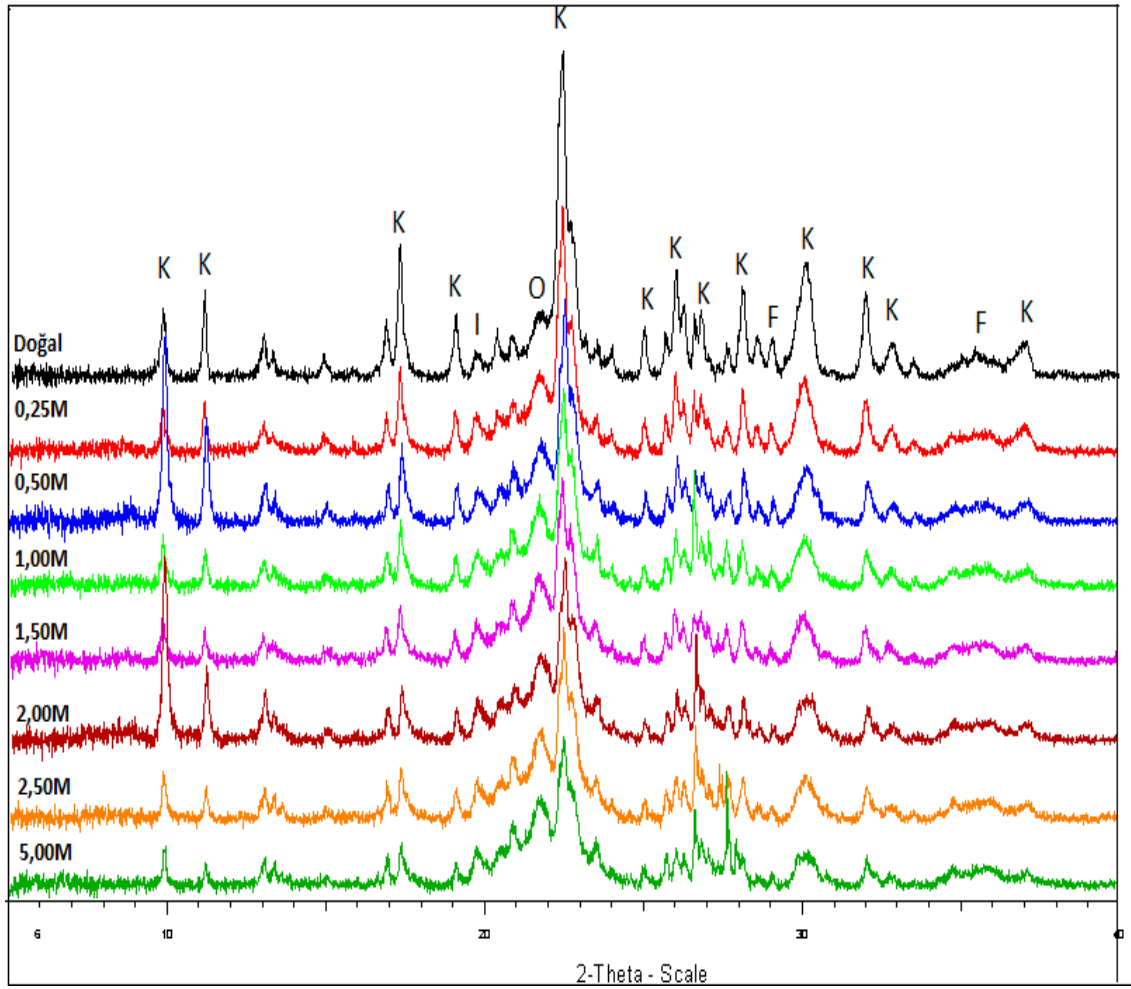
Görsel 5.1. Bruker D8 XRD cihazı

XRD karakterizasyonunda numune türüne göre hangi mineralden oluştuğu belirlenir. Çalışma prensibine ise toz olarak öğütülmüş numune üzerine X-ışınlarını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplanması sağlanır.

Kristal yapılara göre ışını çeşitli açılarda ve şiddette kıran numuneler çok hassas ve kısa sürede belirlenebilmektedir. İnorganik ve kristal maddelerin araştırılmasına yönelik XRD cihazı çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Metaller, alaşımlar, çimento, kil ve kayaç türü maddeler, kaplama malzemeleri, seramikler vb. örneklerin içerdiği bileşik veya element tayini için kullanılmaktadır.

5.4.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin x-ışınları difraksiyon desenleri

Doğal ve çeşitli konsantrasyondaki klinoptilolit numunelerinin XRD desenleri Şekil 5.1 de verilmiştir.



Şekil 5.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerine ait X-ışınımı difraksiyon desenleri K=Klinoptilolit, F=Feldspat, O=Opal, I=İllit

Sülfürik asit ile modifiye edilen 0,25 M numunenin pikleri doğal klinoptilolit pikleri ile karşılaştırıldığında önemli değişikliklerin meydana gelmediği belirlenmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça doğal forma göre klinoptilolit piklerinin şiddetlerinde azalma olduğu ve bazı piklerin yok olduğu görülmektedir. 5,00 M H_2SO_4 modifiye numunenin yapısında önemli ölçüde değişiklikler meydana geldiği belirlenmiştir.

Çeşitli konsantrasyonlardaki H_2SO_4 ile modifiye işleminden sonra numunelerin kristal örgü yapısında meydana gelen biçiminin bozulmasından dolayı klinoptilolit kristal yapı özelliğinde azalma olduğu düşünülmektedir. Asit çözeltileri ile yapılan diğer çalışmalarda da bu sonuca benzer durumlar gözlenmiştir [7,10].

5.5. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Birim Hücre Parametreleri ve Hacimleri

Birim hücrelerde verilen a, b, c birim eksen uzunlukları ve α , β , γ açılarına bağlı olarak 7 kristal sistemi elde edilir. Klinoptilolit monoklinik kristal sistemi içinde yer alır. Monoklinik kristal yapıya sahip klinoptilolit kristalografik indisleri (hkl) ile a,b,c ve β birim hücre parametreleri arasındaki bağıntı,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} \sin^2 \beta + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \beta - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (5.1)$$

Monoklinik kristal sisteminin V hacmi ise,

$$V = abc \sin \beta \quad (5.2)$$

formülünden hesaplanır.

dhkl değerlerine karşılık gelen kristalografik indisler, ASTM kartından bulunur [76]. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin hepsi için elde edilen X-ışınları difraksiyon değerleri kullanılarak numunelerin a,b,c ve β birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri hesaplanarak Tablo 5.4 de verilmiştir. Doğal klinoptilolit birim hücre hacmine göre asit çözeltilerinin birim hücre hacimlerinde azalma meydana gelmiştir.

Tablo 5.4. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücre parametreleri ve hacim değerleri

Numune	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)	V (Å ³)
Doğal	17,0982	17,9424	7,1222	117,212	1943,154
0,25 M	16,3823	17,9838	6,8242	117,438	1784,364
0,50 M	16,3230	17,8646	6,8297	117,252	1770,510
1,00 M	17,0974	17,9630	7,1221	117,480	1940,563
1,50M	15,9560	17,9584	6,6519	117,394	1692,331
2,00 M	16,0759	17,8368	6,7093	117,277	1709,937
2,50 M	16,5695	17,9110	6,9008	117,451	1817,404
5,00 M	15,8612	17,8890	6,6165	117,381	1667,057

6. SONUÇ

Bu tez kapsamında kullanılan klinoptilolit numunesi, Manisa'nın Gördes bölgesinden temin edilmiştir. Klinoptilolit numunesi öğütülerek $< 100\mu\text{m}$ boyutuna getirmek için elenmiştir. Klinoptilolit numunelerine H_2SO_4 ile çeşitli konsantrasyonlarda modifiye işlemleri gerçekleştirilmiştir. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin karakterizasyon işlemleri; X-ışınları difraksiyonu ve X-ışınları floresans spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

Mineralin incelenen XRD,XRF analiz sonuçlarına göre zeolit minerallerinden klinoptilolit numunesi olduğu belirlenmiştir.

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin XRD desenleri incelendiğinde H_2SO_4 çözeltileri ile modifiye edilmiş formlarının mineral yapılarında değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir. XRF sonuçlarında değişiklikler açıkça görülmektedir. XRD desenindeki doğal klinoptilolit piklerine göre, asit molaritesi arttıkça pik şiddetlerinde önemli ölçüde azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Asit konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak klinoptilolit numunesinin yapılarında bozulma ortaya çıkmıştır.

Klinoptilolit asitle modifiye formlarının yapıları incelendiğinde, içeriğindeki yabancı atomların uzaklaştığı ve yapının gözeneklerinin düzgünlüğü arttığı gözlenmiştir. Klinoptilolit çeşitli asit türevlerinin XRD verilerine dayanarak birim hücredeki atom sayıları hesaplandığında Si oranının arttığı , Al oranının ise azaldığı hesaplanmıştır. Si/Al oranı doğal klinoptilolit numunesinde 4,4156 iken 5,00M'de 8,0555 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan deneylerde Si/Al oranının asit konsantrasyonuna bağlı olarak artış gözlenmiştir.

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin hepsi için elde edilen X-ışınları difraksiyon değerleri kullanılarak numunelerin a,b,c ve β birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmıştır. Asit çözeltilerinin birim hücre hacminde doğal klinoptilolit birim hücre hacmine göre azalmanın olduğu görülmektedir.

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin XRF analiz sonucu ele alındığında asit konsantrasyonu arttıkça numuneden alüminyum uzaklaşmıştır. Al_2O_3 kimyasal yüzde bileşen oranı doğal klinoptilolitte %13,228 çıkmışken sırasıyla 0,25 M-%10,441; 0,50M-%10,059; 1,00M-%10,169; 1,50M-%9,592; 2,00M-%9,476 9; 2,50M-%9,259 ve 5,00M-%8,492 olarak bulunmuştur. Asitle modifiye edilen numunelerin Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} ,

Na^+ ve K^+ katyon kayıplarından dolayı kızdırma kaybı değerlerinin de, doğal klinoptilolit numunesine göre azaldığı görülmektedir. Doğal klinoptilolitteki SiO_2 oranı %68,831 çıkmışken bu oran asit konsantrasyonu attıkça arttığı 5,00M'deki oran %80,613 olarak bulunmuştur.

Asit işlemi sonucunda klinoptilolit kristal yapısında oluşan dealüminasyon ile klinoptilolit katyon miktarlarında azalma oluşmaktadır. Klinoptilolit yapısındaki katyonların H^+ atomları ile yerlerinin değişmesi sonucunda yapının adsorplama özelliği farklılık göstermiştir. Bu sebeple su moleküllerinin yapı tarafından adsorplanmasını hızlandırdığını işaret etmektedir.

Gördes yöresinden elde edilen klinoptilolit numunesiyle yapılan bu çalışma, farklı tür modifikasyon işlemleri kullanılarak yurdumuzda mevcut olan diğer doğal zeolit türleriyle de yapılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenip karşılaştırılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Bish, D.L., Ming, D.W. (2001). *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, (Çev: F. Öner). Ankara:MTA s.259
- [2] Sheppard, R.A., Gude, A.J. III. (1968). Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. *US Geol Survey Prof* s. 597,38.
- [3] Sheppard, R.A., Gude, A.J. III. (1969a). Diagenesis of tuffs in the Barstow Formation, Mud Hills, San Bernardino Country, California. *US Geol Survey Prof* s. 635,35.
- [4] Sheppard, R.A., Gude, A.J. III. (1973). Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy Formation. Mohave County, Arizona. *US Geol Survey Prof* s. 830.36.
- [5] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press. [6] Hay, R.L. (1963). Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon. *Univ Calif Publ in Geol Sciences* 42: 199-262
- [7] Chen, X., & Srubar III, W. V. (2020). Sulfuric acid improves the reactivity of zeolites via dealumination. *Construction and Building Materials*, 264, 120648.
- [8] Cakicioglu-Ozkan, F., & Becer, M. (2019). Effect Of The Acid Type On The Natural Zeolite Structure. *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 2(2), 69-74.
- [9] Silva, M., Lecus, A., Lin, Y., & Corrao, J. (2019). Tailoring natural zeolites by acid treatments. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 7(02), 26.
- [10] Wang, X., Plackowski, C. A., & Nguyen, A. V. (2016). X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the surface effects of sulphuric acid treated natural zeolite. *Powder Technology*, 295, 27-34.

- [11] Shokrolahzadeh, A., Shokuhi Rad, A., & Adinehvand, J. (2017). Modification of nano Clinoptilolite Zeolite using sulfuric Acid and its application toward removal of Arsenic from water sample. *Journal of Nanoanalysis*, 4(1), 48-58.
- [12] Abatal, M., Córdova Quiroz, A. V., Olguín, M. T., Vázquez-Olmos, A. R., Vargas, J., Anguebes-Franceschi, F., & Giacomán-Vallejos, G. (2019). Sorption of Pb (II) from aqueous solutions by acid-modified clinoptilolite-rich tuffs with different Si/Al ratios. *Applied sciences*, 9(12), 2415.
- [13] Herald, E., Hisyam, S. W., & Sulistiyono, S. (2003). Characterization and activation of natural zeolite from Ponorogo. *Indonesian Journal of Chemistry*, 3(2), 91-97.
- [14] Chon, H., & Seo, G. (1976). Adsorption and Catalytic Characteristics of Acid-Treated Clinoptilolite Zeolite. *Journal of the Korean Chemical Society*, 20(6), 469-478.
- [15] Bel'chinskaya, L. I., Khodosova, N. A., Novikova, L. A., Strel'nikova, O. Y., Roessner, F., Petukhova, G. A., & Zhabin, A. V. (2016). Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 2. Determination of the ratio between active sites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(4), 599-606.
- [16] Miądlicki, P., Wróblewska, A., Kielbasa, K., Koren, Z. C., & Michalkiewicz, B. (2021). Sulfuric acid modified clinoptilolite as a solid green catalyst for solvent-free α -pinene isomerization process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111266.
- [17] Mumpton, F. A. (Ed.). (2018). *Mineralogy and geology of natural zeolites* (Vol. 4). Walter de Gruyter GmbH & Co KG. Blacksburg, Virginia: Mineralogical Society of America.)
- [18] Flanigen, E. M. (1991). Zeolites and molecular sieves an historical perspective. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 58, pp. 13-34). Elsevier.
- [19] Barrer, R. M. (1938). The sorption of polar and non-polar gases by zeolites. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 167(930), 392-420.

- [20] Milton, R. M. (1959). *U.S. Patent No. 2,882,244*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [21] Sand, L. B., & Mumpton, F. A. (1978). *Natural zeolites: occurrence, properties, and use* (No. CONF-760626-(Exc.)). Pergamon Press, Inc., Elmsford, NY.
- [22] (Tsitsishvili, G. V., 1991. Adsorption and Catalytic Properties of Some Soviet Natural Zeolites. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Ed. L. B. Sand and F. A. Mumpton, Pergamon Press, 397-401.)
- [23] Méndez Argüello, B., Vera Reyes, I., Cárdenas Flores, A., Santos Villarreal, G., Ibarra Jiménez, L., & Lira Saldivar, R. H. (2018). Water holding capacity of substrates containing zeolite and its effect on growth, biomass production and chlorophyll content of *Solanum lycopersicum* Mill. *Nova scientia*, 10(21), 45-60.
- [24] Yücel, H., Çulfaz, A., 1985; "Yerel ve Doğal Klinopitilolit Zeolitinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri". TÜBİTAK, *Doğa Bilim Dergisi*, Seri B, 9, 3 : 288-296.
- [25] Öğütçü, Ö. (2007). Doğal adsorban maddelerin iyonik ve moleküler adsorbsiyon özellikleri. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [26] The Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center. Archived from [the original](#) on 2008-02-18. Retrieved 2009-12-21.
- [27] Sahin, M. & Sahin, M. (2014). Zeolitler. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni.
- [28] <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/molekuler-elekler-molekuler-elek-etkisi.html> (Erişim tarihi: 18.04.2021)
- [29] <https://www.essentialchemicalindustry.org/processes/catalysis-in-industry.html> (Erişim tarihi: 18.04.2021)
- [30] Noh, J. H., & Boles, J. R. (1989). Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clays and Clay Minerals*, 37(1), 47-58.
- [31] Hay, R. L., & Sheppard, R. A. (2001). Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 217-234.

- [32] Bargar, K. E., Keith, T. E., & Trusdell, F. A. (1995). Fluid-inclusion evidence for past temperature fluctuations in the Kilauea East Rift Zone geothermal area, Hawaii. *Geothermics*, 24(5-6), 639-659.
- [33] Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S., & Taylor, A. M. (1959). The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochimica et cosmochimica acta*, 17(1-2), 53-107.
- [34] Passaglia, E., Pongiluppi, D., & Rinaldi, R. (1977). Merlinoite, a new mineral of the zeolite group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1977, 355-364.
- [35] Beyazıt, N., 2001 Atıksularda Ağır Metal Kirliliğinin Doğal Zeolit ile Gideriminin Araştırılması, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 95 s, Sivas.
- [36] Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic press.
- [37] <https://www.mindat.org/min-210.html> . (Erişim tarihi:24.04.2021)
- [38] Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1985). Jr. Manual of mineralogy. John Wiley and Sons Ltd; 20th edition (March 13, 1985).
- [39] <http://webmineral.com/data/Analcime.shtml> (Erişim tarihi:24.04.2021)
- [40] Mazzi, F., & Galli, E. (1978). Is each analcime different?. *American Mineralogist*, 63(5-6), 448-460.
- [41] <https://www.mindat.org/min-956.html> (Erişim tarihi:07.05.2021)
- [42] <http://webmineral.com/data/Chabazite-Ca.shtml> (Erişim tarihi:07.05.2021)
- [43] <https://www.mindat.org/min-2340.html> (Erişim tarihi:02.06.2021)
- [44] Charles, W. C. (1978). National Audubon Society *Field Guide to Rocks and Minerals*. Alfred A.Knopf; Chanticleer Press Edition
- [45] <https://www.mindat.org/min-3192.html> (Erişim tarihi:27.05.2021)
- [46] Rujiwatra, A., Phueadpho, M., & Grudpan, K. (2005). Selective synthesis of zeolitic phillipsite and hibschite hydrogarnet from lignite ash employing calcium hydroxide under mild conditions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(6), 1085-1090.

- [47] <https://www.mindat.org/min-2779.html> (Erişim tarihi:16.05.2021)
- [48] Soylu, M , Gökkuş, Ö . (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler Ve İyon Değişimi Uygulamaları . *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* , 6 (1) , 11-20 . DOI: 10.28948/ngumuh.297064
- [49] Flanigen, E. M. (2018). Crystal structure and chemistry of natural zeolites. In *Mineralogy and geology of natural zeolites* (pp. 19-52). De Gruyter.
- [50] <https://www.mindat.org/min-1889.html> (Erişim tarihi: 07.05.2021)
- [51] Alberti, A. (1972). On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 18(2), 129-146.
- [52] Pond, W. G., Ming, D. W., & Mumpton, F. A. (1995). Zeolites in animal nutrition and health: a review. *Natural zeolites*, 93, 449-457.
- [53] Turner, D.R., Palaban, R.T., Bertetti, F.P. (1998). Neptunium (V) sorption on montmorillonite: an experimental and surface complexation modeling study. *Clays and clay minerals*, 46(3), s256-269.
- [54] Bish, D. L., & Ming, D. W. (Eds.). (2018). *Natural zeolites: occurrence, properties, applications* (Vol. 45). Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [55] Melenova, L., Ciahotny, K., Jirglova, H., Kusa, H., & Ruzek, P. (2003). Removal of ammonia from waste gases by adsorption on zeolites and their utilization in agriculture. *Chemické listy*, 97(7).
- [56] Gülen, J., Zorbay, F., & Arslan, S. (2012). Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 63-68.
- [57] Ersoy, B. (2000). *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [58] Pirsson, L. V. (1890). ART. XXX.--On Mordenite. *American Journal of Science* (1880-1910), 40(237), 232.

- [59] Schaller, W. T. (1932). The mordenite-ptilolite group; clinoptilolite, a new species. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 17(4), 128-134.
- [60] Hey, M. H., & Bannister, F. A. (1934). Studies on the zeolites. Part VII 1. 'Clinoptilolite', a silica-rich variety of heulandite. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 23(145), 556-559.
- [61] Mumpton, F.A., *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, 3, 1978. 56 Meier, W.M., Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Structures and Types*, Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA., 1978.
- [62] <https://www.chemtube3d.com/ss-z-clinoptilolite/> (Erişim tarihi:29.06.2021)
- [63] Breck, D. W., & Breck, D. W. (1973). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York : John Wiley & Sons,
- [64] Shurson, G. C., Ku, P. K., Miller, E. R., & Yokoyama, M. T. (1984). Effects of zeolite A or clinoptilolite in diets of growing swine. *Journal of Animal Science*, 59(6), 1536-1545.
- [65] Ackley, M. W., Giese, R. F., & Yang, R. T. (1992). Clinoptilolite: Untapped potential for kinetics gas separations. *Zeolites*, 12(7), 780-788.
- [66] Ackley, M. W., & Yang, R. T. (1991). Diffusion in ion-exchanged clinoptilolites. *AIChE Journal*, 37(11), 1645-1656.
- [67] Ward, R. L., & McKague, H. L. (1994). Clinoptilolite and heulandite structural differences as revealed by multinuclear nuclear magnetic resonance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(4), 1232-1237.
- [68] Boles, J. R. (1972). Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 57(9-10), 1463-1493.
- [69] Mumpton, F. A. (1960). Clinoptilolite redefined. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 45(3-4), 351-369.

- [70] Alietti, A. (1972). Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 57(9-10), 1448-1462.
- [71] Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., ... & Vezzalini, G. (1998). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Mineralogical Magazine*, 62(4), 533-571.
- [72] Beşergil, B. (2015). Enstrümantal Analiz Temel İlkeler. *Gazi Kitabevi, Ankara*.
- [73] Kuzucu, V. (2009). *Katıhal Fiziği Ders Notları*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi.
- [74] Cullity, B.D. (1966). *X-ışınları difraksiyonu kitabı*, (Çev: A. Sümer). İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- [75] Ersoy, B. (2000). *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [76] Gottardi, G., & Galli, E. (1985). "Natural Zeolites" Mineral and Rock, Springer Verlag, Berlin.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Aslıhan ANTER

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmiş

Lisans :Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik
Bölümü

Yüksek Lisans :Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Doğal ve Modifiye Klinoptilolitın Karakterizasyonu

