

Contribution to the Knowledge of Zeolitic Tuff Toponica-Kosovska Kamenica: Erionite – Present or Absent?

Ana S. RADOSAVLJEVIĆ-MIHAILOVIĆ^{1*} , Katarina MIHAJLOVIĆ¹ , Ivana JELIĆ¹ ,
Slavica MIHAJLOVIĆ¹ , Jovica STOJANOVIĆ¹ , Vladan KAŠIĆ¹ , Nikola VUKOVIĆ¹ 

¹Applied Mineralogy Unit, Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Franše d'Eperrea 86, P.O. BOX 390, 11000, Belgrade, Serbia.

*Corresponding Author e-mail: a.radosavljevic@itnms.ac.rs

Abstract: The paper presents new results of the mineralogical and crystallographic analysis of zeolitic tuff from the Toponica deposit, located in the eastern part of Kosovo. The geological structure of the deposit consists of a basal layer of Miocene clay sandstone, followed by a horizon of white zeolitic tuff, and an overlying layer of Miocene shales, clay, and gravel. Quantitative X-ray diffraction analysis of the examined sample identified the following mineral phases: heulandite 80.1%, quartz 0.15%, erionite 4.0%, muscovite 5.4%, albite 7.7%, orthoclase 1.0%, and calcite 1.0%. The analytical procedures applied in the study included powder X-ray diffraction (XRPD) on a polycrystalline sample, SEM/EDS analysis, and optical microscopy. The cation exchange capacity of the zeolitic tuff is 140 meq/100 g, classifying this mineral raw material as a high-quality resource suitable for application in various industries.

Keywords: zeolitic tuff; clinoptilolite; erionite; XRPD; cation exchange capacity.

Article history: <Manuscript received 28 January 2026. - Accepted 4. March 2026>

Допринос познавању зеолитског туфа Топоница-Косовска Каменица: Ерионит – присутан или одсутан?

Ана С. РАДОСАВЉЕВИЋ-МИХАЈЛОВИЋ^{1*}, Катарина МИХАЈЛОВИЋ², Ивана ЈЕЛИЋ¹,
Славица МИХАЈЛОВИЋ¹, Јовица СТОЈАНОВИЋ¹, Владан КАШИЋ¹, Никола ВУКОВИЋ¹

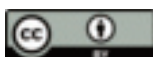
¹Департман за примењену минералогiju, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше д'Еперее 86, П.П. 390, 11000 Београд, Србија.

*Контакт одговорног аутора: a.radosavljevic@itnms.ac.rs

Апстракт: У овом раду приказани су нови резултати минералoшких и кристалографских испитивања зеолитског туфа лежишта Топоница, које се налази у источном делу Косова. Геолошку грађу лежишта чини подински слој миоценског глиновитог пешчара, изнад кога следи хоризонт белог зеолитског туфа, а преко њега леже миоценски шкриљци, глине и шљункови. Квантитативна рендгенска дифракциона анализа испитиваног узорка идентификовала је следеће минералне фазе: хејландит 80,1 %, кварц 0,15 %, ерионит 4,0 %, мусковит 5,4 %, албит 7,7 %, ортоклас 1,0 % и калцит 1,0 %. У истраживању су примењене следеће аналитичке методе: рендгенска дифракција праха (XRPD) на поликристалном узорку, SEM/EDS анализа и оптичка микроскопија. Капацитет катјонске измене зеолитског туфа износи 140 меq/100 g, што га сврстава у групу висококвалитетних минералних ресурса погодних за примену у различитим индустријским областима.

Кључне речи: зеолитски туф; клиноптилолит; ерионит; XRPD; капацитет катјонске измене.

Хронологија: <Рад примљен 28. јануар 2026. - Прихваћен 4. март 2026>



1. Увод

Тектосиликати, укључујући све полиморфне облике SiO_2 , фелдспате, фелдспатоиде, скаполите и зоолите, представљају једну од најраспрострањенијих минералних група у литосфери. Зоолити, су група природних и синтетичких неорганских једињења која поседују специфична физичко-хемијска својства погодна за индустријску примену (Wenk & Bulakh, 2004). Генеза лежишта и појава минерала ове групе повезана је са стенама различитог типа, старости и порекла. Најранија истраживања била су усмерена на проучавање зоолита у вулканским стенама, где су се они формирали у базалтним шупљинама. Каснија истраживања, указала су на значајно присуство зоолитских минерала у седиментним стенама, у којима они често представљају доминантну минералну фазу. Једна од најранијих публикација која указује на ову појаву односи се на минерал филиписит из дубокоморских седиментних наслага (Murray и Renard, 1891). Значајан допринос историји открића и проучавања зоолита, дали су бројни истраживачи, међу којима се издвајају Hay (1966), Combs (1954), Deffeyes (1959), Iijima & Utada (1966, 1972) и Sheppard (1968, 1994). Њихова истраживања су показала да се, на основу генетских карактеристика, зоолитска лежишта могу класификовати на: дијагенетска лежишта (вулканогео-седиментна) и хидротермално-метасоматска лежишта (повезана са вулканским формацијама).

Вулканокластично-седиментна лежишта зоолита класификују се као рано-дијагенетска и касно-дијагенетска. Рано-дијагенетска лежишта формирају се у условима изразито алкалне средине, уз брзо кристализацију зоолита, и карактеристична су за западне делове USA и Италију (Ogihara, 2020; Passaglia & Vezzadini, 1985; Sheppard, 1994). Касно-дијагенетска лежишта јављају се у маринско-континенталним карбо-неогеним формацијама, као што су оне у Русији, Источној Европи, Јапану и Србији (Белоусов, 2024; Utada, 1991; Obradović, 1977, 1988), где је процес формирање зоолита из вулканског стакла знатно спорије. Ова лежишта имају економски значај, при чему рудна тела често садрже од 50 до 70% зоолита, и простиру се на великим површинама. Индустријски најзначајнији зоолити најчешће су заступљени у језерским и маринским седиментима. Басени у којима се формирају различити типови зоолита, показују изражене варијације у рН вредностима, салинитету и садржају неорганских катјона у воденој средини. Ове разлике условљавају формирање различитих врста зоолита и њихових карактеристичних минералних асоцијација у оквиру маринских и језерских седимената (Hay, 1978). Најчешће заступљени зоолити су аналцим, клиноптилолит, хејландит, лаумонтит и филиписит, док су остали зоолити шабазит, ерионит, морденит и натролит. Атомски односи ($\text{Si}/(\text{Al}+\text{Fe})$), доминантни ванмрежни катјон, као и вредности рН средине у којој су зоолити формиран приказани су у Табели 1.

Табела 1. Атомски односи ($\text{Si}/(\text{Al}+\text{Fe})$), доминантни ванмрежни катјон, рН вредност средине формирања.

зоолит	$\text{Si}/(\text{Al}+\text{Fe})$	катјон	ph
CLI	4.0-5.1	$\text{K} > \text{Na}$	8.5-10.5
MOR	4.3-5.3	$\text{Na} > \text{K}$	8.5-10.5
HEU	2.9-4.0	Ca, Na	8.0-10.0
ERI	2.9-3.7	Na, K	9.5-11.0
CHA	1.7-3.8	Ca, Na	8.0-10.0
PHI	1.3-3.4	$\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}$	9.0-11.5
ANA	1.7-2.9	Na	9.0-11.5
LAU	2.0	Ca	7.0-8.5
WEI	2.0	Ca	8.0-10.0
NAT	1.5	Na	9.0-11.0

Зеолити се у моринским и језерским седиментним лежиштима, углавном формирају кроз реакције са порском водом и чврстим материјалом (Leggo et al., 2018; Kašić et al., 2018). Најчешћи чврсти реагенс у овим процесима је вулканско стакло, често и други материјали, као што су аморфне фазе, глине (монт-моријонит), плагиокласи, нефелин, биогени SiO₂ и кварц (Kašić et al., 2018). Из истог полазног материјала могу настати и глине и зеолити; који ће минерал бити формиран зависиће од физичко-хемијских услова средине (Vasconcelos et al., 2023). Услови су контролисани активношћу растворених јона, као што су H⁺, алкални и земноалкални катјони, силицијумска киселина и комплекс Al(OH)₄⁻ (Vasconcelos et al., 2023). Филосиликати ће се формирати у срединама где је висок однос H⁺/Na⁺, K⁺, Ca²⁺, као и повећана активност јона Mg²⁺ (Leggo et al., 2018).

Језерски басени у Србији су формирани током неогена (нарочито у периоду од олигоцена до плиоцена), као последица вишеструких тектонских циклуса који су били повезани са развојем Панонског басена (Obradović et al., 1999). На формирање неогених језерских басена у Србији, значајан утицај су имали и смењивања влажних и сушних периода у условима суптропске до тропске климе; јача или слабија стратификација језерске воде; фацијална расподела седимената; као и сличне палеотемпературе језерске воде, које су износиле око 25 °C. Разлике које су присутне између појединих басена условљене су дистрибуцијом одређених кластичних и вулканокластичних седимената; брзином седиментације; фазама ниског и високог нивоа језера; фазама затворених или отворених хидролошких система; појавом различитих аутигених минерала, од којих неки имају економски значај (Obradović et al., 1999). Према истраживањима Marović et al. (1999), басени су формирани услед локалних екстензија Земљине коре дуж раседа правца NE-SW и WNW-ESE и прошли су кроз двостепену фазу слегања: брзу карпатско-баденско-сарматску фазу и спорију панонско-плиоценску фазу, условљену хлађењем и контракцијом литосфере.

Овај рад представља минералшко и кристалографско проучавање зеолитског туфа Топонице. Циљ рада је био квантитативно утврдити присуство зеолита ерионита у туфу, као и пратити његов утицај на структурне и кристалохемијске особине присутног клиноптилолита у туфу.

2. Материјал и методе

Као полазни материјал коришћен је зеолитски туф лежишта Топоница, Косовска Каменица. Хемијски састав полазног узорка одређен је применом методе силикатне анализе (Groves, 1951). Садржај SiO₂ одређиван је гравиметријски, док је садржај оксида Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ и MgO одређен методом атомске апсорпционе спектроскопије (AAS) на атомском апсорберу Perkin-Elmer, модел 730. Ради праћења садржаја изменљивих катјона Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ у узорку туфа, одређивана је њихова концентрација у филтрату и у чврстој фази. Укупан садржај изменљивих неорганских катјона (CEC) одређен је методом MING & DIXON (1987). Рендгенска дифракција праха на поликристалном узорку (XRPD) рађена је на аутоматском дифрактометру праха „PW-1710“, са Cu анодом при напону од 40 kV и јачини струје од 30 mA. Коришћени су закривљени графитни монохроматор и Хе сцинтилациони бројач. Квалитативна XRPD анализа спроведена је у опсегу угла 2θ од 4 до 50°, са временском константом од 0,25 s и кораком од 0,02°. Структурна утацнавања извршена су применом Ритвелдове методе (Rietveld, 1969), имплементиране у програму FullProf (Rodriguez-Carvajal, 1990). Профили дифракционих пикова моделирани су псеудо-Воигт (pV) функцијом. За квантитативну анализу коришћен је софтвер Siroquant V4.0 (Taylor, 1991). Дефинисана структура је визуелно обрађена у кристалографском програму VESTA (Momma & Izumi, 2011).

3. Геологија лежишта зеолитског туфа Топоница

Зеолитски туф лежишта Топоница код Косовске Каменице први пут је истраживан од стране Атанацковића и Стипановића (Atanasković & Stipanović, 1957), када се користио као „бели“ туф у цементној индустрији. Током 1969. и 1970. године зеолитски туф је испитиван као потенцијална сировина за производњу грађевинских блокова у ПО „Трајко Перић“ из Косовске Каменице (Nejić, 1970; Deliћ, 1990). Испитивања су обновљена 1989. године са циљем детаљне дефиниције лежишта зеолитског туфа Топоница, када

је израђен и „Елаборат о резервама и квалитету зеолитског туфа Топоница код Косовске Каменице“ (Dedić, 1990; Dedić & Simić, 1990). Географски, лежиште зеолитског туфа „Топоница“ налази се у крајњем источном делу Косова и Метохије, у близини Косовске Каменице. Непосредну геолошку серију лежишта чине миоценски глиновити пешчари у подини, хоризонт белог зеолитског туфа и повлатни миоценски седименти — глине, глинци и шљункови, који су прекривени колувијалним материјалом. Повлатни седименти изграђени су од сивоплавих до сивозелених глиновитих и делимично лапоровитих пешчара, чија дебљина није поуздано утврђена. Зеолитски туф формира два рудна тела, А и Б, дебљине од 0,2 до 4,9 m (истражено бушење вршено је на површини од 15 ha). Укупне израчунате резерве износе око 500,000 t (Dedić, 1990; Dedić & Simić, 1990). Оба рудна тела јављају се као слојевите јединице у оквиру седиментне серије, са падом 120/5–20°, и пресечена су са два система пукотина, међусобно постављена под правим углом. Туф је беле боје, са жутим лимонитским превлакама дуж пукотинских површина, и одликује се кристаластом текстуром. Запреминска маса порозног туфа износи око 1,6 g/cm³. Садржај зеолита креће се од 80 до 85%, при чему доминирају минерали хејландитске серије. Повлатни миоценски седименти (М) састоје се од сивих распаднутих глина, конгломерата и слојева сивих глина. Њихова дебљина варира од 10 до 25 m, док у појединим деловима потпуно изостају, тако да се рудна маса непосредно налази изнад зеолитског туфа. Рудни материјал представља глиновити материјал помешан са органским остацима флоре и фауне. Генеза зеолитског туфа повезана је са затвореним језерским басеном у коме је постојао контролисан хемизам средине, са изразито алкалним условима (pH 9,5–10), као и континуирани прилив вулканског материјала у виду пепела, лапила и других туфозних продуката, уз допринос детритуса са обода басена, пореклом од кристаластих шкриљаца (Kašić, 2018).

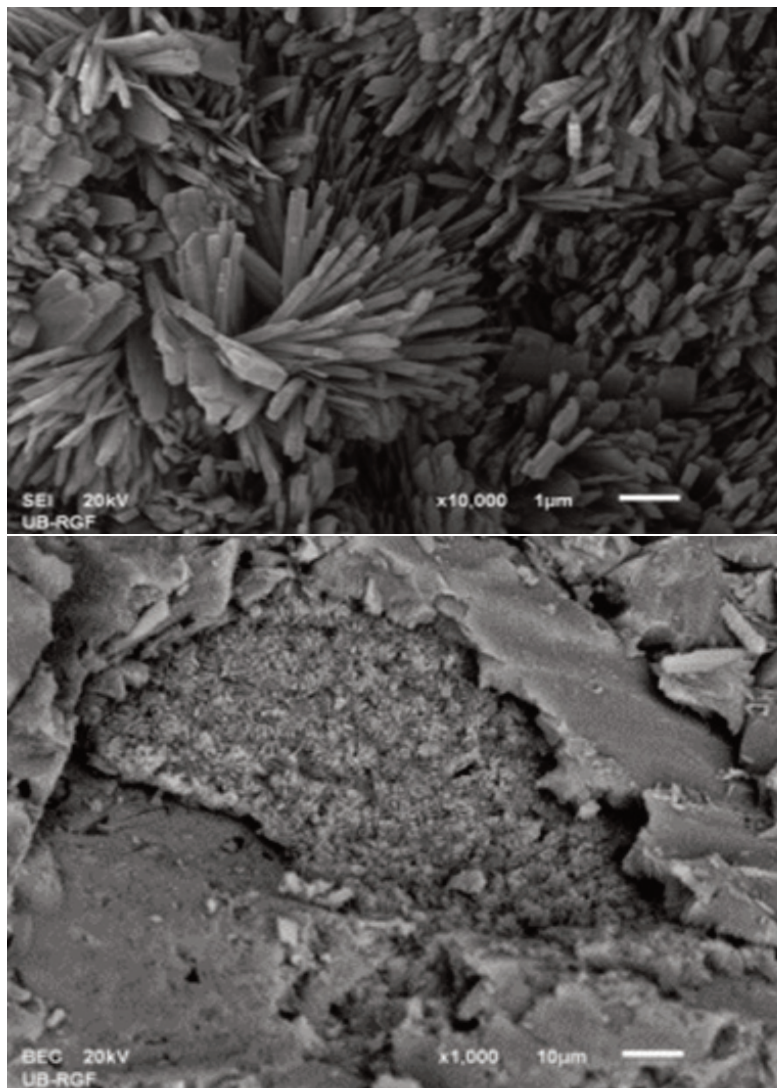
4. Резултати и дискусија

4.1. Минералошка и кристалохемијска анализа

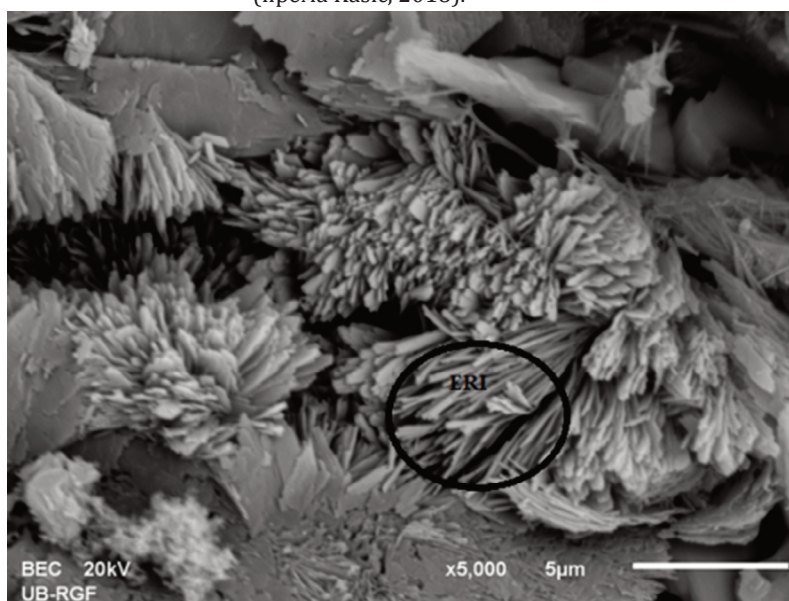
Главна маса узорка је холокристаласта–порфиритска до витрофирска. Зрна кварца су најчешће анедралног облика, са оштрим ивицама. Плагиокласи, су углавном измењени, хлоритизовани. Биотит као примарна фаза лискуна, такође је делимично хлоритизован (Radosaljević-Mihajlović et al., 2005; Kašić, 2018; Kašić, 2021). Зеолитски минерали јављају се у виду јасно уочљивих моноклиничних кристала, димензија мањих од 10 µm (Слика 1).

Поред наведених минерала, присутни су и минерали из групе амфибола, који су редовно измењени. Акцесорни минерали су циркон, апатит, рутил. Такође, потврђено је присуство органске фазе, фосила биљног порекла. Претходним истраживањима утврђено је присуство минерала ерионита (Димитријевић et al., 1995). Ерионит, влакнасти зеолит, релативно је чест у зеолитским лежиштима широм света. Први га је описао Deffeyes (1959), а све до 1970-их година сматран је стабилним и корисним зеолитом. Са структурног становишта, ерионит припада такозваној ABC-6 фамилији (Gottardi & Galli, 1985), чија је структура изграђена од слојева шесточланих прстенова (Si,Al)O₄ тетраедара. Ови слојеви су наслагани дуж с-осе по ABC шеми и одликују се понављањем од шест слојева. Од укупно десет могућих секвенци наслагања за период од шест слојева, које омогућавају присуство како једноструких тако и двоструких прстенова, само четири одговарају познатим минералима: AABAAC — ерионит (Staples & Gard, 1959), AAB-BCC — шабазит (Smith et al., 1969), ABBACC — белбергит (Rüdinger et al., 1993) и ABABAC — лиотит (Ballirano et al., 1996). На микрофотографији (Слика 2) приказани су фиброзни кристали минерала ерионита.

Типичне кристалне форме влакнастог до игличастог ерионита (Слика 2), карактерише променљива ширина. Уочене су кристалне форме које су састављене од неколико паралелно оријентисаних игличастих кристалних влакна. Њихове величине се крећу у распону од неколико десетина до неколико стотина нанометара. Поједина игличаста кристална влакна имају нанометарске пречнике и граде компактне, паралелно распоређене снопове. Бројне студије (Ballirano et al., 2009; Ballirano et al., 2012; Ballirano et al., 2015) бавиле су се кристалохемијском и структурном карактеризацијом ерионита, као и испитивањем његове хемијске реактивности. Део токсичности ерионита, који је последица његове влакнасте структуре,



Слика 1. СЕМ микрофотографије Са-клиноптилолита у зеолитском туфу Топоница, размерна линија 10 и 1 μm (према Кашић, 2018).



Слика 2. СЕМ микрофотографија типичних влакнастих кристала ерионита (ЕРИ), које показују паралелно оријентисане игличасто-влакнасте кристале; размерна линија 5 μm (према Кашић, 2018)

приписује се присуству јона гвожђа. Након инхалације, ови јони могу ући у организам и изазвати оштећења протеина (Care et al., 1999). Присуство гвожђа омогућава индукцију оштећења ДНК путем Фентонове реакције (Hardy, 1995; Eborn & Aust, 1995; Fach et al., 2002). На основу хемијских анализа потврђено је присуство Fe у ериониту, при чему је показано да се оно налази на површини зеолита у облику елементарног гвожђа или наночестица гвожђевих оксида, као и у виду танких превлака филосиликата који садрже гвожђе. У Табели 2 приказани су резултати хемијске анализе зеолитског туфа Топоница.

Табела 2. Хемијска анализа присутних оксида и тешких метала, као и капацитет катјонске измене зеолитског туфа Топоница.

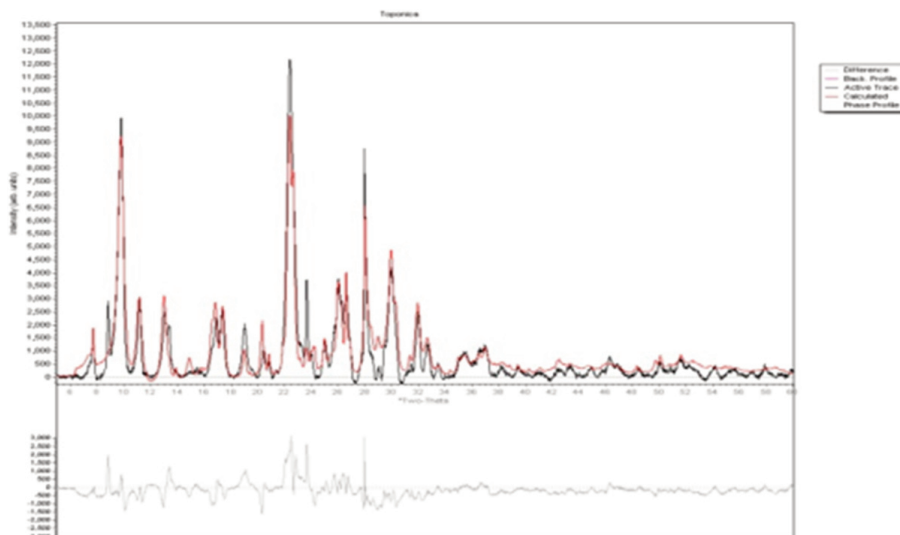
Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
(%)	63,75	12,73	1	5,32	1,375	0,70	0,47	14,8
Садржај тешких метала [ppm]								
	Cd	Cr	Ni	Pb	Sb	Cu	Zn	Mn
	2,5	4	14	35	<20	12	41	40
Садржај изменљивих катјона mmolM ⁺ /100g								
	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	CEC			
	95,0	18,2	15,7	11,2	140,1			

Познато је, да се клиноптилолит и хејландит разликују на основу свог атомског односа Si/Al: за клиноптилолит важи Si/Al > 4, док је за хејландит Si/Al < 4 (Armbruster, 2008). На основу приказаних података (Табела 2), зеолитски туф Топоница садржи клиноптилолит (Si/Al = 5,0), при чему доминира калцијум као ванмрежни катјон-Са-клиноптилолит (Radosavljević-Mihajlović et al., 2005; Kašić et al., 2023). Структурна формула, односно број атома сваког елемента по јединичној ћелији, прерачуната је на основу 72 атома кисеоника, према Alberti (1972). Структурно-кристалохемијска формула Са-клиноптилолита (зеолитски туф Топоница) је (Ca_{2.205}Mg_{0.26}Na_{0.845}K_{0.728})(Si_{26.3}Al_{6.19}Fe_{0.31})O₇₂·20H₂O.

Уколико се узме у обзир капацитет катјонске измене (CEC) ванмрежних катјона, добија се следећа структурно-хемијска формула: (Ca_{1.25}Mg_{0.15}Na_{0.48}K_{0.41})(Si_{26.3}Al_{6.19}Fe_{0.31})O₇₂·20H₂O. Квантитативна рендгенска анализа зеолитског туфа Топоница, показала је присуство следећих фаза: хејландит 80,1%, кварц 0,15%, ерионит 4,0%, мусковит 5,4%, албит 7,7%, ортоклаз 1,0% и калцит 1,0% (Слика 3). Анализом квантитативне рендгенске дифракције праха (XRD) установљено је да ерионит чини 4,0% зеолитског туфа.

Доминантна фаза је хејландит (80,1%), који гради основу зеолитске матрице и може утицати на расподелу и инкапсулацију влакана ерионита. Мањинске силикатне фазе — мусковит (5,4%), албит (7,7%) и ортоклас (1,0%) — као и кварц (0,15%) и калцит (1,0%), дисперговане су унутар зеолитског туфа и могу утицати на физичку приступачност и потенцијално ослобађање влакана ерионита. Присуство ерионита у оваквом минералном склопу је од посебног значаја због његове добро документоване токсичности, што наглашава потребу да се приликом процене потенцијалних здравствених ризика узму у обзир како његова концентрација, тако и минералoшки контекст. Различите димензије влакана, као и присуство структурних дефеката, одговорни су за њихово различито механичко понашање. Посебну пажњу треба посветити правилној процени токсиколошких ефеката повезаних са димензијама влакана ерионита, као

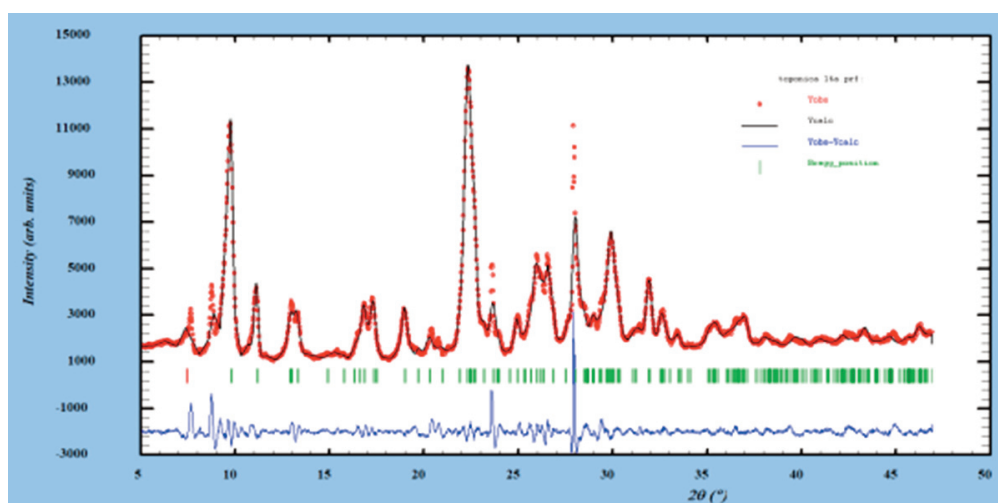
и њиховом склоношћу ка цепању, јер ова особина може значајно повећати специфичну површину и, последично, њихову реактивност (Matassa, 2015). Присуство изражених површинских дефеката погодује формирању активних места способних за фиксацију катјона, као што је гвожђе (Fe).



Слика 3. Дијаграм праха квантитативне рендгенске анализе зеолитског туфа Топоница.

4.2. Структурна анализа

У анализи кристалне структуре хејландита/ клиноптилолита, одређивање просторне групе представља основни корак. Ови минерали кристалишу у моноклиничној симетрији, у просторној групи $C2/m$, али могу се јавити и друге просторне групе, као што су $C2$, Cm и $C1$ (Sugiyama & Takeuchi, 1986). На основу ранијих истраживања (Rado-savljević-Mihajlović et al., 2018; Mihajlović et al., 2025), структуре Са-хејландита/клиноптилолита српских лежишта, одређиване су у просторној групи $C2/m$, са неуређеном расподелом Si и Al атома у тетраедарским положајима. Полазни подаци за утацњавање структуре Са-клиноптилолита засновани су на структурним параметрима КТ модела који су предложили Коуата и Takeuchi (1977). Утацњени рендгенски дијаграми праха Са-клиноптилолита приказани су на сликама 3 и 4. Релевантни структурни и профилни параметри, заједно са одговарајућим факторима слагања, дати су у Табели 3.



Слика 4. Утацњени рендгенски дијаграм праха Са-клиноптилолита Ритвелдовом методом. Слика 3. Дијаграм праха квантитативне рендгенске анализе зеолитског туфа Топоница.

Структурна анализа (Ритвелдовом методом) Са-клиноптилолита успешно је конвергирала, при чему су добијене вредности $R_p = 5,14\%$, $R_{wp} = 8,10\%$ и $R_{exp} = 2,00\%$ ($\chi^2 = 16,4$). Узорак је доминантно једно-фазни клиноптилолит, са Bragg-овим R-фактором од 6,86% и запреминским уделом од 100% ($\pm 0,9\%$). Релативно висока вредност χ^2 може одражавати присуство мањих аморфних компоненти, као и осетљивост прилагођавања на мала одступања у сложенем зеолитском оквиру; ипак, укупни структурни модел остаје стабилан и поуздан.

Ритвелдово утацњавање обухвата опсег $2\theta = 7,43\text{--}46,94^\circ$ ($d = 11,89\text{--}1,93 \text{ \AA}$), са просечном вредношћу FWHM од $0,348^\circ$. Ови показатељи потврђују поузданост структурног модела, при чему су мања одступања највероватније последица позадине или присуства аморфних компоненти.

4.2.1. Анализа тетраедарских позиција

У структури Са-клиноптилолита присутно је пет тетраедарских позиција (Si1–Si5), који су различито деформисани, услед ограничења оквира и интеракција са суседним тетраедрима (Si, Al), као и са вамрежним Ca^{2+} катјонима (Табела 4) (Li et al., 2013; Breck, 1974).

Табела 3. Профилни параметри структурне анализе Са-клиноптилолита (XRPD).

Просторна група	$C2/m$
Проф. функција	pV
a (Å)	17,707(4)
b (Å)	18,012(4)
c (Å)	7,431(3)
β°	116,62(2)
ρ (g/cm ³)	2,456
V (Å ³)	2118,848
Максимум 2θ	50
RB (%)	5,14
Rf (%)	8,10
χ^2	6,86
GoF	5,48
R_{wp}	2,0
R_{exp}	5,14

Табела 4. Атомске координате тетраедарских катјона, Викофове позиције (W), фактори заузећа (SOF) Са-клиноптилолита.

Са-клиноптилолит ($\text{Ca}_{2.205}\text{Mg}_{0.26}\text{Na}_{0.845}\text{K}_{0.728}$)($\text{Si}_{26.3}\text{Al}_{6.19}\text{Fe}_{0.31}$) O_{72}					
Атом	W	x	y	z	SOF (Si/Al)
T1	8j	0,179	0,173	0,109	0,76/0,109
T2	8j	0,212	0,402	0,504	0,88/0,087
T3	8j	0,211	0,197	0,705	0,97/0,087
T4	8j	0,075	0,299	0,429	0,99/0,086
T5	4g	0,0	0,216	0,0	0,27/0,053
O1	4i	0,188	0,5	0,465	1
O2	8j	0,236	0,125	0,615	1
O3	8j	0,184	0,157	0,886	1
O4	8j	0,215	0,099	0,247	1
O5	4h	0,0	0,317	0,5	1
O6	8j	0,078	0,153	0,043	1
O7	8j	0,117	0,230	0,562	1
O8	8j	0,011	0,266	0,211	1
O9	8j	0,204	0,261	0,183	1
O10	8j	0,113	0,368	0,379	1

Дужине веза Si1–O крећу се у опсегу од 1,63 до 1,72 Å, са угловима O–Si1–O од 94° до 127° и угловима T–Si1–T око 85° . Ове вредности указују на умерену деформацију и проширење које је усмерено дуж канала, Табела 5.

Положаји Si2 и Si3 показују веће варијације дужина веза (1,61–1,80 Å и 1,539–1,757 Å), што доводи до смањених вредности T–Si–T угла ($\sim 45\text{--}91^\circ$) и ширег опсега O–Si–O угла, указујући на деформацију тетраедарске мреже. Тетраедри у положају Si4 (Si4–O: 1,530–1,667 Å, Si4–T: 2,894–3,275 Å) прате сличне трендове, са T–Si–T угловима од 46° до 85° и O–Si–O угловима од 20° до 140° . Тетраедарски положај

Табела 3. Атомске координате тетраедарских катјона, Викофове позиције (W), фактори заузећа (SOF) Са-клиноптилолита.

<T-O>[Å]; <O-T-O>[°]			
T1 - O	1,674	<M-O> [Å]	
T2 - O	1,699	M1 - O	2,84
T3 - O	1,633	M2 - O	2,56
T4 - O	1,595	M3 - O	2,93
T5 - O	1,632	M4 - O	2,65
<T - O>	1,733		
<O-T-O>	108,84	<M-O>	2,74

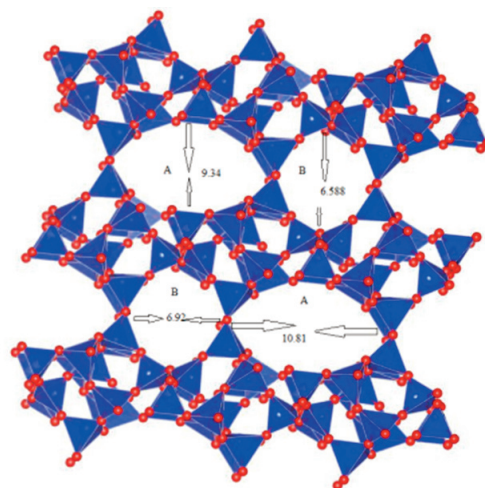
Si5 показује благу деформацију, са дужим међутетраедарским везама (Si4, Al4) и флексибилним O-Si-O угловима, што омогућава прилагодљивост мреже. Неуједначеност у дужинама веза и угаона одступања на свим Si позицијама дају структурну флексибилност зеолита, која омогућава формирање стабилних канала и шупљина (Akrogiaye et al., 2023; Li et al., 2013; Breck, 1974). Тетраедарски распоред Si положаја, приказан је на Слици 5.

Структура клиноптилолита изграђен је од TO_4 тетраедара (T = Si, Al) који су повезани заједничким атомима кисеоника и на тај начин формирају дводимензионални систем укрштених канала. Канал А формиран је од десеточланих прстенова, док је канал Б изграђен од осмочланих прстенова, на основу чега се дефинише микропорозна структура зеолита. Типичне вредности отвора канала износе око $\sim 3,1 \times 7,5$ Å за канал А и $\sim 3,6 \times 4,6$ Å за канал Б (Grifasi et al., 2025). Утањена структура Са-клиноптилолита, показује да се вредности канала крећу за $A \approx 10,801 \times 9,34$ Å и $B \approx 6,92 \times 6,58$ Å. Повећане вредности су вероватно последица деформације тетраедара, које укључују варијације у дужинама T-O веза и O-T-O углова. Већи O-T-O углови доводе до проширења канала, док компримовани углови ограничавају њихову величину. Растојања T-T ($2,89-3,28$ Å) додатно утичу на размак тетраедара и величину шупљина, повезујући локалну геометрију са макроскопским димензијама канала.

Овакве вредности су у складу са структуром клиноптилолита, код које је присутна тетраедарска флексибилност која омогућава формирање микропора и смештај ванмрежних катјона, као што је Ca^{2+} , без нарушавања стабилности структуре (Baerlocher et al., 2007; Armbruster & Gunter, 2001).

4.2.2. Анализа ванмрежних катјона

Кристалохемијске и структурне особине клиноптилолита, зависеће од расподеле ванмрежних катјона у каналима А, В и С (који се разликују по величини, геометрији и приступачности) Табела 6. На основу литературних података (Bish, 1988; Armbruster & Gunter, 2001), ванмрежни катјони Ca^{2+} , Na^+ и Mg^{2+} заузимају положаје у каналима А и В, док је K^+ претежно локализован у каналу С, где је снажније стабилизован у оквирним шупљинама. Добијене су вредности (Таб. 5) дужине веза катјон-кисеоник, у опсегу од 2,00 до 3,15 Å (Таб. 5), које су у складу са литературним вредностима (Alberti, 1975).



Слика 5. Изглед утањене структуре клиноптилолит.

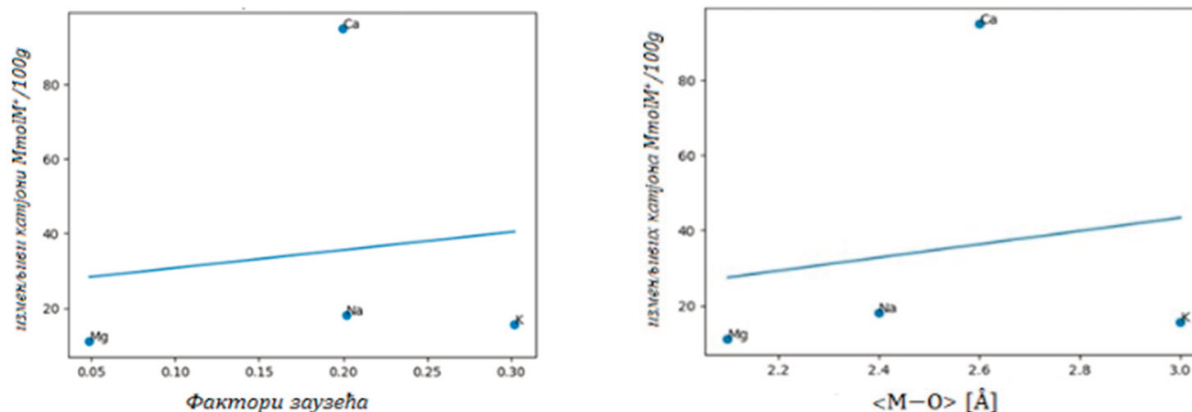
Табела 6. Атомске координате ванмрежних катјона, Викофове позиције (W), фактори заузећа (SOF) Са-клиноптилолита.

Атом	x	y	z	SOF
M1	0,131	0,0	0,769	0,09
M2	0,016	0,5	0,188	0,22
M3	0,232	0,05	0,034	0,31
M4	0,0	0,0	0,5	0,02
Ow ₁	0,258	0,0	0,092	0,34
Ow ₂	0,107	0,0	0,936	0,15
Ow ₃	0,074	0,42	0,973	1
Ow ₄	0,5	0,0	0,5	0,25
Ow ₅	0,041	0,06	0,368	0,5
Ow ₆	0,059	0,0	0,131	0,25
Ow ₇	0,053	0,0	0,571	0,25
Ow ₈	0,049	0,0	1,130	0,24
Ow ₉	0,105	0,0	0,629	0,24
Ow ₁₀	0,024	0,0	0,841	0,13

вредностима капацитета катјонске измене (CEC): $\text{Ca}^{2+} = 95 \text{ meq}/100 \text{ g}$, $\text{Na}^{+} = 18,2 \text{ meq}/100 \text{ g}$, $\text{K}^{+} = 15,7 \text{ meq}/100 \text{ g}$ и $\text{Mg}^{2+} = 11,2 \text{ meq}/100 \text{ g}$ (Таб.2). Највећи капацитет катјонске измене повезан је са калцијумом, и он одражава његову јаку електростатичку интеракцију са негативно наелектрисаним оквиром, уз ис-

Калцијум показује релативно дуже Са-О везе (Таб. 5), што указује на веће координационе бројеве и структурну флексибилност у каналима А и В. Натријум показује средње вредности На-О веза (Таб. 5), које су карактеристичне за слабије електростатичке интеракције и већу покретљивост. Магнезијум има краће Mg-О везе (Таб. 5), што указује на јаче локално везивање и смањену способност измене. Калијум показује дуже К-О везе (Таб.5), које су типичне за велике једновалентне катјоне стабилизације у ширим позицијама канала, посебно у каналу С.

Утањени фактори заузећа за присутне ванмрежне катјоне ($\text{Na}1 = 0,2019$, $\text{Ca}2 = 0,1996$, $\text{K}3 = 0,302$, $\text{Mg} = 0,049$) показују да калијум има највећи степен заузећа позиција. Међутим, његов структурни положај у каналу С ограничава његов допринос јонској измени. Насупрот томе, Са иако има слично заузеће као На, има доминантну улогу у процесу јонске измене, због двовалентног наелектрисања и повољне координације у каналима А и В (Barrer, 1978; Inglezakis & Zorpas, 2012). Ово је поткрепљено и измереним



Слика 6. а.) Однос између фактора заузећа и капацитета катјонске измене (CEC) ванмрежних катјона у клиноптилолиту (Иако се уочава општа позитивна корелација, Ca^{2+} показује изражено позитивно одступање услед свог двовалентног наелектрисања и преференцијалног положаја у каналима А и В, док K^{+} , упркос високом степену заузећа, испољава ограничену измењивост због стабилизације у каналу С);

б.) Приказан је однос између капацитета катјонске измене и просечне дужине везе катјон-кисеоник (Слаба позитивна корелација указује да сама дужина везе не контролише јонско-измењивачко понашање. Калцијум показује изражено позитивно одступање од регресионе линије, што указује да се висок CEC постиже при средњим дужинама веза у комбинацији са двовалентним наелектрисањем и повољним положајем у каналима А и В. Насупрот томе, Mg^{2+} показује ограничену измењивост услед јаког локалног везивања, док K^{+} испољава низак CEC упркос дугим К-О везама, као последица његове стабилизације у каналу С).

товремено довољну покретљивост за измену. Натријум умерено доприноси укупном СЕС-у, док калијум, упркос високом степену заузећа, показује релативно низак СЕС због јаче везаности у каналу С. Магнезијум има најмањи допринос, што се може приписати како ниском заузећу позиција, тако и јаким Mg–O везама које ограничавају јонску измену.

Линеарна зависност између фактора заузећа и капацитета катјонске измене (СЕС) показује општи позитиван тренд; међутим, и значајна одступања — посебно код Ca^{2+} — указују да СЕС није одређен искључиво степеном заузећа. Уместо тога, велики утицај ће имати и сама валенца катјона, расподела дужине веза, јачине координације и положаја у каналима (Barrer, 1978; Bish & Ming, 2001). Највећи капацитет катјонске измене у клиноптилолиту не постиже се при екстремним дужинама веза, већ при оптималном односу између јачине везивања и структурне приступачности, што је уочено код Ca^{2+} . Ови резултати потврђују да је Ca^{2+} доминантни измењиви катјон у клиноптилолиту, док Na^+ , K^+ и Mg^{2+} имају секундарну улогу, условљену њиховим структурним окружењем.

Ова кристалохемијска особина, објашњава високу селективност клиноптилолита према двовалентним катјонима и истиче његову ефикасност у еколошким и технолошким применама јонске измене.

Закључак

Линеарна зависност између фактора заузећа и капацитета катјонске измене (СЕС) показује општи позитиван тренд; међутим, и значајна одступања — посебно код Ca^{2+} — указују да СЕС није одређен искључиво степеном заузећа. Уместо тога, велики утицај ће имати и сама валенца катјона, расподела дужине веза, јачине координације и положаја у каналима (Barrer, 1978; Bish & Ming, 2001). Највећи капацитет катјонске измене у клиноптилолиту не постиже се при екстремним дужинама веза, већ при оптималном односу између јачине везивања и структурне приступачности, што је уочено код Ca^{2+} . Ови резултати потврђују да је Ca^{2+} доминантни измењиви катјон у клиноптилолиту, док Na^+ , K^+ и Mg^{2+} имају секундарну улогу, условљену њиховим структурним окружењем.

Ова кристалохемијска особина, објашњава високу селективност клиноптилолита према двовалентним катјонима и истиче његову ефикасност у еколошким и технолошким применама јонске измене.

Допринос аутора

Рад је настао као тимски рад аутора, који су већ годинама (1990 – до данас) део пројекта геолошких, минералогских и физичко-хемијских испитивања зеолитских туфова различитих лежишта на простору републике Србије, као и просторима бивше Југославије. Ово је потврђено одбрањеним магистарским и докторским радовима аутора, као бројним радовима објављеним у међународним часописима или презентованих на бројним међународним и домаћим конференцијама (е-наука).

Захвалница

Аутори изражавају захвалност Министарству науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије на финансијској подршци истраживању у оквиру пројекта број 451-03-33/2026-03/200023.

Литература - References

- Akporiaye, D., Tsuji, K., & Kaneko, K. (2023). Structural insights into Na-clinoptilolite: DFT calculations and experimental validation. *Applied Sciences*, 15(7), 3955. <https://doi.org/10.3390/app15073955>
- Alberti, A. (1972). On the crystal structure of the zeolite heulandite. *TMPM Tschermaks Petr. Mitt.* 18: 29-146. <https://doi.org/10.1007/BF01081798>
- Armbruster, T. & Gunter, M. (2001). Crystal structures of Natural Zeolites. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 45(1), 1-67. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>
- Alberti, A. (1975). The crystal structure of clinoptilolite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 141, 284–295.
- Atanacković, R., Stipanović, M., (1957). *Izveštaj o prospekciji tufova u okolini sela Topice – srez Gnjalnski*. Fond zavoda Geozavoda, Beograd.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D. H., & Meier, W. M. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types* (6th Revised Edition). Elsevier.
- Ballirano, P., Merlino, S., Bonaccorsi, E. & Maras, A. (1996). The crystal structure of liottite, a six-layer member of the cancrinite group. *Canadian Mineralogist*, 34, 1021-1030.
- Ballirano, P., Andreozzi, G. B., Dogan, M. & Dogan, A. U. (2009). Crystal structure and iron topochemistry of erionite-K from Rome, Oregon, USA. *American Mineralogist*, 94 (8-9), 1262–1270. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3163>
- Ballirano, P. & Cametti, G. (2012). Dehydration dynamics and thermal stability of erionite-K: Experimental evidence of the “internal ionic exchange” mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.059>
- Ballirano, P. et al. (2015). Fe(II) segregation at a specific crystallographic site of fibrous erionite: A first step toward the understanding of the mechanisms inducing its carcinogenicity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 211, 48–63.
- Barrer, R.M. (1978). Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. *Academic Press*, London-New York, 45.
- Belousov P. (2024) Mineral'no-syr'evaya baza tselolitov Rossii. In: Belousov P.E., Kaylachakov P.E., Rumyantseva A.O. (Eds.) *Georesursy*, 26(4), 260–274. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.12>
- Bish, D. L. (1988). Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites In D. Kallo and H. S. Sherry (Eds.). *Proceedings of the Second International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites in 1988*, Akademiai Kiado, Budapest: pp. 565-576.
- Bish, D. L., & Ming, D. W. (Eds.). (2001). Natural zeolites: Occurrence, properties, applications. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 654 pp.
- Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: Wiley. (Chapter 2: Tetrahedral Frameworks).
- Carr, A. & Frei, B. (1999). Does vitamin C act as a pro-oxidant under physiological conditions? *The FASEB Journal*, 13, 1007–1023.
- Combs, S. M. (1954). Zeolites and their characteristics. *Economic Geology*, 49(7), 665–729.
- Dedić Lj. (1990). *Elaborat o rezervama i kvalitetu zeolitskog tufa na lokalitetu Toponica kod Kosovske Kamenice*. Fond Geozavoda, Beograd, 1-69.
- Dedić Lj., Simić V. (1990). Zeolitic tuff from Kosovska Kamenica, *XII Kongres na Geolozi na Jugoslavija*, Ohrid, 3, 246-259.
- Deffeyes, K. S. (1959). Zeolites in Sedimentary Rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 29(4), 602–609.
- Delić L. (1990). *Elaborat o klasifikaciji i kategorizaciji rezervi tufa kao sirovine za cementnu industriju u ležištu Korbevac kod Vranjske Banje*, Fond Min. za rud. i energ. Rep. Srbije, Beograd, 1-103.
- Dimitrijević, R., Tomašević Čanović, M., Obradović, J., Dumić, M. & Vukićević, O. (1995) Mineralogical Characterization of Zeolitized tuff from the Miocen Lacustrine Basine of Toponica, Serbia. In: *Proceedings of the Sofia Zeolite Meeting Natural Zeolites*, Sofia 95', 18–25.

- Eborn, S. K. & Aust, A. E. (1995). Effect of iron acquisition on induction of DNA single-strand breaks by erionite, a carcinogenic mineral fiber. *Arch. Biochem. Biophys.* 316, 507–514.
- Fach, E., Waldman, W. J., Williams, M., Long, J., Meister, R. K. & Dutta, P. K. (2002). Analysis of the biological and chemical reactivity of zeolite-based aluminosilicate fibers and particulates. *Environ. Health Persp.* 110, 1087–1096.
- Gottardi, G. & Galli, E. (1985). General Information on Zeolites in Natural zeolites. pp. 1–34, Springer-Verlag.
- Grifasi, N., Ziantoni, B., Fino, D. et al. (2025). Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 32, 27805–27840. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33656-5>
- Groves A.W. (1951). Silicate analysis. A manual for geologists and chemists with chapters on check calculations and geochemical data. 2nd edition. With a foreword by Professor A. Holmes. George Allen & Unwin Ltd. London.
- Hay, R. L. (1966). Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks. *Geological Society of America Special Paper*, 85, 1–130.
- Hay, R. L. (1978). Geologic Occurrence of Zeolites. In Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, edited by F. A. Mumpton & L. B. Sand, Pergamon Press, pp. 135–143.
- Hardy, J. A. & Aust, A. E. (1995). Iron in Asbestos Chemistry and Carcinogenicity. *Chem. Rev.* 95, 97–118.
- Iijima, A. & Utada, M. (1966). Zeolites in sedimentary rocks, with reference to the depositional environments and zonal distribution. *Sedimentology*, 7(4), 327–357.
- Iijima, A. & Utada, M. (1972). A Critical Review on the Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks in Japan. *Japanese Journal of Geology and Geography*, 42, 61–84.
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). Handbook of Natural Zeolites. *Bentham Science Publishers*, Sharjah, UAE.
- Kašić, V. (2018). *Mineragenija zeolitskih tufova Srbije*, doktorska disertacija, Rudarsko-Geološki Fakultet, Beograd, 168. 35-37
- Kašić, V., Radosavljević-Mihajlović, A., Radosavljević, S., Stojanović, J., Mihajlović, S. & Vukadinović, M. (2021). Geological and mineral characteristics of zeolitic tuff Toponica deposits near Kosovska Kamenica. *Proceedings of the 52nd International October Conference on Mining and Metallurgy – IOC 2021*, University of Belgrade – Technical Faculty in Bor, Serbia, pp. 181–184.
- Kašić, V., Simić, V., Stojanović, J., Radosavljević-Mihajlović, S.A., Mihajlović, S. & Đorđević, (2023). Geologija ležišta zeolitskih tufova Srbije. *14 Simpozijum „Rudarstvo 2023“ Održivi razvoj u rudarstvu i energetici*, 95-110.
- Koyama, K. & Takeuchi, Y. 1977. Clinoptilolite: The distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Zeitschrift für Kristallographie*, 145: 216-239.
- Leggo, P.J, Cochemé, J-J., Demant, A., Lee, W.T. (2001). The role of argillic alteration in the zeolitization of volcanic glass. *Mineralogical Magazine*, 65(5):653-663. doi:10.1180/002646101317018479
- Li, S., Zhang, J., & Wang, Y. (2013). Crystal structure of clinoptilolite and its flexibility: a single-crystal X-ray study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 174, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.034>
- Marović, M., Krstić, N., Stanić, S. Cvetković, V., Petrović, M. (1999). The evolution of Neogene sedimentation provinces of central Balkan Peninsula (Evolucija neogenih sedimentacionih prostora centralnih delova Balkanskog poluostrva). *Bulletin of Geoinstitute*, 36: 25–94.
- Matassa, R., Cametti, G., Ballirano, P., Pacella, A., Bloise, A., Montereali, M. R., & Gualtieri, A. F. (2015). Mineralogical and toxicological characterization of erionite fibers from natural outcrops. *Chemosphere*, 132, 109–116.
- Mihajlović, K. M., Stojanović, J., Radosavljević-Mihajlović, A., Jelić, I., Erić, S., Mihajlović, S. & Vuković, N. (2025). Mineralogical and structural characterization of zeolitic tuff from the Slanci deposit, Serbia. *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*. <https://doi.org/10.2298/GABP251014011M>
- Mihajlović, K. M., Stojanović, J., Mihajlović, S., Jelić, I., & Radosavljević-Mihajlović, A. (2025). Comparative mineralogical analysis of two zeolitic tuffs Slanci and Zlatokop. *Proceedings of the 56th International October Conference on Mining and Metallurgy (IOC 2025)*, Bor Lake, Bor, Serbia, 22–25 October 2025. DOI:10.5937/IOC25045M
- Ming, D. W. & Dixon, J. B. (1987). Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clays Clay Miner.* 35, 1: 463-468.
- Momma, K. & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallography*. 44: 1272-1276.

- Murray, J., & Renard, A. F. (1891). Report on the Deep Sea Deposits collected during the Voyage of H.M.S. Challenger (5). Eyre & Spottiswoode.
- Нејић Љ., (1970): *Елаборат о резервама и квалитету туфа Топоница код Косовске Каменице*, Фонд Геоза- вода, Београд, 58 стр.
- Obradović J., (1977): The review on the occurrences of zeolites in sedimentary rocks in Yugoslavia. *Annales géologiques de la Peninsule balkanique*, Beograd, 41, 293-302.
- Obradović, J. Vasić, N., Kašanin-Grubin, M., Grubin N. 1999. Neogene lacustrine sediments and authigenic minerals geochemical characteristics. *Geološki Anali Balkanskog poluostrva*, 63, 135-154.
- Obradović J., (1988): Occurrences and genesis of sedimentary zeolites in Serbia, Yugoslavia. In: Kallo D., Sherry H.S. (eds) *Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites*, Akademiai Kiado, Budapest, 59-69.
- Ogihara, S. (2020). Occurrence and origin of natural zeolites. *Shigen Chishitsu*, 70(2), 89-99.
- Passaglia, E., & Vezzalini, M. G. (1985). Crystal chemistry of diagenetic zeolites in volcanoclastic deposits of Italy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 90, 190-198.
- Radosavljević-Mihajlović, S. A. Stojanović, J. & Kašić, V. (2005). Uporedne mineraloške, kristalohemijske i termičke osobine ležišta zeolitskih tufova Srbije bogatih mineralima HEU-tipa. *Radovi Geoinstituta*, 40: 191-200.
- Radosavljević-Mihajlović, S. A. & Matović, B. (2008). Prirodni zeoliti i mogućnost njegove primene u zaštiti životne sredine. *NBP, Nauka, Tehnika, bezbednost*, 13(2), 107-119.
- Radosavljević Mihajlović, A., Došen, A., Stojanović, J., Kašić, V., & Simić, V. (2018). Occurrences and properties of zeolitic tuffs in Serbia. In: *Proceedings of the 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites*.
- Radosavljević-Mihajlović, A., Daković, A., Kašić, V., Mitić, V., Stojanović, J., Sokić, M., Marković, M. (2018). Mineralogy and crystallographic properties of Heu-type zeolitic tuff from the Novaković deposit, Bosnia and Herzegovina. *Hemijska industrija*, 72, 6: 371-382.
- Rietveld, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystal.* 2: 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the *XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, 127.
- Rüdinger, B., Tillmanns, E. & Hentschel, G. (1993). Bellbergite—a new mineral with the zeolite structure type EAB. *Miner. Petrol.* 48, 147-152.
- Staples, L. W. & Gard, J. A. (1959). The fibrous zeolite erionite; its occurrence, unit cell, and structure. *Mineral. Mag.*, 32, 261-281.
- Sheppard, R. A. & Gude, A. J. (1968). (Navodi se u USGS izveštaju: Zeolites and Associated Authigenic Silicate Minerals in Selected Zeolitic Tuffs from the Western United States).
- Sheppard, R. A. (1994). Zeolitic diagenesis of tuffs in miocene lacustrine rocks near Harney Lake, Harney County, Oregon USGS – Zeolitic Diagenesis of Tuffs in the Western United States. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 2108.
- Sugiyama, K., & Takeuchi, Y. (1986). The crystal structure of heulandite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 42, 134-144.
- Taylor, J.C. (1991). Computer Programs for Standard less Quantitative Analysis of Minerals Using the Full Powder Diffraction Profile. *Powder Diffraction*, 6, 2-9.
- Utada, M. (1991). Zeolitization in the Neogene formations of Japan. *Episodes*, 14(3).
- Vasconcelos, A. A., Len, T., de Oliveira, A. d. N., Costa, A. A. F. d., Souza, A. R. d. S., Costa, C. E. F. d., Luque, R., Rocha Filho, G. N. d., Noronha, R. C. R., & Nascimento, L. A. S. d. (2023). Zeolites: A Theoretical and Practical Approach with Uses in (Bio)Chemical Processes. *Applied Sciences*, 13(3), 1897. <https://doi.org/10.3390/app13031897>
- Wenk, H.-R., & Bulakh, A. (2004). Framework silicates. Zeolites and ion exchange properties of minerals. *Minerals: Their Constitution and Origin* (496-508). Cambridge: Cambridge University Press.

Одрицање од одговорности / Напомена издавача: Изјаве, мишљења и подаци садржани у свим публикацијама су искључиво мишљење појединачних аутора/аутора и сарадника и не представљају ставове СГД и/или уредника. СГД и/или уредници одричу се одговорности за било какве повреде личности или имовине које могу настати као резултат било којих идеја, метода, упутстава или производа на које се упућује у садржају.